

УДК 550.40:661.7

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА CH_4 и CO_2
В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГВАТЕМАЛЬСКОГО ЖЕЛОБА
(84-я ЭКСПЕДИЦИЯ
ПРОЕКТА ГЛУБОКОВОДНОГО БУРЕНИЯ)

ГАЛИМОВ Э. М., ШАБАЕВА И. Ю.

Исследован изотопный состав углерода CH_4 и CO_2 в 124 кернах из скважин, пробуренных в ходе 84-го рейса бурового судна «Гломар Челленджер» в районе Гватемальского желоба Тихого океана. В разрезах всех изученных скважин наблюдаются высокая обогащенность метана легким изотопом, параллелизм в изменении изотопного состава CH_4 и CO_2 с глубиной, свидетельствующие о микробиологическом образовании метана в океанических осадках по механизму восстановления CO_2 . Наряду с этим в двух скважинах 568 и 570 имеет место резкое изменение монотонного характера этой зависимости, причем тенденция в изменении изотопного состава CH_4 и CO_2 с глубиной приобретает противоположный характер. Именно в этих скважинах на соответствующих глубинах отмечено обильное присутствие газгидратов.

В районе Гватемальской впадины, в скважинах, пробуренных в крест Срединно-Американского (Гватемальского) желоба, во время 67-го рейса б/с «Гломар Челленджер» были отмечены признаки присутствия газа в гидратной форме. Поэтому одной из главных целей очередной 84-й экспедиции Проекта глубоководного бурения, запланированной в тот же район, было исследование распространенности и геохимии газгидратов.

Изотопный состав CH_4 и CO_2 в зоне развития газгидратов был изучен впервые в разрезе поднятия Блейк Багама (76-й рейс [1, 2]). Исследование образцов газа в разрезе Гватемальского желоба явилось продолжением программы изучения геохимии газов в осадочных отложениях дна Мирового океана [3—6]. Образцы газа по нашей просьбе, а также описание разрезов скважин, пробуренных во время 84-го рейса б/с «Гломар Челленджер», были предоставлены Консультативным советом по органической геохимии (ДЖОИДЕС) и Национальным научным фондом США.

Анализ изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 производили по методике, описанной нами ранее [5], на масс-спектрометре VARIAN-MAT-230. Точность измерения $\pm 0,1\text{‰}$. Величины $\delta^{13}\text{C}$ отнесены к стандарту PDB. Результаты изотопного анализа приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показано расположение скважин, пробуренных в ходе 84-й экспедиции б/с «Гломар Челленджер» на северо-восточном, прилегающем к континенту, борту Гватемальского желоба [7].

Скважина 565 пробурена в 28 км к северо-западу от желоба, в пределах небольшого возвышения между двумя подводными каньонами, весьма многочисленными в этом районе. Глубина моря — 3111 м, глубина скважины ниже дна океана — 328 м. Вскрытый разрез почти на всем протяжении представлен иловой породой. Лишь на глубине 280 м был встречен пропласток тонкозернистого песчаника со следами газгидрата.

Изотопный состав CH_4 в изученном интервале разреза от 172 до 318 м варьирует незначительно, монотонно изменяясь от $-64,5$ до $-62,2\text{‰}$ (рис. 2, б). Разница в изотопном составе CH_4 и CO_2 (т. е. $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$) в этом же интервале уменьшается от 48 до 43‰ . Изотопный состав CO_2 в разрезе характеризуется величинами $-17 \div -19\text{‰}$.

Результаты изотопного анализа углерода CH_4 и CO_2 из осадочных отложений
Гватемальского желоба (84-я экспедиция DSDP)

Скважина—кern— секция	Глубина ниже дна океана, м	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		$\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$
		CH_4	CO_2	
<i>Скв. 555, глубина моря 3111 м</i>				
565-19-4	176,98	-64,34	-17,19	47,15
565-21-3	195,26	-64,83	-16,49	48,34
565-22-3	204,36	-64,62	-19,12	45,50
565-22-6	208,05	-64,13	-19,17	44,96
565-23-5	216,85	-64,33	-18,05	46,28
565-24-3	223,11	-63,62	-19,26	44,36
565-25-5	235,19	-63,17	-19,73	43,44
565-26-4	243,14	-63,74	-19,71	44,03
565-27-2	250,73	-63,62	-18,27	45,35
565-31-5	293,04	—	-17,28	—
565-34-1	319,66	-62,24	-19,31	42,93
<i>Скв. 566с, глубина моря 3661 м</i>				
566С-7-1	127,80	-58,86	—	—
<i>Скв. 567А, глубина моря 5500 м</i>				
567А-1-6	203,20	—	-16,43	—
567А-2-5	211,76	-71,19	-18,30	52,89
567А-3-3	218,83	-71,83	-17,80	54,01
567А-4-1	225,88	-72,37	-19,83	52,44
567А-6-5	249,82	-71,88	—	—
567А-9-5	278,90	-72,64	-18,97	53,67
567А-10-1	281,00	—	-19,92	—
567А-11-2	291,32	-71,21	-19,01	52,20
567А-12-2	301,04	-68,26	-20,95	47,31
567А-14-2	319,01	-73,91	-21,40	52,51
567А-17-2	345,62	-70,20	-21,05	49,15
567А-23-1	411,81	-69,88	-20,75	49,13
567А-24-1	421,22	-69,00	-19,71	49,29
567А-25-1	430,35	—	-20,78	—
567А-26-1	439,25	—	-19,66	—
567А-27-1	446,44	-73,48	-19,73	53,75
567А-29-2	486,39	—	-18,84	—
<i>Скв. 568, глубина моря 2010 м</i>				
568-3-5	19,30	-70,24	-13,36	56,88
568-4-4	27,63	-69,74	-17,24	52,50
568-5-5	39,19	-66,78	-13,33	53,45
568-6-4	46,80	-66,28	-7,71	58,57
568-7-3	55,82	-64,05	-10,91	53,14
568-8-5	68,05	-64,95	-9,21	55,74
568-10-4	85,42	-64,46	-10,25	54,21
568-12-4	104,31	-62,85	-9,83	53,03
568-13-4	114,08	-60,73	-11,83	48,90
568-15-6	135,44	-61,46	—	—
568-16-4	143,01	-59,92	-19,37	40,55
568-17-4	152,65	-57,79	-16,83	40,96
568-18-3	159,93	-54,67	-17,11	37,56
568-20-6	184,08	-55,05	-20,85	34,20
568-22-5	202,45	-50,69	—	—
568-23-2	207,49	-49,27	-18,57	30,70
568-24-4	219,50	-48,76	-19,20	29,56
568-25-6	232,02	-47,12	-18,82	28,30
568-27-3	247,42	—	-19,74	—
568-28-4	258,88	-46,19	-20,11	26,08
568-29-5	270,03	-45,98	-20,18	25,80
568-30-6	281,37	-45,60	-21,97	23,63
568-32-6	300,35	-46,00	-20,44	25,56
568-33-6	310,11	-45,75	-21,40	24,35
568-34-6	319,19	-44,68	-20,61	24,07
568-35-4	326,77	-47,28	-19,96	27,32
568-36-6	339,43	-45,03	-21,39	23,64

Таблица (продолжение)

Скважина—кern— секция	Глубина ниже дна океана, м	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$		$\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$
		CH_4	CO_2	
<i>Скв. 568, глубина моря 2010 м</i>				
568-37-4	345,50	-44,17	-17,40	26,77
568-38-6	358,39	-42,07	-22,27	19,80
568-39-3	363,24	-45,03	-21,37	23,76
568-40-3	373,45	-46,69	-20,88	25,81
568-41-5	386,47	-43,21	-15,84	27,37
568-42-6	397,67	-43,64	-18,50	25,14
568-43-4	403,60	-43,87	-19,59	24,28
568-44-4	413,87	-42,90	-18,92	23,98
<i>Скв. 569, глубина моря 2744</i>				
569-5-4	35,65	—	-20,87	—
569-5-6	48,72	—	-21,06	—
569-7-7	59,15	-81,62	-20,52	61,10
569-8-3	62,90	-85,79	-20,24	65,55
569-9-1	68,95	-83,92	—	—
569-10-1	78,57	-83,09	-20,39	62,70
569-11-2	89,56	-82,29	-18,42	63,87
569-12-6	104,80	-80,78	-21,88	58,90
569-13-3	110,15	-79,11	-20,51	58,60
569-14-1	117,29	-78,94	-19,45	59,49
569-15-3	129,43	-75,67	-20,22	55,45
569-16-1	136,00	-76,62	-20,41	56,21
569-17-6	152,71	-76,37	-18,79	57,58
569-18-2	156,13	-76,20	-22,93	53,27
569-20-1	175,14	-75,32	—	—
569-21-2	185,65	-75,56	-20,52	55,04
569-22-2	594,95	-73,27	-19,86	53,41
569-23-3	206,57	-72,42	—	—
569-24-5	218,85	-70,34	-21,21	49,13
569-26-5	237,60	-68,54	-21,50	47,04
569-27-3	244,26	-67,86	-19,13	48,73
<i>Скв. 569А, глубина моря 2795 м</i>				
569А-1-2	248,05	-79,63	-19,96	59,67
569А-2-2	257,77	-75,19	-20,96	54,23
569А-4-1	275,15	-74,38	-20,63	53,75
569А-6-1	294,14	-68,79	-18,17	50,62
569А-9-1	333,18	-64,57	-19,49	45,08
<i>Скв. 570, глубина моря 1700 м</i>				
570-1-4	4,65	—	-18,13	—
570-2-5	11,39	—	-20,03	—
570-3-6	26,32	-77,27	-17,66	59,61
570-4-2	29,87	-75,64	-15,15	60,49
570-5-3	41,27	-75,52	-13,95	61,57
570-6-5	52,95	-72,66	-11,38	61,28
570-7-4	60,60	—	-12,30	—
570-8-3	69,25	-68,52	-8,27	60,25
570-9-2	77,79	-68,12	-15,34	52,78
570-10-2	88,03	-69,37	-15,35	54,02
570-11-1	96,18	-67,18	-9,13	58,05
570-14-5	129,87	-67,83	-15,78	52,05
570-15-2	135,94	-68,32	-15,01	53,31
570-16-6	150,58	-66,45	-9,93	66,52
570-17-3	152,70	—	-11,97	—
570-18-1	162,40	-66,69	-8,90	57,79
570-19-3	175,61	-64,22	-12,18	52,04
570-20-1	182,86	-63,31	-4,82	58,49
570-21-2	193,17	—	-2,17	—
570-22-3	205,04	-61,64	-6,82	54,82
570-23-2	212,93	-57,37	-7,00	50,37
570-25-4	234,45	-55,99	+0,46	56,45
570-26-4	245,38	-53,70	-14,22	39,48
570-28-6	267,14	—	-11,48	—

Таблица (окончание)

Скважина—кern—сеция	Глубина ниже дна океана, м	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$		$\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$
		CH_4	CO_2	
<i>Скв. 570, глубина моря 1700 м</i>				
570-29-4	274,08	-42,14	-14,28	27,86
570-30-4	283,90	-42,28	-16,90	25,38
570-31-1	288,82	-41,58	-10,98	30,60
570-32-4	302,33	-42,39	-15,46	26,93
570-34-1	317,55	-40,99	-19,69	21,30
570-35-2	328,64	-41,37	-20,72	20,65
570-36-1	336,48	-41,68	-22,40	19,28
570-37-1	346,62	-41,01	-22,55	18,46
570-41-2	386,28	—	-20,11	—
570-42-1	393,5	-35,92	-20,97	14,95

Скважина 566 занимает приблизительно такое же положение относительно оси желоба как и скв. 565. Глубина моря — 3661 м, глубина скважины (566с) — 136,6 м.

Получен и исследован лишь один образец из этой скважины с глубины 127,8 м. Установлена величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$: $-58,86\text{‰}$.

Скважина 567А пробурена ближе всех к осевой части желоба. Глубина моря достигает 5500 м, глубина скважины — 501 м. Разрез представлен несколькими литолого-стратиграфическими единицами. Верхние 220 м представлены четвертичным и плиоценовым темно-зелеными илстыми осадками. Интервал с 220 до 318 м сложен глинистой породой миоценового возраста, содержащей пропластки кластического материала. В интервале 318—358 м залегает слой серпентинита, который подстилается тонким (20 см) пропластком оливково-серой глинистой породы раннемиоценового возраста. Ниже следует пласт известняка, относящегося к позднему мелу, а начиная с глубины 365 м — породы офиолитового комплекса, представленного переслаиванием базальтов, габбро, диабазов, серпентинизированных гарцбургитов и серпентинитов.

Изотопный состав метана по разрезу скважины варьирует в пределах от $-73,91$ до $-68,26\text{‰}$ (рис. 2, б). Четкой тенденции к изменению изотопного состава метана с глубиной не наблюдается. Изотопный состав CO_2 в разрезе характеризуется величинами -18‰ — -20‰ . Существенно, что изотопный состав газов в серпентините (керна 14-2, 17-2) и в магматических породах офиолитового комплекса (керна 23-1 и ниже) оказался подобен изотопному составу газов в осадочных породах разреза. Очевидно, генерация газа в этих породах осуществляется микрофлорой, заселившей поровое пространство магматических пород после погребения их под слоем осадков.

Изотопные данные не дают в данном случае основания полагать, что газ в магматических и метаморфогенных породах скв. 567, происходит в результате термодеструкции органического вещества нижележащих, подвергшихся субдукции осадочных пород, которые, как полагают, могут

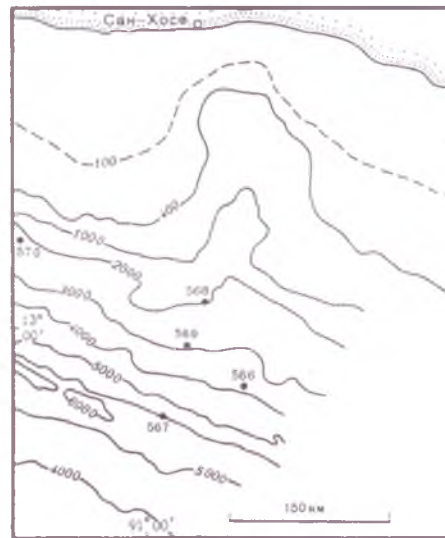


Рис. 1. Расположение скважин, пробуренных в ходе 84-й экспедиции Проекта глубоководного бурения в районе Гватемальской впадины (Тихий океан)

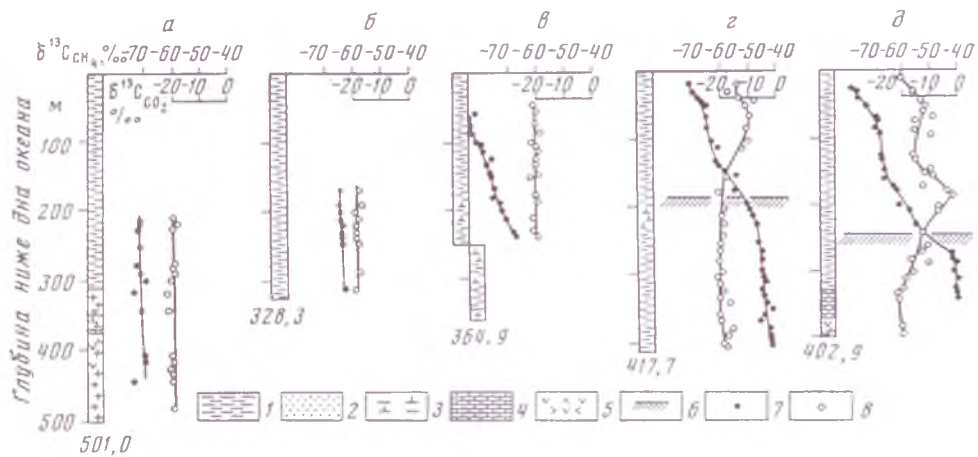


Рис. 2. Изменение изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 по разрезу исследованных скважин

а — скв. 567А, б — скв. 565, в — скв. 569 (569А), г — скв. 568, д — скв. 570. 1 — илы, глинистые отложения, 2 — песчанистые отложения, 3 — известковистые глины, 4 — известняки, 5 — изверженные и метаморфические породы, 6 — границы интенсивных проявлений газгидратов, 7 — CH_4 , 8 — CO_2

являться источником углеводородов нефтяного ряда в зонах активных океанических окраин.

Скважина 568 пробурена на борту Гватемальского желоба в 48 км к северо-востоку и 4000 м выше осевой части. Глубина моря — 2010 м, глубина скважины ниже дна океана — 417,7 м. Плейстоценовый разрез скважины (0—190 м) сложен илистыми осадками. Ниже залегают глинистые породы миоценового возраста, содержащие пропластки известняка.

В верхней части разреза (0—190 м) газ присутствует в обычном растворенном состоянии. Ниже, в интервале 190—345 м зафиксированы качественные признаки присутствия газгидратов, но визуально они не наблюдались. Твердый газгидрат был встречен на глубине 403 м. При его разложении выделялся газ, преимущественно метан, объем которого в 7—30 раз превышал объем воды, причем вода была пресная.

Анализ изотопного состава метана показал, что в верхней части разреза он, как обычно, изотопно-легкий ($-70 \div -60\text{‰}$, рис. 2, г). При этом наблюдается параллелизм между изменением изотопного состава CH_4 и CO_2 . Однако начиная с глубины около 140 м картина меняется. Метан быстро обедняется легким изотопом. Углекислота, напротив, становится изотопно-легкой.

В интервале 250—300 м величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ в среднем равна $-45,9\text{‰}$, а средняя величина $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = 25,3\text{‰}$. На тех же глубинах в других разрезах эти величины были равны соответственно в скв. 565: $-63,9$ и $44,8$; в скв. 567: $-71,0$ и $51,0$; а в ранее исследованной скв. 533 (Атлантический океан [2]): $-66,8$ и $62,8\text{‰}$.

Вполне вероятно, что в скв. 568 имеет место приток катагенного метана, который захватывается в зоне гидратообразования и накапливается в газгидратной форме. Следует заметить в этой связи, что в скв. 496, которая была пробурена во время 67-й экспедиции Проекта глубоководного бурения практически на том же участке, что и скв. 568, бурение было прекращено в связи с опасностью встретить нефтяные углеводороды, так как в газе значительно возросло содержание тяжелых гомологов метана.

Скважины 569 и 569А пробурены несколько ближе к оси желоба, чем скв. 568. Они расположены в 32 км к северо-востоку и на 3000 м выше основания желоба. Глубина моря на участке скв. 569—2744 м, а на участке 569А—2795 м. Скв. 569 была пробурена до глубины 250,7 м, после чего была оставлена по техническим причинам. Дальнейший отбор кер-

на производился в скв. 569А, которая была пробурена до глубины 364,9 м и вошла в породы фундамента. Верхние 59 м разреза составляют илстые осадки. В интервале от 58,9 м до забоя скв. 569, а в скв. 569А до глубины 313,1 м залегают известковисто-глинистые породы поздне-олигоценного—миоценового возраста. В интервале 313,1—351,4 м — кремнисто-глинистые породы эоценового возраста. Нижняя часть разреза (351,4—360,9 м) представлена габбро и диабазами в зелено-сланцевой стадии метаморфизма.

Метан в верхней части разреза сильно обогащен легким изотопом (величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{СП}}, < -80\text{‰}$). Вниз по разрезу наблюдается обычная тенденция к уменьшению содержания легкого изотопа в метане (рис. 2, в). Особенностью является отсутствие соответствующего тренда для CO_2 . Углекислота по всему разрезу остается приблизительно одинакового изотопного состава и достаточно изотопически-легкой ($\delta^{13}\text{C}$ от -19 до -22‰). Возможно, незначительные масштабы метан-генерации при значительных резервах углекислоты не оказывают заметного влияния на ее изотопный состав. То обстоятельство, что метан последовательно обедняется легким изотопом с глубиной, свидетельствует о том, что этот тренд не обусловлен только обеднением исходной CO_2 легким изотопом. Вполне возможно, что по крайней мере частично наблюдаемый тренд связан с исчерпыванием подходящих для развития микроорганизмов структур органического вещества.

Обращает на себя внимание тот факт, что в скв. 569А, пробуренной рядом со скв. 569, кривая изменения $\delta^{13}\text{C}_{\text{СП}}$ с глубиной в интервале 248—333 м не является продолжением соответствующей кривой для скв. 569. Газ с этих глубин по своим изотопным характеристикам отвечает газу более высокого залегания в скв. 569 (в интервале 110—240 м).

Скважина 570 расположена в верхней части прилегающего к континенту борта Гватемальского желоба, в 40 км к северо-востоку и на 4300 м выше его осевой части. Глубина моря составляет на этом участке 1700 м. Глубина скважины — 401,9 м. Верхняя часть разреза (0—210 м) сложена иловыми осадками с пропластками песчаника, местами окатанного. Ниже (210—330 м) залегают глинистые осадки с песчанстыми прослоями плиоценового и миоценового возраста. В интервале 330—374 м выделяется пачка кремнистых известняков раннего эоцена с горизонтом песчаника и галечника в его основании. Нижняя часть разреза (374—401,9 м) представлена серпентинизированным перидотитом и серпентинитом.

Скв. 570 явилась рекордной по числу и эффективности проявлений газгидратов. Начиная с 246 м и ниже присутствие газгидратов фиксировалось во всех кернах, а в керне 27 (249,2—258,7 м) наблюдалась целая секция массивного газгидрата (3-метровой мощности).

Характер изменения изотопного состава CH_4 и CO_2 в скв. 570 (рис. 2, д) весьма напоминает тот, что наблюдается в разрезе скв. 568. Кстати, обе скважины занимают аналогичное структурное положение на борту Гватемальского желоба. В верхней части разреза метан обогащен легким изотопом ($\delta^{13}\text{C}$ от -77 до -60‰). Имеет место параллельный тренд к обеднению легким изотопом как CH_4 , так и CO_2 с глубиной, причем величина $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{СП}}$ характеризуется значениями между 50 и 60‰. Эти параметры, очевидно, отражают нормальную эволюцию процесса микробиологической генерации метана по механизму восстановления CO_2 .

На глубине около 250 м (кern 26 и ниже) происходят существенные изменения в изотопном составе газов. Метан резко обедняется легким изотопом, напротив, в углекислоте содержание легкого изотопа углерода возрастает, соответственно величины $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{СП}}$ уменьшаются до 20—25‰, а в самой нижней части разреза становятся $< 20\text{‰}$.

Показательно, что указанные изменения происходят как раз при вхождении в толщу, богатую проявлениями газгидратов. По-видимому, в скв. 570, так же как в скв. 568, имел место приток катагенного метана, причем гидратообразование способствовало улавливанию и накоплению миграционного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные в совокупности с результатами аналогичных исследований, проведенных нами ранее в районе Марокканской впадины [3], поднятии Блейк Багама [1, 2], Калифорнийского залива [5, 6], позволяют сделать некоторые обобщения.

1. В верхней части осадочных отложений дна Мирового океана, как правило, присутствует метан, весьма обогащенный легким изотопом углерода. Регистрируются значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, около $-80 \div -70\text{‰}$, иногда до -94‰ [1, 2]. Высокая обогащенность метана легким изотопом служит признаком его микробиологического происхождения. Метан подобного изотопного состава генерируется в условиях весьма низких температур ($2-4^\circ\text{C}$) и высоких давлений глубоководных осадков. Например, он наблюдался в скв. 567 при глубине океана 5500 м.

2. Как правило, наблюдается тренд, состоящий в постепенном обеднении с глубиной углерода метана легким изотопом. Величина $\delta^{13}\text{C}$ монотонно (в отсутствие каких-либо осложняющих явлений, наподобие миграции, высоких тепловых потоков и т. п.) увеличивается до $-60 \div -50\text{‰}$. Этот нормальный тренд обусловлен несколькими причинами:

1) смещением изотопного состава исходной биогенной CO_2 в сторону более высоких значений $\delta^{13}\text{C}$ по мере генерации метана; 2) увеличением температуры с глубиной и, как следствие этого, уменьшением эффектов изотопного фракционирования; 3) увеличением доли деструктивного (немикробиологического) метана в составе газа; 4) процессами диссипации, приводящими к обогащению тяжелым изотопом остаточного газа; 5) изотопным эффектом типа пул-эффекта, связанного с исчерпыванием подходящих для развития микроорганизмов структур органического вещества.

3. Устанавливается, как правило, отчетливый параллелизм в изменении изотопного состава CH_4 и CO_2 , что является свидетельством образования метана в океанических осадках путем микробиологического восстановления углекислоты: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Градиент изменения изотопного состава метана и углекислоты по разрезу уменьшен в наиболее глубоководных участках океана. Например, в разрезе скв. 567А, где глубина моря достигает 5500 м, изотопный состав CH_4 и CO_2 остается почти постоянным в интервале от 200 до 450 м. Очевидно, это обусловлено в целом более медленным течением микробиологических процессов на больших глубинах.

5. Соотношение между изотопным составом метана и углекислоты, т. е. величина $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$, хотя и является устойчивым (более или менее монотонно меняющейся) для данного разреза, однако различается для разных разрезов, даже если сравнивать интервалы с одинаковым значением изотопного состава метана, одинаковыми температурными условиями. Следовательно, эта величина не определяется лишь изотопным эффектом в системе $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, а более сложным образом зависит от совокупности биохимических и геохимических процессов, протекающих в толще осадков.

6. Как видно из результатов анализа газов в разрезе скв. 567, биогенный метан присутствует не только в осадочных породах, но и в магматических породах офиолитового комплекса, вскрытого этой скважиной на борту глубоководного желоба и в серпентинитах. Из этого следует, что газ генерируется не только в верхней приповерхностной зоне разреза, а затем пассивно захороняется, но что генерация газа осуществляется *in situ* в пределах значительного интервала глубин. Иначе говоря, активная микрофлора заселяет мощную толщу геологического разреза, достигающую нескольких сотен метров.

7. В некоторых случаях наблюдается отклонение от монотонного изменения изотопного состава метана с глубиной. Например, в скв. 568 и 570 происходит, начиная с определенной глубины, резкое обеднение метана легким изотопом до значений $\delta^{13}\text{C}$ $-35 \div -42\text{‰}$, характерных для условий зрелой стадии катагенеза органического вещества. Наиболее

вероятной причиной этого является миграция катагенного газа из глубины.

Весьма существенно, что при этом нарушается параллелизм трендов в изотопном составе CH_4 и CO_2 . Более того, тенденции становятся противоположно направленными: обеднение метана легким изотопом сопровождается появлением в разрезе относительно обогащенной легким изотопом углекислоты. Последнее может быть связано с частичным окислением углеводородов в миграционном потоке. Нужно заметить, что процесс окисления углеводородов, в том числе метанооксиляющими микроорганизмами, способен приводить также к обеднению метана легким изотопом. Поэтому альтернативной интерпретацией является предположение о развитии процессов окисления газа, генерированного *in situ*. Альтернатива может быть разрешена путем учета углеводородного состава газа. Если газ помимо указанных признаков (повышенное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ и пониженные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) характеризуется повышенным содержанием тяжелых гомологов метана (как это имеет место в случае скв. 568 и 570), то наиболее вероятно его миграционное происхождение.

8. Наконец существенно, что изменение изотопного состава CH_4 и CO_2 , которое можно интерпретировать как результат притока газа из нижележащих, более метаморфизованных отложений, приурочено в обоих исследованных в данной работе случаях (скв. 568 и 570) к зоне развития газидратов. Очевидно, что гидратообразованию способствовало улавливание и накопление миграционного газа. Таким образом, обильное присутствие газидратов в глубоководных осадках с упомянутыми изотопно-химическими характеристиками газа (повышенные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, пониженные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, повышенное содержание тяжелых гомологов метана) свидетельствует о существовании устойчивого потока катагенного газа из глубины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galimov E. M., Kvenvolden K. In: Initial Reports of DSDP. Washington: U. S. Government Printing office, 1983, v. 76, p. 403.
2. Галимов Э. М., Квенволден К. Геохимия, 1984, № 7.
3. Galimov E. M., Chinenov V. A., Ivanov E. N. In: Deep Sea Drilling Project sites 415 and 416, 1980, v. 50, p. 615.
4. Галимов Э. М., Кодина Л. А. Исследования органического вещества и газов в осадочной толще Мирового океана. М.: Наука, 1982. 228 с.
5. Galimov E. M., Simoneit B. In: Initial Reports of DSDP. Washington: U. S. Government Printing office, 1982, v. 64, p. 781.
6. Галимов Э. М., Симонейт Б. Геохимия, 1982, № 7, с. 1027.
7. Aubouin J., Huene R. et al. In: Initial Reports of DSDP. Washington: U. S. Government Printing office, 1984, v. 84.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
8.XII.1983

ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON OF CH_4 AND CO_2 IN SEDIMENTS OF THE GUATEMALA TRENCH (84 LEG OF THE DSD PROJECT)

GALIMOV E. M., SHABAYEVA I. Yu.

Isotopic composition of carbon of CH_4 and CO_2 in 124 cores from the boreholes drilled during 84 leg of «Glomar Challenger» at the area of Guatemala trench of the Pacific has been studied. In the material of all studied boreholes a high enrichment of methane in light isotope as well as a parallelism in variation of isotopic composition of CH_4 and CO_2 with depth are observed evidencing on microbiological formation of methane in oceanic sediments due to CO_2 reducing. At the same time in two boreholes (NN 568 and 570) a sharp changing in monotonous character of this dependence takes place and tendency in changing of isotopic composition of CH_4 and CO_2 with depth has the contrary character. Exactly in these boreholes on the appropriate depths an abundant presence of clathrates has been noted.