

地质甲烷对大气甲烷源与汇的贡献

马向贤^{1,3}, 郑国东¹, 梁收运^{1,2}, 樊成意², 王自翔^{1,3}, 梁明亮^{1,3}

1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:地质甲烷是除湿地外最大的一类自然源, 主要包括微渗漏、泥火山、海底渗漏、火山地热区和温泉等, 这些地质源每年向大气释放约 42~64 Mt 甲烷气体, 在整个大气甲烷收支平衡中具有重要意义。IPCC 第四次报告(2007 年)以前由于相关调查研究的欠缺, 甚至基本数据的匮乏(包括未发现的源)以及甲烷地质成因的复杂性, 对地质甲烷等烃类气体向大气的排放通量估算严重偏低。最近几年, 国外相关研究者进行了一定规模的系统调查和科学研究, 补充完善了有效数据库, 改变了估计偏低的现状, 并且使 IPCC 将地质来源的甲烷单独列项。相对来讲, 我国在这一领域的研究还刚刚起步, 与国际水平相差甚远, 包括泥火山等地质甲烷释放通量的原位测量和科学研究仍属空白。因此, 适时总结国内外相关研究的现状和发展趋势, 将有利于为开展中国地质源甲烷的研究提供有益的参考。

关键词:地质甲烷; 源; 汇; 碳循环; 评述

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)02-0139-07

Contributions of Geologic Methane to Atmospheric Methane Sources and Sinks

MA Xiang-xian^{1,3}, ZHENG Guo-dong¹, LIANG Shou-yun^{1,2}, FAN Cheng-yi²,
WANG Zi-xiang^{1,3}, LIANG Ming-liang^{1,3}

1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China (Lanzhou University), Ministry of Education, Gansu Lanzhou 730000, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Geologic methane plays an important role in atmospheric methane balance and its emission is the second biggest sources of the atmospheric methane just after wetland at present. It has recently been recognized that the geologic emission of methane was estimated as much as about 42—64 Mt/y, including micro-seepages, mud volcanism, Sub-marine seeps, geothermal flux(volcanoes and hot springs) and so on. The emission flux of geologic methane and other gaseous hydrocarbons might be estimated very lowly before IPCC AR4 (2007) as for lacking of sufficient field investigation (unknown resources) and complexity of geologic causes. Along with a considerable scale and systematic survey and research, it would be globally implemented for complement effective database and reducing calculation errors. These works have been made geological methane as an important source by IPCC. However, there are very limited field investigations and academic researches performed in China by far, being far behind the international level in this field. Some international investigation results and academic research progresses in this field will be summarized in this paper in order to lay a foundation for the study on geologic emissions of methane in China.

Key words: geologic methane; source and sink; carbon cycle; review

甲烷(CH₄)是最主要的天然气类型之一, 常被认为是仅次于 CO₂ 的温室气体和化学活性气体。以单位分子和单位质量计算, 每克分子 CH₄ 的温室

增温潜力是 CO₂ 的 21~22 倍^[1] 甚至更高, 还有人认为造成全球气候变暖的主要因素是 CH₄ 并非 CO₂^[2]。所以, CH₄ 对全球气候的影响显得尤其重

收稿日期: 2011-03-22 收到, 05-20 改回

基金项目: 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流资助项目(41020124002); 中国科学院科技专导性重大研究计划资助项目(XDA05030300)

第一作者简介: 马向贤(1987—), 男, 研究实习员, 研究方向: 石油地质与构造地质。

通讯作者简介: 郑国东, 男, 研究员, 研究方向: 石油地质学和环境地球化学, E-mail: gdzhoj@mail.iggcas.ac.cn

要^[3]。据统计,自从工业时代以来大气中甲烷的体积分数增长了一倍多^[1,4]。因此,有关大气甲烷的环境效应和收支问题受到广泛重视,包括 CH₄ 等导致温室效应的机理和效率等问题。但是,由于地质甲烷的复杂性和多变性,很多方面都有待于进一步完善。相对来讲,我国有关地质甲烷“源”与“汇”的考察和研究工作开展得还比较少。然而,我国幅员辽阔,地质现象丰富多样,有利于进行地质甲烷“源”与“汇”,以及对大气甲烷的贡献研究。本文试图综述国际上地质甲烷的研究现状,预测发展趋势和面临的新挑战,在此基础上探讨如何发挥中国在地质地理条件上的显著优势,争取在该领域做出创新贡献等重要问题。

1 地球碳循环和大气甲烷的源与汇

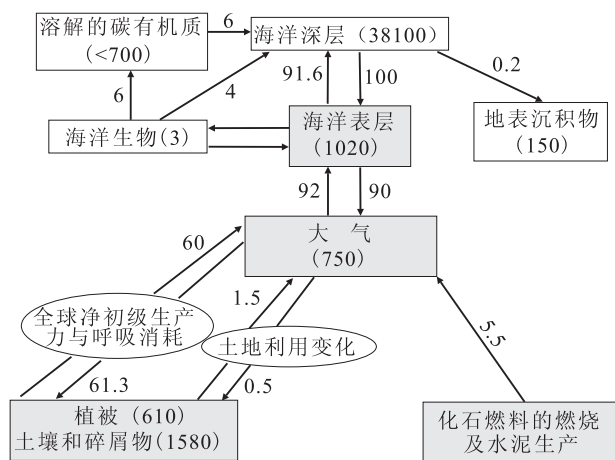
“源”是指物质(事物)的来源或出处;“汇”则指物质(事物)的去处或归宿。大气碳库的源主要是指 CO₂ 等从地球表面进入大气(如地面燃烧过程向大气中排放 CO₂ 等),或者在大气中由其他物质经化学过程转化而来;大气碳库的碳汇一般是指从空气中清除 CO₂ 等的过程、活动、机制等^[1]。

1.1 地球系统碳循环

地球表层系统有大气、海洋和陆地 3 大碳库,各个碳库内碳的赋存形态千变万化,在大气中主要为含碳气体和气溶胶粒子,海洋和淡水中主要为碳酸盐离子,岩石圈中主要为碳酸盐岩石和油母岩等,而在陆地生物圈中的主要以有机碳和无机碳形式存在。大气碳库的源主要来自陆地和海洋,已有研究表明,陆地碳库每年给大气输入 67×10^{16} g C,海洋碳库每年给大气输入 90×10^{16} g C,大气碳库的汇也同样是陆地和海洋,大气碳库每年给陆地输入 61.8×10^{16} g C,给海洋碳库输入 92×10^{16} g C(图 1)^[5]。反映出大气碳库碳收支明显不平衡,其原因可能是多方面的,但以下因素值得注意:一方面是由于目前对全球各碳库量的估算不准确,另一方面是一些碳库的源与汇很可能还未发现(或未列入计算行列),有待深入研究。

1.2 大气甲烷的源与汇

大气 CH₄ 的源与汇可分为自然因素和人为因素。自然源主要是指湿地、微渗漏、地热区、白蚁、海洋、湖泊、沼泽、断裂带和化石等,向大气贡献约 $237 \sim 270 \times 10^{12}$ g 的 CH₄,占大气 CH₄ 总源的 30%~50%;人为源主要来自化石能源的燃烧、垃圾填埋、反刍动物、稻田和生物体燃烧等,向大气贡献约 330



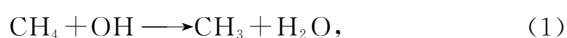
图中数字单位: $\times 10^{16}$ g C

图 1 地球系统碳循环^[5]

Fig. 1 Carbon cycle of the earth system

$\sim 350 \times 10^{12}$ g 的 CH₄, 约占大气 CH₄ 总源的 50%~70%^[1]。

大气 CH₄ 的汇主要是在平流层的 CH₄ 与 OH 和 Cl 原子发生复杂化学反应^[5,6], 消耗 CH₄ 产生 O₃, 每年消耗量为 500×10^{12} g CH₄, 大致占总汇的 90%。在此过程中, OH 的浓度是决定 CH₄ 消耗速率最重要的因素, 其浓度主要受两大因素影响^[5]: 1) 森林地区碳氢化合物的量, 一般来讲碳氢化合物减少, OH 就会增加; 2) 碳氢化合物氧化产物 CO 的量, 一般来讲 CO 的量减少, 导致 OH 增加(CO 在 O₃ 的催化下会消耗 OH)。此外还有两个较小的汇, 分别是干燥的土壤对大气 CH₄ 的氧化 (30×10^{12} g) 和 OH、Cl 等反应所消耗的 CH₄ (40×10^{12} g)。大气中 CH₄ 和 OH 的反应过程如下:



甲烷和大气中的羟基发生反应生成 CH₃, CH₃ 最终被氧化成醋酸(CH₃O₂), 通过大气降雨排到陆地和海洋。

2 地质来源甲烷的释放

地质成因释放的 CH₄ 在整个大气 CH₄ 收支中非常重要, 它既是不含放射性碳(¹⁴C)甲烷源(又称死碳源, 主要指亏损¹⁴C 的碳源)缺失部分的重要代表和贡献者, 也是甲烷重碳源的重要部分^[6,7]。据最新估计, 全球地质来源向大气对流层释放的甲烷量约为 $40 \sim 60 \times 10^{12}$ g/a(即 $40 \sim 60$ Mt/a), 是最重要的大气甲烷自然源之一^[8]。其主要释放途径有: 沉积盆地的微渗漏、泥火山、海底渗漏、地热区火山、温泉和其他来源(图 2)。

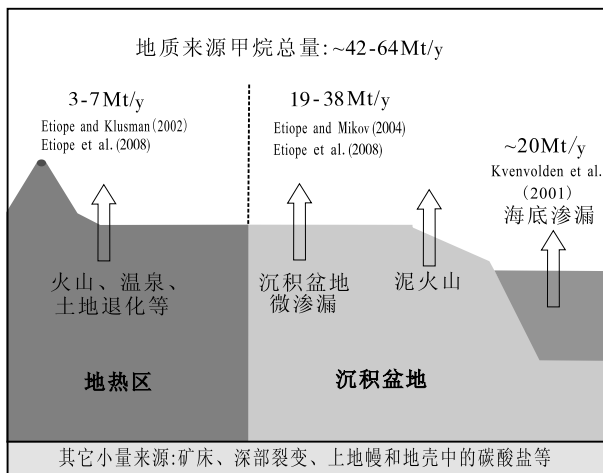
图2 地质来源甲烷向大气的释放量^[8,9]

Fig. 2 Sketch of geologic methane's producing and releasing

地质来源的 CH_4 对大气甲烷源的贡献量还有待深入探讨,但对大气甲烷汇的影响间接取决于 OH。地质体在释放甲烷的同时也释放 CO 和 NO_x 等活性气体,这样大气中 CO 增加,会导致 OH 减少 (CO 在 O_3 催化下会消耗 OH),从而减少大气的碳汇。另一方面 CH_4 、 CO_2 等引起的温室效应,可导致森林地区活跃性碳氢化合物的减少,促使 OH 的增加,大气碳汇将增多^[5]。

2.1 有关地质甲烷释放通量的认识过程

传统概念的大气 CH_4 源的估算是,人为因素占 68%,自然因素占 32%(IPCC 2001)^[1]。相对来讲,人为因素释放的 CH_4 通量比较容易获取,可以通过对各种人类活动的定量统计分析获得基本数据。但是,自然过程 CH_4 排放通量的估算就非常困难,甚至对多种类型的地质 CH_4 的排放至今仍然缺乏可靠有效的检测方法,导致估算结果很不准确^[10]。一些最新研究结果显示,第三次 IPCC(2001 年)对地质来源(如泥火山和微渗漏)的 CH_4 等烃类气体向大气的排放通量估算严重偏低,甚至在第四次 IPCC 报告(2007 年)之前,一些科学家仍然引用第三次 IPCC 报告的数据,导致以讹传讹。通过文献检索发现^[11],2001 年 IPCC 报告的有关数据主要引自 Lelieveld 等(1998)和 Fung 等(1991)的论文,而 Lelieveld 和 Fung 分别引用 EPA(1993)和 Cicerone 等(1998)的数据,EPA 又引用 1992 年 IPCC 报告,追根溯源,1992 年 IPCC 报告的数据来自 Kvenvolden 等(1991)和 Cicerone 等(1988)所发表的论文,然而 Kvenvolden 和 Cicerone 等的论文并没有具体的实验数据佐证,仅仅是凭经验给出的地质 CH_4 释放量的建议值($5\sim 10 \times 10^{12}$ g/y)^[12-13]。这些报告和论

文的引用途径显示,有关 CH_4 的地质源估算缺乏基本的有效数据作支撑。另外,Yamamoto 等^[14]建议, CH_4 水合物不应该包括在地质源 CH_4 内,必须从中删除。原因是:1) CH_4 气泡上升过程中大部分已经溶解于海水中;2) CH_4 形成于还原环境,在海水相互对流和扩散过程中被海水中的溶解氧所消耗(氧化)掉,实际释放到大气中的 CH_4 可以忽略不计(这一估计结果将在下一次 IPCC 报告中被采用)^[11]。当然,特殊条件下 CH_4 水合物的突然大规模释放应该另当别论。这些研究成果的更新和对以前错误数据的更改都需要建立在相当大规模的系统调查和科学研究的基础之上。目前,对地质源 CH_4 (Geological Methane)也有了新的定义,主要包括地热区、泥火山、沉积盆地宏渗漏和微渗漏、海底渗漏等向大气释放的 CH_4 ,估计向大气释放 $42\sim 64 \times 10^{12}$ g/a。也正因为如此,当前国际上有关地质成因 CH_4 对大气环境变化的影响研究非常重视,并在许多方面取得了很多创新成果^[15]。

2.2 沉积盆地微渗漏

微渗漏是沉积盆地 2~5 km 深处的有机物质受热降解,缓慢且持续不断地向大气释放 CH_4 和轻烃的现象,这是与原生水有关的气相浮力驱动的一种普遍现象^[16,17]。沉积盆地通过垂向微渗漏作用向大气释放 CH_4 ,并伴随有少量 CH_4 通过断层和溢流通道等侧向穿过传导层而流向盆地边缘,通过热扩散等其他途径排入大气。

前人研究表明,沉积盆地微渗漏 CH_4 通量(表 1)变化范围较大。由于土壤中氧化细菌对 CH_4 的氧化量大于释放到空气中的量,部分表现出负值。一般干燥或者较冷环境下可以降低氧化细菌对 CH_4 的消耗量,以致 CH_4 可以穿过区域地层以较大通量流入到大气层中^[18]。据统计,在不考虑生物降解和氧化作用的情况下,全球沉积盆地通过微渗漏向大气释放 CH_4 约为 7×10^{12} g/a。 CH_4 碳同位

表 1 某些沉积盆地微渗漏释放的甲烷通量

Table 1 CH_4 emission fluxes of micro-seepage in some sedimentary basins

盆地名称	释放通量 mg/(m ² ·d)	资料来源
兰杰利盆地(美国科罗拉多州)	14.0	文献[21]
科森扎卡拉布里亚区(意大利)	~600	文献[21]
丹尼-朱尔斯堡盆地(美国科罗拉多州)	-41.0~43.1	文献[22]
穆西奇山(美国宾夕法尼亚)	100~200	文献[16]
皮申斯盆地(美国科罗拉多州)	-6.0~3.1	文献[9]
粉河盆地(美国怀俄明)	-14.9~19.1	文献[9]
铁路谷(美国内华达)	-6.1~4.8	文献[21]

素比值因成因不同而范围较广, $\delta^{13}\text{C} \approx -25\% \sim -45\%$ [19]。

微渗漏通量主要受以下三个因素的影响: 1) 储存库的压力和流量; 2) 构造活动和岩性控制着断层的渗透性, 因此在以构造活动、新构造运动和地震强度大的区域渗漏量较高; 3) 地理条件和气候因素。一般干旱地区, CH_4 容易被氧化细菌氧化而减少释放到大气中的量, 干燥和较冷环境可降低氧化细菌的作用, 增加 CH_4 释放到大气中的量 [17, 18]。

2.3 泥火山

陆地泥火山系统地质流体向地表渗漏的过程中可以向大气层释放巨量的以 CH_4 等烃类为主的气体, 是重要的地质成因 CH_4 自然源。据最新估计, 全球地质来源向大气对流层释放的 CH_4 量约为 53×10^{12} g/a, 为最重要的自然源之一 [8]。其中, 全球陆地和浅海泥火山向大气释放的 CH_4 量大约为 $6 \sim 9 \times 10^{12}$ g/a [23]。另外, Etiope and Milkov [23] 还估计了世界上主要泥火山周围地区的微渗漏释放的 CH_4 通量大约 $1.1 \sim 5.6 \times 10^{12}$ g/a。尽管泥火山向大气释放的碳通量至今还没有公认的具体的数据, 但是, 泥火山释放的 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 等气体对全球气候的影响是不可忽视的 [23, 24]。需要深入细化研究泥火山及其微渗漏系统释放 CH_4 的过程与通量。

泥火山主要分布在碳氢化合物沉积盆地的周边和内部隆起区域, 主要排放气体、水和沉积物 [24, 25], 泥火山在水平方向 (0.001 ~ 10 km) 和垂直方向 (0.001 ~ 0.7 km) 流体的排放存在差异, 主要排放 CH_4 和 CO_2 组合体。泥火山在喷发期间所释放的气体占其气体释放总量的 60% ~ 80%, 甲烷相对富集轻碳 ($\delta^{13}\text{C} \approx -24 \sim -72\%$) [19]。即使在休眠期, 泥火山仍能释放大量的气体, 尤其是微渗漏。陆地和浅海(边缘海)泥火山的甲烷释放量(保守值 $2 \times 10^9 \sim 10 \times 10^9$ g/a)对现今大气层甲烷估算具有重要意义 [16, 26, 27]。

Etiope 等根据现场实际测量的泥火山 CH_4 通量, 并假设每一个泥火山释放的 CH_4 通量为 $0.1 \sim 1 \times 10^9$ g/a, 从而估算出全球泥火山释放的 CH_4 通量至少为 $1 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{12}$ g/a。Dimitrov [26] 假设: 在休眠期, 每一个泥火山释放的 CH_4 通量为 $0.31 \times 10^{12} \sim 2.4 \times 10^{12}$ g/a, 那么除去海水深度超过 75 m 的泥火山(这些泥火山释放的 CH_4 基本上被溶解或转变为水合物), 全球泥火山在火山休眠期的 CH_4 释放通量为 $0.33 \times 10^{12} \sim 2.64 \times 10^{12}$ g/a; 假设全球平均每年有 40 个泥火山正在喷发, 且每一个泥

火山喷发的 CH_4 通量为 0.25×10^{12} g/a, 则全球泥火山喷发的 CH_4 通量为 10×10^{12} g/a, 由此推测, 全球泥火山在火山休眠期和活动期所释放的 CH_4 总量为 $10.33 \times 10^{12} \sim 12.64 \times 10^{12}$ g/a。从表 2 可以看出, 泥火山释放的甲烷通量也非常可观。

表 2 泥火山释放的甲烷通量
Table 2 CH_4 emission fluxes of mud volcanos

盆地名称	释放通量 mg/(m ² ·d)	资料来源
萨万断裂(勘察加半岛)	7.8	文献[28]
阿塞拜疆泥火山	0.1~1000	文献[29]
维亚诺(意大利)	0.44	文献[30]
菲奥拉诺(意大利)	>0.17	文献[25]
阿赫塔尔马(阿塞拜疆)	6.0~3.1	文献[16]
克赤(乌克兰)	~0.5	文献[16]

2.4 海底渗漏

海底渗漏是海底沉积物分解形成的气体逃离沉积物-水界面进入大气的过程。海底环境中 CH_4 的渗漏有热成因和生物成因两种类型, 以热成因 CH_4 为主。海底环境中热成因 CH_4 的渗漏与陆上环境不同, 一旦进入水柱中, 甲烷会被海水溶解和氧化(海水中溶解氧含量不同)。甲烷在海水中的溶解度与海水深度和向海平面移动的气泡大小有关 [30]。Upstill-Goddard 等 [32] 认为之前对低盐度河口渗漏的生物成因 CH_4 量低估了 50%。曾有人模拟并计算 CH_4 气泡以串状或羽状气泡的方式上升到海平面并进入大气的条件和过程, 该过程是 CH_4 气泡在海水中的溶解速率、气泡从海平面进入大气的逸散速度以及气泡在海水中上升时静水压力不断减小而导致气泡上升速度加快三者平衡的结果。影响平衡的因素有海水深度、气泡大小、气泡柱周围溶解气体的浓度、水温和流体运动等。 CH_4 渗漏在气泡半径 (r) 为 0.05 ~ 3 cm 的范围, 上升速率为 10 ~ 40 cm/m, 低于 20 m 的浅海区域条件下, 几乎全能排放到大气层中, 而在大于 50 m 深孔条件下, 至少 50% 的 CH_4 气泡 ($r > 5\text{mm}$) 可排放到大气层中 [31]。

某些海域海底渗漏释放的 CH_4 通量见表 3。Judd 等认为面积超过 105 km² 的气体排放区域 CH_4 的海底渗漏约为 $10^9 \sim 10^{12}$ g/a, 假设平均 CH_4 流量范围在 5 ~ 40 g/(m²·a), 可推断全球流入到大气层中的渗流量约是 $8 \sim 65 \times 10^9$ g/a。 CH_4 碳同位素比值为 $\delta^{13}\text{C} \approx -20\% \sim -60\%$ [19, 33]。

2.5 地热区甲烷释放

地热区甲烷的释放源主要包括火山、气体喷发(渗漏和扩散作用)和温泉等 [16]。地球火山作用平

均释放 CH_4 $0.34 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 地热温泉平均释放 CH_4 $0.05 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (表 4)。

表 3 海底渗漏释放的甲烷通量

Table 3 CH_4 emission fluxes of submarine seepages

盆地名称	释放通量 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	资料来源
丹麦卡特加特海峡	0.002	文献[33]
英国海底岩石	0.2~58.3	文献[34]
西班牙下湾河	1.0~29.4	文献[35]
保加利亚海底岩石	2.5~12.4	文献[24]
黑海地区	0.007~8.0	文献[36]
格鲁吉亚海岸	262.5	文献[35]

表 4 地热区各类甲烷释放量文献

Table 4 CH_4 emission fluxes of geothermal areas

盆地名称	释放通量 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	资料来源
地球火山作用	0.34	文献[37]
世界洋脊系统	0.11	文献[37]
地球陆地释放量	2.5~6.3	文献[16]
地球地质来源	30~70	文献[16]
地球温泉	0.05	文献[38]

地热区的 CH_4 释放源按有无生物作用参与可以区分为生物源和非生物源。生物源是指沉积盆地中的有机质通过微生物降解或热裂解而形成的 CH_4 。非生物源包括非生物合成 CH_4 和地幔脱气 CH_4 。如今地热区的 CH_4 释放源主要为生物源, 当地热区沉积物富含有机质时, 其 CH_4 主要为微生物降解和热裂解而生成, 释放量为 $2\sim 6 \text{ Mt/a}$ 。非生物合成 CH_4 是通过 Fischer-Tropsch 反应生成的, 即:



反应的平衡取决于地热区主要成分 CO_2 的体积分数和地热区温度^[17]。

地热区 CH_4 释放的途径可分为: 1) 扩散作用。陆地土壤中未被 CH_4 氧化菌氧化和降解的 CH_4 通过扩散、对流等方式释放到大气中; 2) 喷溢作用。地热流体通过地热喷溢系统溢出大量的 CH_4 , 在陆地和海洋中都很常见。在地热区, 土壤中的 CH_4 体积分数偏高, 在断裂和裂隙处的地热喷溢系统中更高。目前由于全球地热区 CH_4 通量的测试数据非常有限, 要估算出全球地热甲烷通量还很困难。但也有探索, 例如 Etiope 等^[19] 根据由扩散作用造成 CH_4 释放的数据, 采用数学模型, 估算出全球地热区由扩散作用释放的 CH_4 平均通量为 $1.71\sim 3.68 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。由此可推算出地热区通过扩散作用释放

到大气中的 CH_4 为 $2.5 \times 10^{12} \sim 5.3 \times 10^{12} \text{ g/a}$, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-15\text{‰} \sim -20\text{‰}$ 。

2.6 其他

一些学者^[39~42] 认为另一个重要 CH_4 地质源是永久冻土。寒冷生态系统中底层土 CO_2 和 CH_4 的来源问题, 以及极冷地区的碳气流量在近十年才得以注意。一些实地观察和测量结果显示, 大量 CH_4 被储藏在冰冻的地层内。最新考察研究发现, 科罗马河—印迪吉尔河冻土地带存在两类不同年代和起源的 CH_4 : 相对较浅的地层内包含现代生物成因的 CH_4 , 而相对较深的地层中则保存具有上新世生物成因特征的 CH_4 、非生物成因 CH_4 和来自深部热催化区域的 CO_2 的混合物^[43]。Mörner 和 Etiope 等认为 CH_4 的来源还有上地幔、浅藏矿床和表生作用等。干旱区土壤和大规模硫化物矿床中 CH_4 的浓聚物比大气层容量要大, 一般而言, 草原和湿润地区 (富氧环境) 中的 CH_4 会被氧化细菌所消耗^[44]。

另外, 断裂带、湖泊和沼泽等也可能都是释放 CH_4 的地质源, 近年来有一些学者开始关注这些地质体释放 CH_4 的研究, 并初步估计了温室气体的排放量^[5]。

3 测量技术

目前有关地质 CH_4 排放估算数据所考虑的因素仍然非常有限, 各个项目的估算误差范围较大, 甚至于对各种估算结果的可靠性也争论不休。其中一个重要的因素就是缺乏对各种地质来源碳排放可靠而有效的测量技术。由于测量技术的限制, 针对火山和泥火山等自然源 CH_4 与 CO_2 等排放通量的实际测量区域和有效数据至今都非常有限, 从而使地质 CH_4 释放通量的准确估算也就非常困难。因此, 开发适合于我国国情的火山与泥火山碳排放原位测量技术, 设计和制造成套的实用测量设备具有多方面的科学意义和应用价值。

地质 CH_4 释放的现场原位测量, 看似简单, 实际非常困难, 影响因素多, 地理地质条件变化复杂, 严重影响现场测量仪器的设计和开发。用于地质源气体检测的仪器基本上都是基于箱式气体收集装置, 连接相对应的气体种类鉴别和流量测试探头或者传感器, 实现实地实时测量而设计制造的。同时, 多结合现场气体取样和实验室室内色谱分析, 以提高测量精度和可信度。目前, 国外已经发展了最新的利用红外线探头对 CH_4 和 CO_2 进行实地检测, 并实现数据自动收集、记录、储存和传送, 从而达到

现场短、中、长期实地检测的目的。同时,由各种气体的物理化学特性所决定,气体样品的收集、运输、保存用具也在不断更新换代,尤其是针对小分子的氢气和氦气等惰性气体难于长时间保存,CH₄等气体容易发生交换和化学变化,气体样品从采集到实验分析期间的大气污染等问题,国外在气体样品采集用具所使用的材料选取、容器的形状结构设计和密封措施等方面都已经或正在不断更新^[35,44]。如意大利的 Etiope 等^[16]利用箱式气体收集装置和 MEYRE-2 甲烷探测器对很多国家海底渗漏、火山和泥火山等来源的 CH₄ 进行了实地测量并现场进行气体采集和相关实验分析,计算区域 CH₄ 释放通量。中国台湾的 Frank Yang 等对中国台湾和大陆,日本等地的泥火山进行了实地释放通量的检测,现场应用四级杆质谱仪进行化学组分和同位素测定,研究自然 CH₄ 释放机制^[45]。相对来讲,国内在这个领域的研究还很欠缺,只有很少的科学家开始研究和实地测量油气田 CH₄ 的释放,主要采用箱式气体收集装置现场测量气体流量,并取样后在实验室进行气体组分分析,然后进行气体释放通量计算^[46]。Zheng 等(2010)^[47]对新疆独山子泥火山铁硫锰等元素化学种的分析结果显示,油-气-水-岩相互作用将有利于泥火山 CH₄ 等烃类气体的碳固定。一方面,CH₄ 等烃类气体被氧化转化为二氧化碳,将减少对大气温室效应的贡献,因为 CH₄ 的温室效应是二氧化碳的 21~22 倍,甚至更大;另一方面,氧化形成的二氧化碳溶于水后形成重碳酸根,遇铁锰钙等离子后结合形成次生碳酸盐矿物,沉淀而固碳,直接减少碳排放。当然,这些考察测量方法还比较简陋,科学研究还没有考虑很多细节问题。总体来讲,国内对地质源 CH₄ 不仅认识上落后,而且测试分析技术和科研队伍缺乏,需要尽快引起科技管理部门的重视,支持相关研究的开展,促进测试技术的不断更新,提高我国在该领域的研究水平和重要地位。

4 展 望

尽管国内外学者对地质成因甲烷的研究历史悠久,但针对地质甲烷对大气甲烷源与汇的贡献研究仍然处于起步阶段,国外的相关研究主要是最近 10 年以来进行的。由于各种复杂因素的影响,现阶段对甲烷释放到大气层中的通量估算精度还有待于提高。另外,多种估算方法的差异和有效数据的缺乏,现有的估算也存在很多不确定性,主要表现在两个方面:1)估算值精度低;2)有些大气甲烷的“源”与

“汇”很可能还没有被发现。对于地质源甲烷来讲,由于其复杂多变的特点,给研究和测量工作造成很多困难,小规模的研究认识有很多局限性和片面性,亟待开展大规模、综合性的系统调查研究。与人为释放(以二氧化碳为主)相比,尽管地质甲烷在整个大气碳源的估算中所占份额有限,但是,对大气甲烷的贡献不可忽视。

由于地质因素的区域特殊性和复杂性,地质成因自然源 CH₄ 释放在时间尺度和空间范围的变化往往很大,特别是在不同地质时代,所发生的地质事件和意义有很大差别,导致对其释放量的估计难度增加。对不同地质源 CH₄ 释放量的估算不准确也有很多原因。如火山和泥火山 CH₄ 的释放,由于实验数据缺乏和估算模型存在很多假设因素,加之释放量随着季节和地理地质条件的变化而变化,对全球通量进行有效估计具有极大的不确定性。这些状况的改善有赖于原位测量技术的发展,需要综合考虑多种因素影响下的测量问题(如季节、温度、日照和地质环境等)。所以加强对地质成因甲烷的研究非常必要,针对当今全球环境变化的议题也很紧迫。

地质源 CH₄ 对大气甲烷“源”与“汇”的影响及其所导致的环境问题已成为很多科学家和政府部门关注的焦点,促进地质来源 CH₄ 的研究不仅可以为准确估计 CH₄ 通量提供依据,而且为解决温室效应和政府间气候变化协作议题提供数据支持,具有多方面重要意义。另外,随着地球深部碳循环研究序幕的拉开,对下地幔甚至是地核等地下深部碳循环的探知已势在必行,地质来源甲烷的研究方法可为地球深部碳库的研究提供借鉴。

致 谢:感谢郭正府研究员和陈多福研究员等给予指导和建议。

参考文献 (References):

- [1] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, Noguera M, Linden P J, Dai X, Maskell K, Johnson C A. Climate change 2001: The Scientific Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [2] Hansen J, White P. Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario[J]. *Geophysics*, 2000, 97(18): 9875-9880.
- [3] Etiope G, Fezzullayev A, Baci C L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(3): 333-344.
- [4] Myhre G, Nielsen C J, Powell D L, Stordal F. Infrared ab-

- sorption cross section, radioactive forcing, and GWP of four hydrofluoro (poly) ethers [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(27): 4447–4458.
- [5] 陈洋勤. 地球系统碳循环[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Chen Panqin. Carbon cycle of the earth system[M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [6] Crutzen P J. Methane's sinks and sources[J]. *Nature*, 1991, 350: 380–381.
- [7] Lacroix A V. Unaccounted for sources of fossil and isotopically enriched methane and their contribution to the emissions inventory: A review and synthesis[J]. *Chemosphere*, 1993, 26: 507–557.
- [8] Etiope G, Lassey K R, Klusman R W, Boschi E. Reappraisal of the fossil methane budget and related emission from geologic sources[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(5): 9307–9312.
- [9] Klusman R, Leopold M, LeRoy M. Seasonal variation in methane fluxes from sedimentary basins to the atmosphere results from chamber measurements and modeling of transport from deep sources [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105D: 24661–24670.
- [10] Tank V, Pfanz H, Kick H. New remote sensing techniques for the detection and quantification of Earth surface CO₂ degassing [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2008, 177(2): 515–524.
- [11] Etiope G. 地球碳氢化合物排放的学术报告[R]. 中国兰州, 2011.
Etiope G. Earth hydrocarbon emissions academic report[R]. Lanzhou, China 2011.
- [12] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, Noguer M, Linden P J, Dai X, Maskell K, Johnson C A. Climate change 2007: The scientific basis contribution of working group I to the fourth assessment report of intergovernmental panel of climate change (IPCC) [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [13] Etiope G and Klusman R W. Microseepage in drylands: Flux and implications in the global atmospheric source/sink budget of methane[J]. *Global and Planetary Change*, 2010, 72 (4): 265–274.
- [14] Yamamoto A, Yamanaka Y, Tajika E. Modeling of methane bubbles released from large sea-floor area: Condition required for methane emission to the atmosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 284 (3–4): 590–598.
- [15] 丁仲礼, 段晓男, 葛全胜, 张志强. 2050年大气CO₂浓度控制: 各国排放权计算[J]. *中国科学(D辑)*, 2009, 39(8): 1009–1027.
Ding Zhongli, Duan Xiaonan, Ge Quansheng, Zhang Zhiqiang. Control of atmospheric CO₂ concentration by 2050: An allocation on the emission rights of different countries[J]. *Science in China Series(D)*, 2009, 39(8): 1009–1027. (in Chinese with English abstract)
- [16] Etiope G, Klusman R W. Geologic emissions of methane to the atmosphere[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(8): 777–789.
- [17] 唐俊红, 向武, 鲍征宇, 乔胜英, 郭清宏. 地质成因的甲烷释放对大气的影响[J]. *地质科技情报*, 2006, 25(2): 75–82.
Tang Junhong, Xiang Wu, Bao Zhengyu, Qiao Shengying, Guo Qinghong. Effect of geogenic emission of methane on the atmosphere[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2006, 25(2): 75–82. (in Chinese with English abstract)
- [18] Cicerone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, 2(4): 299–327.
- [19] Etiope G, Milkov A V, Derbyshire E. Did geologic emissions of methane play any role in quaternary climate change[J]. *Global and Planetary Change*, 2008, 61(1–2): 79–88.
- [20] Duchscherer W. Nongasometric geochemical prospecting for hydrocarbons with case histories [J]. *Oil&Gas Journal*, 1981, 19(317–318): 312–327.
- [21] Klusman R W, Jakel M E. Natural microseepage of methane to the atmosphere from the Denver-Julesburg Basin, Colorado, USA [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103 (D21): 28042–28045.
- [22] Dlugokencky E, Masarie K, Lang P. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden[J]. *Nature*, 1998, 393(4): 447–450.
- [23] Etiope G, Milkov A V. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere[J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 997–1002.
- [24] Milkov A V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates[J]. *Marine Geology*, 2000, 167(1–2): 29–42.
- [25] Milkov A V. Global distribution of mud volcanoes and their significance in petroleum exploration as a source of methane in the atmosphere and hydrosphere and as a geohazard[A]. *Mud Volcanoes, geodynamics and seismicity*[C]. Martinelli, G, Panahi, B. Springer, 2005: 29–34.
- [26] Dimitrov L I. Mud volcanoes—the most important pathway for degassing deeply buried sediments [J]. *Earth Science-Reviews*, 2002, 59(1): 49–76.
- [27] Etiope G, Baciuc C L, Caracausi A, Italiano F, Cosma C. Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania[J]. *Terra Nova*, 2004, 16(4): 179–184.
- [28] Kutriatseva Y I, Andreyeva A A, Suprunenko O I. Discovery of natural kerosene in southwestern Kamchatka. *Dokl. Akad[J]. Nauk SSSR*, 1974, 216 (2): 418–421.
- [29] Martinelli G. Mud volcanoes of Italy: A review[J]. *Giornale di Geologia*, 1999, 61: 107–113.
- [30] Etiope G, Feyzullayev A, Baciuc C L, Milkov A V. Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan[J]. *Geology*, 2004, 32(6): 465–468.
- [31] Italiano F, Favara R, Etiope G. Submarine emissions of greenhouse gases from hydrothermal and sedimentary areas [A]. *Cidu. Water-Rock Interaction*[M]. Swets; Zeitlinger, 2001.

- chemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico [J]. *Mar. Petr. Geol.*, 2009, 26:1190—1198.
- [14] Feng D, Chen D F, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. *Terra Nova*, 2009b, 21: 49—56.
- [15] Feng D, Chen D F, Peckmann J, Bohrmann G. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan; Microbial formation mechanism[J]. *Mar. Petr. Geol.*, 2010, 27:748—756.
- [16] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Zong K Q, Chen H H. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100% [J]. *Chem. Geol.*, 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.007.
- [17] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. Lipin B R, McKay G A, eds. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*[J]. *Min. Soc. Am. Rev. Mineral*, 1989, 21: 169—200.
- [18] 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 冯连君. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究[J]. *科学通报*, 2009, 54(22): 3498—3506.
Huang Jin, Chu Xuelei, Chang Huajin, Feng Lianjun. Trace element and rare earth element of cap carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges[J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2009, 54: 3295—3302. (in Chinese with English abstract)
-
- (上接第 145 页)
- [32] Upstill G R C, Barnes J, Frost T, Punshon S, Owens N. Methane in the southern North Sea; Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(4): 1205—1217.
- [33] Judd A G, Davies J, Wilson J, Holmes R, Baron G, Bryden L. Contributions to atmospheric methane by natural seepages on the UK continental shelf[J]. *Marine Geology*, 1997, 137(1-2): 165—189.
- [34] Dando P R, O'Hara S C M, Schuster U, Taylor L J, Clayton C J, Baylis S, Laier T. Gas seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1994, 11(2): 182—189.
- [35] Garcia G S. A natural laboratory for shallow gas: The Rias Baixas (NW Spain) [J]. *Geo-Marine Letters*, 2003, 23(3-4): 215—229.
- [36] Tkeshelashvili G I, Egorov V N, Mestvirishvili S A, Parkhaladze G, Gulin M, Gulin S, Artemov G. Methane emissions from the Black Sea bottom in the mouthzone of the Supsa River at the coast of Georgia[J]. *Geochemistry International*, 1997, 35(3): 284—288.
- [37] Cadle R D. A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents[J]. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 1980, 18(4): 746—752.
- [38] Welhan J A. Origins of methane in hydrothermal systems[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1-3): 183—198.
- [39] Wguttucar M. A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1-3): 531—547.
- [40] Christiansen T R, Cox P. Response of methane emission from arctic tundra to climatic change: Results from a model stimulation [J]. *Tellus, Series B*, 1995, 47 (B1): 301—309.
- [41] Blake D R, Rowland F S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978—1989[J]. *Science*, 1988, 239(4844): 1129—1131
- [42] Shih T T. A survey of the active mud volcanoes in Taiwan and a study of their types and the character of the mud[J]. *Petroleum Geology of Taiwan*, 1967, 5: 259—310.
- [43] Rivkina E, Gilichinsk D, Wagener S, Tiedje J, McGrath J. Biogeochemical activity of anaerobic microorganisms from buried permafrost sediments[J]. *Geomicrobiology Journal*, 1998, 15(3): 187—193.
- [44] Mörner N, Etiope G. Carbon degassing from the lithosphere[J]. *Global and Planetary Change*, 2002, 33(1-2): 185—203.
- [45] Yang T F, Yeh G H, Fu C C, Wang C C, Lan T F, Lee H F, Chen C H, Walita V, Sung Q C. Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan[J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 1001—1013.
- [46] Tang J H, Bao Z Y, Xiang W, Gou Q H. Geological emission of methane from the Yakela condensed oil/gas field in Talimu Basin, Xinjiang, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1055—106.
- [47] Zheng G D, Fu B H, Takahashi Y, Kuno A, Matsuo M, Zhang J D. Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, northwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 39(6): 713—723.