

doi: 10.11720/wtyht.2017.6.06

张富贵,张舜尧,唐瑞玲,等.青藏高原湿地冻土区活动层甲烷排放特征[J].物探与化探,2017,41(6):1027-1036.http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.6.06

Zhang F G, Zhang S Y, Tang R L, et al. Methane emission characteristics of active layer in wetland permafrost area of the Tibetan Plateau [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2017, 41(6): 1027-1036. http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.6.06

青藏高原湿地冻土区活动层甲烷排放特征

张富贵^{1,2}, 张舜尧^{1,2,3}, 唐瑞玲¹, 王惠艳^{1,2}, 杨志斌^{1,2}, 周亚龙^{1,2}, 孙忠军^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000; 2. 地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 河北廊坊 065000; 3. 成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610000)

摘要: 青藏高原作为地球陆地碳循环系统的重要组成部分, 一直是科学家和环保工作者关注的热点, 天然气水合物的发现是否会引发环境和地质灾害再次引起科学家甚至政府部门的重视。本文选用甲烷通量、近地表大气甲烷浓度、土壤甲烷浓度和甲烷稳定碳同位素为监测指标, 以祁连山天然气水合物试采区为研究区, 开展甲烷排放监测。结果表明: ① 祁连山高寒草原、高寒草甸区甲烷排放具有季节性变化和区域分布特点, 最大排放值为 $19.2 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 最大吸收值为 $-108 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 表现出巨大的碳汇潜力, 对青藏高原碳循环具有重要意义; ② 甲烷碳同位素显示冻土区活动层大量存在微生物, $10 \sim 30 \text{ cm}$ 甲烷主要微生物成因, 微生物活跃期在夏季, 冬季则减弱, 微生物的代谢影响着甲烷的氧化和产生, 嗜甲烷菌的存在对甲烷的排放起很大的控制作用; ③ 试采前后近地表大气甲烷含量没有出现“爆炸式”增长, 这与研究区天然气水合物的赋存状态和储量及试采方式有关; ④ 甲烷排放受多种因素的影响, 应加强对土壤温度、土壤湿度和 pH 值等因素的进一步研究。

关键词: 天然气水合物; 甲烷排放; 环境效应; 冻土区; 青藏高原

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2017)06-1027-10

0 引言

青藏高原是世界上最大的低纬度湿地冻土区, 多年冻土面积约 150 万 km^2 , 占世界多年冻土面积的 7% ^[1], 湿地面积 13.19 万 km^2 , 占世界湿地面积的 1.5% , 由于其独特的气候特征, 形成了世界上独一无二的高原湿地生态系统, 成为地球陆地碳循环系统的重要组成部分^[2]。湿地具有较高的固碳潜力, 是自然界碳循环系统中最重要碳库^[3]。青藏高原作为亚洲最高的地貌单元, 气候变化较其他地区更为敏感, 其湿地冻土区还具有泥炭分解速率低, 生态系统碳输入、输出之间的不平衡的特点^[4-5], 固碳能力较高, 是近年来全球碳循环系统研究的热点地区^[6]。

2008 年~2009 年, 中国地质调查局首次在青藏高原冻土区发现天然气水合物样品并进行钻探, 先

后在 DK-1、DK-2、DK-3、DK-7、DK-8 井发现天然气水合物实物样品, 在 DK-1 北大约 400 m 的 DK-4 井没有发现天然气水合物。2011 年 9 月~10 月, 在祁连山天然气水合物矿区进行了试开采, 试采方式为将导出的气体点火燃烧试采气体, 总量约 100 m^3 。2013 年在 DK-1 井东南大约 400 m 处的 DK-9 井再次发现天然气水合物, 这是世界上首次在低纬度冻土区发现天然气水合物^[7-8]。天然气水合物是全球碳循环系统中潜在碳库, 早在 20 世纪八九十年代, 部分学者就已经认识到稳定条件的改变可能会导致大量温室气体发生泄漏, 对全球碳循环系统和气候产生巨大影响^[9-11]。近年来, 随着天然气水合物勘探、开发活动的进行, 天然气水合物开发可能引起的环境和地质灾害方面的负面效应再次引起了世界各国科学家的关注。沉积物中的同位素研究显示, 古新世晚期 LPTM (Latest paleocene thermal maximum) 事件发生时, $\delta^{13}\text{C}$ 值发生了 -2.5% 的偏移, 该时期甲

收稿日期: 2017-09-08

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160226-2, DD20160224); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (AS2016Y01)

作者简介: 张富贵 (1980-), 男, 工程师, 硕士研究生, 毕业于成都理工大学, 现从事油气化探方法技术研究工作。Email: zhangfugui@igge.cn

烷的释放量达 $(1.4 \sim 2.8) \times 10^{18}$ g, 成为 LPTM 事件发生的重要原因^[12], Santo 等人通过对 ODP (Ocean drilling program) 取得的样品进行同位素分析发现, 在 LPTM 事件中, 检测到 3 次 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 周期性变化, 3 次甲烷释放量分别为 0.6×10^{18} g, 0.5×10^{18} g 和 0.3×10^{18} g^[13-14], 与 Gerald 等人的计算结果基本吻合。Stephen 和 A.Hope 对 ETOA (Early toarcian oceanic anoxic) 事件进行研究, 发现中生代全球变暖事件发生初期同样出现了碳同位素负偏移, 水合物中甲烷气体释放产生的连锁反应是导致地史时期几次重大缺氧事件的原因^[15-16]。Smith、Cremiere 等对极地天然气水合物的研究发现在最近一次冰川期结束时, 冰层融化导致水合物稳定层的减薄和甲烷释放起到了关键作用^[17-18]。

研究天然气水合物和气候变化之间的关系, 定量计算此种浅层水合物储量和烃类气体排放速度将成为天然气水合物研究的关键^[19]。所以, 在天然气水合物资源的勘探开发过程中的环境监测工作必不可少, 水合物开采过程中产生的环境效应也成为天然气水合物能否大规模商用的关键。

针对上述原因, 选取青藏高原冻土区天然气水合物勘探活动较多的祁连山地区, 开展了甲烷气体排放的实地监测, 以月为监测周期, 采用多种方法测定近地表大气甲烷浓度变化、甲烷通量和甲烷稳定碳同位素特征。探索高原湿地冻土区环境监测技术。同时, 监测工作还涵盖了此区域天然气水合物的试采过程, 可以对天然气水合物开采的环境效应进行初步评价。

1 地质背景

1.1 地质地理特征

研究区地处祁连山木里煤田的聚乎更矿区内, 现今整体为一复式背向斜构造, 由一个背斜和两个向斜组成, 其中北向斜分布有三井田、二井田和一露天 3 个井田, 南部向斜由四井田、一井田、三露天和二露天组成 (图 1)^[20-21]。矿区出露的地层主要包括中侏罗统江仓组 (J_2j) 和木里组 (J_2m), 均含多个含煤地层。

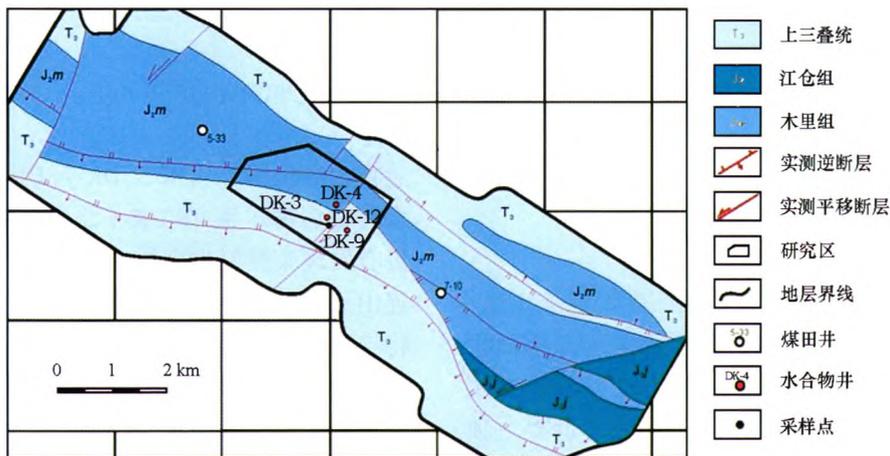


图 1 研究区位置示意

研究区海拔在 4 100~4 500 m, 属高原大陆性气候, 主要景观类型有高寒草原、高寒草甸、以及高寒湿地草原等^[22-23], 水热同期的气候特征和相对较低的温度有利于有机物的合成和积累, 土壤有机碳主要分布在土壤表层^[24]。青藏高原特殊的生态系统是形成碳库的条件, 五道梁高寒草原生态系统每年吸收 $55.9 \text{ gCO}_2\text{-C/m}^2$ ^[25], 疏勒河源区高寒草甸生态系统年 CO_2 净吸收量达 $135.4 \text{ gCO}_2\text{-C/m}^2$ ^[26], 海北灌丛草甸生长季 NEE 为 $\text{gC}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[27], 均表现为显著的碳汇。

1.2 冻土特征

程国栋等根据中国高海拔冻土的稳定性对其进

行分类^[28]。祁连山冻土区冻土属低温型多年连续冻土, 其地表冻土生态系统较为稳定^[29], 20 世纪七十年代冻土基础资料显示, 木里盆地海拔 4 000 m 以上地区冻土厚度在 80 m 以上^[30-31], 周幼吾等计算的祁连山冻土区冻土层厚度为 8.0~139.3 m, 连续冻土地温 $-1.5 \sim -2.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]。最新的天然气水合物钻探井实测资料显示, 该地区冻土厚度约为 95 m^[32]。冻土生态系统对气候变化高度敏感, 气温升高会导致冻土活动层加深, 释放大量温室气体^[33-35], 青藏高原生态环境脆弱, 冻土退化, 冻土生态系统变化更为显著^[36]。

1.3 天然气水合物特征

钻探结果显示天然气水合物主要赋存于中侏罗统江仓组上段和江仓组下段,岩性包括细砂岩、泥质粉砂岩、泥岩和油页岩等^[7]。祁连山天然气水合物中的气体组分较为复杂,除甲烷外还含有较高的重烃组分,部分样品中二氧化碳的含量也较高,甲烷百分含量为 54%~76%,乙烷百分含量为 8%~15%,丙烷百分含量为 4%~21%,并有少量的丁烷、戊烷等。二氧化碳百分含量一般为 1%~7%,高的可达 15%~17%。初步的测试结果表明该地区的天然气水合物类型与墨西哥湾海底水合物相似,为 II 型结构水合物^[37]。此种水合物通常呈团块状、薄片状分布在粉砂岩、细砂岩、泥岩裂隙中,为白色、乳白色结晶集合体,浸染状分布在细砂岩的裂隙和孔隙中,产出状态有两种:“裂隙型”天然气水合物和“孔隙型”天然气水合物^[38]。黄霞等通过对木里地区水合物钻井 DK-2 进行岩心测试发现,木里地区天然气水合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于 -50‰ , R 值小于 100,属热成因型水合物^[39],同时,其成分多样性较强,乙烷、丙烷、丁烷与

甲烷一起大量出现,这种现象一般指示着深部烃类气体大规模运移,为非原地成因^[40-41]。因此,在监测该区域地表烃类气体排放时,需重新考虑该地区天然气水合物释放甲烷的气源条件,不能简单地参考 LPTM 和 ETOA 事件时期所取得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

2 监测方法

2.1 环境监测点

本次工作监测时间为 2010 年秋季和 2011 年秋季及 2013 年全年,贯穿 2010 年~2011 年钻探和试采过程以及 2013 年的钻探过程。监测点采取网格状布设 60 个环境监测点,监测网度 $250\text{m}\times 250\text{m}$,覆盖 DK-1、DK-2、DK-3、DK-7、DK-8 天然气水合物井及 DK-4 干井(图 2)。采取土壤、顶空气和近地表大气样品,对比钻采前后甲烷和二氧化碳浓度变化特征;采取土壤游离态甲烷,测定甲烷稳定碳同位素,进行气体成因分析,由于青藏高原环境条件的限制,甲烷碳同位素测量了其中 40 个点。

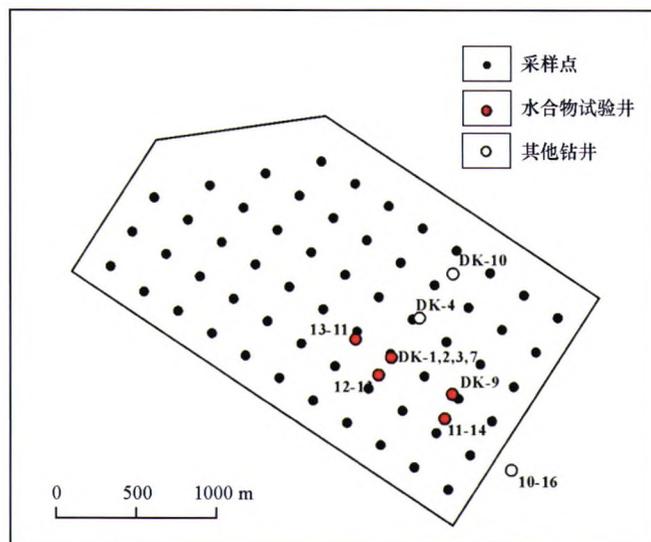


图 2 环境监测点位示意

2.2 土壤样品采集及分析

土壤样品的采集深度约 40~60 cm,采集粘土层物质,每个样品的重量大约为 1 kg。分析方法是先将样品自然晾干、捣碎,取-40 目的样品 50 g,经减压、恒温(40℃水浴)、加酸脱气后,通过 NaOH 吸收二氧化碳后保存在饱和盐水中,然后用气相色谱分析甲烷等指标的含量,单位为 $\mu\text{L}/\text{kg}$,方法检出限小于 $0.05\ \mu\text{L}/\text{kg}$;顶空气采样点位、深度和介质土壤样品相同,在预装 200 mL 饱和盐水的盐水瓶中装入土样,使饱和盐水的液面升至 400 ml 刻度,装完样品

的瓶子拧紧螺丝和瓶盖,在室内倒置摆放。分析方法是先将样品快速装入容器,放置一定时间,然后取一定量的容器顶部空间气体,分析其中各轻烃组分的含量,单位为 $\mu\text{L}/\text{L}$;近地表大气样品采集用青岛海洋地质研究所新研制的采样瓶,采集低空大气样品。分析方法是先将样品放置一段时间,用注射器采用排水法取得顶空气瓶内的气体,注入气相色谱仪,分析其中的甲烷和二氧化碳组分体积分数,单位为 10^{-6} 。本次土壤样品测试分析由中国地质科学院物化探所实验室完成。

2.3 甲烷碳同位素分析

野外甲烷碳同位素测量使用美国 Picarro 公司生产的 G2132i 型甲烷碳同位素分析仪,可以同步监测甲烷稳定碳同位素和甲烷浓度。该仪器拥有最先进的波长扫描光腔衰荡光谱技术,科学地解决了由于气体吸收而形成的峰值太低而不能检测的限制,可以在极短的时间内监测到 ppb 水平甚至 ppt 水平的气体。Picarro 分析仪以高精度、使用简单、无人值守等优势,在温室气体监测,元素分析、溯源分析等方面有着良好的应用^[43-44],也为温室气体监测网络提供了可能。

仪器自带圆柱体不锈钢叶室,底面积 0.19 m²,内体积 19.2 L,叶室进出气口为 1/4 英寸(6.25 mm)接头套管。测量时把叶室密封于预先挖好的深度为 20~40 cm 的坑中,连接好叶室和主机,冷启动时预热 60 min,调整仪器,读数时间间隔 5 min,采用高精度模式,测量时间 60 min,储存并在记录卡上记录测量值。

2.4 甲烷通量监测

甲烷通量野外现场监测仪器为意大利 WEST Systems 生产的 WS-L1840 型土壤通量测量仪,可以实现连续动态监测,以其优越的性能广泛应用于测量大气-土壤之间甲烷交换通量^[44-45]。进气口为一

圆柱体不锈钢叶室,底面积 0.06 m²,内体积 4.7 L,叶室进出气口为 1/4 英寸(6.35 mm)接头套管。测量时把叶室密封于预先挖好的深度为 20~40 cm 的坑中,连接好叶室和主机,冷启动时预热 20 分钟,在相关系数大于 0.8 时读数,储存并在记录卡上记录测量值。

3 结果与讨论

3.1 烃类组分含量特征

DK-1、DK-2、DK-3、DK-7、DK-8 并被 NWW 向的区域性逆冲断层带所局限的狭长地带内,相距都未超过 30 m,构造发育,甲烷的排放受构造影响明显。研究区内天然气水合物气体组分含量与油气田表现出不同的特点(表 1),酸解烃含量具有 C₁>C₂>C₃ 的特征,酸解烃甲烷含量为 1.83~86.81 μL/kg,平均值 19.16 μL/kg,是酸解烃乙烷的 13.69 倍,酸解烃丙烷的 51.78 倍,甲烷的含量和标准偏差较大;顶空气也是以甲烷为主,体积含量具有 C₁≫C₂>C₃ 的特征,顶空气甲烷体积含量为 1.52~3297.12 μL/L,平均值 307.79 μL/L,是顶空气乙烷的 750 余倍,甲烷含量远远大于乙烷、丙烷含量,显示冻土活动层甲烷的来源具有多样性。

表 1 冻土区烃类气体组分含量特征值

	指标	样品数	最大值	最小值	平均值	标准偏差	变异系数
酸解烃	甲烷	60	86.81	1.85	19.16	18.229	0.951
	乙烷	60	9.19	0.16	1.40	1.477	1.055
	乙烯	60	0.54	0.05	0.20	0.108	0.540
	丙烷	60	2.12	0.07	0.37	0.346	0.935
	丙烯	60	0.29	0.03	0.13	0.056	0.431
顶空气	甲烷	60	3297.12	1.52	307.79	732.3	2.379
	乙烷	60	1.23	0.10	0.41	0.2214	0.540
	乙烯	60	6.27	0.30	1.39	0.9491	0.683

注:酸解烃单位为 μL/kg;顶空气 μL/L;

酸解烃、顶空气甲烷标准偏差均大于 1,说明烃类气体的微渗漏受到构造和近地表微生物的影响较大。变异系数近似地代表了地球化学场的不均匀程度,变异系数越大,越可能成矿^[46]。研究区变异系数较大,顶空气甲烷、酸解烃乙烷变异系数大于 1,为高度非均匀场。这一结果说明,该区存在烃类富集。

3.2 甲烷排放特征

2013 年按照季节性(3 月,6 月,8 月,12 月)监测了全年甲烷通量,统计结果见表 2、图 3。结果显示青藏高原冻土活动层有极大的甲烷碳汇潜力。甲烷通量具有明显的季节变化特征,青藏高原相对温暖的 6~8 月,日光充足,土壤水分充足,微生物活

表 2 青藏高原甲烷排放值统计

时间	样品数	最大值	最小值	平均值	标准偏差
3 月	54	-4.8	-17.1	-12.2	2.74
6 月	58	4.1	-108.0	-62.7	21.82
8 月	53	19.5	-96.3	-43.0	28.43
12 月	60	-8.9	-70.4	-36.6	12.50

mg/m²·h

跃,具有更高的甲烷吸收值,秋冬季相对寒冷,土壤解冻,甲烷的吸收值较小。研究区景观较多,包括高寒沼泽、高寒草甸和高寒草原,仪器全天监测,高原气候多变,标准偏差较大,特别是在夏秋交界时期。

甲烷排量不仅具有季节性变化,也有区域性变化。在 DK-1,2,3,7,8 井附近有更高的甲烷吸收值(图 3)。监测结果显示试采区的甲烷处于碳汇状态。这是一个重要的发现,对认识青藏高原冻土碳循环特征及其与气候变暖之间的反馈关系具有重要

科学意义。杨元合研究组通过大尺度采样调查研究发现近 10 年来活动层土壤有机碳库以 $28.0 \text{ gCm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 的速率显著增加,且在研究区的高寒草原和高寒草甸这二种主要草地类型中呈现一致增加趋势^[47]。研究结果与许多天然气水合物失稳模型不同,没有发现水合物失稳引起的“blow out”现象^[48-51]。进一步的研究发现,土壤碳的积累仅发生在下层土壤(10~30 cm),并且主要源于有机碳含量的增加^[47]。

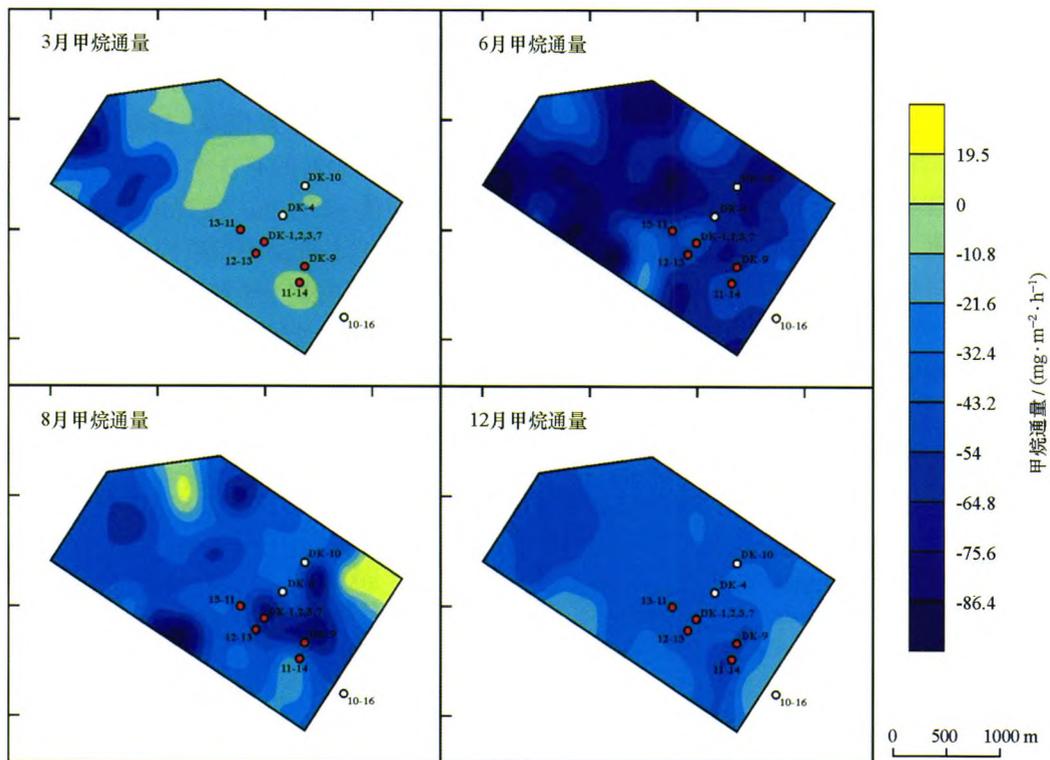


图 3 青藏高原冻土区活动层甲烷通量季节特征

分析原因:① 祁连山冻土区天然气水合物以“裂隙型”和“孔隙型”为主,天然气水合物呈团块状、薄片状分布在粉砂岩、细砂岩、泥岩裂隙中。2011 年 9 月~10 月,两次试采气体总量约 100 m^3 ,气体流量仅为 $0.4\sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,储量较低,试采规模较小,小规模甲烷以水合物井为迁移通道排出。② 研究区主要景观是高寒草原和高原草甸,这两种草地类型的冻土活动层更有利于有机碳的富集^[47],青藏高原气体的排放受多种因素的影响,不仅受底物质量的控制,还与土壤 pH、土壤温度、土壤水分等多种因素有关。在高寒干燥的高原冻土活动层表面甲烷排放较少,二氧化碳的排放较高^[52];甲烷氧化对排放率具有干扰作用^[53]。③ 活动层土壤碳释放速率主要受底物质量控制,而冻土层土壤碳释放速率则主要取决于微生物尤其是真菌的相对丰度^[47],细

菌氧化对甲烷排放有控制意义,在研究区冻土活动层 I 型嗜甲烷氧化菌 *Methylobacter* 占优势(55.0%)^[54],嗜甲烷菌是专性甲烷氧化菌,具有很高的甲烷结合力甚至能氧化大气中浓度很高的甲烷,微生物的作用很多情况下被忽视了。

孙忠军等^[55]在试采区进行了微生物地球化学研究,发现二、三露天地区平均甲烷氧化菌含量为 142,高于高值异常下门限值 128,且超高异常、高值异常、中值异常测点呈集中展布之势,具有较明显高异常区的特征,微生物对甲烷有较强的控制作用,甲烷在各层土壤中均有消耗,0~5 cm 的消耗率最大,这个消耗为微生物所控制^[56]。

3.3 近地表甲烷浓度变化特征

近地表甲烷浓度的监测一直贯穿 2011 年的整个天然气水合物试采过程,结果显示试采前近地表

大气甲烷浓度最大值为 7.22×10^{-6} , 最小值 2.24×10^{-6} , 平均值 4.65×10^{-6} ; 试采期间甲烷浓度最大值 4.99×10^{-6} , 最小值 2.82×10^{-6} , 平均值 4.26×10^{-6} ; 试采结束后甲烷浓度最大值 6.44×10^{-6} , 最小值 3.29×10^{-6} , 平均值 4.26×10^{-6} 。试采前后甲烷浓度没有极具的增加, 甚至浓度变小了(表3)。但是研究区大气甲烷浓度远远高于青藏高原地区甲烷平均含量 (1.81×10^{-6})^[57], 这与该区充足的气源条件有关^[55]。

表3 近地表大气甲烷含量特征值 10^{-6}

时间	最大值	最小值	平均值	标准偏差
试采前	7.20	2.24	4.65	1.44
试采中	4.99	2.82	4.26	0.46
试采后	6.44	3.29	4.26	0.79

分析原因: ① 出现这种现象的原因应该与祁连山天然气水合物自身的特点和开采的方式有关, 天然气水合物层较薄, 在纵向上分布不连续, 同时受断裂及气源条件的限制, 试采过程较短, 气的流量也较少, 两次试采气体总量也仅仅 100 m^3 。其次试采出来的气体采取燃烧的方式释放到大气中, 这种方

法一方面消耗了大气中的部分甲烷, 另一方面使得开采出的甲烷转化为二氧化碳。② 研究区内侏罗纪小型含煤盆地星罗棋布, 组成了祁连山含煤盆地群, 聚乎更矿区是木里煤田的主体矿区, 试采区二氧化碳含量的升高应该与煤矿的开采有关。③ 近地表大气中甲烷含量没有升高反而减小也说明单单的天然气水合物试采对甲烷排放的影响不大, 甲烷的排放更多表现出季节性变化。

3.4 甲烷碳同位素特征

冻土活动层中的甲烷代谢微生物影响着甲烷的产生和氧化过程^[58-59], 通过甲烷碳同位素研究微生物活动对甲烷的控制作用是必要的。研究区冻土活动层甲烷碳同位素值在 $-39.81\% \sim -84.11\%$ 区间, 其中小于 -50% 的有 3 个点, 大于 -50% 的有 19 个点, 平均值 -57.27% , 表现出明显的微生物成因^[60] (表4)。岩心样品甲烷碳同位素表明天然气水合物的烃类来源主要为热解气^[39], 甲烷碳同位素主要活动层微生物甲烷气大量存在, 影响着冻土区甲烷的排放。

表4 青藏高原冻土区活动层甲烷碳同位素值

点号	x 坐标	y 坐标	$\delta^{13}\text{CH}_4/\%$	点号	x 坐标	y 坐标	$\delta^{13}\text{CH}_4/\%$
101	514083	4217906	-41.81	404	515127	4218111	-74.56
102	514208	4218106	-45.62	405	515253	4218333	-60.12
103	514359	4218328	-56.86	406	515398	4218542	-65.38
104	514507	4218546	-57.95	501	514938	4217360	-64.73
105	514665	4218779	-60.48	502	515071	4217560	-76.06
106	514759	4218930	-44.49	503	515202	4217781	-84.11
201	514298	4217780	-44.78	504	515322	4217990	-57.95
202	514419	4217957	-45.96	505	515468	4218206	-66.83
203	514568	4218181	-53.65	506	515595	4218390	-43.43
204	514712	4218396	-47.15	601	515138	4217221	-68.77
205	514825	4218621	-61.33	602	515269	4217432	-43.71
206	514960	4218810	-42.51	603	515392	4217625	-48.07
301	514494	4217641	-76.71	604	515540	4217833	-64.99
302	514653	4217818	-62.15	605	515688	4218038	-45.18
303	514767	4218055	-73.07	606	515808	4218273	-38.76
304	514900	4218252	-69.01	701	515347	4217091	-66.7
305	515047	4218469	-45.96	702	515475	4217289	-45.37
306	515193	4218683	-39.81	703	515613	4217498	-47.85
401	514720	4217490	-81.39	704	515733	4217719	-49.86
402	514843	4217694	-80.54	705	515862	4217930	-44.12
403	514993	4217911	-73.27	706	516021	4218134	-44.34

甲烷碳同位素在试采区有明显的空间分布特征(图4), 甲烷碳同位素值与天然气水合物有良好的对应关系, 低值区位于天然气水合物试采井上方, 甲烷碳同位素值大于 -50% , 表现出明显的微生物成因, 在水合物试采井周边地区则表现出热解成因, 包括煤矿区。这是一个很有意义的发现。在之前的地

球化学调查研究中, 煤矿区和天然气水合物试采区都表现出地球化学异常^[61-62], 甲烷碳同位素对水合物的指示作用还需要更深入的研究。

3.5 环境因子的影响

3.5.1 环境因子对甲烷排放的影响

温度是通量的敏感性影响因子^[63], 但不同地区

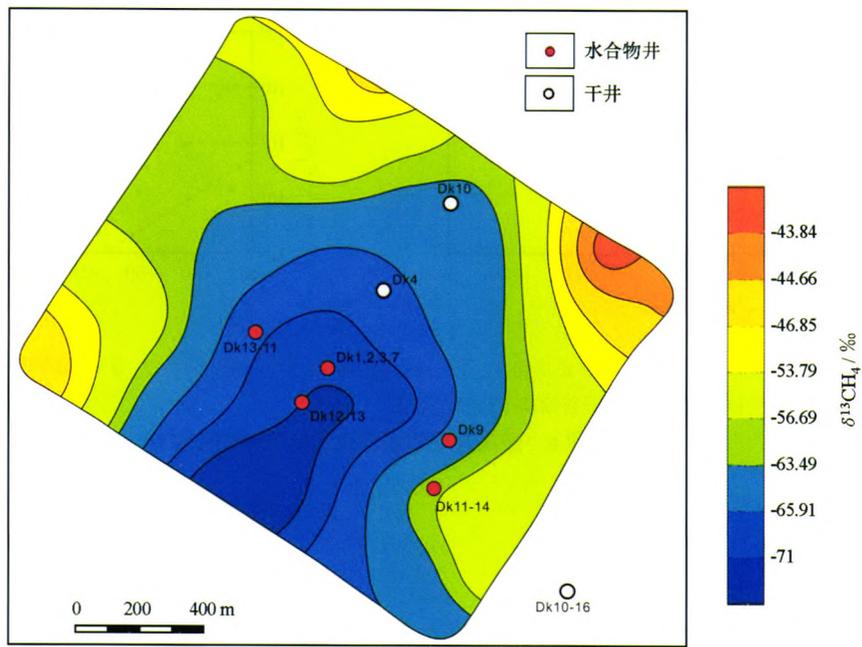


图 4 木里地区甲烷碳同位素分布

或不同的地貌景观类型,温度变化对通量的控制作用程度会有明显的区别,因此,研究不同地区和不同地貌景观的温度与通量之间的响应关系,是评估土壤/大气交换的反馈机制的基础。

大气温度对甲烷排放的影响受多种因素的制约,难以用简单的一次函数表现具体的关系,指数模型又囿于数据的限制。本次主要研究了季节性甲烷

通量变化与大气温度的关系(图 5),研究区甲烷的排放受温度影响明显,夏季甲烷有最大的吸收量,可达 $-108 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,这个吸收值是很大的,也与 2015 年中科院发布的青藏高原整体生态环境总体趋好的评价报告是吻合的。说明在高寒草甸、高寒草原区 CH_4 的吸收对大气温度比较敏感,温度升高会促进甲烷的吸收。

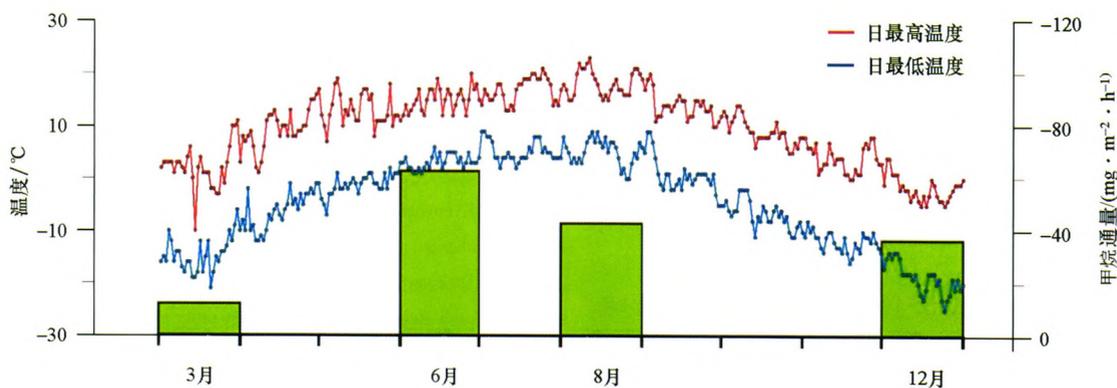


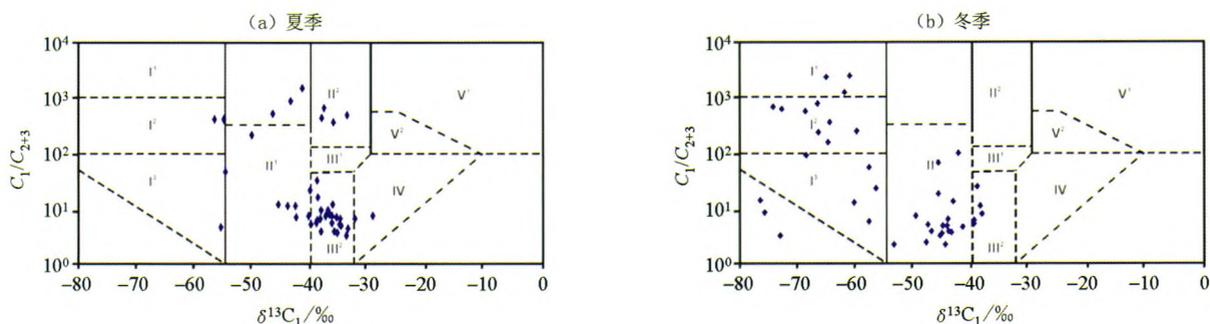
图 5 青藏高原冻土区活动层甲烷通量与大气温度的关系

3.5.2 土壤微生物影响因素

微生物技术可以在沙漠、冻土区、极地等特殊地区均有效果,这给我们一个启示,即使在极端的地质条件下,微生物依然活跃,微生物对甲烷排放有重要控制作用。甲烷碳同位素结果显示,游离气甲烷碳同位素具有季节变化特征(图 6)。夏季有 19 个测点甲烷碳同位素是微生物成因,甲烷碳同位素变化范围为 $-53.65\text{‰} \sim -84.11\text{‰}$,国外湿地甲烷碳同位

素的范围为 $-50\text{‰} \sim -85\text{‰}$,二者具有可比性。冬季大多数甲烷碳同位素变化范围为热解成因。

木里夏季土壤甲烷的主要成因是生物气、亚生物气、原油伴生气和煤层气,冬季则以凝析油伴生气和煤型气、原油伴生气为主,裂解气为辅。结合甲烷通量的的季节变化特征,我们认为冻土区活动层夏季微生物活动频繁,活性增强,使得甲烷排放受微生物显著影响。



I¹—生物气; I²—生物气和亚生物气; I³—亚生物气; II¹—原油伴生气; II²—油型裂解气; III¹—油型裂解气和煤气; IV—煤气; V¹—无机气; V²—无机气和煤气; III²—凝析油伴生气和煤型气

图6 游离烃甲烷碳同位素季节性变化特征

4 结论

1) 祁连山天然气水合物试采区受水合物产出状态和冻土条件的限制,现场监测显示,试采前后近地表大气中甲烷的含量没有出现“爆炸式”增长。试采后的监测也发现单单的水合物试采对环境的影响有限。

2) 祁连山冻土区景观为高寒草甸、高寒草原区,甲烷排放具有季节性、区域性分布规律,整体表现出极大的碳汇潜力。这对研究青藏高原碳循环有重要的意义。

3) 微生物对甲烷有较强的控制作用。甲烷碳稳定同位素结果也表明,试采井上方发育大量的甲烷氧化菌,甲烷碳同位素值在-39.81‰~-84.11‰区间,表现出明显的微生物成因。甲烷碳同位素对水合物的指示作用以及甲烷在垂向上的转化还需要更深入的研究。冻土区甲烷的排放机制和干扰因素的研究还需加强,才能有助于合理评估水合物试采的环境效应。

4) 土壤甲烷通量受到土壤温度和湿度的影响,这给环境效应提出了一个非常重要的课题,应该选择冻土区沼泽地带进行长期监测,了解大气、气温、地温、湿度和 pH 这些环境因素对甲烷通量游离烃或酸解烃的影响程度,还能为水合物化探异常解释评价提供一些基础背景。

参考文献:

[1] 周幼吾,郭东信,邱国庆,等.中国冻土[M].北京:科学出版社,2000:329-353.
 [2] 邢宇,姜琦刚,李文庆,等.青藏高原湿地景观空间格局的变化[J].生态环境学报,2009,18(3):1010-1015.
 [3] Parish F, Looi C C. Wetlands, biodiversity and climate change. Opinions and needs for enhanced linkage between the Ramsar con-

ventions on wetland [C]//Convention on biological diversity and UN framework convention on climate change, 1999, Tokio.
 [4] Fenner N, Freeman C. Drought-induced carbon loss in peatlands [J]. Nature Geoscience, 2011, 4(12):895-900.
 [5] Muhr J, Höhle J, Otieno D O, et al. Manipulative lowering of the water table during summer does not affect CO₂ emissions and uptake in a fen in Germany [J]. Ecological Applications A Publication of the Ecological Society of America, 2011, 21(2):391.
 [6] Liu X D, Chen B D. Climatic warming in the Tibetan plateau during recent decades. [J]. International Journal of Climatology, 2015, 20(14):1729-1742.
 [7] 祝有海,张永勤,文怀军,等.青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J].地质学报,2009,83(11):1762-1771.
 [8] Lu Z, Zhu Y, Zhang Y, et al. Gas hydrate occurrences in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China [J]. Cold Regions Science & Technology, 2011, 66(2-3):93-104.
 [9] Kvenvolden K A. Methane hydrate — A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? [J]. Chemical Geology, 1988, 71(1):41-51.
 [10] Macdonald G J. Role of methane clathrates in past and future climates [J]. Climatic Change, 1990, 16(3):247-281.
 [11] Kvenvolden K A. Gas hydrates—geological perspective and global change [J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2):173-187.
 [12] Dickens G R, Castillo M M, Walker J C. A blast of gas in the latest Paleocene: simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate [J]. Geology, 1997, 25(3):259.
 [13] Bains S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the paleocene [J]. Science, 1999, 285(5428):724.
 [14] Dickens G R, O'Neil J R, Rea D K, et al. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene [J]. Paleoceanography, 1994, 10(6):965-971.
 [15] Stephen P H, Darren R G, Hugh C J, et al. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event [J]. Letters to Nature, 2000, 406:392-395.
 [16] Jahren A H, Arens N C, Sarmiento G, et al. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous [J]. Geology, 2001, 29(2):159-162.

- [17] Smith L M, Sachs J P, Jennings A E, et al. Light $\delta^{13}\text{C}$ events during deglaciation of the East Greenland Continental Shelf attributed to methane release from gas hydrates [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(11):2217-2220.
- [18] Crémière A, Lepland A, Chand S, et al. Timescales of methane seepage on the Norwegian margin following collapse of the Scandinavian Ice Sheet [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:11509.
- [19] Mestdagh T, Poort J, Batist M D. The sensitivity of gas hydrate reservoirs to climate change: Perspectives from a new combined model for permafrost-related and marine settings [J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 169.
- [20] Lu Z, Zhu Y, Zhang Y, et al. Gas hydrate occurrences in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China [J]. *Cold Regions Science & Technology*, 2011, 66(2-3):93-104.
- [21] 文怀军, 鲁静, 尚璐君, 等. 青海聚乎更矿区侏罗纪含煤岩系层序地层研究 [J]. *中国煤炭地质*, 2006, 18(5):19-21.
- [22] 孙鸿烈. 青藏高原的形成演化 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996:168-192.
- [23] 陈桂琛, 彭敏, 黄荣福, 等. 祁连山地区植被特征及其分布规律 [J]. *植物生态学报*, 1994, 36(1):63-72.
- [24] 秦戎, 宜树华, 李乃杰, 等. 青藏高原草地生态系统碳循环研究进展 [J]. *草业学报*, 2012, 21(6):275-285.
- [25] Pei Z Y, Ouyang H, Zhou C P, et al. Carbon balance in an alpine steppe in the Qinghai-Tibet plateau. [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2009, 51(5):521-526.
- [26] 王杰, 叶柏生, 张世强, 等. 祁连山疏勒河上游高寒草甸 CO_2 通量变化特征 [J]. *冰川冻土*, 2011, 33(3):646-653.
- [27] Zhao L, Li Y, Xu S, et al. Diurnal, seasonal and annual variation in net ecosystem CO_2 exchange of an alpine shrubland on Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Global Change Biology*, 2006, 12: 1940-1953.
- [28] 程国栋, 王绍令. 试论中国高海拔多年冻土带的划分 [J]. *冰川冻土*, 1982, 4(2):1-17.
- [29] 吴吉春, 盛煜, 于晖, 等. 祁连山中东部的冻土特征 (II): 多年冻土特征 [J]. *冰川冻土*, 2007, 29(3):426-432.
- [30] 木里冻土队. 青海省木里煤田聚乎更矿区冻土与水源问题研究资料汇编: 第一册 [R]. 中国科学院兰州冰川冻土沙漠研究所, 1971.
- [31] 热水冻土队. 青海热水柴达尔地区的冻土特征 [C]//中国科学院兰州冰川冻土沙漠研究所集刊: 第1号. 北京: 科学出版社, 1976.
- [32] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征 [J]. *地球学报*, 2010, 31(1):7-16.
- [33] Mcguire A D, Wirth C, Apps M, et al. Environmental variation, vegetation distribution, carbon dynamics and water/energy exchange at high latitudes [J]. *Journal of Vegetation Science*, 2010, 13(3):301-314.
- [34] Christensen T R, Johansson T, Åkerman H J, et al. Thawing sub-arctic permafrost: Effects on vegetation and methane emissions [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(4):367-367.
- [35] Sazonova T S, Romanovsky V E. A model for regional-scale estimation of temporal and spatial variability of active layer thickness and mean annual ground temperatures [J]. *Permafrost & Periglacial Processes*, 2003, 14(2):125-139.
- [36] Wu Q B, Li X, Li W J. The prediction of permafrost change along the Qinghai-Tibet Highway, China [J]. *Permafrost & Periglacial Processes*, 2015, 11(4):371-376.
- [37] 张洪涛, 张海启, 祝有海. 中国天然气水合物调查研究现状及其进展 [J]. *中国地质*, 2007, 34(6):953-961.
- [38] Bains S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the paleocene [J]. *Science*, 1999, 285(5428):724.
- [39] 黄霞, 祝有海, 王平康, 等. 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组分的特征和成因 [J]. *地质通报*, 2011, 30(12):1851-1856.
- [40] 卢振权, 吴必豪, 祝有海. 南海潜在天然气水合物藏的成因及形成模式初探 [J]. *矿床地质*, 2002, 21(3):232-239.
- [41] Abrams M A. Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2005, 22(4):457-477.
- [42] Kessler J D, Weber T C. A persistent oxygen anomaly reveals the fate of spilled methane in the deep Gulf of Mexico [J]. *Science*, 2011, 331(6015):312.
- [43] Warner N R, Kresse T M, Hays P D, et al. Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of the Fayetteville Shale development, north-central Arkansas [J]. 2013, 35(4):207-220.
- [44] Black C K, Davis S C, Hudiburg T W, et al. Elevated CO_2 and temperature increase soil C losses from a soy-maize ecosystem [J]. *Glob Chang Biol*, 2016, 23(1):1-11.
- [45] Liu B, Mou C, Yan G, et al. Annual soil CO_2 efflux in a cold temperate forest in northeastern China: effects of winter snowpack and artificial nitrogen deposition [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(11):18957.
- [46] 汤玉平, 丁相玉, 吴向华, 等. 中国主要含油气盆地区域地球化学场参数特征及其成因研究 [J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(3):1-4.
- [47] Ding J, Chen L, Ji C, et al. Decadal soil carbon accumulation across Tibetan permafrost regions [J]. *Nature Geoscience*, 2017.
- [48] Nisbet E G. The end of ice age [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2011, 27(1):148-157.
- [49] Dickens G R, Castillo M M, Walker J C. A blast of gas in the latest Paleocene: simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate [J]. *Geology*, 1997, 25(3):259.
- [50] Bains S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the paleocene [J]. *Science*, 1999, 285(5428):724.
- [51] Kvenvolden K A. Methane hydrates and global climate [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, 2(3):221-229.
- [52] 林清, 金会军, 陈国栋, 等. 青藏高原五道梁冻土区活动层表面二氧化碳和甲烷的排放 [J]. *冰川冻土*, 1996, 18(4):325-329.
- [53] 金会军, 陈国栋. 冻土区甲烷排放研究进展 [J]. *地球科学进展*, 1997, 12(3):276-281.
- [54] 王艳发, 魏士平, 崔鸿鹏, 等. 祁连山冻土区土壤活动层与冻土层中甲烷代谢微生物群落结构特征 [J]. *应用与环境生物学报*, 2016, 22(4):592-598.

- [55] Sun Zhongjun, Yang Zhibin, Meihai, et al. Geochemical characteristics of the shallow soil above the Muli gas hydrate reservoir in the permafrost region of the Qilian Mountains, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139: 160–169.
- [56] 金会军, 陈国栋. 冻土区甲烷排放研究进展 [J]. *地球科学进展*, 1997, 12(3): 276–281.
- [57] 冯冬霞, 高晓清, 周亚, 等. 青藏高原大气甲烷浓度时空分布变化特征 [J]. *气候与环境研究*, 2017, 22(3): 346–354.
- [58] SB, Zhou JZ, Ouyang ZY. Research of methane metabolic microbial community in soils of slash pine plantation and Masson pine plantation [J]. *Acta Ecol Sin*, 2012, 32(8): 2458–2465.
- [59] 焦露, 苏新, 黄霞, 等. 祁连山冻土区水合物 DK3 和 DK6 钻孔中微生物脂肪酸特征及意义 [J]. *地球学报*, 2014(5): 599–607.
- [60] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别 [J]. *天然气地球科学*, 1993, 4(2–3): 1.
- [61] 杨志斌, 孙忠军, 李广之, 等. 青海省天峻县木里地区天然气水合物发现区浅表地球化学特征 [J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1883–1890.
- [62] 孙忠军, 杨志斌, 秦爱华, 等. 中纬度带天然气水合物地球化学勘查技术 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2014, 44(4): 1063–1070.
- [63] Trumbore S E, Chadwick O A, Amundson R. Rapid Exchange between Soil Carbon and Atmospheric Carbon Dioxide Driven by Temperature Change [J]. *Science*, 1996, 272(5260): 393–396.

Methane emission characteristics of active layer in wetland permafrost area of the Tibetan Plateau

ZHANG Fu-Gui^{1,2}, ZHANG Shun-Yao^{1,2,3}, TANG Rui-Ling¹, WANG Hui-Yan^{1,2},
YANG Zhi-Bin^{1,2}, ZHOU Ya-Long^{1,2}, SUN Zhong-Jun^{1,2}

(1. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China*; 2. *Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China*; 3. *Chengdu University of Technology, Chengdu 610000, China*)

Abstract: As an important part of the earth's terrestrial carbon cycle, the Tibetan Plateau has become a hot place of greenhouse gas emission. The effect of gas hydrate exploration on ecological environment deserves much attention. In this paper, the authors studied the flux and isotope of subsurface methane in gas hydrate area of the Qilian Mountain. Some conclusions have been reached: 1. Methane emission from alpine steppe and alpine meadow shows seasonal features. The maximum emission value is $19.2 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ and the maximum absorption value is $-108 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, demonstrating the role of carbon sink. 2. Methane isotope data show that there exist a large number of microorganisms in the active layer of permafrost region. The methane in 10~30cm is the cause of microorganism, which is relatively active in summer and inactive in winter. The metabolic process of microorganism changes the oxidation-reduction of methane, and bacteria addicted to methane leads to the emission of methane. 3. As for the occurrence state of gas hydrate and the way of exploration, the phenomenon of blast increase of methane in near-surface atmosphere does not appear. 4. The emission of methane is influenced by many factors, and hence the study of temperature, moisture and PH value of soil needs further research.

Key words: gas hydrate; methane emission; ecological effect; permafrost region; the Tibetan Plateau

(本文编辑:沈效群)