

土壤甲烷及其碳同位素地球化学特征

张平中 王先彬 申歧祥 张 谦 文启彬 邵 波

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 730000)

提要 本文重点对我国干旱—半干旱区油气异常区和非油气区地表土壤甲烷的碳同位素组成进行了分析, 据此, 对土壤、重烃及甲烷的碳同位素地球化学特征进行了讨论。

关键词 碳同位素 土壤甲烷 温室效应 油气异常

第一作者简介 张平中 男 30 岁 助理研究员 同位素地球化学与环境地球化学

引言

甲烷是一个重要的“温室效应”气体, 其温室效应要比 CO_2 大 20 倍, 它也是唯一的能由天然源排放而造成大环境浓度的气体(唐孝炎等, 1990)。

地表土壤、沉积物、水体是甲烷向大气排放的最后屏障, 也是地表环境中甲烷的大储库之一, 研究其中甲烷的含量及其碳同位素组成, 并对其成因进行探讨, 在全球环境预测和油气地球化学勘探中具有重要的理论和实际意义。

1 甲烷在地表土壤中的分布

1.1 甲烷在土壤中的分布

土壤甲烷及同系物常以三种不同的形式被捕获于土壤中, 即土壤颗粒间隙中的游离气体(孔隙气), 吸附于细粒物质表面或内部的气体(吸附气)和溶解于地下水中的气体(溶解气)。这三种形式的气体在土壤中处于动态平衡状态。据研究, 土壤中游离的甲烷及同系物浓度极低, 用真空热脱气法脱出的甲烷仅有 10^{-3} — 10^{-4} cm^3/kg ; 而用酸脱气法脱出的气体, 甲烷可达 0.1—1 cm^3/kg , 相差达三个数量级, 表明甲烷及同系物主要赋存于土壤颗粒的内部而不是表面。

据王先彬等(1990)的资料, 我国北方干旱—半干旱地区、南方潮湿地区, 由于土壤性质的差异, 甲烷及同系物的含量也明显的不同, 南方土壤中甲烷及同系物含量远低于北方土壤中的含量。南方地区气候潮湿, 植被发育, 土壤中有有机质含量高, 其背景值理应高于北方, 但实际上却较低; 而北方干旱—半干旱地区, 黄土区甲烷及同系物含量高于沙漠区, 这一事实与甲烷及同系物的来源——地表微生物成因的甲烷及同系物和地下深部油气藏中的烃类运移到地表的甲烷及同系物直接相关外, 还取决于土壤对它们的保存性, 即与土壤的矿物组成、颗粒大小和化学特性有关。

含油气区土壤除含有地表微生物成因的甲烷及同系物外, 还含有来自深部油气藏中的甲烷及同系物, 后者在地表土壤中是占优势的组份, 并在局部形成异常。

1.2 甲烷在土壤中的赋存状态

Devine 等(1977)用氢氟酸溶解土壤样品,其结果表明烃类气体的含量与碳酸盐含量呈正相关,与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 K_2O 、 MnO 、 Na_2O 、 TiO_2 、 Ba 、 Cr 、 Cu 、 Pb 、 Rb 、 Sr 、 V 、 Zn 等元素的化合物无明显的相关性。 Al_2O_3 是土壤粒土含量的一种指标,它与烃类不相关,表明土壤中烃类气体主要不是赋存在粘土矿物中;高 SiO_2 含量的样品,烃类气体含量低,所以石英也不是烃类的主要保存物。

通过研究,土壤甲烷及同系物主要是赋存于次生碳酸盐中,以吸留状态存在。北方地区气候干燥,土壤呈碱性,有利于次生碳酸盐的形成和保存,其甲烷及同系物含量高;而南方潮湿地区,土壤呈酸性,水的淋滤作用强,难以形成次生碳酸盐,尽管其植被发育,土壤有机质丰富,微生物作用强烈,可能形成大量的生物成因甲烷,但不能被保存。同时土壤颗粒的大小与甲烷及同系物的保存有关,颗粒小,比表面积大,有利于吸附甲烷及同系物。

2 土壤甲烷的成因及碳同位素组成

甲烷及同系物主要是由两个不同的过程产生的。第一种是在缺氧条件下,通过酶对有机质的微生物分解作用,使 CO_2 、甲酸盐、乙酸盐及甲醇等化合物还原成烃类化合物——甲烷和少量饱和烃;第二种过程是非生物热作用过程引起的热变质效应,即岩石中的有机质热降解作用形成的甲烷及同系物。

含油气区地表土壤中的烃类气体则包含上述两种不同成因类型的气体。微生物成因气体,其主要成份是甲烷,仅有少量的重烃,并含有大量的烯烃气体,烃类的 C_1/C_2+C_3 比值大于 1000(Sackett, 1977),微生物成因甲烷的 $\delta^{13}C$ 值一般在 $-55 \sim -85\%$ 之间,最小可到 -105% (Sackett, 1979)。在地表土壤中,存在的热成因甲烷及同系物(Stahl, 1981; Faber 等, 1984; Horvitz, 1985; Kvenvolden 等, 1981),是深部产生的烃类运移到地表的产物(Leythacuser 等, 1980, 1982)。热成因甲烷的同位素组成与有机质的成熟度和类型有关,其中油型气甲烷的 $\delta^{13}C$ 值在 $-30 \sim -76\%$ 之间,主区间在 $-32 \sim -50\%$ 之间,煤型气甲烷的 $\delta^{13}C$ 值在 $-24 \sim -52\%$ 之间,主区间在 $-32 \sim -38\%$ 之间^①。来自地下油气藏中的烃类气体,不仅含有大量的甲烷,而且重烃的含量也较高,尤其 C_2-C_4 烃类浓度高,在地表形成地球化学异常,其异常值远高于地表微生物成因气体的背景含量, C_1/C_2+C_3 比值在 0-50 之间(Sackett, 1977),同时有汽油馏份(C_5)烃类存在。

表 1 为我国干旱—半干旱区油气异常区和非异常区的土壤样品,通过酸解法脱出的甲烷、重烃含量及甲烷的碳同位素组成, $\delta^{13}C$ 值相对于国际 PDB 标准;以甲烷的 $\delta^{13}C$ 值为横坐标,甲烷的含量为纵坐标作图(图 1),可知油气异常区和非异常区土壤甲烷的 $\delta^{13}C$ 值有明显的差异,异常区甲烷的 $\delta^{13}C$ 值明显地大于非异常区的 $\delta^{13}C$ 值,而且大部分数据集中在一定的范围之内,甲烷和重烃含量较高,应是地下深部热成因甲烷运移到地表占主导地位形成的,而后者土壤甲烷的 $\delta^{13}C$ 值偏轻,离散度较大,甲烷和重烃含量较少,应是地表微生物作用生成的甲烷占优势的表现。

地表土壤甲烷的 $\delta^{13}C$ 值偏重,可能是地表的氧化作用和其它次生分馏因素的影响。由于异常是烃类向地表的渗漏引起的,微生物尤其是细菌在烃类渗漏的地区大量繁殖,靠分解这些

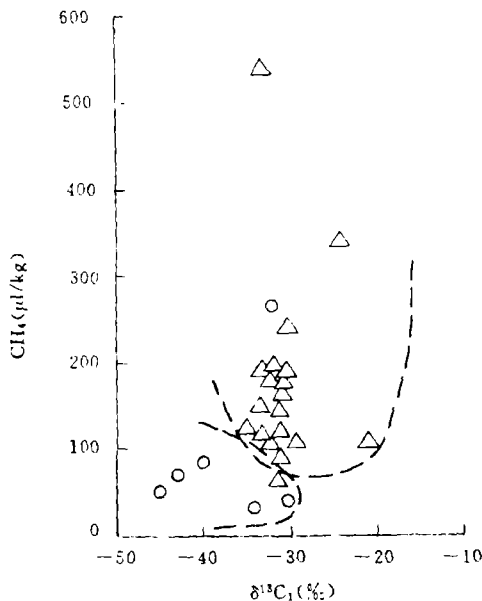
^① 徐永昌等, 1992, 天然气成因理论及应用, 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室。

污物获得所需的能量(Alexander, 1977),因此异常区的微生物甲烷和热成因甲烷均遭受细菌的氧化;细菌优先氧化含 ^{12}C 较多的甲烷,所以经细菌氧化后,残留甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏重,即富集 ^{13}C (Coleman, 1981; Barker等, 1981)。

表1 土壤甲烷、重烃及甲烷的碳同位素组成

Table 1 The composition of methane and heavy hydrocarbons in soils and methane isotope of carbon

区域	样号	甲烷 ($\mu\text{l}/\text{kg}$)	重烃 ($\mu\text{l}/\text{kg}$)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (%)	区域	样号	甲烷 ($\mu\text{l}/\text{kg}$)	重烃 ($\mu\text{l}/\text{kg}$)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (%)	
油气异常区	A-13	106.9	36.2	-20.7	油气异常区	I-4	189.5	58.5	-33.3	
	A-14	165.4	44.9	-30.7		I-17	182.9	54.7	-31.9	
	B-8	109.4	30.6	-31.9		J-7	144.8	48.7	-31.2	
	B-14	878.5	244.3	-31.4		J-16	120.4	30.9	-31.4	
	C-18	89.6	18.7	-31.4		M-13	293.7	74.6	-31.7	
	D-9	116.1	24.7	-33.3		N-3	177.7	44.0	-30.5	
	D-19	120.9	26.3	-35.2		N-9	241.2	69.2	-30.0	
	E-9	542.2	136.0	-33.2		非异常区	B-4	58.2	17.6	-45.4
	E-12	150.6	32.1	-32.7			D-2	92.0	26.0	-39.5
	F-9	109.7	29.6	-29.0			H-4	74.7	20.7	-43.2
F-10	190.0	57.5	-30.7	M-16	44.4		12.2	-29.5		
G-9	341.9	99.3	-24.3	P-17	37.2		6.6	-34.0		
					T-7	266.0	58.9	-32.3		

图1 甲烷含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的相互关系图

△ 油气异常区 ○ 非异常区

Fig. 1 Mutual relation diagram of concentration of methane in soils and its isotope composition of carbon

3 结论

(1)土壤甲烷是“温室效应”气体甲烷的主要来源之一。北方地区土壤对甲烷有较好的保存性,甲烷及同系物含量高;南方地区气候潮湿,植被发育,有机质丰富,生物作用强烈,可产生大量的生物成因甲烷,但由于其保存性差,其甲烷浓度低,从而使南方潮湿地区的土壤向大气排放的甲烷远大于北方的土壤。

(2)含油气区土壤甲烷是两种成因的甲烷以不同比例混合而成的,它的大气甲烷的贡献远大于非油气区的土壤。

(3)含油气区地表土壤甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比非油气区的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重,即相对富集 ^{13}C ,两个区域的土壤甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有明显的不同。

(4)地表土壤甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受到了地表的氧化作用和其它次生分馏因素的影响而偏重,但与烃类的分布特征结合进行对比,对判别地表甲烷的成因类型是有效的。

致谢:本项研究工作,得到了程学惠高级工

程师、张同伟助理研究员等同志的热情帮助,谨在此一并致谢。

参 考 文 献

- 王先彬等,1990.环境地球化学与健康,贵州科技出版社,173—177页。
- 唐孝炎等,1990.大气环境化学,高等教育出版社,43—53页。
- Alexander, M., 1977. *Introduction to Soil Microbiology*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 203—222.
- Barker, J. F. et al., 1981. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation, *Nature*, V. 293, N. 5830, p. 289—291.
- Coleman, D. D., 1981. Fractionation of carbon and hydrogen isotope by methane oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 45, N. 7, p. 1033—1037.
- Devine, S. B. et al., 1977. Soil hydrocarbon geochemistry, a potential petroleum exploration tool in the Cooper Basin, Australia, *J. Geochem. Explor.*, V. 8, N. 1/2, p. 397—414.
- Faber, E. et al., 1984. Geochemical surface exploration for hydrocarbons in North Sea, *AAPG Bull.*, V. 68, N. 3, p. 363—368.
- Horvitz, L., 1985. Geochemical exploration for petroleum, *Science*, V. 229, N. 4716, p. 821—827.
- Kvenvolden, K. A. et al., 1981. Thermogenic hydrocarbons in unconsolidated sediment of Eel River Basin, offshore Northern California, *AAPG Bull.*, V. 65, N. 9, p. 1642—1646.
- Kvenvolden, K. A. et al., 1981. Geochemical prospecting for hydrocarbons in the outer continental shelf, Southern Bering Sea, Alaska, *J. Geochem. Explor.*, V. 14, N. 2/3, p. 209—219.
- Leythacuser, D. et al., 1980. Diffusion of light hydrocarbons through near-surface rocks, *Nature*, V. 284, N. 5756, p. 522—525.
- Leythacuser, D. et al., 1982. Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons, *AAPG Bull.*, V. 66, N. 4, p. 408—409.
- Sackett W. M., 1977. Use of hydrocarbon sniffing in offshore exploration, V. 7, N. 2, p. 243—254.
- Sackett, W. M., et al., 1979. A carbon inventory for Orea Basin brines and sediments, *Earth plane Sci. Lett.*, V. 44, p. 73—81.
- Stahl, W. J. et al., 1981. Near-surface evidence of migration of natural gas from deep reservoirs and source rocks, *AAPG Bull.*, V. 65, N. 9, p. 1543—1550.

Geochemistry Characteristics of Methane in Soils and its Isotope of Carbon

Zhang Pingzhong Wang Xianbin Shen Qixiang
Zhang Qian Wen Qibin Shao Bo

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
Chinese Academy of Sciences, 730000)

Abstract

This paper has reported primarily the carbon isotope composition of the methane in the soil of the oil/gas anomalous area and that of non-oil/gas area which are situated in arid and semi-arid environments of China.

Geochemistry characteristics of methane and heavy hydrocarbons in soils and carbon isotope of the methane are discussed. The following conclusions are drawn:

(1) Methane in soils one of important sources of "greenhouse effect" gas—methane. The soil in the arid northern China has good ability to preserve methane and heavy hydrocarbons concentration. In the south of China, climate condition make it easy for plant to grow. Because of abundant organic matter and strong biological activity in soils, a great quantity of methane of biological origin existed so it could be produced that a g. owing to poor preservation of methane, compared with that of the northern part of China, the soils in the south of China contributed more methane to the atmosphere.

(2) Methane in soil of the oil/gas-bearing area is a mixture of methane produced by microbiology and by migrating to the surface from the underground reservoirs in different proportion. Its contribution of methane to atmosphere is often greater than that of non-oil/gas area.

(3) $\delta^{13}\text{C}$ Values of methane in soil of oil/gas—bearing area are heavier than that of non-oil/gas—bearing, i. e. relatively rich in ^{13}C . There are obvious differences of the $\delta^{13}\text{C}$ Values of methane in soils between two different areas.

(4) $\delta^{13}\text{C}$ values of methane in soils become heavier because of the surface oxidization and other secondary fractionation. It is valid that the two origin types of methane in soils are judged by $\delta^{13}\text{C}$ values of methane in soils in association with distribution characteristics of hydrocarbons.