

西太平洋上层海水溶解甲烷浓度 及碳同位素特征研究

夏新宇 王先彬

(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, 兰州 730000)

提 要 对西太平洋上层海水溶解甲烷浓度的研究表明, 该海域海水甲烷相对于大气甲烷是强烈过饱和的。甲烷浓度及碳同位素组成特征表明这部分甲烷为生物成因。该海域海-气交换过程中甲烷通量在 $0.7 \sim 10.4 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 明显高于其它开放海域。

关键词 西太平洋 甲烷 浓度 碳同位素

第一作者简介 夏新宇 男 27岁 博士研究生 地球化学

甲烷作为一种温室气体,在大气中的含量以大约每年 1% 的速度递增^[1]。这引起了人们对大气甲烷的各种来源进行详细研究的兴趣。对世界不同海域海水的研究表明, 海洋是大气甲烷的一个源, 因为几乎在所有研究海域均已发现表层海水的甲烷浓度相对于大气甲烷都是过饱和的^[2]。但在不同海区, 这种过饱和程度可以相差很大, 由此计算出的海-气交换中甲烷的通量、全球海洋向大气的年甲烷排放量也有一定差别。因此了解更多海域的海水甲烷浓度特征对更准确地掌握上述数值具有一定意义。此外, 海水溶解甲烷可以有不同的来源, 而利用其碳同位素组成特征加以判别, 这方面的工作尚未开展。

本文讨论了西太平洋台湾、菲律宾以东海区上层海水甲烷的浓度特征, 以此计算了该海区向大气排放甲烷的通量; 并且用海水溶解甲烷的碳同位素值探讨了其来源。

1 样品采集与实验

海水样品是 1989年 9月由中国科学院海洋研究所“科学一号”科学考察船在西太平洋实地采集的。样品站位的分布见图 1。在每个站位, 按 0 m, 50 m, 100 m, 200 m和 300 m五个深度各采集一个样品。共对 18个站位的样品进行了组分、同位素的分析。

海水溶解气体采用真空脱气法脱出, 脱出的气体用 MAT-271质谱仪测定其组分, 取得甲烷浓度值; 用 MAT-252质谱仪测定甲、乙、丙烷的碳同位素值。单位体积海水中溶解甲烷的量的计算公式是

$$C_{\text{水}} = V_{\text{气}} / V_{\text{水}} \times C_{\text{气}} / V_{\text{M}}$$

$V_{\text{水}}$ 为海水样品体积, $V_{\text{气}}$ 为样品中脱出的气体体积, $C_{\text{气}}$ 为脱出的气体中甲烷的浓度, V_{M} 为理想气体标准状态下的摩尔体积。碳同位素值的计算公式是

$$\delta^{13}\text{C} = \left[R_{\text{样品}} / R_{\text{PDB}} - 1 \right] \times 100\%$$

甲烷深度的测量误差小于 15%, 碳同位素测量误差小于 0.2‰。

2 结果和讨论

2.1 表层海水甲烷浓度分布

对 11 个站点的表层海水 (0 m) 的甲烷浓度测定结果见表 1。从中大致可以看出以下特点:

(1) 不同站点处甲烷浓度差别很大, 最低为 13 nmol/L, 最高达 169 nmol/L, 相差可达 10 倍以上;

(2) 对照图 1 可见远岸各站点处 (站点 1、4、54) 的表层海水甲烷浓度在总体上明显高于近岸 (站点 13、18、30、38), 这与以往研究过的海域的情况有所不同^[2]。

(3) 整个研究区域的表层海水甲烷浓度相对于大气甲烷都是过饱和的。已知甲烷在 25°C、盐度为 35‰ 的海水中溶解度为 0.0255 V/V^[3], 当大气甲烷为 1.7 ppm V 时, 若海水甲烷与大气甲烷处于平衡, 则其浓度为

$$0.0255 \times 1.7 \times 10^{-6} / (22.4 \text{ L mol}^{-1}) \\ = 1.94 \text{ nmol/L}^{-1}$$

实际海水甲烷浓度与此平衡浓度的百分比则为过饱和度。计算出的表层海水甲烷过饱和度列于表 1。

以往的研究结果表明, 表层海水甲烷过饱和度较高的海域多处于河口湾、近岸大陆架, 其饱和度从 $\times 100$ 到 $\times 10000$; 而远岸、开放海域则较低, 多在 100—200^[4]。而本次研究的各站点中, 除近岸各站在大陆斜坡上方外, 其余都位于海盆上方, 水深数千米^[5], 但甲烷过饱和度均相当高, 在 700%—8800%, 与其它同类海域有较大差别。

2.2 海水甲烷浓度的垂向分布

根据海洋生物学方面的实验, 上层海水甲烷是浮游动物的粪粒及尸体经细菌作用而产生的^[6]。另一方面, 某些藻类进行光合作用也会产生甲烷^[7]。从图 2 所列 9 个站点的甲烷浓

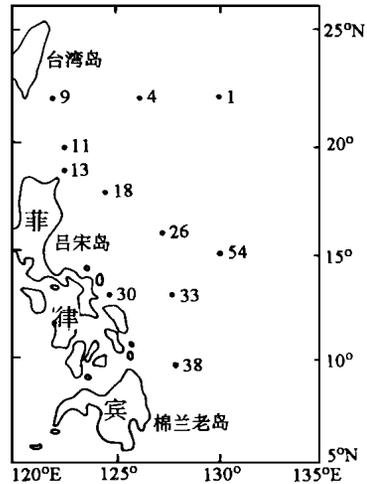


图 1 采样站点地理位置

Fig. 1 Map shows locations of the stations for water sampling

表 1 表层海水甲烷分析结果

Table 1 Analytical results of methane in surface waters

站号	甲烷浓度 (nmol L ⁻¹)	过饱和度 (%)	通量 (nmol m ⁻² S ⁻¹)
1	102	5300	6.2
4	120	6300	7.4
9	20	1000	1.1
11	149	7800	9.2
13	17	900	0.96
18	95	5000	5.9
26	60	3100	3.6
30	13	700	0.72
33	83	4400	5.2
38	48	2500	2.9
54	169	8800	10.4

度随深度的变化可见, 除个别点 (站 30) 外, 较深处 (200 m 和 300 m) 的甲烷浓度低于较浅处 (0 m 50 m 100 m) 原因可能在于, 深水处比浅水处光线弱, 因而生物活动弱, 结果造成甲烷浓度较低。并且这种差别也说明上层海水甲烷主要是生物活动就地产生的, 而不是由底部向上运移的结果 (否则氧化作用将会使甲烷浓度向上减少) 站 30 处所测 0 m 50 m 处甲烷浓度较低, 可能是由于它近岸的地理位置造成

此外, 不同水深处甲烷浓度均大于 1.94 nmol L^{-1} (海-气甲烷平衡时海水甲烷浓度), 这也表明上层海水是大气甲烷的一个源。

2.3 海水溶解甲、乙、丙烷的碳同位素组成特征

对 21 个样品脱出的气体测定了甲烷、乙烷和丙烷的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, 结果列于表 2。从这些数值可以看出: (1) 各样品溶解甲烷及其同系物的碳同位素值为 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$, 且 $\delta^{13}\text{C}_i$ 均轻于 -50% , 这也可以证明这些烷烃为生物成因;

(2) 不同样品中甲烷的碳同位素值有一定差别, 最重者为 -51.6% , 最轻者为 -66.1% , 且看不出这种差别与地理位置、取样深度及样品中甲烷浓度的对应关系。由于碳同位素在海洋生物这方面的应用较少, 造成这种差别的原因还不明确。

2.4 西太平洋海域海-气交换甲烷通量

已知表层海水甲烷过饱和系数 S ($S = \text{饱和度} / 100$), 可用下面公式计算海-气交换中甲烷的通量 $J^{\text{海}}$:

$$J = T_{\text{CH}_4} (S C_a - C_a)$$

T_{CH_4} 为海-气交换中甲烷的传输系数, C_a 为海水甲烷与大气甲烷浓度平衡时前者的浓度。已计算出 $C_a = 1.94 \times 10^{-3} \text{ nmol m}^{-3}$, T 取 $6.2 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ [4], 计算而得的

表 2 海水溶解轻烃的碳同位素组成
Table 2 Carbon isotopic composition of light hydrocarbons dissolved in seawater

站号	深度 (m)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)
1	0	-61.3	-45.0	-26.4
	50	-56.1	-48.0	-22.0
	100	-55.7	未测	-23.4
	200	-62.6	-43.9	未测
	300	-54.4	未测	-23.4
4	0	-64.3	-38.0	-24.8
	50	-66.1	-38.0	-26.0
	100	未测	-40.0	-27.3
	200	-60.5	-41.2	-24.5
	300	-53.0	-40.6	-24.7
21	0	-51.6	未测	-24.5
	50	-59.0	-40.3	-26.7
	100	-57.8	-38.0	-26.9
	200	-55.4	-35.5	-25.4
	300	-57.8	-44.7	-24.0
33	0	-54.0	-42.3	-23.0
	50	-58.9	-41.8	-28.6
	100	-60.9	-41.1	-30.2
45	0	-61.4	-41.3	-25.8
	50	-63.6	-37.8	-25.6
	200	-60.5	未测	-23.1

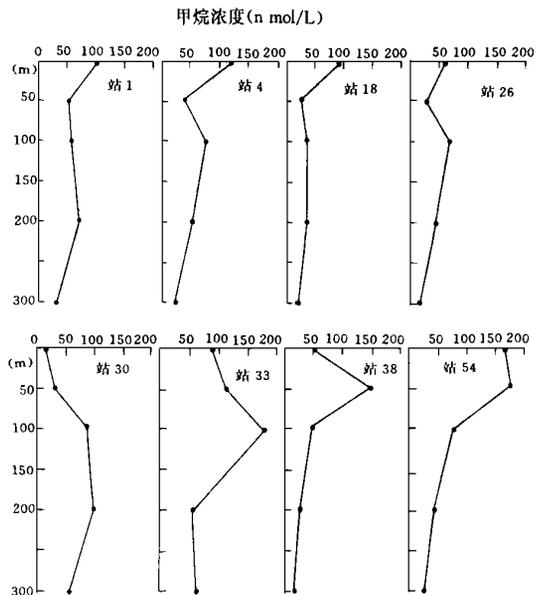


图 2 海水溶解甲烷浓度垂向分布

Fig. 2 Vertical distribution of CH_4 concentration

各站点处海-气交换甲烷能量列于表 1

由于本海区表层海水甲烷过饱和程度很高,通量计算结果也相应较高,在 $0.7-10.4 \text{ nmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。以往只在河口湾、近岸大陆架处发现有这样高的通量值。这说明若要准确计算全球海洋年甲烷排放量,还需多了解不同海域的甲烷通量。不过,即使以 $10.4 \text{ nmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 做为开放海域甲烷通量的最大值,所得全球海洋年甲烷排放量也仅为 $10.4 \text{ nmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 16 \text{ g/mol} \times 36 \times 10^5 \text{ km}^2 \times 365 \times 24 \times 3600 \text{ s} = 18.9 \times 10^{12} \text{ g}$,同大气甲烷其它源的年贡献量 $585 \times 10^{12} \text{ g}^{[8]}$ 相比也是相当小的。

3 结 论

(1) 西太平洋上层海水溶解甲烷相对于大气甲烷为过饱和;甲烷碳同位素组成及浓度垂向变化特征可反映出这部分甲烷为生物成因,并且是在上层水体中原地形成的;

(2) 该海域表层海水过饱和程度为远岸高于近岸,而总体上均远高于其它开放海域;该海区海-气交换中甲烷通量也相应较高,这可能与当地的生物活动情况有关。采用通量的最大值来计算全球海洋年甲烷排放量,结果表明这一数值相对于其它来源的年贡献量仍然很小,说明海洋是大气甲烷的一个次要的源。

参 考 文 献

- [1] Steele L P, E J Dlugokencky, et al. Slowing down of the global accumulation of atmosphere methane during the 1980s. *Nature*, 1992, 358 313- 316.
- [2] Lambert G, et al. Reevaluation of the oceanic flux of methane: uncertainties and long term variations. Gerard Lambert and Sabine Schmidt. *Chemosphere*, 1993, 26 576- 589.
- [3] Wiesenburg D A, et al. Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in water and Sea Water. Denis A Wiesenburg and Norman L. Guinasso, Jr. *J. Chem. Eng. Data*, 1979, 24 356- 360.
- [4] Bange H W, U. H. Bartell, et al. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissors of methane. *Global Biogeochem. Cycles*, 1994, 8 465- 480.
- [5] 刘光鼎主编. 中国海区及邻域地质—地球物理系列图。地形图. 地质出版社,北京,1992.
- [6] Marty D G. Methanogenic bacteria in seawater. *Danielle*. 1993, 38 452- 456.
- [7] Scranton M I, P G Brewer, et al. Occurrence of methane in the near- surface waters of the western subtropical North- Atlantic. 1977, 24 127- 138.
- [8] Fung I, J. John, et al. Three- Dimensional Model Synthesis of the Global Methane Cycle. *JGR*, 1991, 96 13033- 13065.

Study on the Concentration and Carbon Isotopic Composition of Methane Dissolved in the Upper Seawater of West Pacific Ocean

Xia Xinyu and Wang Xianbin

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

Abstract

The oceans are proved to be a source for atmospheric methane, while in different sea area, the concentration of methane dissolved in seawater and the methane flux injected into the atmosphere from the ocean surface vary greatly. In this study, the concentration and carbon isotopic composition of methane dissolved in the upper seawater of west Pacific Ocean were analysed, the methane evasion flux in this area was computed, additionally, the source of marine methane was also discussed according to its carbon isotopic characteristics. The results of this study show that marine methane dissolved in the upper seawater in this region is extremely over saturated, while there are great disparities among the surface methane concentrations in different locations, the values of which vary from 13 nmol/L to 169 nmol/L, methane concentration of the surface water are higher in the open sea zone than in the near shore zone, which is different from the formerly studied area; methane dissolved in the deeper part of the upper water (200 to 300 m), is more than that dissolved in the shallower part (0 to 100 m). Carbon isotopic composition pattern of methane, ethane and propane proves the biogenic formation of these light hydrocarbons dissolved in the upper sea water. Flux of methane across the seawater-atmosphere interface varies between 0.7 and 10.4 nmol m⁻¹ s⁻¹ in the studied area, which is considerably high compared with the values of other open seas, while our results still proved that oceans are not an important source for methane.

Key words west pacific ocean methane concentration carbon isotope