

# 雅克拉凝析油气田油水界面甲烷天然释放及其源示踪

唐俊红<sup>1,2</sup>, 鲍征宇<sup>2</sup>, 向武<sup>2</sup>

1. 杭州电子科技大学环境工程与环境科学研究所, 浙江杭州 310018

2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

**摘要:** 为评价油气田天然释放 CH<sub>4</sub> 对大气 CH<sub>4</sub> 源与汇的贡献, 采用静态箱法实地监测了新疆塔里木盆地雅克拉凝析油气田油水界面处甲烷的释放通量, 并采用在线大气甲烷碳同位素制样系统与稳定同位素质谱仪联机测试了通量箱甲烷碳同位素组成。结果表明, 由于油水界面边水活跃程度不同, 甲烷通量在空间变化很大, 最高的日释放通量达 2.28 mg/m<sup>2</sup>·d 最低 -1.32 mg/m<sup>2</sup>·d, 日平均释放通量 0.51 mg/m<sup>2</sup>·d, 标准偏差达 1.23 mg/m<sup>2</sup>·d。油水界面处甲烷通量日变化规律基本相同, 凌晨至清晨时达到相对高点, 随后逐渐降低, 下午至傍晚时段为释放低值甚至负值, 夜晚时分又逐渐增加。通量箱中甲烷 δ<sup>3</sup>C 组成白天随甲烷浓度的线性降低而逐渐偏重, 夜晚 δ<sup>3</sup>C 随着甲烷浓度的线性增加而逐渐偏重。可见, 油水界面边水活跃, 其上方的土壤形成相对氧化的环境, 油气藏甲烷及烃类在向地表运移的过程中不断被土壤吸收氧化, 仅有少量运移至地表并逸散到大气中, 局部甚至均被吸收氧化, 而成为大气甲烷的汇。

**关键词:** 油水界面; 甲烷释放; 碳同位素; 通量箱。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2009)05-0769-09

收稿日期: 2008-12-01

## Natural Emissions of Methane and Source Identification from Oil-Water Interface of Yakela Condensed Oil/ Gas Field

TANG Jun-hong<sup>1, 2</sup>, BAO Zheng-yu<sup>2</sup>, XIANG Wu<sup>2</sup>

1. Dept. of Environmental Engineering and Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China

2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** In order to assess correctly the flux of CH<sub>4</sub> emitted naturally from oil/gas basin, a static flux chamber method was applied to study natural emissions of methane to the atmosphere in oil-water interface of Yakela condensed oil/gas field in Tarim basin, Xinjiang. Using an online method which couples a gas chromatography/high-temperature conversion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/MS) together, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of the methane in flux chambers were measured. The results demonstrate that oxidation environments of soil and water are different in the oil-water interface because chambers lie in different places. So, fluxes of methane emission in the chambers are very different. The maximum daily flux of methane emission is 2.28 mg/m<sup>2</sup>·d and the minimum -1.32 mg/m<sup>2</sup>·d. The average daily flux of methane emission is 0.51 mg/m<sup>2</sup>·d with the standard deviation of 1.23 mg/m<sup>2</sup>·d. Although there are large differences in flux of methane emission in the oil-water interface, daily change laws are similar: the methane emission flux reaches the maximum at 5:00-6:00 am, and then it decreases gradually, and reaches the minimum at 17:00-18:00 pm, and then it gradually increases. Measurement of carbon isotope of methane shows that δ<sup>3</sup>C of methane becomes heavier with decreasing concentration in the afternoon and with increasing concentration in the morning. Thus it can be seen that the soil above the oil-water interface becomes a more oxidation environment because water contains O<sub>2</sub>. Methane is absorbed and oxidated constantly during migration to the earth's surface from deep oil/gas reservoir through microseepage and pervasion. Only a little methane which is not oxidized and degraded is discharged into the atmosphere through diffusing and convection. Even all methane is absorbed by soil in some areas, which leads to the sink of atmospheric methane.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40273034); 杭州电子科技大学校基金。

作者简介: 唐俊红(1964-), 教授级高级工程师, 博士, 主要从事地球化学研究。E-mail: tang-jh@tom.com

**Key words:** oil-water interface; methane emission; stable carbon isotope; flux chamber.

## 0 引言

全球气候变暖的研究焦点是识别和正确地估算温室气体的天然及人为源和汇。CH<sub>4</sub> 是仅次于 CO<sub>2</sub> 的温室气体和化学活性气体,以单位分子和单位质量计算,每分子 CH<sub>4</sub> 温室增温潜力是 CO<sub>2</sub> 的 23 倍 (EIA, 2003),在过去 300 年大气 CH<sub>4</sub> 的体积分数已增长了一倍多 (Dlugokencky *et al.*, 1994), CH<sub>4</sub> 浓度达到 1 751 mg · m<sup>-3</sup> (Dlugokencky, 2003)。因此,对大气 CH<sub>4</sub> 的源与汇进行正确地估算和预测,已成为目前全球环境变化及温室效应研究的一个热点。

近二十年来,地质 CH<sub>4</sub> 天然释放源被认为占全球大气 CH<sub>4</sub> 源的极小部分,甲烷水合物是最重要的地质 CH<sub>4</sub> 天然源 (Michael, 1990; Lelieveld *et al.*, 1998; Wuebbles and Hayhoe, 2002; IPCC, 2003),其释放量仅为 3 ~ 10 Tg · a<sup>-1</sup> (Lelieveld *et al.*, 1998)。然而,自 2001 年以来已有研究显示:地质成因天然释放的 CH<sub>4</sub> 更重要来源于地壳内部,它包括了地下深处油气藏烃类产物通过构造断层、岩石裂隙以及可渗透地层微渗漏扩散释放的 CH<sub>4</sub>、陆地和海底泥火山的 CH<sub>4</sub> 释放、海洋 CH<sub>4</sub> 的渗漏以及地热/火山岩浆系统释放的 CH<sub>4</sub> (Etioppe and Klusman, 2002, 2009; Etioppe, 2004, 2008; Judd, 2004; Etioppe *et al.*, 2006, 2007a, 2007b, 2008)。这挑战了长期以来一直认为地质成因的 CH<sub>4</sub> 天然源仅为甲烷水合物的观点。根据大气甲烷<sup>14</sup>C 含量和新的地质成因 CH<sub>4</sub> 源的发现,一些学者对全球大气 CH<sub>4</sub> 源强进行了修订,并对放射性大气 CH<sub>4</sub> 和地质成因 CH<sub>4</sub> 重新进行了评估、更新和比较,提出全球大气 CH<sub>4</sub> 源强为 582 ± 87 Tg · a<sup>-1</sup>,其中地质成因 CH<sub>4</sub> 源强占 30 ± 5%,这包括了天然和人为释放的地质 CH<sub>4</sub>,得出地质成因 CH<sub>4</sub> 天然源强约为 40 ~ 60 Tg · a<sup>-1</sup>,占全球 CH<sub>4</sub> 源强的 8.5% (Etioppe, 2004; Etioppe and Milkov, 2004)。同时认为在全球大气 CH<sub>4</sub> 源汇平衡模式中,CH<sub>4</sub> 源与汇的不平衡可能是由于缺失了地质成因的 CH<sub>4</sub> 天然源所致,因此在大气 CH<sub>4</sub> 预算中应包括地质 CH<sub>4</sub> 天然源 (Denman, 2007; Lassey *et al.*, 2007; Etioppe *et al.*, 2008)。这些研究为 IPCC 和欧洲温室气体研究会提供了地质成因 CH<sub>4</sub> 天然释放的可靠依据。在 2007 年第四次 IPCC 全球气候变化温室气体评估报告中,这个新的地质 CH<sub>4</sub> 天然源被确认为仅次于湿

地的第二个重要的 CH<sub>4</sub> 天然源 (Denman, 2007)。并且,在 2008 ~ 2009 年,该成果作为欧洲环境署和美国联邦环境保护署制定《大气排放数据库指南》的主要参考 (Denman, 2007; Etioppe *et al.*, 2008),地质 CH<sub>4</sub> 释放的天然源被作为全球 CH<sub>4</sub> 释放的一个新的重要来源。

含油气盆地地下深处油气藏的烃类微渗漏是地质 CH<sub>4</sub> 的一个重要来源 (Klusman and Jakel, 1998; Etioppe and Milkov, 2004; Etioppe *et al.*, 2008)。大量地球化学研究证明,深部油气藏中甲烷等气体可以通过渗滤和扩散运移至地表,其中未被氧化和降解的甲烷可以通过扩散、对流的方式排放到大气中 (Klusman and Jakel, 1998; Etioppe, 2004, 2008; Abrams, 2005)。全球已知的含油气盆地面积多达 8 000 万 km<sup>2</sup>,约占全球陆地面积的 15% (USGS, 1995),其中地球化探已探明的存在甲烷微渗滤的面积约为 43 366 000 km<sup>2</sup> (Etioppe, 2004)。可见,含油气盆地在大气甲烷源汇过程中起到不可忽视的作用。国际上关于含油气盆地 CH<sub>4</sub> 微渗滤对大气影响的研究及其通量的评估刚刚起步,相关研究仅见于欧洲的意大利、罗马尼亚、希腊和美国 (Klusman and Jakel, 1998; Klusman *et al.*, 1998, 2000; Klusman, 2003a, 2003b, 2006; Etioppe, 2004, 2008; Etioppe and Milkov, 2004; Chilingar and Endres, 2005; Etioppe *et al.*, 2006, 2008; Baciu *et al.*, 2008; Etioppe and Klusman, 2009)。国内相关方面的研究刚刚起步 (Tang *et al.*, 2006, 2007, 2008),正确评估含油气盆地以天然方式向大气排放甲烷的通量,对于深入了解岩石圈和大气圈的碳交换作用,完善大气甲烷源汇平衡,掌握大气甲烷在区域尺度上源汇变化规律,有着十分重要的理论意义和科学价值。本文就新疆塔里木盆地雅克拉凝析油气田油水界面区微渗漏 CH<sub>4</sub> 进行了全面地监测和研究,为系统地评估油气田 CH<sub>4</sub> 的释放通量,客观地评价油气田区天然释放 CH<sub>4</sub> 对大气 CH<sub>4</sub> 源与汇的贡献提供了依据。

## 1 研究区概况

作为世界上重要的石油生产国之一,我国至今已发现大中型油气田 33 个,其中塔里木、准噶尔、吐—哈等许多大型含油气盆地分布在西北干旱地区,

因此, 该地区已成为我国重要的油气田集聚区(宋岩等, 1998)。由于西北地区气候干燥, 土壤蒸发量、渗透率很高, 盐碱性反应较强, 土地生物量生产率较低, 地表生物成因  $CH_4$  的释放量十分有限, 减少了对油气盆地  $CH_4$  天然释放的影响。因此, 西北地区不失为研究干旱气候条件下含油气盆地  $CH_4$  天然释放通量的理想场所。

本研究区雅克拉凝析油气田是近年来国内发现的中大型凝析油气藏之一。大地构造位置隶属新疆塔里木盆地北部沙雅隆起东段的轮台—雅克拉断隆带。该断隆是一个夹持在南侧的轮台断裂与北侧的牙哈断裂之间的断垒块体(图 1)。雅克拉构造带上发现了白垩系卡布沙良群披覆背斜凝析气藏、中下侏罗统岩性构造复合型凝析油气藏和下奥陶统丘里塔格上亚群、上寒武统阿尔塔格组及震旦系 3 个潜山凝析油气藏。区内凝析气均产于碳酸盐岩和碎屑岩两类储层中。盖层岩性主要是在低能环境下形成的泥质岩类(泥岩与泥质粉砂岩等)及少量的蒸发岩, 在古生界至中新生的多套盖层中, 以吉迪克组、卡布沙良群及下侏罗统为主(李南豪等, 1991; 钟广法等, 2006)。雅克拉凝析气田大量的油气化探研究结果证实, 该区埋深在 4 000 ~ 6 000 m 的油气藏中的烃类组分仍可垂向运移到地表; 在垂向微运移过程中, 轻组分和较重组分优先上移; 深层烃类通过微垂向运移, 可在油气藏上方及其地表形成多种可测量到的物化探异常(钱铭云, 1998; 张百灵等, 1998; 侯卫国和苏江玉, 2001; 刘福江等, 2008)。

### 1.1 样品采集

观测点设在雅克拉凝析油气田油水边界区(图 2), 根据油气藏的分布资料可知, 该处位于凝析气藏边部, 宽约 300 m, 位置最低, 由于重力分异及成藏作用的影响, 使其气油比最低, 凝析油密度最大(张宁等, 2001)。本研究为避免人为因素的干扰, 选择在距 S6 井向西约 300 m W 处布阵(图 2), 横穿油水界面将 7 个通量箱从北向南每间隔 10 m 布置一个, 以保证对油水界面区天然排放/吸收甲烷的变化情况进行全天候的连续观测。其中第 5 通量箱的坐标为:  $41^{\circ}34'45''N$ ,  $83^{\circ}32'00''E$ 。同位素样品产自 5 号通量箱。采样点处地表基本为光裸的第四纪土质、砂土质盐碱地, 盐碱地泥裂发育, 泥裂深度平均约 20 cm, 局部零星生长了超旱生植物如红柳灌丛、灌木和多汁木本盐类。根据整个油水界面区地质地貌较均匀的特点, 笔者将采样点选择在没有植物生长的大片空地, 由于泥裂层土壤非常干燥, 基座插入会造成泥裂层劈开, 而使通量箱密闭性差, 因此先将泥裂层剔除, 然后再将通量箱基座插入下面的土壤深处。对油水界面区甲烷通量进行了 24 h 的日变化观测, 同时对通量箱中气体甲烷的  $\delta^{13}C$  变化作了监测。

甲烷通量采用圆柱形固定型静态箱式方法测定(Mosier *et al.*, 1991)。静态箱为自行设计的 8 mm 厚的透明有机玻璃制成, 箱体由底座和箱盖两部分组成。底座内径为 33 cm, 高 10 cm, 底座上部外缘制成槽状, 槽中可充满水密封; 箱盖内径为 37 cm, 盖顶中央有一直径约 4 mm 的采样孔, 孔中嵌上橡胶隔垫, 采

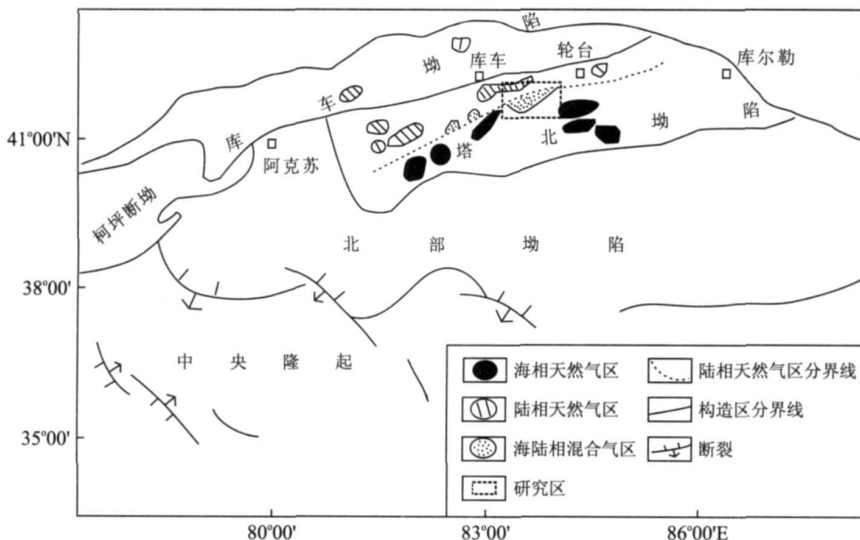


图 1 塔里木盆地各类天然气藏分布示意图(据黄传波, 1999)

Fig.1 Sketch showing distribution of natural gases in Tarim basin

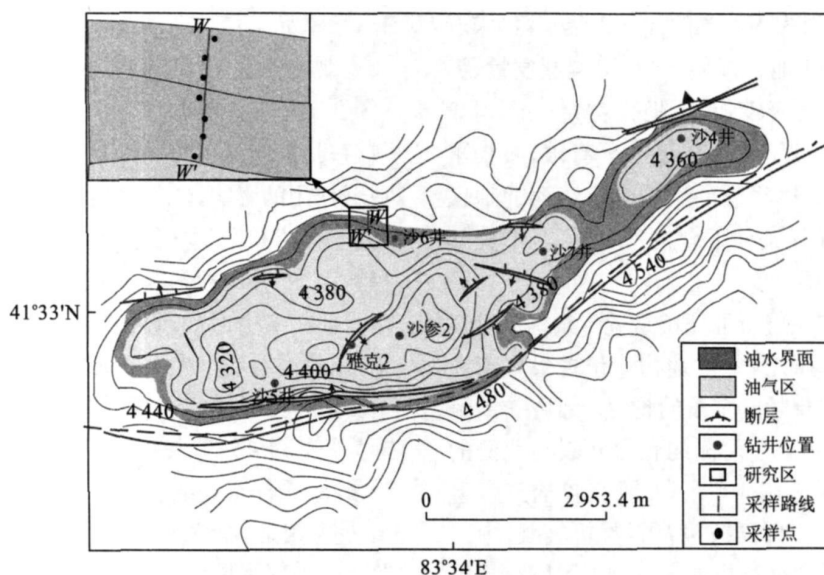


图 2 雅克拉凝析油气田油气分布平面图(据中石化新疆石油管理局内部资料)

Fig. 2 Distribution chart of oil and gas in Yakela condensed gas field

样针头可通过弹性隔垫插入箱中取样. 气体观测时将底座下部 7 cm 插入土壤使静态箱固定嵌在土壤中, 并用蒸馏水倒入底座外缘的凹槽中, 盖住箱盖以密封静态箱, 安装过程注意要尽可能地减少对观测表面的扰动. 采气时, 将采用器针头插入橡胶垫抽取箱内气体. 采样时间为罩箱 0、10、30、50 和 70 min, 每次抽取观测箱内气体样品约 100 mL, 分别置于密闭铝箔气样袋中用于甲烷浓度分析. 在每次监测完后, 都将箱盖去掉, 使箱内空气与大气充分交换, 以保证下一时段的测试. 同时, 还采集了白天和夜晚时间段同位素气体样品各一组, 采样间隔同上, 采样量为 500 mL.

## 1.2 样品分析

甲烷浓度用惠普 5890 气相色谱(FID)分析, 测量前后均用  $2.04 \times 10^{-6}$  的甲烷国家标准气体进行标定. 气相色谱工作条件为: 不锈钢填充柱(2 mm  $\times$  2 m), 内填 60/80 目 13X 分子筛, 载气为  $N_2$  (99.999%), 流速 30 mL/min, 柱温 55  $^{\circ}C$ , FID 检测器温度 200  $^{\circ}C$ , 测量误差为 0.11% ~ 0.25%. 甲烷碳同位素组成用 Thermo Finnigan 生产的 Delta Plus XP 稳定同位素质谱计在线分析测试系统(GC/C/MS)和本项目研制的大气甲烷碳同位素的前处理制样装置联机在线分析(唐俊红等, 2006). 质谱仪工作条件: 离子源高压 3.0 kV, 离子源发射电流 1.5 mA, 离子源加热电流 6.0 mA; 色谱: 使用 C-2000 色谱柱, 柱长为 25 m (25 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  20  $\mu$ m), 载气为高纯 He (99.99%), He 流量 12.0 mL/min, 色谱仪程序升温:

30  $^{\circ}C$       15  $^{\circ}C$ /min      200  $^{\circ}C$   
10 min      2 min

以分离  $CH_4$ 、 $CO_2$  和 CO 等气体, 氧化炉(NiO/CuO/Pt)温度为 940  $^{\circ}C$ , 测量误差小于 0.4‰. 甲烷浓度的测试由中国科学院大气物理所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室完成; 甲烷碳同位素组成采用作者研制的在线大气甲烷碳同位素制样系统与稳定同位素质谱仪联机测试的, 本项工作在中国科学院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室完成的.

甲烷释放通量按下列公式 (Mosier *et al.*, 1991)计算:

$$E = \rho \times V/A \times dc/dt, \quad (1)$$

式(1)中,  $E$ : 通量;  $\rho$ : 被测痕量气体密度;  $V$ : 采样箱顶空容积;  $A$ : 采样箱底面;  $dc/dt$ : 浓度随时间的变化率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 雅克拉凝析油气田油水界面区甲烷释放的日变化特征

雅克拉凝析油气田油水界面区甲烷天然释放通量昼夜监测结果如表 1 和图 3 所示 (8:00 ~ 9:10、11:00 ~ 12:10、14:00 ~ 15:10、17:00 ~ 18:10、20:00 ~ 21:10、23:00 ~ 0:10、2:00 ~ 3:10 和 5:00 ~ 6:10). 由表 1 可知, 在油水界面处, 甲烷的释放通量很低甚至为负值, 平均仅为 0.02 mg/m<sup>2</sup> · h, 换算成日平均释放通量为 0.51 mg/m<sup>2</sup> · d, 显然油

表 1 油水界面区各通量箱不同时段甲烷排放/ 吸收通量( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )

Table 1 Flux of methane emission of every flux chamber in different times in interface of oil and water

通量箱	1	2	3	4	5	6	7	各时段平均通量	各时段各通量箱标准偏差
8: 00~9: 10	0.09	0.14	0.08	-0.02	0.02	-0.05	0.07	0.05	0.07
11: 00~12: 10	0.04	0.10	0.06	-0.06	-0.02	-0.07	0.04	0.01	0.06
14: 00~15: 10	0.00	0.11	0.03	-0.05	-0.02	-0.08	0.03	0.00	0.06
17: 00~18: 10	0.02	0.06	-0.03	-0.07	-0.04	-0.08	0.04	-0.01	0.05
20: 00~21: 10	0.04	0.07	-0.02	0	-0.02	-0.05	0.04	0.01	0.04
23: 00~0: 10	0.07	0.09	0.04	-0.01	-0.03	-0.07	0.07	0.02	0.06
2: 00~3: 10	0.07	0.08	0.03	0.01	0.02	-0.03	0.06	0.03	0.04
5: 00~6: 10	0.09	0.11	0.06	0.03	0.04	-0.01	0.06	0.05	0.04
各箱平均通量	0.05	0.10	0.03	-0.02	-0.01	-0.06	0.05		
各箱平均通量标准偏差	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02		
各箱平均日释放通量( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	1.26±0.79	2.28±0.62	0.75±0.93	-0.51±0.86	-0.15±0.69	-1.32±0.60	1.23±0.37		
平均日释放通量( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )			0.51	各箱间日释放通量标准偏差( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )			1.23		

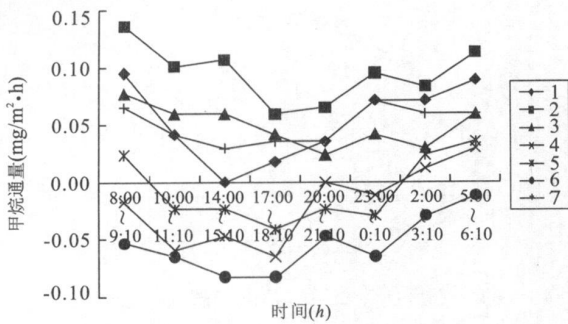


图 3 油水界面区各通量箱不同时段甲烷吸收/ 排放通量 ( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )

Fig. 3 Flux shift of methane emission of every flux chamber in different times in interface of oil and water

水界面为含油沉积盆地低渗滤区(Etiope and Klusman, 2008). 并且, 油水界面区甲烷的吸收/ 排放明显不均匀, 同一时段处于油水界面不同位置的各通量箱甲烷通量差异大, 标准偏差达  $0.04 \sim 0.07 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ; 1、2、3 和 7 号通量箱各时段监测结果显示主要向大气释放甲烷, 而 4、5 和 6 号则主要表现为吸收大气甲烷; 从各箱的日平均通量来看, 1、2、3 和 7 号通量箱为大气甲烷源, 而 4、5 和 6 号则为大气甲烷汇, 其中 2 号通量箱日平均释放通量最大, 为  $2.28 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ , 6 号通量箱最小为  $-1.32 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ , 两者相差达  $3.60 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ , 日标准偏差达  $1.23 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ . 可见, 由于各通量箱在油水边界所处位置不同, 甲烷的吸收/ 排放存在着明显的差异, 这可能是由于在油水边界不同位置边水活跃程度不同, 造成了地表土壤氧化环境存在着明显的差异. 因此, 尽管油水界面区土壤特征相同, 均为光裸的第四

纪土质、砂土质沉积平地, 但其甲烷的吸收/ 排在空间上却存在着较大的差异. 总的来看, 在油水界面区, 由于边水活跃, 地表水所携带的氧气进入地下水, 其上方的土壤形成相对氧化的环境, 随着油气藏甲烷向地表的运移, 甲烷不断地被土壤吸收氧化(Barker and Fritz, 1981), 仅有很少部分运移至地表, 局部甚至均被吸收氧化, 而成为大气甲烷的汇, 因此整个油水界面区甲烷的释放通量远远低于油气区和断层区(Tang *et al.*, 2007, 2008).

尽管油水界面区各通量箱甲烷的吸收/ 排放存在着较大的差异, 但它们的日变化规律基本相同(图 3), 即在白天甲烷的释放率低于夜晚, 下午 17:00 左右出现释放低值甚至负值, 随后各通量箱甲烷的释放速率逐渐增加, 并在凌晨至清晨达到相对高值. 从各时段甲烷平均通量来看, 下午 17:00~18:10 油水界面区表现为大气甲烷的汇, 而其他时段虽然为甲烷源, 但其释放通量很低甚至为零. 这说明油水界面区边水活跃造成土壤的氧化环境使深部油气藏甲烷及烃类在向地表运移的过程中不断地被氧化吸收, 仅有少量运移至地表, 在白天由于强日照、大气温度高导致土壤温度增高, 地表甲烷氧化菌的氧化活动增强, 从而使这少量的甲烷也被土壤基本或完全吸收氧化(Nesbit and Breitenbeck, 1992; Wang *et al.*, 2000), 成为大气甲烷较弱的源甚至为汇; 而夜晚大气温度的降低导致土壤温度的降低, 从而抑制了地表甲烷氧化菌的氧化, 使得运移至地表的少量甲烷释放到大气中.

从地理位置上看, 新疆地区与北京地区存在着时差, 研究区在下午 14:30 前后日照最强, 大气温度

最高, 土壤温度较大气温度滞后, 在下午 17:00 至傍晚达到最高, 此时土壤甲烷氧化菌氧化作用最强, 从而使得油气藏渗漏和扩散到油水界面地表处的少量甲烷基本被吸收氧化。凌晨, 大气温度达到最低值, 土壤温度随后在清晨也降至最低值, 且由于研究区为荒漠地区, 温差很大, 最大日差在 25 °C 以上, 土壤甲烷氧化菌氧化作用明显降低, 少量渗漏和扩散到地表的甲烷释放到大气中。

## 2.2 雅克拉凝析油气田油水界面甲烷的碳同位素组成

近年来, 各国科学家已认识到甲烷同位素示踪技术在揭示甲烷的产生、传输及释放的微环境机理和确定相对贡献率方面具有明显的优越性 (Rust, 1981; Tyler *et al.*, 1988)。并且随着同位素测试方法的不断完善, 大气甲烷和各甲烷源中甲烷的稳定碳同位素组成 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )、稳定氢同位素组成 (D/H) 和放射性碳 ( $^{14}\text{C}$ ) 含量已开始应用于示踪大气甲烷源汇和预算全球及区域性甲烷源强 (Stevens and Rust, 1982; Stevens and Engelkemeir 1988; Wahl-*en et al.*, 1989; Hilker *et al.*, 1999; Rice, 2001; Keita *et al.*, 2003)。然而, 迄今为止地表各种来源的甲烷碳同位素的加权平均值相对于大气甲烷的碳同位素值却偏轻 (Michael, 1990; Etiope and Klusman, 2002)。这就迫使国内外学者一方面对甲烷光化学反应的同位素动力学分馏系数进行更精确的测定; 另一方面, 对地表甲烷的碳同位素组成开展更深入研究, 这既包括了解已知源的同位素组成在不同时空条件下的可能变化, 也包括探索未知的重同位素甲烷来源。作为甲烷重碳源的重要代表, 含油气盆地天然释放甲烷对大气源汇的影响已引起了各国学者的关注 (Klusman, 2003a, 2003b; Etiope, 2004, 2008; Denman, 2007)。

为了进一步证实油水界面天然释放甲烷来源, 在油水界面采用静态箱实地测量  $\text{CH}_4$  通量的同时, 检测了其  $\text{CH}_4$  的  $\delta^{13}\text{C}$  昼夜变化规律, 以进一步证实油水界面天然释放甲烷来源。图 4a—c 为昼、夜通量箱在罩箱 0、10、30、50 和 70 min 时甲烷浓度和相应的碳同位素组成。可见, 在白天, 随着罩箱时间的增加, 甲烷浓度缓慢下降, 而其碳同位素组成则以对数函数形式从 -45.8‰ 和 -45.9‰ 分别上升到 -44.5‰ 及 -44.1‰ (图 4a, b), 即随着甲烷浓度的缓慢下降, 箱中剩余甲烷的碳同位素组成逐渐富集  $^{13}\text{C}$ , 说明此时土壤为甲烷的汇, 并且在土壤吸收甲烷的过程中, 由于同位素分馏效应, 轻同位素  $^{12}\text{C}$

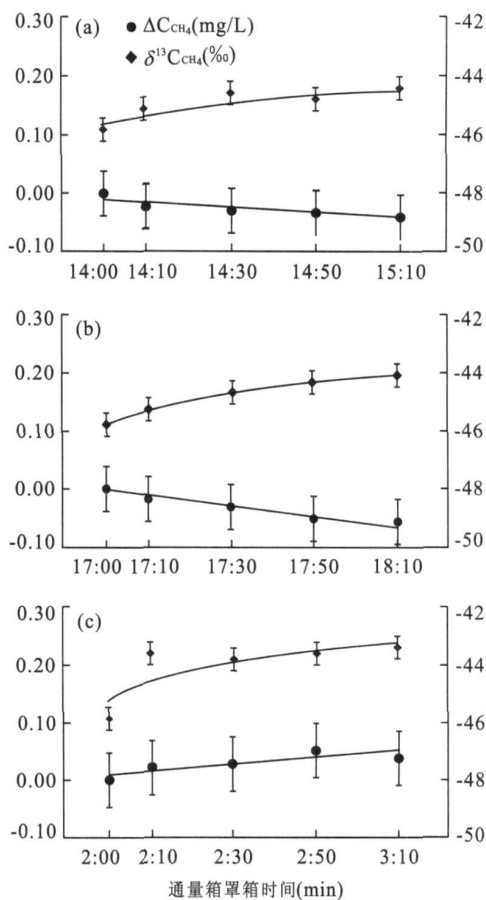


图 4 油水界面区通量箱甲烷浓度和碳同位素组成随时间变化趋势

Fig. 4 Flux chamber experiment in oil-water interface, the shifts in concentration and carbon isotopic composition of methane

优先被土壤吸收, 使得箱中剩余的甲烷相对富集  $^{13}\text{C}$ 。而在夜晚, 随着罩箱时间的增加, 甲烷浓度缓慢的上升, 其碳同位素组成以对数函数形式从 -45.7‰ 上升到 -43.4‰ (图 4c), 即随着甲烷浓度的增加, 其碳同位素组成逐渐变重, 显示存在热成因甲烷源; 这与细菌甲烷释放所观察现象恰好相反, 即随着通量箱甲烷浓度的增加, 其  $\delta^{13}\text{C}$  是逐渐偏轻。石油地质研究已证明雅克拉凝析气田深部天然气甲烷的碳同位素组成分布在 -42‰ ~ -31‰, 均为热解成因气, 属油田伴生气至凝析气范畴 (汤玉平和刘运黎, 2002), 那么通量箱中的甲烷碳同位素组成随浓度的逐渐增加而偏重, 显示其明显受到来自深部凝析油气藏中的重碳甲烷等气体的渗漏和扩散的影响, 即油水界面区甲烷的释放存在来自深部凝析油气藏中的热成因甲烷。

### 3 结论

含油气盆地深部地下油气藏中的轻烃类气体, 尤其甲烷能够通过渗滤和扩散运移至地表. 雅克拉凝析油气田油水界面处边水活跃, 地表水所携带的氧气进入地下水, 其上方的土壤形成相对氧化的环境, 随着油气藏甲烷及烃类向地表的运移, 甲烷不断地被土壤吸收氧化, 仅有少量运移至地表并逸散到大气中, 局部甚至均被吸收氧化, 而成为大气甲烷的汇. 因此, 在油水界面处甲烷的释放通量很低, 日平均释放通量为  $0.51 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ . 而且, 在油水边界不同位置处由于边水活跃程度不同, 造成地表土壤氧化环境存在着明显的差异, 甲烷的吸收/排在空间上也存在着较大的差异, 最高日平均释放通量达  $2.28 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ , 最低  $-1.32 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ , 两者相差  $3.60 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ , 整个油水界面日释放通量标准偏差达  $1.23 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ . 尽管油水界面区甲烷的吸收/排在空间上存在着较大的差异, 但其日变化规律基本相同, 凌晨至清晨时达到相对高值, 随后下降, 正午 17:00 到傍晚 20:00 时段为释放低值甚至负值, 夜晚时分又逐渐增加. 油水界面区甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  组成变化在白天随着通量箱甲烷浓度的缓慢下降而逐渐偏重, 显示此时土壤为甲烷的汇; 而在夜晚,  $\delta^{13}\text{C}$  组成变化随着通量箱甲烷浓度的线性增加而逐渐偏重, 证实存在着来自地下油气藏的热成因甲烷.

致谢: 工作中受到中石化新疆石油管理局苏金玉教授级高工的大力支持和协助, 在此敬表谢意.

### References

- Abrams M. A., 2005. Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4): 457–477.
- Baciu, C., Etiop, G., Cuna, S., et al., 2008. Methane seepage in an urban development area (Bacau Romania): Origin, extent, and hazard. *Geofluids*, 8: 1–10.
- Barker, J. F., Fritz, P., 1981. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature*, 293: 289–291.
- Chilingar, G. V., Endres, B., 2005. Environmental hazards posed by the Los Angeles basin urban oilfields: An historical perspective of lessons learned. *Environmental Geology*, 47: 302–317.
- Denman, K. L., 2007. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In: Solomon, S., ed., *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 7: 499–587.
- Dlugokencky, E. J., Steele, L. P., Lang, P. M., et al., 1994. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, 99: 17021–17043.
- Dlugokencky, E. J., 2003. Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state? *Geophysical Research Letters*, 30(19): 51–54.
- EIA (Energy Information Administration), 2003. Emissions of greenhouse gases in the United States. In: Comparison of global warming potentials from the IPCC's second and third assessment reports. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/1605/ggrrpt/global.html>.
- Etiop, G., 2004. GEM—geologic emissions of methane, the missing source in the atmospheric methane budget. *Atmospheric Environ.*, 38(19): 3099–3100.
- Etiop, G., 2008. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmosph. Environment* doi: 10.1016/j.atmosenv.03.014.
- Etiop, G., Fridriksson, T., Italiano, F., et al., 2007b. Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 165: 76–86, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2007.04.014.
- Etiop, G., Klusman, R. W., 2002. Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere*, 49(8): 777–789.
- Etiop, G., Klusman, R. W., 2009. Microseepage in drylands: Flux and implications in the global atmospheric source/sink budget of methane. *Global Planet. Change* (in press).
- Etiop, G., Lassey, K. R., Klusman, R. W., et al., 2008. Reappraisal of the fossil methane budget and related emission from geologic sources. *Geophysical Research Letters*, 35, L09307, doi: 10.1029/2008GL033623.
- Etiop, G., Martinelli, G., Caracausi, A. F. I., 2007a. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation and emission to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L14303, doi: 10.1029/2007GL030341.
- Etiop, G., Milkov, A. V., 2004. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere. *Environ. Geol.*, 46: 997–1002.
- Etiop, G., Papatheodorou, G., Christodoulou, P., et al., 2006. Methane and hydrogen sulfide seepage in the NW Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard. *AAPG Bull.*, 90(5): 701–713.

- Hilkert, A. W., Douthitt, C. B., Schluter, H. J., 1999. Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(13): 1226–1230.
- Huang C. B., 1999. Characteristics of the condensate gas reservoirs in the North Art of Talimu basin and a discussion on their formation mechanism. *Natural Gas Industry*, 19(2): 28–33 (in Chinese with English abstract).
- Hou, W. G., Su, J. Y., 2001. The evidence and characteristics of vertical micro-migration of upper pool's hydrocarbons in northern Tarim basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 22(6): 465–470 (in Chinese with English abstract).
- IPCC, 2003. Comparison of global warming wotentials from the IPCC's second and third assessment reports. Energy information administration. Emissions of Greenhouse Gases in the United States U. S. A. .
- Judd, A. G., 2004. Natural seabed seeps as sources of atmospheric methane. *Environ. Geol.*, 46: 988–996.
- Klusman, R. W., Jakes, M. E., 1998. Natural microseepage of methane to the atmosphere from the Denver-Julesburg basin, Colorado, USA. *J. Geophys. Res.*, 103 (D21): 28042–28045.
- Klusman, R. W., Jakes, M. E., LeRoy, M. P., 1998. Does microseepage of methane and light hydrocarbons contribute to the atmospheric budget of methane and to global climate change? *Assoc. Pet. Geochem. Explor. Bull.*, 11: 1–55.
- Klusman, R. W., Leopold, M. E., LeRoy, M. P., 2000. Seasonal variation in methane fluxes from sedimentary basins to the atmosphere. Results from chamber measurements and modeling of transport from deep sources. *J. Geophys. Res.* 105: 24661–24670.
- Klusman, R. W., 2003a. Rate measurements and detection of gas microseepage to the atmosphere from an enhanced oil recovery / sequestration project, Rangely, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, 18(12): 1825–1838.
- Klusman, R. W., 2003b. A geochemical perspective and assessment of leakage potential for a mature carbon dioxide-enhanced oil recovery project and as a prototype for carbon dioxide sequestration, Rangely field, Colorado. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 87: 1485–1507.
- Klusman, R. W., 2006. Detailed compositional analysis of gas seepage at the National Carbon Storage Test Site, Teapot Dome, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, 21: 1498–1521.
- Keita, Y., Yoko, O., Fumiko, N., et al., 2003. An improved method for measurement of the hydrogen isotope ratio of atmospheric methane and its application to a Japanese urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37: 1975–1982.
- Lassey, K. R., Low, D. C., Smith, A. M., 2007. The atmospheric cycling of radiomethane and the “fossil fraction” of the methane source. *Atmos. Chem. Phys.*, 7: 2141–2149.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., 1998. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus. (Ser. B)*, 50: 128–150.
- Li, N. H., Li, G. R., Tan, W. B., 1991. Petroleum geology study in northern Tarim basin, China (I). China University of Geosciences Press, Wuhan, 239–246 (in Chinese).
- Liu, F. J., Wu, G. P., Guo, Y., et al., 2008. Extraction of oil and gas haloes based on ETM+ data: A case study from Yakela, Xinjiang. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(1): 106–111 (in Chinese with English abstract).
- Michael, J. W., 1990. A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. *Organic Geochemistry*, 16(1–3), 531–547.
- Mosier, A. R., Parton, D. W., Valentine, D. S., 1991. Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands. *Nature* 350: 330–332.
- Nesbit, S. P., Breitenbeck, G. A., 1992. A laboratory study of factors influencing methane uptake by soils. *Agric. Ecos. Environ.*, 41(1): 39–54.
- Qian, M. Y., 1998. Evidence of vertical hydrocarbon micro-migration in geochemical section of artesian well. In: Cheng, T. J., Wang, Z. S., Wu, X. M., et al., eds. The fourth collect of oil/gas geochemical prospect conference. China University of Geosciences Press, Wuhan, 37–40 (in Chinese).
- Rice, A. L., 2001. Highprecision continuous—Flow measurement of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  of atmospheric  $\text{CH}_4$ . *Analytical Chemistry*, 73: 4104–4110.
- Rust, F., 1981. Ruminant methane delta ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) values: Relation to atmospheric methane. *Science*, 211: 1044–1046.
- Stevens, C. M., Rust, F. E., 1982. The carbon isotopic composition of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research*, 87(C7): 4879–4882.
- Stevens, C. M., Engelkemeir, A., 1988. Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research*, 93: 725–733.
- Song, Y., Dai, J. X., Li, X. Q., Hong, F., 1998. Petroleum



- exploration main characteristics of geochemistry and Ggeology in China's medium large gas fields. *Acta Petrolei Sinica*, 19(1): 1—5 (in Chinese with English abstract).
- Tang J. H., Bao, Z. Y., Xiang W., et al., 2006. On-line method for measurement of the carbon isotope ratio of atmospheric methane and its application to atmosphere of Yakela condensed gas field. *Environmental Science*, 27(1): 14—17 (in Chinese with English abstract).
- Tang J. H., Bao Z. Y., Xiang W., et al., 2007. Daily variation of natural emission of methane to the atmosphere and source identification in the Luntai fault region of the Yakela condensed oil/gas field in the Tarim basin, Xinjiang China. *Acta Geologica Sinica*, 81 (5): 771—778.
- Tang J. H., Bao, Z. Y., Xiang W., et al., 2008. Geological emission of methane from the Yakela condensed oil/gas field in Tarim basin, Xinjiang, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(9): 1055—1062.
- Tyles S. C., Zimmerman, P. R., Cumberbatch, C., 1988. Measurements and interpretation of  $\delta^{13}\text{C}$  of methane from termites, rice paddies and wetlands in Kenya. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4): 349—355.
- Tang Y. P., Liu, Y. L., 2002. Study on the geochemical effects of vertical hydrocarbon micromigration and their mechanism. *Experimental Petroleum Geology*, 24(5): 431—436 (in Chinese with English abstract).
- USGS National Oil and Gas Resource Assessment Team, 1995. 1995 National assessment of United States oil and gas resources; U. S. geological survey digital data series DDS-30. <http://energy.cr.usgs.gov/oilgas/noga/>
- Wahlen, M., Tanaka, N., Henry, R., 1989. Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane; The contribution from fossil carbon. *Science*, 245: 286—290.
- Wang Y. F., Ji B. M., Chen Z. Z., 2000. Preliminary results of a study on  $\text{CH}_4$  flux in Xilin River basin steppe under different grazing intensities. *Acta Phytocol. Sin.*, 24 (6): 693—696.
- Wuebbles, D. J., Hayhoe K., 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, 57: 177—210.
- Zhang, B. L., Zhu, H. P., Wang, R. Y., 1998. Vertical micro-migration characteristics of deep hydrocarbon gas in the north Part of Talimu basin. *Natural Gas Industry*, 18 (1): 25—28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang N., Chen S., Chen, J. L., 2001. Analysis on change trend of ratio of gas/oil of Cretaceous in Yakela condensate gas reservoir. *Xinjiang Geology*, 19(1): 40—41 (in Chinese with English abstract).
- Zhong, G. F., Liu X. F., Deng C. N., et al., 2006. Middle-Upper Ordovician seismic sequences and submarine fan deposits in West Tadong Uplift, Tarim basin, Northwest China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(3): 367—371 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 侯卫国, 苏江玉, 2001. 塔北地区油气藏上方烃类垂向微运移的证据和特征. *新疆石油地质*, 22(6): 465—470.
- 黄传波, 1999. 塔里木盆地北部凝析气藏特征及成藏机制探讨. *天然气工业*, 19(2): 28—32.
- 李南豪, 李国蓉, 谭文斌, 1991. 中国塔里木盆地北部油气地质研究(1). 武汉: 中国地质大学出版社, 239—246.
- 刘福江, 吴国平, 郭艳, 等, 2008. 基于 ETM+ 遥感影像油气晕反演: 以新疆雅克拉地区为例. *地球科学——中国地质大学学报*, 33(1): 106—111.
- 钱铭云, 1998. 钻井地化剖面上烃气垂向微运移的迹象. 见: 程同锦, 王者顺, 吴学明, 等. 第四届全国油气化探学术会议论文集. 武汉: 中国地质大学出版社, 37—40.
- 宋岩, 戴金星, 李先奇, 等, 1998. 中国大中型气田主要地球化学和地质特征. *石油学报*, 19(1): 1—5.
- 汤玉平, 刘运黎, 2002. 烃类垂向微运移的地球化学效应及其机理讨论. *石油实验地质*, 24(5): 431—436.
- 唐俊红, 鲍征宇, 向武, 等, 2006. 大气甲烷碳同位素测试方法及其在雅克拉凝析气田上方大气中的应用. *环境科学*, 27(1): 14—17.
- 张百灵, 朱怀平, 王汝勇, 1998. 塔里木盆地北部深层烃气垂向微运移特征. *天然气工业*, 18(1): 25—28.
- 张宁, 陈珊, 陈君莉, 2001. 雅克拉白垩系凝析气藏气油比变化趋势分析. *新疆地质*, 19(1): 40—41.
- 钟广法, 刘学锋, 邓常念, 等, 2006. 塔里木盆地塔东凸起西部中上奥陶统地震层序与海底扇沉积. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(3): 367—371.