

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

唐俊红^{1,2}, 鲍征宇², 向武², 乔胜英², 李兵²

(1. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018; 2. 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074)

摘要: 研制了一套与气体稳定同位素质谱仪联机在线分析大气甲烷碳同位素的制样技术, 该方法具有精度较高 ($\pm 0.4 \times 10^{-3}$)、用样量少 (200mL)、耗时短 (45min) 和操作相对较为简便的优点. 利用该系统对新疆塔里木盆地雅克拉凝析气田上方大气甲烷的碳同位素组成做了初步测试. 结果表明, 其大气甲烷碳同位素组成平均值为 -45.0×10^{-3} , 相对全球大气甲烷碳同位素平均值明显偏重 $1.2 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$, 显示了其甲烷主要来源为深部凝析气藏中的甲烷等气体的渗漏和扩散. 并且由于白天日照强, 温度高, 气田渗漏和扩散到地表的甲烷部分被氧化, 因此白天大气甲烷的浓度略低于夜晚, 且 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 较夜晚偏轻.

关键词: 大气甲烷; 稳定碳同位素在线分析; 雅克拉凝析气田; 源示踪

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0014-05

On-line Method for Measurement of the Carbon Isotope Ratio of Atmospheric Methane and Its Application to Atmosphere of Yakela Condensed Gas Field

TANG Jun-hong^{1,2}, BAO Zheng-yu², XIANG Wu², QIAO Sheng-ying², LI Bing²

(1. Department of Environmental Sciences and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: An on-line method for measurement of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of methane by a gas chromatography/high temperature conversion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/MS) technique was developed. This method is less laborious, more rapid (45 min), of high precision ($\pm 0.4 \times 10^{-3}$) and by using a small amount of sample (about 200mL of atmosphere). Its application to isotopic characterization, and hence methane source identification, was demonstrated by examination of atmosphere sample collected in Yakela condensed gas field, China. The average $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric methane in Yakela field was -45.0×10^{-3} heavier by $1.2 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ than the global average. This is caused by seepage and diffusing of methane from Yakela condensed gas reservoir. The concentrations of atmospheric methane in daytimes are found to be lower than those in nighttimes, and the corresponding $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in daytimes are lighter compared to those in nighttimes, a phenomena probably caused by the fact that a small part of methane from Yakela condensate reservoir is consumed in soil's surface under sunlight.

Key words: atmospheric methane; on-line method for measurement of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of methane; Yakela condensed field; identification of source

甲烷是存在于对流层和平流层中长寿命的活性痕量气体, 也是大气中丰度最高的烃类. 大气中的甲烷分子由于强烈的红外吸收性能, 表现出显著的全球增温效应. 在过去 300a, 大气甲烷的体积分数已增长了 1 倍多^[1,2]. 但近 20~30a 来的大气甲烷测量显示, 尽管全球大气甲烷预算模式估算甲烷浓度仍在继续增长^[2], 而其年增长率已明显减缓^[2,3]. 自 1999 年大气甲烷含量开始稳定, 保持在 1751 mg/m^3 ^[4]. 然而, 由于甲烷源汇时空变化的复杂性和多样性以及有限的实地测量, 根据已提出的大气源汇核算模式仍然是不平衡的^[5~12]. 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^[6,13~15]. 随着现代科学技术的发展和大型精密仪器不断开发, 大气甲烷的同位素测试灵敏度已得到了进一步提高, 甲烷碳同位素测量精度已达到 $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$ ^[16~19]. 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}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^[20~28]. 但在国内因大气甲烷碳氢同位素的制

收稿日期: 2004-12-17; 修订日期: 2005-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40273034)

作者简介: 唐俊红 (1964~), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事环境地球化学、同位素地球化学研究和测试分析, E-mail: Tang-jh@tom.com

样技术问题而使相关的研究工作一直未能广泛开展. 李金华曾对贵阳稻田痕量甲烷的碳同位素进行了测试^[29], 但由于其测试方法比较复杂, 而未得以推广. 本项研究研制了一套与气体稳定同位素质谱仪联机在线分析大气甲烷碳同位素的制样技术, 该方法相对较为简便且精度较高. 并利用该系统对新疆塔里木盆地雅克拉凝析气田上方大气甲烷的碳同位素组成做了初步研究.

1 实验方法

1.1 实验条件及甲烷标准气体碳同位素测试

本方法实验所使用的仪器为美国 Thermo Finnigan 公司生产的 Delta Plus XP 稳定同位素质谱计在线分析测试系统(GC/C/MS), 主要由色谱仪(HP6890)、燃烧炉(GC Combustion III)和稳定同位素质谱计(Delta Plus XP)组成. 质谱实验条件为: 离子源高压 3.0kV, 离子源发射电流 1.5mA, 离子源加热电流 6.0mA; 色谱条件为: 使用 C-2000 色谱柱, (25m × 0.53mm × 20μm), 载气为高纯 He (99.999%), He 流量 12.0mL/min, 柱箱温度为 50℃; 氧化炉(NiO/CuO/Pt) 温度为 940℃.

实验室所用甲烷标准气体是甲烷含量为 99.999% 的国家标准气体, 其碳同位素组成是采用 GC-C-MS 测试, 碳同位素的组成用相对国际标准 PDB 的偏差 δ 值表示:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 为样品的同位素比值即 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $R_{\text{标准}}$ 为

实验室 CO₂ 标准样品的同位素比值, 其值为 -30.5×10^{-3} (PDB). 甲烷标准气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 测试结果如表 1, 可知其碳同位素值为 -30.4×10^{-3} (PDB), 最大偏差小于 0.3×10^{-3} .

表 1 甲烷标准气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 测试分析结果 ($\times 10^{-3}$)

Table 1 The Carbon isotopic compositions in standard samples of methane ($\times 10^{-3}$)

测试次数	$\delta^{13}\text{C}$	测试次数	$\delta^{13}\text{C}$
1	- 30.1	10	- 30.5
2	- 30.7	11	- 30.6
3	- 30.3	12	- 30.4
4	- 31.2	13	- 30.4
5	- 29.9	14	- 30.5
6	- 30.5	15	- 29.9
7	- 30.5	16	- 30.4
8	- 30.5	17	- 29.9
9	- 30.4	18	- 30.4
$\bar{x} = -30.4, \sigma_n = 0.31, \sigma_{n-1} = 0.32$			

1.2 标准样品的制备和实验过程

标准样品是将 1.1 中提到的甲烷标准气体用 99.999% 的纯净 N₂ 稀释至近大气甲烷浓度配备而成, 其浓度为 1 850mg/m³. 由于大气样品中的甲烷浓度极低, 超出了质谱计的检出限, 因此首先必须对其进行富集才可测试. 本实验目的是采用研制的前处理制样系统将稀释的甲烷标准气体即标准样品中的甲烷富集起来, 并与 GC-C-MS 联机在线分析其碳同位素组成, 然后将此结果与甲烷标准气体的碳同位素值比较, 以评估该前处理制样系统的可靠性

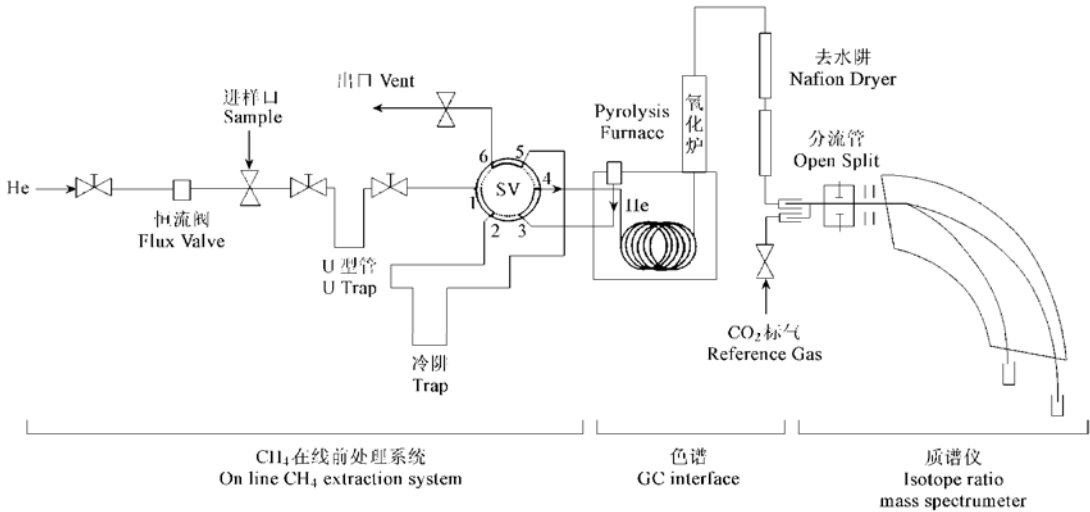


图 1 大气甲烷前处理制样装置与稳定同位素质谱仪联机在线分析甲烷碳同位素组成示意图

Fig. 1 Schematic view of the gas chromatography-pyrolysis interface-isotope ratio mass spectrometer with the on-line CH₄ extraction system

和准确性.

前处理装置如图 1 所示, 是将空气样袋或钢瓶

直接安装于在线甲烷前处理系统上, 连通 He 气流 (10mL/min) 使其充分冲洗管道, 以确保前处理系统无污染. 然后将 He 气流调至 2mL/min, 注入 200mL 空气样品, He 气流将注入的空气冲入 U 型管, 在 U 型管中含有 5g NaOH (99.9%), NaOH 吸收了空气样品中的大部分 CO₂ 和 H₂O. 此时六通阀置于状态 I, 即 1 与 2、5 与 6 阀连通, 空气样品进入液 N₂+ 酒精冷阱 (−78℃), 冷阱中含有 5g 40~80 目的活性炭, 活性炭在冷冻温度下将空气中的甲烷吸附浓缩, 而空气中的大量 N₂、O₂ 等气体则从出口处冲走. 然后将出口处的真空阀关闭, 并将冷阱处的液 N₂+ 酒精换为沸水, 随着温度的上升, 吸附在活性炭中的甲烷解吸附. 待甲烷基本解吸附完后, 将六通阀转换到状态 II, 此时 2 与 3、4 与 5 阀连通, He 气流将冷阱中解吸附的甲烷气体吹入色谱柱. 考虑到

空气甲烷含量极微, 即使经过富集后, 其含量仍然相对较低; 并且其中仍残留有少量的 CO₂、CO、N₂ 和 O₂ 等气体, 将会干扰甲烷的测试结果, 故调整色谱

仪的升温程序为: 30℃—15℃/min—200℃
10min 2min

甲烷经色谱柱分离后进入氧化炉氧化, 然后进入稳定同位素质谱仪, 从而得到大气甲烷常量分析的碳同位素组成. 图 2 是 GC-C-MS 系统测得的标准空气样品中甲烷碳同位素质谱图, 表 2 为标准样品 δ¹³C_{CH₄} 的 10 次测试结果.

由表 2 可知: 该制样系统联机在线分析的标准样品中甲烷的 δ¹³C 平均值为 −30.3 × 10^{−3}, 最大偏差小于 0.4 × 10^{−3}, 与甲烷标准气体的 δ¹³C_{CH₄} 相符, 说明该系统对大气甲烷碳同位素的制样是可行的, 所获数据的精度和准确性完全符合要求.

表 2 标准样品中 δ¹³C_{CH₄} 测试分析结果 (× 10^{−3})

Table 2 The carbon isotopic compositions of methane in standard samples (× 10^{−3})

测试次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ ¹³ C _{CH₄}	−31.1	−29.9	−30.3	−29.9	−30.1	−30.4	−30.7	−30.4	−30.2	−30.3
$\bar{x}$	−30.3			σ_n	0.36		σ_{n-1}	0.38		

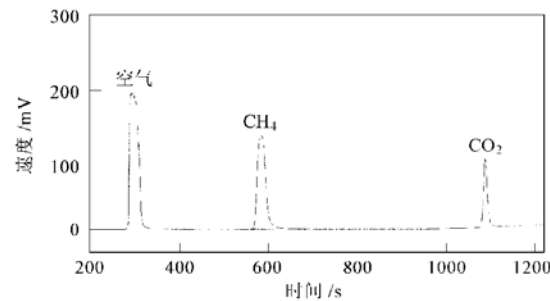


图 2 空气甲烷的一次碳同位素测量质谱图

Fig. 2 Measurement's schematic view of carbon isotope of atmospheric methane

2 大气甲烷碳同位素测试方法在雅克拉凝析气田大气中的应用

雅克拉凝析气田是近年来国内发现的中大型凝析气藏之一, 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. 研究显示: 含油气盆地深部油气藏中的甲烷等气体可以通过渗漏和扩散运移到达地表, 其中未被氧化和降解的甲烷可以通过扩散、对流方式排放到大气中去^[30~33]. 本研究采用作者研制的在线大气甲烷碳同位素制样系统对雅克拉凝析气田上方大气中的甲烷碳同位素组成进行了测试, 同时也测试了气体中的甲烷浓度,

后者是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. 测试结果如表 3, 由表可知, 雅克拉凝析气田上方大气中的甲烷碳同位素组成平均值为 −45.0 × 10^{−3}, 相对全球大气甲烷碳同位素平均值 −47.0 × 10^{−3} ~ −46.2 × 10^{−3}^[17, 34, 35] 明显偏重 1.2 × 10^{−3} ~ 2 × 10^{−3}, 且其大气甲烷浓度平均值 2 000 mg/m³ 也明显高于全球大气甲烷平均浓度值 1 751 mg/m³.

雅克拉凝析油气田为干燥的戈壁地区, 土地生物量生产率极低, 土壤氧化程度较高, 因而土壤生物成因 CH₄ 排放较弱. 但在雅克拉凝析油气田近地表处明显存在地化异常, 甲烷等烃类含量普遍偏高, 这是由于油气盆地深部油气藏中的甲烷等气体渗漏和扩散所造成^[36]. 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 −45 × 10^{−3} ~ −38 × 10^{−3}^[37], 那么气田上方大气中的甲烷碳同位素组成较全球大气甲烷的平均值偏重, 显示了气田上方大气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, 即雅克拉凝析气田上方大气甲烷应为深部油气藏中的甲烷等气体渗漏和扩散所致.

图 3 和图 4 表明, 白天大气甲烷的浓度皆较夜晚偏低, 同时其碳同位素值较夜晚偏轻 (6 月 1 日例

外), 这可能是由于白天日照强、土壤温度较高, 有利于土壤甲烷氧化菌氧化作用^[38,39], 因而使油气藏渗漏和扩散到地表的部分甲烷被土壤吸收氧化, 而夜晚由于土壤温度低抑制了甲烷氧化菌的氧化, 使得大部分渗漏和扩散到地表的甲烷释放到大气中所造成。

表 3 雅克拉凝析油气田上方大气甲烷碳同位素

Table 3 The daily carbon isotopic composition of atmospheric methane in Yakela condensed gas field												
采样日期/年-月-日	2004-05-23		2004-05-24		2004-05-25	2004-05-26			2004-05-31		2004-06-01	
采样时间/o'clock	16:00	02:30	16:00	02:30	13:00	12:30	15:30	12:30	20:30	03:30	15:00	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \times 10^{-3}$	-45.9	-44.3	-45.9	-44.7	-45.8	-45.1	-45	-45.1	-44.1	-45.3	-44.2	
CH_4 浓度 $\times 10^3/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.91	2.15	1.73	1.8	2.04	2.08	2.07	1.91	2.14	2.17	1.99	
平均 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \times 10^{-3}$	-45.0				CH_4 平均浓度 $\times 10^3/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$				2.00			

GC 条件: 气相色谱/火焰离子检测器 (GC/FID) 联机; 不锈钢填充柱, 2m × 2mm, 内填 60~80 目 13 × 分子筛; 柱温: 55℃; 载气: 高纯氮气 (30mL/min); 燃气: H₂ (30mL/min); 助燃气: 空气 (350mL/min); FID 检测器温度: 200℃; 甲烷的浓度变异系数 (CV) 在 0.11%~0.25% 之间。

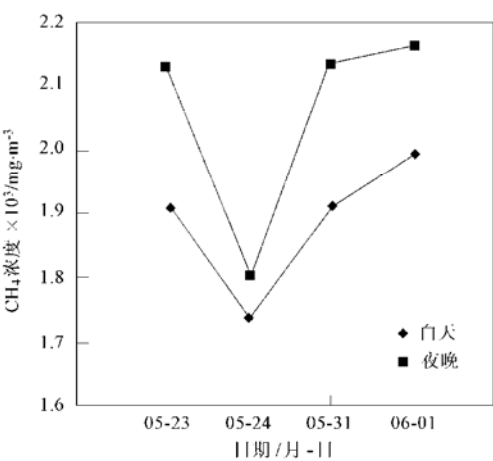


图 3 雅克拉凝析油气田大气甲烷的浓度变化
Fig. 3 Plot of daily average concentration of atmospheric methane in Yakela condensed gas field

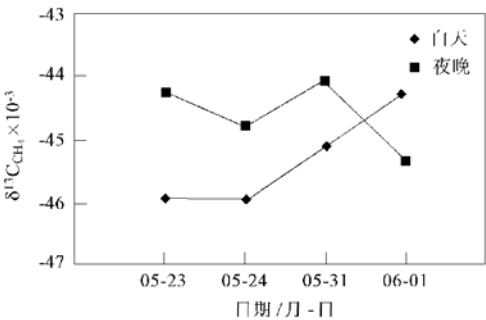


图 4 雅克拉凝析油气田大气甲烷碳同位素变化
Fig. 4 Plot of daily carbon isotope of atmospheric methane in Yakela condensed gas field

3 结论

(1) 在线分析大气甲烷碳同位素的制样技术具有操作相对较为简便、精度较高(最大偏差小于 0.4

× 10⁻³)、测试时间短(45min)和用样量少(200mL)的优点。该系统与质谱仪直接联机减少了由收集和转移样品所产生的大气污染, 且该制样系统体积小(前处理系统体积 < 20mL, 其中冷阱体积 < 5mL), 能够使富集的绝大部分甲烷气样进入质谱计, 从而提高了仪器的灵敏度, 使仪器工作在更好的线性空间。

(2) 采用在线分析大气甲烷碳同位素的制样技术对雅克拉凝析气田大气甲烷碳同位素测试结果表明: 该气田上方大气甲烷碳同位素组成平均值明显重于全球大气甲烷碳同位素平均值, 示踪了其甲烷主要来源于深部凝析油气藏中的甲烷等气体的渗漏和扩散。并且由于白天日照强, 土壤温度高, 使气田渗漏和扩散到地表的部分甲烷被土壤甲烷氧化菌氧化, 因此白天大气甲烷的浓度低于夜晚, 且甲烷碳同位素值较夜晚偏轻。

致谢: 以上同位素实验均在中国科学院兰州地质研究所气体地球化学实验室完成, 李立武研究员给予了大力的支持, 在此谨表谢意。

参考文献:

[1] Etheridge D M, Pearman G I, Frasier P J. Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation rate Antarctic ice core[J]. Tellus, 1992, 44: 282~294.

[2] Dlugokencky E J, Steele L P, Land P M, et al. The Growth rate and distribution of atmospheric methane[J]. J. Geophys. Res., 1994, 99: 17021~17043.

[3] Dlugokencky E J, Masarie K A, Lang P M, et al. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden[J]. Nature, 1998, 393: 447~450.

[4] Dlugokencky E J. Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state? [J] Geophysical Research Letters, 2003, 30: 5-1~5-4.

[5] Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Houghton J T, Meira Filho L G, Callander B A, et al. Climate Change 1995:

- The Science of Climate Change [C]. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1996. 572.
- [6] Crutzen P J. Methane's sink and sources[J]. Nature, 1991, **350**: 380~ 381.
- [7] Houghton J T, Meira Filho L G, Callander B A, *et al.* Climate Change 1995: The Science of Climate Change[M]. New York: Cambridge University Press, 1996. 571.
- [8] Wuebbles D J, Hayhoe H. Atmospheric methane and global change[J]. Earth Science Reviews, 2002, **57**: 177~ 210.
- [9] 朱玫, 田洪海, 唐孝炎. 同位素方法在大气甲烷研究中的应用[J]. 环境与开发, 1998, **19** (2): 1~ 6.
- [10] 张仁健, 王明星, 李晶, 等. 中国甲烷排放现状[J]. 气候与环境研究, 1999, **4** (2): 194~ 202.
- [11] 王明星, 戴爱国, 黄俊, 等. 中国甲烷排放量的估算[J]. 大气科学, 1993, **17** (1): 52~ 64.
- [12] 王明星, 张仁健, 郑循华. 温室气体的源和汇[J]. 气候与环境研究, 2000, **5** (1): 75~ 79.
- [13] Braunlich M, Aballain O, Marik T, *et al.* Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firn air[J]. J. Geophys. Res., 2001, **106** (D17): 20465~ 20481.
- [14] Tyler S C, Zimmerman P R, Cumberbatch C, *et al.* Measurements and interpretations of ^{13}C of methane from termites, rice paddies and wetlands in Kenya[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1988, **2**: 349~ 355.
- [15] Rust F E. Ruminant methane ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) values: Relation to atmospheric methane[J]. Science, 1981, **211**: 1044~ 1046.
- [16] Dahnke H, Kleine D, Urban W, *et al.* Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy[J]. Appl. Phys. B, 2001, **72**: 121~ 125.
- [17] Quay P D, Stutsman J, Wilbur D O, *et al.* The isotopic composition of atmospheric methane[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999, **13**: 445~ 461.
- [18] Rice A L, Gotoh A A, Ajie H O, Tyler S C. High precision continuous flow measurement of ^{13}C and D of atmospheric CH_4 [J]. Analytical Chemistry, 2001, **73**: 4104~ 4110.
- [19] Bergamaschi P, Brenninkmeijer C A M, Hahn M, *et al.* Isotope analysis based source identification for atmospheric CH_4 and CO sampled across Russia using the Trans-Siberian railroad [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, **103**: 8227~ 8235.
- [20] Stevens C M, Rust F E. The carbon isotopic composition of atmospheric methane[J]. Journal of Geophysical Research, 1982, **87**: 4879~ 4882.
- [21] Stevens C M, Engelkemeir A. Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources[J]. Journal of Geophysical Research, 1988, **93**: 725~ 733.
- [22] Wahlen M, Tanaka N, Henry R, *et al.* Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: the contribution from fossil carbon[J]. Science, 1989, **245**: 286~ 290.
- [23] Lassey K R, Lowe D C, Brenninkmeijer C A M, Gomez A J. Atmospheric methane and its carbon isotopes in the Southern Hemisphere: their time series and an instructive model[J]. Chemosphere, 1993, **26**: 95~ 109.
- [24] Lowe D C, Brenninkmeijer C A M, Brailsford G W, *et al.* Concentration and ^{13}C records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: evidence for changes in methane sources [J]. Journal of Geophysical Research, 1994, **99**: 16913~ 16925.
- [25] Snover A K, Quay P D, Hao W M. The D/H content of methane emitted from biomass burning [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, **14**: 11~ 24.
- [26] Hilkert A W, Douthitt C B, Schluter H J, Brand W A. Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999, **13**: 1226~ 1230.
- [27] Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A, Hayes J M. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis [J]. Organic Geochemistry, 1999, **30**: 1193~ 1200.
- [28] Keita Yamadaa b, Yoko Ozakie, Fumiko Nakagawa, *et al.* An improved method for measurement of the hydrogen isotope ratio of atmospheric methane and its application to a Japanese urban atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 1975~ 1982.
- [29] 李金华. 痕量甲烷碳同位素真空制样系统的研制与贵州一些水稻田甲烷碳同位素的初步测定[J]. 地质地球化学, 1994, **5**: 97~ 99.
- [30] Vermeulen A T, Eisma R, Hensen A, *et al.* Transport model calculations of NW-European methane emissions [J]. Environmental Science & Policy, 1999, **2**: 315~ 324.
- [31] 张同伟, 王先彬, 陈践发, 等. 天然气运移地气组分地球化学示踪[J]. 沉积学报, 1993, **17** (4): 627~ 631.
- [32] 房德权, 宋岩, 马忠宝. 天然气扩散模型及彩 25 井巴山组油气藏天然气扩散量计算[J]. 中国科学(D 辑), 2000, **30** (5): 486~ 492.
- [33] 张平中, 王先彬, 申歧祥, 等. 土壤甲烷及碳同位素地球化学特征[J]. 沉积学报, 1993, **11** (4): 627~ 631.
- [34] Stevens C M, Rust F E. The carbon isotopic composition of atmospheric methane[J]. J. Geophys. Res., 1982, **87**: 4879~ 4882.
- [35] Tyler S C. Measurements and modeling of atmospheric methane using stable carbon isotopes[J]. IGAC Activities, 1999. 3~ 7.
- [36] 蒋涛, 陈浙春. 烃类垂向微渗漏及其地表异常显示[J]. 物探与化探, 2003, **27** (2): 92~ 96.
- [37] 陈践发, 徐永昌, 黄第藩. 塔里木盆地东部地区天然气地球化学特征及成因探讨(之二) [J]. 沉积学报, 2001, **19** (1): 141~ 144.
- [38] Wang Y F, Ji B M, Chen Z Z, *et al.* Preliminary results of a study on CH_4 flux in Xilin River Basin steppe under different grazing intensities[J]. Acta Phytocool Sin, 2000, **24** (6): 693~ 696 (in Chinese).
- [39] Nesbit S P, Breitenbeck G A. A laboratory study of factors in fluencing methane up take by soils[J]. Agri. Ecos. Environ., 1992, **41**: 39~ 54.