



地球化学

Geochimica

ISSN 0379-1726, CN 44-1398/P

《地球化学》网络首发论文

题目: 南海海马冷泉渗漏区的甲烷碳循环: 来自孔隙水和数值模拟的约束
作者: 朱金玉, 冯俊熙, 管红香
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2025.04.201
收稿日期: 2025-01-21
网络首发日期: 2025-04-30
引用格式: 朱金玉, 冯俊熙, 管红香. 南海海马冷泉渗漏区的甲烷碳循环: 来自孔隙水和数值模拟的约束[J/OL]. 地球化学.
<https://doi.org/10.19700/j.0379-1726.2025.04.201>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

南海海马冷泉渗漏区的甲烷碳循环：来自孔隙水和数值模拟的约束

朱金玉¹, 冯俊熙³, 管红香^{1, 2*}

(1. 深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东青岛 266100; 2. 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛 266061; 3. 广州海洋地质调查局, 中国地质调查局, 广州 511458)

摘要：在海底冷泉系统中，甲烷主要被甲烷厌氧氧化古菌和硫酸盐还原菌耦合的甲烷厌氧氧化作用(AOM)所消耗。孔隙水研究对于准确识别硫酸盐-甲烷转换带(SMT)、判断甲烷成因和量化甲烷通量至关重要。本次研究，我们对南海海马冷泉渗漏中心两个代表性站位(ROV2A、ROV2Y)的孔隙水样品进行了详尽的地球化学分析，包括离子浓度(SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、溶解无机碳(DIC)含量及其碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的测定。研究表明，两个站位的 SMT 普遍较浅，分别在离海底 0.3 m 和 0.2 m 附近。进一步分析发现，在 SMT 处，两个站位的硫酸盐还原主要由 AOM 驱动，浅层沉积物中由 AOM 和有机物氧化共同驱动。为了更深入地量化这些过程，我们采用一维反应运输模型对两个站位的离子浓度和 DIC 含量进行了数值模拟。模拟结果表明，两个站位的 SMT 下底界甲烷通量均较大，分别为 $112.72 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ a})$ 和 $83.11 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ a})$ ，对 AOM 作用的贡献为 99%。此外，结合 DIC 及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的四端元混合模型分析，我们发现两个站位的甲烷成因主要为生物成因和热成因的混合，而各个生物地球化学过程对 DIC 的贡献则主要来源于 AOM 作用。孔隙水的数值模拟和四端元混合模型为追踪冷泉环境下甲烷的来源、揭示冷泉系统中碳循环的动态变化，以及重建深海冷泉渗流模式提供了重要的参考依据。

关键词：冷泉；甲烷厌氧氧化；反应运输模型；中国南海

中图分类号：P736.4

文献标志码：A

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2025.04.201

Methane cycling in Haima Seep, South China Sea: Numerical modeling insights

ZHU Jinyu¹, FENG Junxi³, GUAN Hongxiang^{1, 2*}

(1. Frontier Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE and College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China; 2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266061, Shandong, China; 3. MLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 511458, China)

Abstract: In submarine cold seep systems, methane diffusing upward from deep sediments reacts with downward-diffusing sulfate in shallow sediment pore water via anaerobic oxidation of methane (AOM), a process mediated by the collaboration of anaerobic methane-oxidizing archaea (ANME) and sulfate-reducing bacteria. The investigation of pore water is crucial for accurately identifying the depth of the sulfate-methane transition (SMT), determining methane origin, and quantifying methane flux. In this study, we conducted detailed geochemical analysis of pore water samples from two sites (ROV2A and ROV2Y) of the Haima cold seep seepage center in South China Sea, including determination of ion concentration, dissolved inorganic carbon

收稿日期: 2025-01-21; 改回日期: 2025-03-04

项目资助: 国家自然科学基金项目(42276053、42202174)、崂山实验室科技创新项目(LSKJ202203502)、泰山学者青年专家项目(tsqn202211069)、广东省自然科学基金面上项目(2022A1515011822)、中央高校基本科研业务费专项(202172002、202212010)联合资助。

第一作者简介: 朱金玉(2000-), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业。E-mail: zhujinyu1212@163.com

通信作者: 管红香(1981-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事生物地球化学、元素和同位素地球化学、海洋地质学研究。E-mail: guanhongxiang@ouc.edu.cn

(DIC) content and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. The results indicate that the SMT at both sites are generally shallow, located around 0.3 m and 0.2 m respectively. Further analysis reveals that sulfate reduction at SMT is primarily driven by AOM at both sites, while in the shallow sediments, it is co-driven by AOM and organic matter oxidation. To further quantify these processes, one-dimensional reactive transport model was employed to simulate numerically the ion concentrations and DIC content at two sites. The modeling results demonstrate that these two sites exhibit considerable benthic methane fluxes, measuring 112.72 mmol/(m²·a) and 83.11 mmol/(m²·a), with AOM accounting for 99% of these fluxes. In addition, a four-end-member mixing model analysis of DIC and its $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, indicated that methane at both sites primarily originates from a mixture of biogenic and thermogenic sources, while AOM was found to be the dominant biogeochemical process contributing to DIC. Numerical simulation of pore water chemistry and application of four-end-member mixing model provide crucial insights into tracking methane sources, analyzing the dynamic carbon cycle, and reconstructing seepage models in cold seep environments.

Keywords: cold seep; anaerobic oxidation of methane; reaction transport model; South China Sea

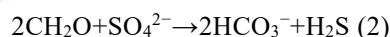
0 引言

甲烷是一种强效的温室气体,其增温潜势远高于二氧化碳,主要以气态、液态和固态形式储存在沉积物中(Falkowski et al., 2000; Deng et al., 2020; Ferré et al., 2020)。海底沉积物中甲烷的释放,对于环境研究至关重要。冷泉,主要分布于大陆坡,因其携带大量甲烷,被认为是研究天然气水合物分解和甲烷释放的理想场所(Campbell, 2006; Boetius and Wenzhöfer, 2013; Suess, 2014; Ceramicola et al., 2018)。在冷泉流体向上迁移的过程中,其所携带的甲烷会受到甲烷厌氧氧化古菌(anaerobic methane-oxidizing archaea, ANME)和硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)的共同作用而被消耗,这一关键过程被称作甲烷厌氧氧化作用(Anaerobic Oxidation of Methane, AOM)(Boetius et al., 2000),主要的化学方程式如下:



研究表明, AOM 作用能够有效消耗将近 90% 的甲烷,从而显著减少甲烷这一强效温室气体向海洋和大气中的排放(Reeburgh, 2007)。因此,对 AOM 作用的研究对于理解全球甲烷碳循环,以及评估其对气候变化的影响具有至关重要的意义。

在冷泉系统中,发生 AOM 作用的层位被称为硫酸盐-甲烷转换带(Sulfate Methane Transition, SMT),在 SMT 上方,有机质在硫酸盐的参与下发生降解,这一过程被称为有机质硫酸盐还原作用(Organoclastic Sulfate Reduction, OSR)(Berner, 1980)。OSR 作用将有机质中的碳转化为溶解态形式释放到孔隙水中,其主要反应方程式如下:



AOM 和 OSR 作用过程中都会产生大量的溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)(Claypool and Kaplan, 1974; Berner, 1980; Boetius et al., 2000)。DIC 的累积会导致孔隙水碱度显著增加,促进 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子结合并形成自生碳酸盐岩沉淀(Bradbury and Turchyn, 2019; Aloisi et al., 2000)。因此,对 OSR 作用、AOM 作用以及自生碳酸盐岩沉淀的研究,对于理解冷泉的物质和元素循环,以及其对深海碳封存的潜在作用,具有重要的参考价值。

位于 SMT 底部的产甲烷作用以及冷泉流体所携带的甲烷是 AOM 主要的甲烷来源。然而,对于这两部分甲烷来源在 AOM 作用中所占的相对贡献,仍然是科学家们持续关注的关键问题。为了更准确地追踪外部来源的甲烷,并量化流体来源的甲烷通量,一维反应运输模型常被用于相关研究。该模型通过计算孔隙水中离子通量和反应速率,不仅可以量化深部来源的甲烷通量,还能够评估其对 AOM 作用的相对贡献(Dale et al., 2008; Chuang et al., 2013; Luo et al., 2015; Feng et al., 2019; Luo et al., 2020; Cao et al., 2023)。通过这些定量分析,我们可以更深入地理解冷泉环境中碳的迁移、转化和封存的动态变化过程。此外,冷泉系统中甲烷的成因复杂多样,主要分为微生物成因和热成因两大类(Bernard et al., 1977; Kennicutt et al., 1993)。然而,并非所

有研究站位都具备直接测量甲烷浓度及其碳同位素的条件。针对这种情况,一种有效的替代方法是利用 DIC 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 构建四端元混合模型。该模型通过定量分析各个生物地球化学过程对 DIC 的贡献,进而推算出 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 并判定甲烷的成因和来源(Hu et al., 2018; Feng et al., 2019)。这种方法可以在缺乏直接甲烷数据的情况下,为我们理解冷泉系统中甲烷的形成和迁移路径提供重要的线索。

琼东南盆地位于南海北部大陆架西部,是在中生代结晶基底之上发育形成的新生代被动大陆边缘断陷盆地,面积约 $4.5 \times 10^4 \text{ km}^2$ (翟普强等, 2013)。该盆地在构造上属于新生代大陆边缘裂谷形成的复合盆地(何家雄等, 2006),第四纪沉积层和新近系上新统海相泥岩富含有机质,为油气生成提供了良好的生烃环境(Xie et al., 2006)。此外,盆地内构造发育,多种与甲烷渗漏相关的地质特征被相继报道,包括冷泉、羽流、气烟囱和麻坑等(Liang et al., 2017; Wang et al., 2018; Ye et al., 2019)。丰富的气源、有利的生烃条件以及良好的地质构造特征,使得琼东南盆地成为一个巨大的天然气水合物资源远景区(陈多福等, 2004)。

本次研究样品采自南海海马冷泉的两个活动站位。通过详细的地球化学分析(包括阴阳离子浓度、DIC 浓度以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 测定),并结合一维反应运输模型,对两个站位进行数值模拟,从而量化各站位中主要生物地球化学反应的反应速率和离子通量。为了进一步识别甲烷的成因和来源,以及 DIC 的来源和去向,我们还采用了四端元混合模型进行分析。通过这些综合分析,本研究旨在深入理解南海海马冷泉的生物地球化学过程,并揭示其复杂的碳循环动态。

1 样品与方法

1.1 分析方法

研究样品于 2021 年 5 月,在“海洋地质”六号执行的海马冷泉航次中,通过插管(ROV2A: 35 cm)和液压管(ROV2Y: 50 cm)采集。这两根岩心分别取自南海海马冷泉渗漏中心($16^\circ 43.8' \text{N}$, $110^\circ 28.5' \text{E}$),其中 ROV2A 位于贻贝分布区,ROV2Y 位于管虫分布区。样品采集后,在 PVC 管上分别以 3 cm(ROV2A)和 5 cm(ROV2Y)的间隔钻孔,随后采用 Rhizon 取样器进行孔隙水抽取。所获得的孔隙水样品立即封装于 15 mL 离心管中,并于 4°C 条件下保存,以备后续分析。

为测试阴、阳离子浓度,取 0.1 mL 孔隙水样品,与超纯水以 1:100 的比例进行稀释。阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^-)的分析采用美国戴安公司(Dionex)ICS-2100 型离子色谱仪,色谱柱为 Dionex IonPac AS18(4 mm $\times$ 250 mm),淋洗液为超纯水,流速设定为 1.0 mL/min。阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的分析则采用瑞士万通(Metrohm)1-930-2360 型离子色谱仪,色谱柱为 Metrosep C4-150/4.0,淋洗液为 1.6 mmol/L 硝酸和 0.75 mmol/L 吡啶二羧酸的混合溶液,流速设定为 0.9 mL min $^{-1}$ 。上述阴、阳离子测定的标准偏差均小于 2%。

溶解无机碳(DIC)及其碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的测定采用美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific)生产的 MAT 253 型同位素比值质谱仪,并联合 GasBench II 进样系统。具体分析步骤如下:首先,向 15 mL 的顶空瓶(Labco)中注入适量无水磷酸(H_3PO_4),经氦气排空后注入 0.2 mL 水样。水样与磷酸充分反应产生二氧化碳(CO_2)气体,将产生的 CO_2 经毛细管色谱柱除杂后,由氦气载入同位素比值质谱仪进行分析,测定其碳同位素比值。 $\delta^{13}\text{C}$ 值以国际标准 VPDB(Vienna Pee Dee Belemnite)为参考标准。DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测定精度分别优于 2%和 0.1‰。

1.2 反应运输模型

为了量化两个站位中的甲烷通量,运用一维反应运输模型模拟了 ROV2A 和 ROV2Y 站点的离子浓度数

据。本模型包含了以下生物地球化学过程：颗粒有机碳(Particulate Organic Carbon, POC)的降解、AOM、OSR、产甲烷作用以及自生碳酸盐岩沉淀。表 1 列出了各离子速率表达式：

表 1 离子速率计算方程

Table 1 Rate expressions describing the biogeochemical reactions	
变量	速率
SO_4^{2-}	$-0.5R_{\text{SR}}-R_{\text{AOM}}$
CH_4	$0.5R_{\text{MG}}-R_{\text{AOM}}$
DIC	$d_s(1-\varphi)/12 R_{\text{POC}}-0.5R_{\text{MG}}+R_{\text{AOM}}-R_{\text{CP}}-R_{\text{MP}}$
Ca^{2+}	$-R_{\text{CP}}$
Mg^{2+}	$-R_{\text{CP}}$
POC	$-R_{\text{POC}}$

孔隙水中溶质运移和反应，以及沉积物中 POC 的降解过程，均采用偏微分方程进行数值模拟计算(Boudreau, 1997; Berner, 1980):

$$\frac{\partial \varphi \cdot C}{\partial t} = \frac{\partial \varphi \cdot D_s \cdot \frac{\partial C}{\partial x}}{\partial t} - \frac{\partial \varphi \cdot upw \cdot C}{\partial x} + \varphi \cdot \sum R \quad (3)$$

$$\frac{\partial (1-\varphi) \cdot \text{POC}}{\partial t} = -\frac{\partial (1-\varphi) \cdot us \cdot \text{POC}}{\partial x} + (1-\varphi) \cdot \sum R \quad (4)$$

式中: t 为时间(a); x 为模拟的沉积物深度(m); φ 为孔隙度; C 为孔隙水中不同溶质的浓度(mmol/L); D_s 为特定溶质在孔隙水中的有效扩散系数(cm^2/a); upw 为溶质在压实埋藏和流体渗漏共同作用下的净速度(cm/a); us 为稳态埋藏条件下的沉积速率(cm/a); $\sum R$ 为反应速率之和; POC 表示颗粒有机碳的含量。

由于压实作用，沉积物孔隙度随着埋藏深度的增加而逐渐降低(Boudreau, 1997):

$$\varphi(x) = \varphi_f + (\varphi_0 - \varphi_f) \cdot e^{-Px} \quad (5)$$

式中: φ_0 为海水-沉积物界面的孔隙度; φ_f 为沉积压实后的孔隙度; P 为孔隙度随埋藏深度增加的递减速率。

孔隙水中溶质的有效扩散系数由其在海水中的扩散系数和孔隙度共同限定(Oelkers and Helgeson, 1991; Boudreau, 1997):

$$D_s = \frac{D_i}{1 - 2\ln \varphi} \quad (6)$$

式中: D_i 为任意溶质在海水中的扩散系数，其数值受温度的影响。

沉积物的沉积速率受控于沉积速度和孔隙度，孔隙水中溶质的迁移速度由沉积物的沉积速率和流体渗漏速度共同决定(Wallmann et al., 2006; Reeburgh, 2007)。

$$us(x) = \frac{(1-\varphi_f) \cdot u_f}{1-\varphi_0} \quad (7)$$

$$upw(x) = \frac{\varphi_f \cdot u_f}{\varphi(x)} - \frac{\varphi_0 \cdot v_0}{\varphi(x)} \quad (8)$$

模型中各项生物地球化学反应的反应速率计算如下(Wallmann et al., 2006; Chuang et al., 2019):

$$R_{\text{POC}} = \frac{K_c}{C_{\text{DIC}} + C_{\text{CH}_4} + K_c} \cdot K_{\text{POC}} \cdot \text{POC} \quad (9)$$

$$K_{\text{POC}} = 0.16 \cdot \left(a_0 + \frac{x}{u_f}\right)^{-0.95} \quad (10)$$

$$R_{\text{SR}} = \frac{d_s \cdot (1-\varphi) \cdot 10^6}{12 \cdot \varphi} \cdot \frac{C_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{SO}_4^{2-}} + K_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot R_{\text{POC}} \quad (11)$$

$$R_{\text{MG}} = \frac{d_s \cdot (1 - \phi) \cdot 10^6}{12 \cdot \phi} \cdot \frac{K_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{SO}_4^{2-}} + K_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot R_{\text{POC}} \quad (12)$$

$$R_{\text{AOM}} = K_{\text{AOM}} \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (13)$$

$$R_{\text{CP}} = K_{\text{CP}} \cdot (C_{\text{Ca}} - C_{\text{Ca(OBS)}}) \quad (14)$$

$$R_{\text{MP}} = K_{\text{MP}} \cdot (C_{\text{Mg}} - C_{\text{Mg(OBS)}}) \quad (15)$$

式中: a_0 代表有机质的初始年龄, K_c 为 POC 降解的动力学速率常数, d_s 表示沉积物的密度, $K_{\text{SO}_4^{2-}}$ 是硫酸盐还原的动力学速率常数, K_{AOM} 为 AOM 的动力学速率常数, K_{CP} , K_{MP} 分别是钙镁沉淀的动力学速率常数。具体的参数如表 2 所示。

表 2 ROV2A 和 ROV2Y 站位模拟参数
Table 2 Simulation parameters of sites ROV2A and ROV2Y

参数	名称	ROV2A	ROV2Y	单位
物理参数				
T	底水温度	3	3	℃
P	海底压力	100	100	bar
S	底水盐度	34.7	34.7	-
d_s^a	沉积物密度	2.5	2.5	g/cm
u_f^a	沉积埋藏速率	0.017	0.017	cm/a
v_0	流体渗漏速率	40	50	cm/a
ϕ_0^b	沉积物表层孔隙度	0.7	0.7	-
ϕ_f^b	压实后的孔隙度	0.54	0.54	-
p^b	孔隙度随深度降低速率	0.005	0.005	-
L	模拟深度	200	200	cm
$D_{\text{SO}_4^{2-}}^c$	SO_4^{2-} 扩散系数	177	177	cm^2/a
$D_{\text{CH}_4}^c$	CH_4 扩散系数	276	276	cm^2/a
$D_{\text{Ca}^{2+}}^c$	Ca^{2+} 扩散系数	125	125	cm^2/a
$D_{\text{Mg}^{2+}}^c$	Mg^{2+} 扩散系数	174	174	cm^2/a
生物地球化学参数				
$K_{\text{SO}_4^{2-}}^d$	SO_4^{2-} 动力学常数	0.2	0.2	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
K_{AOM}	AOM 动力学常数	0.01	3×10^{-3}	$\mu\text{mol}/(\text{cm}^3 \text{ a})$
K_{CP}^d	Ca^{2+} 沉淀动力学常数	0.5	0.5	a^{-1}
K_{MP}^d	Mg^{2+} 沉淀动力学常数	0.5	0.5	a^{-1}
r_N^e	N: C	16/106	16/106	-
a_0	有机质初始年龄	80	80	ka
K_C^f	POC 降解动力学常数	35	35	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
边界条件				
$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{x=0, L}$	SO_4^{2-} 上、下边界浓度	28/0.0	28/0.0	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{CH}_4}^{x=0, L}$	CH_4 上、下边界浓度	$5 \times 10^{-4}/10$	$1 \times 10^{-4}/20$	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$

$C_{\text{NH}_4^+} x=0, \text{L}$	NH_4^+ 上、下边界浓度	1/1	1/1	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{DIC}} x=0, \text{L}$	DIC 上、下边界浓度	1/10	1/8	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{Na}^+} x=0, \text{L}$	Na^+ 上、下边界浓度	430/430	430/430	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{Cl}^-} x=0, \text{L}$	Cl^- 上、下边界浓度	580/580	580/580	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{Ca}^{2+}} x=0, \text{L}$	Ca^{2+} 上、下边界浓度	10/2.325	10/2.325	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_{\text{Mg}^{2+}} x=0, \text{L}$	Mg^{2+} 上、下边界浓度	52/49	49/46	$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$

注: ^a 据 Hu et al., 2019; ^b 据 Luo et al., 2015, Wang et al., 2000; ^c 据 Boudreau, 1997; ^d 据 Chuang et al., 2019; ^e 据 Chuannng et al., 2013; ^f 据 Wallmann et al., 2006。

2 研究结果

2.1 测试结果

ROV2A 和 ROV2Y 两个站位中的 SO_4^{2-} 在沉积物-水界面的浓度均为 28 mmol/L, 与海水中 SO_4^{2-} 的浓度 (28~29 mmol/L) 接近。随后, SO_4^{2-} 浓度随沉积深度的增加呈现近线性的降低趋势, 并在 28 cm(ROV2A)和 18 cm(ROV2Y)处降至零(图 1)。两个站位中 Na^+ 、 Cl^- 的浓度变化幅度较小, 均稳定在 430 mmol/L 和 570 mmol/L 左右。DIC 浓度变化趋势与 SO_4^{2-} 相反, ROV2A 站位的 DIC 从沉积物-水界面的 1.6 mmol/L 逐渐增加, 在 SMT 处达到峰值 16.4 mmol/L; ROV2Y 站位的 DIC 浓度从 2.5 mmol/L 逐渐增加, 在 SMT 处达到峰值 10.8 mmol/L。ROV2A 站位中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 从沉积物-水界面随埋藏深度逐渐降低, 由 -5‰ 降至 -37‰, ROV2Y 站位中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 从 -9‰ 降至 -38‰ 后趋于稳定, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的垂直剖面与 DIC 的浓度剖面呈现出明显的镜像关系。此外, ROV2A 和 ROV2Y 两个站位中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度由于与 DIC 结合而逐渐降低, 分别从 10 mmol/L 降低到 2 mmol/L 和从 7.5 mmol/L 降低到 1.5 mmol/L。两个站位详细的地球化学参数测试结果见表 3。

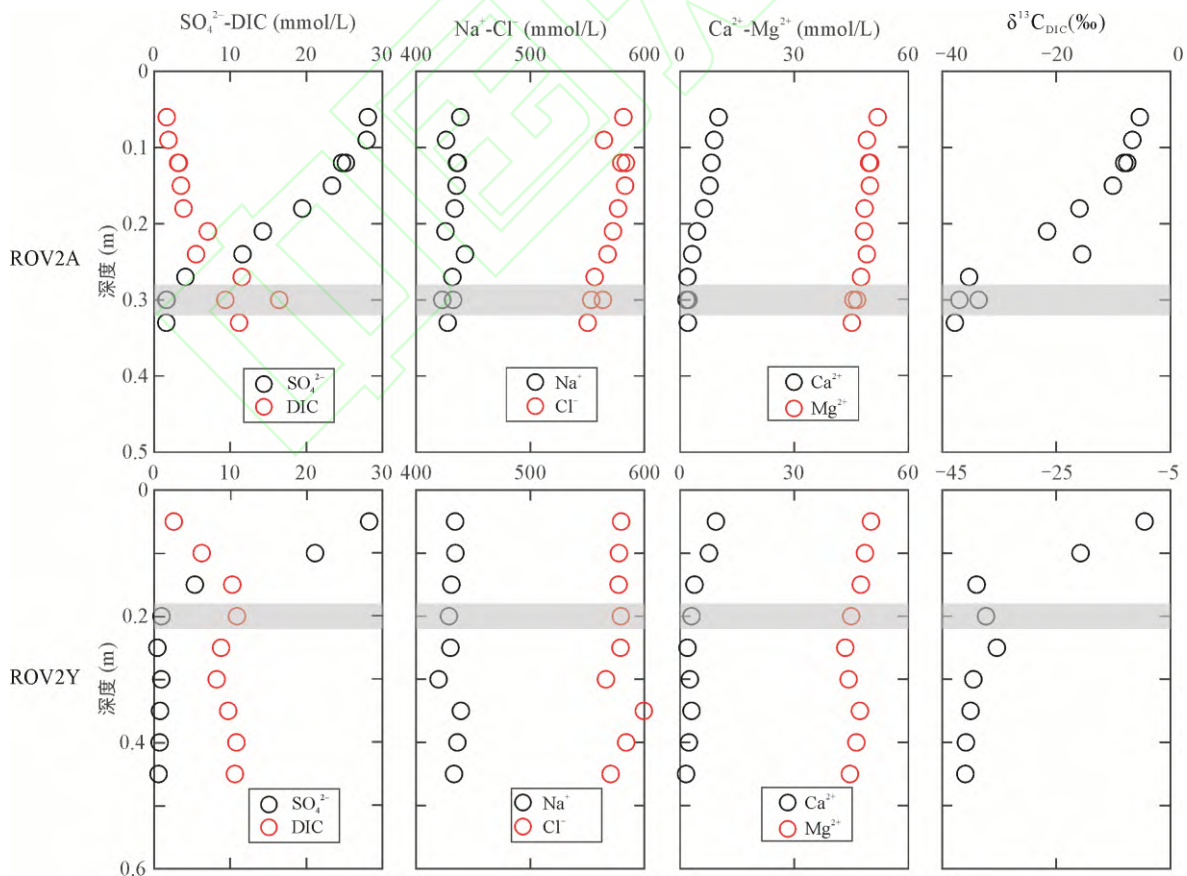


图 1 离子浓度剖面图

Fig.1 Concentration profiles of SO_4^{2-} , DIC, Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

表 3 研究区 ROV2A 与 ROV2Y 站位地球化学参数测试结果
Table 3 Geochemical Data of sites ROV2A and ROV2Y in the Study Area

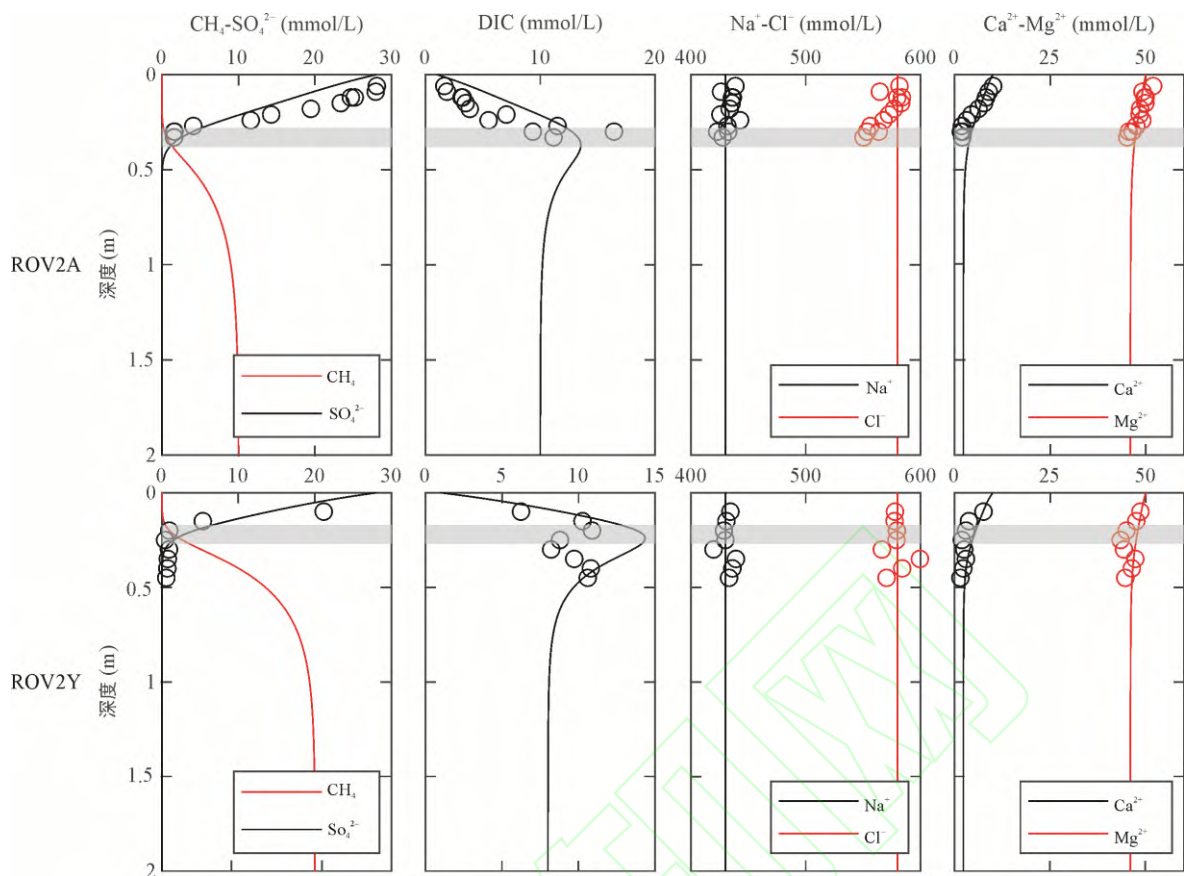
深度(m)	SO ₄ ²⁻	DIC	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	δ ¹³ C _{DIC} (‰)	深度(m)	SO ₄ ²⁻	DIC	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	δ ¹³ C _{DIC} (‰)
ROV2A								ROV2Y							
0.06	28.29	1.55	441	574	10.33	51.38	-4.02	0.05	28.26	2.57	434	580	9.40	50.17	-9.51
0.06	28.08	1.65	439	582	10.10	51.92	-5.36	0.1	21.14	6.24	434	578	7.58	48.58	-20.75
0.09	27.93	1.87	426	565	8.95	49.13	-6.66	0.15	5.34	10.26	431	577	3.78	47.50	-38.95
0.12	25.19	3.25	436	584	8.23	49.96	-8.09	0.2	0.96	10.89	429	579	3.00	44.96	-37.30
0.12	24.69	3.14	436	580	8.25	49.67	-7.57	0.25	0.42	8.79	430	579	1.93	43.42	-35.41
0.15	23.37	3.51	435	583	7.73	49.88	-10.07	0.3	0.92	8.21	420	566	2.55	44.29	-39.52
0.18	19.46	3.86	434	577	6.28	48.50	-15.92	0.35	0.77	9.72	439	599	2.99	47.25	-40.01
0.21	14.28	7.04	426	572	4.45	48.38	-21.59	0.4	0.71	10.81	436	584	2.30	46.33	-40.82
0.24	11.61	5.50	443	568	3.18	49.08	-15.46	0.45	0.57	10.61	433	570	1.55	44.63	-40.92
0.27	4.10	11.51	432	556	1.93	47.54	-35.28								
0.3	1.65	16.43	432	564	2.20	46.50	-36.98								
0.3	1.60	9.35	423	553	1.68	45.54	-33.60								
0.33	1.59	11.16	428	550	2.03	45.13	-37.77								

注: 单位为 mmol/L。

2.2 模拟结果

本研究中, ROV2A 和 ROV2Y 两个站位的数值模拟深度均设定为 0.5 m, 以覆盖主要的生物地球化学活动区域。对于大多数离子, 模型的模拟曲线与实测数据均表现出较好的一致性, 表明模型能够较好地重现沉积柱中的离子浓度分布特征。然而, 由于 ROV2Y 站位 DIC 的浓度实测数据离散性较高, 导致其模拟曲线与实验数据的拟合程度相对较低。尽管如此, 数值模拟结果仍然提供了有价值的认识, 并为理解该区域的地球化学过程提供了依据, 详细的模拟结果如图 2 所示。

基于反应运输模型计算得到 ROV2A 和 ROV2Y 中生物地球化学过程的反应速率以及各离子的边界通量, 汇总如下表 4 所示。结果显示, 两个站位中的颗粒有机碳降解速率(R_{POC})基本一致, 分别是 2.03 mmol/(m²·a) 和 2.56 mmol/(m²·a)。ROV2Y 站位的硫酸盐还原速率(R_{SR} ; 1.86 mmol/(m²·a))为 ROV2A 站位(0.93 mmol/(m²·a))的两倍。同样地, ROV2Y 站位的产甲烷速率(R_{MG} ; 0.71 mmol/(m²·a))也高于 ROV2A 站位(0.09 mmol/(m²·a))。然而, ROV2Y 站位中的 AOM 速率(R_{AOM} ; 75.86 mmol/(m²·a))则低于 ROV2A 站位(111.24 mmol/(m²·a))。值得注意的是, 两个站位的 SMT 下底界甲烷通量($F_{CH_4(x=L)}$; 112.72 mmol/(m²·a)和 83.11 mmol/(m²·a))均显著大于深度整合的产甲烷速率(0.09 mmol/(m²·a)和 0.71 mmol/(m²·a))。此外, 硫酸盐还原速率(分别为 0.93 mmol/(m²·a) 和 1.86 mmol/(m²·a))明显低于 AOM 作用的速率(分别为 111.24 mmol/(m²·a)和 75.86 mmol/(m²·a)), 其中 ROV2A 站位中的 R_{SR} 比 R_{AOM} 低约两个数量级。



圆点：实测数据；曲线：模拟曲线；灰色阴影区域：SMT 层位。

图 2 阴阳离子模拟剖面图

Fig.2 Modeling results of ions profiles

表 4 ROV2A 和 ROV2Y 站位模拟结果：深度整合速率(R)及各离子的边界通量(F)

Table 4 Modeling results of sites ROV2A and ROV2Y: depth-integrated rates (R) and benthic flux (F) of different ions.

站位	R_{POC}	R_{SR}	R_{MG}	R_{AOM}	$F_{DIC}(x=0)$	$F_{SO_4^{2-}}(x=0)$	$F_{CH_4}(x=0)$	$F_{Ca}(x=0)$	$F_{DIC}(x=L)$	$F_{SO_4^{2-}}(x=L)$	$F_{CH_4}(x=L)$	$F_{Ca}(x=L)$
ROV2A	2.03	0.93	0.09	111.24	-3.42	-24.2	-0.16	-9.23	12.35	34.05	112.72	25.29
ROV2Y	2.56	1.86	0.71	75.86	-151.33	-361.53	-1.72	-142.96	39.49	1.05	83.11	31.9

注：单位为 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \text{ a})$ 。

3 讨论

3.1 AOM 作用与 OSR 作用

在 ROV2A 和 ROV2Y 两个站位中, SO_4^{2-} 的浓度均自沉积物-水界面向下递减, 且呈现近似线性的递减趋势。基于 SO_4^{2-} 浓度耗尽深度, 确定 ROV2A 和 ROV2Y 站位的 SMT 深度分别为 28 cm 和 18 cm。研究表明, SMT 的深度与甲烷通量及流体渗漏速率密切相关, 较浅的 SMT 通常对应着较大的甲烷通量和流体渗漏速率 (Borowski et al., 1997)。根据一维反应运输模型的模拟结果, ROV2A 站位的甲烷通量和流体速率分别为 $112.72 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 40 cm/a , ROV2Y 站位的甲烷通量和流体速率分别为 $83.11 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 50 cm/a 。研究区两个站位的甲烷通量与冷泉渗漏边缘站位相比要大得多 (Chuang et al., 2013; 邬黛黛等, 2013; 吴雪停等, 2016), 这与研究站位位于冷泉渗漏中心, 大量甲烷流体渗漏相关。

OSR 作用和 AOM 作用过程中均会产生大量的 DIC。浅表层沉积物中, DIC 的浓度与海水值相近, 随着 OSR 和 AOM 作用的进行, DIC 浓度逐渐增加, 并在 SMT 处分别达到最大值 16.43 mmol/L (ROV2A) 和 10.89 mmol/L (ROV2Y)。与此同时, 孔隙水的碱度也因 DIC 浓度的增加而升高, 从而促进了自生碳酸盐岩的沉淀

(Bradbury and Turchyn, 2019; Aloisi et al., 2000), 这种沉淀作用在孔隙水剖面上体现为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的降低。此外, Na^+ 和 Cl^- 浓度在剖面上保持稳定, 表明研究区域内未发生天然气水合物分解(Hesse and Harrison, 1981; Hesse, 1990)。

由于 OSR 和 AOM 作用过程中, 硫酸盐的消耗量(ΔSO_4^{2-})与 DIC 的生成量(ΔDIC)比例($R_{\text{C:S}}$)不同, 分别为 2:1 和 1:1。因此, 可以根据 $R_{\text{C:S}}$ 的比值区分这两种生物地球化学过程(Luo et al., 2013; Hu et al., 2015; Hu et al., 2018; Hu et al., 2020)。然而, 随着反应的进行, DIC 含量逐渐增加, 孔隙水的碱度显著升高, DIC 更易与钙、镁离子结合形成碳酸盐岩(Bradbury and Turchyn, 2019; Aloisi et al., 2000)。因此在进行 $R_{\text{C:S}}$ 计算时, 应将钙、镁离子的沉淀考虑在内($\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}+\Delta\text{Mg}$)(Luo et al., 2013; Wu et al., 2013; Hu et al., 2015;)。两个研究站点的 $R_{\text{C:S}}$ 整体上都位于 1:1, 说明两个站点主要以 AOM 作用为主。但在浅表层沉积物中, $R_{\text{C:S}}$ 接近 2:1, 指示 OSR 作用占主导地位(图 3)。数值模拟的结果有力地佐证了这一结论, 在整个深度剖面上, R_{AOM} 显著高于 R_{SR} 。在 ROV2A 站点, R_{AOM} (111.24 mmol/(m²·a))比 R_{SR} (0.93 mmol/(m²·a))高约两个数量级, 显示出 AOM 作用在该站点的主导地位。ROV2Y 站位中, R_{AOM} 和 R_{SR} 分别为 75.86 mmol/(m²·a)、0.71 mmol/(m²·a), 虽然差距略小于 ROV2A 站点, 但也接近一个数量级之差, 同样突显了 AOM 在该站点厌氧分解过程中的重要性。综上所述, AOM 是研究站位中消耗硫酸盐的主要生物地球化学过程。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DIC 浓度的变化呈现显著的镜像特征。沉积物-水界面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与海水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (0; Zeebe, 2007)基本一致, 表明初始沉积物中 DIC 的碳同位素组成主要受海水混合影响。随着沉积深度的增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 开始降低, 并在 SMT 处分别达到最小值-37‰(ROV2A)和-39‰(ROV2Y), 反映了 SMT 内部强烈的生物地球化学活动。SMT 内部的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与南海正常海相有机质碳同位素数值($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$; 20‰; 陈法锦等, 2012)相比更为亏损, 暗示了除有机质分解以外的其他 DIC 来源。SMT 内部的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 亏损与 AOM 过程中的碳同位素分馏效应密切相关, 在 AOM 过程中, 微生物会优先利用轻的 ^{12}C , 从而使得残余 DIC 的碳同位素组成向负值偏移(Zeebe, 2007; Meister et al., 2019)。本研究站位中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的极值普遍位于-40‰左右, 较南海有机质的碳同位素组成值更为负偏, 这有力地表明, 这些 DIC 的主要来源为 CH_4 , 并且进一步印证了 AOM 作用是该区域 DIC 产生的主要途径。

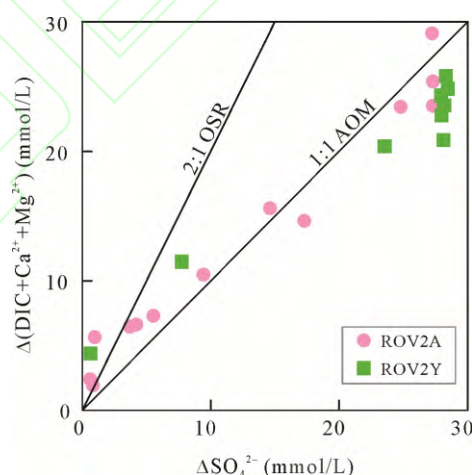


图 3 钙镁沉淀校正的溶解无机碳生成量($\Delta\text{DIC}+\Delta\text{Ca}^{2+}+\Delta\text{Mg}^{2+}$)与硫酸盐消耗量(ΔSO_4^{2-})关系图

Fig.3 DIC vs. sulfate concentration cross plot, corrected for carbonate precipitation at ROV2A and ROV2Y

3.2 甲烷来源与 DIC 碳循环

两个站点的 $R_{\text{C:S}}$ 和数值模拟得到的 SMT 下底界甲烷通量共同指示着外部甲烷的输入。 $R_{\text{C:S}}$ 能够区分 AOM 作用过程中消耗的甲烷究竟是来源于原位的产甲烷作用, 还是外部输入的甲烷输入(Burdige and Komada, 2011; Komada et al., 2016)。在产甲烷作用过程中, DIC 和甲烷以 1:1 的比例产生, 随后, 产生的甲

烷在 AOM 作用过程中被 SO_4^{2-} 以 1 : 1 的比例消耗。因此, 在产甲烷作用和 AOM 作用的耦合作用下, 该过程的最终 $R_{C:s}$ 值应为 2 : 1 (Burdige and Komada, 2011; Wu et al., 2016), 与 OSR 过程的 $R_{C:s}$ 值一致。由此可见, 当系统中没有外部甲烷输入时, $R_{C:s}$ 值应为 2 : 1。然而, 在 SMT 以深的层位中, 研究站位的 $R_{C:s}$ 值小于 2 : 1, 表明存在外部来源的甲烷输入, 打破了产甲烷作用和 AOM 作用之间的平衡。此外, 数值模拟得到的 SMT 下底界甲烷通量也进一步印证了外部甲烷输入的观点。ROV2A 和 ROV2Y 两个站点中的产甲烷速率(R_{MG})分别为 0.09 mmol/(m²·a)和 0.7 mmol/(m²·a), 而 AOM 作用过程中消耗的甲烷通量(R_{AOM})分别为 111.24 mmol/(m²·a)和 75.86 mmol/(m²·a)。这一结果表明, 在这两个站点, AOM 作用过程中消耗的甲烷约 99% 来自于外部输入, 而非原位产生。外部输入的甲烷在这两个站点的碳循环中具有至关重要的意义。

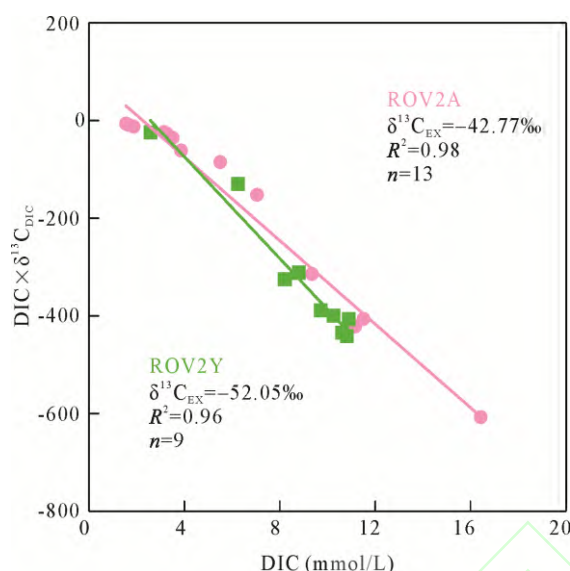
孔隙水 DIC 主要有以下四个来源: 一是通过扩散作用而来的海水 DIC; 二是 OSR 过程中产生的 DIC; 三是 AOM 过程中产生的 DIC; 四是产甲烷作用过程剩余的 DIC (Oelkers and Helgeson, 1991)。基于以上四个来源, 采用四端员混合模型, 并结合孔隙水中的 DIC 和 $\delta^{13}\text{CDIC}$ 定量计算各碳源对 DIC 的贡献比例, 从而对孔隙水中 DIC 的来源进行定量解析 (Hu et al., 2018; Feng et al., 2019):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}} = X_{\text{SW}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{SW}} + X_{\text{OSR}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{OM}} + X_{\text{AOM}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{EM}} + X_{\text{MG}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{OM}} \quad (16)$$

式中: X 为各种来源的 DIC 在总 DIC 库中的占比, 分别是海水来源 DIC 的比例(X_{SW})、OSR 过程产生的 DIC 比例(X_{OSR})、AOM 过程产生的 DIC 比例(X_{AOM})、产甲烷作用过程中剩余的 DIC 比例(X_{MG})。各部分的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)以不同的下标加以区分, 以表示不同生物地球化学过程中的碳同位素数值, 具体包括: 典型海水的 $\delta^{13}\text{CDIC}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SW}}$; 0‰)、有机质的碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$; -20‰)、外部甲烷的碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EM}}$)。

由于渗漏甲烷对孔隙水的影响显著, 导致 DIC 与 $\text{DIC} \times \delta^{13}\text{CDIC}$ 之间呈现线性相关关系 (Hu and Burdige, 2007; Ussler and Paull, 2008; Hu et al., 2010)。因此, 可以通过线性回归分析确定外部来源的 DIC 的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}}$)。根据图 4 中的回归结果, 两个站点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}}$ 分别为 -42.77‰ (ROV2A)、-52.05‰ (ROV2Y)。 X_{SW} 通过典型海水的 DIC 浓度 (2.1 mmol/L) 除以 SMT 处的 DIC 浓度获得, 两个站点的 X_{SW} 为 12.8% 和 19.3%。根据反应模型的数值模拟结果, ROV2A 站点的 X_{OSR} 、 X_{AOM} 、 X_{MG} 分别是 0.73%、87.85%、0.07%, ROV2Y 站点的相应比例则分别为 1.99%、81.08%、0.76%。基于上述参数和四端员混合模型, ROV2A 和 ROV2Y 站点的外部甲烷碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{EM}}$) 计算结果分别为 -42.59‰ 和 -51.37‰。

海洋沉积物中的甲烷主要通过两种途径生成: 一是微生物成因, 包括二氧化碳还原和碳底物还原发酵 (Whiticar, 1999); 二是热成因, 即有机物和重质烃的热裂解 (Sackett, 1978)。这两种途径产生的甲烷具有显著不同的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$), 微生物成因的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常在 -50‰ 至 -110‰ 之间 (Whiticar, 1999), 而热成因的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值则 -30‰ 至 -50‰ 之间 (Sackett, 1978)。南海南部海洋沉积物中的甲烷主要来源于生物气, 而南海北部的甲烷来源复杂, 主要来源于生物气和热成因甲烷 (Huang et al., 2022; Zhang et al., 2021)。在缺乏直接甲烷取样的情况下, 孔隙水中的 DIC 浓度及其 $\delta^{13}\text{CDIC}$ 结合四端员混合模型可作为推断甲烷来源的重要指标 (Chen et al., 2010)。本研究中, 四端员混合模型的数值结果表明, ROV2A 和 ROV2Y 站点的甲烷来源很可能是热成因和生物成因的混合。



图中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}}$ 为外部来源 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 。

图 4 DIC 与 $\text{DIC} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 线性回归计算 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}}$

Fig.4 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EX}}$ calculated from the linear regression of DIC vs. $\text{DIC} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ at ROV2A and ROV2Y

4 结 论

本研究选取了南海海马冷泉渗漏中心两个代表性站位的孔隙水样品,进行了详细的地球化学分析,包括阴阳离子浓度、DIC 含量以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测定。在此基础上,我们采用一维反应运输模型对上述参数进行了数值模拟。主要研究结论如下:①硫酸盐还原机制的垂直分异:通过对 $R_{\text{C:S}}$ 的分析,我们发现两个站位中硫酸盐还原作用在浅表层沉积物中主要由 OSR 驱动;在 SMT 内部,则主要由 AOM 驱动。②浅层 SMT 和高甲烷通量:两个站位的 SMT 深度均较浅,分别位于 0.3 m 和 0.2 m 处。数值模拟结果显示,两个站位的 SMT 下底界甲烷通量均较大,分别为 $112.72 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $83.11 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,这表明海马冷泉渗漏中心具有显著的甲烷释放潜力。③DIC 碳库的甲烷来源主导:分析结果表明,研究区域 DIC 碳库中的碳主要来源于甲烷的氧化分解,这突显了甲烷在冷泉碳循环中的重要作用。④甲烷成因的生物和热成因混合:通过 DIC 的四端员混合模型分析,我们计算出两个站位中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 分别为 -42.59‰ 和 -51.37‰ 。根据同位素特征,我们推断两个站位的甲烷成因主要为热成因甲烷和生物/热成因的混合,这为理解该区域甲烷的来源提供了重要的同位素证据。

致谢:衷心感谢审稿专家对本文的认真审阅,提出的宝贵意见,使本文的讨论更加简洁与深入。

参考文献(References):

- 陈多福,李绪宣,夏斌. 2004. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测. 地球物理学报, 47(3): 483–489.
- 陈法锦,陈建芳,金海燕,李宏亮,郑连福,张海生. 2012. 南海表层沉积物与沉降颗粒物中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 对比研究及其古环境再造意义. 沉积学报, 30(2): 340–345.
- 何家雄,夏斌,孙东山,张树林,刘宝明. 2006. 琼东南盆地油气成藏组合、运聚规律与勘探方向分析. 石油勘探与开发, 33(1): 53–58.
- 邬黛黛,吴能友,张美,管红香,付少英,杨睿. 2013. 东沙海域 SMI 与甲烷通量的关系及对水合物的指示. 地球科学(中国地质大学学报), 38(6): 1309–1320.
- 吴雪婷,刘丽华,Haackel M,吴能友. 2016. 南海北部深海浅层沉积物中甲烷生物地球化学过程数值模拟研究. 海洋地质与第四纪地质, 36(3): 81–90.
- 翟晋强,陈红汉,谢玉洪,王振峰,童传新. 2013. 琼东南盆地深水区超压演化与油气运移模拟. 中南大学学报(自然科学版), 44(10): 4187–4201.

- Aloisi G, Pierre C, Rouchy J M, Foucher J P, Woodside J. 2000. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1): 321–338.
- Bernard B, Brooks J M, Sackett W M. 1977. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments//*Offshore Technology Conference*. OTC, OTC–2934-MS.
- Berner R A. 1980. Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton, NJ: Princeton University Press.
- Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jørgensen B B, Witte U, Pfannkuche O. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407(6804): 623–626.
- Boetius A, Wenzhöfer F. 2013. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience*, 6(9): 725–734.
- Borowski W S, Paull C K, Ussler W. 1997. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments; An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Marine Chemistry*, 57(3–4): 299–311.
- Boudreau B P. 1997. Diagenetic models and their implementation. Berlin: Springer.
- Bradbury H J, Turchyn A V. 2019. Reevaluating the carbon sink due to sedimentary carbonate formation in modern marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 519: 40–49.
- Burdige D J, Komada T. 2011. Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 56(5): 1781–1796.
- Campbell K A. 2006. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2–4): 362–407.
- Cao Y Y, Jin G R, Xu X, Yang P N, Liu L, Cheng S S, Su Z, Liu L H. 2023. Dual sources and consumption of methane in shallow sediments of southern SCS: Insight from porewater composition and numerical modeling. *Marine and Petroleum Geology*, 158, 106503.
- Ceramicola S, Dupré S, Somoza L, Woodside J. 2018. Cold seep systems.//Micallef A. Submarine geomorphology. Trieste: Springer Geology, 367–387.
- Chen Y F, Ussler W, Haflidason H, Lepland A, Rise L, Hovland M, Hjelstuen B O. 2010. Sources of methane inferred from pore-water $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Pockmark G11, offshore Mid-Norway. *Chemical Geology*, 275(3–4): 127–138.
- Chuang P C, Dale A W, Wallmann K, Haeckel M, Yang T F, Chen N C, Chen H C, Chen H W, Lin S, Sun C H, You C F, Horng C S, Wang Y S, Chung S H. 2013. Relating sulfate and methane dynamics to geology: Accretionary prism offshore SW Taiwan. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(7): 2523–2545.
- Chuang P C, Yang T F, Wallmann K, Matsumoto R, Hu C Y, Chen H W, Lin S, Sun C H, Li H C, Wang Y S, Dale A W. 2019. Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246: 138–155.
- Claypool G E, Kaplan I R. 1974. The Origin and distribution of Methane in Marine Sediments.//Kaplan I R. Natural gases in marine sediments. New York: Plenum Press, 99–139.
- Dale A W, Regnier P, Knab N J, Jørgensen B B, Van Cappellen P. 2008. Anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments from the Skagerrak (Denmark): II. Reaction-transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2880–2894.
- Deng Y N, Chen F, Hu Y, Guo Q J, Cao J, Chen H, Zhou J H, Jiang X X, Zhu J. 2020. Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea. *Ore Geology Reviews*, 125: 103701.
- Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, Canadell J, Canfield D, Elser J, Gruber N, Hibbard K, Höglberg P, Linder S, Mackenzie F T, Moore B 3rd, Pedersen T, Rosenthal Y, Seitzinger S, Smetacek V, Steffen W. 2000. The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290(5490): 291–296.
- Feng J X, Yang S X, Wang H B, Liang J Q, Fang Y X, Luo M. 2019. Methane source and turnover in the shallow sediments to the west of Haima cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea. *Geofluids*, 2019(1), 1010824.
- Ferré B, Jansson P G, Moser M, Serov P, Portnov A, Graves C A, Panieri G, Gründger F, Berndt C, Lehmann M F, Niemann H. 2020. Reduced methane seepage from Arctic sediments during cold bottom-water conditions. *Nature Geoscience*, 13(2): 144–148.
- Hesse R, Harrison W E. 1981. Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth and Planetary Science Letters*, 55(3): 453–462.
- Hesse R. 1990. Pore-water anomalies in gas hydrate-bearing sediments of the deeper continental margins: Facts and problems. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 8(1): 117–138.
- Hu X P, Burdige D J. 2007. Enriched stable carbon isotopes in the pore waters of carbonate sediments dominated by seagrasses: Evidence for coupled carbonate dissolution and reprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1): 129–144.
- Hu X P, Cai W J, Wang Y C, Luo S D, Guo X H. 2010. Pore-water geochemistry of two contrasting brine-charged seep sites in the northern

Gulf of Mexico continental slope. *Marine Chemistry*, 118: 99–107.

- Hu Y, Feng D, Liang Q Y, Xia Z, Chen L Y, Chen D F. 2015. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 122: 84–94.
- Hu Y, Feng D, Peckmann J, Gong S G, Liang Q Y, Wang H B, Chen D F. 2020. The impact of diffusive transport of methane on pore-water and sediment geochemistry constrained by authigenic enrichments of carbon, sulfur, and trace elements: A case study from the Shenhu area of the South China Sea. *Chemical Geology*, 553, 119805.
- Hu Y, Luo M, Chen L Y, Liang Q Y, Feng D, Tao J, Yang S X, Chen D F. 2018. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: Porewater geochemistry and numerical model constraints. *Journal of Asian Earth Sciences*, 168: 87–95.
- Huang W, Meng M M, Zhang W, Shang J J, Liang J Q, Wan Z F, Yang T B. 2022. Geological, geophysical, and geochemical characteristics of deep-routed fluid seepage and its indication of gas hydrate occurrence in the Beikang Basin, Southern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 139, 105610.
- Kennicutt M C, Brooks J M, Cox H B. 1993. The origin and distribution of gas hydrates in marine sediments//Engel M H, Macko S A. Organic Geochemistry. Boston, MA: Springer: 535–544.
- Komada T, Burdige D J, Magen C, Li H L, Chanton J. 2016. Recycling of organic matter in the sediments of santa monica basin, California borderland. *Aquatic Geochemistry*, 22(5): 593–618.
- Liang Q Y, Hu Y, Feng D, Peckmann J, Chen L Y, Yang S X, Liang J Q, Tao J, Chen D F. 2017. Authigenic carbonates from newly discovered active cold seeps on the northwestern slope of the South China Sea: Constraints on fluid sources, formation environments, and seepage dynamics. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 124: 31–41.
- Luo M, Chen L Y, Wang S H, Yan W, Wang H B, Chen D F. 2013. Pockmark activity inferred from pore water geochemistry in shallow sediments of the pockmark field in southwestern Xisha Uplift, northwestern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 48: 247–259.
- Luo M, Dale A W, Wallmann K, Hensen C, Gieskes J, Yan W, Chen D F. 2015. Estimating the time of pockmark formation in the SW Xisha Uplift (South China Sea) using reaction-transport modeling. *Marine Geology*, 364: 21–31.
- Luo M, Torres M E, Hong W L, Pape T, Fronzek J, Kutterolf S, Mountjoy J J, Orpin A, Henkel S, Huhn K, Chen D F, Kasten S. 2020. Impact of iron release by volcanic ash alteration on carbon cycling in sediments of the northern Hikurangi margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 541, 116288.
- Meister P, Liu B, Khalili A, Böettcher M E, Jørgensen B B. 2019. Factors controlling the carbon isotope composition of dissolved inorganic carbon and methane in marine porewater: An evaluation by reaction-transport modelling. *Journal of Marine Systems*, 200, 103227.
- Oelkers E H, Helgeson H C. 1991. Calculation of activity coefficients and degrees of formation of neutral ion pairs in supercritical electrolyte solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(5): 1235–1251.
- Reeburgh W S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2): 486–513.
- Sackett W M. 1978. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 571–580.
- Suess E. 2014. Marine cold seeps and their manifestations: Geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions. *International Journal of Earth Sciences*, 103(7): 1889–1916.
- Ussler W, Paull C K. 2008. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3–4): 271–287.
- Wallmann K, Aloisi G, Haeckel M, Obzhairov A, Pavlova G, Tishchenko P. 2006. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3905–3927.
- Wang J L, Wu S G, Kong X, Ma B J, Li W, Wang D W, Gao J W, Chen W L. 2018. Subsurface fluid flow at an active cold seep area in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 168: 17–26.
- Whiticar M J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161(1–3): 291–314.
- Wu L S, Yang S X, Liang J Q, Su X, Fu S Y, Sha Z B, Yang T. 2013. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea. *Science China Earth Sciences*, 56: 530–540.
- Wu Z J, Zhou H Y, Ren D Z, Gao H, Li J T. 2016. Quantifying the sources of dissolved inorganic carbon within the sulfate-methane transition zone in nearshore sediments of Qi'ao Island, Pearl River Estuary, Southern China. *Science China Earth Sciences*, 59(10): 1959–1970.

- Xie X N, Müller R D, Li S T, Gong Z S, Steinberger B. 2006. Origin of anomalous subsidence along the Northern South China Sea margin and its relationship to dynamic topography. *Marine and Petroleum Geology*, 23(7): 745–765.
- Ye J, Wei J, Liang J, Lu J G, Lu H L, Zhang W. 2019. Complex gas hydrate system in a gas chimney, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 104: 29–39.
- Zeebe R E. 2007. Modeling CO₂ chemistry, $\delta^{13}\text{C}$, and oxidation of organic carbon and methane in sediment porewater: Implications for paleo-proxies in benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3238–3256.
- Zhang W, Liang J Q, Liang Q Y, Wei J G, Wan Z F, Feng J X, Huang W, Zhao J, Meng M M, Deng W, Chen C M. 2021. Gas hydrate accumulation and occurrence associated with cold seep systems in the northern South China Sea: An overview. *Geofluids*, 2021(1), 5571150.

