

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2019042401

南海神狐海域水合物发育区浅表层沉积物甲烷 周转定量模拟

胡廷苍¹, 张艳平², 胡钰¹, 罗敏¹, 陈多福¹

1. 深渊科学与技术研究中心, 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306

2. 同位素地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

摘要:在天然气水合物发育区海底沉积物中甲烷厌氧氧化作用(AOM)是碳循环的重要组成部分。通过定量计算表层沉积物中甲烷迁移转化通量,可以更准确评估甲烷来源碳对沉积物碳库和海洋深部碳库影响。本文利用反应—运移模型对采集于南海神狐水合物发育区两个站位(SH-W19-PC、SH-W23-PC)采集的孔隙水 SO_4^{2-} 、溶解无机碳(DIC)、 Ca^{2+} 剖面进行拟合,同时对DIC碳同位素进行分析,确定近海底沉积物中的碳循环。研究显示两个站位孔隙水中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度在剖面上随深度呈线性减少,DIC浓度随深度逐渐增加,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随深度逐渐降低至约-25‰,表明两个站位存在一定程度的AOM。模拟计算两个站位沉积物孔隙水溶解甲烷向上的通量分别为25.9和18.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,AOM作用产生的DIC分别占其总DIC量的70.7%和60%。由沉积物向海水中释放的DIC通量占DIC汇的约60%。因此,在天然气水合物发育区向海底渗漏甲烷大部分以DIC的形式进入上覆海水,这些具有极负碳同位素值的甲烷来源的DIC可能对局部深海碳库产生一定的影响。

关键词:天然气水合物发育区;甲烷周转;反应—运移模型;DIC源汇;碳循环;南海

中图分类号:P736.4, P738 文献标识码:A

Quantitative assessment of methane turnover in shallow surface sediments of hydrate-bearing areas in Shenhu area of South China Sea

HU Tingcang¹, ZHANG Yanping², HU Yu¹, LUO Min¹, CHEN Duofu¹

1. Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Anaerobic oxidation of methane (AOM) is an important process in the carbon cycle in marine sediments, especially in hydrate-bearing areas. By quantifying the pattern of methane migration and conversion flux in surface sediments, we can assess the impact of carbon, derived from methane, onto sediment carbon pool and deep ocean carbon pool more accurately. In this research, the reaction-migration model is used to fit the SO_4^{2-} , dissolved inorganic carbon (DIC), and Ca^{2+} concentration of pore water and the carbon isotope of DIC is analyzed simultaneously at SH-W19-PC and SH-W23-PC Station, which are two typical hydrate-bearing areas in the Shenhu area of South China Sea. The analyzed results reveal that, the concentrations of SO_4^{2-} and Ca^{2+} in the pore water of the two stations decrease linearly with depth, while the DIC concentration increases with depth. And the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value of the DIC in the pore water is near -25‰, indicating methane activity in these two stations. The numerical results show that the flux of dissolved methane in the pore water of the two stations are 25.9 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ and 18.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, respectively. And the content of DIC produced by AOM accounts for 70.7% and 60% of the total DIC content. In addition, the DIC flux released from sediment to seawater is about 60% of the DIC sink. Therefore, methane leaking from the cold seep area and hydrate-bearing area enters the overlying seawater partly in the form of DIC. These methane-derived DIC with extremely negative carbon isotope values may have a certain impact on the local deep sea carbon pool.

Key words: hydrate-bearing area; methane turnover; the reaction-migration model; source and sink of DIC; carbon cycle; South China Sea

资助项目:国家重点研究发展计划冷泉重点项目“中国海域冷泉系统演变过程及其机制”(2018YFC0310003);国家自然科学基金项目“南海北部冷泉和天然气水合物发育区海底浅表层沉积物碳循环数值模拟”(41730528),“冲绳海槽海底冷泉—热液系统相互作用及资源效应”(91858208)

作者简介:胡廷苍(1993—),男,硕士研究生,主要从事海洋地质研究, E-mail: m170300611@st.shou.edu.cn

通讯作者:陈多福(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事海洋地质研究, E-mail: dfchen@shou.edu.cn

收稿日期:2019-04-24; 改回日期:2019-07-08. 蔡秋蓉编辑

自从20世纪70年代首次发现天然气水合物后,天然气水合物作为一种潜在的洁净能源,越来越受到人们的关注。海洋沉积物中的天然气水合物(>600 Gt)是地球上最大的甲烷储库^[1-2],通常分布于大陆边缘海底^[3]。然而作为一个动态的甲烷储库,在温压条件改变、水合物相平衡状态遭到破坏时,水合物会发生分解,可导致甲烷进入海水在海底形成冷泉。由于甲烷是一种强烈的温室气体,在地质历史时期中由水合物分解大规模释放的甲烷可引起海水酸化和全球气候变化^[1,3-4]。

大陆边缘水合物发育区通常存在着富甲烷流体的渗漏现象。一旦甲烷运移到沉积表层遇到由海水扩散下来的硫酸根时,绝大部分甲烷被甲烷厌氧氧化作用(AOM)消耗^[5]。这些渗漏的甲烷作为除沉积有机质之外的有机碳源可为微生物群落提供能量,因此,冷泉渗漏区的生物量比非渗漏区的要高,且与渗漏甲烷的强度有一定的联系^[6]。同时AOM也会导致孔隙水碱度升高,从而促进沉积物中自生碳酸盐岩的沉淀^[7]。冷泉区孔隙水中的DIC和DOC通常具有较高的浓度,并且它们的¹³C和¹⁴C出现明显亏损,表明这些碳来源于甲烷^[8-9]。在甲烷渗漏强烈的地区,大量的甲烷通常是气泡形式向上快速运移,不能充分被AOM作用所消耗,而进入上覆水体^[10-11]。此外,DIC除了在AOM过程中产生外,有机质硫酸根还原作用(OSR)也是DIC的重要来源^[12]。这些甲烷和有机质来源的DIC在海水中的释放可能会对局部深海碳库产生影响。

20世纪90年代以来,我国对南海地区进行了多次高分辨率地震调查,通过似海底反射层(BSR)推断南海北部东沙、西沙、台西南和神狐地区广泛发育有高饱和度的天然气水合物^[13-24]。对水合物区沉积物和孔隙水的地球化学特征显示存在与甲烷活动有关的亏损¹³C的碳酸盐岩和硫酸根浓度剖面异常信号^[25-30]。最近运用反应运移模型对南海东沙、神狐、西沙等水合物和冷泉发育区海底表层的生物化学反应速率和甲烷通量进行了评估,认识到甲烷活动在上述区域较为活跃,并在部分站位AOM作用主导了沉积表层碳循环过程^[23,27,31-38],但对甲烷和有机质参与的微生物主导的各种碳转化通量和最终归宿的定量研究并不多。

神狐海域位于南海北部陆坡,该海域天然气水合物发育区经过水合物钻探航次调查,显示有大面积富甲烷流体活动^[39-41]。本文通过对SH-W19-PC和SH-W23-PC两个站位的地球化学分析显示有较强的AOM作用,因此,选取这两个站位重力活塞

柱状沉积物孔隙水的地球化学数据进行数值模拟研究,应用反应运移模型定量评估神狐海域两个站位的与甲烷周转有关的生物地球化学反应速率,计算DIC排放到海水中的通量和深部沉积层来源的甲烷通量。通过综合不同碳库之间的转化关系和转化量,评估神狐海域天然气水合物发育区浅表层沉积物碳循环对海洋碳库和海洋环境的潜在影响。

1 区域概况

南海是西太平洋最大的边缘海,在欧亚板块、印度—澳大利亚板块和太平洋板块共同作用下形成^[41]。大中型新生代沉积盆地在南海北部陆坡发育,晚上新世以来北部陆坡陆源有机质大量输入,沉积物快速堆积,为南海北部陆坡气源的形成提供了有利条件^[42]。ODP 184航次3个站位均发现了明显富集烃类物质的沉积层,证实南海北部发育一系列含石油和天然气水合物的沉积盆地^[43]。

神狐地区位于南海北部陆坡中段,构造上处于珠江口盆地珠Ⅱ坳陷区内^[37]。受珠江口新生代沉积盆地形成演化的影响,神狐海域发育了广泛的海底峡谷、中央底辟带和各种类型的底辟构造^[44-45],为甲烷流体的运移提供了良好通道。在新近纪神狐海域沉积速率变大,并且有机质含量较高^[46]。上述有利的构造背景和沉积环境指示神狐区域具有形成天然气水合物的良好成藏条件^[46]。2007年和2015年广州海洋地质调查局在该海区进行了GMGS1和GMGS3两个航次的水合物钻探,均采集到了水合物实物样品^[47],同时神狐海域多个站位的沉积物及孔隙水地球化学分析也指示该区域存在富甲烷的流体活动^[48]。

2 采样和方法

2.1 样品采集

SH-W19-PC和SH-W23-PC站位沉积物样品为2016年9月由广州海洋地质调查局“海洋四号”用重力活塞柱状采样器采集。两个站位均位于南海北部陆坡神狐水合物发育区内,水深分别为约1300和1500 m(图1),柱状样全长分别为820和847 cm。柱样采集后立刻进行孔隙水抽取,使用孔径为0.2 μm的Rhizon采样器采集,采样间隔为10~40 cm,将4 h内获得15~20 mL的孔隙水装在两个10 mL的玻璃瓶内,一瓶内加入10 μL饱和HgCl₂用于

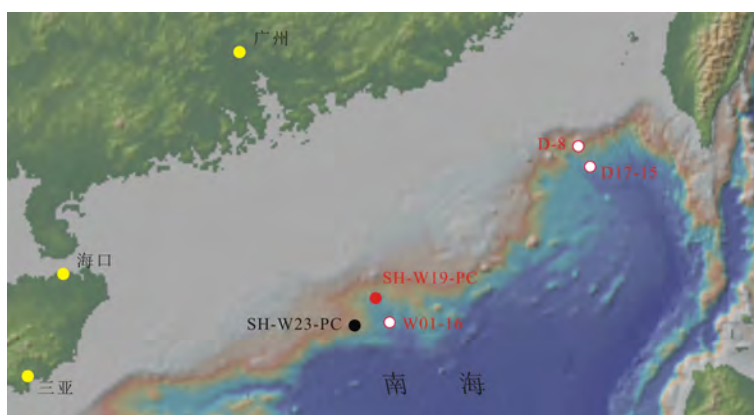


图 1 采样站位置图 (红色实点为 SH-W19-PC, 黑色实点为 SH-W23-PC, 白色实点为对比站位)

Fig.1 Locations of the sampling sites (red solid dot is SH-W19-PC, black solid dot is SH-W23-PC, white solid dots are contrast stations)

DIC 浓度及其碳同位素分析,另一瓶用高纯浓硝酸酸化处理,用于阴离子和溶解金属元素分析。所有的样品都在 4 °C 下保存直至分析。

2.2 孔隙水参数分析测试

硫酸根(SO_4^{2-})和钙离子(Ca^{2+})浓度在中国科学院南海海洋研究所用 Dionex ICS-5000⁺离子色谱仪检测,分析精度优于 2%。仪器分析之前 SO_4^{2-} 浓度用超纯水稀释 500 倍, Ca^{2+} 浓度用超纯水稀释 100 倍。阴离子浓度分析时用 28 mM 的 KOH 作为淋洗液, IonPac AS11HC 作为分析柱。对于阳离子分析, 20 mM 甲磺酸作为淋洗液, IonPac CS12A 作为分析柱。DIC 的浓度和同位素的分析在路易斯安那州立大学完成,通过 ThermoFinnigan Gas Bench 和 ThermoFinnigan Delta V Advantage 两个仪器耦合进行检测,利用浓度范围为 1 mM 至 30 mM 的标准溶液获得标准曲线。DIC 浓度的分析精度优于 2%,同位素精度优于 0.1‰,同位素测试结果用 V-PDB 标准表示。

2.3 数值模型

利用反应运移模型模拟 1 个固相组分(POC)和 4 个溶解组分(SO_4^{2-} 、DIC、 Ca^{2+} 、 CH_4),用下面两个偏微分方程描述溶解组分(式 1)和 POC(式 2)^[49-50]:

$$\phi \frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{\partial(\phi \cdot D_s \cdot \frac{\partial C_a}{\partial x})}{\partial x} - \frac{\partial(\phi \cdot v_p \cdot C_a)}{\partial x} + \phi \cdot \sum R \quad (1)$$

$$(1-\phi) \frac{\partial \text{POC}}{\partial t} = -\frac{\partial((1-\phi) \cdot v_s \cdot \text{POC})}{\partial x} + (1-\phi) \cdot \sum R \quad (2)$$

式中 x (cm) 为 POC 或溶解组分所在的沉积深度; t (a) 为时间; ϕ 为孔隙度; D_s ($\text{cm}^2 \text{a}^{-1}$) 是经曲度矫正过的分子扩散系数; C_a ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) 是溶解组分的浓

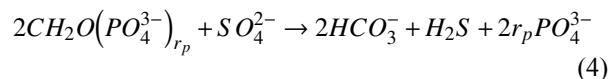
度; POC 是沉积物中有机质的百分含量; v_p (cm a^{-1}) 是孔隙水的埋藏速率; v_s (cm a^{-1}) 是固体的沉积速率; 是在该模型中某一组分变化所考虑的生物化学反应速率总和。在模拟的长度范围内主要考虑的生物化学过程包括: OSR、AOM、产甲烷作用和自生碳酸盐岩沉淀。由于在重力活塞柱状样品采集过程中常导致最顶部的 10~20 cm 沉积物样品的缺失,故通常不考虑有机质有氧矿化、反硝化作用和铁锰还原作用^[51]。

由于孔隙度和沉积速率数据没有实际测得,故参考临近站位的实测值^[52]。在海底没有外部流体对流的情况下固相和孔隙水的埋藏速率相同。迂曲度矫正后的分子扩散系数 D_s 由下方方程得到:

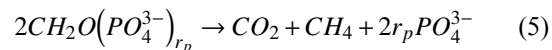
$$D_s = \frac{D_m}{1 - \ln(\phi)^2} \quad (3)$$

式中 D_m 是海水中溶解组分在一定温度盐度和压力下的扩散系数。

有机质矿化为海洋沉积物中的微生物活动提供了能量,在沉积物缺氧层内硫酸根是有机质氧化的主要电子受体^[53], OSR 过程可被简化为:



OSR 过程中每消耗 1 mol 硫酸根会氧化 2 mol 有机碳,同时释放 DIC、硫化物和磷酸盐到孔隙水中, r_p 在是有机磷和有机碳的比例。硫酸根消耗完后有机质产甲烷开始,方程式为:



稳态情况下该过程产生等量的甲烷和 CO_2 , 自然环境中甲烷主要由有机质发酵和 CO_2 还原作用产生^[54]。在模型中 OSR 和产甲烷过程的反应速率速率取决于 POC 的总降解速率 R_{POC} ($\text{g C g}^{-1} \text{a}^{-1}$)^[55]:

$$R_{POC} = \frac{K_C}{[DIC] + [CH_4] + K_C} \cdot \left(0.16 \cdot \left(a_0 + \frac{x}{w}\right)^{-0.95}\right) \cdot POC \quad (6)$$

式中 K_C 是孔隙水中 DIC 和 CH_4 积累对 POC 降解的抑制系数; $[DIC]$ 和 $[CH_4]$ 分别代表 DIC 和 CH_4 的浓度; a_0 是有机质初始年龄, 反映其活性程度^[56]。OSR 速率 (R_{SR} , $\mu\text{mol cm}^{-3}\text{a}^{-1}$, 以 SO_4^{2-} 计), 产甲烷速率 (R_{MG} , $\mu\text{mol cm}^{-3}\text{a}^{-1}$, 以 CH_4 计) 和 POC 产 DIC 速率 (R_{DP} , $\mu\text{mol cm}^{-3}\text{a}^{-1}$, 以 C 计) 表达式如下:

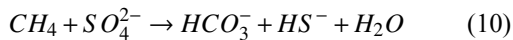
$$R_{OSR} = 0.5 \cdot \frac{\rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot 10^6}{MW_c \cdot \phi} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + K_{SO_4^{2-}}} \cdot R_{POC} \quad (7)$$

$$R_{MG} = 0.5 \cdot \frac{\rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot 10^6}{MW_c \cdot \phi} \cdot \frac{K_{SO_4^{2-}}}{[SO_4^{2-}] + K_{SO_4^{2-}}} \cdot R_{POC} \quad (8)$$

$$R_{DP} = \frac{\rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot 10^6}{MW_c \cdot \phi} \cdot R_{POC} - R_{MG} \quad (9)$$

式中 ρ_s 是沉积物干重的密度, MW_c 是 C 的相对原子质量, $K_{SO_4^{2-}}$ 是在低 SO_4^{2-} 浓度时的 SO_4^{2-} 还原作用的抑制系数。

AOM 反应总的方程式为:



AOM 反应速率 (R_{AOM}) 可由双分子动力学方程表示^[55]:

$$R_{AOM} = k_{AOM} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [CH_4] \quad (11)$$

式中 k_{AOM} 是 AOM 反应速率常数, Ca^{2+} 碳酸盐岩中的沉淀 (或形成) 速率 (R_{PPT}), 可简化为由模型模拟出的浓度和实测浓度之差计算:

$$R_{PPT} = K_{PPT} \cdot ([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_T) \quad (12)$$

式中 K_{PPT} 是一级速率常数, $[Ca^{2+}]$ 和 $[Ca^{2+}]_T$ 分别是模拟和实测站位 (SH-W19-PC 和 SH-W23-PC) 各层位孔隙水 Ca^{2+} 浓度。

为了求解这个模型, 设定模型上边界如表 1 所示, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、DIC 和 CH_4 的浓度为固定值 (狄利克雷型边界条件), 上边界值为海水中各组分的浓度, 由于没有实测甲烷数据, 故甲烷浓度设为 0; POC 的上边界设为通量值 (罗宾型边界条件); 模型的下边界除了甲烷浓度外, 各组分的浓度梯度都设为 0 (纽曼型边界条件); 下边界甲烷浓度是通过较好的拟合 SO_4^{2-} 浓度剖面获得。为了保证有机质有较高的降解程度, 模型模拟长度为 20 m, 在不均一的网格内 (由表层到深层分辨率逐渐降低) 利用有限差分法和直线法将式 (1)、式 (2) 两个偏微分方程离散化, 最后用 MATHEMATICA V.8.0 中 NDSolve 命令

表 1 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 站位模型参数及边界条件
Table 1 Model parameters and boundary conditions at sites SH-W19-PC and SH-W23-PC

参数	SH-W19-PC	SH-W23-PC	单位
温度 (T)	5	5	$^{\circ}\text{C}$
盐度 (S)	33.5	33.5	%
压力 (P)	105	105.1	bar
干燥固体密度 (ρ_s)	2.5	2.5	g/cm^3
沉积速率 (ω) ^a	0.033	0.033	cm/a
沉积物-水界面孔隙度 (ϕ_0) ^b	0.7	0.7	—
POC 初始年龄 (a_0) ^c	40	40	ka
SO_4^{2-} 在海水中的扩散系数 ^c	191	191	cm^2/a
CH_4 在海水中的扩散系数 ^c	294	294	cm^2/a
DIC 在海水中的扩散系数 ^d	203	203	cm^2/a
Ca^{2+} 在海水中的扩散系数 ^c	142	142	cm^2/a
POC 抑制系数 (K_C) ^e	35	35	mmol/L
POC 降解米氏常数 ($K_{SO_4^{2-}}$) ^e	0.1	0.1	mmol/L
AOM 的动力系数 (K_{AOM}) ^e	1	1	$\text{cm}^3/(\text{a} \cdot \text{mmol})$
SO_4^{2-} 的上边界条件	28.2	28.2	mmol/L
DIC 的上边界条件	2.2	2.3	mmol/L
Ca^{2+} 的上边界条件	11	11	mmol/L

^a为南海北部6个ODP184钻孔的平均值^[52], ^b据Wang等^[52], ^c据Hu Y等^[33], ^d基于碳酸氢根离子的分子扩散系数^[27], ^e据Wallman等^[50]。

结合反应速率方程求解并计算出各个反应过程的反应速率和各组分通量及转化量。

3 结果

3.1 孔隙水地球化学

图 2 和图 3 为南海北部神狐区域 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随深度变化的剖面图。SH-W19-PC 相较于 SH-W23-PC 站位的 SO_4^{2-} 浓度降低更快。SH-W19-PC 站位由表层到 760 cm 处, SO_4^{2-} 浓度从 28.2 mM 减小至 0。 Ca^{2+} 浓度从表层的 12.1 mM 减小到底部 3.7 mM。DIC 浓度随深度明显增加, 变化范围为 2.2~35 mM。同时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在深度剖面上逐渐减小, 在 DIC 浓度最大的深度 720 cm 处达到最小值 (-25.1‰)。SH-W23-PC 站位 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度在深度上几乎都显示线性减小趋势, SO_4^{2-} 浓度变化由表层 28.2 mM 减小至 800 cm 处的 7.7 mM。Ca 浓度从表层 10.7 mM 减

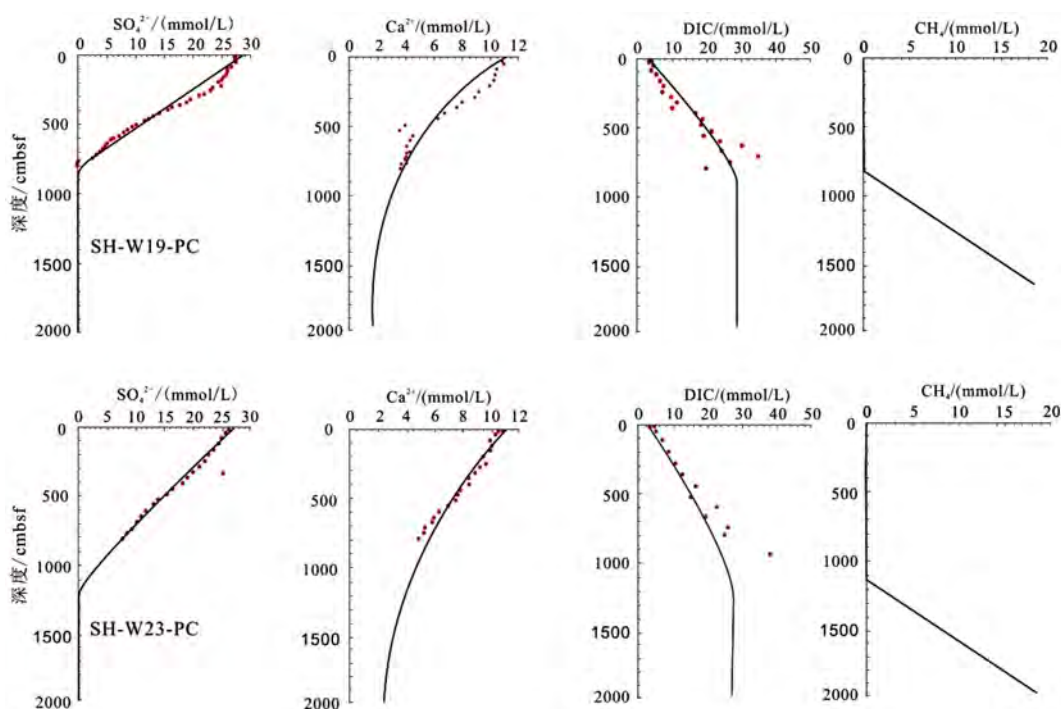


图 2 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 站位 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、DIC、 CH_4 浓度在深度剖面上实测值和模型拟合结果 (红色点代表实测浓度值, 黑色线为模型拟合曲线)

Fig.2 Measured values and simulate depth profiles of core SH-W19-PC and SH-W23-PC. Down-depth concentration of SO_4^{2-} , DIC, Ca^{2+} and CH_4 are shown (red dots represent measured concentration values, black lines are model fitting curves)

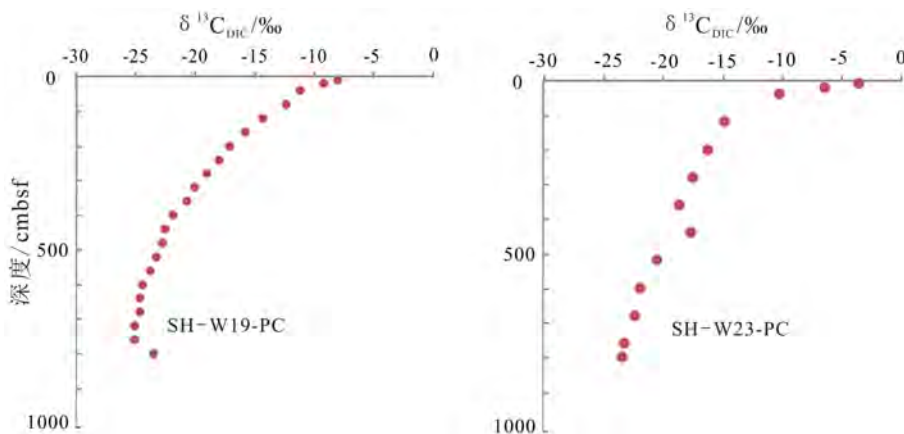


图 3 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 柱状沉积物孔隙水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随深度变化剖面 (红色实心点代表数据点)

Fig.3 Pore water depth profiles of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values in sediments cores (SH-W19-PC and SH-W23-PC)

小至底部 4.7 mM。DIC 浓度随深度逐渐增大而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 随深度减小, 在 800 cm 处 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 达到最小值 -23.9‰。

3.2 模型计算结果

两个站位模拟孔隙水 Ca^{2+} 、DIC、 SO_4^{2-} 剖面都较好的拟合了实际数据。两个站位 POC 的初始年龄 a_0 和有机质含量参考附近站位值^[33], SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位模拟有机质降解速率分别为 14.4 和 15.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (表 2)。SH-W19-PC

的 OSR 反应速率 ($9.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 小于 SH-W23-PC ($11.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), 两个站位的产甲烷速率相当。SH-W19-PC 站位下部的甲烷通量 ($25.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 明显高于 SH-W23-PC ($18.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), 同时 SH-W19-PC 的 AOM 反应速率 ($28.5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 也比 SH-W23-PC ($20.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 要高, 这主要是由于甲烷下边界不同而导致的通量不同。利用 Ca^{2+} 浓度变化计算出两个站位的自生碳酸盐岩沉淀速率分别为 9.3 和 6.6 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

4 讨论

4.1 甲烷周转与 DIC 源汇

在海洋缺氧沉积物中,甲烷的厌氧氧化过程主要发生在硫酸盐甲烷转换带(SMTZ)内, SMTZ 内的甲烷可能为多种来源(生物成因、热成因、水合物分解等),硫酸盐主要是海水中的硫酸根在浓度梯度作用下扩散至该带内^[57-58]。SMTZ 的深度受多种因素的控制,其中甲烷通量的大小对该带的影响显著^[59-60]。随着甲烷通量的增加, SMTZ 深度逐渐变浅,硫酸盐浓度剖面呈线性变化并且斜率随之增加^[61]。对于全球陆坡区, SMTZ 深度的平均深度为 1 280 cm^[61]。在水深为 1 500 m 附近的神狐海域两个站位,它们的 SMTZ 深度明显小于平均值,可能表明具有较大的甲烷通量。两个站位孔隙水 DIC 浓度随深度急剧增加,同时 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 逐渐亏损至 -25‰ 附近,说明孔隙水 DIC 库中有 AOM 来源 ^{13}C 亏损的 DIC 加入^[62]。比较两个站位发现 SH-W19-PC 的硫酸根浓度梯度大于 SH-W23-PC, SMTZ 深度小于 SH-W23-PC,表明 SH-W19-PC 站位下部甲烷通量可能更大^[60]。数值模拟结果证实了上述推断, SW-19 站位下部来源的甲烷通量 ($25.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 大于 SW-23 ($18.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)。同时两个站位的有机质产甲烷速率分别为 2.6 和 $1.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。而且模型计算的 AOM 反应速率 SW-19 站位也高于 SW-23 站位(分别为 28.5 和 $20.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)(表 2),总体上与先前该海区的研究结果相近 ($20.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[63],但均低于东沙水合物发育区的值^[32-33]。

自生碳酸盐岩的沉淀主要受孔隙水总碱度和 Ca^{2+} 浓度的控制。由于孔隙水碱度随 AOM 作用强度的增加而增加,所以自生碳酸盐岩沉淀速率 SH-W19-PC 站位 ($9.3 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 高于 SH-W23-PC 站

位 ($6.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$),但略小于神狐海区的另一冷泉活动站位 ($10.43 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[62]。

通常来讲,正常沉积物孔隙水 DIC 的源主要有 OSR、AOM 和 ME 过程, DIC 的汇主要包括自生碳酸盐岩沉淀、向海底扩散到进入海水中和沉积埋藏部分^[63]。以上 6 个过程直接影响 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位的 DIC 库。对于 DIC 的来源,两个站位 AOM 作用产生的 DIC 占总 DIC 产量的比例分别为 70.7% 和 60%,每个过程对 DIC 产量的贡献按 AOM, OSR 和 ME 的顺序依次减少。这与南海北部东沙和西沙海域相一致^[59],但是该顺序又和郁陵盆地有所不同 ($\text{AOM} > \text{ME} > \text{OSR}$),这可能是因为有机质活性和模拟深度不同所导致^[64]。对于 DIC 的汇, SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位的 DIC 向海底排放的通量分别为 24.7 和 $20.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,均占 DIC 汇的约 60%。另一部分 DIC 在沉积物中或在海底表层与 Ca^{2+} 结合形成自生碳酸盐岩沉淀。研究区两个站位形成碳酸盐的 DIC 分别占总 DIC 汇的 23% 和 20%,较小部分的剩余的 DIC 随沉积埋藏保存在孔隙水中。

4.2 浅表层沉积物碳循环对海洋碳库的潜在影响

作为海洋碳循环的重要组成部分,沉积表层有机碳埋藏、有机质降解和甲烷氧化作用共同调节了深海碳库、沉积层碳库和孔隙水碳库之间的平衡,并持续影响海洋环境^[65]。由河流带来和海表真光层形成的颗粒有机碳(POC)在沉降过程中被微生物降解,到达水深大于 1 000 m 海底的 POC 只占表层初级生产力的 1%~3%^[66],从神狐 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位的数值模拟结果看(图 4),海底沉积表层 POC 通量为 $100 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,在模型下边界 POC 的埋藏通量分别为 85.6 和 $84.6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,计算获得这两个站位有机质降解速率为 14.4 和 $15.4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (表 2)。在模型中这部分有机碳被 OSR 和产甲烷作用利用,这些原位产生的甲烷与下部来源的甲烷在 SMTZ 内消耗,产生大量 DIC,进而扩散到上覆海水中。由于 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 站位甲烷活动强度较弱,甲烷都是以扩散形式向上运移,不存在甲烷气泡的运移方式,所以全部甲烷在近海底沉积物孔隙水中被消耗,进入海水中的甲烷通量接近 0。通过对比两个站位碳转化关系可知, DIC 是沉积表层碳循环的重要载体。随着甲烷通量的增加,由沉积物向海水中释放的 DIC 也随之增加,尽管计算结果比海岸带和大陆架的 DIC 通量小很多^[67],但这些 DIC 可能对冷泉区底部水的化

表 2 反应深度积分速率(单位: $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, C)

Table 2 Depth-integrated rates (unit, $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, C)

站位	POC降解速率	OSR速率	ME速率	AOM速率
SH-W19-PC	14.4	9.2	2.6	28.5
SH-W23-PC	15.4	11.6	1.9	20.2
D8-13	33.3	33	0.2	0.1
D17-15	19.0	11	4.0	30.1
W01-16	24.2	14.7	4.7	20.9

表格中D8-13和D17-15为南海东沙海域两个站位数据^[32-33], W01-16为神狐站位数据^[33]。

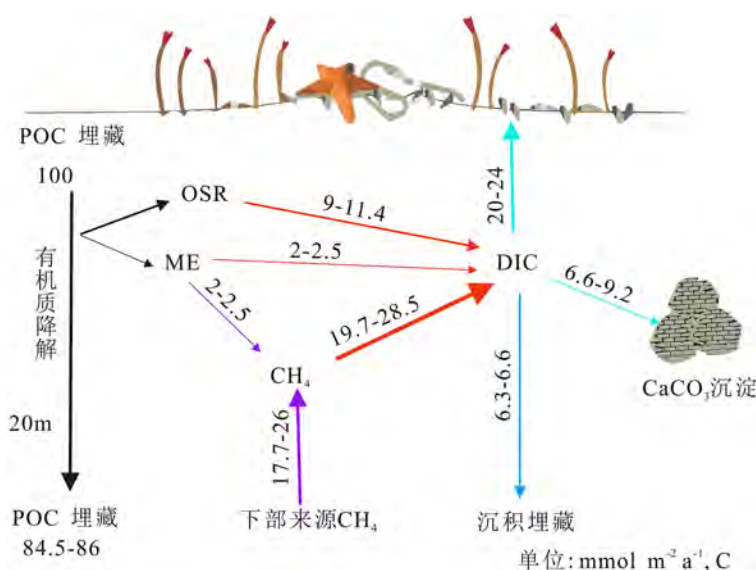


图 4 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 站点沉积表层碳转化过程及模型定量计算结果示意图

Fig.4 Schematic diagram of quantitative calculation results of surface carbon conversion process and model of SH-W19-PC and SH-W23-PC sites

学性质产生一定影响。

根据 DIC 碳同位素的不同, 通常可以对不同来源 DIC 进行划分。海水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 0, 海洋真光层 POC 来源 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 约为 -20% , 陆源有机质来源 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 不超过 -25% , 而甲烷来源 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 均小于 -40% ^[68]。研究区两个站点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在柱样下部都达到 -25% 附近, 南海沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -20% ^[62,69], 在模型中有机质降解过程包括 OSR 和 ME 两个过程, OSR 过程不考虑碳同位素的分馏效应。ME 的产物甲烷和 DIC 发生碳同位素分馏, 但是这部分甲烷通过 AOM 作用产生的 DIC 又与之前的 DIC 混合, 所以认为有机质降解来源的 DIC 碳同位素值与有机质一致^[33]。那么神狐海区沉积物有机质来源的 DIC 和海水中的 DIC 混合不可能达到 -25% 。通过数值模拟计算得出两个站点存在不同程度的 AOM 作用, 可以认为两个站点孔隙水 DIC 是 3 个端元混合的结果。模拟结果显示 AOM 作用产生的 DIC 占总 DIC 产量的比例最大。从沉积物向海水中释放的 DIC 通量来看, 即使所有的有机质来源的 DIC 全部被排放到海水中, 在这两个站点也仅占沉积物—水界面 DIC 通量的 47% 和 65%, 所以甲烷来源的 DIC 占沉积物—水界面 DIC 通量的较大比例。本研究区两个站点甲烷来源的 DIC 及其亏损 ^{13}C 的特征所造成的潜在影响可能主要包括: ①在沉积物中被化能自养生物利用, 导致生物体碳同位素异常^[70]; ②AOM 作用产生的 DIC 导致孔隙水碱度升高, 促进亏损 ^{13}C 的自生碳酸盐岩的形成^[71-72];

③向海水中排放亏损 ^{13}C 的 DIC, 可能对冷泉区域局部海底碳库的组分造成一定的影响。

此外, 在地质历史时期由海底沉积物向海洋排放的甲烷对于调节海洋碳库和全球气候变化起到了重要作用^[61]。由本文的模拟研究结果可知, 向海底排放的甲烷有一部分通过 AOM 作用以 DIC 形式进入了海洋, 因此, 推测当地质历史时期海底发生大规模甲烷渗漏活动时期, 甲烷的最终归宿可能是以 DIC 形式大量进入海水中, 从而深刻影响海洋无机碳库。

DOC 作为碳循环过程中的重要组成部分, 目前对于冷泉区沉积物向海水中释放的 DOC 已有少量研究^[73-75], 研究表明随着海底甲烷通量的增加, 以甲烷作为能源的微生物在代谢过程中将产生更多的 DOC, 在一些地区甲烷来源的 DOC 可达到沉积物向海水释放 DOC 通量的 28%^[9], 这些 DOC 的活性成分可以被微生物利用进而转化为 DIC 或惰性 DOC。由于缺乏实测 DOC 数据, 无法对 SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站点孔隙水 DOC 的活性及通量进行判断, 但是甲烷和有机质来源的 DOC 与 DIC 的转化是不能忽视的。因此, 通过冷泉区甲烷来源的 DOC 的研究将有助于增强对深海 DOC 参与的生物地球化学循环的认识^[9]。

5 结论

本文利用反应运移模型对南海北部神狐海域

SH-W19-PC 和 SH-W23-PC 两个站位沉积物浅表层物理化学过程进行模拟, 定量计算出碳循环各个过程的反应速率和转化量。计算结果显示两个站位平均 AOM 反应速率 ($24.3 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) 明显高于有机质降解速率 ($14.9 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$), OSR 和 ME 过程产生的 DIC 量约为 AOM 作用产生 DIC 的一半。两个站位 DIC 汇的主要形式是由沉积物释放到海水中, 沉积物—水界面 DIC 通量分别为 (24.7 和 $20.7 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$), 少部分以自生碳酸盐岩的形式保存于沉积物中。因此, 在研究区两个站位甲烷活动主导了沉积物浅表层的碳循环过程, 大量甲烷来源的 DIC 释放到海水中。这些由沉积物向海水中排放的甲烷来源亏损 ^{13}C 的 DIC, 在地质历史时期海底甲烷活动强烈时期可能会深刻影响深海碳库组成和生态环境。

致谢: 非常感谢海洋四号机组人员在海上采样的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Kvenvolden K A. Gas hydrate-geological perspective and global change [J]. *Reviews of Geophysics*, 1993, 31 (2): 173-187.
- [2] Buffett B, Archer D. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 227 (3-4): 185-199.
- [3] Wallmann K, Pinero E, Burwicz E, et al. The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach [J]. *Energies*, 2012, 5 (7): 2449-2498.
- [4] Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66 (3-4): 183-197.
- [5] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process [J]. *Annual Review of Microbiology*, 2009, 63 (1): 311-334.
- [6] Valentine D L, Kastner M, Wardlaw G D, et al. Biogeochemical investigations of marine methane seeps, Hydrate Ridge, Oregon [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 110 (G2): G02005.
- [7] Stakes D S, Orange D, Paduan J B, et al. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California [J]. *Marine Geology*, 1999, 159 (1-4): 93-109.
- [8] Komada T, Burdige D J, Li H L, et al. Organic matter cycling across the sulfate-methane transition zone of the Santa Barbara Basin, California borderland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 176: 259-278.
- [9] Pohlman J W, Bauer J E, Waite W F, et al. Methane hydrate-bearing seeps as a source of aged dissolved organic carbon to the oceans [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 4 (1): 37-41.
- [10] Haeckel M, Boudreau B P, Wallmann K. Bubble-induced porewater mixing: A 3-D model for deep porewater irrigation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (21): 5135-5154.
- [11] Dickens G R. Global change: hydrocarbon-driven warming [J]. *Nature*, 2004, 429 (6991): 513-515.
- [12] Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50 (5): 693-709.
- [13] Chen D F, Li X X, Xia B. Distribution features of gas hydrate stable zones and resource prediction of the Qiongdongnan basin in the South China Sea [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2004, 47 (3): 548-555.
- [14] Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition [J]. *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, 2007, 7: 6-9.
- [15] Zhang G X, Yang S X, Zhang M, Liang J, et al. GMGS2 expedition investigates rich and complex gas hydrate environment in the South China Sea [J]. *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, 2014, 14 (1): 1-5.
- [16] Yang S X, Zhang M, Liang J Q, et al. Preliminary results of China's third gas hydrate drilling expedition: a critical step from discovery to development in the South China Sea [J]. *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, 2015, 15 (2): 1-5.
- [17] Wu S, Zhang G, Huang Y, et al. Gas hydrate occurrence on the continental slope of the northern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22 (3): 403-412.
- [18] Deng H, Yan P, Liu H L, et al. Seismic data processing and the characterization of a gas hydrate bearing zone offshore of southwestern Taiwan [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, 17 (4): 781-797.
- [19] Yan P, Deng H, Liu H L. The geological structure and prospect of Gas Hydrate over the Dongsha slope, South China Sea [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, 17 (4): 645-658.
- [20] Suess E. RV SONNE Cruise Report SO177, Sino-German Cooperative Project, South China Sea Continental Margin: Geological Methane Budget and Environmental Effects of Methane Emissions and Gashydrates. IFM-GEOMAR Reports. 2005.
- [21] 李学杰. 南海北部陆坡水合物初步研究: ODP 钻孔证据 [J]. *南海地质研究*, 2004 (1): 16-28. [LI Xuejie. Preliminary study of gas hydrate in the northern slope of the south china sea: evidences from ODP [J]. *South China Sea Geology Research*, 2004 (1): 16-28.]
- [22] Hui G, Li S Z, Guo L L, et al. Source and accumulation of gas hydrate in the northern margin of the South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2006, 69: 127-145.
- [23] Feng J X, Yang S X, Liang J Q, et al. Methane seepage inferred from the porewater geochemistry of shallow sediments in the Beikang Basin of the southern South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 77-86.
- [24] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.
- [25] Hu Y, Feng D, Liang Q Y, et al. Impact of anaerobic oxidation of

- methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 84-94.
- [26] Han X Q, Suess E, Huang Y Y, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2008, 249 (3-4): 243-256.
- [27] Luo M, Chen L Y, Wang S H, et al. Pockmark activity inferred from pore water geochemistry in shallow sediments of the pockmark field in southwestern Xisha Uplift, northwestern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 247-259.
- [28] Tong H P, Feng D, Cheng H, et al. Authigenic carbonates from seeps on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 260-271.
- [29] Feng D, Cheng M, Kiel S, et al. Using *Bathymodiolus* tissue stable carbon, nitrogen and sulfur isotopes to infer biogeochemical process at a cold seep in the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 104: 52-59.
- [30] Lin Z Y, Sun X M, Peckmann J, et al. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: A SIMS study from the South China Sea [J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 26-41.
- [31] Chuang P C, Dale A W, Wallmann K, et al. Relating sulfate and methane dynamics to geology: accretionary prism offshore SW Taiwan [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 14 (7): 2523-2545.
- [32] 梁华崔, 梁前勇, 胡钰, 等. 南海东沙海域浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征及对冷泉流体活动的指示[J]. *地球化学*, 2017, 46 (4): 333-344. [LIANG Huacui, LIANG Qianrong, HU Yu, et al. Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the Dongsha area of the South China Sea and its implications for the activities of cold seep fluids [J]. *Geochimica*, 2017, 46 (4): 333-344.]
- [33] Hu Y, Luo M, Chen L Y, et al. Methane source linked to gas hydrate system at hydrate drilling areas of the South China Sea: Porewater geochemistry and numerical model constraints [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 87-95.
- [34] 吴雪婷, 刘丽华, Haeckel M, et al. 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[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36 (3): 81-90. [WU Xueting, LIU Lihua, Haeckel M, et al. Simulation of the biogeochemical processes in methane-bearing surface sediments of Haiyang 4 area, northern slope of south china sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36 (3): 81-90.]
- [35] Luo M, Dale A W, Wallmann K, et al. Estimating the time of pockmark formation in the SW Xisha Uplift (South China Sea) using reaction-transport modeling [J]. *Marine Geology*, 2015, 364: 21-31.
- [36] Hu Y, Luo M, Liang Q Y, et al. Pore fluid compositions and inferred fluid flow patterns at the Haima cold seeps of the South China sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 103: 29-40.
- [37] Ye H, Yang T, Zhu G R, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from the northeastern continental slope of the South China sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 75: 68-82.
- [38] 冯俊熙, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐东南海域沉积物孔隙水地球化学特征及其对天然气水合物的指示[J]. *海洋地质前沿*, 2017, 33 (7): 32-44. [FENG Junxi, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Pore water geochemistry in shallow sediments from southeastern shenhu area of northern south china sea and their implications for gas hydrate occurrence [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2017, 33 (7): 32-44.]
- [39] 郭依群, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域高饱和度天然气水合物分布特征[J]. *地质前缘*, 2017, 24 (4): 24-31. [GUO Yiqun, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Characteristics of high gas hydrate distribution in the Shenhu area on the northern slope of the South China Sea [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24 (4): 24-31.]
- [40] Guo Y Q, Yang S X, Liang J Q, et al. Characteristics of high gas hydrate distribution in the Shenhu area on the northern slope of the South China Sea [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24 (4): 24-31.
- [41] Taylor B, Hayes D E. Origin and history of the South China Sea Basin [M]//Hayes D E. *The Tectonic and Geologic Evolution of Southeast Asian Seas and Islands*. Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1983, 27: 23-56.
- [42] Sun Y B, Wu F, Clemens S C, et al. Processes controlling the geochemical composition of the South China Sea sediments during the last climatic cycle [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257 (3-4): 240-246.
- [43] 王存武, 陈红汉, 陈长民, 等. 珠江口盆地白云深水扇特征及油气成藏主控因素[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2007, 32 (2): 247-252, 266. [WANG Cunwu, CHEN Honghan, CHEN Changmin, et al. Characteristics of the Baiyun deep-water fan and main accumulation controlling factors in Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32 (2): 247-252, 266.]
- [44] Chen H, Savage P S, Teng F Z, et al. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370: 34-42.
- [45] 王家豪, 庞雄, 王存武, 等. 珠江口盆地白云凹陷中央底辟带的发现及识别[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2006, 31 (2): 209-213. [WANG Jiahao, PANG Xiong, WANG Cunwu, et al. Discovery and recognition of the central diapiric zone in Baiyun depression, Pearl River Mouth basin [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2006, 31 (2): 209-213.]
- [46] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物中孔隙水硫酸盐梯度变化特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 56 (3): 530-540. [WU Lushan, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Variations of pore water sulphate gradients in sediments in indicator for underlying gas hydrate in shenhu area, the South China sea [J]. *Chinese Science: Earth Science*, 2013, 56 (3): 530-540.]
- [47] 张伟, 梁金强, 何家雄, 等. 南海北部神狐海域GMGS1和GMGS3钻探区天然气水合物运聚成藏的差异性[J]. *天然气工业*, 2018, 38 (3): 138-149. [ZHANG Wei, LIANG Jiaqiang, HE Jiaxiong, et al. Differences in natural gas hydrate migration and accumulation between GMGS1 and GMGS3 drilling areas in the Shenhu area, northern South China Sea [J]. *Natural Gas Industry*, 2018, 38 (3): 138-149.]
- [48] 吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系[J]. *地球物理学报*, 2009, 52 (6): 1641-1650.

- [WU Nengyou, YANG Shengxiong, WANG Hongbin, et al. Gas-bearing fluid influx sub-system for gas hydrate geological system in Shenhu Area, Northern South China Sea [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2009, 52 (6): 1641-1650.]
- [49] Sayles F L. Early Diagenesis: a theoretical approach. Robert A. Berner, Princeton University Press; Princeton, N.J., 1980; XII, 241 p., Princeton Series in Geochemistry, 25 cloth; 9 paper [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46 (2): 303-303.
- [50] Wallmann K, Aloisi G, Haeckel M, et al. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70 (15): 3905-3927.
- [51] Van Cappellen P, Wang Y F. Cycling of iron and manganese in surface sediments; a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese [J]. American Journal of Science, 1996, 296 (3): 197-243.
- [52] Wang P, Prell W L, Blum P, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Report 184, College Station, TX: Ocean Drilling Program, 2000.
- [53] Jørgensen B B, Kasten S. Sulfur cycling and methane oxidation [M]// Schulz H D, Zabel M. Marine Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 271-309.
- [54] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. Chemical Reviews, 2007, 107 (2): 486-513.
- [55] Regnier P, Dale A W, Arndt S, et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective [J]. Earth-Science Reviews, 2011, 106 (1-2): 105-130.
- [56] Middelburg J J. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53 (7): 1577-1581.
- [57] Reeburgh W S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1976, 28 (3): 337-344.
- [58] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. Nature, 2000, 407 (6804): 623-626.
- [59] Zhang Y P, Luo M, Hu Y, et al. An areal assessment of seafloor carbon cycling in cold seeps and hydrate-bearing areas in the northern South China Sea [J]. Geofluids, 2019, 2019: 2573937.
- [60] Borowski W R, Paull C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates [J]. Marine Geology, 1999, 159 (1-4): 131-154.
- [61] Egger M, Riedinger N, Mogollón J M, et al. Global diffusive fluxes of methane in marine sediments [J]. Nature Geoscience, 2018, 11 (6): 421-425.
- [62] Wu L S, Yang S X, Liang J Q, et al. Variations of pore water sulfate gradients in sediments as indicator for underlying gas hydrate in Shenhu Area, the South China Sea [J]. Science China Earth Sciences, 2012, 56 (4): 530-540.
- [63] Hong W L, Sauer S, Panieri G, et al. Removal of methane through hydrological, microbial, and geochemical processes in the shallow sediments of pockmarks along eastern Vestnesa Ridge (Svalbard) [J]. Limnology and Oceanography, 2016, 61 (S1): S324-S343.
- [64] Hong W L, Torres M E, Kim J H, et al. Carbon cycling within the sulfate-methane-transition-zone in marine sediments from the Ulleung Basin [J]. Biogeochemistry, 2013, 115 (1): 129-148.
- [65] Berner R A. The carbon cycle and carbon dioxide over Phanerozoic time: the role of land plants [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences, 1998, 353 (1365): 75-82.
- [66] Jahnke R A. The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1996, 10 (1): 71-88.
- [67] Krumins V, Gehlen M, Arndt S, et al. Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change [J]. Biogeosciences, 2013, 10: 371-398.
- [68] Chuang P C, Yang T F, Wallmann K, et al. Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 246: 138-155.
- [69] Schubert C J, Nielsen B. Effects of decarbonation treatments on $\delta^{13}\text{C}$ values in marine sediments [J]. Marine Chemistry, 2000, 72 (1): 55-59.
- [70] Guan H X, Feng D, Wu N Y, et al. Fatty-acids and their $\delta^{13}\text{C}$ characteristics of seep carbonates from the northern continental slope of Gulf of Mexico [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 55 (8): 730-735.
- [71] Campbell K A, Farmer J D, Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments [J]. Geofluids, 2010, 2 (2): 63-94.
- [72] 佟宏鹏, 冯东, 陈多福. 南海北部冷泉碳酸盐岩的矿物、岩石及地球化学研究进展 [J]. 热带海洋学报, 2012, 31 (5): 45-56. [TONG Hongpeng, FENG Dong, CHEN Duofu. Progresses on petrology, mineralogy and geochemistry of cold seep carbonates in the northern South China Sea [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2012, 31 (5): 45-56.]
- [73] Burdige D J, Komada T, Magen C, et al. Modeling studies of dissolved organic matter cycling in Santa Barbara Basin (CA, USA) sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 195: 100-119.
- [74] Burdige D J. Sediment pore waters [M]// Hansell D A, Carlson C A. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. San Diego, CA: Academic Press, 2002: 611-663.
- [75] Hung C W, Huang K H, Shih Y Y, et al. Benthic fluxes of dissolved organic carbon from gas hydrate sediments in the northern South China Sea [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29597.