

南海 F 站位冷泉水体中的溶解甲烷*

张 永 臧晚莹 杨 庶

(山东大学海洋研究院 青岛 266237)

摘要 目前对南海北部陆坡的 F 站位冷泉的研究多从地质和生物角度开展,而冷泉羽流在水平和垂直方向上的扩散范围尚不清晰,其影响因素尚不明确。针对该问题,于 2021 年 6 月 6~23 日搭乘“科学”轮对该冷泉海域的溶解甲烷进行调查,使用搭载遥控无人潜水器(Remote Operated Vehicle, ROV)和温盐深系统(Conductivity, Temperature, Depth, CTD)的采水瓶采集了该冷泉及邻近水体中从近海底(距底 2.5 m)至表层(5~10 m)多个层位的水样,并使用气相色谱仪在现场分析了水样中溶解甲烷的含量。结果表明,溶解甲烷在覆盖喷口的生物繁茂区水体中的含量为 6 590~11 300 nmol/L,在生物稀少的毗邻区迅速降至 85.0~354.8 nmol/L。水柱剖面的测量结果显示冷泉喷口区 1 000 m 以深的水体中溶解甲烷含量高于背景区,而 1 000 m 以浅的水体中溶解甲烷的含量与背景区相同(2.01~3.90 nmol/L);自喷口区顺流向下 1 500 m 处,甲烷羽流信号消失。综上结果,甲烷羽流的水平扩散距离 $\leq 1\,500\text{ m}$,上升高度 $\leq 125\text{ m}$ 。溶解甲烷的含量在生物繁茂区的迅速降低是由于底栖生物对溶解甲烷的摄食所致,而其在繁茂区之外扩散过程中的逐渐降低是海水湍流混合导致的稀释效应所致。

关键词 甲烷;羽流;冷泉;F 站位;南海

中图分类号 P734.2+2 **doi:** 10.11693/hyh20211100243

海底冷泉主要表现为以甲烷(CH_4)为主要成分的流体喷逸。 CH_4 是冷泉区化能自养生态系统的重要物质和能量来源,流体渗漏的时空变化会影响冷泉生物的分布和演替(管红香等, 2017; 王冰等, 2018; 赵静等, 2020)。冷泉流体中的 CH_4 在迁移过程中会逐渐被氧化生成 CO_2 (以溶解无机碳的形式存在),该过程是海洋碳循环的一个重要环节(Reeburgh, 2007);极少部分未被氧化的 CH_4 会穿透海气界面进入大气,作为温室气体其全球增温潜势是等量 CO_2 的 28 倍,所以 CH_4 的海气交换与全球气候变化存在密切关联(IPCC, 2013)。因此,研究冷泉流体中的 CH_4 具有重要的科学意义。

F 站位(Site F)位于南海北部陆坡,呈西北-东南走向,长度约为 30 km,横向最宽处约为 5 km,水深约 1 125 m(王冰等, 2018, 2019; Wang *et al.*, 2021)。该海脊有南北两个脊顶,其中南侧脊顶发育有目前南海最活跃的冷泉系统(Feng *et al.*, 2015)。现有的研究多从地质

和生物的角度开展,已有的结果表明,冷泉流体主要来源于海底沉积物 500~800 m 深处天然气水合物的分解(Hsu *et al.*, 2018)。分解产生的 CH_4 在沉积物中向上迁移时发生厌氧氧化,生成形态各异的自生碳酸盐岩(Feng *et al.*, 2015),部分未被氧化的气体则在沉积物的表面形成多个活动喷口,主要成分为 CH_4 的气泡自这些喷口逸出形成气泡流(Du *et al.*, 2018; 王冰等, 2018)。喷口周围栖息有以潜铠虾和深海贻贝为主的化能自养生物群落,冷泉流体中的 CH_4 为这些生物群落提供了重要的物质和能量来源(Feng *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021)。

冷泉羽流中的 CH_4 一部分以气泡形式存在,另一部分则溶解于水中。对这两种形式的 CH_4 观测手段完全不同,对前者的观测通常借助声学 and 光学手段(Wang *et al.*, 2021),而对后者的观测通常借助传感器原位测量或者离散采样后使用气相色谱仪测量(表 1)。在 F 站位冷泉,Di 等(2020)观测到气泡的直径为

*“科学”号高端用户项目, KEXUE2021GH01 号; 国家自然科学基金面上项目, 42076032 号。张 永, 硕士生导师, 副研究员, E-mail: yongzhang@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-10-13, 收修改稿日期: 2021-11-30

2.54~4.27 mm, 气态 CH_4 的喷逸通量为 4.9 L/h, 可能存在时空变化。Mau 等(2020)测得冷泉羽流中溶解 CH_4 的喷逸通量为 3.0~79.9 mmol/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$), 并且指出近底层水体中的溶解 CH_4 含量受海流的影响。Cao 等(2021)测得海底 CH_4 从生物繁茂区中心至外围逐渐降低, 从海底至距底 70 cm 高处显著降低。目前, 该冷泉羽流在水平和垂直方向上的扩散范围尚不清晰, 其影响因素尚不明确。针对该科学问题, 我们综合使用了温盐深系统(Conductivity, Temperature, Depth, CTD)与遥控无人潜水器(Remote Operated Vehicle, ROV)采样手段, 采集了该冷泉及邻近水体中从近海底(距底 2.5 m)至表层(5~10 m)多个层位的水样, 测量了溶解 CH_4 的含量, 明确了冷泉羽流在水平和垂直方向上的扩散范围, 并结合培养实验探讨了其影响因素。本研究结果有助于人们从溶解 CH_4 的角度加强对该冷泉系统的认知。

1 材料与方法

1.1 样品采集和处理

2021 年 6 月 6~23 日搭乘“科学”轮对我国南海陆坡 F 站位冷泉进行调查, 采样站位及该冷泉的海底地

形如图 1 所示(Du *et al.*, 2018)。冷泉区近海底的水样(距离海底 2.5 m)由配备 2.5 L Niskin 采水瓶的“发现”号 ROV 采集。ROV 通过自身的照明和摄像系统到达采水位置后关闭推进器静置一段时间, 然后采水, 从而避免 ROV 本身对冷泉羽流的干扰。冷泉羽流中的气泡在灯光照射下呈现明亮的白色(图 2), 在自身浮力作用下缓慢上升。这些白色反光的气泡成为 ROV 采集冷泉流体的依据。在冷泉区及邻近海域, 表层至近海底(距离海底 ≥ 100 m)的水样使用配备 10 L Niskin 采水瓶的 CTD 采水器采集, 采样位置分别为沿喷口区顺底流方向+500 m、+1 500 m、+2 500 m 和+5 000 m 处以及逆底流方向的-500 m 和-1 500 m 处(图 1b)。底层海流的方向和速率由声学多普勒流速剖面仪(Acoustic Doppler Current Profiler, ADCP)测量。

由于近海底的海水处于低温($\sim 4^\circ\text{C}$)和高压(~ 11.5 MPa)环境下, 采水瓶中的水样在从底层提升至甲板的过程中, 温度不断上升, 压力不断降低, 这一变化极易导致溶解 CH_4 的逸出。为最大限度地降低温压变化导致的测量误差, 我们把一台气相色谱仪搭建在船基实验室内, 并尽量缩短了从采水瓶关闭至样品测量的时间, 间隔约一小时。

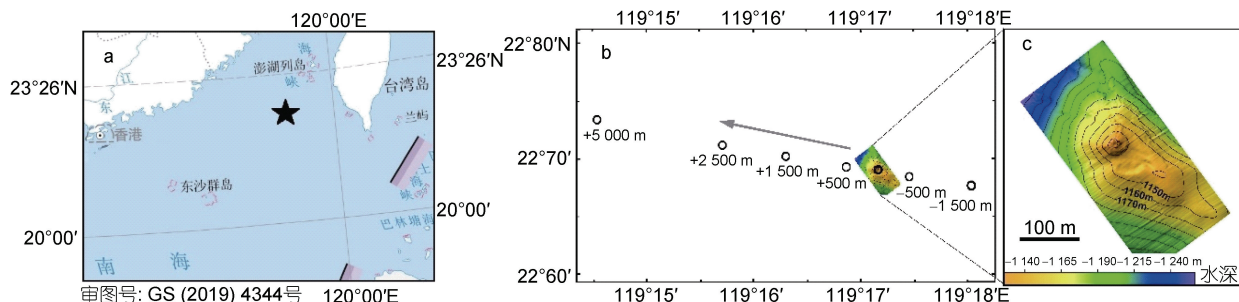


图 1 F 站位冷泉的地理位置(a)、沿底层海流方向的 CTD 采水位置(b)以及海底地形和水深(c)

Fig.1 Regional location (a), CTD sampling sites along bottom current direction (b) and topographic and bathymetric map (c) of the seep at site F.

注: 图 b 中的灰色箭头指示底层海流的方向, 图 c 引自 Du 等(2018)

各层次海水样品的温度、盐度和深度数据由各采水器配备的传感器探头(Sea-Bird 911, USA)现场测定, 气温和气压使用气压表测定, 现场风速由车载风速仪测定。

1.2 样品分析与培养实验

海水中溶解 CH_4 采用静态顶空法现场测定(Zhang *et al.*, 2020)。在 50 mL 玻璃注射器上安装塑料三通阀, 三通阀的一端通过硅胶管连接至采水器的出水口, 首先向玻璃注射器中注入少量水样润洗 2~3 次, 最后一次润洗需保证注射器内无气泡产生, 然后

采集 30 mL 水样后关闭三通阀, 立即通过静态顶空法测定海水样品中的溶解态 CH_4 。将玻璃注射器中多余的水样排出后注入 5 mL 高纯 N_2 , 使注射器内的水气比为 6:1, 然后将玻璃注射器放置在振荡器上振荡 ~ 6 min。待气液两相达到平衡后, 将平衡后的顶空气体注入配置 FID 检测器的气相色谱仪(GC-FID, PEAK, USA)中测定。该方法的检测空白为 0.007 nmol/L; 对于 CH_4 含量为 3.50 nmol/L 的海水样品, 该方法的精确度为 $\pm 4\%$ ($n=10$)。本航次只对海水中的溶解 CH_4 进行了测量, 没有测量羽流气泡中的 CH_4 含量。



图2 近海底冷泉羽流中被灯光照亮的甲烷气泡(白色的点)

Fig.2 Illuminated methane bubbles (white dots) in the near-bottom water

为了探寻羽流扩散的影响因素,我们把 ROV 在生物繁茂区外围采集的水样在隔绝空气的条件下转移至 300 mL 全玻璃注射器,取平行样,每支注射器的孔头均用三通阀密封,在原位温度下(4.0 °C)避光培养 90 h,在此期间每隔 20 h 取样测量溶解 CH₄ 浓度。

1.3 甲烷饱和度和海气通量的计算

海水中溶解 CH₄ 的饱和度的计算公式如下:

$$\text{饱和度}(\%) = [\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_{\text{eq}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, [CH₄]为溶解态 CH₄ 在海水中的实测浓度, [CH₄]_{eq} 为与大气平衡时海水中的 CH₄ 浓度,后者根据大气中 CH₄ 的含量和亨利常数(Wiesenburg *et al.*, 1979)计算得出。因为本航次期间的风向主要是西南风,所以大气 CH₄ 的含量采用位于冷泉区上风向的东沙岛大气本底观测站的测量结果 1.857×10^{-6} (<https://gml.noaa.gov/>)。

CH₄ 海气通量[μmol/(m²·d)]采用国内外广泛使用的双模模型计算(Liss *et al.*, 1974),

$$\text{海气通量} = k \times ([\text{CH}_4] - [\text{CH}_4]_{\text{eq}}), \quad (2)$$

其中, [CH₄]和[CH₄]_{eq} 分别为溶解态 CH₄ 在表层海水中的实测浓度和平衡浓度, *k* 为气体交换速率(cm/h),采用以下公式计算得出(Wanninkhof, 2014):

$$k = 0.251u^2 (\text{Sc}/660)^{-0.5}, \quad (3)$$

式中, *u* 表示海表 10 m 处的风速(m/s),采用本航次期间的平均风速 8.5 m/s。Sc 是 Schmidt 数,采用以下公式计算得出(Wanninkhof, 2014):

$$\text{Sc} = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4, \quad (4)$$

式中, *t* 表示海水温度,单位为 °C,其中 A=2 101.2,

B=-131.54, C=4.493 1, D=-0.086 76, E=0.000 706 63。

2 结果与讨论

2.1 调查海区的水文状况

调查海域水体从表层至底层,位温逐渐降低(图 3a),盐度先迅速升高至一个极大值,然后又降至一个极小值,随后缓慢增加(图 3b),位密度逐渐增加(图 3c)。T-S 图中的四个拐点分别指示四个不同的水团,从表层至底层依次为高温低盐的南海表层水团(水温 29.0~30.0 °C,盐度 33.6~34.00)、高盐的南海次表层水团(水温 20 °C,盐度 34.80,核心深度 100 m)、低盐的南海中层水团(水温 8~10 °C,盐度 34.40,核心深度 500 m)、南海深层水团(水温 2~5 °C,盐度 34.60)(图 3d)。

2.2 近海底水体中溶解甲烷的分布

ROV 采集了三个不同区域的近海底水样,分别为栖息在自生碳酸盐岩上并且覆盖喷口的生物繁茂区(主要是白色潜铠虾和深棕色贻贝)、生物繁茂区外围散布的还原性沉积物区(表层呈黯黑色,颜色明显深于周围沉积物)和珊瑚生长区。测量结果如表 1 所示。喷口区近海底水体中的 CH₄ 浓度含量最高,可达 11 300 nmol/L;而在还原性沉积物区和珊瑚区的近海底水体中,CH₄ 浓度分别为 242.9~354.8 nmol/L 和 85.0~196.7 nmol/L (表 1)。在冷泉近海底的温盐条件下,溶解 CH₄ 相对于大气的平衡浓度为~3.20 nmol/L,实测值远高于这一平衡值,所以近底层海水中的溶解 CH₄ 相对于大气是高度过饱和的。

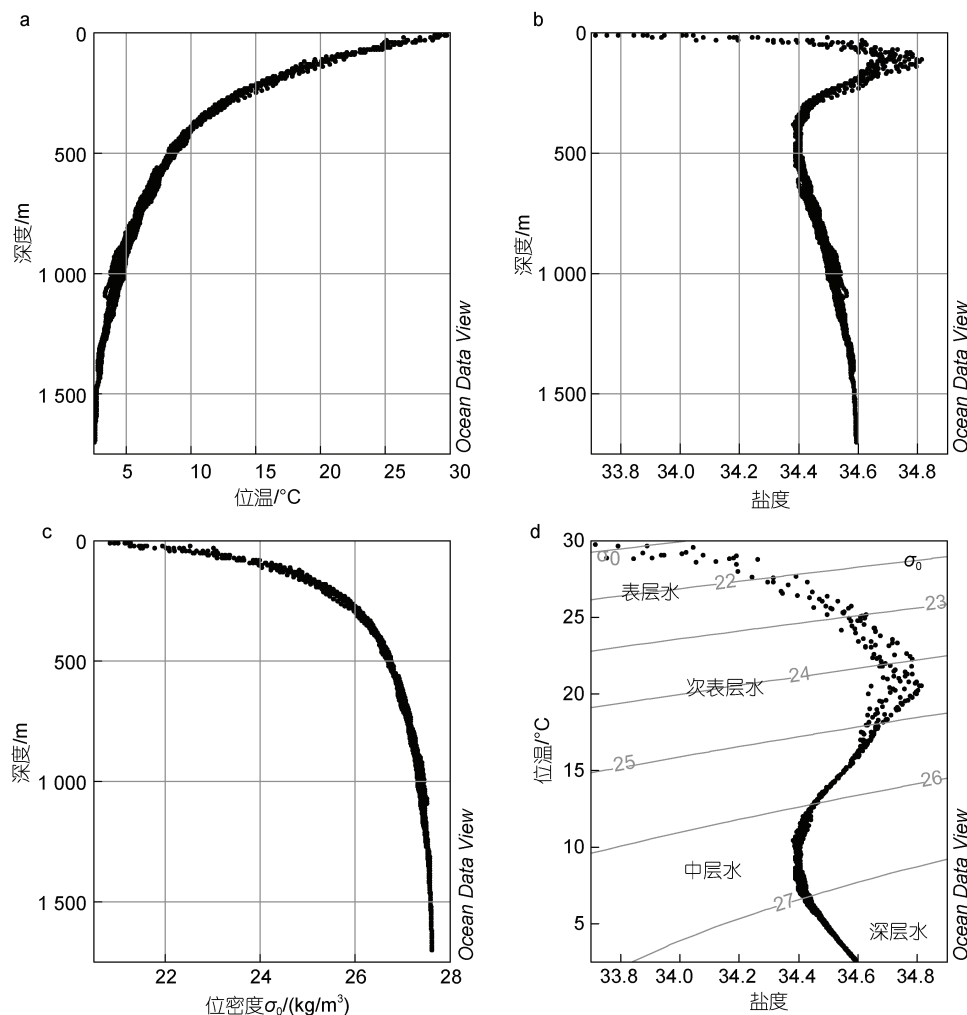


图 3 采样区域海水的位温(a)、盐度(b)和位密度(c)的剖面图以及温盐关系图(d)

Fig.3 Depth profiles of potential temperature (a), salinity (b), potential density (c), and potential temperature vs salinity data of all stations (d)

喷口区的 CH_4 浓度略低于 Wang 等(2021)的观测结果,但是远高于 Mau 等(2020)和 Di 等(2020)的观测结果。造成差异的原因一方面在于测量时间不同,冷泉流体喷涌强度随时间而改变,导致近海底水体中的溶解 CH_4 浓度随之改变;另一方面在于采样层位、采样方式和测量手段不同(表 1)。与其他海域相比,该喷口区的 CH_4 浓度略高于 Coil Oil Point 冷泉(Clark *et al.*, 2000)和 Hydrate Ridge 冷泉(Suess *et al.*, 1999),略低于 Rock Garden 冷泉(Faure *et al.*, 2010),远高于海马冷泉(赵静等, 2020)和 Gulf of Mexico 冷泉(Rakowski *et al.*, 2015)(表 1),说明不同海域的冷泉羽流具有异质性特点,可归因于由于各冷泉所在的水深不同,并且各自的海底地质状况存在差异。

在还原性沉积物区和珊瑚生长区,近海底水体的 CH_4 浓度远低于喷口区,这两个区域与喷口相距

虽然只有几十米,但是 CH_4 在这段距离内呈现较大的浓度梯度,这一分布趋势与 Wang 等(2021)和 Cao 等(2021)的观测结果一致。这一浓度梯度可归因于水体稀释作用以及生物繁茂区内的化能自养生物群落对溶解 CH_4 的快速消耗。Childress 等(1986)曾报道了一种底栖于 Gulf of Mexico 冷泉区的贻贝,其鳃细胞内的嗜甲烷菌每天摄食 CH_4 的速率可高达 $(33 \pm 5) \mu\text{mol/g}$ 湿重鳃组织。另外, Cao 等(2021)观测到生物繁茂区的溶解 CH_4 浓度在距海底 30 cm 高处已经降低了 ~60%。据此推测,生物繁茂区内层叠栖息的大量生物对 CH_4 的消耗速率非常高,但是由于缺少单位面积内生物量的数据,我们暂时无法对该消耗速率进行估算;另一方面,还原性沉积物区和珊瑚生长区内的底栖生物稀少,可归因于水体中溶解 CH_4 的含量太低,已不足以支撑底栖生物的大量聚集。

综合本次测量结果与文献数据(表 1), 近海底水体中的溶解 CH₄ 在小尺度范围内, 无论水平方向还是垂直方向, 均呈现巨大的浓度梯度。

2.3 表层至近海底水体中溶解甲烷的分布

表层至近海底水体中溶解 CH₄ 的垂向剖面如图 4 所示。水体中的 CH₄ 浓度在 0.97~3.90 nmol/L 的狭窄范围内波动, 该范围比近海底的 CH₄ 浓度波动范围低了 2~4 个数量级(表 1)。

所有 CTD 站位的 CH₄ 浓度在表层、次表层和中层水体中的分布没有显著差异。在表层水团中 CH₄ 浓度为(1.99±0.03) nmol/L (饱和度 128%±11%), 这一浓度相对于大气中的 CH₄ 是过饱和的, 因此该区域

的海水向大气净排放 CH₄, 海气通量为(2.89±1.10) μmol/(m²·d)。表层海水中 CH₄ 浓度和海气 CH₄ 通量均与 Ye 等(2019)报道的南海海盆区的结果相吻合, 说明海底冷泉羽流并未对二者产生直接影响。与此类似的是美国 Oregon 州和 New Zealand 外海的冷泉, 两者均未影响各自海域的海气 CH₄ 通量(Suess *et al*, 1999; Faure *et al*, 2010); 与此相反的是美国 California 州外海的 Coil Oil Point 冷泉, 由于水体较浅(60~80 m), 海底释放的 CH₄ 大部分穿透水体释放入大气(Clark *et al*, 2000)。这些情况均符合 McGinnis 等(2006)和 Zhang 等(2015)的结论, 即只有浅海底释放的 CH₄ 才能显著影响海气 CH₄ 通量。

表 1 不同冷泉的近海底水体中溶解 CH₄ 的含量
Tab.1 Concentration of CH₄ in near-bottom water at different seep systems

冷泉名称	位置及水深	区域及层位	测量时间 (年·月)	采样与测量手段	CH ₄ 浓度 (nmol/L)	数据来源
F 站位冷泉	南海北部陆坡 (1 125 m)	喷口区上方 2.5 m	2021.06	ROV, GC	6 590~11 300	本研究
		还原性沉积物区上方 2.5 m	2021.06	ROV, GC	242.9~354.8	
		珊瑚区上方 2.5 m	2021.06	ROV, GC	85.0~196.7	
		喷口区	2016.07	传感器原位观测	23 010	Wang <i>et al</i> , 2021
		沉积物区	2016.07	传感器原位观测	920	
		喷口区	2017 夏季	传感器原位观测	31 200 ^b	Cao <i>et al</i> , 2021
		喷口区上方 0.3 m	2017 夏季	传感器原位观测	~13 000 ^b	
		喷口区上方 0.7 m	2017 夏季	传感器原位观测	~9 000 ^b	
		还原性沉积物区	2017 夏季	传感器原位观测	381 ^b	Mau <i>et al</i> , 2020
		喷口区上方 ≤30 m	2018.10~11	CTD, GC	2 100	
海马冷泉	南海北部陆坡 (1 370~1 400 m)	喷口区	2018.04	传感器原位观测	91	Di <i>et al</i> , 2020
Coil Oil Point	Offshore California (60~80 m)	接近海底 ^a	2015.03	传感器原位观测	68.8~104.5	赵静等, 2020
Hydrate Ridge	Offshore Oregon (650 m)	接近海底 ^a	1996.08	Pump, GC	5 200	Clark <i>et al</i> , 2000
Rock Garden	Offshore New Zealand (575~790 m)	接近海底 ^a	1996, 1998	CTD, GC	3 300	Suess <i>et al</i> , 1999
—	Gulf of Mexico 陆坡 (2 000 m)	接近海底 ^a	2006, 2007	ROV, GC	44 316	Faure <i>et al</i> , 2010
			2012.09~10 2013.05~06	CTD, GC	45	Rakowski <i>et al</i> , 2015

注: ^a 距底高度未知; ^b 单位×10⁻⁶

在次表层水团中 CH₄ 浓度升高至极大值 (≤3.90 nmol/L, 饱和度 193%)。这种过饱和的状态一直延伸到 200 m 的深度(真光层底部), 在 200 m 以深 CH₄ 呈现不饱和状态(即[CH₄]≤[CH₄]_{eq}), CH₄ 浓度随深度的增加不断降低(图 4)。Mau 等(2020)在该海域同样观测到 CH₄ 在次表层水团中呈现极大值的现象, 并将其归因于现场生物过程。

在深层水团接近 1 000 m 处, 不同站位的 CH₄ 浓度出现明显差异。在距离喷口区上下游 1 500 m 及更远的位置 CH₄ 浓度随深度的增加持续降低, 在距离

喷口区上下游各 500 m 的位置 CH₄ 浓度略有升高, 在喷口区上方有明显升高。由于在 1 000 m 深度只有一个南海深层水团, 没有其他水团输运 CH₄ 至此(参见 2.1 小节), 并且冷泉流体因包含气泡, 其密度低于周围海水, 所以冷泉流体在水平移动的同时会逐渐上升, 同时气泡会逐渐缩小(McGinnis *et al*, 2006), 待气泡完全溶解后, 冷泉羽流的上升动力消失, 倾向于沿着海水等密度面移动。因此, 喷口区、喷口区下游 500 m 和喷口区上游 500 m 三个站位 1 000 m 深处 CH₄ 浓度的升高只能是近海底的冷泉羽流扩散导致

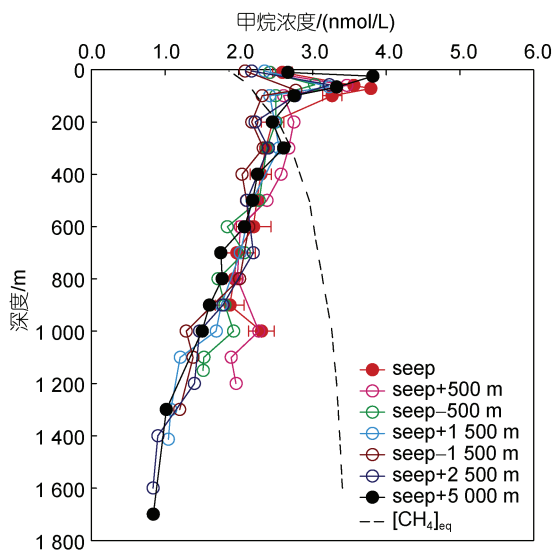


图4 沿底层海流方向上各站位溶解 CH_4 的垂向剖面

Fig.4 Profiles of $[\text{CH}_4]$ within water column at each stations along bottom current direction

注: 虚线为当海水与大气平衡时溶解 CH_4 的浓度 $[\text{CH}_4]_{\text{eq}}$; seep 指表1中的喷口区, seep+500 m 指 seep 顺流向下 500 m 处, seep-500 m 指 seep 逆流向上 500 m 处, 其余依次类推

的。据此推测, 冷泉羽流上升的高度不超过 125 m (喷口区深度 1125 m 减去 1000 m), 该上升高度与 McGinnis 等(2006)的模型结论相吻合; 水平扩散的半径不超过 1500 m。

2.4 甲烷羽流扩散范围的影响因素

在连续 90 h 的密闭培养期间, 注射器内水样中的 CH_4 浓度未有显著变化, 说明在此期间, 微生物摄食并没有造成溶解甲烷含量的显著降低。

根据近海底水流速率(0.03 m/s, Mau *et al.*, 2020)计算出冷泉羽流水平扩散 1500 m 用时 13.9 h。假设在该时间段内冷泉喷逸通量保持恒定, 那么导致冷泉羽流中 CH_4 浓度逐渐降低的主要因素不是水体中微生物对 CH_4 的摄食, 唯一的合理解释是海水湍流混合导致的稀释效应。

3 结论

在本次调查期间, F 站位冷泉仍处于活跃状态, 喷口羽流中包含气泡状 CH_4 和溶解态 CH_4 , 溶解 CH_4 的空间分布是极度不均匀的。喷口区溶解 CH_4 的含量为 6590~11300 nmol/L, 在喷口周围的小尺度空间范围内迅速降低, 呈现显著的浓度梯度, 这可能是由于繁茂的底栖生物对 CH_4 的摄食导致。在生物繁茂区的外围, CH_4 浓度迅速降至 85.0~354.8 nmol/L, 并沿底层海流扩散至 1500 m 远处降

至背景水平。在垂直方向上, 羽流信号消失时上升的高度为 125 m。冷泉羽流离开喷口区之后, 在水平和垂直方向的扩散范围并非由水体中的微生物摄食 CH_4 所致, 而是受控于湍流混合导致的稀释效应。任何单一的采样测量手段都无法完整勾勒冷泉区溶解 CH_4 的空间分布特征, 必须综合运用 ROV 和 CTD 等多种采样手段以及气相色谱仪和原位传感器等多种测量方式才能实现。

致谢 感谢 2021 年南海冷泉航次首席科学家、全体科考队员、“科学”号工程技术部人员和船员在采样过程中提供的帮助。感谢三位匿名审稿人提出的宝贵意见。

参 考 文 献

- 王冰, 梁振东, 张鑫, 等, 2018. 福尔摩沙海脊冷泉区海底表征规模及其分布规律[J]. 海洋地质前沿, 34(6): 1-7.
- 王冰, 梁振东, 张鑫, 等, 2019. 台湾岛西南海域福尔摩沙海脊冷泉区地形地貌特征分析[J]. 海洋科学, 43(2): 51-59.
- 赵静, 梁前勇, 尉建功, 等, 2020. 南海北部陆坡西部海域“海马”冷泉甲烷渗漏及其海底表征[J]. 地球化学, 49(1): 108-118.
- 管红香, 陈多福, 宋之光, 2007. 冷泉渗漏区海底微生物作用及生物标志化合物[J]. 海洋地质与第四纪地质, 27(5): 75-83.
- CAO L, LIAN C, ZHANG X, *et al.*, 2021. *In situ* detection of the fine scale heterogeneity of active cold seep environment of the Formosa Ridge, the South China Sea [J]. Journal of Marine Systems, 218: 103530.
- CHILDRESS J J, FISHER C R, BROOKS J M, *et al.*, 1986. A methanotrophic marine molluscan (Bivalvia, Mytilidae) symbiosis: mussels fueled by gas [J]. Science, 233(4770): 1306-1308.
- CLARK J F, WASHBURN L, HORNAFIUS J S, *et al.*, 2000. Dissolved hydrocarbon flux from natural marine seeps to the southern California Bight [J]. Journal of Geophysical Research, 105(C5): 11509-11522.
- DI P F, FENG D, TAO J, *et al.*, 2020. Using time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea [J]. Minerals, 10(3): 216.
- DU Z F, ZHANG X, XI S C, *et al.*, 2018. *In situ* Raman spectroscopy study of synthetic gas hydrate formed by cold seep flow in the South China Sea [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 168: 197-206.
- FAURE K, GREINERT J, VON DEIMLING J S, *et al.*, 2010. Methane seepage along the Hikurangi margin of New Zealand: geochemical and physical data from the water column, sea surface and atmosphere [J]. Marine Geology, 272(1/2/3/4): 170-188.
- FENG D, CHEN D F, 2015. Authigenic carbonates from an active cold seep of the northern South China Sea: new insights into fluid sources and past seepage activity [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 122: 74-83.
- HSU H H, LIU C S, MORITA S, *et al.*, 2018. Seismic imaging of

- the Formosa Ridge cold seep site offshore of southwestern Taiwan [J]. *Marine Geophysical Research*, 39(4): 523-535.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- LISS P S, SLATER P G. 1974. Flux of gases across the air-sea interface [J]. *Nature*, 247(5438): 181-184.
- MAU S, TU T H, BECKER M, *et al*, 2020. Methane seeps and independent methane plumes in the South China Sea offshore Taiwan [J]. *Frontiers in Marine Science*, 7: 543.
- MCGINNIS D F, GREINERT J, ARTEMOV Y, *et al*, 2006. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere? [J]. *Journal of Geophysical Research*, 111(C9): C09007.
- RAKOWSKI C V, MAGEN C, BOSMAN S, *et al*, 2015. Methane and microbial dynamics in the Gulf of Mexico water column [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2: 69.
- REEBURGH W S, 2007. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 107(2): 486-513.
- SUESS E, TORRES M E, BOHRMANN G, *et al*, 1999. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(1/2): 1-5.
- WANG B, DU Z F, LUAN Z D, *et al*, 2021. Seabed features associated with cold seep activity at the Formosa Ridge, South China Sea: integrated application of high-resolution acoustic data and photomosaic images [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 177: 103622.
- WANNINKHOF R, 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12(6): 351-362.
- WIESENBERG D A, GUINASSO JR N L, 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4): 356-360.
- YE W W, ZHANG G L, ZHENG W J, *et al*, 2019. Methane distributions and sea-to-air fluxes in the Pearl River Estuary and the northern South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 167: 34-45.
- ZHANG Y, CHEN B, ZHAI W D, 2020. Exploring sources and biogeochemical dynamics of dissolved methane in the central Bohai Sea in summer [J]. *Frontiers in Marine Science*, 7: 79.
- ZHANG Y, ZHAI W D, 2015. Shallow-ocean methane leakage and degassing to the atmosphere: triggered by offshore oil-gas and methane hydrate explorations [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2: 34.

DISSOLVED METHANE IN THE SEEP SYSTEM AT SITE F IN THE SOUTH CHINA SEA

ZHANG Yong, ZANG Wan-Ying, YANG Shu

(Institute of Marine Science and Technology, Shandong University, Qingdao 266237, China)

Abstract Seep system titled “Site F” situates on the continental slope of the northern South China Sea. Its geological and biological characteristics have been sufficiently investigated. However, the diffusion range of the methane plume is still unknown and the influencing factors are not clear. To address this issue, we carried out a field investigation on June 6~23, 2021 onboard R/V *Kexue* (*Science* in Chinese). Discrete water samples of near-bottom water (2.5 m above seafloor) were collected with Niskin bottles mounted on a remotely operated vehicle (ROV), and samples of other depth ranging from near-bottom up to surface (5~10 m) were collected with Niskin bottles mounted on a CTD rosette. Immediately after sampling, dissolved methane was extracted using static headspace method and then quantified with a gas chromatograph. Concentration of dissolved methane ($[CH_4]$) in near-bottom water above the seeps ranged from 6 590 to 11 300 nmol/L and decreased rapidly to 85.0~354.8 nmol/L tens of meters away. Moreover, $[CH_4]$ within water column deeper than 1 000 m in the seep area was higher than that in the background area, whereas $[CH_4]$ within water column shallower than 1 000 m in the seep area was similar to that in the background area; the signal of methane plume disappeared at 1 500 m downstream from the seep area. So, the rising height of methane plume was ≤ 125 m and the horizontal diffusion distance along the bottom current was $\leq 1 500$ m. The fast decrease of $[CH_4]$ in near-bottom water within seep area was probably due to rapid consumption by the chemosynthetic assemblages, whereas the gradual decrease of $[CH_4]$ beyond this area was probably due to dilution caused by turbulent mixing of seawater.

Key words methane; plume; seep; Site F; South China Sea