

行政院國家科學委員會研究成果報告

季節性硫酸鹽還原與硫化礦物物種之變化

計畫類別:個別型計畫

計畫編號：NSC89-2611-M002-042

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：林曉武

處理方式：可立即對外提供參考
一年後可對外提供參考
兩年後可對外提供參考
(必要時，本會得展延發表時限)

執行單位：台大海洋研究所

中華民國90年7月31日

季節性硫酸鹽還原與硫化礦物物種之變化

計畫編號：NSC89-2611-M002-042

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：林曉武,台大海洋研究所

計畫參與人員:潘榮良,台大海洋研究所

一.中文摘要

本研究主要在瞭解大鵬灣內沈積物之硫酸鹽還原，於研究區域採集 12 個岩心。分析項目包括間隙水硫酸鹽、氯離子、硫化氫濃度。沈積物有機探含量、AVS 與 Pyrite-S 濃度，活性鐵與無機探含量。

研究結果顯示大鵬灣沈積環境為無氧硫酸鹽還原環境，沈積物內進行高速之硫酸鹽還原，不僅造成沈積物內大量之硫礦物化之累積而且大量之硫化氫亦正擴散進入上層水體，故而大鵬灣外部海水之交換亦密切控制大鵬灣之硫酸鹽還原。硫酸鹽藉著交換作用補充入灣內，部分內側區域沈積物因補充不及且有高量之有機碳含量下而限制了大鵬灣內側沈積物之硫化礦物之形成。

區域性硫酸鹽還原之變化，主要受有機碳含量與硫酸鹽之供應所影響。大鵬灣沈積物內富含有機碳，應屬淡水環境，但從其鹼水/半鹼水特性則顯示硫化物之偏低應是缺乏活性鐵所導致。

Abstract

This research studied sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in the DaPan Bay sediment. Twelve cores were sampled in the study area. Pore water sulfate, chloride, dissolved sulfide and sediment organic carbon, inorganic carbon, AVS, pyrite-S, reactive iron were analyzed.

The result demonstrated that sulfate reduction and iron sulfide mineral formation predominate in the study DaPan Bay sediment. Rapid sulfate reduction and high concentrations of dissolved sulfide as well as AVS and pyrite-S were observed in the anoxic DaPan Bay sediments. Flushing of seawater from the only inlet constantly provided oxic seawater as well as sulfate into the bay.

Regional variations of sulfate reduction and sulfide mineral formation were also observed. Inner bay sediments were characterized by high concentrations of organic carbon, dissolved sulfide, AVS and pyrite-S. Away from the inner bay, organic carbon concentration decreased rapidly as well as dissolved sulfide in the pore water. Low reactive iron was the primary limiting factor for the observed high C/S ratios in the DaPan Bay sediment.

一．前言

沈積體系內有機物藉由細菌分解所進行之氧化作用是碳循環重要的環節。有機物在沈積物內之氧化不僅將大量的有機碳分解氧化成二氧化碳，且更將有機物內蓄積之氮、磷等元素重新釋放進入循環體系；有機碳之氧化速率與相關間隙水/沈積物界面的交換作用就影響著有機碳之最後埋藏通量與相關元素之分佈與循環。

沈積體系內有機物之氧化主要以氧及硫酸鹽為重要之氧化劑，在近岸淺水區硫酸鹽還原相對地較為重要，而在大洋中則絕多以氧為主要之氧化劑。硫酸鹽還原作用是沉積物內之一個主要氧化有機物之作用，有機物含量之多寡就經常成為控制硫酸鹽還原速率快慢與硫化礦物形成之主要機制。Berner (1984)利用一般海洋沉積物內之自生黃鐵含硫量與有機碳含量成正比例之關係而指出有機碳含量是控制一般海洋沉積物內之自生硫化礦物形成之主要機制。Berner (1984)雖亦指出一般沉積物內控制硫化礦物形成之主要因素包含硫酸鹽與活化鐵之含量，但在正常海洋環境之沉積物內此二者通常並不匱乏，而有機碳之含量卻較低故經常成為是限制硫化礦物形成之最主要之因素。

雖然有機碳之含量控制著硫化礦物之形成是限制硫化礦物形成之最主要之因素，但是 Crill and Martens (1987)指出硫酸鹽還原速率隨著季節性溫度改變而改變。此種硫酸鹽還原速率隨著季節性溫度之改變卻導引出兩種可能性：1)固定有機碳之濃度狀況下，如果 Berner(1984)之理論是正確的話則硫酸鹽還原速率在固定之溫度狀況下亦應呈固定之硫酸鹽還原速率，因為硫酸鹽還原菌之反應速率通常是遵循 Arrhenius Equation (Jorgensen,1977),2)不固定有機碳之濃度狀況下，硫酸鹽還原速率可能同時被溫度與有機碳之濃度變化所控制，尤其是在有機碳濃度偏低之狀況下。

我們在東海進行了硫酸鹽還原速率隨著季節性變化之研究，研究結果顯示相當類似於第二種狀況。東海陸棚有機碳濃度相當低，約只有 0.3-0.5%左右，雖然溫度呈相當幅度之變化，且硫酸鹽還原速率亦隨著時間之演變而呈現大幅度之變化，但卻完全與溫度脫節，這種結果完全與前人所得出之結論是不同的。由於全世界之陸棚沉積物內之有機碳濃度都亦相當低，皆應類似於我們之結果而非類似於 Crill and Martens (1987)之研究，故我們之研究結果對於有機碳之循環有其相當重要之意義。但同時我們也要自我發問說，是不是我們之研究區域亦或是 Crill and Martens(1987)之研究環境很特殊才會產生相當不同之結果呢？

我們知道二者有兩個相當大之差異：1)我們在東海之研究區域在亞熱帶而 Crill and Martens(1987)之研究環境在溫帶,2)東海之有機碳偏低而 Cape Lookout Bight 之有機碳非常高。為了要確實了解硫酸鹽還原之季節性變化之控制機制，我們擬選擇一有機碳高區作為研究比較之環境，我們擬了解在類似於 Cape Lookout Bight 之有機碳高區之環境是否硫酸鹽還原就完全類似呢？是否有有機碳含量與供應量就才是主要之控制機制？

二．硫酸鹽還原之季節性變化

A. Cape Lookout Bight

硫酸鹽還原作用可能隨著季節改變而呈大幅度之變動。Crill and Martens (1987)曾指出硫酸鹽還原速率隨著季節性溫度之改變而呈現上下差距達七倍之大之速率變化。硫酸鹽還原速率隨季節而有上下昇降之大量改變，而且硫酸鹽還原作用出現之深度亦隨著季節而出現深淺變化。硫酸鹽還原速率以夏季為最高，冬季為最低，硫酸鹽還原速率主要與季節性溫度變化有關，夏季溫度逐漸升高則硫酸鹽還原速率升高，冬季溫度降低則硫酸鹽還原速率逐漸減慢。年與年間之硫酸鹽還原速率皆有類似之季節性變化，且年間之差距並沒有比季節性之差異大。

間隙水硫酸根濃度亦隨著季節改變而呈大幅度之變動，硫酸根濃度可由近底水 / 沉積物界面之約 28mM 隨著深度之增加而迅速遞減至底部(約 25 公分)之 1mM。硫酸根濃度隨著深度之增加而迅速遞減之減少趨勢亦隨著季節而呈相當大之改變，1mM 所出現之深度可在夏季時出現於約 7 公分處，而在冬季時又重新逐漸回歸至底層之約 25 公分處。

Cape Lookout Bight 之沉積物有機碳含量頗高，表層有機碳濃度約為 5%，在此種高有機碳含量之沉積環境內硫酸鹽還原所氧化之有機碳約佔了 68*20%之總有機碳通量(Martens and ValKlump,1987)。我們推論在此種高有機碳含量之沉積環境內，溫度之變化主控了有機碳之氧化反應。

2)東海南部

東海區域沉積物有機碳相當低(約 0.3-0.7%)，約只有 Cape Lookout Bight 沉積物有機碳含量之八分之一而已。東海陸棚沈積物內之硫酸鹽還原呈現非常明顯之季節性變化，以測站二為例，97 冬季為低值，97 春/夏季增加，至秋季增至最高，但至 97/冬季以後之硫酸鹽還原速率則雖較 97/冬為低，但是 98 年之春、夏季則未見其隨季節溫度之升高而亦升高，但至秋、冬季則呈降低之趨勢。

測站一與測站二約略與類似，但測站一在 97 夏季與 98 年之秋、冬季則明顯較測站二為低。

測站一與測站二明顯的有一共同點即二者皆未隨溫度變化，反之二者皆在 97 夏/秋季增至最高。研究區域位於東海南部海域，測站位置沈積物/底水界面之底水溫度隨著季節呈現明顯之變化。Crill and Martens (1987)曾指出在富含有機碳之 Cape Lookout Bight 區域沉積物內之硫酸鹽還原呈現非常明顯之季節性變化，不僅硫酸鹽還原速率隨著季節溫度之變化而變化，而且硫酸根濃度亦隨著季節呈現明顯之改變與深度之變化。反之，東海南部研究區域內則此種規律性之季節性變化則較不明顯，。雖然此區域之溫度變化幅度並未如 Cape Lookout Bight 區域般之巨大，但仍可清楚看出季節之改變化，但為何東海南部研究區域內卻觀查不到其溫度之影響，其主要原因應是有機碳含量所造成，或是其他原因在控制呢？

三．研究結果

本研究於大鵬灣採樣(Fig.1),大鵬灣表層沉積物間隙水內之氯離子與硫酸根含量多屬海水至半鹹水(Fig.2),與海交會處全為海水值,愈往內部則有淡水稀釋現象。分析之結果發現此區域內沉積物不僅不含有氧,而且多已進入硫酸鹽還原帶。沉積物間隙水已含有溶解硫化氫, AVS (acid volatile sulfides)可高達約 120umole/g, 而 pyrite-S 竟可高達約 180umole/g。這些都是異於東海之低有機碳沉積環境內從未觀察到之現象。

表層沈積物內之 Cl 與 SO_4^{2-} (Fig. 2, 3) 顯示大鵬灣雖然應屬近岸沈積環境而且應受相當程度之淡水所影響,但其 Cl 含量仍極接近海水濃度,最低亦有 80% 之海水 Cl 濃度,可見本區域仍多屬海水所主導控制。但 SO_4^{2-} 則即使在表層沈積物內就已開始看到非常明顯之硫酸鹽含量低於正常海水值之現象,從近海水之約 29mM 到低於 15mM(同樣的位於 Cl⁻ 0.5M),而且在採樣時即可嗅到 HS⁻ 之臭味,亦同樣的顯示 SO_4^{2-} 在近表層沈積物內即已開始被還原。此種結果都是以往在東海陸棚陸坡研究時所未曾發現之現象。

另外, AVS(acid volatile sulfide)與 Pyrite-Sulfide 濃度亦是非常高(Fig. 4, 5), 而 Py-S 濃度可高達約 200 μ mole/g, 此種高濃度皆未曾在東海陸棚、坡觀察到,故明顯的顯示出近岸(大鵬灣) 沈積環境已進入硫酸鹽還原環境 另外 AVS 之濃度在 Cl 濃度 0.46~0.5M 之間,亦出現異常高濃度,顯示此區域亦可能出現鐵之不足現象,此亦為東海所不曾發現之現象。高樹基等曾研究高屏溪上游岩層內之硫化礦物,曾發現內有高量之磁性硫化礦物,並指出可能是沈積時即產生。而本研究目前所發現之高濃度之 AVS 與鐵之不足現象,極可能亦是在同樣的沈積環境下所形成,故可能高屏溪下游近海處,在過去之沈積環境中,即已存在有類似於大鵬灣之沈積環境,在無氧沈積環境沈積高量之有機碳,在高速之硫酸鹽還原作用下與缺乏活化鐵之狀況下產生高濃度之黃鐵、單硫礦物與磁性硫化礦物。

硫酸鹽還原不僅在表層可發現具有還原之特性,在柱狀剖面(Fig. 7) 內亦具有快速之還原速率,硫酸鹽之濃度從表層約 18mM 隨深度成指數函數般快速被還原至約 4mM(約 20 公分處),而 S-35 之速率測定,亦顯示最快速之還原速率是位於表層沈積物處,約達 100 μ M/day,此速率是僅在長江口或 Cape Look Bight 才曾觀察到之快速還原速率,積分硫酸鹽還原更可高達約 40 mmole/m²/day,更是高於東海棚沈積物之最高硫酸鹽還原速率之十倍。

四、討論：

(1) 區域性變化：

硫酸鹽還原作用呈區域性變化, 從近海口處到大鵬灣內部呈現非常明顯之變化 (Fig.7) 在近出海口處 (Sta.10) 硫酸鹽濃度雖亦從沈積物/底水介面處隨深度之增加而增加, 但是其硫酸鹽濃度隨深度遞減之幅度變化卻遠小於測站 9 (Fig.7) 更小於測站 6, 而測站 6 (大鵬灣之最內側) 其硫酸鹽於底部則完全消耗殆盡, 不僅明顯的顯示出區域性之差異, 更且指出大鵬灣亦受控於硫酸鹽之供應。

除硫酸鹽呈現不同區域性變化外, 有機碳亦呈現非常明顯之區域性變化, 從近出海口處之表層有機含量之約為 2%, (測站 10, Fig7) 至大鵬灣中不之近表層之 4% (測站 9) 到大鵬灣內側 (測站 6) 之近表層處達 12%, 都可看到非常明顯之區域性差別。

硫化礦物亦呈現非常明顯之區域性差別, 然而此種差別則以 AVS 之變化最為明顯。AVS 在測站 10 (Fig.7, 大鵬灣近出海口處), 其濃度由表層隨深度增加而逐漸增加到 $20 \mu \text{mole/g}$, 而後又逐漸降低。AVS 在測站 9 (中部) 則以表層為最高, 而後向下遞減, 且最高值為 $25 \mu \text{mole/g}$, 至大鵬灣內部, 其雖亦以表層最高, 而最高值則已升達約 $30 \mu \text{mole/g}$ 。都明顯顯示出硫化礦物物種隨區域性之變化。

間隙水之溶解硫化氫亦成明顯之區域性變化, 從出海口處(測站 10)之次表層高值僅約有 $70 \mu \text{M}$, 到中部(測站 9)之約 $250 \mu \text{M}$, 到內部(測站 6)之約 $350 \mu \text{M}$ 都顯示出此種區域之差異。

(2) 控制機制：

一般控制硫化礦物形成的因素有三：1) 有機碳含量 2) 硫酸鹽 3) 活性鐵。大鵬灣沈積物內之硫化礦物形成主要可能受到活性鐵與硫酸鹽之供應所控制。大鵬灣內側測站 (Sta.6) 沈積物間隙水內硫酸鹽於 20 多公分已降機以消耗殆盡, 明顯的顯示出硫酸鹽已不足供應硫酸鹽之還原所需。有機碳並非是主要控制硫化礦物產生的主要機制。一般海洋沈積物內有機探之供應通常是不足, 沈積物內之硫酸鹽還原在不足之能量供應下, 無法繼續反應, 故而沈積物內之沈積物硫含量與有機碳含量多成正比。本研究之 C/S 相關性繪於 Fig. 9, 雖然大鵬灣內沉積物含 pyrite-S 含量很高, 甚至高於東海與長江沈積物之 pyrite-S 含量, 但是大鵬灣內沈積物有碳太含量卻是異常高, 最多可達 12% 以上。以 Berner and Raswell(1984) 數據來判斷此區域, 依其有機碳含量與 Pyrite-S 含量來區別, 則其應該屬於淡水環境才正確。但是根據水體與間隙水氯離子濃度來判斷, 此區多屬鹼水至半鹼水環境, 故不應屬於他們定義範圍, 故而大鵬灣之硫化礦物形成已脫離 Berner and Raswell(1984)。而屬一種非常特殊之沈積形成環境。

大鵬灣沈積物內雖然發現高濃度之硫化礦物(Py-S 與 AVS)且表層沈積物內即已發現硫酸鹽之還原, 故應是一以硫酸鹽還原為主之無氧環境, 但我們將目前之分析數據 Pyrite-S(本研究)與有機碳之含量繪在一起卻發現有

極大之不同(Fig. 9)。根據 Berner (1986)之研究大部分之海洋沈積物其有機碳/Pyrite-S 比值約呈一固定值(約 2.8)，呈此固定值之沈積物，稱之為“正常海洋”(即上層水體仍為有氧水體)沈積物，而高於此比值之沈積環境為 euxinic，低於此比值則僅有陸地環境才可能。圖 4 所顯示，除了在有機碳含量小於 2.5%之沈積位置(多位於大鵬灣唯一與海交界鄰近處)其比值仍頗接近 2.8 以外，其餘之樣品卻明顯的偏離此“正常海洋”值，且較偏向於具有“陸地”之沈積環境之特徵值。雖然說此類沈積物內多具有較高之 Py-S 濃度，可是其多含有非常高之有機碳含量(亦為陸地環境之特徵)，故其雖有高濃度之 Py-S 卻具陸地沈積環境之性質。

五、結論：

本研究發現大鵬灣內沈積環境屬於硫酸鹽還原之沈積環境。沈積物間隙水內產生與蓄積大量之硫化氫。硫化氫不僅與沈積物內之含鐵礦物作用而產生大量的 AVS 與 Pyrite-S。更且因為沈積物內之活化鐵含量之缺乏已不足夠與硫酸鹽還原產物(硫化氫)作用，故而除大鵬灣出海口附近沈積物內活化鐵仍足夠與硫化氫作用，而將其侷限於沈積物內。大鵬灣中部以內之沈積物間隙水都蓄積大量之硫化氫，故而大鵬灣水體內應會出現大量之硫化氫。

大鵬灣內之硫化氫還原作用呈現明顯之區域性變化，此種變化主要受有機碳與硫酸鹽之供應所控制。出海口處沈積物之有機碳含量較低，而硫酸鹽供應量亦相當充裕，故硫化礦物形成不受限制，而與正常海洋沈積物內之 C/S 類似。但從大鵬灣中部以內，沈積物內之有機碳含量大量增加，而硫酸鹽之供應開始呈現供應不足之現象，且沈積物內之活化鐵供應量亦呈現不足之現象，故而 AVS 與間隙水硫化氫濃度開始增加。至大鵬灣內部沈積物內之硫酸鹽之供應與活化鐵之補充更形不足。故 AVS 與硫化氫富集於近底水/沈積物介面處，且硫化氫更是大幅往部水體擴散，造成底水亦出現高濃度之硫化氫。大鵬灣可能因無主要大河川灌入，故陸源懸浮顆粒之鐵使得大鵬灣內之沈積物呈現高濃度之硫化沈積環境。

References

Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim.*

Acta,48,605-615.

- Berner, R.A., and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing fresh water from marine sedimentary rocks. *Geol.*,12,365-368.
- Jorgensen, B.B. (1977) The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.*,22,814-832.
- Crill, P.M. and Martens, C.S. (1987) Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 6. Temporal and spatial variations in sulfate reduction rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*,51,1175-1186.
- King, G.M., Howes, B.L. and Dacey, J.W.H. (1985) Short-term endproducts of sulfate reduction in a salt marsh: formation of acid volatile sulfides, elemental sulfur and pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1561-1566.
- Martens, C.S. and Klump, J. (1987) Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 4. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1987-2004.
- Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1973) Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.*,68,618-634.

120°26'35"

120°29'05"

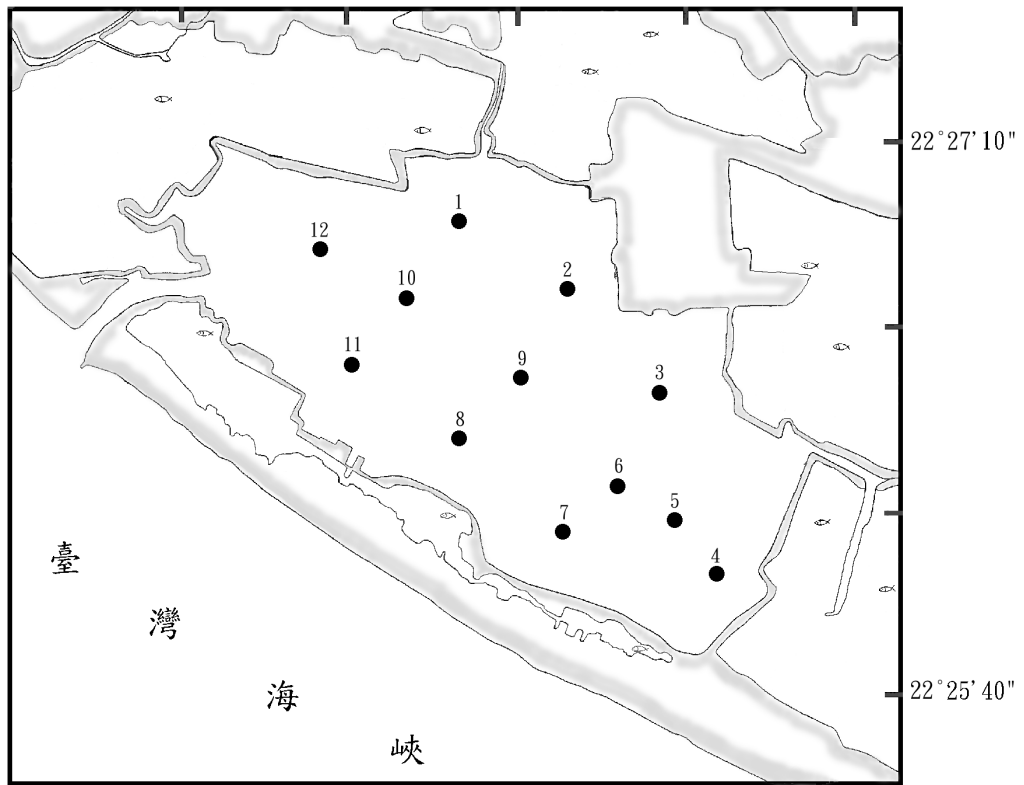


Fig. 1. Sampling sites and study area.

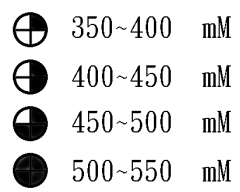
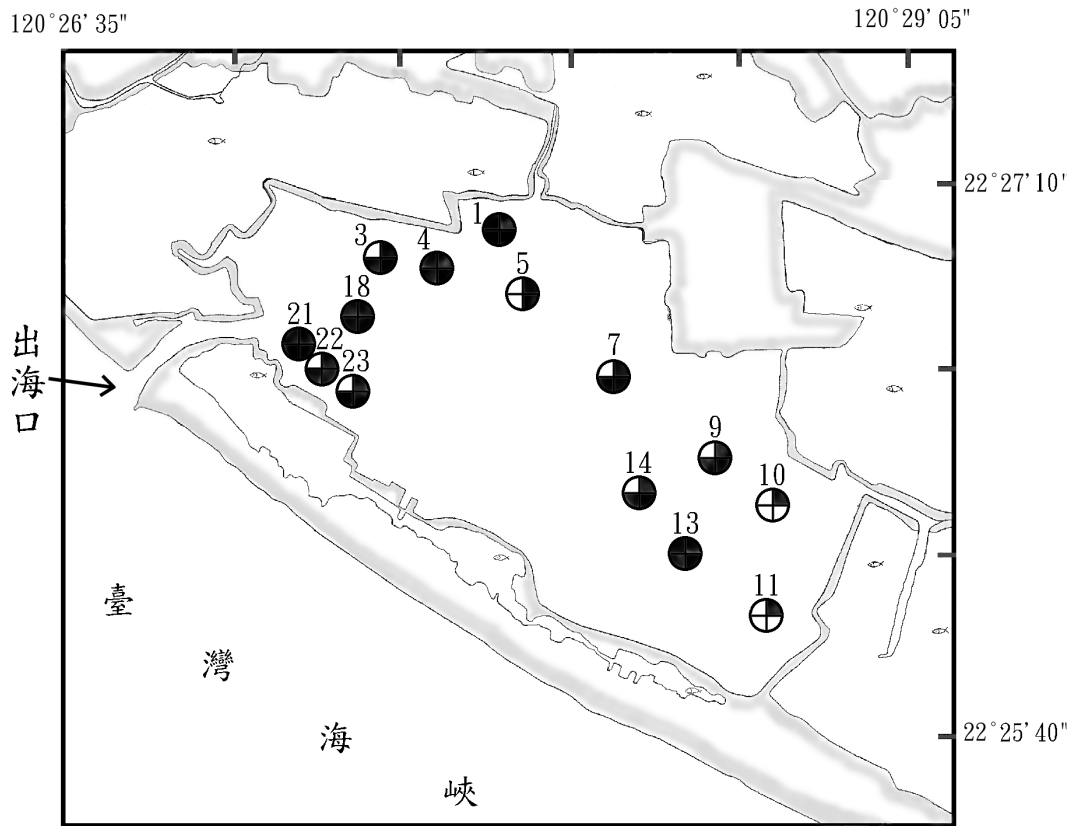


Fig. 2. Bottom water chloride concentrations.

120°26'35"

120°29'05"

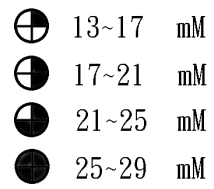
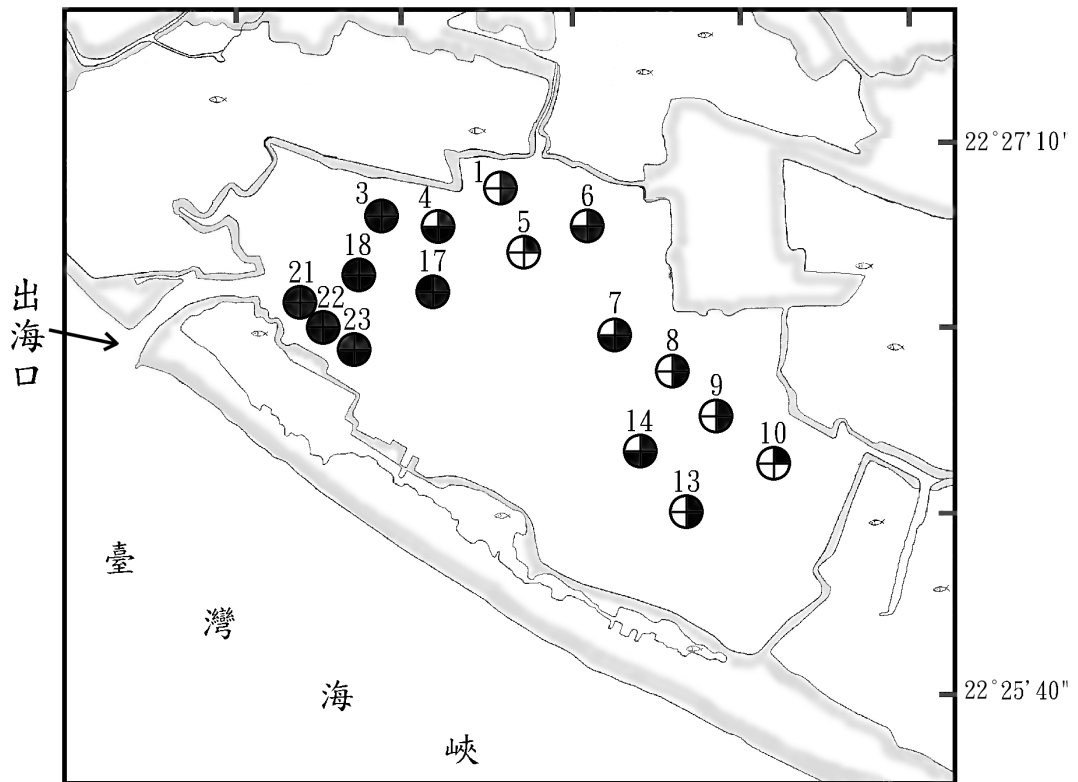


Fig. 3. Bottom water sulfate concentrations.

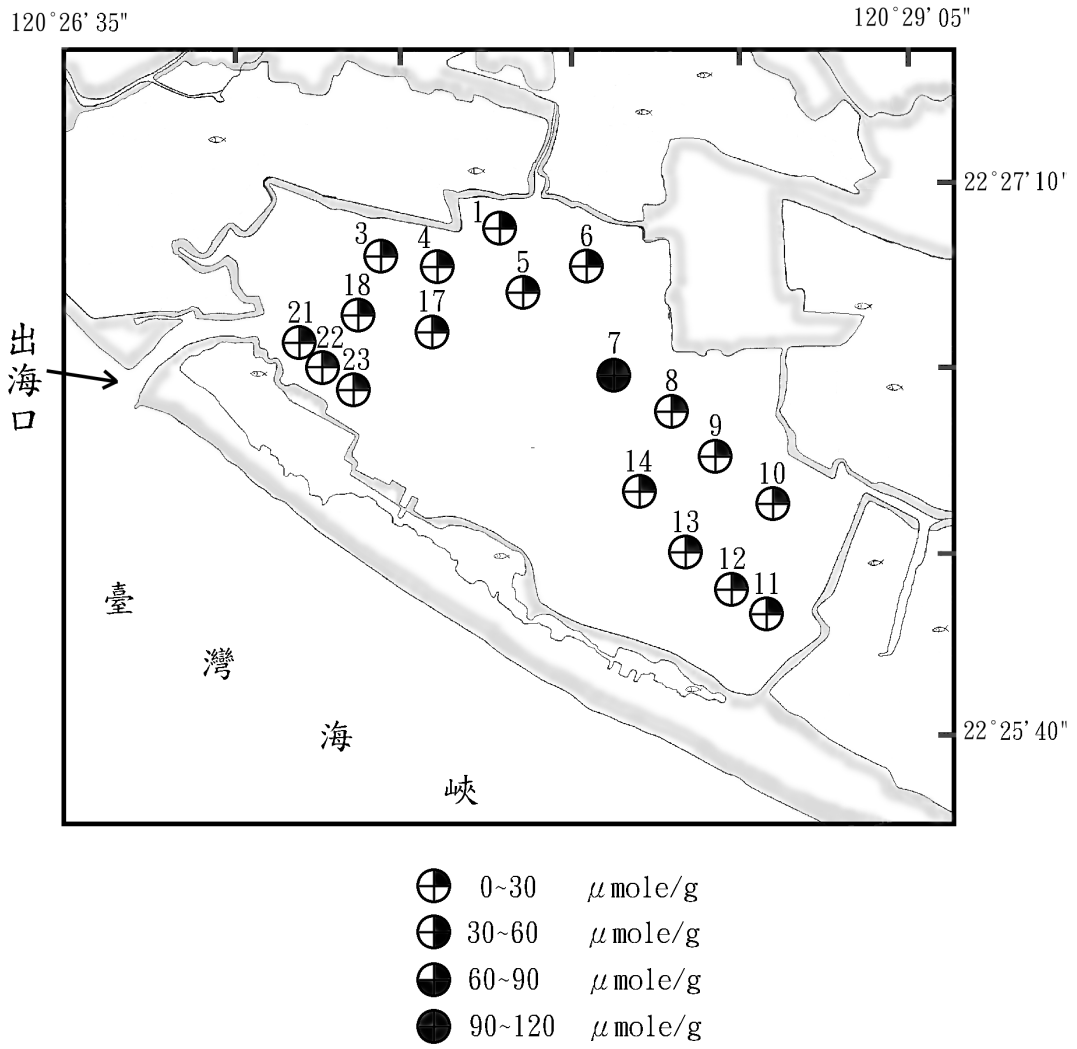
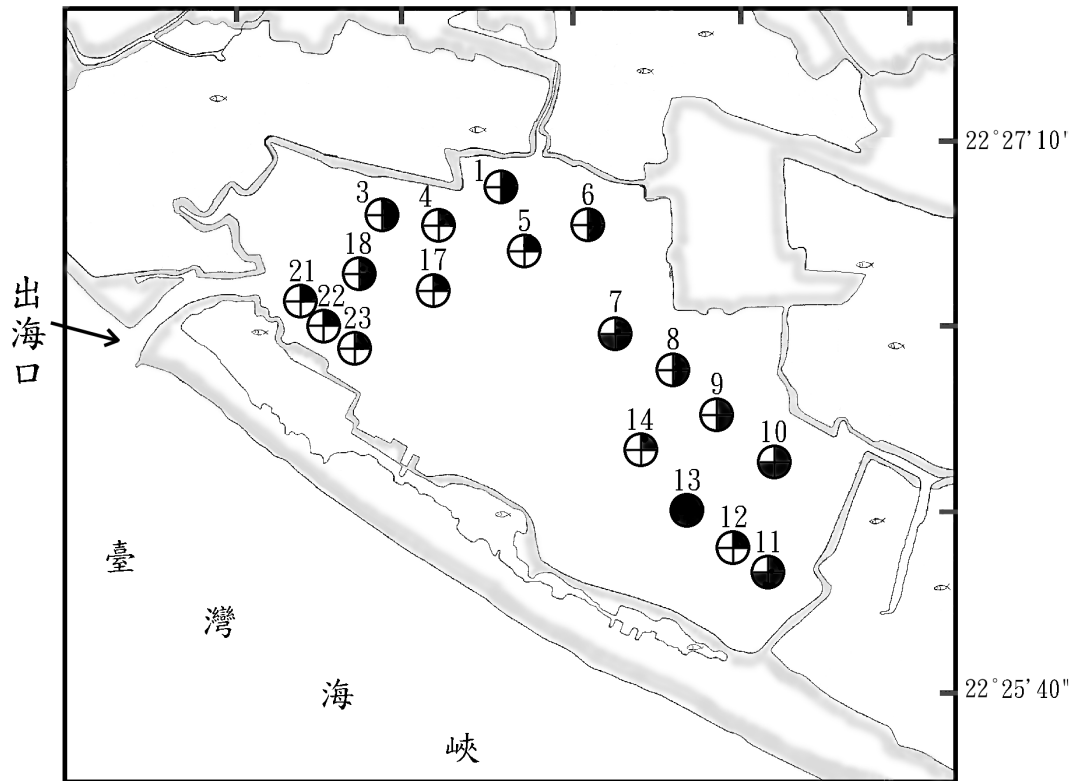


Fig. 4. AVS concentrations in the surface sediments.

120°26'35"

120°29'05"

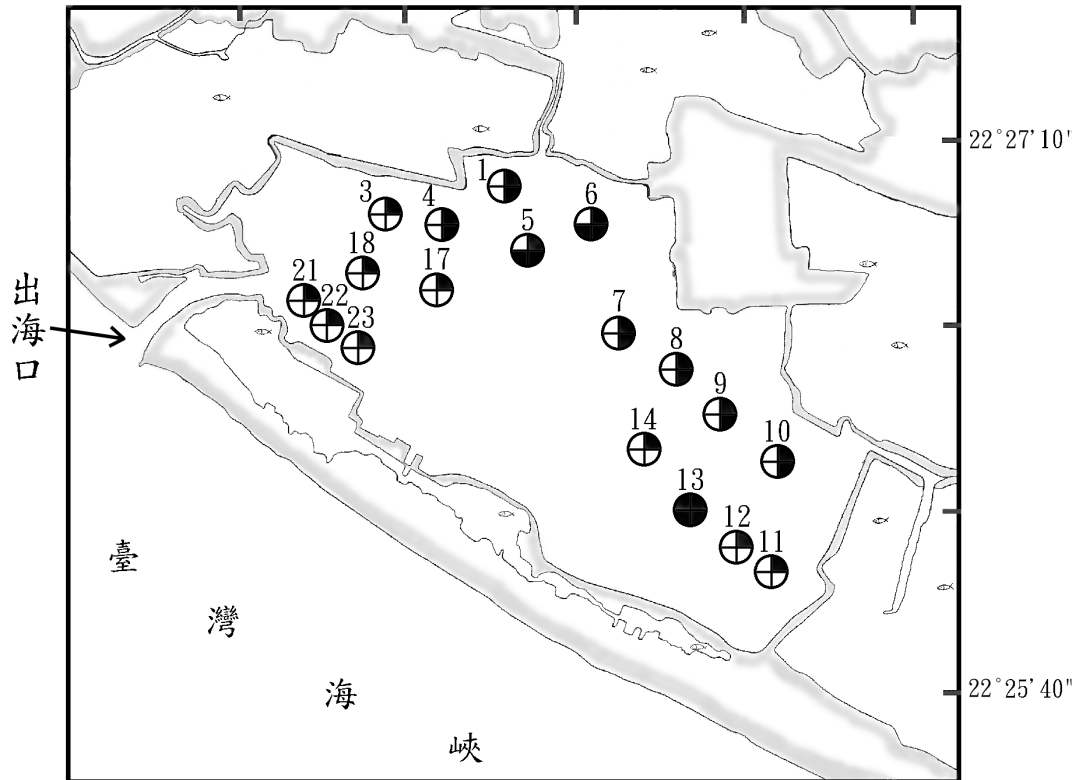


- ⊕ 0~50 $\mu\text{mole/g}$
- ⊖ 50~100 $\mu\text{mole/g}$
- ⊙ 100~150 $\mu\text{mole/g}$
- 150~200 $\mu\text{mole/g}$

Fig. 5. Pyrite concentrations in the surface sediments.

120°26'35"

120°29'05"



- ⊕ 0~2.5 %
- ⊖ 2.5~5.0 %
- 5.0~7.5 %
- 7.5~10.0 %

Fig. 6. Organic carbon concentrations in the surface sediments.

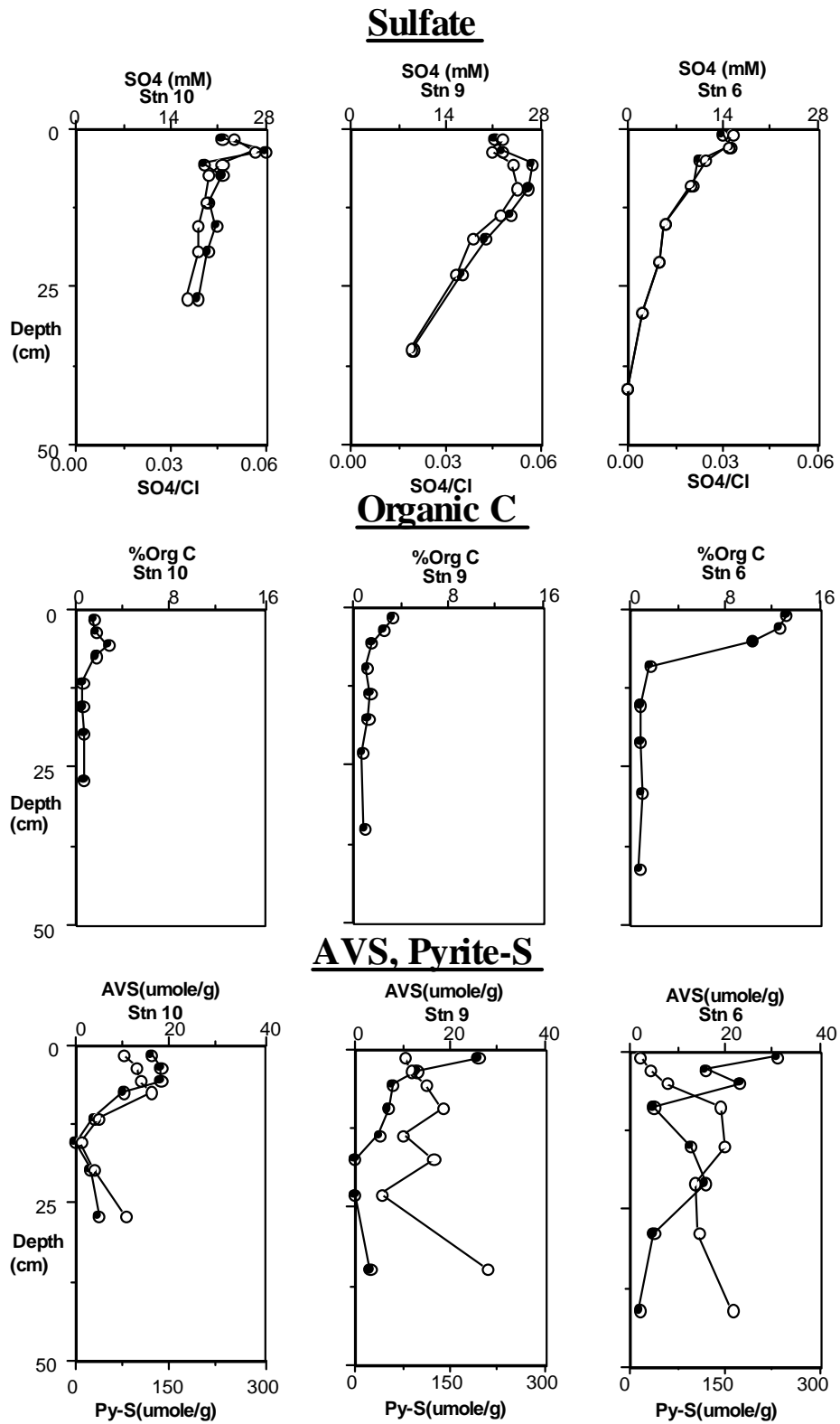


Fig. 7. SO₄, Organic C, AVS, Pyrite-S versus depth in station 10, 9, and 6.

Fig. 8. Dissolved sulfide versus depth in stations 10, 9, and 6.

Fig. 9. C/S ratios of the study area. Also plotted are C/S ratios of the freshwater and normal marine sediment from Berner and Raiswell (1984).

研究期間完成:

1. Lin, S., I.-J. Hsieh, K.-M. Huang, and C.-H. Wang (2001) Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chem. Geol.*, (in press)
2. Lin, S., In-Tian Lin, and Chung-Ho Wang (2002) Spatial and temporal variations of organic carbon $\delta^{13}C$ in the Yangtze River Delta and East China Sea continental shelf sediments: Consequences of sources change and diagenetic alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (submitted)

指導碩士學生畢業:

1. 黃品薰 (2001)
2. 王金聲 (2001)