

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

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 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2611-M-002-008

執行期間：2001年 8 月 1 日至2002年 7 月 31 日

計畫主持人：林曉武(swlin@ccms.ntu.edu.tw)

共同主持人：

計畫參與人員：潘榮良

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立臺灣大學海洋研究所

中華民國 2002 年 8 月 1 日

季節性硫酸鹽還原與硫化礦物物種之變化 II

計畫編號：NSC 90-2611-M-002-008

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：林曉武,台大海洋研究所(swlin@ccms.ntu.edu.tw)

計畫參與人員:潘榮良,台大海洋研究所

計畫經費:553,000.

一. 中文摘要

本研究在探討高有機碳沉澱環境中硫酸鹽還原與硫化礦物形成與控制機制。研究分析項目包括有機與無機碳含量, 氯與硫酸鹽含量, 硫化礦物(AVS, FeS₂), 硫酸鹽還原速率等。研究結果顯示在高有機碳沉降之無氧海洋沉澱環境其 C/S ratio 卻具有陸源但缺硫之沉澱環境, 造成此種特殊現象之主要原因為沉澱環境缺鐵所產生。

大鵬灣上層海水之鹽度多為近正常海水之半鹹水, 故顯示出大鵬灣沈積物應屬於一般海洋沈積物而非淡水沈澱環境, 即硫酸鹽濃度不虞匱乏, 而有機碳之含量亦非常之高, 但此研究區域有出現部分淡水環境特性(即 C/S 比值較高), 原因可能是黃鐵 Pyrite-S 含量過低所致, 而黃鐵礦 Pyrite-S 含量過低的原因為, 即可能主要是受到活性鐵含量低所限制。故而從此屬於半鹹水之沈澱環境中, 可發現同時具有淡水與正常海水沈澱環境之特徵, 而其淡水沈澱環境特徵之突出, 更顯示在古沈澱環境學上, 一般常常使用 C/S 比值來定義正常海洋沈澱環境或淡水沈澱環境是有明顯的缺失, 如果沈澱環境內活性鐵缺乏, 是可能將正常海洋環境中之 C/S 比值轉變成具有淡水沈澱環境 C/S 比值之特徵。故在古沈澱環境之界定上就更需小心是否有類似之沈澱環境所產生之誤導現象。

關鍵辭: 硫酸鹽還原, 黃鐵, 硫化礦物, 無氧沉澱物

Abstract

This research studied sulfate reduction and pyrite formation in the iron limited brackish sedimentary environment. Sulfate reduction rate, sulfate, chloride, organic and inorganic carbon concentrations were analyzed for sediments collected from Da-Pang Bay.

The result showed that Da-Pang Bay sediment is characterized by high organic carbon, AVS and pyrite concentrations. Higher concentrations of AVS and organic carbon were mostly observed in sediments away from the bay opening whereas higher pyrite concentrations were observed in sediments mostly around the higher concentrations of AVS. High concentrations of chloride indicate the environment is mostly marine and abundant sulfate indicate that sulfate is unlikely a limiting factor for the pyrite formation. The C/S ratio, however, resembles that of the freshwater depositional environment. The discrepancy was primarily a result of iron limitation. Key words: sulfate reduction, pyrite, sulfide, anoxic sediments

二. 緣由與目的

硫酸鹽還原與還原硫化礦物是海洋還原性沉積環境之特徵，而還原性沉積環境通常伴隨著高量有機碳，故而還原性沉積環境硫酸鹽還原與還原硫化礦物之形成是研究有機碳之循環與埋藏之重要課題。

海洋沉積物內硫酸鹽還原作用是一項控制硫與有機碳堆積的地球化學循環之主要機制，更因此二作用之相互交錯變化極度地影響整個地表之地化循環 (Berner, 1982, 1984, 1987, 1989; Garrels and Perry, 1974; Garrels and Lerman, 1981, 1984)。在有機碳充分供應之無氧環境下，硫酸鹽還原作用與有機碳之質與量成正比例之關係 (Westrich, 1984)。硫化鐵是無氧海洋沈積物中最普遍的自生礦物，海洋沈積物中硫化鐵的來源，主要是細菌進行硫酸鹽還原過程中所造成的產物，它們是形成黃鐵礦物過程中所需要的中間產物 (Berner, 1970)，其中 Iron Monosulfide (FeS)再和元素硫反應而形成黃鐵礦物 (Berner, 1989)。限制沈積物中黃鐵礦形成的重要因素包括 (Berner, 1970): (1) 有機物質的供應量與可利用性。(2) 沉積物內的硫酸鹽濃度。(3) 鐵的濃度和反應性。

Berner(1982)曾指出一般海洋沉積物之硫酸鹽還原作用為有機碳含量所控制，而硫化物含量亦隨著有機碳含量增加而增加，即硫化物含量與有機碳含量成正比例關係，一般以 C/S 表示，此比值可用於區分無氧環境(anoxic)、一般海洋與淡水沈積環境；而海水和淡水環境沉積物之差異亦可表現於 C/S 值上。一般海洋沉積物之 C/S 比值(重量值比)為 2.8 ± 1.4 (Raiswell and Berner, 1983)。

大鵬灣沉積物具有高量隻有機碳故而非常適宜探索硫酸鹽還原作用與硫化礦物之形成。

硫化礦物是無氧沉機環境中最顯著之自生礦物。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。

三. 結果與討論

表層沈積物有機碳含量在大鵬灣區域內呈現大幅度變化。大鵬灣內的總有機碳含量介於 0~9% 之間。分佈呈灣內東西兩側之總有機碳含量較低，而中部分之總有機碳含量較高。整個區域總有機碳含量最高值位於灣內偏東側處 (8.7%) 最低值位於出海口附近 (約 0.1%)。表層沈積物硫酸鹽濃度在大鵬灣區域亦呈現大幅變化，整個灣內的硫酸鹽濃度介於 15~28 mM 之間。分佈變化情形相當明顯，呈現愈近西側出海口處，硫酸鹽濃度愈高；而愈接近東側硫酸鹽濃度愈低。在灣內由南至北，亦呈現出硫酸鹽濃度由高變低的情形。整個地區硫酸鹽濃度最高值位於出海口附近的測站 (27.7 mM)，最低值位於東側排水溝附近的測站 (15.0 mM)。

表層沈積物自生硫化鐵礦物 AVS (acid volatile sulfide) 在大鵬灣內之分佈亦呈現很大的變化，AVS 含量介於 0~300 μ mole/g 之間。分佈變化情形亦相當明顯，呈現中間偏東側之處，AVS 含量較高，且中間偏北側之處亦有一高值區。而其他區域之 AVS 含量均不高，介於 0~40 μ mole/g 之間。整個地區 AVS 最高值位於灣內中間偏東側之測站 (229 μ mole/g)，最低值為 0 μ mole/g。

Pyrite-S 在大鵬灣內之分佈亦呈現很大的變化，Pyrite-S 含量介於 0~600 μ mole/g 之間。分佈情形與總有機碳含量的分佈情形相似，呈現東西兩側 Pyrite-S 含量較低，而中間處相對較高的情況。其中以南側與北側最為明顯，而灣內最西側亦有一較高值區，另外愈接近出海口位置，Pyrite-S 之含量則愈少，而愈接近東側亦有 Pyrite-S 含量愈少的情形。整個地區 Pyrite-S 含量最高值位於南側之測站 (577 μ mole/g)，最低值位於出海口附近之測站 (2 μ mole/g)。

Berner(1982)曾指出一般海洋沉積物之硫酸鹽還原作用為有機碳含量所控制，而硫化物 Pyrite-S 含量亦隨著有機碳含量增加而增加，即硫化物 Pyrite-S 含量與有機碳含量成正比例關係，一般以 C/S 表示，此比值可用於區分無氧環境(anoxic)、一般海洋與淡水沈積環境；而海水和淡水環境沉積物之差異亦可表現於 C/S 值上(Berner and Raiswell,1984；Berner,1984；Raiswell and Berner,1985)。一般海洋沉積物之 C/S 比值(重量值比)為 2.8 ± 1.4 (Raiswell and Berner,1983)。Lin and Morse (1991)進一步指出近岸、陸棚或陸坡上皆存在此關係，而此比值在無氧環境(如 Black Sea)會偏低，但在缺乏鐵的沉積環境會因為鐵或硫化氫限制硫化鐵的形成，而使 C/S 上升。在此研究大鵬灣區域中沈積物之有機碳與黃鐵礦 Pyrite-S 的關係，呈現二種分佈型態：(1) 大部分的測站，其 C/S 比值都相當近似於一般海洋沈積物比值 2.8 ± 1.4 。(2) 相當多測站卻呈現出高碳低硫(即高 C/S 比值)之情形。在大鵬灣上層海水之鹽度多為近正常海水之半鹹水，故顯示出大鵬灣沈積物應屬於一般海洋沈積物而非淡水沈積環境。但造成此研究區域有出現部分淡水環

境特性（即 C/S 比值較高）的原因為黃鐵 Pyrite-S 含量過低所致，而黃鐵 Pyrite-S 含量過低的原因可能主要是受到活性鐵含量低所限制。故在沈積環境的區分上，Berner（1983）所提出之 C/S 比值關係，並不能完全適用於大鵬灣沈積物，可能需要將此關係稍做補充或修正。故而從此屬於半鹹水之沈積環境中，可發現同時具有淡水與正常海水沈積環境之特徵，而其淡水沈積環境特徵之突出，更顯示在古沈積環境學上，一般常常使用 C/S 比值來定義正常海洋沈積環境或淡水沈積環境是有明顯的缺失，如果沈積環境內活性鐵缺乏，是可能將正常海洋環境中之 C/S 比值轉變成具有淡水沈積環境 C/S 比值之特徵。故在古沈積環境之界定上就更需小心是否有類似之沈積環境所產生之誤導現象。

四. 參考文獻

- Berner, R.A.(1964) Iron sulfates formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *J. Geol.*,72, 293-306.
- Berner, R.A.(1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.*, 268, 1-23.
- Berner, R.A.(1980) A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediment. In : *Biogeochemistry of Organic Matter at the sediment-water Interface, Colloques Internationaux Du C.N.R.S.No. 293*, pp. 35-44, Center for National Science Research..
- Berner, R.A.(1982) Burial of organic carbon and pyrite in the modern ocean :its geochemical and environmental significance . *Amer. J. Sci.*, 282, 451-475.
- 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 freshwater from marine sedimentary rocks.*Geol.*,12,356-368.
- Berner, R.A. and Westrich, J.T. (1985) Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *Amer.J.Sci.*,285,193-206.
- Berner, R.A.(1987) Models for carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen :application to Paleozoic geologic history *Amer.J.Sci.*, 287,177-196.
- Berner, R.A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeog. Palaeocol.*, 75,97-122.

五. 計畫成果自評

本計畫已達原預定目標，惟因補助金額不足無法執行原預定之季節性研究。