

行政院國家科學委員會研究成果報告

東海沈積物有機碳氧化作用之季節性變化

計畫編號：NSC 89-2611-M002-003-K2

執行期間：88年8月1日至89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

東海沈積物有機碳氧化作用之季節性變化

計畫主持人：林曉武

計畫編號：NSC 89-2611-M002-003-K2

摘要

本研究之目的在探討台灣東北陸棚地區之沉積物硫酸鹽還原速率之季節性變化，來了解一般陸棚沉積物之硫酸鹽還原速率時序變化控制機制。本研究分析項目包括間隙水之硫酸鹽濃度、沉積物之有機碳、碳酸鈣、自生硫化鐵硫含量，以及硫酸鹽還原速率的直接測定。

研究結果顯示時序上溫度變化並不是控制陸棚沉積物內之硫酸鹽還原速率時序變化的主要因素；而是有機碳含量變化控制著硫酸鹽還原速率。硫酸鹽還原速率呈現時序上之大幅變動，不僅有季節性之改變，而且有年與年間之差異。有機碳沉降之時序大幅變化，是主要控制一般陸棚環境硫酸鹽還原速率時序變化之最重要因素。

Abstract

This research studied seasonal sulfate reduction rate in a carbon limited continental shelf environment, the East China Sea. Sulfate reduction played a very important role in the carbon cycle. Sulfate and oxygen are two major oxidants for the organic carbon oxidation in marine sediment. Earlier studies showed that sulfate reduction rate displayed a strong seasonal variation in organic carbon rich anoxic sediment. However, few research studied seasonal sulfate reduction variation in a normal marine environment where organic carbon is usually limited.

The result of this study showed that sulfate reduction rate varied with time in the anoxic East China Sea continental shelf sediments. In addition, both intra-annual and inter-annual sulfate reduction rate variations were observed. The observed large magnitudes of variations were not related to the seasonal temperature variations. The temporal sulfate reduction rate variations were strongly correlated with organic carbon concentrations, indicating that temporal organic carbon deposition controlled the observed sulfate reduction rate variations in the carbon limited continental shelf sediments.

一. 簡介

1.1 海洋沉積物內硫酸鹽還原作用

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)，所以近年來硫酸鹽還原作用與有機碳之循環關係受到海洋化學界之重視。

硫酸鹽還原作用與有機碳之相互關係主要是因為有機碳是硫酸鹽還原菌生活所需能量之來源。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,1983)。有機物之被利用與氧化非僅單單的受到硫酸鹽還原作用所控制;主要消耗有機碳的作用一般包括氧化作用(oxic respiration)，除氮作用(denitrification),氧化鐵、錳還原作用，硫酸鹽還原作用，此外甲烷之形成作用亦是一個頗重要之消耗有機碳之作用(Froelich et al.,1979)。在海洋沉積物內硝酸鹽，氧化鐵、錳含量並不高，對有機碳的氧化貢獻不大，所以氧化作用與硫酸鹽還原作用就經常成為主要控制有機碳的氧化循環之重要作用(Suess,1985; Henrich and Reeburgh,1987)。沉積速率亦是影響硫酸鹽還原速率的主要因素(Goldhaber and Kaplan,1974)，因為快速沉降的沉積物中，有機物在大部份氧化分解前即進入沉積體系，這些具有高反應性的有機碳可供硫酸鹽還原菌高度的利用，造成較高的硫酸鹽還原速率。另外，沉積環境亦影響硫酸鹽還原作用，Jorgensen (1982)指出大陸棚之

硫酸鹽還原作用足以與氧的氧化作用分庭抗爭，兩者各佔了約 50% 之總有機碳氧化量，而彰顯出硫酸鹽還原對有機碳循環之重要性。但二者之重要性卻非一成不變，它們的重要性隨著沉積環境改變而此消彼長，在厭氧環境（如 Black Sea）或是沉積速率極快之地區（如 Cape Lookout Bight）則以硫酸鹽還原作用較為重要，而在深海海底沉積速率慢之環境或者是孔隙率大之沙質沉積環境則以氧化作用較為重要（Canfield, 1989）。

Middleburg(1992)指出在不同的海洋環境內，因環境因素而造成海水及沉積物中氧化劑之使用程度及重要性呈現明顯的差異。近岸陸棚沉積物中有機碳由 O_2 氧化所佔的比例約 40%，而硫酸鹽則佔了約 50%。近岸陸棚區域為海洋中生產力最高的環境，且河川帶來大量陸源有機物沉降於此，陸棚區域不僅有機質來源豐富，且水深較淺，有機物在水體的停滯時間不長，在尚未被完全分解前便進入沉積環境，大陸棚地區因而有較豐富的有機物堆積，成為海洋中硫酸鹽還原作用的主要區域。陸棚區域沉積物因氧化分解而釋出之 CO_2 佔全海洋 CO_2 釋出量的 83%（Jorgensen, 1983），且其有機碳埋藏通量亦佔全海洋的 87%（Berner, 1982），所以陸棚區域是海洋中有機碳循環與埋藏最重要的區域，故而硫酸鹽還原作用在陸棚有機物氧化過程中佔了相當重要的角色。

一般海洋沉積物中，控制硫化鐵形成的最主要因素是有機碳的量與質。硫酸鹽還原速率隨著有機碳的供應量與反應性有所變化（Westrich, 1983），新鮮的有機碳常支持快速的硫酸鹽還原作用，形成大量的硫化氫，而此硫化氫又和二價鐵反應形成高濃度的硫化鐵。

1.2 硫酸鹽還原速率之季節性變化

Berner(1982)曾經指出一般海洋沉積物之硫酸鹽還原速率為有機碳所控制，故硫化物含量亦隨著有機碳含量增加而增加。Crill & Marten (1987)在 Cape Lookout Bight 研究硫酸鹽還原速率之季節性變化，結果指出硫酸鹽還原速率與溫度呈現良好的相關性，由於 Cape Lookout Bight 是一個近岸環境且有機碳含量相當高(約 10%)，在高有機碳環境中其食物不餘匱乏之下，溫度成為控制硫酸鹽還原速率最主要的因素。Cape Lookout Bight 是一高有機碳區，溫度由 11°C(冬季)至 27°C(夏季)，溫差 16°C，硫酸鹽還原速率介於 7.4~54.4 mole/m²/yr，高低差約 7.4 倍，故在食物不餘匱乏下，硫酸鹽還原速率純粹受季節性溫度所控制，意謂著當季節溫度增加時，硫酸鹽還原菌活動力增加，其硫酸鹽還原速率就隨之增加，且硫酸鹽還原速率在近表層約 2-3 公分達到最高值，而後隨深度之增加，其硫酸鹽還原速率約在 20 公分已減少至零。然而相較於本研究區域東海陸棚，有機碳含量約僅 0.5%，在食物受限之下，溫度是否控制硫酸鹽還原速率將是本論文所要探討的重點。

1.3 東海陸棚地區有機碳與硫酸鹽還原速率之空間分佈

陸棚與陸坡區域是最重要的硫酸鹽還原地區(Berner(1982); Volkov and Rosanov(1985) and Lin and Morse (1991))等，它不僅匯集了大量來自海洋及陸地所帶來的沉積物，且沉積物中也累積了可觀的有機碳。在所有海洋環境中，陸棚與陸坡區域是有機碳最主要的堆積場所(Berner,1980)它承接了絕大部份的有機碳，提供了進行硫酸鹽還原作用之絕佳環境，更彰顯了硫酸鹽還原作用在大陸棚地區的重要性。

硫酸鹽還原作用和自生硫化鐵的形成是台灣北側東海陸棚沉積物內主要進行的反應和產物，且有機碳的含量確實控制著東海陸棚地區硫酸鹽還原速率和自生硫化鐵的形成(Huang & Lin,1995 ; Lin and Huang,2000)。Lin 等指出東海陸棚地區硫酸鹽還原速率介於 0.945~3.84 mmole/m²/day，有機碳含量介於 0.365%~0.635%之間，其兩者呈現良好的正向關係，顯示在東海陸棚地區有機碳含量是硫酸鹽還原速率的限制因素，即硫酸鹽還原速率隨著有機碳含量的增加而增加。在密西西比河三角洲(Mississippi River Delta)沉積物 Lin and Morse (1991)亦曾發現相似的關係，此地區為高沉積速率環境，使得有機碳可利用量增加，有利於硫酸鹽還原菌進行硫酸鹽還原作用。

東海陸棚是世界最大的陸棚之一，世界陸棚地區的沉積物之有機碳含量約為 0.75%(Berner,1986)，而東海陸棚地區的沉積物之有機碳含量約為 0.5%，相當類似於世界沉積物之平均值，本研究擬藉由此研究區域來瞭解陸棚地區在有機碳受限之下，溫度是否控制硫酸鹽還原速率，進而了解全世界一般的開放性陸棚地區，是否皆類似於與 Crill & Marten (1987)在有機碳高區之硫酸鹽還原速率受溫度所控制。

1.4 研究目的與動機

硫酸鹽還原作用是無氧海洋沉積物內普遍進行的反應；而且是重要的有機碳消耗反應。Crill & Marten.(1987)曾指出在高有機碳區，溫度是控制硫酸鹽還原速率的主要因素。所以在 Cape Lookout Bight 發現之硫酸鹽還原速率受溫度所控制，是否能適用於有機碳限制之一般陸棚，則是相當值得探討的問題。但此

種控制因素是否能夠通用於一般陸棚區域，尤其是決多數之陸棚區域之有機碳含量都不超過 1%，而且有機碳含量通常是控制硫酸鹽還原之重要因素，所以此研究主要在探討東海陸棚沉積物硫酸鹽還原速率是否隨著季節性(如溫度)之變化而有所改變，假如不受季節溫度所控制，是否與有機碳含量有關，且在低含量有機碳下，是否可能限制硫酸鹽還原速率之變化，影響幅度為何，將是本研究之重點。

二. 樣品採集與分析方法

2.1 採樣區域與方式

本研究之研究區域位於東海陸棚的西南方，即台灣北部海域。本研究選擇此區域重覆至二測站重覆採樣分析，以了解硫酸鹽還原速率隨時間季節之變化幅度。本研究區域之硫酸鹽還原速率受有機碳含量所控制(Lin & Huang, 2000; Huang & Lin, 1995)，頗適合本研究之需求。本研究設計每二個月採集樣品分析一次，但因天候因素，故於三年內共採集分析 17 次。第一測站之經緯度位於北緯 $26^{\circ}50.00'$ ，東經 $121^{\circ}30.00'$ ；第二測站之經緯度位於北緯 $26^{\circ}40.00'$ ，東經 $121^{\circ}30.00'$ (圖 2.1)。本研究使用海研二號研究船，以重力或箱形沉積物採樣器採集沉積物泥心，作為硫酸鹽還原速率之樣本。

本研究於 12/96 至 09/99 月共採集了 17 次樣品，採集時間、確實經緯度、水深、底水溫度列於表一(測站一)與表二(測站二)。各次採樣雖皆務求重新返回上述經緯度，但因作業時間、船隻飄移等因素，故仍然有所偏差，採樣時船隻位置繪於圖 2.2(測站一)與圖 2.3(測站二)。各航次之最大飄移距離(離中心點)測站一為 225 ± 190 公尺 ($n=17$)，測站二為 206 ± 160 公尺($n=17$)。

2.2 樣品的採集和處理

樣品採集：使用海研二號研究船(R/V OR-II)分別以箱形與重力沉積物採集器收集。沉積物泥心於採集器抵達甲板後，現場立刻進行樣品的前處理工作，沉積物處理流程如列圖 2.4 進行。

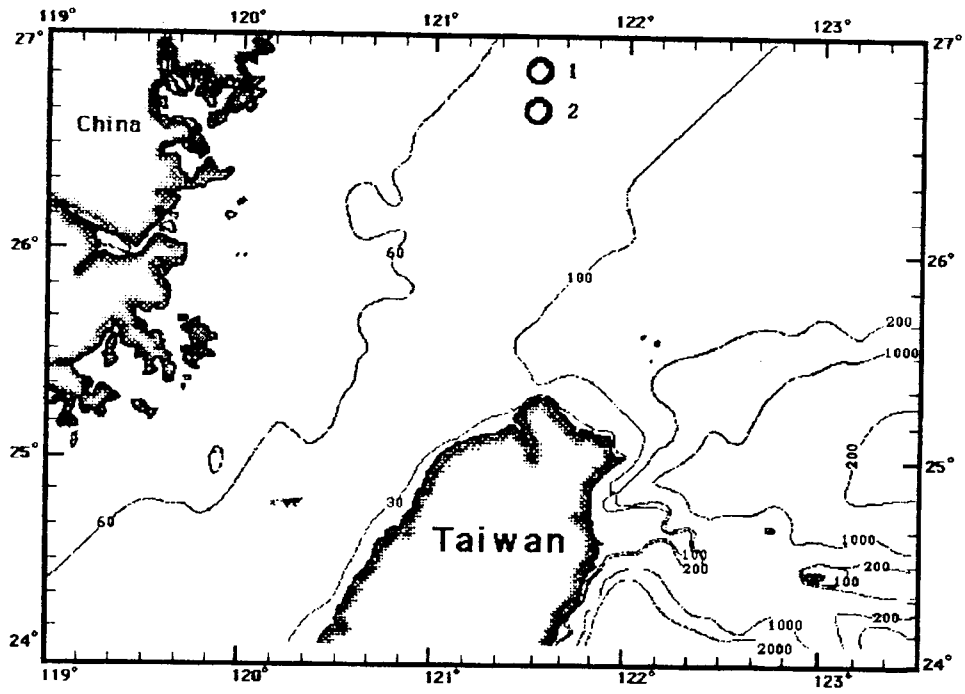


圖 2.1 採樣區域與測站位置

表 2.1 測站一之位置、水深、底水溫度

Cruise	Date	Latitude	Longitude	Water Depth	Bottom Water Temp.
	Year/month/date	(E)	(N)	(m)	(°C)
OR-288	96/12/23	26°49.941'	121°30.040'	71	15
OR-303	97/02/20	26°50.079'	121°29.959'	70	15
OR-330	97/05/12	26°50.114'	121°30.090'	72	23
OR-499	97/08/28	26°50.120'	121°30.061'	71	27
OR-380	97/10/04	26°50.120'	121°30.105'	73	26
OR-403	97/12/06	26°50.091'	121°30.047'	69	22
OR-514	98/03/10	26°49.862'	121°29.513'	71	15
OR-444	98/05/01	26°50.043'	121°30.010'	70	24
OR-469	98/07/04	26°50.062'	121°30.062'	71	24
OR-479	98/08/02	26°50.028'	121°30.035'	72	26
OR-502	98/10/10	26°50.021'	121°29.898'	70	25
OR-518	98/11/18	26°49.838'	121°29.967'	71	25
OR-551	99/02/23	26°49.862'	121°29.968'	71	17
OR-568	99/04/10	26°49.907'	121°30.060'	71	18
OR-588	99/05/29	26°50.043'	121°30.043'	71	24
OR-603	99/07/04	26°49.949'	121°30.014'	69	26
OR-621	99/09/05	26°50.083'	121°30.056'	72	28

表 2.2 測站二位置、水深、底水溫度

Cruise	Date	Latitude	Longitude	Water Depth	Bottom Water Temp.
	Year/month/date	(E)	(N)	(m)	(°C)
OR-288	96/12/23	26°40.156'	121°30.066'	75	15
OR-303	97/02/20	26°39.969'	121°30.009'	74	15
OR-316	97/04/07	26°39.943'	121°30.000'	77	19
OR-330	97/05/12	26°40.166'	121°30.066'	75	23
OR-380	97/10/04	26°40.050'	121°29.731'	73	26
OR-403	97/12/06	26°40.013'	121°30.057'	74	22
OR-514	98/03/10	26°39.870'	121°29.830'	74	15
OR-444	98/05/01	26°40.096'	121°30.275'	73	24
OR-469	98/07/04	26°40.019'	121°30.015'	75	24
OR-479	98/08/02	26°39.948'	121°29.979'	75	26
OR-502	98/10/10	26°40.084'	121°29.898'	70	25
OR-518	98/11/18	26°39.838'	121°29.940'	71	25
OR-551	99/02/23	26°39.992'	121°30.004'	71	17
OR-568	99/04/10	26°40.007'	121°30.056'	71	18
OR-588	99/05/29	26°40.048'	121°30.018'	75	24
OR-603	99/07/04	26°40.066'	121°29.895'	71	26
OR-621	99/09/05	26°39.997'	121°30.042'	75	28

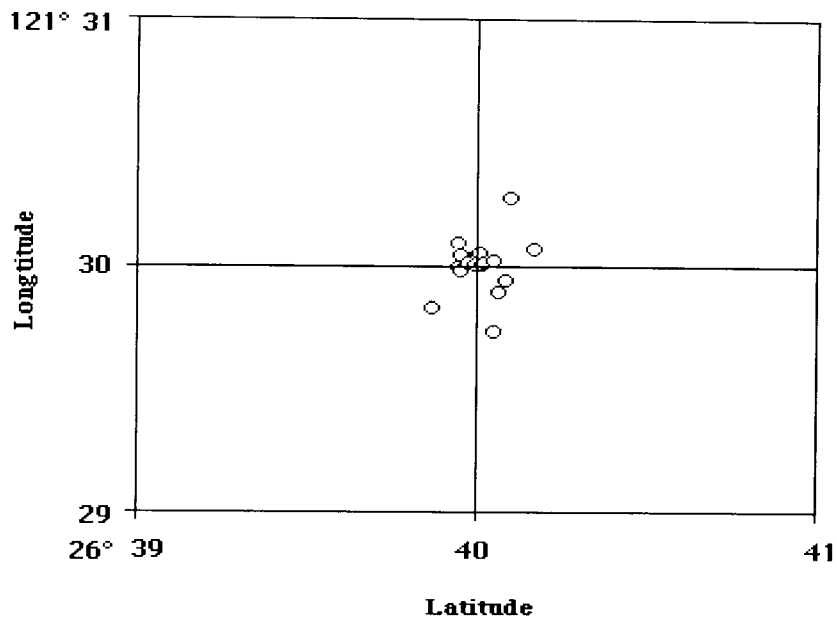


圖 2.2 測站一各航次之採樣經緯度相對位置

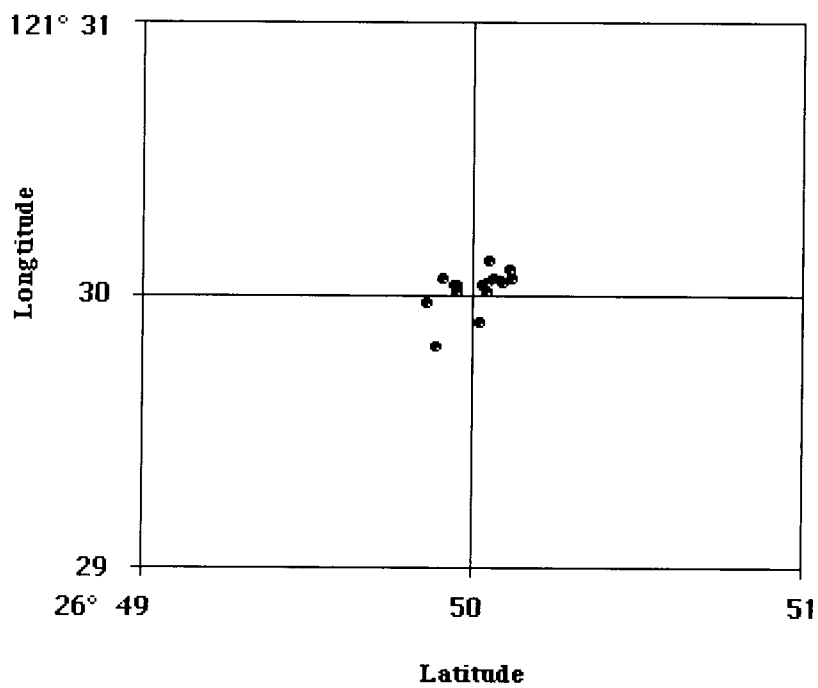


圖 2.3 測站二各航次採樣經緯度相對位置

樣品處理：沉積物泥心於實驗室以每隔 2 公分為一段，在無氧之氮氣袋切割分裝到保存瓶內。沉積物樣品以 50mL polyethene(PE)離心管分裝後，使用離心機以 4000rpm 離心 15 分鐘以分離沉積物與間隙水。利用塑膠針筒取出間隙水，再用針筒過濾器(Nuclepore 0.45 μ m PC)過濾，置於 PE 瓶保存直待分析。部份未處理之沉積物樣品回到室溫後做自生硫化鐵硫含量的分析。沉積物樣品以冷凍乾燥機(Labconco Freeze-dryer)乾燥 7 日去除殘餘水份，計算其含水量。乾燥後之樣品以瑪瑙研鉢磨碎，置入 PE 瓶保存直待分析有機碳、碳酸鈣、活性鐵的含量。

部份沉積物於無氧之氮氣袋切割分裝到保存瓶內 (polypropylene)進行放射化學之硫酸鹽還原速率測定。將含有約 1 μ Ci 放射活度的 Na₂³⁵SO₄(Du PontNEN)溶液，以微量針筒(5 μ l)注射入樣品中，樣品以鋁鉑紙包住。樣品置入培養箱經過 24 小時定溫培養後沉積物樣品立刻冷凍(-15°C)，直待分析。

2.3 分析方法

本研究分析項目包括間隙水硫酸鹽濃度、固相硫化礦物硫含量、有機碳、碳酸鈣，並以放射化學法進行硫酸鹽還原速率的測定。

間隙水硫酸鹽分析：間隙水中硫酸鹽的濃度是以離子層析法分析(O' Dell et al.,1984)。離子層析儀(Dionex 4500I)，配備 Ionpac AS4A anion exchange column 和 conductivity detector，流洗液為 1.7mM NaHCO₃ (MERCK, GR grade)，和 1.8 mM Na₂CO₃ (MERCK, GR grade)，流洗液流速控制為 2 ml/min，再生液為

0.025N H₂SO₄ (MERCK, GR grade), 各項試劑以去離子水配製。系統以氮氣為加壓裝置, 控制其壓力為 5psi。

間隙水硫酸鹽樣品通常稀釋至 100 倍, 注入離子層析儀藉由陰離子交換的原理以不同的滯留時間將硫酸鹽分離, 以 K₂SO₄(Fluka, grade)標準溶液的導電度標定。重覆分析樣品(n=15)相對誤差小於 0.053%。

自生硫化礦物硫含量分析: 硫化鐵的分析分為 AVS 和 Pyrite 兩部份進行。AVS 以 6N HCl 來萃取(Cornwell and Morse, 1987); 稱取未經處理之沉積物樣品約 5 克, 移入錐形瓶後通入高純度的氮氣, 以排除錐形瓶內之殘餘氧氣後, 加入 30 mL 6N HCl (MERCK, GR grade)並攪拌 1 小時進行萃取, 經反應產生之 H₂S 氣體被氮氣(氮氣流速約 60 ml/min)帶至 25 mL SAOB (sulfide anti-oxidant buffer Orion; 2M NaOH (Fluka,p.a.grade), 0.17M Na₂EDTA (Fluka,p.a.grade),0.2 M L-Ascorbic Acid (SIGMA) 的收集溶液。萃取系統之收集效率(trapping efficiency)以標準硫化物 Na₂S 測定超過 97% (n=28)。

溶於 SAOB 之 H₂S 以 Pb(ClO₄)₂ 溶液(30mM)為滴定劑進行滴定(Methrom Titrator Model 686, 665, 滴定終點約 -720mv。此滴定法之滴定極限約為 1μmole/g, 以標準硫化物 Na₂S 測定之相對誤差為± 0.46%。

Pyrite 由 Cr²⁺+濃 HCl 來萃取(Cornwell and Morse, 1987; Canfield et al.,1986)。沉積物樣品加入 30mL 濃 HCl 和 30mL Cr²⁺溶液(1M CrCl₃ (Fluka,p.a.grade)通過 Jones Reductor 製得)進行萃取 1 小時, 反應期間須加熱至沸騰。其萃取與滴定步驟和 AVS 相同。

有機碳和碳酸鈣的分析：利用 LECO SC-444 碳硫分析儀，以高溫燃燒法測得。沉積物經過 1400°C 高溫燃燒後所釋放出之 CO₂，由紅外線偵測器分析其含量。

總碳含量是以約 0.25g 之沉積物樣品，置入陶製燃燒船後，再置入碳硫分析儀燃燒室在 1400°C 高溫下燃燒，所產生之 CO₂ 再利用紅外線偵測器測定，並以 LECO 碳標準樣品 (%C=0.77%±0.005) 加以校正，並於每 10 個樣品後執行一個 LECO 碳標準樣品的測量，以確保校正曲線的正确性。此碳含量的分析結果包括有機碳與無機碳。

有機碳含量是以約 0.25g 之沉積物樣品，置入陶製燃燒船後，加入約 2ml 6N HCl 酸化溶解碳酸鈣，再以加熱板於約 70°C 下加熱烘乾 8 小時除去水份，乾燥後之沉積物樣品，再置入碳硫分析儀燃燒室加熱，所測得之碳含量即為有機碳含量。

碳酸鈣含量是將總碳含量減去有機碳含量換算即得碳酸鈣含量。

硫酸鹽還原速率測定：依據 Lin and Morse (1991) 和 Jorgensen(1978) 的方法，將放射性 Na₂³⁵SO₄ 直接注射入樣品中，經過短期的細菌培養後測定。萃取步驟與分析 AVS 和 pyrite 方式類似。AVS 是利用 6N HCl 萃取；pyrite 是利用 Cr²⁺+濃 HCl 法。所產生之 H₂³⁵S 以 Zn-acetate 溶液((0.27M Zn-acetate (MERCK, GR grade), 1.7M NH₄OH (Fluka, p.a.grade)) 收集之，生成之 Zn³⁵S 與剩餘溶液的 ³⁵SO₄²⁻ 的活度，使用液體閃爍計數器(PACKARD, 1600 TR)來測定其放射活度，用以計算硫酸鹽還原速率。

硫酸鹽還原速率依照方程式(Jorgensen, 1978)計算：

$$R = \frac{(A)^{35}\text{S} * \alpha * [\text{SO}_4]}{(A)^{35}\text{SO}_4 * t}$$

R：硫酸鹽還原速率(mM/day)

$(A)^{35}\text{S}$ ：AVS- ^{35}S 或 pyrite- ^{35}S 之活度

$(A)^{35}\text{SO}_4$ ： $^{35}\text{SO}_4$ 之活度

[SO₄]：硫酸鹽濃度(mM)

α ：同位素分化因子 1.05 (Jorgensen, 1978)

t：培養時間(day)

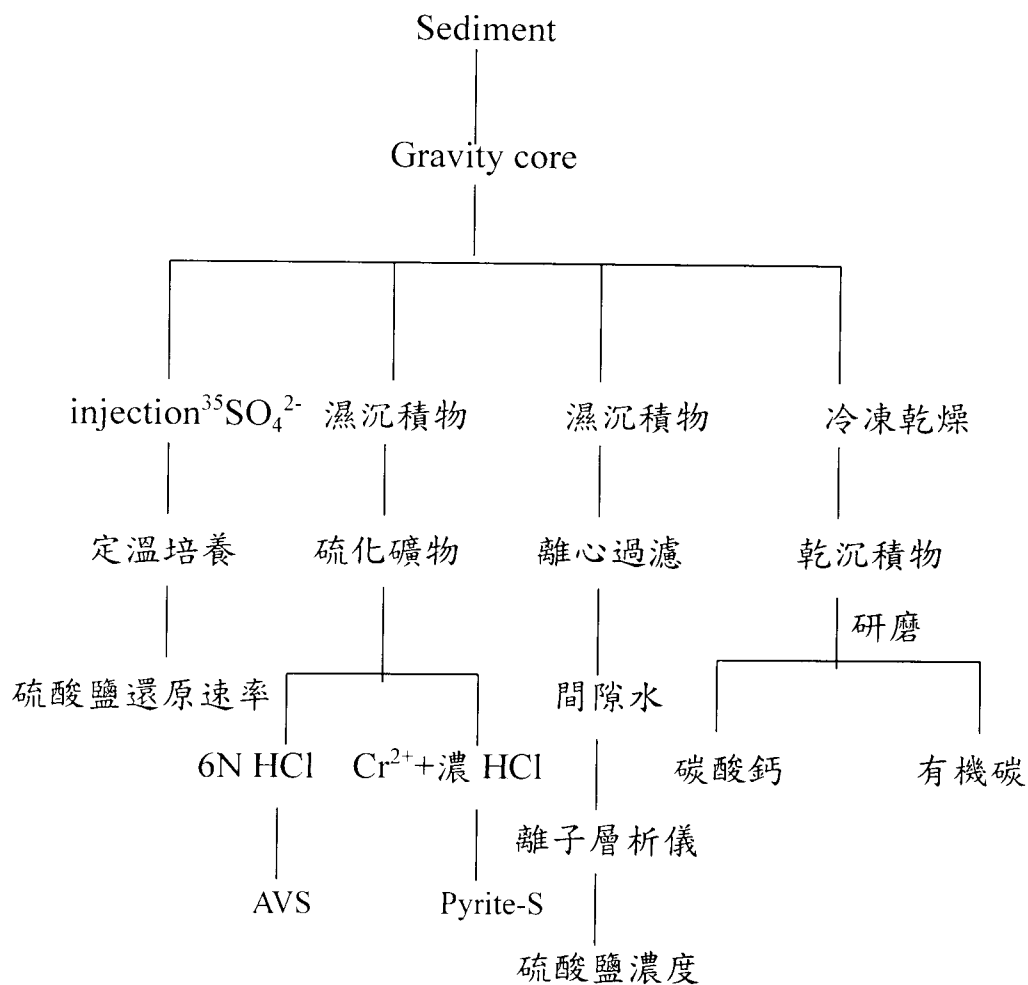


圖 2.4 樣品前處理與分析流程

2.4 硫酸鹽還原速率樣品再現性之分析

本研究需於期間內(自 96/12 至 99/09)重覆至二測站採樣，但即使務求研究船航至同一位置採集樣品，其位置離中心點仍有相當之偏差(測站一為 225 ± 190 公尺，測站二為 206 ± 160 公尺)。故為了解樣品本身之代表性，避免該區域之樣品並非均質化，故於 99/02(冬季)與 99/07(夏季)時，重覆於該測站採樣三次箱形沉積物樣品，分析此三次不同採樣之箱形沉積物樣品之硫酸鹽還原速率之差異性。另亦於 99/02 於同一支箱形沉積物樣品執行三次之硫酸鹽還原速率之測定，以了解單支沉積物泥心內之差異性。

分析結果顯示硫酸鹽還原速率在冬季(99/02)之三重覆分析其平均相對偏差為 7.1%(n=24)(圖 2.5)；夏季(99/07)之三重覆分析其平均相對偏差約為 7.5%(n=24)(圖 2.6)，單支沉積物泥心之重覆分析其速率偏差約為 4.1%(n=24)(圖 2.7)。

總硫酸鹽還原速率為 3.33 ± 0.184 mmole/m²/day (冬季)， 5.18 ± 0.259 mmole/m²/day(夏季)，總硫酸鹽還原速率相對偏差約為 5.53% (冬季)，5.00% (夏季)，明顯的可看出硫酸鹽還原速率在單一個季節去採樣，雖然重覆採集使用了三次之 Box core 採樣分析，可看出硫酸鹽還原速率並不會在單一季採樣，而有很大的偏差，且積分後之相對偏差也僅不到 6%。

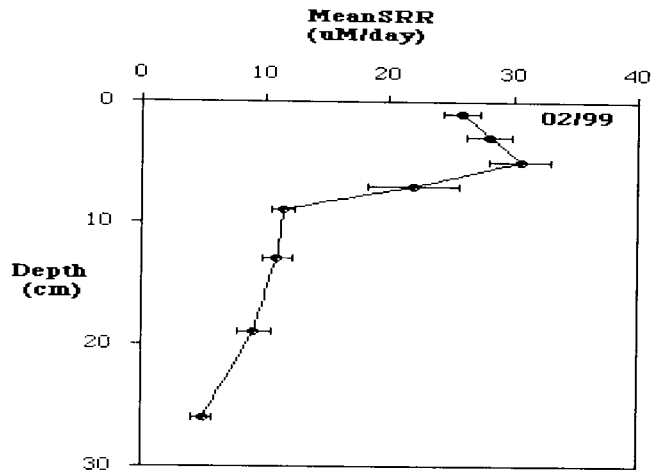


圖 2.5 取三根不同沉積物泥心所得平均硫酸鹽還原速率與深度之關係圖(—●—: 為 1σ)

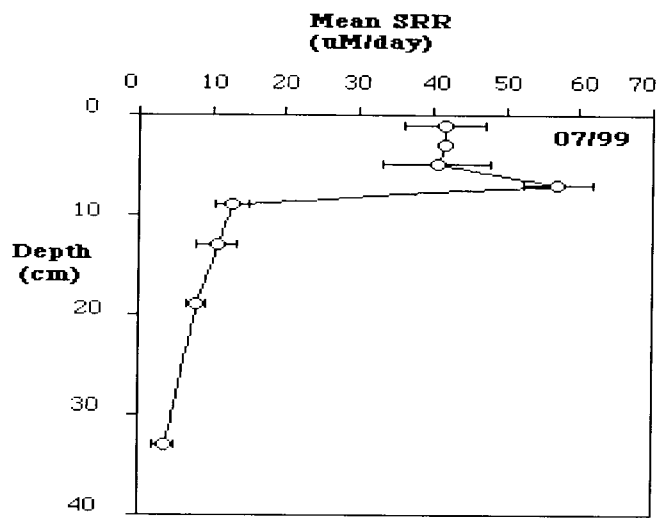


圖 2.6 取三根不同沉積物泥心所得平均硫酸鹽還原速率與深度之關係圖(—●—: 為 1σ)

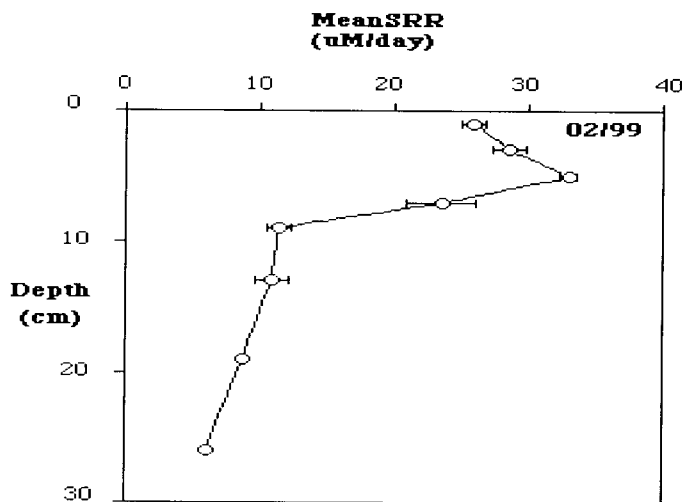


圖 2.7 同一根沉積物泥心重覆三次所得平均硫酸鹽還原速率與深度關係圖(—●—: 為 1σ)

三. 東海陸棚沉積物之硫酸鹽還原作用

3.1 東海陸棚簡介

東海陸棚是世界最寬闊平坦的陸棚之一，沉積物主要來自長江每年 5×10^8 tons 的輸出量(Li et al.,1991)，部份輸出物質被沿岸流沿著大陸近岸往南方輸送。細顆粒沉積物多堆積於長江河口，並隨著沿岸往南延(Lee and Chough,1989)。Hamada and Misusio (1989)對陸棚沉積物顆粒大小的研究指出：東海陸棚北部為細顆粒沉積區域，中間地區為砂和泥的混合帶，西南為含泥量高區，東南部以粗顆粒沉積物為主。東海陸棚有機碳的分佈與細顆粒物質的分佈類似，接近大陸之內部陸棚為近代泥質沉積區，其表層有機碳含量較高(Niino and Emery, 1961)；外部陸棚區則屬於前冰河期殘留粗顆粒沉積物，其有機碳含量較低(Lin et al.,1992)。

陸棚是硫化物主要的堆積環境，而陸棚沉積物的硫酸鹽還原作用對於全球的硫與碳循環亦扮演重要角色，但對於開放陸棚沉積物系統的硫酸鹽還原速率之季節性變化所知甚少。尤其是此區域之有機碳含量相當低，Berner(1986)曾計算一般之有機碳含量約為 0.75%，而本研究區域之有機碳約為 0.5% (Huang, 1995)，此區域之有機碳頗近似於一般開放性陸棚沉積物內之有機碳含量，故可代表此類一般陸棚環境之硫酸鹽還原作用；反之，Crill & Marten (1987)所研究之區域(Cape Lookout Bight)卻含有極高之有機碳，遠超過一般開放性陸棚沉積物之含量。故本研究結果將可增加了解一般開放性陸棚之硫酸鹽還原之季節性變化，確實明瞭溫度等因素對季節性硫酸鹽還原作用之影響幅

度。

3.2 結果

3.2.1 間隙水硫酸鹽濃度：在研究區域兩測站沉積物內間隙水硫酸鹽濃度在沉積物表層接近海水值(約 29mM)，隨著沉積物深度增加而呈微小的改變(圖 3.1, 3.2)。97、98 年測站一大部份的月份硫酸鹽濃度隨著沉積物深度之增加而降至約 25mM，其中以 97/08 之降幅最大(約 19 mM)；而測站二在 97、98 年中大部份的月份硫酸鹽濃度亦隨著沉積物深度之增加而降至約 25mM，其中以 98/03 和 98/08 下降幅度最大(約 22 mM)。99 年兩測站之硫酸鹽濃度隨著沉積物深度之增加而降至約 23 mM。由圖 3.1、3.2 可看出大部份的月份在沉積物深度約 20 公分以上變化幅度非常微小，直至 20 公分以下才有較明顯的變化，可能是受到沉積物內物理混合作用與生物擾動作用所造成。此結果類似 Lin and Morse(1991)在 Mexico 灣所觀測之硫酸鹽濃度，亦隨著沉積物深度之增加而遞減。Crill & Marten(1987)在 Cape Lookout Bight 所觀測硫酸鹽濃度之結果，顯示其硫酸鹽濃度隨深度之增加而遞減，約在 20 公分處硫酸鹽濃度可降至約 0mM，顯示在當地進行快速的硫酸鹽還原作用。

3.2.2 有機碳：測站一沉積物內表層有機碳含量範圍介於 0.42~0.67%，以 99/02 之表層有機碳含量(0.67%)最高，98/11 之表層有機碳含量(0.42%)最低。表層有機碳含量在三年觀察研究期間高低差最大可達約 0.24%，約等於平均值之 50%，差距相當大。

測站一有機碳含量隨著沉積物深度之增加而略有減少的趨勢(圖 3.3)。97 年之表層有機碳含量除了 97/10 約為 0.60%最高，

其餘大多約 0.47%；97/10、97/12 從沉積物表層至 15 公分處其有機碳含量隨深度增加而下降，其下降幅度最大可達 0.1%。98 年中，除了 98/11 其表層有機碳含量約 0.42%，其餘大多約 0.48% 左右；98/03 從沉積物表層至 10 公分處其有機碳含量隨深度增加而下降，其下降幅度最大可達約 0.2%，而後隨著沉積物的增加而僅有非常微小的變化。99 年中，除了 99/02 其表層有機碳含量約 0.67% 之外，其餘大多約 0.52% 左右；其有機碳含量除了 99/07、99/09 之外，其餘月份隨著沉積物表層至 10 公分處有明顯下降的趨勢，其下降幅度最大可達約 0.2%。

測站二沉積物內表層有機碳含量範圍介於 0.41~0.66%，以 99/02 之表層有機碳含量(0.66%)最高，98/11 之表層有機碳含量(0.41%)最低。表層有機碳含量在三年觀察研究期間高低差最大可達約 0.26%，約等於平均値之 50%，差距相當大。

測站二有機碳含量隨著沉積物深度之增加而略有減少的趨勢(圖 3.4)。97 年之表層有機碳含量除了 97/02 約為 0.44% 之外，其餘大多約 0.53%，且有隨著季節而有明顯之變化趨勢，且有機碳含量在沉積物表層 10 公分內隨著沉積物深度增加而有明顯下降的趨勢，最大可下降約 0.2%。98 年，其表層有機碳含量除了 98/11 約 0.4% 之外，其餘大多約 0.47% 左右；其有機碳含量從沉積物表層至 10 公分處有下降的趨勢，約下降 0.15%。99 年中，除了 99/02、99/05 其表層有機碳含量約 0.65% 之外，其餘大多約 0.57% 左右；其有機碳含量隨著沉積物表層至 10 公分處有明顯下降，其下降幅度最大可達約 0.2%。

**Sulfate
(mM)**

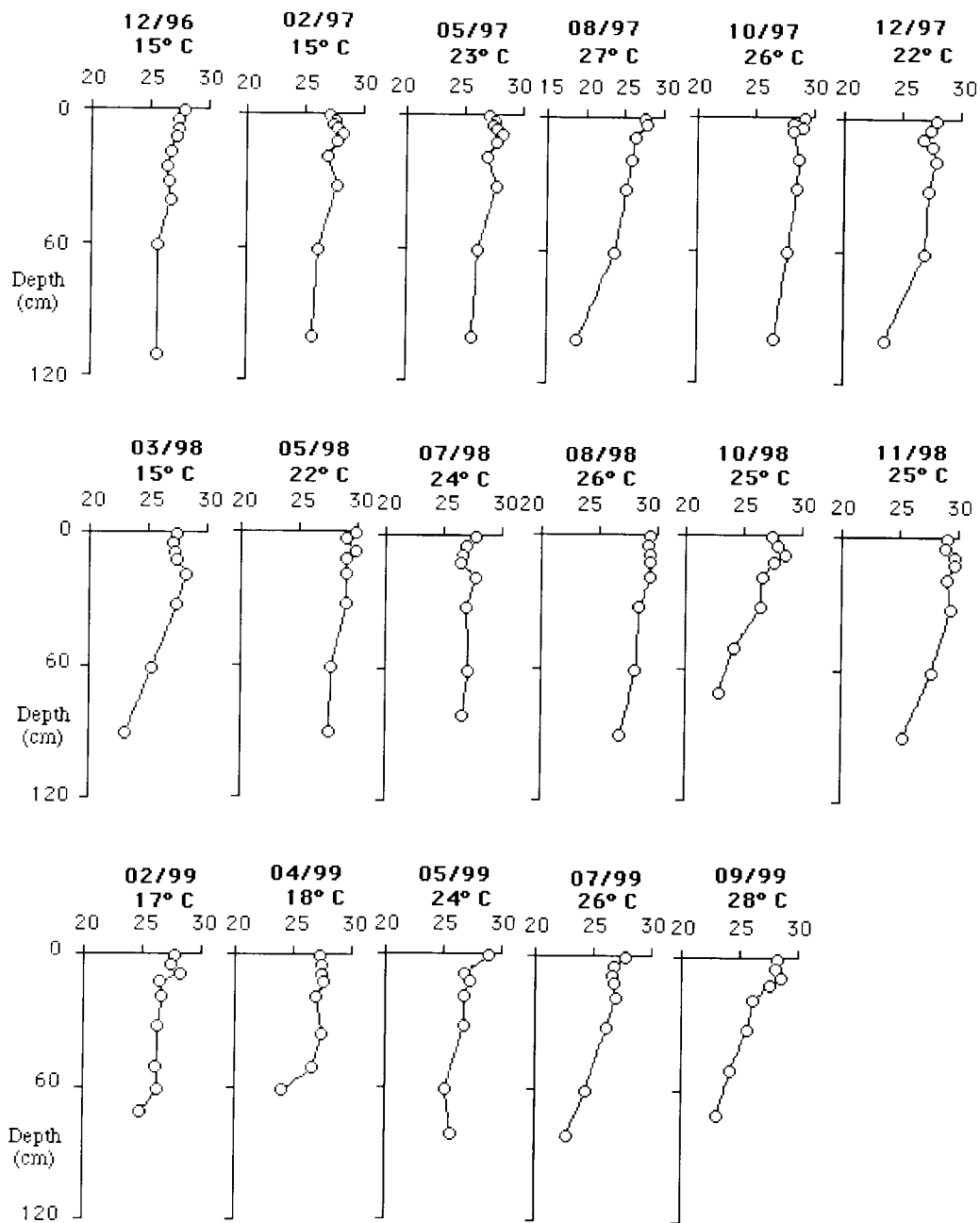


圖 3.1 測站一沉積物間隙水硫酸鹽濃度隨深度之變化

Sulfate
(mM)

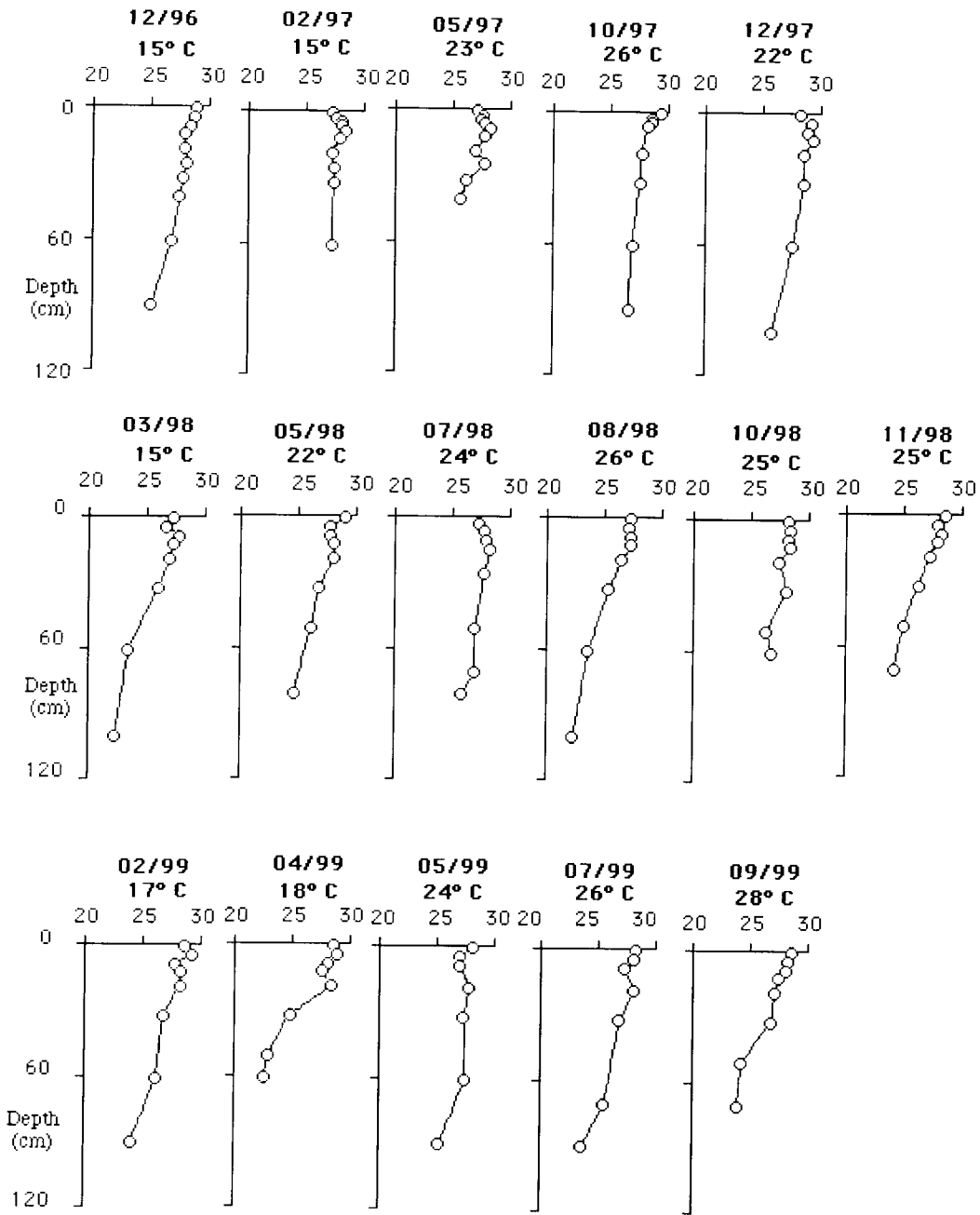


圖 3.2 測站二沉積物間隙水硫酸鹽濃度隨深度之變化

Org. Carbon (%)

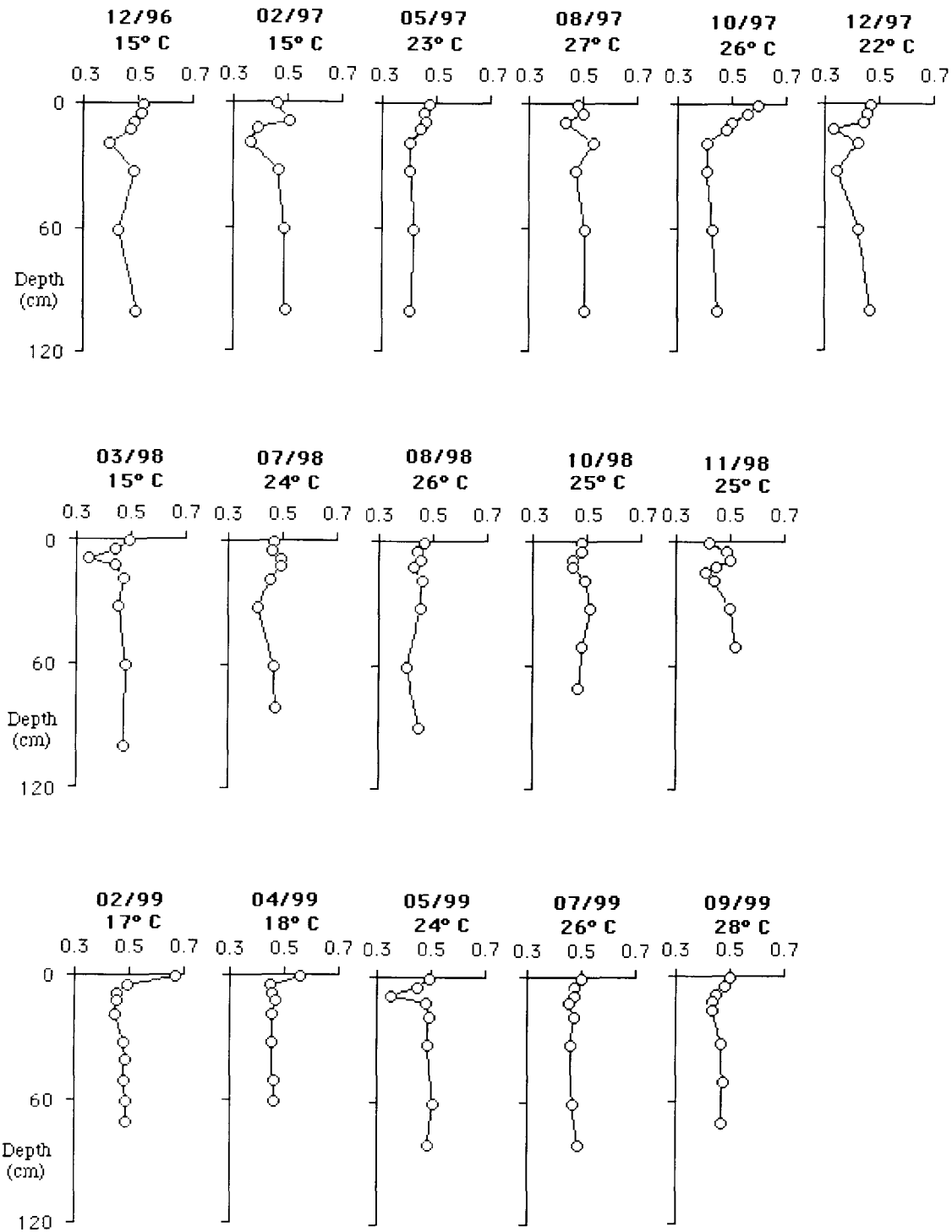


圖 3.3 測站一沉積物內有機碳含量隨深度之變化

Org. Carbon
(%)

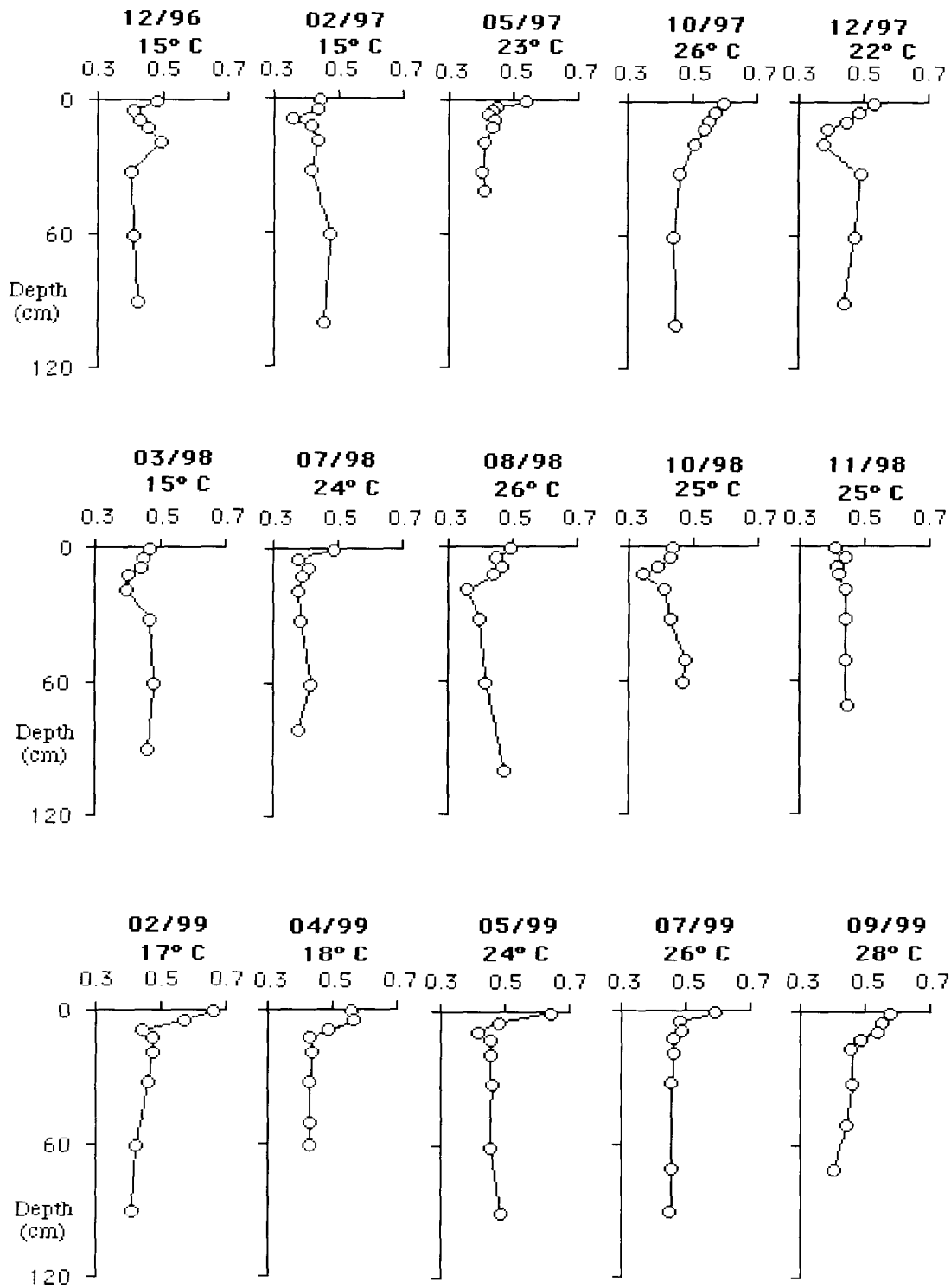


圖 3.4 測站二沉積物內有機碳含量隨深度之變化

在測站一和測站二中大部份的月份在沉積物深度 20 公分以下有機碳含量之變化幅度非常微小，且兩測站之有機碳含量比世界上之三角洲與陸棚之有機碳平均值 0.75%(Berner,1982)為低，亦比台灣南部陸坡有機碳平均值 $0.61 \pm 0.09\%$ (陳,1995)為低，而比 Lin et al.(1992)所觀察之外部陸棚沉積物有機碳含量(0.2%)為高；但頗近似台灣中部陸棚有機碳平均值 $0.52 \pm 0.08\%$ (陳,1995)。此觀測結果亦比 Mississippi River Delta 之有機碳平均值 $0.71\% \pm 0.27\%$ 來得低；但頗近似 Mexico 灣之有機碳平均值 $0.62 \pm 0.21\%$ (Lin and Morse,1991)和 Amazon River Delta 之有機碳平均值 0.61 (Aller et al.1986)。兩測站之表層有機碳極大值與極小值出現於 99/02、98/11，且表層有機碳含量的高值在 99/02 (17°C)達到最高值，故表層有機碳含量隨著季節時序而有明顯之變動，且有年與年之差異性。

3.2.3 硫酸鹽還原速率：測站一沉積物內硫酸鹽還原速率的範圍介於 $3.76 \mu\text{M}/\text{day} \sim 55.1 \mu\text{M}/\text{day}$ (圖 3.5)，以 99/02 之硫酸鹽還原速率最大。由圖 3.5 可看出，在 97 年沉積物近表層就已有硫酸鹽還原作用的進行，而在次表層(約 5 公分)達到最高值，而後隨沉積物深度增加而減少。另外，在 97/02、97/08 在沉積物深度約 30 公分以下已無硫酸鹽還原作用的進行。98 年中其硫酸鹽還原速率之高值亦發生在次表層，但除了 98/03 於次表層硫酸鹽還原速率達到 $27 \mu\text{M}/\text{day}$ 之外，其餘月份硫酸鹽還原速率之高值約 $7 \mu\text{M}/\text{day}$ 。另外 98/10、98/11 之硫酸鹽還原作用只發生在沉積物深度約 10 公分以上，而後隨沉積物深度增加至底部而硫酸鹽還原速率幾乎接近零。99 年，除了 99/07 和 99/09

其硫酸鹽還原速率之高值發生在次表層之外，其餘月份皆發生在近表層，且在 99/02 沉積物表層可達約 $55 \mu\text{M/day}$ 。另外，除了 99/07 之外，在沉積物深度約 13 公分處有另一高值出現。

測站二沉積物內硫酸鹽還原速率的範圍介於 $5.89 \mu\text{M/day}$ ~ $113 \mu\text{M/day}$ (圖 3.6)。以 99/02 之硫酸鹽還原速率最大。由圖 3.6 可看出，在 97 年沉積物表層就已有硫酸鹽還原作用的進行，其中以 97/05 之表層硫酸鹽還原速率最大(約 $55 \mu\text{M/day}$)。97/05 和 97/10 之硫酸鹽還原速率由沉積物表層極大值，隨著沉積物深度增加而遞減；但在 97/12 其硫酸鹽還原速率由表層隨著沉積物深度增加而增加，於次表層(約 5 公分)達到最高值，而後隨沉積物深度增加而減少，且於沉積物深度 60 公分處還有硫酸鹽還原作用的進行。98 年中，除了 98/10 之硫酸鹽還原速率在表層出現極大值之外，其餘月份皆於次表層(約 5 公分處)出現極大值，而後隨著沉積物深度增加而遞減。99 年中。除了 99/02 硫酸鹽還原速率只有一個高值之外，其餘月份約在 15 公分處出現另一高值，而後隨著沉積物深度增加而遞減，且在 99/09 其極大值可達約 $113 \mu\text{M/day}$ 。

Crill & Marten (1987) 在 Cape Lookout Bight 三年觀測發現，硫酸鹽還原速率在近表層約 2-3 公分處，其硫酸鹽還原速率達最高值，而後隨深度之增加而迅速減少，約在 20 公分處，硫酸鹽還原速率已減少至零。

兩測站 99 年之硫酸鹽還原速率皆比 97、98 年來得高，且 99 年大部份的月份在沉積物深度約 15 公分處皆出現另一高值；此外，98 年之硫酸鹽還原速率的極大值除了 98/03(測站一)和 98/07(測站二)大於 $15 \mu\text{M/day}$ 以外，其餘月份的硫酸鹽還原速

硫酸鹽還原速率
($\mu\text{M}/\text{day}$)

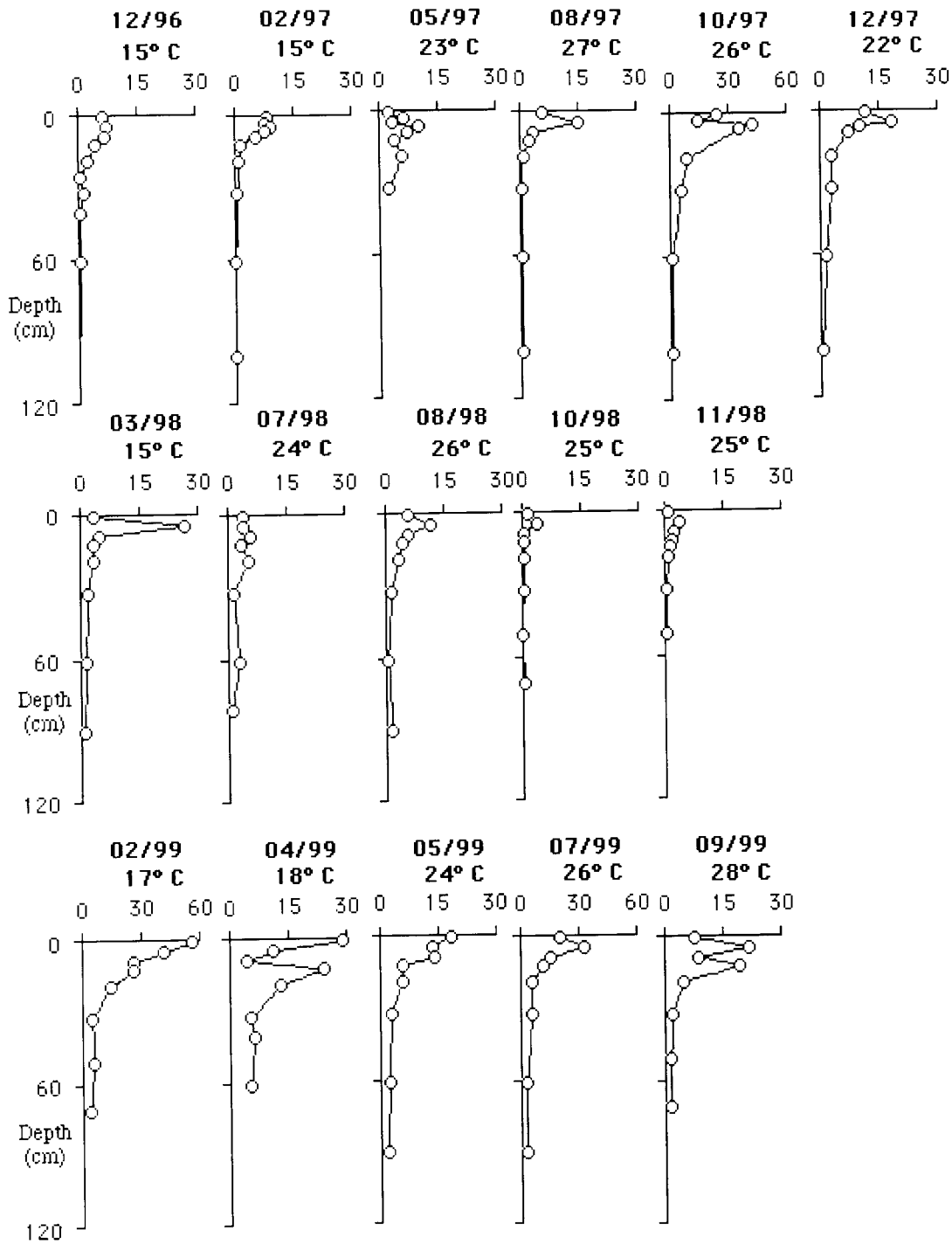


圖 3.5 測站一沉積物硫酸鹽還原速率隨深度之變化

**硫酸鹽還原速率
($\mu\text{M}/\text{day}$)**

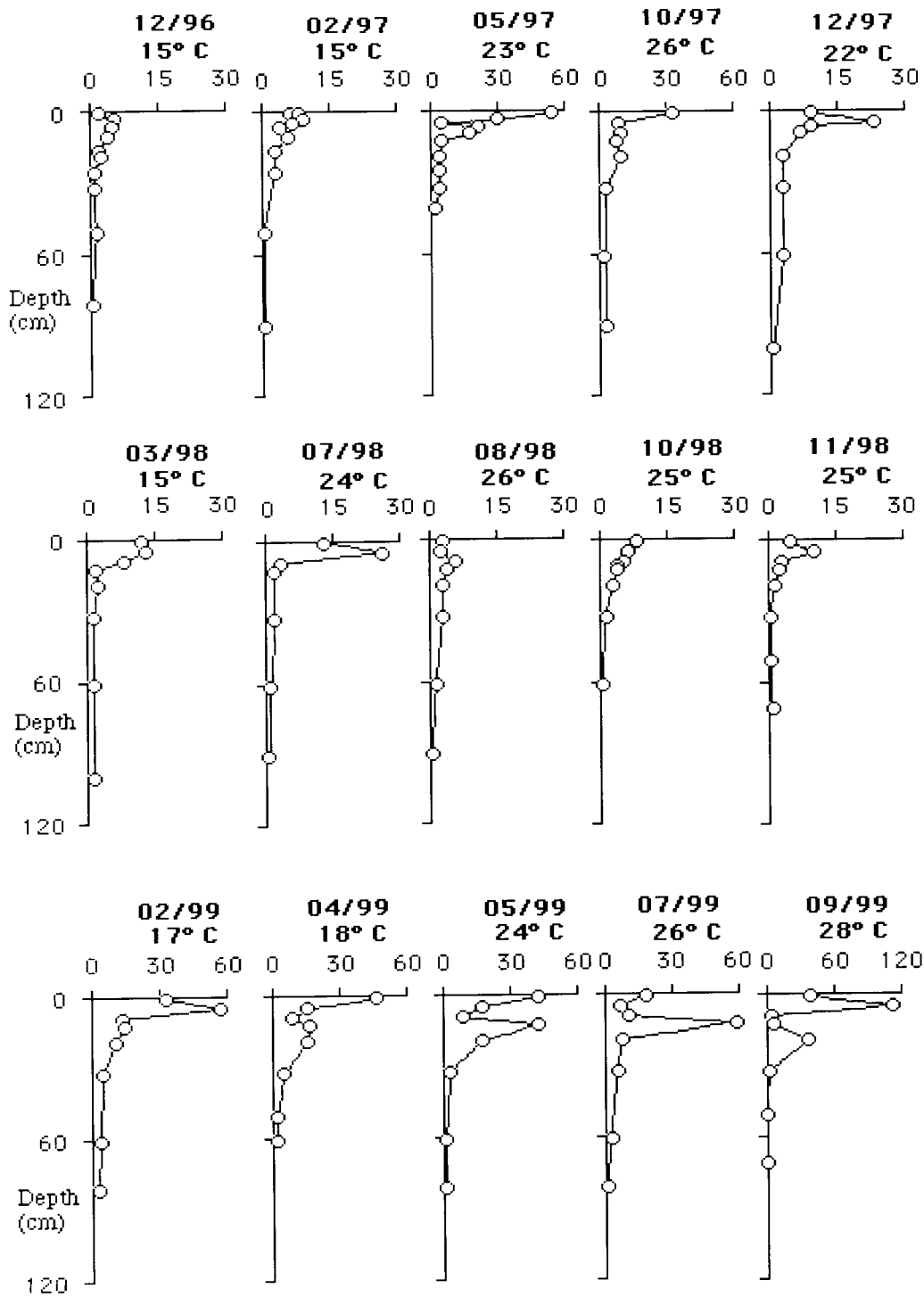


圖 3.6 測站二沉積物硫酸鹽還原速率隨深度之變化

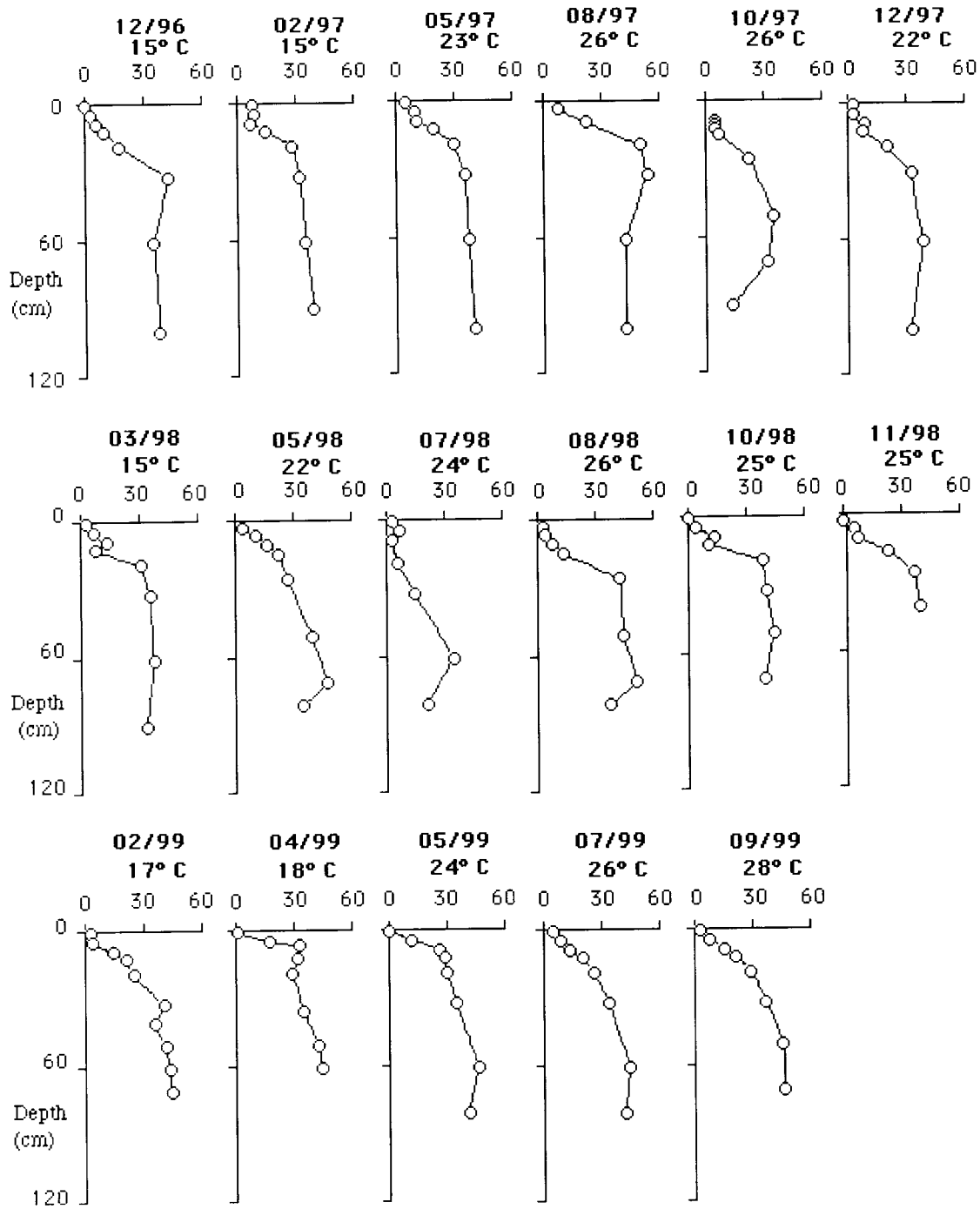
率之極大值皆小於 $15 \mu\text{M}/\text{day}$ 。在此研究區域所觀察之硫酸鹽還率，比在有機碳含量富集的 Cape Lookout Bight 之近岸沉積物 (Crill and Martens, 1987) 所觀察的為低，但比 Iversen and Jorgensen (1985) 在 Kattegate and Skagerrak 等還原性峽灣沉積物略高。

3.2.4 自生黃鐵礦硫含量 (Pyrite-S)：測站一沉積物內 Pyrite-S 含量範圍介於 $35.1 \mu\text{mole}/\text{g}$ ~ $54.3 \mu\text{mole}/\text{g}$ (圖 3.7)。大部份的月份在沉積物表層 10cm 內，其黃鐵礦硫含量隨深度增加而慢慢地增加，而 10cm 以下 (即硫酸鹽還原速率的高值下方) 硫含量隨沉積物深度增加而快速增加，並有繼續增加的趨勢，在 98 年中，除了 98/03 之外，其餘月份 (包括 97/10) 在沉積物深度約 70 公分處其黃鐵礦硫含量卻有下降的趨勢。99/04 和 99/05 黃鐵礦硫含量在沉積物 10 公分處就已達 $30 \mu\text{mole}/\text{g}$ ，且隨著沉積物深度增加而迅速增加。

測站二沉積物內 Pyrite-S 含量範圍介於 $30.9 \mu\text{mole}/\text{g}$ ~ $50.3 \mu\text{mole}/\text{g}$ (圖 3.8)。大部份的月份在沉積物表層 10cm 內，其黃鐵礦硫含量亦隨深度增加而慢慢地增加，而 10cm 以下 (即硫酸鹽還原速率的高值下方) 硫含量隨沉積物深度而快速增加，並有繼續增加的趨勢。另外，除了 98/07 黃鐵礦硫含量在沉積物深度約 60 公分處隨著沉積物深度增加而有遞減的趨勢。

在測站一和測站二中大部份月份在沉積物約 30cm 處，其含量可達 $30 \mu\text{mole}/\text{g}$ ，且測站一之黃鐵礦硫含量比測站二之黃鐵礦硫含量多出約 $4 \mu\text{mole}/\text{g}$ 。值得注意的是在本研究區域並無測得 AVS 的含量，可能是 AVS 在埋藏的過程中，已轉變成 pyrite，圖

Pyrite-S
($\mu\text{mole/g}$)



3.7 測站一沉積物黃鐵礦硫含量隨深度之變化

pyrite-S
($\mu\text{mol/g}$)

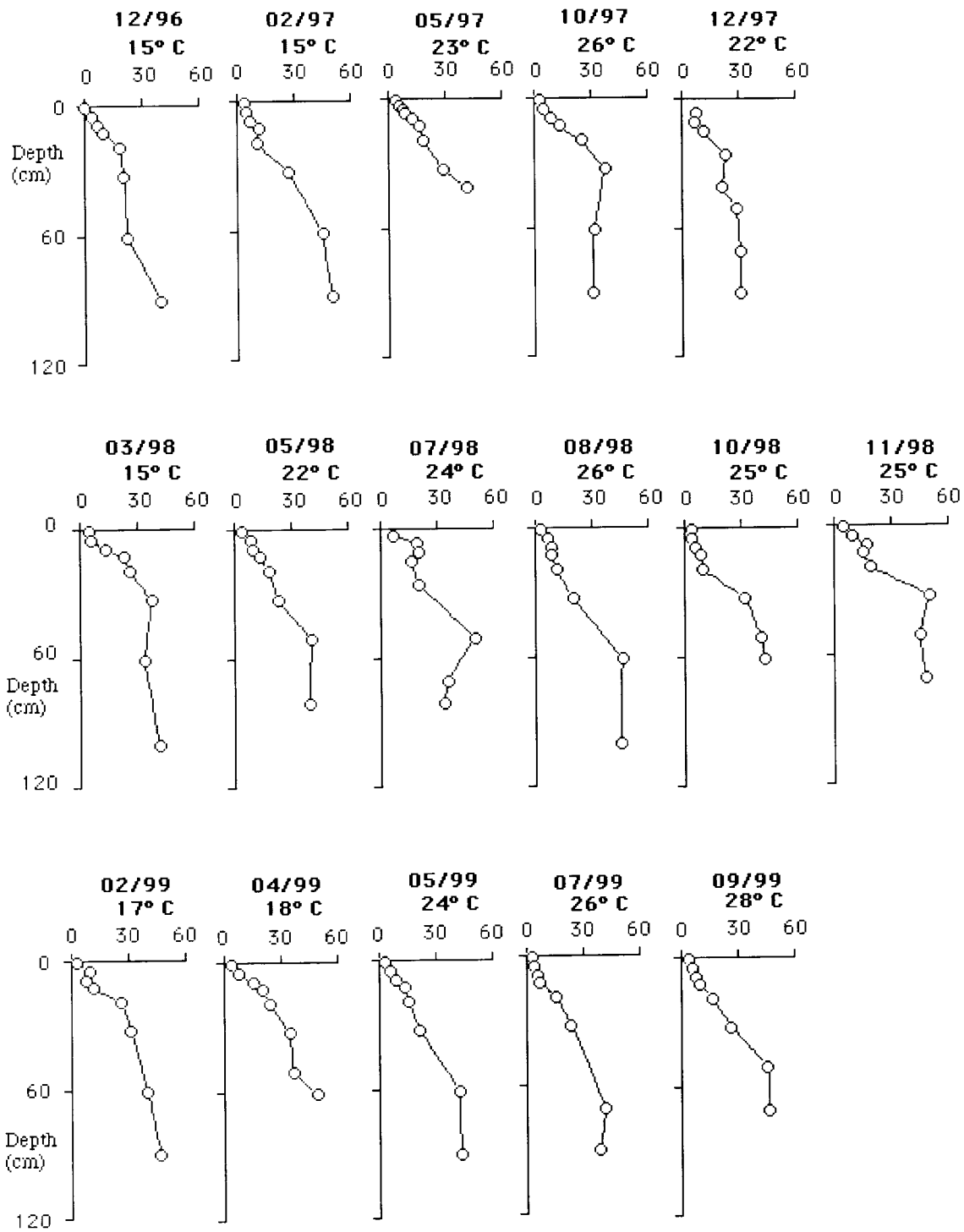


圖 3.8 測站二沉積物黃鐵礦硫含量隨深度之變化

以致於在沉積物中無 AVS 的存在。兩測站之黃鐵礦硫含量比墨西哥灣陸棚(Gulf of Mexico continental shelf)沉積物(Lin and Morse, 1991)之黃鐵礦硫含量略低。

3.2.5 碳酸鈣：測站一沉積物內表層碳酸鈣含量範圍介於 4.60~9.34%，其平均值為 $6.54 \pm 1.25\%$ (圖 3.9)。測站一於 98/07 和 98/11 其沉積物表層碳酸鈣含量高達約 9%。另外，部份月份之碳酸鈣含量，在 70 公分左右有增加的趨勢。值得注意得是在 97/02、97/05 及 98/08 之碳酸鈣含量隨著沉積物深度的增加而變化幅度非常微小；且在 98/03、98/11 之碳酸鈣含量隨著沉積物深度的增加其變化幅度較其他月份來得大。

測站二沉積物內表層碳酸鈣含量範圍介於 4.68~7.22%，其平均值為 $5.94 \pm 0.723\%$ (圖 3.10)。大部份的月份在沉積物深度約 30 公分以下其碳酸鈣含量的變化幅度非常微小。此外，在 97/10 其碳酸鈣含量由沉積物表層隨著深度的增加而幾乎保持不變。

兩測站之表層碳酸鈣含量皆比台灣中部陸棚及台灣南部區域表層碳酸鈣含量 $3.95 \pm 2.38\%$ ； $3.75 \pm 2.59\%$ (陳,1995)來得高。

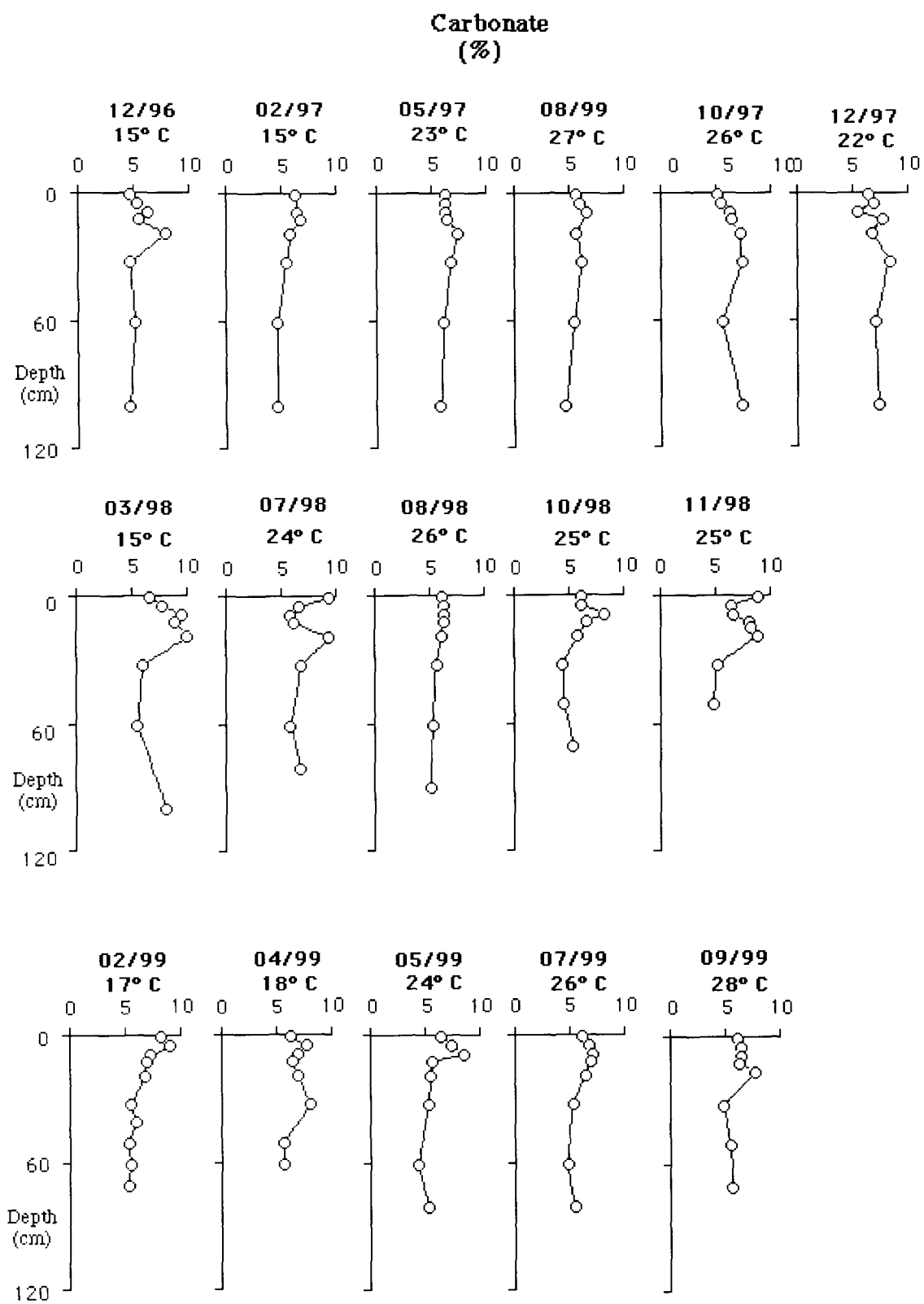


圖 3.9 測站一沉積物內碳酸鈣含量隨深度之變化

Carbonate (%)

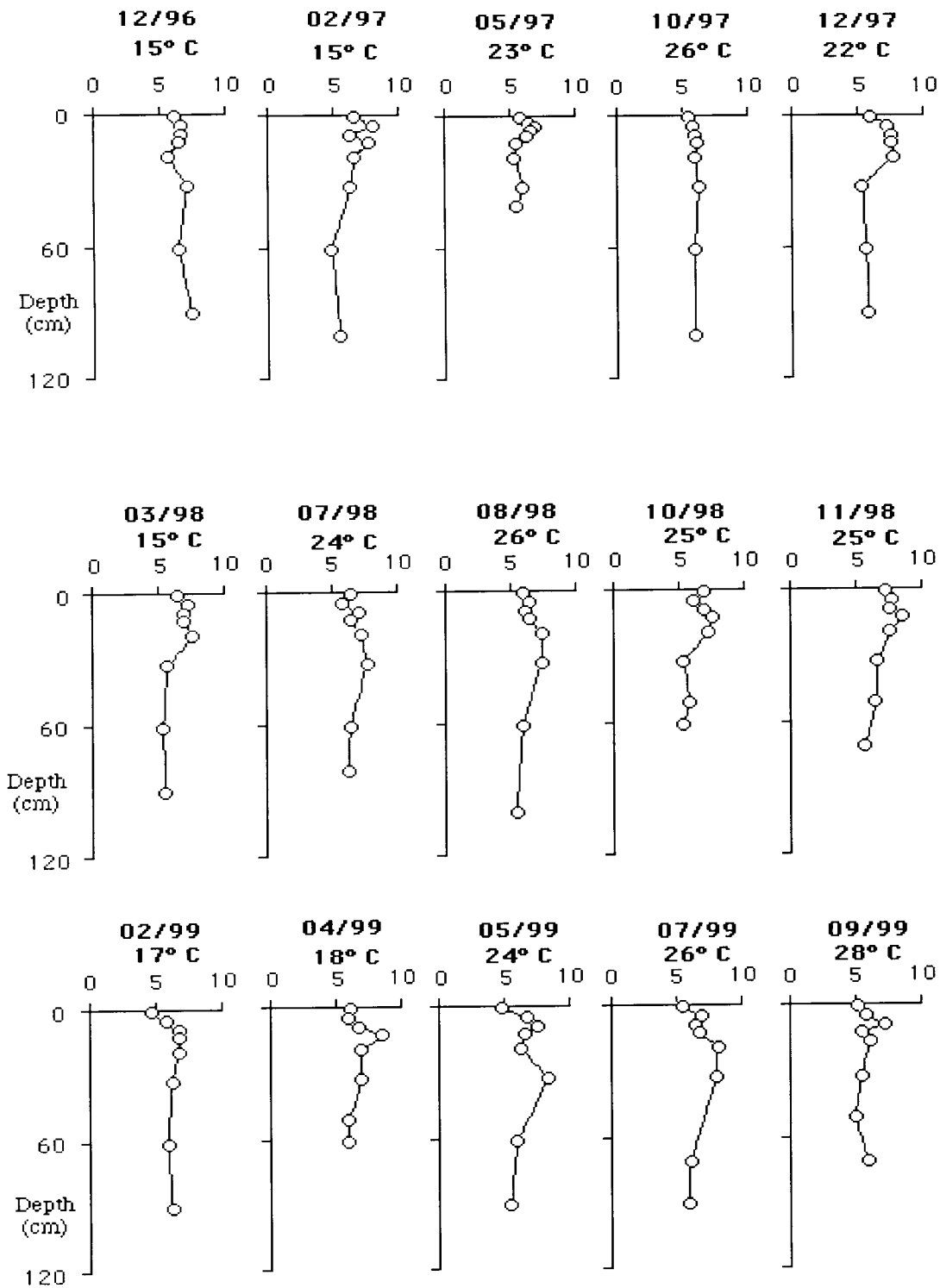


圖 3.10 測站二沉積物內碳酸鈣含量隨深度之變化

3.3 討論

3.3.1 沉積物內的硫酸鹽還原速率與有機碳之關係

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。Cape Lookout Bight 是一個熱帶地區且有機碳含量約 10%，在有機碳不於匱乏之下，溫度對硫酸鹽還原作用的影響就頗為重要(Crill & Marten, 1987)。

硫酸鹽還原速率對沉積物深度積分後，所得之總硫酸鹽還原速率在測站一其範圍為 0.430~8.36 mmole/m²/day，測站二其範圍為 1.22~6.70 mmole/m²/day。本研究區域之結果比台灣中部陸棚(0.54~2.73 mmole/m²/day，陳, 1995)及台灣南部陸坡(0.27~1.25 mmole/m²/day，陳, 1995)來得高，亦比太平洋陸棚(0.05 mmole/m²/day, Skyring, 1987)及大西洋陸棚(0.11 mmole/m²/day, Skyring, 1987)之平均值高出甚多；但明顯低於密西西比河三角洲等類似快速沉積環境之平均值(6.74 mmole/m²/day, Lin and Morse, 1991)。Lin & Huang(2000)於單一季節在東海陸棚所觀測之硫酸鹽還原速率介於 1~4 mmole/m²/day，且有機碳含量介於 0.3%~0.6%，兩者呈現良好的正向關係，顯示在此區域之硫酸鹽還原速率受有機碳所控制。本研究結果顯示 99 年所之總硫酸鹽還原速率比 97、98 年所之總硫酸鹽還原速率來得高，可能是因為在 99 年有較多的新鮮有機碳沉降於此，而快速的被硫酸鹽還原菌所利用，因而觀察到較高的硫酸鹽還原速率。由總硫酸鹽還原速率和有機碳含量之相關性(圖 3.11、3.12)，可發現硫酸鹽還原速率隨著有機碳含量之增加而增加(相關係數測站一

為 $r^2=0.778$ ，測站二為 $r^2=0.906$)，測站一之總硫酸鹽還原速率隨著有機碳含量之增加而增加，高低差約 20 倍，而在測站二總硫酸鹽還原速率亦隨著有機碳含量之增加而增加，高低差約 6 倍，此結果意謂著當有較多的有機碳可供利用時，硫酸鹽還原速率就隨之增加；在密西西比河三角洲(Mississippi River Delta)沉積物(Lin and Morse,1991)亦曾發現相似的關係。此種硫酸鹽還原速率和有機碳含量的正相關係，指出有機碳含量是控制硫酸鹽還原速率的限制因子。此外，由研究結果顯示，兩測站雖相差 10 海哩，但有機碳含量卻同時控制著硫酸鹽還原速率，顯示所觀測之硫酸鹽還原速率之變化，並非是區域性所造成，而是有機碳含量所控制。Huang(1995)指出東海陸棚沉積物之硫酸鹽還原作用是受有機碳所控制，但他是研究東海南部硫酸鹽還原速率之空間上之分佈，結果顯示空間上之硫酸鹽還原速率與有機碳呈現良好正向關係，意即東海陸棚之有機碳含量確實控制著硫酸鹽還原速率。

3.3.2 沉積物之硫酸鹽還原速率與溫度之關係

Crill & Marten (1987) 在 Cape Lookout Bight 高有機碳區，溫度由冬季(11°C)至夏季(27°C)，總硫酸鹽還原速率隨著溫度之增加而增加，在溫差 16°C 下，其總硫酸鹽還原速率相差可達 7.4 倍，更進一步指出在有機碳不虞匱乏之下，硫酸鹽還原速率與溫度呈正相關係，意謂著硫酸鹽還原速率隨著溫度增加而增加；反之，在有機碳受限之本研究之東海陸棚區域，硫酸鹽還原速率並未隨著溫度之增加而增加(圖 3.13, 3.14)，而是受有機碳含量所控制。

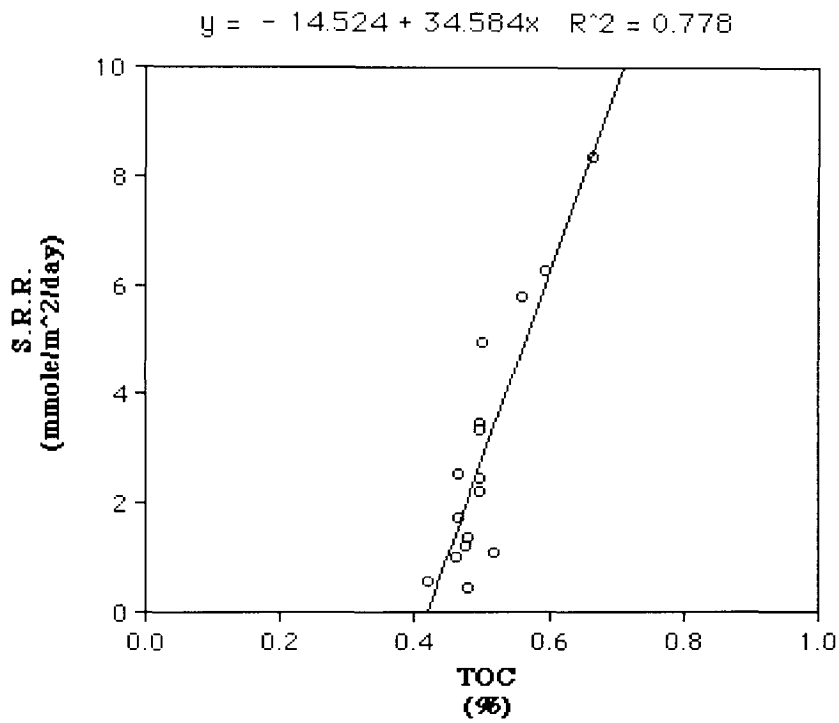


圖 3.11 測站一硫酸鹽還原速率與有機碳之關係

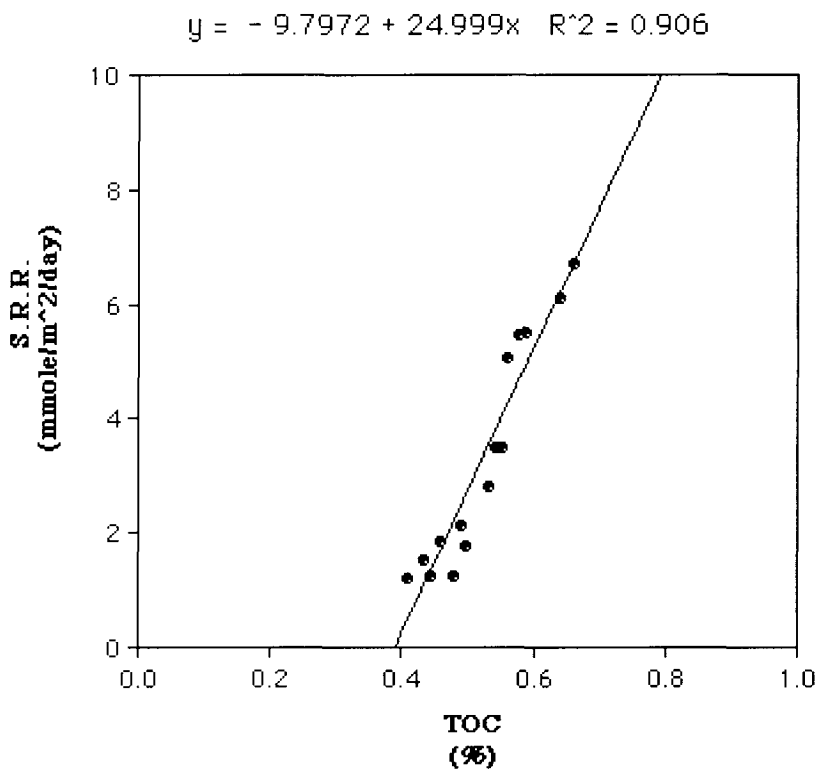


圖 3.12 測站二硫酸鹽還原速率與有機碳之關係

研究結果顯示從 96/12~99/09 溫度由冬季的 15°C 到夏季的 28°C，溫差 13°C 而硫酸鹽還原速率在測站一相差約 20 倍，在測站二相差約 6 倍。圖 3.13 可看出測站一由 96/12~97/08 其硫酸鹽還原速率隨溫度之增加，而呈現微小的改變(約 0.04 mmole /m²/day)；而在 97/10~98/11 之間，除了 98/08、98/10、98/11 之外，其餘月份之硫酸鹽還原速率與溫度卻呈現很好的正相關，然而在 99 年其硫酸鹽還原速率與溫度卻無明顯的相關性，且其硫酸鹽還原速率是三年之最高，顯示在 99 年有機碳含量較 97、98 年有顯著的增加。

由圖 3.14 亦可看出測站二從 96/12~98/11 除了 98/08、98/10、98/11 之外，其餘月份之硫酸鹽還原速率與溫度呈現很好的正相關，然而在 99 年其硫酸鹽還原速率與溫度卻無明顯的相關性，但亦是三年之最高值。由 96/12~98/07 測站二之硫酸鹽還原速率除了 97/10 較測站一低之外，其餘月份皆比測站一高，且對溫度之相關性亦較好，顯示此期間測站二之硫酸鹽還原速率不僅受有機碳含量影響，亦與溫度有良好的正相關係。在 98/10、98/11 測站二之硫酸鹽還原速率是測站一的 3.5 倍及 2.2 倍，而有機碳含量測站一卻比測站二高，顯示硫酸鹽還原速率不僅受有機碳之量控制，與有機碳之質亦有關係。99 年測站二之硫酸鹽還原速率年平均較測站一來得高，且有機碳含量亦較測站一高出約 0.1%，顯示在 99 年測站二所沉降之新鮮的有機碳較測站一多，因而被硫酸鹽還原菌快速的使用，而觀察出較高的硫酸鹽還原速率。值得注意的是，硫酸鹽還原速率的極大值並非出現在高溫時，反而出現在冬季低溫時(99/02)，然而在高溫(98/10,98/11)時，反而是硫酸鹽還原速率出現極小值的月

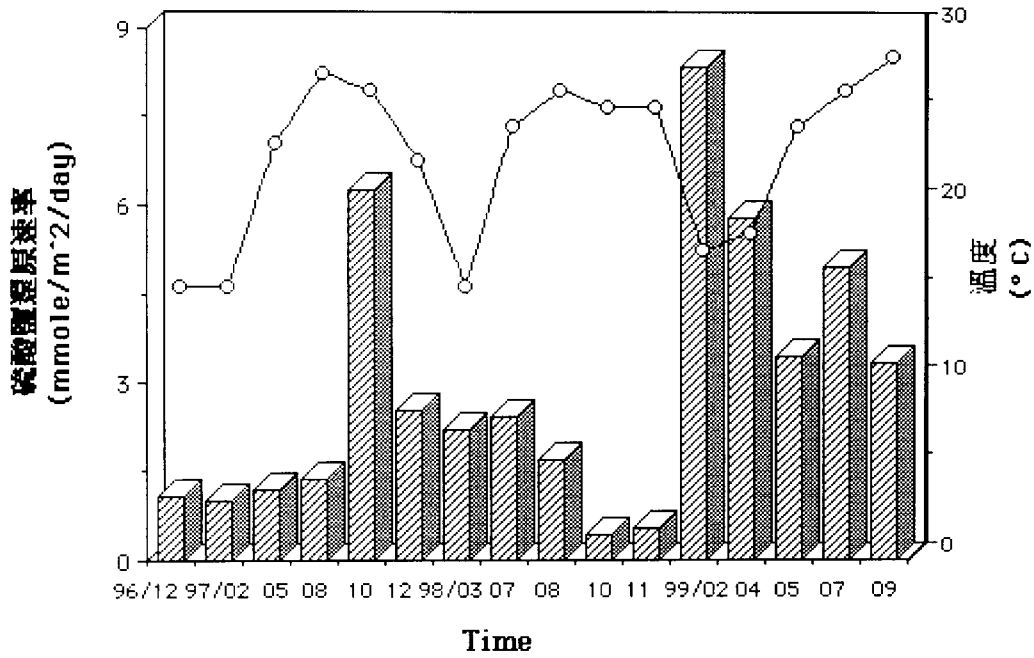


圖 3.13 測站一沉積物硫酸鹽還原速率與溫度之關係
(柱狀為硫酸鹽還原速率，空心圓為溫度)

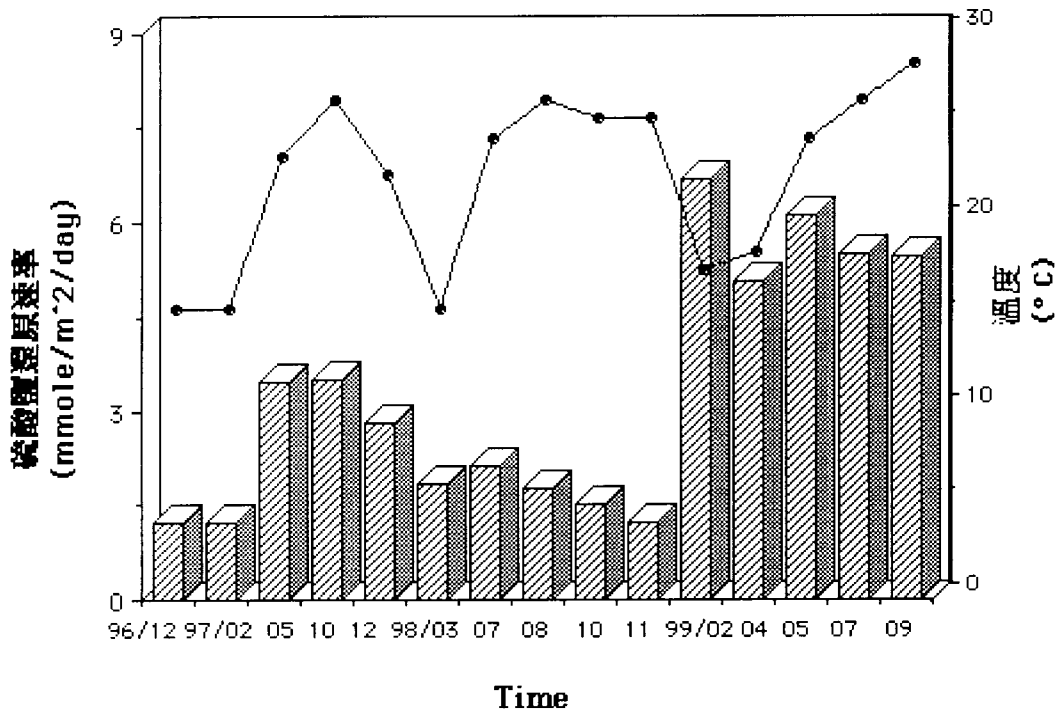


圖 3.14 測站二沉積物硫酸鹽還原速率與溫度之關係
(柱狀為硫酸鹽還原速率，實心圓為溫度)

份，顯示研究區域在有機碳含量受限之下，硫酸鹽還原速率並未受溫度之高低而有所影響，而是受有機碳含量所控制。

四. 結論

陸棚沉積物內硫酸鹽還原作用和自生硫化鐵的形成是該研究區域沉積物內主要進行的反應和產物。結果顯示有機碳含量確實是控制研究區域之硫酸鹽還原作用和自生硫化鐵形成的主要因素。測站一之硫酸鹽還原速率範圍為 0.430~8.36 mmole/m²/day，沉積物內表層有機碳含量有機碳含量介於 0.42~0.67%，而年平均硫酸鹽還原速率變化幅度介於 15.4% (97 年)~77.1% (99 年)，年平均有機碳含量變化幅度介於 1.59% (97 年)~8.0% (99 年)；測站二之硫酸鹽還原速率範圍為 1.22~6.70 mmole/m²/day，沉積物內表層有機碳含量範圍介於 0.41~0.66%，而年平均硫酸鹽還原速率變化幅度介於 16.6% (97 年)~74.6% (99 年)，年平均有機碳含量變化幅度介於 1.70% (97 年)~15% (99 年)。兩測站之表層有機碳含量在三年觀察研究期間高低差最大可達約 0.26%，約等於平均値之 52%，差距相當大；而硫酸鹽還原速率在三年觀察研究期間溫度由冬天的 15°C 到夏天的 28°C，溫差 13°C。測站一硫酸鹽還原速率相差約 20 倍；而測站二之硫酸鹽還原速率則相差約 6 倍。

硫酸鹽還原速率和有機碳含量成正向關係，指出有機碳含量是硫酸鹽還原速率之限制因素。且有機碳含量不僅在季節上呈現明顯的變化，且在年與年之間亦呈現明顯的變化；而硫酸鹽還原速率亦隨著有機碳含量之變化而改變，其中在 1999 年有機碳含量為三年之最高。硫酸鹽還原速率亦達到最高。研究結果顯示一般陸棚在有機碳含量受限之下，硫酸鹽還原速率並未受溫度所控制，而是受有機碳含量所控制。

硫酸鹽還原速率呈現時序上之大幅變動，不僅有季節性之改變，而且有年與年間之差異。有機碳沉降之時序大幅變化，是主要控制一般有機碳含量低之陸棚環境硫酸鹽時序變化之最重要因素。

參考文獻

英文：

- Aller, R.C., Mackin, J.E., Cax Jr., R.T., (1986) Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications of ironstone. *Cont. Shelf Res.* 6, 263-289.
- 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.

- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner, R.A. (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.*, 54, 149-155.
- Canfield, D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 619-632.
- Canfield, D.E. (1989) Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: Implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep Sea Res.*, 36, 121-138.
- Canfield, D.E. and Raiswell, R. (1991) Pyrite formation and fossil preservation. *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*, Topics in Geosiology (P.A. Allison and D.E. Briggs eds.) Plenum Press, New York, 337-387.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. and Bottrell, S. (1992) The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Amer. J. Sci.*, 292, 659-683.
- Carsten, B. and Dieke, P. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am. J. Sci.*, 288, 575-603.
- 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.
- Davison, W., Lishman J. P. and Hilton J. (1985) Formation of pyrite in freshwater sediments: Implication for C/S ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1615-1620.
- Garrels, R.M. and Perry E.A. (1974) Cycling of carbon, sulfur and oxygen through geologic time. In "The Sea", Vol.5, John Wiley, 303-336.
- Garrels, R.M. and Lerman A. (1981) Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. *Natl. Acad. Sci. Proc.* 78, 4652-4656.
- Goldhaber, M.B., and Kaplan I.R. (1974) The sulfur cycle. *The Sea*, V.5, (E.D. Goldberg, ed.), 569-665, John Wiley Inc.

- Henrichs, S.M. and Reeburgh, W.S.(1987) Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in oceanic carbon economy, *Geomicrobiol. J.*, 5,191-237.
- Howarth, R.W. and Jorgensen, B.B.(1984) Formation of ^{35}S -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 48, 1807-1818.
- Huang, K.M. and Lin, S. (1995) The carbon-sulfide-iron relationship and sulfate reduction rate in the East China Sea continental shelf sediments. *Geochem J.*,29, 301-315.
- Iversen, N. and B.B. Jorgensen(1985) Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak(Denmark). *Limnol.Oceanogr.*,30:944-955
- Jorgensen, B.B.(1977) The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden,Denmark). *Limnol. Oceanogr.*,22,814-832.
- Jorgensen, B.B.(1982a) Ecology of the bacteria of the sulfur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments. *Phil. Trans.Ray. Soc.*, London,298B,543-561.
- Jorgensen, B.B.(1982b) Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction. *Nature*, 296,643-645.
- Jorgensen, B.B.(1983) Processes at the sediment-water interface. In, *The major biogeochemical cycles and interactions*, (Bolin B. and Cook R.B.eds.) SCOPE,21,John Wiley,N.Y.,477-509
- Lasaga, A.C., Berner, R.A. and Garrels, R.M. (1985) An improved geochemical model of atmospheric CO_2 fluctuation over the past 100 million years. In "The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2 :Natural Variations Archean to Present", E.T.Sundquist and W.S.Broecker(eds.), *Amer.Geophy. Union, Geophy.Monogr.*32:397-411.

- Lee, H.J. and Chough, S.K.(1989) Sediment dispersion, dispersal and budget in the Yellow Sea. *Mar. Geol.* 286, 81-94.
- Lin, S. and Morse, J.W. (1991) Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *Amer. J. Sci.* 291, 55-89.
- Lin, S., Liu, K.K.Chen, M.P. and Cheng, F.Y. (1992) Distribution of organic carbon in the KEEP area continental margin sediments. *TAO*, 3, 365-378
- Lin,S., Huang K.M..and.Chen S.K(2000) Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of the southern East China Sea continental shelf sediments.*Continental Shelf Research* 20,619-635
- .
- Luther,G.(1990) the frontier-molecular-orbital theory approach in geochemical processes. In *Aquatic chemical kinetics*,Stumm,W.(ed.)J.Wiley,N.Y.,199-234.
- Middleburg, J.J. (1991) Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 55,815-828.
- Middleburg, J.J. (1992) Organic matter decomposition in the marine environment. In Nierenberg, W.A. (ed.), *Encyclopedia of earth system science.*, Academic Press, N.Y.,3,493-499.
- Milliman, J.D. and James, P.M. (1992) Geomorphic/Tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers.*J.Geol.*, 100, 525-544.
- Morse, J.W. and Cornwell,J.C. (1987) Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediment.*Mar. Chem.*,. 22,55-69.
- Niino, H. and Emery, K.O. (1961) Sediments of shallow portions of East China Sea and South China Sea. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72, 731-762.
- Raiswell, R. and Berner, R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Amer.J.Sci.*,285,710-724.

- Rickard, D.T. (1970) The origin of framboids. *Lithos*,3,269-293.
- Roberts, W.M.B., Waller, A.L., Buchanan, A.S. (1969) The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Mineral. Deposita*, 4,18-29.
- Skyring, G.W. (1987) Sulfate reduction in coastal ecosystems. *Geomicrobiol J.*,5,295-374.
- Volkov,I.I. and Rosanov, A.G.(1985) The sulfur cycle in, Oceans.Part 1 Reservoirs and fluxes, In Ivanov,M.V.and Freney,(eds.), the global biogeochemical sulfur cycle . *SCOPE*, 19,John Wiley, N.Y.,357-423.
- Westrich, J.T. (1983) The consequences and controls of bacterial sulfate reduction in marine sediment.Ph.D.Dissertation,Yale University, 530 pp.

中文：

- 陳俊銘，1993，東海陸棚表層沉積物重金屬分佈及控制機制，國立台灣大學海洋研究所碩士論文，94pp。
- 黃國銘，1994，東北海域陸棚與陸坡地區沉積物之硫酸鹽還原作用，國立台灣大學海洋研究所碩士論文，87pp。
- 陳星光，1995，東海陸棚與陸坡之沉積速率與有機碳的埋藏，國立台灣大學海洋研究所碩士論文，80pp。
- 陳金良，1996，台灣西岸陸棚陸坡沉積物硫酸鹽還原作用與有機碳之沉降通量，69pp。