

壹、緒論

1-1 研究背景

由南極冰芯所紀錄 40 萬年來大氣中二氧化碳濃度之變化 (圖 1-1)，可看出大氣中二氧化碳濃度在冰期-間冰期有明顯的循環變動，呈現冰期低-間冰期高的現象 (Petit et al., 1999)，這樣的現象透露出大氣中二氧化碳含量與古全球氣候變遷有相當程度的關聯性。因此科學家乃致力於全球環境變遷的研究，期望藉由瞭解控制大氣二氧化碳變動的因子來推行現今氣候環境變化的模式與原因，達到鑑往知來的效果。

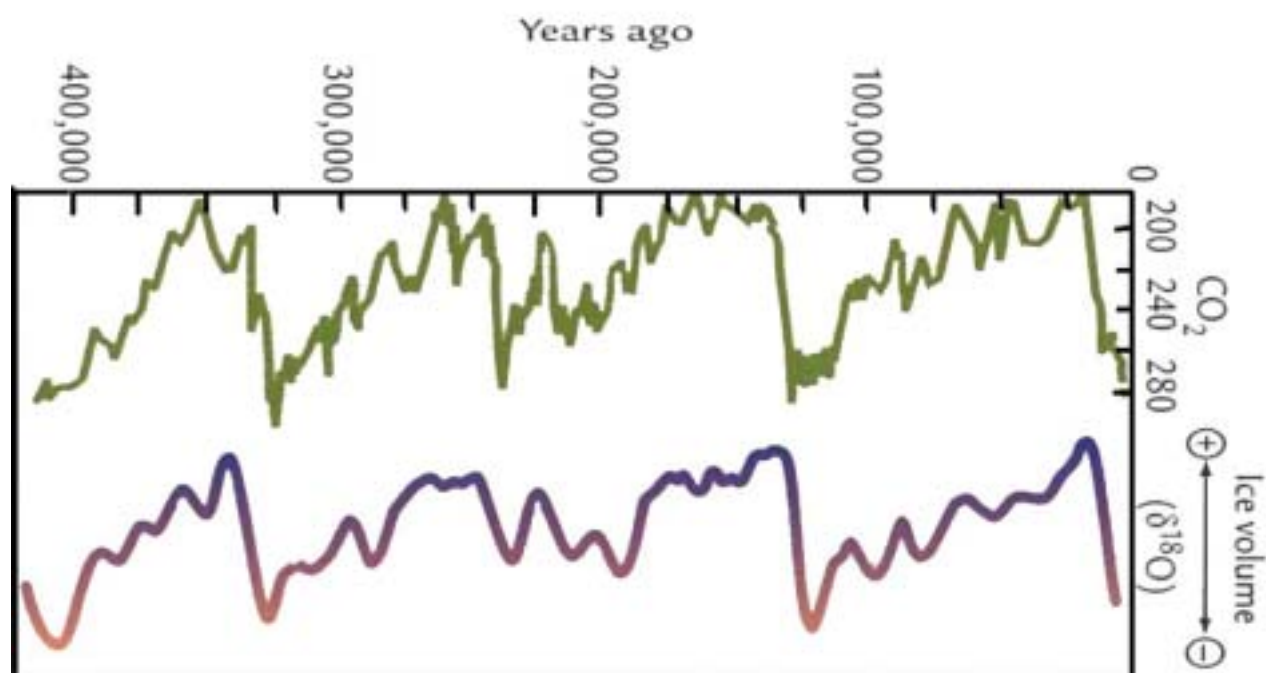


圖 1-1、南極冰芯所紀錄到的 40 萬年來大氣中二氧化碳濃度之變化，圖中可看到冰芯中二氧化碳濃度在氧同位素值變重的時期也紀錄到較低值。(摘自 Petit et al., 1999)

海洋是第二大的碳儲庫，所儲存的碳約 39700GtC (Siegentler and Sarmiento, 1993)，與大氣圈進行的碳交換速度每年約 74gigatons (Ruddiman, 2001)，對調節大氣中二氧化碳含量佔有很重要的角色。在海洋的碳循環中，海洋生物過程與二氧化碳系統有很密切的關係：在透光層中，浮游植物利用海水中的二氧化碳行光合作用合成有機質，且有些海洋生物利用溶於海水中的二氧化碳和鈣，形成生物殼體和碳酸鈣組織，因此在此層海水中，二氧化碳分壓會降低。一旦海水表層二氧化碳分壓降低至低於大氣中二氧化碳分壓時，大氣中二氧化碳會溶解至海水中使大氣中二氧化碳濃度減少，反之，若海水中的二氧化碳濃度較大氣中二氧化碳濃度高時，海水中的二氧化碳會藉由交互作用釋回大氣中。此外，當表層的有機碳和碳酸鈣的生物殘骸下沉至中、深層海水的過程中，一部份的有機物質首先被氧化分解出二氧化碳重新釋出到海水中，使得海水中的 pH 值降低，並加強碳酸鈣的溶解。在深層海水中由於溫度低、壓力大，碳酸鈣質的生物遺骸在深層海水中的溶解度更大，在此處會釋出更多的二氧化碳，造成海水中二氧化碳濃度增加。在湧昇流地區又把這些溶解的二氧化碳帶到海水上層，形成二氧化碳在海水中循環。另一方面，當海水中生物生產力高時，由於當時海洋生物量增多，使得埋藏在沉積物中的有機碳、碳酸鈣亦隨之增加，造成海洋碳循環過程更加複雜。

由於海洋生物在海洋-大氣碳循環系統的重要性，所以在冰期-間冰期的氣候變動中，海洋生物生產力隨氣候變遷而變動的狀況，應是造成冰芯紀錄中大氣之二氧化碳濃度變動的控因 (Barnola et al, 1987) 之一。而如硝酸根離子 (NO_3^-)、磷酸根離子 (PO_4^-) 及矽 (Si) 等營養鹽是有機生物過程所需的物質 (Parsons, 1975)，但是在大部分的海洋系統中，營養鹽的取得為主要控制初級生產力生長的因子 (Neinhuis, 1981)，高營養鹽的供應促使浮游植物的生產力及生物量提高，亦增加生物遺骸沉降到海床沉積物的量，因此藉由研究沉積物中所紀錄的古海洋環境營養鹽供應量的變化，將有助於對海洋古生產力變動狀況的了解，亦可提供對冰期-間冰期二氧化碳變動機制的探討。

1-2 研究原理

本論文研究的主要目的是希望利用深海沉積物中的時間序列所紀錄的氮同位素比值變動，來反推過去海洋環境中海水的初級生產力對硝酸根離子的利用率 (utilization)，藉以反映海洋環境生物生產力或營養鹽應用的生化效應，探討過去海洋環境隨古氣候變遷的狀況。

1-2.1 氮同位素

同位素 (isotope) 乃指具有相同原子數但不同質量數的原子，它們擁有相同的質子數，因此外圍的電子組態相似，化學性質也相似，但不同的中子數則使同位素分子間的質量有些微差異。同位素依其存在的穩定狀況又可分為穩定同位素 (stable isotope) 及放射性同位素 (radioactive isotope)，其中穩定同位素的半衰期長，含量幾乎不隨時間增加而改變，如氮的同位素 ^{14}N 、 ^{15}N 即為穩定同位素。元素的各個同位素在經過生物、物理或化學作用之後，因質量不同，會發生分化現象，稱為同位素分化 (isotope fractionation)，藉由元素各同位素分化而產生同位素比值的變動可用來追蹤物質來源，或反映生物對物質的利用率。

氮具有 ^{14}N 與 ^{15}N 二穩定同位素，在自然界的豐度分別為 98.64% 與 0.36%，氮同位素值經過質譜儀測定同位素比值後以 $\delta^{15}\text{N}$ 表示：

$$\delta^{15}\text{N} = (\text{Rs} - \text{Rr}) * 1000 / \text{Rr} \text{ ‰}$$

Rs：標本之氮同位素比值 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 或質量 29 與 28 之離子束比

Rr：參考氣體之氮同位素比值 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 或質量 29 與 28 之離子束比

目前世界公認的氮同位素參考比值是以空氣之 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比值為一級標準 (primary standard)，而各地空氣的氮同位素組成都相當一致 (Sweeney et al., 1978)，因此所有標本之同位素值均是對空氣比值換算的結果：

$$\delta^{15}\text{Ns-a} = (\text{Rs} - \text{Ra}) * 1000 / \text{Rr} \text{ ‰}$$

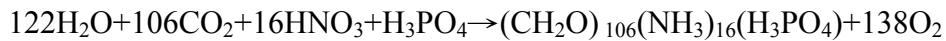
Rs：標本之氮同位素比值 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Rr：空氣之氮同位素比值 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

1-2.2 沉積岩芯中氮同位素作為古海洋應用的構想

1. 海洋中含氮化合物的重要性

氮是生物生長的必要成分，雖然氮氣 (N_2) 約佔大氣成分的 79%，但是其化學活性不高，因此除了少數的固氮細菌外，大部分的生物都沒有能力打破氮氣以三鍵鍵結的結構而直接利用 N_2 分子，這些生物必須以含氮化合物（如 NH_3 、 NO_3^- 或 NO_2^- ）來供應生理所需。海洋中的生物亦然，浮游植物利用營養鹽（ CO_2 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} ）行呼吸、光合作用，以下列反應式合成本身的有機體：



生物在合成有機體的過程中，所需利用的營養鹽比例為 C : N : P = 106 : 16 : 1 (Redfield ratio, Redfield et al, 1963)，由於碳源在海水中的含量豐富，生物利用不會發生匱乏的現象，因此生物生長大多是受限於海水中氮及磷的供應量，且根據海水中氮的組成成分而言（表 1-1），溶解態的 N_2 佔了海水中氮組成的 95%，而生物能利用的含氮化物（ NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ ）只佔海水中氮組成的不到百分之三，其中又以硝酸根離子（ NO_3^- ）最為重要，導致 $[\text{NO}_3^-]$ 在表層海水中的供應量成為生物生長的主要限制。

表 1-1、海水中氮的主要組成（修改自 Rosswall, 1983）

溶解態的有機氮	2.3%
顆粒態的有機氮	0.01-0.1%
N_2 (溶解態)	95.2%
NO_3^-	2.5%
NO_2^-	0.002%
NH_4^+	0.03%

2. 海水中氮的生化循環

海洋中含氮化合物主要藉由海洋生物的固氮作用、降雨及河水輸送等途徑輸入，因脫硝作用及沉積作用而輸出，海水中的氮豐量 (abundance) 受上述作用控制，形成一動態平衡。而含氮化合物在海洋中主要的生化反應如圖 1-2，其中生物的固氮作用 (Nitrogen fixation) 只有在含氮營養鹽缺乏的狀態下，固氮生物 (如藍綠藻) 消耗本身的能量，將氮氣轉化為氨，作為本身有機體中氮素的來源 (江，1997)：



由固氮作用與利用含氮化物的浮游植物所產生的有機顆粒在沉降時，有機氮會被分解為銨，在有光層中銨會很快被浮游植物吸收。但在無光層中則會被細菌氧化為硝酸根 (硝化作用---Nitrification)，以獲得能量：



在海水溶氧量低的環境中，細菌會利用硝酸根中的氧來氧化有機物以獲得能量，此為脫硝作用 (Denitrification)：

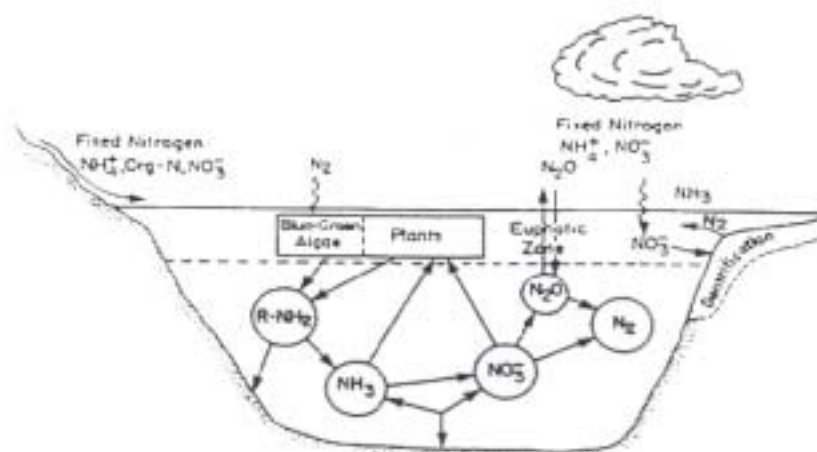
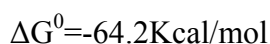


圖 1-2、海洋中氮化合物的生化循環 (摘自 Cline and Kaplan, 1975)

海洋中含氮化合物的循環過程造成生物生長的主要營養鹽，即硝酸根離子 (NO_3^-)，其含量在海水水柱中的分布如圖 1-3。在表層水中由於生物攝取而被消耗，硝酸根離子的濃度幾乎不可測，過了氧氣最小層後，由於生物利用減少，加上有機物質逐漸被分解釋放出 NO_3^- 使其在海水中的濃度增加，因此可看到如圖 1-3 的濃度變化。

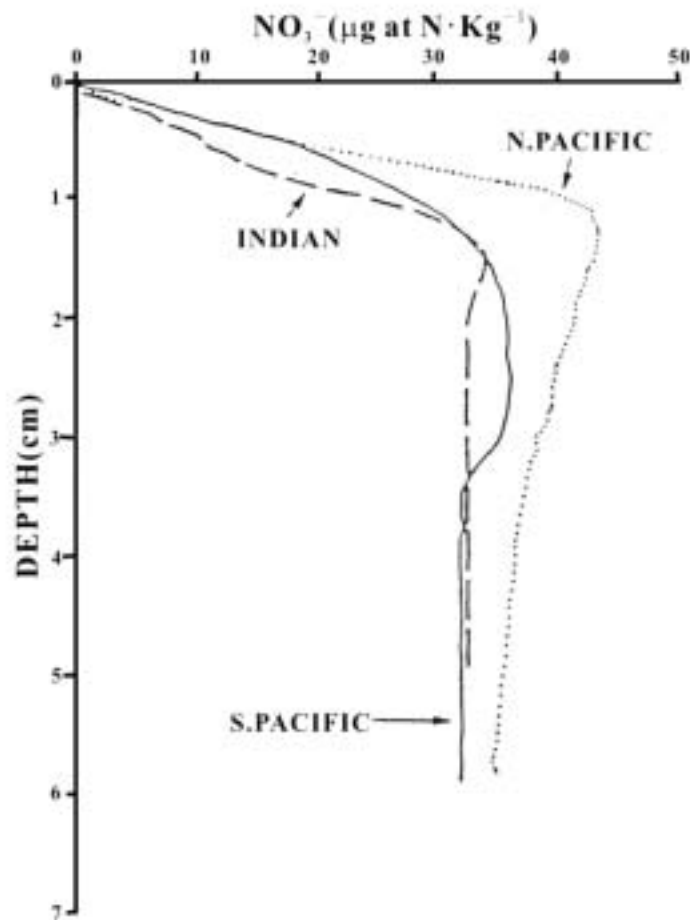


圖 1-3、太平洋與印度洋水柱中硝酸根離子濃度分布圖(摘自 Sverdrup et al., 1990)

上述氮的生地化循環過程中亦造成同位素分化現象，改變了海水中氮同位素值的表現。其中以脫硝作用最為強烈，使得海水中的硝酸根氮同位素重於空氣約 5-6‰ (Liu et al., 1996)。而固氮作用所發生的分化效應較小，因此固氮菌行固氮作用所進入海洋中的有機物質之氮同位素為-1~+2‰。當深層水經由擴散或湧昇

作用將營養鹽帶至表層提供表層水 NO_3^- 的來源為生物所利用，由於生物本身的特性而傾向於利用較輕的 $^{14}\text{NO}_3^-$ ，因此殘餘在水中的 NO_3^- 之 $\delta^{15}\text{N}$ 值變重，而顆粒性有機氮 (PON) 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值則因分化效用變輕 (Wada and Hattori, 1991) 造成海水中不同深度 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同的現象。硝酸鹽在深海的 $\delta^{15}\text{N}$ 值為 4.8~6.9‰，平均為 $5.7 \pm 0.7\%$ ；在太平洋中層水 (500~1500m) 之 $\delta^{15}\text{N}$ 為 5.5~10‰；次表層水 (200~500m) 的值為 6~11‰；總體而言，200~1500m 之值的下限大致與深層海水相似，但其上限變化較大 (Liu and Kaplan, 1989)。

3. 海洋中氮同位素值應用的發展

Miyake 及 Wada 等人在 1967 年觀察發現海洋有機物的氮同位素值與海水中硝酸根離子 (NO_3^-) 濃度有關，根據觀察結果得知其研究區域的硝酸根離子濃度越低，有機物的 $\delta^{15}\text{N}$ 越高；而 Wada 及 Hattori 等人在 1978 年提出生物利用營養鹽合成本身有機體的時候，會依循拉雷動力學公式 (Rayleigh fractionation kinetics)，即先利用較輕的 ^{14}N ，再利用 ^{15}N 。之後，Altabet 及 Deuser 於 1985 年綜合上述之前人研究及在赤道太平洋與南大洋的觀察結果提出：有機物中的氮同位素值並非直接與海水中營養鹽濃度有關而是與初級生產力對海水中營養鹽的利用率呈現正比的關係，營養鹽的利用率越高，有機物中的氮同位素值亦高。營養鹽的利用率的定義為：

生物利用之營養鹽量/營養鹽供應量

因此營養鹽利用率受兩項變因控制，一為初級生產力多寡，一為營養鹽供應量。較高的初級生產力可消耗較多的營養鹽比例，後者則是由於外來營養鹽的供應量變化增加或降低了營養鹽被利用的比例。兩種可能皆直接或間接地代表初級生產力的變化，有機體中的氮同位素值表現受何者影響則可再配合其他代用指標 (如：TOC、opal) 釐清造成變化的原因，而將有助於了解環境的變遷。

海水表層的環境變化，會透過表層水中產生的有機或無機顆粒經由沉降作用

沉降至海床，因此海水中的顆粒性有機氮所紀錄到的表層水中有機物的氮同位素值同樣會被保存在海底的沉積物中，分析沉積物中的氮同位素值紀錄隨時間的變化可以被用來重建古海洋氮營養鹽的利用率，進而了解古環境變遷。(Francois et al., 1992; Altabet and Francois, 1994; Farrell et al., 1995; Holmes et al., 1997; Kienast, 2000)。

1-2.3 影響沉積物氮同位素的變因

雖然沉積物中氮同位素值可以表現表層水中初級生產力的變動，但是在有機物質由海水表面沉降至海底的過程中，影響 $\delta^{15}\text{N}$ 值變動的因素很多（圖 1-4）。

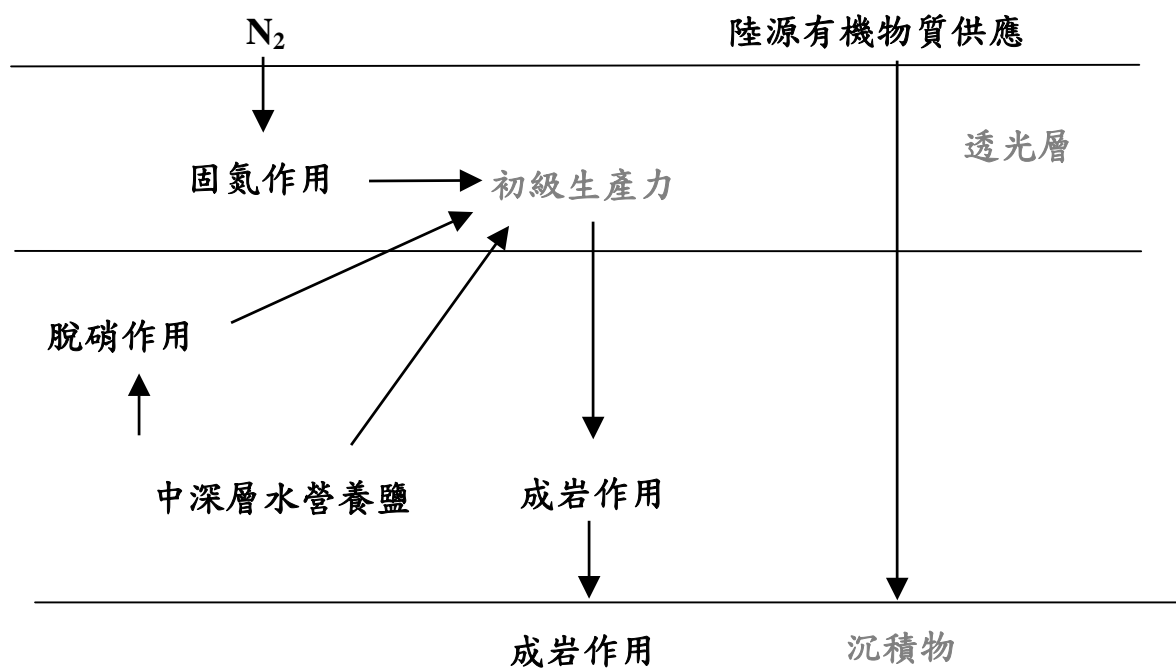


圖 1-4、影響海洋沉積物中有機物氮同位素訊號的因素

如成岩作用發生在顆粒沉降及沉降至海床之後的沉積過程中，在大洋區沉降過程所受的成岩作用會使 $\delta^{15}\text{N}$ 值上升（約上升 4-5‰）；沉降至海床後若發生成岩作用，亦會因移除較輕的 ^{14}N 使殘留的有機物之 $\delta^{15}\text{N}$ 值上升。脫硝作用則發生於較

缺氧的海域，若海域中發生脫硝作用將會提高此海域中 NO_3^- 之 $\delta^{15}\text{N}$ 值，間接使沉積物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值提高 8-12‰ (Pride et al., 1999)。而在某些適合固氮菌生長的海域，將會因固氮菌利用大氣中的氮氣行固氮作用而產生氮同位素值較輕的有機物，當這些有機物亦沉降至海床後，則可能會降低沉積物中有機物的氮同位素值。在某些陸源物質輸入作用較強烈的地區，由於陸地植物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值較海水中浮游植物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值稍輕，如南海地區的 Sunda Shelf 所測得知陸源物質 $\delta^{15}\text{N}=3.3\text{‰}$ (n=14) (Kienast, 2000)，大量的陸源物質供應將會造成 $\delta^{15}\text{N}$ 值訊號的干擾，且陸源物質所供應的鐵離子亦被認為會造成固氮菌的生長，導致固氮作用而影響沉積物中的氮同位素值。關於上述影響沉積物中 $\delta^{15}\text{N}$ 值的變因對本研究區域 MD012380 岩芯的影響，將於第四章中詳細討論。

1-3 研究區域

本研究選定位於澳洲以北，受印尼群島包圍的班達 (Banda Sea) 海作為研究區域，此區位於太平洋暖池邊緣，更為連接太平洋與印度洋的樞紐。

班達海地區受年間季風及間熱帶輻合帶 (ITCZ) 南北遷移 (如圖 1-5) 的影響，使此區的氣候變化季節分明，在北半球冬季，盛行的東北季風過了南半球受科氏力的影響轉為西北季風由亞洲高壓帶南下經過海洋至印尼東部陸地的過程中攜帶了豐沛的水汽，為包括班達海在內位於 ITCZ 以北地區帶來豪雨。反之，當北半球夏季時，由南半球高壓帶北上的東南季風則較冷、乾，為 ITCZ 以南地區 (如 northern Australia、Timor 等) 的乾季 (Van der Kaars et al., 2000)。

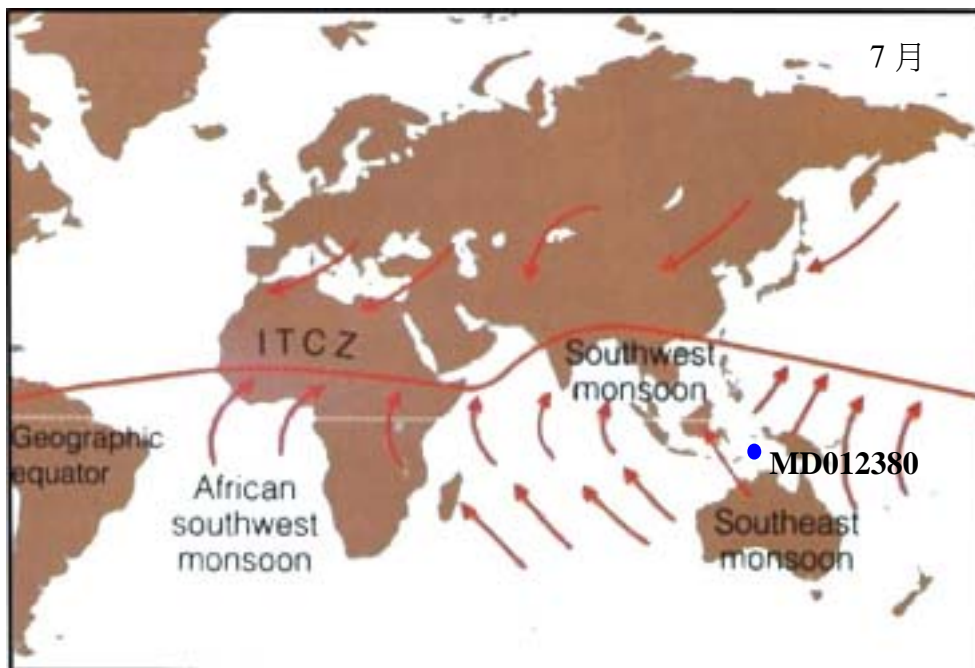
此區表層的水流在不同的季風期，也因為 ITCZ 遷移造成的不同風向導致不同來源的海水注入印尼海域 (如圖 1-6)：(北半球) 冬季在印尼海域盛行的西北季風帶來由 Java Sea 及 Flores Sea 向東流的低鹽度且溫暖的低密度海水，使海水分層甚至發生沉降 (downwelling) 的現象；反之，(北半球) 夏季時此處盛行的東南季風則使 Arafura/Banda 地區的海水向西，而需要下方較冷且富營養鹽的海

水上來補充 (Gieskes et la., 1990), 造成湧昇流的現象 (圖 1-7)。

受到年間的不同水文情況影響, 此處的浮游植物生長亦反映了不同季節營養鹽供應的變化。根據 Gieskes 等人 (1990) 的研究指出, 在發生湧昇流的時期班達海的初級生產力約為沉降時期的 2 倍 (8 月平均值為 $1.85\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ 、2 月平均值為 $0.91\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$), 而 Kinkede 等人 (1997) 的研究亦指出此處的葉綠素 (Chlorophyll *a*) 季節性變化高達 10 倍 (圖 1-8), 由 1、2 月的 $0.25\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至 8、9 月的 $2.5\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

由於現今的班達海海洋環境具有與其他西太平洋邊緣海地區相對較高的初級生產力, 而這些生產力的變動又是受到季內震盪的季風導致的湧昇流強度變化控制, 因此本研究期望能透過分析沉積物的總氮同位素, 根據其隨時間的變動來回推班達海古營養鹽利用率, 並探討造成此區古營養鹽利用率變動的環境因素。

(a)



(b)

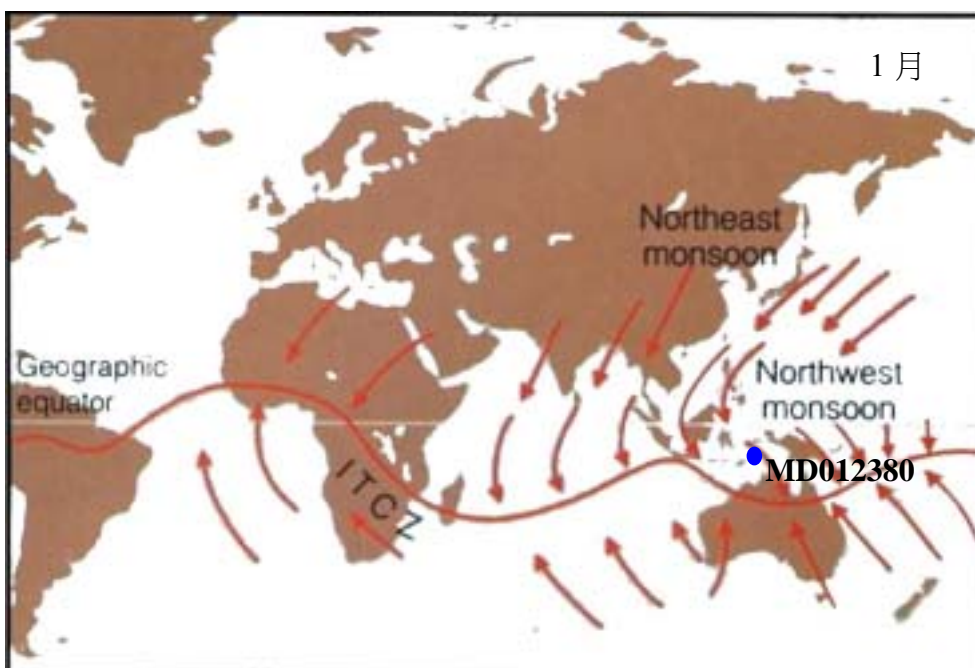
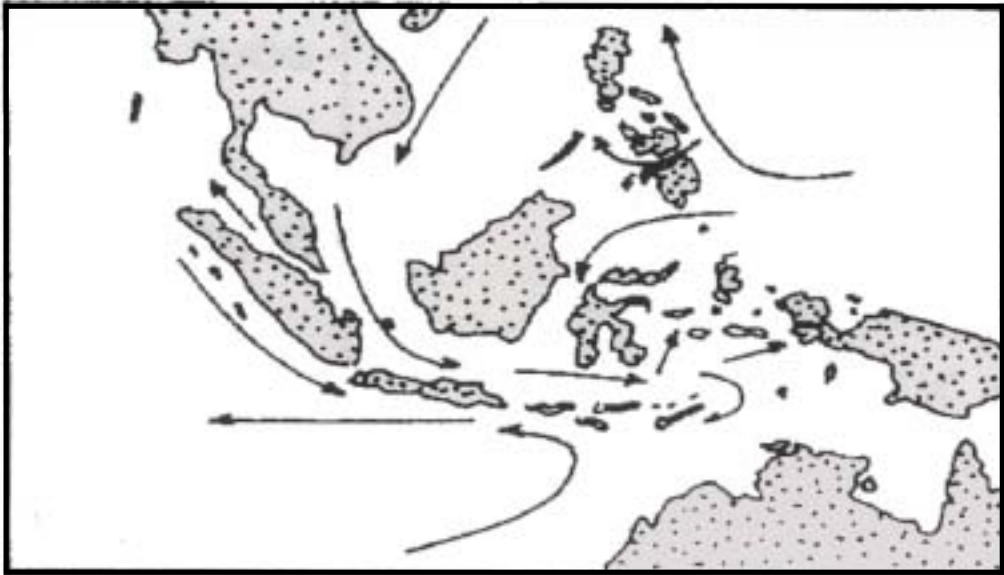


圖 1-5、全球 ITCZ 季節性的遷移：(a) 7 月風向圖；(b) 1 月風向圖。(修改自 Garrison, 1998)

(a)

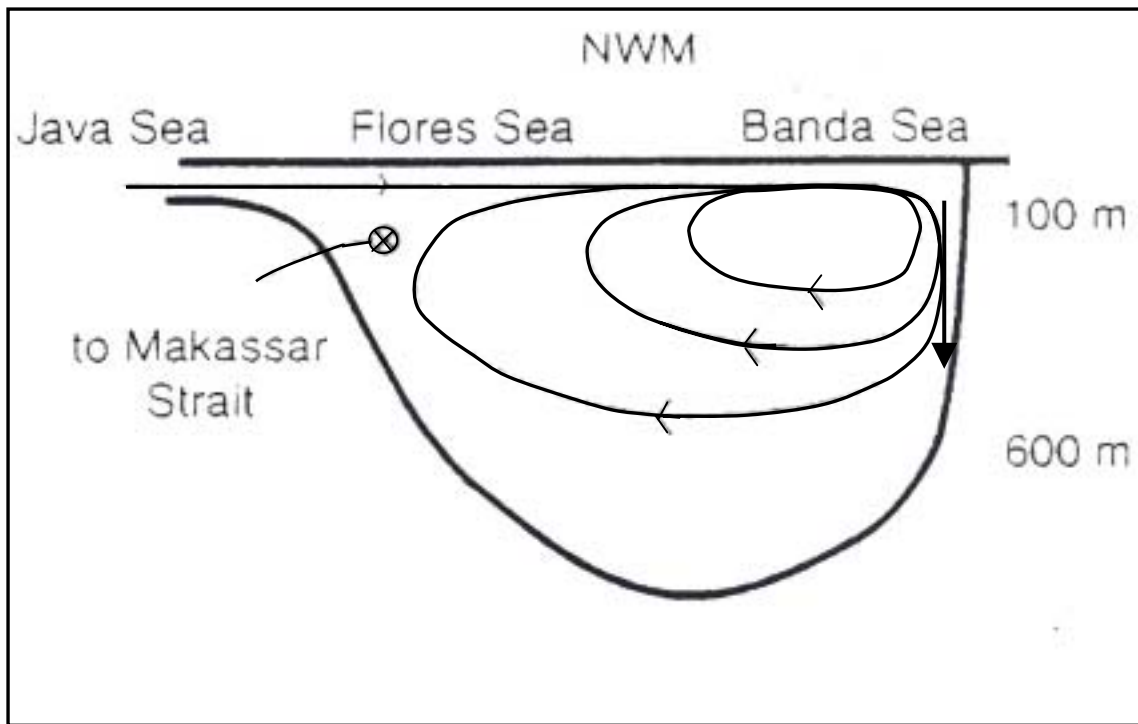


(b)



圖 1-6、(a) Banda Sea 表層水 (北半球) 冬季流向圖 (b) Banda Sea 表層水 (北半球) 夏季流向圖 (摘自 Ahmad et al., 1995)

(a)



(b)

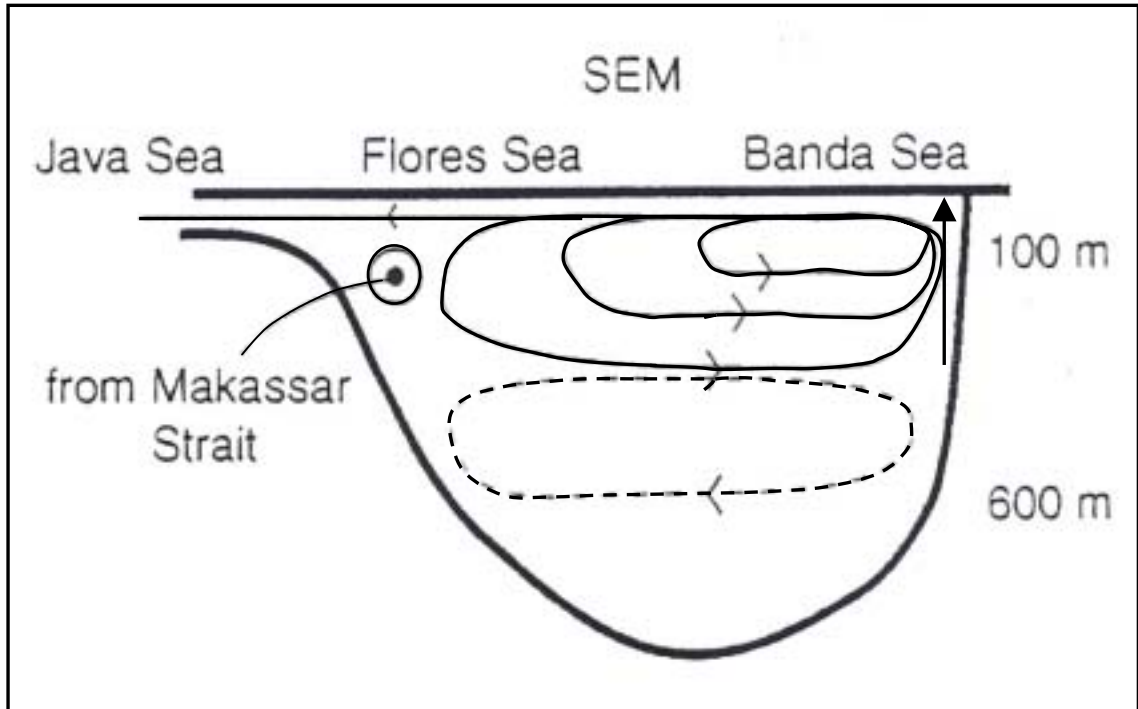
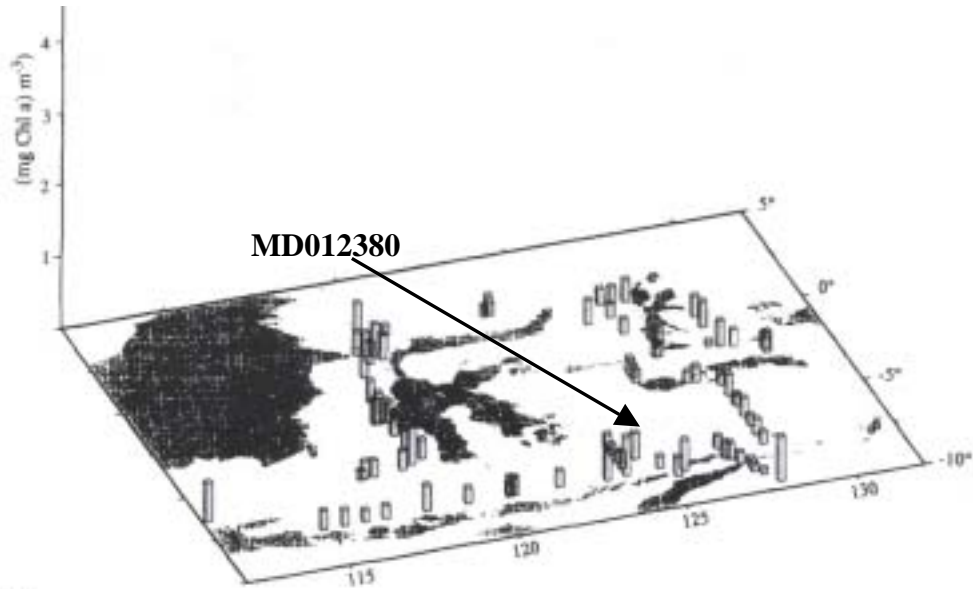


圖 1-7、Flores Sea 至 Banda Sea 的水文循環圖：(a)1 月；(b)7 月（摘自 Waworuntu et al., 2000）

(a) 西北季風(1月)



(b) 東南季風(7月)

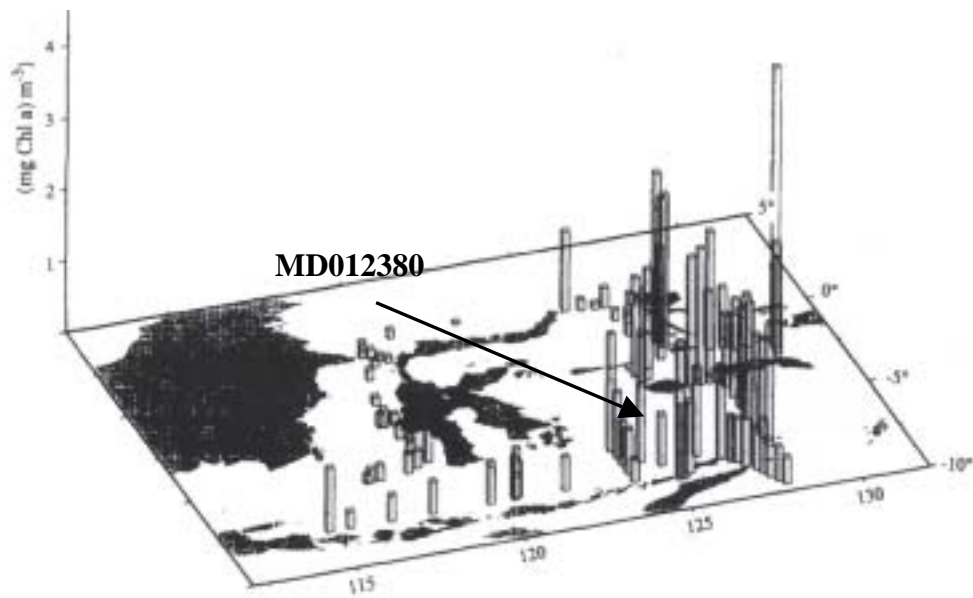


圖 1-8、印尼海域表層水葉綠素 (chlorophyll *a*) 濃度分布：(a) 1 月吹西北季風時；(b) 7 月吹東南季風時。箭頭指示處為 MD012380 岩芯位址。(修改自 Kinkade et al., 1997)

1-4 時間架構

MD012380 岩芯之時間架構乃為台大地質系魏國彥教授指導之研究生陳致維的碩士論文工作 (2003)。其年代模式控制點主要為分析岩芯中 300-355 μm 的浮游性有孔蟲 *Globigerinoides Sacculifer* 所紀錄的氧同位素值，再加上放射性碳十四同位素 (大於 250 μm 的浮游性有孔蟲 *Globigerinoides Sacculifer* 的碳同位素分析) 之定年點而建立。氧同位素分析結果再與 Bassinot 等人 (1994) 的低緯度綜合曲線以及低緯度日照輻射量 (Insolation) 的變化為目標曲線進行自岩芯頂部至 2211 公分，約為 28.8 萬年以來的氧同位素變化曲線微調 (圖 1-9)。之後，藉由此曲線得到本岩芯年代架構建立的重要控制點 (如表 1-1)；經此年代架構而推估的氧同位素階層分界對比其相對應的岩芯深度及由此估算的岩芯沉積速率結果如表 1-2、圖 1-10。而依定年點所求得之各同位素階層間的沉積速率變化範圍介於 3.8-21.2cm/kyr 之間。

本論文所分析及討論的氮同位素數據乃涵蓋了過去約 25 萬年以來的變化 (岩芯深度 2082cm)，整體的海洋氧同位素地層 (Marine Isotope Stage, MIS) 8 至今的平均值約為 8.4cm/kyr。此沉積速率遠高於一般大洋 (1-2cm/kyr)，亦高於班達海地區所採的 SHI-9014 岩芯 (4.2cm/kyr, Ahmad et al., 1995)，及鄰近海域 Caroline Basin C4402 岩芯的沉積速率 (3.7cm/kyr, Kawahata et al., 1998)。但與南海海盆內諸多的岩芯結果，例如 MD972142 的沉積速率為 4cm/kyr (邱，2000) 而言，顯著的具較快的沉積速率，與南海中岩芯 MD972151 (17cm/kyr, 黃，2002) 及 MD972148 (23cm/kyr, 陳，1999) 相較，顯然 MD012380 岩芯的沉積速率慢了許多，其原因可能是南海的岩芯之陸源物質供應量、區域性生產力與岩芯選取處之水深不同導致保存度不同有關。

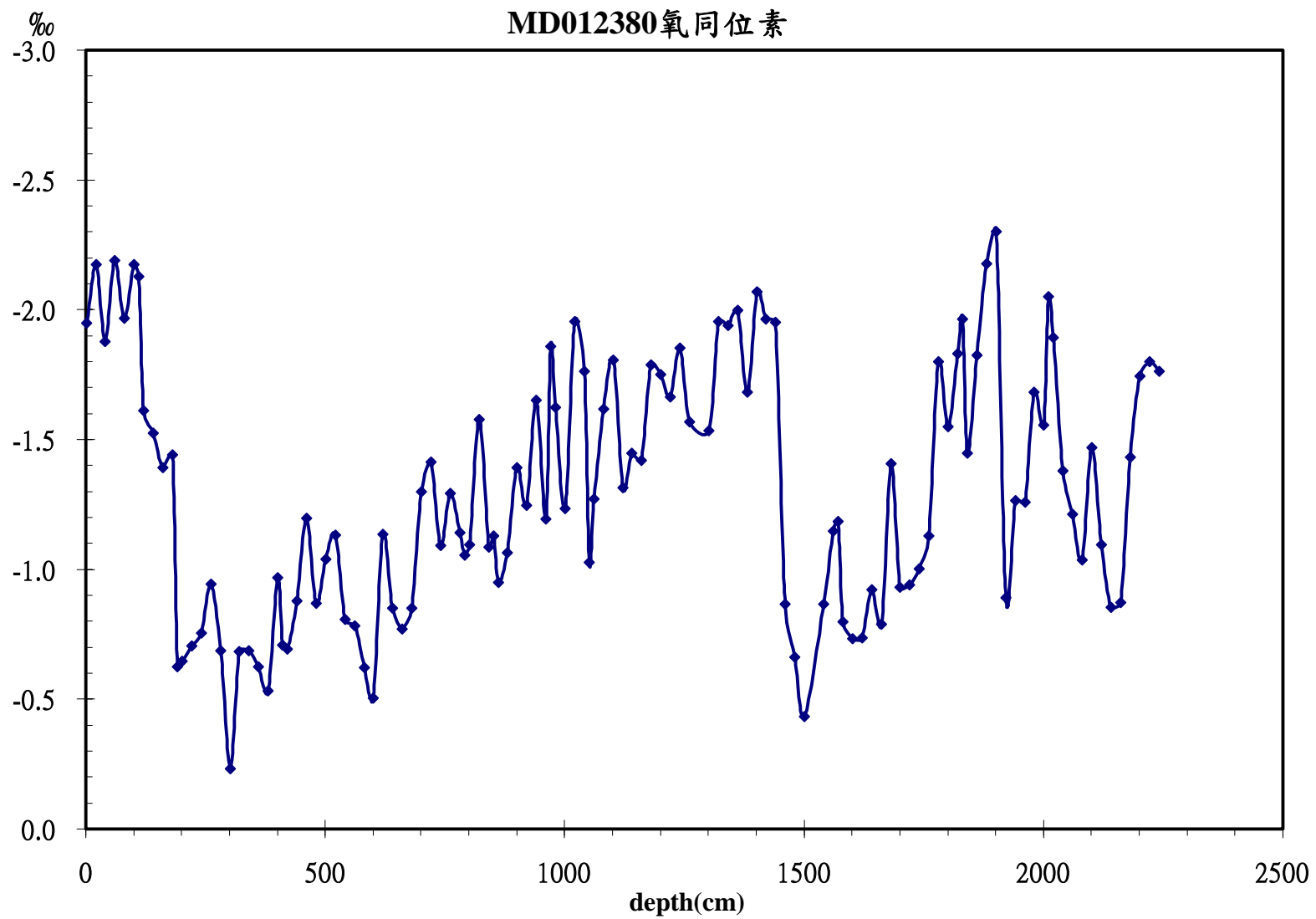


圖 1-9、MD012380 岩芯 2211 公分以來氧同位素隨深度變化圖 (陳, 2003)

表 1-2、MD012380 岩芯年代控制點，此些控制點乃利用氧同位素分析配合碳十四定年結果（年輕於 24ka 之紀錄）所得（陳, 2003）

深度(cm)	年代(ka)
41	4.0
111	7.7
191	14.8
301	18
411	23.4
461	34.0
851	65.0
971	78.0
1051	86.0
1261	106.0
1451	126.0
1491	134.0
1571	150.0
1691	164.0
1831	194.0
1841	202.0
1901	214.0
1991	236.0
2071	248.0
2101	258.0
2211	288.0

depth(cm)

MD012380岩芯29萬年以來沉積速率

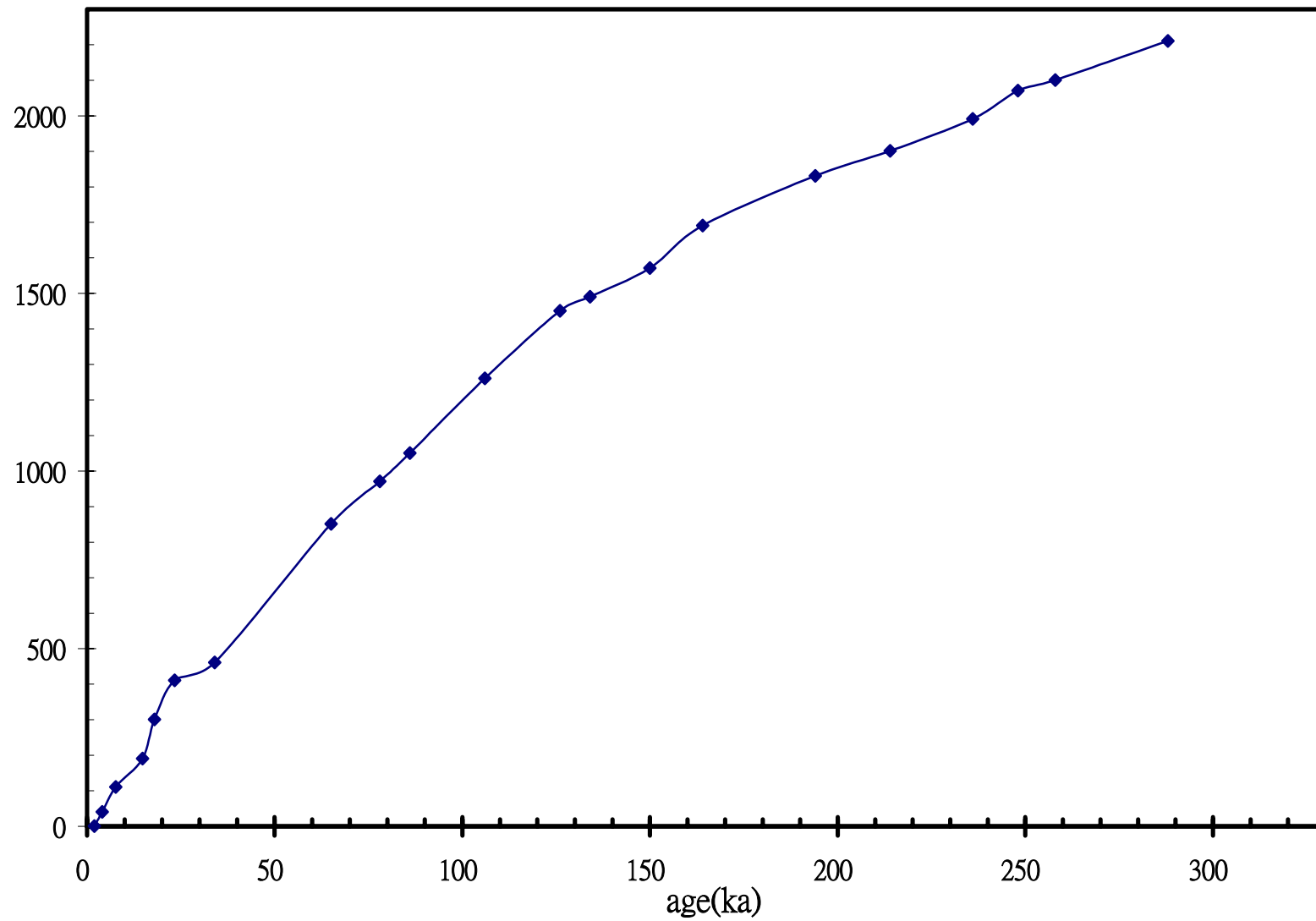


圖 1-10、MD012380 岩芯最近 29 萬年來之沉積速率 (陳, 2003)

表 1-2、MD012380 岩芯最近 25 萬年來海洋氧同位素地層及其間之平均沉積速率的變化，氧同位素地層分界依據 Bassinot (1994) 所界定之年代劃分

海洋氧同位素 地層分界點	年代 (ka)	岩芯深度 (cm)	平均沉積速率 (cm/kyr)
MIS1/2	11	148	16.4
MIS2/3	24	414	20.5
MIS3/4	57	750	10.2
MIS4/5	71	906	11.1
MIS5/6	127	1456	9.8
MIS6/7	186	1794	5.7
MIS7/8	242	2031	4.2