肆、討論

4-1 氮同位素紀錄

由 MD012380 岩芯的氮同位素紀錄顯示了班達海域 25 萬年以來明顯的冷期低/暖期高的現象，如此的氮同位素值隨時間變化的趨勢與東太平洋赤道湧昇流地區（Farrell et al., 1995）、西非外海 Angola and Cape Basin（Holmes et al., 1997）及西太平洋 Mindanao Dome 地區（Nakatsuka et al., 1995）的沉積岩芯的結果一致。氮同位素紀錄可被利用於反映古海水表層營養鹽的供輸及浮游植物對古營養鹽的利用率。但是在討論岩芯中此些氮同位素紀錄所反映的古海水環境變動之前，必須先考慮其他可能影響沉積物中氮同位素紀錄的干擾，如脫硝作用、固氮作用、陸源物質供應及成岩作用等，以下各節即分別討論上述控因。

4-1.1 脫硝作用（denitrification）

脫硝作用大多發生於海洋中氧氣缺乏的地區，如淺水區、大陸棚、大陸斜坡區及有機物富集地區等（Christensen et al.,1987；Devol, 1991）。海水中發生脫硝作用時，細菌依下列反應式行脫硝作用還原海水中的硝酸根離子來氧化有機物獲取能量：

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

此還原反應產生 N_2O 及 N_2 氣體釋放至大氣中，因此對大氣的成分變動有正向的回饋。在脫硝作用過程中，由於生物傾向於優先還原具較輕同位素的 $^{14}NO_3^-$，而產生同位素分化（其分化係數 ε 高達 22-30‰, Brandes et al.,1998），導致留存於海水中的 $^{15}NO_3^-$ 比例變大，使得海水中無機氮營養鹽的同位素值變重。當這些富 ^{15}N 的硝酸根離子（$\delta^{15}N \approx 15‰$, Brandes et al., 1998）受到擴散（diffusion）或湧昇作用傳輸至海水表層被浮游植物利用，亦會使浮游植物行光合作用而形成的有機體（PON、DON）之 $\delta^{15}N$ 值相應變高，這些擁有較重氮同位素值的顆粒

性有機氮（PON）沉降至海床後亦會造成沉積物之$\delta^{15}N$ 變高（Altabet et al., 2002）。如東太平洋及阿拉伯海地區屬海洋中淺層水非常缺氧的地區（如圖 4-1，Ganeshram et al., 2000），即有非常強烈的脫硝作用產生；而阿拉伯海此區的脫

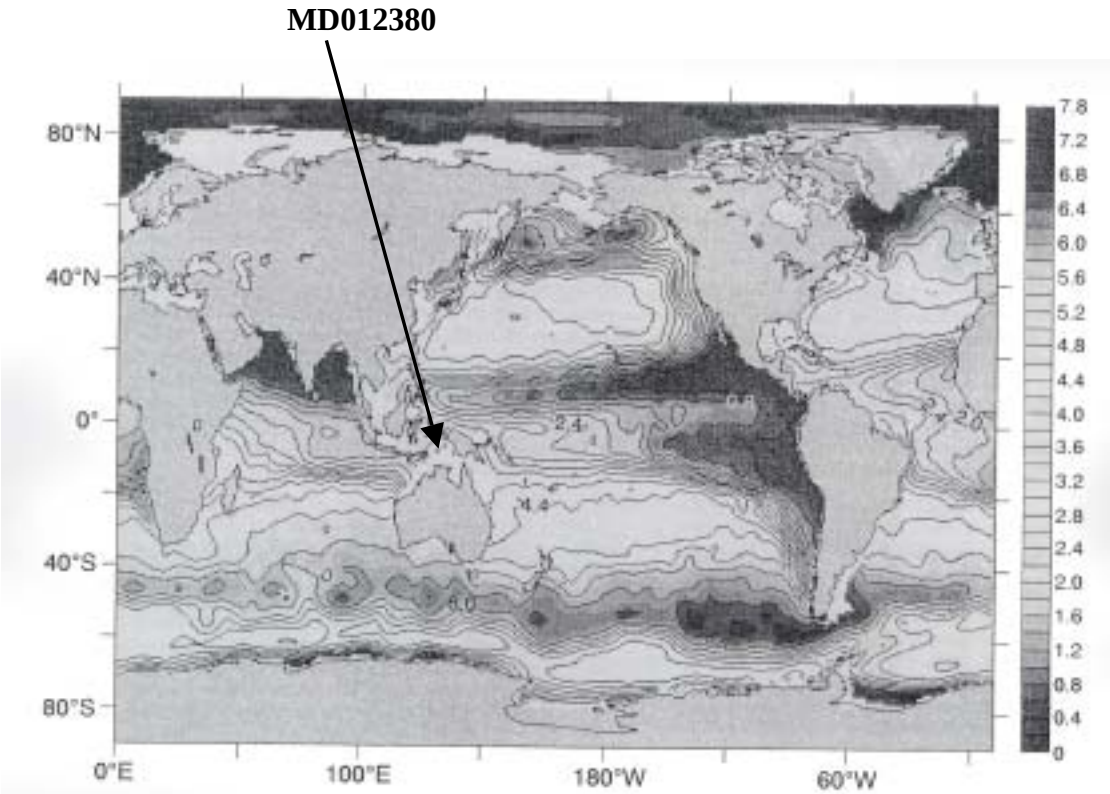

圖 4-1、全球 300 公尺水深處之氧含量（ml/L），箭頭指示處為 MD012380 位置（摘自 Ganeshram et al., 2000）

硝作用釋放至大氣中的氮氣即佔了全球海洋中氮儲量的 15%（Gruber and Sarmiento., 1997）。

本岩芯所在的西太平洋地區並無海水中缺氧的相關報導，但班達海地區由於有季風造成的湧昇流使得此處具有高生產力（1.85$Cgm^{-2}d^{-1}$，Gieskes et al., 1990），而高生產力區海水常因有機物質的增多，細菌為分解有機物質而消耗海水中的溶氧，是否因此造成脫硝作用而影響沉積岩芯的氮同位素紀錄必須加以檢驗討論。以下即根據前人所報導的班達海之水文環境及岩芯分析的總有機碳與氮同位素隨時間變化結果的比較，討論脫硝作用是否對 MD012380 岩芯造成影響。

如圖 4-2，根據 Banda Sea 地區的水柱含氧量剖面資料（Ahmad et al., 1995）可知此區 OMZ（oxygen minimum zone）的溶氧量是印度洋地區的約 20 倍（約 100μmol/l，換算後相當於 2.24ml/l），其溶氧量遠大於發生脫硝作用的最大溶氧量（0.2ml/l，Packard et al., 1983），由此可推論現今的班達海地區脫硝作用應不明顯。此外，脫硝作用會使有機物的 $\delta^{15}N$ 值上升約 15‰，但是 MD012380 岩芯中沉積物的 $\delta^{15}N$ 值介於 5.04~8.81‰之間，因此由 $\delta^{15}N$ 值來看，此岩芯的氮同位素紀錄受當地環境的脫硝作用影響應不大。另由岩芯中總有機碳含量與 $\delta^{15}N$ 值變動成反向趨勢（如圖 4-3），即岩芯中總有機碳值高的時期相對應的 $\delta^{15}N$ 值低。但是沉積岩芯中高的總有機碳含量代表的是生產力高或是總有機碳的保存度高，前者在沉降過程分解會耗掉海水中的氧氣，後者則是因為海水缺氧無法分解有機物質而導致，二者皆指示了有沉積物中總有機碳含量高的時期可能為海水中深層水氧氣較缺乏的環境，若因此而導致發生脫硝作用，則沉積物應有相應較高的 $\delta^{15}N$ 值，然而 MD012380 岩芯在總有機碳含量高時卻有較低的 $\delta^{15}N$ 值，顯示岩芯中氮同位素的變化並非受控於脫硝作用。綜合上述三點討論，因此認為 MD012380 岩芯沉積物脫硝作用應不是影響氮同位素值變動的主因。

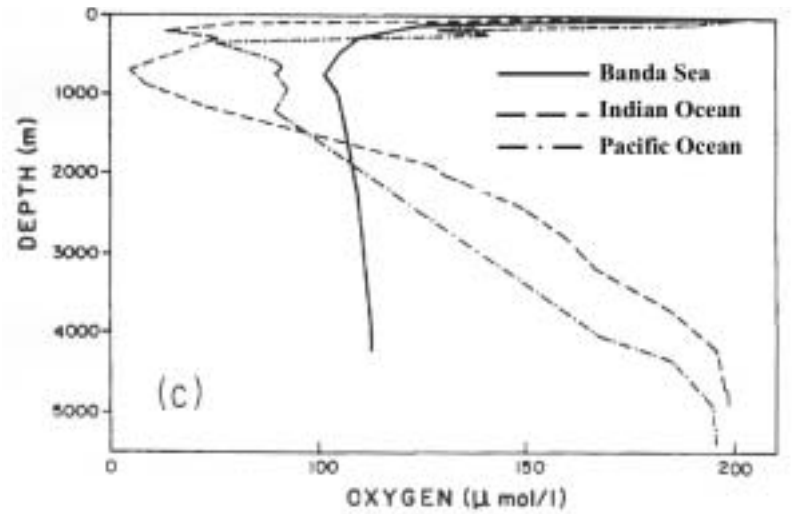

圖 4-2、班達海地區水團中溶氧量隨深度的變化圖，其中班達海地區採樣點：5˚S、124˚20´E，太平洋採樣點：0˚N、179˚E，印度洋採樣點：5˚S、92˚E（摘自 Ahmad et al., 1995）

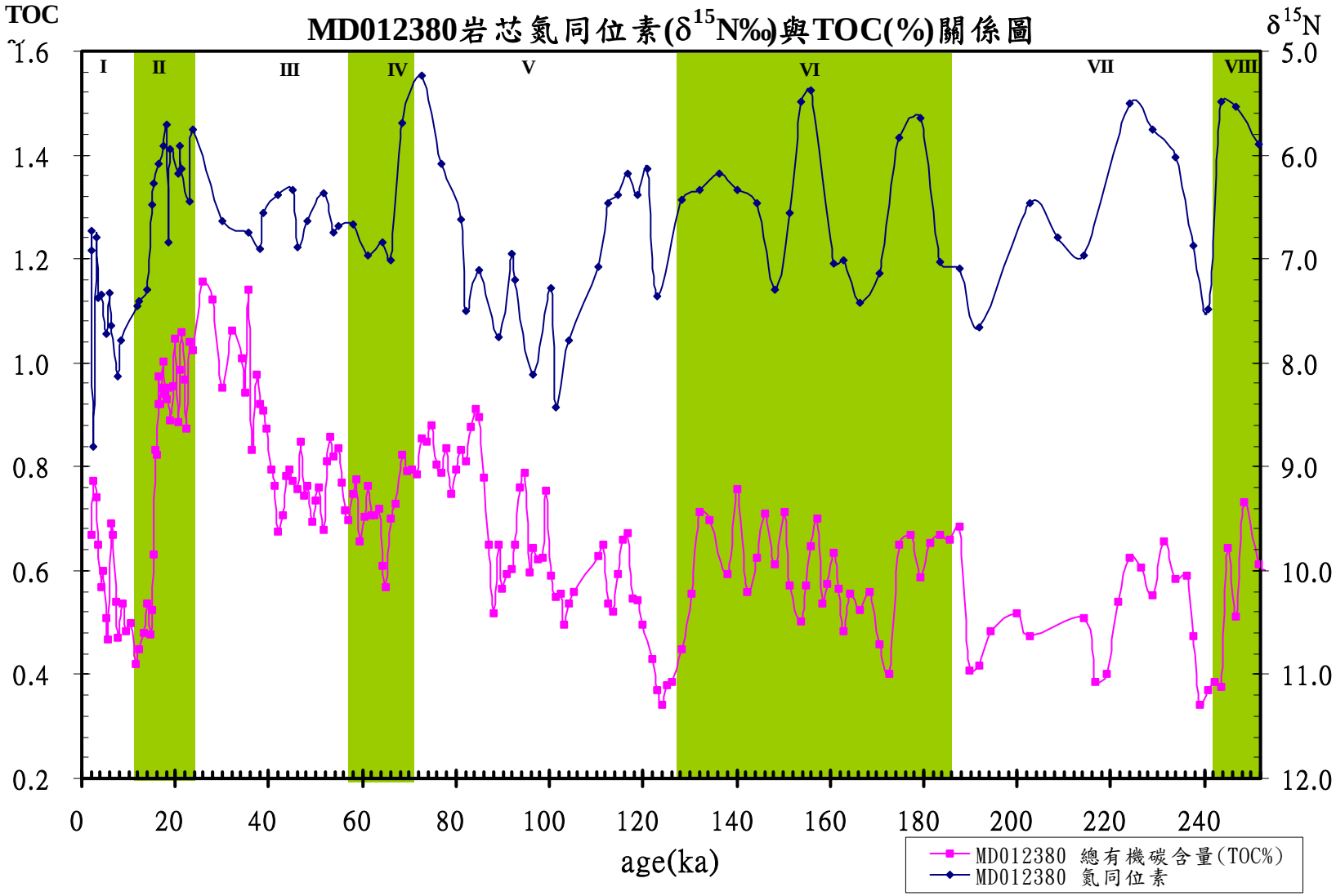

圖 4-3、MD012380 岩芯之總有機碳含量與氮同位素相對於時間的變動圖，為便於比較將氮同為素座標軸單位由同為素值重至輕表示（圖中羅馬數字代表 MIS1-8）

4-1.2 固氮作用（Nitrogen fixation）

脫硝作用為儲存在海洋中之氮主要的匯（sink），而固氮作用則可視為海洋中氮主要的源（source），海洋中大部分的浮游植物皆無法打破 N_2 的三鍵鍵結而直接利用，只有少數的固氮菌（diazotrophs），如 *Trichodesmium*，具有特殊的酵素可固定大氣中的 N_2。研究顯示，*Trichodesmium* 的分布在加勒比海、南美洲北方沿岸（Lipschultz and Owens, 1996）及澳洲北岸（Capone et al., 1997）的海水中皆有盛行的紀錄，可視為海洋及全球氮循環的主要輸入（input）地區。固氮菌藉由固氮作用將大氣中的 N_2 帶入海水中，這些大氣來源的氮具有較海洋來源的氮稍輕的同位素值（$\delta^{15}N \approx -2.1 \sim +1‰$，Wada et al, 1975；Minagawa and Wada, 1986）；因此，在固氮作用發生的海域由固氮作用合成的有機物沉降至海床時也會使平均的氮同位素值降低。

適合固氮菌生存的海域通常具有下列特徵：水層分層（混合層深度小於 100m）、高營養鹽（NO_3^-）低葉綠素（High Nitrate Low Chlorophyll---HNLC）、陸源物質（鐵）供應量高及水溫 20℃ 等特性（Capone et al., 1997）。其中水層是否分層更被認為是控制西太平洋赤道地區發生固氮作用的主要因素（Hansell and Feely，2000）。根據研究顯示，在西太平洋地區如南海（Kienast, 2000）、東海（Minagawa and Wada, 1986）及黑潮地區（Liu et al., 1996）等處均發現較高的 *Trichodesmium* 豐度，而此些區域表層的有機物質中氮同位素紀錄即可能受固氮作用影響而顯現出相對於海洋中浮游植物產生的有機物較低的 $\delta^{15}N$ 值。不過，亦有研究顯示，在南海海盆中並無發現高豐度的 *Trichodesmium* 分布（李，2002）。而南海沉積岩芯的氮同位素紀錄亦顯示隨時間變動的趨勢不明顯（Kienast，2000）。

由於目前尚未有關於班達海地區水域中固氮作用的研究報導，因此討論本研究區域是否受到固氮作用的影響需利用Banda Sea海域的水文或鄰近海域的前人研究作間接的驗證。由於固氮作用易發生於水層分層地區，但班達海之初級生產

力的季節性變化主要受到湧昇流控制（Kinkade et al, 1997），且初級生產力主要生長季節為班達海湧昇流訊號強的時期，此時水層分層不明顯，不適合固氮菌生長，因此推測固氮菌產生的有機物不是班達海地區最主要的有機物來源。此外，高營養鹽（NO_3^-）低葉綠素（HNLC）地區也可能使固氮菌生長較盛，但根據前人研究指出班達海地區的生產力指標高達0.53-1.23gCm^{-2}/day，為具較高生產力地區（Kinkade et al, 1997），且此生產力受控於海水的營養鹽（NO^{3-}）供應，並非由固氮作用而來。而根據Moore等人於2002年所發表利用了營養鹽限制（nutrient limitation）、三種浮游植物等級（three phytoplankton classes）及鐵循環（iron cycling）等因子之新生態系統模式（new ecosystem model）分析，結果可看到在班達海地區的固氮作用遠較其鄰近的南海及黑潮地區為低（如圖4-4）。根據上述三點討論，因此本研究認為岩芯中受到的固氮作用應非主控MD012380岩芯氮同為素訊號變動的因素。

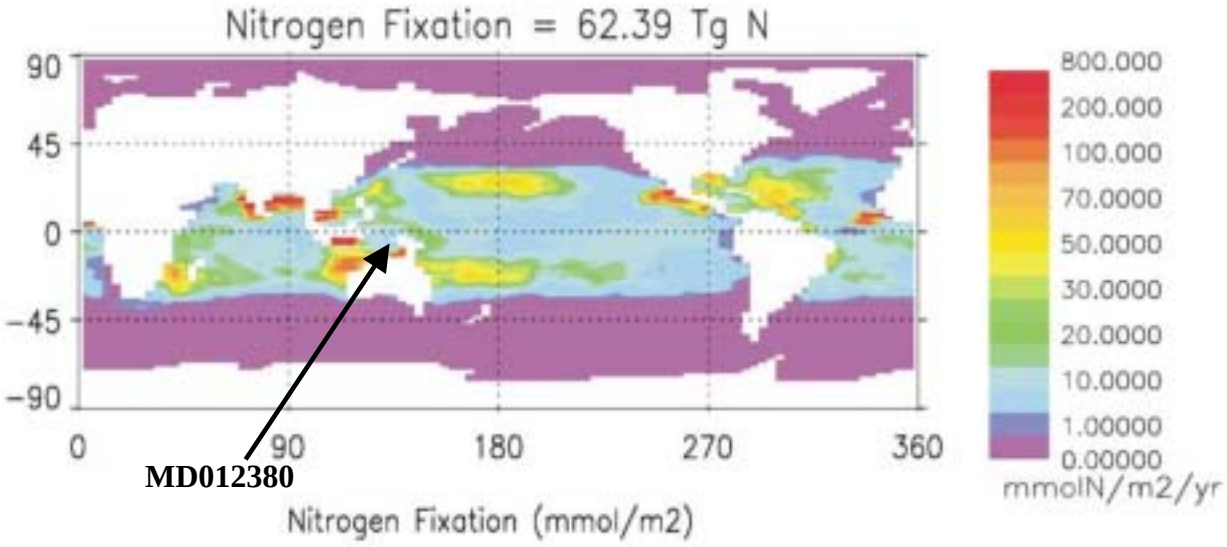

圖 4-4、全球固氮菌行固氮作用的量（摘自 Moore et al., 2002，利用 New Ecosystem model 所得的計算結果）

4-1.3 陸源物質供應

根據 Wada 等人（1987）的研究指出陸地來源的有機物質具有較輕的氮同位素值。其中，陸地植物的氮同位素值為 -1.8 ± 0.8‰、河流的有機物碎屑之氮同位素值為 2.8 ± 0.1‰，而土壤中有機物氮同位素值為 -4.1 ± 0.4‰；顯示若沉積岩芯有受到陸源物質供應影響時，將會降低所測量到的氮同位素值。

印尼群島陸地部分只佔全球陸地的 2%，但是陸源物質的輸出卻佔了 20-25% 的比重，再加上 Banda Sea 位於赤道地區，屬於目前漸受重視的 Wet Tropical 的一部份，具有高太陽輻射量、高降雨量及高逕流的特徵（Joint Australian- U.S. Group, 1994），Wet Tropical 地區提供了超過一半的淡水、顆粒及溶解物質注入海洋，也帶來相當高的營養鹽及生產力，所以本研究必須慎重討論陸源物質對岩芯沉積物是否造成影響。

一般認為，沉積物總有機碳/氮比值（C_{org}/N atomic ratio）可作為指示有機物來源的指標（Stevenson and Cheng, 1972），相關的研究指出海源有機物之總有機碳/氮比值變動範圍皆落在數值 6-7 之間（Emerson and Hedges, 1988）。不過，若沉積物受到初期的成岩作用時，由於氮會較碳易釋出的影響，故造成總有機碳/氮比值略為升高至 8-9（Thunell et al., 1992）。此值雖較 Redfield 等人（1963）所提出的生物有機體中碳/氮比值（約 5.7）稍重，然而陸源物質的總有機碳/氮比值卻可高達 20-200（Hedges et al., 1986）。如此數值的落差，因此可利用有機物之碳氮組成比值的差異來判斷沉積岩芯中的有機物質為陸源或海源。根據本研究的分析結果顯示，MD012380 岩芯的總有機碳/氮比值（圖 3-6）值介於 7.05 至 13.56 之間，平均為 10.14，顯示沉積物中的有機物主要為海源提供。

另外，本研究亦分析了岩芯中有機碳同位素（$\delta^{13}C_{org}$）紀錄，由於不同植物具有不同的光合作用路徑，而陸生植物依其光合作用路徑可以分為 C_3 及 C_4 植物兩種，大致來說，C_3 植物的有機碳同位素值落於-22~-38‰之間，平均為-27‰，C_4 植物有機碳同位素值為-15~-8 之間，平均為-14‰（O'Leary, 1988；Yeh and Wang, 2001），而海源的有機物之有機碳同位素值為-20~-22‰之間（Meyers, 1994）。

MD012380 岩芯之有機碳同位素隨時間的變化如圖 3-7，平均變動為-21.7‰，顯現為海源訊號。但有鑒於海源有機碳同位素的訊號介於 C_3 與 C_4 植物之間，若僅由岩芯沉積物的有機碳同位素紀錄無法肯定此有機碳同位素紀錄是否海源訊號或是受 C_3、C_4 之混合效應所影響，不過當配合總有機碳/氮比值的測量結果，明顯地顯示 MD012380 岩芯的有機物質之碳同位素與碳/氮比值分析皆落於海源訊號為主的分佈區域（如圖 4-5，Meyers, 1994）。

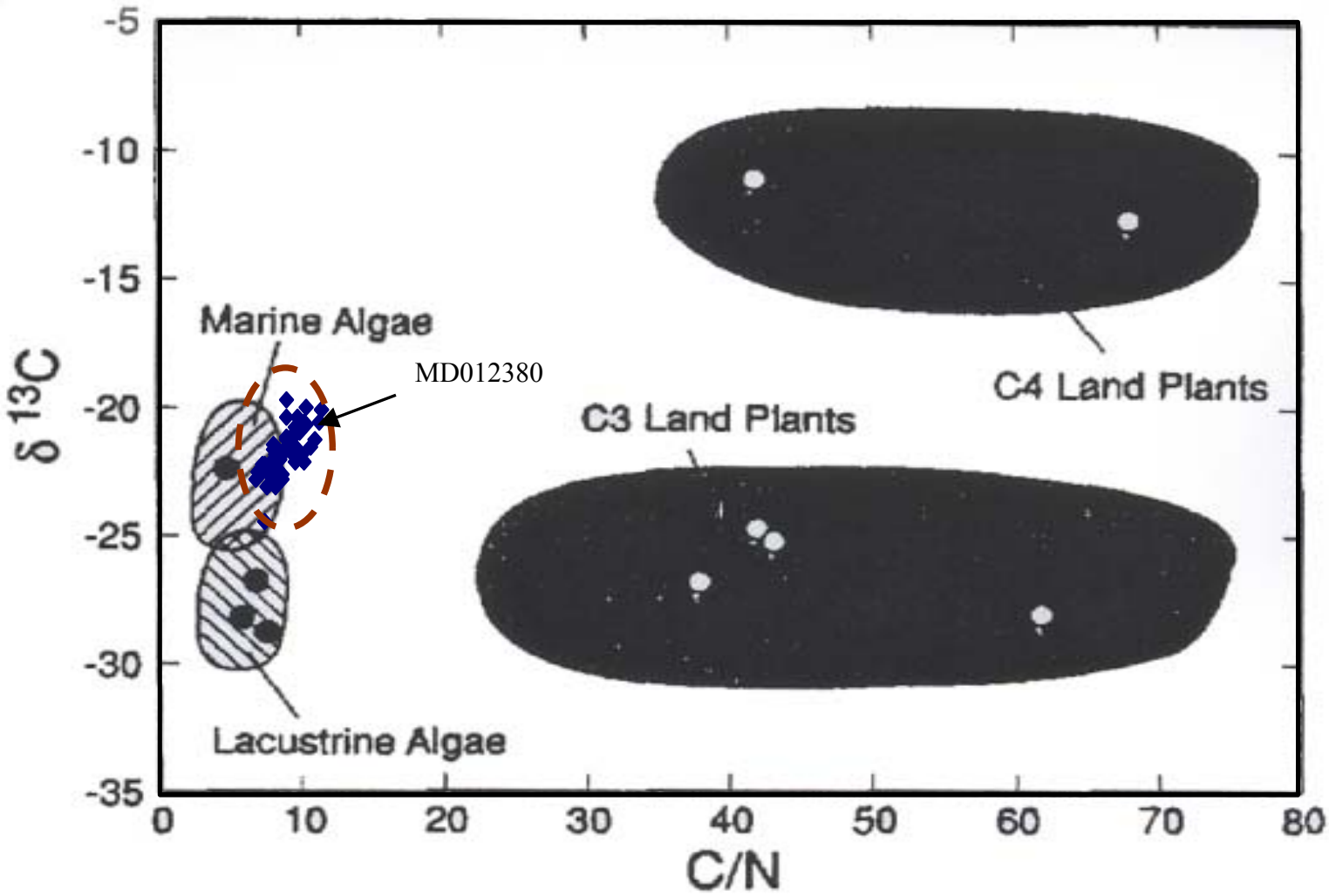

圖 4-5、海洋藻類、湖泊藻類、C_3 及 C_4 植物產生的有機物之有機碳/總氮比（C_{org}/N atomic ratio）與有機碳同位素（$\delta^{13}C$）分布圖，圓形虛線所圈住的部份為 MD012380 岩芯分布（摘自 Meyers, 1994）

4-1.4 成岩作用（Diagenesis）

沉積物中有機氮同位素的訊號可能會因顆粒在水柱中的沉降過程或海床的沉積過程中受到成岩作用影響而改變（Altabet et al., 1999）。本節即討論此沉降過程、沉積初期及沉積過程等不同的成岩作用。

前人研究（Altabet and Francois, 1994）發現在沿岸地區由於顆粒的沉降速度快，表水的同位素訊號能夠完整地傳輸並保存至沉積物中，因此沉積物中所紀錄的δ^{15}N 值將忠實反映表層水環境的營養鹽變化情形；然而在沉積速率較慢的大洋地區，在沉降過程中沉積顆粒會受到一致性的成岩作用，因而使得沉積物中的δ^{15}N 值較表層水有機物之δ^{15}N 值有 4-5‰之偏重的情況。而此現象在赤道太平洋地區表層水中懸浮顆粒與表層沉積物的δ^{15}N 值比較結果得到證實（圖 4-6，Altabet and Francois, 1994）。另外，海床沉積初期沉積物紀錄的氮同位素訊號會受底棲生物活動而干擾，而此干擾的影響在沉積速率小於 2cm/ka 的環境下更顯嚴重（Martinez et al, 1997），不過本論文研究的岩芯其沉積速率遠大於 2cm/ka，故上述的沉降過程可能的成岩作用與生物活動造成紀錄訊號的被擾動狀況應可忽略。

此外，有機物在沉積過程中受到成岩作用影響，將使沉積物中的有機物被移除，而移除的過程中氮會較碳易被移除，因此移除的反應會傾向於先移除含較輕同位素 ^{14}N 的氮組成（Altabet, 1999）。因此，本研究利用沉積物的 N%與δ^{15}N 作圖（圖 4-7）來判斷沉積物在沉積過程是否受到成岩作用的干擾。由圖 4-7 顯示 MD012380 岩芯的總氮含量（N%）與δ^{15}N 值的變化並無相關性（R^2=0.0001），故認為 25 萬年以來沉積過程所受到的成岩作用對本岩芯中沉積物δ^{15}N 值的影響不大。

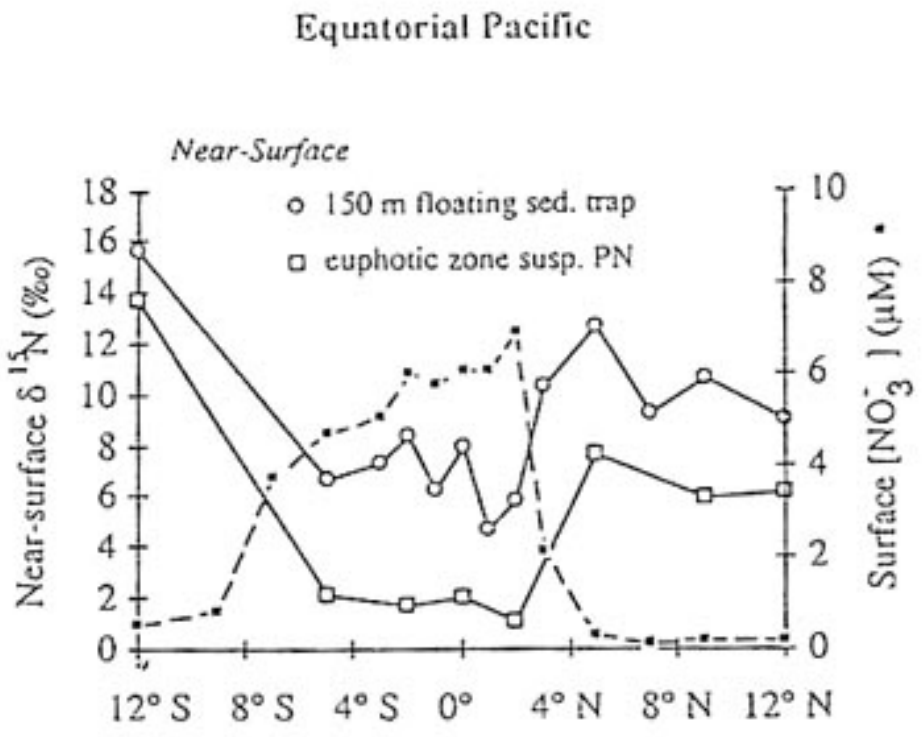

圖 4-6、U. S. JGOFS EqPac Fall Survey Cruise 在赤道太平洋地區 135˚W-140˚W 南-北剖面所測得的氮同位素分布圖。海水中表層水營養鹽(虛線)對應 150m 處沉積物捕捉器所收集到的有機氮訊號（實線--○）及透光層中的懸浮性顆粒（實線--□）的氮同位素值，比較的結果顯示沉積物捕捉器的值在南北剖面都顯現出較透光層中的氮同位素值高，且其間的差值約為一定值（約 4-5‰）。（摘自 Altabet and Francois, 1994）。

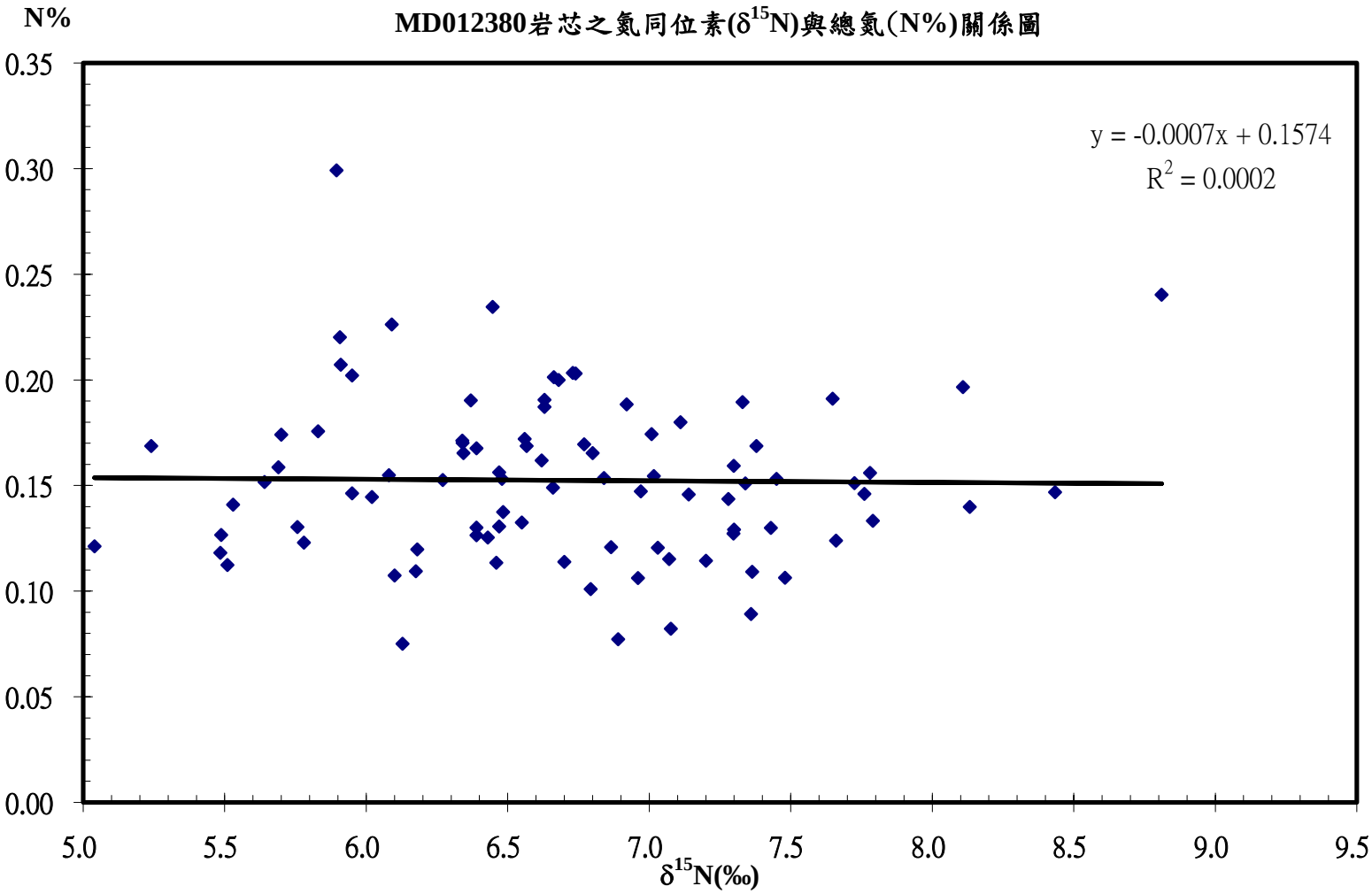

圖 4-7、MD012380 岩芯氮同位素值（$\delta^{15}N$）相對於總氮含量（N%）之關係圖

4-2 營養鹽利用率

在排除了4-1節所討論的各項可能導致岩芯沉積物紀錄的氮同位素變動的訊號之後，本節將利用 MD012380 岩芯中氮同位素的紀錄來討論其表層海水古營養鹽利用率的變動及其隨古海洋環境變遷的意義。

依據拉雷動力學的同位素分化模式（Rayleigh fractionation model），海水中的有機物氮同位素因為浮游植物攝取營養鹽致使同位素分化效應的產生，而使得海水本身有機物氮同位素組成的變動會與海水中浮游性植物對營養鹽攝取應用的比率成一正比的關係（Mariotti et al., 1981）。Altabet and Francois（1994）即根據此概念提出在任一階段時，由海水表層的 NO_3^- 之 $\delta^{15}N$ 值可以依下列公式所示而反推估表層水營養鹽被利用的狀況：

$$\delta^{15}NO_3^-{}_{(f)} = \delta^{15}NO_3^-{}_{(f=1)} - \varepsilon \times \ln f \qquad (1)$$

其中，$\delta^{15}NO_3^-{}_{(f=1)}$ 乃為未受生物利用的初始 NO_3^- 值；ε 為硝酸鹽受生物利用的分化係數，f 則為硝酸鹽未被利用的比率。換言之，f 為任一階段時殘留在海水中未受生物利用的 NO_3^- 量與原始營養鹽來源供應的 NO_3^- 量之比值。

而此階段產生的顆粒性有機氮（PON---particulate organic nitrogen ）若在產生後隨即移出（沉降作用）此系統，則此種狀態下產生的有機物被稱為”瞬間產物”（instantaneous product）。在此階段的顆粒性有機氮之 $\delta^{15}N$ 將可以下式表示：

$$\delta^{15}N_{(PON)(f)} = \delta^{15}NO_3^-{}_{(f)} - \varepsilon \qquad (2)$$

其中，$\delta^{15}N-PON_{(f)}$ 即為測量得出的顆粒有機物質的 $\delta^{15}N$ 值。

當顆粒性有機氮在表層水的滯留時間為無窮大，即沒有移出作用時，此時的顆粒性有機氮稱為”累積產物”（accumulated product）；而在此階段中顆粒性有機氮的 $\delta^{15}N$ 值將可以下式表示：

$$\delta^{15}N_{(PON)(f)} = \delta^{15}NO^{3-}{}_{(f)} + \varepsilon[(f \times \ln f)/(1-f)] \qquad (3)$$

由於大部分的海洋系統都是介於此兩極端現象之內（Holmes et al., 2002），因此本研究將利用上述（2）、（3）兩公式計算 Banda Sea 之 MD012380 岩芯的營養鹽利用率。而本論文由於缺乏現今海水中的實測資料，無法直接利用實測的硝酸根離子濃度對沉積物中氮同位素的斜率求得 ε 值（Holmes et al., 2002），因此利用 Montoya（1994）在野外測量（field estimate）所得之 ε=4-7‰，並利用深海之氮同位素值平均為 5.7‰（Liu and Kaplan, 1989）當作初始值（$\delta^{15}NO_3^-{}_{(f=1)}$）來計算岩芯的營養鹽利用率 *f*，估算的結果如圖 4-8 所示。其中，當 ε=7‰時，MD012380 岩芯以瞬間產物計算的 *f* 值介於 0.24（$\delta^{15}N$=8.81‰）至 0.40（$\delta^{15}N$=5.04‰），而以累積產物計算的 *f* 值則介於 0.36（$\delta^{15}N$=8.81‰）至 0.54（$\delta^{15}N$=5.04‰）之間。若假設 ε=4‰時，MD012380 岩芯以瞬間產物計算的 *f* 值介於 0.17（$\delta^{15}N$=8.81‰）至 0.43（$\delta^{15}N$=5.04‰），而以累積產物計算的 *f* 值則介於 0.28（$\delta^{15}N$=8.81‰）至 0.56（$\delta^{15}N$=5.04‰）之間。不過，不論何種公式的計算結果都顯現 MD012380 岩芯冷期期間有較暖期時為高的 *f* 值。由於 *f* 值表任一階段時殘留在海水中的未被利用的硝酸根營養鹽濃度與原初始供應的硝酸根營養鹽濃度之間的比率，因此當 *f* 值越高，即表示此時期的營養鹽被浮游植物利用的比例越低。因此，本岩芯所紀錄的 25 萬年以來班達海地區古表層海水環境中浮游植物攝取營養鹽的狀況在冷期時較暖期時低了約 15%，抑或是冷期間相較暖期時有較高的營養鹽供輸。顯示當地表水營養鹽利用率受班達海環境與氣候變化所控制。

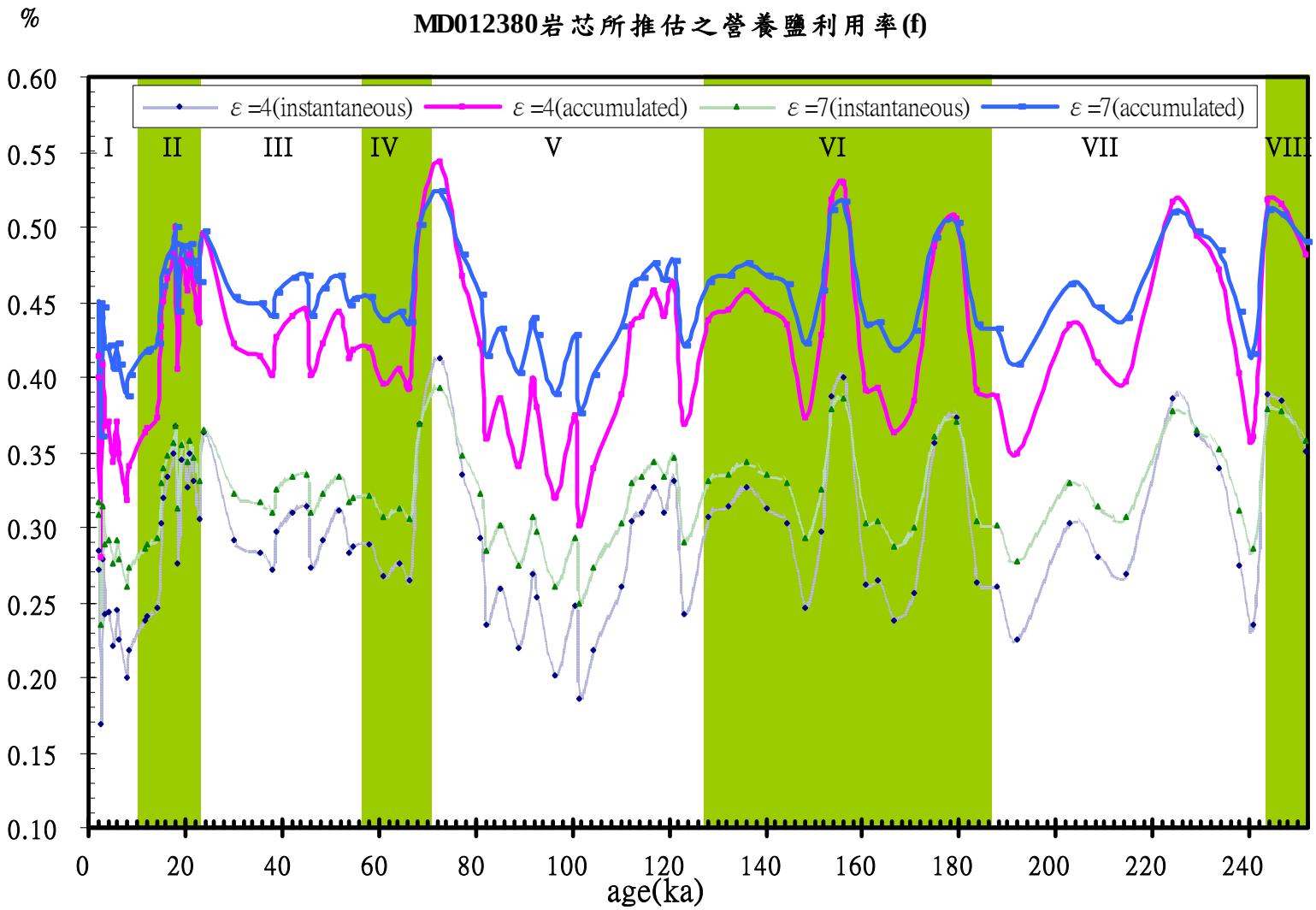

圖 4-8、MD012380 岩芯營養鹽利用率（*f*）隨深度變化圖，其中虛線部分為利用瞬間產物模式反推的古營養鹽利用率，而實線則為利用累積產物模式反推的古營養鹽利用率（詳見本文說明）（圖中羅馬數字代表 MIS1-8）

4-3 代用指標指示的環境變化意義

根據 4-2 節對 MD012380 岩芯紀錄的 $\delta^{15}N$ 的分析結果，Banda Sea 地區顯然在冷期的時候較暖期低的表層水營養鹽利用率。然而營養鹽利用率受控於生物生產力變化造成對營養鹽攝取能力的改變及營養鹽供輸量變化兩項因素，因此本節將再藉由 $\delta^{15}N$ 與總有機碳含量的分析結果比對，期望釐清造成班達海地區營養鹽利用率改變的原因。

為判斷班達海地區的古營養鹽利用率究竟是受控於生產力或營養鹽供應變動，本研究以岩芯的總有機碳含量作為古生產力指標。此外，余及黃（2004）利用鈾釷放射性核種估算其總有機碳的顆粒通量結果顯示在 25 萬年的總有機碳含量隨時間的變化的確反映了上層海水的生物生產力變動。將總有機碳含量與岩芯 $\delta^{15}N$ 比對（圖 4-3），可看到在總有機碳含量高的時期（如 MIS2~4），相對應的 $\delta^{15}N$ 卻變低，表示此時的營養鹽利用率降低。總有機碳含量高的時期表示可能是生物生產力增高，此時生物對營養鹽的攝取量應該增加，但營養鹽利用率卻沒有增加，暗示了此區的低 $\delta^{15}N$ 變動值除了因為表層水生產力增加外，亦因營養鹽供輸量高於表水生產者製造生產所需的營養鹽而造成變動。

推測在班達海域營養鹽供應的主要來源有湧昇流及擴散作用所帶來的海水次表層富 NO_3^- 的海水、陸源物質供應的營養鹽，及固氮菌行固氮作用產生的營養鹽。由於固氮菌的固氮作用可能供應的來源已於 4-1 節討論中推斷其對 Banda Sea 地區造成的影響不大，因此認為 Banda Sea 地區冷期時的營養鹽供應量增加應極可能是此區湧昇流作用增強或陸源供輸營養鹽增強所導致。不過，根據本岩芯中矽藻的湧昇流指標種相對豐度變動（圖 4-9，廖中靖未發表之碩士論文資料，王瑋龍博士指導），發現在冷期時此矽藻湧昇流指標種明顯地較暖期時相對豐度高，意謂著本岩芯的氮同位素紀錄結果支持在期時可能是因湧昇流強度的增加所導致的結果。

造成班達海地區湧昇流增強的機制可能為東南季風強度增強所致（Kutzbach,

1981；Ganssen et al., 1989）。根據現今對於班達海水文環境的研究發現，在聖嬰現象發生的期間，西太平洋上方大氣的對流位置向東平移，伴隨著此處東南季風（北半球夏季時）的風場強度增強，因此增強海水的混合作用（Kinkade et al., 1997），而此時的溫度與營養鹽的躍層均變淺，導致表層水溫度（SST 降低），間接提高此時的生產力。根據 Stott 等人（2002）提出的聖嬰現象與高緯度地區冰期時的連結關係（El Niño-stadial linkage）之想法，在班達海地區冷期時表現出的湧昇流增強現象與現今聖嬰現象發生時期此處出現的風力增強造成湧昇流增強、生產力增加的現象不謀而合，亦提供了驗證 Stott 等人所提出的想法。

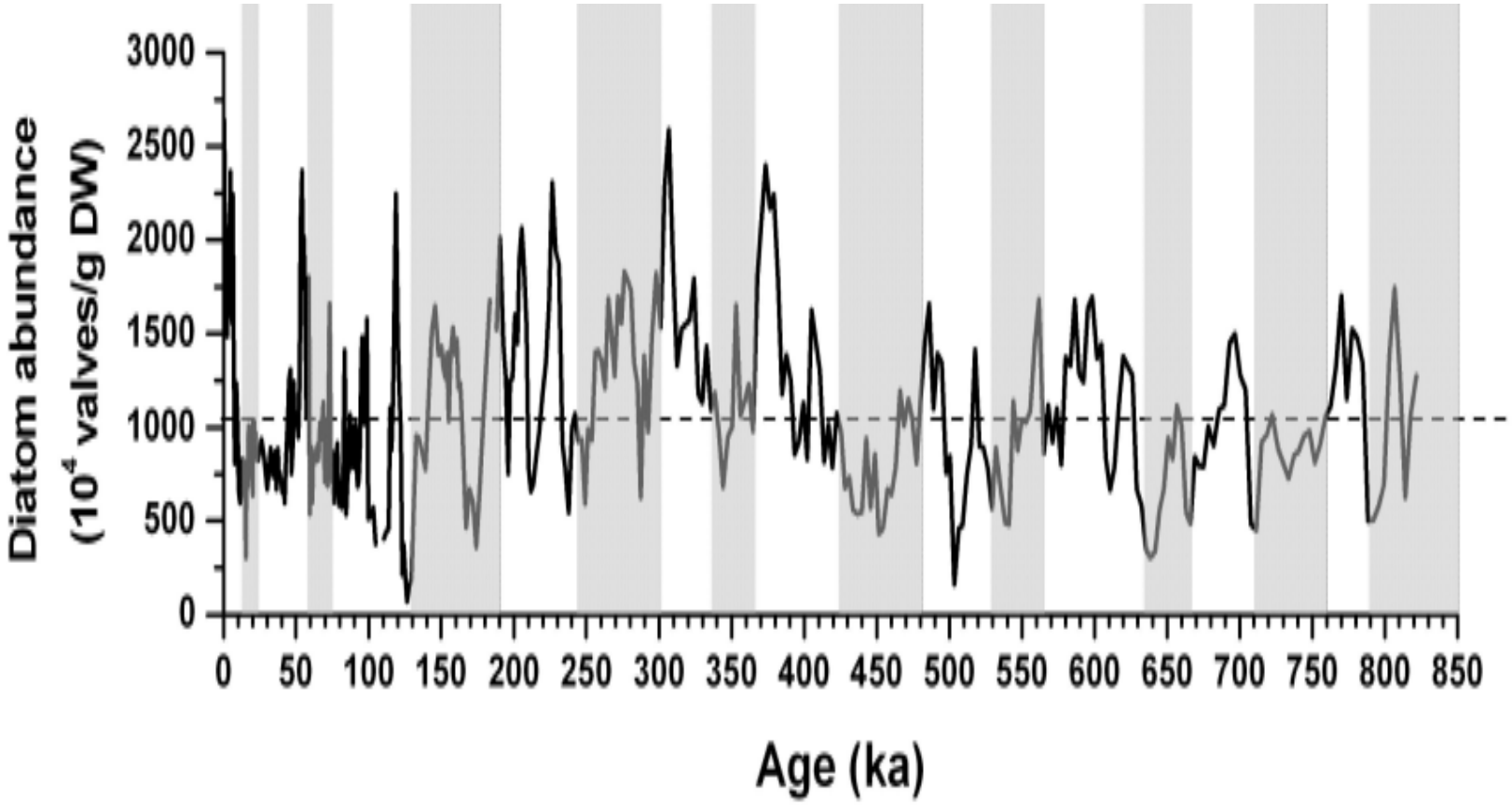

圖 4-9、MD012380 岩芯矽藻湧昇流指標種相對豐度(廖中靖碩士論文未發表資料，王瑋龍博士指導)