

穩定金屬同位素與全球環境變遷

Stable Metal Isotopes and Global Environmental Changes

李德春、楊順中、王興麟

Der-Chuen Lee, Shun-Chun Yang, Shing-Lin Wang

鎘與鋅之雙示量劑技術結合多感應器電漿離子源質譜儀之實驗方法特地被開發出來，以利用穩定鎘與鋅同位素組成的變化來研究台灣以及南海附近海域中鎘與鋅元素的演化情形，並進而去了解它們與全球環境變遷的關係。現階段鎘之雙示量劑技術已成功開發完成，並已開始著手進行分析大氣中氣溶膠標本之鎘同位素組成的工作，且後續的研究工作也持續在評估與進行中。鋅之雙示量劑技術開發也漸趨成熟，接下來將先分析已有鎘同位素組成資料之標本，再依其結果作調整。

Experimental protocols for the Cd and Zn double spike methods, combined with MC-ICPMS isotopic measurements have been set up, in order to study the stable isotopic variations of Cd and Zn in the South China Sea, as well as the seawater surrounding the Taiwan area. This in turn may potentially offer better constraints about the sources and sinks, or the physical and chemical evolution of Cd and Zn in the seawater around these areas, and ultimately their connections to the global environmental changes.

一、前言

近數十年來全球環境變遷，全球暖化與環境污染等問題成為非常熱門與重要的議題。了解各種影響全球環境與氣候變遷的因素，例如溫度、降雨量、大氣中的氣溶膠等隨時間與空間變化的關係，以及造成這些因素變化的原因，可以幫助我們更深入地了解與量化全球環境變遷與生物圈交互影響的關係，並進而嘗試去舒緩或改正由人為因素所造成對環境與氣候的影響。此外，除了研究現今全球環境與氣候變遷的問題，科學家們也嘗試從各種岩石、洞穴、河流、湖泊和海洋沈積物的紀錄，重建古海洋或是古氣候相對於時間變化的關係。其中科

學家們特別想要了解的是大氣中二氧化碳分壓與時間變化的關係。這是因為大氣中二氧化碳分壓的變化直接影響地表的溫度，進而影響全球氣候的變化，例如冰期與間冰期的交替與其所佔時間的長短。

影響大氣中二氧化碳分壓的變化因素很多，例如地球內部經由火山和溫泉等的釋放、地表岩石風化與成岩等的無機作用，以及生物作用所造成的吸收或釋放等有機作用。然而除了從南極大陸以及格陵蘭島所鑽探的冰芯標本少量的氣泡包裹物中可以直接量測外，過去大氣中二氧化碳分壓變化的紀錄幾乎全部建立於間接的證據。基本來說，大氣中二氧化碳分壓與海水表面之二氧化碳的含量會達到平

衡，而海洋表面微生物之石灰質硬殼的形成與海水表面之二氧化碳的含量有直接的關係，所以分析這些石灰質硬殼可以間接得到此生物生長時所處之海水表面的二氧化碳含量。由於海底岩心中微生物石灰質硬殼化石的含量很高，而且其分布無論在單一岩心或是全球的海底都十分普遍與均勻，這使得它們成為科學家們研究古海洋或是古氣候最重要的樣本。

科學家們利用許多不同的研究工具與實驗方法，例如各種穩定與放射性同位素的組成與不同元素的比值變化，以獲得有關古海洋或是古氣候的不同訊息。近十多年來，穩定金屬同位素之應用在古海洋或是古氣候的研究上有很長足的進步與發展。傳統上，穩定同位素之研究著重在以氫、碳、氮、氧、以及硫等不含放射性蛻變產物的元素來探討有關於生物、地質、大氣、海洋、行星以及太陽的演化等問題，而這些元素之同位素分析是以氣態質譜儀為主。隨著質譜儀之精密度 (precision)、準確度 (accuracy) 與靈敏度 (sensitivity) 不斷地改進，以及新一代多感應器電漿離子源質譜儀 (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICPMS)⁽¹⁻²⁾ 的普及化，穩定同位素之研究得以再拓展到金屬之鎂、鈣、鈦、鐵、鎳、銅、鋅、鉬、鎘與鉍等元素，而研究的議題依然涵括了生物、地質、大氣、海洋以及行星科學。例如月球、火星與小行星，以至於太陽系之形成與演化⁽³⁻⁸⁾、古海洋與古環境之變遷⁽⁹⁻¹³⁾，以及海洋與生物之演化⁽¹⁴⁻¹⁸⁾。這些研究不但開闢了很多新的研究題目與技術，它們更提供很多新資訊，例如古海洋中氧化還原狀態與金屬元素含量之演化^(11, 12, 19)，以及這些金屬營養鹽與生物演化之相對關係^(13, 17, 20)。在海水中鎘與鋅是微生物生長所必需之營養鹽之一，所以鎘與鋅在海水中的分布與含量會直接影響到海水中微生物的生長與分布^(13, 17, 20)。換句話說，海水中鎘與鋅的分布與含量可以用來做為海洋中生物主要生產量 (primary productivity) 的指標^(13, 20)。

本研究的主要目的是要發展出鎘與鋅元素之雙示量劑 (double-spike) 技術⁽²¹⁻²²⁾，再結合多感應器電漿離子源質譜儀之實驗方法，來得到高精密度與高準確度的鎘與鋅同位素組成的資料，以了解鎘與

鋅元素在海水中的演化，以及這兩個元素在海水中可能的來源與消耗它們的機制。對本實驗室而言，這是個正在開發中的穩定金屬同位素分析方法，所以本文將著重在介紹雙示量劑運作的原理、設定及校正、多感應器電漿離子源質譜儀之原理與操作，以及現階段所獲得之鎘與鋅穩定同位素組成的結果及其代表的意義。

二、實驗方法

除了因放射性蛻變而造成之變異外，任何元素之同位素組成在自然界中會因環境中溫度、壓力及氧氣分壓等變化，分子的鍵結以及價位的不同，以及有機生物的影響等因素之不同而有所變化。雖然不同因素所造成之同位素組成變化的幅度各不相同，但其相對變化的幅度在單一元素中與其同位素之間的質量差成正比，此關係亦被稱為「質量從屬的分化 (mass dependent fractionation)」。在沒有放射性蛻變的影響下，任何元素之穩定同位素組成的變化將大致遵守以下的關係式：

$$R_{\text{true}} = R_{\text{measured}} (1 + F)^n$$

其中 R 代表任何元素之同位素比值，而 true 與 measured 分別代表此同位素比值的真值與質譜儀之量測值， F 是每單一質量上此同位素分化的量，而 n 則代表同位素的質量差 ($m_1 - m_2$)。因此，如果這些元素之穩定同位素組成，與以上所列各種因素的變化之定性與定量的關係能夠事先了解，則從分析各種未知環境或時間的樣品之穩定同位素的組成，即可得知這些樣品所處之環境的條件，及所經歷之環境的變化，以重建古海洋或是古氣候的變遷。所以如何獲得高精密度與高準確度的穩定同位素組成是首要必備條件。

既然穩定同位素的組成會隨著環境條件不同而改變，它同樣的也會在實驗中的化學萃取過離子交換數酯 (將欲分析的元素與其他元素分離的程序)，以及在質譜儀分析的過程中改變。一般而言，只要能在化學萃取的純化過程中對所要分析的元素得到近百分之百的回收 (quantitative yield)，則其同位素

組成將不會改變。然而對單一元素要想得到百分之百的回收，所需的化學萃取步驟將會複雜許多，而化學萃取過程所產生的實驗誤差也會相對應的增加。至於在質譜儀分析的過程中產生的同位素分化，通常可以將待分析的樣品依序在二個標準樣品之間 (standard sample bracketing) 分析，再藉由二個標準樣品的同位素比值，來校正對樣品的同位素比值經由質譜儀分析時所產生之同位素分化現象。可想而知的是，質譜儀在操作時的穩定狀況，以及待分析樣品與標準樣品是否擁有相同的物理與化學狀態，對於分析結果的精密與準確性有著決定性的影響，且維持質譜儀在每次分析樣品時都達到相同的狀態也是幾乎不可能的。即便如此，這個程序對於分析任何少於四個同位素，例如碳、氮、氧、鋇與鎂之穩定同位素的組成是必要的。然而，對於含有四個以上同位素的元素，例如鈣、鈦、鐵、鎳、鋅、鋁與鎘等，則可以利用雙示量劑的方法來降低因化學萃取以及在質譜儀分析的過程中可能產生之質量從屬的分化現象。

1. 雙示量劑方法

簡單來說，雙示量劑是個由人工配成之已知其同位素組成的溶液。它是將欲分析之元素中兩個經過純化的同位素，又稱為示量劑 (spike)，混合配製成所需要的濃度與同位素組成。當此雙示量劑與樣品混合均勻後，此混合物的同位素組成與雙示量劑，以及樣品原本之同位素組成之間的相互關係可以從圖 1 來解釋。圖 1 中 N、M 與 S 分別代表樣品、混合物以及雙示量劑之真實同位素組成 (true isotopic composition)，而向量 f_n 與 f_m 分別代表樣品與混合物之理論質量從屬分化線。假設雙示量劑 (S) 之同位素組成是已知的，則由 S 與兩個向量 f_n 與 f_m 可以分別定義出二個平面， P_n 與 P_m ，而 θ 為此兩個平面之夾角 (如圖 1 所示)。因為這兩個平面都各自通過 N、M 與 S 三點，所以由這兩個相交的平面所導出的直線代表著 N-M-S 的真實混合線 (true mixing line；圖 1)。如果 S 的同位素組成是已知的，M 的同位素組成可以經由質譜儀的測量而得知，則 N 的同位素組成可以由此混合線與 f_n 的交點計算出來，此即為我們想知道之樣品的真

實同位素組成。因為在樣品與雙示量劑混合且達到同位素平衡之後，所產生的任何質量從屬的同位素分化現象都會落在向量 f_m 上，所以即使未達到百分之百的化學回收，或是在質譜儀分析時可能產生之同位素分化現象，都不會對求得此樣品之真實同位素組成有任何影響。這也正是雙示量劑方法略優於傳統之標準樣品與一般樣品參雜分析之處。

理論上，雙示量劑 (S) 之同位素組成在配置時可以大致知道。但是由於各示量劑純化的程度有限，稱重時天平的誤差，無法確定示量劑達到百分之百的溶解，以及整個配置過程中可能產生的同位素分化現象，都會造成其預定值與真實的同位素比值有相當的誤差。所以欲得到高度精密暨準確的穩定同位素比值，對雙示量劑之同位素組成做進一步的確定是必要的。而求得準確之雙示量劑同位素組成的方法，可藉由加入第二條不同的 N_2 - M_2 -S 混合線之三維空間的幾何關係求得⁽²²⁾。

由於每個元素之同位素的相對成分各不相同，在選擇雙示量劑的組合前通常要考慮到每個示量劑純化的程度、其在自然界中的成分多少，以及混合物中所需雙示量劑與原樣品中欲分析元素的相對含量。假設 Q 代表著混合物中雙示量劑與樣品中欲分析元素的相對含量，則不同 Q 值以及雙示量劑之同位素組成，與圖 1 中的 θ 交角之間的關係可以用圖 2 來表示。基本上， P_n 與 P_m 的交角 (圖 1) 越接近垂直，或 θ 角越接近 90° ，則在幾何空間中計

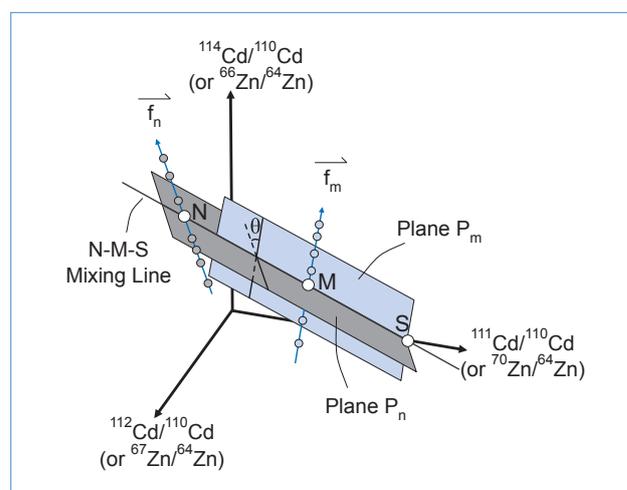


圖 1. 雙示量劑方法之三維空間圖示⁽²¹⁾。

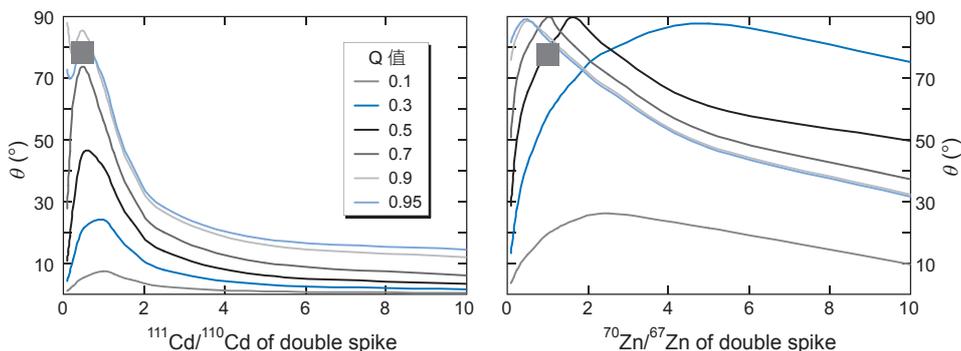


圖 2.

鎘與鋅之雙示量劑同位素比值與 θ 角的關係。不同顏色的曲線代表混合物中不同的 Q 值，而 Q = 混合物中所添加之雙示量劑相對於樣品的含量。灰色的區域代表著我們的鎘與鋅雙示量劑同位素之比值及 Q 值，以及相對應之 θ 角。

算 N 值的理論誤差愈趨近最低值。因此除了選擇較小的 Q 值以控制雙示量劑的用量，以及爭取接近垂直 θ 交角的前提下，我們選擇之鎘與鋅的雙示量劑 Q 值與 θ 角如圖 2 所示。

2. 多感應器電漿離子源質譜儀

多感應器電漿離子源質譜儀是結合了傳統單感應器電漿質譜儀 (ICP-MS) 之高度靈敏的電漿離子源 (plasma ion source) 以及固態離子源質譜儀 (TIMS) 之離子聚焦及多感應器的組合而產生的。所以新一代的多感應器電漿離子源質譜儀具有高效率與靈敏的電漿離子源，以及高度精密與準確的多感應器組合，使得它對於分析很難經由加熱而游離的元素，或是第一離子游離能 (first ionization potential) 高於 7eV 的元素 (例如鐵與鎢)，是特別有效率的。本實驗所使用的多感應器電漿離子源質譜儀是來自英國的新電漿 (Nu Plasma) 公司所發展出來的機器，亦稱為 Nu Plasma (圖 3)。

Nu Plasma 是一個具有雙聚焦功能的質譜儀，而它可以分析液態或是以雷射燒蝕 (laser ablation) 之方式直接分析固態的樣品。當樣品被氬電漿游離後，離子束 (ion beam) 被 4 kV 的加速電壓 (accelerating voltage) 送入質譜儀，先經過幾組電子鏡片 (ion lens) 聚焦後，依序通過一直徑 35 公分的電遲儀 (electrostatic analyzer, ESA) 及一直徑 25 公分的磁鐵。通過磁鐵後不同質量的同位素會分開，而各同位素彼此的間隔與其質量及價位成比例。一般質譜儀選擇可移動式之多感應器組合來應付同步分析 (simultaneous detection) 不同元素之同位

素組成的需求，Nu Plasma 則選擇使用一組可調整離子束散射與聚焦的系統 (zoom lens, 圖 4)，將不同元素之不同質量的離子束聚焦到固定的接收器中，以分析其同位素的比值。Nu Plasma 共配備有十二個法拉弟接收器 (Faraday detector)，以偵測高含量的同位素，以及三個離子接收器 (ion counting channel)，供偵測含量少之同位素所用。

三、結果與討論

由於鎘與鋅元素之雙示量劑方法在本實驗室是屬於一項新開發技術，其中有關鎘同位素的部分，

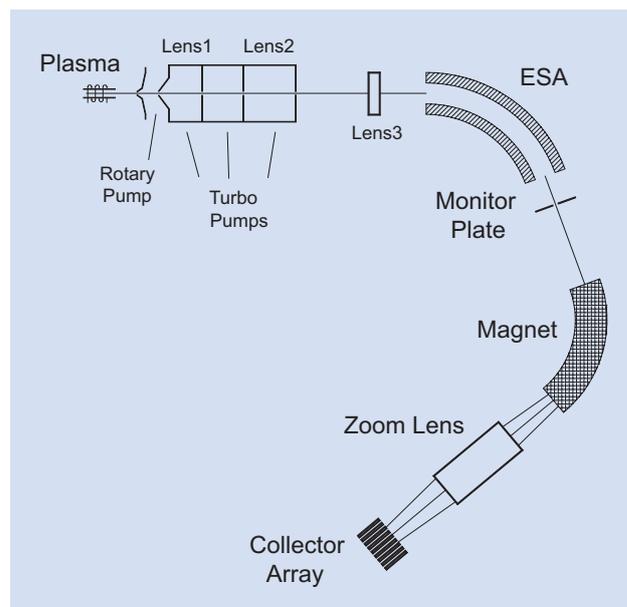


圖 3. Nu Plasma 之構造示意圖。

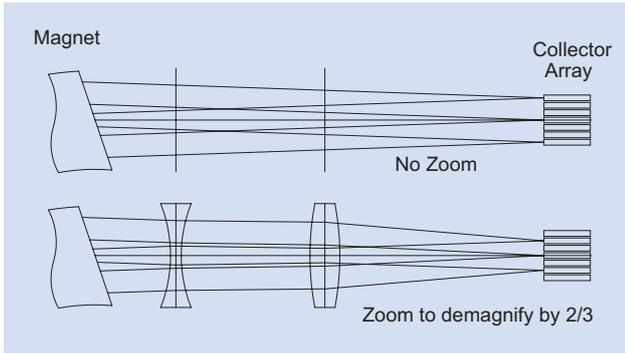


圖 4. Nu Plasma 之離子束變焦鏡之構造。

整個實驗步驟不久前才剛建立完成。所以除了分析過數種不同國際通用之標準鎘溶液外，我們也只有部分在彭佳嶼所蒐集之大氣中氣溶膠標本的鎘同位素組成的資料。至於鋅同位素的部分，則整個實驗步驟還在建立的過程中，所以只能在此呈現部分標準溶液之鋅同位素組成。

1. 鎘同位素組成

鎘在自然界有八個同位素，全都是穩定且不含任何放射性蛻變的產物，所以鎘的同位素組成在自然界之變化，都是遵守質量從屬的同位素分化現象。雙示量劑方法的建立只需四個同位素，我們於是挑選 110、111、112 與 114 來設立此方法，而其中 110 與 111 為示量劑。圖 5 是本實驗室自用之 Alfa Aesar 公司的標準鎘溶液之 $\ln(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ 對 $\ln(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ 作圖的結果。因為此溶液並非國際上通用的標準溶液之一，所以它並沒有國際公認之鎘同位素組成資料。但它是本實驗室所得之第一組鎘同位素組成資料，其目的是為了要確定質譜儀的操作是正常的。所以經由調整質譜儀的運作參數，鎘同位素組成的分布被刻意的擴大(如圖 5 所示)，以檢查其同位素的分布是否遵循質量從屬的分化關係。事實上這些同位素組成的資料都落在同一條直線上，而且其斜率亦與理論值「4」(質量差的比值)是相符合的，因此質譜儀的運作與我們的實驗步驟是正確的。

接下來是針對一系列國際通用的標準溶液之鎘同位素組成的測試。不同實驗室或是不同質譜儀所量測之鎘(或任何元素)的同位素比值通常是會

有差異的，為了減少在比較不同實驗室資料時可能造成的混淆，各實驗室都先將其結果校正到一公認的標準鎘樣本，所以只報導其樣本之 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ ，而 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 的定義如下：

$$\epsilon^{114/110}\text{Cd} = \left[\frac{\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 10^4$$

其中的標準溶液 (std) 是來自 Münster 大學之鎘標準溶液，或是 JMC-Cd Münster。圖 6 是本實驗所測試之各種不同的國際標準鎘溶液之 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 的結果。首先是我們的 JMC-Cd Münster 之長期測試結果，它的精確度約在 $\pm 1.1\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ ，與大部分的實驗室所得到的結果^(7, 23) 相當。除了 JMC-Cd Münster 之外，我們一共測試了五個不同的標準鎘溶液(圖 6)，而所得到的 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 值以及其精確度也再一次的與其他實驗室所報導的結果一致^(7, 23)。綜合這二組針對標準鎘溶液之測試結果，可以確定的是筆者的鎘雙示量劑與質譜儀分析技術的建立是很成功的。

除了標準鎘溶液外，我們也分析了一批從台灣北部之彭佳嶼上空所蒐集之一系列大氣氣溶膠樣品

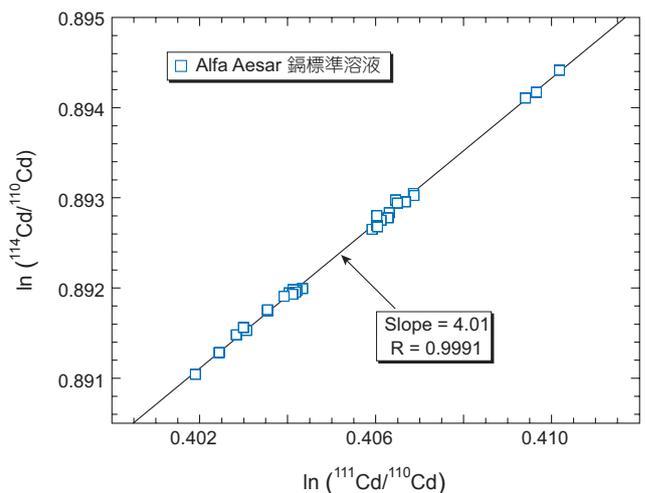


圖 5. 本實驗室自用之 Alfa Aesar 公司的標準鎘溶液之 $\ln(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ 對 $\ln(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ 作圖的結果。

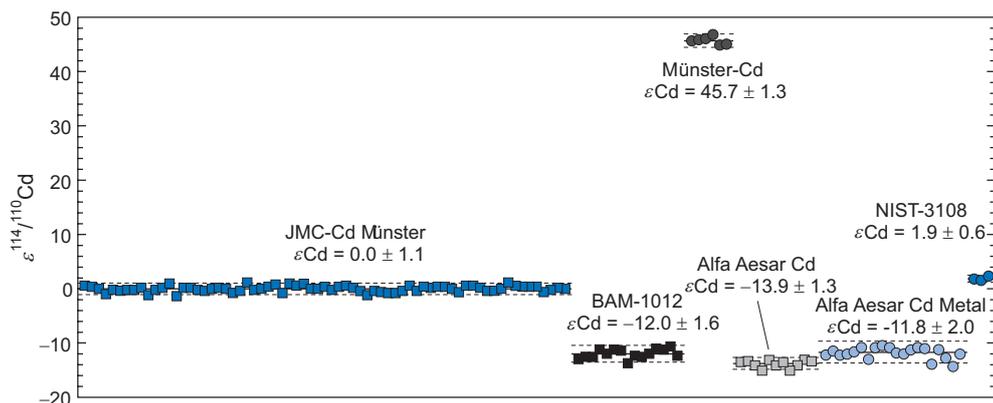


圖 6. 本實驗所測試之各種不同的國際標準鎘溶液之 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 的結果。

的鎘同位素組成。其主要用意是要從研究氣溶膠所帶到台灣以及南海附近海域中鎘的同位素組成，來了解在南海以及台灣附近海域鎘元素的演化情形。之所以選擇研究氣溶膠，是因為前人的研究⁽²⁴⁾顯示氣溶膠是供應海水中鎘元素的主要來源之一。降落到台灣以及南海附近海域的氣溶膠主要是排放自中國大陸以及印度地區的工業以及燃煤廢氣。其流量 (flux) 來源以及隨季節的分布，多半受到每年的東南亞冬季與夏季季風的控制。

圖 7 顯示的是在彭佳嶼所採收之氣溶膠樣品中鎘的流量與其鎘同位素組成的關係圖。大致說來，並沒有觀察到鎘同位素與鎘的流量，甚或是與季節有任何有系統的變化。現階段從圖 7 所觀測到的只是這些氣溶膠之平均鎘同位素的組成與地球的平均值⁽⁷⁾ (約 $+3\epsilon^{114/110}\text{Cd}$) 是相類似的。由於這些只是初始的實驗結果，我們對於這些氣溶膠隨著季節變化的來源分布，以及它們在傳輸過程可能發生的交換以及分化作用都不甚了解，所以就氣溶膠的研究而言，此工作才剛剛開始。而其他的研究，包括測量海水中鎘含量與同位素的變化、其他可能的鎘來源，以及海水中微生物可能對鎘同位素造成的影響都在持續地進行中。

2. 鋅同位素組成

鋅在自然界有五個同位素，都是穩定的同位素且不含任何放射性蛻變的產物，所以與鎘類似，鋅同位素的組成在自然界之變化亦都是遵守質量從屬的同位素分化現象。我們挑選了 64、66、67 與 70 來建立我們的鋅雙示量劑方法，而其中 67 與 70 為

示量劑。圖 8 是本實驗室自用之 Alfa Aesar 公司的標準鋅溶液之 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ 對 $\ln(^{70}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ 作圖的結果。如同圖 5 鎘溶液之實驗，這個實驗的目的是在確定我們的質譜儀對鋅同位素組成的分析是正確的。同樣的在調整質譜儀的運作參數後，鋅同位素組成的分布再度被擴大 (圖 8)。所得到的鋅同位素組成結果依然落在一條直線上，且其斜率與理論值之「3」依舊是相符合的 (圖 8)。所以對鋅同位素組成的分析而言，質譜儀的操作與實驗的步驟也是正確的。

因為鎘與鋅在研究全球環境變遷之議題下是十分類似的，所以接下來的工作一開始將會依循鎘同位素組成的分析來進行，直到結果顯示有必要朝不同研究方向進行。

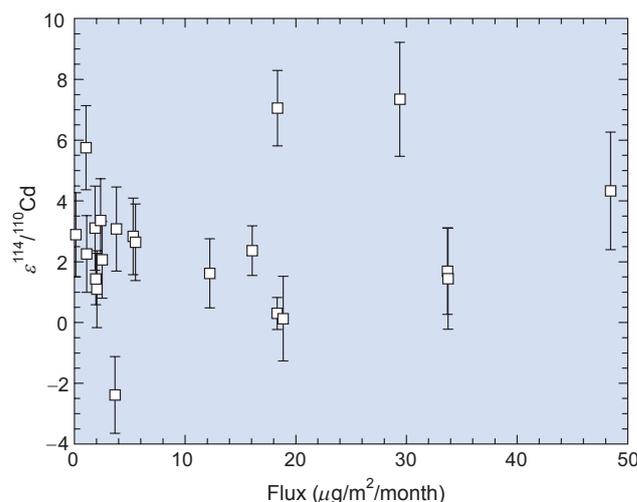


圖 7. 彭佳嶼上空所採收之氣溶膠樣品中鎘的流量與其鎘同位素組成的關係圖。

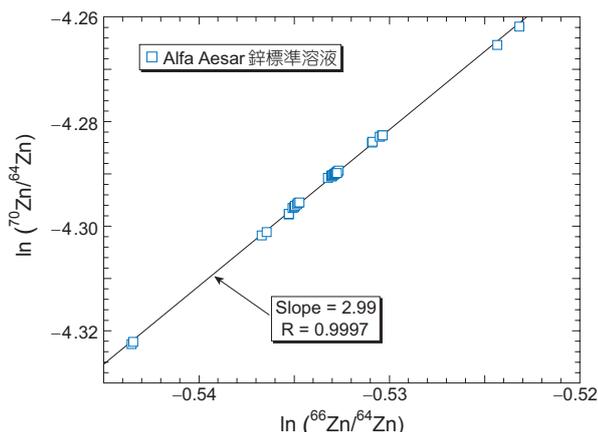


圖 8. 本實驗室自用 Alfa Aesar 公司的標準鋅溶液之 $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ 對 $\ln(^{70}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ 作圖的結果。

四、結論

本實驗特地將鎘與鋅之雙示量劑技術，結合多感應器電漿離子源質譜儀之實驗方法開發出來，以為了利用穩定鎘與鋅同位素的組成變化來研究台灣以及南海附近海域中鎘與鋅元素的演化情形，並進而去了解它們與全球環境變遷的關係。現階段鎘之雙示量劑技術已成功地開發出來，且已開始著手進行分析大氣中氣溶膠標本之鎘同位素組成的工作，而後續的研究方向也在持續地評估與進行中。鋅之雙示量劑技術開發也漸趨完成，接下來將先遵循鎘同位素之研究方向進行，再依結果作陸續的調整。

參考文獻

1. D-C. Lee and A. N. Halliday, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **146**, 35 (1995).
2. A. N. Halliday, D-C. Lee, J. N. Christensen, M. Rehkämper, W. Yi, X. Luo, C. M. Hall, C. J. Ballentine, T. Pettke, and C. H. Stirling, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 919 (1998).
3. E. D. Young, R. D. Ash, A. Galy, and N. S. Belshaw, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 683 (2002).
4. A. Galy, E. D. Young, R. D. Ash, and R. K. O’Nions, *Science*, **290**, 1751 (2000).
5. X. K. Zhu, R. K. O’Nions, Y. Guo, N. S. Belshaw, and D. Rickard, *Chem. Geol.*, **163**, 139 (2000).
6. S. G. Nielsen, M. Rehkämper, and A. N. Halliday, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 2643 (2006).
7. F. Wombacher, M. Rehkämper, and K. Mezger, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2349 (2004).
8. F. Poitrasson, A. N. Halliday, D-C. Lee, S. Levasseur, and N. Teutsch, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **223**, 253 (2004).

9. X. K. Zhu, R. K. O’Nions, Y. Guo, and B. C. Reynolds, *Science*, **287**, 2000 (2000).
10. M. Rehkämper, M. Frank, J. R. Hein, and A. N. Halliday, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 77 (2004).
11. A. D. Anbar, *Earth and Planetary, Sci. Lett.*, **217**, 223 (2004).
12. B. L. Beard, C. M. Johnson, J. L. Skulan, K. H. Nealson, L. Cox, and H. Sun, *Chem. Geol.*, **195**, 87 (2003).
13. S. Ripperger, M. Rehkämper, D. Porcelli, and A. N. Halliday, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **261**, 670 (2007).
14. B. L. Beard, C. M. Johnson, L. Cox, H. Sun, K. H. Nealson, and C. Aguilar, *Science*, **285**, 1889 (1999).
15. T. Walczyk and F. von Blanckenburg, *Science*, **295**, 2065 (2002).
16. A. I. Helal, N. F. Zahran, and A. M. Rashad, *Int. J. Mass Spec.*, **213**, 217 (2002).
17. C. N. Maréchal, P. Telouk, and F. Albarede, *Chem. Geol.*, **73**, 156 (1999).
18. J. Barling and A. D. Anbar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **217**, 315 (2004).
19. G. L. Arnold, A. D. Anbar, J. Barling, and T. W. Lyons, *Science*, **304**, 87 (2004).
20. A. D. Anbar and O. Rouxel, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **35**, 717 (2007).
21. S. J. G. Galer, *Chem. Geol.*, **157**, 255 (1999).
22. J. J-S. Shen, D-C. Lee, and W-T. Liang, *TAO*, **20**, 455 (2009).
23. C. Cloquet, O. Rouxel, J. Carignan, and G. Libourel, *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **29**, 95 (2005).
24. T-Y. Ho, C-F. You, W-C. Chou, S-C. Pai, L-S. Wen, and D. D. Sheu, *Mar. Chem.*, **115**, 125 (2009).



李德春先生為美國密西根大學地質科學博士，現任中央研究院地球科學所副研究員。

Der-Chuen Lee received his Ph.D. in geological sciences from the University of Michigan, USA. He is currently an associate research fellow in the Institute of Earth Sciences, Academia Sinica.



楊順中先生現為國立台灣大學地質科學研究所博士班學生。

Shun-Chun Yang is a Ph.D. student in the Institute of Geosciences at National Taiwan University.



王興麟小姐現為國立台灣大學地質科學研究所博士班學生。

Shing-Lin Wang is a Ph.D. student in the Institute of Geosciences at National Taiwan University.