

石筍中鈦、鈎、錳、鉀的變化及與氣候環境的關係： 來自中國中部一支石筍的記錄

周厚雲^{1,2)}，Michael Lawrence³⁾，趙建新³⁾，游鎮烽²⁾

1) 中國科學院廣州地球化學研究所，廣州 510640

2) 國立成功大學地球科學系，臺灣 701

3) 澳大利亞昆士蘭大學同位素年代學實驗室, Brisbane 4072, Australia

摘要

在表生環境下土壤中的鈦(Ti)是否會發生遷移存在不同的觀點，例如 Berrow et al. (1978)認為沒有證據顯示土壤中的 Ti 發生了遷移，而 Ure&Berrow(1982)後來在土壤的提取物中發現了 Ti，因而認為土壤中的 Ti 是活動的，在更近的時期 Cornu et al.(1999)發現熱帶土壤中的 Ti 的遷移十分顯著。鉀(Rb)在表生環境下也被認為是不活躍的元素，因此黃土中的 Rb/Sr 被作為指示夏季風氣候的指標(Chen et al., 1999)，因為 Sr 在表生環境下容易發生遷移。在石灰岩土壤中，錳(Mn)一般以 MnO₂ 的形式存在，難以溶解遷移。但如果還原成為 Mn²⁺，則 Mn 的遷移能力大大加強。Perrette et al (2005)認為石筍中的 Mn²⁺強度可作為指示濕度的指標。本文主要彙報中國中部一支石筍記錄的末次冰消期(20-10 kaBP)Ti、鈎(V)、Mn、Rb 等在表生環境下不活躍元素的含量及其變化，以及與氣候環境演化之間的關係。

所分析石筍 SJ3 取自中國中部四川省東北部諾水河溶洞群的獅子洞(圖 1)。該地區屬於典型的亞熱帶季風氣候，同時受到夏季風氣候和冬季風氣候的顯著影響。年均氣溫~15°C，年均降水量 1000-1200 mm，主要集中在夏季，來自夏季風帶來的海洋性水汽。冬季盛行冬季風，有顯著的大氣粉塵活動。地表有零星的晚第四紀黃土沉積物。而秦嶺山地其他地區的黃土堆積則記錄早在中更新世就有顯著的大氣粉塵活動(Lei et al., 1998; Fang et al., 1999)。

石筍 SJ3 全長 12.6cm。TIMS 定年揭示該石筍發育時間為 38-10 kaBP。其中距離頂部 8.4cm 處有一間斷面，顯示在 35-20 kaBP 石筍停止了生長發育。頂部 6mm 多孔且富含雜質，顯微鏡下觀察顯示可能存在多次間斷面。採用 Thermal X-series ICP-MS 對 SJ3 上部 8.4cm 的微量元素進行了分析，分析方法參照 Eggins et al. (1997)但做了少量修改。使用標準為國際岩石標準 W-2。分析工作在澳大利亞昆士蘭大學同位素年代學實驗室完成。

Ti、V、Mn、Rb 等元素的分析結果如圖 2 所示。可以看到，這些元素的含量變化具有明顯的階段性。一個顯著的特徵是，在 14.6 kaBP 之前，這些元素的含量都相對較低且比較平穩。這一時期對應與末次冰盛期(LGM)和 Heinrich 1(H1)，氣候相對寒冷乾旱。在 14.6 kaBP 之後這些元素的含量明顯上升且波動加劇。各元素含量呈現數倍至十倍以上的增加。這一時期對應於 B/A 開始後的時期，相當於末次冰消期，氣候相對溫暖濕潤。對應於頂部 6mm 中發現多次間斷面的時段，Ti、V、Mn、Rb 等元素再次表現出大幅度的增加。

這些元素在土壤和地下水中的遷移搬運及在石筍中的沉積可能與地下水中的顆粒和膠體物質有關。對這一地區岩溶地下水採樣分析表明，地下水中的 Mn 應該主要以顆粒和膠體的形式被搬運(圖 3)。石筍中 Ti、V、Rb 等不活躍元素的含量與 Mn 表現出高度相似性(圖 2)，顯示顆粒和膠體態可能也是這些元素被搬

運的主要形式。

石筍 SJ3 的 Ti、V、Mn、Rb 等元素在末次冰消期的含量變化顯示：(1)在表生環境下，土壤和岩石中的 Ti、V、Mn、Rb 等元素是可以在風化過程中通過地下水而搬運和遷移的；而且(2)這些元素的遷移與氣候環境有關。在相對溫暖濕潤的氣候環境下這些元素在石筍中的含量增加，原因可能是溫暖濕潤的氣候環境有利於植被發育和土壤微生物活動，這樣會消耗掉土壤空氣中更多的 O₂，同時產生更多的 CO₂，使得土壤環境的 Eh 和土壤溶液的 pH 下降；另外，溫暖濕潤氣候環境下土壤有機質和有機酸的含量會增加。這些可能都有利於 Ti、V、Mn、Rb 等元素的活化和遷移。Richter et al. (2004)在研究一些德國石筍時也發現 Mn 的含量相對較高的時段對應於相對溫暖濕潤的氣候期。土壤和岩溶洞穴地下水的水文條件(hydrological dynamics)可能也對 Ti、V、Mn、Rb 等元素的遷移搬運具有重要的影響。在相對溫暖濕潤的氣候環境下地下水動力相對較強，導致地下水含有較多的有機質、鐵錳膠體和顆粒物質，這些都將導致 Ti、V、Mn、Rb 等元素的遷移搬運加強和在石筍沉積中的含量增加。由於岩溶地下水受到大氣降水的幕式補給(episodic recharge)，這將導致岩溶地下水水動力環境的幕式變化。這些或許可以解釋在氣候相對溫暖濕潤時期 Ti、V、Mn、Rb 等元素含量的強烈波動(圖 2)。Richter et al. (2004)也認為一些德國石筍中的 Mn 是在較強烈的幕式的風化過程中由滲透水帶到洞穴系統並最終沉積在石筍中的。

參考文獻

- Berrow M. L., Wilson M. J., Reaves G. A., 1978, Origin of extractable titanium and vanadium in the A horizons of Scottish podzols. *Geoderma* 21, 89-103.
- Chen J. et al., 1999, Variation of Rb/Sr Ratios in the Loess-Paleosol Sequences of Central China during the Last 130,000 Years and Their Implications for Monsoon Paleoclimatology. *Quaternary Research* 51, 215-219
- Cornu S., Lucas Y., Lebon E., et al., 1999, Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* 91, 281-295.
- Eggins S. M., Woodhead J. D., Kinsley L. P. J., et al., 1997, A simple method for the precise determination of > 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chem. Geol.*, 134, 311-326
- Fang X. M., Li J. J., Van der Voo R., 1999, Age and provenance of loess in West Qinling, *Chinese Science Bulletin* 44 (23): 2188-2192
- Lei X. Y., Yue L. P., Wang J. Q., et al., 1998, Magnetic characteristics and their paleoclimatic significance of Fengzhou loess in the Qinling Mountains of China, *Chinese Science Bulletin* 43(18): 1571-1575
- Perrette, Y., Delannoy, J.J., Desmet, M., et al., 2005. Speleothem organic matter content imaging. The use of a Fluorescence Index to characterise the maximum emission wavelength. *Chemical Geology* 214, 193-208.
- Richter DK, Gotte T, Niggemann S, et al., 2004, REE³⁺ and Mn²⁺ activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *Holocene*, 14, 759-767
- Ure A. M., Berrow M. L., 1982, The elemental constituents of soils. In *Environmental Chemistry*, Vol. 2, pp. 94-204. Royal Society of Chemistry.

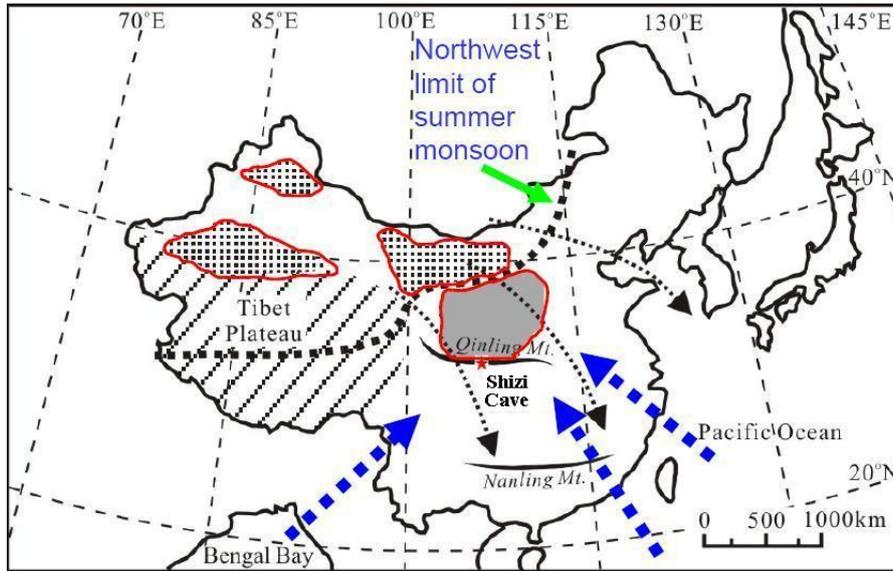


圖 1：獅子洞地理位置。細虛線箭頭代表冬季風和大氣粉塵方向和路徑；粗虛線箭頭代表夏季風和海洋性水汽前進方向和路徑。粗虛線代表夏季風影響的西北邊界。灰色區域代表黃土高原。點狀區域代表一些沙漠地區。

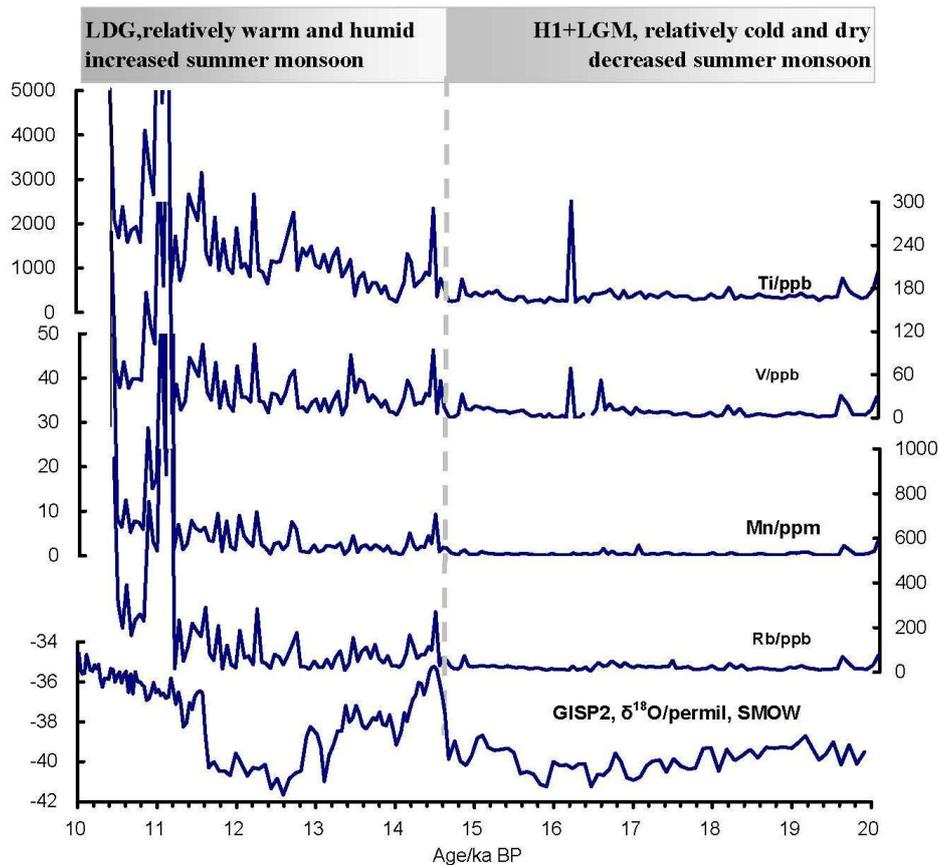


圖 2：石筍 SJ3 的 Ti、V、Mn、Rb 等元素含量及與格陵蘭冰芯(GISP2)氧同位素記錄比較

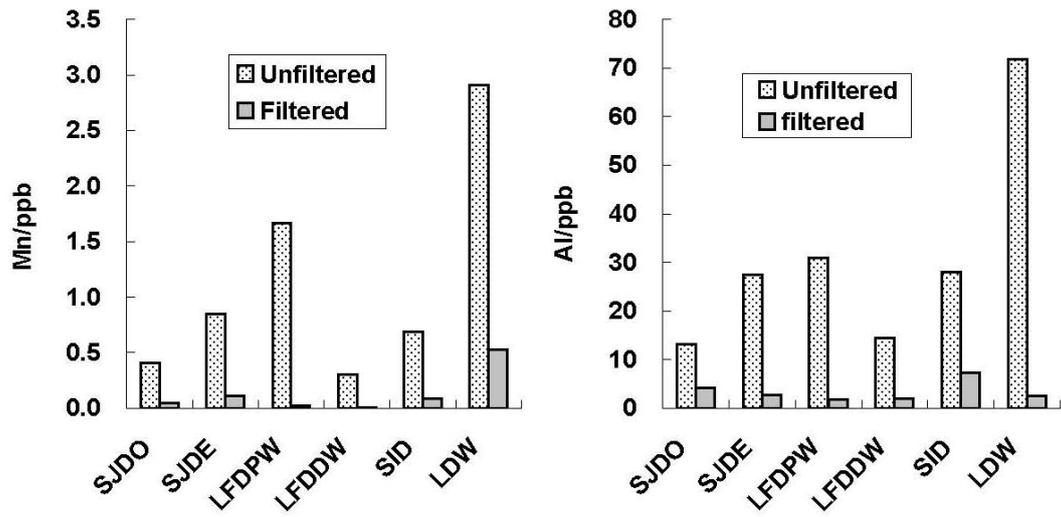


圖 3：川東北諾水河溶洞群岩溶地下水 Mn、Al 含量在過濾前後的變化。過濾使用 0.45 μm Millipore 濾紙。