國立台灣師範大學地球科學研究所

碩士論文

多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICPMS)之鉬同位素分析技術及

貝加爾湖岩芯中鉬同位素之研究

Analytical techniques for molybdenum isotopes by using Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICPMS) and its application to a sediment core from Lake Baikal

研究生：劉信廷　撰

指導教授：余英芬　博士

李德春　博士

中華民國一百零二年一月

致謝

本篇論文得以順利完成，首先要感謝我的指導老師-余英芬博士與李德春博士。老師們不論在實驗上或是在論文的寫作上不辭辛勞的指導我，指出不足之處並加以修正。尤其在論文寫作期間，余老師耐心的引導讓我更多面思考未考慮周詳之處，在此至上萬分的謝意。感謝口試委員沈川洲老師對於論文內容不吝提供意見，讓我可以再次補強論文不足之處，使得本論文更臻完整。

此外，特別感謝台灣大學楊順中學長在化學處理與儀器操作上的指導，並且教導如何使用雙示蹤劑解析法。助理林家昌學長對於實驗所需器材之準備，讓我得以隨時使用已準備完成的器材。同時也要感謝暑期生宇涵學妹一年以來的幫助。另外還要感謝研究室的夥伴，殷瑋、宗翰、則華和戴莉，在研究室定期報告時給予我許多建議並陪伴我渡過碩士時光。沒有大家的陪伴與支持我不可能順利的渡過碩士階段。最後我要感謝我的家人的容忍與支持，讓我得以在生活上無後顧之憂，專心地完成此論文工作。

中文摘要

鉬元素的研究主要集中於海洋環境上，而湖泊中鉬元素的研究則相當缺乏，因此本研究使用貝加爾湖岩芯標本來進行探討。本論文係用序列萃取方式萃取沉積物中鐵錳氧化物所吸收之微量元素，並透過本研究工作所建立之層析方法純化並分離鉬元素。最後利用雙示蹤劑(由 ^{97}Mo 與 ^{94}Mo 配成)解析法(Double spike method)於多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICPMS)進行鉬同位素分析。

在貝加爾湖中，鉬同位素的變動是受控於何種機制影響，是本篇研究欲應用及探討之目標。由於利用鐵錳相萃取的方式可推算出水體可能代表的同位素訊號值，故貝加爾湖岩芯沉積物經鐵錳相萃取後, 再經層析純化及雙示蹤劑同位素分析技術量測得到的鉬同位素值，即為貝加爾湖湖水水體鉬同位素值之回推。此淡水湖泊水體的鉬同位素值回推為$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= 1.02‰。此外，貝加爾湖岩芯的記錄顯示，以岩芯深度 100 公分(即年代 12ka)為界，可反映該湖水體於上次冰期及間冰期以來前後兩不同階段的氣候變動趨勢。由多種證據推論，貝加爾湖湖水鉬同位素值的變動應是受冰期與間冰期氣候變遷下其是否受冰川覆蓋的影響導致不同程度的氧化結果所致為較可能的機制。

關鍵字：雙示蹤劑解析法、貝加爾湖岩芯、上次冰期與間冰期湖泊的鉬同位素值變動

Abstract

The studies of molybdenum (Mo) are mainly focusing on marine environment, and the application on lake record is rare. A three-meters long gravity core (GC-99; 52°05'23"N, 105°50'24"E; water depth 201m) from Lake Baikal is studied for Mo isotopes. This study is using Mo concentration and its isotope fractionation to examine the sources of material and the changes in conditions of Lake Baikal with climate changes.

To approach on extracting Mo isotope signal directly related to lake water, a sequential leaching technique to extract the Mo isotopes coating on the Fe-Mn oxides is established, and a robust chromatography technique to purify molybdenum isotopes is modified from previous study. Then, Mo isotope composition is measured by applying double spike method with Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICPMS). According to the Mo concentration and its isotope composition, the results imply Lake Baikal stayed oxic condition over the last 24 ka. Moreover, the sediment core GC-99 from Lake Baikal imply two stages fluctuations of the lake environment separated at core depth of 100cm (around 12ka); and the shifting of $\delta^{98/95}$Mo isotope composition shows that the lake during interglacial period was more oxic than the last glacial period due to absence of ice cover.

Keywords: Double spike method、Lake Baikal、The changes in molybdenum isotope compositions over the glacial to interglacial

目錄

表目錄

圖目錄

第一章 緒論

1.1 研究背景

1.1.1 鉬元素與鉬同位素之地球化學

鉬是一種過渡金屬元素，其原子序為 42，具有多種價數（＋2、＋3、＋4、＋5、＋6）且具易形成共價鍵的特性。鉬有七個穩定同位素，其豐度分別為 ^{92}Mo (14.8%)、^{94}Mo (9.2%)、^{95}Mo (15.9%)、^{96}Mo (16.8%)、^{97}Mo (9.6%)、^{98}Mo (24.1%)、^{100}Mo (9.6%)。鉬元素在地殼中的含量不高，地殼平均鉬含量 1.5ppm (Taylor, 1989)；而鉬在海水中的含量約為 100nM，且其滯留時間大約是 80 萬年。(Morford and Emerson, 1999)顯然鉬於海水中的濃度分布均勻；而且，研究發現鉬元素是生物體所需要的微量金屬元素之一，因其參與生物的酶反應過程(Frausto da Silva and Williams, 2001)。

由於鉬元素具有多種氧化價數，鉬元素在地球系統上不同物質間及其對氧化還原敏感的特性下，其濃度與同位素值有其差異。Siebert等人(2003)所測量自然界不同來源的標本發現，在地球系統中各不同儲存庫鉬同位素值變動皆有其範圍(如圖1-1)。火成岩類標本對比於所使用的標準品(Johnson Mattey ICP standard solution, lot# 602332B)，其$\delta^{98/95}Mo$值有一較狹窄的變動範圍且接近0.0‰左右，而此值可當作陸源物質來源所呈現的鉬同位素值。海洋是鉬元素重要的儲存庫之一，在海水中鉬是以溶解態的MoO_4^{2-}離子形式存在。由於其不易產生化學反應之特性，因此在海洋中相對於其他微量元素而言，鉬元素的濃度較高 (~100nM)，且滯留時間長(Morford and Emerson, 1999)。根據Siebert等人(2003)與Nakagawa等人(2012)研究發現，在各大洋中的海水其鉬同位素值皆呈現一特定值且同位素值最重(i.e., $\delta^{98/95}Mo$=2.3‰)。顯示鉬元素在海水中呈現均勻混和的狀態，且呼應較不易產生反應之特性(Anbar, 2004)。不過，在各大洋的水成鐵錳核標本中其$\delta^{98/95}Mo$呈現最輕的同位素值，$\delta^{98/95}Mo$值變動範圍接近-0.7‰，此外它與海水之鉬同位素差值約為3‰。

在不同氧化還原環境中，鉬同位素值則有較為不同的變化情形。一般而言，在不同氧化還原環境下，鉬都有可自水體中移除的途徑，但各自的移除反應機制有些差異，因此造成了同位素分化效應。因此，沉積物中鉬同位素值可當反映沉積環境之氧化還原的指標(Siebert et al., 2003)。

在海洋中氧化的環境之下，水體中溶解態的鉬(MoO_4^{2-})會吸附到鐵錳氧化物上，形成分化效應並造成與水體相差大約3‰之差值(Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003)。而Barling等人(2004)的研究証實此鉬吸附到鐵錳氧化物上所造成的分化效應達2.7‰。而Tossell (2005)認為溶解態的MoO_4^{2-}因此可轉變為顆粒態的MoO_3(如圖1-2)。

但在缺氧的環境之下，有機物的再礦化作用則需依賴其他物質提供氧化還原反應的進行(Libes, 2009)。Zheng等人(2000)提出在水體中硫化物濃度約為0.1μM下，水體中的鉬會與鐵、硫形成$MoO_xS_{4-x}^{2-}$(Helz et al., 1996)沉澱；但同位素分化效應所產生之差值會小於在氧化環境下所產生之差值(如圖1-2)。而在極度缺氧的環境之下，水體中硫化物高於100μM(Zheng et al., 2000)，鉬就會與硫形成不易溶解的MoS_4^{2-}沉澱(Helz et al., 1996)。此時由於鉬自水體中移除效率很高，因此沉積物與水體中的鉬同位素值幾乎沒有差異(Poulson et al, 2006)。

由於鉬在不同種類的標本上，其來源與氧化還原反應機制不同造成鉬同位素值的差異，說明了鉬元素與同位素可當作來源受環境氣候變遷或地球化學作用的指標。

1.1.2 多接收器感應耦合電漿質譜儀之鉬同位素分析技術

由於鉬在地殼中含量相對稀少，針對自然環境中的標本分析較為困難，但由於高解析、高靈敏度的多接收器感應耦合電漿質譜儀的開發與演進，鉬含量及其同位素的分析得以應用與研究。

Dodson (1963)首先提出雙示蹤劑解析法(Double spike method)應用於同位素測量時可修正因儀器測量所產生的質量分化效應。隨即 Wetherill (1964)也應用雙

示蹤劑解析法於熱游離質譜儀(Thermal Ionization Mass Spectrometry，簡稱 TIMS)測量隕石標本中之鉬同位素。但雙示蹤劑解析法並不只侷限在使 TIMS 上，Siebert 等人也成功地將此方法運用在多接收器感應耦合電漿質譜儀測量鉬同位素(Siebert et al., 2001)。雙示踪劑解析法的應用乃應用於含四個同位素以上之元素，原因為此方法必須利用四個同位素值形成三個比值構成一幾何空間關係，以求聯立方程式之解而計算得的同位素值。

雙示踪劑幾何關係解析法的計算說明如圖 1-3 所示。其中 N、S、M 點分別代表標本(Normal)、^{97}Mo 與 ^{94}Mo 配成的雙示蹤劑(Spike)(其 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 比值為 0.186908)、與混合雙示蹤劑的標本(Mixture)(以下將簡稱為混合物)的「真實」同位素比值。此 N、S、M 三點會座落在同一條直線上(Galer, 1999)，而 n_i 與 m_i 點為測量時受到質量分化效應的標本(Normal)及混合物(Mixture)的「實際測量」同位素比值。而每次標本(Normal)與混合物(Mixture)測量時，由於受到質量分化效應影響，形成不同程度偏離 N、M 點的 ni 與 mi 點產生。而這些偏離 N、M 的點所形成的偏移軌跡路徑以向量$\overrightarrow{f_n}$與$\overrightarrow{f_m}$表示。向量$\overrightarrow{f_n}$與 S 點可形成 P_n 平面；向量$\overrightarrow{f_m}$與 S 點也可形成 P_m 平面，此兩平面之交線為通過 N、M、S 三點之線(Line N-M-S)。而 N-M-S 直線與向量$\overrightarrow{f_n}$之交點 N 即為標本之「真實」同位素比值，詳細運算之流程請參考附錄。

1.2 研究動機與目的

至今有關淡水湖泊的鉬元素的應用研究相當缺乏，而淡水湖泊水系的鉬同位素值亦尚未有任何研究的報導。故本論文研究利用貝加爾湖的沉積岩芯進行湖泊水體的鉬同位素訊號值的回推，並藉此討論上次冰盛期以來鉬同位素分化機制因氣候變遷的影響。

貝加爾湖為世界上水深最深且體積最大的湖泊。由於在過去的冰期時貝加爾湖從未被完整冰封，沉積未遭中斷，因此保有連續且久遠的沉積紀錄，可保有幾

百萬年的沉積材料(Minoura, 2000)，而能保有如此完整沉積資料的湖泊在世上非常罕見。此外，由於此湖泊位於中高緯度，並且遠離海洋，完整地保留了陸地的氣候紀錄，因此此湖非常適合用來研究古氣候的變化以及進行海陸對比的研究(Minoura, 2000)。此為中央研究院之台俄合作計畫的研究重點區域。由於鉬同位素分化的訊號可以反映物質來源與環境系統之氧化還原反應之機制,故藉由貝加爾湖岩芯的鉬含量及鉬同位素的研究以探討此湖泊的古環境變遷紀錄。

此外,為了確實掌握貝加爾湖水體中微量元素來源或水體環境的變動，本研究採納 Bayon 等(2004)的建議進行岩芯標本的鐵錳氧化物的萃取分析的方法研究，藉以反推出淡水湖泊水體的鉬同位素訊號值。

此外,本研究工作亦改良沉積物中鉬元素的純化步驟,並建立雙示蹤劑解析法的計算於多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICPMS)進行鉬同位素分析技術。

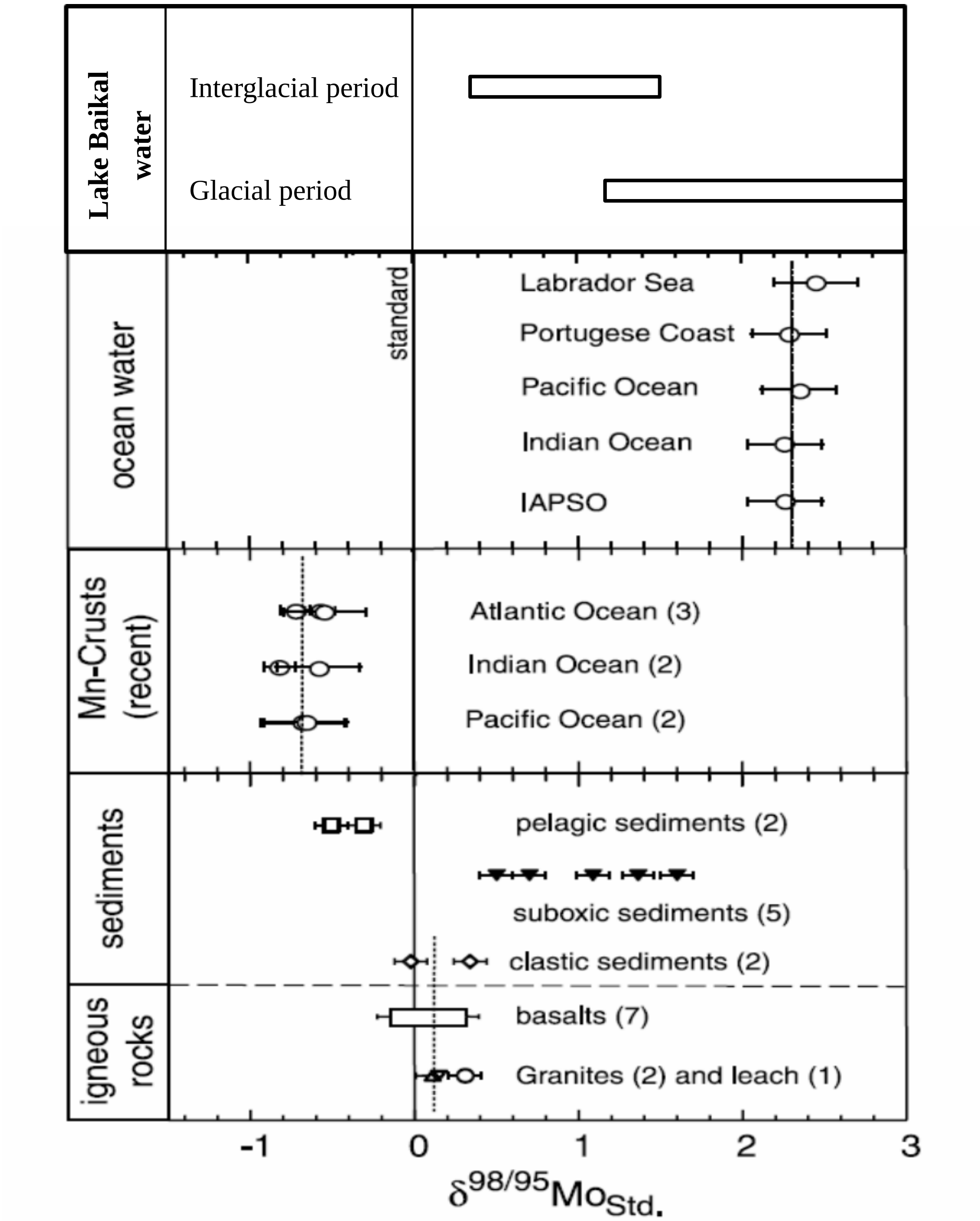


圖 1-1　鉬同位素之地球化學分化作用。本圖乃修改自 Siebert 等 (2003)。貝加爾湖水體的鉬同位素訊號值為本論文研究結果。

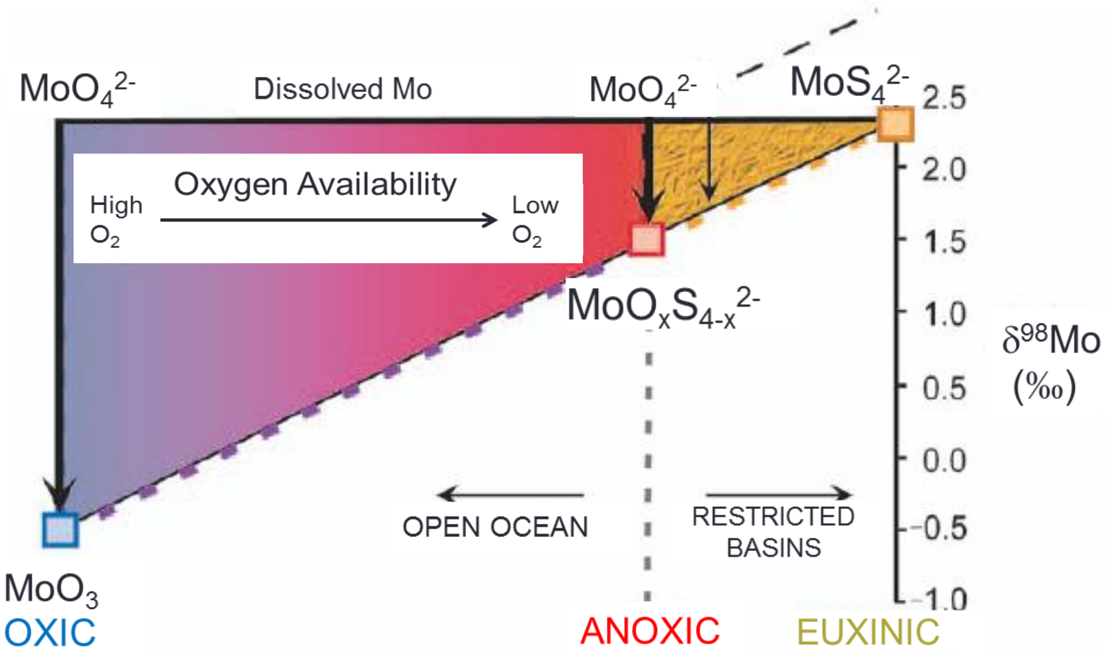


圖 1-2 鉬元素與鉬同位素之氧化還原分化效應。本圖乃摘自 Poulson 等 (2006)。

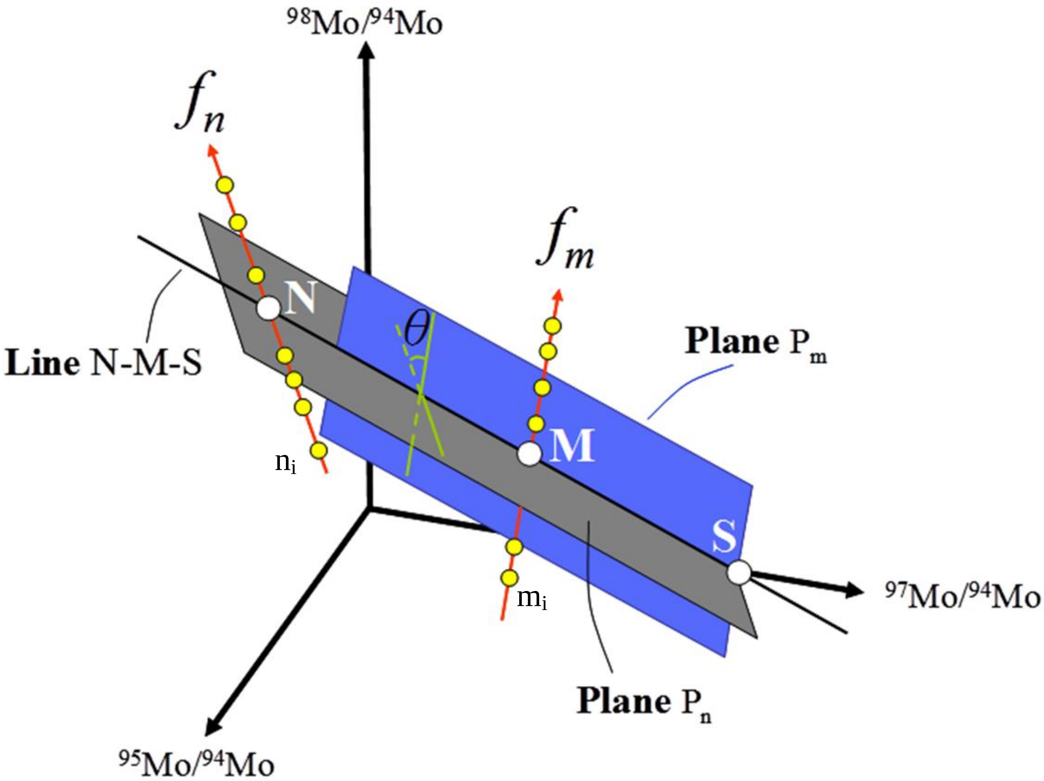


圖 1-3　雙示踪劑幾何解析法。此圖為四個鉬同位素由三個比值 ^{98}Mo/^{94}Mo、^{97}Mo/^{94}Mo、^{95}Mo/^{94}Mo 作為三軸所形成之空間立體幾何圖。其中 fn 與 fm 分別為標本與混合物之分化線，N、M、S 分別為真實之標本、混合物與雙示蹤劑同位素值。n_i 與 m_i 為測量時受到質量分化效應影響標本與混合物的實際測值。詳細見本文，本圖乃改自賴(2006)。

第二章 研究材料與方法

2.1 貝加爾湖岩芯標本

本論文研究所使用之湖芯(GC-99)標本取自於貝加爾湖南湖盆(52°05’23”N，105°50’24”E；水深 201m) (圖 2-1)，GC-99 沉積岩芯總長約三公尺，此岩芯乃同址的 BDP-99(岩芯長度約 320m; Bezrukova et al.,2004)的重力岩芯。此岩芯為中央研究院之台俄合作計畫(Factors of cyclic catastrophic changes of the environment and climate: evolution of the lithosphere, volcanism, orogeny and cosmic events)下所取得的湖芯，由李德春博士提供。本論文研究針對此三公尺岩芯的鉬元素及同位素進行分析，而實驗之標本間距為 10 公分。

2.2 標本前處理

在進行岩心標本之元素與同位素化學分析流程前,所有標本皆經過冷凍乾燥研磨。由於沉積物中保存著過去的氣候變動紀錄，而沉積物中的自生性鐵錳氧化物於水體生成過程中會一併吸附溶解在水體中的微量元素(Bayon et al., 2004)，因此可藉由自生性鐵錳氧化物上所吸附之元素記錄反映當時水體環境的水文狀態。而本論文研究即首先針對湖泊沉積岩心標本，萃取其中的鐵錳氧化物相之各元素做分析研究。此萃取沉積物鐵錳氧化物的方法乃改自陳(2010)。

標本萃取前處理步驟乃將乾燥研磨的沉積物標本依序經過 Milli-Q® 及醋酸鈉溶液萃取移除沉積物中水溶性物質及碳酸鹽類，最後再加入 0.02M 鹽酸羥胺溶液，經超音波震盪 4 小時高速離心即為標本中之鐵錳相(詳見表 2-1)。之後將一部分鐵錳相萃取液取出，利用高解析感應耦合電漿質譜儀(HR-ICPMS)測量鉬及其他元素含量。並依照所測得鉬含量以 sample:spike=2:3 的比例加入鉬雙示踪劑(double spike) 到萃取後剩餘鐵錳相標本中，即可接續鉬元素層析分離步驟。

2.3 鉬元素之層析分離

將上述標本之鐵錳相萃取液,加入適當比例的雙示踪劑(分別為 ^{97}Mo 及 ^{94}Mo，且標本與示蹤劑依 2:3 的比例添加)，之後進行下列的鉬元素層析分離步驟。本實驗鉬元素層析分離共有兩道不同的層析程序,經此兩道層析程序的組合後可同時分離出鉬與其他元素。在第一道層析程序中使用 Eichrom TRU(50-100μm)樹脂，詳細純化步驟如表 2-2。其中，標本中的鉬元素能在 6N 鹽酸淋洗下保留在樹脂管柱中，接著以 0.5N 鹽酸淋洗出來。將第一道程序所收集 0.5N 鹽酸標本溶液蒸乾，並將之配置為 1.25N 鹽酸溶液，之後進行第二道之層析程序。

第二道層析分離法主要參考自 Barling 等(2001)，詳細純化步驟如表 2-3，其中純化的樹脂為 Bio-Rad AG50W-X8 (200-400mesh)。將經過第二道層析分離純化後收集之標本溶液蒸乾，溶於純硝酸中後蒸乾，最後配置於 2%鹽酸溶液中。在此程序中主要目的是移除標本中之鐵元素,以降低其在質譜儀分析時造成的同質量干擾。此干擾主要是因在使用質譜儀分析時,鐵元素會與攜帶氣體氬氣化合產生出與鉬元素質量數相疊之離子，造成相同質量上之干擾。

2.4 鉬同位素分析

本研究使用中央研究院地球科學研究所的多接收器感應耦合電漿質譜儀(Multi Collector Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry,簡稱 MC-ICPMS),並利用雙示蹤劑解析法(Double spike method)進行鉬同位素之測量。該質譜儀為 Nu Instruments 公司所製造之 Nu plasma MC-ICPMS。在調整最適當質量數的法拉第杯配置後，每個標本溶液進樣皆先經過步驟一測量背景值，再經步驟二測量標本之訊號。每筆測量資料包含三個區間，每個區間進行 20 點測量，每點測量 5 秒,故進行一次標本測量約需 7 分鐘。而進樣測量之標本皆需先轉化為 2% HNO_3 之溶液。

2.4.1 標準品測定

在穩定同位素的研究中所有的表示法皆為樣品相對一標準品之比較，即使是同一標本在使用不同標準品對照時其δ值就會不同。因此在表示數據時，必須註明使用何種標準品以便與不同文獻的實驗數據間作對照。本研究所使用之標準品共有兩種，一種為 Johnson Matthey 公司所出產之標準品 Alfa Aesar Mo powder lot#J01L06 (以下簡稱 JMC 標準品)，另一種為 NIST SRM 3134 lot#891307。前者被大量配置作為實驗室使用之(in house)標準品，而且本論文工作也是利用 JMC 標準品建立鉬同位素雙示蹤劑測量方法。

前已說明在已知之雙示蹤劑比值下幾何解析，而其中要如何求出 S 值，則需要利用標準品配置兩種以上添加不同比例雙示蹤劑之混合物、標準品、雙示蹤劑進行 MC-ICPMS 進行測量，得出四條分化線(如圖 2-2 所示)。在計算過程中先給定一個任意 S 值，假如此任意 S 值利用混合物一運算所得出之 N 結果與利用混合物二所得出之 N 結果相同，則代表給定之 S 值為正確的。但若結果不同，則需要修改所給定之 S 值再進行上述計算比較直到相同為止。

此概念是運用前述所介紹之雙示蹤劑解析法。因為是由同一標準品所配出兩種添加不同比例之混合物(M_1 與 M_2)因此 N-M_1-M_2-S 此四點會共線，因此若給定之 S 值為正確值，則經由 M_1 所求出之 N 值會與經由 M_2 所求出之 S 值一致。若給定之 S 值非為正確之 S 值時(即 f_s 分化線之黃點)，則由於此點並不會與 N-M_1 -M_2 共線，由此非正確之 S 值經由 M_1 所求出之 N 值就不會與經由 M_2 所求出之 S 值一致。

本研究共測量了由 JMC 標準品添加三種不同比例的雙示踪劑之混合物進行決定 S 值之實驗，這三種混和物分別為 Mixture I(N：S=4：1)、Mixture II(N：S=2：3) 、Mixture III(N：S=1：4)。

另外，為了瞭解鐵含量對鉬同位素測量的干擾效應，亦在 Mixture II 中分別添加不同莫耳比之鐵含量進行 MC-ICPMS 測量。此項測試中所添加之 Fe/Mo (mol/mol)分別為 0.01、0.1、1、10、100。

2.4.2 標本測定

本研究經由上述之雙示踪劑幾何解析法的應用，所有的標本在進行層析步驟之前於萃取步驟收集之澄清標本液中，以比例為 2:3 的標本對雙示蹤劑，添加適量的雙示蹤劑於澄清標本液中，再經過層析步驟及 MC-ICPMS 之儀器測量同位素比值。

表 2-1　沉積物鐵錳氧化物之萃取流程。沉積物約取 0.1g。

Step	Solvent	Volume (ml)	Time
1	Milli-Q®	10	5 min
2	1N CH_3COONa　(pH=5, modified with CH_3COOH)	10	1 hr
2.1	Milli-Q®	5	
3	0.02M $NH_2OH{\cdot}HCl$ in 25% CH_3COOH	20	4 hr

表 2-2　鉬元素之第一步層析分離步驟

The first column (Savillex PFA microcolumn)			
Resin: Eichrom TRU 50-100μm Bead volume=0.3ml Inside diameter= 4mm	Step	Volume (ml)	Eluent
	Washing	6	0.5N HCl
	Preconditioning	6	6N HCl
	Loading sample Collect Cd	1	6N HCl
	Collect Cd	6	6N HCl
	Collect Mo, Fe	6	0.5N HCl

表 2-3　鉬元素之第二步層析分離步驟

The second column (Bio-Rad glass column)			
Resin: AG50W-X8(200-400mesh) Bead volume=2ml Inside diameter= 7mm Height in column=52mm	Step	Volume (ml)	Eluent
	Washing	10	5.25N HCl
		1	Milli-Q
	Preconditioning	10	1.25N HCl
	Loading sample Collect Mo	1	1.25N HCl
	Collect Mo	3	1.25N HCl
	Cleaning	10	5.25N HCl

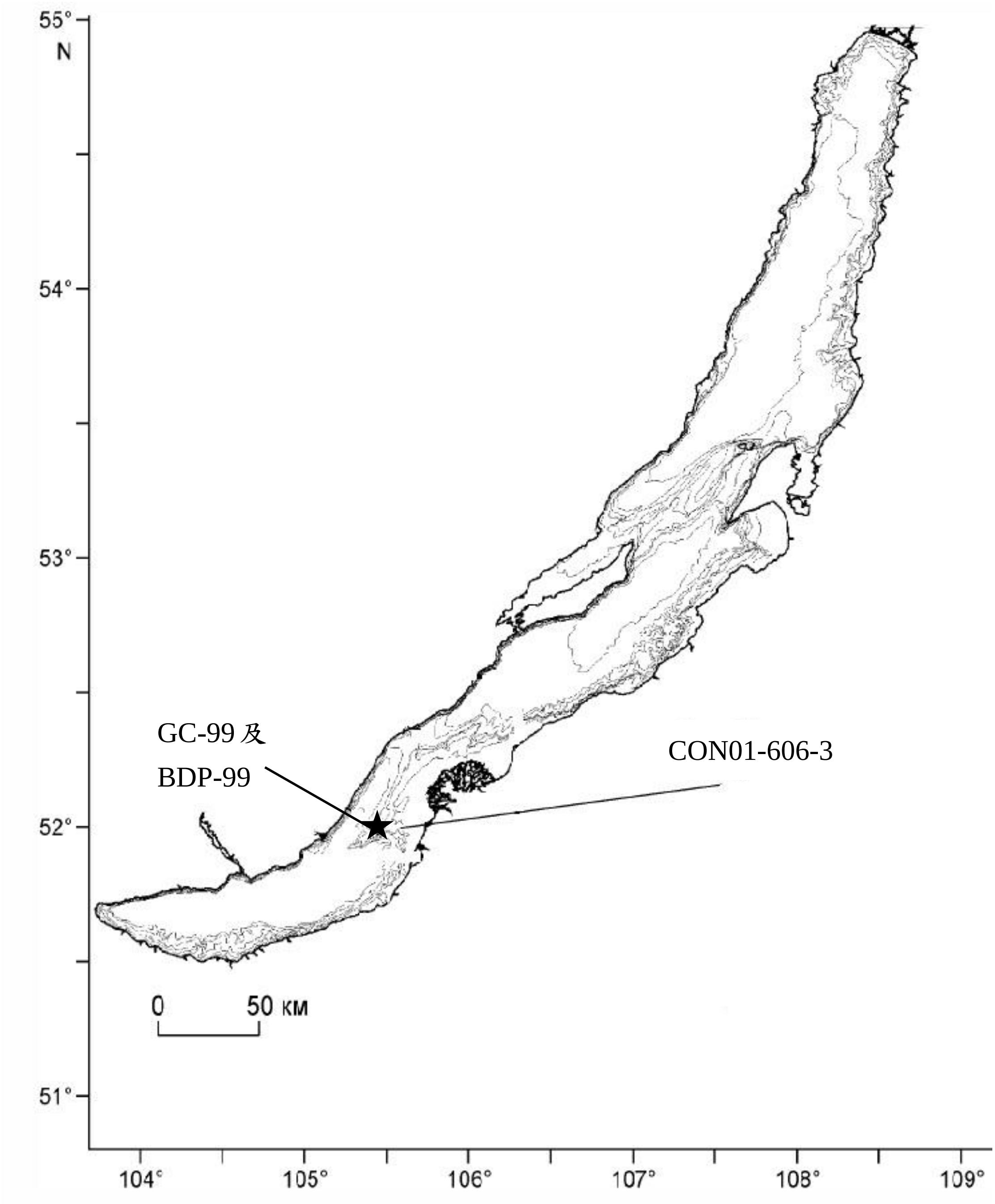


圖 2-1　貝加爾湖岩芯 BDP-99 及其重力岩芯 GC-99 位置圖(52°05’23”N，105°50’24”E;水深 201m)。本圖修改自 Baikal Drilling Project Group (2004)。CON01-606-3(52°05’02”N，105°51’55”E；水深 130m)(Demske et. al., 2005)

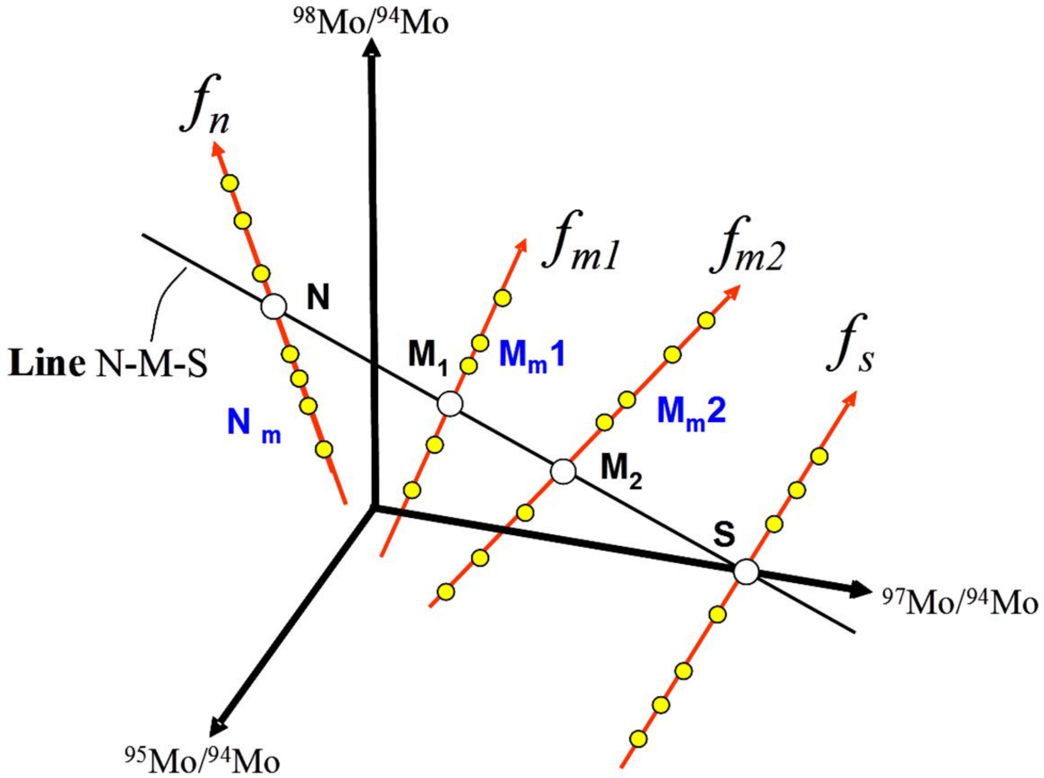


圖 2-2　雙示踪劑幾何解析法求 S 值。f_n、f_{m1}、f_{m2} 與 f_s 分別為樣本、混合物與雙示蹤劑之分化線，N、M_1、M_2、S 分別為真實之標本、混合物與雙示蹤劑同位素值，N_m 與 M_{m1}、M_{m2} 為測量時受到質量分化效應影響標本與混合物的實際測值。

第三章 多接收器感應耦合電漿質譜儀之鉬含量及鉬同位素分析結果與討論

3.1 不等量萃取液之鉬同位素值分析測試

同位素分化效應在萃取步驟中可能因加入不等量之萃取液而產生。為檢驗是否因此造成標本之鉬同位素分析測量結果，因此設計以下的實驗作為檢驗，以確認分析流程可能造成的同位素分化效應所致的誤差。

取 GC-99 岩芯 99-100cm 為試驗標本，將之加入不等比例量之萃取液，經由第二章所述實驗步驟進行測試。測試結果見圖 3-1。由圖 3-1 顯示在加入不等量的萃取液時雖然從標本中萃取出的鉬含量有所不同，但在鉬同位素上所造成的同位素分化效應並不顯著，其變動範圍為$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$=2.22±0.17(‰)。

3.2 鉬元素的層析方法

本研究工作中鉬與其他元素的層析分離法主要參考自 Barling et al(2001)，但研發修正其層析步驟以達真正將鉬與鐵元素分開。此外，為確保各個分析標本層析分離之效率，本研究工作需先對酸之種類、濃度、樹脂填充之體積及管柱內徑大小等參數作校正。

經試驗結果(見圖 3-2)，確認使用 Bio-Rad 離子交換管柱的管徑口 7mm，並充填 2ml 離子交換樹脂之下，以濃度分別為 1.25N 及 5.25N 的鹽酸淋洗下可以較為有效率地分開鐵與鉬元素。此外為了確保在使用 1.25N 鹽酸淋洗鉬元素而又避免可能沖提出鐵元素的情況下，本研究在使用此層析步驟時在樣本填充之後只加入 3ml 鹽酸。不過此種做法無法避免會使鉬離子交換的回收率降低一些。

3.3 標本與雙示蹤劑混合比例的分析測試

對於雙示蹤劑的分析測量技術的理論計算而言(見圖 1-3)，其兩平面之夾角(θ)大小會影響之準確性，若夾角越大且越接近 90 度，則計算結果準確性越高。由

理論得知影響此兩平面之夾角之因素可能含所配置雙示蹤劑之比例及樣本中所添加雙示蹤劑之比例。

圖 3-3 即是由理論計算出兩平面之夾角在不同混合物(mixture)中示蹤劑之莫耳分率(fs)隨著 spike 中 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 比值從 0.05~3 所出現之角度變化。由圖 3-3 可以看出在 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 比值接近 0.2 附近會出現較大之角度。而綠色虛線為本研究中所使用之雙示蹤劑 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 所在之位置，在此位置上莫耳分率只要大於 0.6 即可使角度大於 50 度，而使計算結果的誤差值最小。

雖然更高的 fs 值可以使角度更大，但在本研究工作的試驗中發現把使用三種不同莫耳分率之混合物分別為 Mixture I (N：S=4：1)、Mixture II (N：S=2：3)及 Mixture III (N：S=1：4)做測量，其 fs 分別的結果分別為 0.2、0.6、0.8。但其中 Mixture I 所求出之誤差值為 0.16‰ (2RSD)，的確高於後兩者的 Mixture II 及 Mixture III 分別所得之誤差，二者各自為 0.08‰ (2RSD)與 0.10‰ (2RSD)。因此決定，本研究所有樣本之添加比例皆以 fs=0.6 為添加原則。

3.4 鐵含量對鉬同位素值分析測量的評估

為了評估鐵含量是否會對質譜儀分析鉬同位素測量中產生干擾，本研究工作於上述之 Mixture II (及 N:S=2:3)中分別添加不同莫耳比之鐵含量，以測試 MC-ICPMS 的干擾結果。其中所添加之 Fe/Mo(mol/mol)比例分別為 0.01、0.1、1、10、100；測試結果如圖 3-4 所示。

結果顯示除了 Fe/Mo 莫耳比高達 100 之下標品的鉬同位素值偏離了 0.1‰之外，其餘 5 個不同 Fe/Mo 莫耳比例之標本皆無顯著差異。由於本研究工作的湖芯標本經層析步驟後其 Fe/Mo 莫耳比皆無超過 30，顯示經完成層析步驟後標本中大部分之鐵元素的確已被移除。而且在 Fe/Mo 莫耳比小於 30 之情況下，使用 MC-ICPMS 進行鉬元素之同位素值測量應不會因此受鐵含量的變動而造成差異。

3.5 不同標準品間鉬同位素值之對照

在穩定同位素的研究中所有的表示法皆為樣品相對一標準品之比較，即 $\delta^{98/95}Mo = \left(\frac{(^{98}Mo/^{95}Mo)_{sample}}{(^{98}Mo/^{95}Mo)_{standard}} - 1\right) \times 1000$ ‰，當同一樣本對照不同標準品時其δ值就會不同，因此在表示數據時必須註明使用何種標準品，以便與不同文獻的實驗數據間作對照。

在本研究工作中使用了兩種標準品，一為 Johnson Matthey 公司之標準品 Alfa Aesar Mo powder lot#J01L06 (以下簡稱 JMC 標準品)，另一為 NIST SRM 3134 lot#891307；其中 JMC 標準品更是本研究工作所使用之 in house 標準品。由於目前尚未有文獻報導中使用此標準品，故將研究工作的結果數據亦以 NIST SRM 3134 lot#891307 標準品更新對照計算，以便可與其他研究工作(例如 Greber et al, 2012)作鉬同位素值的比較與探討。而貝加爾湖芯標本的$\delta^{98/95}$Mo 相對二標準品之換算見表 4-1。

為便於相互參考本研究所使用之 NIST 3134 標準品及 JMC 標準品所得之$\delta^{98/95}$Mo 值，二者進行多次量測比較，結果顯示二者差值相差為 0.18‰(請見圖 3-5)。如圖 3-5 所示方框為各測量批次之平均，整體得$\delta^{98/95}$Mo=0.18±0.08‰(2SD)。

3.6 標本測值之準確度評估

為確保本研究工作中鉬同位素的分析方法之正確性，本研究另以海水為標本做測試。此海水標本取自海研一號 OR10892 航次，於 2009 年採自西菲律賓海域(22.0005N，124.99933W，水深 200m)，並在船上進行過濾與加酸等初步處理。將海水標本經由第二章所述的實驗步驟進行測試，並將量測結果以本研究所使用之二種兩標準品分別參照(請見表 3-1)。

Nakagawa et al(2012)對各大洋海水進行鉬同位素值之測量，其測量結果與本研究之海水鉬同位素值亦相近。因此經由本研究使用之測量方法所得之鉬同位素值具有相當的可信度。

3.7 質譜儀穩定度之監測

為了評估質譜儀長期測量上的穩定度表現，本研究利用 JMC 標準品在近一年的時段內進行監控，結果其長期穩定度為 0.09‰ (2RSD)(請見表 3-2 及圖 3-6)，顯示此質譜儀可以很穩定的測量鉬同位素值。

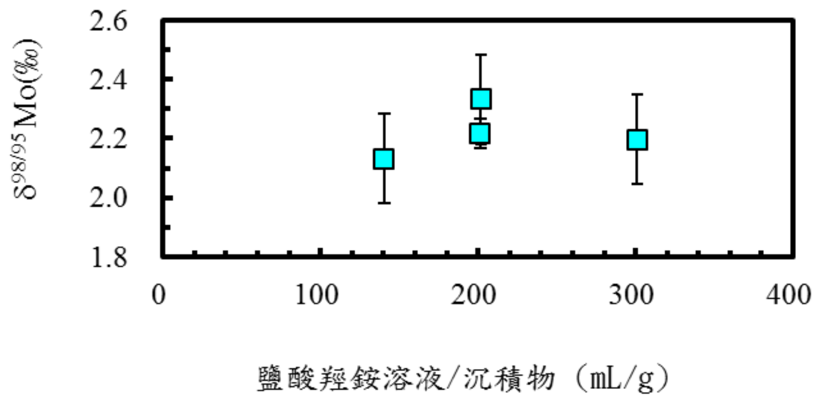
表 3-1　西菲律賓海之海水鉬同位素值

Depth (m)	$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$	$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$	2SD	[Mo] (nM)
200	2.45	2.26	0.15	97.3

表 3-2　質譜儀穩定度之監測。平均$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$(‰)=0.00±0.09(2SD)

測量日期	$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$(‰)
20110824	-0.03
20110909	0.06
20120306	0.06
20120307	0.04
20120308	-0.02
20120309	-0.05
20120312	-0.02
20120313	-0.03
20120626	-0.02

(a)



(b)

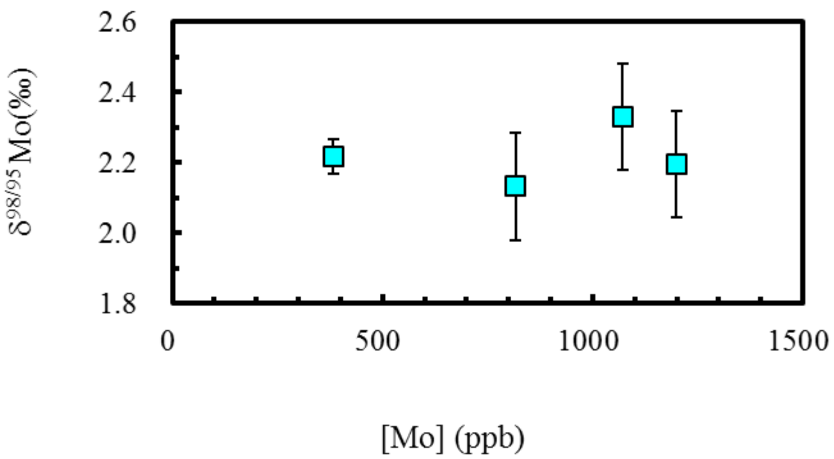


圖 3-1　GC-99 岩芯標本不等量萃取液之同位素值分析測試結果。將測試標本加入不等比例量之萃取液，經由第二章所述實驗步驟進行測試之結果。(a) 在單位重量下的標本加入不等比例的萃取液進行同位素值測定所得之同位素分佈圖；(b) 加不等量萃取液下，所萃取之鉬含量與同位素分佈圖。

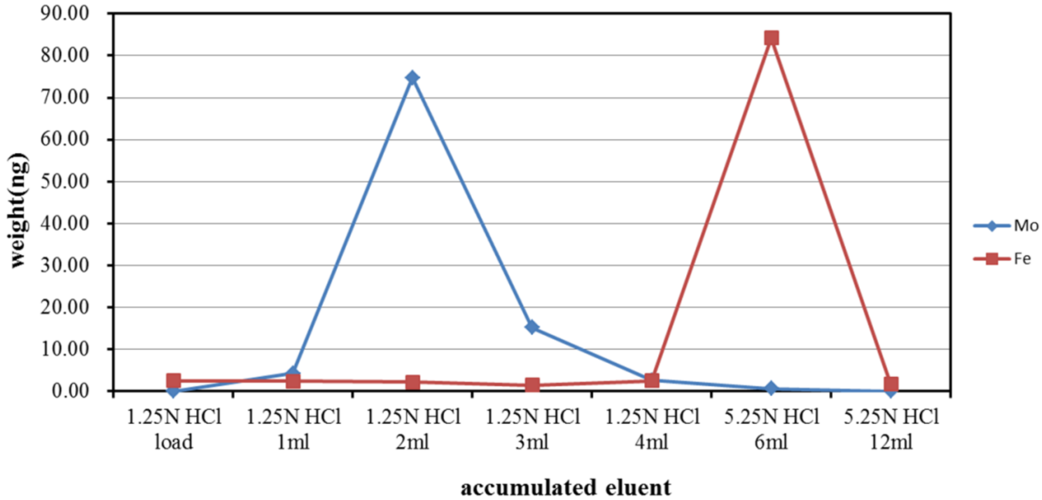


圖 3-2　鉬與鐵元素利用 AG50W-X8 陽離子交換樹脂之分離測試結果。

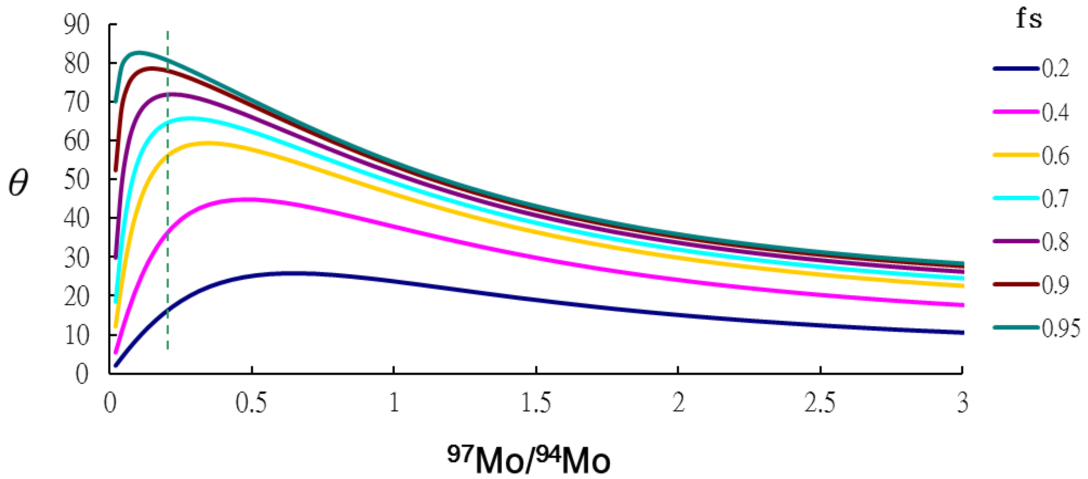


圖 3-3　兩平面夾角(θ)在不同 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 值與 fs 值下之評估。橫軸為雙示蹤劑中 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 值之變化，fs 為混合物(mixture)中示蹤劑之莫耳分率。

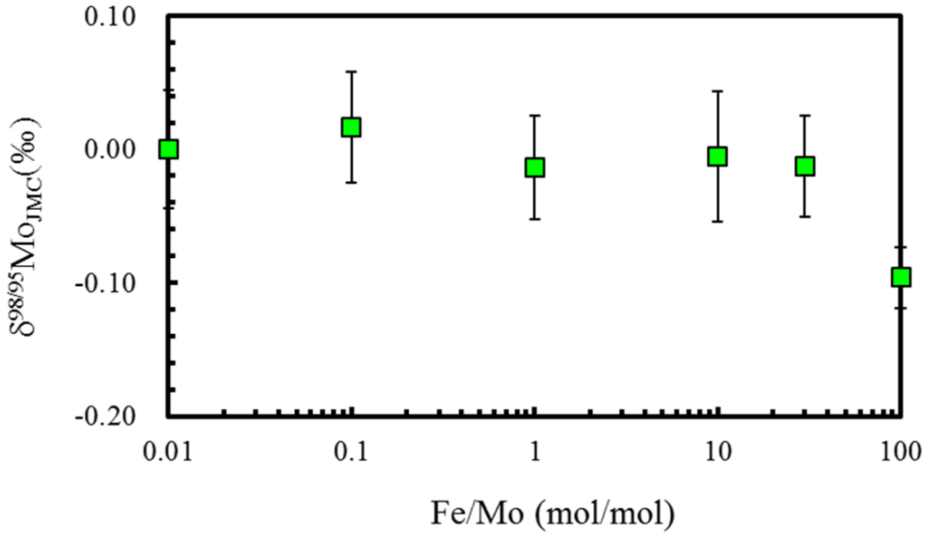


圖 3-4　標準品中不等量之鐵添加對鉬同位素值所造成之同位素分化效應的測試結果。橫軸為 6 個添加不同 Fe/Mo 莫耳比之樣品，誤差線為 2SD。

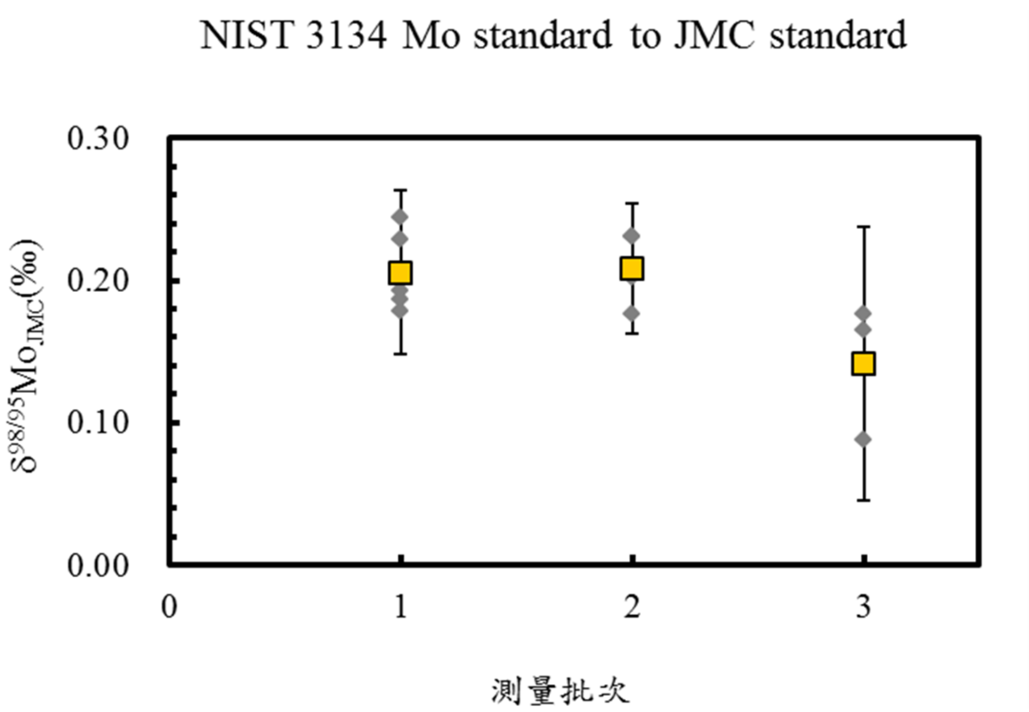


圖 3-5　不同標準品間鉬同位素值之對照。測量批次之總平均為 $\delta^{98/95}Mo=0.18\pm0.08‰$(2SD)。

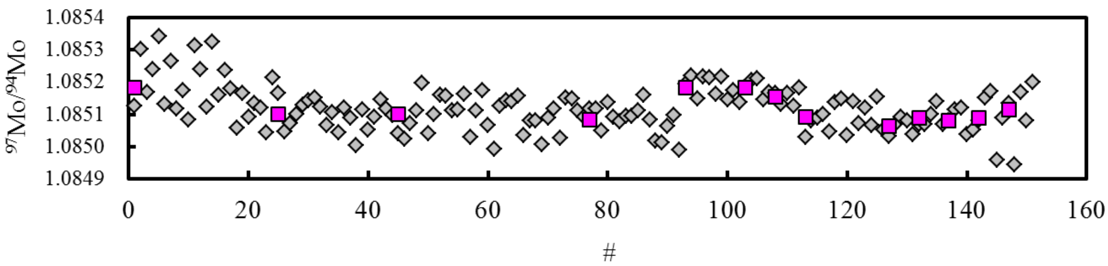


圖 3-6　質譜儀穩定度之監測。圖中為 $^{97}Mo/^{94}Mo$ 之比值，Average=1.08509 2RSD=0.09‰。

第四章 貝加爾湖岩芯紀錄結果與討論

4.1 岩芯年代架構

岩芯紀錄之解釋必須建立在良好年代架構上。本研究工作之岩芯 GC-99 取自貝加爾湖南湖盆岩芯；此為同岩芯位址 BDP-99 的重力岩芯。由於 GC-99 暫無絕對定年的資料，故採用已有的 BDP-99 定年架構 (Shichi et al, 2007)與同取自貝加爾湖南部鄰近的 CON01-606-3 (Piotrowska et al, 2004)二湖芯做對比 (見圖 2-1)，以建立岩芯 GC-99 之初步定年資料。

本研究岩芯主要是建立在岩芯 CON01-606-3 之年代架構上，並利用岩芯 BDP-99 最上層一個年代控制點來進行對比確認。岩芯 CON01-606-3 之年代架構乃建立於沉積物中的孢粉的碳-14 定年(Piotrowska et al., 2004)(圖 4-1)。此外，Boes 等人 (2005)利用此碳-14 定年架構建立了岩芯磁感率之變化記錄，並獲得與貝加爾湖中多處其他岩芯的磁感率記錄很好的比對，顯示 CON01-606-3 岩芯之年代架構的可信度。本研究利用岩芯 CON01-606-3 的年代架構所推算得的沉積速率，再以 BDP-99 湖芯上層一年代為控制點，進而重建本論文研究的岩芯 GC-99 長度 120 公分以來之年代架構。根據此岩芯的外插推斷，本研究之岩芯 GC-99 共三公尺長的岩心紀錄應在 24ka 以內(圖 4-2)

4.2 貝加爾湖沉積岩芯的鉬含量與同位素之記錄

前人對於鉬元素之研究主要集中於海洋環境上(Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003; Poulson et al, 2006)，而湖泊中鉬元素之研究至今未見發表，因此本研究希望重建貝加爾湖古湖水的鉬同位素記錄及其反映的氣候變遷記錄。由研究已知鉬元素在海水中可高度溶解(Morford and Emerson, 1999)，但在還原環境下其溶解度會降低，因此若沉積物中鉬元素含量增高則可能代表受還原環境影響(Emerson and Huested, 1991)。在同位素方面，鉬同位素會受到來源與氧化還原反應機制，因此同位素值會反映此些機制的特徵(見圖 1-1 與圖 1-2, Siebert et al., 2003;

Poulson et al, 2006)。研究發現，海洋中錳核中鉬同位素值最負($\delta^{98/95}Mo$= -0.7‰)，火成岩次之($\delta^{98/95}Mo$= 0.0‰)，海水中之同位素值最重($\delta^{98/95}Mo$= 2.3‰) (見圖 1-1, Siebert et al., 2003)。此外，鉬同位素在不同的氧化還原反應下也會有不同的同位素分化效應，在氧化環境中鉬同位素值較輕，而在還原環境下則較重(Siebert et al., 2003; Poulson et al, 2006)。

圖 4-3 為岩芯 GC-99 之鉬同位素值與鉬含量隨岩芯年代變動的記錄。在此圖顯示岩芯記錄中，鉬同位素最明顯的特徵在於岩芯 100 公分處(即年代約 12 ka)有一峯值，並以此為分界可分為前後兩個明顯的沉積階段。在年代 12ka 以前，其平均$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134} = -0.53$‰；而在 12ka 以來，為$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134} = -2.19$‰。整個岩芯中鉬含量在鐵錳相中約占沉積物 100~2000ppb，相對於平均地殼鉬含量 1.5ppm(Taylor, 1989)，顯示此岩芯中鐵錳相之鉬含量約占 5~60%(扣除深度 39.5 公分的分析結果)。岩芯深度 100 公分之標本經過多次重覆實驗，所測得同位素值均相同，此呈現全岩芯變動中最重的鉬同位素值。不過，此峯值或許受到標本岩芯採樣過程中的汙染，致使同位素值受到干擾，此仍尚待檢驗確認。而岩芯深度 39.5 公分處之鉬含量已超越平均地殼值，顯然不是單獨只經由水體環境中自生而可形成之高值。而取樣與實驗的汙染並無法解釋，因此推論可能存在額外鉬含量之來源，以至於造成此深度之鉬含量異常的峯值。

由於是萃取鐵錳相中所吸附之元素，而利用此方法可排除陸源物質的影響(Bayon et al., 2004；陳, 2010)，所以此 39.5 公分處含量異常高值應不會是因為陸源物質所造成。另外，由於埋藏在沉積物中的有機物需要消耗氧氣來進行分解，若當氧氣提供不足，有機物的再礦化作用則需依賴其他物質提供氧化還原反應的進行(Libes, 2009)。由於鉬元素受氧化還原的影響極為敏感(見圖 1-2)，故岩芯濃度中的含量峰值推測可能是因此還原反應致使鐵元素釋出且造成孔隙水中溶解態的鉬元素大量移除，因此產生了 GC-99 岩芯標本 39.5 公分處鉬元素濃度異常高於其他標本的含量值。而同位素值也受到此機制反應下產生略為偏向較重的分化效應值。

使用本研究方法所得到之鐵錳相中鉬同位素代表此溶解在湖泊中之鉬元素直接自生於鐵錳氧化物上。加上使用序列萃取方法的關係，可排除陸源物質的影響，因此可反映水體之訊號。鉬吸附在鐵錳氧化物的現象類似於海洋中水成鐵錳核中的鉬，即鉬離子直接吸附於自生的鐵錳核上。而此吸附過程同時會發生分化效應，造成與海水的$\delta^{98/95}$Mo 值形成 3‰的差異(Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003)。在本研究的 GC-99 岩芯深度 100 公分(即年代約 12ka)以前之鉬同位素訊號(表 4-1)與海洋中錳核之鉬同位素訊號接近。Siebert 等(2003)研究發現，各大洋中錳核的鉬同位素值約為$\delta^{98/95}$Mo= −0.7‰，而錳核生成於氧化環境下的大洋中。因此本研究所得之同位素值類似於氧化環境，顯示在本岩芯深度 100 公分以前(年代約 12ka 以前)，貝加爾湖其湖泊底水之鉬同位素值應與大洋水體之鉬同位素訊號接近。顯示不論是鉬的來源或是氧化與還原之環境，在這 12ka 年間，貝加爾湖底水與大洋水底都是一致的。由於岩芯紀錄的解析度遠高於海水的錳核，它較錳核更有機會看到環境變遷對鉬同位素的影響。

相對的，在岩芯 GC-99 上段的鉬同位素值相對於下段呈現較負的$\delta^{98/95}$Mo 值，若將鐵錳相中吸附鉬所造成的同位素差值的 3‰修正之後可以回推貝加爾湖湖水的鉬同位素值訊號(圖 4-4)。岩芯各標本的分析值回推的結果顯示在此岩芯上段 (即 12ka 以來的間冰期)，湖水的同位素值平均為$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= 0.81‰ (變動範圍為 0.34‰ ~1.47‰)，而岩芯下段 (即 12ka 至 24ka 的上次冰期)回推湖水的鉬同位素值則平均為$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= 2.47‰(變動範圍為 1.17‰ ~3.02‰)。由此推論，間冰期間貝加爾湖回推之湖水鉬同位素值不同於現今海水的鉬同位素值($\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= 2.09‰)；但於上次冰期期間，貝加爾湖湖水與大洋海水的鉬同位素值相同。而就岩芯最頂端(即 core top)標本的$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= -1.98‰，由此回推現今貝加爾湖水體的鉬同位素值應為$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$= 1.02‰。而此值尚待直接採湖水水體做對比及驗證。

在本研究中岩芯深度 100 公分(即年代約 12ka)以來之鉬同位素訊號與 100 公分以前的同位素值產生偏移(表 4-1)。鉬同位素值偏移至$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$ = −2.19‰，

顯示在岩芯上段所紀錄之同位素很明顯不同於深度 100 公分以前。由前述之理論，岩芯上下兩階段的偏移是否亦是受到有機物的再礦化作用的影響還原反應使較多鐵含量的釋出而移除孔隙水的鉬元素？檢視本岩芯鐵含量的紀錄，在岩芯下半段鐵之含量較高(圖 4-5)，理應更能促進鉬元素的吸附，但分析結果顯示(圖 4-3)，岩芯下半段鉬含量卻是較低的，顯然岩芯以 12ka 為界上下段同位素值的偏移並不是受控於有機物再礦化作用的影響。在貝加爾湖矽藻的生物量研究中發現在冰期時湖水中的矽藻含量很少，但在間冰期時湖水中矽藻含量則會增多。而當生物量變多時，這些生物死亡後有機物的分解會消耗水中的氧氣。在間冰期時所消耗的氧氣應會相對於冰期時來得多，而此消耗氧的過程會使湖水的氧化還原狀態發生改變。因此在間冰期時湖水應呈現較缺氧的狀態使得鉬同位素值會偏向較正的值；而冰期時湖水應較不缺氧使得鉬同位素會呈現較負。但此推論的現象卻與岩芯中回推的湖水鉬同位素訊號值呈現相反的趨勢，顯示湖水的變動並不是由此機制所造成。

已知鉬同位素會受到氧化還原環境與來源影響，而鐵錳相中鉬元素源自於水體，因此造成此偏移之現象推測可能的原因為二。一為水體中鉬同位素值的源始發生改變，另一原因為湖泊偏向更氧化之環境。而造成水體訊號改變的原因推測可能與輸入湖泊之河水訊號值產生變化有關。Pearce 等(2010)對冰島地區的河水研究中發現，物理風化作用並不會使河水中溶解的鉬同位素訊號與岩床產生差異；但化學風化就會對河水中鉬同位素訊號與岩床產生差異。不過，由於貝加爾湖的圍岩皆同為火成岩，各河流的河水改變應不至於產生本岩芯變動如此大的鉬同位素偏移值。再者，根據 Morley 等(2005)對貝加爾湖矽藻中的氧同位素研究發現，南部與北部河川在冰期與間冰期輸入貝加爾湖的河水比例會發生改變；在冰期時由北部河川輸入的河水比例會增大。不過，如同上述南北河川河水的鉬同位素訊號應不致有極大的差異，所以縱使輸入的比例改變時仍不會對湖水中的鉬同位素值的記錄造成影響。目前對於貝加爾湖各河流流域中的鉬同位素的研究仍未有資料發表，故釐清此推論仍尚待日後更多的研究與探討。

最後，可以造成貝加爾湖湖水鉬同位素訊號於上次冰期至間冰期的偏移原因即是湖泊環境不同氧化程度的結果所致。而此結果可能源自於冰川的覆蓋對湖水所造成的影響。在間冰期時，由於湖面未被冰所覆蓋因此氧氣的通透不受阻隔，使得湖泊呈現豐富含氧的狀態，鉬同位素值會較負；而在冰期時由於冰覆蓋了湖面，因此阻隔了氧氣的通透，使得氧氣的供應並不如間冰期多，因此造成湖水含氧下降，而結果造成鉬同位素值會偏向較正。有無冰覆蓋的機制所造成的鉬同位素變化情況，與經由回推所得之湖水$\delta^{98/95}$Mo 值變動呈現同向的關係(見圖 4-4)，顯示此因素為可能主要造成湖水鉬同位素發生改變的機制。由於間冰期無覆冰的阻隔，故有較多的日照度與更多的含氧量，因此亦提供了在此中高緯度區域於間冰期間較高的生物生產力。

至今在鉬含量及同位素的分析研究工作中，由於並無使用序列萃取技術進行鉬同位素之分析，因此無法使用鐵錳相之鉬同位素訊號值與前人所劃分之氧化還原環境作比對。雖然此岩心下段鐵錳相中鉬同位素訊號很類似大洋中錳核之鉬同位素訊號，顯示此湖泊在此段時間內可能為氧化之環境；但為了與前人利用全岩消化所得之氧化還原環境作用作比對，本研究須將鐵錳相之鉬同位素值經修正平均地殼鉬含量(Taylor, 1989)，進行回推的平衡計算，以反映沉積物標本在全岩消化下應得之鉬同位素值 (即$\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}$)。利用下列計算式進行計算 $\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}=\delta^{98/95}Mo_{Fe\text{-}Mn}\times X_{Fe\text{-}Mn}+\delta^{98/95}Mo_{crust}\times(1-X_{Fe\text{-}Mn})$，$\delta^{98/95}Mo_{Fe\text{-}Mn}$ 為鐵錳相標本所測得之鉬同位素數值。$X_{Fe\text{-}Mn}$ 為鐵錳相中鉬含量占整體地殼鉬含量的比例。由於貝加爾湖附近岩床為火成岩，所以帶入$\delta^{98/95}Mo_{crust}=0‰$。計算的結果所得之鉬同位素值的變動如表 4-1 及圖 4-5 所示。其中顯示 GC-99 岩心仍以岩芯深度 100 公分為界(即年代 12ka)分為前後兩不同時期的變動趨勢，前段冰期期間$\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}$值為 -0.21 ‰~ 0.07‰，而後段間冰期期間$\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}$值為-0.36 ‰~ -0.99‰。雖然本研究之岩芯鉬同位素值呈現兩階段，但此兩階段鉬同位素修正值所呈現之結果仍多屬於氧化環境。推測貝加爾湖在過去 24ka 以來的紀錄湖泊為氧化環境。現今的紀錄也顯示貝加爾湖為氧化環境(Martin et al., 1998)。此外在深度 39.5 公分之標

本由於鉬含量超過平均地殼之含量,所以並無法如其它標本做同位素平衡值的修正(圖 4-5)。

表 4-1 貝加爾湖岩芯之鉬同位素值紀錄。鉬同位素值分別對照於不同標準品。

Depth(cm)	$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$(‰)	$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$(‰)	$\delta^{98/95}Mo_{MOMo}$(‰)	$\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}$(‰)
0.5	-1.79	-1.98	-4.07	-0.39
9.5	-1.67	-1.86	-3.95	-0.99
19.5	-2.33	-2.52	-4.61	-0.65
29.5	-1.97	-2.16	-4.25	-0.52
39.5	-1.34	-1.53	-3.62	-2.06
49.5	-1.83	-2.02	-4.11	-0.73
59.5	-2.30	-2.49	-4.58	-0.49
69.5	-2.47	-2.66	-4.75	-0.37
79.5	-2.18	-2.38	-4.47	-0.50
89.5	-2.06	-2.25	-4.34	-0.36
99.5	2.22	2.03	-0.06	1.16
109.5	-0.88	-1.07	-3.16	-0.06
119.5	-0.26	-0.46	-2.55	-0.04
129.5	-0.13	-0.32	-2.41	-0.04
139.5	-0.51	-0.70	-2.79	-0.05
149.5	-0.54	-0.73	-2.82	-0.18
159.5	0.00	-0.20	-2.29	-0.05
169.5	-1.07	-1.26	-3.35	-0.21
179.5	0.21	0.02	-2.07	0.00
189.5	0.00	-0.19	-2.28	-0.04
199.5	-0.10	-0.29	-2.38	-0.03
209.5	0.66	0.47	-1.62	0.07
219.5	-0.48	-0.67	-2.76	-0.17
229.5	-0.32	-0.51	-2.60	-0.10
239.5	-0.40	-0.59	-2.68	-0.13
249.5	-0.41	-0.60	-2.69	-0.13
259.5	-0.16	-0.35	-2.44	-0.07
269.5	-0.49	-0.68	-2.77	-0.17
279.5	0.09	-0.10	-2.19	-0.03
289.5	-1.64	-1.83	-3.92	-0.21

註：$\delta^{98/95}Mo_{JMC}$、$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$與$\delta^{98/95}Mo_{MOMo}$為鐵錳相標本相對於各標準品之鉬同位素值。$\delta^{98/95}Mo_{(全岩)}$為經平衡計算之鉬同位素值(詳見本文)。

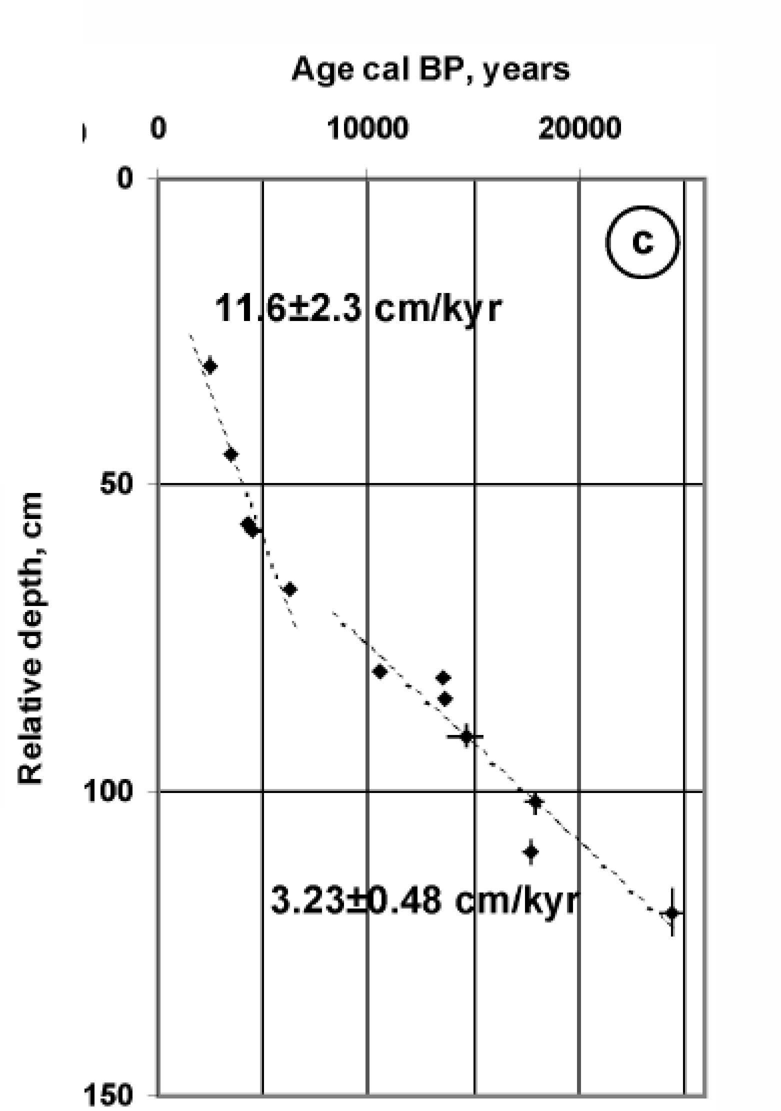


圖 4-1　岩芯 CON01-606-3 之年代架構。本圖摘自 Piotrowska 等(2004)文章之圖 4-C。

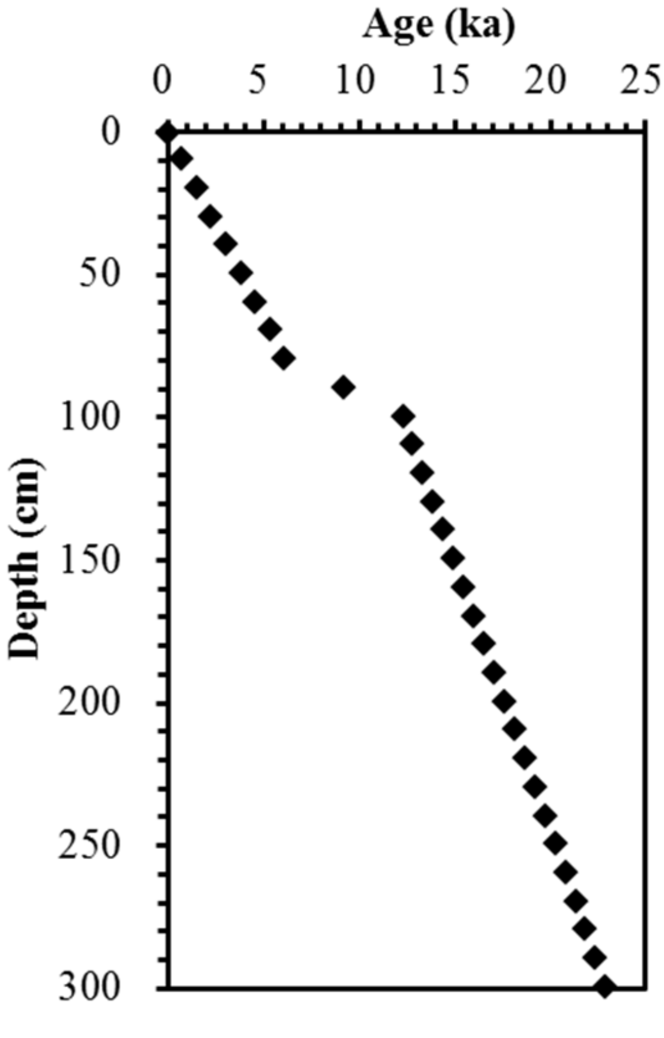


圖 4-2　岩芯 GC-99 之年代架構。(詳見本文)

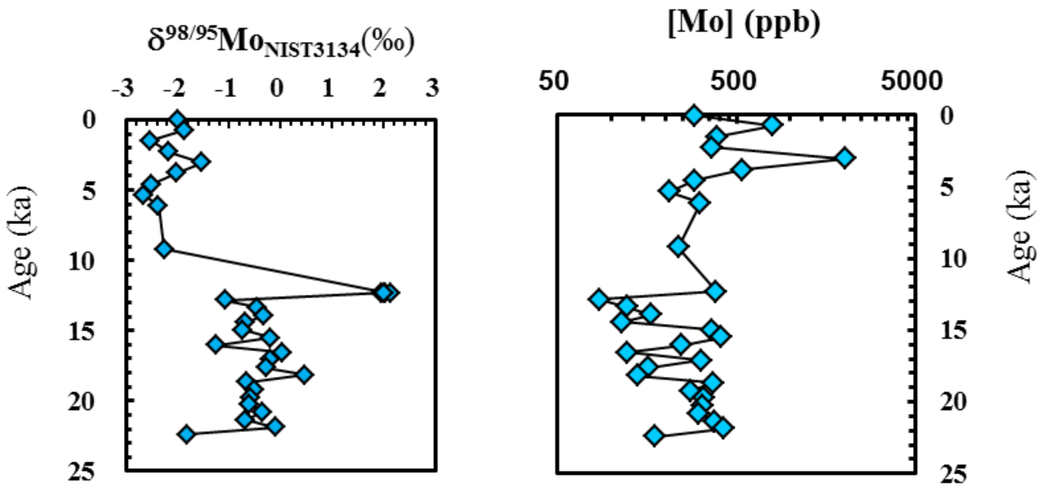


圖 4-3　岩芯 GC-99 之鉬含量與鉬同位素值隨年代變化。(a)同位素值隨年代之變化，同位素值相對於 NIST3134 標準品。(b)岩芯中鉬濃度值隨年代之變化。

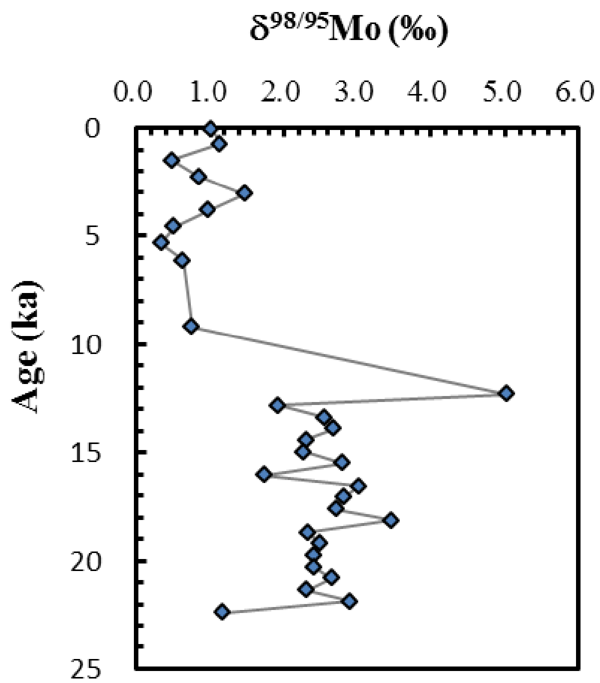


圖 4-4　貝加爾湖古湖水鉬同位素推算值隨時間變動之紀錄。此推算值乃利用表 4-1 的$\delta^{98/95}Mo_{NIST3134}$計算之結果

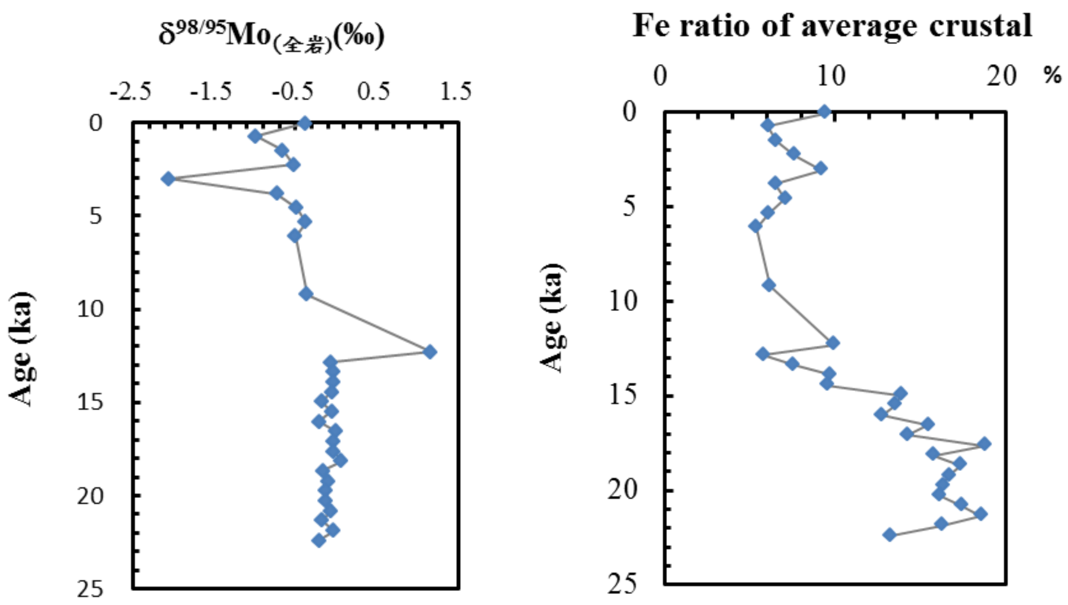


圖 4-5　岩芯 GC-99 鉬含量經平均地殼含量修正反推之結果。(a)鐵錳相之同位素值利用平均地殼之鉬含量進行同位素平衡，所得之同位素值隨年代之變動圖。(b)鐵元素在鐵錳相占平均地殼濃度之百分比隨年代變動圖。利用 Taylor(1989)所報導之平均地殼值來計算。

第五章 結論

本論文工作已成功地建立利用多接收器感應偶合電漿質譜儀(MC-ICPMS) 進行分析鉬同位素之技術。並分析貝加爾湖岩芯 GC-99 之鉬含量與鉬同位素。本研究工作利用序列萃取方式將沉積物中吸附在鐵錳氧化物上的元素萃取出來,並搭配雙示蹤劑解析法測量計算鉬同位素值。

在方法建立上，本研究評估了不等量萃取液是否會影響標本鉬同位素值，結果顯示並無顯著的影響。並且確認標本與雙示蹤劑在 2:3 混合比例下，同位素計算結果的誤差值最小。此外,評估鐵含量對質譜儀分析鉬同位素值的分化效應。在 Fe/Mo 莫耳比小於 30 之情況下，鉬元素之同位素值測量應不會因此受鐵含量的變動而造成差異。而層析的過程中也能將鉬與鐵元素有效的分離開來。

本研究工作中使用兩種標準品並將貝加爾湖芯標本的$\delta^{98/95}Mo$相對二標準品換算，以便可與他人研究作鉬同位素值的比較與探討。利用鐵錳相萃取方式可進行鉬同位素回推計算，進而推算出湖水可能代表的鉬同位素訊號。岩芯 GC-99 之鉬同位素最明顯的特徵在於岩芯深度 100 公分(即年代 12ka)處有一特徵值，並以其為分界分為前後兩個明顯的階段。在深度 100 公分以前其平均$\delta^{98/95}Mo_{JMC} = -0.34‰$；而在深度 100 公分以來為$\delta^{98/95}Mo_{JMC} = -1.99‰$。顯示在此兩階段所代表之水體性質很明顯不同,經推論應是冰期與間冰期間貝加爾湖受冰川覆蓋程度的差異造成不同程度的氧化而促使鐵錳相之鉬同位素訊號值發生偏移。而且，整體而言在此岩芯紀錄中鉬同位素資料顯示在過去 24ka 以來貝加爾湖多屬於氧化環境。

參考文獻

壹、中文文獻

陳志華（2010）南海沉積物自生鐵錳氧化物中稀土元素及釹、鉿同位素成分：重建南海過去三千萬年以來深水循環之演化史。國立成功大學地球科學研究所碩士論文。

賴諭萱（2006）利用 MC-ICPMS 及 TI-MS 精確測量海水中鈣元素之同位素比值。國立成功大學地球科學研究所碩士論文。

貳、英文文獻

Wetherill, G.W. 1964. Isotopic composition and concentration of molybdenum in iron meteorites. J Geophys Res, 69: 4403-4408.

Anbar, A.D., 2004. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions. In: C.M. Johnson, B.L. Beard and F. Albarede (Editors), Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, pp. 429-454.

Anbar, A.D., Knab, K.A. and Barling, J., 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICPMS. Analytical Chemistry, 73(7): 1425-1431.

Barling, J. and Anbar, A.D., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. Earth and Planetary Science Letters, 217(3-4): 315-329.

Barling, J., Arnold, G.L. and Anbar, A.D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. Earth and Planetary Science Letters, 193(3-4): 447-457.

Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W. and Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. Earth and Planetary Science Letters, 224(3-4): 477-492.

Bezrukova, E., Bukharov, A., Bychinskii, V., Vilyams, D., Gvozdkov, A., Geletii, V., Gorgelyad, A., Gorokhov, I., Ivanov, E., Kavai, T., Kalmychkov, G., Karabanov, E., Kerber, E., Kolman, S., Kochukov, V., Kravchinskii, V., Krainov, M., Krapivina, S., Kudryashov, N., Kuzmin, M., Kulagina, N., Letunova, P., Pevzner, L., Prokopenko, A., Solotchin, P., Tkachenko, L., Fedenya, S., Khakhaev, B., Khomutova, M., Khursevich, G., Sholts, K. and Members, B.D.P., 2004. High-resolution sedimentary record in a new BDP-99 core from Posol'sk Bank in Lake Baikal. Geologiya I Geofizika, 45(2): 163-193.

Boes, X., Piotrowska, N. and Fagel, N., 2005. High-resolution diatom/clay record in Lake Baikal from grey scale, and magnetic susceptibility over Holocene and Termination I. Global and Planetary Change, 46(1-4): 299-313.

Collier, R.W., 1985. Molybdenum in the northeast Pacific-Ocean. Limnology and Oceanography, 30(6): 1351-1354.

Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T. and Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. Earth and Planetary Science Letters, 145(1-4): 65-78.

Demske, D., Heumann, G., Granoszewski, W., Nita, M., Mamakowa, K., Tarasov, P. E. and Oberhänsli, H., 2005. Late glacial and Holocene vegetation and regional climate variability evidenced in high-resolution pollen records from Lake Baikal. Global and Planetary Change, 46(1-4): 255-279.

Dodson, M.H., 1963. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I - General first-order algebraic solutions. Journal of Sceintific Instruments, 40: 289-295

Emerson, S.R. and Huested, S.S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. Marine Chemistry, 34(3-4): 177-196.

Frauston da Silva, J.J.R. and Williams, R.J.P.,2001. The bioligical chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life. Clarendon press.

Galer, S.J.G., 1999. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. Chemical Geology, 157(3-4): 255-274.

Greber, N.D., Siebert, C., Nagler, T.F. and Pettke, T., 2012. δ98/95Mo values and Molybdenum Concentration Data for NIST SRM 610, 612 and 3134: Towards a Common Protocol for Reporting Mo Data. Geostandards and Geoanalytical Research, 36(3): 291-300.

Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosslemans, J.F.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., and Vaughan, D.J., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60: 3631–3642,.

Libes, S., 2009. Introduction to marine biogeochemistry. Academic Press.

Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O. and Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. Chemical Geology, 236(3-4): 181-198.

Martin, P., Granina, L., Martens, K. and Goddeeris, B., 1998. Oxygen concentration profiles in sediments of two ancient lakes: Lake Baikal (Siberia, Russia) and Lake Malawi (East Africa). Hydrobiologia, 367: 163-174.

McManus, J., Nagler, T.F., Siebert, C., Wheat, C.G. and Hammond, D.E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. Geochemistry Geophysics Geosystems, 3.

Minoura, K., 2000. Lake Baikal: a mirror in time and space for understanding global change processes. Elsevire press.

Morford, J.L. and Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(11-12): 1735-1750.

Morley, D.W., Leng, M.J., Mackay, A. W., Sloane, H.J., 2005. Late glacial and Holocene environmental change in theLake Baikal region documented by oxygen isotopesfrom diatom silica. Globa and Planetary Change, 46: 221-233.

Nakagawa, Y., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Sohrin, Y., Irisawa, K. and Hirata, T., 2008. Precise isotopic analysis of Mo in seawater using multiple collector-inductively coupled mass spectrometry coupled with a chelating resin column preconcentration method. Analytical Chemistry, 80(23): 9213-9219.

Nakagawa, Y., Takano, S., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Hirata, T., Vance, D. and Sohrin, Y., 2012. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. Geochemical Journal, 46(2): 131-141.

Neubert, N., Heri, A.R., Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Schlunegger, F. and Villa, I.M., 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. Earth and Planetary Science Letters, 304(1-2): 180-190.

Neubert, N., Nägler, T.F. and Böttcher, M.E., 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. Geology, 36(10): 775.

Pearce, C.R., Burton, K.W., von Strandmann, P.A.E.P., James, R.H. and Gíslason, S.R., 2010. Molybdenum isotope behaviour accompanying weathering and riverine transport in a basaltic terrain. Earth and Planetary Science Letters, 295(1-2): 104-114.

Pietruszka, A.J., Walker, R.J. and Candela, P.A., 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. Chemical Geology, 225(1-2): 121-136.

Piotrowska, N., Bluszcz, A., Demske, D., Granoszewski, W. and Heumann, G., 2004. Extraction and AMS radiocarbon dating of pollen from Lake Baikal sediments. Radiocarbon, 46(1): 181-187.

Poulson Brucker, R.L., McManus, J., Severmann, S. and Berelson, W.M., 2009. Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes. Geochemistry Geophysics Geosystems, 10(6).

Poulson, R.L., Siebert, C., McManus, J. and Berelson, W.M., 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology, 34(8): 617.

Prokopenko, A.A., Khursevich, G.K., Bezrukova, E.V., Kuzmin, M.I., Boes, X., Williams, D.F., Fedenya, S.A., Kulagina, N.V., Letunova, P.P. and Abzaeva, A.A., 2007. Paleoenvironmental proxy records from Lake Hovsgol, Mongolia, and a synthesis of Holocene climate change in the Lake Baikal watershed. Quaternary Research, 68(1): 2-17.

Shichi, K., Kawamuro, K., Takahara, H., Hase, Y., Maki, T. and Miyoshi, N., 2007. Climate and vegetation changes around Lake Baikal during the last 350,000 years. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 248(3-4): 357-375.

Siebert, C., Nagler, T.F. and Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2: art. no.-2000GC000124.

Siebert, C., Nägler, T.F., von Blanckenburg, F. and Kramers, J.D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. Earth and Planetary Science Letters, 211(1-2): 159-171.

Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R. and Berelson, W.M., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. Earth and Planetary Science Letters, 241(3-4): 723-733.

Tossell, J.A., 2005. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(12): 2981-2993.

Wen, H.J., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X.K. and Zhang, Y.X., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 25(5): 716-721.

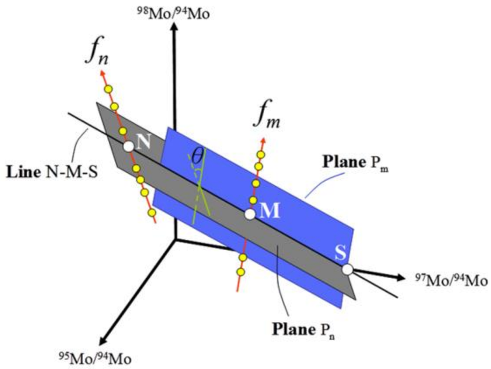
Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A. and Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(24): 4165-4178.

附錄

如何利用雙示蹤劑求出樣本之"真實"同位素比值 N?

利用此方法求解首先須先知道必要之參數即為欲使用之同位素 a、b、c、d，其原子量分別為 A、B、C、D，利用此四個同位素可形成三個比值。以此三比值為軸形成一空間架構(a/d, b/d, c/d)。所量測到之標本同位素比值(Nm)、混和物同位素比值(Mm)及雙示蹤劑之比值(S)。

Isotope ratio	a/d	b/d	c/d
Measured N (N_m)	n_1	n_2	n_3
Measured M (M_m)	m_1	m_2	m_3
Spike (S)	S_1	S_2	S_3



而標本的分化線(Normal line)因為是質量分化效應之關係因此有數學式可以用來描述此關係以 linear law 為例：

Normal line：$(n_1 * [1 + t(A - D)],\ n_2 * [1 + t(B - D)], n_3 * [1 + t(C - D)])$

Mixture line：$(m_1 * [1 + k(A - D)],\ m_2 * [1 + k(B - D)], m_3 * [1 + k(C - D)])$

其中 t、k 為任意常數，代表每一任意測量點即有一 t、k 值相對。

接著就利用這兩關係式搭配 S 點分別求出平面 P_n 與平面 P_m，在空間上能表示一平面特性之參數為此平面之法向量即為與此平面垂直之向量。而樣本分化線(Normal line)與 S 點都在平面 P_n 上，利用此關係即可求出 P_n 之法向量$\overrightarrow{N_\perp}$，利用 Normal line 之向量$\overrightarrow{f_n}$與向量$\overrightarrow{f_n - S}$之外積即可得知。

$$\begin{cases} \overrightarrow{f_n} =, \left(\frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial y}{\partial t}, \frac{\partial z}{\partial t}\right) = (n_1(A - D), n_2(B - D), n_3(C - D)) \\ \overrightarrow{f_n - S} = (n_1 - S_1,\ n_2 - S_2,\ n_3 - S_3) \end{cases}$$

$$\overrightarrow{N_\perp} = \overrightarrow{f_n} \times \overrightarrow{f_n - S} =$$

$$(n_2(B - D) * (n_3 - S_3) - n_3(C - D) * (n_2 - S_2),$$

$$n_3(C - D) * (n_1 - S_1) - n_1(A - D) * (n_3 - S_3),$$

$n_1(A-D)*(n_2-S_2)-n_2(B-D)*(n_1-S_1)) \equiv (n_{\perp 1}, n_{\perp 2}, n_{\perp 3})$

同理可解出 P_m 平面之法向量$\overrightarrow{M_\perp}$

$\overrightarrow{M_\perp} = \overrightarrow{f_m} \times \overrightarrow{f_m - S}$ =

$(m_2(B-D)*(m_3-S_3)-m_3(C-D)*(m_2-S_2),$

$m_3(C-D)*(m_1-S_1)-m_1(A-D)*(m_3-S_3),$

$m_1(A-D)*(m_2-S_2)-m_2(B-D)*(m_1-S_1)) \equiv (m_{\perp 1}, m_{\perp 2}, m_{\perp 3})$

而求完此兩平面(P_n 與 P_m)之法向量$\overrightarrow{N_\perp}$與$\overrightarrow{M_\perp}$後，由於此兩平面相交於 N-M-S 直線，

而此直線之方向向量即為向量$\overrightarrow{N_\perp}$與$\overrightarrow{M_\perp}$之外積。

$$\begin{aligned}\overrightarrow{NMS} &= (n_{\perp 1},\, n_{\perp 2},\, n_{\perp 3}) \times (m_{\perp 1},\, m_{\perp 2},\, m_{\perp 3}) \\ &= (n_{\perp 2} * m_{\perp 3} - n_{\perp 3} * m_{\perp 2}, \\ &\quad\; n_{\perp 3} * m_{\perp 1} - n_{\perp 1} * m_{\perp 3}, \\ &\quad\; n_{\perp 1} * m_{\perp 2} - n_{\perp 2} * m_{\perp 1}) \equiv (\alpha,\, \beta,\, \gamma)\end{aligned}$$

得出$\overrightarrow{NMS}$向量之後即可描述出直線 N-M-S 以 S 點為起點之數學關係

N-M-S line：$\left(S_1 + q\alpha,\; S_2 + q\beta,\; S_3 + q\gamma\right)$，其中 q 為任意實數。

接著只要求出 Normal line 與 N-M-S line 之交點即可解出 N 之解。

$$\begin{aligned}\mathrm{N} &= (n_1[1+t(A-D)],\, n_2[1+t(B-D],\, n_3[1+t(C-D]) \\ &= (S_1 + q\alpha,\, S_2 + q\beta,\, S_3 + q\gamma)\end{aligned}$$

其中只有 t、q 為未知數，只要求出 t 即可。

$$\begin{cases} n_1 + n_1 t(A-D) = S_1 + q\alpha \;\ldots 1 \\ n_2 + n_2 t(B-D) = S_2 + q\beta \ldots 2 \\ \quad n_3 + n_3 t(C-D) = S_3 + q\gamma \end{cases}$$

由 1、2 式解聯立可求出 t。

$$t = \frac{\alpha(n_2 - S_2) - \beta(n_1 - S_1)}{\beta n_1(A-D) - \alpha n_2(B-D)}$$

將 t 代回 Normal line 即可求出 N 值。