

中華民國第 55 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 地球科學科

第三名

030508

「石」間記憶－由鐘乳石探討大崗山之前世今生

學校名稱：高雄市立阿蓮國民中學

作者： 國二 林哲瑄 國二 吳辰書 國二 鍾景亘	指導老師： 曹鎮 邱聘修
---	----------------------------

關鍵詞：鐘乳石、大崗山

摘要

本報告研究大崗山軍用洞穴中之鐘乳石與石筍，量測其中沉積之鎂、鈣、鐵等物質濃度，並歸納各物質濃度與水泥礦場開採以及氣溫變化間之交互關係。

由實驗結果歸納發現石筍與鐘乳石中鐵的濃度，與礦場開採造成表土破壞有一定的相關性，而鎂/鈣比值則與當時的氣溫有關，再與中央氣象局實測氣溫資料進行比較，發現有不錯的相關程度，可以做為古代氣候參考指標，值得未來做更進一步的研究與討論。

一、前言

鐘乳石又稱石鐘乳，在石灰岩地區，含有二氧化碳的水滲入石灰岩隙縫中，會溶解其中的碳酸鈣。這溶解了碳酸鈣的水，經過地層從洞頂上滴下來時，由於水分蒸發、二氧化碳逸出，使被溶解的鈣質又變成固體碳酸鈣結晶，由上而下逐漸生長而成的稱為「鐘乳石」，而滴落到地面沉積由下向上生長稱為「石筍」，最後兩者相連成為石柱。

由於鐘乳石的逐年生長特性，正好將土壤中的成分變化也逐年的記錄下來，因此本報告嘗試以大崗山軍用洞穴中的鐘乳石和石筍進行分析，探討其中成分與氣溫變化以及礦場開採的相關性。

二、研究動機

前些時候電視上播放「看見台灣」節目，其中美麗的空拍景觀讓我感動不已，尤其有一幕描述水泥礦場開發破壞山林的景象令我印象深刻，也讓我聯想附近的大崗山也經歷過一段開礦的歷史，現在雖已停止開採，但造成的創傷是否能夠完全的復原呢？不禁引發我想要一探究竟的衝動，也使我們決定進行這次的科展研究。

正好 Discovery 節目提到科學家利用南極的冰芯溶解，分析其中逐層冰封的空氣成分，就可以知道溫室效應的變化，這讓我聯想起長輩說過附近的軍用洞穴中，有會滴水的鐘乳石，一滴滴的地下水帶來山上溶解的物質，而逐年成長的鐘乳石和石筍是否也一點一滴的記錄了山脈的歷史呢？是不是也一樣可以分析溫室效應的變化呢？

經過上網與圖書館找尋資料，發現有學者提出鐘乳石的成分與形成當時的氣候環境有關(李紅春，2000)，尤其可用鎂/鈣的比值來推估當時的氣溫，可惜的是這些資料都是討論數萬年前的古氣候，幾乎沒有人做過近年的分析。另外有關大崗山的開礦歷史，環球與嘉新兩家水泥廠雖於民國 86 年停止開採，但留下巨大的人工峽谷，地表雖然大多已長出植物，但地面以下的情況卻觀察不到，我們很好奇經過這麼多年到今天，開礦的傷口是否已經復原？表層土壤是否已減少流失回復穩定？植物是否已經回復水土保持的能力？

為此我們請教學校的地科以及化學老師，嘗試經由跨領域的合作，分析並定量鐘乳石中的鎂、鈣、鐵等微量元素，希望能進一步了解這些成分與氣候變遷及水土保持間的關聯性，並且進一步還原大崗山沒有被文字記錄到的時間記憶。

三、研究背景

大崗山主要由珊瑚礁石灰岩所構成，分布於高雄市岡山、阿蓮、田寮與燕巢一帶，因此當臺灣的水泥工業開始發展，大崗山就成了最佳的材料採集場，前山的北端有環球水泥公司，後山的南端有嘉新水泥公司，開採石灰岩作為製造水泥的原料，除炸山取石造成民房龜裂、空氣汙染外，並架設運石纜車跨越高速公路上空，造成自然景觀嚴重的破壞與變形，民國 86 年台灣西部採礦權到期，政府雖已下令不可再採石，然而大崗山已經千瘡百孔，經炸山採礦的傷口難以癒合。

大崗山由於地勢較高，長久以來一直是軍事重地，至今山頂上仍有國軍雷達站並設有軍隊駐防。本報告研究之軍用洞穴位於後山，為二次大戰日本殖民時期所開挖，位置偏僻平時人蹟少至，由中曾根康弘(時任大日本帝國海軍軍需少校，後為日本首相)於 1943 年駐防左營

時下令開挖，戰爭結束後國防部用鋼筋做成簡易圍籬後閒置，至今洞穴就成了蝙蝠的家園，而鐘乳石也得以在穩定的環境中生長。

四、研究目的

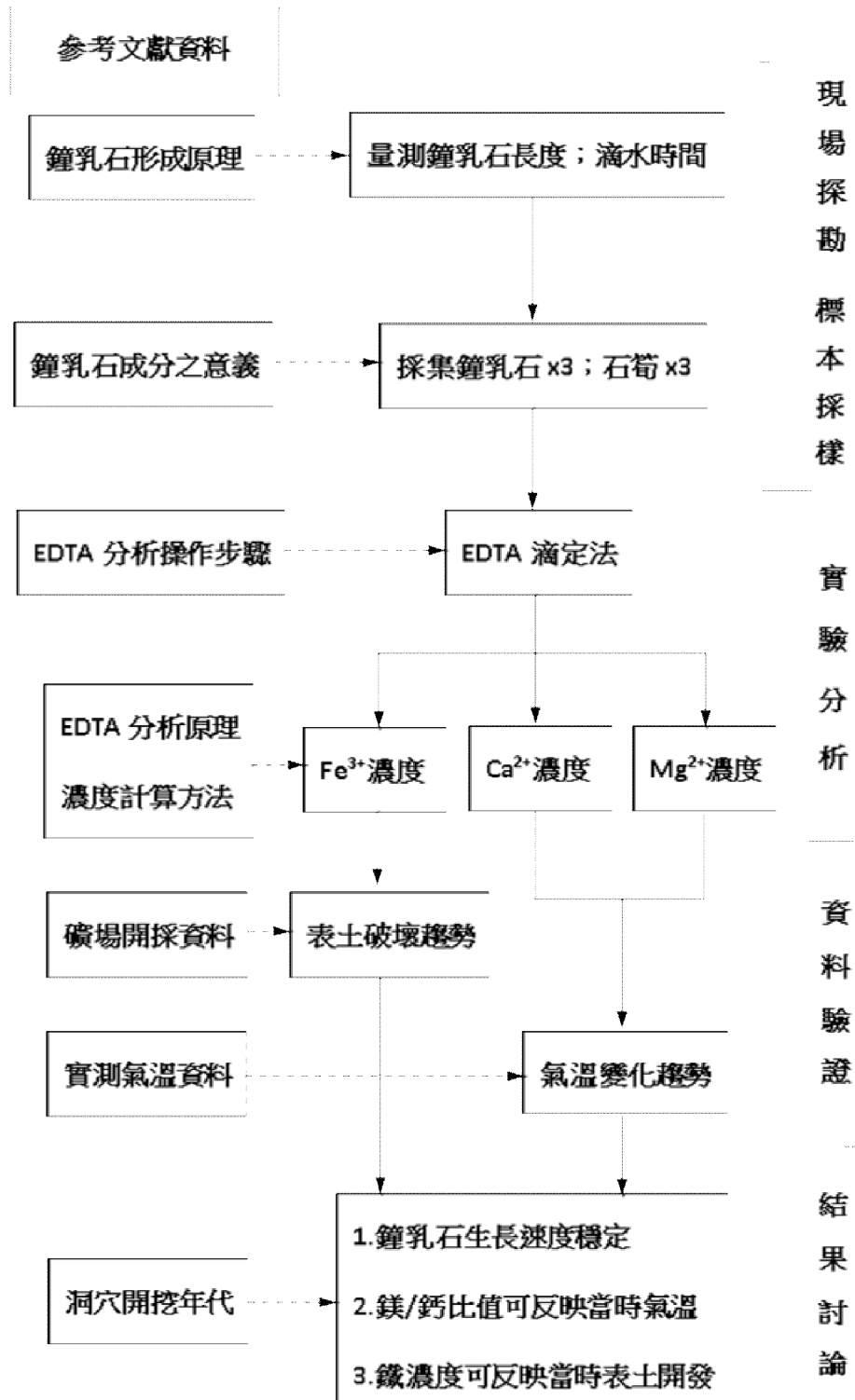
- 1.了解鐘乳石的生長速度與生長原理
- 2.量測鐘乳石與石筍中之鈣、鎂、鐵的濃度變化
- 3.探討鐘乳石與石筍中之成分變化與氣溫的關係
- 4.探討鐘乳石與石筍中之成分變化與礦場開採的關係
- 5.與實際氣溫資料對比與驗證

五、研究設備器材

- 1.鐘乳石×3 (現場採樣)
- 2.石筍×3 (現場採樣)
- 3.水樣×3 (現場採樣)
- 4.放大鏡
- 5.游標尺
- 6.pH 儀
- 7.滴定管
- 8.乙烯二胺基四乙酸二鈉鹽 (EDTA-2Na)
- 9.鉻黑 T (Eriochrome Black T)
- 10.羥基萘酚藍(Hydroxynaphthol Blue)
- 11.磺基水楊酸 (Sulfosalicylic acid)
- 12.氯化銨 (NH_4Cl)
- 13.氫氧化銨 (NH_4OH)
- 14.三乙醇胺 ($\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$)
- 15.硫化鈉 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- 16.硝酸 (HNO_3)

六、研究流程

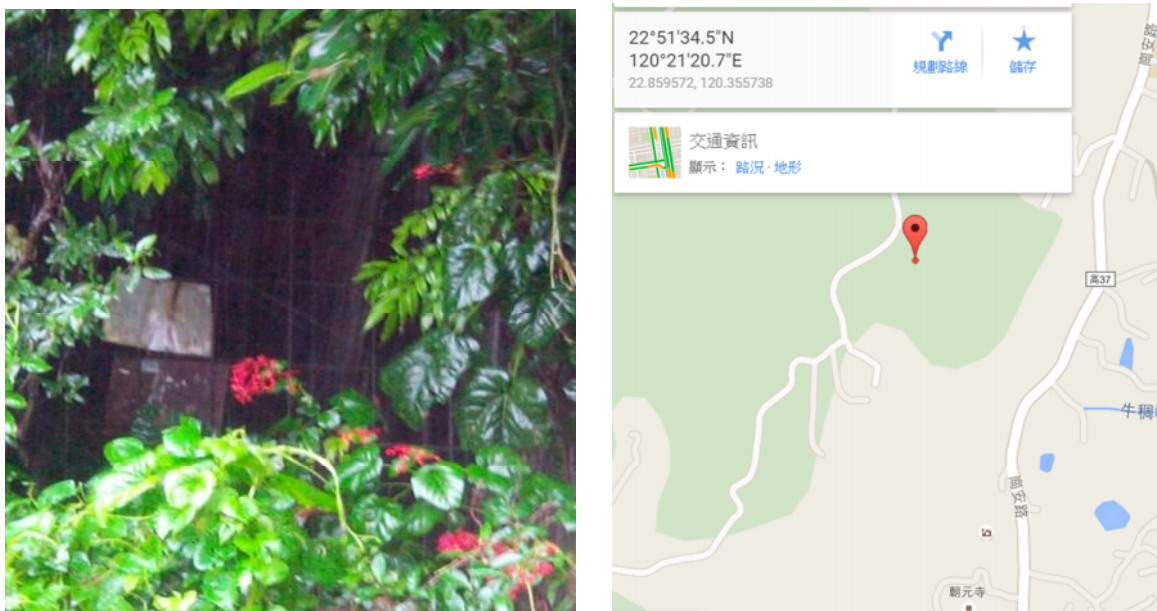
我們的研究過程分為現場探勘、標本採集、實驗分析、資料驗證與結果討論，搭配相關參考資料進行假設與驗證，最後得到符合科學的結論，詳細流程如下圖。



七、研究方法

1. 採樣地點：

本報告採樣地點位於大崗山後山，高雄市田寮區 **高 37** 道路旁山坡上之軍用洞穴，入口處有雜草生長，因此必須準備鏟刀及照明工具方可進入洞穴採樣。



圖一 洞穴入口與採樣地點

本軍用洞穴共有 5 個長度約 30 公尺的坑道並排，有一橫向聯絡通道貫通 5 個坑道，本報告採樣地點在第二坑道，距離洞口約 15 公尺處，採集鐘乳石與石筍及水滴樣本。



圖二 採樣地點鐘乳石生長情形

2. 鐘乳石生長速度與滴水速度：

我們在採樣地點選擇鐘乳石 50 支，分別以游標尺量測其長度並加以統計，如下表一，並逐一以碼錶量測每一支鐘乳石的滴水間隔時間，統計後取平均值如下表二，再將每一支鐘乳石的長度除以生長時間(約 71 年)即可得到 5 年平均生長速度，統計後取平均值如下表三所示。

表一 鐘乳石長度統計表

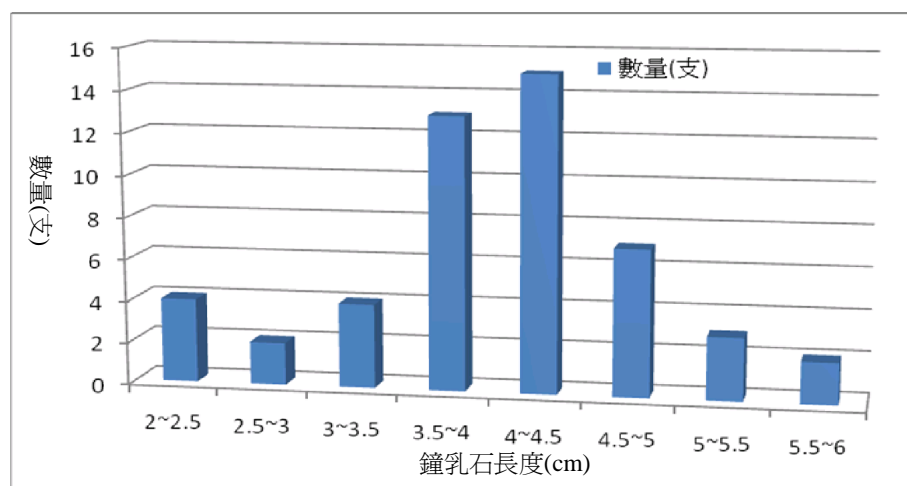
長度(cm)	2~2.5	2.5~3	3~3.5	3.5~4	4~4.5	4.5~5	5~5.5	5.5~6
數量(支)	4	2	4	13	15	7	3	2

表二 鐘乳石平均滴水時間統計表

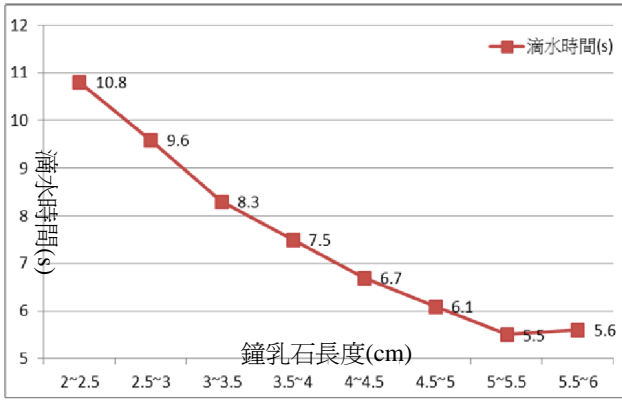
長度(cm)	2~2.5	2.5~3	3~3.5	3.5~4	4~4.5	4.5~5	5~5.5	5.5~6
滴水時間(s)	10.8	9.6	8.3	7.5	6.7	6.1	5.5	5.6

表三 鐘乳石平均生長速度統計表

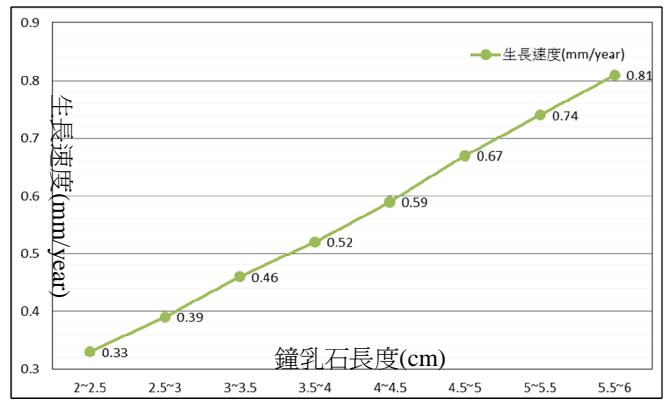
長度(cm)	2~2.5	2.5~3	3~3.5	3.5~4	4~4.5	4.5~5	5~5.5	5.5~6
生長速度(mm/year)	0.33	0.39	0.46	0.52	0.59	0.67	0.74	0.81



圖三 鐘乳石長度與數量統計圖



圖四 鐘乳石長度與滴水間隔時間圖



圖五 鐘乳石長度與平均生長速度圖

小結：

- ◎我們發現採樣區的鐘乳石並不是每一支都會滴水，在樣區中有十幾支不會滴水或滴水十分緩慢的鐘乳石被排除，只選擇其中的 50 支進行後續研究。
- ◎由於洞穴中相當黑暗，要以碼錶準確紀錄相鄰兩水滴的間隔時間並不容易，因此部分滴水較快的鐘乳石是先用攝影方式記錄，再回到學校以影片播放來計時。
- ◎由圖三可發現鐘乳石的長度多數集中在 3.5~5 公分，最長的一支可達 5.8 公分，由於有明確的紀錄洞穴開挖時間在 1943 年下旬，因此我們合理推論這些鐘乳石從 1944 年開始成長，至我們採樣(2014 年)約經過 71 年時間，再將鐘乳石長度除以生長時間就得到圖五的平均生長速度。
- ◎由圖四我們歸納生長速度越快的鐘乳石其滴水速度也越快，推測是由於愈多地下水帶來碳酸鈣沉積，最快者每年可生長 0.82mm，這比我們網路查到的一百年生長 1cm 快很多，推測是由於該地點靠近洞口，空氣流通使水分蒸發較快，造成碳酸鈣更容易飽和而析出沉積成鐘乳石。
- ◎我們必須作個基本假設，就是這些鐘乳石都從洞穴開挖時開始開始生長，並以穩定的速度生長至今，也就是說每一根鐘乳石都將近 71 歲了，這個假設將在後面結論中獲得證實(圖 20~圖 23)。

3. 採樣與觀察：

為避免破壞珍貴的鐘乳石，我們決定採樣三支鐘乳石及其下方的石筍三個，並用水樣瓶收集其滴落之水滴共三瓶，採樣步驟如下：

- a. 選定三支形狀較為平直的鐘乳石，各在下方收集水滴約 50ml 後密封瓶蓋。
- b. 為避免金屬離子妨礙後續實驗，使用塑膠刀緩慢將鐘乳石由基部與基岩分離。
- c. 再將鐘乳石下方對應生長的石筍由地面移除，帶回學校做進一步的分析。



圖六 鐘乳石生長情況



圖七 採取鐘乳石水樣



圖八 石筍生長情況



圖九石筍生長紋路近拍

小結：

◎我們觀察到越長的鐘乳石大多生長在洞頂越低處，而且滴水速度也較快，推論是因為水受重力往低處集中，造成水滴速度越快，也帶來越多碳酸鈣形成鐘乳石。

◎洞穴內的鐘乳石大多是中空的「蘇打管」型態，每一個鐘乳石開始於一滴載有礦物的水滴。當水滴落下，留下了很薄的一點方解石圈。接下來的水滴繼續留下新的方解石圈。最終，這些方解石圈形成非常細(0.5 毫米)的中空蘇打管，如果蘇打管的中

央孔隙被塞住，水就會向外流出形成實心的鐘乳石。我們採集的三支鐘乳石長度分別為 5.1cm(鐘乳石 1)、5.4cm(鐘乳石 2)與 4.8cm(鐘乳石 3)。

◎地面的石筍形狀均較為扁平，高度僅 2.5~3.5 公分，我們採集的三个石筍厚度分別為 3.2cm(石筍 1)、3.4cm(石筍 2)與 2.9cm(石筍 3)，將其切開後可發現明顯的生長紋，我們用放大鏡仔細觀察，發現只能辨識出約四十多條生長紋(我們原先推測應該有 71 條生長紋)，推論原因是我們的放大鏡不夠精密，而且有些年代生長的環紋顏色相近，由肉眼觀察會認為是同一環，所以無法以生長紋作為定年的依據。

◎由於我們的設備有限，因此要從石筍單獨取出一年的生長紋分析是相當困難的，就算勉強去做誤差一定相當大，因此我們採用折衷的方式，取出五年的石筍作分析，如此一來就可以得出每五年的平均氣溫變化趨勢。

4. 成分分析：

為了進一步了解各年代的氣溫變化，我們接著將鐘乳石和石筍進行化學分析，以便由化學成分的變化探討溫室效應，其步驟如下：

- a. 將採樣取得的三支鐘乳石，每一支均依長度分為 14 等分，使用氧化鋁研鉢將每等分磨成粉末，共計取得 42 份粉末樣本。
- b. 將採樣取得的三枚石筍，利用兩支游標尺固定推進，每一枚分為 14 等分採取石筍粉末，共計取得 42 份粉末樣本。
- c. 將採樣取得的三瓶水樣，及上述 a.b. 步驟取得之粉末，採用 EDTA 滴定法，來分析以上標本所含的鎂(Mg)鈣(Ca)和鐵(Fe)的含量。
- d. 分析成果與實際氣溫紀錄以及礦場開採歷史進行比對。

小結：

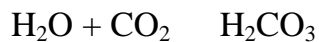
◎我們由參考資料得知在洞穴的穩定環境中，鐘乳石與石筍的生長速度相當穩定，因此我們合理假設將它均分為 14 等分後，每一等分就可以代表 5 年左右的時間。

◎我們由參考資料得知受氣候影響的成分是鎂(Mg)/鈣(Ca)的比例，而鐵(Fe)含量變化可能來自表土被破壞，爲了較精準的測定其含量，我們找了很多資料，發現以學校目前的儀器設備可用 EDTA 滴定法進行定量，其詳細步驟於後面介紹。

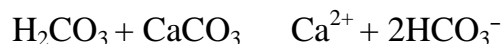
八、鐘乳石與石筍形成原理

石筍和鐘乳石是洞穴的碳酸鈣沉積物，其形成過程約可分爲 3 步驟。

(1) 降水經過大氣，吸收二氧化碳形成碳酸：



(2) 弱酸性雨水沿著土壤縫隙下滲，過程中溶解石灰岩地層，形成 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的飽和溶液：



(3) 碳酸鈣飽和溶液下滲入洞穴中時，由於壓力變小，使溶液中的 CO_2 散失到空氣中，加上水分開始蒸發，於是 CaCO_3 便因爲過飽和而結晶析出，沉澱形成鐘乳石，當水滴掉落地面後便形成石筍，最後兩者相連形成鐘乳石柱：



小結：

◎我們知道鐘乳石的形成是山上的石灰岩受到溶解，隨水流滲入洞穴後再結晶出來，因此當它慢慢生長時，當時水中的其他成分也會被一併的結晶在鐘乳石內，也就一步步的紀錄了當時的歷史，今天我們再去分析鐘乳石內的物質，希望能夠推論大崗山以往的歷史。

◎我們知道雨水是吸收空氣中的二氧化碳形成碳酸，而碳酸溶解石灰岩及表土後，將溶解出的鈣、鎂、鐵、鋁等物質再次結晶在石灰岩中，其中鐵的主要來源是表土，而鎂主要來自碳酸鹽圍岩溶解，因此一般可以利用鎂(Mg)/鈣(Ca)的比例作爲溫度變化的指標(參考李紅春教授，2000 ；陳長榮，2010)

九、EDTA 滴定法

爲分析上述鈣、鎂、鐵等物質在鐘乳石及石筍中的濃度，我們採用 EDTA 滴定法進行檢測，其步驟如下：

I、滴定鈣鎂總濃度：

- (1) 將七、4 步驟取得的鐘乳石及石筍粉末，每份以秤量紙秤取 0.1 克後放入燒杯，並加入 5mL 4N 硝酸(HNO_3)使粉末溶解，再加入蒸餾水至 50 mL。
- (2) 配製緩衝溶液：溶解 1.18g 含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽於 50 mL 蒸餾水中，將此溶液加入含 16.9 g 氯化銨和 143 mL 濃氫氧化銨之溶液內，混合後再加入蒸餾水定容至 250 mL。
- (3) 配製抑制劑：溶解 5.0 克含九個結晶水硫化鈉($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)於 100 mL 蒸餾水中，因爲此抑制劑會被空氣氧化而變質，應立即進行實驗，剩餘的抑制劑須用橡皮塞塞緊以防止空氣進入，水樣中如有其他重金屬存在，會與此抑制劑形成硫化物沈澱。
- (4) 配製指示劑：溶解 0.5 克乾燥粉末狀鉻黑 T(Eriochrome Black T)於 100 克三乙醇胺 (Triethanolamine)，每 50mL 被滴定溶液中加入 3 滴此指示劑。爲減少誤差，指示劑宜於使用前配製並立即進行實驗
- (5) 配製 EDTA 滴定溶液：加入 3.72 克含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽於少量蒸餾水中，再以蒸餾水定容至 1,000 mL，即配得 0.01M EDTA 滴定溶液，滴定溶液能自普通玻璃容器中萃取一些含有總硬度之陽離子，因此應於使用前配製並立即進行實驗，剩餘的應貯存於 PE 塑膠瓶或硼矽玻璃瓶內。
- (6) 將步驟(1)之待滴定水樣加入 1~2 mL 緩衝溶液，使溶液之 pH 值爲 10.0 ± 0.1 ，再加入 1mL 抑制劑以沉澱其他金屬離子，並於 5 分鐘內依下述步驟完成滴定。
- (7) 將上述水樣再加入 3 滴鉻黑 T(Eriochrome Black T)指示劑溶液。
- (8) 使用滴定管慢慢滴入 EDTA 滴定溶液，並同時攪拌之，直至淡紅色消失。當加入最後幾滴時，每滴的間隔時間約爲 3~5 秒，正常的情況下，滴定終點時溶液呈藍色。
- (9) 紀錄總共滴入的 EDTA 滴定溶液體積，即可推算溶液中所含的鈣鎂離子濃度。

II、滴定鈣濃度：

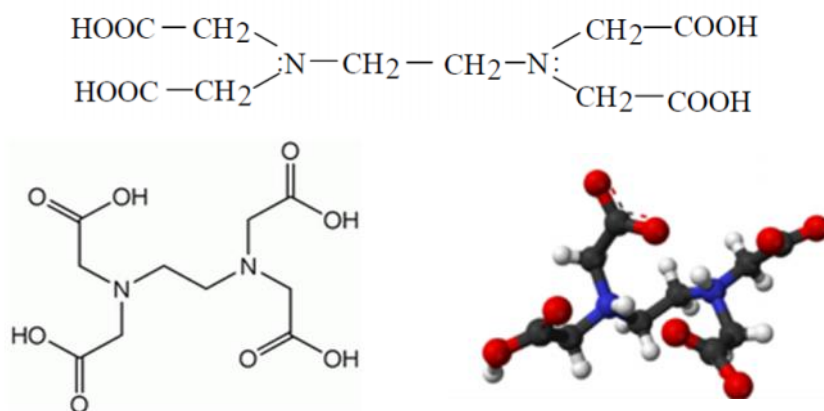
- (1) 將七、4 步驟取得的鐘乳石及石筍粉末，每份以秤量紙秤取 0.1 克後放入燒杯，並加入 5mL 4N 硝酸(HNO_3)使粉末溶解，再加入蒸餾水至 50 mL。
- (2) 配製氫氧化鈉溶液：溶解 50g 氫氧化鈉(NaOH)於 100 mL 蒸餾水中，即配得 50% w/v NaOH 溶液。
- (3) 配製抑制劑：溶解 5.0 克含九個結晶水硫化鈉($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)於 100 mL 蒸餾水中，因為此抑制劑會被空氣氧化而變質，應立即進行實驗，剩餘的抑制劑須用橡皮塞塞緊以防止空氣進入，水樣中如有其他重金屬存在，會與此抑制劑形成硫化物沈澱。
- (4) 配製指示劑：溶解 0.5 克羥基萘酚藍(Hydroxynaphthol Blue)於 100 克三乙醇胺 (Triethanolamine)，每 50mL 被滴定溶液中加入 3 滴此指示劑。為減少誤差，指示劑宜於使用前配製並立即進行實驗。
- (5) 配製 EDTA 滴定溶液：加入 3.72 克含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽於少量蒸餾水中，再以蒸餾水定容至 1,000 mL，即配得 0.01M EDTA 滴定溶液，滴定溶液能自普通玻璃容器中萃取一些含有總硬度之陽離子，因此應於使用前配製並立即進行實驗，剩餘的應貯存於 PE 塑膠瓶或硼矽玻璃瓶內。
- (6) 將步驟(1)之待滴定水樣加入約 30 滴 50% w/v NaOH 溶液，調整溶液之 pH 值為 **12.0 ± 0.1**，此時溶液中的鎂將形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱，再加入 1mL 抑制劑以沉澱其他金屬離子，並於 5 分鐘內依下述步驟完成滴定。
- (7) 將上述水樣再加入 3 滴羥基萘酚藍(Hydroxynaphthol Blue)指示劑溶液。
- (8) 使用滴定管慢慢滴入 EDTA 滴定溶液，並同時攪拌之，直至淡紅色消失。當加入最後幾滴時，每滴的間隔時間約為 3~5 秒，正常的情況下，滴定終點時溶液呈藍色。
- (9) 紀錄總共滴入的 EDTA 滴定溶液體積，即可推算溶液中所含的鈣離子濃度。
- (10) 將 I 步驟所計算得到的鈣鎂離子總濃度，扣除 II 步驟所得到的鈣離子濃度，即可得出溶液中的鎂離子濃度。

III、滴定鐵濃度：

- (1) 將七、4 步驟取得的鐘乳石及石筍粉末，每份以秤量紙秤取 0.1 克後放入燒杯，並加入 5mL 4N 硝酸(HNO_3)使粉末溶解，再加入蒸餾水至 50 mL。
- (2) 配置 1+1 氨水溶液：取 25% 濃氨水 50 mL，加入 50 mL 蒸餾水中稀釋為 100 mL 氨水溶液。
- (3) 配製指示劑：溶解 5 克磺基水楊酸(Sulfosalicylic acid)於 100 mL 蒸餾水，每 50mL 被滴定溶液中加入 1 mL 此指示劑。為減少誤差，指示劑宜於使用前配製並立即進行實驗
- (4) 配製 EDTA 滴定溶液：加入 3.72 克含二個結晶水之 EDTA 二鈉鹽於少量蒸餾水中，再以蒸餾水定容至 1,000 mL，即配得 0.01M EDTA 滴定溶液，滴定溶液能自普通玻璃容器中萃取一些含有總硬度之陽離子，因此應於使用前配製並立即進行實驗，剩餘的應貯存於 PE 塑膠瓶或硼矽玻璃瓶內。
- (5) 將步驟(1)之待滴定水樣加入濃硝酸 3 mL，加熱煮沸至剩餘溶液約 30 mL，使 Fe^{2+} 全部氧化為 Fe^{3+} ，再加蒸餾水至 50mL。
- (6) 將步驟(5)之溶液於電熱板上加熱至 60 度，加入 1+1 氨水溶液，調整溶液 pH 值為 **2.0 ± 0.1**，並於 5 分鐘內依下述步驟完成滴定。
- (7) 將上述水樣再加入 1 mL 磺基水楊酸(Sulfosalicylic acid)指示劑溶液。
- (8) 使用滴定管慢慢滴入 EDTA 滴定溶液，並同時攪拌之，直至紫紅色消失。當加入最後幾滴時，每滴的間隔時間約為 3~5 秒，正常的情況下，滴定終點時溶液呈淡黃色。
- (9) 紀錄總共滴入的 EDTA 滴定溶液體積，即可推算溶液中所含的鐵離子濃度。

十、滴定分析原理

EDTA(ethylenediamine-tetraacetic acid)為乙烯二胺基四乙(醋)酸的簡稱，是使用相當廣泛的鉗合劑。分子量 292.25 g/mole，構造式如下：



EDTA 是弱酸性有機物，為一種四質子酸，可以 H_4Y 表示。除去四個酸性氫及二個氮原子都各有一對未共用電子對，故此分子有 6 對未共用電子對，可與金屬離子形成穩定的錯離子，在不同 pH 值下， H_4Y ， H_3Y^- ， H_2Y^{2-} ， HY^{3-} ， Y^{4-} 分別以不同比例存在於溶液中。據此也可以確定滴定每一金屬的 pH 範圍：

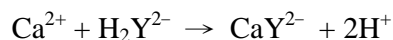
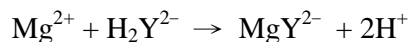
第一組： $pH=1\sim3$ 者，有鐵(III^+)、鋯、鈦、鈹、汞等。

第二組： $pH=4\sim6$ 者，有鋁、稀土元素、二價過渡金屬等。

第三組： $pH=10\sim12$ 者，有鎂、鈣、鹼土金屬等。

滴定第一組金屬時，第二和第三組的金屬原則上不干擾滴定；滴定第二組金屬時，第三組不干擾；而同組之間的金屬則會相互干擾。故必須使用抑制劑或分離手段以消除干擾。

滴定时，使用 EDTA 二鈉鹽水溶液，因為 Na_2H_2Y 易溶於水，其與金屬離子的反應式如下：



故溶液中鈣鎂離子總莫耳數：即為 EDTA 滴定濃度乘以滴入之 EDTA 溶液體積。

$$(Ca + Mg)_{\text{mole}} = M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$



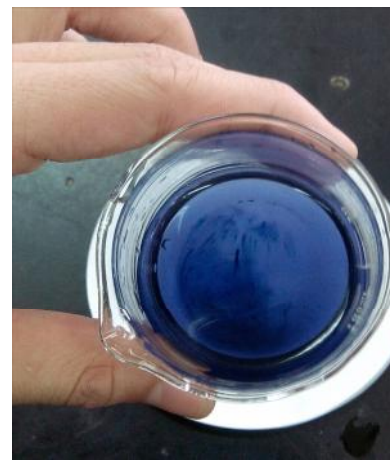
圖十 鈣鎂離子總濃度(實驗 I)滴定起點



圖十一 鈣鎂離子總濃度(實驗 I)滴定終點



圖十二 鈣離子濃度(實驗 II)滴定起點



圖十三 鈣離子濃度(實驗 II)滴定終點[沉澱為 $Mg(OH)_2$]



圖十四 鐵離子濃度(實驗 III)滴定起點



圖十五 鐵離子濃度(實驗 III)滴定終點

十一、結果與討論

1.我們使用 EDTA 測得鐘乳石滴水的鈣、鎂、鐵濃度，並轉換為常用單位 ppm，即每公升溶液所含溶質毫克數(mg/L)表示，整理如下表。

表四 鐘乳石滴水之鈣、鎂、鐵濃度表

	Ca(ppm)	Mg(ppm)	Mg/Ca	Fe(ppm)
水樣1	56	18	0.321	4
水樣2	54	21	0.389	4
水樣3	53	18	0.340	5
平均值	54.3	19.0	0.350	4.3

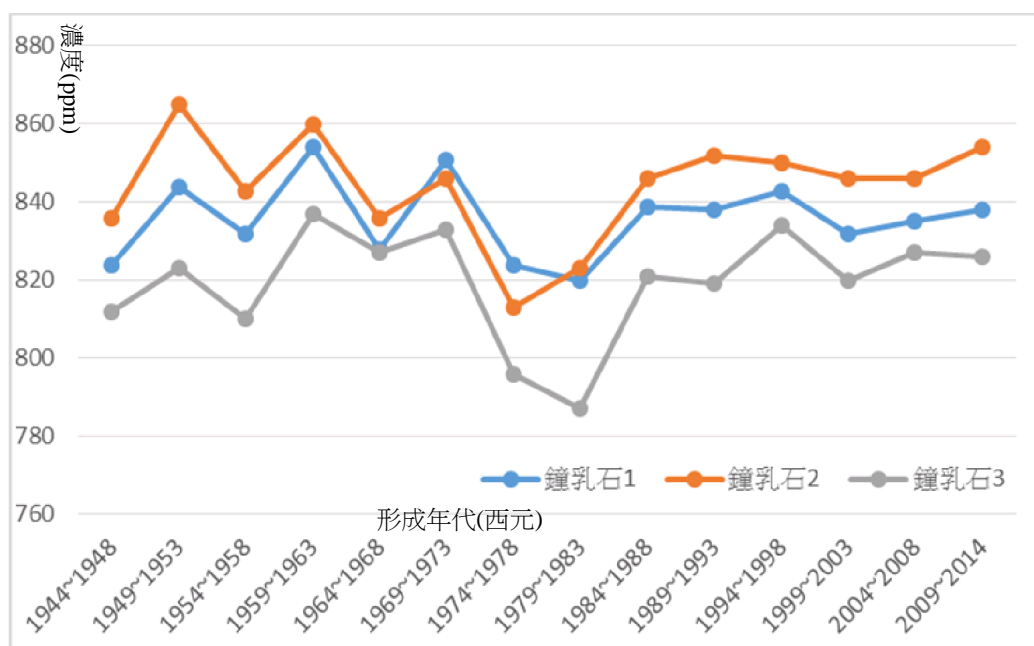
2.將鐘乳石與石筍依照不同年份進行鈣、鎂濃度的滴定分析，結果如下表五至表八所示。

表五 鐘乳石溶液之歷年鈣濃度變化

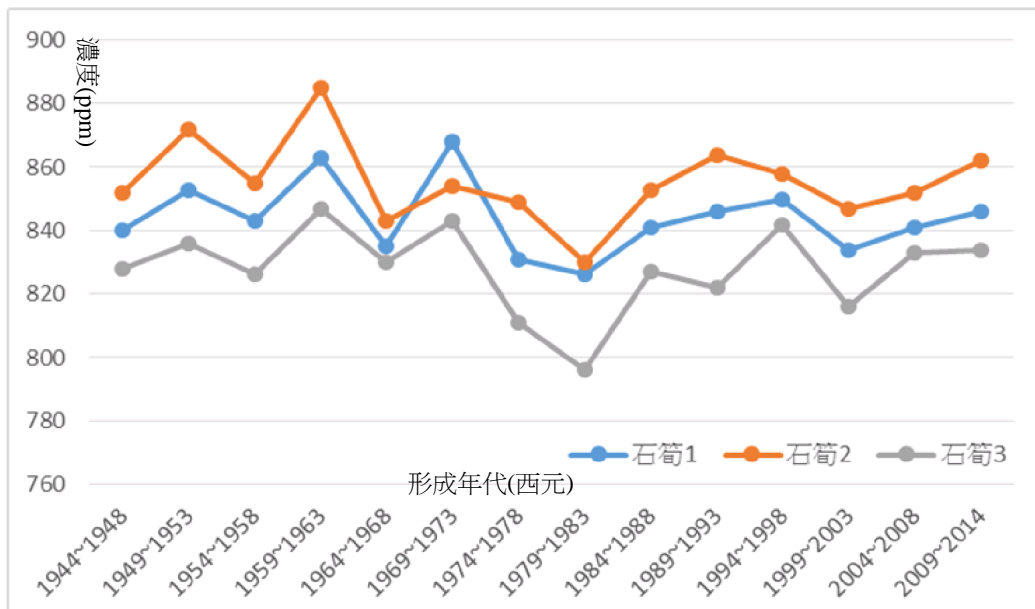
Ca(ppm)	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
鐘乳石1	824	844	832	854	828	851	824	820	839	838	843	832	835	838
鐘乳石2	836	865	843	860	836	846	813	823	846	852	850	846	846	854
鐘乳石3	812	823	810	837	827	833	796	787	821	819	834	820	827	826
平均值	824.0	844.0	828.3	850.3	830.3	843.3	811.0	810.0	835.3	836.3	842.3	832.7	836.0	839.3

表六 石筍溶液之歷年鈣濃度變化表

Ca(ppm)	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
石筍1	840	853	843	863	835	868	831	826	841	846	850	834	841	846
石筍2	852	872	855	885	843	854	849	830	853	864	858	847	852	862
石筍3	828	836	826	847	830	843	811	796	827	822	842	816	833	834
平均值	840.0	853.7	841.3	865.0	836.0	855.0	830.3	817.3	840.3	844.0	850.0	832.3	842.0	847.3



圖十六 鐘乳石溶液之鈣濃度變化圖



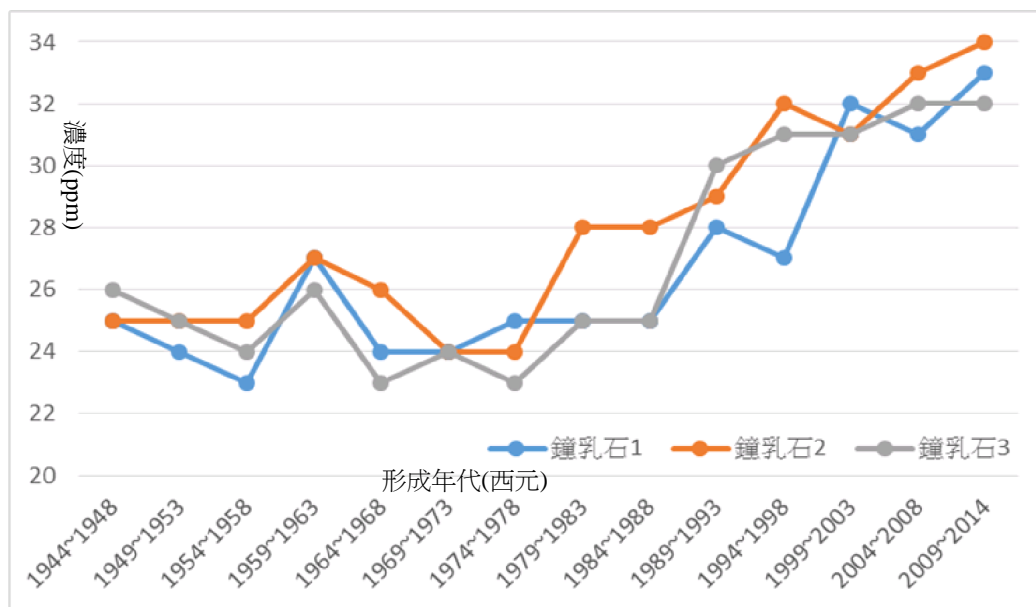
圖十七 石筍溶液之鈣濃度變化圖

表七 鐘乳石溶液之歷年鎂濃度變化表

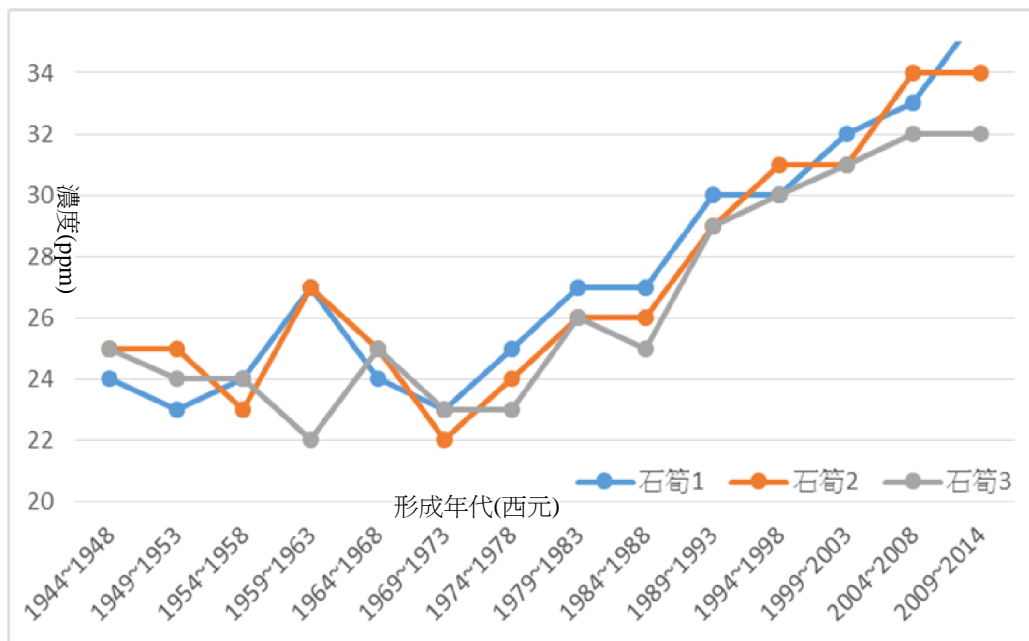
Mg (ppm)	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
鐘乳石1	25	24	23	27	24	24	25	25	25	28	27	32	31	33
鐘乳石2	25	25	25	27	26	24	24	28	28	29	32	31	33	34
鐘乳石3	26	25	24	26	23	24	23	25	25	30	31	31	32	32
平均值	25.3	24.7	24.0	26.7	24.3	24.0	24.0	26.0	26.0	29.0	30.0	31.3	32.0	33.0

表八 石筍溶液之歷年鎂濃度變化表

Mg (ppm)	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
石筍1	24	23	24	27	24	23	25	27	27	30	30	32	33	36
石筍2	25	25	23	27	25	22	24	26	26	29	31	31	34	34
石筍3	25	24	24	22	25	23	23	26	25	29	30	31	32	32
平均值	24.7	24.0	23.7	25.3	24.7	22.7	24.0	26.3	26.0	29.3	30.3	31.3	33.0	34.0



圖十八 鐘乳石溶液之鎂濃度變化圖



圖十九 石筍溶液之鎂濃度變化圖

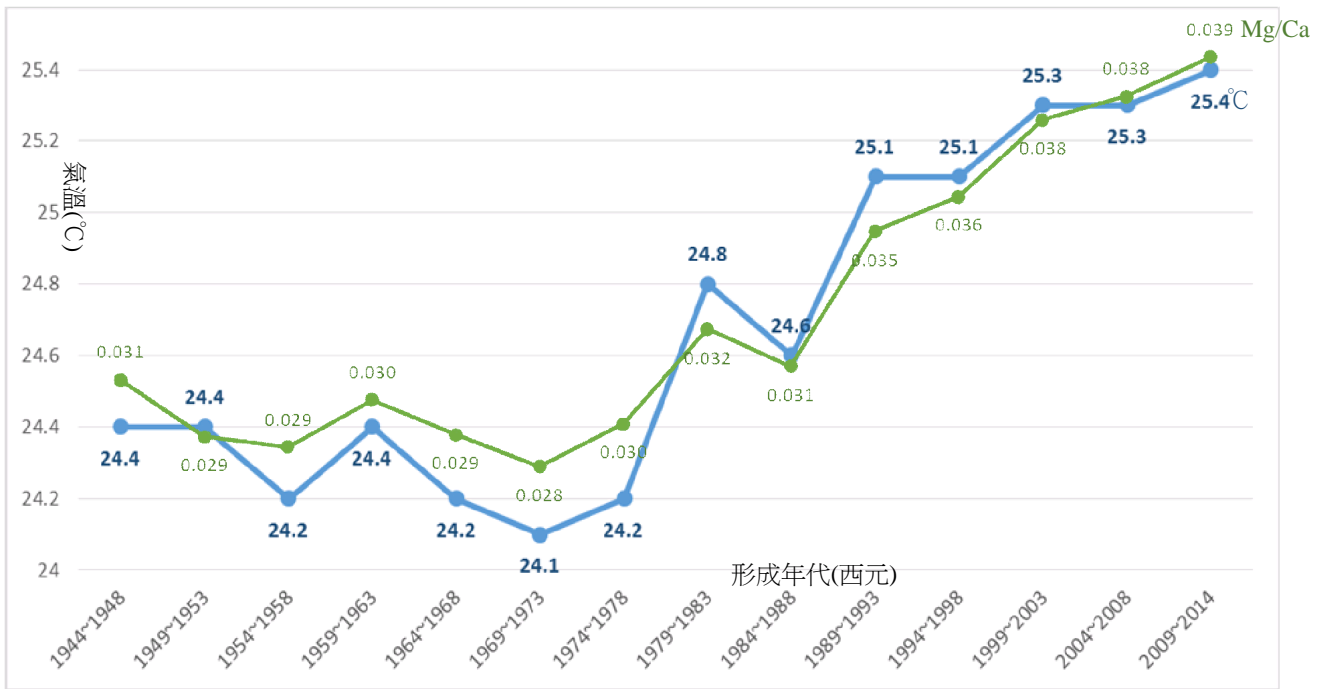
- 3.我們發現無論是鐘乳石或石筍，其鈣含量都遠高於鎂含量將近 40~50 倍，再與表四(滴水)的鈣鎂比值比較，發現形成鐘乳石或石筍的地下水鈣含量僅約為鎂的 3 倍，因此我們推論當碳酸鈣結晶時，鈣的沉積速度比鎂快，大部分的鎂則隨著水流失，另外我們也發現鎂的沉積速度隨著溫度上升明顯增加，而鈣的沉積速度則對溫度變化較不敏感。
- 4.由圖十六到十九可歸納出，成長速度最快的鐘乳石 2 與石筍 2，其鈣含量均比較高，顯示石灰岩成長速度越快鈣含量也越高；同樣的，成長速度越快鎂含量也有越高的趨勢，只是因為鎂濃度較低，可能受到實驗誤差的影響導致有些現象較不明顯(圖十九)。
- 5.我們發現歷年鈣濃度的變化曲線較接近水平線(圖十六~十七)，而鎂濃度的變化曲線則有逐年上升的明顯趨勢(圖十八~十九)，因此我們發現鎂的沉積與溫室效應有較高的關聯性，而鈣則對溫度變化較不敏感。(與附錄 1 結論相近)
- 6.我們量測之鈣離子濃度大多為 800ppm 左右，符合碳酸鈣含鈣 40% 的理論值，顯示我們實驗有一定的精確度。
- 7.由於我們發現鎂和鈣的濃度與氣溫變化有相當的關連性，我們進一步下載中央氣象局高雄測站之五年平均氣溫資料(表九)，與實驗數據的鎂/鈣比值(表十~表十一)作圖進行套疊，比較其中的相關程度(圖二十~圖二十一)。

表九 中央氣象局高雄測站五年平均氣溫表

1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
24.4	24.4	24.2	24.4	24.2	24.1	24.2	24.8	24.6	25.1	25.1	25.3	25.3	25.4

表十 鐘乳石之歷年鎂/鈣濃度比值變化表

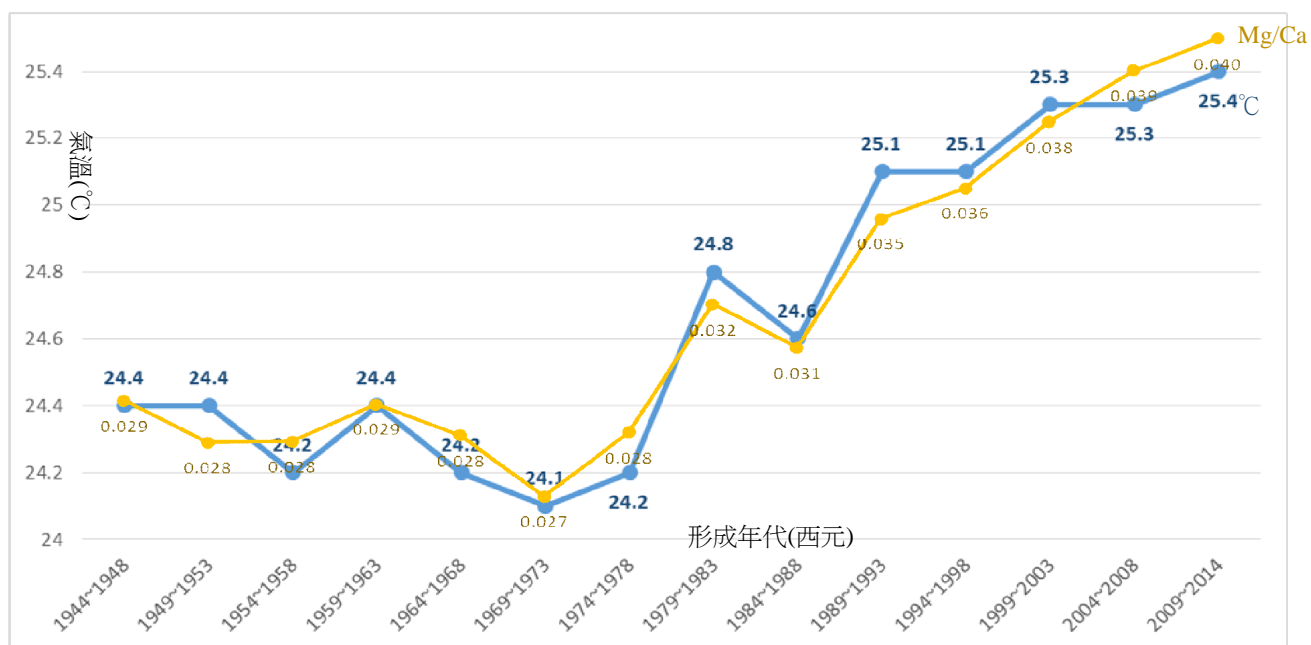
Mg/Ca	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
鐘乳石1	0.030	0.028	0.028	0.032	0.029	0.028	0.030	0.030	0.030	0.033	0.032	0.038	0.037	0.039
鐘乳石2	0.030	0.029	0.030	0.028	0.031	0.028	0.030	0.034	0.033	0.034	0.038	0.037	0.039	0.040
鐘乳石3	0.032	0.030	0.030	0.031	0.028	0.029	0.029	0.032	0.030	0.037	0.037	0.038	0.039	0.039
平均值	0.031	0.029	0.029	0.030	0.029	0.028	0.030	0.032	0.031	0.035	0.036	0.038	0.038	0.039



圖二十 鐘乳石之鎂/鈣比值與歷年氣溫比較圖

表十一 石筍之鎂/鈣比值與歷年氣溫比較表

Mg/Ca	1944~1948	1949~1953	1954~1958	1959~1963	1964~1968	1969~1973	1974~1978	1979~1983	1984~1988	1989~1993	1994~1998	1999~2003	2004~2008	2009~2014
石筍1	0.029	0.027	0.028	0.031	0.029	0.026	0.028	0.033	0.032	0.035	0.035	0.038	0.039	0.043
石筍2	0.029	0.029	0.027	0.031	0.029	0.026	0.028	0.031	0.030	0.034	0.036	0.037	0.040	0.039
石筍3	0.030	0.029	0.029	0.026	0.027	0.027	0.029	0.033	0.030	0.035	0.036	0.038	0.038	0.038
平均值	0.029	0.028	0.028	0.029	0.028	0.027	0.028	0.032	0.031	0.035	0.036	0.038	0.039	0.040



圖二十一 石筍之鎂/鈣比值與歷年氣溫比較圖

7.我們發現不論是鐘乳石或石筍的鎂/鈣比值，均與歷年氣溫變化有密切的相關性，應該可以作為氣候變遷的一項指標，只是鐘乳石在早期(1978年前)的誤差較大，我們推論可能是因為在鐘乳石的形成過程中，水流會不斷地流經鐘乳石外圍，因此在最老(最靠近洞頂)的部分，也會有較年輕的鐘乳石附著生長，因此增加了誤差，而石筍的生長過程沒有這種現象，因此與氣溫的相關性較佳。

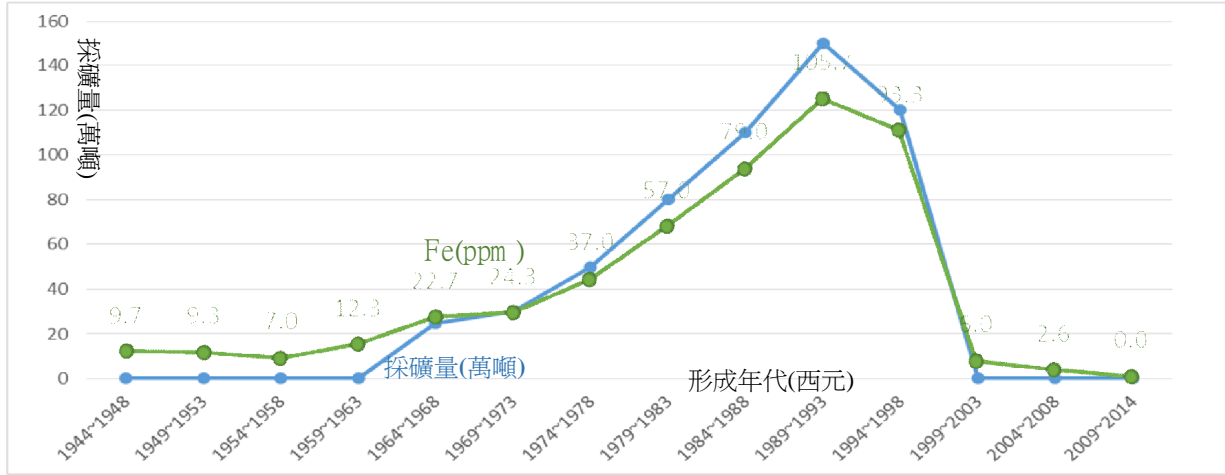
8.我們已經證實可以由石筍中的鎂/鈣比值做為氣候變遷的參考指標，接下來我們想要更進一步推論水泥礦場的開發是否會造成鐵含量的變化；由環球與嘉新水泥公司的開採資料可整理如下表十二，再與我們實驗得到的歷年鐵含量數據(表十三~十四)作圖進行套疊，比較其中的相關程度(圖二十二~圖二十三)。

表十二 大崗山水泥礦開採量表(資料來源：大崗山人文協會、環球水泥公司)

西元	1944-1948	1949-1953	1954-1958	1959-1963	1964-1968	1969-1973	1974-1978	1979-1983	1984-1988	1989-1993	1994-1998	1999-2003	2004-2008	2009-2014
採礦量	0	0	0	0	25萬噸	30萬噸	50萬噸	80萬噸	110萬噸	150萬噸	120萬噸	0	0	0

表十三 鐘乳石之歷年鐵濃度變化表

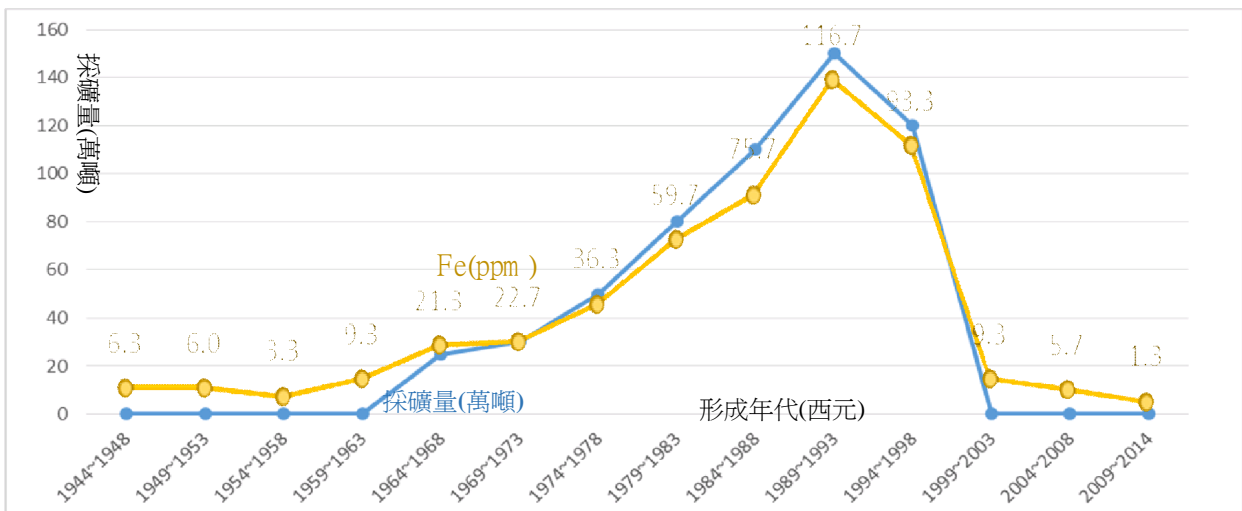
Fe(ppm)	1944-1948	1949-1953	1954-1958	1959-1963	1964-1968	1969-1973	1974-1978	1979-1983	1984-1988	1989-1993	1994-1998	1999-2003	2004-2008	2009-2014
鐘乳石1	9	10	7	13	23	23	37	55	77	114	93	6	4	※0
鐘乳石2	12	11	9	15	25	28	43	63	90	120	97	8	4	※0
鐘乳石3	8	7	5	9	20	22	31	53	70	108	90	4	※0	※0
平均值	9.7	9.3	7.0	12.3	22.7	24.3	37.0	57.0	79.0	114.0	93.3	6.0	2.6	0.0



圖二十二 鐘乳石之鐵濃度與歷年採礦量比較圖

表十四 石筍之歷年鐵濃度變化表

Fe(ppm)	1944-1948	1949-1953	1954-1958	1959-1963	1964-1968	1969-1973	1974-1978	1979-1983	1984-1988	1989-1993	1994-1998	1999-2003	2004-2008	2009-2014
石筍1	6	5	4	9	21	22	36	60	76	118	93	9	5	※0
石筍2	8	8	6	11	23	26	41	64	88	122	95	12	8	4
石筍3	5	5	※0	8	20	20	32	55	63	110	92	7	4	※0
平均值	6.3	6.0	3.3	9.3	21.3	22.7	36.3	59.7	75.7	116.7	93.3	9.3	5.7	1.3



圖二十三 石筍之鐵濃度與歷年採礦量比較圖

9.我們發現不論是鐘乳石或石筍的鐵濃度，均與歷年水泥礦開採有密切的相關性，應該可以作為山坡地開發的一項指標，只是鐘乳石在早期的誤差仍稍大，我們推論可能是因為在鐘乳石的形成過程中，水流會不斷地流經鐘乳石外圍，因此在最老(最靠近洞頂)的部分，也會有較年輕的鐘乳石附著生長，因此增加了誤差，而石筍的生長過程沒有這種現象，因此與氣溫的相關性較佳。

十二、結論與建議

- 1.我們發現不論是鐘乳石或石筍都可以記錄當時的地下水化學成分，而我們可藉由分析這些化學成分的濃度，來推論早期的地球歷史。
- 2.我們發現可由鎂/鈣比值來推論氣候變遷與溫室效應，也可以用鐵含量推估山坡地的開發情況。
- 3.我們發現用實驗室的滴定設備測量離子濃度，配合 EDTA 更可使精確度提高，可代替原子光譜儀等昂貴儀器，一樣可以定量離子濃度並得到有意義的成果，顯示我們的實驗設計有一定可靠度。
- 4.由於大崗山屬於小山脈，而且石灰岩地質較疏鬆，因此我們推論地下水入滲速度較快，因此在溫度與礦場開發的對比幾乎是同步的，沒有時間上的延遲現象。
- 5.由於化學分析採用滴定方法，在低濃度時只需要滴個 3~5 滴就會變色，因此需要較高的操作技巧；另外我們是假設鐘乳石以穩定速度成長，來取代複雜的放射性定年，也因此可能造成部分的誤差。
- 6.我們發現可用石筍的化學成分取代鐘乳石，而且精確度通常較高，主要原因可能是由於成長過程與型態的關係，需要日後更進一步地確認。

十三、參考文獻

- 【1】李紅春，顧德隆：陝南石筍穩定同位素古氣候信息，地震地質，2000。
- 【2】蔡望生，台灣晚更新世洞穴碳酸鈣之鋁同位素初步研究：國立成功大學碩士論文，2003。
- 【3】陳長榮，洞穴系統內石筍穩定同位素和元素含量的古氣候義涵：國立成功大學碩士論文，2010。
- 【4】水中總硬度檢測方法：EDTA 滴定法，行政院環保署公告 NIEAW208.51 A。
- 【5】相關資料提供：特別感謝大崗山人文協會及會長許進丁先生。

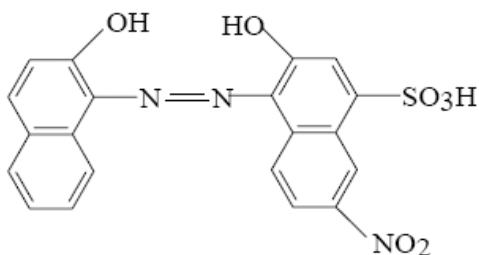
十四、附 錄

【1】其他學者相關研究：

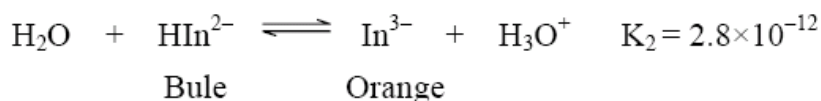
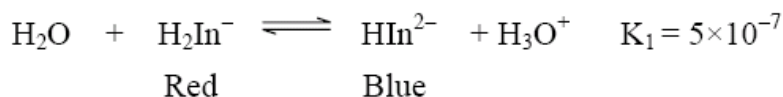
1. Huang and Fairchild(2001)－通過模擬喀斯特洞穴的環境條件，證實方解石中 Mg 的分配係數受溫度影響，DMg 在 25°C 時為 0.031，15°C 時為 0.019，6.6~15°C 之間溫度每上升 1°C，DMg 增加 0.0006，15~25°C 之間增加 0.0012
2. 蔡望生(2003)－儘管石筍樣品的 Mg 和 Sr 的絕對濃度可能非常不同，但他們的分配係數主要是受溶液中 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值以及水的溫度和碳酸鈣晶體生長的速率所控制。
3. 李俊云等(2006)－在沉積環境相對穩定時，Mg/Ca、Sr/Ca 為溫度函數，Mg/Ca、Sr/Ca 的比值變化完全受 Mg²⁺、Sr²⁺ 含量變化的控制，且 Mg/Ca、Sr/Ca 和 Fe 之相關性亦極低，表示 Mg/Ca、Sr/Ca 不受氧化還原之干擾。

【2】EBT 變色原理與滴定終點：

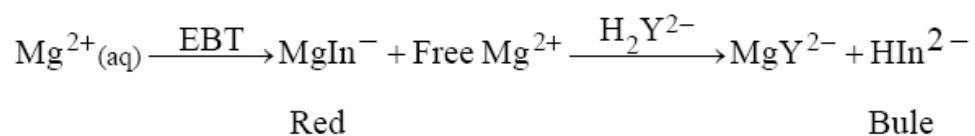
EBT(Eriochrome Black T，羊毛鉻黑 T)是 EDTA 滴定法常用的指示劑，其結構為：



以 H₃In 表示 EBT 分子式，在水中完全解離成紅色的 H₂In⁻。在 pH 7~11，指示劑以藍色的 HIn²⁻ 形成較多，其易與 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺ 等生成紅色錯合物，pH > 11 時，HIn²⁻ 會進一步解離成橘色 In³⁻。



EBT 先與溶液中待檢測的 Mg^{2+} 形成紅色的 MgIn^- ，以 EDTA 滴定，EDTA 與 Mg^{2+} 形成 MgY^{2-} ，再與 MgIn^- 形成更安定的 MgY^{2-} 及 HIn^{2-} ，所以溶液轉變為藍色。



【評語】 030508

優點：

1. 用滴定方法成功量得離子濃度，使我們更了解大崗山鐘乳石。
2. 從探勘、採樣、試驗和分析，來了解環境特色，值得肯定。

缺點：

可多引用參考文獻佐證。

建議改善事項：

第 19 頁要探討氣溫和鎂/鈣比之間相關性，直接 y 軸氣溫，x 軸 Mg/Ca 比作圖看看。