

國立台灣大學理學院地質科學系

博士論文

Department of Geosciences

College of Science

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

大屯火山與菲律賓火山氣體成分

之時空變化及其成因探討

Volcanic Gas Compositions of the Tatun Volcano Group, Taiwan,  
and Taal Volcano and Negros Island, Philippines: Insights into  
Gas Origin, Temporal and Spatial Variation

李曉芬

Hsiao-fen Lee

指導教授：楊燦堯 博士

Advisor: Dr. Tsanyao Frank Yang

中華民國 100 年 7 月

July, 2011

國立臺灣大學博士學位論文

口試委員會審定書

大屯火山與菲律賓火山氣體成分

之時空變化及其成因探討

Volcanic Gas Compositions of the Tatun Volcano Group, Taiwan, and  
Taal Volcano and Negros Island, Philippines: Insights into Gas Origin,  
Temporal and Spatial Variation

本論文係李曉芬(d94224006)在國立臺灣大學地質科學研究所完  
成之博士學位論文，於民國 100 年 7 月 25 日承下列考試委員審查通  
過及口試及格，特此證明

口試委員： 楊錦榮 (簽名)

(指導教授)

吳聖榮

汪中和

曹崇中

陳中章

陳曉

## 中文摘要

火山氣體的成分和變化直接反應了其底下岩漿庫的特性和其活動性。我們在台灣大屯火山地區以及菲律賓的 Taal 火山和 Negros 島上利用吉氏瓶採集火山氣體樣品，這三個地區的噴氣口溫度都不高，僅接近沸點。氣體組成都以水氣為主，除水之後為  $\text{CO}_2$  為主，其他還有  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{N}_2$  等，顯示是蒸氣在淺處與沸水分離的結果，為典型的低溫火山噴氣口的氣體組成。這三個地區的氮同位素比值都相當高，表示大部分的氮氣來自於地函，亦指示底下可能仍有岩漿庫存在。Negros 島的氮同位素比值有由北向南增加的趨勢，和北部較接近碰撞帶相關。大屯火山地區和 Taal 火山的碳同位素指示  $\text{CO}_2$  為岩漿來源；而 Negros 島則除了有岩漿來源外，其底下的石灰岩層亦可能提供其他的  $\text{CO}_2$  至逸氣系統中。此外，我們還分析大屯火山中的有機氣體，除了大油坑地區之外，其他採樣點大致和熱液地區有機種類分佈相同。然而相較世界其他火山而言本地區存在過多甲烷，根據甲烷的碳氮同位素分析結果顯示，其來源為深部有機物經火山或熱液作用高度成熟而產生。

而大屯火山的長期觀察結果來看，從 1999 年到 2003 年之間，氣體成分並沒有重大改變。從 2004 年 8 月之後，大油坑的氣體樣品在  $\text{HCl}$  含量以及  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$  比值開始有明顯的變化，這些異常現象和溫度上升有一致性的改變，而大屯火山其他地區則維持穩定。大油坑的異常現象可能和岩漿活動或是底下裂縫增加/變大有關。2010 年中在大部分採樣點發生一次短暫的  $\text{HCl}$  含量同步增加的現象，目前又回復穩定。由於變化期間在大屯火山地區並沒有大規模地震發生，是否與微震活動有關還有待釐清。

關鍵字； 大屯火山群，菲律賓，火山氣體，有機氣體。

## ABSTRACT

Volcanic gases can provide us much useful information for understanding the characteristics and activity of magmas. Samples were collected by using 'Giggenbach bottles' from Tatun Volcano Group (TVG), Taiwan, and Taal Volcano and Negros Island, Philippine. The highest temperatures of these geothermal areas are around boiling point. These samples all show a similar composition as those of low-temperature fumaroles in other parts of the world. H<sub>2</sub>O is the major species of these gas samples, and CO<sub>2</sub> is the dominant component after de-watering. Both of the gas compositions and temperatures indicate that vapor separated from boiling water near the surface. The high <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios of all samples indicate a mantle-derived degassing source in origin, i.e., magma chambers could still exist beneath these volcanoes. Helium isotopes ratios show a decreasing trend from north to south in Negros Island, such distribution could be due to more crustal contamination caused by the collision event which happened in the northern part of the island. The carbon isotopic values of CO<sub>2</sub> of Taal Volcano and the TVG area exhibit a magmatic source. The carbon isotopic values of CO<sub>2</sub> of Negros Island samples are far less negative than the values from a magma source. There are other carbon sources of CO<sub>2</sub>, most likely a thick sequence of limestone formation in Negros Island.

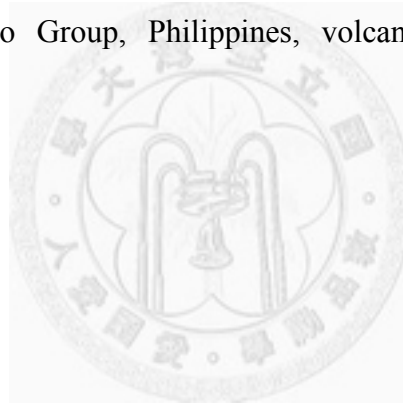
We also analyzed the volatile organic compounds (VOCs) in the TVG area. The VOCs in most sampling sites show a similar distribution as hydrothermal areas, except Da-you-keng area. However, compared to other volcanoes in the world, there is an excess of methane in the TVG area. According to carbon and hydrogen isotopic values of methane, this excess methane might be produced by the organic matter which in the deep stratum.

In addition, the results of long-term observation in the TVG area show that there



is no significant change in gas composition from 1999 to 2003. However, since August 2004, progressive increases of HCl concentrations and SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio in fumaroles from Da-you-keng have been observed. These variations were accompanied by rising temperature of fumaroles. We propose two possible processes, 1) new magma supply and 2) recent opening of fractures in local area, to explain these observations. In 2010, brief increases of HCl concentrations were observed in most sampling sites simultaneously. There is no large-scale earthquake take place in this period. We need to check if this phenomenon is associated with microseismic activity.

Keywords; Tatun Volcano Group, Philippines, volcanic gases, volatile organic compounds.



# 目 錄

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
第二章 研究方法.....	3
2-1：火山氣體採樣方法.....	3
2-1-1：吉氏採樣瓶( Giggenbach bottle).....	3
2-1-2：碘液和 Cd(OH) <sub>2</sub> 溶液.....	4
2-1-3：採樣方法.....	4
2-2：分析儀器及方法.....	7
2-2-1：氣相層析儀.....	7
2-2-2：離子層析儀.....	9
2-2-3：滴定儀.....	10
2-2-4：吉氏瓶濃度換算.....	11
2-2-5：氮同位素分析.....	11
2-2-6：碳同位素分析.....	12
2-2-7：火山有機氣體分析.....	13
第三章 大屯火山地區觀測結果-時間及空間上的變化.....	14
3-1：地質背景與採樣地點.....	14
3-1-1：地質背景.....	14
3-1-2：採樣地點介紹.....	15
3-2：分析結果與討論.....	18
3-2-1：分析結果.....	18
3-2-2：大屯火山氣體成分來源.....	26

3-2-3：大屯火山氣體成分在空間分布的變化.....	30
3-2-4：大屯火山氣體成分在時間分布的變化.....	32
3-2-5：噴氣變化的解釋模式 .....	47
3-3：結論.....	51
<b>第四章 菲律賓火山調查結果-Taal Volcano 以及 Negros Island .....</b>	<b>52</b>
4-1：地質背景.....	52
4-1-1：Taal Volcano.....	53
4-1-2：Negros Island.....	53
4-2：採樣地點.....	54
4-3：分析結果.....	55
4-3-1：氣體組成成分 .....	55
4-3-2：同位素分析結果 .....	55
4-4：討論.....	60
4-5：結論.....	66
<b>第五章 大屯火山地區火山氣體有機物分析初步結果 .....</b>	<b>67</b>
5-1：火山氣體中有機物簡介.....	67
5-2：分析結果與討論.....	67
5-2-1：氣體成分與碳氫同位素 .....	67
5-2-2：有機物的種類分布 .....	75
5-2-3：甲烷的來源 .....	79
5-3：結論.....	83
<b>第六章 總結.....</b>	<b>84</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>86</b>
附錄 I：歷年發表資料.....	98
附錄 II：已發表文章 .....	102

## 圖目錄

圖 2-1：(A)噴氣孔採樣示意圖。(B)溫泉氣泡採樣示意圖。-----	6
圖 2-2：氣相層析儀配置圖-----	8
圖 2-3：(A) 鹼液分析步驟流程圖。(B) 碘液分析步驟流程圖-----	10
圖 2-4：來自台灣的標本正在進行固相微萃取。-----	13
圖 3-1：火山氣體採樣地點。-----	17
圖 3-2: 大屯火山區氣體樣品之氦同位素比價之三端元成份投圖。-----	26
圖 3-3: 大屯火山氣體樣品之 He-N <sub>2</sub> -Ar 作圖。-----	27
圖 3-4: 大油坑地區 CO <sub>2</sub> -S <sub>F</sub> -HCl 作圖。-----	28
圖 3-5: 大屯火山其他地區 CO <sub>2</sub> -S <sub>F</sub> -HCl 作圖。-----	29
圖 3-6: <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He 比價分布圖。-----	31
圖 3-7: 地熱谷自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	33
圖 3-8: 龍鳳谷自 2004 年到 2011 年的連續變化圖。-----	34
圖 3-9: 硫磺谷噴氣自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	35
圖 3-10: 硫磺谷溫泉氣泡自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	36
圖 3-11: 中山樓噴氣自 2009 年到 2011 年的連續變化圖。-----	37
圖 3-12: 中山樓溫泉氣泡自 2009 年到 2011 年的連續變化圖。-----	38
圖 3-13: 小油坑自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	39
圖 3-14：大油坑噴氣孔氣體成份的異常變化。-----	40
圖 3-15: 馬槽噴氣自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	41
圖 3-16: 馬槽溫泉氣泡自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	42
圖 3-17: 八煙自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	43
圖 3-18: 四磺坪自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	44
圖 3-19: 煨子坪自 2005 年到 2011 年的連續變化圖。-----	45
圖 3-20: 大埔溫泉氣泡自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。-----	46
圖 3-21：兩個可能的模式解釋大油坑氣體成份的變異現象。-----	50
圖 4-1：菲律賓採樣位置圖。-----	52
圖 4-2：He-N <sub>2</sub> -Ar 作圖。-----	61
圖 4-3：A-C-M 三端元圖。-----	62
圖 4-4： <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He 和 <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr 作圖。-----	63
圖 4-5： $\delta^{13}\text{C}$ 對 <sup>12</sup> C/ <sup>3</sup> He 作圖。-----	64
圖 4-6：CO <sub>2</sub> - <sup>3</sup> He- <sup>4</sup> He 作圖。-----	65
圖 5-1: 有機物在不同環境下的成分分布圖。-----	76
圖 5-2: 硫磺谷、小油坑、龍鳳谷和馬槽地區有機物成分分布圖。-----	77
圖 5-3: 大埔地區有機物分布圖。-----	77
圖 5-4: 大油坑地區有機物分布圖。-----	78
圖 5-5: 甲烷同位素對 C1/C2+C3 作圖。-----	80

圖 5-6: 利用甲烷碳同位素和 C<sub>2</sub>+作圖。----- 81  
圖 5-7: 由甲烷的碳、氫同位素作圖。----- 82



## 表目錄

表 3-1：各採樣點的詳細座標、英文縮寫及標本種類。-----	17
表 3-2：各噴氣孔採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值。-----	19
表 3-3：各溫泉氣泡採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值(除水) --	24
表 3-4：大屯火山噴氣平均值和世界其他地區火山氣體成分之比較(除水) --	25
表 4-1：吉氏瓶採樣之氣體組成成分表 -----	57
表 4-2：氦同位素和碳同位素分析結果 -----	59
表 5-1：大屯火山地區氣體組成成分表。-----	69
表 5-2：2008 年大屯火山標本有機物分析結果。-----	70
表 5-3：2010 年大屯火山標本有機物分析結果。-----	73
表 5-4：甲烷的碳、氦同位素值。-----	75





## 第一章 緒論

火山噴氣氣體成分的變化常用來作為探討岩漿活動與監測火山活動最有效的方法之一(e.g. Ohnishi and Kamada, 1981; Sano et al., 1984; Menyailov et al., 1986; Chiodini et al., 1993; Giggenbach, 1996; Notsu et al., 2001)。藉由火山噴出的氣體變化可以推斷出此一火山的岩漿性質和活動性(e.g. Rose et al., 1986; Allard et al., 1991; Symonds et al., 1994; Giggenbach, 1996; Giammanco et al., 1998; Yang et al., 2003b, 2005; Pecoraino and Giammanco, 2005)。許多研究指出，往往在火山噴發前，噴氣中的某些氣體成份會突然增加或是減少，或是同位素值會有所改變等等 (e.g. Noguchi and Kamiya, 1963; Walker, 1974; Oskarsson, 1984; Hirabayashi et al., 1986; Fischer et al., 1996; Duffell et al., 2003; Carapezza et al., 2004; Aiuppa and Federico, 2004; Capasso et al., 2005)。調查這些火山的氣體成分及同位素變化可以監測火山運動，並可以進一步預言即將到來的爆發 (e.g. Aramaki, 1991; Andal et al., 2005; Aiuppa et al., 2007)。

近年來，由於儀器分析技術的發展，許多監測火山活動的方法被提出，如遙測光譜以及 GPS 的測量在最近幾年便蓬勃發展，對於在野外工作的科學家而言的確更為安全並且便利。然而這些方法卻無法提供完整的化學成分組成資訊，而且分析誤差大。以遠紅外光譜遙測來說，首先是儀器在偵測極限及誤差上仍然有進步的空間，目前僅就 SO<sub>2</sub> 的測量誤差較小之外，對於其他氣體，如 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S，分析誤差卻相當大；另外是地形上的限制，遙測的方式必須火山本身有相當程度的噴煙柱(plume)才可以使用。GPS 和微震網的調查對於火山活動的預警相當有用，但也僅止於監測火山活動，無法了解火山的化學性質。這些方法可以輔助現地採樣方法或與之並行，卻無法完全取代火山氣體現地採樣的方法。現地採樣的方式是完整了解火山氣體組成，包括主要元素、微量元素，以及同位素組成等等的最好方法。

然而現地採樣也並非完全沒有缺點，首當其衝便是科學家的人身安全問題，如果噴氣孔(或溫泉氣泡等)位在於難以到達或是相當危險的位置，便要考慮到採樣的安全性，基於這個原則下，野外裝備必須要便於操作及攜帶，減少人員暴露在危險的環境下。由於現地採樣並沒有制式的流程與步驟；這是其優點亦是缺點，優點是可以因地制宜靈活變化，缺點則是容易發生閉門造車的困境。因此，每隔三~四年，隸屬於 IAVCEI (International Association of Volcanology and Chemistry of

Earth Interiors)之下的氣體化學委員會(Commission of Gas Chemistry)便會舉行火山野外會議，邀請世界各地的火山/地質學家齊聚一堂，選定某幾座火山，分組採樣、分析、共同討論等等，不斷改良採樣及分析方法。目前各國採用的採樣方式大同小異，基礎是以 Giggenbach 所改良的 Giggenbach bottle 來採集火山氣體，其原理是利用鹼液(KOH or NaOH solution)來收集火山氣體。

台灣在全球性的巨觀地質環境，與鄰近國家如日本、菲律賓、印尼、遠至南北美洲西側及中南美洲的美國、加拿大、墨西哥、智利等，都屬於環太平洋火環帶(Circum-Pacific Ring of Fire)。這地區的火山活動頻繁，歷史資料記載全球現代噴發的火山在這裡就佔了 80%之多。在這火環帶上的國家大多都分布十數個到上百個活火山，且不時會傳出由火山噴發引起的各式災害。

由於大屯火山的位置鄰近台北市，又有兩座核能電廠在其近郊，使得大屯火山是否會再活動的議題在這幾年備受矚目。目前我們實驗室除了每個月的定期採樣之外，也架設了土壤氣連續監測站來監測大屯火山的活動，而其他實驗室亦有定期/連續採集溫泉水樣分析其成分變化，架設微震網，監測地溫等等各種方法來共同監控大屯火山的活動。

除了大屯火山之外，我們實驗室在 2007 和 2008 年到菲律賓的 Taal Volcano 和 Negros Island 去採集火山氣體的樣品。菲律賓群島和台灣一樣位於板塊交接處，有著複雜地質背景。Taal Volcano 和 Negros Island 都是非常活躍的活火山，有些特徵和台灣北部的大屯火山相當類似，相當值得進一步的觀察；無論是研究菲律賓的火山本身活動性，或是藉此來預測大屯火山的未來活動都有所幫助。

火山噴氣組成中，通常含有大量的水、二氧化碳，以及硫化物等，而根據各個不同的火山特性，則還有 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 HCl 等成分的差異。除了主要氣體成分之外，我們還在火山氣體中發現相當多種類的有機氣體，包括烷烴類、烯烴類、芳香烴類、雜環類等等。在不同的環境下，有機物的種類分布也會有所不同；因此，分析這些火山氣體中的有機成分，可以更進一步了解火山的供氣系統。

## 第二章 研究方法

### 2-1：火山氣體採樣方法

#### 2-1-1：吉氏採樣瓶(Giggenbach bottle)

採集樣品的方法是火山噴氣分析中最重要的一個步驟；能夠避免或減少空氣影響的採樣方法才是好的法子。如果最基本的採樣做不好，即使使用再精密的儀器來分析也於事無補。我們參考國外的方式，使用兩端各有閥門，容積約50/100 ml兩種規格的真空玻璃瓶來採集樣品。由真空玻璃瓶採集的樣品主要供作氮及碳同位素分析之用。而如果要完整地分析火山氣體的成分組成，除了真空玻璃瓶之外，長久以來，火山氣體研究學者利用吉氏採樣瓶(Giggenbach bottle)來採集火山氣體並分析其氣體成份(Giggenbach, 1975)。原始的吉氏採樣瓶為一容積約為300 ml長頸圓底的玻璃容器，頸部兩端有開口，通常在其內置入NaOH或KOH等鹼性液體。後來有義大利和日本等國的火山學家將其改良成體積較小、一端開口的設計，採樣原理和效果則大同小異，不過在攜帶上顯得更為便利。

由於各個地區的火山氣體組成特性不同，置入鹼液的濃度及體積也應隨之調整以期達到最佳的採樣狀態。經過我們研究團隊不斷的測試，在大屯火山地區的最佳採樣方式為在吉氏瓶內置入調配好的4N NaOH溶液50ml。置入鹼液後將採樣瓶抽成真空並將其倒置，並在兩端開口注入純水後密封，以避免空氣進入污染。採樣前必須先測量重量，而採樣完成之後亦應再測量一次重量，如此可以得到標本重量，以便計算組成成分中的水氣含量。重量的改變亦可以當作判斷採樣成功或失敗的準則；若是採樣後的重量比採樣前少，表示有鹼液從瓶中被抽走，此樣品採樣失敗，便不可使用了。

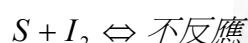
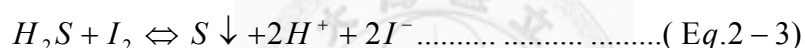
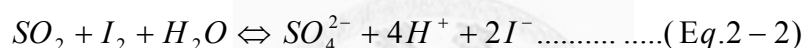
當氣體進入吉氏瓶時，其內部的鹼液會將火山氣體中易溶解的氣體等，如H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、HCl等氣體，使之富集溶解於鹼液中；而其它不易溶解於鹼液的氣體，如CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、He、Ar、CO以及大部分有機氣體(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>等輕烴、芳香烴和烯烴類)等，便會相對富集於採樣瓶上方部分的空間中。吉氏瓶氣體的採集量取決於幾個要素；包括有(1) 鹼液的消耗、(2) 鹼液體積增加相對其上部真空體積的消耗，以及(3) CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、He、Ne、Ar等不溶氣體對上部真空體積的消耗。使用鹼液採集樣品的主要的缺點是過多的NaOH 鹼液會與一氧化碳反應，且速率與鹼液濃度成正比：

$$dP_{CO} / dt = k P_{CO} [OH] \dots \dots \dots (Eq. 2- 1)$$

室溫下，瓶中一氧化碳與1 N NaOH接觸反應，半衰期為20天。我們可以藉由將樣品在間隔不同時間內分析兩次，計算CO含量變化並推算回CO的原始含量。然而在低溫火山噴氣/熱液作用為主的火山地區，CO含量通常只有ppm的濃度，因此只有盡快分析樣品或藉由調整到最適合的NaOH濃度來減少鹼液對CO的損耗，又或者是另用不含鹼液的瓶子採集樣品，以達到準確分析CO含量。

### 2-1-2：碘液和 Cd(OH)<sub>2</sub> 溶液

使用吉氏瓶來分析火山氣體的缺點為，收集火山氣體中的硫化物時，只能告訴我們總硫量為多少，而無法將H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>個別的量分離出來。因此我們使用碘液來輔助吉氏瓶採樣的不足。實驗的方式是在離心管中裝入約20 ml 0.05M的碘液，當火山噴氣通過碘液時，便可將H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>收集下來(Hirabayashi and Shinohara, 1989)。碘液和H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>的反應式如下：



由於H<sub>2</sub>S會和碘反應形成固體硫，而SO<sub>2</sub>則是以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的離子型態存在於碘液當中，如此便可將其分離。使用碘液的另一個好處是採集過程中不怕空氣污染，然而碘液在遇高溫時容易形成碘蒸氣揮發，對人體健康有害。

Montegrossi et al. (2001) 提出使用Cd(OH)<sub>2</sub> 來收集不同的硫化物種類。使用Cd(OH)<sub>2</sub>的好處是可以節省分析時間，並且在野外時不需攜帶太多物品，也可以節省採樣時間。但是在製造Cd(OH)<sub>2</sub>時需要使用有毒的CdCO<sub>3</sub>，而直接購買Cd(OH)<sub>2</sub>則價格昂貴，此外還有採樣瓶不易清洗的問題存在，因此一直沒被使用。Cd(OH)<sub>2</sub>分離硫化物的原理和碘液類似，H<sub>2</sub>S會和Cd(OH)<sub>2</sub>反應形成CdS沉澱，而SO<sub>2</sub>則仍是以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的離子型態存在溶液中。

### 2-1-3：採樣方法

採集火山樣品時，為避免氣體和管線間產生反應，應使用不受干擾、穩定的材質，如鈦管或石英管。過去曾經因為使用了鐵製的漏斗及鐵管，造成標本中的氫氣過高，後來發現這個問題之後，我們便全面改良成為鈦金屬製作的採樣管，連接採樣瓶的部分則是使用矽膠管作連結。鈦金屬管可以承受溫度到達攝氏

650~700度而不與火山氣體進行反應，不過亦有報導指出若是在HCl富集的情況下，溫度較低(400度)時，鈦管即會與火山氣體發生輕微的反應(Giggenbach, 1996)。而超過650度高溫的情況下則應使用石英管。使用石英管最大的缺點就是在攜帶過程中容易因碰撞毀損。矽膠管在高溫下有可能會釋出有機氣體，因此在高溫環境下亦應使用石英玻璃接頭來連接採樣管，而連接採樣瓶的矽膠管也是越短越好。

採集噴氣孔的氣體時，我們實驗室使用約一米長的鈦金屬管直接插入火山噴氣口(Piccardi, 1982; Caprai, 2005)，同樣為了減少空氣混染的可能性，從噴氣孔導出氣體到採樣瓶中的路徑越短越為理想，但在溫度高，噴氣量較大的地點，連接的導管(矽膠管)需較長，避免採樣人員發生危險。採樣前必須先將導管內的空氣抽淨，待火山氣體充滿導管後，便可打開吉氏瓶閥門收集氣體(圖2- 1(A))。由於水氣是火山氣體中重要的組成成分，採樣時吉氏瓶的擺放位置要較噴氣孔低，以便水氣順利進入而不至於積在導管之間。採樣過程中應隨時對吉氏瓶灑水降溫，避免溫度升高造成瓶中鹼液蒸發。溫泉氣泡部分則採用排水集氣法來收集氣體(Piccardi, 1982; Caprai, 2005) (圖2- 1B)，仍然須先以手動幫浦將導管內空氣抽淨，讓水充滿導管中，再將漏斗移至氣泡茂密處。收集溫泉氣泡時，要注意不要讓大量的溫泉水一併進入瓶中。通常溫泉氣泡的水氣含量會比噴氣來得少，而且因人為控制水氣的收集，一般以其除水後的成分來比較其氣體組成。採樣時間依每個噴氣孔流量不同，大致都在10分鐘左右，某些溫泉氣泡因逸氣量小，其收集時間則較久。

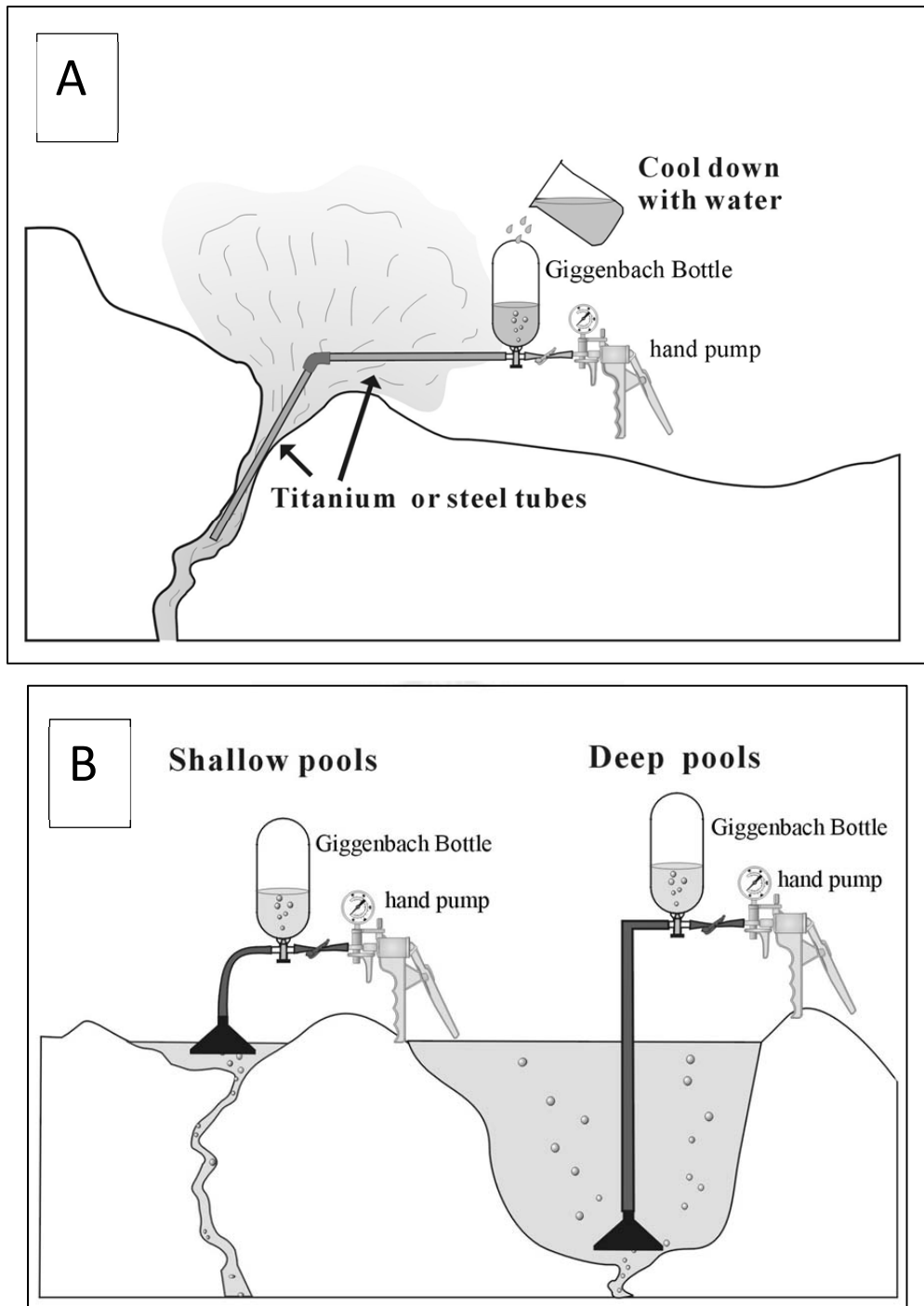


圖 2-1：(A)噴氣孔採樣示意圖。(B)溫泉氣泡採樣示意圖。

過去我們的採樣過程中總是容易發生空氣混染的問題，推論結果是因為我們在尋找合適的採樣點時，往往是尋找明顯的噴氣孔，再將鈦金屬管插入，這樣一來，往往噴氣孔過大或是在插入鈦管的過程中破壞了噴氣孔，導致空氣混染的情況嚴重。在見過義大利的採樣管形式之後，我們改良了部分的鈦管，並且將連接的矽膠管換成石英管，這樣一來的好處是：



(A) 石英管耐高溫而不與樣品發生反應；

(B) 鈦金屬管經改良後須用槌子錘入，可以減少空氣污染的發生。

然而改良過的鈦管也不是在所有的地點都行得通。以大屯火山地區為例，噴氣採樣點大致可以分作有主要噴氣孔以及主要從地表逸散兩類。改良過後的採樣方式適合在有主要噴氣孔的地點使用。通常有主要噴氣孔的地點都會形成錐狀的噴氣孔，所以要採樣中要注意的是噴氣孔過大(空氣污染機會增加)的問題，使用打樁式的方式將鈦管打入便可以避開主要的空氣污染的問題。但如果是在沒有主要噴氣孔的地點，由於大部分的氣體是從地表逸散，找尋已經形成的通道反而比較容易使採樣成功。因此目前我們將過去和改良後的兩種採樣方法並行使用，因地制宜。

雖然運用了所有可能的方法盡量減少採樣時空氣的污染，但是要完全避免掉空氣污染是不可能的。我們可以經由所採集氣體的組成，預先判斷是否有大量的空氣污染。一般說來，火山噴氣中所含的氧氣含量很低 (<1%)，而He/Ne比值很高 (He/Ne >1000)；反之空氣中的氧氣量極高，而He/Ne比值很低 (He/Ne  $\approx$  0.3)。所以，我們可以透過氧氣含量與He/Ne比值，來判斷我們所採集的樣品是否受到空氣的污染。

## 2-2：分析儀器及方法

### 2-2-1：氣相層析儀

由於先將吉氏瓶中鹼液取出在技術上較為困難，並且還會造成空氣污染，所以採集回來的吉氏瓶標本先使用氣相層析儀來分析非溶解性氣體，之後再把瓶中鹼液取出。

我們目前所使用的氣相層析儀(GC)型號為SRI 8610C，配備有一個火焰離子化偵測器(FID, Flame Ionization Detector)和2個熱傳導偵測器(TCD, Thermal Conductivity Detector)。其中FID和一個TCD偵測器使用H<sub>2</sub>作為載流氣體，管柱分別為MS-5A和Hayesep-D並聯，利用電腦程式控制電磁閥使分析樣品交替進入，可分析樣品中CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、Ar和N<sub>2</sub>的成分(注意，MS-5A管柱無法分析CO<sub>2</sub>)。另一個TCD偵測器則是使用Ar作為載流氣體，管柱為MS-13X，用來分析H<sub>2</sub>、He和O<sub>2</sub>。儀器配置如圖2-2。

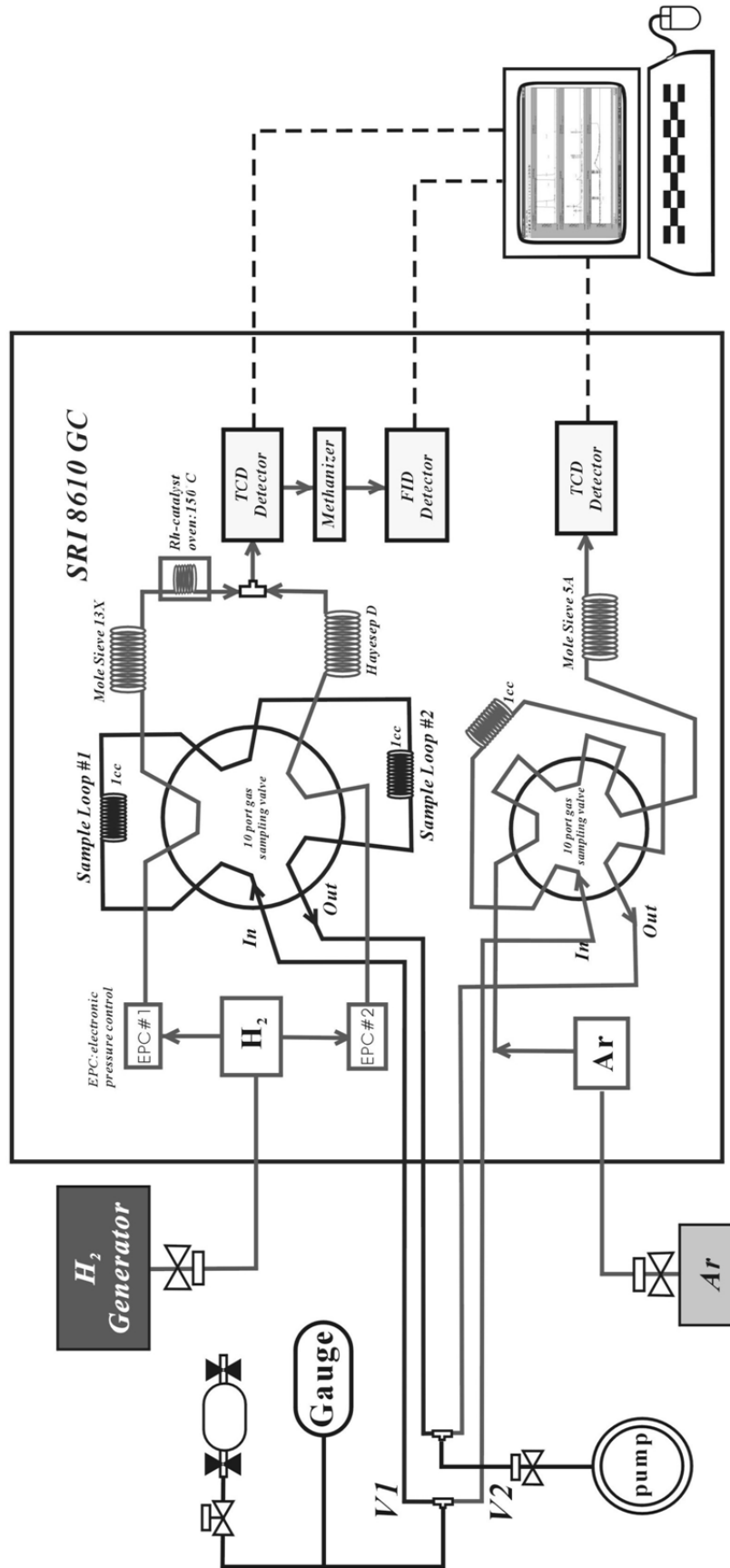


圖 2-2：氣相層析儀配置圖

由於氧氣與氫氣的滯留時間相當接近，一般的分離管柱在正常操作下無法將之完整分離開來。為有效分析Ar的含量，樣品必須流經攝氏150度的除氧觸媒填充管柱(鎊觸媒，Rh 1.5% in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)使O<sub>2</sub>與氫氣反應轉化為H<sub>2</sub>O，以除去氧氣成分波峰對氫氣波峰偵測的干擾。另外CO及CO<sub>2</sub>這兩個組分利用甲烷化裝置填充管柱(Methanizer)以380°C高溫，氫氣2 bar的壓力條件下，轉換為可燃的甲烷CH<sub>4</sub>後由FID偵測器測出。不過由於吉氏瓶會將CO<sub>2</sub>溶解於鹼液中，因此在此並無法檢測出CO<sub>2</sub>；如果在GC的分析中有檢測出CO<sub>2</sub>，便代表吉氏瓶中的鹼液在採樣過程中已經飽和。有關其他詳細程式設定請見Lee (2004)。

### 2-2-2：離子層析儀

離子層析儀的原理是使待測的溶液通過充填樹脂之分離管，離子會與樹脂發生交換作用吸附在自由基上，藉由流洗液不停的沖提，離子有機會變成自由離子，在不斷的被吸附和沖提。此時，對樹脂親和力越大的離子越容易依附在交換基上，越難沖提，因此親和力越大的離子通過分離管的時間就越長。測量每個離子的波峰面積便可以做定量和定性的分析。

分析完非溶解性氣體後，取出吉氏瓶中的鹼液做進一步的分析。鹼液中主要的溶解氣體成份有H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、HCl等。在鹼液中分次加入5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>並放置一晚使其可以充分反應，再加熱趕出過多的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。之後將溶液稀釋至100 ml，以離子層析儀(IC, Metrohm 790 Personal)來分析溶液中的氯離子和硫酸根離子濃度，分析流程如圖2- 3(A)。

前章節中我們敘述實驗室使用碘液來分離H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>，分別以固態和液態呈現。我們先以濾紙過濾碘液將固/液態分離。之後加熱濾液至無色後亦以離子層析儀來分析硫酸根離子，測量出來的便是SO<sub>2</sub>的含量。而濾紙則放回原離心管內再加入鹼液使固體硫溶解，之後的處理流程和鹼液分析相同。最後由離子層析儀分析其中的硫酸根離子濃度便是H<sub>2</sub>S的濃度，詳細分析流程如圖2- 2(B)所示。若使用Cd(OH)<sub>2</sub>溶液則需使用離心的方式分離固/液態，之後的處理流程大致相似，最後仍是以離子層析儀進行分析。

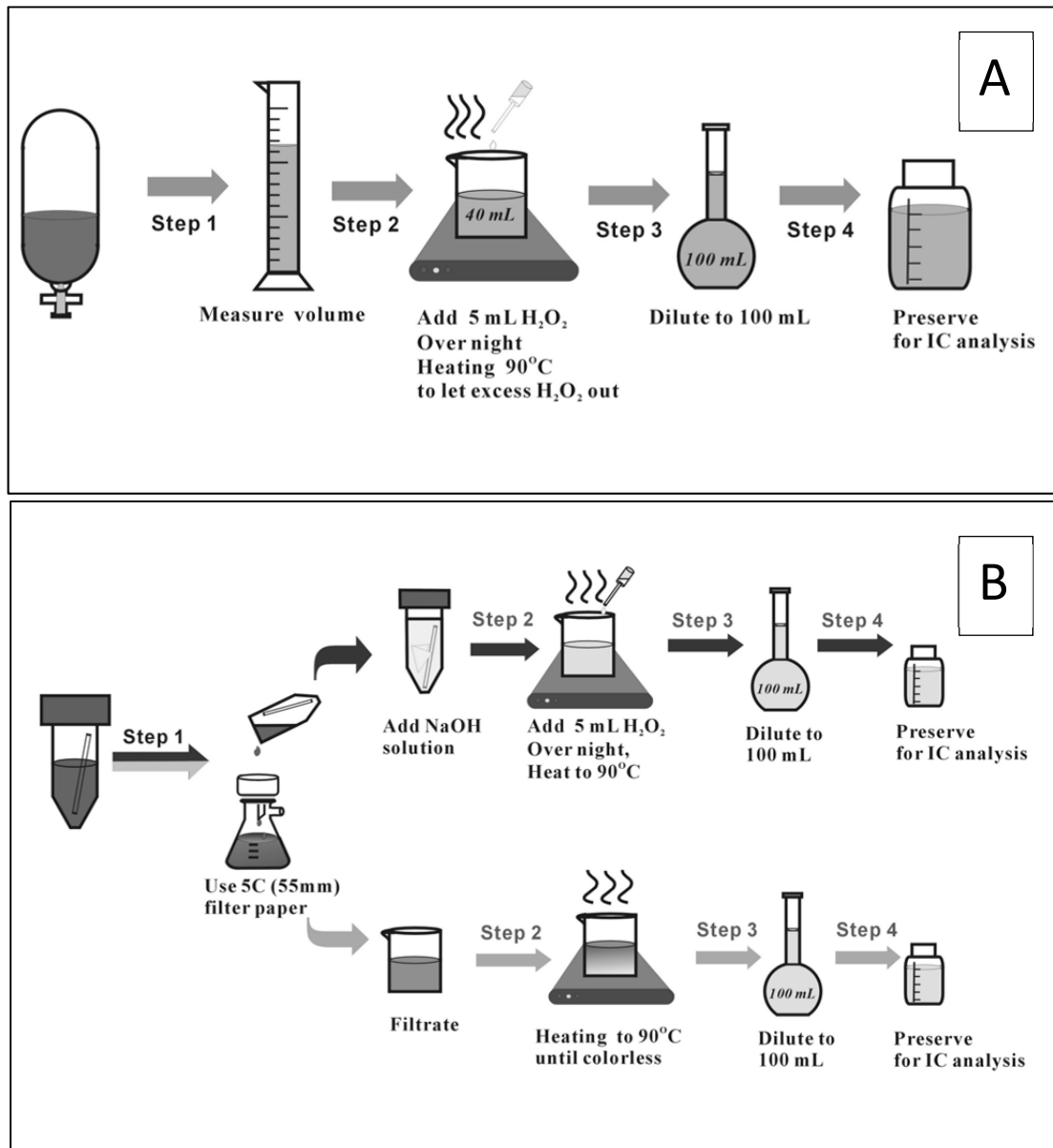
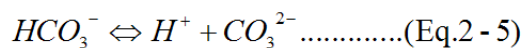


圖 2-3：(A) 鹼液分析步驟流程圖。(B) 碘液分析步驟流程圖

### 2-2-3：滴定儀

鹼液中的CO<sub>2</sub>的濃度是使用自動滴定儀來測定，我們所使用的機器型號為Metrohm 702 SM Titrion。使用時須將電極下方的陶瓷孔完全浸泡至待測樣品中，並且打開電極上方的氣孔，使其形成鹽橋。

CO<sub>2</sub>在鹼液中會溶解形成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，因為



當pH值介於3.8-8.3時，反應以Eq.2-4為主，CO<sub>2</sub>在溶液中以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在。而

當pH值>8.3時則以Eq.2-5反應式為主，CO<sub>2</sub>在溶液中以CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形式存在。我們使用0.1N HCl來滴定pH=8.3至3.8的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量，因此可以推算出溶入鹼液中的CO<sub>2</sub>的含量。

使用自動滴定儀量測水中碳酸氫根含量前，必須先量測水的pH值，再逐漸加入0.1 N的HCl，以電極測量水中電壓的改變。若是水中pH值大於8.3時，會有碳酸根會和鹽酸反應生成碳酸氫根，必須扣除這些後來所產生的碳酸氫根，才是原本溶液中碳酸氫根的量。

#### 2-2-4：吉氏瓶濃度換算

將氣相層析儀所分析到的各成分的毫莫耳數(mmole)乘以分子量，會得到各成分的毫克數(mg)；由於氣相層析儀的進樣體積為1 ml，因此還需換算整個吉氏瓶所收集到的氣體總量。液體部分由離子層析儀所分析出來的Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度為ppm，也就是mg/L，再推算標本處理時的稀釋倍率，便可以得到Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的真實濃度。由於這裡算出的是離子的量，但是火山氣中的成分為HCl，所以必須再將算出的Cl<sup>-</sup>換算成HCl的含量。硫化物的換算方式和Cl<sup>-</sup>相同，但是由於鹼液的硫化物中包含了H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>兩種成分，必須利用碘液分析比例得知個別含量，再依照比例算出H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>的含量。火山氣中水氣的含量則是依照吉氏瓶在採樣前後的重量變化，減去所有成分所佔的重量後，便是水的重量。CO<sub>2</sub>則是利用滴定儀來算出含量(mg)。本研究是利用0.1 N的HCl來滴定。設定自動滴定儀在pH=8.3和pH=3.8時有兩個當量點(end point)，ep1紀錄了從滴定開始到pH=8.3時所使用的HCl的量(ml)，ep2則是從滴定開始到pH=3.8時所使用的HCl的量，所以ep2-ep1就是所從pH=8.3到pH=3.8使用的HCl的量，再加以換算後便可以得到CO<sub>2</sub>的含量。

當所有的成分都已經知道含量多寡，再把它們都換算成毫莫耳數，亦即除以分子量；計算每個成分所佔之百分比濃度，最後換算為現在所使用的μmole/mole的單位(相當於ppm)。詳細換算公式請見Lee (2004)。

#### 2-2-5：氦同位素分析

氦同位素(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He)對於指示氣體的來源是一個相當有用的指標。氦同位素可以區分為四個不同端成份來源：(1)來自大氣中的氦同位素值相當均一(1.39 × 10<sup>-6</sup>)，通常將其比值當作標準值(1R<sub>A</sub>)。(2)來自地殼中的氦同位素則通常遠小於

空氣值(0.1~0.01 R<sub>A</sub>)，這是由於地殼中會產生相當多的放射性來源的<sup>4</sup>He。(3)至於來自上部地函的氦同位素值約為 $8 \pm 1$  R<sub>A</sub>；(4)來自下部地函的則是通常會有相當高的氦同位素值(>30 R<sub>A</sub>)，這是因為一般相信原始的<sup>3</sup>He會被儲存在此處 (e.g., Lupton, 1983; Farley and Neroda, 1998; Ozima and Podosek, 2002; Porcelli et al., 2002)。由於氦同位素值在不同的端成分中差異相當大，並且擁有在空氣中的濃度低、溶解度極低且不易與其他物質反應的特性，因此能直接反應出源自於地函的岩漿源組成訊號。

我們利用真空採樣瓶收集樣品後，使用台大地質系的MM5400稀有氣體質譜儀分析系統來分析氦同位素比值。這個系統有極高的靈敏度 (gain of Faraday ~ 10<sup>11</sup>; Daly detector ~ 10<sup>13</sup>)，有極低的背景值與最小偵測值 (10<sup>-12</sup> ccSTP[He])；以標準空氣重複分析亦可達很好的再現性 (±2.19%)；在配製有富化標準氣體 (~9RA) 亦有極佳的準確度 (±2.00%)。詳細分析方法及校正討論請見Yang (2000) 以及Yang et al.(2005, 2006)。

採樣時要完全避免掉空氣混染是不可能的，因此需要經由校正來得到正確的值。我們利用空氣中的He/Ne比值來校正，公式如下(Poreda and Craig, 1989)：

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{cor}} = [({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_m - ({}^3\text{He}/{}^4\text{He}) \times r]/(1 - r) \quad (1)$$

$$r = ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{air}}/({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_m.$$

其中 $cor$ 表示校正過後的值； $m$  代表是測量到的值； $air$ 則是代表空氣值。

#### 2-2-6：碳同位素分析

真空採樣瓶在進行氦同位素分析之後，我們使用液態氮和異丙醇加乾冰來進行CO<sub>2</sub>純化。純化後的氣體由台大地質系的氣相質譜儀(Delta Plus, Finnigan Mat, Germany)進行碳同位素分析，所得結果以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 的格式表示。碳同位素比值的實驗誤差為~0.1‰ (Hsieh, 2000)。

碳同位素亦是一個指示來源的好工具。在自然界中的碳來源包括有：生物圈、地殼、地函、大氣圈與水圈。如果進一步結合氦和碳同位素的結果，我們可以將火山氣體中的碳來源區分為三個端成分，分別是來自上部地函(M; <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He~8±1 R<sub>A</sub>, δ<sup>13</sup>C~-6.5±2.5 ‰)，海洋碳酸鹽/石灰岩(L; <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He~0.05 R<sub>A</sub>, δ<sup>13</sup>C~0±2 ‰)，以及有機沉積物來源(S; <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He~0.01R<sub>A</sub>, δ<sup>13</sup>C~-30 ‰) (Sano and Marty, 1995)。



### 2-2-7：火山有機氣體分析

火山氣體中的有機氣體(除去甲烷後，主要為烷烴、烯烴以及芳香烴類)由於含量稀少(ppm-ppb)，因此需要使用固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)的方式來進行分析。固相微萃取是利用一根長約 1 公分，直徑約 0.11 毫米，上面塗有特殊聚合物材質的纖維來吸附樣品中的待測物。簡短的來說，原理就是利用對待測物有強大親和力的吸附纖維將大部份的待測物由樣品基質中萃取出來，具有良好濃縮效果。吸附纖維的選擇則視待測物的種類而定。由於這技術省去過去微量標本預濃縮的繁雜過程，因此被廣泛利用在各個領域上。

由於吉氏採樣瓶本身就有富集待測物的功能，因此在分析過主要組成成分之後，便使用其頂空部分(headspace)來進行萃取。要注意的是，吉氏瓶會將重烷烴類(C<sub>10</sub> plus)溶解於鹼液之中，因此如果要完整分析有機氣體種類的话，還必須另外以沒有添加鹼液的採樣瓶採樣分析。每個標本的吸附時間要超過 20 分鐘以上，才能達到較好的分析。吸附完成之後，立即插入 GC-MS 樣品注射口，推壓活塞使纖維外露並進行 2 至 5 分鐘的脫附，脫附後的待測物便會直接進入管柱進行分析。苯(C<sub>6</sub>)是火山氣體中常見且含量較多的有機氣體，因此亦可以藉由苯來判斷採樣是否遭受空氣混染(Mangani et al., 2003)。大屯火山地區的有機物分析在義大利佛羅倫斯大學的地球科學系進行分析。圖 2-4 為樣品進行吸附時的照片。除此之外，烷烴類(主要為甲烷)的碳、氫同位素則是在北京中國石油勘探開發研究院進行分析。



圖 2-4：來自台灣的標本正在進行固相微萃取。

### 第三章 大屯火山地區觀測結果-時間及空間上的變化

#### 3-1：地質背景與採樣地點

##### 3-1-1：地質背景

台灣位於歐亞大陸板塊和菲律賓海板塊的交接處，地質構造複雜。傳統上大屯火山群與基隆火山群、觀音山及東北外海諸火山島合稱「台灣北部火成岩區」，被認為是琉球島弧向西的延伸(Chen, 1990)，也就是說大屯火山群可能生成原因是因為菲律賓海板塊向西北隱沒，所生成一系列的琉球火山弧，而台灣北端的火山活動正是在其最西端。依照Teng et al.(1992)和Teng (1996)所提出的說法，琉球島弧的岩漿活動係因菲律賓海板塊的隱沒作用所造成，因此島弧的岩漿活動可能會因為沖繩海槽的張裂而阻斷隱沒作用所造成的岩漿供應，海槽後方的島弧岩漿因此而停止。在此構造模式下，大屯火山地區岩漿活動應逐漸減緩而停止。

然而近年來有不同的論點對於台灣北部的火山活動形成機制有不同的看法。近年的地球化學資料顯示，台灣北端火山群與真正琉球火山弧的產物不同，其火成岩中玄武岩的洋島性質比島弧性質要高，暗示北部火成岩有可能是因為板塊內部張裂所造成(Chen et al, 1999)。Wang et al. (1999, 2004)進一步認為台灣北部的火山活動是北台灣造山帶拉張崩毀所造成。根據大地應力研究(Suppe, 1984)，呂宋島弧與歐亞大陸碰撞是由北向南，使得台灣北部的大地應場在更新世晚期由擠壓轉變成擴張。大屯火山群是因為張力陷落造成正斷層，而之後岩漿沿著斷層裂縫湧出所造成；如果一來，若是整個區域仍在繼續擴張中，也就是說火山形成的機制還繼續存在，那麼大屯火山便有可能再次活動。

大屯火山群其分佈範圍大約涵蓋250平方公里。在東南方以崁腳斷層與漸新世沉積岩相隔，在西南方則是以淡水河與更新世台地分開。這些火山主要為安山岩質熔岩以及火山碎屑流構成(Chen and Wu, 1971)。此區內最重要的地質構造為東北-西南走向的金山斷層，主要的火山噴氣口係沿著此斷層分布，推測火山活動應與金山斷層活動有關(Yen et al., 1984)。

再由噴發記錄來看，依傳統火山定義可將大屯火山歸類為休眠火山。然而火山休眠期在每座火山都不同，若只根據噴發時間，對判斷活火山的意義不大。因此國際火山學會在1994年發展出現象定義法則，只要能以任何科學方法證明火山底下還有岩漿庫存在，便應該將其是視作活火山。大屯火山地區除了地表地熱

活動還是很明顯之外，Chen and Lin (2002)在台北盆地岩心的沉積物中發現有原生的火山灰，由礦物成分推論為鄰近大屯火山群噴發的產物，並由地層層序控制推論此一噴發事件年輕於2萬年前(Chen et al., 2010)。Belousov et al. (2010)在大屯山的鑽井岩心中發現了新鮮的火山灰，更進一步把噴發時間推論到距今6000年前。氦同位素的分析研究亦指出，大屯火山群之火山噴氣平均有60%以上氦氣源自地函端成分，暗示台灣北部地底下可能存在一岩漿庫 (Yang et al., 1999; Yang et al., 2005)，而在大屯火山地區所觀測到的微震資料也反應出在大屯火山底下有流體或是岩漿活動的反應(Lin et al., 2005a,b)，這種種跡象都支持大屯火山群極有可能仍是一座活火山(Song et al., 2000)。

### 3-1-2：採樣地點介紹

大屯火山地區有相當多處的噴氣孔以及溫泉地熱區，本研究固定採樣地點分別位於12處地熱區 (圖3-1)，採集火山氣體樣品進行分析。主要噴氣口的採樣位置包括硫磺谷、龍鳳谷、中山樓、小油坑、馬槽、大油坑、八煙、四磺坪、煨子坪；而地熱谷、硫磺谷、中山樓、馬槽、大埔等地溫泉氣泡則利用排水集氣法收集，採樣時間則約為每月一至二次，詳細座標位置與樣品種類列於表3-1。採樣方法和流程則詳見第二章節中敘述。

地熱谷標本採集點是在整修完的大池邊。然而這裡的溫泉氣泡相當微弱，也因此所採集的標本通常會有相當程度的空氣混染發生。硫磺谷可以同時採集到噴氣和溫泉氣泡的標本。噴氣採集位置在山壁上的一噴氣口，此處噴氣量頗大，所需採集樣品時間較短，經過測試結果為不宜超過15分鐘，避免鹼液飽和的狀況發生。而溫泉氣泡的採集點在一處人工水池內，逸氣量亦頗大。池水的顏色為白灰色混濁。在2004年8月颱風過後，地貌上有明顯的大改變，原來的採樣點被砂石掩埋，已變更採樣地點至另一噴氣大、水質亦為灰色泥質混濁的人工池。溫泉氣泡是為了收集和噴氣作為比較。龍鳳谷是與硫磺谷相鄰的另一採樣點，噴氣量和硫磺谷比較起來微弱許多，也因為噴氣量經常改變，有時受到空氣混染的影響也大。

中山樓標本採樣點之前因為申請採集證不易，且其氣體成份變化不大，故而於2003年初便停止該處採樣分析。爾後，由於中山樓現已開放民眾進入，又於2009年7月間重新恢復採樣。噴氣採樣地點在停車場的大池旁；這裡噴氣相當活躍，

原有的柏油路面已經出現相當多的塌陷噴氣口，而且仍在持續產生新的塌陷口。氣泡則採集自大池。池水溫度雖然不高，氣泡量相當大。

小油坑和大油坑雖然有相當大的噴氣孔，然而在考慮人員安全，以及大噴氣孔的空氣污染亦嚴重的前提之下，我們的採樣點都不是選擇最大的噴氣孔。再小油坑我們選擇是在步道旁的噴氣孔，雖然噴氣量沒有大噴氣孔，但是噴氣孔較深、洞口較小，可以避免空氣污染發生。要到達大油坑可以從陽金公路旁的金包里大道往擎天崗方向前進，亦可以由擎天崗沿步道向下走。在步道上便可以看到大油坑強烈的噴煙柱。我們的採樣點在主噴氣口旁的山壁上一處噴氣口，大噴氣孔的噴氣量太大，除了會造成相當嚴重的空氣污染之外，過大的壓力還會使鈦管無法順利插入噴氣孔。煥子坪的情況和大、小油坑相類似，因噴氣量大而不容易採集標本。不過不同的是，大、小油坑是有一個主要的噴氣口，其他的噴氣口比較起主噴氣口都相對較微弱，而煥子坪則是同時有數個噴氣量相當的噴氣口。煥子坪是除了大油坑之外，溫度最高的採樣點，其噴氣組成之後章節會再討論。

馬槽採樣點在陽金公路往金山方向，尚未經過馬槽橋便向下走，此處有許多溫泉業者的接水管線。此處一直是採集溫泉氣泡標本，逸氣量大容易採集，而水呈白色濁狀。之後在原採樣點旁發現一氣量頗大的噴氣口，附近並且有黃色硫磺結晶，於是也將一併採集分析噴氣口氣體，但由於噴氣孔的裂隙較大，較容易受到空氣污染。八煙的採樣點在軍營旁邊，這邊沒有相當明顯的噴氣孔，比較像是土壤逸氣，因此很容易被空氣污染。石頭和土壤表面上看來有許多的硫磺結晶，實際噴氣量並不大，常會收集到許多泥沙。四磺坪採樣點在陽金公路上往天籟溫泉會館的方向。之前因為經過整修，無法成功採集噴氣樣品，受到空氣污染的情況嚴重，一度改採集其溫泉氣泡。然而這裡的地形變化相當大，溫泉氣泡位置常改變，並且因為靠近溪旁，很容易受到河水的干擾。在礦業公司整修過後，目前已恢復穩定的噴氣孔採樣分析。金山大埔在經過當地溫泉業者整修後，從一人工水池內採集，池中有許多氣泡，氣量還算頗大。此處水呈淡土黃色；有時池中會佈滿綠色藻類，水的顏色呈現褐綠色，但是對氣體組成並未有影響。

原冷水坑的採樣點在距離冷水坑遊客中心不遠的陽金公路旁。坑頂常會有石頭崩落，並且有許多硫磺結晶，此處逸氣量雖不大但穩定。但是2005年10月11月之後發現氣量明顯變小，溫度也逐漸下降。2007年之後便已經無法收集到氣體標本。

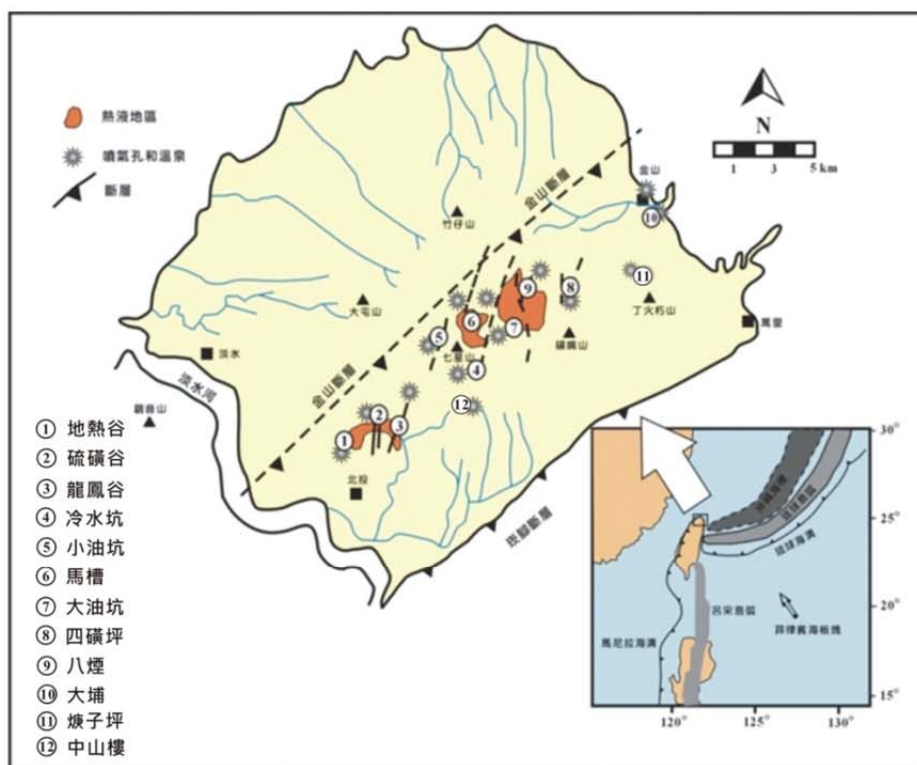


圖 3-1：火山氣體採樣地點。其中冷水坑因噴氣微弱，目前已無在此處採樣。

表 3-1：各採樣點的詳細座標、英文縮寫及標本種類。

採樣點	二度分帶座標		標本種類
	X	Y	
地熱谷 (TRK)	301642	2781194	溫泉氣泡
硫磺谷 1 (LHK-1)	302842	2781771	噴氣孔
硫磺谷 2 (LHK-2)	302848	2781827	溫泉氣泡
龍鳳谷 (LFK)	303306	2781821	噴氣孔
中山樓 1(CSL-1)	305707	2783109	噴氣孔
中山樓 2(CSL-2)	305707	2783109	溫泉氣泡
小油坑 (SYK)	305267	2785355	噴氣孔
馬槽 1 (MT-1)	306648	2785576	噴氣孔
馬槽 2 (MT-2)	306649	2785573	溫泉氣泡
大油坑 (DYK)	308531	2784969	噴氣孔
八煙 (BY)	309262	2787182	噴氣孔
四磺坪 (SHP)	310743	2787558	噴氣孔
大埔 (DP)	314847	2789914	溫泉氣泡
煨子坪(GTP)	310817	2787282	噴氣孔

## 3-2：分析結果與討論

### 3-2-1：分析結果

表3- 2和表3- 3列出從2004年到2010年各個採樣點的氣體組成成分的年平均値。由分析結果可以看出，各採樣點的主要成分為水氣(H<sub>2</sub>O)，除水後的氣體組成皆以二氧化碳為主，硫化物與氮氣含量次多。除了大油坑近幾年來有變化之外，其他地區的硫化物以硫化氫(H<sub>2</sub>S)為主，而二氧化硫(SO<sub>2</sub>)含量則僅佔少量。不論是氣體成分組成或是溫度都顯示這些氣體分離自接近地表的沸水，此一組成與世界其他之低溫火山噴氣口的噴氣組成成分相近(Goff and McMurtry, 2000; Fischer, 2008)。

由於CO<sub>2</sub>不易發生次級反應(secondary processes)，因此常以各種比例，如H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>、HCl/CO<sub>2</sub>和S<sub>t</sub>/CO<sub>2</sub>等比值討論火山氣體來源(Giggenbach, 1996; Symonds et al., 1994)。通常總硫量(St)也會用來表示火山氣體來源，由分析結果可以看出，大埔溫泉氣泡和地熱谷的總硫量和其他採樣點相較之下較低，代表著這兩個地區已遠離了大屯火山區地底下岩漿庫的逸氣影響範圍，因而有最低的硫化物組成；然而氮同位素比值最高的大油坑噴氣標本(Yang et al., 1999)，卻未含有最高之硫化物含量，由於硫化物非常容易受到次級反應的影響，如產硫作用和水解作用等(Ho, 2001)，因此我們通常使用SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S比值來討論。

比較噴氣孔和溫泉氣泡的氣體成份的差異性可以發現，溫泉氣泡標本中含有較高的HCl成份。大屯火山區噴氣中的HCl比溫泉氣泡中的HCl要來的少，通常只有數十ppm或更少，而溫泉氣泡中的HCl則可達到幾百甚至幾千ppm(除水後)。由於HCl極容易受到水的影響，在採樣過程中便容易造成HCl逸失或富集，變動較大而無規律性(Giggenbach et al., 2001)。整體來說，大屯火山的氣體組成與世界其他地區之火山氣體相比較，明顯HCl含量偏低，這可能因為本地區火山氣體有非常高的含水量，於採樣前大多數的HCl便已溶於水蒸氣中，導致有偏低的HCl含量。而只在大油坑發生的局部HCl含量增加的現象，之後的章節我們也試圖提出解釋。

除此之外，大屯火山的氣體組成中比起其他地區有較多的甲烷(表3- 4)，一般相信甲烷在火山地區的成因除了少部份是岩漿生成之外，大部分都是受到熱液作用影響的次級反應(secondary processes)所產生，或是受到淺部的生物作用所造成(Giggenbach 1987; Goff and Janik 2000)。



表 3- 2: 各噴氣孔採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值。

Sample	Year	T(°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	S <sub>total</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
大油坑 (DYK): F	2004	-	23.1	2196	3.59	12.1	0.03	0.57	64.3	380	100	2265	101153	893815	0.03
	2005	106	57.1	5183	3.03	85.7	0.92	0.46	7.38	951	775	3300	96727	893015	0.07
	2006	115	66.9	6008	0.69	19.0	0.09	0.62	86.5	1215	795	5669	134310	851961	1.67
	2007	115	24.6	2255	0.05	6.16	0.01	0.16	0.37	481	1389	4323	41142	950432	1.26
	2008	116	13.4	1382	0.08	5.41	0.01	0.13	1.47	199	1078	3330	45403	948587	1.72
	2009	111	10.2	1272	0.06	17.4	-	1.06	1.31	22.3	885	1831	92197	903764	0.39
	2010	110	2.15	305.3	-	3.24	-	0.23	0.15	17.7	584	1546	27447	970095	1.34
硫磺谷 (LHK-1): F	2004	-	6.15	1166	-	170	0.79	0.42	3.55	61.1	21.3	8056	145505	844997	<0.01
	2005	99.7	6.37	953	2.31	901	3.30	0.48	3.83	46.6	7.28	4049	97104	896923	<0.01
	2006	104	47.1	4324	0.23	163	0.37	0.21	0.03	55.6	6.04	6180	69790	919435	0.01
	2007	100	37.0	3489	0.32	177	0.42	0.20	0.12	336	7.77	6312	57739	931902	<0.01
	2008	97.2	37.9	3520	1.98	219	0.34	0.23	0.24	256	1.48	6210	53416	936337	<0.01
	2009	98.7	66.7	6082	0.12	257	0.49	0.24	0.10	89.9	5.41	1942	67708	923848	<0.01
	2010	98.3	5.55	506	-	163	0.34	0.20	0.26	4.49	17	2664	32350	964289	<0.01
小油坑 (SYK): F	2004	-	63.4	5722	1.45	600	2.61	0.57	96.8	1227	10.6	3752	135075	853450	<0.01
	2005	97.6	15.9	1745	2.72	696	4.02	0.64	35.1	90.5	6.28	3502	91324	902579	0.01
	2006	99.3	13.6	1671	0.35	431	1.82	0.25	11.2	51.9	10.5	4013	77311	916496	0.01
	2007	96.7	41.0	3835	0.08	1515	1.38	0.19	19.6	307	5.61	3607	57157	918894	0.01
	2008	99.0	45.2	3880	1.77	102	0.16	0.19	0.36	378	3.13	2595	65753	927240	0.01
	2009	97.7	29.8	2824	0.14	112	0.18	0.12	0.22	145	3.02	1508	35630	959747	0.01
	2010	96.1	4.00	599	-	542	2.57	0.40	24.7	24.5	16.3	2848	49979	945960	0.01
龍鳳谷 (LFK): F	2004		12.7	1579	0.90	144	0.79	0.39	10.5	195	8.86	5335	110169	882544	<0.01
	2005	99.5	72.0	7814	3.18	911	4.50	1.38	9.22	947	8.98	19778	191668	778782	<0.01
	2006	105	63.1	6091	0.27	272	0.59	0.93	0.52	123	48.3	4766	140084	848550	<0.01
	2007	101	62.0	5793	0.17	214	0.43	0.20	1.11	613	10.5	7303	70227	915776	<0.01
	2008	98.9	77.0	7112	11.4	474	0.76	0.61	1.85	530	7.46	11517	111723	868545	<0.01
	2009	99.1	54.8	6708	0.23	270	0.42	0.20	2.18	247	3.42	1639	64003	927071	<0.01
	2010	98.4	5.00	551	-	146	0.20	0.17	0.84	19.5	64.3	3728	38789	956739	<0.01
冷水坑 (LSK): F	2004	-	28.7	4783	2.66	623	2.70	2.03	45.9	290	11.3	40106	258679	695423	<0.01
	2005	66.2	203	23492	15.0	2560	16.2	5.94	240	547	76.4	95517	572751	304590	0.01
	2006	57.5	428	39553	2.07	1762	5.16	4.00	71.0	787	52.8	50345	601057	305953	0.03
	2007	42.4	417	39531	1.95	1938	4.34	3.03	41.5	1160	35.4	93494	564348	299375	-

單位：(μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

\*F: 噴氣孔標本。

\*冷水坑自 2008 年起便無採集噴氣。

表 3- 2(續): 各噴氣孔採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值。

sample	Year	T(°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	S <sub>total</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
馬槽 (MT-1):F	2004	-	6.96	832	1.90	443	6.38	0.45	7.81	61.8	11.3	2038	123043	873549	<0.01
	2005	98.9	25.1	2303	3.56	535	5.82	0.56	8.63	92.0	17.1	2520	88489	906002	0.01
	2006	98.5	28.0	2463	0.10	1035	12.7	0.84	1.64	33.8	34.3	5194	97597	893607	0.01
	2007	98.2	23.9	2293	0.48	443	4.73	0.21	1.29	152	5.18	3227	44763	949087	0.01
	2008	97.8	37.5	3430	0.18	495	5.64	0.24	1.17	330	3.06	3599	63318	928780	0.01
	2009	96.9	208	18991	0.19	1369	13.4	0.03	1.84	897	12.5	2172	126055	850280	0.01
	2010	96.9	2.80	449	-	401	4.96	0.30	2.94	13.4	20.9	1816	45270	952017	0.01
八煙(BY): F	2004	-	276	3167	2.60	1487	6.80	1.45	3.16	411	7.99	4144	144498	846001	0.07
	2005	99.1	27.3	3143	3.27	1116	10.5	1.23	4.36	324	14.7	1485	97627	896250	0.66
	2006	100	42.3	4385	0.09	1088	5.66	0.39	0.08	87.5	5.47	2302	97720	894409	0.39
	2007	97.0	64.8	6232	0.51	1140	6.79	1.13	0.37	1213	20.9	1544	100047	889904	0.45
	2008	98.3	63.0	5914	0.34	1070	6.79	0.98	0.32	973	12.3	1552	118949	871458	0.21
	2009	97.5	14.4	1809	0.11	487	2.77	0.50	0.46	325	1.98	742	55365	941252	0.76
	2010	97.0	4.31	986	0.05	753	4.84	0.92	0.36	40.3	9.44	631	75220	922349	0.97
煨子坪 (GZP): F	2005	99.1	14.3	1805	-	172	0.25	0.94	9.79	19.5	6.71	5317	58706	933950	<0.01
	2006	108	20.3	2069	0.10	68.9	0.24	0.72	2.87	82.4	11.5	5697	62150	929907	<0.01
	2007	111	22.3	2236	0.01	83.7	0.06	0.24	0.50	133	9.91	6192	54743	936633	<0.01
	2008	111	37.0	3155	4.29	55.3	0.07	0.19	0.42	52.6	5.98	6442	54071	936176	<0.01
	2009	111	24.3	2232	0.08	28.1	0.03	0.24	1.43	278	4.01	2871	41458	953105	<0.01
	2010	107	3.67	519.3	-	34.9	0.07	0.43	0.60	20.2	13.6	3163	33339	962906	<0.01
四礮坪(SHP): B SHP: B→F SHP: F	2004	-	55.4	6258	-	1253	6.69	2.78	17.3	309	95.8	17630	974373	-	<0.01
	2005	99.4	100	11583	20.9	4294	16.0	7.17	34.0	170	216	52049	931524	-	<0.01
	2006	101	229	22938	1.10	1794	4.21	5.48	3.34	772	68.6	48925	925521	-	0.02
	2007	100	43.4	3821	0.37	97.6	0.17	0.15	0.28	441	4.72	2256	50369	942967	<0.01
	2008	99.0	45.2	3880	1.77	102	0.16	0.19	0.36	378	3.13	2595	65753	927240	<0.01
	2009	97.7	29.8	2824	0.14	112	0.18	0.12	0.22	145	3.02	1508	35630	959747	0.01
中山樓(CSL-1):F	2009	97.5	6.40	558	0.09	31.3	0.07	0.13	0.55	98.0	1.35	1120	27593	970619	0.01
	2010	97.6	31.5	2895	-	44.6	0.08	0.18	1.46	402	18.9	4218	31232	961160	0.01

單位: (μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

F: 噴氣孔標本; B: 溫泉氣泡標本。

\*四礮坪自 2005 年起從溫泉氣泡轉為收集噴氣樣品, 2004 自 2006 年顯示為除水後的成分組成。

\*中山樓自 2009 年年底開始重新採樣。



表 3- 2(續): 各噴氣孔採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值(除水後)。

sample	Year	T(°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	S <sub>total</sub>	CO <sub>2</sub>
大油坑 (DYK): F	2004	-	92.4	10337	34.0	166	0.28	5.02	705	906	1046	26697	960041
	2005	106	283	27367	31.2	1072	4.11	5.46	54.7	1186	9077	37724	923407
	2006	115	171	18957	3.63	202	2.45	7.57	14.3	856	13928	67500	898495
	2007	115	459	43075	0.83	137	0.16	3.20	9.06	8472	29897	94985	823906
	2008	116	241	25365	1.5	111	0.16	2.52	28.9	3667	21447	66825	882309
	2009	111	113	15127	2.3	153	-	7.09	14.9	804	34304	49206	900272
	2010	110	72.7	10656	-	116	-	8.00	4.90	606	18263	54883	915390
硫磺谷 (LHK-1): F	2004	-	43.5	9126	-	1881	7.48	4.54	35.2	288	99.4	71859	916659
	2005	99.7	70.9	9929	23.4	8445	31.7	4.46	32.1	461	65.3	41085	939859
	2006	104	582	53658	3.64	2019	4.61	3.38	0.41	828	70.2	69442	873394
	2007	100	491	47457	2.61	2855	6.94	3.09	2.00	4343	119	97548	847177
	2008	97.2	560	52198	33.2	3486	5.55	3.85	4.11	4111	22.3	99205	840371
	2009	98.7	690	65543	2.31	3723	8.03	4.73	2.41	2129	41.9	31051	896805
	2010	98.3	158	15427	-	4962	10.1	5.88	6.53	130	474	78317	900509
小油坑 (SYK): F	2004	-	361	33434	13.6	4731	21.3	4.38	774	6769	78.4	29565	924254
	2005	97.6	196	21122	25.1	7733	45.1	7.4	394	1071	64.8	38653	930695
	2006	99.3	183	21009	3.06	5855	28.1	3.51	150	820	103	55162	916855
	2007	96.7	560	52261	1.35	27585	22.3	2.56	319	3894	90.0	52358	863616
	2008	99.0	526	48199	38.2	9159	27.9	3.13	779	2689	50	61716	876814
	2009	97.7	410	39783	2.25	9557	34.8	3.64	507	2295	35.2	30797	916575
	2010	96.1	76.1	11734	-	11333	52.3	7.76	509	463	348	57615	917866
龍鳳谷 (LFK): F	2004	-	59.6	11428	12.6	1935	5.40	5.46	159	441	69	68837	917057
	2005	99.5	76.4	12687	20.6	3550	13.7	6.21	56.1	902	52.8	59417	923224
	2006	105	390	38034	1.77	1909	4.10	6.97	3.85	797	290	32606	925961
	2007	101	692	65276	1.80	2848	5.45	2.07	13.8	5825	114	93118	832111
	2008	98.9	561	52240	45.2	3444	5.12	4.61	13.2	3539	48.8	85982	854117
	2009	99.1	575	73819	2.98	3964	6.84	4.88	23.4	3065	46.1	23843	894649
	2010	98.4	115	12773	-	3367	4.46	4.04	19.37	459	1431	86008	896772
冷水坑 (LSK): F	2004	-	140	18830	18.0	1977	9.83	6.43	176	1578	45.5	123640	853574
	2005	66.2	269	31518	20.8	3534	21.7	7.97	322	842	95.9	139654	823732
	2006	57.5	620	57454	2.94	2423	6.54	6.29	120	1292	70.7	77327	860710
	2007	42.4	569	54165	2.95	2828	5.48	4.31	80.9	1507	47.3	130273	810965

單位 : (μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

\*冷水坑自 2008 年起便無採集噴氣。

表 3- 2(續): 各噴氣孔採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值(除水後)。

sample	Year	T(°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	S <sub>total</sub>	CO <sub>2</sub>
馬槽 (MT-1):F	2004	-	57.7	6874	18.4	3489	50.1	3.49	58.4	562	107	16644	972149
	2005	98.9	326	29452	34.5	6085	74.3	6.53	91.1	1182	149	29676	932946
	2006	98.5	206	19875	0.89	8081	99.0	6.29	16.2	342	326	53158	917964
	2007	98.2	474	45490	13.0	8879	94.0	3.75	24.4	2948	119	61181	880805
	2008	97.8	501	46687	1.70	7250	83.8	3.29	18.1	4101	53.6	54924	886376
	2009	96.9	1077	101704	3.07	8884	102	0.71	15.6	5241	51.7	29911	854336
	2010	96.9	56.1	9715	-	8824	112	6.10	41.0	263	541	39115	941315
八煙(BY): F	2004	-	1460	20751	16.8	10165	43.4	10.1	18.2	2646	44.0	22847	942028
	2005	99.1	303	34255	33.5	10817	101	12.5	46.7	3089	181	17324	933907
	2006	100	372	39283	0.87	10416	55.8	4.90	0.83	506	51.4	23196	926244
	2007	97.0	583	57064	2.62	11373	61.8	7.68	3.49	10036	211	17459	904644
	2008	98.3	488	45812	2.39	8281	52.2	7.43	2.56	7486	88.0	12234	925547
	2009	97.5	236	29959	2.05	9125	53.3	8.39	7.85	5115	30.1	12929	942533
	2010	97.0	59.6	13156	-	10097	64.6	12.4	4.75	533	176	8732	967159
煨子坪 (GZP): F	2005	99.1	239	29278	-	2673	3.87	14.7	152	343	114	81307	885876
	2006	108	271	28509	1.19	920	4.12	11.4	23.8	1035	170	90197	878967
	2007	111	283	29695	0.21	1172	1.21	4.04	9.80	1789	165	102783	864818
	2008	111	486	43247	92.0	862	1.56	3.34	8.39	767	104	104993	849438
	2009	111	424	36991	1.70	749	0.96	5.69	31.1	3114	97.0	68884	889807
	2010	107	93.5	14131	-	944	1.84	11.8	15.5	522	309	83147	900820
四礮坪(SHP): B SHP: B→F SHP: F	2004	-	55.4	6258	-	1253	6.69	2.78	17.3	309	95.8	17630	974373
	2005	99.4	100	11583	20.9	4294	16.0	7.17	34.0	170	216	52049	931524
	2006	101	229	22938	1.10	1794	4.21	5.48	3.34	772	68.6	48925	925521
	2007	100	758	63218	34.9	2418	12.1	4.56	46.5	12182	189	16920	904217
	2008	99.0	625	53698	23.0	1432	2.15	2.38	4.70	5482	53.7	36831	901845
	2009	97.7	586	57571	4.01	2968	5.43	3.91	4.89	4107	68.4	44879	889803
中山樓(CSL-1):F	2009	97.5	228	19643	3.39	1091	2.50	4.16	19.3	3519	47.3	38359	938042
	2010	97.6	698	65913	-	1232	2.12	4.77	39.8	7382	521	109275	814999

單位: (μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

\*四礮坪自 2005 年起從溫泉氣泡轉為收集噴氣樣品。

\*中山樓自 2009 年年底開始重新採樣。

表 3- 3: 各溫泉氣泡採樣點自 2004 年至 2010 年之組成成分平均值(除水後)。

sample	year	T(°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	S <sub>total</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
大埔 (DP): B	2004	-	354	53674	17.0	28190	44.5	35.5	14.8	4571	6346	1563	905197	0.01
	2005	50.4	268	45877	29.4	29191	119	21.8	41.7	2059	974	732	920698	0.01
	2006	48.9	224	40019	1.08	23671	86.8	36.5	3.37	976	158	3184	931769	0.03
	2007	40.9	337	46129	-	22657	70.3	16.9	7.95	3846	474	660	925810	0.01
	2008	51.8	261	39689	57.7	22613	82.8	18.3	6.44	2299	2672	1196	931106	<0.01
	2009	44.8	260	42642	1.93	19756	84.5	20.4	7.63	2004	5450	3443	926331	0.01
	2010	36.6	244	46356	-	29709	102	21.5	14.8	1043	1949	1402	919149	<0.01
硫磺谷 (LHK-2): B	2004	-	253	24593	9.86	3571	13.1	6.58	12.5	2857	82.4	31506	937096	<0.01
	2005	50.8	187	19550	24.7	11181	37.3	6.24	23.0	1990	72.0	22427	944511	<0.01
	2006	51.9	369	32578	1.26	5943	13.3	8.59	2.61	1568	244	16869	942406	<0.01
	2007	57.6	583	44800	0.50	5690	12.8	4.61	2.98	6376	244	42859	899430	<0.01
	2008	50.5	529	45090	-	6377	11.3	5.96	2.47	4794	200	22601	920390	<0.01
	2009	58.4	291	25660	1.95	5684	9.14	4.01	6.59	3537	223	26375	939157	<0.01
	2010	62.0	325	26464	-	8295	17.5	7.48	4.95	437	369	22571	941508	<0.01
馬槽 (MT-2): B	2004	-	144	17046	14.7	12577	125	9.79	62.8	1498	77.6	40486	927966	<0.01
	2005	64.5	143	12727	25.2	9315	115	6.67	65.8	1457	73.9	18412	957670	<0.01
	2006	63.8	220	18222	0.48	9385	117	7.86	22.7	588	99.5	16176	955252	<0.01
	2007	60.4	511	38434	2.13	15928	180	9.91	25.9	4521	77.2	16141	924207	<0.01
	2008	65.1	335	26854	3.96	12083	143	8.53	17.7	3437	68.7	19146	937903	<0.01
	2009	54.0	228	18628	3.14	11996	142	6.24	29.4	1368	35.6	17045	950519	<0.01
	2010	54.0	212	18757	2.34	12828	167	7.67	22.1	1592	549	25004	940985	<0.01
地熱谷 (TRK): B	2004	-	398	18652	35.4	742	22.8	1.60	46.4	1975	10696	8593	958861	<0.01
	2005	84.1	351	18001	30.8	2524	48.2	6.39	34.6	1862	1190	8353	967618	<0.01
	2006	87.2	618	38319	2.98	1256	21.2	-	9.12	984	3629	10522	944841	<0.01
	2007	75.5	826	39430	1.59	1868	16.0	4.52	13.7	3253	1817	3413	949367	<0.01
	2008	71.5	1028	53564	32.7	3113	57.9	3.47	8.00	3845	1421	5001	931926	<0.01
	2009	66.8	1487	77167	5.42	4437	61.3	4.36	2.96	3443	390	5119	907883	<0.01
	2010	73.0	1307	66169	10.2	3668	60.2	4.33	15.4	7342	1692	5187	915670	<0.01
中山樓(CSL-2):B	2010	55.1	365	31005	-	2936	4.81	10.1	136	523	336	78075	886609	<0.01

單位：(μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

B: 溫泉氣泡標本。

\*中山樓溫泉氣泡部分自 2010 年開始採樣。

表 3-4: 大屯火山噴氣平均值和世界其他地區火山氣體成分之比較(除水)。

Site: sample type	T ( C)	CO <sub>2</sub>	S <sub>t</sub>	HCl	He	H <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO
Da-you-keng (DYK): fumarole	102	902	42.4	0.01	0.006	0.16	0.11	1.41	11.0	0.40	0.01	-
Hsiao-you-keng (SYK): fumarole	102	897	40.4	0.02	0.007	0.93	0.09	1.23	11.9	7.80	0.04	0.01
Leng-shuei-keng (LSK): fumarole	98	745	121	0.01	0.005	0.28	0.06	0.45	11.2	1.90	0.01	0.13
Liou-huang-ku (LHK-1): fumarole	102	851	68.6	0.13	0.004	0.03	0.04	0.37	9.80	1.84	0.02	-
Leng-shuei-keng (LFK): fumarole	98	913	39.5	0.07	0.003	0.16	0.03	0.35	6.41	0.58	-	-
Ba-yan (BY): fumarole	97	938	13.4	0.01	0.016	0.11	0.07	0.50	16.5	18.3	0.05	-
Da-pu (DP): hot spring bubbles	50.1	936	0.86	0.06	0.022	0.33	0.26	2.24	41.7	18.3	0.03	-
Ti-re-ku (TRK): hot spring bubbles	75	974	1.69	0.99	-	0.01	0.41	2.23	19.2	0.91	0.03	-
She-huang-ping (SHP): hot spring bubbles	99.5	938	47.0	0.01	0.006	0.01	0.11	0.84	11.3	2.27	0.01	0.07
Ma-tsao (MT): hot spring bubbles	88	938	36.8	0.01	0.012	0.04	0.09	1.23	12.3	11.7	0.13	-
Liou-huang-ku (LHK-2): hot spring bubbles	97	942	37.6	0.01	0.010	0.01	0.15	1.04	15.6	3.67	-	-
Solfatara, Italy * <sup>1</sup>	97	992	2.99	-	0.010	0.78	0.004	-	3.65	0.14	-	<0.001
Tangkuban Parahu, Indonesia * <sup>2</sup>	94	550	411	1.75	0.004	4.81	-	-	7.6	0.03	-	-
White Island, New Zealand * <sup>3</sup>	111	808	172	3.6	0.002	0.2	0.03	-	9.8	8.9	-	-
Papandayan, Lower Vent, Indonesia * <sup>2</sup>	282	691	234	28	0.005	2.94	-	0.67	10.4	0.01	-	0.002
Mt. Usu-2, Japan * <sup>3</sup>	690	575	75	68	-	294	-	-	16	0.9	-	0.08
Merapi, Gendol, Indonesia * <sup>2</sup>	803	489	108	53.8	0.004	44.3	4.29	1.59	319	-	-	1.08

單位：(mmol/mol)

資料來源：((1) Chiodini et al. 2001; (2) Giggenbach et al. 2001; (3) Giggenbach and Matsuo 1991) (Lee et al., 2005)

### 3-2-2：大屯火山氣體成分來源

大屯火山地區的碳同位素資料顯示這裡的CO<sub>2</sub>以岩漿來源為主(Hsieh, 2000)。而氦同位素分析亦顯示，有7~27%的氦氣是來自地函(Ho, 2001)。之前提過氦同位素比值是對於指示氣體的來源一個相當有用的指標。利用氦同位素比值與<sup>20</sup>Ne/<sup>4</sup>He作圖(圖3-2, Yang, 2003b)，大屯山地區的樣品有很高比例之氦氣源自於地函源端成份。其中大油坑有最高的地函訊號(>80%的氦氣來自地函)；而馬槽、地熱谷、與大埔氣泡則有較低的地函比例(50~60%)。

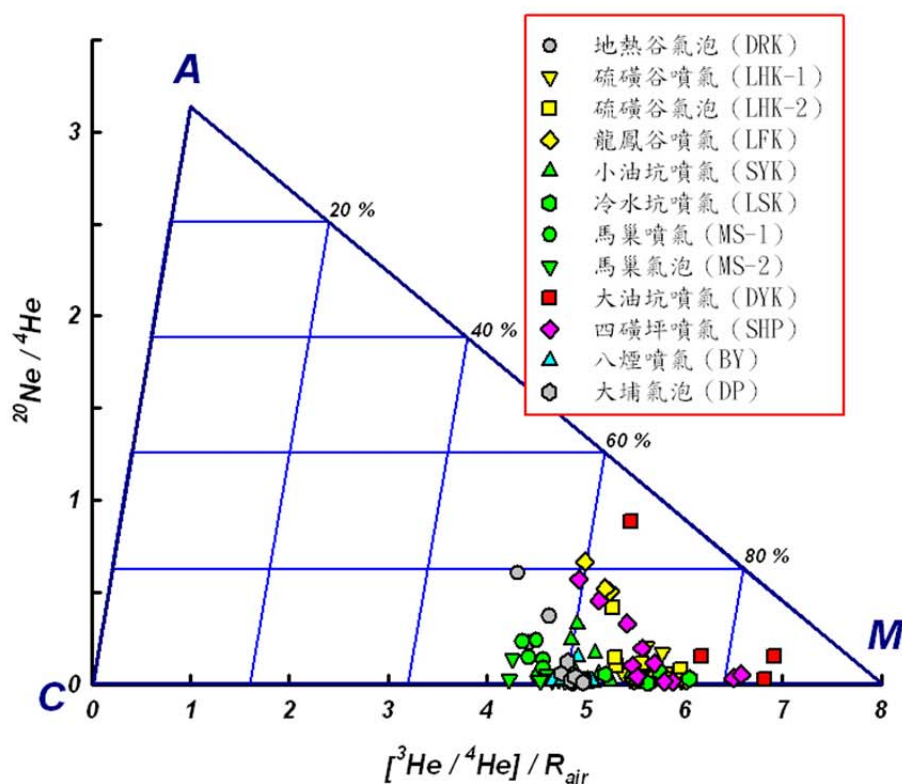


圖 3-2: 大屯火山區氣體樣品之氦同位素比值的三端元成份投圖。

A：空氣；C：地殼；M：地函端成份。(Yang, 2003b)

火山學家常利用He-N<sub>2</sub>-Ar 作圖來協助判斷出噴氣的主要來源(Giggenbach, 1992; Delmelle and Stix, 2000)。利用此圖可以將氣體區分為三端源成分混合，分別為大氣(空氣和空氣飽和地下水)、張裂板塊性質(地函/地殼來源)以及島弧類型流體。由於這裡的He並沒有區分為是<sup>3</sup>He或<sup>4</sup>He，因此若是要判斷究竟是地函



還是地殼來源還必須依靠 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值做判斷。大屯火山地區大多數氣體樣品主要落在聚合板塊氣體和空氣或是地下水污染的區域範圍(圖3-3)。這顯示大屯火山地區的氣體來源和北台灣的隱沒作用有密切關聯。

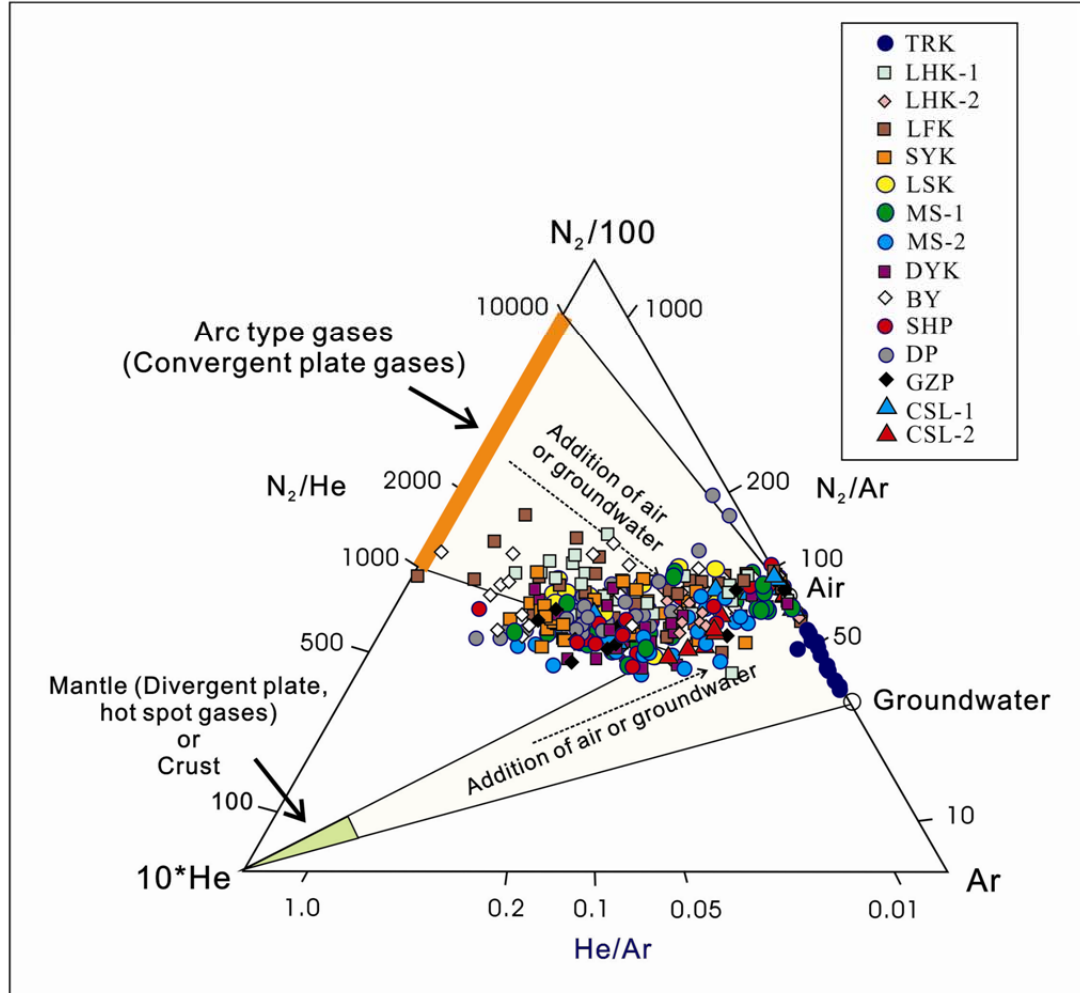


圖 3-3: 大屯火山氣體樣品之 He-N<sub>2</sub>-Ar 作圖。多數樣品落在聚合板塊氣體和空氣/地下水的混合區間，顯示大屯火山氣體來源和北台灣的隱沒作用息息相關。圖中邊界參考自 Giggenbach (1992)。

另一個以CO<sub>2</sub>-S<sub>t</sub>-HCl作圖可以協助我們判斷氣體主要來自岩漿(magmatic)或是熱液系統(hydrothermal)。由於硫化物(特別是SO<sub>2</sub>)和HCl都容易受到淺處的次級反應影響，在氣體上過程中容易溶解在水體，導致噴氣中的含量大幅減少。大屯火山地區各個採樣點的HCl含量都相當低，而溫泉氣泡的HCl的含量又稍微較噴氣中高，可能係因為在採樣過程中有溫泉水被採集到所造成的變化。過去幾年除了大油坑有明顯的變化之外，其他地區幾乎都沒有變動，只有偶爾幾個地區有

HCl突然增加的現象。而在2010年時，我們觀察到有幾個地區都有HCl同步增加的變化，但溫度並沒有觀察到明顯的同步變化。到目前為止(2011年)又似乎回到過去”正常”的低值。另外從圖中可以發現同時採集噴氣標本和溫泉氣泡標本的地區，噴氣的組成主要比較偏向岩漿性氣體來源，而溫泉氣泡則比較偏向熱液來源。

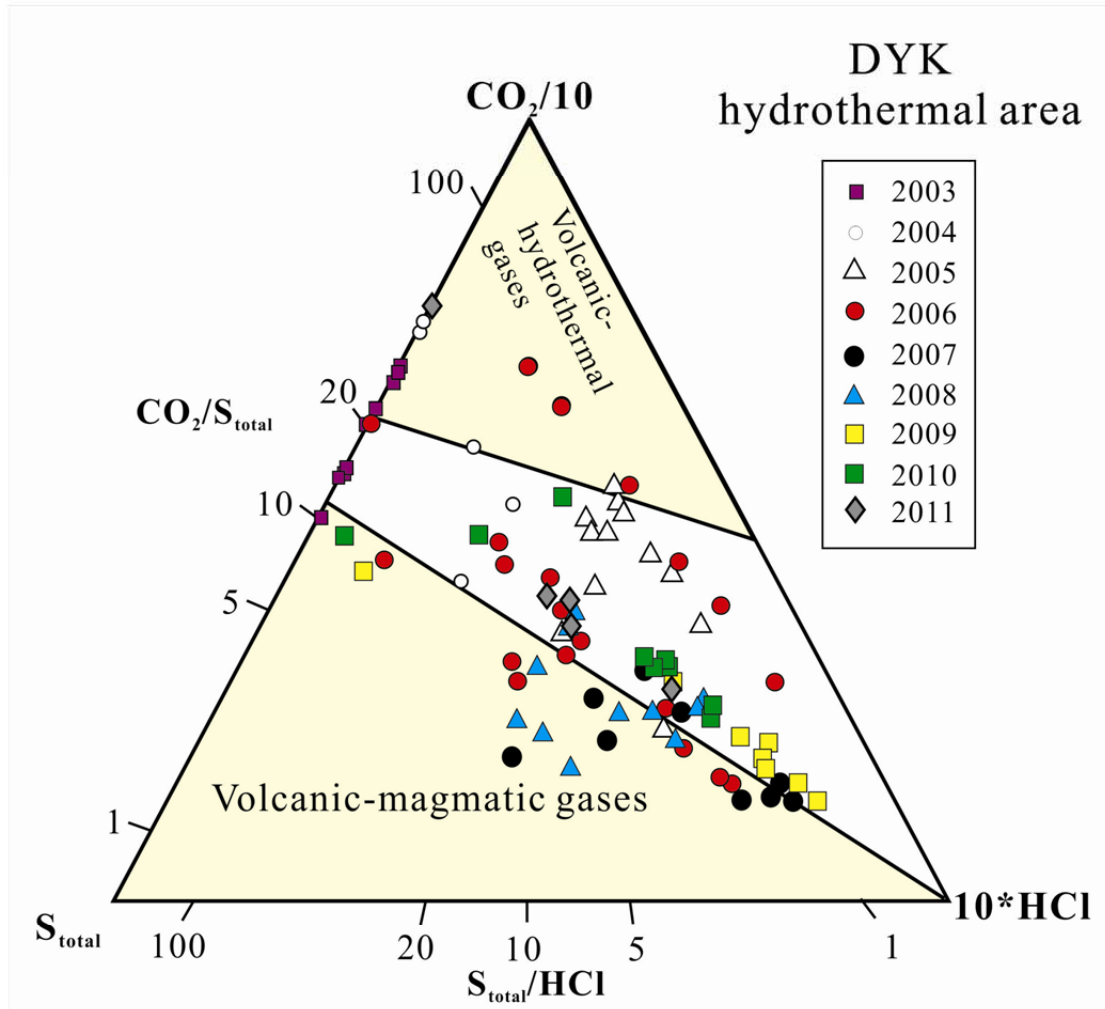


圖 3-4: 大油坑地區  $CO_2$ - $S_T$ -HCl 作圖。為 2003 至 2010 年之連續結果，有明顯的較多岩漿來源的氣體加入火山逸氣系統中。

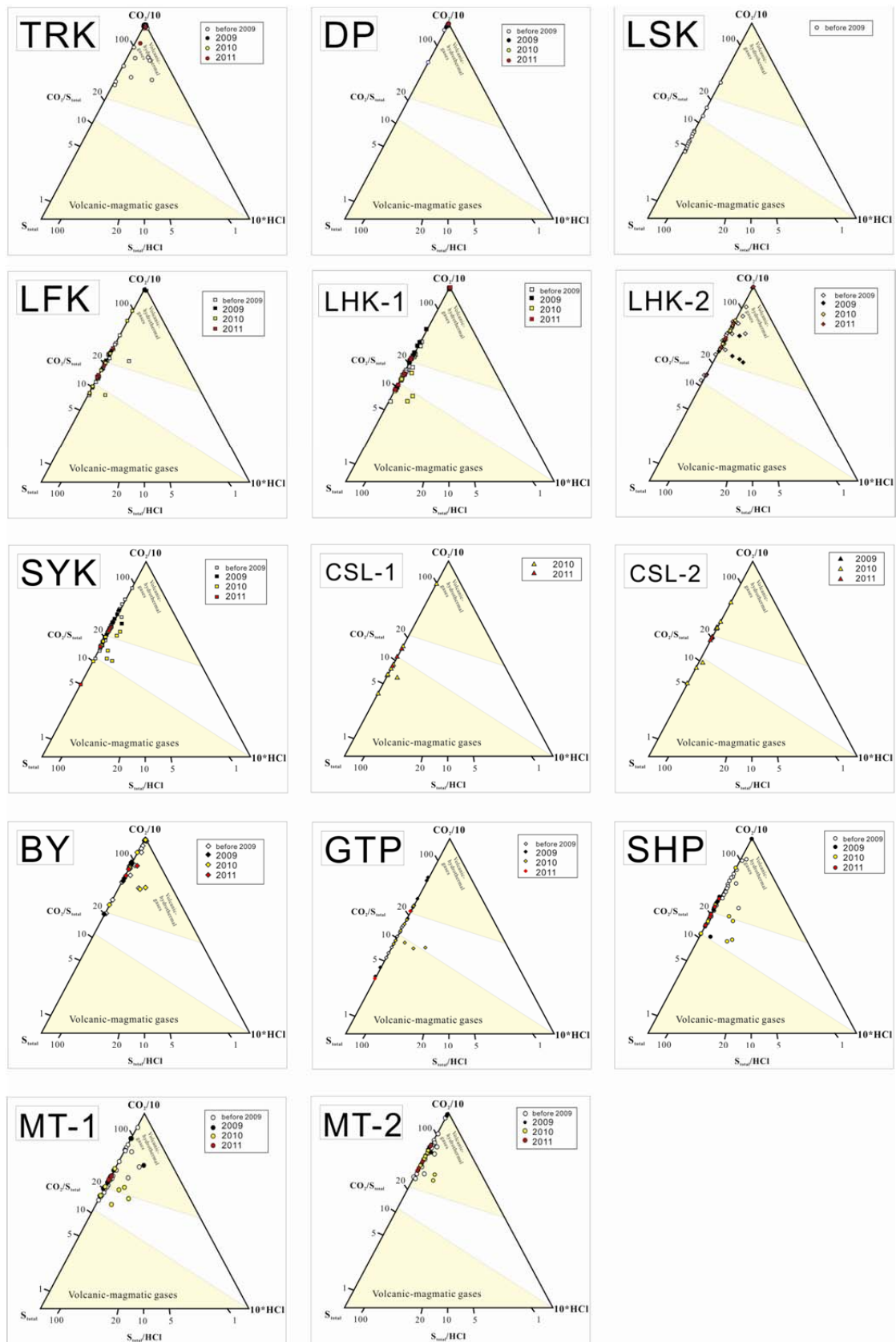


圖 3-5: 大屯火山其他地區  $\text{CO}_2\text{-S}_r\text{-HCl}$  作圖。白色標本點為 2009 年之前，幾乎都沒明顯變化。2010 年除大埔和地熱谷不明顯，其餘採樣點都有短暫的 HCl 增加現象發生。

### 3-2-3：大屯火山氣體成分在空間分布的變化

火山氣體的氦同位素比值可以用來判斷可能岩漿源的位置和活動(Sano and Wakita, 1985; Marty et al., 1989)。一般說來，距離火山口越近其氦同位素值越高，反之，距離越遠則越低。之前提過大屯火山區的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 顯示噴氣中有60 %以上是地函來源，特別是大油坑地區有全區內最高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值(6.7Ra)，已經非常接近（甚至超過）鄰近地區（如日本、菲律賓）現生火山地區噴氣的氦同位素比值，顯示目前大油坑地區的噴氣已接近岩漿源噴氣的氦同位素組成，因此認為在大油坑底下最有可能存在著岩漿庫(圖3- 6; Yang et al., 2003b)。氦同位素值的分布以大油坑為中心，與可能的金山斷層帶平行，呈現有系統的變化：由西南的地熱谷向東北的大油坑逐漸增加；而由東北的大埔溫泉亦有往西南大油坑增加的趨勢存在，但在大油坑和中山樓中間卻呈現了一個低陷的現象，有著最低的氦同位素值，其位置正好是在七星山附近。

假設大屯火山群底下只有一個共同的岩漿庫，地底的岩漿庫釋放的氣體則會循著最有可能的裂隙（主要是金山斷層）而噴發至地表。氣體上升至地表的管道暢通且接近岩漿源的話，其氦同位素值就會比較接近岩漿庫的組成，以本研究為例大油坑地區為最接近岩漿源組成。相反的，若是距離岩漿庫較遠（如大埔溫泉和地熱谷），或是在氣體上升過程中遇到較多阻礙，而有較多的地殼混染機會（如馬槽），則噴氣中的氦同位素組成就會比原始岩漿低。即是如此，大屯火山地區的氣體樣品中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值相較空氣的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值仍是高出數倍之多，顯示這地區的氦氣主要來自上部地函。

而另一種可能性則為大屯火山群底下不止一處岩漿庫；若是岩漿庫的性質十分相近，則硫磺谷與中山樓附近可能有另一處的岩漿庫。若地底下有不同化學性質的岩漿庫存在，則小油坑、馬槽地區底下亦可能是潛在的儲存岩漿的地方。但是以大屯火山地區而言，本地區岩漿生成機制應十分相似，生成之岩漿性質也應相差不遠，固地底下存在多個不同岩漿庫的機會並不大。雖然不能排除大屯火山

底下可能有不止一處的岩漿庫，但其組成應當相近，只是噴氣再上升至地表的過程中，因路徑不同而受不同程度的地殼混染，造成地區上同位素比值的差異。

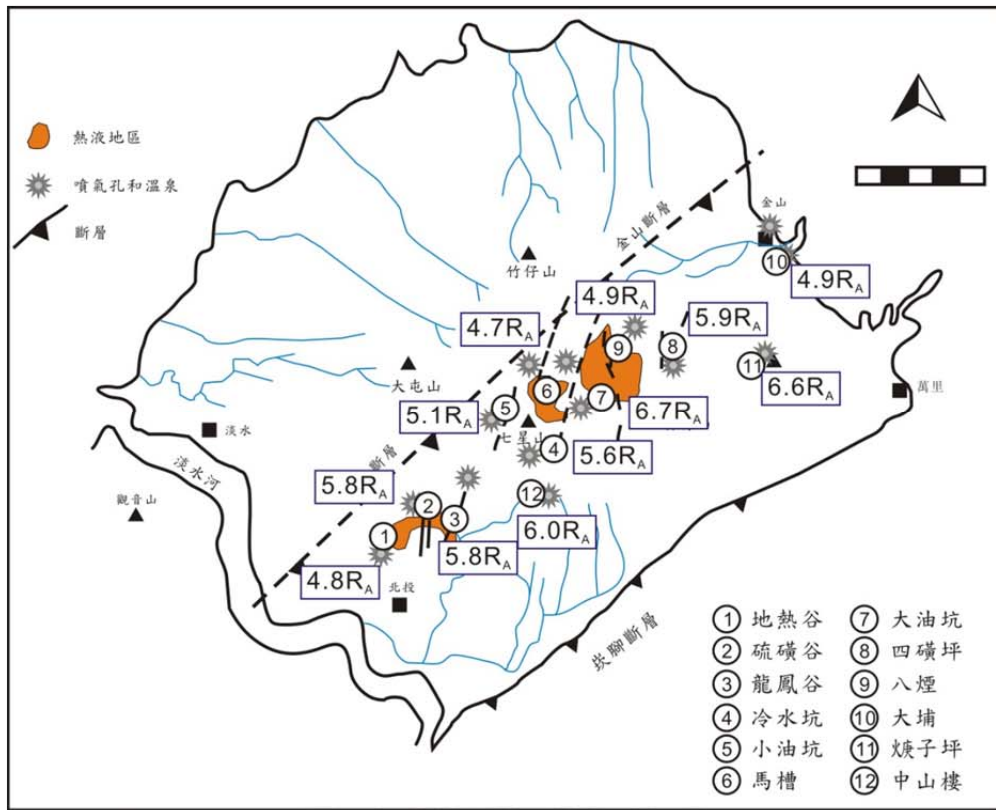


圖 3-6:  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值分布圖。 $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值從大油坑沿著金山斷層向北向南逐漸減少，高  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值指示此處 He 來自上部地函。圖修改自 Yang et al. (2003b)。

### 3-2-4：大屯火山氣體成分在時間分布的變化

自1999以來至今，大屯山地區主要噴氣口之氣體樣品經過校正後之氦同位素比值顯示並沒有明顯的變化。各地區之氦同位素比值成份，除大油坑外，卻未隨著時間有顯著的變化，表示在過去數年來，本地區底下的逸氣系統相當的穩定。

而從氣體成分變化來看，我們使用幾個比較常用的比值，包括St/CO<sub>2</sub>，HCl/St以及HCl含量和溫度來看長期的變化，其中St表示總硫量。SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S這個比值由於只有大油坑有明顯變化，所以只有在大油坑的連續變化圖中顯示。H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>都是硫在火山氣體中的主要表現形態且通常都是岩漿來源。這兩種成分在氣體標本中的溶解度和比例分配和氧化狀態有密切關係（Haughton et al., 1974; Wallace and Carmichael, 1992）。根據下列反應式，在相同的氧氣濃度下，溫度高時會產生較多SO<sub>2</sub>，而溫度低的時候，反應會朝右邊進行，也就是會生成較多H<sub>2</sub>S。Delmelle and Stix (2000)認為此反應式對於岩漿上升到地表過程是相當重要的。



熱動力模型顯示當壓力高時此反應式向右進行（例如岩漿由深處逸氣），如此一來，H<sub>2</sub>S變成為氣體成分中的主要硫化物種類。相反地，岩漿在較淺部逸散時氣體中硫化物種類則是以SO<sub>2</sub>為主（Giggenbach, 1987; Delmelle and Stix, 2000）。也因此SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S比值也可以當作判斷岩漿活動的準則之一。

除了SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S比值外，St/CO<sub>2</sub>也是一個可以判斷岩漿活動的工具；而且在大屯火山地區的硫化物除了大油坑之外，幾乎都是以H<sub>2</sub>S為主，如此一來SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S就比較不容易看出變化性。當岩漿持續上升，通常氣體中的硫化物會不斷增加；像是1940年在夏威夷的Mouna Loa噴發前的一個月，火山噴氣中增加了大量的H<sub>2</sub>S；而根據對Ohshima火山噴氣中的SO<sub>2</sub>連續監測的結果，Noguchi and Kamiya (1963)在火山噴發前的三個月，發現噴氣中的SO<sub>2</sub>明顯增加。因此若是St/CO<sub>2</sub>比值變大，通常表示有更多的岩漿源物質加入火山逸氣系統中。

HCl和硫化物相似，是一種容易受到溫度影響的氣體。氯（Cl）在岩漿中的



主要型態為鹼化鹼 (alkali chlorides)，在淺部逸氣釋放時則以氯化氫 (HCl) 為主。在低溫逸氣時 (溫度小於攝氏200度)，HCl的含量普遍來說相當少，除非有突然加熱的情況發生(岩漿上升) (Giggenbach, 1996)。

圖3-7至圖3-20為各採樣點氣體成分的連續變化圖。除了大油坑地區之外，其他採樣點並沒有明顯的變化。然而在2010年，除了在最外圍的兩個溫泉氣泡採樣點，地熱谷和大埔，以及硫磺谷的溫泉氣泡採樣點之外，包括龍鳳谷、硫磺谷噴氣、中山樓、小油坑、馬槽噴氣及溫泉氣泡、八煙、四磺坪、煥子坪等地，都發生了HCl濃度短暫增加的現象。然而這段期間內並沒有明顯的地震活動發生，而且噴氣口溫度也沒有明顯地變化，究竟是甚麼原因引起的短暫變化目前還不可得知。

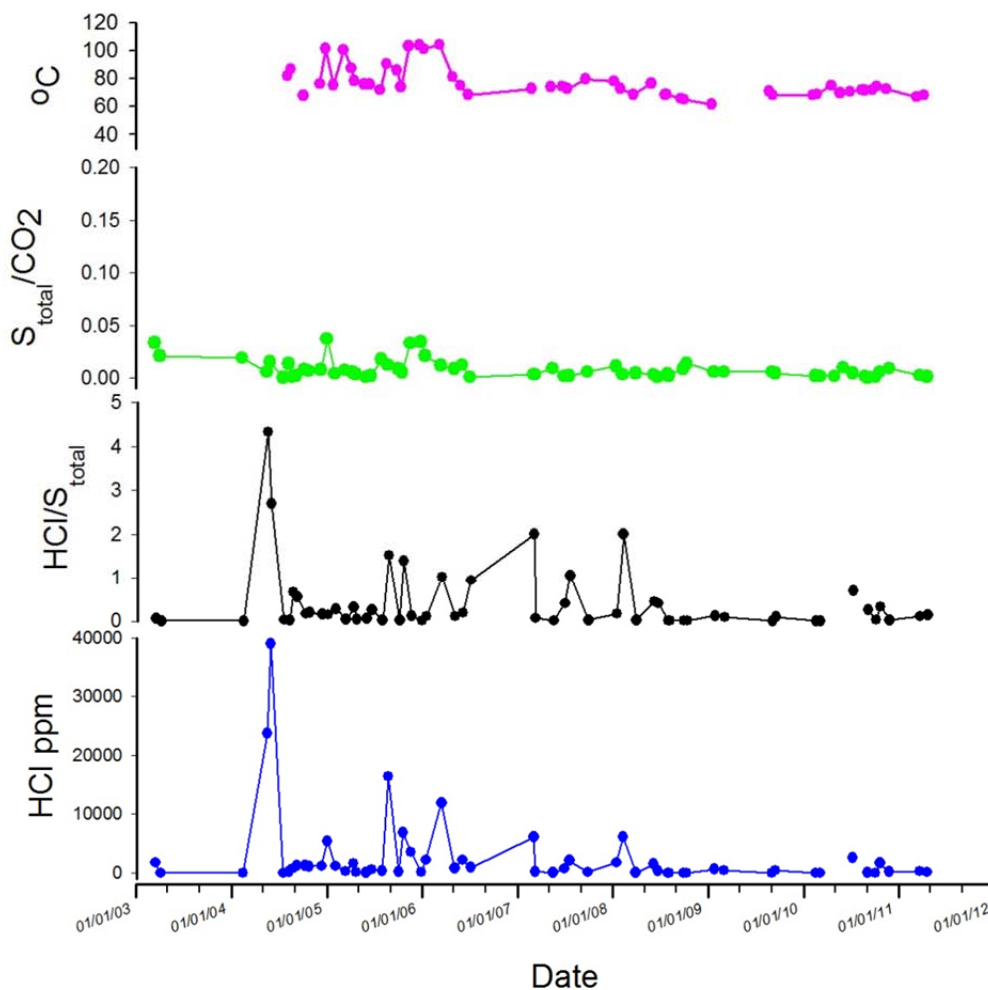


圖 3-7: 地熱谷自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。HCl 為除水之後的濃度。

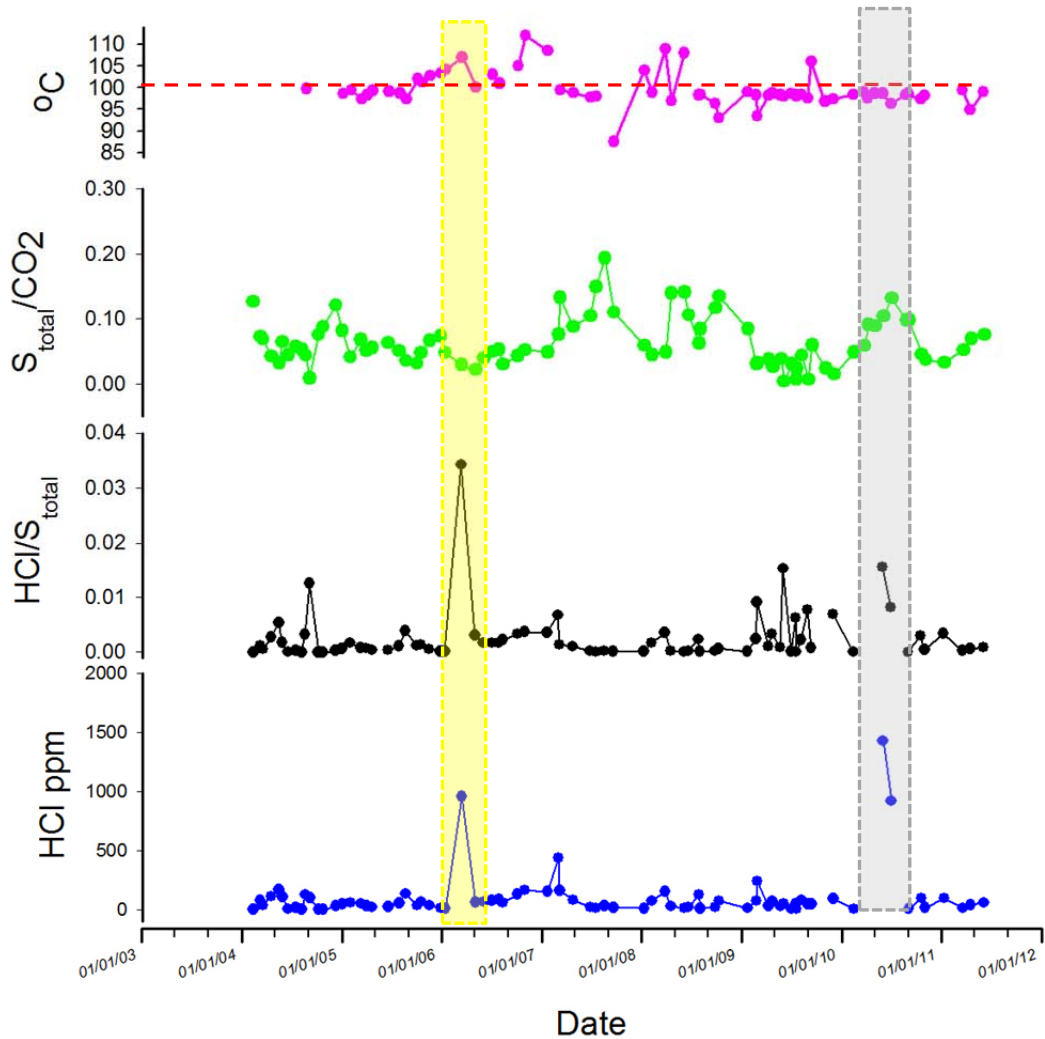


圖 3-8: 龍鳳谷自 2004 年到 2011 年的連續變化圖。灰色區域為包括龍鳳谷、硫磺谷噴氣、中山樓、小油坑、馬槽噴氣及溫泉氣泡、八煙、四磺坪、煨子坪等地同步發生 HCl 濃度增加期間，但是溫度並沒有明顯變化。黃色區域為龍鳳谷地區短暫發生的 HCl 增加現象，溫度亦有些微上升。紅線顯示攝氏 100 度。



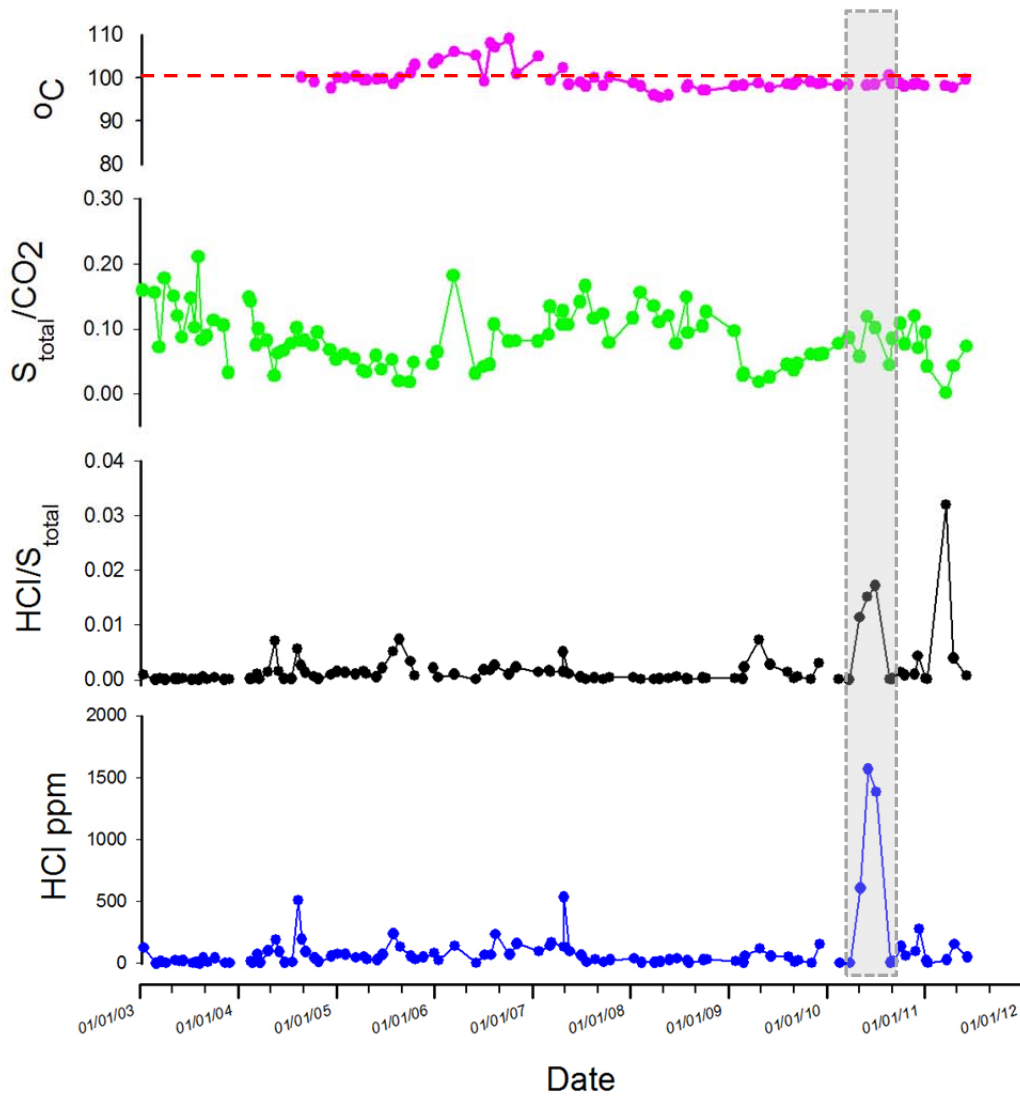


圖 3-9: 硫磺谷噴氣自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。灰色區域為同步發生 HCl 濃度增加期間，但是溫度並沒有明顯變化。自 2005 年年底至 2007 年年初，噴氣口溫度有微幅上升，而地熱區內土壤溫度也有增加(Lan, 2007)。目前溫度維持在沸點左右。紅線顯示攝氏 100 度。

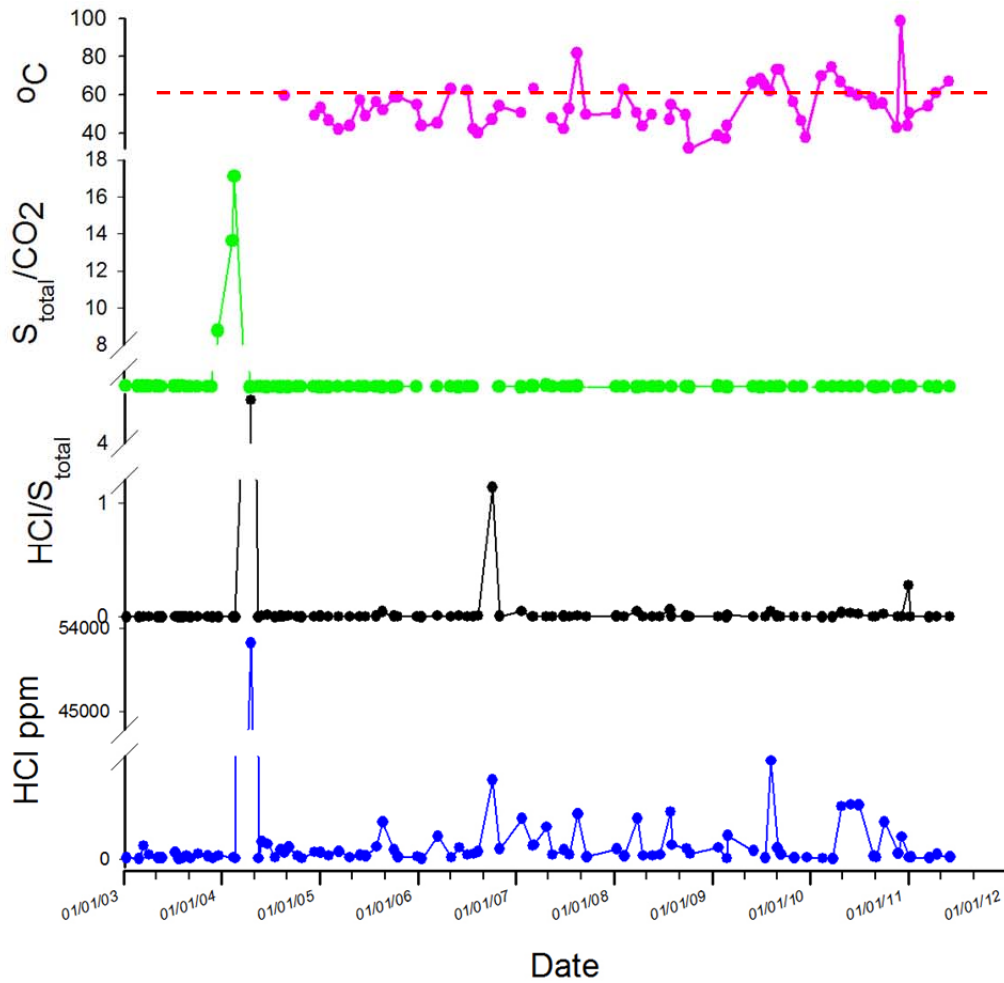


圖 3-10: 硫磺谷溫泉氣泡自 2003 年到 2011 年的連續變化圖。2010 年並沒有發生 HCl 濃度增加的情形。由於是溫泉氣泡，溫度變化較大。紅線顯示攝氏 60 度。

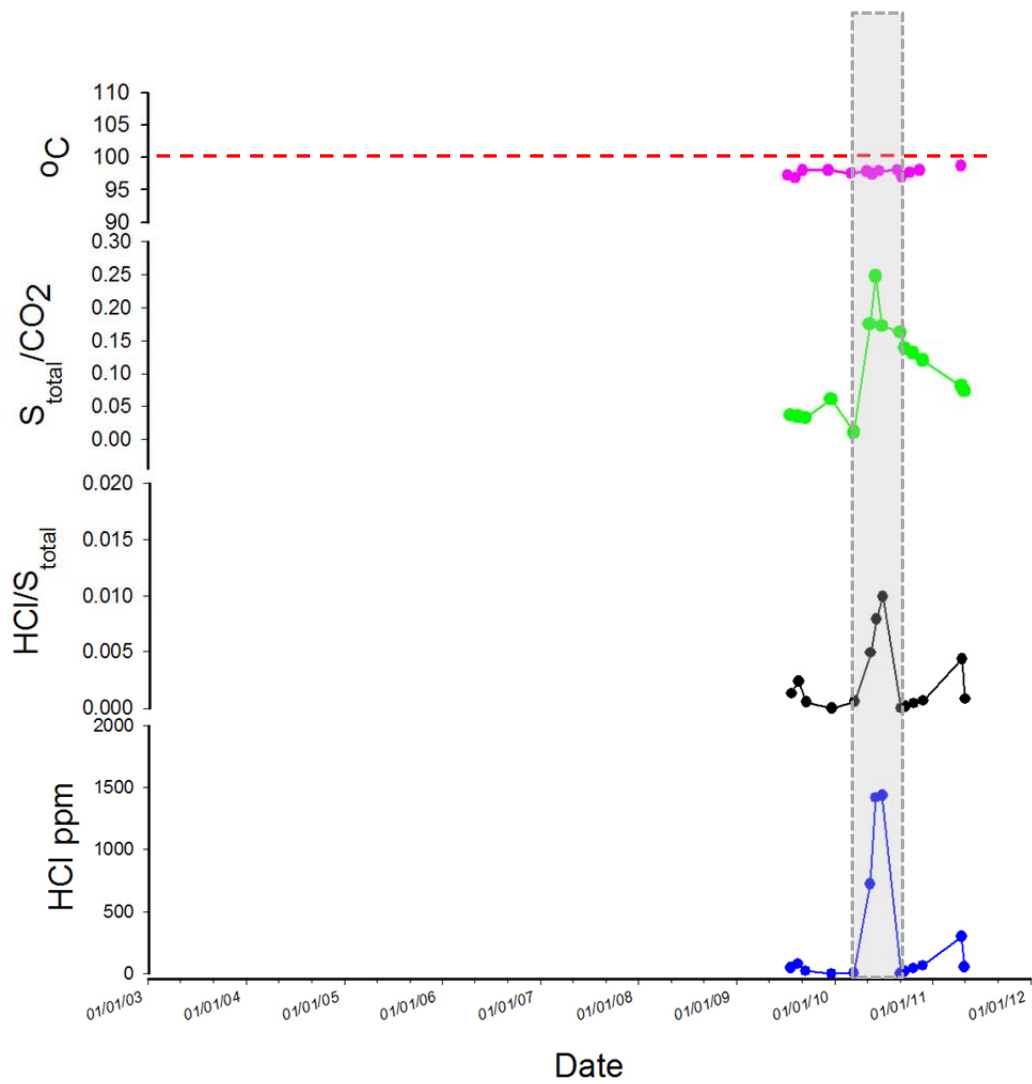


圖 3-11: 中山樓噴氣自 2009 年到 2011 年的連續變化圖。2010 年亦同步發生 HCl 濃度增加。紅線顯示攝氏 100 度。

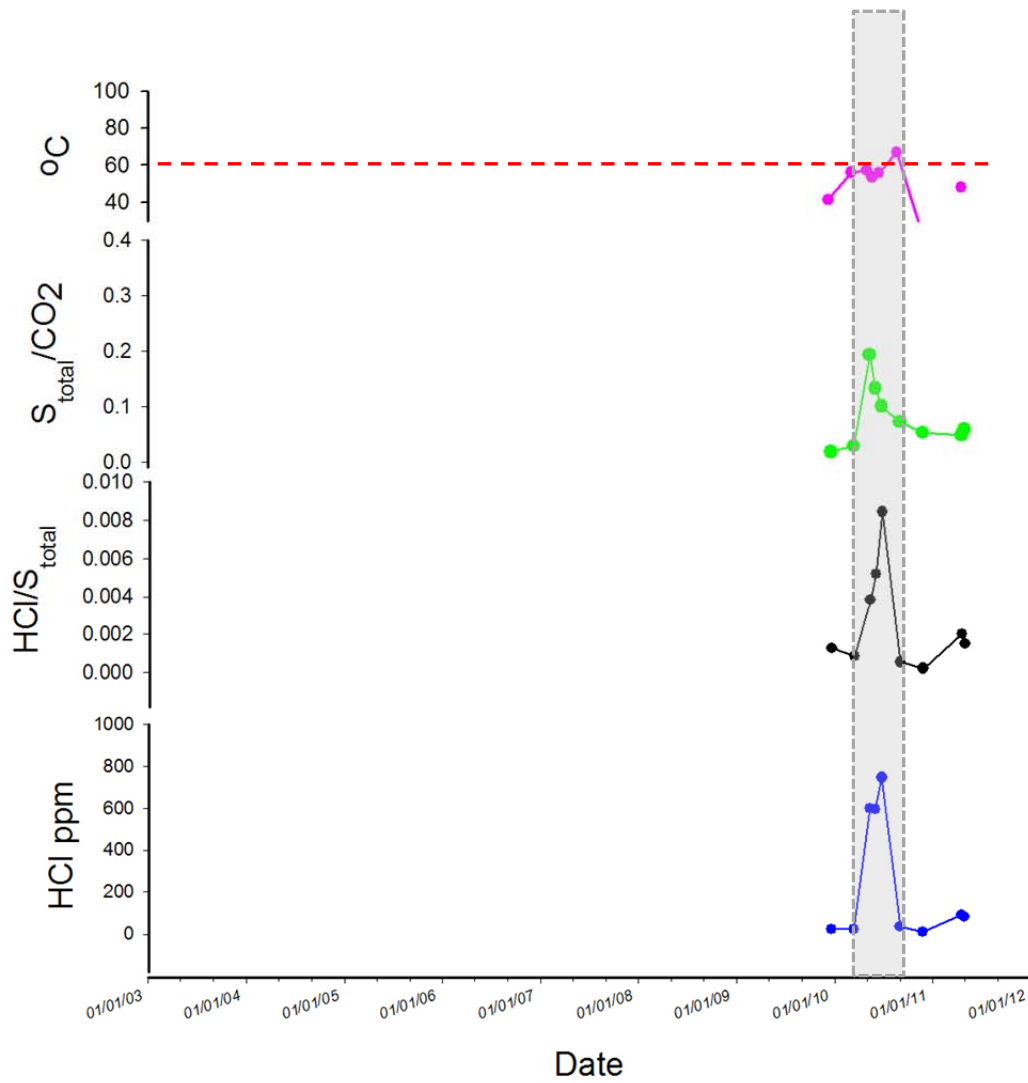


圖 3-12: 中山樓溫泉氣泡自 2009 年到 2011 年的連續變化圖。灰色區域為 2010 年同步發生 HCl 濃度增加期間。紅線顯示攝氏 60 度。

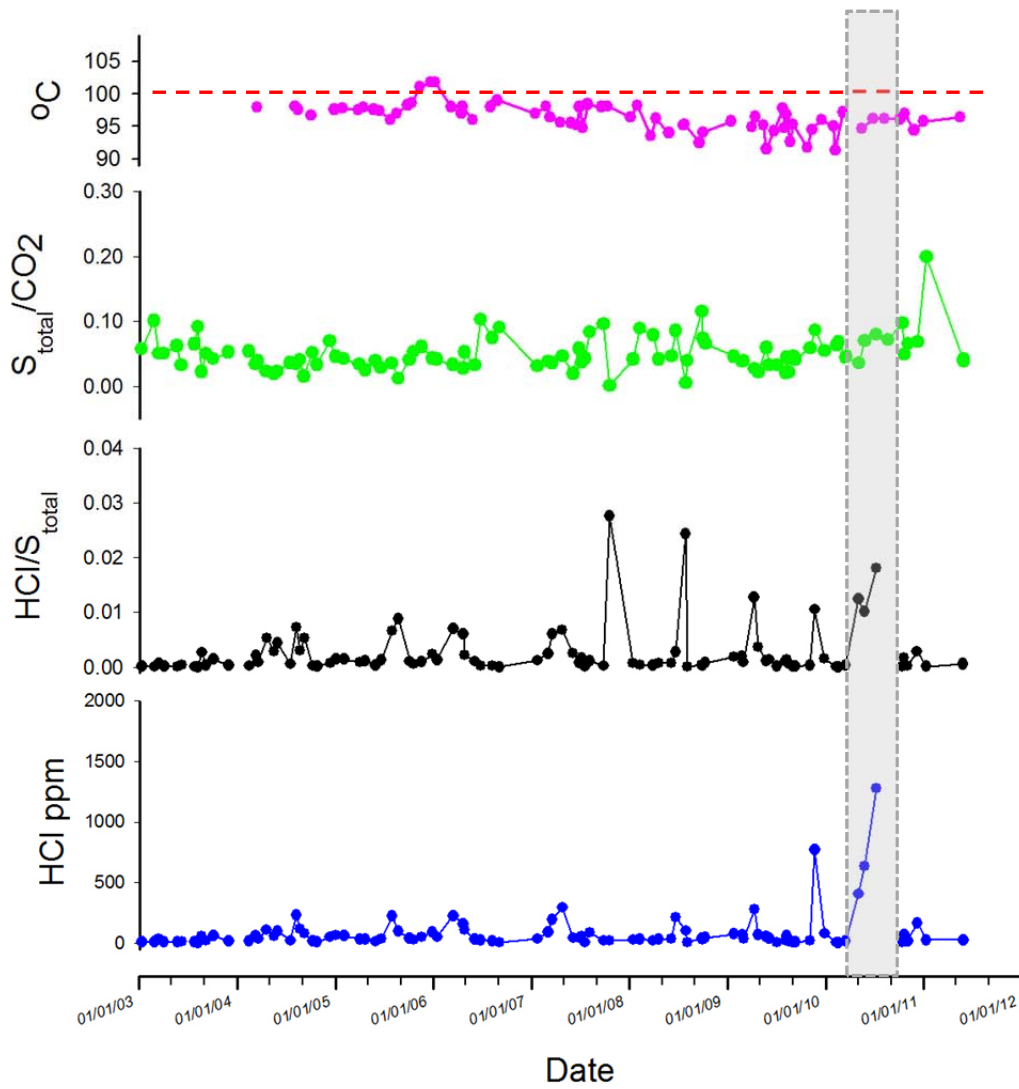


圖3-13: 小油坑自2003年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加期間，溫度同樣沒有發生變化。紅線顯示攝氏100度。

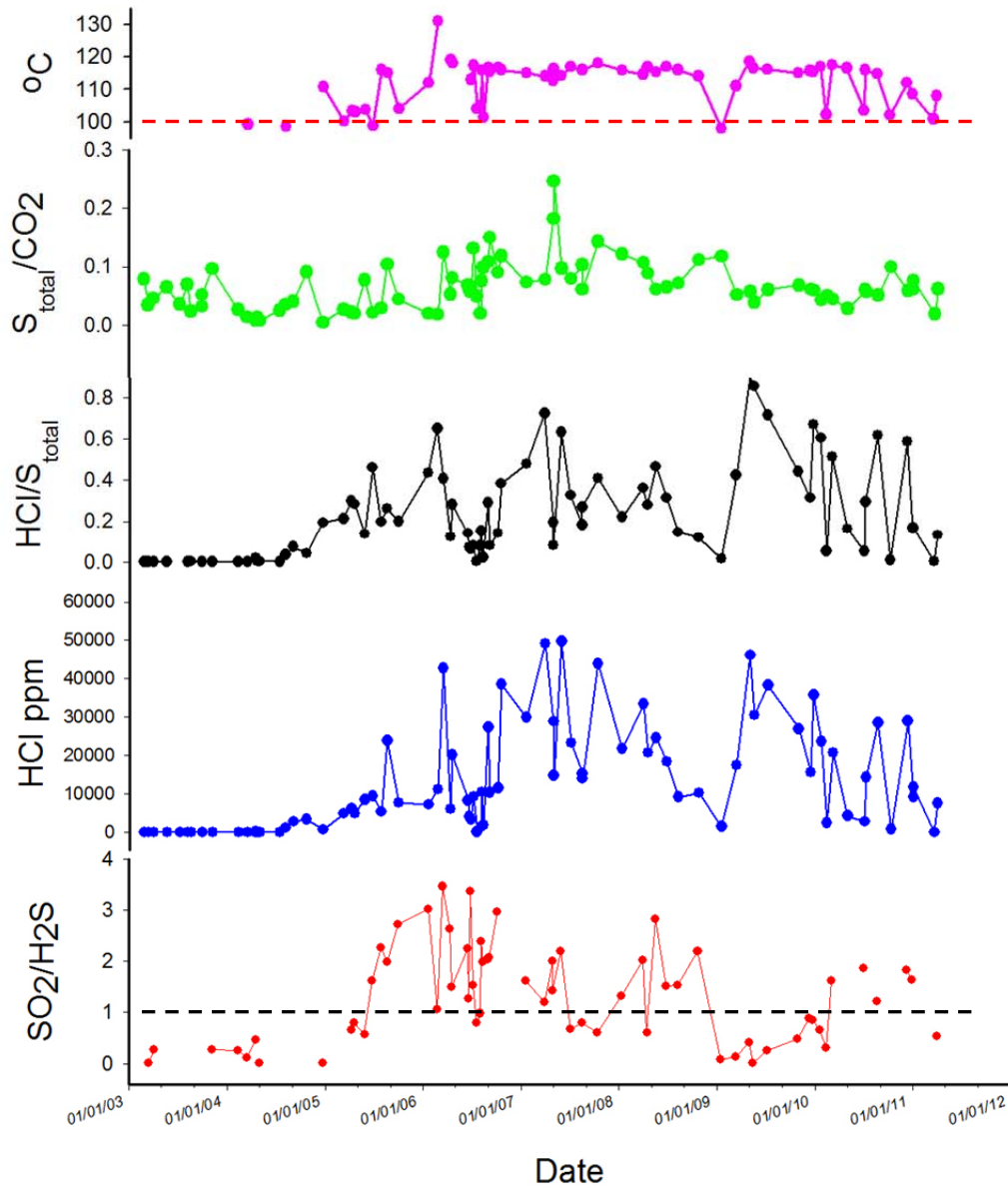


圖 3-14：大油坑噴氣孔氣體成份的異常變化。在過去幾年，大屯火山地區的氣體樣本中含有較少的 HCl 含量，且  $SO_2/H_2S < 1$ 。大油坑的氣體樣品在 HCl 含量以及  $SO_2/H_2S$  比值從 2004 年 8 月至年底有明顯的變化，雖然在 2009 年 1 月，不管是  $SO_2/H_2S$  比值、HCl 以及  $HCl/S_{total}$  都有驟降的變化，隨後這些值皆回升；及至 2010 年 3 月， $SO_2/H_2S$  比值確實上升並大於 1，但 HCl 以及  $HCl/S_{total}$  卻下降。紅線顯示溫度為 100 度，黑線顯示  $SO_2/H_2S$  比值為 1。

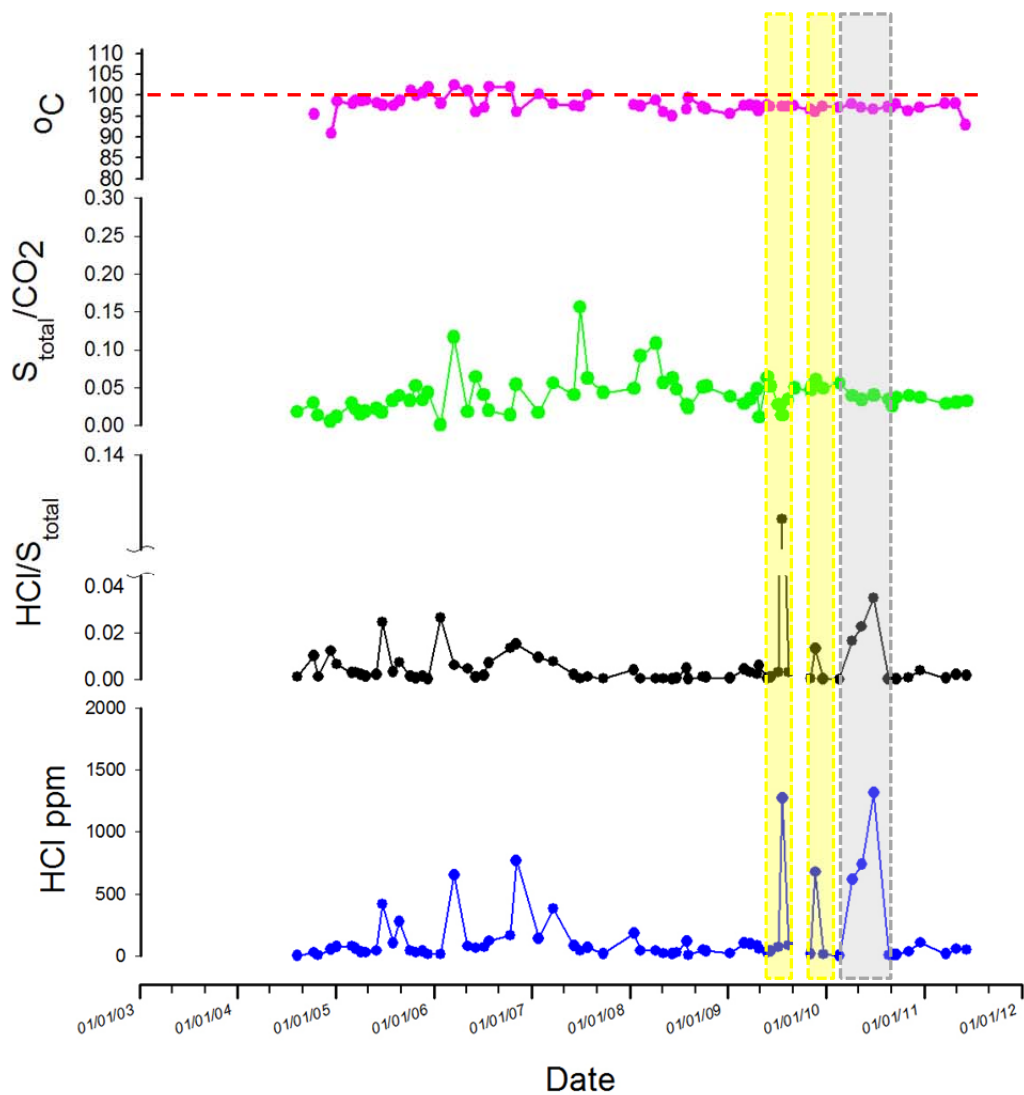


圖3-15: 馬槽噴氣自2003年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加，溫度沒有發生變化。黃色區域的變化或許跟2009年10月在大屯山地區有發生的有感地震相關。紅線顯示攝氏100度。

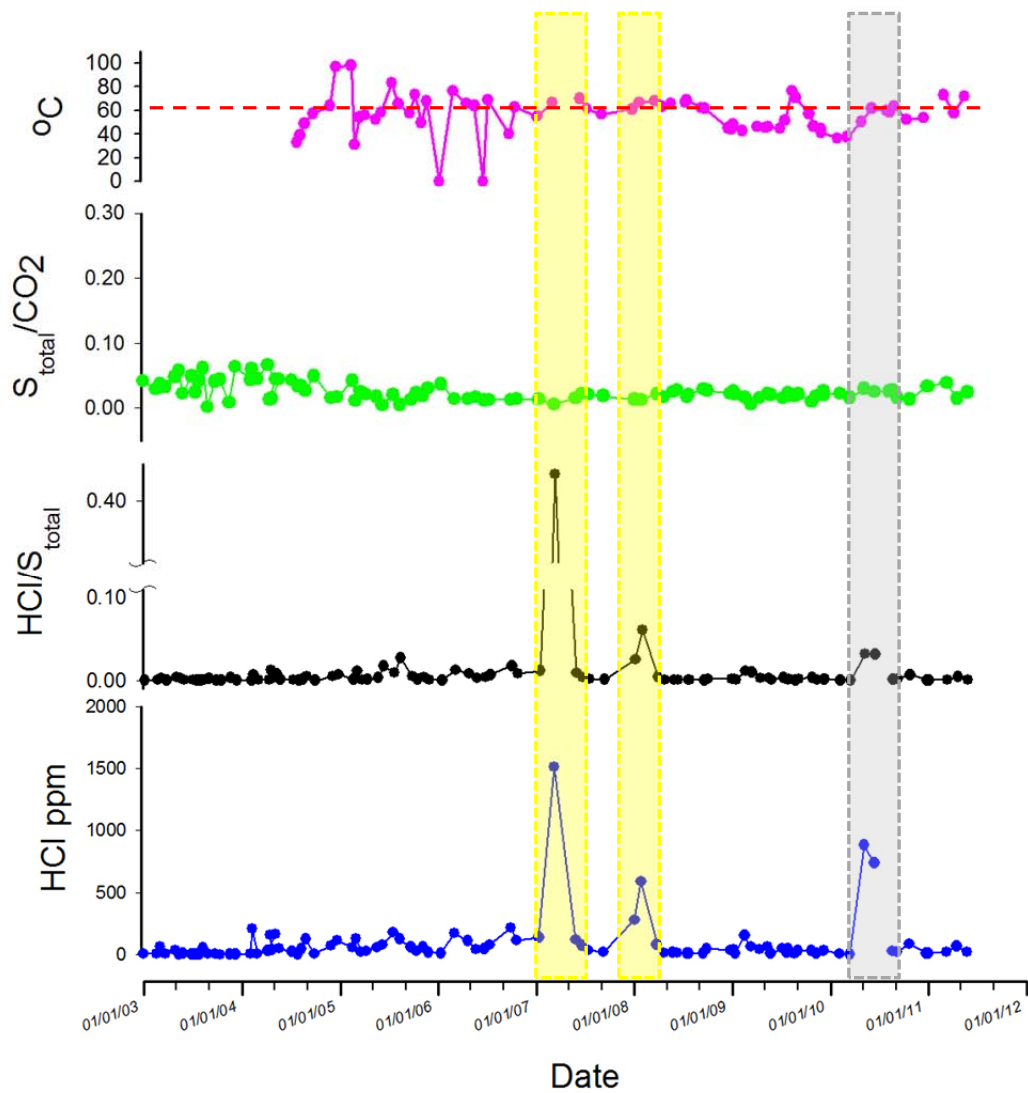


圖3-16: 馬槽溫泉氣泡自2003年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加。黃色區域為局部地區發生的變化，馬槽噴氣在同時似乎也有些微變化，但不明顯。紅線顯示攝氏60度。



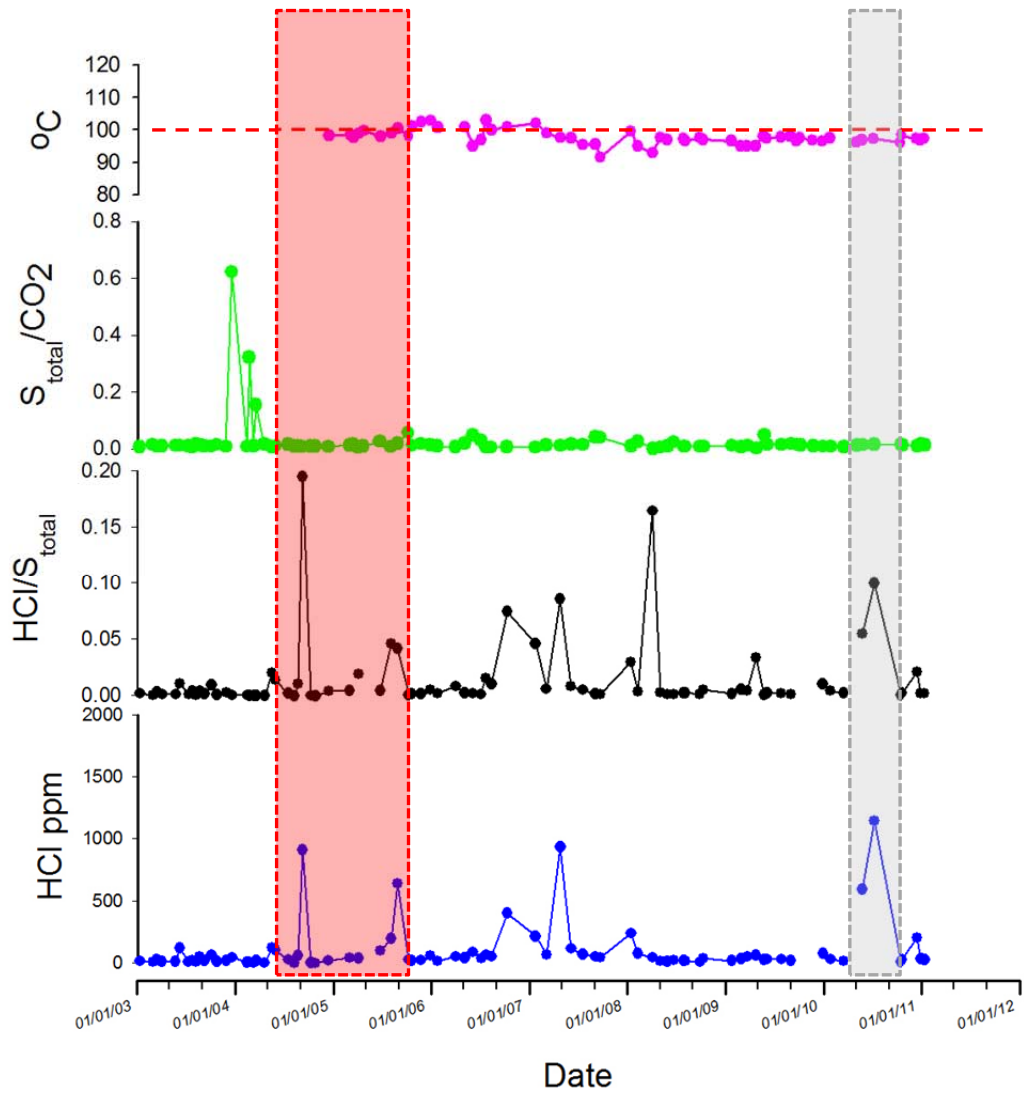


圖3-17: 八煙自2003年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加。和其他噴氣地區相較之下HCl的變化大並且無規律，但是溫度都沒有變化。紅色區域期間在四磺坪似乎也有變化發生，但是並不完全相符，可能仍然是區域性的局部小變化。紅線顯示攝氏100度。

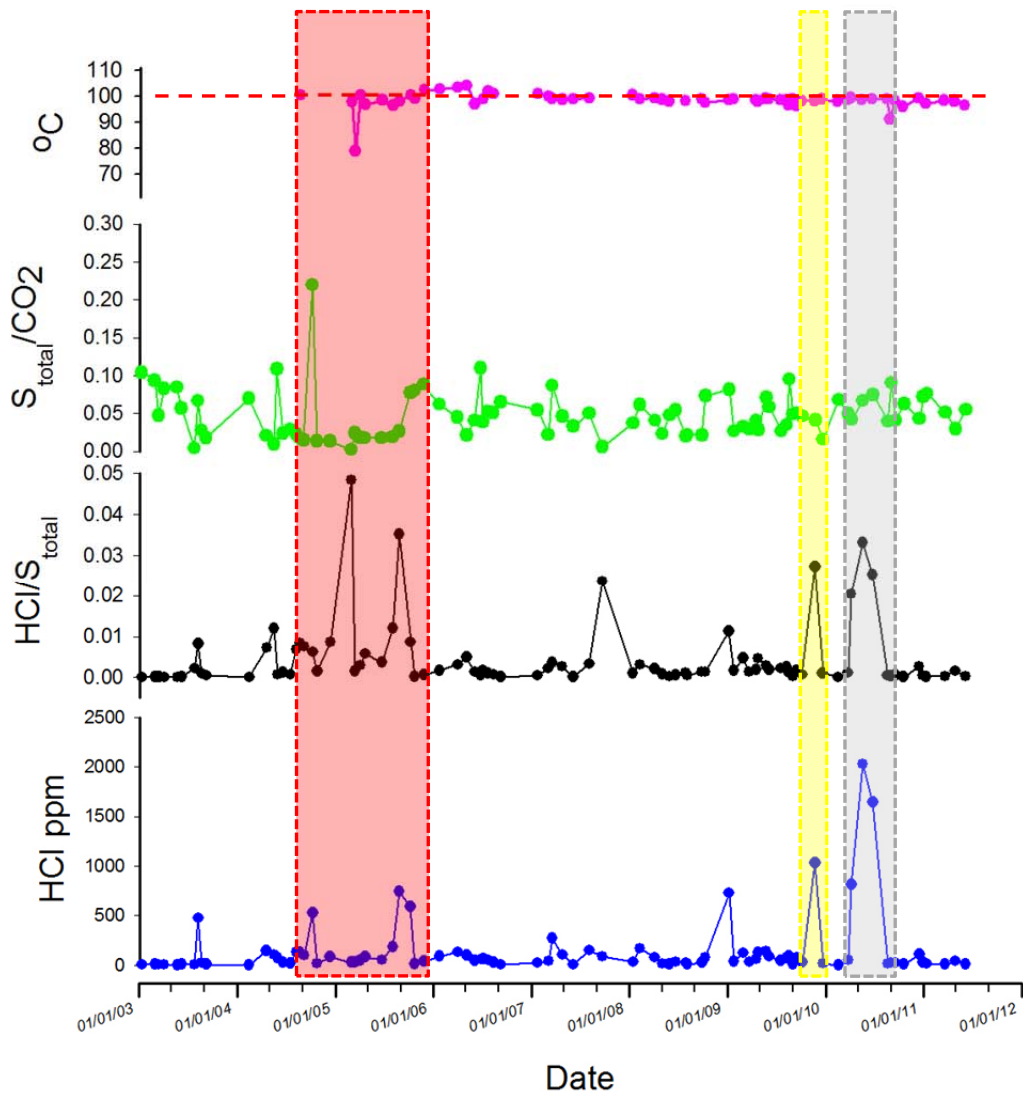


圖3-18: 四礮坪自2003年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加。紅色區域期間和八煙地區似乎有一致性的變化，但時間並不完全相符。黃色區域和馬槽噴氣發生變化時間相符，有可能和2009年10月發生的地震有關。紅線顯示攝氏100度。

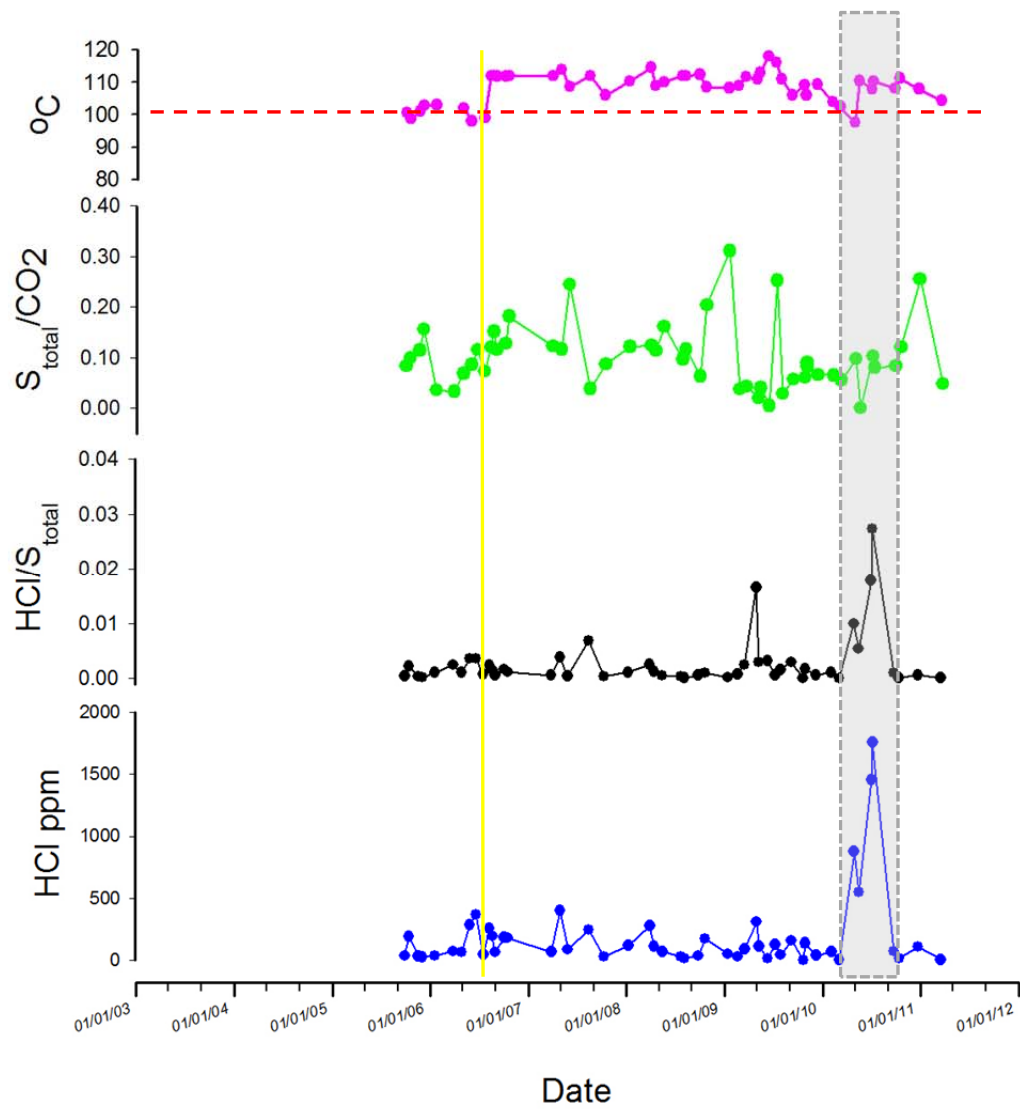


圖3-19: 煨子坪自2005年到2011年的連續變化圖。灰色區域為2010年同步發生HCl濃度增加。黃線為採樣點變更，目前採集點較之前噴氣孔大，噴氣較強烈。紅線顯示攝氏100度。

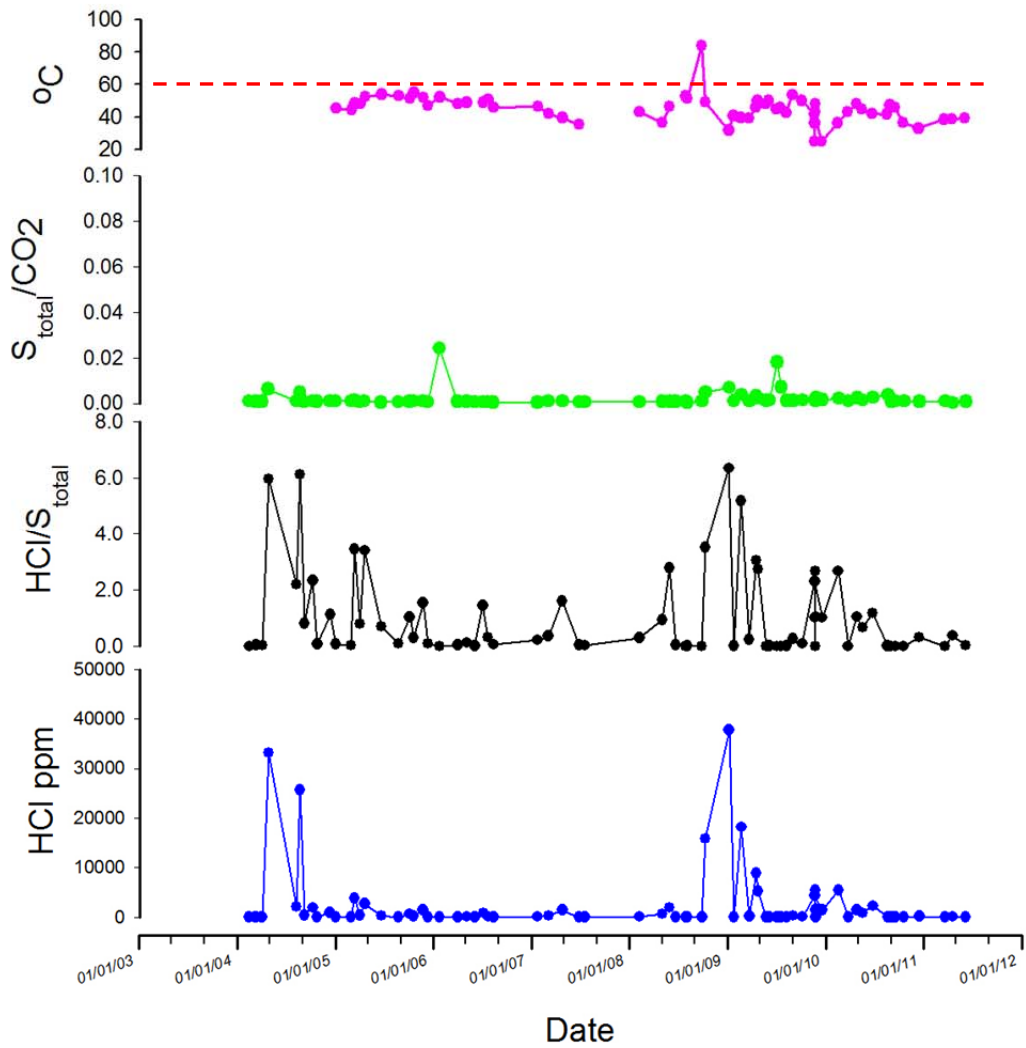


圖3-20: 大埔溫泉氣泡自2003年到2011年的連續變化圖。HCl的變化大，可能是採樣時收集到溫泉水而使HCl濃度增加。2010年沒有同步變化。紅線顯示溫度攝氏60度。

### 3-2-5：噴氣變化的解釋模式

之前提過，自1999年到2003年的持續研究中， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值並沒有重大的變化，顯示此地區的逸氣系統在過去幾年裡是相當穩定的。除了大油坑地區有明顯變化外，大屯火山的其他地區並沒有明顯的改變。自2004年8月開始陸續有一些異常現象發生(圖3-14)。異常變化主要都集中在大油坑噴氣孔地區。主要的變化有噴氣孔溫度上升；之前的噴氣孔溫度約在沸點上下，但是自2004年8月以來，大油坑溫度上升約10~20度，目前維持在112°C左右，最高溫度曾達到131°C。除了噴氣孔溫度改變之外，Lan et al. (2007) 還報導了在硫磺谷地熱區的土壤溫度也有些微上升現象。除了溫度的變化之外，大油坑地區其火山噴氣中的HCl大幅增加，以及硫化物種類從 $\text{H}_2\text{S}$ 轉變為以 $\text{SO}_2$ 為主，這結果和現地即時測量的 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比值結果相符(Witt et al., 2008)。大油坑在變化發生前的氣體組成跟大屯火山其它噴氣組成類似，其中HCl的含量相當的低，幾乎是在偵測極限，硫化物含量也是以 $\text{H}_2\text{S}$ 為主。發生變化後，氣體中的HCl含量大幅度的增加，最高可達數萬ppm。

大屯火山地區靠近海洋，因此亦須考慮因海水入侵造成HCl含量增加的可能性，而海水入侵路徑最可能便是沿著金山斷層這條破裂帶發生。如此一來，沿著金山斷層分布的幾個噴氣孔或溫泉氣泡地區都應該一併受到影響而造成HCl含量暴增。然而發生HCl異常的現象都侷限在位於金山斷層中段的大油坑地區，其他地區都沒有此現象發生。除此之外，海水入侵並不會造成噴氣孔溫度上升。而大油坑噴氣孔的溫度較往年上升了10~20度之多，因此屏除HCl增加是受到海水影響的因素。

過去工研院和中油為了發展地熱能源，在大屯山地區做過相當多的研究調查(MRSO, 1969, 1970, 1971, 1973)。在馬槽地區的兩口地熱井，E208和E204，分別為1250~1500公尺深以及1400公尺深。這兩口地熱井的水質為酸性硫酸鹽氯化物泉水，成因係火山氣體中的酸性氣體，特別是HCl和 $\text{SO}_2$ ，被溶解在水中所造

成(Chen, 1970)。而這個水體可能就跟大油坑地區發生的異常現象，HCl濃度的增加以及SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比值變化有相關聯。而另外根據硫和氫同位素，以及岩石學和電阻率的資料，Liu et al.(1984)推斷，還有另一個淺處的含水層(深度300-600公尺)存在。這個淺處的含水層可能因為斷層和裂縫而被分為幾個單獨的部分。火山氣體中高濃度的甲烷氣體和接近沸點的溫度都指示氣體是從接近地表淺部的沸水所分離出來，極有可能就是來自這個淺處的水體。

如上所述，在大屯火山地區底下可能存在2個以上不同深度的含水層，當火山氣體通過第一個含水層(主要熱液系統，PHS)，大部分的酸性氣體被溶解保存下來；其他氣體和部分熱水繼續上升，再通過淺處的含水層(二次熱液系統，SHS)，形成目前我們採集到的火山氣體。

這裡我們提出兩個可能的假設來解釋在大油坑觀察到的現象(圖 3-21)：(A)更多岩漿氣體因為岩漿庫上升而被釋放出來；或是(B)岩漿庫本身並沒有上升，但是因為其他原因造成底下的岩漿通道和裂縫增加而使得更多岩漿來源的氣體沿著這些裂縫被釋放(Martini, 1996.)。由第一個假設看來，溫度增加是因為底下岩漿上升造成；由於岩漿上升會提供較多的熱以及硫化物進入系統中，而 HCl 含量以及 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比值都受到溫度影響而有所變化(Giggenbach, 1996; Delmelle and Stix, 2000)。在這種情況下就可以符合我們現在所觀察到的異常現象。另外我們觀察到 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值有下降後回穩的趨勢。一般認為在沒有外來岩漿加入的情況之下，岩漿上升過程中，<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值應該是維持不變或是增加，在大屯火山群這個小區域裡要產生兩種化學性質不同的岩漿是較不可能的，所以 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 的變化是因為加入不同岩漿的這個可能性微乎其微。不過也有報導指出，在岩漿上升的早期過程中，由於 <sup>3</sup>He 比 <sup>4</sup>He 輕，逃逸速度較快，因此會有 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值下降的情況發生(Nuccio and Valenza, 1998, Caracausi et al., 2003; Capasso et al., 2005; Rizzo et al., 2006)。<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值的變化也有可能是因為在岩漿上升過程中，原來的通道變大或裂縫變多，導致較多的地殼混染機會而使得氫同位值有所變化。

然而在岩漿上升過程中通常會觀察到有地表變形的情況出現。目前卻沒有觀察到類似的現象發生。當然這有可能是由於岩漿上升的速度十分緩慢，因為事實上溫度上升的幅度並不大；所以地表變形的現象不是那麼容易被觀察到。

另一個假設認為大油坑底下的岩漿庫本身並沒有上升，但是因為其他原因造成底下的岩漿通道和裂縫增加而使得更多岩漿來源的氣體沿著這些裂縫被釋放而造成溫度上升。由於台灣北部目前正處於張裂的環境下(Teng, 1996; Wang et al., 1999)，極有可能因為這些拉張造成更多裂縫增加，這和我們目前所觀察到的溫度上升和硫化物的變化也相當一致。由於裂縫增加的原因，在氣體上升過程中便能有更多地殼混染機會，因此  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值下降，之後又回到原來岩漿的氦同位素值。此外也會造成水和圍岩間反應的機會增加，如此一來，氣體中 HCl 含量的增加不管是因為溫度增加或是水和圍岩反應增加的因素都可以解釋得通。雖然如此，仍有一個小小的問題存在。He 同位素值變化和其他變化並非同步發生。由於 He 同位素值發生明顯變化是在 2005 年 1 月之後，比起觀察到的氣體異常現象開始的 2004 年 8 月要來得晚。可能原因為在裂縫增加的一開始，加入的地殼物質量少，此時同位素值雖然有變化但是並不明顯，同時間裂縫增加的反應在噴出氣體成份和溫度的改變是相當迅速的，所以我們先觀察到的是氣體成份和溫度上的變化。

由於微震的資料顯示顯示岩漿或熱水活動是侷限在大油坑和小油坑這兩個地區，雖然目前無法進一步分辨到底是岩漿活動亦或是熱液活動所造成，但是有其繼續注意的必要(Lin et al., 2005a, b; Konstantinou et al., 2007)，特別是大油坑地區還有這些異常現象發生。假設大油坑底下有岩漿庫並且正在慢慢活動中，有可能岩漿庫規模並不大，因此所能影響的範圍不大；或者是相當局部性的活動，所以只有一小塊地區受到影響，造成現在觀察到的只有大油坑有明顯的改變。雖然目前對這些異常變化的解釋偏向於局部性的活動所造成，未來的岩漿活動有可能會慢慢死去而不造成威脅，亦或者岩漿會沿著這些裂縫上升。如果岩漿沿著裂縫

慢慢上升，就仍然對大台北地區造成威脅。

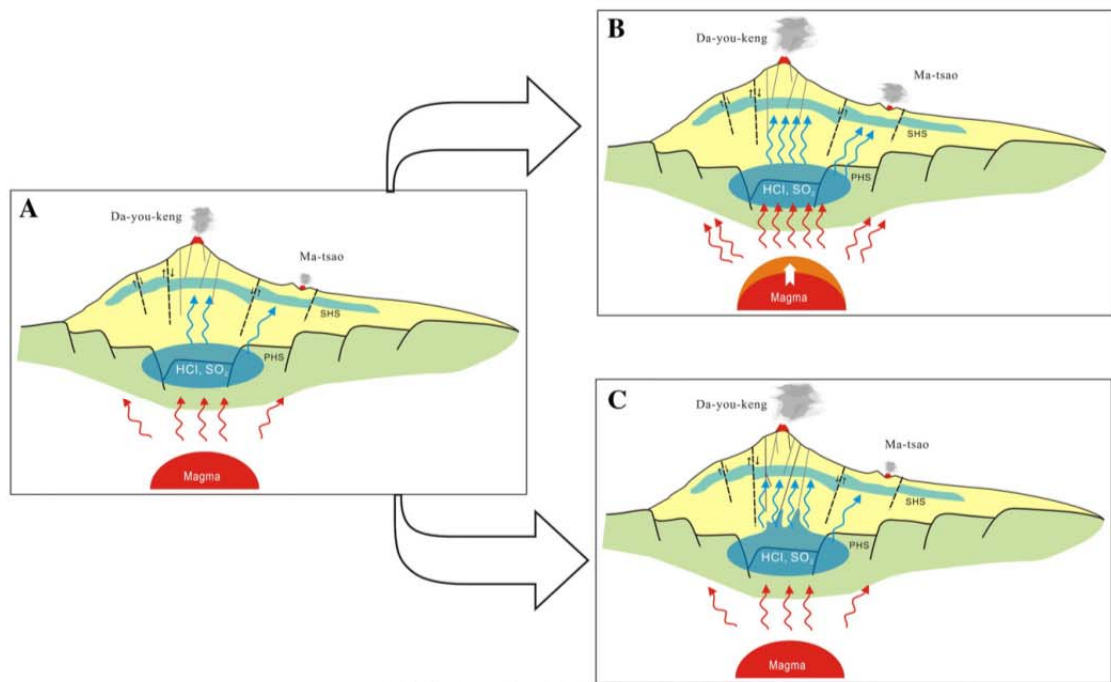


圖 3-21：兩個可能的模式解釋大油坑氣體成份的變異現象。(A) 更多岩漿氣體因為岩漿庫上升而被釋放出來。由於岩漿庫上升，隨後地表變形的現象應該要被觀察到。(B) 更多岩漿來源的氣體沿著增加、增大的裂縫被釋放。這些裂縫除了提供熱源通道，同時也增加地殼物質混染的機會。



### 3-3：結論

在台灣北部的大屯火山地區內可以觀察到相當普遍的熱液活動。由氦同位素的分析研究指出，大屯火山群之火山噴氣平均有 60% 以上氦氣源自地函端成分；配合最近的震測資料，都支持台灣北部地底下可能仍存在一岩漿庫，而此岩漿庫最有可能存在地點即為大屯火山地區內測得最高氦同位素值的大油坑地區。我們使用 Giggenbach 發展的”吉氏瓶驗液法”來收集樣品並連續觀測其氣體成分變化整體上來說，從 1999 年到 2003 年之間，氣體成分並沒有重大改變。然而，自從 2004 年 8 月開始，大油坑的氣體樣品在 HCl 含量以及 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比率上有明顯的變化。這些變異和大油坑噴氣孔的溫度上升有一致性的改變。同一時間，<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值顯示先下降之後又在短時間內回到原來的值。這裡我們提出兩個可能的假設來解釋這些觀察到的現象，一種解釋是有新的岩漿加入原來系統中，另一種解釋則是區域性的裂縫增加、增大造成這些異常現象。根據 <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值的變化以及缺乏地表變形的證據，我們認為後者的解釋是較為合理可信的。

而其他採樣地區在過去數年僅有偶發的一些小區域性變化，然而在 2010 年，包括龍鳳谷、硫磺谷噴氣、中山樓、小油坑、馬槽噴氣及溫泉氣泡、八煙、四磺坪、煨子坪等地，都發生了 HCl 含量增加的現象。這段期間內並沒有明顯的地震活動發生，噴氣口溫度亦沒有明顯地變化，而目前 HCl 含量又回復到低點。

## 第四章 菲律賓火山調查結果-Taal Volcano 以及 Negros Island

### 4-1：地質背景

菲律賓群島位於歐亞大陸板塊、印澳板塊、菲律賓海板塊以及太平洋板塊這四個板塊的交接處，有著不遜色於台灣的複雜地質背景。菲律賓火山及地震調查研究所(Philippine Institute of Volcanology and Seismology，簡稱 PHIVOLCS)在超過 200 座火山中選定了六座最活躍的火山進行嚴密的監測活動，分別是 Taal，Mayon，Bulusan，Pinatubo，Kalaon 以及 Hibok-hibok 火山。我們在 2007 和 2008 年到其中的 Taal 火山和 Negros 島上採集樣品。

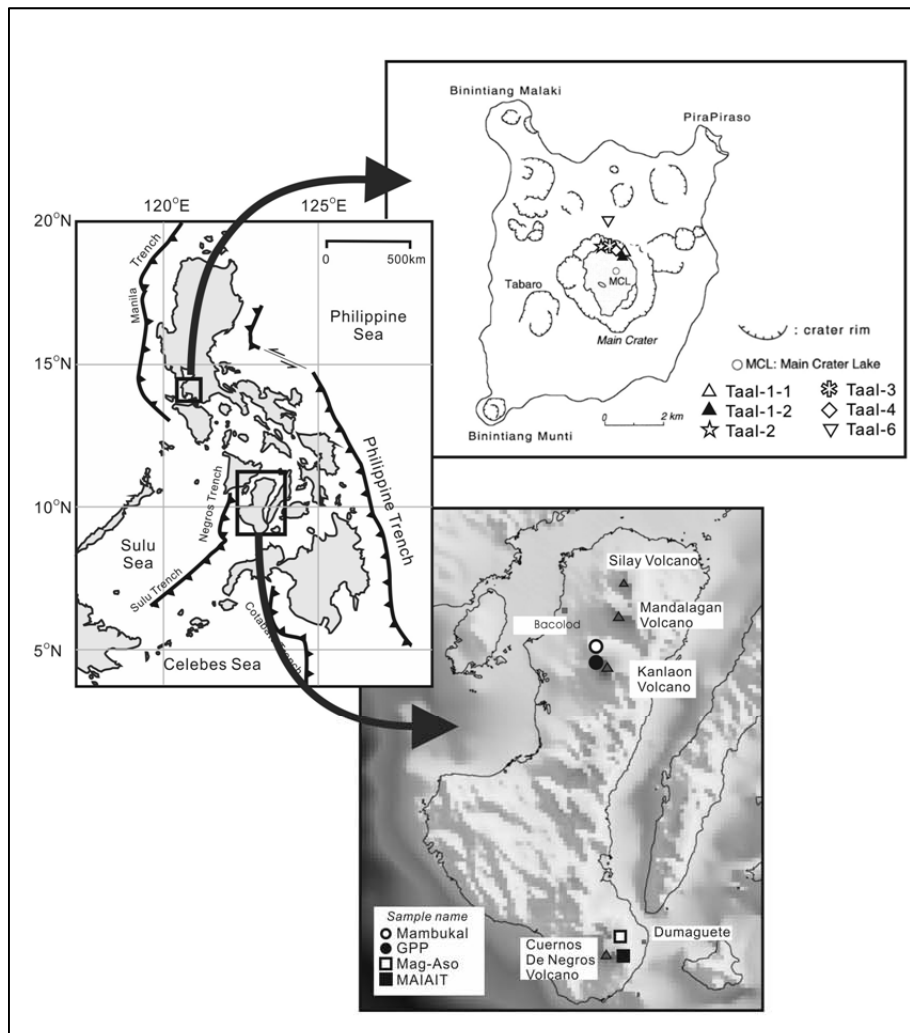


圖 4- 1：菲律賓採樣位置圖。右上圖為 Taal Volcano，主要採樣地點在火口湖附近。右下圖為 Negros Island，採樣地點為北部的 Kanlaon Volcano 和南部的 Cuernos De Negros Volcano。

#### 4-1-1：Taal Volcano

Taal Volcano 位於呂宋島的八打雁省，距離菲律賓首都馬尼拉只有約 50 公里遠。是世界上海拔最低的火山。Taal Volcano 是由一個巨大的火山口，火山島以及火口湖所組成。在火山口內填充了約 100-150 公尺深的水，稱為 Taal 湖。由於風光明媚，人們常忘記這是一座相當活躍的活火山，火山島上觀光事業蓬勃，沿 Taal 湖一帶更是旅館林立。主要噴氣集中在火山島上，特別是沿著火口湖附近。火口湖的顏色會隨著季節的變化而改變，主要有藍色、黃色和綠色的變化等。Taal 是菲律賓最活躍的火山之一，歷史上總共有 33 次噴發紀錄，其中有多次噴發引起 Taal 湖 ”湖嘯” ，造成相當多的生命財產的損失。

Taal 火山的形成是由於南中國海（歐亞板塊）向東俯衝，屬於馬尼拉島弧的一部分。整個火山島被噴發的熔岩流(lava)所覆蓋，這些熔岩流的特性顯示有弧後盆地張裂以及島弧玄武岩的不同化學特性 (Miklius et al. 1991; Knittel and Oles, 1995)。這是由於火山座落在朝北延伸的火山弧(鈣鹼性火山岩)，以及'Macolod Corridor'這個橫向的跨島弧線性擴張構造(安山岩及玄武岩質的火山錐)的交叉地帶，使得火山岩石的化學特性相當複雜。

根據隨著火山噴發時的一些鈣質物質，以及湖中的半鹽水環境的馴化生物等，證明過去 Taal 湖曾有河道和大海連通(Datuin 1982; Ramos 1986)，後來因為河道堵塞才使得 Taal 湖形成封閉的淡水環境。

#### 4-1-2：Negros Island

Negros 島則位於菲律賓群島的中部，島上從北到南分布著四座火山。其中位於島的北邊的 Kanlaon 火山亦被 PHIVOLCS 認定為菲律賓最具活躍性的 6 座活火山之一。島上其他三座火山則分別是 Silay , Mandalagan 以及 Cuernos 火山。Kanlaon 火山海拔高度為 2435 公尺，是島上最高的山峰。受到 Kanlaon 火山影響，在其附近有三個主要的溫泉區：Mambucal , Bucalan 和 Bungol。距離火山不遠處

還有一座地熱發電廠。

Silay 和 Mandalagan 火山位在 Kanlaon 的北邊，然而這兩座火山目前並沒有明顯的火山噴氣活動。Cuernos 火山則位處於島南邊，目前仍可以觀察到相當強烈的氣體逸散活動。雖然並沒有任何歷史噴發紀錄，由於其強烈的噴氣活動，PHIVOLCS 將其分類為”具潛在性活動”的火山，因此不能完全排除在未來會噴發的可能性。目前在此處也設置有一簡易觀測所監測火山地震活動。島上的四座火山都屬於 Negros 島弧的一部分，亦即與 Sulu 海盆隱沒至 Negros 海溝的隱沒系統相關 (Acharya and Aggarwal, 1980)。Sulu 海盆位在 Negros Island 的南方，是一個小型的湖後張裂盆地，形成機制和目前仍活躍的 Cagayan Ridge 相關。Cotabato 斷層將 Negros 島弧和 Sulu 島弧從中切斷，形成兩個不同的系統(Pubellier et al., 1991; Schluter et al., 1996; Rangin et al., 1999; Tamayo et al., 2000)。

Negros 島的基岩是由早第三紀火山岩和沉積岩地層組成。上覆為中新世的海洋系列，包括富含化石和鈣質的粉沙岩、砂岩和石灰岩等 (Bureau of Mines and Geosciences, 1982; Maturgo and Pamatian, 1994; Pamatian et al., 1995)。最年輕的地層則是以安山岩和石英安山岩為主的 Negros 火成岩。在 Kanlaon 火山和 Cuernos 火山附近也有小規模的玄武岩質的安山岩被報導(Umbal and Arboleda, 1987; Maturgo and Pamatian, 1994; Pamatian et al., 1995; von Biedersee and Pichler, 1995)。

#### 4-2：採樣地點

在 Taal 火山部分，我們的採樣地點集中在火山島上，包括沿火口湖一帶的噴氣口以及溫泉氣泡。另外亦在火山島坡緣部分一處蒸氣裂縫採集樣品。標本的溫度分布在攝氏 50 度到沸點之間。在 Negros 島部份，樣品主要採集自北部的 Kanlaon 火山(主要來自 Mambucal 溫泉區)，以及南部的 Cuernos 火山。遺憾的是由於其他兩座火山並沒有明顯的噴氣以及溫泉活動，無法採集到氣體標本。

Mambucal 溫泉區位於 Kanlaon 火山的西北坡面上，距離火山口只有 8 公里遠，

是當地相當著名的溫泉度假勝地之一。這裡的溫泉活動據信是因為 Kanlaon 的火山活動所造成的。溫泉園區內散布有數個溫泉氣泡及蒸氣裂縫，溫度範圍則為攝氏 40 度到沸點不等。我們另外也在距離此區不遠的地熱發電廠採集了氣體標本。在島的南部，我們從 Cuernos 火山地區(當地別名為 Magaso)，採集了包括噴氣以及溫泉氣泡的標本。採樣方法和分析方法如第二章節所述。主要分析了氣體的主要組成成分，氦、碳同位素分析。由於這裡主要硫化物以  $H_2S$  為主(第一次採樣分析結果得知，就沒有使用碘液採樣。採樣地點見圖 4-1。

### 4-3：分析結果

#### 4-3-1：氣體組成成分

氣體分析結果如表 4-1 所列。結果顯示 Taal Volcano 的氣體組成成分以水氣為主，除水之後為  $CO_2$ 、硫化物( $H_2S$  為主)、 $N_2$ 、 $H_2$  和  $HCl$ 。而 Negros island 的組成成分類似，但是和 Taal Volcano 相比之下有較多的  $CH_4$ ，而  $H_2$  和  $HCl$  的含量都不多。兩種組成成分都和世界上的低溫火山噴氣口的成分組成類似，然而 Negros island 顯然受到較多的熱液作用影響(較多甲烷)。兩個地區的噴氣口/溫泉溫度以及組成成分都指示為蒸氣在淺處與沸水分離的結果。

#### 4-3-2：同位素分析結果

所有的標本在經過空氣校正後，氦同位素比值落在 3.0~8.1 Ra 之間(表 4-2)。另外，Negros Island 的標本顯示氦同位素值從南到北有逐漸減少的趨勢。

Taal Volcano 的標本中的  $CO_2$  的碳同位素值的分布範圍為 -5.36 to -4.65‰，顯示為岩漿來源。而 Negros Island 的標本中的  $CO_2$  的碳同位素值分布範圍為 -1.87‰ - 0.11‰，稍微高於一般來自 MORB 的正常值的範圍 (-6.5±2.5‰)，並且大致上符合來自海洋碳酸鹽中的值 (0±2‰) (Sano and Marty, 1995)。跟氦同位素的分布類似，碳同位素值的分布上也似乎有由南到北的輕微增加的趨勢。

計算標本中的  $CO_2/{}^3He$  比值可以用來估算來自地球不同儲庫所提供的碳的值

分別為多少(Marty and Jambon, 1987)。本研究中的標本的 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  比值跟世界上島弧的 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  比值相差不遠( $1.5 \pm 1.1 \times 10^{10}$ ; Sano and Williams, 1996)。結合碳同位素值的資料和 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比值，我們可以將 $\text{CO}_2$ 區分為三個不同的來源，分別為MORB (M), 石灰岩或海洋碳酸鹽(L)，以及沉積物中的有機來源(S)。將於後面章節加以較詳細的討論。



表 4-1：吉氏瓶採樣之氣體組成成分表

Sample name	Phase	Temp (°C)	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	Total S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S
<i>North Negros Island</i>															
070202 Mambukal-1	B	-	905	32909	-	864	25.1	-	2.45	815	756	313	621792	341618	0.021
080428 Mambukal-1	B	56.4	944	41704	-	718	16.4	-	9.07	6611	77.7	465	712764	236691	-
080428 Mambukal-2	B	28.1	15.9	3068	-	1140	65.6	-	89.5	5.58	731	32.5	284120	710732	-
080429 Mambukal-6-1	B	99.8	96.4	7651	-	6.51	0.36	-	50.8	1383	431	26.6	108776	881579	-
080429 Mambukal-6-2	B	99.8	13.5	1031	-	3.56	-	-	78.5	28.3	708	117	150991	847030	-
080429 GPP-1	B	-	1.39	246	-	39.8	0.81	-	7.76	3.09	117	5.43	31044	968535	-
080429 GPP-2	B	-	22.2	1961	-	68.9	1.37	0.39	6.11	317	119	30.7	36759	960714	-
<i>South Negros Island</i>															
070203 Mag-Aso-1	F	99.4	1.08	89.8	0.01	41.7	0.36	0.03	68.5	5.44	2.82	785	33119	965886	0.005
070204 MAIAIT	B	-	50.2	5028	-	2298	3.21	5.91	1.36	389	24.6	12736	909263	70200	0.002
<i>Taal Volcano</i>															
070206 Taal-1-1	F	101.7	1.35	239	-	0.07	-	0.12	28.0	11.6	27.2	1905	57354	940433	1.558
070206 Taal-1-2	B	81.9	73.0	9582	-	3.05	-	5.06	788	325	73.5	5965	566722	416462	0.003
070206 Taal-2	B	57.5	45.3	6647	-	25.6	0.66	3.14	1867	374	2319	1486	411194	576038	0.168
070206 Taal-3	F	98.8	12.9	1027	0.004	0.06	-	-	2.08	255	3.63	64.0	35972	962662	0.075
070206 Taal-4	B	46.5	54.2	5523	-	1.53	0.30	28.7	1107	955	4362	611	239332	748025	-
070207 Taal-6-2	F	-	3.74	384	-	7.51	0.04	0.08	86.9	39.5	3.20	31.0	41768	957676	0.214
080501 Taal-1	F	98.9	2.03	641	-	0.29	-	0.24	28.5	1.07	3.16	288	56069	942966	-
080501 Taal-2	F	100.4	0.90	89.9	-	-	-	0.96	16.4	14.7	5.24	32.8	50309	949530	-
080501 Taal-3	F	100.8	1.93	271	-	0.30	-	1.10	110	52.7	6.61	213	60921	938422	-

Note: Concentration is given in units of  $\mu\text{mol/mol}$ ; F: fumaroles; B: bubbles; Total S =  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ; -: not analyzed or not detected.





表 4-2：氦同位素和碳同位素分析結果

sample	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$	Ra	Error	He (ppm)	$^3\text{He}$	$\text{CO}_2/^3\text{He}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	M	L	S
<i>North Negros Island</i>											
2007/02/02 Mambukal-1	1.34	7.38E-06	6.65	0.10	2.48	1.83E-11	5.2E+10	-1.27	2.89%	93.5%	3.61%
2007/02/02 Mambukal-2	1.25	6.41E-06	5.84	0.24	0.14	9.17E-13	-	-1.84	-	-	-
2007/02/02 Mambukal-3	1.65	3.66E-06	3.03	0.05	3.18	1.16E-11	-	-	-	-	-
2008/04/29 GPP	3.19	7.18E-06	5.63	0.10	7.65	5.49E-11	1.4E+10	-1.12	10.6%	88.0%	1.42%
2008/04/28 Mambukal-5	1.22	4.04E-06	3.59	0.10	0.80	3.24E-12	2.7E+11	-0.79	0.54%	97.0%	2.50%
2008/04/28 Mambukal-2	1.00	6.25E-06	6.14	0.11	5.56	3.47E-11	-	-0.78	-	-	-
<i>South Negros Island</i>											
2007/02/03-Mag-Aso-1	10.3	1.03E-05	7.62	0.14	3.73	3.84E-11	2.5E+10	-0.44	5.92%	93.9%	0.18%
2007/02/03-Mag-Aso-2	2.54	9.42E-06	7.60	0.13	3.54	3.34E-11	2.9E+10	-0.48	5.14%	94.4%	0.49%
2007/02/04-MAIAIT	78.6	1.12E-05	8.09	0.11	6.45	7.22E-11	1.4E+10	0.11	-	-	-
<i>Taal Volcano</i>											
2007/02/06-Taal-1-1	53.5	1.03E-05	7.48	0.10	9.03	9.34E-11	1.0E+10	-5.17	14.5%	71.4%	14.1%
2007/02/06-Taal-1-2	107	1.08E-05	7.77	0.12	9.70	1.05E-10	9.3E+09	-4.90	16.1%	71.0%	12.8%
2007/02/06-Taal-2-1	31.9	1.04E-05	7.53	0.11	7.62	7.90E-11	1.2E+10	-4.65	12.2%	74.9%	12.9%
2007/02/06-Taal-3-1	3.56	9.66E-06	7.53	0.13	17.0	1.64E-10	5.9E+09	-5.36	25.5%	62.1%	12.3%
2007/02/06-Taal-4-1	45.6	1.06E-05	7.67	0.11	12.6	1.34E-10	7.1E+09	-4.85	21.2%	67.3%	11.6%
2007/02/06-Taal-6-1	1.77	8.37E-06	7.12	0.11	17.6	1.47E-10	6.6E+09	-5.34	22.8%	64.4%	12.9%
2008/05/01-Taal-1-1	9.49	9.84E-06	7.29	0.15	5.93	5.83E-11	1.6E+10	-5.28	9.21%	75.2%	15.6%
2008/05/01-Taal-2-1	15.5	9.63E-06	7.05	0.15	13.0	1.25E-10	7.5E+09	-4.93	19.9%	68.0%	12.1%
2008/05/01-Taal-3-1	3.92	8.45E-06	6.53	0.16	3.38	2.86E-11	3.3E+10	-5.11	4.50%	79.4%	16.1%
2008/05/01-Taal-1-2	7.90	9.74E-06	7.26	0.12	8.88	8.65E-11	1.0E+10	-4.54	14.6%	73.4%	12.0%
2008/05/01-Taal-2-2	13.2	9.93E-06	7.29	0.12	52.5	5.21E-10	1.7E+09	-4.53	-	-	-
2008/05/01-Taal-3-2	2.70	7.43E-06	5.92	0.10	5.44	4.04E-11	2.0E+10	-5.18	7.32%	77.0%	15.7%

1.  $R_A$ :  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of air ( $=1.39 \times 10^{-6}$ ). 2.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ : v.s PDB.

#### 4-4：討論

和之前的章節相同，我們利用 $N_2$ -He-Ar作圖來協助判斷噴氣的主要來源。 $N_2$ -He-Ar圖(圖4- 2)可以將氣體成分分為三個端元，分別為大氣來源(包括空氣及飽和地下水)，地函來源以及島弧類型的流體(Giggenbach, 1992)。來自Negros島的標本在圖中是落在島弧類型的氣體和大氣的混合，其中來自Mambukal 溫泉區的標本則是很明顯的受到地下水的影響，這也跟當地人所說的溫泉來自地下水這點相符合。也因此這地區的標本中的HCl濃度可能是受到地下水的影響。來自Negros島南部的標本顯示有輕微的張裂型板塊氣體或地殼混染的特徵，由於這裡的標本有相當高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值，顯示主要為MORB 來源，因此排除地殼混染的可能。也有報導指出Negros島南部火山處於張裂構造上(Castillo, 1996)，和我們這樣的結果是一致的。然而很不幸的是在這中間並沒有足夠的噴氣和溫泉可供我們採樣，來做進一步的討論。

來自Taal Volcano的標本大部分也是屬於聚合性板塊氣體的範圍，屬於島弧型態的流體特徵，然而有少部分的標本點也落在張裂型板塊氣體或地殼混染的特徵區域，根據Delmelle et al. (1998)的分析結果亦有如此分布情形。同樣的因為有著相當高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值，我們不認為氣體是受到地殼混染的影響，因此最有可能還是受到之前描述的Macolod Corridor這個張裂構造的影響。然而在Taal Volcano的採樣點分布相當近，卻有這麼極端的分別，這是讓人最質疑的地方。除此之外，在2007年和2008年的兩次採樣之間溫度並沒有明顯的變化，暗示了目前逸氣系統並沒有太大的改變，仍是處在穩定的狀況。

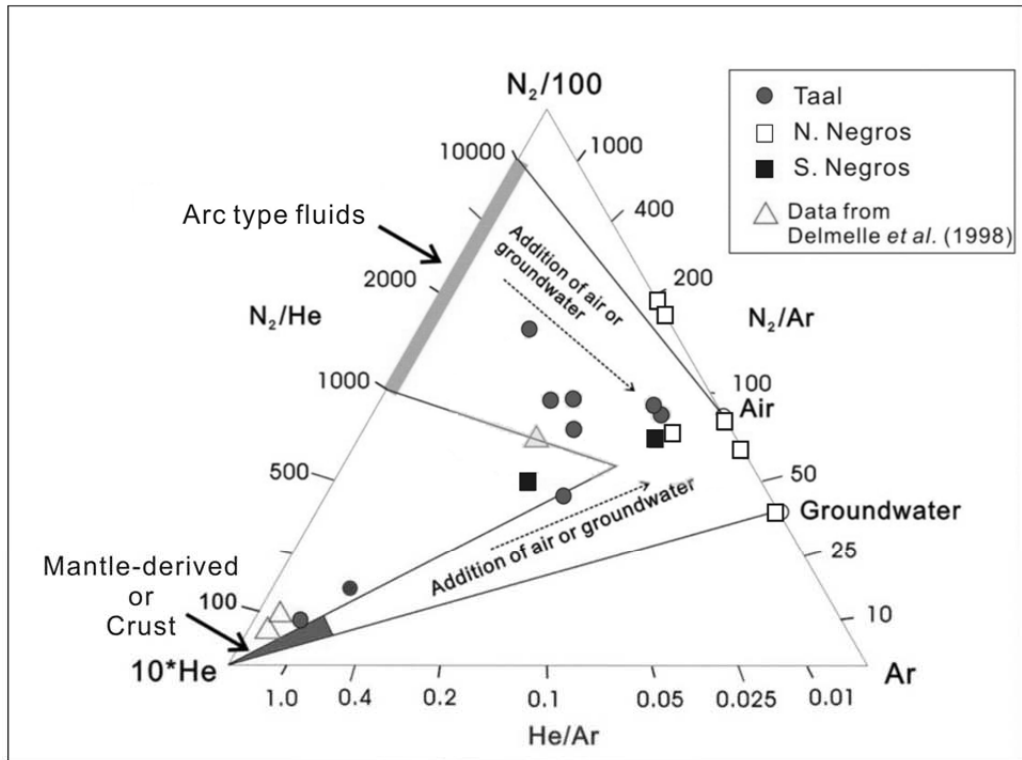


圖 4- 2：He-N<sub>2</sub>-Ar 作圖。大部分標本顯示有島弧流體特徵混合空氣/地下水，少部分標本顯示有張裂環境的流體特徵。圖邊界範圍來自 Gaggenbach (1992)。

<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 比值顯示表本中的 He 主要來自於上部地函端。如果將分析之氦同位素比值結果與 <sup>20</sup>Ne/<sup>4</sup>He 作圖就可以更明顯的分辨出來 (Yang et al., 2005) (圖 4- 3)。圖中的三個端成分分別為空氣、地殼以及地函。根據這張圖可以看出來自 Negros 島北部的標本有較多的地殼和大氣的訊號，這可能和北部較靠近碰撞帶，造成有較多的地殼混染。即使如此，仍然有相當部分的 He 氣來自上部地函的貢獻。而來自南部的標本對於地殼或大氣的混染程度都相當小，顯示在南部的逸氣管道相當通暢。而 Taal Volcano 的標本則無疑地顯示為主要是地函來源，受到一些地殼和大氣的混染。

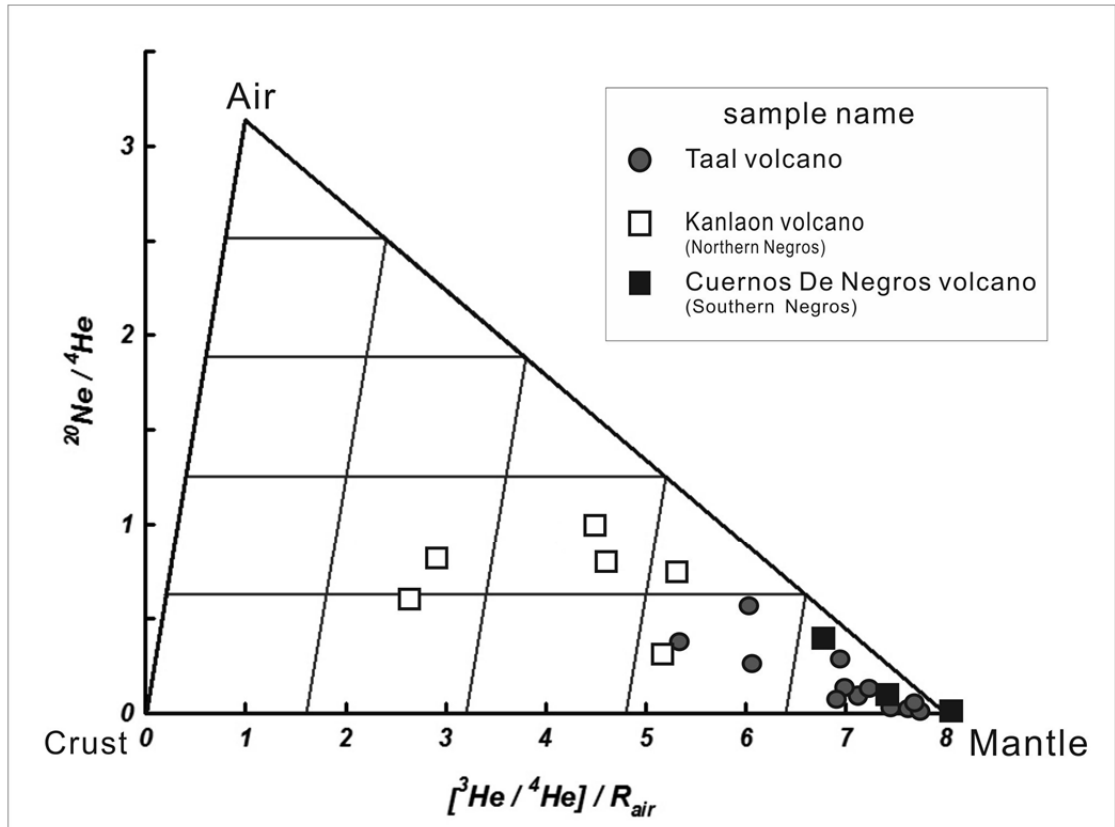


圖 4-3：A-C-M 三端元圖。A 為空氣，C 為地殼，M 為地函。所有標本的高 He 同位素比值都顯示主要為地函來源。值得注意的是 Negros 島的標本由南到北逐漸有較多的地殼和大氣的訊號，可能和北部較靠近碰撞帶造成有較多的地殼混染。

一般認為氦氣在隱沒過程中的淺處就會被釋放出來，並不會被帶到地函。(Staudacher and Allegre, 1988; Hiyagon, 1994). 結合  $^3\text{He}/^4\text{He}$ (本研究) 和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的資料(Castillo, 1996)，我們可以將標本簡略的顯示在  $^3\text{He}/^4\text{He}$  和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  作圖上 (圖 4-4) (Van Soest et al., 2002). 這個圖可以幫助我們了解標本究竟是受到地殼混染或是源區混染。很顯然地，Negros 島南部標本沒有顯示出明顯的地殼污染，而且非常接近 MORB 來源。然而，北部的標本就表現出明顯的地殼污染信號。這樣的結果和我們之前描述的結果一致。而 Taal Volcano 的樣本則落在 MORB 源和地殼混染/源區混染的混合區間。

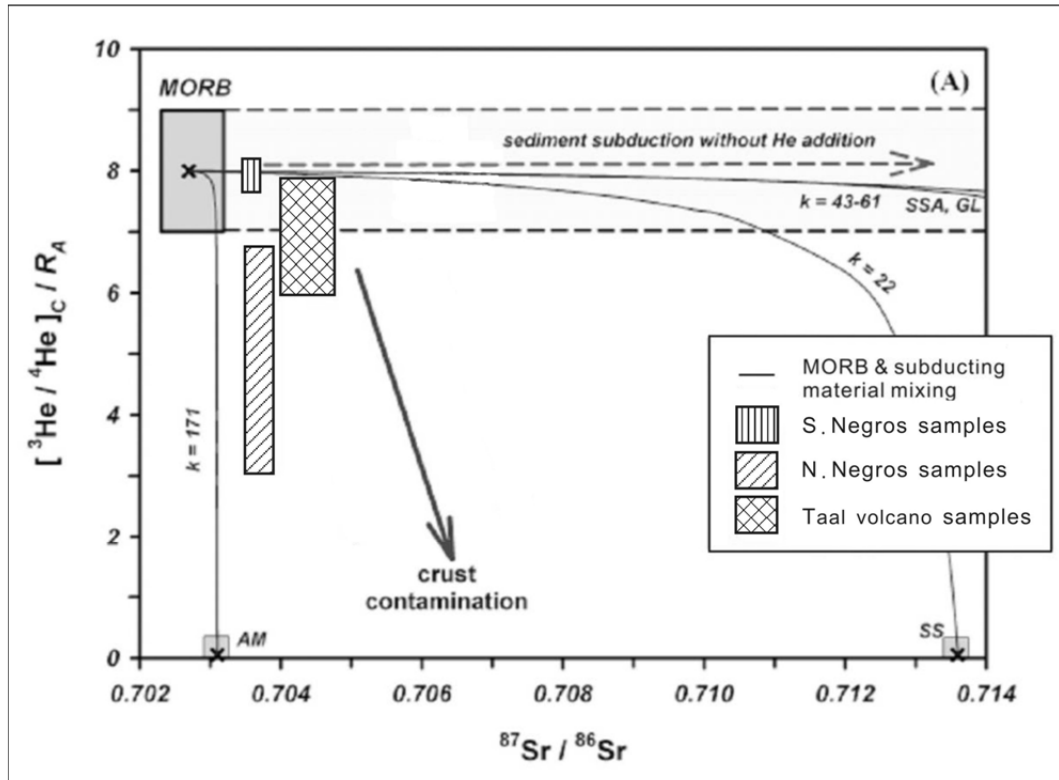


圖 4-4： $^3\text{He}/^4\text{He}$  和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  作圖。粗箭頭顯示地殼混染的方向。

Sano和Marty(1995)利用碳同位素以及 $\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ 比值來區分隱沒帶的碳來源。如同前面所提到的，三個端成分分別是石灰岩/海洋碳酸鹽、地函以及沉積物中的有機碳，計算公式如下所列：

$$({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{obs}} = ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{MORB}}M + ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Lim}}L + ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Sed}}S \quad (2)$$

$$1/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_{\text{obs}} = M/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_{\text{MORB}} + L/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_{\text{Lim}} + S/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_{\text{Sed}} \quad (3)$$

$$M+S+L=1$$

下標 obs 為標本所得到之觀察值，而下標 MORB, Lim 以及 Sed 則表示為在不同端成分中的值。使用的端成分值為：M:  $\delta^{13}\text{C} = -6.5\%$ ,  ${}^{12}\text{C}/{}^3\text{He} = 1.5 \times 10^9$ ; L:  $\delta^{13}\text{C} = 0\%$ ,  ${}^{12}\text{C}/{}^3\text{He} = 10^{13}$ ; S:  $\delta^{13}\text{C} = -30\%$ ,  ${}^{12}\text{C}/{}^3\text{He} = 10^{13}$  (Sano and Marty, 1995; Sano and Williams, 1996)。然而在本研究中，使用 L 端成分中  $\delta^{13}\text{C} = 0\%$  來做計算會造成一些問題：由於我們所觀察的標本值中有碳同位素  $>0$  的標本，MAIAIT 這個標本的碳同位素值為  $0.11\%$ ，已然超出端成分的最大值便無法計算。

我們計算結果顯示，來自Negros島的標本中的CO<sub>2</sub>大部分都是來自隱沒板塊的海洋碳酸鹽和石灰岩(slab carbonate)。我們將標本投到 $\delta^{13}\text{C}$ 對 $^{12}\text{C}/^3\text{He}$ 作圖中(圖4-5)，可以清楚發現Negros Island標本就落在Limestone和MORB的混合線上，沉積物來源的碳幾乎可以被忽略不計。然而這個計算結果有個很嚴重的缺失：系統中忽略了氣體從岩漿被釋放到上升至地表的過程中，如果經過了富含碳酸鹽的地層(如石灰岩層)，可能有CO<sub>2</sub>被釋放加入原先的系統之中，並會導致碳同位素的改變。根據Deegan et al. (2010)在觀察Merap火山噴發，以及實驗室結果顯示，當岩漿和富含碳酸鹽的岩石作用時，大量的CO<sub>2</sub>將會快速地產生並釋放到火山逸氣系統中。因此地殼中的石灰岩層應該被視為火山氣體中CO<sub>2</sub>的重要來源之一。

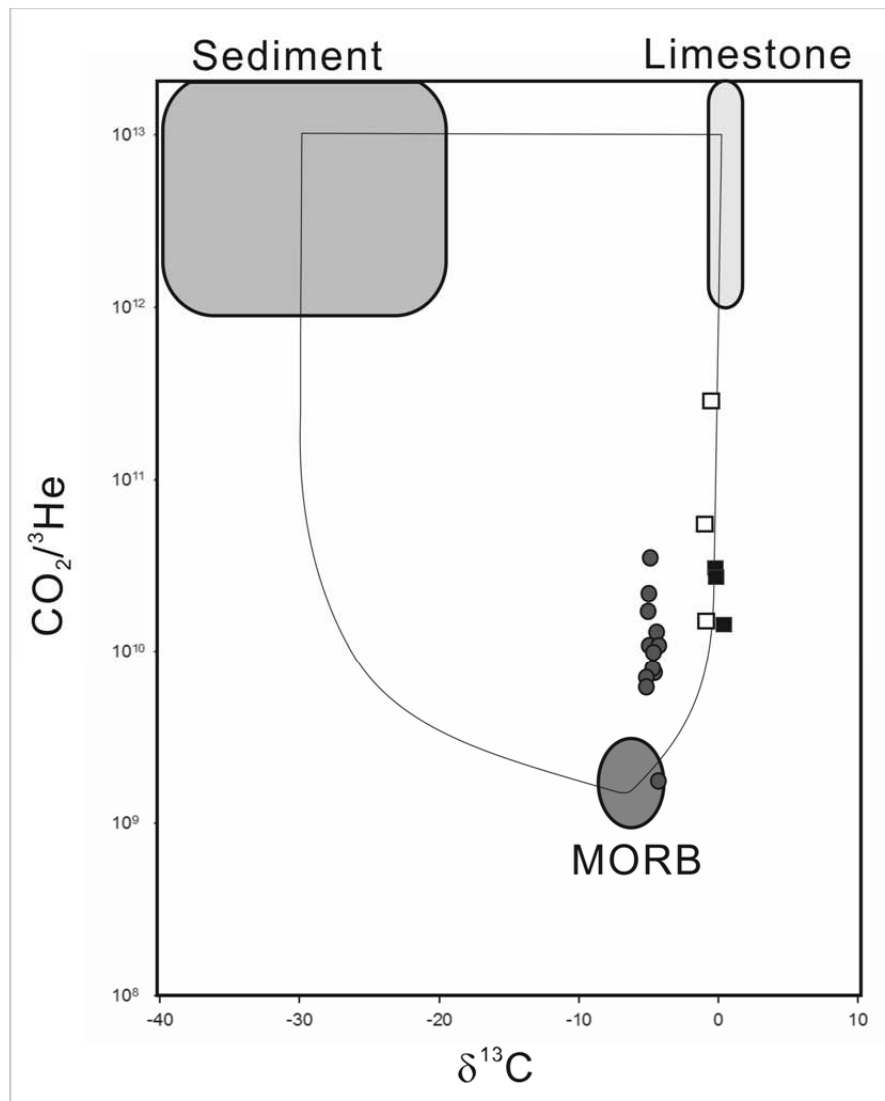


圖 4- 5:  $\delta^{13}\text{C}$  對  $^{12}\text{C}/^3\text{He}$  作圖。標本點和圖 4-2 相同。圖修改自 Sano and Marty(1995).

我們再利用另一個 $\text{CO}_2\text{-}^3\text{He-}^4\text{He}$ 作圖(圖4- 6)(Hilton et al., 2002)，在圖中可以清楚看到來自 Taal Volcano 的標本幾乎都落在或接近島弧平均值(mean =  $5.37 \pm 1.87 R_A$ )，而 Negro Island 的標本則顯示系統中有多餘 $\text{CO}_2$ 加入的情況發生。由於 Negro Island 下方存在有一約1000m厚的中新世石灰岩地層，或許這個地層便是提供了這些”多餘的” $\text{CO}_2$ 的主要源頭，也因此改變了碳同位素比值。

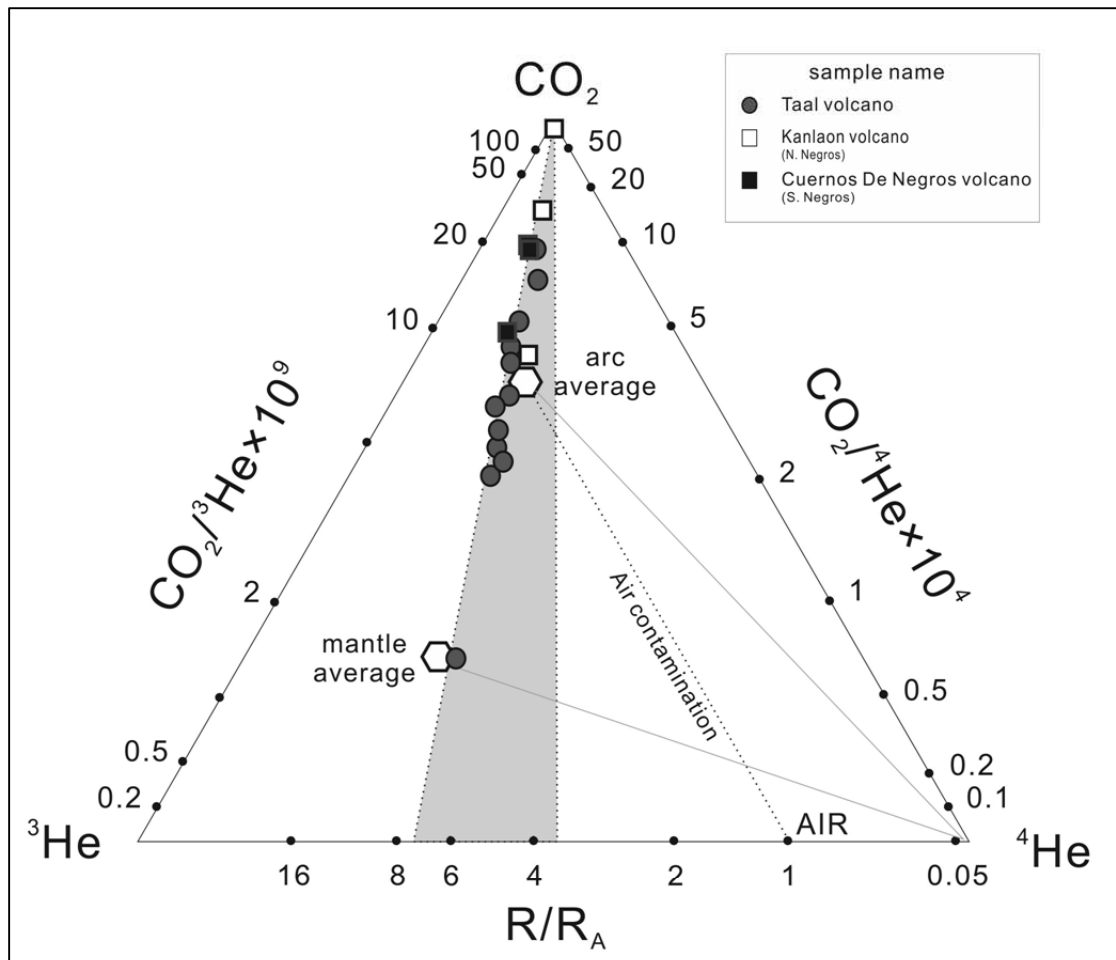


圖 4- 6 :  $\text{CO}_2\text{-}^3\text{He-}^4\text{He}$  作圖。Arc average 和 mantle average 資料點來自 Hilton et al. (2002)



#### 4-5：結論

我們到 Taal Volcano 和 Negros Island 採集火山氣體標本，並進行其氣體成分組成、氦同位素及碳同位素分析。氣體組成結果顯示 Taal Volcano 和 Negros Island 的氣體組成皆以水氣為主，除水之後為  $\text{CO}_2$  為主，和世界上的低溫火山噴氣口的成分組成類似，指示為蒸氣在淺處與沸水分離的結果。所有標本皆有相當高的氦同位素比值(3.0~8.1 Ra)，指示大部分的 He 來自地函。Negros Island 北部的標本相較之下有較多的地殼混染訊號，可能和接近碰撞帶有關。Taal Volcano 標本中的  $\text{CO}_2$  的碳同位素比值(-5.36 to -4.65‰)指示  $\text{CO}_2$  為岩漿來源。而 Negros Island 標本中的  $\text{CO}_2$  的碳同位素比值(-1.87 ‰ to 0.11‰)較 MORB 的值(-6.5±2.5‰)更重，另外由  $\text{CO}_2$ - $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  作圖中也發現有多餘的  $\text{CO}_2$  加入火山逸氣系統中。由於在岩漿上升過程中，若是與富含碳酸鹽的地層交互作用，會釋放出大量的  $\text{CO}_2$ 。而 Negros Island 下的中新世石灰岩地層或許便是這些  $\text{CO}_2$  的重要來源之一。





## 第五章 大屯火山地區火山氣體有機物分析初步結果

### 5-1：火山氣體中有機物簡介

火山作用是最令人印象深刻的地球內部能量的表現之一。大規模的火山噴發無疑是一個最強大的自然現象，能夠短時間之內摧毀一個地區，並且在幾個小時之內，注入數十億噸的火山灰進入大氣層，引起世界各地在氣候上突然改變達到數年甚至數十年之久。然而除了噴發事件之外，即使是休眠時期火山的火山活動也不斷地釋放各種揮發氣體至大氣圈中，因此近幾年除了觀察火山氣體與火山活動的對應關係外，在環保與全暖化議題沸沸揚揚的今日，火山氣體噴出的總量與其對環境、氣候的衝擊也相當受到重視。

隨著分析技術的進步，目前我們已經能夠分析火山氣體中微量的有機成分。在火山氣體中可以發現相當多種類的非甲烷的有機氣體，包括烯烴類和芳香烴類等等。這些有機物質在不同的火山當中往往亦呈現不同的特性，一般來說，在高溫活動火山地區會有較多的烯烴類存在，而熱液作用為主的地區則是以芳香烴和輕烴類為主(Capaccioni and Mangani, 2001)。近幾年來，科學家更發現火山氣體中的有機氣體中，烴類在除氫作用過程(dehydrogenation processes)產生同源烯烴的反應式特別適合調查在熱液-岩漿系統(hydrothermal-magmatic system)中的熱以及氧化還原環境的變化(Seewald, 1994; Capaccioni and Mangani, 2001; Tassi et al., 2005)。由於這樣的反應式幾乎不受到次級反應的影響，是量測火山區域底下物理化學溫壓環境最佳的工具之一。因此，分析這些火山氣體中的有機成分，除了可以更進一步了解火山的供氣系統，並且可能可以藉由有機氣體的變化來達到監測火山活動的目的。

### 5-2：分析結果與討論

#### 5-2-1：氣體成分與碳氫同位素

採樣地點為台灣的大屯火山地區，採樣地點及地質背景見第二章所描述。表 5-1-表 5-2 分別為各採樣點的主要氣成分組成以及有機成分組成。表 5-4 則是甲

烷的同位素分析結果。由氣體組成結果可以看出跟過去幾年的監測結果相較之下並沒有太大的不同，顯示這地區的逸氣仍是相對穩定。

有機物的分析結果，在除去甲烷後比較之下，大屯火山地區的氣體組成中有相當多的輕的烷烴類(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)，其次為芳香烴(苯類)。但是和其他火山或熱液地區相比之下，大屯火山地區則明顯缺少烯烴類。由於在火山地區烯烴類主要來源為烷烴類經由脫氫作用而產生，在氫氣含量最高的小油坑地區，其烯烴類含量和其他採樣點相比並沒有不同。



表 5-1: 大屯火山地區氣體組成成分表。

Sample Name	Sample Type	°C	Ar	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Total S	HCl	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
GTP	fumarole	97.6	4.03	446	-	84.5	0.19	0.02	0.36	0.49	3.47	3478	34.7	35472	960476
LFK	fumarole	98.5	6.15	553	-	150	0.00	0.02	0.27	0.74	32.0	3268	-	37299	958690
LHK	fumarole	-	10.3	510	-	134	0.31	0.00	0.20	0.61	8.46	2852	32.4	49920	946531
SYK	fumarole	-	7.97	701	-	253	1.12	0.06	0.26	17.1	24.3	3193	39.6	92730	903033
BY	fumarole	96.0	49.5	4687	-	679	4.14	0.33	0.96	0.33	1095	645	-	70397	922442
DYK	fumarole	116.5	8.30	759	-	7.63	0.09	-	0.31	0.45	109	1708	280	61643	935484
GTP-B	Bubble	70.7	92.9	14420	-	2222	4.91	-	12.7	6.58	821	59109	229	449506	473576
LFK-B	Bubble	32.8	511	38662	-	7274	17.6	1.22	10.3	454	920	1281	-	124051	826817
LHK-B	Bubble	66.8	116	10372	-	3104	5.64	0.25	5.12	4.18	253	10228	378	548234	427301
DP	Bubble	48.1	249	36953	-	23639	76.3	7.22	23.5	5.49	2587	244	255	106146	829814
MS-B	Bubble	-	124	9924	-	6461	84.6	8.75	5.92	36.7	1049	10719	-	833812	137774
SHP-B	Bubble	46.2	105	9503	-	375	0.65	0.00	7.07	42.6	495	31432	-	525591	432448
TRK	Bubble	75.0	364	21993	-	497	5.45	0.74	0.98	3.53	4443	1171	-	663427	308095
SYK-B	Bubble	91.0	78.3	9222	-	8518	35.4	2.42	5.34	585	74.4	31563	403	743605	205909

\*吉氏瓶標本先使用已事先抽真空的玻璃瓶將氣體轉出後再進行成分分析，玻璃瓶中氣體進行固相微萃取用來分析有機氣體。

單位：(μmol/mol); -: not analyzed or not detected.

表 5- 2: 2008 年大屯火山標本有機物分析結果。

	MT(B)	LHK(F)	LHK(B)	DYK(B)	DYK(F)	DP(B)	SYK(F)
ethane	209446	19234	10425	717.6	228.0	3717	14820
propane	26222	1889	622	320	114	1267	2075
propene	5.5	5.0	0.9	0.6		0.8	2.5
i-butane	493	50	18	6.0	2.9	15	25
n-butane	1069	99	54	12	29	40	74
i-butene	2603	249	162	18	57	75	222
i-pentane	110	50	9.0	6.0	29	5.4	25
n-pentane	137	149	27	12	29	11	49
Acetone		7.1		4.1			2.3
Dimethylsulfide	14	15	5.2	4.4	3.7	2.1	16
i-hexane	11871	2460	2690	261	1446	220	967
n-hexane	88295	20215	18918	2089	11297	1633	8959
Hexene	25	5.4	6.3	7.0	2.7	5.0	2.6
2Methylfuran	4.5	3.1		5.2			
1,2-Dichloroethylene							
Methylcyclopentane	54	12	13	10	7.2	10	15
2-Butanone					34		13
Ethyl acetate	3.8		3.5			2.8	1.7
Tetrahydrofuran	5.2	0.8		2.2			
Cyclohexane	33	81	54	15	35	7.7	24
Benzene	265451	30019	17849	75	684	409	23514
Thiophene	56	35	66	11	15	16	48
2-Methyltetrahydrofuran							
n- Heptane	712	816	171	18	114	13	74
Trichloroethylene	71	46	60	6.4	23	36	210
3,4-Dimethyl-2-Hexene	59	11	14	8.8	6.6	1.3	7.4
3-Methylheptane	35	14	10	11	22	11	11
1,3-Dimethylcyclohexane	18	11	14	2.3	10	1.5	9.2
4-Trimethyl-2-Pentene	8.3	3.5	2.5	2.7	1.5	1.4	2.6
Toluene	2603	596	216	18	143	8	371
Butanoic Acid Ethyl Ester	11		7.1		5.2	4.3	
n-Octane	10	12	12	6.0	18	1.1	12
3-Methylthiophene	110	12	15	18	22	10	23

表 5- 2(續): 2008 年大屯火山標本有機物分析結果。

	MT(B)	LHK(F)	LHK(B)	DYK(B)	DYK(F)	DP(B)	SYK(F)
4-Ethyl-3-Ethanol	1.5	2.5	1.8	0.8	0.8	1.5	2.2
4,5-Dimethylhexene	4.1	5.2	1.8	1.1	2.8	3.3	1.4
Octene	7.3	2.1	4.2	2.3	3.6	2.8	4.8
3,3-DimethylButanol	11	2.5	0.7	0.5	2.1	1.8	1.7
3-Methyloctane	18	11	15	11			21
Chlorohexane	618	584	310	44	132	12	532
Ethylbenzene	17	15	2.5	1.2	8.6		7.4
m-p-Xylene	34	53	12	0.7	6.9	2.1	10
n-Nonane	5.3		6.1	4.4	11		
2,5-DimethylThiophene	15	4.2	3.9	6.6		8.0	11
1-methyl-2-Ethyl-cis-cyclohexane	0.8	0.6				1.3	1.1
o-Xylene	14	20	3.4	1.2	8.6		10
Styrene	16	4.1	8.2		4.4	2.3	3
1,1,2-trichloro-2-methylpropane	43	40	13	0.8	10		8
1-Methyl-3-ethylbenzene		0.8	0.7	1.1		0.2	
3-dimethylheptane	7.4	5.5	2.1	1.4	0.8		1.5
2-Dimethylcyclohexanol	0.5	0.2				0.6	0.4
Dimethyl sulfoxide	1.3	0.8	3.3	1.1	2.5	2.4	1.8
1-ethyl-4-methyl-benzene			7.0				
Decane	5.3	1.7	2.9	6.6	3.4	0.9	1.2
1,2,3-trichloro-2-methylpropane	3.1	2.1	0.8	3.8	6.3	1.3	0.5
3,3-Dimethyl Octane	2.1	1.8	1.2		0.4		0.6
1,3,5-trimethylbenzene	1.7	0.9	5.8		2.5		4.9
Benzaldehyde	48	1.4	5.3	0.9	5.2		4.3
3-MethylEthyl Cyclohexane	14	11	7.1		2.7		10
Dichlorobenzene							
2-Ethyl-1-Ethanol	0.5	0.5					1.1
2-Ethyl-4-Dimethylbenzene							
Undecane	0.8	0.8	0.5	0.4	0.3		0.5
Phenol	12	12	3.7				3.9
1-Ethyl-2,4-Dimethylbenzene							

\*單位為：ppbs /dry gas，資料來源: Vaselli (2008) (未發表資料)



表 5-3: 2010 年大屯火山標本有機物分析結果。

	SYK	SYK-B	LFK	BY	GTP	LFK-B	SHP-B	DP	GTP-B	LHK-B	MS-B
methane	2605524	10727110	3639354	8752012	2139130	42003070	660256	138902116	4220274	5419114	7493721
ethane	11505	44601	5548	53409	4771	101621	1142	448463	9332	9848	98071
propane	616	3052	470	4201	401	7068	95	42427	788	439	10148
propene	0.8	7.8	1.0	10	1.2	5.9		16	0.6	0.7	8.8
i-butane	23	126	9.2	64	4.9	43	0.3	147	4.3	2.8	99
n-butane	30	156	14	111	12	75	0.4	277	9.2	4.9	143
i-butene	61	386	20	191	24	437	3.8	1330	28	17	386
i-pentane	6.3	35	2.8	19	1.8	14	0.1	43	3.1	0.7	13
n-pentane	7.4	45	5.3	31	3.0	22	0.2	81	6.7	1.9	18
Acetone			1.3		2.2		0.1				
Dimethylsulfide	1.0	7.8	1.3	11	2.2	7.9		22	1.2	0.7	5.0
i-hexane	10	67	5.6	45	4.1	29.5	0.2	136	11	3.3	24
n-hexane	237	1806	149	867	106	764	5.7	3349	174	64	531
Hexene	3.5	18	6.6	27	5.5	30	0.3	168	7.4	3.3	13
2Methylfuran	0.4	3.5	0.5		0.4			11			1.9
1,2-Dichloroethylene	0.4	2.6				6		27			2.5
Methylcyclopentane	7.1	38	7.1	39	7.1	22	0.2	81	5.5	1.2	6.9
2-Butanone		4.8		19			0.1	43	4.3	1.4	3.1
Ethyl acetate	1.3		6.4		2.2			38	2.5	0.7	
Tetrahydrofuran	0.4	0.9	1.0	1.2	0.8			27			3.8
Cyclohexane	9.0	63	16	31	3.0	51	0.3	60	4.9	2.1	16
Benzene	12123	57604	6584	64585	4702	127686	1334	482842	10332	10413	105629
Thiophene	29	18	21	32	6.5	47	0.3	331	28	15	34
2-Methyltetrahydrofuran	0.3		0.8		0.4			16			1.3
n- Heptane	9.7	72	5.3	31	3.0	22	0.3	114	8.0	3.5	15
Trichloroethylene	1.0	9.6	3.8	76	3.4	45	0.1	65	9.2	4.2	7.5
3,4-Dimethyl-2-Hexene	1.5	11	5.3	17	3.0	45	0.1	65	9.8	3.3	8.2
3-Methylheptane	4.9	20	3.8	20	1.6	8	0.1	38	2.5	0.7	5.6
1,3-Dimethylcyclohexane	3.0	15	2.8	24	4.3	28	0.1	87	13	5.1	16
4-Trimethyl-2-Pentene	3.6	26	10	54	8.9	49	0.3	179	28	12	16
Toluene	140	975	47	599	24	839	17	4185	77	73	448
Butanoic Acid Ethyl Ester	1.0		2.8	7.5	1.2	10	0.1			1.6	
n-Octane	6.1	23	2.8	15	1.8	12	0.1	27	1.8	1.4	4.4

3-Methylthiophene	6.3	24	36	66	10	87	0.4	472	52	22	41
-------------------	-----	----	----	----	----	----	-----	-----	----	----	----

表 5-3(續)：2010 年大屯火山標本有機物分析結果。

	SYK	SYK-B	LFK	BY	GTP	LFK-B	SHP-B	DP	GTP-B	LHK-B	MS-B
4-Ethyl-3-Ethanol	1.0	11	3.1	17		51	0.1	60			6.9
4,5-Dimethylhexene	3.6	21	3.1	42	2.4	16	0.1	141	13	2.6	9.4
Octene	7.1	6.5	10	15	12	43	0.1	43	4.3	1.2	9.4
3,3-DimethylButanol	1.7	25	10	70	5.1	49	0.4	331	14	5.8	26
3-Methyloctane	1.0	10	2.8	10	0.8	16				1.4	4.4
Chlorohexane	102	759	168	686	82	364	2.1	1227	131	43	261
Ethylbenzene	1.0	7.8	1.5	8.7	1.8	24	0.1	71	8.6	3.5	14
m-p-Xylene	2.5	11	3.8	24	4.3	47	0.3	114	19	4.9	18
n-Nonane	0.7	7.0	1.0	10	0.4		0.2	22	1.2		1.9
2,5-DimethylThiophene	1.0	0.9	4.3	19	1.2	7.9	0.1	43	13	2.6	8.2
1-methyl-2-Ethyl-cis-cyclohexane	0.7		1.5		0.4	14			1.8		3.1
o-Xylene	0.7	2.2	0.8	5.0	1.0	12		16	4.9	0.5	3.1
Styrene	0.4	3.0	2.8	5.0	1.6	5.9		33	7.4	0.5	5.0
1,1,2-trichloro-2-methylpropane	0.3	4.8	0.8	10		12				0.5	3.8
1-Methyl-3-ethylbenzene	0.4	2.2	2.0	10	0.8	5.9	0.1	27	3.7	1.6	6.9
3-dimethylheptane	0.4		1.3		0.6	3.9			1.2		1.3
2-Dimethylcyclohexanol	0.4	1.7		3.7		3.9			1.2		1.9
Dimethyl sulfoxide	0.2		2.8		1.0	3.9	0.1		1.8		
1-ethyl-4-methyl-benzene	1.0	2.6	1.8	7.5	2.2	7.9		43		0.5	2.5
Decane	1.4	6.5	1.3	10	1.4	18	0.1	33	4.9	1.4	3.8
1,2,3-trichloro-2-methylpropane	3.6	18	5.9	19	2.2	30	0.2	76	13	3.5	16
3,3-Dimethyl Octane	0.5	2.6		5.0		9.8		16			3.8
1,3,5-trimethylbenzene	0.7	5.2	1.0	5.0	1.2	9.8		16	4.9	0.2	5.0
Benzaldehyde	2.7	16	6.4	35	6.7	65	0.5	130	40	5.1	53
3-MethylEthyl Cyclohexane	0.7		3.3	0.0	0.4	14	0.1	22			1.9
Dichlorobenzene	0.4	3.0	1.3	2.5		5.9		11		0.7	2.5
2-Ethyl-1-Ethanol	0.6	2.2	0.5	5.0		5.9		11		0.9	3.8
2-Ethyl-4-Dimethylbenzene	0.4	2.2			0.8	5.9				0.5	2.5
Undecane	0.2	0.9									3.1
Phenol	0.8	1.3		5.0	1.2	30			4.3	0.7	6.9
1-Ethyl-2,4-Dimethylbenzene	0.3	0.9	1.5	7.5	0.8	5.9		11			3.1

\*單位為：ppbs /dry gas



表 5-4: 甲烷的碳、氫同位素值。

sample name	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$	std	$\text{dD}_{\text{CH}_4}$	std
DP	-28.3	0.10	-135	2.4
LFK	-23.3	0.52	-131	1.6
DYK	-24.4	0.68	n.d	-
GTP	-27.6	0.69	-131	3.6
BY	-29.6	1.88	-129	3.1
DRK	-31.4	0.16	-148	1.9
MT-1	-30.3	0.27	-131	1.0
MT-2	-32.5	0.35	-126	3.8
CSL	-20.9	2.04	-120	0.6
SYK	-25.3	1.07	-128	1.1
LHK	-23.6	1.13	-131	1.8
SHP	-27.0	1.14	-130	1.4

\*碳同位素標準品為 PDB，單位為‰，氫同位素標準品為 SMOW，單位為‰。

nd: 沒有分析或無法分析。

#### 5-2-2：有機物的種類分布

有機物在不同的環境下會有不同的表現特性。圖 5-1 顯示出有機物分別在活火山噴氣(但噴氣口溫度並不高)，活火山的土壤氣中，以及在熱液系統和低溫逸氣系統中的不同分布情況(Tassi et al; 2009)。其中的熱液系統包括了 Yellowstone、Tendaho 以及 2008 年義大利學者在大屯火山取得的標本。照理來說，熱液地區以芳香烴為主，其次是輕烷烴(C2-C5)和重烷烴(C6-C15)，而烯烴類含量比起活火山地區要少得多。大屯火山地區然而如果把大屯山的標本拿出來跟這個熱液系統相比較的話，會發現有一些突兀的地方。

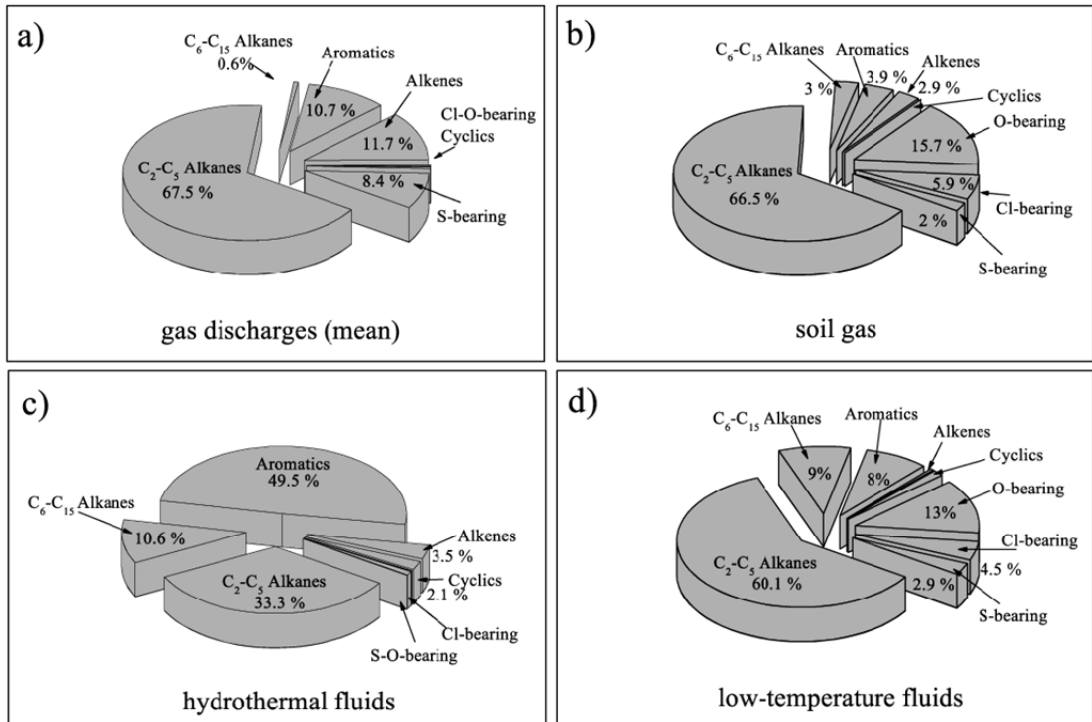


圖 5-1: 有機物在不同環境下的成分分布圖。a、b 圖為 El Chichón 火山的噴氣和土壤氣。C 圖為熱液地區。D 圖為低溫逸氣地區(義大利)。顯示單位為%。(Tassi et al; 2009)

小油坑、龍鳳谷、硫磺谷和馬槽地區的分布圖跟圖 5-1 熱液地區分配圖比較起來雖然有些微的小差異性，但是大致上的分布相同，屬於以火山熱液作用為主的地區。在大屯火山最外圍的大埔由於已經離開主要火山中心，其有機物分布和低溫逸氣系統的分布相類似。然而如果我們看大油坑地區有機物分布圖，會發現大油坑有機物是以重烴類為主，芳香烴和輕烴都相當少，這樣的分布狀況無論是跟熱液地區或是活火山地區都大相庭徑。目前我們尚無法解釋為什麼有機物會呈現這樣的分布狀態。而事實上，大屯火山地區，特別是在大油坑地區發生的許多現象都跟目前我們從世界上的活火山或休火山所得到的經驗大不同，義大利火山學者對於在大油坑這樣一個低溫火山噴氣口地區可以有異常高的 HCl 以及 SO<sub>2</sub> 的情況感到訝異，而有機物的組成竟也是如此與眾不同。

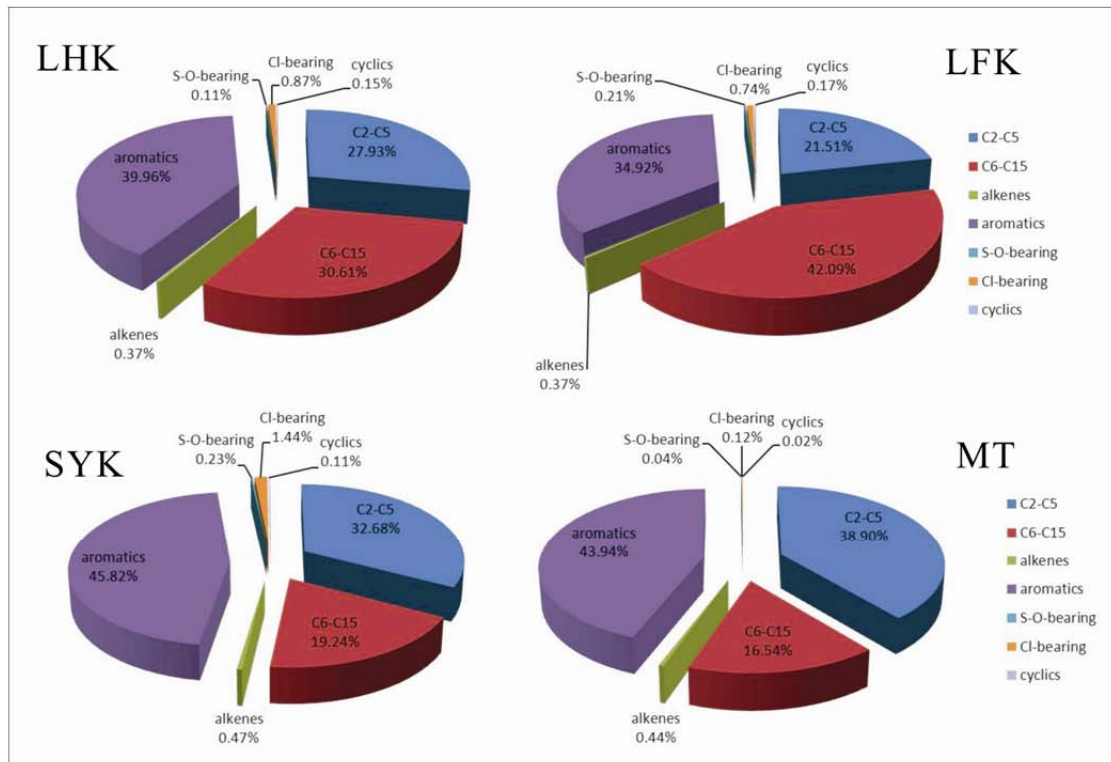


圖 5-2: 硫磺谷、小油坑、龍鳳谷和馬槽地區的有機物成分分佈圖。和火山熱液地區的有機物分布情形大致上呈現相同分佈趨勢，顯示這些地區以熱液作用為主。(資料來源: Vaselli, 2008, 未發表資料)

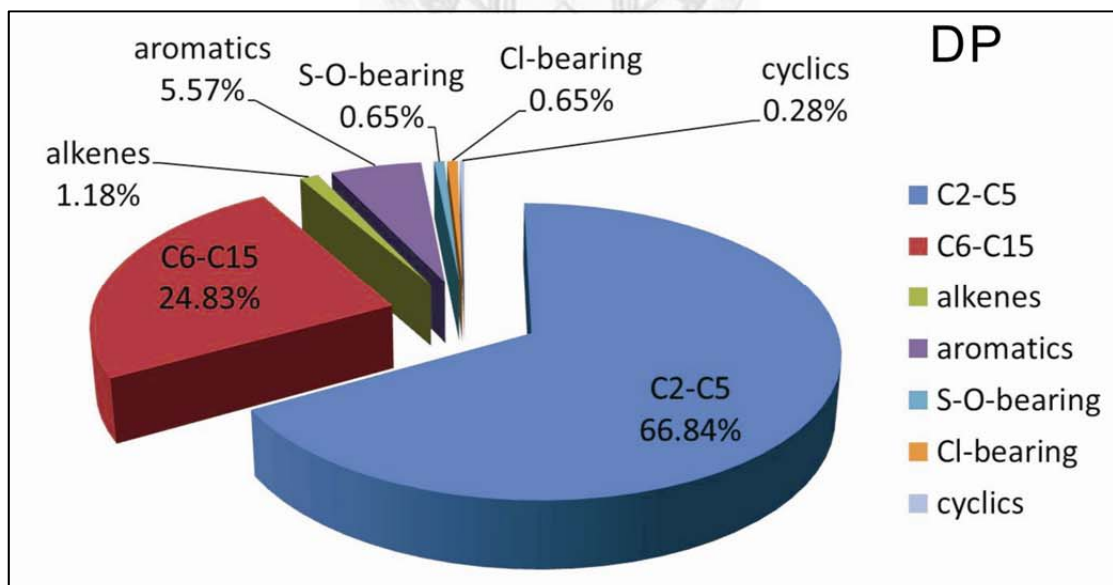


圖 5-3: 大埔地區的有機物分布圖。由於已經離開火山中心，其有機物分布情形和低溫逸氣系統的分布趨勢相同。(資料來源: Vaselli, 2008, 未發表資料)

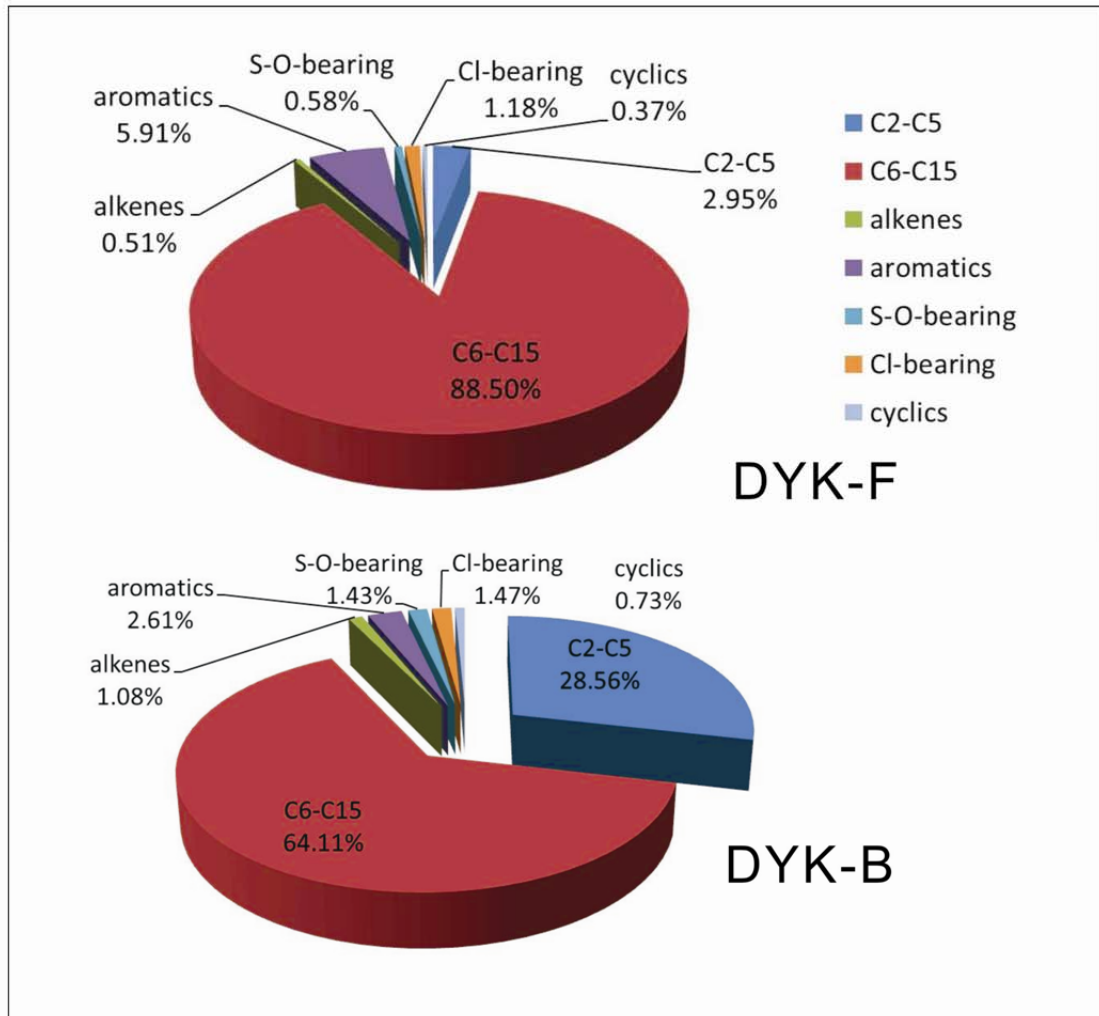


圖 5-4: 大油坑地區的有機物分布圖。F:噴氣孔，B:溫泉氣泡。大油坑的有機物分布情況和活火山或熱液作用地區都不相同，可能有其他未知原因造成。(資料來源: Vaselli, 2008, 未發表資料)

在 2010 年，我們再度採集了一批標本在前往義大利進行實驗，除了可以分析大屯火山區內所有採樣點的有機氣體成分外，還希望藉此比較兩次不同時間的差異性。我們使用了吉氏瓶來富集有機氣體，之後發現吉氏瓶中的鹼液會將重烴類溶解。遺憾的是由於我們只轉移上部的氣體攜去義大利進行分析，無法的到完整的成分組成。

### 5-2-3：甲烷的來源

大屯火山中和世界上的其他火山或熱液地區相較之下，明顯有較多的甲烷存在(表 3-4)。這些”過多”的甲烷並不是從岩漿源直接供應而來，如果考慮到  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  的平衡式亦會發現有極度不平衡的狀態，顯示有其他來源的甲烷加入大屯火山的火山系統之中。除了甲烷之外，在大屯火山地區的輕烴烴類(C2-C5)的含量也比其他地區要多。

天然氣的形成機制可以分為兩種類型，一種是生物成因的微生物氣，一種則是熱生成氣。微生物形成的氣體的特徵是以乾氣，也就是甲烷為主，而較濕的氣體(乙烷、丙烷等以上的成分)含量較低。且微生物的作用溫度較低，發生深度也較淺。相較之下，熱生成氣發生的溫度較高，深度也較深。熱生成氣一般會有相當數量的溼氣存在，但是若是有機物高度成熟的情況下所形成，則表現出來的特徵會跟微生物氣的特徵類似，亦即以甲烷為主。因此要判斷其生成，除了從組成特性之外，更必須從碳、氫同位素來做判斷，才不至於誤判。根據 Fuex (1977) 和 Schoell (1983) 等人的研究，如果是生物成因的氣體，其甲烷碳氫同位素值為  $^{13}\text{C}$ :  $<-60\%$  而 D 則是  $<-150\%$ 。如果是和產油相關的氣體則是  $^{13}\text{C}$ : -60 to -40%, D:  $<-125\%$ 。而如果是深部的有機物高度成熟的氣體則為  $^{13}\text{C}$ : -40 to -25 %, D: -150 to -100 %。大屯火山的標本的甲烷碳氫同位素值分布為  $^{13}\text{C}$ : -33 to -21 %, D: -148 to -120 %，因此可以初步判斷這裡的甲烷應該是深部的有機物高度成熟而產生。

我們將大屯火山中的甲烷和台灣西部麓山帶油氣田以及高雄麓山帶的油氣苗做一個比較(Lu and Lin, 1986; Sun et al., 2008)。利用甲烷碳同位素對  $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$  作圖(圖 5-5，修改自 Whiticar, 1999)，可看出大屯火山的標本落在熱生成氣的區域範圍，而且比起其他兩個地區來說成熟度較高。如果再進一步利用甲烷碳同位素對  $\text{C2}+$  作圖(圖 5-6)，以及甲烷的碳-氫同位素作圖(圖 5-7)(Schoell, 1983)，可以更清楚的看出大屯山的標本都落在高成熟度、深部氣體成因區。

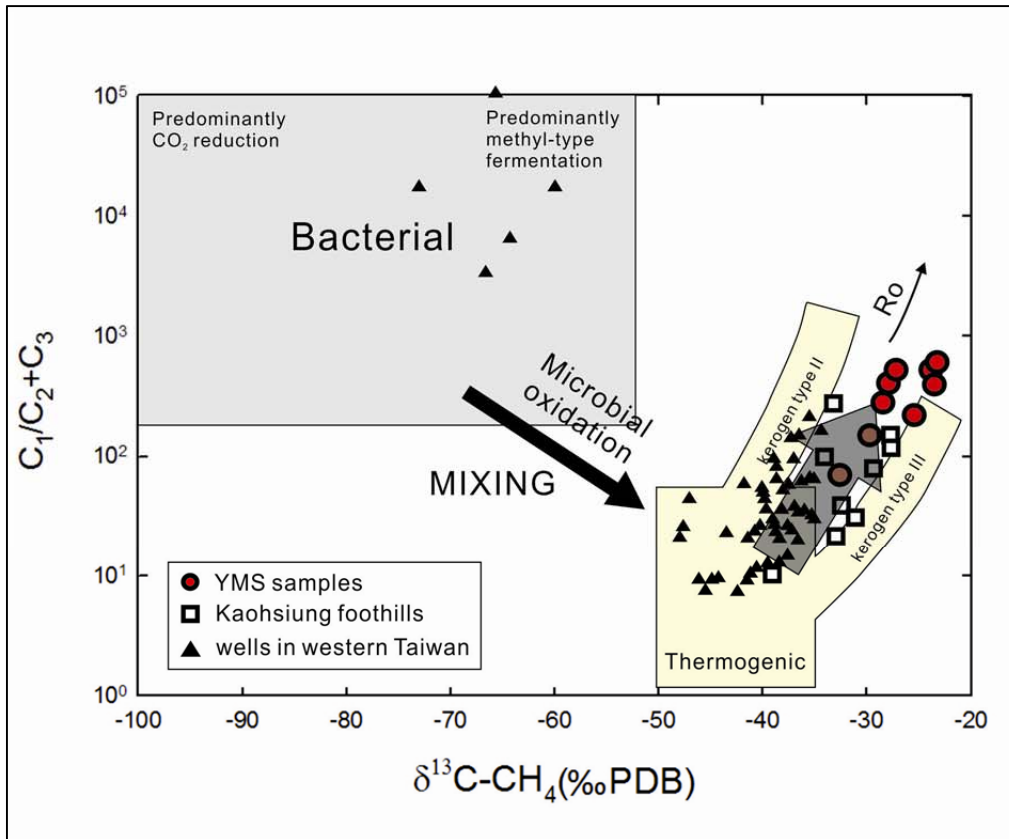


圖 5-5: 甲烷同位素對 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 作圖。圓點為本研究資料，方塊為台灣高雄麓山帶油氣苗資料(Sun et al., 2008)，三角形為台灣西部鹿山帶油氣井資料(Lu and Lin, 1986)。由圖中可以看出大屯火山地區甲烷主要生成途徑為熱分解，並且較其他兩個地區而言有較高的成熟度。(Modified from Whiticar, 1999)



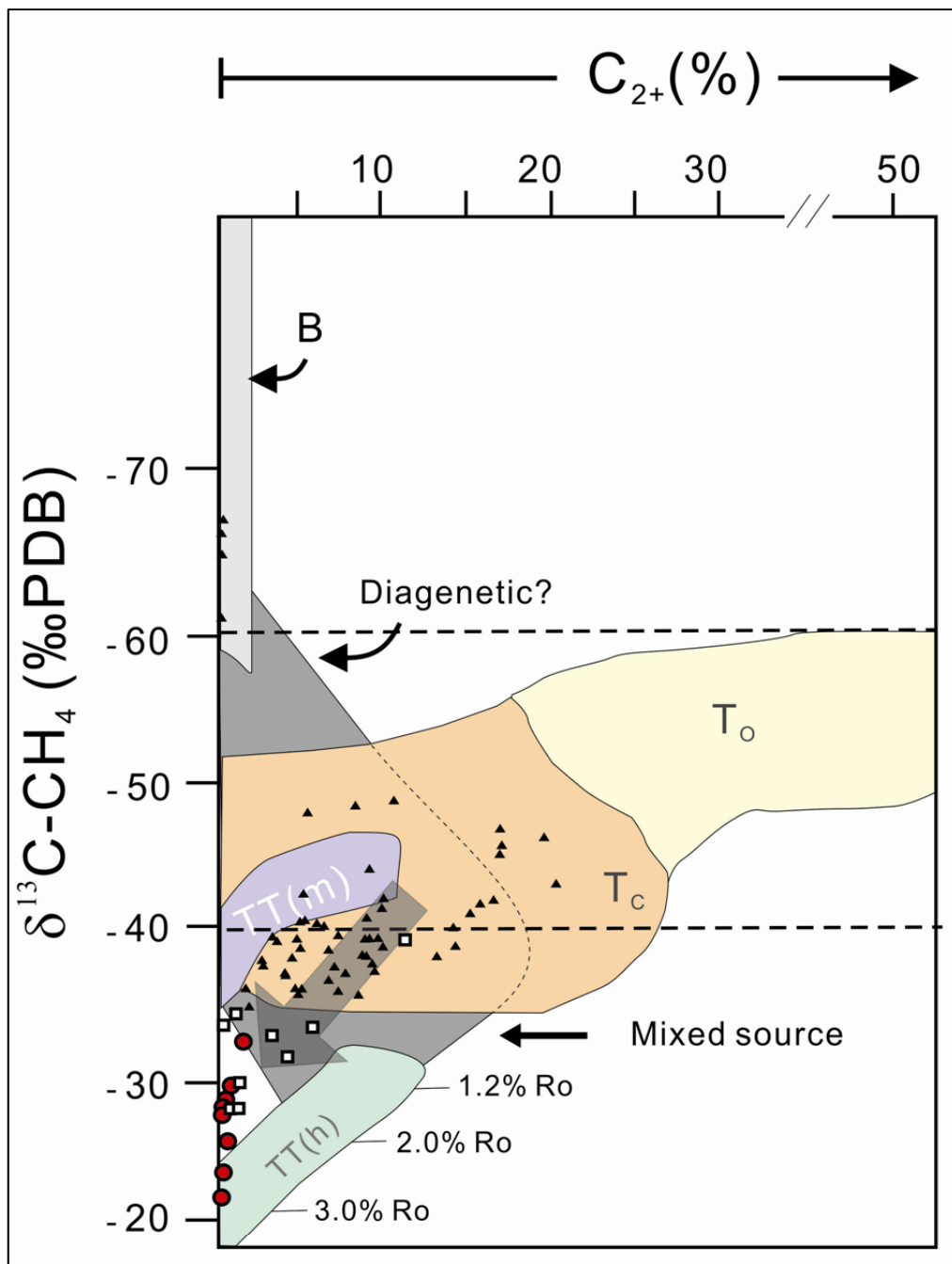


圖 5-6: 利用甲烷碳同位素和 C<sub>2+</sub>作圖。資料點解說見圖 5-1。由這張圖可以看出大屯火山地區的標本成熟度幾乎都在 1.2%Ro 以上，顯示甲烷為深部的乾氣來源。這個結果和氣體組成成分中有大量甲烷，卻沒有相對豐量的乙烷、丙烷和其他較重的烷類結果一致。(圖修改自 Schoell, 1983。圖中說明 B:biogenic gas, T:associated gases (wet gas):To: gas associated with petroleum, Tc: gas associated with condensates;TT(m): non-associated dry gases from sapropelic liptinitic organic matter, TT(h): non-associated dry gases from humic matter.)





區底下富含有機物的岩層，受到火成作用及熱水作用影響，造成有機物的過度成熟，產生了過多的甲烷加入現有的火山系統中。

### 5-3：結論

分析結果顯示，和其他世界上的活火山及熱液地區相比較之下，大屯火山地區內大多數的採樣點有機物成份分布趨勢和世界上以熱液作用為主的地區相比較之下大致相同，顯示大屯火山地區主要以熱液作用為主；而在火山外圍的大埔則和低溫逸氣系統相符。然而大油坑地區有機物分布卻和其他地區都大不相同，顯示其底下還有更為複雜未知的機制運行。

和其他地區相比，本區存在過量的甲烷，顯示甲烷可能有其他的來源。根據甲烷中碳-氫同位素結果可以初步判斷甲烷為熱生成機制產生，並且為高度成熟的深部有機物裂解而來。台灣北部的五指山層和木山層中富含煤質，是重要的生油源岩，因此推斷大屯火山中過多的甲烷是地層中的有機質，經由火成或熱液作用使其過度成熟，產生過多的甲烷加入大屯火山溢氣系統之中。

## 第六章 總結

1. 在台灣北部的大屯火山地區大屯火山群之火山噴氣目前逸氣溫定。整體來說氣體中的主要成份為水氣，除水之後則以  $\text{CO}_2$  為主要成分，其次為硫化物(以  $\text{H}_2\text{S}$  為主)，另外還含有  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$ ，為典型的低溫火山氣體組成。
2. 從 1999 年到 2003 年之間，氣體成分上並沒有重大改變。然而，自從 2004 年 8 月開始，大油坑的氣體樣品在  $\text{HCl}$  含量以及  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$  比率上有明顯的變化。這些變異和大油坑噴氣孔的溫度上升有一致性的改變。同一時間， $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值顯示先下降之後又在短時間內回到原來的值。兩個可能的假設來解釋大油坑所觀察到的異常現象：1)有新的岩漿加入原來系統中，2)區域性的裂縫增加、增大造成這些異常現象。根據  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值的變化以及缺乏地表變形的證據，我們認為後者的解釋是較為合理可信的。
3. 其他採樣地區在過去數年僅有偶發的一些小區域性變化，然而在 2010 年，包括龍鳳谷、硫磺谷噴氣、中山樓、小油坑、馬槽噴氣及溫泉氣泡、八煙、四磺坪、煥子坪等地，都發生了同步  $\text{HCl}$  含量增加的現象。這段期間內並沒有明顯的地震活動發生，噴氣口溫度亦沒有明顯地變化，而目前  $\text{HCl}$  含量又回復到低點。
4. 我們將目前在大屯火山地區使用的採樣方法成功運用在菲律賓 Taal Volcano 和 Negros Island。氣體組成結果顯示 Taal Volcano 和 Negros Island 的氣體組成成分皆以水氣為主，除水之後為  $\text{CO}_2$  為主，和大屯火山地區以及世界上的低溫火山噴氣口的成分組成類似，指示為蒸氣在淺處與沸水分離的結果。
5. 菲律賓的所有標本皆有相當高的氦同位素比值(3.0~8.1 Ra)，亦指示大部分的 He 來自地函。而 Negros Island 北部的標本相較之下有較多的地殼混染訊號，可能和接近碰撞帶有關。
6. Taal Volcano 標本中的  $\text{CO}_2$  的碳同位素比值(-5.36 to -4.65‰)指示  $\text{CO}_2$  為岩漿來源。而 Negros Island 標本中的  $\text{CO}_2$  的碳同位素比值(-1.87 ‰ to 0.11‰)較 MORB 的值(-6.5±2.5‰)更重，由  $\text{CO}_2$ - $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  作圖中發現 Negros Island 標本有多餘的  $\text{CO}_2$  加入火山逸氣系統中。這些  $\text{CO}_2$  的來源可能是岩漿在上升過程中和 Negros Island 下的中新世石灰岩地層交互作用而釋放出來。
7. 2008 年和 2010 年我們在大屯火山地區採集標本進行有機氣體分析。分析結

果顯示，大屯火山地區內大多數的採樣點的有機物成份分布趨勢和世界上以熱液作用為主的地區相較之下大致相同，顯示大屯火山地區主要以熱液作用為主；而在火山外圍的大埔則和低溫逸氣系統相符。然而大油坑地區和其他地區都大不相同，顯示其底下還有更為複雜未知的機制在運行。

8. 大屯火山地區和其他地區相較之下有甲烷過量的問題，顯示甲烷可能有其他的來源。根據甲烷中碳-氫同位素結果可以初步判斷甲烷為熱生成機制產生，並且為高度成熟的深部有機物裂解而來。五指山層和木山層中富含煤質，是重要的生油源岩，可能亦是大火山地區過量甲烷的來源。這些地層中的有機質，經由火成或熱液作用使其過度成熟，產生過多的甲烷加入大屯火山溢氣系統之中。



## 參考文獻

- Acharya, H. K., Aggarwal, V. P., 1980. Seismicity and tectonics of the Philippine Islands, *Journal of Geophysical Research*, 85, 3239-3250.
- Aiuppa, A., Federico, C., 2004. Anomalous magmatic degassing prior to the 5th April 2003 paroxysmon Stromboli. *Geophysical Research Letters* 31, L14607. doi:10.1029/2004GL020458.
- Aiuppa, A., Moretti, R., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Papale, P., Shinohara, H., Valenza, M., 2007. Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition. *Geology* 35, 1115-1118.
- Allard, P., Carbonelle, J., Dajlevic, D., LeBronce, J., Morel, P., Robe, M. C., Maurenads, J. M., Faivre-Pierret, R., Martin, D., Sabroux, J. C., Zettwoog, P., 1991. Eruptive and diffusive emissions of CO<sub>2</sub> from Mount Etna. *Nature*, 351, 387-391.
- Andal, E. S., Yumul, G. P., Jr., Listanco, E. L., Tamayo, R. A., Dimalanta, Jr., C. B., Ishii, T., 2005. Characterization of the Pleistocene volcanic chain of the Bicol Arc, Philippines: implications for geohazard assessment. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 16, 865-883.
- Aramaki, S., 1991. Hazardous volcanic eruptions in Japan. *Episode* 14, 264-268.
- Belousov, A., Belousova, M., Chen, C.H. and Zellmer, G., 2010. Deposits, character and timing of recent eruptions and gravitational collapses in Tatun Volcanic Group, Northern Taiwan: hazard-related issues. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 191, 205-221.
- Bureau of Mines and Geosciences, 1982. *Geology and Mineral Resources of the Philippines*, Vol. 1, 406 pp., Ministry of Natural Resource, Manila.
- Capaccioni B., Mangani F., 2001. Monitoring of active but quiescent volcanoes using light hydrocarbon distribution in volcanic gases: The results of 4 years of discontinuous monitoring in the Campi Flegrei (Italy). *Earth and Planetary Science Letters* 188, 543-555.
- Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S., 1997. Chemical features and isotopic composition of gaseous manifestations on Vulcano Island (Aeolian Islands, Italy): an interpretative model of fluid circulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3425-3440.
- Capasso, G., Carapezza, M.L., Federico, C., Inguaggiato, S., Rizzo, A., 2005.

- Geochemical monitoring of the 2002-2003 eruption at Stromboli volcano (Italy): precursory changes in the carbon and helium isotopic composition of fumarole gases and thermal waters. *Bulletin of Volcanology* 68, 118-134. doi:10.1007/s00445-005-0427-5.
- Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S., 1997, Chemical features and isotopic composition of gaseous manifestations on Vulcano Island (Aeolian Islands, Italy): an interpretative model of fluid circulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3425-3440.
- Caprai, P. I. A., 2005. Volcanic and geothermal gases and low-enthalpy natural manifestations methods of sampling and analysis by gas chromatography. *Journal of Applied Sciences*, 5, 85-92.
- Caracausi, A., Favara, R., Giammanco, S., Italiano, F., Paonita, A., Pecoraino, G., Rizzo, A., Nuccio, P.M., 2003. Mount Etna: geochemical signals of magma ascent and unusually extensive plumbing system. *Geophysical Research Letters* 30 (2), 1057. doi:10.1029/2002GL015463.
- Carapezza, M.L., Inguaggiato, S., Brusca, L., Longo, M., 2004. Geochemical precursors of the activity of an open-conduit volcano: the Stromboli 2002-2003 eruptive events. *Geophysical Research Letters* 31, L07620. doi:10.1029/2004GL019614.
- Casadevall, T. J., Rose, W., Gerlach, T., Greenland, L. P., Ewert, J., Wunderman, R., Symonds, R., 1983. Gas emissions and eruptions. Mount. St. Helens through 1982. *Science*, 221, 1383-1385.
- Castillo, P. R., 1996. The origin and geodynamic implication of the Dupal isotopic anomaly in volcanic rocks from the Philippine island arcs. *Geology* 24, 271-274.
- Chen, C.H., Lin, S.B., 2002. Eruptions younger than 20 ka of the Tatun Volcano Group as viewed from the sediments of the Sungshan Formation in Taipei Basin. *Western Pacific Earth Sciences* 2, 191-204.
- Chen, C.H., Burr, G.S., Lin, S.B., 2010. Time of a Near Holocene Volcanic Eruption in the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan: Evidence from AMS Radiocarbon Dating of Charcoal Ash from Sediments of the Sungshan Formation in Taipei Basin. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 21(3), 611-614.
- Chen C-H, Chen, C. H., Mertzman, S. A., Shen J. J.-S., 1999. An unusual late Cenozoic volcanic zone in northern Taiwan- behind southern Okinawa

- Trough. *Journal of the Geological Society of China* 42, 593-612.
- Chen, C.H., Wu, Y.J., 1971. Volcanic geology of the Tatun geothermal area, northern Taiwan. *Proceedings of the Geological Society of China* 14, 5-20.
- Chen, C.H., 1970. Geology and geothermal power potential of the Tatun volcanic region. *UN Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources* 2, 1134-1143.
- Chen, C.H., 1990. *Igneous rocks in Taiwan*. Central Geological Survey, MOEA, 137pp.
- Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Granieri, D., Marini, L., Ventura, G., 2001. CO<sub>2</sub> degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *Journal of Geophysical Research* 106, 16213-16221.
- Chiodini, G., Cioni, R., Marini, L., 1993. Reactions governing the chemistry of crater fumaroles from Vulcano Island, Italy, and implications for volcanic surveillance. *Applied Geochemistry* 8, 357-371.
- Datuin, R., 1982. An insight on quaternary volcanoes and volcanic rocks of the Philippines. *Journal of Geological Society of the Philippines* 36, 1-14
- Deegen, F.M., Troll, V.R., Freda, C., Misiti, V., Chadwick, J.P., McLeod, C.L., Davidson, J.P., 2010. Magma-carbonate interaction processes and associated CO<sub>2</sub> release at Merapi volcano, Indonesia: insights from experimental petrology. *Journal of Petrology* 51, 1027-1051.
- Delmelle P., Kusakabe, M., Bernard, A., Fischer, T., de Brouwer, S., del Mundo, E., 1998. Geochemical and isotopic evidence for seawater contamination of the hydrothermal system of Taal Volcano, Luzon, the Philippines. *Bulletin of Volcanology* 59, 562-576
- Delmelle, P., Stix, J., 2000. Volcanic gases. In: Sigurdsson, H. et al. (Eds.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic press, 803-815.
- Duffell, H.J., McGonigle, A.J.S., Burton, M.R., Oppenheimer, C., Pyle, D.M., Galle, B., 2003. Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 126, 327-339.
- Farley, K. A. Neroda, E., 1998. Noble gases in the Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 26, 189-218.
- Fischer, T.P., 2008. Fluxes of volatiles (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl, F) from arc volcanoes. *Geochemical Journal* 42 (1), 21-38.

- Fischer, T.P., Arehart, G.B., Sturchio, N.C., Williams, S.N., 1996. The relationship between fumarole gas composition and eruptive activity at Galeras volcano, Colombia. *Geology* 24, 531-534.
- Fuex, A. N., 1977. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 7,155-158.
- Giammanco, S., Inguaggiato, S., Valenza, M., 1998. Soil and fumarole gases of Mount Etna: geochemistry and relations with volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 81, 297-310.
- Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology* 36, 132-145.
- Giggenbach, W.F., 1987. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2, 143-161.
- Giggenbach, W.F., 1992. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *Proc. Int'l Symp. Water-Rock Interaction* 8, 873-878.
- Giggenbach, W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases. In: Scarpa, R., Tillin, R.I. (Eds.), *Monitoring and Mitigation of Volcanic Hazards*. Springer, Berlin, pp. 221-256.
- Giggenbach, W. F., Matsuo, S., 1991. Evaluation of results from second and third IAVCEI field workshop on volcanic gases, Mt. Usu, Japan and White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 6, 125-141.
- Giggenbach, W. F., Tedesco, D., Sulistiyo, Y., Caprai, A., Cioni, R., Favara, R., Fischer, T. P., Hirabayashi, J. I., Korzhinsky, M., Martini, M., Menyailov, I., Shinohara, H., 2001. Evaluation of results from the fourth and fifth IAVCEI field workshops on volcanic gases, Vulcano island, Italy and Java, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 108, 157-172.
- Goff, F., Janik, C. J., 2000. Geothermal Systems. In: Sigurdsson, H. et al. (Eds.), *Encyclopedia of Volcanoes*. Academic press, 817-834.
- Goff, F., McMurtry, G.M., 2000. Tritium and stable isotopes of magmatic waters. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97, 347-396.
- Haughton, D.R., Roeder, P.L., Skinner, B.J., 1974. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Economic Geology* 69, 451-463.
- Hilton, D. R., Fischer, T. P. and Marty, B., 2002. Noble gases and volatile recycling at

- subduction zones. Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry (Porcelli, D. et al., eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47, 319-370.
- Hirabayashi, J., Ossaka, J., Ozawa, T., 1986. Geochemical study on volcanic gases at Sakurajima volcano, Japan. *Journal of Geophysical Research* 91 (B12), 2167-2176.
- Hirabayashi, J., Shinohara, H., 1989. Sampling and analytical methods of volcanic gases. Textbook for the Group Training Course in Volcanology and Volcanic Engineering, vol. II. Japan International Cooperation Agency (JICA).
- Hiyagon, H., 1994. Retention of helium in subducted interplanetary dust particles. *Science* 265, 1257-1259.
- Ho, H. H., 2001. The volcanic gas sources of Tatun Volcano Group, northern Taiwan. MS Thesis, Institute of Geosciences, National Taiwan University, 80 pp. (in Chinese)
- Hsieh, P.S., 2000. The gas sources of hot springs and mud volcanoes in Taiwan. MS Thesis, Institute of Geosciences, National Taiwan University, 77 pp. (in Chinese).
- Knittel U., Oles D., 1995. Basaltic volcanism associated with extensional tectonics in the Taiwan-Luzon island arc: evidence for non-depleted sources and subduction zone enrichment. In: Smellie JL (ed) *Volcanism associated with extension at consuming plate margins*. Geological Society Special Publication 81, 77-93
- Konstantinou, K.I., Lin, C.H., Liang, W.T., 2007. Seismicity characteristics of a potentially active Quaternary volcano: the Tatun Volcano Group, northern Taiwan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 160, 300-318.
- Lan, T.F., Yang, T.F., Lee, H.F., Chen, Y.G., Chen, C.-H., Song, S.R., Tsao, S., 2007. Compositions and flux of soil gases in hydrothermal area, Northern Taiwan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 65, 32-45.
- Lee, H.F., 2004. Compositions of fumarolic gases and the H-O isotopic ratios of the condensed water in Tatun Volcanic area, North Taiwan. MS Thesis, Institute of Geosciences, National Taiwan University, 83 pp. (in Chinese).
- Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R., Tsao, S., 2005. Fumarolic gas composition of the Tatun Volcano Group, northern Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 16, 843-864.
- Lee, Y.-C., 2008. Influence of volcanic activities to organic maturation in



- Jiufen-Chinkuashih Area. MS Thesis, Inst. Institute of Applied Geology, National Central University, 64 pp. (in Chinese)
- Lin, C.H., Konstantinou, K.I., Liang, W.T., Pu, H.C., Lin, Y.M., You, S.H., Huang, Y.P., 2005a. Preliminary analysis of volcanoseismic signals recorded at the Tatun Volcano Group, northern Taiwan. *Geophysical Research Letters* 32, L10313. doi:10.1029/2005GL022861.
- Lin, C.H., Konstantinou, K.I., Pu, H.C., Hsu, C.C., Lin, Y.M., You, S.H., Huang, Y.P., 2005b. Preliminary results of seismic monitoring at Tatun volcanic area of northern Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 16, 563-577.
- Liu, K.K., Chen, C.C., Shieh, Y.N., Chiang, S.C., 1984. Carbon, oxygen and hydrogen isotope studies of Tatun geothermal area in Taipei. Report of Institute of Earth Sciences. Academia Sinica: ASIES-CR 8401 39 pp. (in Chinese).
- Lu, D.-L., Lin, J.-T., 1986. Carbon and hydrogen isotopes of natural gas in western Taiwan. *Petroleum Geology of Taiwan* 22, 55-67.
- Lupton, J. E., 1983. Terrestrial inert gases: isotopes tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11, 371-414.
- Martini, M., 1996. Chemical characters of the gaseous phase in different stages of volcanism: precursors and volcanic activity. In: Scarpa, R., Tillin, R.I. (Eds.), *Monitoring and Mitigation of Volcanic Hazards*. Springer, Berlin, pp. 199-219.
- Marty, B., Jambon, A., 1987.  $C^3He$  in volatile fluxes from the solid Earth: Implication for carbon geodynamics, *Earth and Planetary Science Letters*, 83, 16-26.
- Marty, B., Jambon, A., Sano, Y., 1989. Helium isotopes and  $CO_2$  in volcanic gases in Japan. *Chemical Geology* 76, 25-40.
- Maturgo, O. O., and Pamatian, P. I., 1994. The volcanic history and hydrothermal features of Mt. Mandalagan geothermal prospect, Northern Negros, *Journal of the Geological Society Philos.*, 49, 53-68.
- Menyailov, I.A., Nikitina, L.P., Shapar, V.N., Pilipenko, V.P., 1986. Temperature increase and chemical-change of fumarolic gases at Momotombo Volcano, Nicaragua, in 1982-1985 — are these indicators of a possible eruption? *Journal of Geophysical Research* 91 (B12), 2199-2214.
- Miklius, A., Flower, M.F.J., Huijsmans, J.P.P., Mukasa, S.B., Castillo, P., 1991.

- Geochemistry of lavas from Taal Volcano, southwestern Luzon, Philippines: evidence for multiple magma supply systems and mantle source heterogeneity. *Journal of Petrology* 32, 593-627
- Montegrossi, G., Tassi, F., Vaselli, O., Buccianti, O., Garofalo, K., 2001. Sulfur species in volcanic gases. *Analytical Chemistry* 73, 3709-3715.
- Mangani, G., Berloni, A., Capaccioni, B., Tassi F., Maione M., 2003. Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Analysis of Hydrocarbons and Other Neutral Organic Compounds in Volcanic Gases using SPME for Sample Preparation. *Chromatographia* 58, 1-5.
- MRSO, 1969. The geothermal exploration of the Tatun Volcano Group (I). MRSO Report, 90. 63 pp. (in Chinese).
- MRSO, 1970. The geothermal exploration of the Tatun Volcano Group (II). MRSO Report, 102. 86 pp. (in Chinese).
- MRSO, 1971. The geothermal exploration of the Tatun Volcano Group (III). MRSO Report, 111. 48 pp. (in Chinese).
- MRSO, 1973. The geothermal exploration of the Tatun Volcano Group (IV). MRSO Report, 126. 78 pp., (in Chinese).
- Noguchi, K., Kamiya, H., 1963. Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases. *Bulletin of Volcanology* 26, 367-378.
- Notsu, K., Nakai, S., Igarashi, G., Ishibashi, J., Mori, T., Suzuki, M., Wakita, H., 2001. Spatial distribution and temporal variation of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  in hot spring gas released from Unzen volcanic area, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 111, 89-98.
- Nuccio, P.M., Valenza, V., 1998. Magma degassing and geochemical detection of its ascent. In: Arehart, G.B., Hulston, J.R. (Eds.), *Water-Rock Interaction*. Balkema, pp. 475-478.
- Ohnishi, T., Kamada, M., 1981. Correlation between minor constituents of volcanic gas at Mochiki and volcanic activity of Sakurajima Volcano. Paper Presented at 1981 IAVCEI Symposium.
- Oskarsson, N., 1984. Monitoring of fumarole discharge during the 1975-1982 rifting in Krafla volcanic center, North Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 22, 97-121.

- Ozima, M. and Podosek, F. A., 2002. Noble Gas Geochemistry. 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 286 pp.
- Pamatian, P., H. A. Villarosa, H. A., Salonga, N. D., Sanchez, D. R., Layugan, D. B., Apuada, N. A., Salera, J. R., Francis, M. Sta. Ana, Molina, P. O., 1995. Preliminary Resource Assessment of the Northern Negros Geothermal Project, Mt. Canlaon, Negros Occidental, Philippines, rep., Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Manila.
- Pecoraino, G., Giammanco, S., 2005. Geochemical characterization and temporal changes in parietal gas emissions at Mt. Etna (Italy) during the period July 2000-July 2003. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 16, 805-841.
- Piccardi, G., 1982. Fumaroles gas collection and analysis. *Bulletin of Volcanology* 45, 257-260.
- Porcelli, D., Ballentine, C. J., Wieler, R., 2002. An overview of noble gas-geochemistry and cosmochemistry. *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* (Porcelli, D. et al., eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47, 1-19.
- Poreda, R., Craig, H., 1989. Helium isotope ratios in circum-Pacific volcanic arcs. *Nature* 338, 473-478.
- Pubellier, M., Quebral, R., Rangin, C., Deffontaines, B., Muller, C., Butterlin, J., Manzano, J., 1991. The Mindanao Collision Zone: A soft collision event within a continuous Neogene strike-slip setting, *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 6, 239-348.
- Ramos E.G., 1986. Lakeshore landslides: unrecognized hazards around Taal Volcano. *Phil. J. Volcanol.* 3, 28-53
- Rangin, C., Spakman, W., Pubellier, M., and Bijwaard, H., 1999. Tomographic and geological constraints on subduction along the eastern Sundaland continental margin (South-East Asia), *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 170, 775-788.
- Rizzo, A., Caracausi, A., Favara, R., Martelli, M., Nuccio, P.M., Paonita, A., Rosciglione, A., Paternoster, M., 2006. New insights into magma dynamics during last two eruptions of Mount Etna as inferred by geochemical monitoring from 2002 to 2005. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7, Q06008. doi:10.1029/2005GC001175.

- Rose, W. I., Chuan, R. L., Giggenbach, W. F., Kyle, P. R., Symonds, R. B., 1986. Rates of sulphur dioxide and particle emissions from White Island volcano, New Zealand, and an estimate of the total flux of major gaseous species. *Bulletin of Volcanology* 48, 181-188.
- Sano, Y., Nakamura, Y., Wakita, H., 1984. Helium-3 emission related to volcanic activity. *Science* 224, 150-151.
- Sano, Y., Wakita, H., 1985. Geographical distribution of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal of Geophysical Research* 90, 8729-8741.
- Sano, Y., Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs, *Chemical Geology* 119, 265-274.
- Sano, Y., Williams, S.N., 1996. Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries, *Geophysical Research Letters* 23, 2749-2752.
- Schluter, H. U., Hinz, K., M. Block, M., 1996. Tectono-stratigraphic terranes and detachment faulting of the South China and Sulu Sea, *Marine Geology* 130, 39-78.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 67, 2225-2238.
- Seewald, J. S., 1994. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature* 370, 285-287.
- Song, R.S., Yang, T.F., Yeh, Y.H., Tsao, S., Lo, H.J., 2000. The Tatun volcano group is active or extinct? *Journal of the Geological Society of China* 43, 521-534.
- Staudacher, T. Allegre, C., 1988. Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 173-183.
- Suppe, J., 1984. Kinematics of arc-continent collision, flipping of subduction, and back-arc spreading near Taiwan. *Memoir of the Geological Society of China* 6, 21-33.
- Sun, C. H., Kuo, C. L., Chang, S. C., Wu, S. H., Huang, C. Y., Chen, R., 2008. Hydrocarbon seepages of Kaohsiung foothills, southwestern Taiwan. *Petroleum Geology of Taiwan* 38, 116-133 (in Chinese).
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.S.J., Gerlach, T.M., 1994. Volcanic gas studies: methods, results, and applications. In: Carrol, M.R., Holloway, J.R. (Eds.), *Volatiles in Magma*. Review of Mineralogical Society of America, Washington

- DC, pp. 1-64.
- Tamayo, R. A., Yumul, G. P., Maury, R. C., Bellon, H., Cotten, J., Polve, M., Juteau, T., and Querubin, C., 2000. Complex origin for the south-western Zamboanga metamorphic basement complex, Western Mindanao, Philippines, *The Island Arc* 9, 638-652.
- Tassi F., Martinez C., Vaselli O., Capaccioni B., Viramonte J., 2005. The light hydrocarbons as new geoindicators of equilibrium temperatures and redox conditions of geothermal fields: Evidence from El Tatio (northern Chile). *Applied Geochemistry* 20, 2049-2062.
- Tassi F., Capaccioni B., Capecchiacci, F., Vaselli O., 2009. Non-methane Volatile Organic Compounds (VOCs) at El Chichón volcano (Chiapas, México): Geochemical features, origin and behavior. *Geofísica Internacional* 48 (1), 85-95.
- Teng, L.S., 1996. Extensional collapse of the northern Taiwan mountain belt. *Geology* 24, 949-952.
- Teng, L.S., Chen, C.-H., Wang, W.S., Liu, T.K., Juang, W.S., Chen, J.C., 1992. Plate kinematic model for late Cenozoic arc magmatism in northern Taiwan. *Journal of the Geological Society of China* 35, 1-18.
- Umbal, J., Arboleda, R., 1987. Report of investigation for the semi-detailed mapping and hazard risk assessment of Canlaon Volcano. Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Quezon City, 27 pp.
- von Biedersee, H., and Pichler, H., 1995. The Canlaon and its neighboring volcanoes in the Negros Belt/Philippines, *Journal of Southeast Asian Earth Sciences* 11, 111-124.
- Van Soest, M. C., Hilton, D. R., Macpherson, C. G. and Matthey, D. P. (2002) Resolving sediment subduction and crustal contamination in the Lesser Antilles island arc: A combined He-O-Sr isotope approach. *Journal of Petrology* 43, 143-170
- Walker, G.P.L., 1974. Volcanic hazards and the prediction of volcanic eruptions. In: Funnell B.M. (ed.), *Prediction of geological hazards*. Geological Society of London, Miscellaneous Paper, 3, 23-41.
- Wallace, P., Carmichael, I.S.E., 1992. Sulfur in basaltic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1863-1874.

- Wang, K.L., Chung, S.L., Chen, C.H., Shinjo, R., Yang, T.F., Chen, C.-H., 1999. Post-collisional magmatism around northern Taiwan and its relation with opening of the Okinawa Trough. *Tectonophysics* 308, 363-376.
- Wang, K. L., Chung, S. L., O'Reilly S. Y., Sun, S. S., Shinjo, R., and Chen, C.H., 2004. Geochemical constraints for the genesis of post-collisional magmatism and the geodynamic evolution of the northern Taiwan region. *Journal of Petrology* 45(5), 975-1011.
- Whiticar, M.J., 1994. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 161, 291–314
- Witt, M.L.I., Fischer, T.P., Pyle, D.M., Yang, T.F., Zellmer, G.F., 2008. Fumarole compositions and mercury emissions from the Tatun Volcanic Field, Taiwan: results from multi component gas analyser, portable mercury spectrometer and direct sampling techniques. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 638-645.
- Yang, T.F., 2000.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of fumaroles and bubbling gases of hot springs in Tatun Volcano Group, North Taiwan. *Journal of National Park* 10 (1), 73-94 (in Chinese).
- Yang, T.F., Sano, Y., Song, S.R., 1999.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of fumaroles and bubbling gases of hot springs in Tatun Volcano Group, North Taiwan. *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica C22* (3-4), 281-286.
- Yang, T.F., Chen, C.-H., Tien, R.L., Song, S.R., Liu, T.K., 2003a. Remnant magmatic activity in the Coastal Range of East Taiwan after arc-continent collision: fission-track date and  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio evidence. *Radiation Measurements* 36, 343-349.
- Yang, T.F., Ho, H.H., Hsieh, P.S., Liu, N.J., Chen, Y.G., Chen, C.-H., 2003b. Sources of fumarolic gases from Tatun Volcano Group, North Taiwan. *Journal of National Park* 13, 127-156 (in Chinese).
- Yang, T.F., Lan, T.F., Lee, H.F., Fu, C.C., Chuang, P.C., Lo, C.H., Chen, C.-H., Chen, C.T.A., Lee, C.S., 2005. Gas compositions and helium isotopic ratios of fluid samples around Kueishantao, NE offshore Taiwan and its tectonic implications. *Geochemical Journal* 39, 469-480.
- Yang, T.F., Chuang, P.C., Lin, S., Chen, J.C., Wang, Y., Chung, S.H., 2006. Methane venting in gas hydrate potential area offshore of SW Taiwan: evidence of gas

analysis of water column samples. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* 17, 933-950.

Yen, T.P., Tzou, Y.H., Lin, W.H., 1984. Subsurface geology of the region of the Tatun Volcano Group. *Petroleum Geology of Taiwan* 20, 143-154.



## 附錄 I：歷年發表資料

### A. Refereed papers

#### ● ARTICLES PUBLISHED

- (1) Yang, T.F., Yeh, G.H., Fu, C.C., Wang, C.C., Lan, T.F., Lee, H.F., Chen, C-H., Walia, V. and Sung, Q.C. (2004) Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan. *Environmental Geology*, 46, 1003-1011.
- (2) Yang, T.F., Lan, T.F., Lee, H.F., Fu, C.C., Chuang, P.C., Lo, C.H., Chen, C-H., Chen, C.T.A. and Lee, C.S. (2005) Gas compositions and helium isotopic ratios of fluid samples around Kueishantao, NE offshore Taiwan and its tectonic implications. *Geochemical Journal*, 39, 469-480.
- (3) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R. and Tsao, S. (2005) Fumarolic gas composition of the Tatun Volcano Group, northern Taiwan. *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 16(4), 843-864.
- (4) Chuang, P.C., Yang, T.F., Lin, S., Lee, H.F., Lan, T.F., Liu, C.S., Chen, J.C. and Wang, Y. (2006) Extremely high methane concentration in bottom water and cored sediments from offshore southwestern Taiwan. *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 17(4), 903-920.
- (5) Lan, T.F., Yang, T.F., Lee, H.F., Chen, Y.G., Chen, C-H., Song, S.R. and Tsao, S. (2007) Compositions and flux of soil gases in Liu-Huang-Ku hydrothermal area, Northern Taiwan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165, 32-45.
- (6) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R. and Tsao, S. (2008) Temporal variations of gas compositions of fumaroles in the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178 (2008) 624-635.
- (7) Ohba, T., Sawa, T., Taira, N., Yang, T.F., Lee, H.F., Lan, T.F., Ohwada, M., Morikawa, N., Kazahaya, K., (2010) Magmatic fluids at Tatun volcanic zone, Taiwan. *Applied Geochemistry* 25, 513-523.

### B. Conference abstracts

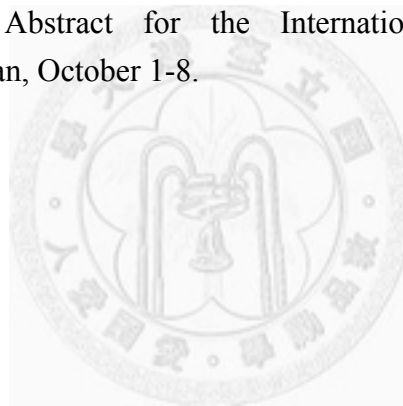
- (1) Lee, H.F., Yang, T.F. and Hsiao, T.J. (2004) Sampling and analysis of the volcanic gases from the Tatun Volcano Group. Extended abstract for the Annual Meeting of Geol. Soc. China, May 17-20.



- (2) Yeh, G.H., Yang, T.F., Lee, H.F., Chen, Y.G., Kuo, C.L., Lin, S. and Chen, J.C. (2004) Unusual high methane concentration in offshore Southwestern Taiwan: preliminary result of gas composition of samples from Cruise ORI-697. Extended abstract for the Annual Meeting of Geol. Soc. China, May 17-20.
- (3) Yang, T.F., Juang, P.C., Lee, H.F., Chen, Y.G., Kuo, C.L., Lin, S., Chen, J.C., Schnurle, P. and Liu, C.S. (2004) Geochemical characteristics of venting gases and its relationship to gas hydrates in offshore SW Taiwan. Proceedings of International Workshop on Gas Hydrate Exploration and Exploitation, Taipei, November 8-9, p. 81-84.
- (4) Yang, T.F., Juang, P.C., Yeh, G.H., Lee, H.F., Lan, T.F., Sun, C.H., Kuo, C.L., Chen, Y.G., Lin, S. and Chen, J.C. (2005) Gas compositions of on-land mud volcanoes and pore-space of submarine sediments in offshore SW Taiwan. Abstract for the European Geosciences Union General Assembly 2005, Vienna, Austria, April 24-29.
- (5) Lan, T.F., Yang, T.F., Lee, H.F., Chen, Y.G., Chen, C-H., Song, S.R. and Tsao, S. (2005) CO<sub>2</sub> soil flux from Liu-huang-ku hydrothermal area, northern Taiwan. IAVCEI Commission on the Chemistry of Volcanic Gases 9th Gas Workshop, Palermo, Italy, May 1-10.
- (6) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F. and Chen, Y.G. (2005) Compositions of fumarolic gases and the H-O isotopic ratios of the condensed water in Tatun volcanic area, North Taiwan. IAVCEI Commission on the Chemistry of Volcanic Gases 9th Gas Workshop, Palermo, Italy, May 1-10.
- (7) Yang, T.F., Sano, Y., Shieh, P.S., Ho, H.H., Lee, H.F., Lan, T.F., Chen, Y.G. and Takahata, N. (2005) He-C-N isotopic ratios of fumaroles and hot springs from North Taiwan. Abstract for the 8th International Conference on Gas Geochemistry, Palermo & Milazzo, Sicily, Italy, October 2-8.
- (8) Yang, T.F., Juang, P.C., Lee, H.F., Lan, T.F., Chen, Y.G., Lin, S., Liu, C.S., Chen, J.C., Sun, C.H. and Kuo, C.L. (2005) Potential gas hydrate deposits in offshore SW Taiwan from the preliminary result of gas samples. Abstract for the 8th International Conference on Gas Geochemistry, Palermo & Milazzo, Sicily, Italy, October 2-8.
- (9) 楊燦堯、藍德芳、李曉芬、傅慶州、莊佩涓、羅清華、陳正宏、陳鎮東、李昭興 (2005) 龜山島鄰近地區流體樣品之氣體成份與氦同位素特性及地體構造意義。「大台北地區山腳斷層與火山活動」研討會，台北，11月1日。
- (10) 李曉芬、楊燦堯、藍德芳、宋聖榮、曹恕中 (2005) 大屯火山區火山氣體成份組成。「大台北地區山腳斷層與火山活動」研討會，台北，11月1日。

- (11) 藍德芳、楊燦堯、李曉芬、Walia, V.、陳于高、陳正宏、宋聖榮、曹恕中 (2005) 大屯火山地熱區之土壤氣體成分與通量特性。「大台北地區山腳斷層與火山活動」研討會，台北，11月1日。
- (12) Yang, T.F., Walia, V., Lee, H.F., Song, S.R. and Wang, C.Y. (2005) Compositions of on-site monitoring on dissolved gas of drilling mud flow and pore-gases of drilled cores of TCDP. Abstract for the AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, Dec. 5-9.
- (13) Yang, T.F., Chuang, P.C., Lin, S., Lee, H.F., Liu, C.S., Chen, J.C. and Wang, Y. (2006) Methane venting in offshore southwestern Taiwan: Evidence from the results of gas analysis. Abstract for 2006 Taiwan Gas Hydrate Workshop, Taipei, March 14-15.
- (14) Chen, J.C, Lo, C.Y., Lee, Y.T., Huang, S.W., Chou, P.C. and Yang, T.F. (2006) Mineralogy, chemistry and physical properties of cored sediments from gas hydrate potential area offshore southwestern Taiwan. Abstract for 2006 Taiwan Gas Hydrate Workshop, Taiwan, March 14-15.
- (15) Chuang, P.C., Yang, T.F., Lee, H.F., Lan, T.F., Chen, Y.G., Lin, S., Liu, C.S., Chen, J.C. and Wang, Y. (2006) Unusual high methane concentration and flux in offshore southwestern Taiwan. Abstract for the Annual Meeting of Geol. Soc. China, May 18-20.
- (16) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R. and Tsao, S. (2006) The variations of fumarolic gas compositions in Tatun Volcano Group, Northern Taiwan. Abstract for the Annual Meeting of Geol. Soc. China, May 18-20.
- (17) Yang, T.F., Chuang, P.C., Lin, S., Lee, H.F., Liu, C.S., Chen, J.C. and Wang, Y. (2006) Methane venting in offshore southwestern Taiwan: Evidence from the results of gas analysis. Abstract for the 2006 Western Pacific Geophysics Meeting, Beijing, China, July 24-27.
- (18) Yang, T.F., Lan, T.F., Lee, H.F. and Walia, V. (2006) Radioactive gas emission in hydrothermal area of the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan. Abstract for the 23rd International Conference on Nuclear Tracks in Solids, Beijing, China, September 11-15.
- (19) Lan, T.F., Yang, T.F., Sano, Y., Lee, H.F. and Fu, C.C. (2007) Invasion of mantle-derived fluids into I-Lan Plain, NE Taiwan from southwest part of The Okinawa Trough: evidence of helium isotopes in soil gases. Abstract for the International Conference on Evolution, Transfer and Release of Magmas and Volcanic Gases, Taiwan, April 22-27.

- (20) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R. and Tsao, S. (2007) The variations of fumarolic gas compositions in Tatun Volcano Group, Northern Taiwan. Abstract for the International Conference on Evolution, Transfer and Release of Magmas and Volcanic Gases, Taiwan, April 22-27.
- (21) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Sincioco, J.S., Solidum, R.U. (2007) Gas compositions of fumarolic samples from Taal and Kanlaon volcano in Philippines. Abstract for the The First Taiwan-Philippines Earth Sciences Conference, Taiwan, May 15-18.
- (22) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Chen, Y.G., Sincioco, J.S., Solidum, R.U. (2007) Gas Compositions and He-C Isotopic Ratios of Fumarolic Samples from Some Active Volcanoes in Philippines. Abstract for the International Conference on Gas Geochemistry, Taiwan, October 1-8.
- (23) Lee, H.F., Yang, T.F., Lan, T.F., Song, S.R. and Tsao, S. (2007) Temporal Variations of Gas Compositions of Fumaroles in the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan Abstract for the International Conference on Gas Geochemistry, Taiwan, October 1-8.



## 附錄 II：已發表文章

- Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences 16, 843-864.(2005)

### **Fumarolic Gas Composition of the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan**

Hsiao-Fen Lee<sup>1</sup>, Tsanyao F. Yang<sup>1,\*</sup>, Tefang F. Lan<sup>1</sup>, Sheng-Rong Song<sup>1</sup>,  
Shuhjong Tsao<sup>2</sup>

1. Department of Geosciences, National Taiwan University No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan, R.O.C.

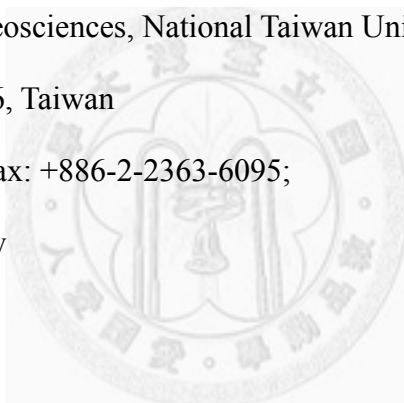
2. Central Geological Survey, MOEA P.O. Box 968, Taipei 235, Taiwan, R.O.C.

\*. Corresponding author: T.F. Yang

Address: Department of Geosciences, National Taiwan University. No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

Tel.: +886-2-3366-5874; Fax: +886-2-2363-6095;

E-mail: tyang@ntu.edu.tw



### **Acknowledgements:**

We thank Messrs. D. R. Hsiao, K. W. Wu, C. C. Fu, C. C. Wang for their assistance in collecting samples. Drs. S. Saito, O. Vaselli, T. Fischer, T. Ohba, Y. Taran, and A. Caprai kindly gave valuable suggestions in the collection and analysis of fumaroles. Drs. T. Ohba, A. Caprai, and C. Y. Lan gave critical comments and improved the manuscript. National Science Council (TFY/NSC91-2116-M-002-017-) and Central Geological Survey (5226902000-05) of Taiwan, R.O.C. financially supported this study.

- Journal of Volcanology and Geothermal Research 178, 624-635 (2008).

### **Temporal variations of gas compositions of fumaroles in the Tatun Volcano**

#### **Group, northern Taiwan**

Hsiao-Fen Lee<sup>1</sup>, Tsanyao Frank Yang<sup>1,\*</sup>, Tefang Faith Lan<sup>1</sup>, Cheng-Hong Chen<sup>1</sup>,  
Sheng-Rong Song<sup>1</sup> and Shuhjong Tsao<sup>2</sup>

1. Department of Geosciences, National Taiwan University No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan, R.O.C.

2. Central Geological Survey, MOEA P.O. Box 968, Taipei 235, Taiwan, R.O.C.

\*. Corresponding author: T.F. Yang

Address: Department of Geosciences, National Taiwan University. No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

Tel.: +886-2-3366-5874; Fax: +886-2-2363-6095;

E-mail: [tyyang@ntu.edu.tw](mailto:tyyang@ntu.edu.tw)

#### **Acknowledgements:**

We thank Mr. K. W. Wu and B. W. Lin for their assistance in collecting samples and helium isotopic analysis. Drs. A. Caprai, China Chen, T. Fischer, T. Ohba, Y. Sano, Y. Taran, O. Vaselli and G. Zellmer gave constructive comments/suggestions in different stages of this work. Drs. Y. Taran and S. Inguaggiato reviewed the paper and gave critical comments to improve the manuscript. Dr. T. Fischer carefully edited the revised manuscript and gave useful comments. National Science Council (TFY/NSC96-2628-M-002-026), Yangmingshan National Park and Central Geological Survey (TFY/5226902000-05-93-01) of Taiwan financially support this study.

- Chapter 4 is a manuscript to be submitted , and its information is as followed:

**Gas Geochemistry of Fumarolic Samples from Taal Volcano  
and Negros Island, Philippines**

Hsiao-Fen Lee<sup>1</sup>, Tsanyao Frank Yang<sup>1,\*</sup>, Tefang Faith Lan<sup>1</sup>, Yue-Gau Chen<sup>1</sup>,  
Jaime S. Sincioco<sup>2</sup> and Renato U. Solidum<sup>2</sup>

1. Department of Geosciences, National Taiwan University No. 1, Sec. 4, Roosevelt  
Road, Taipei 106, Taiwan, R.O.C.

2. Philippine Institute of Volcanology and Seismology PHIVOLCS Building, C.P.  
Garcia Avenue, Diliman, Quezon City, 1101, Philippines

\*. Corresponding author: T.F. Yang

Address: Department of Geosciences, National Taiwan University. No. 1, Sec. 4,  
Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan

Tel.: +886-2-3366-5874; Fax: +886-2-2363-6095;

E-mail: tyyang@ntu.edu.tw

