

國立臺灣大學地質科學研究所

碩士論文

Department of Geosciences College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

溫泉區的霏石和方解石成核與成長機制探討

Factors controlling the nucleation and growth
of aragonite and calcite in pumping hot spring



Yi-Chia Lu

指導教授：宋聖榮 博士

Advisor: Sheng-Rong Song, Ph.D.

中華民國 99 年 12 月

December, 2010

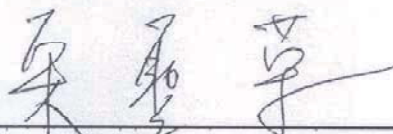
國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

溫泉區的霏石和方解石成核成長機制探討

Factors controlling the nucleation and growth
of aragonite and calcite in pumping hot spring

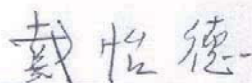
本論文係盧乙嘉君 (R97224206) 在國立臺灣大學地質科學系、所完成之碩士學位論文，於民國 99 年 12 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

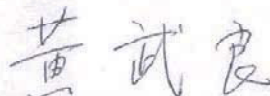
口試委員：



(簽名)

(指導教授)

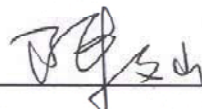








系主任、所長



(簽名)

誌謝

翻開一年前在日記本上，寫給自己打氣的箋：「隱約地、我看到城堡，在遠方。虛無縹緲、如夢似幻，而我身處五里霧中，一路跌跌撞撞、尋尋覓覓，獨行過無路可尋的荒野、待無處可棲的長夜轉黎明...引渡的人阿、指路的人阿、同行的人阿...我按著心跳，告訴自己：行百里者半九十！終有天，我會在那山之巔的城堡，回首來時路。屆時霧將消散，燦爛地陽光會將走過的每個腳印，染成金黃。」

而今把實驗做完，將研究結果寫成論文，我卻又萌生起見山不是山的迷惘，所幸恩師宋聖榮教授開導我：「研究碳酸鈣已經持續一百多年，至今仍有無數科學家想解開其謎團，事情往往看似平凡卻驚奇，這也正是研究的樂趣。科學就是靠一點一滴的成果累積而進步。」老師的安慰讓我對研究多了點信心，雖然不確定自己是否已走到山之巔的城堡、周圍迷霧也仍未完全消散，既然研究暫告一段落，就是該感謝引渡的人、指路的人、和同行的人的時候阿。

首先要感謝我的指導老師宋聖榮教授，他帶我走入碳酸鈣的領域、在我迷惘時指引我明路、給我向前的動力！謝謝我的口委：黃武良老師、戴怡德老師、陳文福老師、陳惠芬老師的不吝指教，使我的論文更加完善，謝謝老師！。

感謝每個月幫我採樣的虎爺溫泉林老闆和知本東美溫泉鄧老闆。也謝謝帶回虎爺溫泉結垢水管的陳宏宇教授，陳老師的慧眼讓我有研究的材料。

謝謝操作 SEM 的黃琳學姐兩年多來的照顧，感謝有妳，我才有這麼多數據可以討論。謝謝操作 XRF 的貞吟學姐，總是不厭其煩的幫我再掃描再確認！謝謝穩定同位素研究室的米泓生老師和楊綉玉小姐！謝謝碳十四定年劉聰桂老師和春燕姐。謝謝梁先生、怡瑋、宗哲學長、姜宏偉學長、春好學姐，謝謝大家的幫忙和教導，讓我學會這麼多儀器、順利的做實驗。

謝謝研究室的小 P 學姐、力維學長、昱銘學長、葉斌學長、佩竹、秀璟，和大家討論獲益良多。謝謝我的朋友們一直以來的加油打氣！特別是郁馨、小薔，還記得咱們在維也納史蒂芬教堂前的咖啡廣場，冒著寒風擬英文講稿，這是我永生難忘的經驗！也感謝許多我未曾謀面、同樣研究碳酸鈣成果豐碩的前輩，你們的努力是我研究的墊腳石，也希望我的研究也能成為一塊助人的基石。

最後謝謝爸爸、媽媽，謝謝你們的栽培，讓我得有今日的成果，辛苦了！

中文摘要

本研究取花蓮瑞穗虎爺溫泉會館的霏石結垢與知本東美溫泉飯店的方解石結垢為研究對象，藉由水樣化學成分探討影響碳酸鈣晶型的因素。並以各種精密的儀器如 X 光繞射分析儀、電子背散射式繞射分析儀、X 射線螢光掃描分析、能量頻譜分析儀與波長頻譜分析儀等，分析結垢的晶型、晶軸方向、晶界角度、元素分布、孔隙率和結晶大小等，來比較方解石和霏石晶體形成的差異，並探討虎爺溫泉會館結垢顏色和條帶的成因，以及其結晶生長的條件。

本研究認為：影響虎爺和東美碳酸鈣晶型的主要因素，很可能就是溫泉水中的鎂離子濃度。因虎爺溫泉水含高濃度的鎂離子，不利方解石的生長。

結垢研究方面：霏石結垢有兩種晶形，一為以細顆粒的圓球聚集成的條帶。另一則是針狀排列。方解石結垢只有一種晶形：呈塊狀且相互鑲嵌。霏石的晶界角度有三個高峰：15 度內、50-60 度、60-70 度，方解石的晶界角度則大多在 20 度以內。霏石的孔隙率差異極大，可在 0%到 25%左右(與其排列的方式有關)，而方解石孔隙率極低。霏石易存在離子半徑較鈣大的鋁、鉍等離子，方解石易存在離子半徑較鈣小的鎂、鐵、錳等離子。這個現象不受溫泉水各離子濃度的影響。與方解石為堆積較密的六方晶系，霏石為較寬鬆的斜方晶系有關。

虎爺溫泉結垢的顏色變化與元素分布、晶軸方向、晶型並無對應關連，而與孔隙率和結晶大小有關。因最白的地方有最大的孔隙率和細顆粒晶體組成的條帶，最黑的地方孔隙率極低且無細顆粒晶體組成的條帶。這可以光學角度來解釋：若晶體為長條針狀彼此緊密排列，則光線照射到晶體時較容易穿透，而鮮少有光線折射和反射回眼睛，看起來偏暗黑。但倘若由許多細小的球粒狀晶體所組成，則光線再照射到晶體表面的時候，即可能有許多折射和反射，顏色就偏亮白色。

虎爺溫泉霏石結垢的產狀和孔隙率不同可能是抽水頻率所導致。冬天因大量抽水，導致地底溫泉水的二氧化碳大量逸失，使得 pH 快速上升、離子溶度積(Ksp)驟降，而比夏季更易達高度過飽合，因短時間大量成核，霏石結垢易呈現細小球狀，其後長出之針狀霏石也較易排列混亂，造成較大的孔隙率。

關鍵字：溫泉、結垢、碳酸鈣、霏石、方解石、孔隙率、顏色

ABSTRACT

The carbonate sinters of this study are aragonite and calcite which collected from Ho-Ya SPA hotel, located in Rui-Shui, Hualien County and Dung-Mei Hot Spring Hotel, in Chi-Pen, Tai-Tung County, respectively. The aim is to study what kinds of factors controlling precipitation of carbonate phase by compositions of hot springs.

Chemical and physical properties of sinters, such as phases, orientations, misorientation angle distributions, ion species and concentrations, porosity and the size of crystal were analyzed by X-Ray Diffraction, Electron Backscatter diffraction, μ -XRF analysis, energy dispersive spectrometers and wavelength dispersive spectrometers. Those data could help us understand the differences of origin between aragonite and calcite, the factors controlling the color strips of aragonite in pumping pipe and conditions of crystal formation in hot springs.

The results show that the factor controlling carbonate phase of Ho-Ya and Dung-Mei hot spring could be the concentration of Mg^{2+} . The high concentration of Mg^{2+} in Ho-Ya hot spring is adverse for calcite.

There are two particle morphologies of aragonite in Ho-Ya SPA sinter. One is small and round crystal gathered to strips, while the other is needle. However, crystal form of calcite in Dung-Mei Hot Spring sinter is characterized by mosaic granulated grains. The peaks of misorientation angle in aragonite are $<15^\circ$, $50^\circ-60^\circ$, and $60^\circ-70^\circ$, while, in calcite is usually less than 20° . The porosity of aragonite range from 0% to 25%, but for calcite is very low to zero. Because calcite is hexagonal and aragonite is orthorhombic, the latter is larger than the former in crystal lattice. Calcite accepts cations with radii smaller than Ca^{2+} (eg, Mg^{2+} , and Fe^{2+}) in lattice. Aragonite, on the other hand, accepts

cations with radii larger than Ca^{2+} (eg, Sr^{2+} , and Ba^{2+}). The phenomena are not changed by the concentrations of cations in water.

Precipitated minerals of pipe sinter from Ho-Ya hot spring are predominantly composed of aragonite (>99%) with preferred orientation analyzed by Electron Backscatter Diffraction (EBSD). We took the concentrations of Mg, Ba, Sr, Ca, Fe, Cr, Zn, Cu, Zr, Sc and Ti by ICP-AES and μXRF . The results show that there are few differences between strips with these ions.

Images of crystal size and color strips show that the smallest crystal size is located in the whitest zone, which may be generated by oversaturation of solution. On the contrary, the darkest zones do not have the oversaturation strips. Relationships of SEM image, porosity and pore size display that the whitest zone has the highest porosity and larger pores. Oppositely, the darkest zone has the lowest porosity and average pore size. Those results can be explained by optic theory. Well elongate or higher porosity aragonites allow more light to penetrate and less light to be reflected from them to display a darker zone, while random or lower porosity crystals reflect more light back to show white color strips. In this case, we propose that the higher pumping rate causes the rapid depressurization to over-saturate quickly, then crystals nucleate and grow. This process may generate higher porosity and rounded shape of aragonite.

Keyword: hot spring, sinter, carbonate, aragonite, calcite, porosity, colors.

目錄

口試委員會審定書	
誌謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	v
圖目錄	x
表目錄	xv
第一章、序論	1
1.1 前言	1
1.2 研究目的	2
1.3 研究成果	2
第二章、前人研究	4
2.1 二氧化碳溶於水中的化學平衡	4
2.2 碳酸鈣結晶機制	5
2.3 碳酸鈣之同分異構物	6
2.4 方解石和霏石形成機制探討	8
2.4.1 溫度	8
2.4.2 pH 值	8
2.4.3 水中二氧化碳分壓與鹼度	9
2.4.4 初鈣與初碳酸根比	9

2.4.5 過飽和度.....	9
2.4.6 各種陽離子影響.....	10
2.4.7 硫酸根與磷酸根.....	11
2.4.8 磁場.....	12
2.4.9 老化.....	13
2.5 顏色與條帶.....	14
2.5.1 碳酸鈣之顏色.....	14
2.5.2 碳酸鈣之條帶.....	15
第三章、研究區域及研究方法.....	16
3.1 研究區域概述.....	16
3.1.1 瑞穗地質概述.....	16
3.1.2 知本地質概述.....	19
3.2 樣本狀況.....	22
3.2.1 瑞穗虎爺溫泉會館結垢.....	22
3.2.2 知本東美溫泉飯店結垢.....	24
3.3 分析方法與儀器介紹.....	25
3.3.1 水樣分析.....	25
a. 感應耦合電漿－原子發射光譜分析法.....	26
b. 離子層析法原理.....	27
c. 自動滴定法原理.....	28
3.3.2 結垢分析.....	29
a. 碳十四定年系統原理.....	32

b.	X 光繞射分析 (X-Ray Diffraction)	34
c.	電子背散射式繞射分析儀 (EBSD)	34
d.	X 射線螢光掃描分析 (μ -XRF analysis)	35
e.	能量頻譜分析儀(EDS)與波長頻譜分析儀(WDS)	36
f.	掃描式電子顯微鏡與影像分析軟體 Image J	39
第四章、分析結果		40
4.1	瑞穗虎爺溫泉會館水樣分析結果	40
4.1.1	虎爺溫泉水的基本性質	40
4.1.2	水中陰離子分析結果	41
4.1.3	水中陽離子分析結果	42
4.2	知本東美溫泉飯店水樣分析結果	49
4.2.1	東美溫泉水的基本性質	49
4.2.2	水中陰離子分析結果	50
4.2.3	水中陽離子分析結果	52
4.3	瑞穗虎爺溫泉會館結垢分析結果	54
4.3.1	碳十四定年分析結果	54
4.3.2	碳氧同位素分析結果	54
4.3.3	結垢結晶形式	57
4.3.4	結垢晶軸方向	57
4.3.5	結垢元素分布	61
4.3.6	結垢孔隙率分佈	67
4.3.7	結晶大小分布	70

4.4	知本東美溫泉飯店結垢分析結果	72
4.4.1	碳十四定年分析結果.....	72
4.4.2	碳氧同位素分析結果.....	73
4.4.3	結垢結晶形式.....	75
4.4.4	結垢晶軸方向.....	77
4.4.5	結垢元素分布.....	79
4.4.6	結垢孔隙率分佈.....	85
4.4.7	結晶大小分布.....	87
第五章	、討論.....	89
5.1	碳酸鹽溫泉之採樣及化學性質量測	89
5.1.1	碳酸鹽區溫泉的採樣及前處理.....	90
5.1.2	碳酸鹽區溫泉的量測.....	91
5.2	溫泉水性質與碳酸鈣晶型探討	91
5.2.1	溫度與 pH 值.....	91
5.2.2	鹼度與二氧化碳分壓.....	91
5.2.3	活性比與過飽合度.....	92
5.2.4	磷酸根與硫酸根.....	92
5.2.5	陽離子.....	93
5.3	快速成核下的方解石和霏石產狀比較	94
5.3.1	產狀、晶軸方向與孔隙率.....	94
5.3.2	微量元素.....	95
5.4	瑞穗虎爺溫泉結垢之顏色與條帶	95

5.4.1 瑞穗虎爺溫泉的顏色探討.....	96
5.4.2 瑞穗虎爺溫泉的條帶探討.....	97
5.4.3 瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色條帶成因.....	97
5.5 溫泉水結垢之估算與地下水文環境.....	99
5.5.1 瑞穗虎爺溫泉結垢機制與地下水文環境探討.....	99
5.5.2 知本東美溫泉結垢機制與地下水文環境探討.....	101
第六章、結論.....	103
REFERENCE	105
附錄一	112
附錄二	116



圖目錄

Fig. 2-1 磷酸根與酸鹼值對碳酸鈣晶型之影響(Elizabeth, 1993).....	12
Fig. 2-2 硫酸根與鎂鈣比對碳酸鈣晶型的影響(Elizabeth, 1993).....	12
Fig. 2-3 花蓮和平林道大理石碳脈壓溶線(黃昭松, 2001).....	14
Fig. 2-4 高飽和與低飽和交錯下形成的條帶(Holcomb et al., 2009).....	15
Fig. 3-1 瑞穗地區地質圖(楊昭男、李元希, 2000).....	17
Fig. 3-2 瑞穗溫泉集水區範圍(改繪自擬定瑞穗溫泉特定區計畫書, 2008).....	18
Fig. 3-3 虎爺溫泉會館位置.....	18
Fig. 3-4 知本地熱區地質剖面圖(嘉南藥理大學, 2007).....	20
Fig. 3-5 知本地熱區地質圖(工研院能礦所, 1978).....	20
Fig. 3-6 知本溫泉區與東美溫泉飯店位置.....	21
Fig. 3-7 知本溫泉集水區範圍(改繪自高立信, 2004).....	21
Fig. 3-8 虎爺溫泉會館結垢剖面圖.....	23
Fig. 3-9 瑞穗虎爺溫泉水管結垢分層編號圖.....	23
Fig. 3-10 知本東美溫泉飯店水管結垢.....	24
Fig. 3-11 知本東美溫泉飯店結垢拋光後放大圖.....	24
Fig. 3-12 水樣分析方法流程圖.....	26
Fig. 3-13 水溶液中 pH 值與 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量比之關係.....	28
Fig. 3-14 碳氧同位素材料製備流程.....	30
Fig. 3-15 切割 X 射線微米級螢光分析樣本方法.....	31
Fig. 3-16 結垢分析流程圖.....	32

Fig. 3-17 背散射式電子繞射分析儀簡化圖(Oxford 公司提供).....	35
Fig. 3-18 ITRAX 系統配備(Ian W. Croudace et al., 2006)	36
Fig. 3-19 (a)EDS 與 WDS 特性 X 光頻譜產生原理 (b)特性 X 光頻譜圖.....	38
Fig. 3-20 能量頻譜分析儀構造示意圖(McSwiggen & Associates, 2005).....	38
Fig. 3-21 波長頻譜分析儀示意圖(McSwiggen & Associates, 2005).....	38
Fig. 4-1 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(20 天內、未加硝酸).....	44
Fig. 4-2 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(252 天內、未加硝酸).....	44
Fig. 4-3 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(252 天內).....	44
Fig. 4-4 採樣至過濾間隔與溫泉水中鎂含量關係圖(20 天內).....	45
Fig. 4-5 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋁含量關係圖(20 天內).....	45
Fig. 4-6 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(20 天內).....	45
Fig. 4-7 採樣至過濾間隔與溫泉水中鎂含量關係圖(252 天內).....	46
Fig. 4-8 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋁含量關係圖(252 天內).....	46
Fig. 4-9 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(252 天內).....	46
Fig. 4-10 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{13}\text{C}$	56
Fig. 4-11 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{18}\text{O}$	56
Fig. 4-12 各種 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍與虎爺、東美 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍(修改自 Sharp, 2007)	56
Fig. 4-13 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 A 層、B 層 XRD 圖.....	58
Fig. 4-14 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 C 層 XRD 圖.....	58
Fig. 4-15 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 D 層 XRD 圖.....	58
Fig. 4-16 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 E 層 XRD 圖.....	58
Fig. 4-17 瑞穗虎爺溫泉水管結垢礦物相.....	59

Fig. 4-18 瑞穗虎爺溫泉水管結垢礦物相各層圈放大圖	59
Fig. 4-19 瑞穗虎爺溫泉水管結垢細部礦物相放大圖	60
Fig. 4-20 瑞穗虎爺溫泉水管結垢晶軸方向	60
Fig. 4-21 瑞穗虎爺溫泉水管結垢結晶軸方向放大圖：(a)方解石 (b)霏石	60
Fig. 4-22 瑞穗虎爺溫泉水管結垢晶界角度分布圖	60
Fig. 4-23 虎爺結垢鈣元素分布	62
Fig. 4-24 虎爺結垢鋁元素分布	62
Fig. 4-25 虎爺結垢鉬元素分布	62
Fig. 4-26 虎爺結垢鐵元素分布	63
Fig. 4-27 虎爺結垢錳元素分布	63
Fig. 4-28 虎爺結垢銅元素分布	63
Fig. 4-29 虎爺結垢鉻元素分布	64
Fig. 4-30 虎爺結垢矽元素分布	64
Fig. 4-31 虎爺結垢鎂、鋅、鈦、鎳元素分布	64
Fig. 4-32 瑞穗虎爺結垢 e-1 區域 EDS 分析圖	65
Fig. 4-33 瑞穗虎爺結垢 SEM 影像(a)放大 150 倍影像(b)放大 120 倍影像	68
Fig. 4-34 瑞穗虎爺結垢孔隙率分布	68
Fig. 4-35 瑞穗虎爺結垢孔隙大小分布	68
Fig. 4-36 瑞穗虎爺溫泉結垢 SEM 孔洞影像照片	69
Fig. 4-37 瑞穗虎爺溫泉結垢光礦圖 (a)光礦條帶接圖照片 (b)條帶示意圖	71
Fig. 4-38 知本東美溫泉結垢碳同位素分析結果	73
Fig. 4-39 知本東美溫泉結垢氧同位素分析結果	73

Fig. 4-40 知本東美溫泉飯店結垢 XRD 圖	75
Fig. 4-41 知本東美溫泉飯店結垢黃色疏鬆部分 XRD 圖	75
Fig. 4-42 知本東美水管結垢礦物相	76
Fig. 4-43 知本東美水管結垢黃色疏鬆處礦物相	76
Fig. 4-44 知本東美溫泉水管結垢晶軸方向	78
Fig. 4-45 知本東美溫泉水管結垢中間疏鬆部份晶軸方向(a)方解石(b)霏石	78
Fig. 4-46 知本東美溫泉結垢方解石之晶界角度分布圖	78
Fig. 4-47 知本東美溫泉結垢霏石之晶界角度分布圖	78
Fig. 4-48 東美結垢鈣元素變化	80
Fig. 4-49 東美結垢鋁元素變化	80
Fig. 4-50 東美結垢鋇元素變化	80
Fig. 4-51 東美結垢鐵元素變化	81
Fig. 4-52 東美結垢鉻元素變化	81
Fig. 4-53 東美結垢矽元素變化	81
Fig. 4-54 東美結垢銅元素變化	82
Fig. 4-55 東美結垢鈦與鎳元素變化	82
Fig. 4-56 東美結垢鎳與鋅元素變化	82
Fig. 4-57 知本東美結垢 EDS 分析圖	83
Fig. 4-58 知本東美水管結垢 SEM 影像全圖	85
Fig. 4-59 知本東美溫泉結垢黃色疏鬆部分(a)SEM 影像 (b)BSE 影像	86
Fig. 4-60 知本東美溫泉水管結垢孔隙率分布圖	86
Fig. 4-61 知本東美溫泉水管結垢孔洞大小分布圖	86

Fig. 4-62 知本東美溫泉結垢光礦照片	88
Fig. 4-63 知本東美結垢黃色疏鬆部分光礦照片	88
Fig. 5-1 以光學性質解釋瑞穗虎爺溫泉水管結垢顏色	97
Fig. 5-2 瑞穗虎爺溫泉結垢與地下水狀況的對應關係	99
Fig. 5-3 瑞穗虎爺溫泉水管結垢與季節對應關係	99



表目錄

Table 2-1 六方方解石、方解石和霏石之物理化學性質比較表	7
Table 2-2 影響霏石和方解石之因素整理	13
Table 3-1 虎爺溫水管各層圈截面積	23
Table 3-2 ICP 對各元素的偵測極限值(宋聖榮，1993)	27
Table 3-3 離子層析儀對各陰離子的偵測極限(取自 Johnson，1986)	28
Table 3-4 掃描式電子顯微鏡與背散射電子繞射分析儀設定	31
Table 3-5 方解石和霏石的晶格特性	35
Table 3-6 EDS 和 WDS 比較表	39
Table 4-1 虎爺溫泉水基本性質	40
Table 4-2 瑞穗虎爺溫泉水陰離子分析結果	41
Table 4-3 瑞穗虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表	43
Table 4-4 瑞穗虎爺溫泉水陽離子分析結果	47
Table 4-5 瑞穗地區溫泉水陽離子分析結果(原液)	48
Table 4-6 瑞穗地區溫泉水陽離子分析結果(加硝酸)	48
Table 4-7 東岡秀川和瑞峰溶解氣莫爾分率百分比(陳艾狄提供)	48
Table 4-8 東美溶解氣莫爾分率百分比(陳艾狄提供)	49
Table 4-9 東美溫泉水在室溫下的基本性質	49
Table 4-10 知本東美溫泉水陰離子分析結果	51
Table 4-11 知本東美溫泉水陰離子分析結果(成大研發會，2009)	51
Table 4-12 知本東美溫泉水陽離子分析結果	53

Table 4-13 知本東美溫泉水陽離子分析結果(成大研發會，2009).....	53
Table 4-14 瑞穗虎爺溫泉結垢碳十四定年分析結果.....	54
Table 4-15 瑞穗虎爺溫泉結垢碳氧同位素分析結果.....	55
Table 4-16 瑞穗虎爺結垢 e-1 區域附近 EDS 元素百分比.....	65
Table 4-17 瑞穗虎爺溫泉結垢 e-1 區域 WDS 元素百分比.....	66
Table 4-18 瑞穗虎爺溫泉水管結垢孔隙率與孔洞大小分布.....	67
Table 4-19 知本東美溫泉結垢碳十四定年分析結果.....	72
Table 4-20 知本地區碳十四定年(參考經濟部水利署，2009).....	72
Table 4-21 知本東美溫泉結垢碳氧同位素分析結果.....	74
Table 4-22 知本東美溫泉飯店結垢 EDS 分析結果.....	83
Table 4-23 知本東美溫泉結垢 WDS 元素百分比.....	84
Table 4-24 知本東美溫泉結垢孔隙率與孔洞大小分布.....	85
Table 5-1 知本溫泉區陽離子試驗結果(水利署，2001).....	89
Table 5-2 知本地區陽離子試驗結果(劉佳玫，2002).....	89

第一章、序論

1.1 前言

台灣位於歐亞大陸板塊與菲律賓海板塊的交界，約五百萬年前，菲律賓海板塊前緣的海岸山脈火山島弧率先碰撞上歐亞大陸板塊邊緣，兩相擠壓下快速隆升的結果，不僅促成了今日台灣島高聳嶙峋的樣貌，岩層內的地熱餘溫，也造就了台灣山脈蘊含豐富的地熱資源。而在台灣東北部，菲律賓海板塊向北隱沒到歐亞大陸板塊之下，形成了琉球島弧和沖繩海槽。雖然目前強烈的火山活動已漸趨緩，然而地底下蠢動的岩漿餘溫仍使得台灣北部有極高的熱流。

也因台灣位於兩板塊交界的碰撞帶上，造成地層破碎，斷層特多，加上地處西南季風與東北信風交界地，又位於西太平洋颱風行進路徑上，全島雨量豐沛，雨水沿著裂隙下滲，被地熱及岩漿餘溫加熱，形成台灣豐富的溫泉資源。

台灣溫泉依化學組成而言，最普遍的為碳酸氫鹽泉，如：烏來溫泉、礁溪溫泉、清泉溫泉、泰安溫泉、東埔溫泉、廬山溫泉、谷關溫泉、四重溪溫泉、寶來不老溫泉(宋聖榮、劉佳玫，2003)，這些溫泉內含豐富的碳酸氫根離子，當溫泉水自地下快速上湧至地表的過程中，會因為壓力驟降，溶於其中的二氧化碳自水中解離而出，使得水中 pH 上升、離子溶度積(Ksp)減小而達飽和甚至過飽和，產生碳酸鈣結晶並堆積在管壁。這些碳酸鈣結垢會降低水管的使用壽命，並導致抽水設備損壞，每次更新往往所費不貲，造成溫泉業者極大的困擾。除此之外，機件結垢也是清水地熱發電效能降低的原因之一，最後更迫使台電於民國 82 年關閉清水地熱發電廠。而今在全球暖化及節能減碳的呼聲下，清水地熱發電的可能性再被重提，如何有效抑制結垢也是未來須克服的問題(黃永能，2002)。

關於結垢議題，過去已有許多前輩將精力投注於除垢(汪世泰，1979；黃秉鈞，1980)、抑制結垢生成(周明顯，1983；蔡騰龍，1993；戴怡德，2009)及結垢對熱效能之影響(賴維祥，1982；林春景，1983)。然而究竟在自然的狀況下這些結垢是如何產生？水質與結垢的關聯為何？結垢的晶形和元素分佈為何？結垢的產狀與生成條件的對應關係如何？為何相同水源的結垢卻有不同的顏色和晶形？人為抽取溫泉水對於地下水之化學平衡影響如何？目前卻鮮少有文章深入探討。

1.2 研究目的

以往研究結垢，多是在實驗室裡控制各項變因，以排除法和歸納法討論碳酸鈣晶體生成及晶型，較少針對實際情況探討。本論文以花蓮瑞穗虎爺溫泉會館和知本東美溫泉飯店的溫泉結垢為研究對象，藉由精密的科學儀器，如：可掃描元素分佈之 X 光螢光分析儀 (μ -XRF analysis)、可拍攝微米級影像之場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 以及其上可知礦物相和晶軸方向之電子背散射繞射分析儀 (EBSD)、及可精密分析元素組成的能量頻譜分析儀 (EDS) 和波長頻譜分析儀 (WDS) 等，配合光學顯微鏡觀察結垢的產狀、晶形、元素分佈、孔隙率等性質。

同時利用感應耦合電漿原子發射光譜分析法 (ICP-AES)、和離子層析法 (IC)、自動滴定法分析溫泉水裡的陽離子、陰離子組成，並以前人在實驗室控制變因下的研究結果，探討左右碳酸鈣結垢是方解石還是霰石的原因。

本研究亦作了碳氧同位素分析及碳十四定年，希望可由結垢推得地下水環境變化，並由結垢的產狀、和孔隙率來探討結垢之顏色與條帶是如何產生的。

1.3 研究成果

本研究發現：偏鹼性的碳酸鹽區溫泉，其內所含的二價陽離子濃度會隨時間快速下降，其中又以一個月內最為明顯。鈣、鋇、鋇減少的速率比鎂快上許多。故應於採樣後馬上過濾，過濾之後在一個月內測量，其值變動不大。

花蓮瑞穗虎爺溫泉會館的結垢主要為霰石，其有兩種產狀，一為細顆粒的圓球，常聚集出現在同一條帶。另一則是長條的針狀(結垢的主體)。台東知本東美溫泉飯店的結垢主要為方解石，只有一種產狀：呈塊狀相互鑲嵌堆疊。

碳酸鈣晶體內的微量元素分布與其晶型關係密切：方解石中易存在離子半徑較鈣小的鎂、鐵、錳；霰石中易存在離子半徑較大的鋇、鋇。且這個現象不受其結晶的溫泉水中各離子濃度的影響。此與方解石為堆積較密的六方晶系，霰石為較寬鬆的斜方晶系有關。

影響溫泉區的碳酸鈣結垢為方解石或霰石的機制，可能與水中的鎂離子濃度有關。其餘的影響因素還有鐵離子、二氧化碳分壓和鹼度，還需要更進一步釐清。

瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色變化與霰石的產狀和孔隙率關係密切，而與元素分

布、晶軸方向、晶型並無對應關連。可以光學現象解釋霏石的產狀和孔隙率如何影響瑞穗虎爺溫泉的結垢顏色變化：若結垢由許多細小的球粒狀晶體所組成或孔隙率極高，則光線在照射到晶體表面的時候，即產生許多折射和反射，看起來晶體顏色就偏亮白色。而若晶體排列緻密相互堆疊，因介質相同，光線照射到晶體時，即容易穿透，看起來就偏暗黑。

推測虎爺溫泉霏石結垢的產狀和孔隙率不同是因為抽水頻率所導致。冬天因大量抽水，導致地底溫泉水的二氧化碳有機會大量由水中逸失，使得pH快速上升、 K_{sp} 驟降，於是過飽和度 Ω 快速上升，因而比夏季更易達高度過飽合。短時間大量成核的結果，導致霏石結垢易形成由許多細小圓形顆粒所組成的條帶，其後長出之針狀霏石也較易混亂排列，造成較大的孔洞與較高的孔隙率。因而看起來偏亮白。

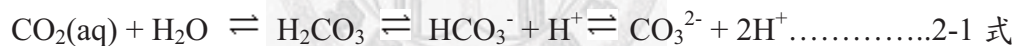


第二章、前人研究

此篇論文以溫泉管線結垢為材料，探討碳酸鈣結垢機制並深入研究其性質。背景知識方面：**2.1 二氧化碳溶於水中的化學平衡**由最基礎的碳酸根與鈣離子在水中的化學平衡式細說從頭，進而由飽和度的觀點，檢驗水質是否會產生結垢。**2.2 碳酸鈣結晶機制**則是以結晶學的角度，剖析碳酸鈣形成的過程。**2.3 碳酸鈣之多晶型現象**即是針對碳酸鈣之三種同分異構物的性質做詳細的介紹。**2.4 方解石與霏石形成機制**探討則是歸納整理中外期刊曾經研究過會影響碳酸鈣礦物相的因素，之後即以此探討影響瑞穗虎爺溫泉與知本東美溫泉的結垢型態的主因為何。**2.5 碳酸鈣顏色與條帶**則是針對瑞穗虎爺溫泉會館結垢之特殊的條帶顏色變化所找尋前人研究，從前人奠基的研究成果進而推論虎爺溫泉的形成環境。

2.1 二氧化碳溶於水中的化學平衡

要了解碳酸鈣結垢的生成機制，則必須要先對水中的碳形式有所了解。當二氧化碳溶在水裡，會有如下的化學反應和平衡關係：



$\sum \text{CO}_2$ 則稱為總二氧化碳，表示水中二氧化碳系統各成分的總濃度。

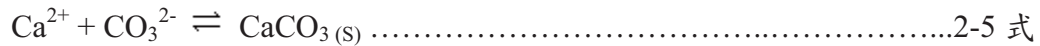


若考慮碳酸在水中的一級解離和二級解離時，通常以氫離子的活度 α_{H^+} 來代替氫離子濃度 $[\text{H}^+]$ ，二氧化碳各分量則仍用濃度表示，所得解離常數為 K' ，其為溫度、鹽度和壓力的函數(Skirrow, 1965)：

$$K'_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{[\text{CO}_2]_{\text{T}}} \dots\dots\dots 2-3 \text{ 式}$$

$$K'_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{[\text{HCO}_3^-]} \dots\dots\dots 2-4 \text{ 式}$$

水中的鈣離子和碳酸根離子可以形成碳酸鈣沉澱，而碳酸鈣沉澱也可解離成鈣離子和碳酸根離子：



碳酸鈣的溶度積表示為 K'_{sp} ，為飽和狀態時 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的濃度乘積：

$$K'_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}} \dots\dots\dots 2-6 \text{ 式}$$

K'_{sp} 會隨著水溫升高而降低，隨著鹽度和壓力的增加而變大；也就是說溫度越高，碳酸鈣的溶解度會降低，鹽度越高、壓力越大則碳酸鈣的溶解度上升。若水中的鈣離子濃度與碳酸根離子濃度的乘積小於碳酸鈣的溶度積，則呈不飽和狀態，其飽和度以 Ω 來表示：

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K'_{sp}} \dots\dots\dots 2-7 \text{ 式}$$

Ω 代表飽和的程度。當 Ω 小於 1，固體碳酸鈣會溶解為鈣離子和碳酸根離子，使得水中的二氧化碳總量增加、水中的 pH 值下降。當 Ω 超過 1 時，水中的碳酸鈣處於過飽和狀態，有碳酸鈣沉澱產生，並消耗水中的二氧化碳，使 pH 值上升。

當溫泉水從地下水層上升至地表，因為壓力驟減，導致 K'_{sp} 減小、溶解度下降、原本溶於水中的二氧化碳氣體大量從水中析出，溫泉水的 pH 和 Ω 急速上升， Ω 增大至 1 則達飽和，超過 1 為過飽和，碳酸鈣易快速結晶。這種情況較容易發生在中性或弱鹼性的高溫溫泉內，特別是富含 CO_2 的熱水(宋聖榮、劉佳玫, 2003)。

2.2 碳酸鈣結晶機制

一般來說，在過飽和溶液中碳酸鈣形成固相沉澱可以分成三個過程：晶核生成 (nucleation)、晶體成長 (crystal growth) 與次程序 (secondary processes)。此三步驟在整個結晶過程中對晶體粒徑大小、純度與形狀有密切的關係 (簡文鎮, 1991)。

古典成核理論認為成核是由基本粒子(分子、離子)在水中被水解，形成水合離子(solvated ion)，在其任意運動的過程有時會形成鬆散的群集體(cluster)，當群集體夠大時稱胚體(embryo)，大多數的胚體為短暫存在，很快又回復群集體或基本粒子。偶有基本粒子在胚體內有次序的格子排列，而形成新的可分離相，並長至與溶液達熱力學平衡的大小，此胚體即稱為晶核(nuclei)。初形成的晶核就體積而言有非常大的相對表面積，意味著晶體表面有許多原子有未鍵結的化學鍵、表面能大，

故較易溶解。凡長至臨界粒度而不會再溶解者稱為穩定晶核(stable nuclei)，其基本粒子數約在數十個至數千個間。

成核現象又可區分為初成核(primary nucleation)與次成核(secondary nucleation)，初成核指突發性且一下子大量產生晶核的成核現象，發生初成核時，整個系統的過飽和度、晶體懸浮密度、溫度都可能在短時間內產生極大變化。而次成核現象則是緩慢進行的，發生時系統的過飽和度、晶體懸浮密度等性質都不會有太大的變化。

依溶質在水溶液中的溶解度不同，可分為可溶物系(readily soluble system)和微溶物系(sparingly soluble system)。可溶物系的溶解度大於 10^{-3} (g/1000cm³H₂O)；微溶物系的溶解度小於 10^{-3} (g/1000cm³H₂O)。在晶體的成長過程，可以說是成核與成長的角力戰，在成核的初期，可溶物系是成核與成長並重，晶體較大；微溶物系則是以成核主導，結晶顆粒較小。碳酸鈣的溶解度剛好在 10^{-3} (g/1000cm³H₂O)左右，一般將之歸類為微溶物系(Sohnel and Garside, 1992)。

過去研究累積的成果可歸納出微溶物系的結晶行為有下列特徵：(1)因其溶解度低，在一般操作條件下其過飽和度往往比可溶物高。(2)高的過飽和度使得成核速率甚快，結晶機制往往由成核機制所主導。(3)高的成核速率使得沉澱所得的粒子濃度相當高(約 10^{11} - 10^{16} no./cm³)，而粒徑大小則很小約 $0.1\mu\text{M}$ 。(4)粒子粒徑小，使得晶體的次程序如成熟(ripening)、老化(ageing)、聚集(agglomeration)和凝聚(coagulation)作用對產物的粒徑分布有很大的影響。(5)微溶物系一般以化學反應來產生過飽和度，故其結晶操作常在定溫下進行，此有別於可溶物系常用冷卻會蒸發的方式進行結晶操作(林柏宇，2006)。

2.3 碳酸鈣之同分異構物

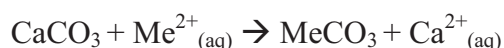
同分異構物(polymorph)指的是化合物具相同分子式，但結構式不同。因為碳酸鈣CaCO₃內Ca:O之半徑比為0.714，非常接近六配位和八配位的極限值0.732，因此可形成具有六配位之Ca-O的方解石晶和具有九配位之Ca-O的霏石(Klein and Hurlbut, 1999)。碳酸鈣在室溫下最常見的礦物相分別是方解石(Calcite)、霏石(Aragonite)和六方方解石(Vaterite)。由碳酸鈣穩定溫壓相圖顯示：在一般條件下方

解石為穩定相，霏石為高壓穩定相 (Boettcher and Wyllie, 1968; Johnness and Puhon, 1971) 而六方方解石在熱力學上是不穩定相 (Turnbull, 1973)。

方解石為六方晶系， $\bar{3}2/m$ ，晶癖變化多端且十分複雜，曾被描述過的晶癖不下三百多種，較常出現的有柱狀、菱面體和偏三角面體。呈現透明至半透明，白色至無色，拋光後有玻璃光澤。為最常見且分布最廣的礦物之一 (Klein and Hurlbut, 1999)。

霏石為斜方晶系， $2/m 2/m 2/m$ ，三種最常見的晶形為針狀錐面體、板狀及假六方雙晶，拋光後具有絲絹光澤，呈現透明至半透明，顏色有藍色、白色、淺黃及各種色暈 (Klein and Hurlbut, 1999)。

一般微量元素也有機會置換入碳酸鈣中，反應如下：



上式中的 Me 表微量元素。以結晶學的角度而言，鈣在六配位的方解石中稍嫌太大，然而在九配位的霏石構造中又嫌太小，所以在常溫下，方解石構造比較穩定。然而當 (CO_3^{2-}) 群與離子半徑較大之兩價陽離子，如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等形成化合物時，方解石之六配位對其來說顯然空間過於狹小，而更易趨向形成有九配位的霏石，具有斜方晶系 Pmcn 的空間群。反之，若微量元素為比 Ca^{2+} 離子半徑小的晶體，如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 則較容易置入六方晶系的方解石晶格中 (Klein and Hurlbut, 1999)。關於六方方解石、方解石、霏石的物理化學性質比較表格如下：

Table 2-1 六方方解石、方解石和霏石之物理化學性質比較表

物理化學性質		六方方解石(Vaterite)	方解石(Calcite)	霏石(Aragonite)
晶型 Crystal System		六方晶系 (Hexagonal)	六方晶系 (Hexagonal)	斜方晶系 (Orthorhombic)
晶族 Class		$6/m 2/m 2/m$	$\bar{3} 2/m$	$2/m 2/m 2/m$
繞射指數	A	--	--	--
	B	--	--	1.530
	Γ	--	--	1.681
	E	1.650	1.4864	1.685
	Ω	1.550(syn)	1.6583	--
密度(kg/m^3)		2540	2710	2930
硬度		~3	3	3.5-4
溶解度	25°C	--	0.0014(g/1000 $\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}$)	0.00153(g/1000 $\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}$)
	75°C	--	0.0018(g/1000 $\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}$)	0.00190(g/1000 $\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}$)

2.4 方解石和霰石形成機制探討

影響碳酸鈣礦物相的因素有很多，早期研究水溶液組成（包含過飽和度、初鈣與初碳酸根比）、溫度、酸鹼值、雜質、老化，進而探討之因素越來越包羅萬象，如鎂/鈣比、硫酸根與磷酸根比甚至磁場。也從單一的控制變因探討到各種變因的交互作用。吾人以陳復邦(1995)、林彥志(2005)所做的整理和實驗數據為基礎並加以補充，以下茲列舉這些已發表之研究成果。

2.4.1 溫度

Wray 與 Daniels(1957)發現在室溫、純系統的狀態下很難形成單一的霰石晶型，他們以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液系統探討碳酸鈣的礦物相，發現溫度要達到 $40\text{-}50^\circ\text{C}$ 時才有霰石晶型，且在室溫下反應的初產物為六方方解石，隨後再轉變為方解石。Tai et al.(1995)在攪拌槽中，以定組成法也發現溫度高於 58°C 有利於霰石生成。Zeshan and Yulin(2003)在 $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 的系統中發現反應溫度在 60°C 下霰石所佔的產物分率可達 97%。因此此若想在實驗室中生成霰石多是提高反應溫度或加入雜質居多。

陳復邦(1995)則由實驗發現：在低溫下($T < 7^\circ\text{C}$)只有六方方解石生成；而高溫下($T > 58^\circ\text{C}$)只有霰石生成。然而無論在任何溫度下，只要是高 pH 值的環境都有高純度的方解石生成。且溫度對霰石晶形影響明顯：在室溫下($< 40^\circ\text{C}$)生成之霰石呈雙花瓣狀 (20um)，當水溶液溫度($> 58^\circ\text{C}$)時晶形會轉變為針狀(長度約 20um)，加高溫度到 80°C 就可製成極純的霰石。

2.4.2 pH 值

由陳復邦(1995)的實驗：對六方方解石而言，pH 值為 8.7 到 9.8 時六方方解石產率最高($> 95\%$)，當 pH 值 > 11.5 時就沒有六方方解石出現。對霰石而言，在 pH 值 < 9.5 沒有霰石生成，鐘型曲線的最高區域為 pH 值介於 10.8 到 11.6 之間，此時有高產率的霰石 ($> 85\%$)。對方解石而言，在 pH 值 < 11.5 只有極低的方解石生成，但當 pH 值 > 12.4 時會有純的方解石生成。若操作的 pH 值 > 13.0 會生成不定型碳酸鈣與氫氧化鈣。

2.4.3 水中二氧化碳分壓與鹼度

水中的二氧化碳分壓和鹼度也會影響碳酸鈣的晶型。鹼度(Alkalinity)的定義為每公升溶液中溶有多少毫克的碳酸氫根，根據(2-1 式)可知調整水中二氧化碳分壓連帶會影響水中碳酸氫根濃度。根據 Lee and Morse(2010)模擬海水中鹼度、鎂/鈣比、二氧化碳分壓對碳酸鈣多晶型的影響：在海水中若 $Mg^{2+}/Ca^{2+}=1.2$ 、鹼度約為 10mM、 $P_{CO_2}<2500 \mu atm$ 時會以方解石的形式成核；而若 $P_{CO_2}>2500 \mu atm$ 時則是以霏石的型態成核。若 $Mg^{2+}/Ca^{2+}=1.2$ 、鹼度約為 5-50mM 則各種可能的結果都會發生。若 $Mg^{2+}/Ca^{2+}=1.7$ 、鹼度小於 11mM 則只有霏石生成、而當鹼度大於 18mM 就只有方解石成核。

2.4.4 初鈣與初碳酸根比

初鈣與初碳酸根比($R=Ca^{2+}/CO_3^{2-}$)就是所謂的活性比。陳復邦(1995)以定組成法用 $Na_2CO_3-CaCl_2$ 為反應物製備碳酸鈣，在溫度 24°C、過飽和度(σ)=5.5 的條件下以不同的 R 值(0.1、1.0、10)進行反應，發現不同的 R 值對於碳酸鈣晶體的生成影響不大。施雅齡(2008)亦得到相同的結果。

2.4.5 過飽和度

Xyla et al.(1991)在 pH 值介於 8 到 9 之間、溫度 25°C 到 80°C，以 $Ca(NO_3)_2-NaHCO_3$ 為物系，採定組成法研究碳酸鈣的穩定相圖和活化能，發現在固定 pH 值下過飽和度對碳酸鈣晶型影響重大。在高度過飽和時會優先生成六方方解石，隨後迅速轉為熱力穩定相之方解石。陳復邦(1995)以定組成法控制初鈣與碳酸根比為 1($R=1.0$)、溫度為 24°C，在不同的過飽和度($\sigma=2.5、5.5、8.0$)下反應，發現在 $\sigma=8.0$ 時霏石有略微下降的趨勢，而方解石的產率則上升。然而太高的過飽和度會使粒型雜亂，而且使得反應不易控制。推測高過飽和度有助於晶相之穩定、過飽和度越高對方解石越有利。

然而 Sunagawa(1984)、Frisia et al.(2002)研究法國 Grotte de Clamouse 洞穴的鐘乳石、李仲弘(2009)研究中國芙蓉洞的石筍亦指出：若在圍岩的運送時間長，碳酸鹽在水中的飽和度高，在緩慢曝氣的情況下有利於晶形為針狀的霏石沉澱。

2.4.6 各種陽離子影響

一般來說，鈣離子以外的陽離子具有降低溶質表面能、降低表面自由能、阻塞成長晶體之面基(surface sites)的作用。以下就這些陽離子做探討。

鎂離子是所有陽離子裡面有最多文獻的。Folk(1974)以動力學的觀點提出流體中的鎂離子濃度和結晶的速度是影響碳酸鈣多晶型的兩個最主要因素。當水中含有高濃度的鎂離子時會傾向生成霰石，因為鎂會破壞方解石的表面生成，反而有利於霰石快速成長。Sohnel et al.(1982)、Ogino et al.(1990)、Kousoukos(1993)研究碳酸鈣的多晶型時，亦發現鎂離子對霰石的生成影響深遠。當鎂離子超過 5.33mM 時會生成純霰石。Zeshan 和 Yulin(2004)以 CaCl_2 和 MgCO_3 的系統中發現添加 MgCl_2 可以促進霰石生長，當 MgCl_2 的濃度達到 0.05M 時，碳酸鈣完全以霰石的形態出現，其粒徑大約是 20-30 μm 。Falini et al.(1994)以不同的鎂/鈣比加入電解質來探討生物的碳酸鈣合成，發現在低鎂濃度時不同的電解質會生成不同的晶型，但在高鎂濃度時，無論添加何種電解質，都只會有霰石晶型生成。

Kevin et al. 在 2000 年的 Science 即發表以原子力顯微鏡(Atomic force microscopy-簡稱 AFM)觀察鎂離子對方解石晶體的影響，即發現當過飽和度下降和在溶液中添加鎂離子時原子堆積的階距(terrace width)會加寬、階數下降。因鎂離子會吸附在階角(step-edge)並堆積在遷移階級(migrating steps)前端使得結晶速率減緩。以 Cabrera 和 Vermilyea(1958)的古典理論來說就是型成晶體的死亡區(dead zone)。

鋇離子和鋇離子對碳酸鈣晶型的影響的相關文獻較少。施雅齡(2008)在 pH 值為 9.0，離子強度為 0.018M，離子活性比為 5.54，溫度在 25°C，過飽和度為 0.73~1.42 的條件下發現溶液中有鋇離子則會使霰石晶種表面轉相為方解石，且少量的鋇離子濃度就有顯著的影響。然而李仲弘(2004)從中國重慶芙蓉洞霰石石筍的形成卻認為鎂和鋇均為有利於霰石生成的條件。

過渡元素中對碳酸鈣影響最大的是鐵離子。Katz(1989)以批式結晶槽(batch crystallizer)，在溫度 25°C 之下，pH=8.3 時，發現了鐵離子會抑制碳酸鈣的成長速率，且 Fe^{2+} 抑制的效應比 Fe^{3+} 還大。推測鐵離子會和碳酸根離子結成 FeCO_3 此合成物會佔據晶體成長的位置，造成成長速率緩慢。Katz(1994)在 pH 為 7.0-8.0，溫度為 15°C-35°C 離子強度為 0.15M 時所做實驗發現，當過飽和度小於 4 時， Fe^{3+} 的濃度 1 μM (0.056ppm)就可以完全抑制碳酸鈣的成長。

Wada et al.(1995)以雙擴散(double diffusion)的方式，將二反應物與雜質各置雙管兩側，其會在凝膠處形成碳酸鈣沉澱。發現水中含有鐵、鎂、鎳、鈷、鋅、銅易形成霰石。鎘離子則對碳酸鈣礦物相無影響。Sohnel et al.(1982)以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ 為物系，以等量混合的方法探討雜質效應。發現當水中具有比鈣離子較小的原子半徑與較高水合能時；如鎂、鎳、鈷、鐵、鋅、銅，碳酸鈣易形成霰石。若水溶中的雜質為錳、鎘、鋇、鉛時，則易使碳酸鈣形成方解石。

2.4.7 硫酸根與磷酸根

Walter(1986)根據實驗所得的結果指出溶解在水中的碳酸根和磷酸根也是影響結晶是方解石或霰石的重要因素。她指出在有較高濃度的硫酸和較低濃度的磷酸也就是水溶液為高含氧態時，較有利於霰石結晶；反之則有利於方解石生成。而就磷酸根而言，磷酸根會吸附在碳酸鈣晶體的表面、抑制方解石和霰石的成長。(Simkiss, 1964; Griffin and Jurinak, 1973; Pytkowicz, 1973; Berner et al., 1978; de Kanel and Morse, 1978; Walter,1986)。

Elizabeth(1993)修改 Burton and Waltter(1990)探討海水中磷酸根對碳酸鈣礦物影響時發現：霰石生成僅受 PO_4^{3-} 的影響，而方解石同時受到 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 影響。Fig. 2-1 為在溶液中添加濃度為 $5 \mu\text{mol/kg}$ 的磷酸根，pH 值、礦物相的關係圖。MSW(Modern surface sweater-現今表層海水)與海洋沉積物孔隙水的 pH 值範圍分別如圖所示。可發現在無磷酸根的作用下，霰石的成長速度大約是方解石的三倍。但當磷酸根存在於海水時，若 $\text{pH}>7$ 方解石的成長速率會超越霰石，當 $\text{pH}<7$ 則是霰石生長速度較快。因此探討磷酸根之影響時也應將 pH 值納入討論。

此外，研究亦顯示當溶液中含有鎂離子時，磷酸根吸附在方解石晶體的現象會大幅降低。這也正是為何磷酸根抑制碳酸鈣的結晶在霰石上比在方解石上顯著。(Kuo and Mikkelsen, 1979)。

Elizabeth(1993)修改 Burton(1988)探討硫酸根對碳酸鈣晶型影響的博士論文，如 Fig. 2-2 所示：圖中 3 條實心線代表方解石和霰石比例恰為 1 的狀態，其上數字分別代表方解石的過飽合度 Ω (若換成霰石則為 2、3 和 10)，實線右方為霰石主導，左方為方解石主導，MSW 為現今表層海水，若產生白雲石(Dolomitization)會消耗相對較多的鎂，則反應向左，若產生硫酸還原作用(Sulfate Reduction)則消耗硫酸反

應向下，若產生石膏沉澱(Gypsum precipitation)則會消耗硫酸根和鈣，反應向右下方。由此圖可以看出硫酸根增加和鎂鈣比上升均有利於霰石生成。

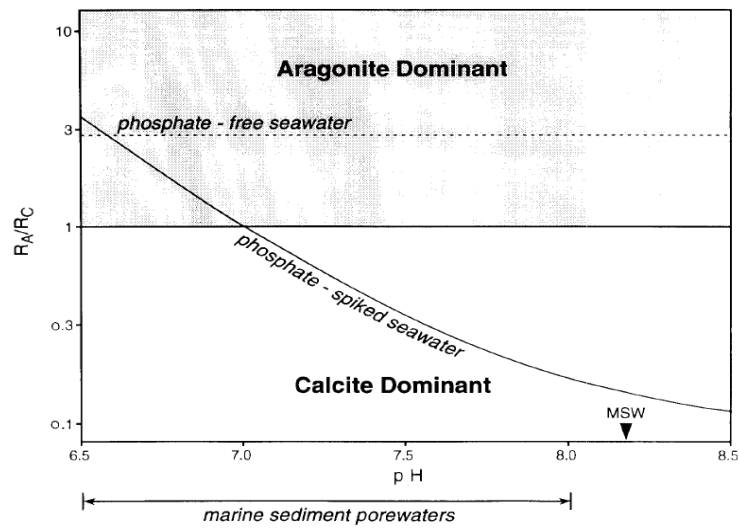


Fig. 2-1 磷酸根與酸鹼值對碳酸鈣晶型之影響(Elizabeth, 1993)

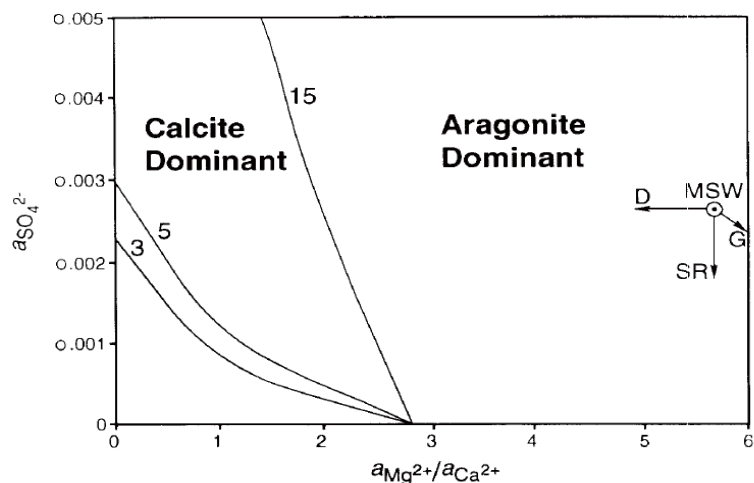


Fig. 2-2 硫酸根與鎂鈣比對碳酸鈣晶型的影響(Elizabeth, 1993)

2.4.8 磁場

關於磁場對碳酸鈣礦物相的影響，台大化工系戴怡德教授與其研究生有許多研究(彭永弘，1997；吳志高，2002；謝榮忠，2004；戴怡德，2006；葉士瑋，2007)，皆肯定磁場的確會對碳酸鈣礦物相產生影響。磁場會減低碳酸鈣的成核，同時在沒有磁場作用下原本會形成方解石的碳酸鈣晶體，在加入磁場後則會有霰石形成，且磁場越強，霰石的量越多。

2.4.9 老化

以熱力學的觀點，只要時間夠長，晶體必會趨於最低能量，所有的介穩定相最終都會轉變為熱力學穩定相，此種現象稱為老化。碳酸鈣在室溫下的穩定相是方解石，而如霰石、六方方解石等為介穩定相。

Wakita et al.(1985)將反應物各置於苯相與水相之中，並加入鎂離子、在 $T > 50^\circ\text{C}$ 下反應，靜置三天以製備較大粒徑之霰石，所得產物為長約 1mm 之針狀霰石，這些產物均無轉變為熱力學穩定相的方解石。所以當水溶液中存在雜質離子時，會使得介穩定相較不易老化成穩定相。

Table 2-2 影響霰石和方解石之因素整理

影響因子	利於霰石	利於方解石	
水溶液性質	溫度	約大於 50°C	不限
	pH	10.8-11.6	12.4-13
	雜質	室溫下水溶液含雜質 霰石才較易生成	--
	過飽和度	*高過飽和利於霰石 Sunagawa(1984)、Frisia et al., (2002)、李仲弘(2009)	*高過飽和利於方解石 陳復邦(1995)
	$R(\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-})$	無影響	無影響
	P_{CO_2}	海水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}=1.2$ 鹼度約為 10mM	
		$P_{\text{CO}_2} > 2500 \mu\text{atm}$ 利於霰石	$P_{\text{CO}_2} < 2500 \mu\text{atm}$ 利於方解石
鹼度	海水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}=1.7$		
	當鹼度小於 11mM 利於霰石	當鹼度大於 18mM 利於方解石	
陽離子	鐵、鎂、鈷、鎳、鋅、銅	錳、鎘、鋇、鉛	
陰離子	硫酸根	磷酸根	
老化	含鎂離子較不易老化為方解石	--	

*表示有爭議，見內文詳述

結合以上前人所做的研究可以發現：影響碳酸鈣晶型的因素錯綜複雜，有些因素在單一控制條件下與加入其他變因後對碳酸鈣多晶型都會產生不同的效果，這也正是為何碳酸鈣的多晶型現象雖然已經研究了近百年，然而在一般自然環境各種變因的交互影響作用下，卻仍無法準確的預測究竟何種環境會生成何種晶型。本論文只能盡可能對各種可能的因素討論。

2.5 顏色與條帶

2.5.1 碳酸鈣之顏色

有關碳酸鈣顏色之研究多是研究文石、珍珠之色澤與光彩。因具有商業價值，故攥寫其顏色成因的多為一時興起之研究，而少有文章發表。本論文想探究為何虎爺溫泉會館之結垢有由黑灰至白而灰之變化，此處所指之顏色是指黑至白之色階變化，不同於一般所謂紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫之「色彩」。

以最基本的光學性質說起，光線照射到物質，並反射回我們的眼睛，即能成像。若此物全然反射光線，則吾人所見為白色；反之，若此物全然吸收光線，則所見為黑色，而介於其中，只有部分光線到達眼睛，則視此光所在的波段，而有不同成色，若在可見光內各波長之光線等量減少，則所見為灰色。對透光體來說，若晶體的大小約略在可見光波長的範圍($0.4\mu\text{m}$ - $0.7\mu\text{m}$)，則光線會在表面產生反射，而當晶體的大小遠超過可見光的波長時，光線會傾向穿透晶體，在穿透的過程中有些光線被吸收，反射之光線少甚至全無反射則看起來就是灰色或黑色。

而從元素的觀點，若碳酸鈣內含有微量的猛、鎳或碳的雜質，則會使碳酸鈣由白色轉為黑色或灰色。碳酸鈣因含錳而變成黑色或灰色最常見的就是文石。含碳使得顏色變灰的最典型的則為大理岩，如平林道之大理石網脈紋彩。在顯微鏡底下：黑色脈為內含碳物質的碳酸鹽細脈或是僅含碳物質之脈線(黃昭松，2001)。如 Fig. 2-3 所示。然而似乎也不是所有的黑色大理岩紋脈的顏色成因皆是因含有碳雜質，如九曲洞一帶之大理岩則顯示沒有明顯的碳含量增加。陳鴻文，2001 年研究碳酸鈣的燒結實驗則發現在碳酸鈣粉末中添加鎳能使碳酸鈣塊體變成黑色。

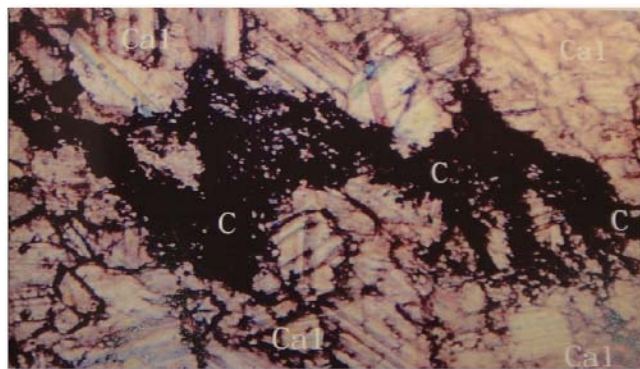


Fig. 2-3 花蓮和平林道大理石碳脈壓溶線(黃昭松，2001)

2.5.2 碳酸鈣之條帶

一般來說，碳酸鈣出現條帶的現象大多是出現在珊瑚、石筍或鐘乳石。較少水管結垢會出現條帶。瑞穗虎爺溫泉結垢有別於其他地區結垢的一大特色在於其不只有顏色變化，還有一層層的條帶。

Holcomb et al.(2009)以人工的方式模擬珊瑚形成條帶的機制，結果發現：以人工方式長晶的霰石晶形可以解釋珊瑚肉眼所看到的條帶。在高度過飽和且高 pH 的狀態下，會快速形成細小(約 20-100 μm)的球狀顆粒(如 Fig. 2-4 中 c 區域所顯示)；而若水溶液回復低飽合態和較低的 pH 時，則會有針狀的霰石從中心的球狀顆粒外放射長出(如 Fig. 2-4 中 f 區域所顯示)，如此反覆交替，則出現一層層之條帶。而這些細小的球狀霰石顆粒含有比針狀霰石還要高的 Mg/Ca、Sr/Ca 和 Ba/Ca 值。

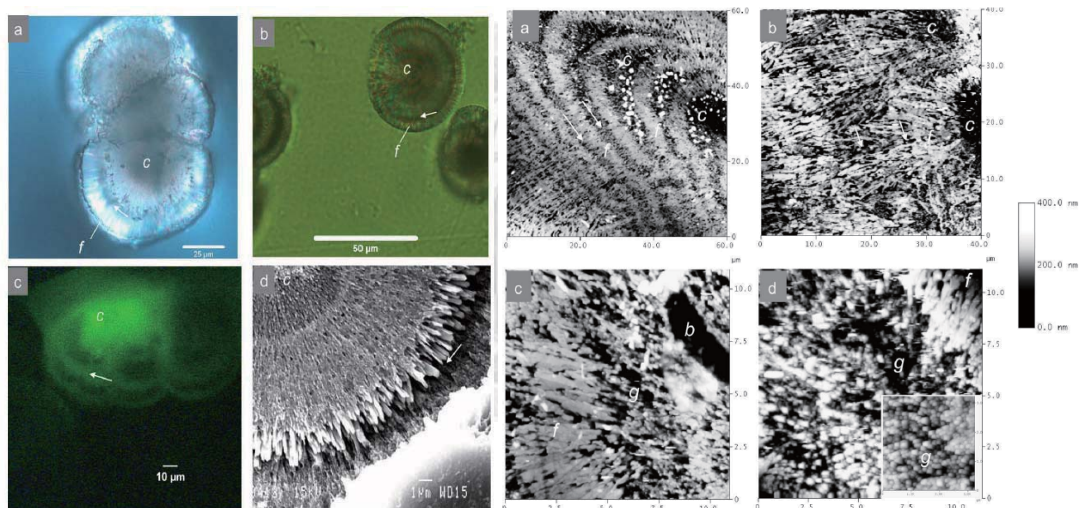


Fig. 2-4 高飽和與低飽和交錯下形成的條帶(Holcomb et al., 2009)

第三章、研究區域及研究方法

本研究的溫泉結垢樣本分別來自花蓮縣瑞穗鄉的虎爺溫泉會館與台東縣卑南鄉知本村的東美溫泉飯店。以下分別介紹此兩個研究區域、溫泉結垢外觀與採樣狀況，並說明研究方法與使用儀器。

3.1 研究區域概述

3.1.1 瑞穗地質概述

本研究的溫泉結垢出自於花蓮縣瑞穗鄉的虎爺溫泉會館。虎爺溫泉會館因位於虎頭山（標高 1747 公尺）和江布南山（當地人稱為小虎頭山，標高 656 公尺）的山腳而得名。其西方有富源溪向南注入秀姑巒溪，南方有紅葉溪向東奔流與秀姑巒溪匯集，並形成德武河階（掃叭河階）、奇美河階。

紅葉溪沿線溫泉廣布，又可分為「內溫泉區」與「外溫泉區」，較靠近山側的紅葉溫泉屬於內溫泉區，在日治時期即已開發，水質清澈、無色無味，出水溫度約為 61°C，儲集層原始溫度約為 130°C 至 190°C，為硫酸鹽碳酸氫鈉泉(宋聖榮、劉佳玟, 2003)。而較靠近市區，開發較晚的則稱為「外溫泉區」，出水溫度約為 45°C，儲集層原始溫度約為 140°C 至 180°C，屬於氯化物碳酸氫鈉泉，因水中富含鐵離子，當溫泉水遇到空氣後水中的鐵離子快速氧化為三價鐵離子，使水質呈現渾濁之褚紅色，又稱為「美人湯」或「生子湯」，虎爺溫泉會館即位於外溫泉區，其泉水因富含鐵質，更有「帝王黃金琥珀泉」之稱。

就大範圍的溫泉所在地質區域劃分，虎爺溫泉位於中央山脈大南澳片岩區。大南澳片岩是先第三紀變質雜岩，由沉積岩和火成岩經過高溫高壓的變質作用所形成，主要的岩性是變質岩和大理岩，夾有少量的片麻岩、混合岩、角閃岩、變質基性火成岩和蛇紋岩等，為台灣最古老的地質和構造單元(何春蓀, 1986)。

瑞穗溫泉出露於大南澳片岩之玉里層紅葉段，此區岩性以黑色或灰黑色之雲母片岩和千枚岩為主，夾少數厚度在十公尺以下之石英雲母片岩和綠色片岩。就所含礦物而言，雲母片岩、千枚岩、綠色片岩均由雲母、石英及少數斜長石、方解石、綠泥石所組成(何春蓀, 1986)。

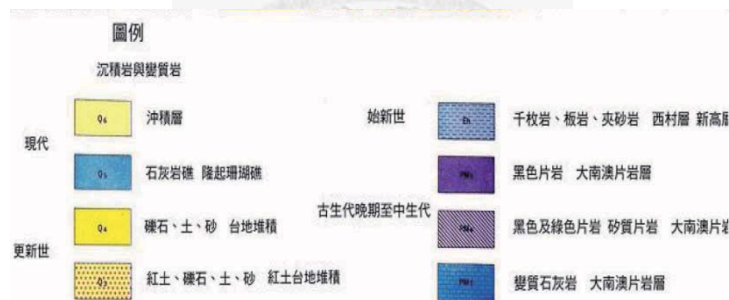
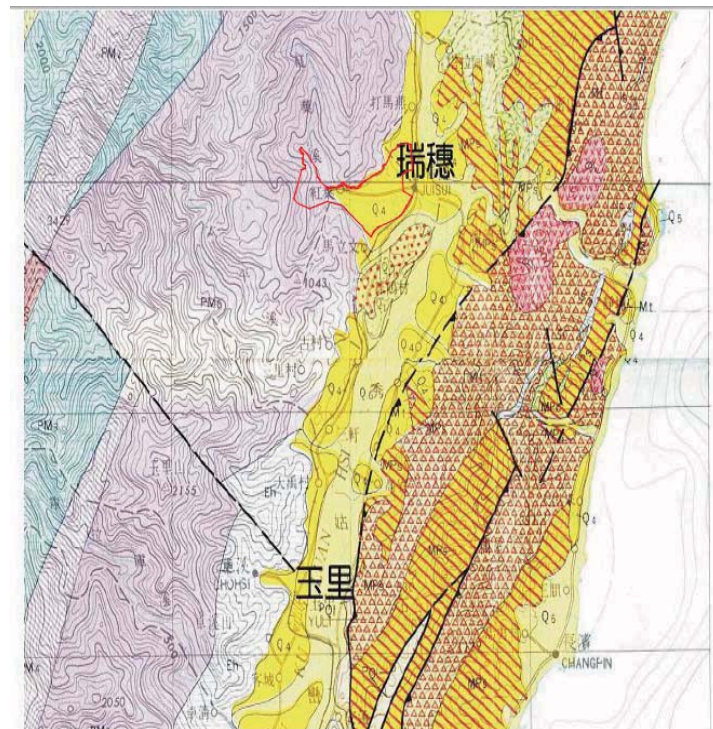


Fig. 3-1 瑞穗地區地質圖(楊昭男、李元希，2000)

因瑞穗溫泉區坐落於花東縱谷上，為歐亞大陸板塊與菲律賓海板塊之碰撞擠壓之縫合帶，因而斷層密佈，成為溫泉形成之良好的通道。此區最具代表性的為逆移兼左移的瑞穗斷層，瑞穗斷層位於掃叭河階東北方，又稱掃叭斷層，具有不連續地層和近乎直立之礫石層。往東與瑞穗斷層平行的還有玉里斷層、池上斷層、花東縱谷斷層、奇美斷層；往西則有江布南山斷層與加星山斷層，此兩斷層使大南澳片岩十分破碎，形成良好儲集層。

由於溫泉儲集體積為評估溫泉水蘊藏規模之重要指標，根據花東縱谷瑞穗新溫泉區管理計畫總結報告書(2008)所述，瑞穗溫泉區位於紅葉溪集水區內，由於四周高山環繞（如：虎頭山、打馬燕山、江布南山、加納納山、舞鶴山、迪佳山和草古安山），總面積約 3,500 公頃。若以瑞穗地區年平均降雨量為 2,292 公厘估算，本區之集水區內年平均總降雨量約 8×10^7 立方公尺；若 40% 滲透到地下，且地下

水補注之 7% 下滲與熱作用產生溫泉，則每年可生產之高溫溫泉約為 225 萬立方公尺。虎爺溫泉會館老闆林長貴說，瑞穗溫泉區擁有豐沛源泉，一般鑿井 90 到 600 米深即可獲得溫泉。

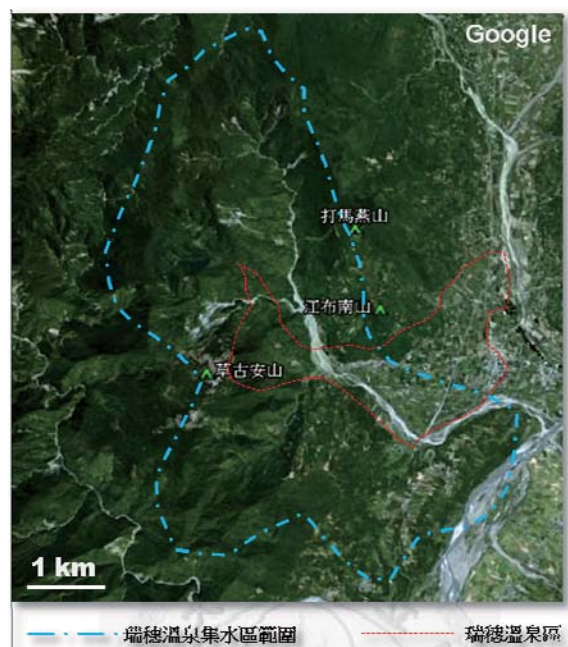


Fig. 3-2 瑞穗溫泉集水區範圍(改繪自擬定瑞穗溫泉特定區計畫書，2008)



Fig. 3-3 虎爺溫泉會館位置

3.1.2 知本地質概述

本研究的知本結垢出自於台東縣卑南鄉溫泉村的東美溫泉飯店。知本溪流域發源於霧頭山（約 2735 公尺），由西向東順向流至太平洋出海，流域面積 198.45 平方公里，主流全長 39.25 公里。知本溪沿線有三個溫泉露點，分別是知本外溫泉（溫泉橋附近）、知本內溫泉（知本森林遊樂區附近）和晴山東南方的知本溪河床。東美溫泉飯店即位於知本外溫泉區內。

知本溫泉開發極早，日治時期已設公共浴湯，並有「東台第一景」的美譽。其出水溫度約 30°C 至 60°C 之間，最高可達 95°C 以上，地熱探勘知地底熱水溫度可達 150°C，酸鹼值約 8.5，為中性至弱鹼性的碳酸氫鈉泉（碳酸氫根離子約 627-1816ppm，鈉離子約 419-951ppm），泉質清澈，無腐蝕性，溫泉井常被白色的碳酸鈣沉澱所阻塞（宋聖榮、劉佳玟，2003）。

就大範圍的溫泉所在地質區域劃分，知本溫泉屬於中央山脈板岩區的變質岩區溫泉。本區出露的地層有中新世之廬山層、更新世之台地堆積以及現代沖積扇堆積層和沖積層。廬山層為分布在中央山脈之脊樑山脈內中新世的硬頁岩和板岩系，岩性由深灰色至黑色硬頁岩、板岩及千枚岩和深灰色的硬砂岩互層組成。因本區之廬山層與標準廬山層在變質砂岩的含量上差異頗大，故被命名為知本層（李春生、張寶堂，1984）。

知本層在樂山溪以西的山地、觀音吊橋一帶主要以暗灰色至灰黑色、劈理發達之板岩為主，偶夾薄層淡灰色細粒變質砂岩與不規則帶狀白色石英脈。知本溪兩岸和產業道路上，則以淡灰色具片理狀的細粒的變質砂岩為主，厚數公尺至數十公尺，夾厚層至薄層的深灰色劈理發達的板岩。此區內有火成岩體之侵入，呈灰綠色，屬變質輝綠岩（俗稱的知本石）或變質凝灰岩。

分布在知本溪兩岸有台地堆積層。大多由膠結不佳的礫石、砂和粉土所組成，淘選度差，礫石粒徑從數公分到數十公分，台地堆積不整合的覆蓋在廬山層之上。

由知本溪向源侵蝕所帶之岩塊碎屑被水流帶往與平原交界處，因為坡度突然變緩而在此沉降，以谷口為頂點向低處扇形展開，堆積形成沖積扇。東美溫泉飯店所在之溫泉區即座落在此沖積扇地塊。堆積在知本溪河谷中央和河口地帶的則為沖積層，由未膠結的礫石、砂、粉砂和粘土所組成，礫石粒徑從數公分到數公尺以上（工研院能礦所，1984；張寶堂，1995；工研院能礦所，2001）。

地質構造方面，因知本溫泉區位於台東縱谷區內，為歐亞大陸板塊和菲律賓海板塊的碰撞縫合帶，故區內有許多斷層通過，如：見晴斷層、中正堂斷層、樂山斷層、知本橋斷層、清覺寺斷層和知本斷層。對知本溫泉影響最直接的即清覺寺斷層和知本斷層。清覺寺斷層呈西北—東南走向，高角度截切過知本斷層，病沿著知本溪河谷走，這交錯裂隙帶成為知本溫泉主要的通道。知本斷層出露在觀林吊橋下及知本溫泉橋下，為兩條東北—西南走向的平行斷層，斷層沿著河谷發育，有溫泉露頭產出（工研院能礦所，1978）。

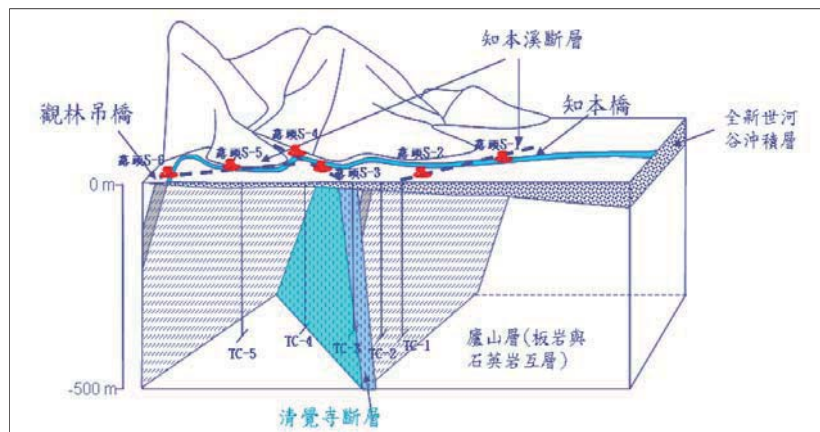


Fig. 3-4 知本地熱區地質剖面圖(嘉南藥理大學，2007)

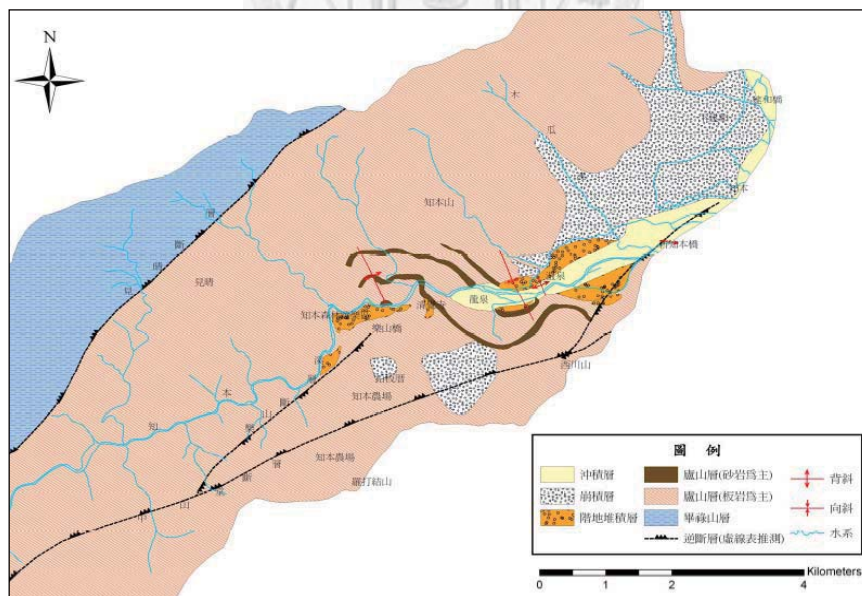


Fig. 3-5 知本地熱區地質圖（工研院能礦所，1978）

水源方面，知本溫泉區之地下熱水儲集區大致可分為兩部分：根據工研院能礦所（1978）地球物理視電阻分布圖，發現低電阻異常的位置並未隨深度改變，

研判此處熱水係沿某一垂直裂隙上升，為上升熱水儲集。

熱源方面，工研院能礦所於民國 73 年在知本地區完成五口溫泉鑽探井之溫度剖面圖，顯示在知本外溫泉區知地溫梯度約為 $40^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ，內溫泉區卻可達 $100^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ，對照知本地質資料可佐證知本地區的熱源是由清覺寺內溫泉區底層供應，並藉由破碎帶來傳遞熱源(工研院能礦所，1984)。



Fig. 3-6 知本溫泉區與東美溫泉飯店位置

據高立信土木技師事務所(2004)所畫之知本溫泉區範圍之地形山稜線而得溫泉集水區面積約有 2,468 公頃。根據郭瑋萍(2008)利用基流資料推估模式經穩定低流分析顯示知本溫泉淺層地下水年補注量約為 990 萬噸/年，由數值軟體 TOUCH2 數值模擬型推估，知本溫泉深層地下水年補注量約為 50 萬噸/年。



Fig. 3-7 知本溫泉集水區範圍(改繪自高立信，2004)

3.2 樣本狀況

以下茲就花蓮瑞穗虎爺溫泉會館和台東知本東美溫泉飯店之經營狀況和其產生的結垢之外觀進行描述。

3.2.1 瑞穗虎爺溫泉會館結垢

虎爺溫泉會館自民國 92 年 4 月開始營運，營運面積約 6,000 平方公尺，房間數為 11 間，平時住房率約 30%，假日可達 85%(花蓮縣政府，2008)；除了提供客房住宿外，戶外也有湯屋區、三溫暖池、SPA 池和冷泉游泳池，供遊客使用，屬於多角化經營之溫泉旅館。

其內有兩口井，一口為深約五百公尺之深井，出水溫度約 50°C，另一口為淺井，出水溫度約 30°C 左右，據老闆娘口述，冬天之 SPA 池和三溫暖池等幾乎皆使用五百公尺之深井所出之水，而夏天因為遊客不喜歡泡太熱，則會多放些淺井之水調和溫度。本實驗的溫泉結垢來自於五百公尺之深井，結垢位於水管接近地表之處，管徑約為 8.5 公分，略變成橢圓形，水管安裝和取出之時間已佚失，惟能確定這些結垢在短短兩年內即產生，並使溫泉出水之流量降低至不到原本的五分之一(Fig. 3-8)。

泉質方面，虎爺溫泉出水之 pH 值為 6.9，冷卻至室溫 pH 值升至 8.3，其總溶解固體(TDS)可達 12,000ppm，性質方面屬於氯化物碳酸氫鈉泉，摸起來有滑順之感，因水中溶解之二價鐵離子與空氣接觸後快速變成氧化態之三價鐵，因而使得溫泉水看起來是赭紅色，故有帝王黃金琥珀泉之稱。

虎爺溫泉會館之結垢與其他地區之結垢非常不同的地方在於其獨特的顏色和如年輪般層圈的條帶。結垢由外而內依照顏色深淺大致可分成五層，以 A、B、C、D、E 編號之，其中各層的厚度和截面積分別如 Fig. 3-9 和 Table 3-1 所示：其中顏色最深的為 B 層，其次為 E 層，且 E 層用肉眼可看到有兩條顏色較深、較透明的層圈(如 Fig. 3-9 藍色箭頭處 e-1 和 e-2 所示)；A 層和 C 層、D 層顏色較淺，其中又以 D 層最白，其所佔的截面積也是全部裡面最大的。

條帶方面，C 層和 D 層用肉眼即可看到其為細微的層圈所組成，而 A 層、B 層和 E 層則看不到層圈。

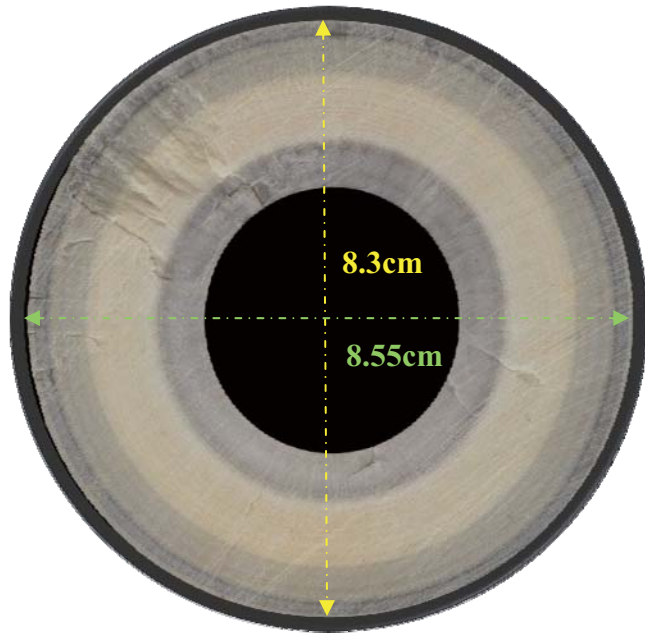


Fig. 3-8 虎爺溫泉會館結垢剖面圖

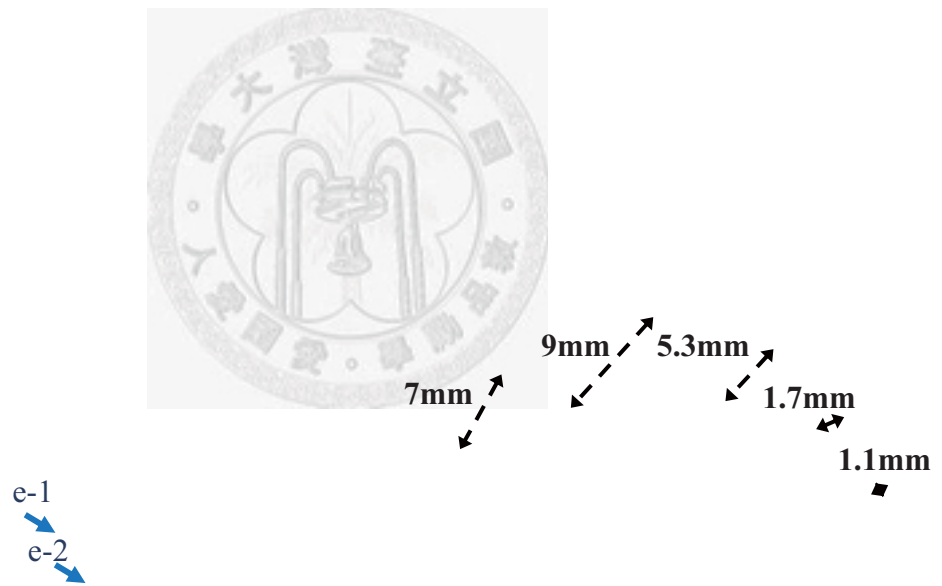


Fig. 3-9 瑞穗虎爺溫泉水管結垢分層編號圖

Table 3-1 虎爺溫泉水管各層圈截面積

	A 層	B 層	C 層	D 層	E 層
整圈截面積	289 mm ³	433 mm ³	1233 mm ³	1690 mm ³	963 mm ³

3.2.2 知本東美溫泉飯店結垢

知本東美溫泉飯店自民國 88 年由鄧家經營，房間數有 35 間，熱水即為溫泉水、冷水為山泉水，飯店有露天的游泳池、滑水道、SPA 水療。知本溫泉井大多是自噴高溫溫泉(西邊)，井深不詳。本水管裝置和取出之日期亦不詳，唯由溫泉飯店人員口述，約每隔兩年即會因為結垢問題嚴重而需更換水管。

泉質方面，知本東美溫泉飯店之溫泉水屬於無色略帶硫磺味之碳酸氫鈉泉，在室溫 25°C 之下，pH 值約介在 8.13-8.33 之間，總溶解固體(TDS)約為 2320ppm。

本論文所採用的知本東美溫泉飯店結垢生成在管徑約 8cm 的南亞塑膠水管內，結垢厚約 2.3 公分，為雪白色的緻密結晶(如 Fig. 3-10)，由水管壁向內約 1 公分處有一顏色較偏黃灰色的層圈。(如 Fig. 3-11)

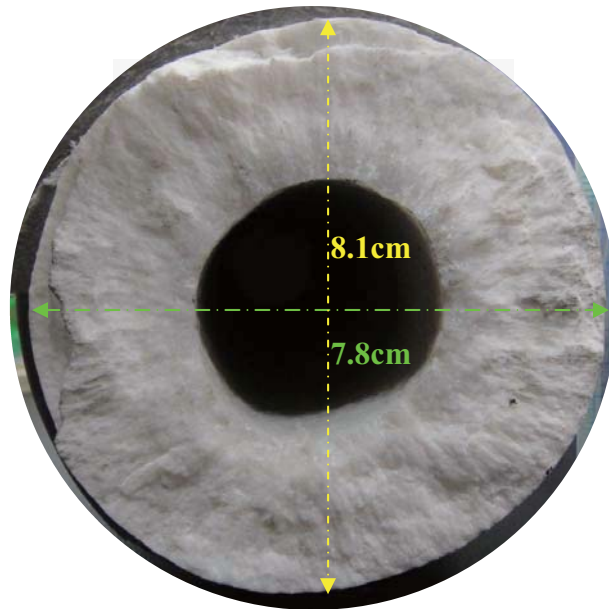


Fig. 3-10 知本東美溫泉飯店水管結垢

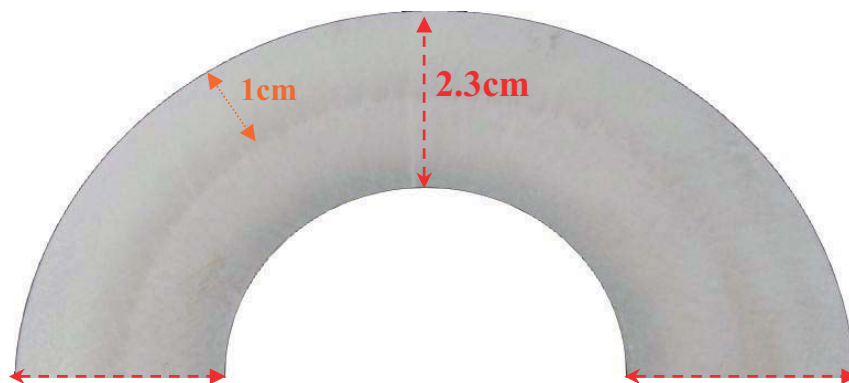


Fig. 3-11 知本東美溫泉飯店結垢拋光後放大圖

3.3 分析方法與儀器介紹

3.3.1 水樣分析

花蓮瑞穗虎爺溫泉會館的水樣為煩請老闆林長貴先生代採，約每間隔半個月採一次，為期一年。虎爺溫泉會館於每天早上六點抽取地下溫泉水，將戶外的三溫暖池、SPA 池放滿，本研究即採此時的溫泉水。採樣前會先用溫泉水潤洗採樣瓶，待泵浦抽水一陣子後再取樣。台東知本東美溫泉飯店之水樣則煩請鄧老闆代為在旅館房間採樣，同樣會潤洗瓶子並待水溫達高溫且平衡後再取水，一個月採一次，為期八個月。

實驗室內會將水樣分為兩批處理：欲知水中陽離子含量會將原液先加入過量的硝酸，再放入溫水浴加熱至約 50°C 半個小時以上，待其反應完全再過濾。為了克服火炬溫度的局部變化並增加感應耦和電漿原子發射光譜分析的穩定性，採用鈮(Y)做為內部標準元素(Internal standards)，將溫泉水樣與鈮溶液以 1:1 的等比例混合後即可上機分析水中的二價離子：鎂(Mg²⁺)、鈣(Ca²⁺)、鋇(Sr²⁺)、鋇(Ba²⁺)、鉀(K⁺)、鈉(Na⁺)、鐵(Fe²⁺)、錳(Mn²⁺)。

欲知水中陰離子含量，會將其以 0.2 μm 的濾紙過濾並稀釋，因虎爺溫泉會館的水樣的氯離子濃度特別高，故將之稀釋為十分之一原液、五十分之一原液、兩百分之一原液和四百分之一原液；而東美溫泉飯店之水樣則稀釋為十分之一原液、五十分之一原液。最後各取 3ml 放入離子層析管，用離子層析法測量水中的氟(F⁻)、氯(Cl⁻)、溴(Br⁻)、硝酸根(NO₃⁻)、磷酸根(PO₄³⁻)和硫酸根(SO₄²⁻)等陰離子。

至於水中的碳酸氫根離子，因為過去的研究資料顯示知本溫泉區與瑞穗溫泉區含有極高含量的碳酸氫根離子，若以離子層析儀測量須將溶液稀釋上百倍，如此一來容易影響結果的準確性也會降低儀器的壽命，故本實驗採自動滴定法測量水中的碳酸氫根離子。將已用 0.2 μm 濾紙過濾過的溫泉水，取 15-20ml 加入純水至 50ml 將燒杯置於自動滴定儀上並放入攪拌磁棒，儀器會緩慢的加入 0.1N 的鹽酸，當 pH 值達到 2 的時候即會滴入的鹽酸來測定水樣中碳酸氫根的含量。

整個水樣的實驗流程如下 Fig. 3-12 所示。感應耦和電漿原子發射光譜分析法、離子層析法和自動滴定法的原理說明如下：

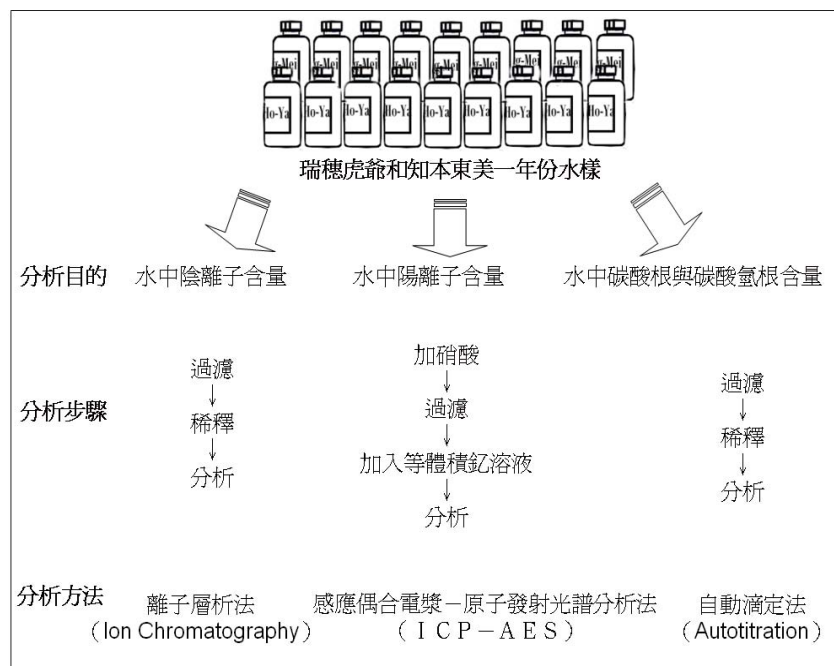


Fig. 3-12 水樣分析方法流程圖

a. 感應耦合電漿-原子發射光譜分析法

本實驗利用法國 ISA(Division d'Instruments S.A.)公司 Jobin-Yvon 廠出品的 JY38Plus Sequential ICP 感應耦和電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, 簡稱 ICP-AES) 來分析水樣中的陽離子。其原理乃是利用電漿提供熱能，將原子激發至激態，根據能量守恆原理，當原子回復基態時，會將所吸收的特定能量以光能的形式釋出，經由分光儀可獲得發射光譜，由發射光譜即可比對，進行元素定性與定量的測量(宋聖榮等，1993)。



M：游離之原子或離子

E：激發能量

M⁺⁺：激發態之原子或離子

hv：發光光子之能量，亦即電子由高能階回到低能階之能量差

感應耦合電漿原子發射光譜分析儀主要包含四個部分：

- (1) 激發源：包含射頻發生器、電漿火炬、樣品引入裝置（霧化器和噴霧室）、氣體供應裝置和流量控制器。

- (2) 光學系統：包含影像聚光系統（反射鏡和凸透鏡）和單色分光器。
- (3) 電子系統：用來連接光學系統和電腦系統的光譜連接器。
- (4) 電腦系統：可進行資料處理、儲存和輸出。

由於在整個實驗的過程中，火炬的溫度可能發生局部變化，使得儀器內部的穩定性不夠，於是我們加入了鈮做為內部標準元素，測該元素的強度，並依此回歸溶液的濃度，來克服此一缺陷，並求得更準確的數值。下表為本實驗所做之 ICP 偵測極限：

Table 3-2 ICP 對各元素的偵測極限值(宋聖榮，1993)

<i>Element</i>	<i>LOD $\mu\text{G/l}$ JY 38 PLUS</i>	<i>LOD* , $\mu\text{G/l}$</i>	<i>Element</i>	<i>LOD $\mu\text{G/l}$ JY 38 PLUS</i>	<i>LOD* , $\mu\text{G/l}$</i>
Mg	0.07	0.14	Cd	0.60	144
Ca	0.07	0.18	Co	2.00	5.0
Sr	0.07	0.4	Cu	0.90	2.3
Ba	0.7	1.20	Fe	1.0	1.7
Si	3.3	9.0	Mn	0.20	1.3
Pb	6.0	40.0	Ni	2.7	9.4
Na	5.0	29.0	Zn	2.5	6.6

b. 離子層析法原理

本實驗利用 DIONEX DX-100 Ion Chromatograph(離子層析儀，簡稱 IC)來分析溫泉水中的主要陰離子。其原理乃是使待測溶液通過充填樹脂之分離管，使離子與樹脂產生交換作用而吸附在交換基上，由於不斷有流洗液沖提，讓離子脫離交換基再度變成自由離子，然後再度被吸附、沖提，重複循環多次。由於溶液中離子電荷數、離子半徑和質量等因素，使得各種離子對樹脂之親和力會產生差異，親和力越強的越容易吸附在交換基上，而越難被沖提，因此要通過分離管所花的時間相對較長，此因素造成不同離子經過分離管的時間產生差異，而分離成一群群的離子群，此時再依不同離子導電值波峰出現位置的不同，而得定性；測總導電值下波峰面積便可做定量的分析 (Johnson, 1986)。

離子層析儀主要由以下四個系統所組成：

- (1) 傳輸系統：將樣本送入並供應流洗液。
- (2) 離子分離系統：將樣本中之離子分離成離子團。
- (3) 偵測系統：以導電度計算或比色儀等分析離子團通過時的數值。
- (4) 資料處理系統：以電腦或積分儀處理、儲存和輸出資料。

下表為本實驗所做之陰離子之 IC 偵測極限：

Table 3-3 離子層析儀對各陰離子的偵測極限(取自 Johnson, 1986)

陰離子	偵測極限	Precision	陰離子	偵測極限	Precision
F ⁻	0.005ppm	<1.8%	NO ₃ ⁻	0.01ppm	<3.1%
Cl ⁻	0.005ppm	<2.1%	PO ₄ ³⁻	0.05ppm	<4.8%
Br ⁻	0.01ppm	<3.5%	SO ₄ ²⁻	0.01ppm	<4.6%

c. 自動滴定法原理

使用自動滴定儀測量水中的碳酸氫根須先知其初始的 pH 值，之後儀器會逐漸滴入 0.1N 的鹽酸，並以電極測量水中電壓變化。對水中的碳酸系統而言滴定的第一階段終點為 pH=8.3，此終點為碳酸根轉為碳酸氫根的當量點(3-1 式)：滴定的第二階段終點為 pH=4.3，此終點為酸氫根轉為碳酸的當量點(3-2 式)，如下 Fig. 3-13 所示：

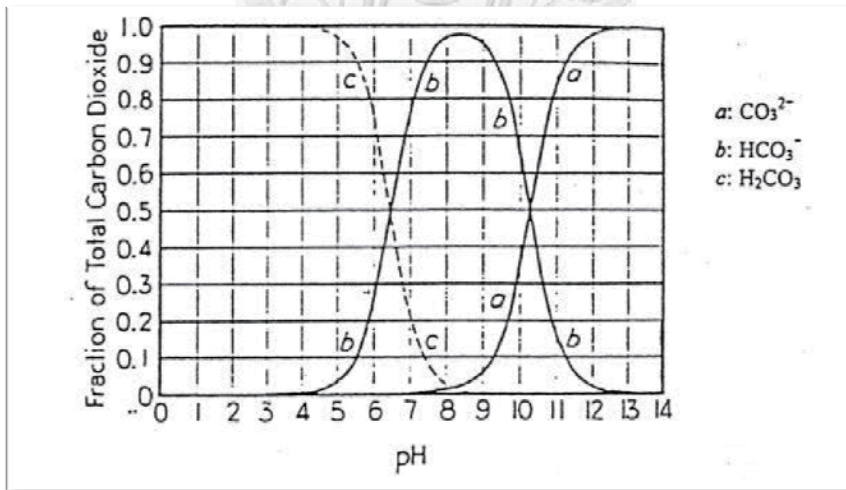
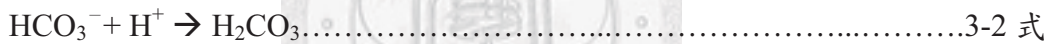
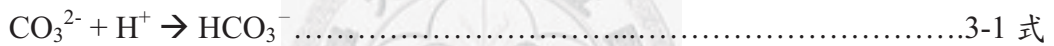


Fig. 3-13 水溶液中 pH 值與 H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 含量比之關係 (ASTM D513 method F, 1974)

故若樣本的 pH 大於 8.3 以上表示水中除了有碳酸氫根存在外還有碳酸根，這些碳酸根也會和鹽酸反應成為碳酸氫根，所以須扣除後才是水中真正碳酸氫根值(3-3 式)。當 pH 值介在 4.5-8.3 之間，則可直接測量樣本中碳酸氫根的量(3-4 式)。

$$\text{HCO}_3^- = (\text{EP2} - \text{EP1} * \text{C04}) * \text{C01} * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00} \dots\dots\dots 3-3 \text{ 式}$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00} \dots\dots\dots 3-4 \text{ 式}$$

- | | |
|-----------|---|
| EP1：第一當量點 | C00：樣品重 |
| EP2：第二當量點 | C01：HCl 濃度 |
| | C02：HCO ₃ ⁻ 的分子量 |
| | C03：1000(單位轉換因子，ppm) |
| | C04：2(CO ₃ ²⁻ 轉成 HCO ₃ ⁻ 須多消耗一倍的 H ⁺) |

3.3.2 結垢分析

為得知瑞穗和知本地區的溫泉水年齡和地下水文環境，本研究使用虎爺和東美結垢做碳十四定年，並將結垢沿剖面各切了 31 個和 29 個小樣本做碳氧同位素分析。

礦物相方面：以 X 光繞射分析儀(XRD)先確定瑞穗虎爺溫泉會館的結垢幾乎全為霏石，知本東美溫泉飯店的結垢幾乎都是方解石。再以掃描式電子顯微鏡的附加偵測器—背散射式電子繞射分析儀(EBSD)分析結垢中方解石和霏石的分布情形及在各層圈的比例。

晶軸方面，以電子背散射繞射分析儀(EBSD)可知晶軸方向及晶介角度。

元素分布方面，以 X 射線微米級螢光分析(μ -XRF analysis)偵測結垢內的元素相對含量，雖然 X 射線微米級螢光分析可以快速且細緻(0.2mm 一個點)的掃描整個樣本，卻不能分析原子序小於鋁以下的元素。故以 X 光能量散佈分析儀(EDS)針對特定區域做快速的分析，再以 X 光波長散佈分析儀(WDS)精確定量。

孔隙率方面，先以場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)用二次電子(SE)拍攝結垢孔隙影像，再以軟體 Image J 進行辨識和統計。晶體晶癖及大小分布方面，則使用光學顯微鏡。

這些研究結果可用來討論霏石及方解石內元素的差異性也可輔助解釋為何瑞穗虎爺溫泉會館的結垢會有顏色變化和如年輪般的條帶。

樣本的製備方面，欲做定年的結垢樣本則秤量 50 公克交與台大貴重儀器中心的碳十四定年研究室。而欲做碳氧同位素分析的樣本則以鋼刀機約每隔 0.08 公分，

將瑞穗虎爺溫泉結垢和知本東美溫泉結垢由外而內各切成 31 個和 27 個樣本，再用手術刀小心的挑起、磨粉，交給師大米泓生教授的碳氧同位素研究室進行分析。全部的結垢分析、製備流程圖如下 Fig. 3-14 所示：



Fig. 3-14 碳氧同位素材料製備流程

本研究使用國家同步輻射中心的 X 光繞射分析儀來確認礦物種類：將樣本用研磨鉢磨成粉後放入特殊的金屬環內即可上機，據 Robert C. Newton et al. (1969) 年的研究，方解石在瞬間的研磨壓力下有時會轉成霰石，影響實驗結果。吾人亦做實驗驗證此事(參閱附件一)：在一般使用研磨鉢的情況下，要將方解石磨到轉為霰石其實並不容易，但研磨時還是需要注意力道和時間。

若要使用電子背散射繞射分析儀(EBSD)則必須將樣本的表面拋光至微米等級。本研究依序使用粒度 80 號、120 號、240 號、800 號、1200 號的砂紙拋光，再用布輪搭配丹麥 Struers 公司出產的 $3\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 的鑽石膏細拋光，最後以 $0.05\ \mu\text{m}$ 的氧化鋁粉做最後拋光。拋光的時間視樣本狀況而定。最後以鑽石膏和氧化鋁粉拋光後，需用超音波震盪 10 分鐘，將樣本上的拋光粉震掉，再用吹塵器將殘留的水漬吹乾，再進行下一階段的拋光。拋光完畢將樣本以銀膠(增加導電度)黏於載台上。掃描式電子顯微鏡和背散射電子繞射分析儀的相關設定資訊如 Table 3-4 所示：

本實驗採用的場發式掃描電子顯微鏡和電子背散射繞射分析儀為：

SEM FEI QUANTA 200FEG, field emission gun scanning electron Microscope

EBSD Oxford Nordlys S detector

Table 3-4 掃描式電子顯微鏡與背散射電子繞射分析儀設定

SEM conditions		EBSD mapping job conditions	
High Voltage	14.4 kV	No. of points	440,910
Spot size	3.7	Step size	3.5 μm
Aperture size	6	Duration	12:07:55-0.099s/pt

使用 X 射線微米級螢光分析(μ -XRF analysis)則不要求到微米級的平整度，只需樣本表面以肉眼看不到凹凸不平即可。因為 X 射線微米級螢光分析的掃描寬度為 2 公分，若取結垢樣本的橫斷面(如 Fig. 3-15 之 Method 1)則會因為樣本的曲率而影響掃描的解析度，所以切割的時候取垂直於結垢橫斷面的樣本(如 Fig. 3-15 之 Method 2)如此一來可以得到極為準確的掃描結果。

本研究使用的 X 射線微米級螢光分析儀為：

μ -XRF analysis The ITRAX™ Core Scanner

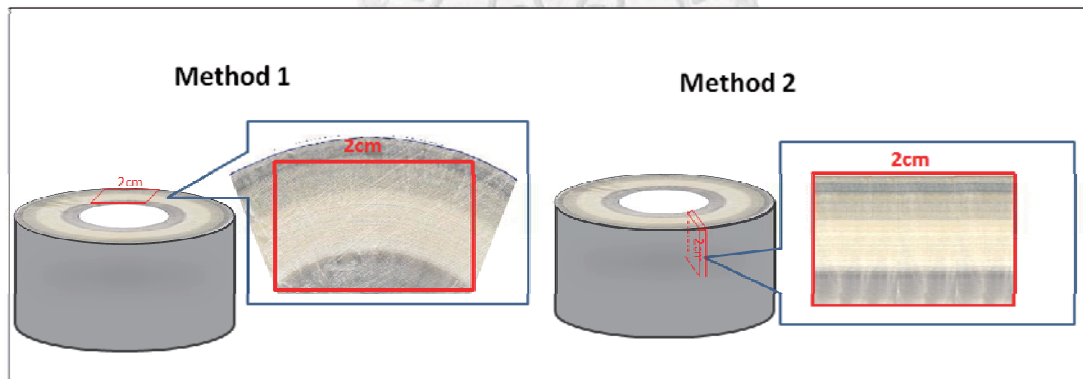


Fig. 3-15 切割 X 射線微米級螢光分析樣本方法

而能量散布分析儀(EDS)和波長散布分析儀(WDS)的樣本不必達到像電子背散射式繞射分析儀(EBSD)微米等級的平整度，只要粗略的拋光即可。必要時可以鍍碳增加導電度。因碳酸鈣樣本本身含碳，為怕影響結果的準確性及經過實驗後發現不必鍍碳也可達不錯的效果，故本研究並未鍍碳。

拍攝結垢孔隙率的樣本有先經過拋光再以電子顯微鏡拍照。整個結垢分析的目的、前置處理和分析儀器如 Fig. 3-16 所示。

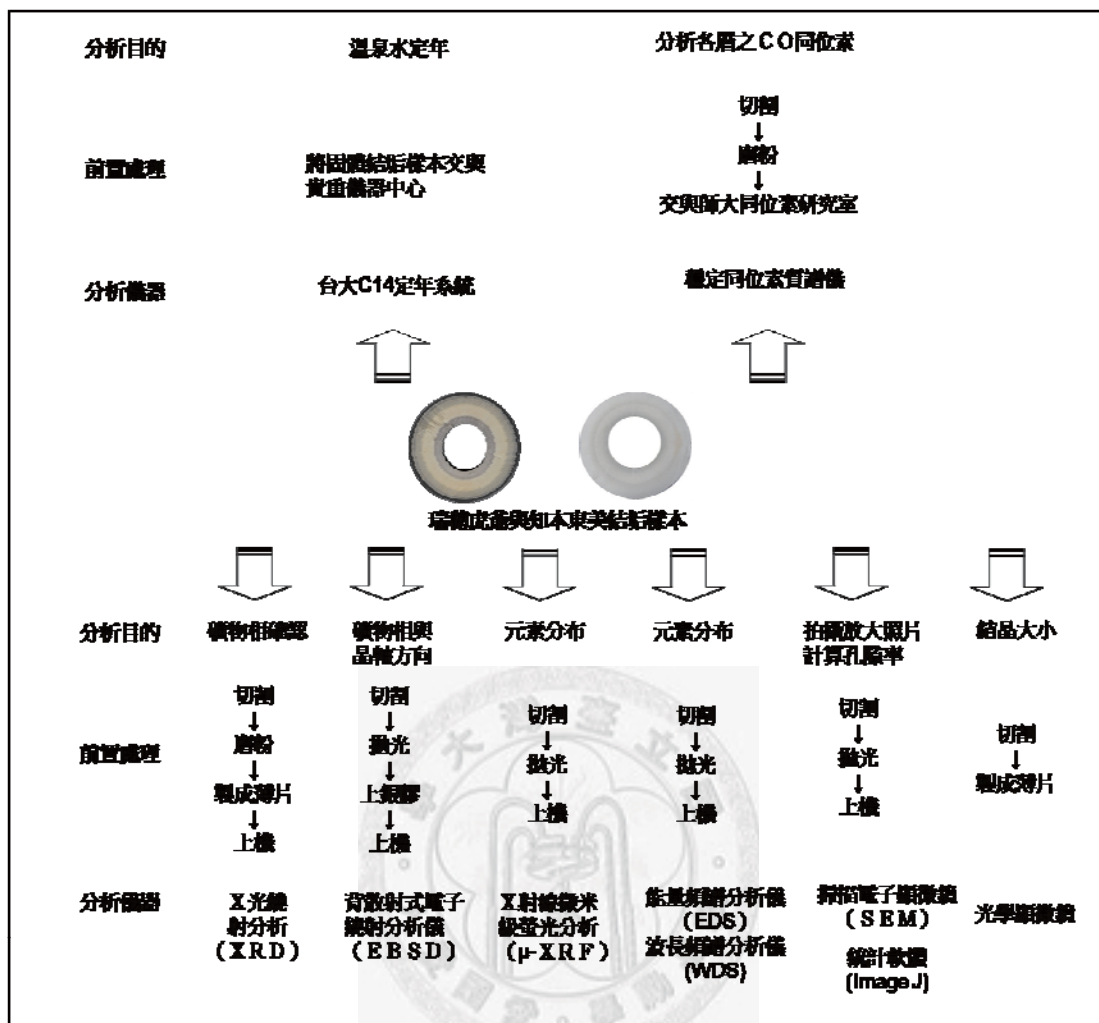


Fig. 3-16 結垢分析流程圖

以下茲就碳十四定年、X光繞射分析儀(EDS)、背散射式電子繞射分析儀(EBSD)、X射線螢光掃描分析(X-Ray Diffraction)、能量頻譜分析儀(EDS)與波長頻譜分析儀(WDS)、掃描式電子顯微鏡與影像分析軟體 Image J 做介紹。

a. 碳十四定年系統原理

自然界 ^{14}C 的主要來源是由宇宙射線高能粒子與大氣穩定同位素碰撞產生的次中子(n)與 ^{14}N 碰撞而來，如(3-5 式)所示：



在大氣高空形成的 ^{14}C 會很快氧化成二氧化碳 $^{14}\text{CO}_2$ ，並進入碳循環。基本上

大氣中 CO₂ 的 ¹⁴CO₂ 濃度在過去的 5-6 萬年內可視為恆定，¹⁴C 法測定年代即是測定含碳物質停止與大氣圈發生碳交換後距今的年代(Before Present，簡稱 B.P.)。

¹⁴C 核種為放射性核種，會產生衰變，其衰變的公式如(3-6 式)所示：

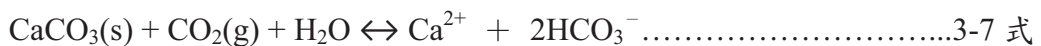
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{A_0}{A_t} \right] \dots\dots\dots 3-6 \text{ 式}$$

其中 t 為時間(年)，λ 為放射性核種的衰變常數(¹⁴C 的衰變常數 λ 為 1.209×10⁻⁴y⁻¹)，A₀ 為原有的放射強度，A_t 為經過時間 t 之後的放射強度。

地下水主要有兩個 ¹⁴C 的來源，一個是來自於土壤孔隙中的二氧化碳另一個則是直接來自於大氣的二氧化碳。因土壤的二氧化碳分壓為 1-10%，遠大於大氣的二氧化碳分壓約 0.03%，所以入滲的二氧化碳主要來自於土壤中植物根莖的呼吸作用和土壤內有機物質的腐爛分解。帶著溶解二氧化碳的水分子進入飽水帶後，由於處在密閉的環境，也就斷絕了 ¹⁴C 的來源，從此則按(3-6 式)的放射性衰變規律隨著時間而衰減。故可由水中 CO₂、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 中 ¹⁴C 的濃度來計算地下水在脫離通氣帶後的時間。

本論文取水管結晶的碳酸鈣結垢來測量 ¹⁴C 含量原因有二：一為此結垢是由地下五百公尺深的水在封閉的水管內快速結晶產生，不易受到現代大氣污染，使實驗值產生偏差。二來若取地下水以 HCO₃⁻ 離子含量為 400mg/l 來估至少需取 50 升的水，且整個取樣過程需有良好的氣密性，若直接取碳酸鈣結垢則不必這麼麻煩，唯此測量是建立在碳酸鈣結垢的碳在結晶的時候與水中的碳為平衡無分化效應的假設基礎。

然而地下水在循環的過程中，若流經石灰岩類的地層，會溶解周圍不含 ¹⁴C 的圍岩(俗稱死碳)而發生(3-7 式)的反應，造成稀釋效應，因而必須進行稀釋校正(3-8 式)：



$$F = \frac{A_{\Sigma C}}{A_0} \dots\dots\dots 3-8\text{-a 式}$$

$$t = 19035 \log F \frac{A_0}{A_m} = 19035 \log \frac{A_0}{A_m} + \log F \dots\dots\dots 3-8\text{-b 式}$$

其中 F 稱為校正係數， A_0 是現代碳標準 ^{14}C 濃度($\%_{\text{mod}}$)， $A_{\Sigma\text{C}}$ 是由化學溶解和同位素交換改變的 ^{14}C 濃度，也就是地下水溶解無機碳的初始 ^{14}C 濃度($\%_{\text{mod}}$)。將 F 帶入(3-7 式)即可得 ^{14}C 法測定地下水年齡基本方程式(3-8-b 式)，其中 t 為未經校正的視年齡， $19035 \log \frac{A_0}{A_m}$ 為年齡較正值，以 T_0 表示可寫成(3-8-c 式)：

$$t = T_0 + 19035 \log F \dots\dots\dots 3-8-c \text{ 式}$$

由 F 產生的年齡誤差，對年齡在萬年以上的地下水而言一般小於 50%，這對地下水測年是可接受的，但對年齡小於萬年的地下水而言這樣的誤差就很大。(成大研發會，2009)

b. X 光繞射分析 (X-Ray Diffraction)

因晶體為有序的原子排列，當 X 光照射晶體時會被晶面反射，此種反射如同鏡面般入射角等於反射角，並在特定散射角下，相鄰晶面散射的波峰會因彼此相位相同、光程差為波長的整數倍而產生建設性干涉，滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(3-9 式)

$$2d_{\text{hkl}} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots 3-9 \text{ 式}$$

不同晶體結構的晶面間距 d_{hkl} 也會不同，因此會有不同組合的繞射角 $\{2\theta_{\text{hkl}}\}$ 。而晶胞的形狀、大小、對稱性不同，消光能力也不同，晶胞內原子組成不同對 X 光的散射能力也不同，所以就算是相同的結構也會產生不同的繞射強度。所以可以從散射的 X 光分布情形(繞射峰的位置)和繞射峰的強度來得知晶體內部組成和原子的種類。本論文用國家同步輻射中心的 X 光繞射分析與背散射式電子繞射分析儀(EBSD)做出的結果相比較，二次檢驗結垢的礦物相。

c. 電子背散射式繞射分析儀 (EBSD)

電子背散射式繞射分析儀是附加在掃描式電子顯微鏡的偵測儀器。使用時必須將拋光過的樣本傾斜 70 度。當電子束的入射光照射到傾斜的樣本會在晶格表面產生各個方向的無彈性散射電子，對每一個晶體平面來說，這些由兩個大半頂角的圓錐(布拉格角 90°)發出的電子束會以雙曲線貫穿磷光螢幕而形成所謂的菊池

線 (Kikuchi lines)。而一條以上的菊池線就可以形成背散射電子圖形(Electron backscatter diffraction pattern, EBSP)也就是菊池圖(Kikuchi pattern)，將其與已知礦物的菊池圖做比對即可知道礦物種類。兩條平行的菊池線可以構成一個菊池帶，其所構成的「區」會和晶軸的方向一致。這就可以讓我們簡單的知道晶軸的方向，如 Fig. 3-17 所示：

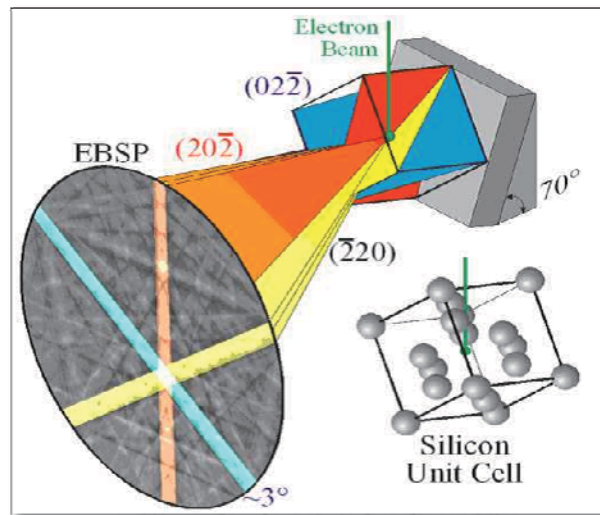


Fig. 3-17 背散射式電子繞射分析儀簡化圖(Oxford 公司提供)

本研究的兩個樣本成分同為碳酸鈣，分別是方解石(Calcite)和霏石(Aragonite)，其晶格特性如下 Table 3-5 所示：

Table 3-5 方解石和霏石的晶格特性

Phase	Structure	Space Group	Laue Group	Lattice Parameters [Å]		
				a	b	c
Calcite	Trigonal	R-3c	-3m	4.99	4.99	17.06
Aragonite	Orthorhombic	Pnma	mmm	5.74	4.96	7.97

d. X射線螢光掃描分析 (μ -XRF analysis)

本研究利用瑞典 Cox Analytical System 公司與英國 Southampton Oceanographic Centre 合作開發的 Itrax 沉澱物樣芯掃描分析儀結合了微觀 X 射線螢光分析(X-ray Fluorescence)、數位 X 射線成像(digital X-ray micro radiography)和光學成像整合為

一的 Itrax 沉積物樣芯掃描分析儀(The ITRAX™ Core Scanner)來分析結垢樣本中的元素變化。X 射線螢光掃描分析儀是利用 X 光激發原子，當原子從激發態回到基態時，偵測所釋放出來的元素特徵波長 X 光，X 光的強度由峰高度來決定。屬於高解析度、非破壞性的分析儀器。其可提供原子量高於鋁以上的多種元素濃度，偵測極限可下達 ppm 的等級。

下面 Fig. 3-18 為 ITRAX 的系統配備(Ian W. Croudace et al., 2006)。A 為光學線性掃描照相機、B 為雷射三角測量系統可在移動後準確定位、C 為機動化 X 光螢光偵測器、D 為 3000 瓦 X 光發射光管，E 為 X 光平行光束導板、F 為 X 光攝影機和光柵，水平線為 X 光儀動的方向。

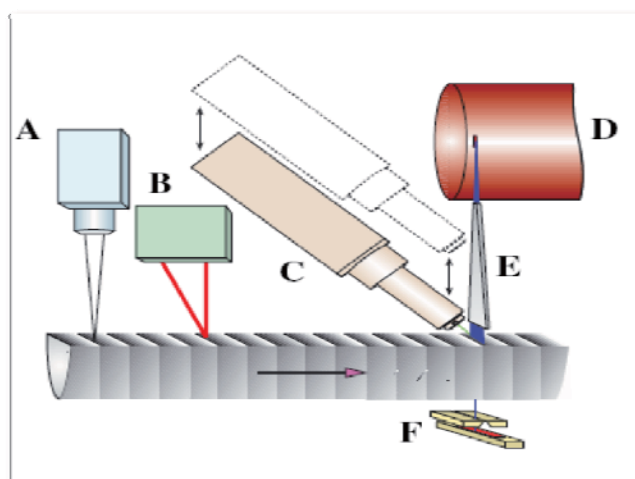


Fig. 3-18 ITRAX 系統配備(Ian W. Croudace et al., 2006)

本研究使用其可掃描的最小間隔： $200\ \mu\text{m}$ ，並分別以鉻管及鎳管當發射光源，做出的實驗結果以趨勢上來看十分接近，顯示此儀器再現率高，結果可信。

e. 能量頻譜分析儀(EDS)與波長頻譜分析儀(WDS)

能量頻譜分析儀(Energy dispersive Spectrometers)和波長頻譜分析儀(Wavelength dispersive spectrometers)都是搭載在電子顯微鏡上的 X 光分析儀，其原理也非常類似，都是利用高能電子束撞擊樣本產生特性 X 光(characteristic X-rays)，能量頻譜分析儀(EDS)測此特性 X 光的能量，波長頻譜分析儀(WDS)則測此特性 X 光的波長，來分析樣本的組成。

當原子內層的電子受到外來能量的激發而游離(Fig. 3-19-a-1)，原子外層的電子為了維持最低能量的狀態，於是緊接著遷降至內層電子的空穴，並釋放出兩個能階差的能量，被釋放的能量可能以 X 光形式釋出(Fig. 3-19-a-2-1)，也可能此釋出的能量轉而激發另一個外層的電子脫離原子(Fig. 3-19-a-2-2)，由於各元素的能階差不同，波長也不同，因此以 X 光的能量或波長即可鑑定樣本元素。特性 X 光之命名如 Fig. 3-19-b 所示，落於 K 層則稱 K lines，依間隔的殼層分為 α 、 β 、 γ ...。

能量頻譜分析儀構造如 Fig. 3-20 所示：當電子束打在樣本後，特性 X 光會先經過鈹窗(因樣本室工作時可達 10^{-6} mbar，所以偵測測器上需有窗口承受壓力並保護裡頭的偵測器防止受到汙染，不過此窗口也不可太厚，以免吸收原本就已十分微弱的 X 光)然而鈹窗會吸收絕大多數低能量(能量小於 1KeV)的 X 射線，所以若要測 C、N、O 則須選超薄鈹窗，若要測 Be、B 則需無窗。偵測器主要由矽單晶夾雜鋰原子組成，並須在極低溫下操作，故以液態氮冷卻。特性 X 光會激發針測器產生電子電洞對再轉成電流，經過放大處理器、能量數位轉換器，再由多頻譜分析儀比對頻譜而知元素。

波長頻譜分析儀構造如 Fig. 3-21 所示：電子束撞擊樣本產生的的特性 X 光會以特定角度入射波長頻譜分析儀由分析晶體完全聚焦繞射，將特性 X 光聚集在偵測器入口處。X 射線光源、分析之晶體入射點及偵測器入口點，三點需同時落在 Rowland 圓上。若 X 射線源與分析用的晶體之距離為 L，Rowland 圓半徑為 R，X 光射線對分析之晶體入射角為 θ 則 $L=2R \sin \theta$ 會滿足布拉格定律： $2d \sin \theta = n \lambda$ (d 為分析晶體之晶面間距，n 為繞射級數、 λ 為繞射的 X 射線波長)，兩相對照可得：

$$L=(R/d)n \lambda$$

因為 R 為固定值，d 若使用同個分析晶體也是固定值，所以改變 L 就可獲得不同波長的特性 X 光之繞射訊號，而達鑑別元素的效果。因每個分析晶體有其特定接收的波長，所以改變分析晶體(不同 d 值)就可以收集到各種不同波長範圍的特性 X 光繞射訊號，因此可以分析多種不同元素。

WDS 偵測器可分為流動起體比例記數器(90%Ar 和 10%CH₄)和密閉氣體比例計數器(100%Xe)。前者多用於輕元素分析，搭載高分子薄膜材料製成的偵測窗；後者多用於重元素分析，使用鈹窗。特性 X 射線經過偵測窗進入偵測器後會將起體離子化為電子與帶正電的核子，偵測器中心軸高電壓的陽極金屬絲會吸引電子，

電子飛往陽極過程再游離其他氣體原子，當多個電子抵達陽極即形成小電壓脈波，經過放大器處理後由電腦比對分析，即可做定性、定量分析。能量頻譜分析儀和波長頻譜分析儀之比較表如 Table 3-6 所示。

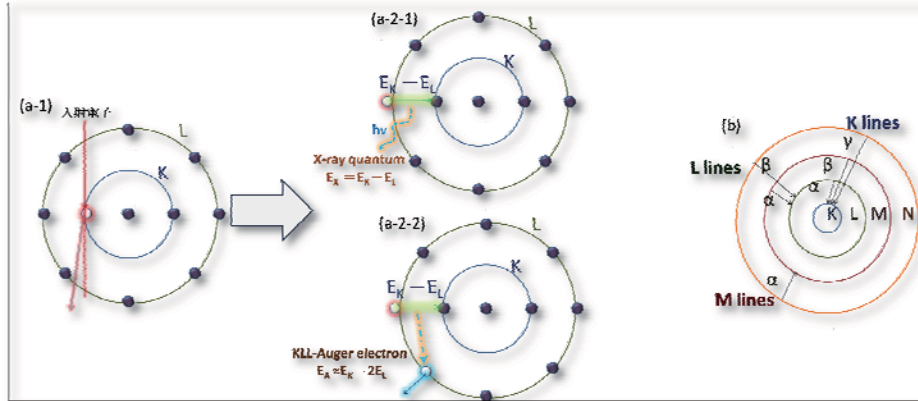


Fig. 3-19 (a)EDS 與 WDS 特性 X 光頻譜產生原理 (b)特性 X 光頻譜圖

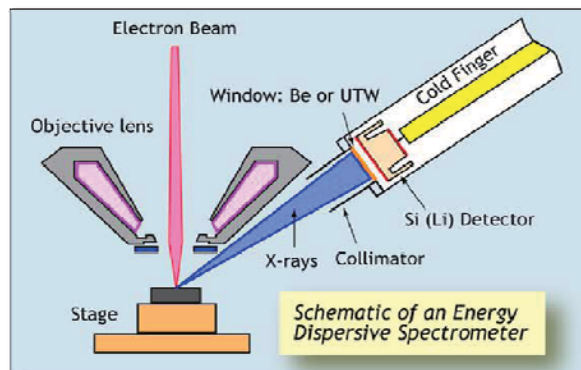


Fig. 3-20 能量頻譜分析儀構造示意圖(McSwiggen & Associates, 2005)

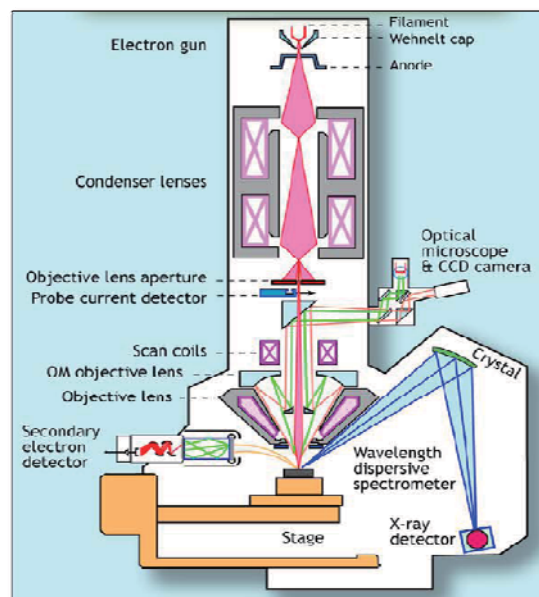


Fig. 3-21 波長頻譜分析儀示意圖(McSwiggen & Associates, 2005)

Table 3-6 EDS 和 WDS 比較表

偵測分析儀 項目	能量頻譜分析儀 (EDS)	波長頻譜分析儀 (WDS)
鑑別率	鑑別率較低，約 2.5% 可做主要元素，微量元素表現不佳	鑑別率高，約 0.2%， 可做主要元素與微量元素
	130-155 eV	2-6 eV
光譜接受範圍	具很大的光譜接受範圍	只能測量非常接近所選擇之繞 射角的波峰
元素測定簡便性	可全元素分析	通常是單個元素
測定時間	數十秒	數分鐘到數十分鐘
價格	低	高

f. 掃描式電子顯微鏡與影像分析軟體 Image J

本研究利用掃描式電子顯微鏡(SEM)放大 150 倍，分別拍攝瑞穗虎爺溫泉會館以及知本東美溫泉飯店的結垢的孔洞。經過測試，以二次電子(SE)模式、真空度 100Pa、加速電壓 15kV 的狀態下可以拍攝出對比強烈的孔洞照片。

Image J 為 National Institutes of Health (NIH)採用 Java 程式語言開發的免費影像分析軟體，可利用明暗對比圈繪出特定的部分，並計算其面積，並做簡單的運算。利用掃描式電子顯微鏡所拍攝出的孔洞影像在孔洞的邊緣呈現白色，孔洞中心常為顏色較深之處，利用孔洞邊緣的白框為辨識依據，可以算出每張圖孔洞的平均大小，也可將整張圖的孔洞面積加總與圖片全部面積相除，即可算出每張圖的孔隙率。

第四章、分析結果

本章之 4.1 節和 4.2 節分別是瑞穗虎爺和知本東美的水樣分析結果，包含溫泉水的基本性質和水中陰離子和陽離子的濃度。4.3 節和 4.4 節分別是瑞穗虎爺和知本東美的結垢分析結果，包含碳十四的定年結果、碳氧同位素值、礦物相、結晶軸方向、孔隙率分布、孔洞大小分布、晶體大小分布以及元素分布。

4.1 瑞穗虎爺溫泉會館水樣分析結果

4.1.1 虎爺溫泉水的基本性質

Table 4-1 為虎爺溫泉水在室溫下的酸鹼度、電導度(Electrical Conductivity)以及總溶解鹽類(Total Dissolved Salts)。其 pH 值介在 7.95 到 8.88 之間，屬於中性至鹼性的溫泉。電導度可達 8,000us/cm，而當溫度越高，電導度值也越高，可推測在溫泉甫出水時應該有更高的電導度，這顯示移動而且帶正負電的離子頗多，而電阻小，導電能力強。瑞穗虎爺的溫泉水總溶解鹽類的量可達 10,000ppm，顯示溫泉中的離子濃度非常高。

Table 4-1 虎爺溫泉水基本性質

Date	PH	COND (us/cm)24°C	TDS (ppm)	Date	PH	COND (us/cm)24°C	TDS (ppm)
2009.01.15	8.23	8,230	9,173	2009.06.30	8.22	8,220	11,930
2009.01.30	8.22	8,220	10,590	2009.07.15	8.21	8,210	12,970
2009.02.15	8.23	8,230	10,590	2009.07.30	8.14	8,140	9,690
2009.03.22	8.24	8,240	10,090	2009.08.15	8.05	8,050	9,943
2009.03.30	8.22	8,220	10,300	2009.08.30	7.95	7,950	11,170
2009.04.15	8.24	8,240	10,130	2009.09.15	8.77	8,220	10,040
2009.04.30	8.35	8,350	12,020	2009.09.30	8.88	8,260	13,220
2009.05.15	8.56	8,560	10,320	2009.10.15	8.82	8,220	7,571
2009.05.30	8.28	8,280	10,980	2009.11.15	8.82	8,220	9,670
2009.06.15	8.22	8,220	11,860	2010.01.02	8.74	8,230	10,750

4.1.2 水中陰離子分析結果

Table 4-2 為虎爺溫泉會館水中陰離子的分析結果。由此表可看出虎爺溫泉會館的陰離子是以氯離子為主，一年四季的水樣皆可達到 2,000ppm 以上，其他如氟離子、溴離子、硝酸根、磷酸根和硫酸根皆非常微量。至於碳酸氫根離子因為要採樣完馬上測量，值才會最準，隨時間差異頗大，故只有 2010.01.02 採樣的 2,091ppm 一筆資料。

Table 4-2 瑞穗虎爺溫泉水陰離子分析結果

採樣時間	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
2009.01.15	37.8	2,069	3.80	<0.10	<0.10	1.10
2009.01.30	68.3	2,573	4.10	0.70	<0.10	0.60
2009.02.15	26.3	2,408	4.10	<0.10	<0.10	0.40
2009.03.22	5.10	2,238	<0.10	<0.10	<0.10	0.70
2009.03.30	0.00	2,265	3.70	<0.10	<0.10	0.30
2009.04.15	0.40	2,756	3.80	<0.10	<0.10	0.90
2009.04.30	2.80	2,757	4.70	0.30	<0.10	1.10
2009.05.15	0.10	2,246	3.60	0.80	<0.10	1.10
2009.05.30	2.60	2,381	4.20	<0.10	<0.10	0.50
2009.06.15	0.50	2,385	3.70	0.50	<0.10	0.80
2009.06.30	2.70	3,520	4.20	0.30	<0.10	0.50
2009.07.15	0.00	3,661	4.70	<0.10	<0.10	1.20
2009.07.30	0.50	2,098	3.50	0.20	<0.10	1.00
2009.08.15	0.10	2,165	3.50	<0.10	<0.10	1.90
2009.08.30	0.30	2,483	3.90	<0.10	<0.10	1.60
2009.09.15	0.00	4,168	6.30	2.70	<0.10	2.70
2009.09.30	0.00	5,864	7.30	2.70	<0.10	1.20
2009.10.15	0.00	3,200	4.80	1.40	<0.10	5.40
2009.11.15	0.00	4,536	7.30	1.10	<0.10	2.00
2010.01.02	0.00	3,422	5.20	0.10	<0.10	2.30

4.1.3 水中陽離子分析結果

瑞穗虎爺溫泉會館之溫泉水是弱鹼性碳酸氫鈉泉，加上水中的離子濃度極高，故測量溫泉水中二價陽離子濃度變異極大。為求水樣可信度，Table 4-3 為虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表(主要針對二價離子和鐵)，將此表整理出 Fig. 4-1 到 Fig. 4-9，從圖表可探討過濾時間、測量時間和加硝酸對所測之溫泉水陽離子濃度的影響。

從 Fig. 4-1 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(20 天內、未加硝酸)可以看出偵測到的鈣離子濃度和過濾的時間有密切關係，在未加酸的情況下，若在採樣後 12 天才過濾，和採樣隔天即過濾相比，約只能測到 73% 的鈣離子，若採樣後 19 天才過濾，則只能偵測到 33% 的鈣離子，可見在採樣過後的約半個月內，水樣中鈣離子的濃度會快速下降。而過濾過後的溫泉水鈣離子濃度在半個月內則變化不大。如採樣隔天即過濾，在採樣後 2 天、12 天、19 天測得的濃度分別是 106ppm、105ppm 和 110ppm 都非常接近。Fig. 4-2 將時間拉長至 252 天後，測量同一批水樣，以及 252 天後才過濾的水樣原液。結果發現：252 天後才過濾竟只能偵測到 1.7% 的鈣(與隔日即過濾、上機的水樣相比)；此外，先前已過濾的水樣，在 252 天後測鈣離子濃度也都有顯著的下降，但仍是越早過濾的有越高的濃度。

Fig. 4-3 為加入過量硝酸後鈣離子的濃度隨著時間的變化圖。可以看出：加入過量的硝酸並不能減緩鈣離子隨著時間降低濃度的趨勢，過濾的時間仍是決定鈣離子偵測率的主因。但長時間後再加入硝酸，卻可使鈣離子之濃度約維持在 40ppm 附近。由 Fig. 4-3 也可看出若加硝酸又加熱，無論在採樣後幾天過濾，皆可略為提高鈣離子的偵測率(約 4-10%)。

由 Fig. 4-1、Fig. 4-2、Fig. 4-3 可看出採樣後 20 日內過濾，鈣離子的下降率(19 日後僅能測到隔日過濾的 42%)大於鎂離子(19 日後測到為隔日過濾的 56%)遠大於鎂離子(19 日後還能測到隔日過濾的 90%)。同樣的若加硝酸再加熱可提高二價離子的偵測率，卻仍無法回到剛採樣即過濾的值。Fig. 4-7、Fig. 4-8、Fig. 4-9 則顯示若 252 天後再過濾，鎂離子、鎵離子和鈣離子的值均會顯著下降，即使是之前已過濾過的亦同。若為之前已加過量硝酸並過濾過，結果和 252 天後加硝酸再過濾差不多，皆可維持一定值(如鎂約為當日馬上過濾加酸的 50%、鎵約為 48%、鈣約為 51%)，卻仍無法回復為採樣後即加酸過濾的濃度。

Table 4-3 瑞穗虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表

採樣 2 天後測 ICP(2010.01.04 測 ICP)						
樣品編號	採樣距過濾天數	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺
0103FY_av0104	1	84.3	106	17.0	2.66	0.00
0102AY_av0104	0	80.8	112	18.0	2.51	2.27
0103AY_av0104	1	83.1	111	18.0	2.62	0.00

採樣 12 天後測 ICP(2010.01.14 測 ICP)						
樣品編號	採樣距過濾天數	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺
0103FY_av0114	1	80.0	105	17.3	2.36	0.00
0104FY_av0114	2	79.6	101	17.1	2.40	0.00
0113FY_av0114	11	79.5	77.4	15.2	2.02	0.00
0102AY_av0114	0	56.5	85.7	13.7	1.64	1.90
0113AY_av0114cold	11	72.5	71.8	14.6	1.79	2.77
0113AY_av0114Hot	11	81.9	82.4	17.1	2.03	2.75

採樣 19 天後測 ICP(2010.01.21 測 ICP)						
樣品編號	採樣距過濾天數	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺
0103FY_av0121	1	82.1	110	18.3	2.42	0.00
0104FY_av0121	2	81.4	100	17.0	2.49	0.00
0113FY_av0121	11	80.2	74.8	14.9	2.18	0.00
0121FY_av0121	19	75.8	35.5	9.48	1.11	0.00
0121AY_av0121cold	19	69.7	36.5	9.43	1.03	1.92
0121AY_av0121Hot	19	76.0	43.4	11.0	1.24	8.64

採樣 252 天後測 ICP(2010.09.16 測 ICP)						
樣品編號	採樣距過濾天數	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺
0102FY_av09.16	0	34.5	0.87	0.62	0.00	0.00
0103FY_av09.16	1	33.0	40.0	6.31	0.85	0.00
0104FY_av09.16	2	32.2	37.1	5.91	0.74	0.00
0113FY_av09.16	11	30.2	27.3	5.26	0.77	0.00
0121FY_av09.16	19	30.0	13.5	3.62	0.35	0.00
0914FY_av09.16	252	33.8	1.81	0.91	0.00	0.00
0102AY_av09.16	0	29.4	39.2	6.12	0.86	1.02
0114AY_av9.16_Hot	12	45.1	40.9	8.42	1.19	1.63
0114AY_av9.16_Cold	12	38.6	35.4	7.15	0.96	1.53
0121AY_av9.16_Hot	19	41.6	21.6	5.57	0.63	4.99
0121AY_av9.16_Cold	19	36.5	17.4	4.55	0.48	1.03
0914AY_av9.16	252	40.1	53.4	8.58	1.27	1.47

單位：ppm

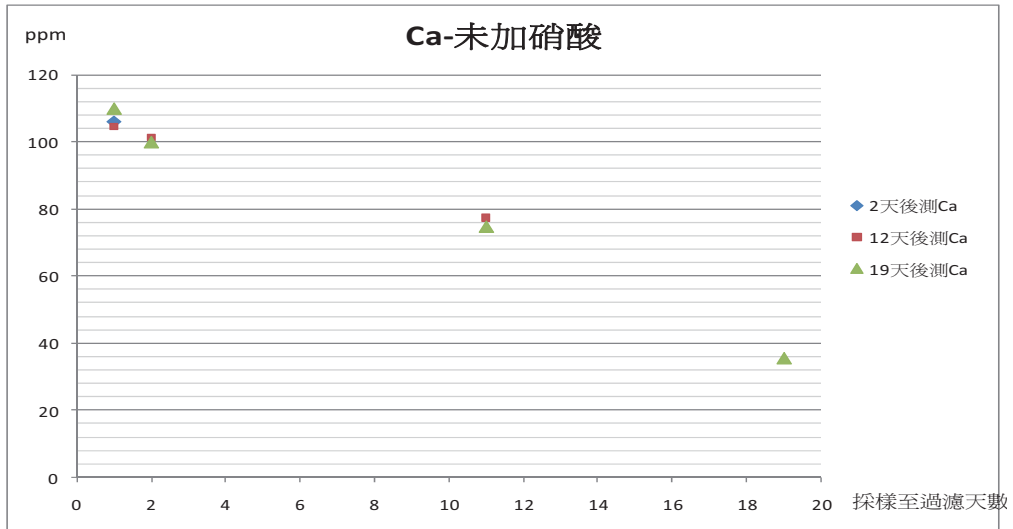


Fig. 4-1 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(20 天內、未加硝酸)

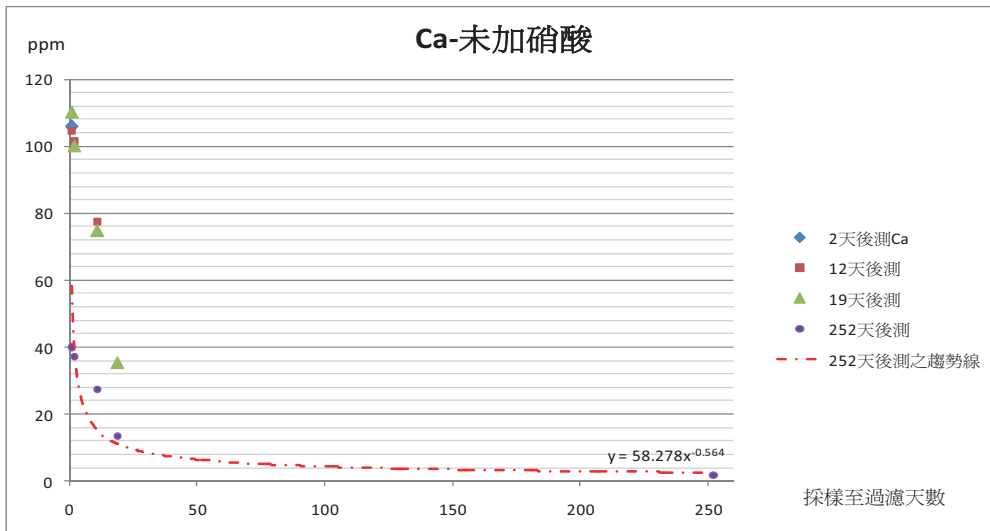


Fig. 4-2 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(252 天內、未加硝酸)

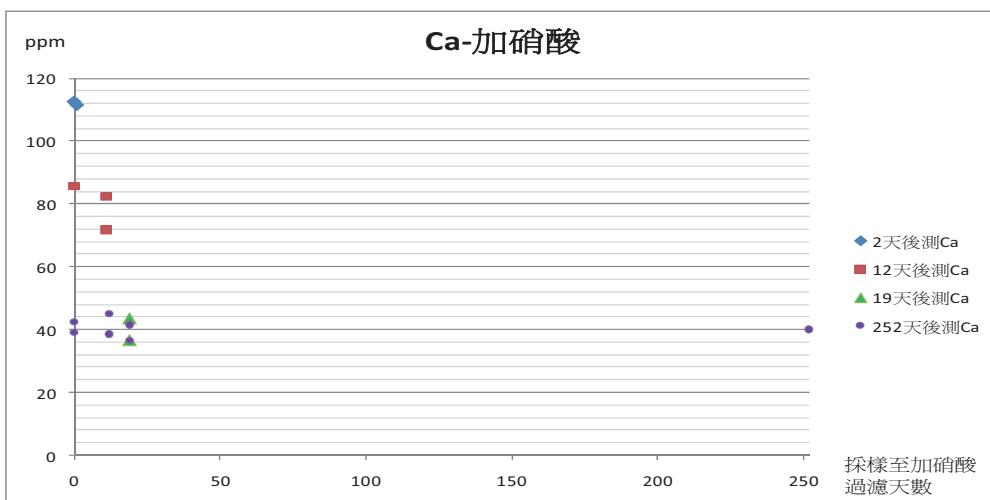


Fig. 4-3 採樣至過濾間隔與溫泉水中鈣含量關係圖(252 天內)

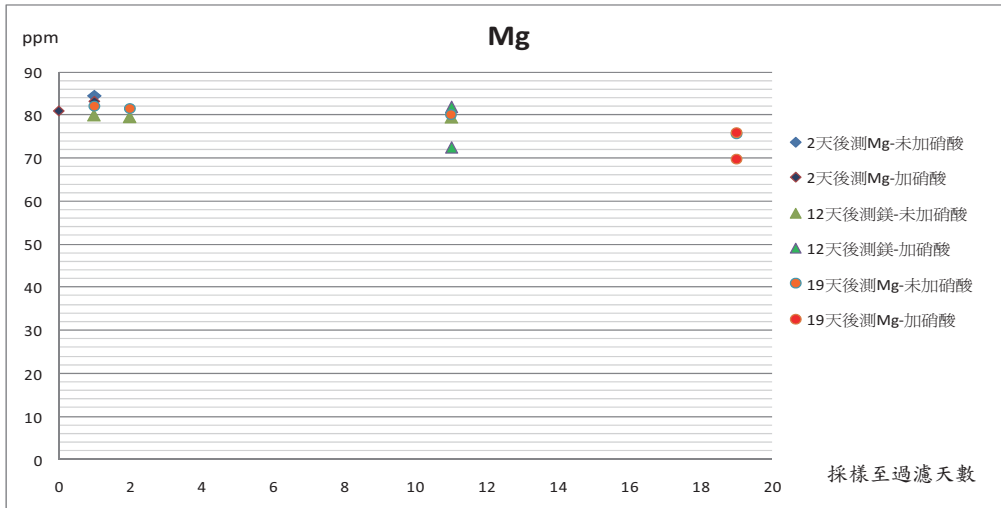


Fig. 4-4 採樣至過濾間隔與溫泉水中鎂含量關係圖(20 天內)

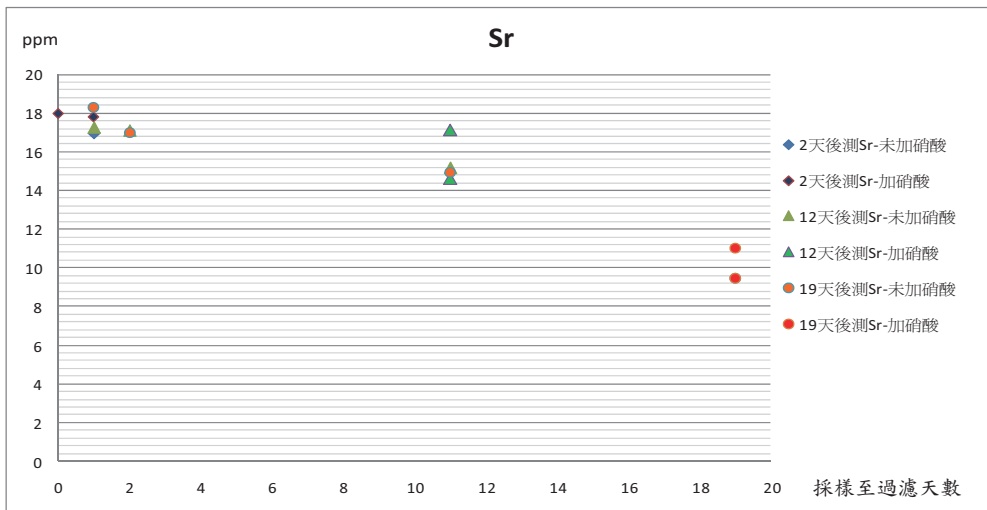


Fig. 4-5 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(20 天內)

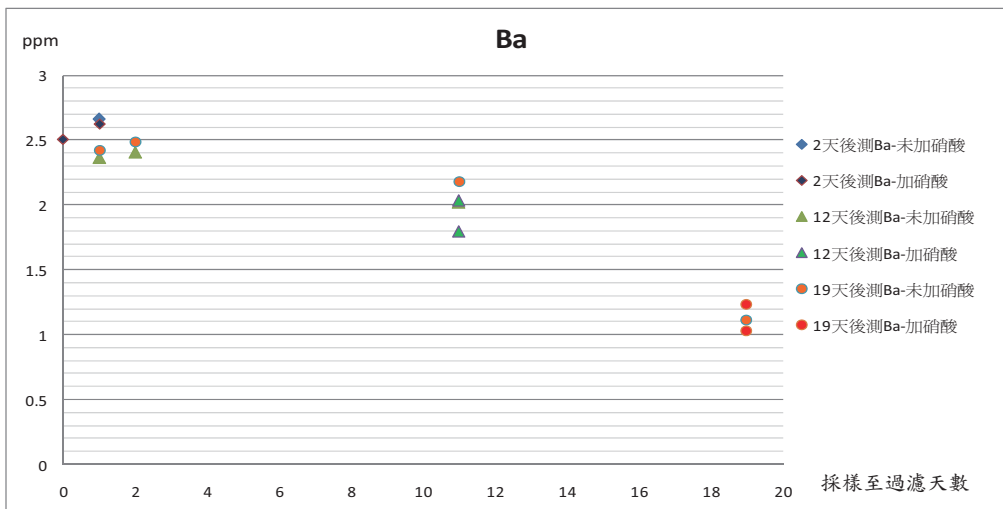


Fig. 4-6 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(20 天內)

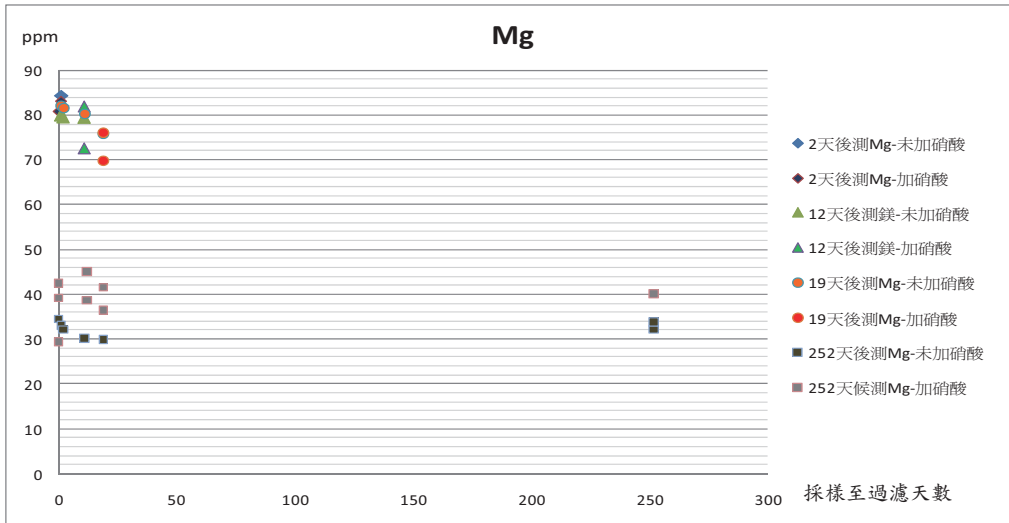


Fig. 4-7 採樣至過濾間隔與溫泉水中鎂含量關係圖(252 天內)

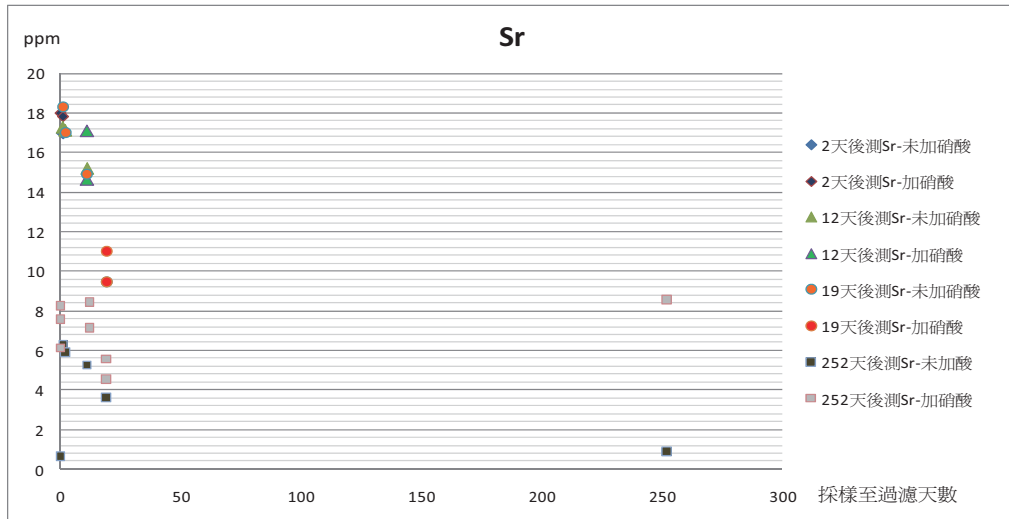


Fig. 4-8 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(252 天內)

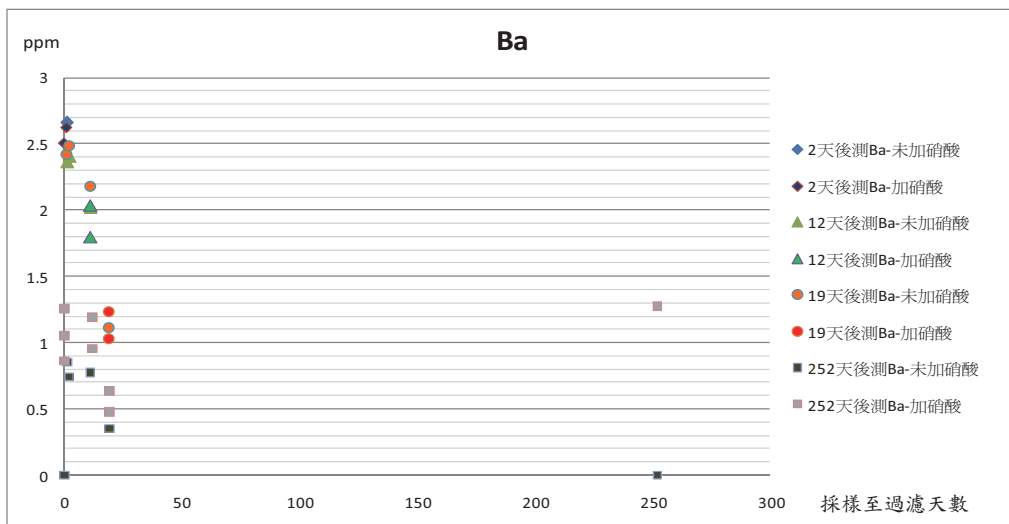


Fig. 4-9 採樣至過濾間隔與溫泉水中鋇含量關係圖(252 天內)

Table 4-4 為瑞穗虎爺溫泉會館一整年之水樣加硝酸並過濾後所測到的陽離子濃度表。除了表中的鎂離子(Mg²⁺)、鈣離子(Ca²⁺)、鋇離子(Sr²⁺)、鋇離子(Ba²⁺)、鐵離子(Fe²⁺)、鈉離子(Na⁺)、鉀離子(K⁺)外，亦測了鎘離子(Cd²⁺)、鈷離子(Co²⁺)、銅離子(Cu²⁺)、鋁離子(Al³⁺)、鎳離子(Ni²⁺)、鉛離子(Pb²⁺)、鋅離子(Zn²⁺)，因這些離子的濃度皆十分微量或小於偵測極限，故未列出。

由 Table 4-4 可看出瑞穗虎爺溫泉的溫泉水中含有極高濃度的鈉離子，約可達 1,500ppm 以上；其次是鉀離子，可達 100ppm 以上，鈣離子的變動幅度大，但因採樣時的溫度、過濾的時間和測量的時間皆會大幅改變鈣離子的濃度，故很難判斷究竟每個月鈣離子的濃度是否如所測的值變化如此之大。值得注意的是鎂離子濃度在瑞穗虎爺溫泉會館的溫泉水中非常高，可達 70ppm 以上。此外鐵離子的濃度約在 0.68ppm 到 9.5ppm 之間，足見微量的鐵離子即可使溫泉呈現赭紅色。

就一年份的水樣看來，瑞穗虎爺溫泉會館之溫泉水中的陽離子濃度並無明顯的季節變化。

Table 4-4 瑞穗虎爺溫泉水陽離子分析結果

元素 譜線位置 日期	Mg ²⁺ 279.553	Ca ²⁺ 393.366	Sr ²⁺ 407.771	Ba ²⁺ 230.424	Fe ²⁺ 238.204	Na ⁺ 588.995	K ⁺ 766.490
2009.01.15	83.9	19.6	9.74	0.77	3.26	2,166	166
2009.01.30	81.7	35.8	4.00	0.62	4.93	2,556	157
2009.02.15	83.6	37.7	5.09	0.74	8.81	2,549	157
2009.03.22	75.5	22.6	3.71	0.58	7.98	2,382	141
2009.03.30	78.1	45.0	7.29	0.83	0.90	2,378	145
2009.04.15	78.7	66.7	10.7	1.15	3.65	2,358	146
2009.04.30	91.9	43.9	7.34	0.96	3.42	2,537	183
2009.05.15	89.2	143	25.2	2.86	5.48	2,538	175
2009.05.30	80.5	46.9	8.66	0.91	3.36	2,342	161
2009.06.15	86.4	101	17.0	1.80	9.50	2,385	172
2009.06.30	86.0	32.1	5.50	0.64	3.24	2,415	173
2009.07.15	89.5	102	19.3	1.96	2.59	2,490	186
2009.07.30	73.0	53.6	8.30	0.95	3.42	2,119	138
2009.08.15	76.5	37.0	5.30	0.57	1.40	2,104	149
2009.08.30	77.5	127	2.42	0.21	0.68	2,123	160
2009.09.15	67.1	26.1	7.26	0.58	2.94	2,201	133
2009.09.30	85.7	68.7	12.7	1.28	5.13	2,854	177
2009.10.15	55.4	22.7	4.17	0.36	2.97	1,559	108
2009.11.15	69.1	17.3	2.36	0.24	1.04	2,185	130

單位：ppm

除了虎爺溫泉會館，本研究亦採集同樣位於瑞穗溫泉區、鄰近虎爺的其他兩家溫泉度假中心之溫泉水樣，瑞峰和東岡秀川。

瑞峰溫泉井深為 200 公尺，泵浦深度為 180 公尺，甫出水之溫度為 53.2°C，採樣時亦是直接從泵浦打上之水管取水，溫泉水外觀與虎爺溫泉水十分相近，皆為淡淡的赭紅色，據老闆所稱此井並不會產生結垢。分析其成分發現瑞峰溫泉也含有鐵離子，且其鈣離子濃度非常高，在加酸的狀態下可達 273ppm，鎂離子濃度亦高，但相對鈣離子的濃度則比虎爺來的少，其餘鋁和鉍之濃度亦比虎爺來得低。

東岡秀川為 2008 年新開幕的日系風格溫泉會館，井深不詳，甫出水溫度約 50.2°C，由服務人員代為從旅館房間採樣，因不是直接從泵浦之出水口採水，所以其各項離子濃度均較低，如 Table 4-5 和 Table 4-6 所示，由 Table 4-7 的氮氣含量也可看出東岡秀川之溫泉水混入較多的空氣。因為也含有鐵離子，所以溫泉外觀看起來與虎爺和瑞峰十分相近。加酸後其鈣離子濃度遠大於鎂離子濃度。

Table 4-5 瑞穗地區溫泉水陽離子分析結果(原液)

2010.03.28 原液									
採樣地點	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Al ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	K ⁺
虎爺	80.7	105	16.0	2.18	<0.01	0.20	0.04	2,356	441
瑞峰	48.0	169	4.10	0.67	<0.01	0.37	0.19	1,606	288
東岡秀川	12.1	39.0	0.53	0.16	<0.01	0.14	3.04	252	24.5

單位：ppm

Table 4-6 瑞穗地區溫泉水陽離子分析結果(加硝酸)

2010.03.28 採樣即加酸									
採樣地點	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Al ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	K ⁺
虎爺	86.0	110	20.5	2.06	2.54	0.73	0.02	1,998	258
瑞峰	85.3	274	8.62	1.24	6.64	0.74	0.38	2,800	646
東岡秀川	24.2	81.8	1.16	0.41	2.00	0.52	6.08	539	68.8

單位：ppm

Table 4-7 東岡秀川和瑞峰溶解氣莫爾分率百分比(陳艾狄提供)

Sample Name	Sample volume(cc)	Ar conc.(%)	N ₂ conc.(%)	CO conc.(%)	CH ₄ conc.(%)	CO ₂ conc.(%)	O ₂ conc.(%)
東岡秀川	3	1.48%	71.9%	0.03%	9.75%	0.20%	16.7%
瑞穗瑞峰	3	0.53%	12.5%	0.02%	0.07%	78.1%	8.84%

4.2 知本東美溫泉飯店水樣分析結果

知本東美溫泉飯店為在旅館之房間內採樣，而非直接從泵浦出水口採集，在溫泉水運送至旅館房間內的過程，因為長途輸送，壓力驟減、溫度下降，應已有不少離子沉澱或逸失。

Table 4-8 為知本東美溫泉溶解氣莫爾分率百分比，此資料是與陳艾荻一同到東美溫泉飯店用血清瓶採集溫泉水(詳細請見陳艾荻，2010)，以氣相層析儀(GC)分析水中的溶解氣的結果。表中可見氮氣含量佔了 80.4%，已與空氣成分相差無幾。可佐證在長途的運輸中，應有不少原本溫泉水中的溶解氣佚失。Table 4-10 與 Table 4-12 為本研究於知本東美溫泉飯店旅館房間內所測到的陰離子與陽離子濃度可與 Table 4-11 和 Table 4-13 經濟部水利署委託財團法人成大研究發展基金會在東美溫泉飯店較接近洩壓區所做的陰離子與陽離子濃度做比較。

Table 4-8 東美溶解氣莫爾分率百分比(陳艾荻提供)

Sample Name	Sample volume(cc)	Ar conc.(%)	N ₂ conc.(%)	CO conc.(%)	CH ₄ conc.(%)	CO ₂ conc.(%)	O ₂ conc.(%)
東美	3.00	1.22%	80.4%	0.16%	0.03%	3.26%	15.1%

4.2.1 東美溫泉水的基本性質

Table 4-9 為知本東美溫泉水在室溫下的酸鹼度、電導度(Electrical Conductivity)以及總溶解鹽類(Total Dissolved Salts)。東美溫泉的 pH 值介在 8.13 到 8.33 之間，變化極小，屬於鹼性溫泉。電導度約在 3300us/cm 附近，其總溶解固體約為 2,300ppm，變化也不大。相較於瑞穗虎爺的溫泉水電導度可達 8,000us/cm、總溶解鹽類的量可達 10,000ppm 看似偏低，這與採樣地點在旅館房間內有關。整體來看，pH 值、電導度和總溶解鹽類與季節變化的關係不大。

Table 4-9 東美溫泉水在室溫下的基本性質

採樣日期	PH	COND (us/cm)	TDS (ppm)	採樣日期	PH	COND (us/cm)	TDS (ppm)
2009.03.22	8.33	3,319	2,325	2009.07.22	8.25	3,335	2,338
2009.04.22	8.13	3,335	2,338	2009.08.22	8.19	3,216	2,246
2009.05.22	8.20	3,330	2,335	2009.09.22	8.33	3,260	2,280
2009.06.22	8.20	3,320	2,325	2009.10.17	8.22	3,305	2,314

4.2.2 水中陰離子分析結果

Table 4-10 為本研究的知本東美溫泉飯店溫泉水中陰離子濃度分析結果。由 Table 4-10 可看出扣除碳酸氫根離子，知本東美溫泉水中陰離子主要成分為氯離子，含量可達 170ppm 以上，其次是硫酸根離子，含量在 35ppm 以上，其所揮發的硫化氫氣體(H_2S)會使得溫泉水聞起來有淡淡的硫磺味。其餘的氟離子、溴離子、硝酸根、磷酸根的含量皆很低。根據 2009.03.22 的採樣，隔天馬上以滴定法測量，得知本東美溫泉的碳酸根為 3.29ppm，碳酸氫根為 155ppm。

Table 4-11 為經濟部水利署委託財團法人成大研究發展基金會同樣在 2009 年東美溫泉飯店所做的陰離子分析結果，其每個禮拜採一次水，在 8 月 4 號到 8 月 28 號之間，因為八八風災，知本地區聯外道路全毀，採樣瓶無法送達的情況下，中斷三個禮拜。溫泉水中的氯離子、硫酸根、硝酸根與磷酸根離子是以比色法(分光光度計)測量，碳酸氫根離子則是用氣相層析法測量。其並未分析氟離子和溴離子。

比較 Table 4-10 和 Table 4-11 可發現本研究和成大研究發展基金會所測到的氯離子、硝酸根、磷酸根離子濃度值皆十分接近，唯後者有完整的碳酸氫根資料，本研究只有一筆。其所測得的碳酸氫根濃度十分穩定，約在 2300ppm 附近，與本研究唯一一次所測量的碳酸氫根濃度 155ppm 相比，濃度高出許多，推測這是因為其採樣位置十分接近泵浦出水口，而本研究之溫泉取水在飯店房間內，地點不同所導致。

綜合 Table 4-10 和 Table 4-11，知本東美溫泉飯店溫泉水的陰離子濃度在此段測量時間內十分穩定，並沒有明顯的乾濕季變化。值得注意的是，在 2009 年 08 月 08 日知本地區遭逢莫拉克颱風豪雨之侵襲，台灣南部地區短短三日內累積雨量達 2,500 毫米，導致知本溪暴漲，同樣位於知本溫泉區的金帥飯店地基更被滾滾洪流掏空，最後六層樓高的建築整個傾斜、倒塌被知本溪吞噬，知本地區聯外交通全部中斷達三個禮拜之久，足見風災之慘烈。但 Table 4-10、Table 4-11 以及 Table 4-11 顯示，在八八風災前後，溫泉水中的陰離子濃度並沒有因為風災而有太大的變化。

Table 4-10 知本東美溫泉水陰離子分析結果

採樣日期	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
2009.03.22	1.20	206	0.80	0.10	<0.01	44.9
2009.04.22	<0.01	186	1.10	0.10	<0.01	44.8
2009.05.22	1.50	189	0.70	<0.01	<0.01	50.1
2009.06.22	3.70	186	0.90	0.20	<0.01	47.1
2009.07.22	3.60	178	3.90	<0.01	<0.01	44.7
2009.08.22	3.80	174	0.70	<0.01	<0.01	43.9
2009.09.22	3.50	183	0.80	0.20	<0.01	49.2
2009.10.17	<0.01	182	0.60	0.10	<0.01	35.0

Table 4-11 知本東美溫泉水陰離子分析結果(成大研發會，2009)

採樣日期	Cl ⁻ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
2009.06.09	184	2,311	1.30	0.75	37.0
2009.06.16	203	2,329	3.90	0.27	48.0
2009.06.23	209	2,344	3.00	0.00	38.0
2009.06.30	202	2,312	3.30	0.09	45.0
2009.07.07	224	2,305	1.10	0.68	40.0
2009.07.14	219	2,311	2.30	0.78	39.0
2009.07.21	234	2,343	1.20	0.23	49.0
2009.07.28	217	2,295	3.90	0.54	37.0
2009.08.04	207	2,298	1.10	0.36	45.0
2009.08.28	209	2,339	2.00	0.74	42.0
2009.09.04	239	2,294	3.80	0.21	38.0
2009.09.11	215	2,332	2.20	0.55	50.0
2009.09.18	213	2,337	3.00	0.88	46.0
2009.09.25	234	2,325	3.10	0.58	41.0
2009.10.02	233	2,329	1.80	0.69	47.0
2009.10.09	221	2,336	2.60	0.04	40.0
2009.10.16	189	2,324	3.50	0.16	50.0
2009.10.23	211	2,336	3.60	0.12	46.0
2009.10.30	220	2,324	2.40	0.72	41.0
2009.11.05	225	2,321	1.70	0.29	37.0

4.2.3 水中陽離子分析結果

Table 4-12 為本研究的知本東美溫泉飯店溫泉水陽離子分析結果。含量最多的是鈉離子，可達 380ppm，其次是鉀離子，約在 20ppm 左右。二價離子如鎂離子、鈣離子、鋁離子、鋇離子和鐵離子的含量均十分微量。

然而對照 Table 4-13 經濟部水利署委託財團法人成大研究發展基金會在知本東美溫泉飯店以電極法所做的陽離子分析報告可發現：其鈣離子含量非常高，約在 60ppm 至 80ppm 之間，而本研究的鈣離子含量約在 1ppm 左右，相差非常大，研判這和採樣的位置有關。

因為對照知本東美溫泉飯店水樣之碳酸氫根離子濃度也可發現經濟部水利署委託成大的研究遠高於本研究，推測成大之研究採樣地點較為接近泵浦出水口，在其溫壓條件下，碳酸鈣尚處於未飽和狀態，因此尚未沉澱為結垢，故仍可在水樣中測到高濃度的鈣離子和碳酸氫根離子。然而本研究因為是在旅館房間內採樣，離溫泉水浦出口的洩壓區已經有一段距離，此時採到的溫泉水已經是結晶過後剩餘的水，所以測到的碳酸氫根與鈣離子濃度均偏低。其餘本研究與成功大學均有做的元素如：鎂離子、鉀離子、鈉離子的含量均十分接近。

此外經濟部水利署委託成大研究發展基金會所著《溫泉資源潛勢評估與補助規劃》之調查也針對知本其他溫泉飯店(如：富裕小木屋、大頭目野食館、忠義堂、丫一丫旺渡假村)的溫泉水樣做元素分析，結果與其所調查的東美溫泉飯店分析結果非常相似，因此其歸納知本溫泉水組成以鈉離子、鈣離子、氯離子以及碳酸根離子為知本溫泉區的指標性離子。因為這四樣離子為沉積環境中地下水的主要離子，因而推測知本溫泉區儲集層位於較淺部地層。

此外以 Table 4-12 和 Table 4-13 的分析結果可以看出知本溫泉水陽離子濃度與季節變化關係不大。

Table 4-12 知本東美溫泉水陽離子分析結果

元素	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	K ⁺
譜線位置	279.553	393.366	407.771	230.424	238.204	588.995	766.49
2009.03.22	0.46	1.06	0.07	0.06	<0.01	790	20.5
2009.04.22	0.51	0.97	0.02	0.06	<0.01	751	18.0
2009.05.22	0.64	1.10	0.06	0.06	<0.01	742	19.2
2009.06.22	0.61	1.05	0.07	0.06	<0.01	735	19.4
2009.07.22	0.52	0.86	0.03	0.05	<0.01	722	19.0
2009.08.22	0.73	1.21	0.08	0.06	<0.01	708	18.9
2009.09.22	0.55	1.22	0.04	0.07	0.04	792	20.2
2009.10.17	0.49	0.88	0.01	0.06	<0.01	749	20.1

單位：ppm

Table 4-13 知本東美溫泉水陽離子分析結果(成大研發會，2009)

採樣日期	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Si ⁴⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)
2009.06.09	0	50	162	776	16
2009.06.16	1	84	230	811	25
2009.06.23	3	81	280	777	32
2009.06.30	2	78	210	819	24
2009.07.07	2	61	149	801	17
2009.07.14	0	77	192	760	33
2009.07.21	1	72	210	760	36
2009.07.28	1	69	220	808	27
2009.08.04	2	81	174	759	22
2009.08.28	1	68	220	770	30
2009.09.04	2	72	234	802	24
2009.09.11	0	63	243	805	33
2009.09.18	0	62	223	772	27
2009.09.25	1	66	207	763	28
2009.10.02	1	64	201	796	29
2009.10.09	1	71	228	785	24
2009.10.16	2	76	219	806	33
2009.10.23	0	78	192	770	31
2009.10.30	1	69	196	792	31
2009.11.05	2	64	226	790	22

4.3 瑞穗虎爺溫泉會館結垢分析結果

4.3.1 碳十四定年分析結果

Table 4-14 為委託台灣大學貴重儀器中心所做出來的瑞穗虎爺溫泉結垢碳十四定年分析結果，在不做任何校正的狀況下碳十四定年所做出的年代為老於五萬年。

若以前章節 3-9-c 式： $t = T_0 + 19035 \log F$ 做碳酸鹽稀釋效應的校正，設現代碳值為(-25‰)則全公式變為： $t = T_0 + 19035 \log (\delta^{13}C_{sample} / -25‰)$ 將 $\delta^{13}C_{sample}$ 以-1.7‰帶入， T_0 以 50,000 帶入，得校正年代 t 值為 27,777(B.P.)也就是說瑞穗溫泉水樣還是老於兩萬七千年，年代甚久。

Table 4-14 瑞穗虎爺溫泉結垢碳十四定年分析結果

* Radiocarbon Age	> 50000 yr BP
$\Delta^{14}C$	< -998.3‰
** Per cent modern	< 0.2%

4.3.2 碳氧同位素分析結果

Table 4-15 是委託師大地球科學系穩定同位素實驗室所做的碳氧同位素分析，將 Table 4-15 的數據畫成 Fig. 4-10 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{13}C$ ，以及 Fig. 4-11 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{18}O$ 。

由 Table 4-15 和 Fig. 4-10 可發現瑞穗虎爺溫泉會館的 $\delta^{13}C$ 值，在 -2.92‰到 -3.37‰之間，整體大略呈現 U 字型， $\delta^{13}C$ 最輕之處出現在 B 層，結垢的最外圈與最內圈 $\delta^{13}C$ 都偏重。E 層有兩條顏色略深且透明的條帶，這兩個條帶的 $\delta^{13}C$ 也較趨勢略輕。整體來說瑞穗結垢的 $\delta^{13}C$ 還是坐落在無機碳的範圍(Fig. 4-12)。

由 Table 4-15 和 Fig. 4-11 可發現瑞穗虎爺溫泉會館的 $\delta^{18}O$ 介在 -10.6‰到 -11.5‰之間，同時氧同位素的趨勢和碳同位素非常類似，最輕的地方都落在 B 層。結垢最外層圈和最內層圈都有最重的同位素值。

Table 4-15 瑞穗虎爺溫泉結垢碳氧同位素分析結果

樣本編號 (由外而內)	$\delta^{13}\text{C}$: -48.572 (‰ vs. PDB)	std error	w.r.t. SMOW	$\delta^{18}\text{O}$: -19.542 (‰)	std error
HoYa 01	-2.94	0.003	19.8	-10.6	0.006
HoYa 02	-3.04	0.004	19.4	-11.1	0.008
HoYa 03	-3.19	0.003	19.1	-11.4	0.004
HoYa 04	-3.37	0.002	18.9	-11.5	0.004
HoYa 05	-3.34	0.002	18.9	-11.5	0.005
HoYa 06	-3.34	0.004	19.0	-11.4	0.003
HoYa 07	-3.30	0.004	19.0	-11.4	0.007
HoYa 08	-3.31	0.004	19.1	-11.4	0.006
HoYa 09	-3.27	0.002	19.2	-11.2	0.007
HoYa 10	-3.22	0.005	19.3	-11.1	0.007
HoYa 11	-3.26	0.004	19.2	-11.2	0.007
HoYa 12	-3.33	0.003	19.1	-11.3	0.006
HoYa 13	-3.33	0.003	19.0	-11.4	0.007
HoYa 14	-3.18	0.003	19.3	-11.1	0.003
HoYa 15	-3.25	0.004	19.2	-11.2	0.006
HoYa 16	-3.29	0.004	19.3	-11.2	0.004
HoYa 17	-3.27	0.002	19.2	-11.2	0.007
HoYa 18	-3.31	0.003	19.2	-11.3	0.004
HoYa 19	-3.21	0.002	19.3	-11.2	0.003
HoYa 20	-3.20	0.003	19.3	-11.2	0.004
HoYa 21	-3.16	0.005	19.3	-11.1	0.007
HoYa 22	-3.13	0.002	19.4	-11.0	0.018
HoYa 23	-3.18	0.004	19.3	-11.1	0.006
HoYa 24	-3.10	0.002	19.5	-11.0	0.006
HoYa 25	-3.10	0.005	19.4	-11.1	0.009
HoYa 26	-3.10	0.002	19.3	-11.1	0.003
HoYa 27	-3.07	0.005	19.3	-11.1	0.006
HoYa 28	-3.04	0.004	19.4	-11.0	0.008
HoYa 29	-3.09	0.002	19.4	-11.1	0.008
HoYa 30	-2.95	0.003	19.6	-10.8	0.006
HoYa 31	-2.92	0.005	19.7	-10.7	0.006

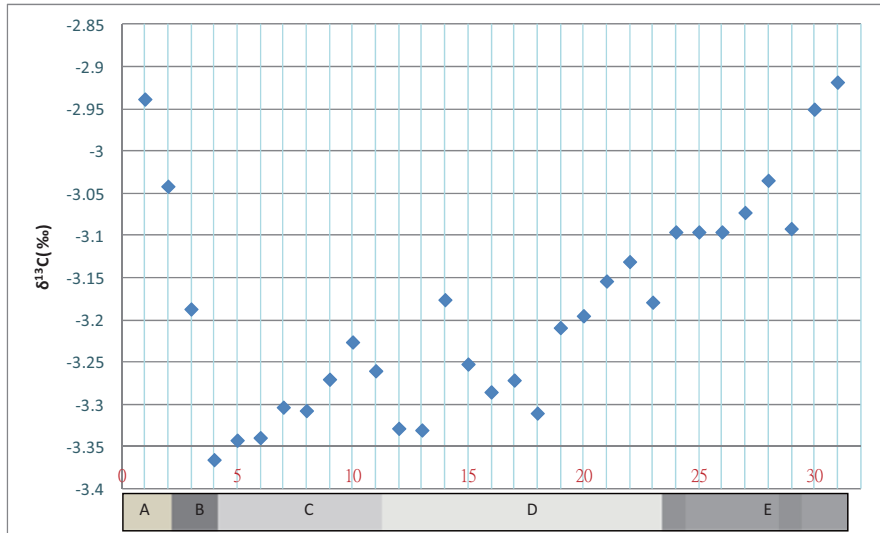


Fig. 4-10 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{13}\text{C}$

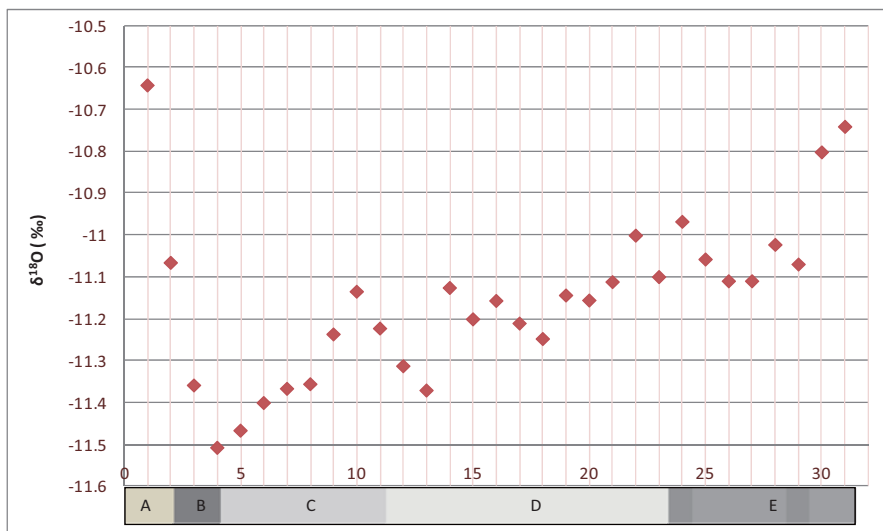


Fig. 4-11 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 $\delta^{18}\text{O}$

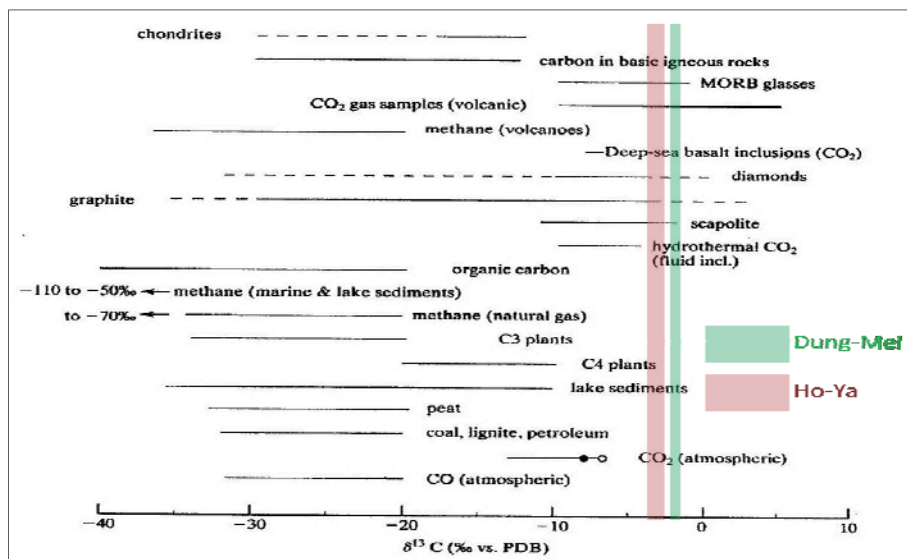


Fig. 4-12 各種 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍與虎爺、東美 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍(修改自 Sharp, 2007)

4.3.3 結垢結晶形式

由 Fig. 4-13、Fig. 4-14、Fig. 4-15、Fig. 4-16 的 XRD 圖可知瑞穗虎爺溫泉水管的結垢無論是 A 層、B 層、C 層、D 層、E 層都是以霏石為主(2-theta 在 26.2° 、 27.27° 、 33.17° 、 37.96°)。每層都含極微量的方解石(2-theta 在 29.4° 、 39.34° 、 39.52° 、 43.07°)

由 Fig. 4-17 電子背散射式繞射分析儀(EBSD)對瑞穗虎爺溫泉水管結垢樣本所做的分析也可得到相同的結果:霏石的比例高達 99.4%，方解石只佔其中的 0.6%。從 Fig. 4-18 可看出在 D 層方解石的比例較高一些，其餘各層則沒有太大的差別。但在 E 層開始的 e-1 區域有較集中且較大塊的方解石晶體。

更細部放大來看瑞穗虎爺溫泉會館的結垢 (Fig. 4-19)，會發現霏石的晶體為長條針狀，方解石的晶體則偏向不規則的塊狀，散布在霏石的晶體間。此外圖中黑色、白色的小區塊是孔洞，無法偵測出是何種晶型。

4.3.4 結垢晶軸方向

電子背散射式繞射分析儀(EBSD)也可在做礦物相分析的同時偵測此礦物的晶軸方向(orientation)。由 Fig. 4-20 可知瑞穗虎爺溫泉水管結垢的晶軸方向從水管壁到結垢的最內層的方向在各層間大致上都差不多，晶體垂直水管壁生長，大多是介在 001(桃紅色)和 010(綠色)之間擺盪。

Fig. 4-21 與 Fig. 4-19 為相同位置的組構圖，可更細部放大來看瑞穗虎爺溫泉會館結垢的結晶方向。Fig. 4-21(a)可看到散落在霏石結晶中的方解石的晶軸方向較無規律，各種方向皆有；而 Fig. 4-21(b)的霏石則如前所述，為較有規則的在 001 到 010 之間擺盪，值得注意的是，從此細部圖可看到右下角和(b)的正上方，有一些霏石結晶為多個針狀晶體排在一起呈現圓圈狀並垂直其他晶體以 100 的方向填充其中。

Fig. 4-22 為瑞穗虎爺溫泉水管結垢晶界角度分布圖：虎爺結垢的晶界角度在 15 度以內有個高峰，幾乎沒有晶體和晶體間的角度在 15 度到 50 度之間，50 度和 60 度間又一個高峰，晶體和晶體間的角度最多的是坐落在 60 度到 70 度左右。

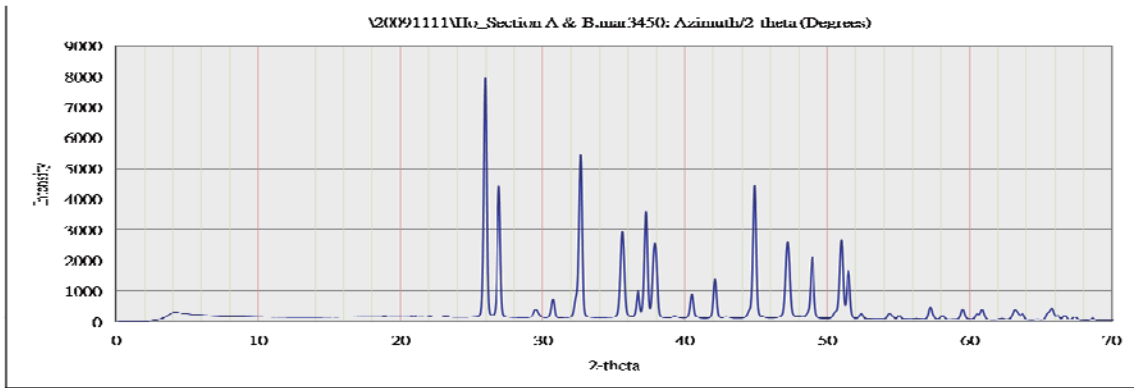


Fig. 4-13 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 A 層、B 層 XRD 圖

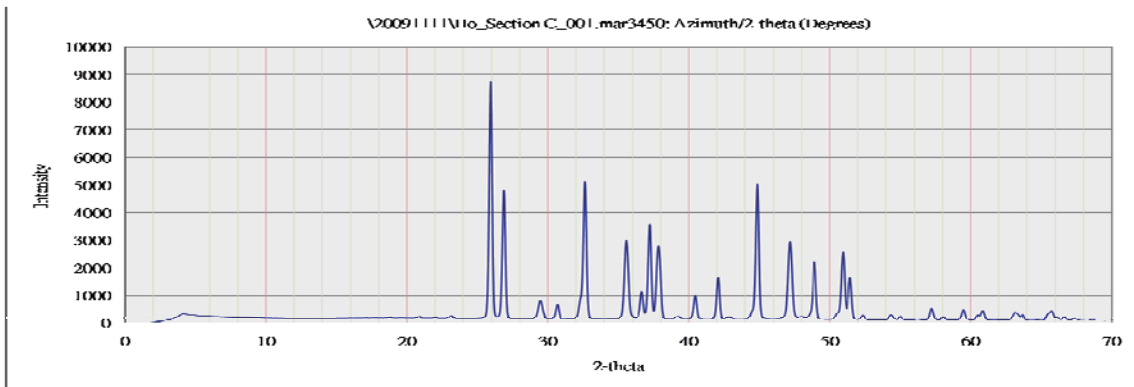


Fig. 4-14 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 C 層 XRD 圖

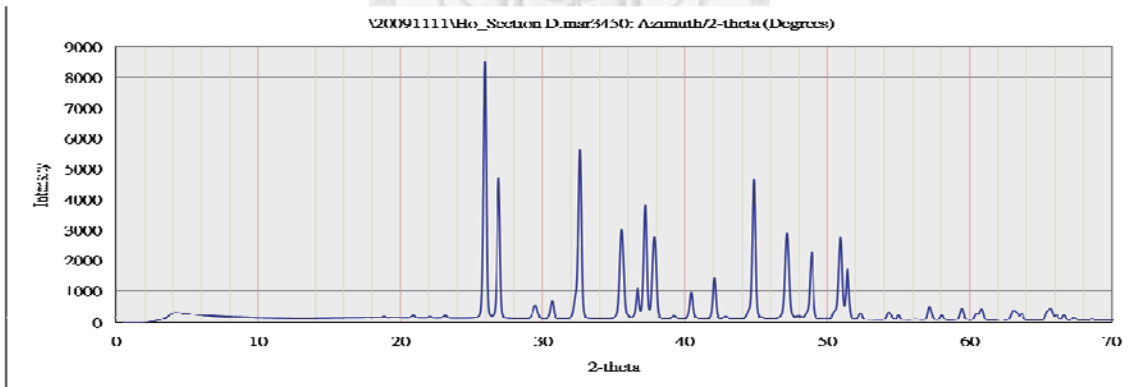


Fig. 4-15 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 D 層 XRD 圖

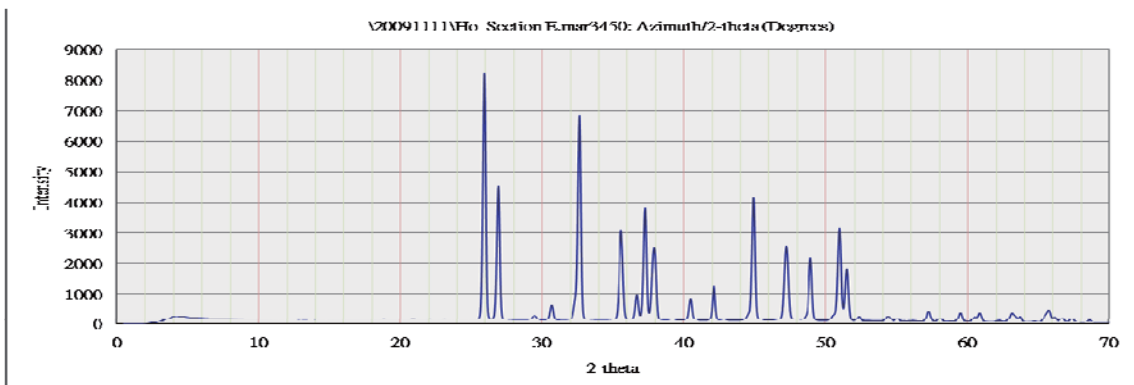


Fig. 4-16 瑞穗虎爺溫泉會館結垢 E 層 XRD 圖

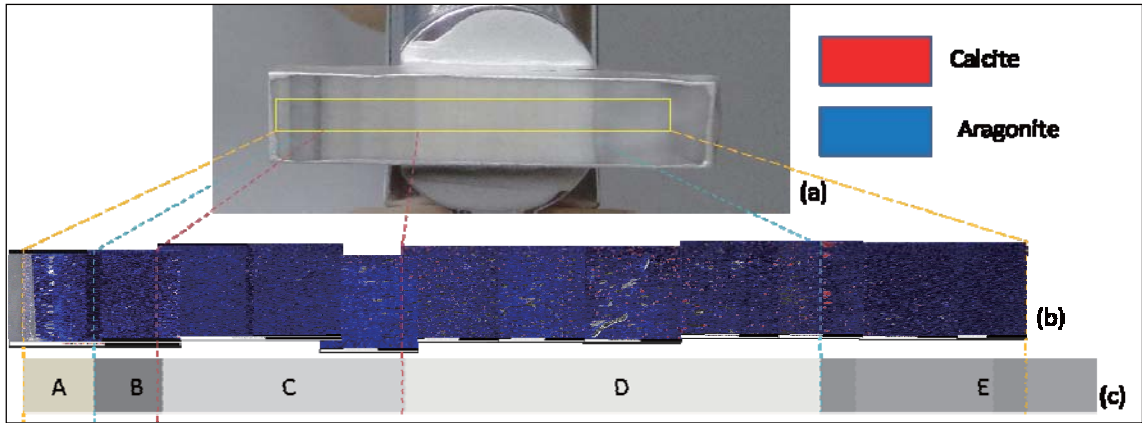


Fig. 4-17 瑞穗虎爺溫泉水管結垢礦物相

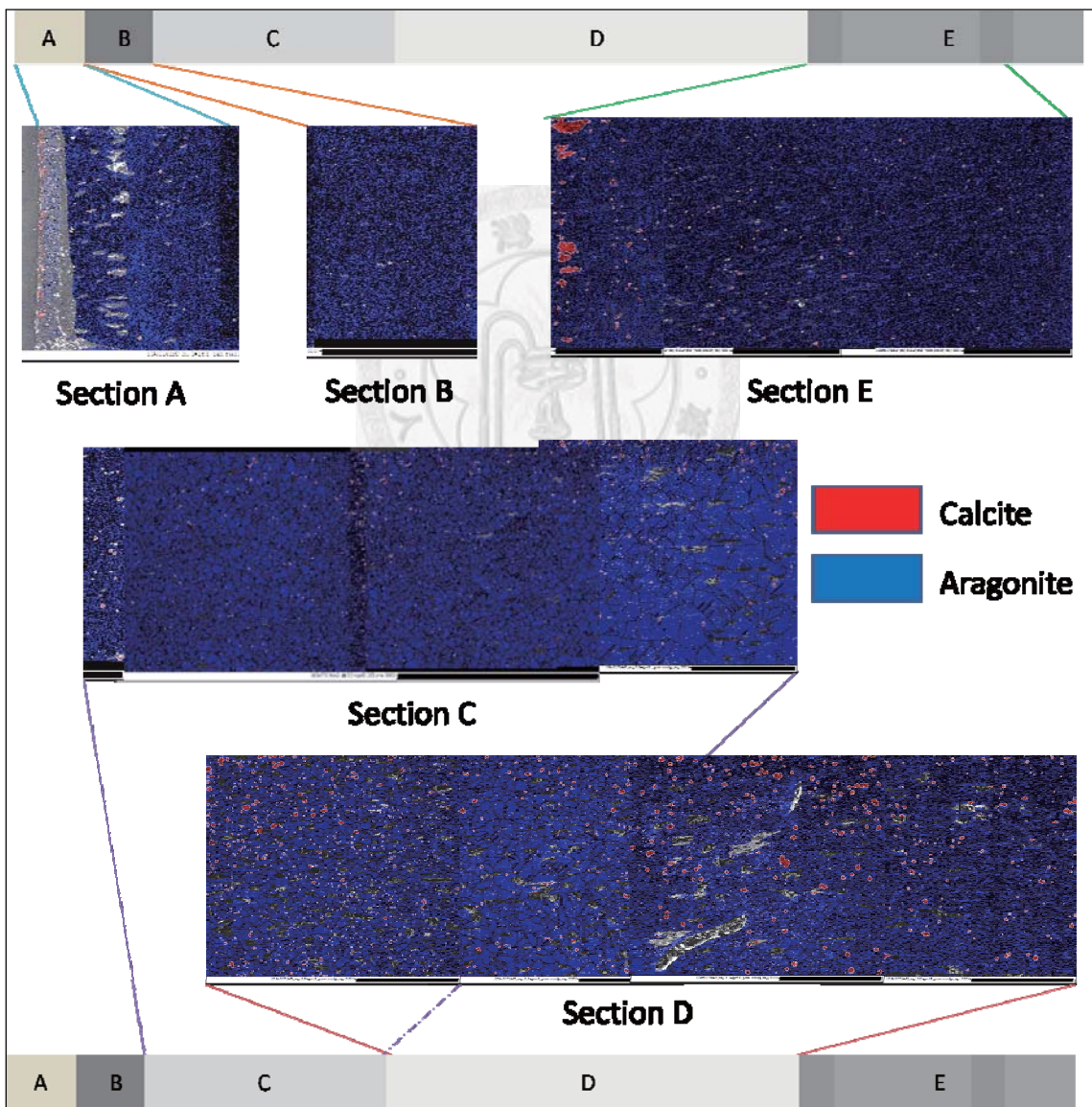


Fig. 4-18 瑞穗虎爺溫泉水管結垢礦物相各層圈放大圖

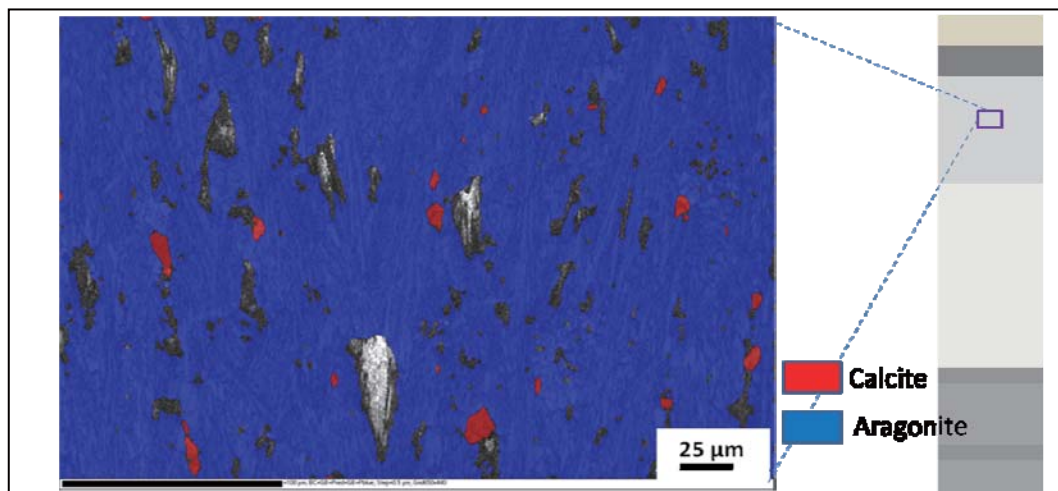


Fig. 4-19 瑞穗虎爺溫泉水管結垢細部礦物相放大圖

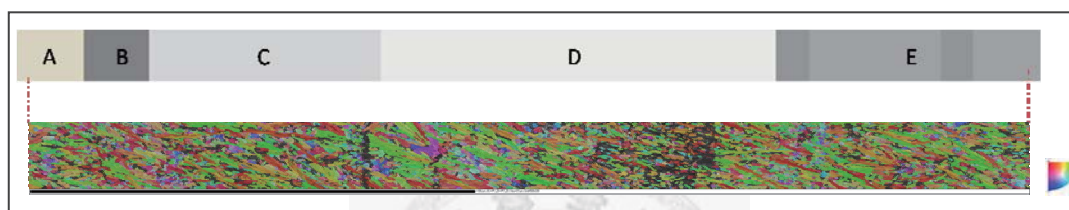


Fig. 4-20 瑞穗虎爺溫泉水管結垢晶軸方向

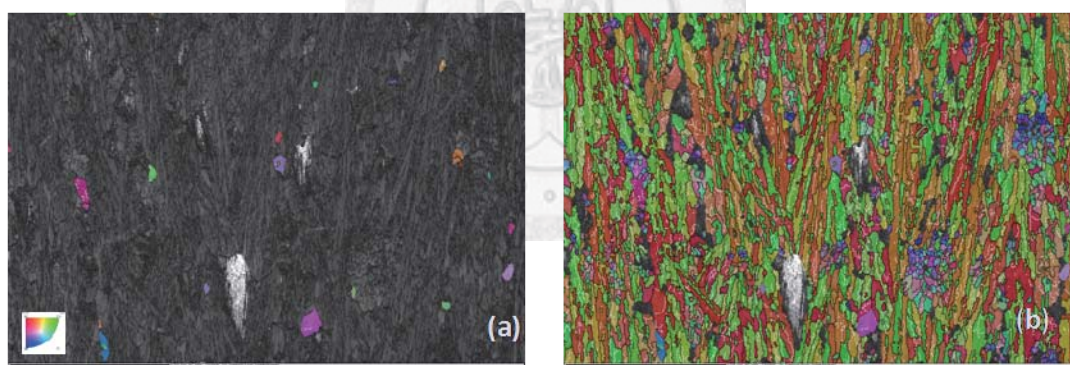


Fig. 4-21 瑞穗虎爺溫泉水管結垢結晶軸方向放大圖：(a)方解石 (b)霏石

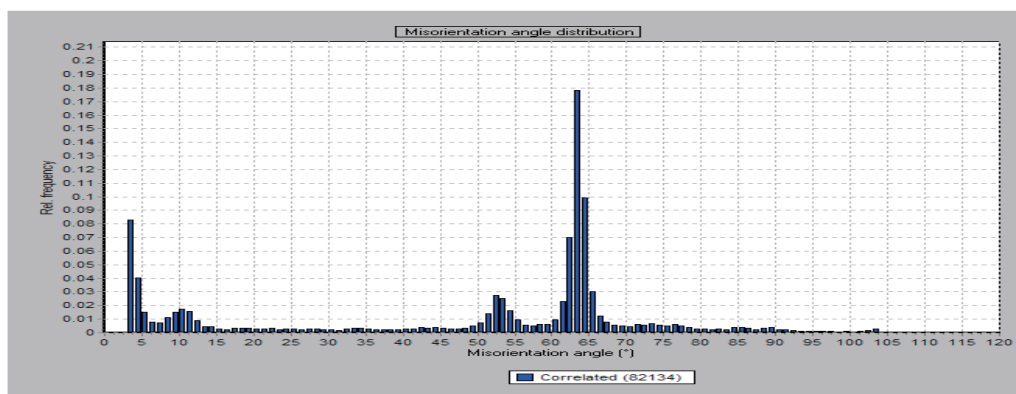


Fig. 4-22 瑞穗虎爺溫泉水管結垢晶界角度分布圖

4.3.5 結垢元素分布

下列 Fig. 4-23 到 Fig. 4-28 為以鉬管為 X 光源，用微米級 X 射線螢光掃描分析儀(μ -XRF)分析瑞穗虎爺溫泉水管結垢的元素含量分布。Fig. 4-23、Fig. 4-24、Fig. 4-25 各為鈣、鋇和鋇在虎爺溫泉水管結垢的元素含量的分布圖。從這些圖可以看出各層的二價離子含量差異不大，唯在 E 層的 e-1 區域和 e-2 區域有高含量的鈣離子，原子序較大的鋇離子和鋇離子在這兩個地方驟減。

Fig. 4-26、Fig. 4-27 和 Fig. 4-28 分別是鐵、錳和銅離子在虎爺溫泉水管結垢的元素的含量分布圖，此三張圖顯示鐵離子和錳離子在 e-1 區和 e-2 區顯著的上升，而銅離子在此兩處則下降不少。

其餘的過度元素如鉻、鎳、鋅、鈦、鎳和元素矽則從頭到尾跳動幅度頗大，在 e-1 和 e-2 區則沒有太突出的變動。因這些元素含量較少，誤差較大，故還需再查證其可信度。

依照 μ -XRF 做出的結果，以能量散布分析儀(EDS) 針對 e-1 區域快速分析的結果如 Fig. 4-32 和 Table 4-16 所示：左上方的圖為 EDS 打點的位置：spectrum1 在 E 層(霏石)、spectrum2 位在 e-1 區(方解石)、spectrum3 位在 D 層(霏石)，由 EDS 分析的結果(Table 4-16)：D 層和 E 層的元素組成非常類似，以碳、氧、鈣、鋇、鋇為主，而 e-1 區的元素組成則和 D 層、E 層非常不同，原子序較大的鋇和鋇在此處銳減，反倒出現原子序較小的鎂和鐵。

以更精確定量卻耗時較久的波長散布分析儀(WDS)在同樣這三個位置打點(Table 4-17)：鋇原子在 D 層、E 層的重量百分比分別為 4.9% 和 5.6%，在這兩個地方碳酸鈣的晶體(霏石)中鋇的比例大約是鈣的五分之一和七分之一，然而在 e-1 區(方解石)，鋇的重量百分比驟降至 0.85%。在 D 層、E 層並未出現的鎂離子卻在 e-1 區有 0.4% 的含量。相似的，D 層和 E 層不含鐵，然而 e-1 區鐵的重量百分比含量卻可達到 12.6%。

由上述微米級 X 射線螢光掃描分析儀、能量散布分析儀和波長散布分析儀分析瑞穗虎爺溫泉水管結垢內元素含量變化的結果可以發現：A 層、B 層、C 層、D 層和 E 層雖然顏色不同，然而在主要的元素上差異並不大。反倒是碳酸鈣的晶型為方解石或霏石對元素影響顯著，霏石內多鋇和鋇，方解石內多鎂、鐵和錳。

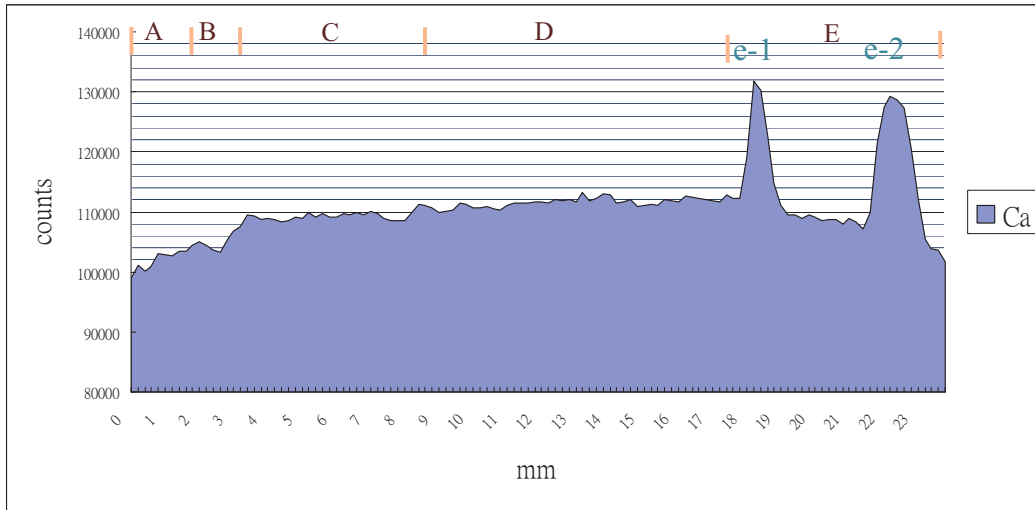


Fig. 4-23 虎爺結垢鈣元素分布

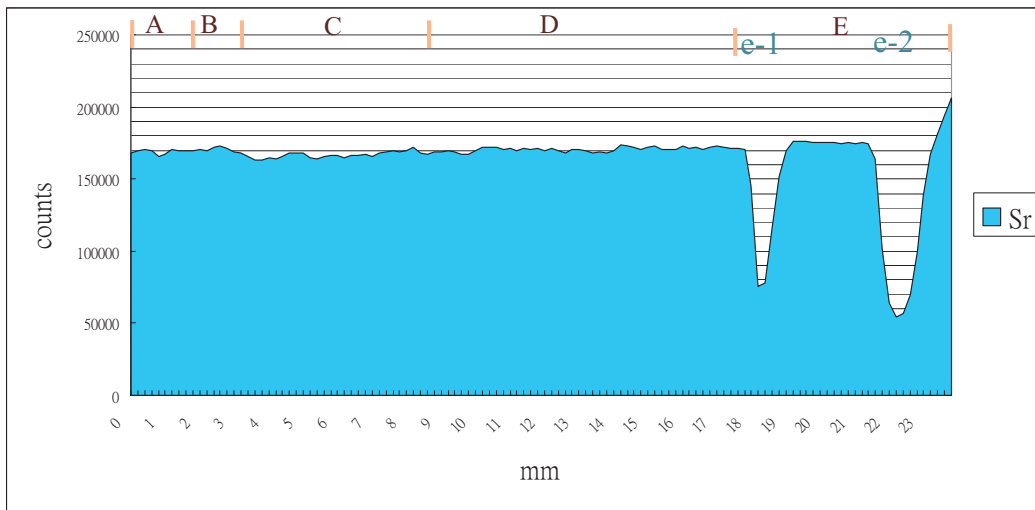


Fig. 4-24 虎爺結垢鋇元素分布

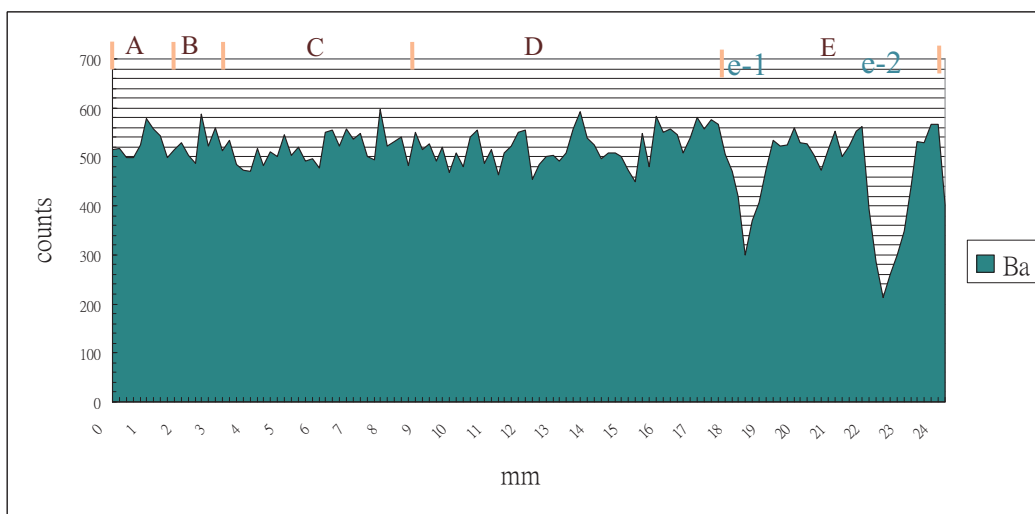


Fig. 4-25 虎爺結垢鋇元素分布

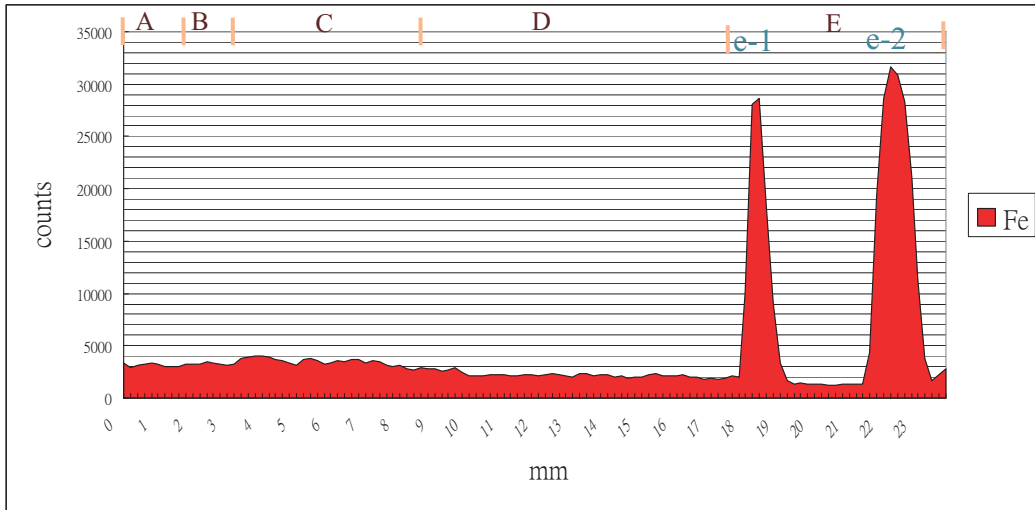


Fig. 4-26 虎爺結垢鐵元素分布

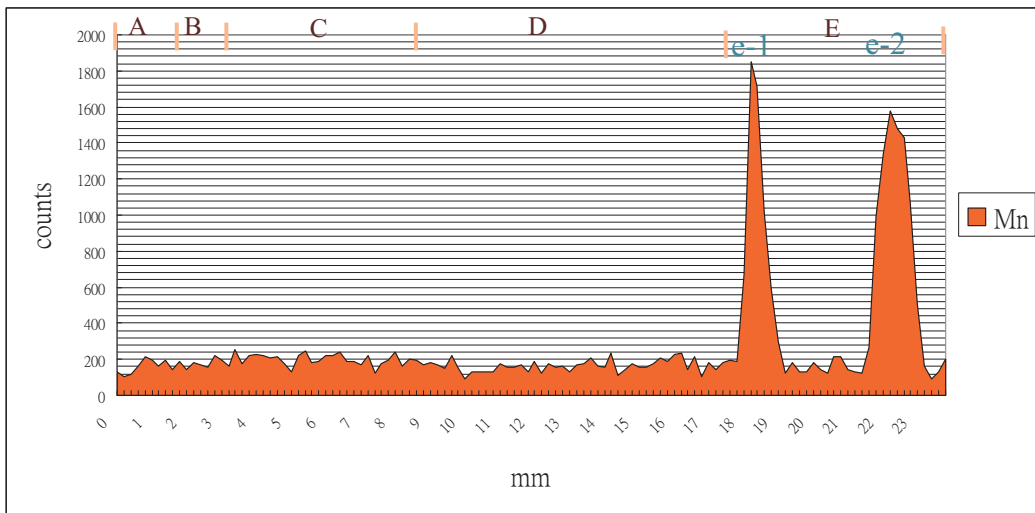


Fig. 4-27 虎爺結垢錳元素分布

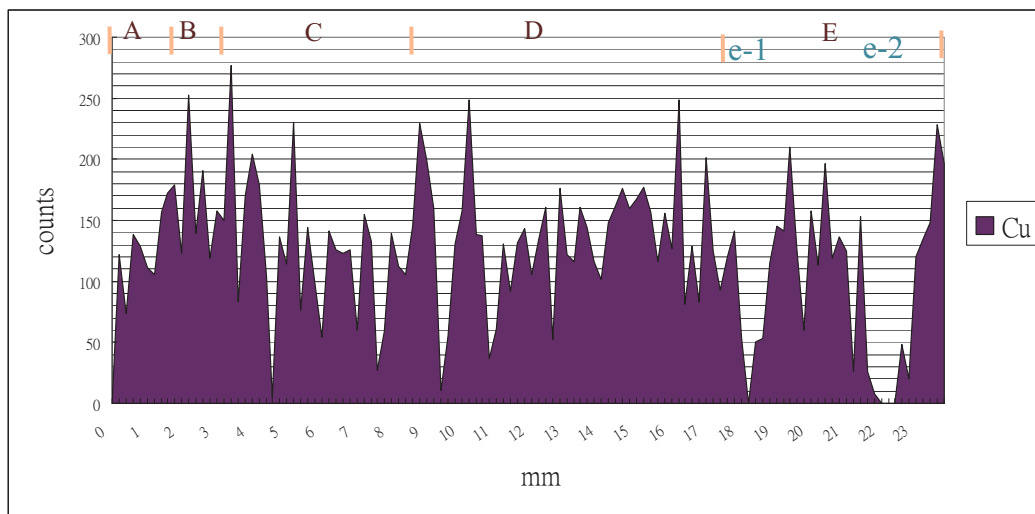


Fig. 4-28 虎爺結垢銅元素分布

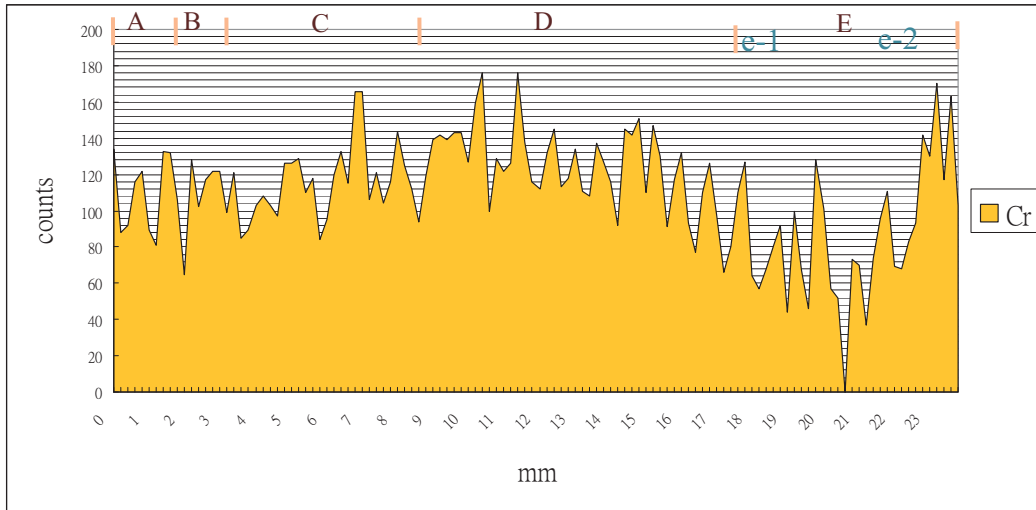


Fig. 4-29 虎爺結垢鉻元素分布

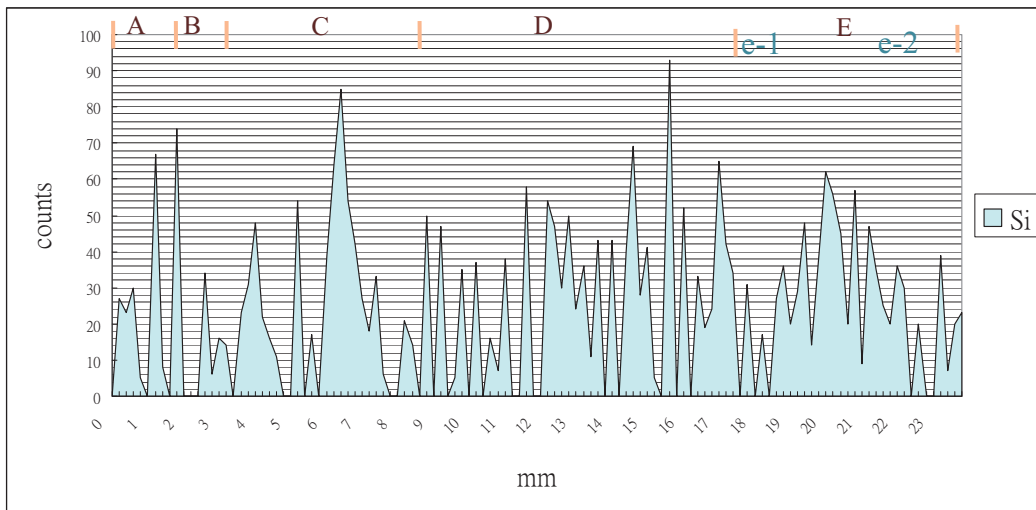


Fig. 4-30 虎爺結垢矽元素分布

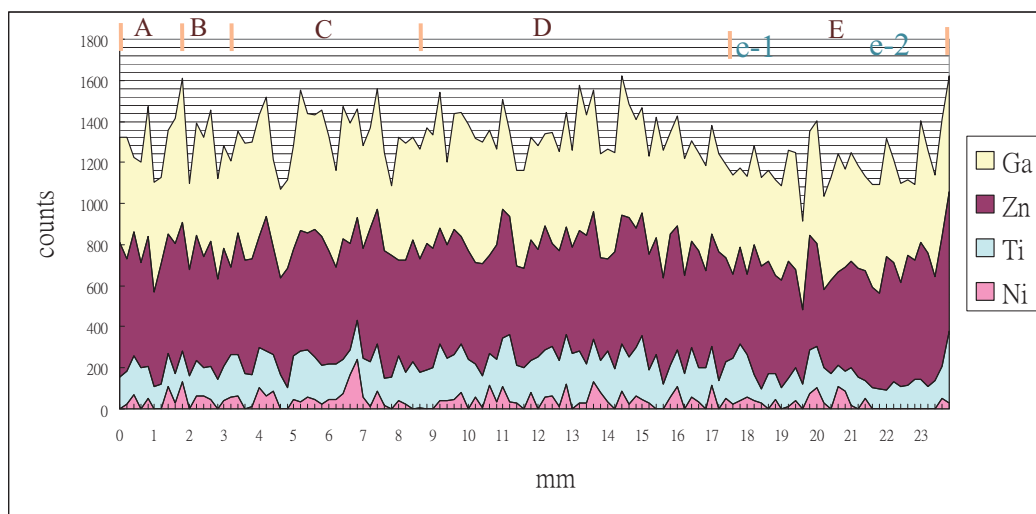


Fig. 4-31 虎爺結垢鎩、鋅、鈦、鎳元素分布

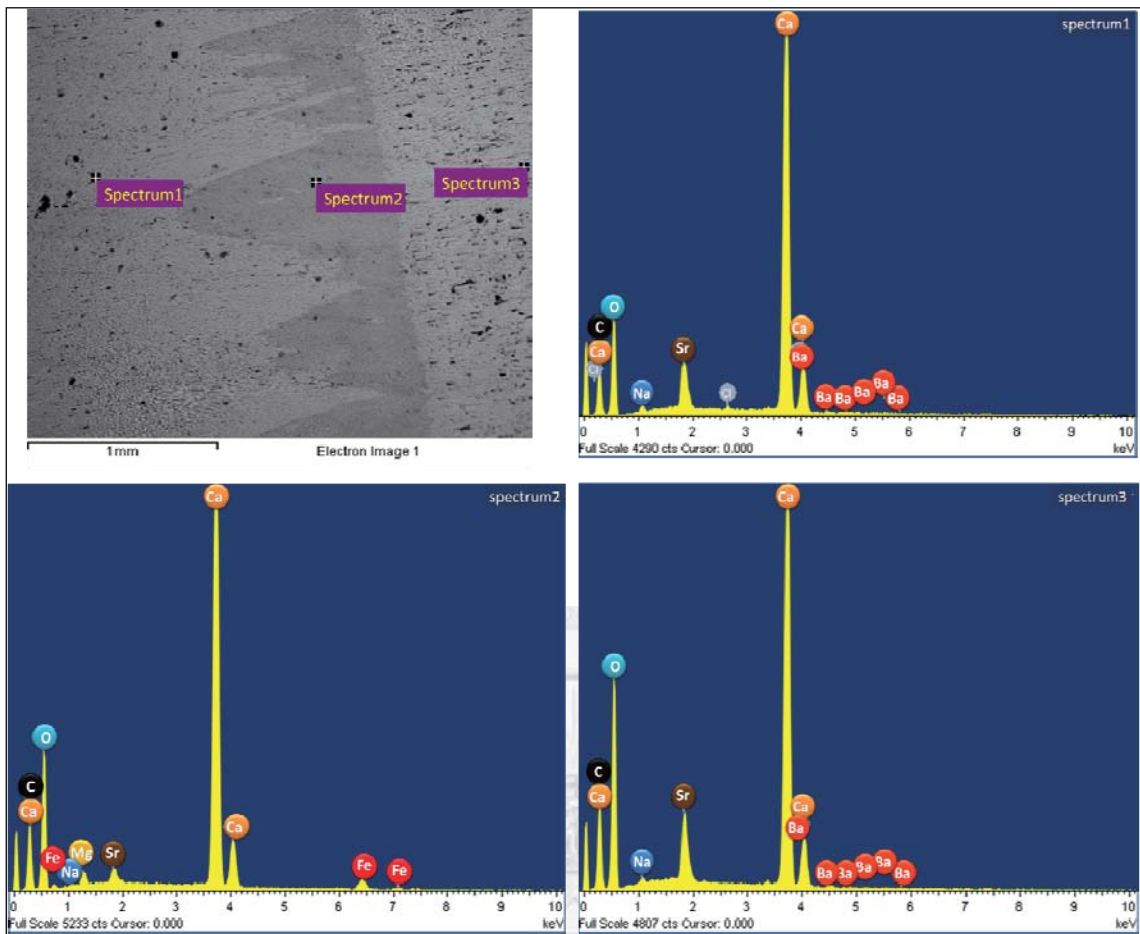


Fig. 4-32 瑞穗虎爺結垢 e-1 區域 EDS 分析圖

Table 4-16 瑞穗虎爺結垢 e-1 區域附近 EDS 元素百分比

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	Cl	Ca	Fe	Sr	Ba	Total
Spectrum 1	Yes	15.84	38.88	0.77		0.27	36.98		6.32	0.94	100.00
Spectrum 2	Yes	15.18	45.42	0.33	0.83		33.99	2.65	1.61		100.00
Spectrum 3	Yes	17.96	47.92	0.40			27.04		6.10	0.59	100.00

All results in weight%

Table 4-17 瑞穗虎爺溫泉結垢 e-1 區域 WDS 元素百分比

Standards :					
C	Calcite_20kV	9/29/2010 1:49:26 PM	O	BaTiO3_20kV	10/5/2010 3:34:34 PM
Na	Albite_20kV	6/30/2010 3:29:32 PM	Mg	Olivine_20kV	9/29/2010 2:03:13 PM
K	KCl_20kV	9/24/2010 3:28:13 PM	Ca	Calcite_20kV	9/29/2010 3:45:14 PM
Fe	IRON_20kV	9/28/2010 10:06:03 AM	Sr	SrF2_25kV	9/29/2010 1:57:49 PM

spectrum1										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight%	Weight % Sigma	Atomic%
C	WDS	Ka	10.2	2.46	0.04	0.01	0.74	15.2	3.11	23.8
O	WDS	Ka	27.5	0.52	0.07	0.00	0.57	52.9	2.00	62.4
Na	WDS	Ka	0.26	0.02	0.00	0.00	0.70	0.40	0.03	0.33
Ca	WDS	Ka	22.8	0.19	0.21	0.00	0.97	25.9	1.00	12.2
Sr	WDS	La	4.34	0.21	0.04	0.00	0.85	5.63	0.34	1.21
Totals								100		

spectrum2										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight%	Weight % Sigma	Atomic%
C	WDS	Ka	15.3	3.11	0.06	0.01	0.78	11.5	2.07	20.5
O	WDS	Ka	39.4	0.69	0.10	0.00	0.57	40.8	1.07	54.9
Na	WDS	Ka	2.20	0.06	0.01	0.00	0.63	2.07	0.08	1.93
Mg	WDS	Ka	0.55	0.02	0.00	0.00	0.72	0.45	0.02	0.40
K	WDS	Ka	15.6	0.33	0.12	0.00	1.22	7.52	0.24	4.14
Ca	WDS	Ka	39.5	0.28	0.36	0.00	0.96	24.1	0.62	13.0
Fe	WDS	Ka	17.7	0.72	0.18	0.00	0.82	12.7	0.55	4.88
Sr	WDS	La	1.15	0.12	0.01	0.00	0.80	0.85	0.09	0.21
Totals								100		

spectrum3										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight%	Weight % Sigma	Atomic%
C	WDS	Ka	8.64	2.26	0.04	0.01	0.76	9.40	2.23	16.5
O	WDS	Ka	26.6	0.50	0.07	0.00	0.47	46.4	1.24	61.3
Na	WDS	Ka	0.72	0.03	0.00	0.00	0.70	0.85	0.04	0.78
K	WDS	Ka	4.66	0.17	0.03	0.00	1.23	3.12	0.14	1.68
Ca	WDS	Ka	41.6	0.29	0.39	0.00	0.97	35.3	0.94	18.6
Sr	WDS	La	5.08	0.23	0.04	0.00	0.85	4.92	0.23	1.19
Totals								100		

4.3.6 結垢孔隙率分佈

Fig. 4-33 為以掃描式電子顯微鏡用二次電子(SE)拍攝拋光過的瑞穗虎爺溫泉水管結垢，由 Fig. Fig. 4-33 (b)放大 120 倍的照片可以很明顯的看出 A 層、B 層、C 層、D 層和 E 層的孔隙率差異極大。將同樣的樣本以掃描式電子顯微鏡放大 150 倍拍照，調整明暗對比至可將孔洞圈繪最清楚的狀況，將圖接起來，見 Fig. 4-33 (a)。可以發現：孔洞呈現條帶狀分布，在同一層圈有相似的孔隙率，將孔隙比例做為圖片切割的依據，用軟體 Image J 統計出孔隙率和孔洞大小：Table 4-18，再將按其位置繪製成 Fig. 4-34 虎爺結垢孔隙率分布圖和 Fig. 4-35 孔洞大小分布圖。

由 Fig. 4-34、Fig. 4-35 可以看出不同的層有差異極大的孔隙率和孔洞大小。在最白的 D 層有最高的孔隙率，在 25%左右；其孔洞大小也是全部裡面最大的。在最黑的 B 層孔隙率極低，不到 1%，其孔洞大小也是全部裡面最小的；而次黑的 E 層孔隙率和孔洞大小都是全部裡面次小的。

Fig. 4-36 為從各層之中挑一張 SEM 孔洞影像，從這些影像可以看到孔洞的型狀為楔形，這與此處礦物相大多為長條針狀的霏石有關，由此也可判斷這些孔洞是霏石晶體與晶體間的空隙。D 層的晶體長得最亂，所以其孔隙率和孔洞都最大，B 層因較井然有序所以孔隙率和孔洞較小。且 e-1 和 e-2 也有低孔隙率。

Table 4-18 瑞穗虎爺溫泉水管結垢孔隙率與孔洞大小分布

picture	Average Size (ppi)	Area Fraction (%)	Picture	Average Size (ppi)	Area Fraction (%)
Ho_0.jpg	24.8	0.9	Ho_15.jpg	136	27.1
Ho_1.jpg	40.7	5.1	Ho_16.jpg	114	26.8
Ho_2.jpg	81.8	15	Ho_17.jpg	91.4	24.3
Ho_3.jpg	59.1	12	Ho_18.jpg	95.0	23.6
Ho_4.jpg	19.9	0.8	Ho_19.jpg	120	24.9
Ho_5.jpg	18.7	0.6	Ho_20.jpg	143	26.5
Ho_6.jpg	78.6	19	Ho_21.jpg	129	22.4
Ho_7.jpg	44.7	5.1	Ho_22.jpg	42.7	6.80
Ho_8.jpg	70.2	22	Ho_23.jpg	62.6	16.6
Ho_9.jpg	58.2	13	Ho_24.jpg	55.6	15.3
Ho_10.jpg	139	27	Ho_25.jpg	49.6	12.4
Ho_11.jpg	27.5	12	Ho_26.jpg	29.7	5.60
Ho_12.jpg	48.3	8.2	Ho_27.jpg	40.2	11.7
Ho_13.jpg	89.4	21	Ho_28.jpg	49.0	15.2
Ho_14.jpg	77.6	18	Ho_29.jpg	26.7	3.50

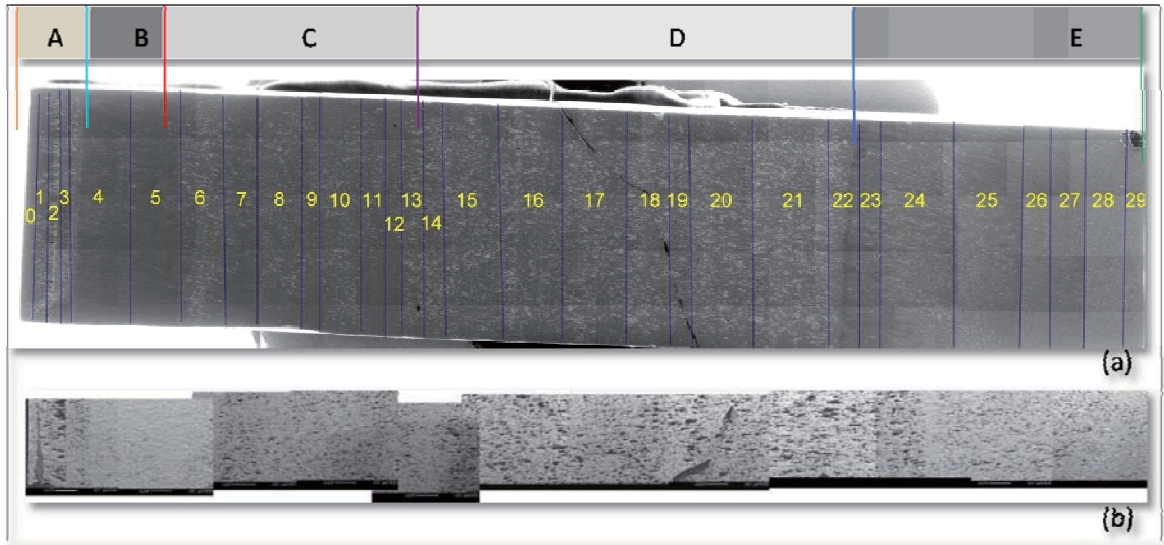


Fig. 4-33 瑞穗虎爺結垢 SEM 影像(a)放大 150 倍影像(b)放大 120 倍影像

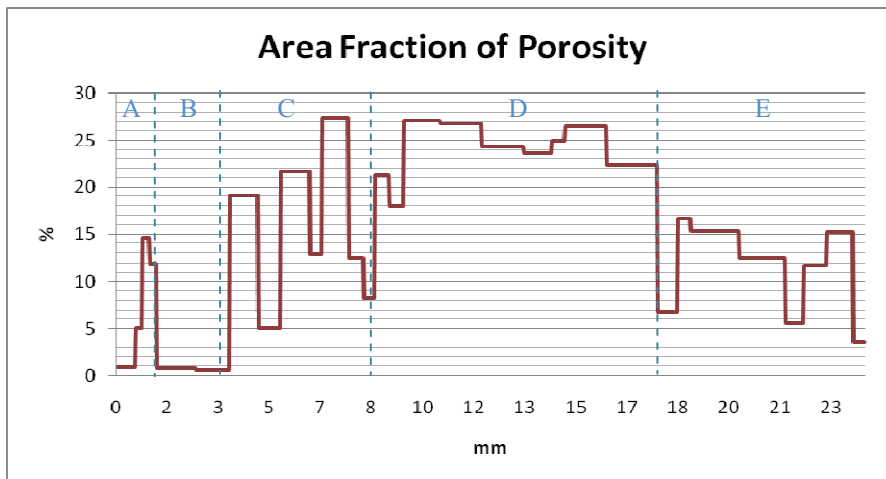


Fig. 4-34 瑞穗虎爺結垢孔隙率分布

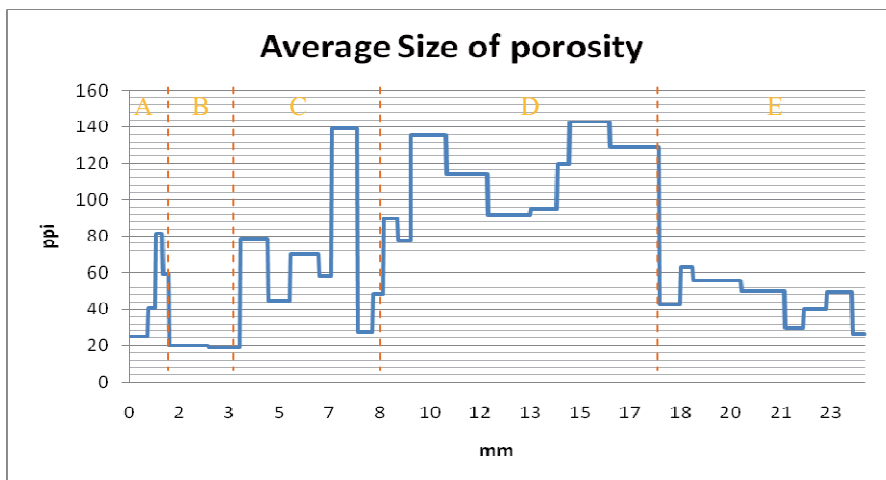


Fig. 4-35 瑞穗虎爺結垢孔隙大小分布

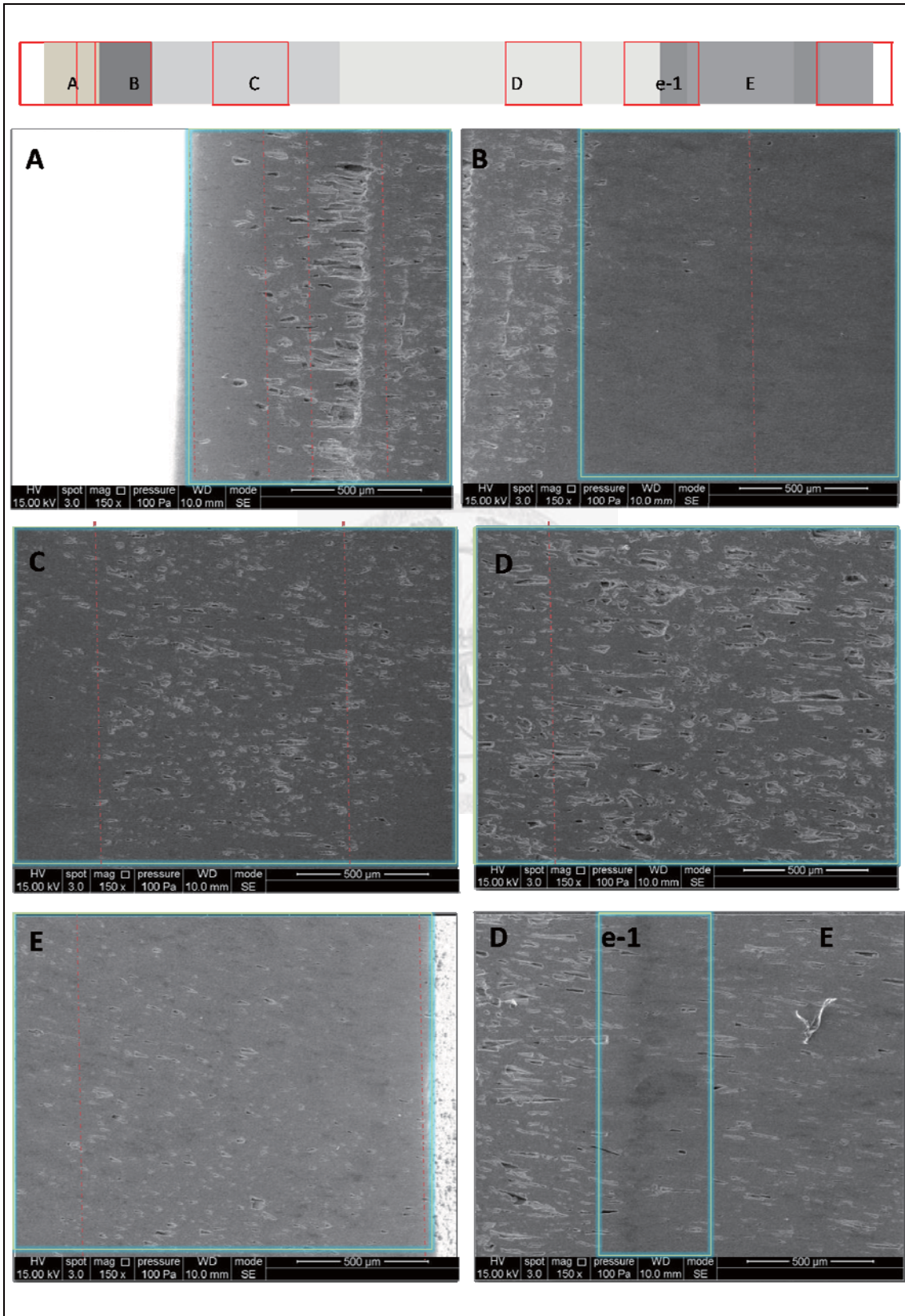


Fig. 4-36 瑞穗虎爺溫泉結垢 SEM 孔洞影像照片

4.3.7 結晶大小分布

將瑞穗虎爺溫泉會館的結垢製成薄片，在光學顯微鏡底下會看到由細小圓形霰石顆粒組成的條帶鑲嵌在長條針狀的霰石條帶內。將光薄片從結垢與水管接壤處拍攝至結垢最內層並接圖起來即成 Fig. 4-37 (a)。因為每張照片有色差，所以將條帶位置和條帶粗細按比例繪成 Fig. 4-37 (b)的示意圖，深紫色的即為由細顆粒霰石所組成的條帶出現的地方。

由 Fig. 4-37 可以看出：與水管壁接壤的 A 層最外側有較大的圓形霰石顆粒，然後才有長條針狀的霰石長出，而後又出現圓形細小的霰石顆粒所組成的條帶。顏色最深的 B 層全部是長條針狀的霰石所組成，排列井然有序。

顏色較淺的 C 層基底也是由長條針狀的霰石所組成，上面散布著由細小圓形的霰石顆粒所組成的條帶。而顏色最白的 D 層雖然基底也是由長條針狀的霰石所組成，但排列較無規則，且出現許多由細小圓形的霰石顆粒組成的條帶。D 層條帶與條帶間的距離是全部裡面最密的，且每層條帶的寬度也是全部裡面最寬的。如 Fig. 4-37 (b)所示。

顏色次深的 E 層如同 B 層，也無細小的圓形顆粒組成的條帶。其排列亦井然有序。在 e-1 處可發現較大塊的方解石晶體(約 1 mm×0.5 mm)略呈透鏡狀鑲嵌在霰石晶體內。

比較肉眼和光學顯微鏡所見：肉眼即可看到瑞穗虎爺溫泉水管結垢中的 A 層、C 層、D 層有一層層的條帶，而 B 層和 E 層則看不出條帶。在顯微鏡底下可以發現這些條帶是由細小圓形的霰石顆粒所組成。且在顏色最深的兩層 B 層和 E 層看不見這些細小圓形顆粒組成的條帶，只看得到排列井然有序的長條針狀霰石晶體。而顏色最白的 D 層有最多由細小圓形顆粒組成的條帶，條帶在此處最密也最寬。細小圓形顆粒條帶下仍有長條針狀的霰石晶體，此處的霰石晶體排列較為疏鬆且無序。但這些長條針狀的霰石晶體仍然非常的長，就算在 C 層、D 層鑲嵌許多由細小圓形顆粒組成的條帶，長條針狀的霰石的晶體仍可穿透這些連續的條帶。

而以電子背散射式繞射分析儀偵測出各層之中均有細小的方解石晶體，在光學顯微鏡下則不易看出，推測這些細小的方解石晶體乃填充在霰石晶體的縫隙之間。唯在 e-1 區可看到較大塊的方解石晶體。

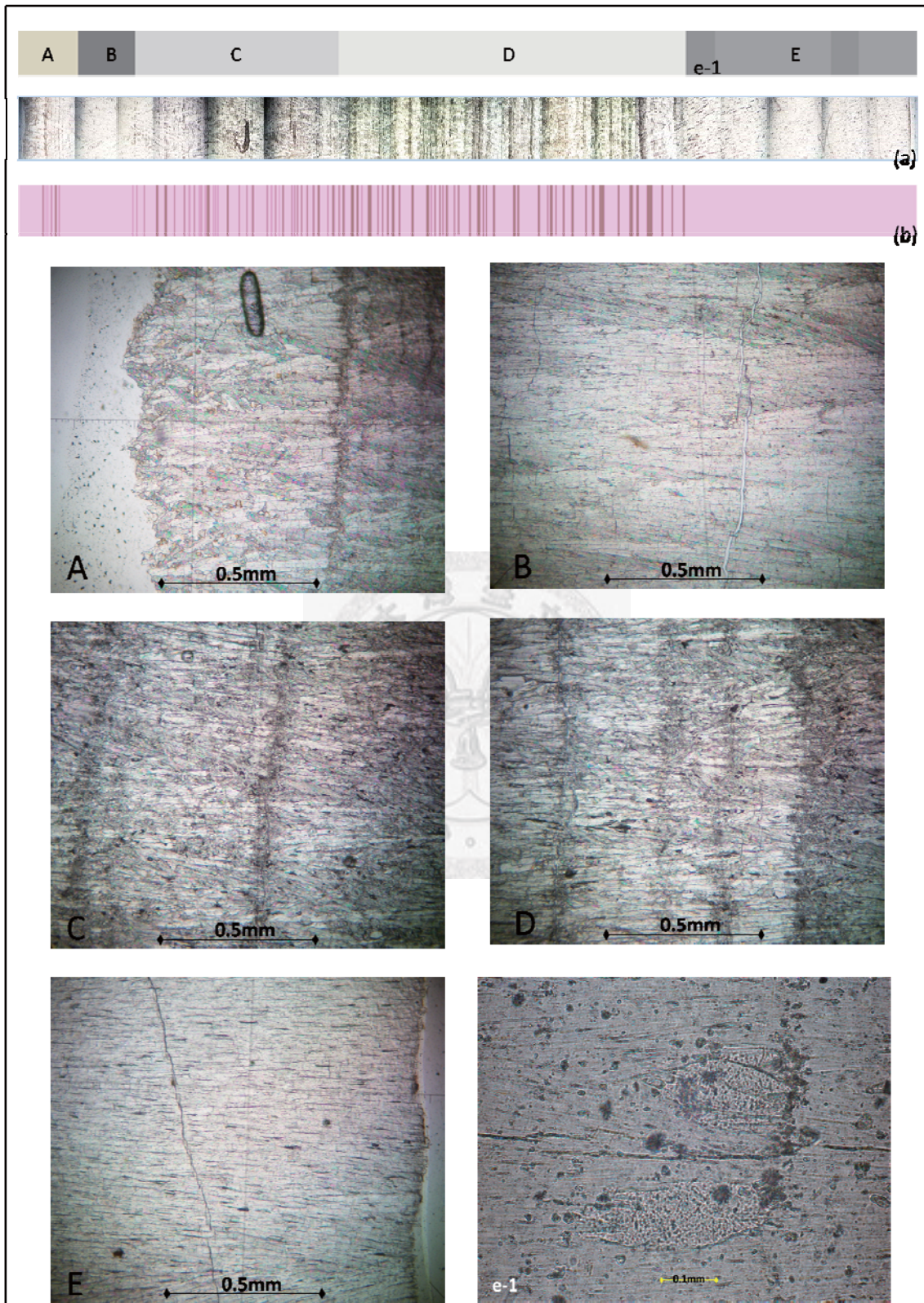


Fig. 4-37 瑞穗虎爺溫泉結垢光礦圖 (a)光礦條帶接圖照片 (b)條帶示意圖

4.4 知本東美溫泉飯店結垢分析結果

4.4.1 碳十四定年分析結果

Table 4-19 為委託台灣大學貴重儀器中心所做出來的知本東美溫泉飯店水管結垢的碳十四定年分析結果，在不做任何校正的狀況下，碳十四定年所做出的年代為老於 47,000 年。

以前章節 3-9-c 式： $t = T_0 + 19035 \log F$ 做碳酸鹽稀釋效應的校正，設現代碳值為(-25‰)則全公式變為： $t = T_0 + 19035 \log (\delta^{13}C_{sample} / -25‰)$ 將 $\delta^{13}C_{sample}$ 以 -2.6‰帶入， T_0 以 47000 帶入，得校正年代 t 值為 28,289(B.P.)也就是說知本溫泉水樣還是老於兩萬八千年，年代甚久。

此結果與經濟部水利署(2009)採知本東遊季溫泉度假村、統茂飯店、和 Y-Y 旺渡假村的溫泉水所做的定年相互對照(Table 4-20)，可發現知本溫泉水的年代皆非常古老。有一說是此區的溫泉井夾帶豐富的地層深層氣體，如二氧化碳、甲烷、硫化氫，這些氣體可能使定年結果偏大，須進一步研究。

Table 4-19 知本東美溫泉結垢碳十四定年分析結果

* Radiocarbon Age	>47000yr BP
$\Delta^{14}C$	<-997.4‰
** Per cent modern	<0.2%

Table 4-20 知本地區碳十四定年(參考經濟部水利署，2009)

研究計畫	樣本狀態	地點	^{14}C 年代 (BP)	$\delta^{13}C$ (‰)	校正年代 (BP)
水利署委託 成大地科	溫泉水樣	東遊季溫泉 度假村	38700±900	-2.2	18600* ^a -24300* ^b
水利署委託 成大地科	溫泉水樣	統茂飯店	41500±900	-4.3	27000* ^a -33000* ^b
水利署委託 成大地科	溫泉水樣	Y-Y 旺渡 度假村	40100±800	-3.6	24100* ^a -29800* ^b
本研究	溫泉水結垢	東美溫泉 飯店	>47000	-2.6	>28289* ^a

^a：設現代 $\delta^{13}C$ 值為-25‰；^b設現代 $\delta^{13}C$ 值為-12.5‰ 以 $t = T_0 + 19035 \log (\delta^{13}C_{sample} / \delta^{13}C_{now})$

4.4.2 碳氧同位素分析結果

Table 4-21 是委託師大地球科學系穩定同位素實驗室所做的碳氧同位素分析，將 Table 4-21 的數據畫成 Fig. 4-38 知本東美溫泉結垢碳同位素分析結果以及 Fig. 4-39 知本東美溫泉結垢氧同位素分析結果。

由 Table 4-21 和 Fig. 4-38 可發現知本東美溫泉飯店的方解石結垢 $\delta^{13}\text{C}$ 值介在 -2.64‰到-2.86‰之間，黃色疏鬆處的結垢 $\delta^{13}\text{C}$ 值為-2.41 與其他地方相差極大。由 Fig. 4-12 各種 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍與虎爺、東美 $\delta^{13}\text{C}$ 範圍可看出東美的 $\delta^{13}\text{C}$ 仍坐落在無機範圍內，與有機碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 相差甚遠。

由 Table 4-21 和 Fig. 4-39 可發現知本東美溫泉飯店結垢的 $\delta^{18}\text{O}$ 介在-9.40 到 -10.16 之間，整體上有漸輕的趨勢，在黃色疏鬆處並無明顯變化。

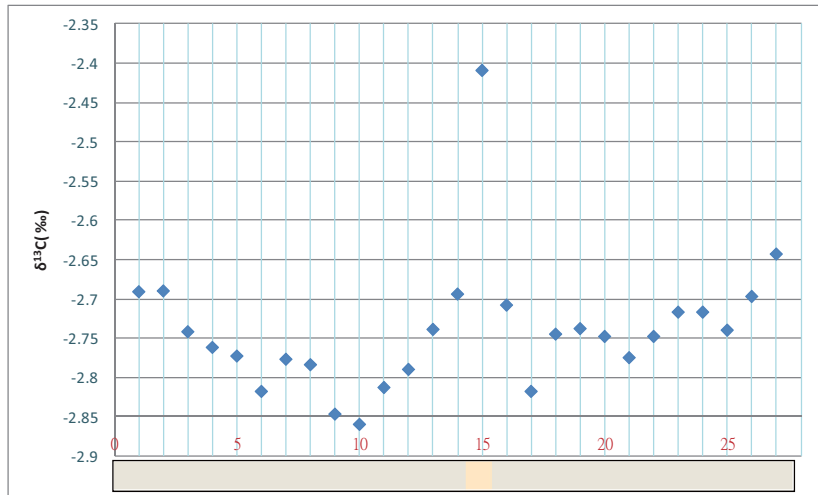


Fig. 4-38 知本東美溫泉結垢碳同位素分析結果

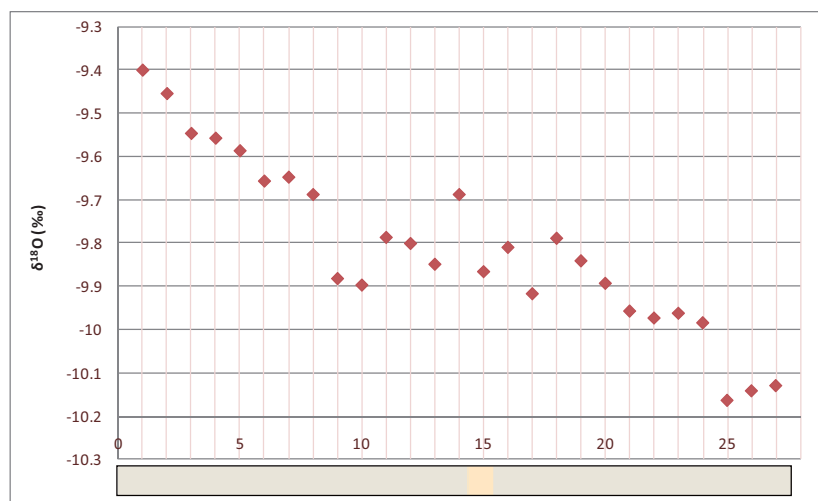


Fig. 4-39 知本東美溫泉結垢氧同位素分析結果

Table 4-21 知本東美溫泉結垢碳氧同位素分析結果

照片編號	d ¹³ C:-48.572 (‰ vs. PDB)	std error		w.r.t. SMOW	d ¹⁸ O:-19.542 (‰)	std error
DungMei01	-2.69	0.003		21.2	-9.40	0.006
DungMei02	-2.69	0.004		21.1	-9.46	0.006
DungMei03	-2.74	0.004		21.0	-9.55	0.005
DungMei04	-2.76	0.003		21.0	-9.56	0.005
DungMei05	-2.77	0.002		21.0	-9.59	0.007
DungMei06	-2.82	0.003		20.9	-9.66	0.006
DungMei07	-2.78	0.003		20.9	-9.65	0.004
DungMei08	-2.78	0.001		20.8	-9.69	0.007
DungMei09	-2.85	0.005		20.7	-9.88	0.007
DungMei10	-2.86	0.004		20.6	-9.90	0.004
DungMei11	-2.81	0.005		20.8	-9.79	0.007
DungMei12	-2.79	0.004		20.7	-9.80	0.007
DungMei13	-2.74	0.005		20.7	-9.85	0.006
DungMei14	-2.69	0.002		20.9	-9.69	0.002
DungMei15	-2.41	0.002		20.7	-9.87	0.007
DungMei16	-2.71	0.003		20.7	-9.81	0.005
DungMei17	-2.82	0.006		20.6	-9.92	0.007
DungMei18	-2.75	0.003		20.8	-9.79	0.004
DungMei19	-2.74	0.002		20.7	-9.84	0.004
DungMei20	-2.75	0.004		20.7	-9.89	0.004
DungMei21	-2.78	0.004		20.6	-9.96	0.005
DungMei22	-2.75	0.002		20.6	-9.97	0.004
DungMei23	-2.72	0.003		20.6	-9.96	0.003
DungMei24	-2.72	0.004		20.6	-9.99	0.006
DungMei25	-2.74	0.005		20.4	-10.2	0.011
DungMei26	-2.70	0.006		20.4	-10.1	0.010
DungMei27	-2.64	0.005		20.4	-10.1	0.011

4.4.3 結垢結晶形式

Fig. 4-40、Fig. 4-41 為 X 光繞射分析儀對知本東美溫泉水垢所做的分析結果。Fig. 4-40 為除掉中間黃色較疏鬆部分外的全部東美溫泉水垢，Fig. 4-41 則為知本東美溫泉結垢的黃色疏鬆部分。由此兩圖可以看出知本東美溫泉水管結垢為極純的方解石(2-theta : 29.4°、39.34°、39.52°、43.07°)，只有在中間黃色疏鬆部分層為方解石與霏石(2-theta : 26.2°、27.27°、33.17°、37.96°)的混合。

以背散射電子繞射分析儀分析知本東美溫泉水管結垢(Fig. 4-42 和 Fig. 4-43)可得到和 X 光繞射分析儀相同的結果，知本東美溫泉水管結垢為由極純的塊狀方解石所組成。而在結垢中層，用肉眼看起來黃色疏鬆的部分，則為方解石和霏石共同生長的地方。由 Fig. 4-43 可以發現方解石為塊狀緻密的相互鑲嵌的構造，霏石則十分疏鬆細碎。

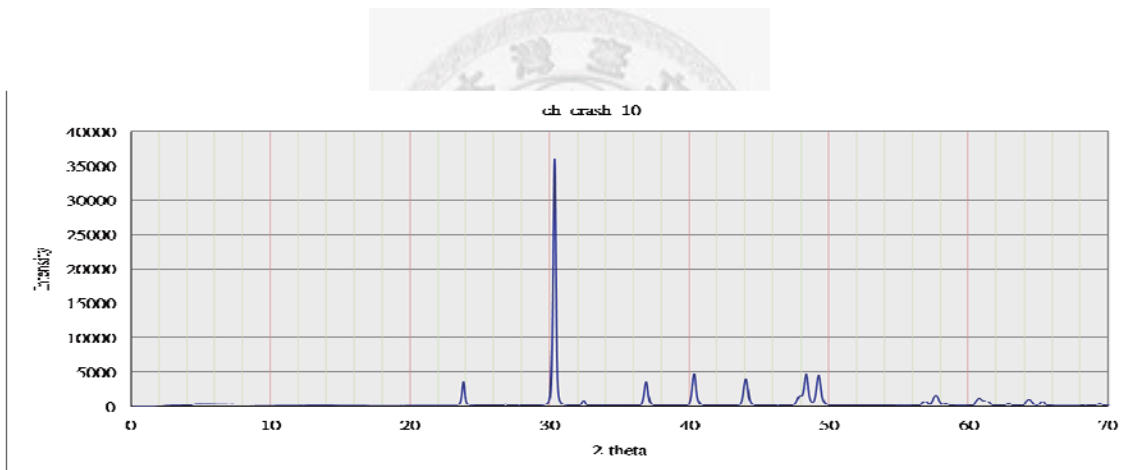


Fig. 4-40 知本東美溫泉飯店結垢 XRD 圖

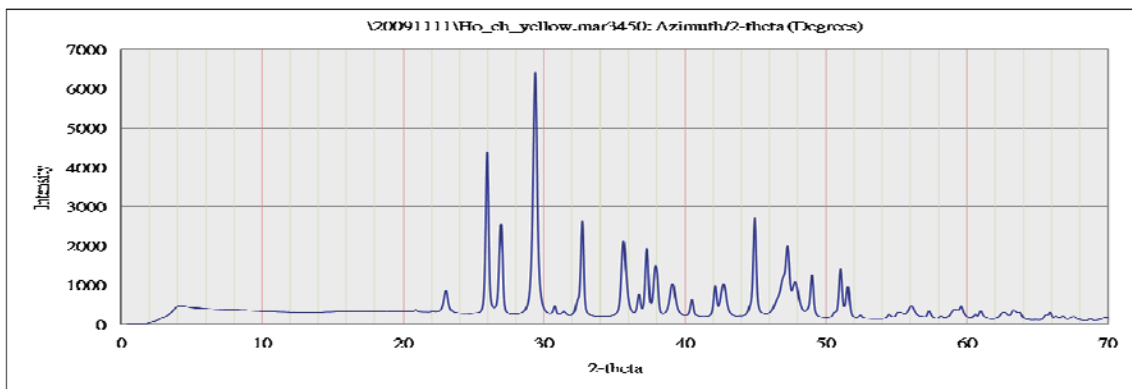


Fig. 4-41 知本東美溫泉飯店結垢黃色疏鬆部分 XRD 圖

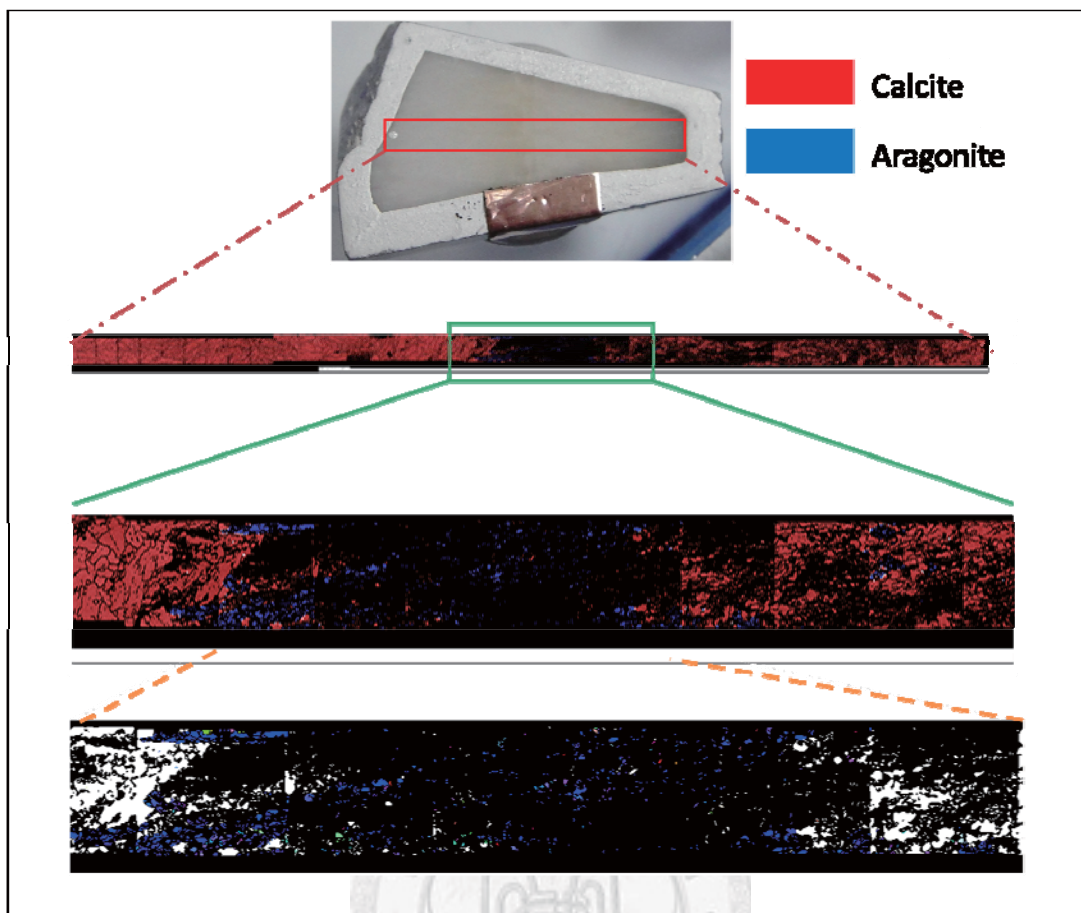


Fig. 4-42 知本東美水管結垢礦物相

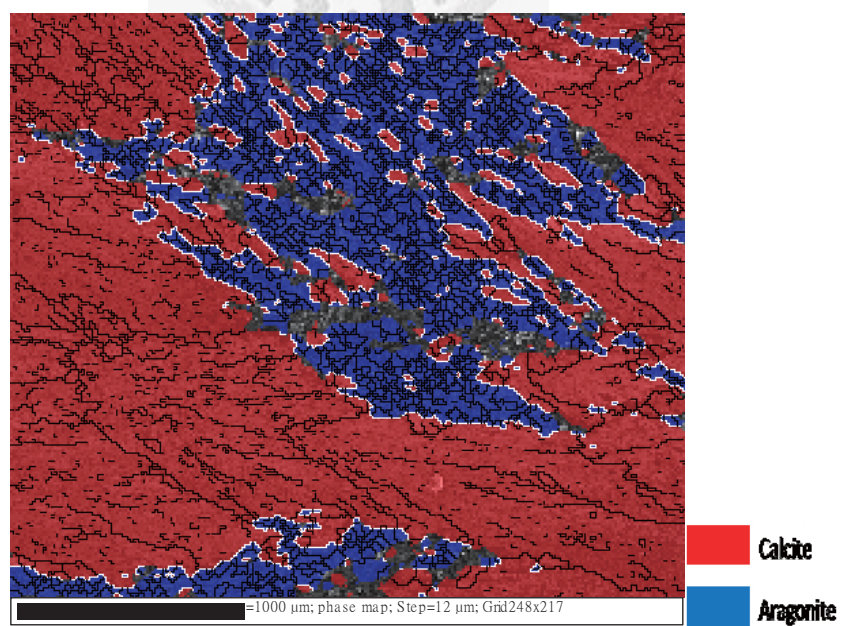


Fig. 4-43 知本東美水管結垢黃色疏松處礦物相

4.4.4 結垢晶軸方向

Fig. 4-44 到 Fig. 4-47 為以電子背散射式繞射分析儀，分析知本東美溫泉水管內結垢的晶軸方向。

由 Fig. 4-44 可看出知本東美溫泉結垢的方解石晶軸方向十分集中，結垢的最外層與最內層多為紅色與桃紅色晶軸角度接近 001 的方向。結垢中間部分的結晶軸方向漸漸轉變成綠色略偏 010 的角度，可參見 Fig. 4-45 (a)。然而不論是 001 還是 010，大體來說皆是以垂直水管壁的方向生長。

中間部分的霰石結晶軸則較混亂，紅、綠、藍三個顏色都有，顯示結晶軸沒有非常集中的方向，見 Fig. 4-45 (b)。此處因為晶軸方向和礦物相組成較為混亂，導致較高的孔隙率，而有孔洞的地方無法以背散射式電子繞射分析儀分析，故可以看到許多黑灰色的背景圖。

Fig. 4-46 和 Fig. 4-47 是知本東美溫泉結垢的晶界角度(選定某一特定角度，將其他晶體的角度與此角度比較後得到的角度差值)。從這兩張圖可以看出東美溫泉的方解石結垢晶界角度很小，幾乎所有的晶界角度都在 20 度以下，大多集中在 5 度以內。而霰石的晶界角度則分為三群，很大一部分為 5 度以內，10 度到 40 度只有零星的個數，在 50 度到 55 度間有個高峰，60 度到 70 度之間又有一個高峰。

從 Fig. 4-46 和 Fig. 4-47 可以看出：知本東美溫泉水管結垢的晶界角度在方解石和霰石有很大的差異，方解石晶軸方向集中，霰石晶軸角度較為混亂。推測這個現象和方解石和霰石晶體的形狀有關。因為方解石大多是塊狀相互鑲嵌，晶體和晶體間並不容易轉向，就算晶軸要轉向角度也不會太大。

而霰石因為晶體為長條針狀，霰石晶體和晶體間很容易錯位、產生空洞，空洞的間隙在下次結晶即可能又有另一個方向的晶體產生，所以晶體和晶體間即很有可能高角度的晶界產生。這也導致霰石晶體間的孔洞較方解石多、孔隙率高且每個孔洞也較大、形狀多為楔形。

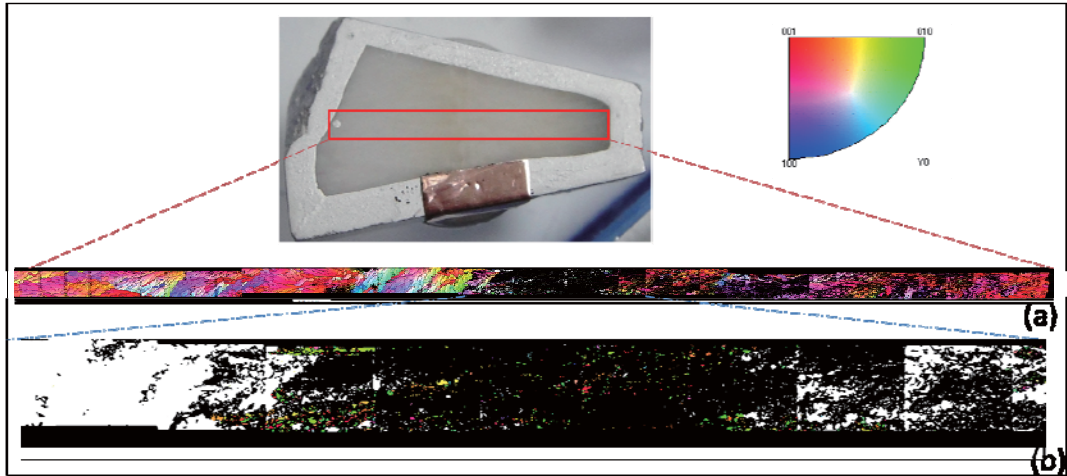


Fig. 4-44 知本東美溫泉水管結垢晶軸方向

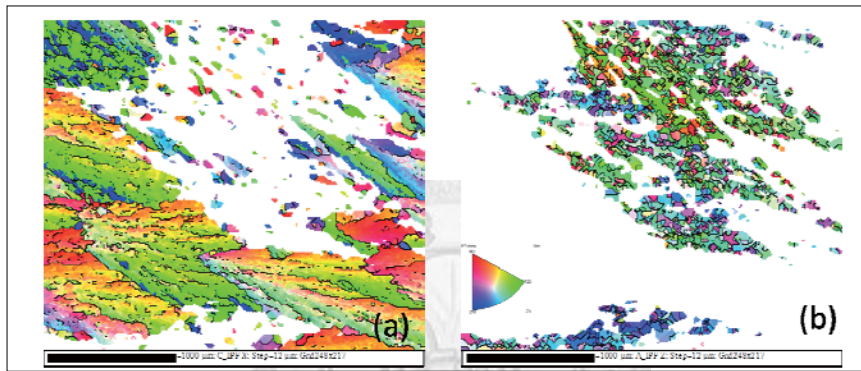


Fig. 4-45 知本東美溫泉水管結垢中間疏鬆部份晶軸方向(a)方解石(b)霏石

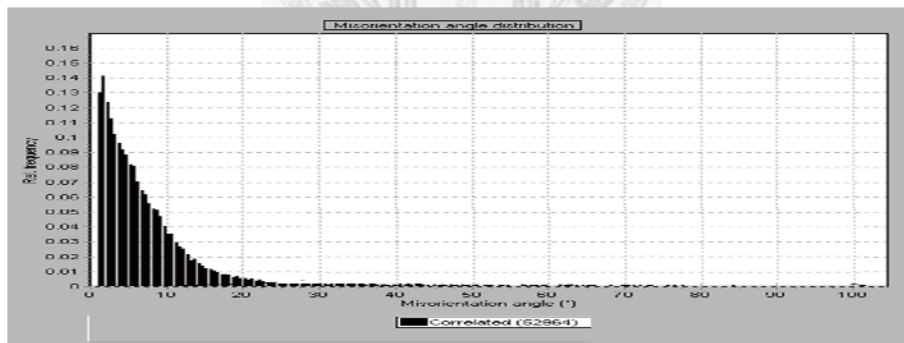


Fig. 4-46 知本東美溫泉結垢方解石之晶界角度分布圖

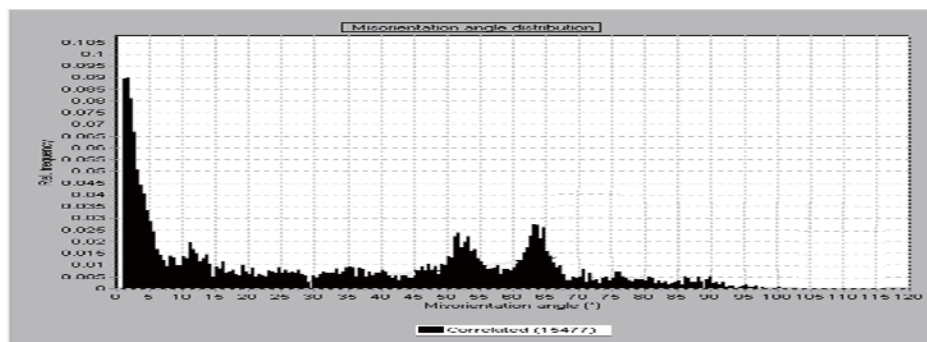


Fig. 4-47 知本東美溫泉結垢霏石之晶界角度分布圖

4.4.5 結垢元素分布

Fig. 4-48 到 Fig. 4-56 是以微米級 X 射線螢光掃描分析儀針對知本東美溫泉水管結垢所做的分析。由 Fig. 4-48 到 Fig. 4-50 可以看出二價陽離子鈣、鋁、鋇在知本東美溫泉水管結垢裡面含量的變化：鈣離子在整個結垢裡面含量差異不大，鋁離子和鋇離子在結垢中間黃色孔隙率高之處明顯增加許多。在此含量大增的元素還有矽，如 Fig. 4-53 所示。

相反的，由 Fig. 4-51、Fig. 4-52 可以發現：鐵離子在結垢中段孔隙率高的部分顯著的下降；鉻離子在黃色孔隙率高之處略有上升，然而幅度卻沒有在結垢後半來的大。

Fig. 4-57 為知本東美溫泉飯店結垢以能量散布分析儀針對孔隙率高之處分析的結果。Fig. 4-57 左上角的圖為用背散射電子(BSE)拍攝黃色孔隙率高之處的影像，因為使用能量散布分析儀(EDS)和波長散布分析儀(WDS)為求打的點能越準確越好，會將成像放大至較高的倍率(如此處的 EDS 即為放大 300 倍成像)。在此成像範圍並不容易由孔洞的分布來分辨方解石和霏石的精確位置(一般看孔洞是以二次電子放大 100 至 150 倍)。所以此處先找出黃色疏鬆部分在顯微鏡下的大略位置，再用背散射電子來區分方解石和霏石。BSE 影像越偏白顯示反射的電子越多也就是此處的元素成分越重，反之越偏黑就是反射的電子越少、元素成分越輕。所以以編號 b 開頭代表偏黑(Black)也就是方解石左在位置，以 w 開頭代表偏白(White)也就是霏石所在位置，m 表示打在邊界(Mix)。

由 EDS 的分析結果可以看出黃色孔隙率高之處若為霏石則有較高含量的鋁，若為方解石則有較高含量的鎂和鐵。邊界處則三者都有。

選擇其中的 3 點以波長散布分析儀(WDS)做可更精確定量卻耗時的分析可以發現：黃色疏鬆處若礦物相為霏石，則鋁的重量百分比可達 15.3%(Table 4-23-w1)，而沒有偵測到鎂。而若電子束打在方解石上(Table 4-23-b1、Table 4-23-b4)，則無鋁，卻有鎂，重量百分比可達 0.2%和 0.4%。可見元素成分比例與碳酸鹽的礦物相有極大關聯。

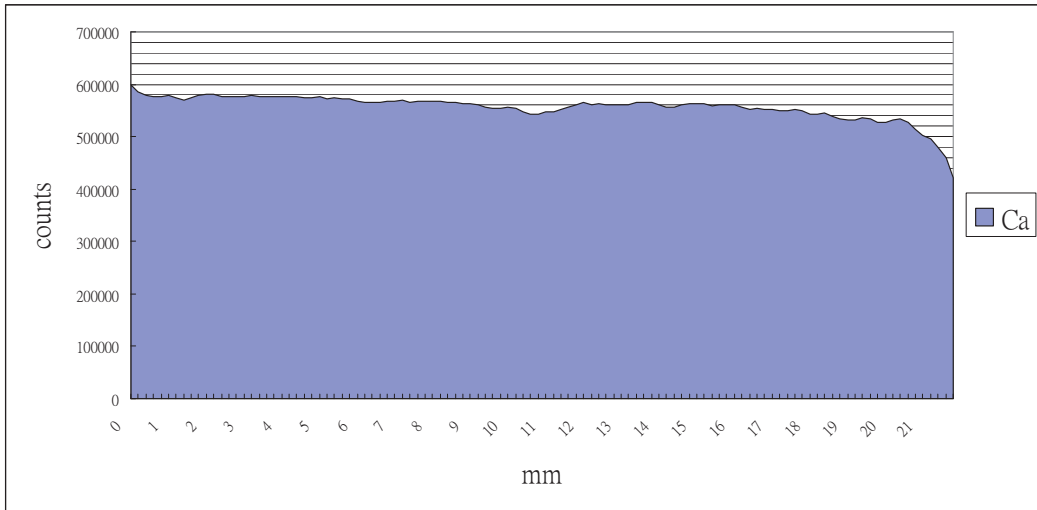


Fig. 4-48 東美結垢鈣元素變化

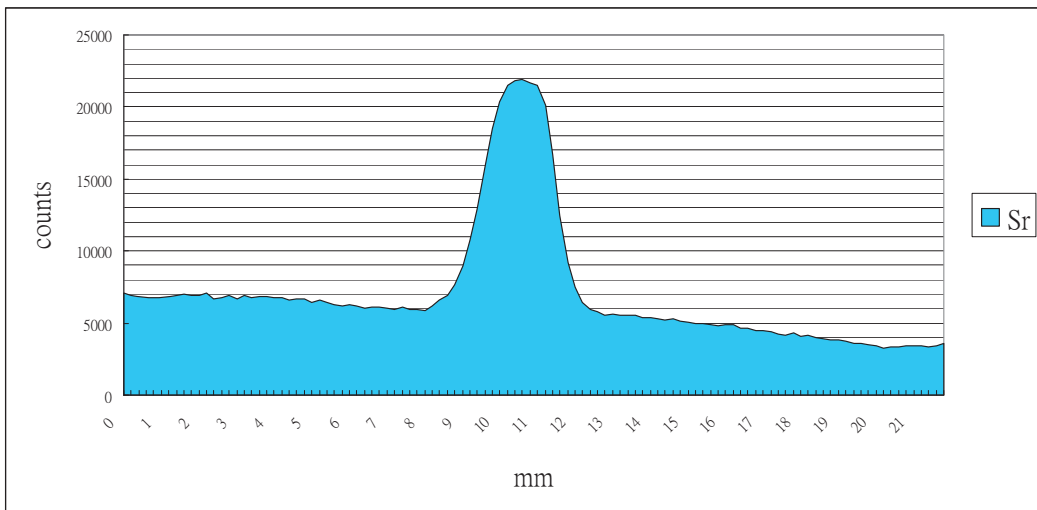


Fig. 4-49 東美結垢鋇元素變化

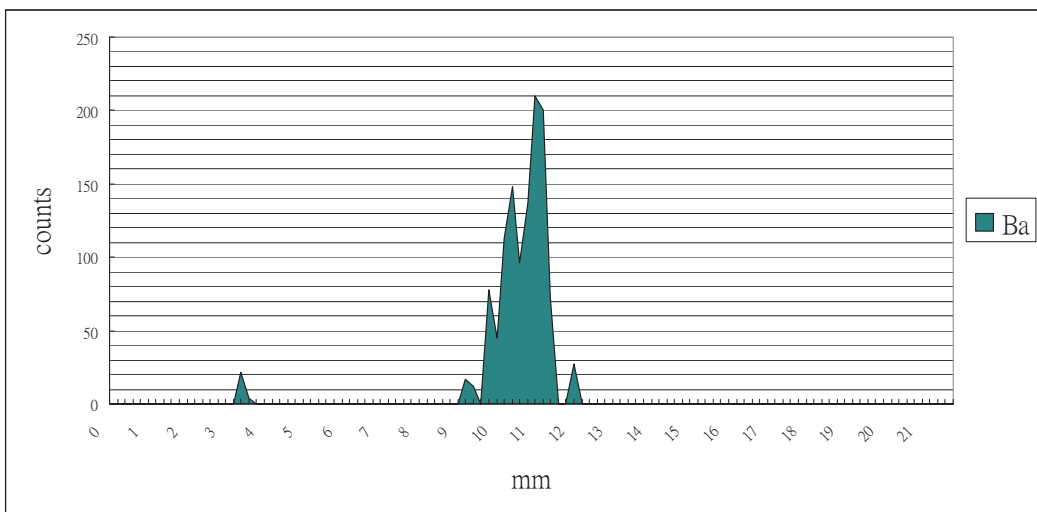


Fig. 4-50 東美結垢鋇元素變化

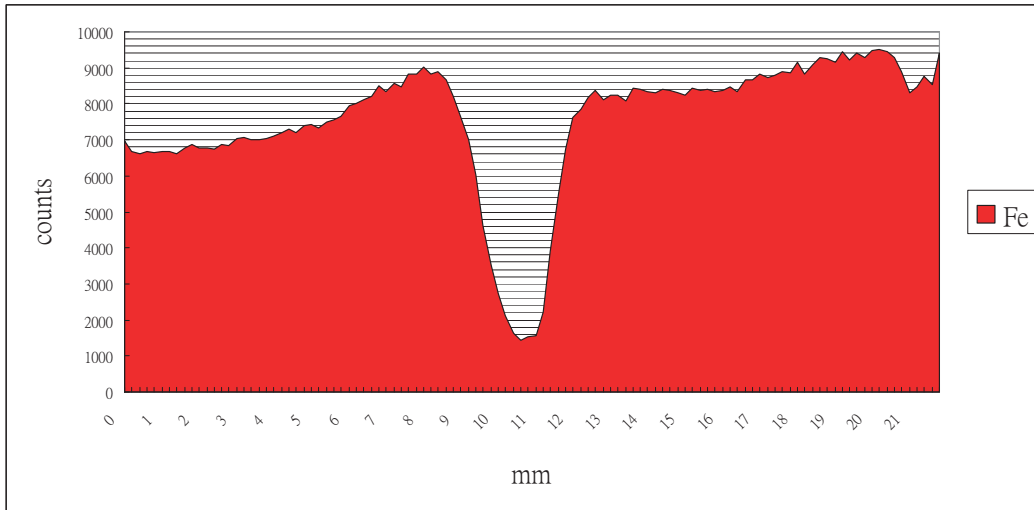


Fig. 4-51 東美結垢鐵元素變化

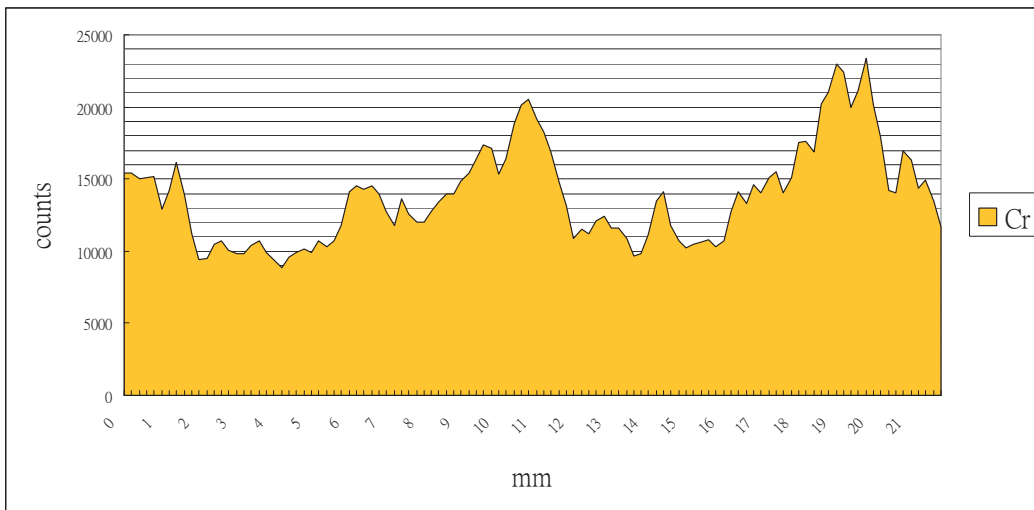


Fig. 4-52 東美結垢鉻元素變化

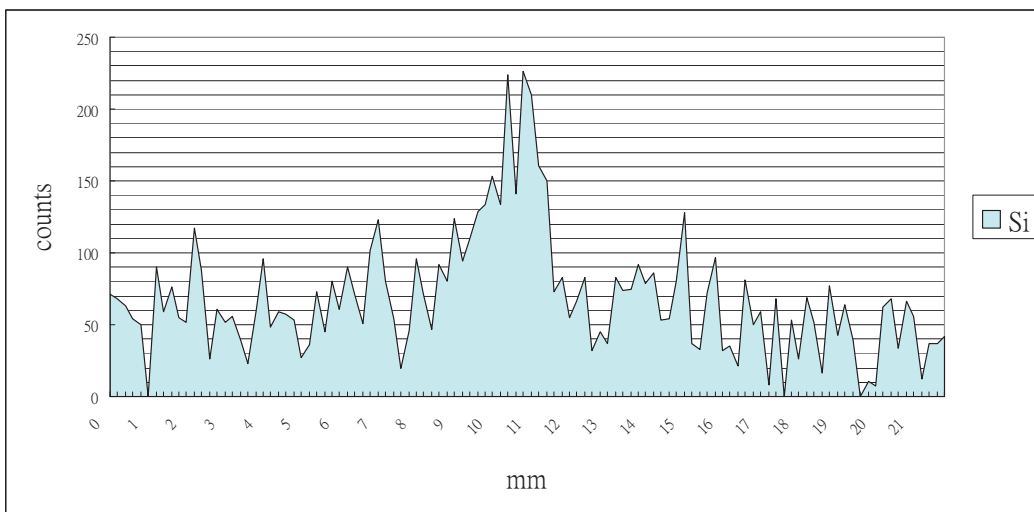


Fig. 4-53 東美結垢矽元素變化

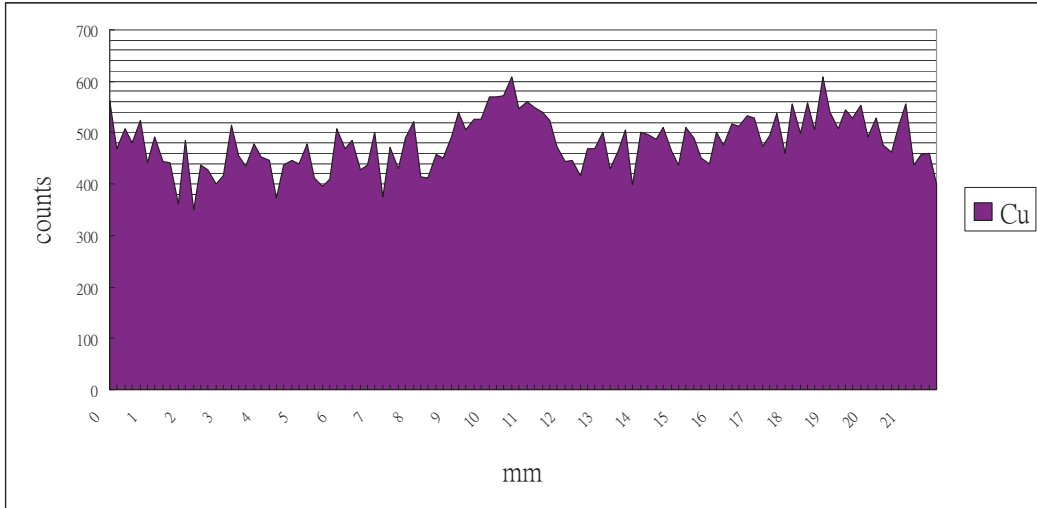


Fig. 4-54 東美結垢銅元素變化

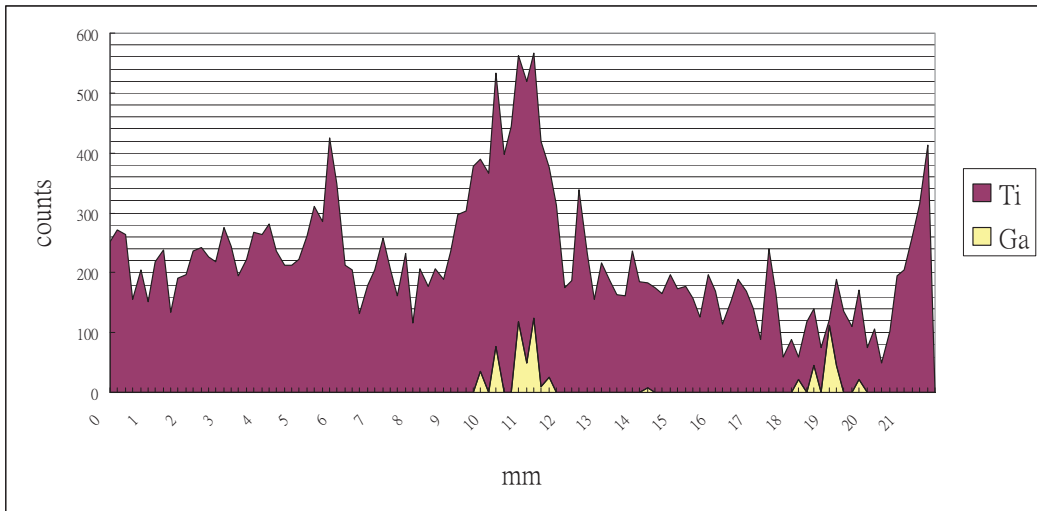


Fig. 4-55 東美結垢鈦與鎩元素變化

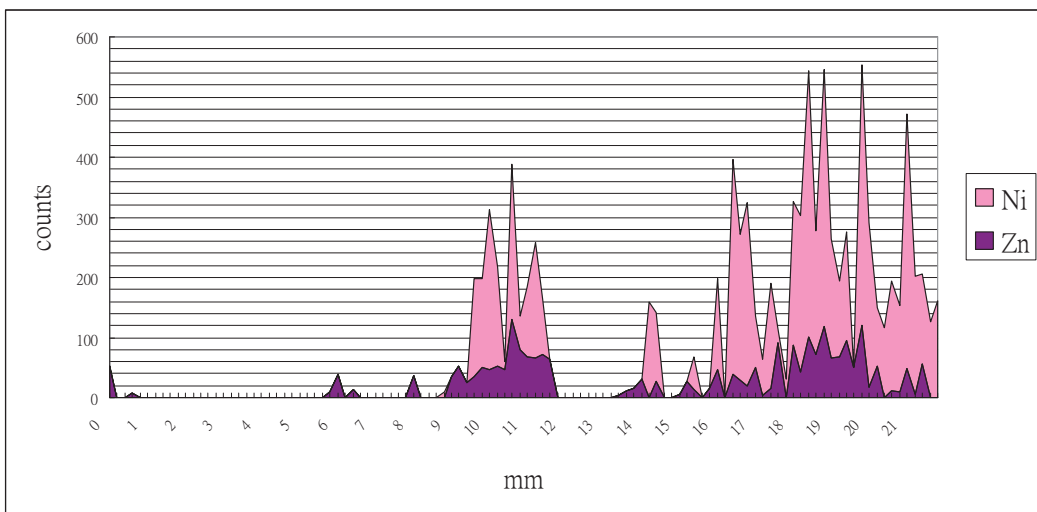


Fig. 4-56 東美結垢鎳與鋅元素變化

Table 4-22 知本東美溫泉飯店結垢 EDS 分析結果

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	K	Ca	Sc	Mn	Fe	Sr	Yb	Total
w 1	Yes	16.7	49.2	0.51			30.7				2.87		100
m2	Yes	13.9	51.5	2.39	0.55	0.89	27.7		0.28	1.46	1.31		100
w3	Yes	17.2	50.1	0.80			29.0				2.87		100
w4	Yes	16.9	50.2	0.81			28.9	0.43			2.89		100
w5	Yes	15.5	49.0	0.75			31.9				2.96		100
b1	Yes	13.6	53.3	1.29	0.82	0.26	28.5			2.19			100
b2	Yes	16.5	50.0	0.75	0.78		28.8		0.28	2.19	0.64		100
b3	Yes	16.4	51.0	0.67	1.09		29.1			1.83			100
b4	Yes	16.1	51.8	0.70	0.79		28.3			2.28			100
b5	Yes	15.9	49.9	0.48	0.82		29.1			2.36	0.66	0.85	100

All results in weight%

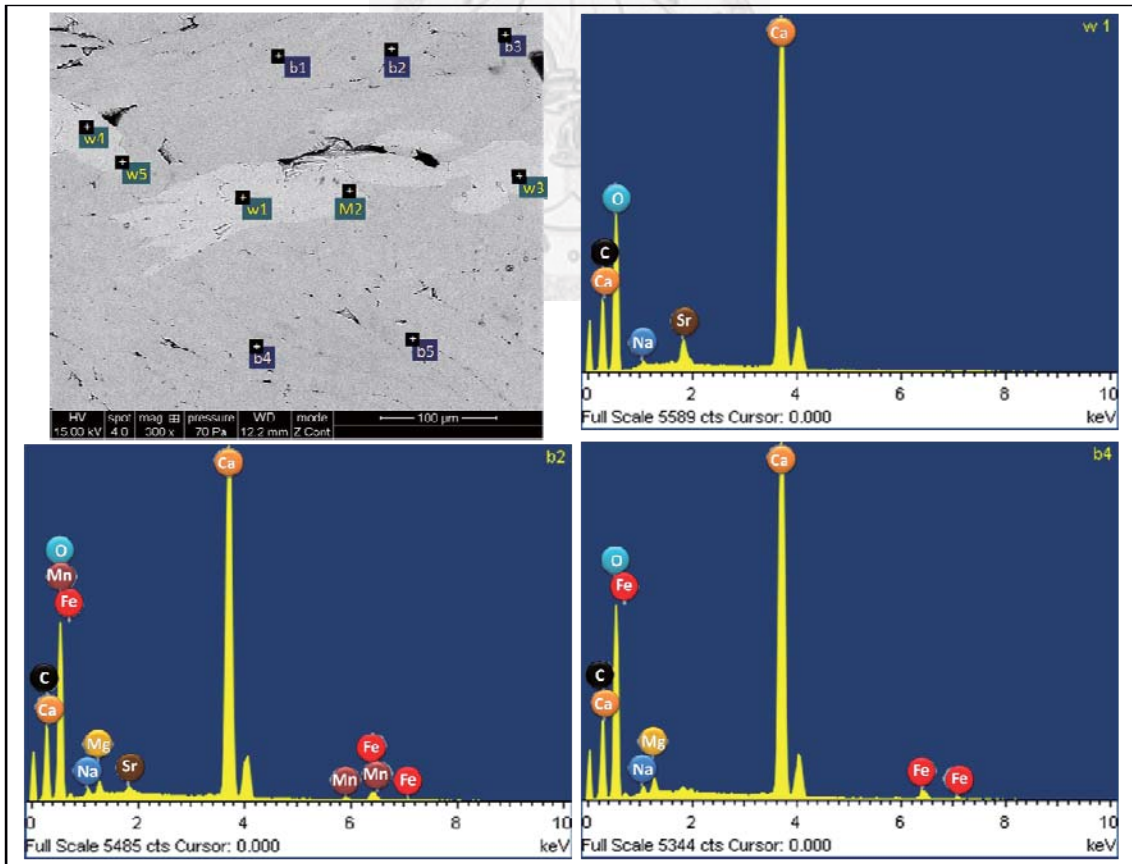


Fig. 4-57 知本東美結垢 EDS 分析圖

Table 4-23 知本東美溫泉結垢 WDS 元素百分比

Standards :					
C	Calcite_20kV	9/29/2010 1:49:26 PM	O	BaTiO3_20kV	10/5/2010 3:34:34 PM
Na	Albite_20kV	6/30/2010 3:29:32 PM	Mg	Olivine_20kV	9/29/2010 2:03:13 PM
K	KCl_20kV	9/24/2010 3:28:13 PM	Ca	Calcite_20kV	9/29/2010 3:45:14 PM
Fe	IRON_20kV	9/28/2010 10:06:03 AM	Sr	SrF2_25kV	9/29/2010 1:57:49 PM

w1										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight%	Weight % Sigma	Atomic %
C	WDS	Ka	10.0	0.95	0.04	0.00	0.52	15.4	1.25	27.3
O	WDS	Ka	53.4	0.97	0.06	0.00	1.07	39.8	0.83	53.1
Na	WDS	Ka	0.35	0.02	0.00	0.00	0.76	0.37	0.02	0.34
Ca	WDS	Ka	35.1	0.21	0.33	0.00	0.96	29.1	0.57	15.5
Sr	WDS	La	17.0	1.13	0.15	0.01	0.89	15.2	0.90	3.72
Totals								100		

b1										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	WDS	Ka	11.1	2.29	0.05	0.01	0.83	20.5	5.01	33.3
O	WD	Ka	36.2	0.73	0.04	0.00	1.37	40.7	7.60	49.7
Na	WD	Ka	0.16	0.02	0.00	0.00	0.61	0.40	0.08	0.34
Mg	WD	Ka	0.19	0.01	0.00	0.00	0.72	0.40	0.08	0.32
K	WD	Ka	0.27	0.02	0.00	0.00	1.22	0.34	0.07	0.17
Ca	WD	Ka	14.3	0.12	0.13	0.00	0.99	22.2	4.15	10.8
Fe	WD	La	2.69	3.16	0.03	0.03	0.27	15.5	15.4	5.43
Totals								100		

b4										
Element	Data Type	Line	App Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k ratio Sigma	Intensity Corn.	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	WD	Ka	11.1	2.41	0.05	0.01	0.74	24.6	5.68	39.1
O	WD	Ka	47.7	0.89	0.06	0.00	2.00	39.1	6.71	46.7
Na	WD	Ka	0.42	0.02	0.00	0.00	0.56	1.23	0.22	1.03
Mg	WD	Ka	0.07	0.01	0.00	0.00	0.66	0.17	0.04	0.14
K	WD	Ka	0.29	0.02	0.00	0.00	1.17	0.40	0.07	0.20
Ca	WD	Ka	4.80	0.06	0.04	0.00	0.99	7.97	1.35	3.79
Fe	WD	La	5.20	3.19	0.05	0.03	0.32	26.5	12.0	9.06
Totals								100		

4.4.6 結垢孔隙率分佈

將知本東美溫泉飯店結垢拋光後用場發式掃描電子顯微鏡(FE-SEM)以背散射電子束(BSE)成像，將這些圖接起來(Fig. 4-58)用 Image J 分析孔隙率與孔洞大小分佈，結果如 Table 4-24、Fig. 4-60 和 Fig. 4-61 所示。

因為知本東美溫泉飯店的主要結垢礦物相為方解石，故十分緻密，只有零星的孔洞，且孔洞極為分散，孔隙率在 13%以下，孔洞極小。結垢中間的黃色疏鬆處在電子顯微鏡底下呈現不規則的形狀(Fig. 4-59)，在這些不規則的霰石結垢中有極高的孔隙率，約在 17%至 27%間，孔洞大小也大上許多(Fig. 4-60、Fig. 4-61)。

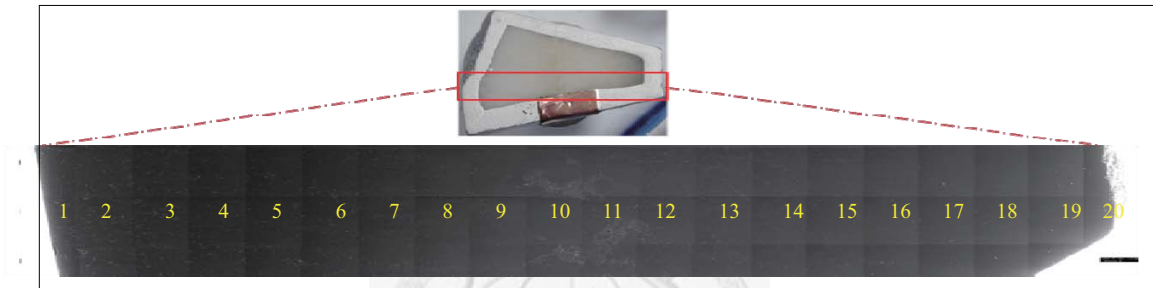


Fig. 4-58 知本東美水管結垢 SEM 影像全圖

Table 4-24 知本東美溫泉結垢孔隙率與孔洞大小分佈

picture	Average Size (ppi)	Area Fraction (%)	picture	Average Size (ppi)	Area Fraction (%)
Ch_1.jpg	37.7	7.40	Ch_16.jpg	19.2	0.50
Ch_2.a.jpg	45.5	11.6	Ch_17.jpg	20.0	0.20
Ch_2.b.jpg	40.7	12.4	Ch_18.jpg	23.6	0.70
Ch_3.jpg	33.4	10.2	Ch_19.jpg	18.0	0.30
Ch_4.jpg	50.6	12.0	Ch_20.jpg	21.1	0.40
Ch_5.jpg	39.2	9.50			
Ch_6.jpg	34.7	5.60	pore10_a.jpg	114	27.1
Ch_7.jpg	28.9	3.70	pore49_a.jpg	118	20.7
Ch_8.jpg	28.2	3.90	pore70_a.jpg	62.9	17.8
Ch_9.jpg	19.5	0.70	pore70_b.jpg	51.2	19.7
Ch_10.a.jpg	17.9	3.80	pore90_a.jpg	74.8	20.3
Ch_10.b.jpg	28.2	3.70	pore90_b.jpg	61.8	21.3
Ch_11.jpg	24.5	4.10	pore110_a.jpg	86.2	25.8
Ch_12.jpg	20.8	1.10	pore130_a.jpg	75.4	24.0
Ch_13.jpg	23.7	2.80	pore143_a.jpg	99.1	27.3
Ch_14.jpg	20.1	2.30	pore162_a.jpg	92.3	22.8
Ch_15.jpg	18.4	1.30	pore162_2.jpg	107	17.6

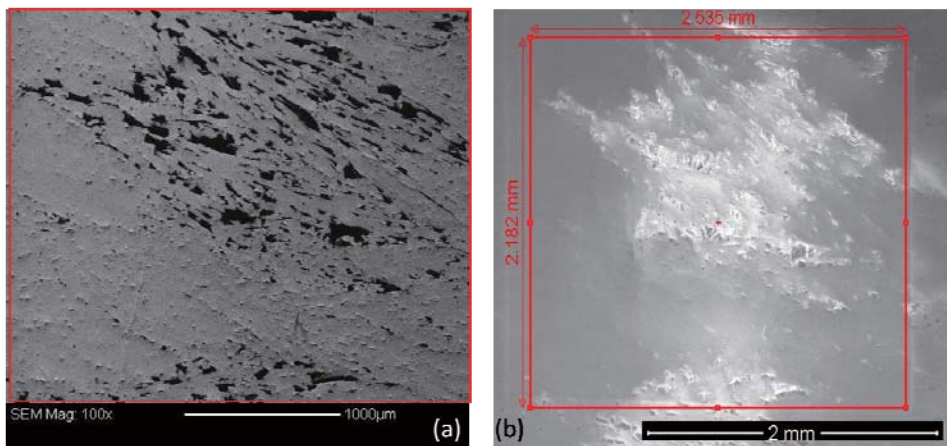


Fig. 4-59 知本東美溫泉結垢黃色疏鬆部分(a)SEM 影像 (b)BSE 影像

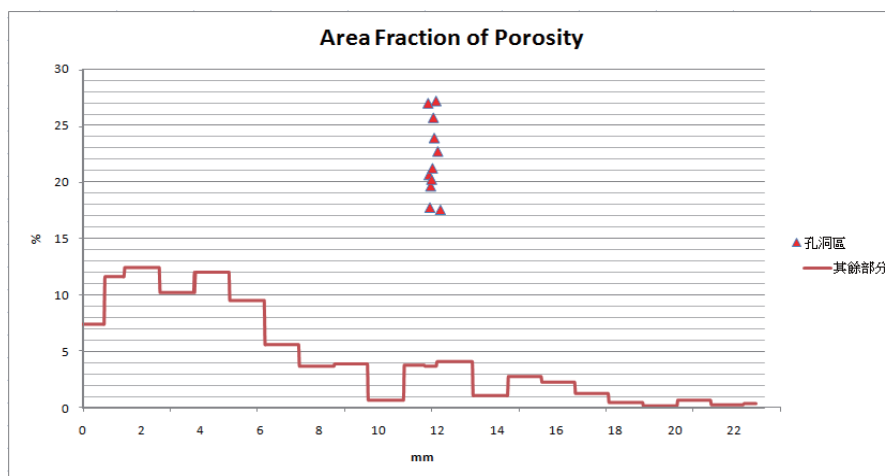


Fig. 4-60 知本東美溫泉水管結垢孔隙率分布圖

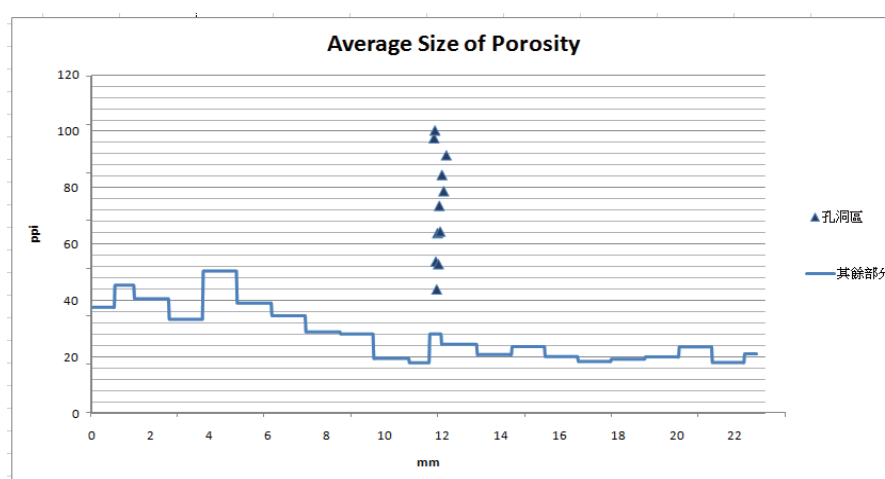


Fig. 4-61 知本東美溫泉水管結垢孔洞大小分布圖

4.4.7 結晶大小分布

將知本東美溫泉旅館的水管結垢磨成薄片，以光學顯微鏡看其晶形和交界狀態可以發現：知本東美溫泉水管結垢主要為方解石，晶體呈現塊狀並彼此緊密的相互堆疊(Fig. 4-62)。在與水管交界處剛長出的方解石晶體較小(Fig. 4-62-a)，而後晶體漸漸變大(Fig. 4-62-b)至前中段。而從前中段至結垢的最內層晶體大小則差不多(Fig. 4-62-d)。

在用肉眼可見顏色較黃的結垢中段位置，光學顯微鏡下則可發現長條針狀的霰石晶體彼此鑲嵌成較大片的不規則塊狀，與方解石晶體交雜在一起。這些由長條針狀所組成的塊狀霰石區塊一開始皆是尖狀的楔形，至尾端再變成分成多股呈放射扇狀(Fig. 4-62-c)。

霰石區塊的楔形開頭皆有細小、圓形的霰石顆粒(Fig. 4-62-c)，在霰石區塊的中段又有由細小圓形霰石顆粒所組成的條帶，與針狀霰石呈 90 度、並穿越過長條針狀的霰石晶體。此外也有細小、圓形的霰石顆粒零星的分散在長條針狀的霰石晶體上(Fig. 4-63)。此種霰石的結晶方式與瑞穗虎爺溫泉會館結垢的 A 層、D 層和 E 層十分類似。

由結晶學的角度思考，這種細小顆粒組成的霰石結晶隱示的可能是極高度的過飽和所產生的初成核的現象：也就是系統的過飽和度、晶體懸浮密度、溫度都在短時間有急遽的變化，在短時間內突然大量產生晶核。這些晶核彼此競爭離子與生長空間，導致難以長成更大的結晶，且很快的降低超高過飽和度，因此之後再長出的結晶即為次成核現象，為穩定、緩慢的長晶過程，因此為針狀的晶形。然而，為何會由方解石的晶型轉變為超高過飽和下形成的圓球顆粒狀霰石晶型，而霰石晶型之後又如何緊接著生長出方解石晶型，仍須有更多證據和數據才有辦法討論。

由光學顯微鏡所看的知本東美溫泉旅館的水管結垢影像也可與前面所做的礦物相、晶軸方向、晶界角度和孔隙率相互對照，結果均十分吻合。

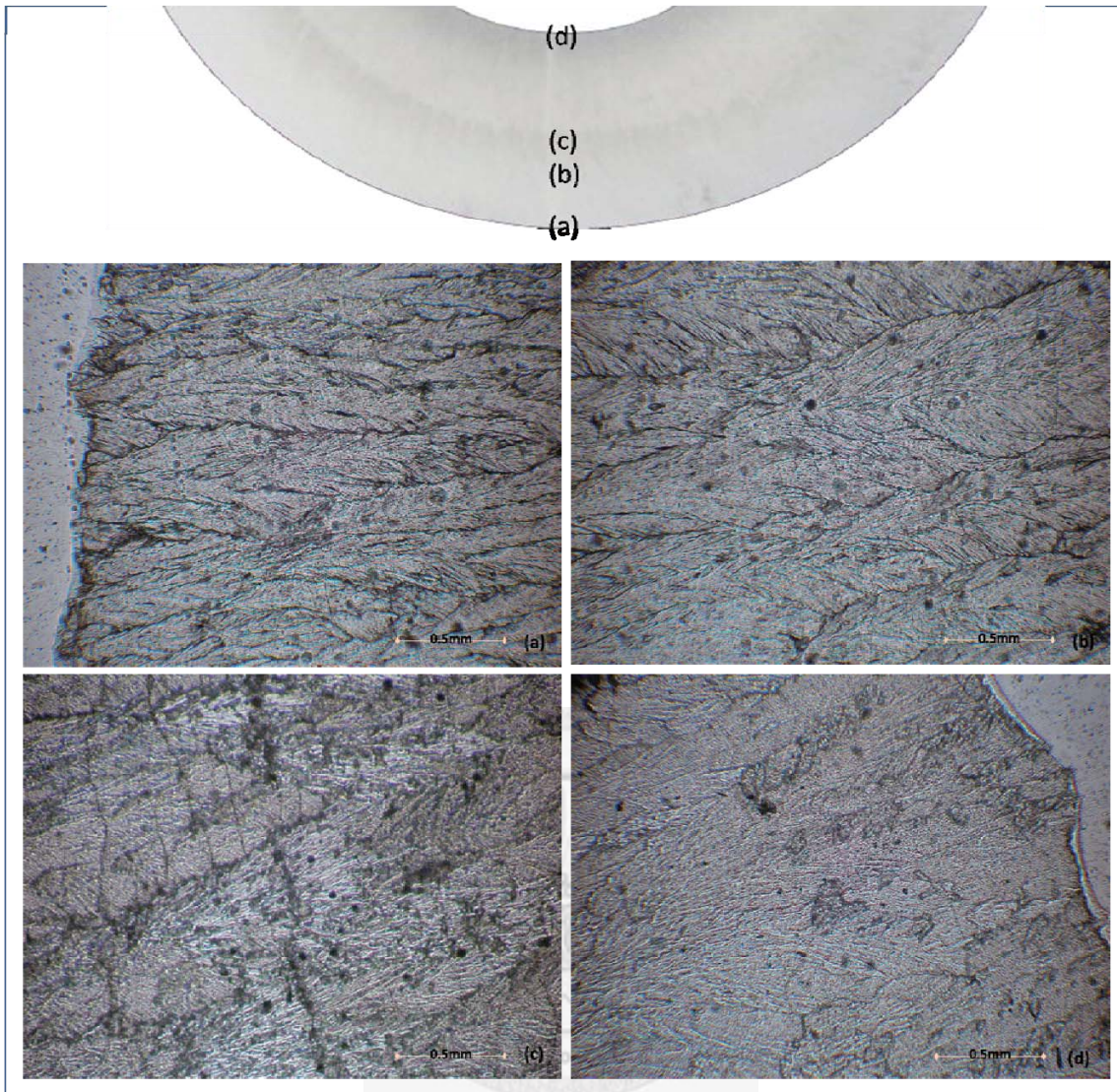


Fig. 4-62 知本東美溫泉結垢光礦照片

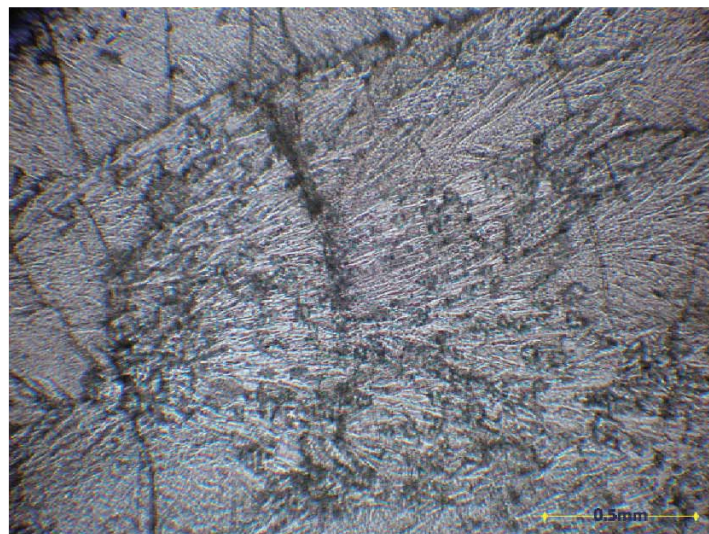


Fig. 4-63 知本東美結垢黃色疏鬆部分光礦照片

第五章、討論

本章節茲就 Chapter 4 做出的分析結果搭配前人研究做更深入的討論。5.1 探討碳酸鹽區溫泉的採樣處理對分析結果的影響。5.2 以花蓮瑞穗虎爺溫泉會館和台東知本東美溫泉會館的溫泉水質做比較，探討可能的碳酸鹽晶型成因。5.3 比較溫泉區快速成核長晶的霏石和方解石結垢的晶型、所含元素等特徵。5.4 針對瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色和條帶探討其結晶時的環境特徵。5.5 則由碳十四定年、碳氧同位素分析結果配合結垢的研究討論瑞穗和知本溫泉區的環境因素。

5.1 碳酸鹽溫泉之採樣及化學性質量測

台灣的溫泉若以所含的陰離子來分類，大都為碳酸鹽泉。然而碳酸鹽泉中的二價陽離子(鎂、鈣、鋇、鋇)之量測值卻常有極大的差異。舉知本溫泉為例：本研究和水務署委託成功大學研究發展基金會在同一年同樣在知本東美溫泉量測水中的鈣離子濃度(Table 4-12 和 Table 4-13)本研究的鈣離子濃度在 1ppm 上下，而成大的研究卻可達到 70ppm 左右。Table 5-1 和 Table 5-2 分別是水利署和劉佳玫在知本溫泉區所做的溫泉水陽離子試驗，雖然地點不是東美溫泉飯店，但其餘各項陽離子值皆十分接近，唯鈣離子濃度變異大。以下為採樣方法、偵測的討論：

地點	Si ⁴⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
知本富野(鑽井)	56.1	899	18.3	<1	<1
知本台東	72.6	1009	23.0	<1	<1
知本老爺(鑽井)	105	1098	27.6	<1	<1

Table 5-1 知本溫泉區陽離子試驗結果(水利署，2001)

地點 1：經度(m)248756 緯度(m)2510361 (鑽井)-有沉澱物霏石與方解石					
地點 2：經度(m)251252 緯度(m)2510525 (鑽井)-有沉澱物霏石與方解石					
時間	Si ⁴⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
2001.01.08	45.5-93.1	419-951	11.3-20.7	<1	1.02-2.55
2001.09.10	53.4-99.4	741-1006	4.25-26.7	<1	1.08-3.97
2002.02.05	31.9-118	310-901	8.02-29.5	1.02-6.08	1.07-32.6

Table 5-2 知本地區陽離子試驗結果(劉佳玫，2002)

5.1.1 碳酸鹽區溫泉的採樣及前處理

因為碳酸鹽區溫泉一般在室溫下為弱鹼性，且含高濃度的碳酸氫根與二價陽離子(如鎂、鈣、鋇、鋇)，在從地底上升至地表快速解壓的過程，二氧化碳佚失、溫泉水中的離子濃度升高，很容易達到過飽合產生沉澱，因而二價離子的變動幅度極大。

由 Table 4-3 瑞穗虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表和 Fig. 4-1 到 Fig. 4-9 可以發現：若採樣完沒有馬上過濾，在採樣後的 20 天，二價陽離子：鈣、鋇、鋇均會快速的衰減，鎂離子的降幅相對於前述三者比較小，但仍會衰減，採樣完約一個月後，因為水中的二價離子(主要仍是鈣離子)已經所剩無幾，於是沉澱的速率趨緩。此外，加入硝酸只能使鐵離子不產生沉澱，對二價陽離子的幫助不大。

本研究與經濟部水利署委託財團法人成大研究發展基金會，同樣在知本東美溫泉採樣，鈣離子濃度卻大不相同，歸結來說為採樣地點的差異，本研究在旅館房間採樣，故所測之值偏低。

所以若要使碳酸鹽區溫泉的二價離子量測值能更精確，採樣位置就必須選在溫泉由地底至地表的甫出水處，等待溫泉水流出一陣子後，溫泉水與水管達到溫度平衡後再採樣，採得的溫泉水在還是滾燙時馬上以 $0.2\ \mu\text{m}$ 的濾紙過濾，若溫泉水為琥珀色，代表裡面可能含有鐵離子，需加入硝酸。

同時，由 Table 4-3 瑞穗虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表也可發現，若採樣完沒有加硝酸，之後的原液即使只經過一天馬上過濾，也很難測到鐵離子，在過濾時會發現濾紙呈現淡淡的鐵鏽色，且隨過濾的時間越拉長，濾紙的鐵鏽色也越深，表示原本水中的二價鐵離子已轉為三價氧化鐵變成固體沉澱或膠狀懸浮物，過濾時即留在濾紙上。

但相對於二價陽離子，就算之後再加硝酸也無法回復原來的值，鐵離子只要將原液加熱、再加過量的硝酸(加硝酸時可以看到溫泉水樣從赭紅色瞬間變為透明)，之後再過濾，無論時間間隔多長，仍可測到與原本十分接近的值。唯須注意在取原液前要先搖一搖，避免取出之水樣有濃度差異。

5.1.2 碳酸鹽區溫泉的量測

由 Table 4-3 瑞穗虎爺溫泉水過濾時間與離子濃度表和 Fig. 4-1 到 Fig. 4-9 可以發現：經過過濾後的溫泉水樣，若在一個月內的不同時間，用感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)量測，其值差異不大。故建議後人無論如何，在採完溫泉水後馬上過濾，所測得的二價陽離子值才越可信。上機時間則較為彈性，但也不能拖太久，若於半年後再測量，各種離子的值仍會降低許多。

5.2 溫泉水性質與碳酸鈣晶型探討

瑞穗虎爺溫泉會館的水管結垢幾乎都是霏石(99.4%)，而知本東美溫泉飯店的水管結垢則幾乎都是方解石(98.9%)，以下茲就此二處溫泉水的性質討論可能影響碳酸鈣晶型的主要原因。

5.2.1 溫度與 pH 值

以溫度來說，瑞穗虎爺溫泉從地底下抽至地表的溫度為 50.8 度，知本東美溫泉吾人無實際測量，但據知本地區的概況，溫泉在地底下溫度可至九十幾度有點氣化的狀態，溫泉水上至地表約有 70 度左右。依據前人研究，只要溫度在 40°C-50°C，超過這個溫度即可有霏石生成(Wray and Daniels,1957)，而方解石則只要有高的 pH 即可生成，就此而言，單一的溫度因素並非影響碳酸鈣晶型的主要原因。

以 pH 值來說，瑞穗虎爺溫泉會館的 pH 值在常溫下大概介在 7.95-8.88；知本東美溫泉的 pH 值在室溫下大約介於 8.13-8.33 之間，雖然溫度上升 pH 值會下降，但兩者的 pH 值十分相近。所以就單一的 pH 值因素而言也非影響虎爺與東美溫泉碳酸鈣晶型的主要原因。

5.2.2 鹼度與二氧化碳分壓

鹼度(可簡化為水中碳酸氫根的濃度)和水中的二氧化碳分壓對碳酸鈣晶型的生成似乎有很大的影響(Lee and Morse, 2010)，然而因前人做的研究都是海水，少有像碳酸鹽型溫泉有這麼高的鹼度和二氧化碳分壓，所以難以取得可對比的實驗

數據。且在量測方面，因為知本東美溫泉飯店是在旅館房間採樣，所測得的水中二氧化碳分壓已非結晶時的二氧化碳分壓和鹼度，且泵浦將溫泉水由地下深處打上地表的過程二氧化碳快速的佚失，就算立即採集出水口之溫泉水，仍不能完全代表實際結晶時的狀態。所以鹼度和二氧化碳分壓對虎爺和東美溫泉的碳酸鈣晶型的影響無法討論。

5.2.3 活性比與過飽合度

初鈣與初碳酸根比 $R = \text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 也就是所謂的活性比，根據實驗室的研究結果(陳復邦，1995)顯示：活性比對碳酸鈣晶型的影響不大，故若就單一影響條件而言可將此因素排除。

過飽合度而言，前人研究指出：高度過飽和時會優先生成六方方解石，隨後迅速轉為熱力穩定相之方解石，因高過飽和度有助於晶相之穩定，所以過飽和度越高對方解石越有利(陳復邦，1995；施雅齡，2008)。

由於地下水上升至地表的過程中，溫度、pH 值、碳酸氫根和鈣濃度變動極大，研究限於採樣地點，會有下列問題：(1)所採到的溫泉水為上升至地表後、結晶後的剩餘水，所測量到的鈣濃度和碳酸氫根濃度為低估之值。(2)溫泉水的 pH 值隨著溫度變動極大，pH 值又會影響 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ 的濃度，進而影響飽合的程度。(3)除了鈣離子，其餘的二價陽離子也會因過飽和而沉澱，如虎爺溫泉即有極高濃度的鎂離子(可達 80ppm)，這些都不在過飽合度的計算之中。(4)在計算過飽和程度時，因為是採用過去實驗所得最適合的經驗公式(如溫泉即採用溫度範圍大)而不考慮鹽度、水中二氧化碳快速析出等因素，但事實上，瑞穗虎爺溫泉的鹽度大約是 4.7 知本東美溫泉的鹽度接近 0，此因素必然也會影響過飽合度。再者二氧化碳的快速析出是溫泉區結垢非常重要的機制，然而目前仍無模擬的公式。基於以上，本研究無法討論過飽合度對碳酸鈣晶型的影響。

5.2.4 磷酸根與硫酸根

根據前人研究：低濃度的磷酸和高濃度的硫酸(也就是水溶液為高含氧態)較有利於霏石結晶。比較瑞穗虎爺溫泉和知本東美溫泉飯店的溫泉水質，虎爺溫泉的

磷酸根小於 0.1ppm，而知本東美溫泉的磷酸根也在 1ppm 以下，故磷酸根的影響甚微。

虎爺溫泉會館的硫酸根含量大概在 1ppm 以下；知本東美溫泉的硫酸根含量可達 30ppm，然而前人研究卻指出：有較高濃度的硫酸根較有利於霰石生成。然而東美溫泉以方解石為主，依此看來，硫酸根的含量也非影響碳酸鈣晶型的主要原因。

5.2.5 陽離子

根據前人研究，當水中具有比鈣離子較小的原子半徑與較高水合能時，碳酸鈣易形成霰石晶型，如鎂、鎳、鈷、鐵、鋅、銅。若雜質為錳、鎘、鋁、鉛存在時，則易使碳酸鈣形成方解石晶體(Sohnel et al., 1982)。

瑞穗虎爺溫泉水與知本東美溫泉水之最大不同，即在於鎂離子的含量。瑞穗虎爺溫泉的鎂離子濃度約在 70ppm 左右，而知本東美溫泉的鎂離子濃度不超過 3ppm(本研究之知本東美溫泉鎂離子濃度皆在 1ppm 以下)，2.4.6 已介紹過：當溶液中含鎂離子有利於霰石生成的研究，歸其原因在於：鎂離子會同時抑制方解石和霰石的生成，但抑制方解石生成又遠大於抑制霰石生成，結果成了有利霰石生成。近年來也有許多文章就鎂離子如何抑制方解石生成做更細部的研究，如前提過的 Kevin et al.在 2000 年的 Science 發表以原子力顯微鏡(Atomic force microscopy-簡稱 AFM)觀察鎂離子對方解石晶體的影響，發現溶液中添加鎂離子會使原子堆積的階距(terrace width)加寬、階數下降，而使方解石無法成長。因此鎂離子濃度非常有可能是控制虎爺結垢以霰石為主、東美結垢以方解石為主的主要原因。

除了鎂離子之外，還有可能影響瑞穗虎爺和知本東美結垢晶型的就是鐵離子了。瑞穗虎爺溫泉因富含鐵離子(本研究有測到 9ppm)被叫作帝王黃金琥珀泉，而知本東美溫泉則不含鐵離子(<0.01ppm)，許多研究顯示：鐵離子會抑制碳酸鈣的成長，而抑制的影響力方解石又大於霰石，故在瑞穗虎爺溫泉會以霰石為主一方面可能受鎂離子主導，另一方面或許與存在鐵離子、抑制方解石生成有關。而鋁離子雖然在虎爺溫泉中相對含量非常高，但是根據施雅齡(2008)的研究：當溶液中存在鋁離子會使霰石晶種表面轉為方解石，因此推測虎爺高濃度的鋁離子並無助於霰石的生成。

其餘的陽離子因為在瑞穗虎爺和知本東美溫泉含量均十分微量甚至測不到，推測應該不至於為影響碳酸鈣晶型的主要原因。

總結來說，溫泉水中含有高濃度的鎂離子和鐵離子非常有可能是控制碳酸鈣晶型為霰石的主要原因，然而仍不能排除掉二氧化碳分壓與鹼度的影響力。過去的實驗多是以定組成法控制單項變因探討碳酸鈣晶型的改變，然而自然界為許多變因同時存在，在多項變因共同存在之下，也可能原先不會影響碳酸鈣晶型的單項變因成了影響因子，因此究竟控制瑞穗虎爺溫泉與知本東美溫泉結垢晶型的因素究竟是什麼，本研究只能就現有的資料做推論，要證實還需後續更多的研究。

5.3 快速成核下的方解石和霰石產狀比較

5.3.1 產狀、晶軸方向與孔隙率

瑞穗虎爺溫泉結垢主要為霰石，在顯微鏡下可以看到其晶形有兩種，一種是長條的針狀，這是主要的晶形，還有另一種為非常細顆粒的圓球狀晶體，呈條帶分布，散布在針狀霰石晶體上。知本東美溫泉主要結垢為方解石，只有一種產狀：在顯微鏡下可以看到方解石呈塊狀，彼此鑲嵌排列。

晶軸方面，無論是瑞穗虎爺溫泉的霰石，還是知本東美溫泉的方解石結垢，主要的晶軸方向皆是垂直於水管壁向水管中心生長。唯晶界角度在霰石與方解石表現的型態大異其趣。霰石的晶界角度大致上可分為三群，第一群是晶界角度小於 15 度的，第二群是晶界角度介於 50-60 度的，第三群是晶界角度界在 60-70 度的。幾乎沒有霰石的晶界角度界在 15-50 度之間。然而方解石的晶界角度則十分固定，大部分的方解石晶界角度都落在 20 度以內。

在顯微鏡底下可以發現：因為霰石的產狀為長條針狀，較容易改變晶軸的方向，晶體和晶體間也較容易產生空隙，空隙中可能又會有另一個角度的霰石晶體長出，故變異性較大。然而因為方解石為塊狀相互鑲嵌生長，晶軸能轉變的角度有限，也不容易有空洞產生，因此晶軸方向變異性較小、晶軸角度也小且少變化。由上述也可以驗證為何霰石晶體的孔洞多，方解石的晶體孔隙少。

5.3.2 微量元素

本研究的瑞穗虎爺溫泉會館結垢主要為霰石，在 e-1 區出現少量的方解石。而知本東美溫泉飯店結垢主要為方解石，在結垢中間有一圈出現不規則狀的霰石。因此提供極佳的樣本討論微量元素在方解石和霰石晶體間的變化。

瑞穗虎爺溫泉會館的霰石除了碳、氧和鈣外，還出現了鋇和鋇，其中鋇的重量百分比可達到 5.6%，佔鈣的 1/5，且幾乎沒有鎂於其中。然而虎爺溫泉會館結垢中 e-1 層圈出現方解石的地方，鋇含量驟減，幾乎沒有鋇離子，反而出現了鎂離子，重量百分比可達 0.4%，更出現了鐵離子，重量百分比達 12.6%。

而知本東美溫泉結垢內的元素變化則情況相同，但主要晶型對調：知本東美溫泉結垢主要以方解石為主，方解石內含有鎂(重量百分比 0.4%)、鐵(重量百分比達 26.4%)；而其中的霰石則不含鎂離子、鐵離子而有鋇，鋇的重量百分比可達 13.3%。

以上結果顯示：碳酸鈣中微量元素的含量主要控制在晶型：若晶型為較狹小的方解石(六方晶系)則易有離子半徑比 Ca^{2+} 小的元素填充進去，如： Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ；相對的，若晶型為較寬鬆的霰石(斜方晶系)，則易有離子半徑比 Ca^{2+} 大的元素填充進去，如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ，這與 Klein and Hurlbut(1999)所做的研究相符合。

有趣的是，這個結果並不受水樣性質的影響。如瑞穗虎爺溫泉的水樣含高濃度的鎂，但其主要結晶的霰石晶體內並無鎂離子。虎爺結垢只在出現方解石晶體時才有鎂離子進入結垢的晶格中。且許多研究指出，水中存在鎂離子為有利霰石生成的條件。由此結果可推斷，鎂離子有利於霰石生成絕非因為自身填入晶體內造成晶格的改變，可能與其高水合能有較大關係。

5.4 瑞穗虎爺溫泉結垢之顏色與條帶

瑞穗虎爺溫泉會館結垢之一大特色為其特殊的由黑灰至白而灰的顏色變化與條帶，以下茲就瑞穗虎爺溫泉的結晶型式、晶軸方向、元素分布、孔隙率等探討其顏色與條帶成因。

5.4.1 瑞穗虎爺溫泉的顏色探討

就晶型而言，瑞穗虎爺溫泉主要的晶型為霏石，比例可高達 99.4%，只有零星的方解石分布其中。A、B、C、D、E 各層中又以 E 層的 e-1 區有較高含量的方解石，其次是 D 層，其餘各層方解石含量差異不大(如 Fig. 4-17 和 Fig. 4-18 所示)。而瑞穗虎爺溫泉的結垢以 B 層顏色最深，其次是 E 層，D 層是裡面最白的一層，由此可推論瑞穗虎爺溫泉結垢的晶型並非影響其顏色的原因。

就晶軸方向而言(如 Fig. 4-20 所示)，瑞穗虎爺溫泉的晶軸方向在 A、B、C、D、E 各層無明顯的差別，因此晶軸方向也非影響其顏色的原因。

就元素分布而言，如前所述，影響碳酸鈣元素分布的主因在於晶型為方解石或是霏石，由 Fig. 4-23 到 Fig. 4-28 也看不出任何元素分布與顏色的關聯。而元素碳因為碳酸鈣本身含碳，故以能量分布儀(EDS)或波長分布儀(WDS)測量碳含量是沒有意義的。黃昭松(2001)以光學顯微鏡觀察平林道之大理石網脈紋彩，發現在光學顯微鏡底下，大理石黑色脈為內含碳物質的碳酸鹽細脈或是僅含碳物質之脈線，由此也可推論，若有碳物質填充在碳酸鹽內其實是可以看出來的，然而本研究並沒有在光學顯微鏡下看到任何的碳脈。

由 Fig. 4-34、Fig. 4-35 和 Fig. 4-36 可以看出：瑞穗虎爺溫泉在各層的孔隙率和孔洞大小似乎與結垢的顏色有相對應的關聯：結垢的 B 層為全部層圈裡面最黑的一層，此層的孔隙率是全部裡面最低的(<1%)，孔洞大小也是全部裡面最小的。次黑的一層是 E 層，E 層的孔隙率也不高、孔洞也不大。而 D 層是結垢最白的一層，此層的孔隙率極高(約 25%左右)、孔洞大小也是全部裡面最大的。因而推論孔隙率與顏色有關。

由 Fig. 4-37 瑞穗虎爺溫泉結垢光礦圖可以看出：結垢的 D 層為出現細小圓形顆粒霏石最多的地方，C 層次之，恰巧 D 層為全部結垢中最白的一層，C 層次之。顏色最黑的 B 層和 E 層則無細小的圓形顆粒霏石出現。因而推論霏石晶體的形狀也是影響碳酸鈣結垢顏色變化的主因。

試以光學性質解釋霏石的晶體形狀和孔隙率如何影響瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色，如下圖 Fig. 5-1 所示：若晶體的形狀是排列整齊的長條針狀，則可將其視為一整塊密度差不多的物體，當光線照射到晶體時會傾向穿透晶體，而鮮少有折射和反射(Fig. 5-1-a)，因而回到眼睛的光線少，所以看起來就偏暗色(Fig. 5-1-c)。若晶

體有許多是細小的圓球狀顆粒，則當光線照射時，極容易在表面產生折射或反射 (Fig. 5-1-b)，因為回到眼睛的光線多，故看起來顏色偏亮色 (Fig. 5-1-d)。

就孔隙率而言，若晶體為排列良好、緻密的長條針狀，則也可將其視為一整塊密度相同的均質固體，當光線照射時即容易穿透，而鮮少有光線反射回眼睛 (Fig. 5-1-e)，所以看起來顏色偏暗 (Fig. 5-1-c)。反之，若晶體排列疏鬆，有許多孔洞，則在晶體的邊界即很容易有折射與反射，回到眼睛的光線多 (Fig. 5-1-f)，看起來顏色就偏亮色 (Fig. 5-1-d)。

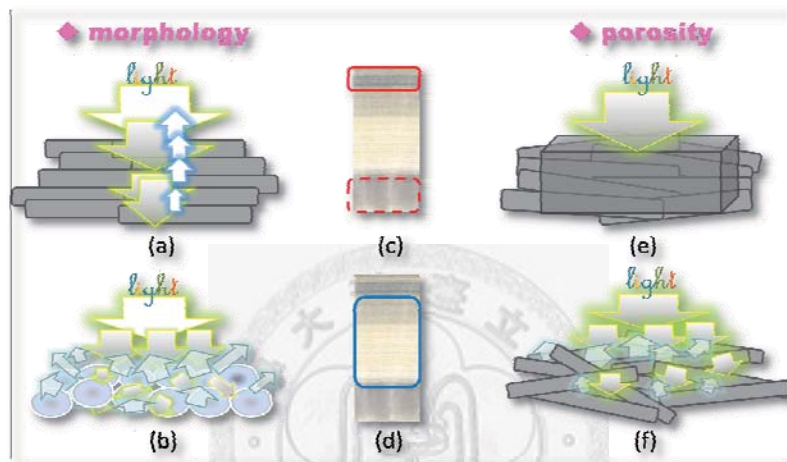


Fig. 5-1 以光學性質解釋瑞穗虎爺溫泉水管結垢顏色

5.4.2 瑞穗虎爺溫泉的條帶探討

由光學顯微鏡下的影像 (Fig. 4-37) 對照肉眼可見的瑞穗虎爺溫泉水管結垢，可以發現這些條帶就是由不同的霏石結晶形狀所導致；細小的球粒狀聚集成條帶狀和針狀晶體交錯出現而有一層層的條帶。由 Holcomb et al., (2009) 以人工方式控制海水濃度模擬珊瑚的成長而發現：若在高度過飽合下碳酸鈣會快速的成核、長晶生出許多細小的球型顆粒，待由高度過飽合至較低過飽合態，才會以針狀的形式生成。因而推論瑞穗虎爺溫泉水管結垢出現細顆粒條帶的地方 (A 層、C 層、D 層) 應該是溫泉水濃度極高之時形成的。

5.4.3 瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色條帶成因

瑞穗虎爺溫泉水管的 A 層有條帶、在顯微鏡底下也看得到由細顆粒組成的條

帶，甚至可以看到在結垢與水管接壤的開頭有較大顆粒的圓球型霰石出現。而水管的 B 層則全為針狀且排列良好的霰石，完全沒有細顆粒條帶出現，孔隙率極低，孔洞大小也都很小，E 層的狀況與 B 層相似。而 C 層和 D 層情況比較類似，不但有針狀的霰石晶體，也都出現了圓形細顆粒的霰石所組成的條帶，孔隙率高、孔洞大、針狀的霰石晶體排列零散。

以結晶學的角度來看瑞穗虎爺溫泉會館的結垢，推論 B 層和 E 層應該是較接近淡季(夏天)時生長的，因為據老闆所述，淡季遊客較不喜歡泡太熱，所以抽的井水較少，會以另一口溫度較低的溫泉水混合入游泳池，而淡季泡溫泉的人本來就少，所以旅館房間內的溫泉水用量也比較低，整體來說抽水的速率較低，水中的氣體逸散較慢(Fig. 5-2-a)，溫泉水裡的離子濃度較不易達到超級過飽合，因而也就不會有細顆粒的圓球型霰石條帶出現，在長晶的時候，也較有足夠的時間慢慢長，因而可以長得很整齊(Fig. 5-2-b)。

而旺季的時候，不但溫泉旅館的住房率極高，戶外游泳池也每天放滿熱呼呼又新鮮的溫泉水到游泳池裡，在泵浦不斷抽水上的狀況下，因為抽水的同時整個管線是連通的不停的曝氣，水中氣體(主要是二氧化碳)跑掉的結果導致地下水中的離子濃度飆高，使得飽和度急遽上升(Fig. 5-2-d)，又在泵浦剛打開抽水的那一瞬間，是整個壓力差最大的時候，忽然快速的曝氣，導致整個溫泉水系統的過飽和度、晶體懸浮密度、溫度都在短時間有急遽的變化，因此發生結晶學所謂的初成核現象：也就是，在短時間內突然大量產生晶核。這些晶核彼此競爭離子與生長空間，導致難以長成更大的結晶，此時最容易產生細顆粒的圓形霰石結晶(Fig. 5-2-c)。

而等到管線連通，細顆粒的霰石結晶生成消耗了超級過飽合的二價離子，在一般過飽合的狀況下，於是乎再長出的結晶即為次成核現象，為穩定、緩慢的長晶過程，長出的晶體即為針狀的霰石。此時針狀的霰石也容易因為前面存在細顆粒的圓球狀方解石而打亂排列良好的結晶，因此七橫八豎生長的結果，產生較多孔隙率和較大的孔洞，從孔洞中又長出另一個方向的針狀霰石，造成 C 層和 D 層的混亂的晶形排列。

由此推論瑞穗虎爺溫泉水管結垢由外而內可能為淡季、旺季、淡季(如 Fig. 5-3)。整個結垢產生的時間大概是一年半。與老闆印像依稀記得的兩年內大致吻合。

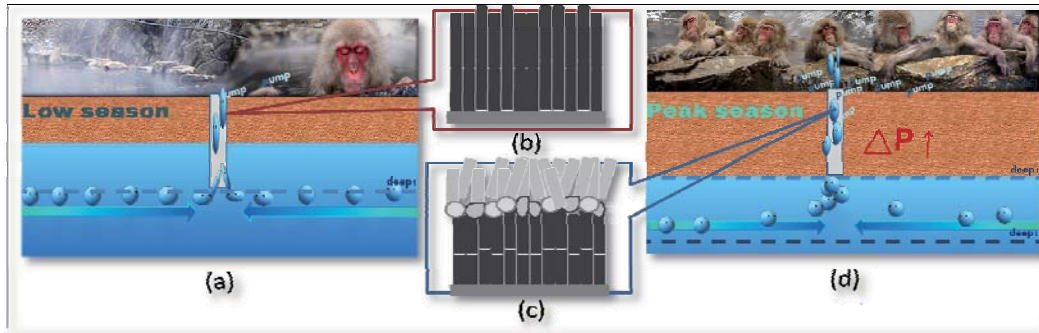


Fig. 5-2 瑞穗虎爺溫泉結垢與地下水狀況的對應關係



Fig. 5-3 瑞穗虎爺溫泉水管結垢與季節對應關係

5.5 溫泉水結垢之估算與地下水環境

5.5.1 瑞穗虎爺溫泉結垢機制與地下水環境探討

本研究將虎爺溫泉水以 RockWare Aq•QA 軟體計算飽和指數(saturation indices 簡稱 SI)，詳細的公式和算法見附錄二。因為 RockWare Aq•QA 軟體除了以附錄二的公式做為基礎運算外，更採用美國地質調查所(USGS)開發的 PHREEQC 軟體，利用熱動力離子組合(Thermodynamic ion-association)計算模式，來校正單純以公式算出之值，故可將各項因素分開考量，來模擬各個因素對飽和指數的影響。

模擬 1 到模擬 4 均是在 24.0°C 的環境下改變各項因素，模擬 5 是在 50.8°C 的環境下進行模擬：模擬 1 是只帶入公式、不考慮其他離子效應計算出來的過飽和度。模擬 2 是把鈉離子、鉀離子和氯離子的效應(也就是鹽度效應)考慮在內。模擬

3 是把鐵離子和鹽度效應考慮在內而不考慮除了鈣以外的二價離子的影響。模擬 4 和模擬 5 則是將所有可能的影響因素帶入，在 24°C、pH8.74 和 50.8°C、pH6.88 分別計算其飽合指數。

由附錄二的公式和 Fig. 3-13 水溶液中 pH 值與 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量比之關係可看出：溫泉水上升至地表後，因為溫度下降，使得 pH 值大幅上升，因為解離常數為 pH 值的函數，pH 值越高碳酸根的濃度也越高(可同時參見 Fig. 3-13 水溶液中 pH 值與 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量比之關係)，越易與鈣離子結合而形成碳酸鈣沉澱。

由 RockWare Aq•QA 軟體模擬出來的方解石和霏石皆為過飽和的狀態，且方解石的 SI 指數均比霏石高。然而瑞穗虎爺溫泉會館的結垢卻是以霏石為主。由此也可見：影響碳酸鈣結垢為方解石或是霏石的因素，除了理論計算和各離子的熱動力效應外，應該還有其他的因素(如 5.2.5 節的探討)。

所有的模擬中，模擬 1 的過飽和度最高，溫泉水中若含有鹽類會造成過飽和度下降，如模擬 2 所示。PHREEQC 軟體顯示鐵離子並不會對過飽和度產生影響(模擬 3)，然而許多文章(Katz, 1989&1994)均顯示鐵離子會大幅降低碳酸鈣的生成，此與 PHREEQC 軟體的開發程度有關。模擬 4 顯示在 25°C 若考量因素加入鎂、鋇、鉍等各項離子也會降低飽和指數。模擬 5 則顯示若溫度提高，則飽合指數會因為 pH 值下降而降低。

此外，虎爺溫泉水有極高濃度的鈉離子和氯離子(各可達 2,000ppm)。一般來說，氯離子較容易出現在火山岩區與沉積岩區，在變質岩區因為缺乏來源，含量極少(宋聖榮、劉佳玫，2003)，因虎爺溫泉會館位在花東縱谷，屬歐以大陸與菲律賓賓海板塊的縫合帶上，高濃度的氯離子是否意味著地層深部可能含有混同岩體？還需要更進一步的探討和驗證。

碳十四的定年結果顯示：虎爺溫泉水的 ^{14}C 的濃度極低：這顯示虎爺溫泉水受現代天水混染的比例極小，可能非常古老(老於五萬年)。而與碳氧同位素的結果相互比較，虎爺結垢的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，在 -2.92‰ 到 -3.37‰ 之間變異不大。

而 $\delta^{18}\text{O}$ 值介在 -11.51‰ 到 -10.64‰ 之間，與花蓮溪流域鳳林地區深層地下水(水深 >100m)的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(-11.26‰ 到 -10.0‰)十分接近，且花蓮溪流域鳳林地區深層地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈現明顯的豐枯變化，在豐水季 $\delta^{18}\text{O}$ 值約在 -10‰ 附近，當轉入枯水

季， $\delta^{18}\text{O}$ 值驟降至-11‰ (高雨瑄等，2007)。對照虎爺溫泉水管結垢(Table 4-15 和 Fig. 4-11)氧同位素驟降的位置出現在 B 層與 C 層之間，似乎也可佐證 C 層與 D 層是在秋冬之際形成。就來源來看，中央山脈區的河水 $\delta^{18}\text{O}$ 值在-10 到-12 之間，海岸山脈的河水 $\delta^{18}\text{O}$ 值在-7 到-9 之間，瑞穗虎爺溫泉會館的溫泉水無論是就集水區的劃分還是以氧同位素看來，皆是屬於中央山脈來源。比較花東地區雨水之 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值為-3.3±3.3‰也可佐證其受現代天水的混染極小。

且由 Fig. 4-10 和 Fig. 4-11 可以看出 $\delta^{13}\text{C}$ 與 $\delta^{18}\text{O}$ 似乎有同步的趨勢，這是否與中央山脈地區因地處迎風帶且有茂密的植被，在強降水的條件下有較偏負的氧同位素而茂密的植被也使得地下水與土壤與有偏負的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，而造成碳同位素與氧同位素同步的情況，還需要更進一步的證實與採樣。

因為缺乏當初鑿井的地下資料，無法得知井底有幾個開管，但以老闆口述應只有位於地下 500 公尺深之處有一個開管，若真為如此，應可排除不同層混染產生結垢的可能性。

5.5.2 知本東美溫泉結垢機制與地下水文環境探討

以 RockWare Aq·QA 計算知本東美溫泉水 SI 指數(見 Appendix Table 2)，若以本研究在東美旅館房間內所採得的溫泉水，在 24°C、pH 值 8.2 和在 70°C、pH 值 6.87 的環境下，SI 指數皆小於 0 屬於未飽和的狀態。但若以成大研發基金會在知本東美溫泉飯店較接近抽水處所測得的溫泉水性質計算，則 SI 指數無論是在 24°C 或 70°C 的環境下，方解石和霏石的 SI 指數均大於零、為過飽和的狀態。由此也可見溫泉水在水管中冷卻降溫的過程，不僅使得結垢產生，產生結垢後的剩餘溫泉水即成為未飽和的狀態，極難再產生結垢沉澱，故結垢容易生成在溫泉水甫從地下抽至地表、二氧化碳大量釋出、溫度驟降、pH 驟升的特定區域。

張竝瑜等人在 2005 年也曾針對知本的東台飯店的水管結垢做研究，與東美飯店的方解石結垢不同，東台飯店結垢為極純的霏石結垢，可見就算是在知本溫泉區有相同的儲存庫，碳酸鈣結垢的晶型仍可能因為種種原因而改變。根據張竝瑜等人的研究，無論是取自深層地熱井還是取自地表的水樣，方解石和霏石皆是未飽和的狀態，其推測會產生結垢的原因是因為有少許的地表水混入到溫泉水的管線中提供鈣離子和鎂離子並造成降溫產生結垢。然而此種結論也僅是根據溫泉業

者口述所做的推論。本研究並無針對地表水混入溫泉水產生結垢進行探討，但也不排除這是結垢產生的可能性之一。

而東美溫泉結垢主要是方解石，但中段出現霰石的結晶，因為此處霰石結晶有指示極高度過飽和的細小圓球形顆粒出現，或許指示此處為東美溫泉旅館用水的高峰，與虎爺溫泉水管情況類似，因為短時間大量的用水，導致曝氣嚴重，因為壓力驟減，水中的 pH 急遽升高、過飽和度也急遽上升，導致初成核現象發生，在短時間內產生大量的霰石晶核，形成細小的圓球形顆粒，待過飽和度稍降，又形成以次成核為主的針狀晶形，待旺季過後，又回復原本應形成的方解石晶型。但此論點可能又與陳復邦(1995) 在實驗室內所做的研究：高度過飽合較利於方解石生成相抵觸，較與 Sunagawa(1984)、Frisia et al.,(2002)、李仲弘(2009)在野外的研究符合。但因為缺乏裝水管與將水管拆除的時間，故此也僅為推測。

根據成功大學研究發展基金會 2009 年針對知本溪流域所做的調查，知本溪雨季雨水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-7.42\pm 3.4\text{‰}$ ；旱季雨水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-3.94\pm 2.6\text{‰}$ 。雨季河水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-9.90\pm 0.7\text{‰}$ ；旱季河水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-9.82\pm 0.6\text{‰}$ 。雨季地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-9.69\pm 0.4\text{‰}$ ；旱季地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 為 $-9.59\pm 0.3\text{‰}$ 。本論文所做的東美溫泉會館結垢的 $\delta^{18}\text{O}$ 介在 -9.40 到 -10.16 之間，由此可見東美溫泉水與地下水十分接近，就來源來說比較接近河水，而根據碳十四訂年的結果，顯示此處的溫泉水年代甚老(老於 47,000 年)可以佐證此處溫泉水受現代天水的影響甚小。

第六章、結論

- (1) 偏鹼性的碳酸鹽區溫泉其內所含的二價陽離子(如：鎂、鈣、鋇、鉍)，在水中的含量會隨時間快速下降，其中又以一個月內最為明顯。鈣、鋇、鉍減少的速率比鎂快上許多。故應於採樣後馬上過濾，過濾之後在一個月內測量，其值變動不大。
- (2) 在溫泉水中加硝酸可使已成氧化態的三價鐵離子回復二價鐵離子而偵測到。將溫泉水加硝酸後以熱水浴浸泡，可測量到較精確的鐵離子濃度。
- (3) 影響溫泉區的碳酸鈣晶型為方解石或霰石的機制，很可能與溫泉水中的鎂離子濃度有關。其餘的可能影響因素還有鐵離子、二氧化碳分壓和鹼度，還需要更進一步釐清。
- (4) 花蓮瑞穗虎爺溫泉會館的結垢主要為霰石，其有兩種晶形，一為細顆粒的圓球，常聚集出現在同一條帶。另一則是長條的針狀(結垢的主體)。台東知本東美溫泉飯店的結垢主要為方解石，只有一種晶形：呈塊狀相互鑲嵌堆疊。虎爺和知本的結垢的主要晶軸方向都是垂直水管壁向內生長。霰石的晶界角度有三個高峰：15 度內、50-60 度、60-70 度，方解石的晶界角度則大多在 20 度以內。霰石的孔隙率差異極大，可在 0%到 25%左右(與其排列的方式有關)，而方解石孔隙率極低。
- (5) 碳酸鈣晶體內的微量元素分布與其晶型關係密切：方解石中易存在離子半徑較鈣小的鎂、鐵、錳；霰石中易存在離子半徑較大的鋇、鉍。且這個現象不受其結晶的溫泉水中各離子濃度的影響。此與方解石為六方晶系，較適合容納離子半徑較小的陽離子；霰石為斜方晶系，適合容納離子半徑較大的陽離子有關。
- (6) 瑞穗虎爺溫泉結垢的顏色變化，因為顏色最深的 B 層和 E 層都無細顆粒圓球形組成的條帶出現，而顏色最亮白的 D 層細顆粒組成的條帶是裡面最粗的、最密集出現的。C 層細顆粒組成的條帶出現的頻率僅次於 D 層，其顏色是次白的。孔洞大小和孔隙率方面：孔洞最大、孔隙率最高的地方出現在 D 層、孔洞和孔隙率次高的地方出現在 C 層。B 層孔隙率幾乎是 0。而結垢的顏色與元素分布、晶軸方向、晶型並無對應關連。

- (7) 以光學角度來解釋產狀和孔隙率如何影響瑞穗虎爺溫泉會館結垢的顏色：若晶體為長條的針狀彼此緊密排列，則光線照射到晶體時較容易穿透，而鮮少有光線折射和反射回眼睛，看起來偏暗黑。但倘若結垢由許多細小的球粒狀晶體所組成，則光線再照射到晶體表面的時候，即可能有許多折射和反射，因回到眼睛的光線多，看起來晶體顏色就偏亮白色。而若晶體排列緻密相互堆疊，因介質相同，可將其視為同一塊體，當光線照射到晶體時，即容易穿透，而回到眼睛的光少，看起來就偏暗黑。但倘若晶體排列疏鬆，則在晶體與空隙的間隙，即容易有折射和反射產生，因而回到眼睛的光線多，晶體顏色即偏亮白。
- (8) 推測瑞穗虎爺溫泉會館霰石結垢的產狀和孔隙率有不同是因為抽水頻率所導致。冬天因大量抽水，導致地底溫泉水的二氧化碳有機會大量由水中逸失，因而冬季溫泉水比夏季更易達高度過飽合，霰石結垢易呈細小圓形，其後長出之長條針狀霰石也較易混亂排列，造成較大的孔洞與較高的孔隙率。



REFERENCE

中文部分：

- 工業技術研究院能源與礦業研究所 (1978) 台灣地熱資源探勘工作報告之四。經濟部水資源局。
- 汪世泰 (1979) 碳酸鈣水垢酸洗化學反應實驗。國立台灣大學機械工程研究所碩士論文。
- 黃秉鈞 (1980) 地熱水在各種管路中的水垢形成特性及其化學清洗實驗。工業研究中心。
- 賴維祥 (1982) 地熱水垢於熱交換器生成之研究。國立台灣大學機械工程研究所碩士論文。
- 周明顯 (1983) 清水地熱井地熱水管路水垢形成特性及防垢處理研究。經濟部七十二年度研究發展專題。
- 林春景 (1983) 地熱水垢生成對熱交換器熱傳效率之影響。國立台灣大學機械工程研究所碩士論文。
- 工業技術研究院能源與礦業研究所 (1984) 台灣區地熱資源探勘評估報告之二 (知本地熱區)。經濟部水資源局。
- 李春生、張寶堂 (1984) 台灣變質岩區地熱產狀之地質控制因素，工業技術 116 期。第 28-43 頁。
- 何春蓀 (1986) 台灣地質概論：台灣地質圖說明書。經濟部中央地質調查所。
- 簡文鎮 (1991) 以凝聚理論探討碳酸鈣之成核引發時間。國立台灣大學化學工程研究所博士論文。第 1-48 頁。
- 蔡騰龍 (1993) 冷卻水腐蝕水垢抑制論。正文發行。
- 宋聖榮、羅換記、曹恕中和楊金臻 (1993) 利用感應耦合電漿—原子發射光譜分析法測定岩石中的主要及微量元素。地質-13 卷第二期，第 131-148 頁。
- 陳復邦 (1995) 以定組成法探討碳酸鈣多晶型之形成。國立台灣大學化學工程

研究所碩士論文。共 100 頁。

張寶堂 (1995) 台灣溫泉與地熱探勘。能源資源與環境。第 35-42 頁。

彭永弘 (1997) 磁場對碳酸鈣在流體化床中成長動力之研究。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 100 頁。

楊昭男，李元希 (2000) 台灣地質圖。經濟部中央地質調查所。

黃昭松 (2001) 花蓮和平林道大理石紋彩及地質作用之初步研究。國立成功大學地球科學研究所碩士論文。共 50 頁。

陳鴻文 (2001) 碳酸鈣的燒結型為與顏色成因初步研究。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文。共 73 頁。

工業技術研究院能源與礦業研究所 (2001) 台灣溫泉水資源之調查及開發利用 (2/4)。經濟部水資源局。

黃永能 (2002) 噶瑪蘭的綠色明星—期待清水地熱發電再出發。能源報導。第 21 頁。

吳志高 (2002) 磁場對碳酸鈣晶體成長速率之影響。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 123 頁。

宋聖榮、劉佳玫 (2003) 台灣的溫泉。遠足文化事業有限公司。共 202 頁。

謝榮忠 (2004) 商用磁能防垢器對碳酸鈣結晶之影響。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 125 頁。

高立信土木技師事務所 (2004) 知本溫泉聯合供水規劃及遊憩系統細部規劃報告書。台東縣政府。

林彥志 (2005) 溶液性質對碳酸鈣晶體成長之影響。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 127 頁。

張竝瑜、謝政道、李孫榮、蔡瀛逸、陳煜斌、郭萬木 (2005) 溫泉管線礦物結垢與溫泉水質組成之影響機制初步研究。第二屆資源工程研討會論文集。第 30-35 頁。

林柏宇 (2006) 利用無機沉澱溫控實驗探討碳酸鈣中穩定同位素及微量元素的

- 分佈特性。國立成功大學地球科學研究所碩士論文。第 13 頁。
- 戴怡德 (2006) 磁場對不同晶型碳酸鈣成長之影響。國立臺灣大學九十三年年度教授休假研究報告書。
- 高雨瑄、許少華、汪中和、彭宗仁 (2007) 花蓮溪流域鳳林地區地表地下水之氫、氧同位素時空分布特徵。農業工程學報，第 53 卷第 2 期。
- 葉士瑋 (2007) 磁場對攪拌槽中文石成長速率的影響。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 98 頁。
- 嘉南藥理科技大學 (2007) 南區溫泉監測系統報告站址規劃設計期中報告書。經濟部水資源局。
- 施雅齡 (2008) 磁場與雜質對文石成長速率之競爭作用。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。共 98 頁。
- 花蓮縣政府 (2008) 花東縱谷瑞穗新溫泉區管理計畫總結報告書。內政部 96.08.20 台內營字第 0960126306 號函。
- 郭瑋萍 (2008) 知本地區溫泉資源調查分析之研究。國立成功大學資源工程研究所碩士論文。共 92 頁。
- 花蓮縣政府 (2008) 擬定瑞穗溫泉特定區計畫書。內政部營建署市鄉規劃局。
- 戴怡德 (2009) 磁場應用於冷卻水之防垢。國立臺灣大學 97 學年度教授休假研究報告書。
- 李仲弘 (2009) 中國重慶芙蓉洞霏石石筍的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 含義:6000 年季風氣候紀錄。國立成功大學地球科學研究所碩士論文。共 76 頁。
- 成功大學研究發展基金會 (2009) 溫泉資源潛勢評估與補注規劃。經濟部水利署。
- 張翊峰、李孫榮、甘其詮、陳文福(2009) 知本溫泉地區基本資料調查及改善規畫。經濟部水利署委託，嘉南藥理科技大學執行。共 538 頁。
- 陳艾荻 (2010) 台灣溫泉水中溶解氣成份研究。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文。

英文部分：

- Berner, R.A., Westrich, J. T., Graber, R., Smith, J. and Martens, C.S. (1978) Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: A laboratory and field study. *Am. J. Sci.*, Vol. 278, pages 816-837.
- Boettcher, A. L., and P. J. Wyllie (1968) The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO₂-H₂O. *J. Geol.*, Vol. 76, pages 314-330.
- Burton, E. A. (1988) Laboratory investigation of the effects of seawater chemistry on carbonate mineralogy. Ph. D. Thesis. Washington University in St. Louis, St. Louis, Mo. 306 pp.
- Cabrera, N. and D. A. Vermilyea (1958) Growth and Perfection of Crystals. Chapman & Hall, London, pages 393
- De Kanel, J. and Morse, J.W. (1978) The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 42, pages 1335-1340.
- Elizabeth A. Burton (1993) Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment. *J. Chemical Geology*, Vol. 105, pages 163-179.
- Falini, G., M. Gazzano, and A. Ripamont (1994) Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. *J. Crystal Growth*, Vol. 137, pages 577-584.
- Folk, R.L. (1974) The natural history of crystalline calcium carbonate: Effect of magnesium content and salinity. *J. Sediment. Petrol.*, Vol. 44, pages 40-53.
- Frisia S., Borsato A, Fairchild I. J., McDermott F., Selmo E. M. (2002) Aragonite-Calcite relationships in speleothems (Grotte De Clamouse, France): Environmental, Fabric and Carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, Vol.72[5], pages 687-699.
- Griffin, R.A. and Jurinak, J.J. (1973) The interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 37, pages 846-850.
- Johannes, W. and D. Puhan (1971) The calcite-aragonite transition reinvestigated, Contributions to mineralogy and petrology. *Mineral. Petrol.*, Vol. 31, pages

28-38.

- Katz, J. L., R. E. Herzog, Qihong Shi and J. N. Patial (1989) Magnetic Water Treatment: The Effect of Iron on Calcium Carbonate Nucleation and Growth. *Langmuir*, Vol. 5, pages 861-867.
- Katz, J. L., S. Takasaki and K. I. Parsieglia (1994) Calcite Growth and the inhibiting Effect of Iron (III). *J. Crystal Growth*, Vol. 143, pages 261-268.
- Kevin, J. D., P. M. Dove, and J. J. De Yoreo (2000) The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth. *Science*, Vol. 290, page 1134-1137.
- Klein, C., and Jr. Hurlbut (1999) *Manual of Mineralogy*. (After James D. Dana) John Wiley & Sons Inc; 21st edition.
- Koutsoukos, P. G. (1993) Polymorphism in the calcium carbonate system. *Industrial crystallization*, Vol. 93, pages 2-115.
- Kuo, S. and Mikkelsen, D.S. (1979) Effect of magnesium on phosphate adsorption by calcium carbonate. *Soil Sci.*, Vol. 127, pages 65-69.
- Lee, J. and J. W. Morse (2010) Influences of alkalinity and pCO_2 on $CaCO_3$ nucleation from estimated Cretaceous composition seawater representative of "calcite seas". *Geology*, Vol. 38, pages 115-118.
- Lloyd, J.W. and J.A. Heathcote (1985) *Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater*, Oxford Press, Oxford, 296 pp.
- Morse, J.W., and F.T. Mackenzie (1990) *Geochemistry of sedimentary carbonates*. *Sedimentology*, Vol. 48, pages 1-707.
- Ogino, T., T. Suzuki and K. Sawada (1990) The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water. *J. Crystal Growth*, Vol.100, pages159-167.
- Pytkowicz, R.M. (1973) Calcium carbonate retention in supersaturated seawater. *Am. J. Sci.*, Vol. 73, pages 515-522.
- Roy, R. N., L. N. Roy, K. M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Pearson, C. E. Good, F. J. Millero, and D. M. Campbell. (1993a) The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine*

- Chemistry, Vol. 44, pages 249-267.
- Sharp, Zachary (2007) Principles of stable isotope geochemistry - 1st ed. Pearson Education edition, in English, page 164.
- Simkiss, K (1964) Phosphates as crystal poisons of calcification. Biol. Rev., Vol. 39, pages 487-505.
- Skirrow, G. (1965) The dissolved gases – carbon dioxide. Chemical Oceanography, Vol. 1, pages 227-322.
- Söhnel, O. and J. Garside (1992) Precipitation: Basic principle and Industrial Applications. Butterworth-Heinemann, oxford.
- Söhnel, O. and J. W. Mullin (1982) Precipitation of calcium carbonate. J. Crystal Growth, Vol. 60, pages 239-250.
- Sunagawa, I. (1984) Growth of crystals in nature. Material Science of the Earth's Interior, pages 63-105.
- Tai, C. Y. and P. C. Chen (1995) Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate. AIChE journal, Vol. 41[1], Page 68-77.
- Turnbull, A. G. (1973) A thermochemical study of vaterite. Geochim Cosmochim. Acta, Vol. 37, pages 1593-1601.
- Wada, N., K. Yamashita and T. Umegaki (1995) Effect of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. J. Crystal Growth, Vol. 148, pages 297-304.
- Walter, L. M. (1986) Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: A progress report on the role of solution chemistry. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ., Vol. 38, pages 1-12.
- Wray, J. L. and F. Daniels (1957) Precipitation of Calcite and Aragonite. J. Am. Chem. Soc., Vol. 79[9], pages 2031-2034.
- Xyla, A. G., E. K. Giannimaras and P. G. Koutsoukos (1991) The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. Colloids and Surface, Vol. 53, pages 241-255.
- Zeshan, H. and D. Yulin (2004) Synthesis of Needle-like Aragonite From Calcium

Chloride and Sparingly Soluble Magnesium Carbonate. Powder Technology, Vol. 140, pages 10-16.

Zeshan, Hu, and Yulin Deng (2003) Supersaturation control in aragonite synthesis using sparingly soluble calcium sulfate as reactants. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 266, pages 359-365.



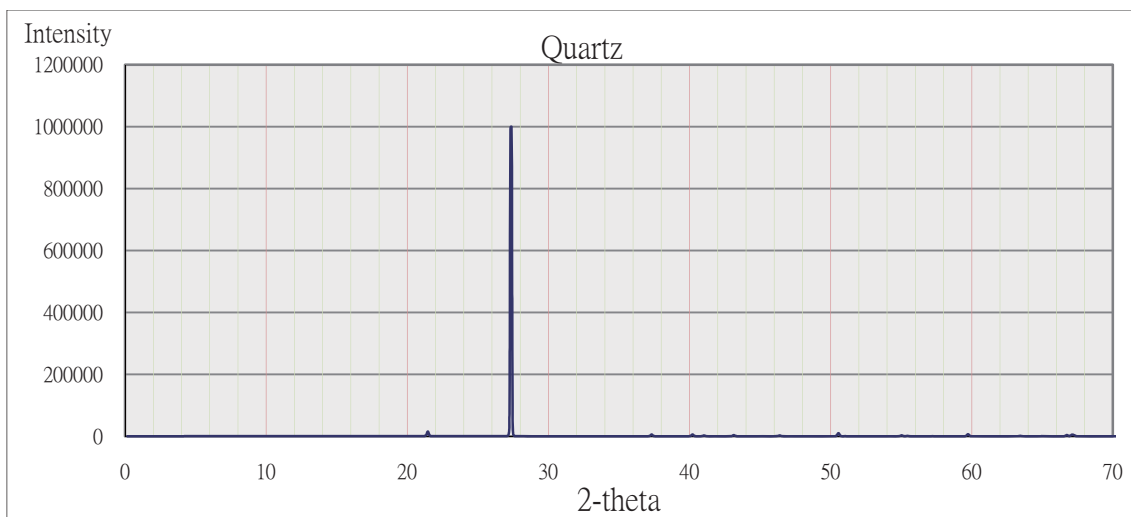
附錄一

據 Robert C. Newton et al. (1969) 的研究，方解石在瞬間的研磨壓力下有時會轉成霰石，影響實驗結果。因為本研究一開始判斷結垢為方解石或霰石是依照 X 光繞射分析儀(XRD)的結果，XRD 的先前製備及是將結垢研磨成粉末或以電鑽鑽出粉末，以下實驗即是欲知研磨和使用電鑽鑽出粉末會不會改變碳酸鈣的晶型。

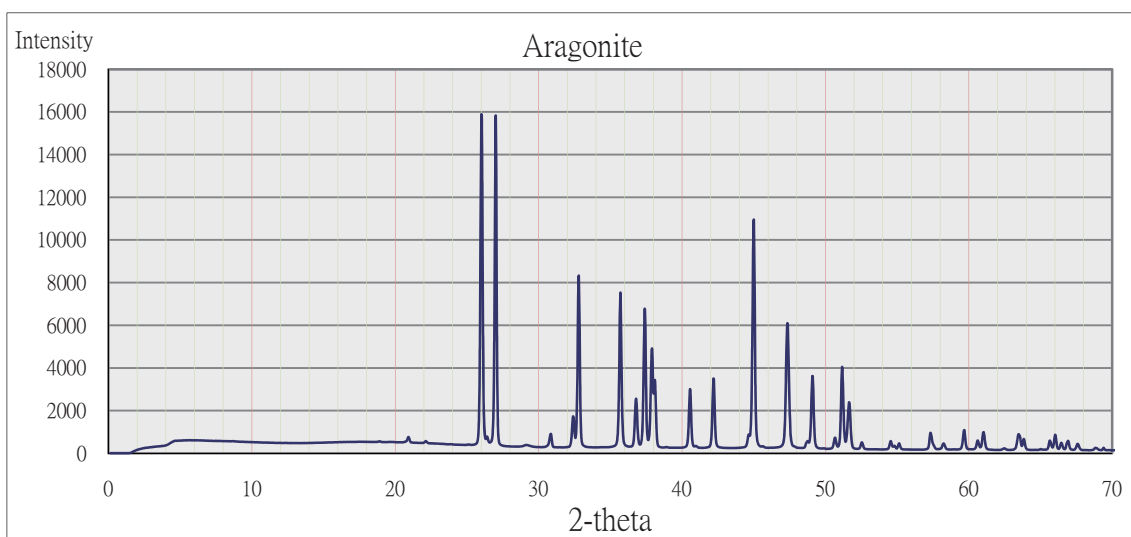
Appendix Fig. 1 到 Appendix Fig. 3 即是取石英(2-theta 在 26.7° 、 20.9° 、 50.2° 、 36.6°)、霰石(2-theta 在 26.2° 、 27.27° 、 33.17° 、 37.96°)、方解石(2-theta 在 29.4° 、 39.34° 、 39.52° 、 43.07°)的單晶，可知其 2-theta 對能量的分布位置。

Appendix Fig. 4 到 Appendix Fig. 6 是先將知本東美的樣本(外圍純白堅硬的部分)敲成小塊，再將其研磨至粉末，分別磨 10 下、30 下和 50 下，以 XRD 做出來的結果發現皆仍為方解石，無霰石的訊號出現。

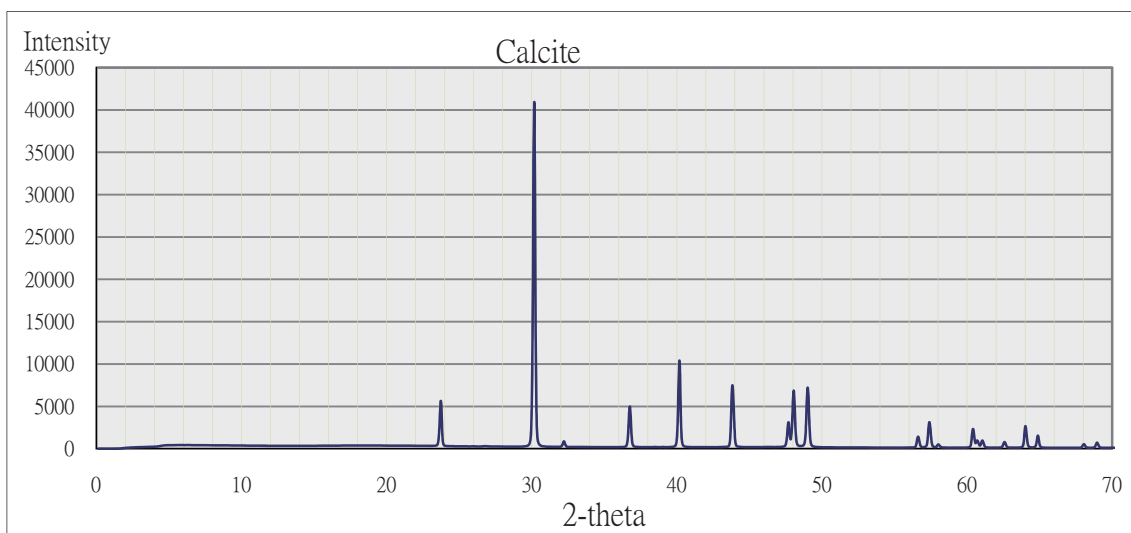
Appendix Fig. 7 到 Appendix Fig. 9 則是取知本東美樣本(外圍純白堅硬的部分)直接用直徑 1.18mm 的電鑽鑽出粉末，結果發現在低轉速的時候方解石不會轉變為霰石(如 Appendix Fig. 7 和 Appendix Fig. 8 所示)只有在 20,000rpm 這種極高轉速下才會有少量的方解石轉變為霰石 (Appendix Fig. 9)，由於在鑽的時候即可發現粉末因為高速磨擦而燒焦，變成略呈黃色，故可證明若要讓方解石變成霰石須要有極高的摩擦力(如極細的針頭用極高的轉速)。在一般的情況下，要讓方解石轉變為霰石並不容易。



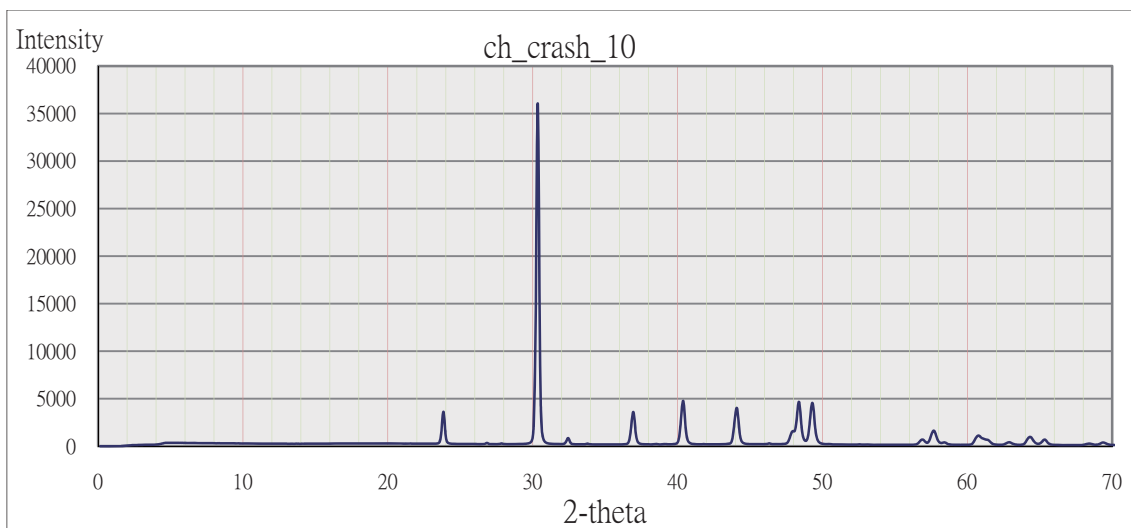
Appendix Fig. 1 石英之 XRD 圖



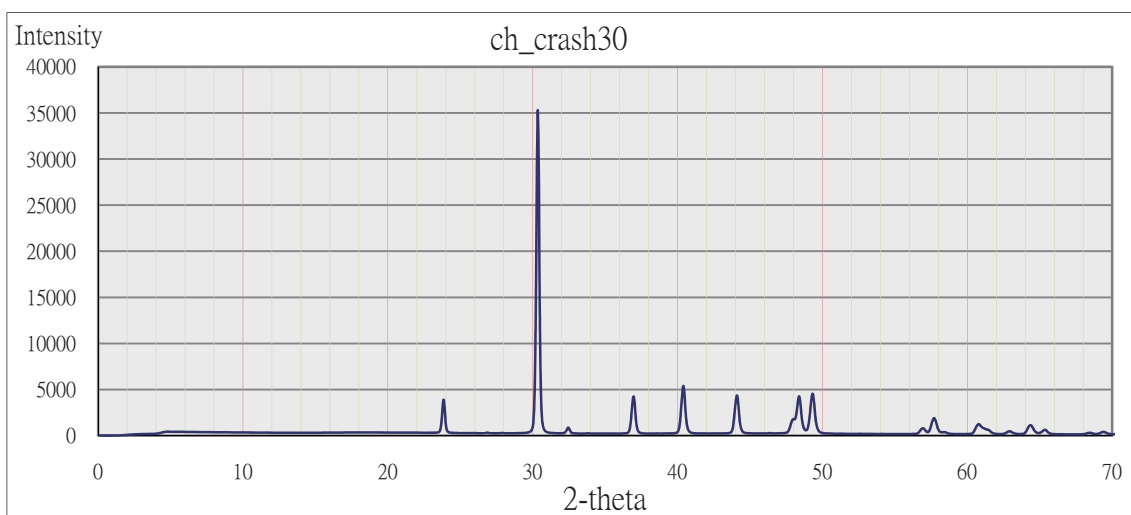
Appendix Fig. 2 霏石單晶之 XRD 圖



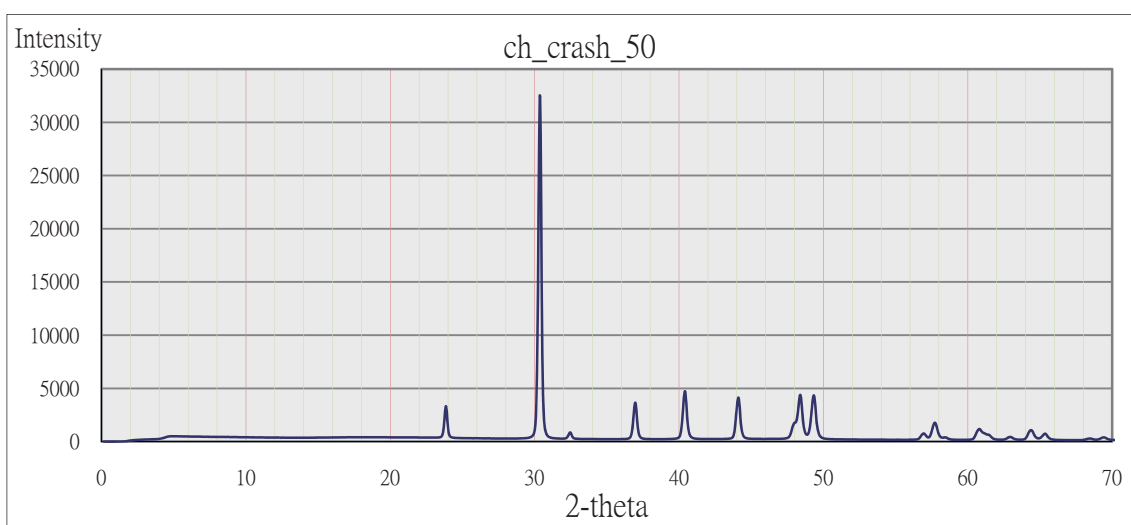
Appendix Fig. 3 方解石單晶之 XRD 圖



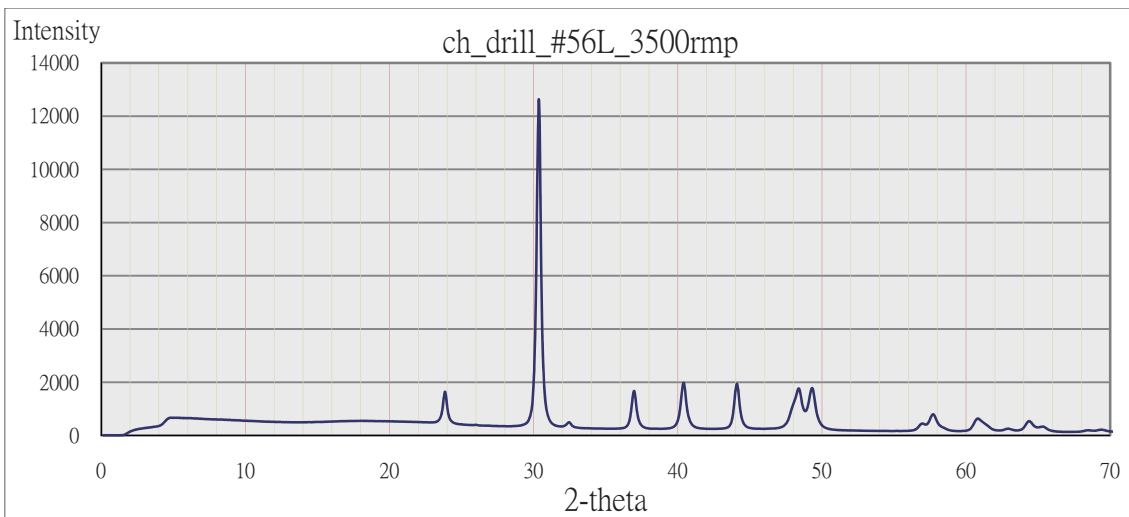
Appendix Fig. 4 知本様本研磨 10 下



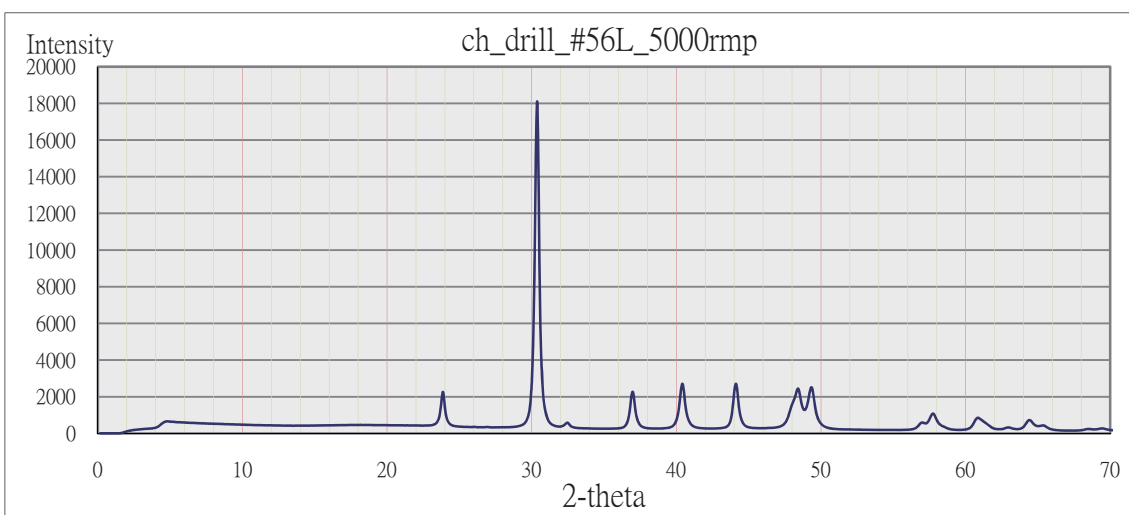
Appendix Fig. 5 知本様本研磨 20 下



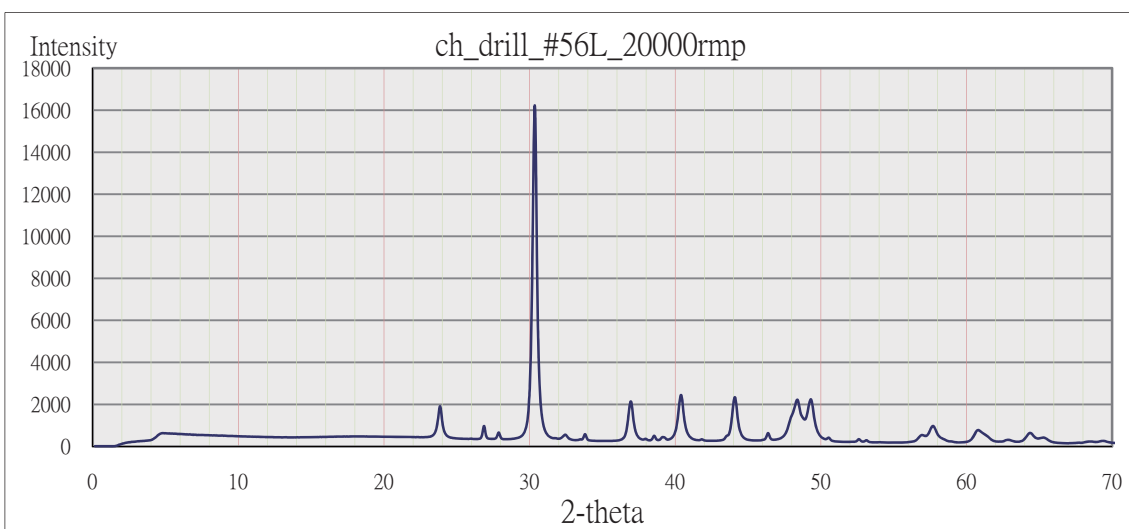
Appendix Fig. 6 知本様本研磨 50 下



Appendix Fig. 7 知本樣本以直徑 1.18mm 針鑽轉速 3,500rpm



Appendix Fig. 8 知本樣本以直徑 1.18mm 針鑽轉速 5,000rpm



Appendix Fig. 9 知本樣本以直徑 1.18mm 針鑽轉速 20,000rpm

附錄二

若要計算溫泉水中碳酸鈣的過飽和度，則必須將所測量到的碳酸氫根濃度先以解離常數公式換算成碳酸根，如第二章 2.1 節 2-3 式和 2-4 式所示。式中的 α_{H^+} 因為隨著酸鹼值而改變，故可改寫如下：

$$K'_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot 10^{-\text{pH}}}{[\text{CO}_2]_{\text{T}}}$$

$$K'_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{-\text{pH}}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

又因為解離常數(K'_1 和 K'_2)會受溫度、鹽度和壓力的不同而改變數值，故有許多模擬的公式，適用在不同的環境。比方研究對象為海水，會以 Roy(1993a) 的公式做計算，因其適用在鹽度 5-45 溫度 0°C-45°C 的範圍內。一般來說，溫泉水和地下水會套用溫度範圍變異大而不考慮鹽度的公式(Lloyd and Heathcote, 1985)，本研究帶入的公式如下(以下之溫度 T 皆為°C)：

$$\begin{aligned} \log K'_1 = & -6.549 + 0.009002 T - 0.0001021 T^2 \\ & + 2.762 \times 10^{-7} T^3 - 3.561 \times 10^{-10} T^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K'_2 = & -10.61 + 0.01277 T - 0.0001203 T^2 \\ & + 3.017 \times 10^{-7} T^3 - 2.694 \times 10^{-10} T^4 \end{aligned}$$

本論文以礦物飽和指數(saturation indices 簡稱 SI)來計算過飽合度與礦物之沉澱結垢潛勢：SI>0 代表此礦物在水溶液中呈現過飽合，容易沉澱、產生結垢。SI=0 代表此礦物在水中為恰飽合。SI<0 則礦物在水溶液中為未飽和，不易產生結垢。

$$SI = \log Q/K = \log Q - \log K \quad \text{Q:離子活性積(ion activity product)}$$

K:平衡常數(equilibrium constant)

$$Q = \gamma_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] \times \gamma_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \quad \gamma: \text{活性常數(activity coefficients)}$$

方解石(Calcite)平衡常數 K 與溫度的關係如下：

$$\log K_{\text{calcite}} = -8.539 - 0.001499 T - 0.0001263 T^2 + 4.477 \cdot 10^{-7} T^3 - 6.883 \cdot 10^{-10} T^4$$

霏石(Aragonite)平衡常數 K 與溫度的關係如下：

$$\log K_{\text{aragonite}} = -8.371 - 0.001671 T - 0.0001253 T^2 + 4.466 \cdot 10^{-7} T^3 - 6.884 \cdot 10^{-10} T^4$$

下表為以 RockWare Aq·QA 軟體，輸入實際測量值帶入上述公式。RockWare Aq·QA 內建的 RockWare AquaChem 程式會以美國地質調查所(USGS)所開發的 PHREEQC v.2.15 程式利用熱動力計算模式(Thermodynamic ion-association)校正理論所造成的反應計算誤差，計算出最終的過飽合度：

Appendix Table 1 虎爺溫泉水 RockWare Aq·QA 計算 SI 指數

			模擬 1	模擬 2	模擬 3	模擬 4	模擬 5
測量值	Ca ²⁺	(ppm)	112	112	112	112	112
	Fe ²⁺	(ppm)	0	0	2.27	2.27	2.27
	Mg ²⁺	(ppm)	0	0	0	80.8	80.8
	Sr ²⁺	(ppm)	0	0	0	18.0	18.0
	Ba ²⁺	(ppm)	0	0	0	2.51	2.51
	Na ⁺	(ppm)	0	2,166	2,166	2,166	2,166
	K ⁺	(ppm)	0	166	166	166	166
	HCO ₃ ⁻	(ppm)	2,091	2,091	2,091	2,091	2,091
	T	(°C)	24.0	24.0	24.0	24.0	50.8
	pH		8.74	8.74	8.74	8.74	6.88
計算值	HCO ₃ ⁻	(mmol)	32.8	32.7	32.7	33.0	28.6
	CO ₃ ²⁻	(mmol)	1.52	1.73	1.73	1.76	0.03
	CO ₂ (aq)	(mmol)	0.12	0.11	0.11	0.11	5.94
	SI -Calcite Saturation state		2.672 (supersaturated)	2.439 (supersaturated)	2.439 (supersaturated)	2.429 (supersaturated)	0.87 (supersaturated)
	SI-Aragonite Saturation state		2.507 (supersaturated)	2.274 (supersaturated)	2.274 (supersaturated)	2.265 (supersaturated)	0.71 (supersaturated)

Appendix Table 2 東美溫泉水 RockWare Aq·QA 計算 SI 指數

			本研究模擬 1	本研究模擬 2	成大模擬 1	成大模擬 2
測量值	Ca ²⁺	(ppm)	1.05	1.05	84.0	84
	Fe ²⁺	(ppm)	0	0	0	0
	Mg ²⁺	(ppm)	0.61	0.61	1.00	1.00
	Sr ²⁺	(ppm)	0.07	0.07	0.07*	0.07*
	Ba ²⁺	(ppm)	0.06	0.06	0.06*	0.06*
	Na ⁺	(ppm)	735	735	811	811
	K ⁺	(ppm)	19.4	19.4	25	25
	HCO ₃ ⁻	(ppm)	155	155	2329	2329
	T	(°C)	24.0	70.0*	24.0*	70.0*
		pH	8.20	6.87*	8.20*	6.87*
計算值	HCO ₃ ⁻	(mmol)	2.49	2.06	37.4	30.9
	CO ₃ ²⁻	(mmol)	0.03	0.00	0.45	0.03
	CO _{2(aq)}	(mmol)	0.03	0.48	0.48	7.35
	SI -Calcite Saturation state		-1.12 (undersaturated)	-1.92 (undersaturated)	1.98 (supersaturated)	1.19 (supersaturated)
	SI-Aragonite Saturation state		-1.28 (undersaturated)	-2.08 (undersaturated)	1.82 (supersaturated)	1.03 (supersaturated)

註：*為估計值