國立台灣大學地質科學系

碩士論文

Department of Geosciences College of Science National Taiwan University Master Thesis

台灣西南部地區增積岩楔之甲烷貢獻量評估

Estimation of Methane Contribution

from the Accretionary Prism in SW Taiwan



指導教授:楊燦堯 博士

Advisor: Tsanyao Frank Yang, Ph.D.

中華民國 98 年 6 月

June, 2009

誌謝

一千五百個日的的青春年華投注在這本一百頁上下的論文,每一字一句都是一次辛苦的野外、出 海或在實驗室挑燈夜戰的一個夜晚。從一個連板手的都不太會用的大學部學生到現在油條得不得 了的研究生,多少轉變發生在這其中。

最首先要感謝的是我的指導老師—**楊燦堯老師**,從我大專生國會計畫到之後碩士班、博士班又回 到碩士的這一路上,他總是無私的提供他的關心、想法、建議、以及各種資源。老師對我們不但 是嚴師亦是慈父,總會跟我們分享他生活中的所見、所想,讓我們在學業、生活上都有大有斬穫。

109,我何曾有幸在這個實驗室和那麼多學長學姐學弟學妹共事至今。剛踏入研究室帶我入行的 葉高華學長,如今我還記得和他一起討論過的文章,以及他留給我的影響;後來在實驗室中的學 長姐(振丞、德芳、曉芬、小州)以及助理們(國維、佳菱、世榮、博文)的照顧下,經過了許多許 多有汗有累有歡笑的日子。直到我在義大利知道真正考上了研究所,研究之路也真正的開始了。 在這漫長的路上要特別感謝一路和我互相支持、給予我勇氣、亦姐亦友的佩狷和鍾靈(浣熊),雖 然他們都大我一屆,但是平常卻是常常被我欺負。當我沒有什麼驚險的直升上了博士班之後,我 也不再是研究室中年紀最小的,因為有了阿笨和賢元的加入;當我又老了一歲,鈞元和乃禎也到 研究室來報到了。有了這些可愛的學弟妹們,苦悶的研究生活一下子又增添了許多生氣。經過了 ICGG9 的挑戰,大家的感情也更為緊密了,但是許多的離別也就在眼前:德芳要去日本一年、浣 熊要去澳洲念書、佩涓要去實習一年。這之後陸續加入實驗室的則是小熊、艾茲、筱琪、心怡、 宣文、俊銘、皇伶,有了這一批新血,實驗室又即將邁向了下一個階段;不管研究路上有多少阻 礙和辛苦,只要有了彼此,沒有什麼是克服不了的。

Dear Vivek & Monika and your lovely kids (Puru & Mania), you are so wonderful. I love you all! Also, Dr. Knittel, I learned so much from you; I learn from you how to maintain the energy and passion during this route of academic! Thank you all!

再來還要感謝我的大學同窗好友天慧、佳瑜、奎智等;以及一起爬山的建偉和南光;還有大學部 的學弟妹韻如和文軒;最後要大大感謝林曉武老師以及其實驗室總是一起出海的成員:裕程、偉 誠、盈瑩、鳳心、凱莉等。

最後一定不能忘記感謝的還有我的爸媽和女朋友**喻婷**;沒有我爸媽提供給我如此好的生活環境讓 我無憂無慮的做我喜歡做的事情,我是無法有今天這樣的成果的;沒有我女朋友在這段時間的陪 伴,陪伴我經歷所有大大小小的事情,並在旁邊鼓勵我,今天的一切也不會如此圓滿的。

感谢、感谢、還是感谢所有人給予我的幫助,

我生命的拼圖因為你們而完整,人生的這幅畫因為你們而圓滿了。

摘要

甲烷為一近年來逐漸受到重視的溫室效應氣體;尤其是地質來源的甲烷,因 為可能是導致過去許多異常氣候事件的主因,所以更是受到關注。在所有的地質 來源中,和增積岩楔此一構造背景有關之來源又占了大多數。因為有大量的沉積 物累積於增積岩楔中,再加上其擠壓應力為主的構造環境,故全世界泥火山、噴 氣口、以及天然氣水合物之分佈和增積岩楔關係密切。因此,了解增積岩楔中甲 烷循環的機制,對於評估地質來源的甲烷如何影響全球氣候以及碳儲庫之大小有 非常大的幫助。台灣位處於兩個板塊的交界,弧陸碰撞的結果將部分的增積岩楔 抬升到陸地上。因為這樣的地質條件,台灣西南部的陸上和海上遍佈著泥火山以 及噴氣口,甚至還可能有為數可觀的天然氣水合物存在於西南外海之主動及被動 大陸邊緣。這樣的條件提供了我們一個絕佳的機會了解甲烷如何在這樣一個隱 沒、增積、以及碰撞的環境下循環。

本研究以三種不同的方式分別測量以及估算甲烷氯在陸上泥火山、海域環境 以及由增積岩楔累積的厚層沉積物中所產生的甲烷量;藉由比較這些量的大小, 可以幫助我們了解整個增積隱沒系統中甲烷的宿命為何。本研究測量結果顯示, 每年有約 130 噸的甲烷會由台灣西南部的陸上泥火山逸散出來;而西南海域的海 底泥火山地區則每年約有 196-317 噸的甲烷由沉積物深部遷移到淺部,但是大部 分的甲烷都會在沉積物淺部被生物活動所消耗掉而不會逸散到海水或是大氣 中。至於我們以油氣系統的方法所估算之甲烷由增積岩楔之沉積物中的產生量則 為 14.4-226 Gt;如果將此產生量除以現今陸域和海域之甲烷逸散量則可發現,增 積岩楔中產生的甲烷可供應泥火山以現今的通量逸散至少 32 個百萬年,這個數 字是遠大於現今台灣增積岩楔之年紀的。可能的解釋是,台灣地區泥火山過去可 能貢獻了比現今還要多的甲烷;這樣的結論可以由台灣西南部陸上和海域所觀察 到廣佈的 ¹³C 缺乏的碳酸鈣來加以證實。另外一個解釋不平衡的甲烷量的方式 為,有絕大多數的甲烷都隨著板塊一起隱沒了;但是這個可能性在目前的研究中

Π

還沒有辦法驗證,需要更進一步的研究來探討。

另外,本研究結果對於地質來源甲烷如何影響氣候及碳儲庫系統可以有進一 步評估與討論。由天然氣水合物解離所造成的海洋環境之碳儲庫變化的確是解釋 浮游有孔蟲碳同位素變化的最可能原因,但是這樣的解釋有些侷限存在,海洋中 其他生物或是熱分解來源甲烷之逸散之通道應該同時被考慮,尤其是淺層沉積物 中二氧化碳還原反應所產生之甲烷,這部分的甲烷有非常大的潛力會對海洋碳儲 庫產生鉅大的影響。另外,陸上泥火山貢獻了許多的甲烷到大氣中,這部分的甲 烷在過去是被嚴重低估的,而他們對於氣候系統的影響又是最直接的;從我們的 測量結果結合世界上其他國家之結果所觀察出來的關係,未來可以對於全世界陸 上泥火山之甲烷貢獻有一更為客觀之估算。

關鍵字:甲烷、泥火山、天然氣水合物、增積岩楔、甲烷生成反應



Abstract

Methane from geological sources draws a lot of attention recently due to its possibility being responsible for some abrupt climate events in the past. Among all kinds of geological sources (volcanic eruption, thermal degradation of organic matter, microbial degradation of organic matter), sources related to accretionary prisms are particular important. Such importance could be observed from the world-wide distribution of mud volcanoes, seepages, and gas hydrate. These manifests are closely related to the distribution of accretionary prisms due to the huge amount of sediments accumulated and compressional stress in the accretionary prisms. As a result, in order to know better about how geological sources of methane affect world climate and carbon budget, it is essential to understand methane cycling in the accretionary prisms. Taiwan is located at the boundary of two plates; are continental collision results in the uplifting of Taiwan accretionary prism. Such geological background of Taiwan serves as an excellent example for the study of methane cycling in the subduction-accretion-collision system.

In this study, three different kinds of methods were applied to estimate methane emission and generation in Taiwan accretionary prism including methane emission from on-land and off-shore mud volcanoes in SW Taiwan and methane generation from sediments in accretionary prism. By comparing these numbers, the fate of methane in accretionary prism could be better understand. Our results show that, there is about 130 tons of methane emitted from on-land mud volcanoes to atmosphere; another 196-317 tons of methane is emitted through off-shore mud volcanoes and seeps to shallow sediments; the amount of methane generated in accretionary prism is \sim 14.4-226 Gt. The amount of methane generated from these sediments could afford gas emission from mud volcanoes for 32 Ma under current flux. This is an unrealistic

number which is significant larger than the age of Taiwan accretionary prism. This disequilibrium could be explained by the higher methane flux of these mud volcanoes in the past than today. Such explanation could be supported by the widely distributed ¹³C deplete carbonate in SW Taiwan. The other possible explanation is that some methane generated from the sediments subducted along with the slab during subduction. However, the validity of this explanation could not be justified so far.

This study could possibly provide some evaluation and discussion to the current debate on the relationship between geological methane emission and abrupt climate change in the past. Gas hydrate might be a suitable candidate to explain the variation of marine carbon budget observed from benthic foraminifera records. However, gas hydrate should not be the only explanation. Methane from marine seeps or mud volcanoes should also be taken into consideration. Especially, methane generated from microbial activities (methanogenesis) should have great impact to the marine carbon budget. On the other hand, methane emitted from on-land mud volcanoes, which is previously underestimated, might provide great influence to the climate. The relationship observed from the data including mud volcanoes in Taiwan and European is useful in objectively estimating world-wide methane budget from on-land mud volcanoes. The importance of methane cycling in accretionary prism to the world carbon budget and climate is revealed by our study; more works are required to better understand this system.

Keywords: methane, mud volcano, gas hydrate, accretionary prism, methanogenesis

第一章	前言	1
第二章	台灣陸上泥火山甲烷逸氣量之估算 -對全球地質來源甲烷估算之貢	獻5
2-1	研究背景與文獻回顧	5
2-2	採樣方法以及研究區域介紹	6
2-3	研究結果與討論	8
	2-3-1 氣體通量	8
	2-3-2 氣體來源	13
	2-3-3 烏山頂地區土壤逸氣之空間分佈	15
	2-3-4 台灣泥火山地區甲烷逸散和世界上其他區域之比較	16
2-4	小結	23
第三章	以動力學模型(Kinetic Model)探討台灣西南外海泥火山地區以及	天然
	氟水合物赋存區之甲烷通量以及甲烷生成與無氧甲烷氧化速率	25
3-1	研究背景與目的	25
3-2	模擬方法與參數設定	30
	3-2-1 修正與改進	30
	3-2-2 動力學模型之基本架構	33
	3-2-3 其他參數之設定	36
	3-2-3-1 沉積物相關特性之設定	36
	3-2-3-2 碳酸鈣之溶解與沉澱	38
	3-2-3-2 微生物反應之動力学表示法	38
	3-2-3-2	40
	3-2-3-3 反應迷平	41 42
2 2	J-2-J-4 逻介除什、初始除什及力程式之胜具	42
3-4	后本父敬恩反则武	45
5-4	到 册 3-4-1 崩 前 人 研 空 之 H 訪 崩 改 准	55
	3-4-3 台灣西南海域硫酸還原反應(SR)、無氧甲烷氧化(AMO)	
	新小磁環质反應 (CR) 臨深部補充之 甲烷之關係	55
	3-4-3 西南海域天然氣水合物賦存區以及泥火山地區甲烷來源之探	
		59
	3-4-3 海域甲烷逸氣之貢獻量估計及比較	60
3-5	小结	63
第四章	台灣增積楔在造山運動過程中所釋放甲烷氣之通量-由今鑒古	66
4-1	前人研究與研究動機	66
4-2	由增積岩楔中所產生之甲烷估算	67
4-3	地質來源甲烷在增積隱沒帶之循環	71

目錄

第六章	参考文獻	81
第五章	結論	79
4-4	地質來源甲烷和氣候事件之關係	74



圖目錄

圖 1-1:本研究採樣及模擬之位置圖。	3
圖 1-2:論文結構圖	4
圖 2-1:本研究採樣所使用的封閉罩	7
圖 2-2:台灣西南部陸上泥火山平均表土氣體逸散通量1	3
圖 2-3:出火及烏山頂之表土逸散氣體之甲烷對乙烷濃度比值及甲烷、乙烷通量	量
之關係1	4
圖 2-4: 出火地區, 甲烷對乙烷比值之空間分佈1	5
圖 2-5:烏山頂地區土表甲烷逸氣和近地表泥漿電阻率之比較,虛線代表土壤主	兔
氣高的區域。1	6
圖 2-6:台灣西南部泥火山之甲烷逸氣和歐洲泥火山之比較1	7
圖 2-7:歐洲及台灣泥火山噴氣口及土壤逸氣量之關係1	8
圖 2-8:歐洲及台灣泥火山面積及噴發係數之關係1	9
圖 2-9:中崙濁水潭之面積今昔對比。(A) 2004 年濁水潭之潭面大小。(B) 200)9
年濁水潭之潭面大小。2	20
圖 3-1:甲烷及溶解無機碳 (DIC) 在深海沉積物中的碳循環。2	:7
圖 3-2:本研究動力學模型所使用的軟體。	0
圖 3-3:誤差函數, t _{SO4} 為 0.1 時之圖形	2
圖 3-4: 沉積物深度和模擬所使用之深度關係。	7
圖 3-5:本研究模擬之結果,上圖為 GT1,下圖為 GT39B	6
圖 3-6:本研究模擬站位之甲烷、硫酸鹽、有機碳顆粒通量以及相關之反應速率	0
	7
圖 3-7:沉積速率對硫酸根離子濃度剖面之影響。4	9
圖 3-8:本研究模擬結果之敏感度測試	0
圖 3-9: INTC 對有機碳濃度剖面及 DIC 碳同位素之敏感度。5	1
圖 3-10: <i>t_{SO4}</i> 對於碳同位素及硫酸鹽濃度之敏感度測試。5	2
圖 3-11:本研究模擬結果和 Wallmann et al. (2006a)結果之比較。5	3
圖 3-12 : Whiticar (1999) 所述之甲烷碳同位素之深度剖面 和各種反應之間的	内
關係。5	5
圖 3-13:以 GT39B 為例說明硫酸鹽還原(SR)反應、無氧甲烷氧化反應(AMO))、
二氧化碳還原(CR)反應及深部補充之甲烷之關係。5	7
圖 3-14:以 GT39B 為例,討論多個變數同時改變時對於模擬結果之影響。5	9
圖 3-15:台灣西南海域平均硫酸鹽還原速率	52
圖 3-16:台灣西南海域海底泥火山覆蓋面積估算。6	53
圖 4-1: 甲烷由增積岩楔沉積物中的產生量計算方式和陸域及海域泥火山貢獻	量
之比較。6	<u>i</u> 9

表目錄

表	2-	1	:	台灣西南陸上泥火山表土氣體逸散通量(mg/m²/day)	9
表	. 2-	2	:	式 2-2 之 ANOVA (Analysis of Variance) table。	.22
表	. 2-	3	:	式 2-3 之 ANOVA table。	.22
表	. 3-	1	:	本研究模擬站位之參數設定	.44
表	. 4-	1	:	台灣增積岩楔中沉積物產生甲烷之估算	.70



第一章 前言

甲烷對於地球的氣候系統和大氣化學反應有相當重要的影響;它是除了水氣 和二氧化碳之外對流層中含量最多也最重要的溫室效應氣體;除此之外,它和一 氧化碳也控制了對流層中氫氧根(hydroxyl, OH)的濃度(Wuebbles and Hayhoe 2002),其在大氣化學中的重要性可見一斑。在種種的甲烷來源中,地質來源的 甲烷在近年來尤其受到重視,主要原因是這類來源的甲烷可能是地球過去歷史中 許多突然氣候事件的肇因(Dickens et al., 1995; Bains et al., 1999; Petit et al., 1999; Hudson and Magoon 2002; Judd et al., 2002; Kennett 2003; Etiope et al., 2008) • 所謂的地質來源甲烷,在本研究中的定義分為三種,其中第一和第二種參考自 Moner and Etiope (2002) 之分類,包括了火山來源(經由 Fischer-Tropsch 反應 所產生:一氧化碳和氫氣在經過如鐵、鈷、鎳等催化劑的催化下轉換為甲烷)以 及由沉積物經過熱分解所形成之甲烷,第三種則是生物來源的甲烷,包括天然氣 水合物中的甲烷以及海洋沉積物被微生物分解所形成的甲烷,這部分的甲烷會由 海床上的噴氣口(submarine seep)中逸散到海水中或是溶解於孔隙水中以擴散 的方式遷移到沉積物淺層;此種來源的甲烷和前兩種甲烷最大的不同是來源為生 物源為主而非熱分解來源。在各種地質來源的甲烷中,第二類和第三類的甲烷占 了一半以上,卻缺乏足夠精確的估算(Morner and Etiope, 2002),因為參與研究 的人員和被研究的區域仍然算是相對少數。增積岩楔因為通常都會累積厚層的沉 積物 (von Huene and Scholl, 1991), 再加上側向的擠壓應力使得深部的流體得以 向上移棲,所以增積岩楔上也常可觀察到與之有關的逸氣特徵(Dimitrov, 2002)。 正因為增積岩楔和這些地質來源的甲烷逸氣有很密切的關係,所以了解增積岩楔 的甲烷循環對於我們了解地質來源之甲烷貢獻量有著很重要的幫助。

台灣因為位於兩板塊互相擠壓的區域,側向的擠壓應力使得西南部地區從陸 上到海底都有泥火山以及噴氣口的分布,許多研究也已經證實陸上和海上的確有 可觀的甲烷由這些來源逸散出來(Yang et al., 2004;莊佩涓, 2006;曾威豪, 2006),如此的條件提供了我們了解地質來源的甲烷如何在此一隱沒、增積、碰 撞的系統中循環。本研究採用實際野外的測量以及數值計算的方法對於台灣地區 陸域以及海域泥火山的甲烷逸氣量進行估計,希望能對於整個台灣地區地質來源 的甲烷逸氣量進行一個更為完整的估算。除此之外,我們進一步以油氣系統的概 念探討在台灣島增積的過程中,有多少甲烷被產生出來;產生的這些熱分解的甲 烷極有可能就是台灣島上泥火山的甲烷來源。最後,比較這些經由增積所產生的 甲烷和現今我們所計算、測量出的甲烷通量,並討論其中所延伸出來的問題。在 後續的討論中,我們除了希望利用台灣的例子討論有關地質來源的甲烷在這樣系 統中的循環,也希望可以對於此來源甲烷對於氣候、海洋系統碳儲庫之影響做一 個評價。

本研究分為三個不同的子題,各子題間因為所需的背景及研究方法相去甚 遠,所以在接下來的篇幅中,我們將會分別介紹三個子題的背景、目的、研究方 法及結果,最後再將三子題總結討論。



圖 1-1:本研究採樣及模擬之位置圖。 圖中各縮寫之意義為:大滾水 DKS、小滾水 SKS、烏山頂 WSD、 新養女湖 SYNH、滾水坪 GSP、鯉魚山 LYS、出火 CH; GT1 以及 GT39B 則為海上採樣點之站位編號。

騷

雪



圖 1-2:論文結構圖

第二章 台灣陸上泥火山甲烷逸氣量之估算

-對全球地質來源甲烷估算之貢獻

2-1 研究背景與文獻回顧

在泥火山地區,甲烷除了由噴氣口逸散出來,還會由周遭乾燥土壤中逸散出 來;前者的逸散形式稱為 Macroseepage,後者則稱為 Microseepage。Etiope et al. (2002;2004;2004a;2004b)在義大利、羅馬尼亞、亞塞拜然的陸上泥火山地 區進行甲烷通量的測量。該作者提出,週遭乾燥土壤的甲烷總輸出量(Output) 比噴氣口的輸出量多上一兩個數量級;這部分的甲烷是直接貢獻到大氣中,而且 是在前人全球甲烷來源的估算中被忽略的一部分。有了上述的測量結果,Etiope and Milkov (2004)重新計算了全球地質來源的甲烷通量,並宣稱由泥火山噴發 出來的甲烷是自然來源中除了濕地來源之外貢獻最多的。

有關台灣地區的泥火山研究,根據 Shih (1967)所調查的台灣陸上泥火山分 布共計有 64 座泥火山分佈在 17 個區域中。爾後,有許多人針對了台灣陸上泥火 山的分佈、流體成份進行了研究(王鑫等人,1988;謝佩珊,2000;葉高華,2003; Yang et al., 2004)。目前可以發現且仍然活躍的泥火山主要分佈於五個主要的活 動區(Yang et al., 2004),分別是觸口斷層區、古亭坑背斜區、旗山斷層區、高 屏海岸平原區及海岸山脈南部活動區。另外,台灣西南外海的活動及被動性大陸 邊緣也可以觀察到許多泥火山或是噴氣口,例如,曾威豪(2006)以及 Chiu et al. (2006)分析震測剖面及變頻聲納回聲探測儀(Chirp sonar)影像發現在西南外 海有許多泥火山的分佈,有些甚至可以在魚探聲納影像剖面(EK500)中觀察這 些噴氣口逸氣的行為。葉高華(2003)根據氧同位素的地溫梯度計算,旗山和觸 口斷層區域的泥火山液體是由七公里深的增積岩楔底部來的; Sun et al. (2009) 則指出西南部泥火山的泥漿主要來源應為古亭坑層,而由烷類氣體的碳氫同位素 工作中,對於陸域泥火山的流體(液體和氣體)來源已經有一個完整的了解,本研究則是針對陸上泥火山地區的甲烷逸散量進行測量,以了解此來源所貢獻的甲烷有多少。

2-2 採樣方法以及研究區域介紹

本研究採用封閉罩的方式進行採樣 (Norman et al., 1997),所使用的採樣工 具為一鋁製的封閉罩 (Closed chamber),上面有一注入口墊片 (Septa)可供採 樣,另配有一毛細管可平衡罩內外之壓力以避免因為壓力差造成的測量誤差,罩 內配有風扇可在採樣的過程中持續運轉以均勻混合氣體。我們將此一封閉罩蓋在 泥火山地區乾燥的土壤上面,罩壁和地面接觸的地方以土壤將之密封以避免漏氣 (圖 2-1)。我們以針筒由注射口墊片進行罩內空氣的採樣,在每一個採樣點都會 採集三到五次,每次採樣中的時間間隔固定一致 (3到5分鐘採樣一次,依照當 地狀況決定採樣時間的間隔)。採集到的氣體直接注射入已經在實驗室製備好裝 滿飽和食鹽水的血清瓶中,注射入的氣體會將多餘的飽和食鹽水排出;裝有樣品 氟體的血清瓶接著會被倒置以避免氟體由注射口墊片逸散。回到實驗室之後,利 用備有火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector)的氣相層析儀進行甲烷、 二氧化碳、乙烷等氟體濃度的測定;如此便可以得到每一採樣點土壤表面各種氣 體濃度隨時間增加的斜率 (ppm/sec)。此斜率再乘上校正大氣壓力以及土表溫度 的參數K,其定義為:

$$K = \frac{86400 \cdot P}{10^6 \cdot R \cdot T} \times \frac{V}{A} \cdots \quad (2-1)$$

其中P為大氣壓力(mbar)、R為理想氣體常數(L·atm·K⁻¹·mol⁻¹)、T為大氣溫度(K)、V和A為封閉罩之體積和面積(m³、m²)。如此便可以換算得到氣體 自土表逸散的通量,所使用的單位每平方公尺每天有多少毫克的氣體逸散出來。



圖 2-1:本研究採樣所使用的封閉罩

本研究測量的泥火山總共有六座,由北而南為小滾水(SKS)、新養女湖 (SYNH)、烏山頂 (WSD)、滾水坪 (GSP)、鯉魚山 (LYS)、出火 (CH)。其 他泥火山因為沒有足夠乾燥的土表可供測量,所以沒有進行測量。小滾水位於台 南和高雄縣交界的田寮鄉,其主要的噴氣口有兩處,一位在坎下,另一位在月世 界。位於燕巢鄉田寮月世界的烏山頂泥火山因為有廣大的腹地在加上其為非常典 型的泥火山,所以是本研究採樣點最為多且分佈最均勻的地區,共有93個採樣 點。烏山頂有三座主要的噴氣口,另外還有幾座小的噴泥口位於附近的草叢中, 其中最高的那一座在近年來已經鮮少噴發,只是偶爾會有突然的逸氣。新養女湖 泥火山和烏山頂泥火山一樣,都位於田寮月世界中寮隧道之上,此座泥火山有一 很大的噴泥錐;近年來,在此噴泥錐附近有一個劇烈冒氣的池塘形成,該池塘所 逸散的氣體也是以甲烷為主。滾水坪泥火山屬於高屏平原的泥火山,其近年來噴 發的頻率已經減少,但是該區域還是有濕的泥漿存在,表示雖然其活動性已經不 如往常但是仍然有小規模的噴發。位於屏東萬丹鄉的鯉魚山泥火山同樣也是位於 高屏平原地區,其噴發的型式和台灣其他泥火山不大相同,它是屬於爆炸性的噴 發;每年約噴發一到三次,經由附近居民點火之後,每次噴發所逸散的甲烷可提 供火焰燃燒約十幾個小時,火焰可達一層樓高。位於恆春的出火,是一地表乾燥 的逸氣,並不是泥火山,經由附近居民點火,其逸散的甲烷可以提供火焰長年燃 燒,故稱出火。

2-3 研究結果與討論

2-3-1 氣體通量

在所研究的六座泥火山中,逸氣皆以甲烷為主,但在各泥火山中仍有觀察到 相當的二氧化碳由土表中逸散出來,另外,在出火地區還可以測量到乙烷的通 量。如果將各泥火山甲烷通量的總和除以採樣點的數量則可以得到該泥火山地區 平均的甲烷逸氣量。這些泥火山的平均逸氣量約為每平方公尺每天有10⁰到10⁵ 毫克。其中以出火的貢獻量最大,約為3×10⁵ mg/m²/day,最低的則為小滾水的 0.8 mg/m²/day。二氧化碳的通量則為10⁰ 毫克到10³ 毫克每平方公尺每天,其中 以出火的1×10⁴ mg/m²/day 最大;每年約有6.3 噸的二氧化碳由泥火山地區的乾燥 土壤中逸散出。出火也可分析到可觀的乙烷,其平均的乙烷通量則為2560 mg/m²/day。我們的測量結果指出,每年約有110 噸的甲烷由台灣西南部陸上的 這些地區的乾燥土壤中逸散出來,如果再加入考慮噴氯口的逸散量(Yang et al., 2004),每年約有130 噸的甲烷會逸散出來並直接進入大氣中。測量的結果列於 表 2-1 及圖 2-2。 表 2-1:台灣西南陸上泥火山表土氟體逸散通量 $(mg/m^2/day)$

C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO2	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	9987	b.d.l	b.d.l	8945	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CH4	b.d.l	b.d.l	386	20859	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	681	b.d.l	22885	b.d.l	b.d.l	834	b.d.l	b.d.l	b.d.l
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	4665	b.d.l	b.d.l	((b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO ₂	b.d.l	b.d.l	82008	70195	31307	28852	ィ項 (WSI	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CH4	b.d.l	228	287906	293625	165376	b.d.l	烏山	180238	21994	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	17706	b.d.l
	20	21	22	23	24	25		1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13
C_2H_6		834648	168861	144454	815999	29947	6433	12925	2230	7620	1707	b.d.l	b.d.l							
CO ₂	火 (CH)	b.d.l	2558	1965	13694	2260	4009	b.d.l	2631	666	3304	b.d.l	1433	2223						
CH ₄	Ŧ	1905603	446457	369674	1420884	56613	281640	576909	69571	338202	104188	34228	98864	60824	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	526252	346387
		1	2	3	4	S	6	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19

6

C_2H_6	2907	b.d.1	b.d.l	734	b.d.l															
CO_2	41201	b.d.l	b.d.l	11716	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	5414							
CH4	504599	b.d.l	26580	247138	b.d.l	5492														
	74	75	76	77	78	62	80	81	82	83	84	85	86	87	88	68	06	91	92	93
C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO_2	31930	19727	61189	11921	b.d.l	b.d.l	b.d.l	11960	b.d.l	b.d.l	20557	b.d.l	29888	b.d.l	8133	18255	6600	b.d.l	5749	12424
CH4	b.d.l	b.d.l	54220	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	481	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	37723	b.d.l	6713	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
	54	55	56	57	58	59	09	61	62	63	64	65	99	67	68	69	70	71	72	73
C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO_2	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	5699	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	24552	18840	8104	8412	5237	b.d.l	b.d.l	9180	22616
CH_4	42401	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	469	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	474	b.d.l	b.d.l	27762	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	60193
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53

C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l		b.d.l							
CO_2	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	魚山 (LYS	b.d.l	1645	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	7376	b.d.l
CH ₄	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	通	b.d.l	30	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	17	b.d.l
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43		1	2	3	4	5	6	7	8
C_2H_6	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO2	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	\$713	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	7755	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CH ₄	b.d.l	18	17	18	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	₩ 20	25	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
C_2H_6	(HN	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l		b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
CO2	女湖 (SYN	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	水坪 (GSF	b.d.l	b.d.l	b.d.l	6046	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	5871	b.d.l
CH ₄	新養	10449	2191	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	滚,	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
		1	2	3	4	S	9		1	2	3	4	S	9	7	8	6	10	11	12

10 $6.d.1$ $6.d.1$ $6.d.1$ $6.d.1$ 1 $b.d.1$ $6.d.1$ $b.d.1$ $b.d.1$ 2 $b.d.1$ 6.214 $b.d.1$ $b.d.1$ 2 $b.d.1$ 6.214 $b.d.1$ $b.d.1$ 1 $b.d.1$ $b.d.1$ $b.d.1$ $b.d.1$ 1 $b.d.1$	 CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆ b d 1
b.d.l 6214 b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l 17754 b.d.l b.d.l 17754 b.d.l b.d.l 7972 b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.l b.d.l b.d.l $h \cdot A = A \cdot A$	b.d.l	6214	b.d.l
小淡水 (SKS) b.d.l 17754 b.d.l b.d.l 17754 b.d.l b.d.l 7972 b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.l 17754 b.d.l 6431 7972 b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l	ζ ↓ [γ	衰水 (SKS	3)
6431 7972 b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l b.d.l	b.d.l	17754	b.d.l
b.d.l b.d.l b.d.l	6431	7972	l.b.d
b.d.l b.d.l b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.1 b.d.1 b.d.1	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1 b.d.1	b.d.l	b.d.l	b.d.l
b.d.1 b.d.1 b.d.1	b.d.l	b.d.l	b.d.l
	 b.d.l	b.d.l	b.d.l

b.d.l : below detection limit





2-3-2 氣體來源

由前人的研究中可以知道此區域泥火山地區噴氣口的甲烷皆為熱分解來源 為主(Sun et al., 2009),但是究竟土表的甲烷逸氣是否和噴氣口的甲烷是同樣的 來源,還是土表的逸氣是由當地微生物活動所產生的?我們目前的研究可能還沒 有辦法對於這個問題有確定的答案,因為甲烷的含量本來就比較低,在由土表中 逸散出來之後受到空氣的稀釋,濃度勢必又會更低,所以同位素上的測量基本上 是非常困難而不可行的;如果想利用甲烷對乙烷的比值來了解氣體來源,基本上 也會遇到相同的問題。在烏山頂少數的採樣點中以及出火地區大部分的採樣點中 都有分析到乙烷濃度,從這些採樣點的甲烷對乙烷比值可以幫助我們了解這兩座 泥火山土表逸氣的甲烷來源。直接計算這些採樣點的甲烷對乙烷比值可發現,大 解這些採樣點的氣體來源是比較類似噴氣口來源為熱分解的甲烷。出火的甲烷對 乙烷比值呈現兩個分佈,一部分採樣點的比值小於10,另一部分採樣點的比值 則界於500到2000間(圖2-3)。



圖 2-3: 出火及烏山頂之表土逸散氣體之甲烷對乙烷濃度比值 及甲烷、乙烷通量之關係

有如此差別的原因是比值較小的那一群採樣點是位於籬笆內的樣本,也是火 焰長年旺盛燃燒的地方(圖 2-4A),此區域表面多礫石;比值較大的那一群採樣 點則是位於籬笆外圍,這些採樣點是位於沒有植被覆蓋的乾燥土壤上(圖 2-4B)。位於籬笆內礫石中的採樣點,皆可觀察到較大的乙烷的逸散通量;反觀 另外位於籬笆外的採樣點,乙烷的通量都幾乎無法偵測到,由此可知乙烷的通量 是控制此區域甲烷對乙烷比值的重要關鍵。在籬笆中的採樣點,因為比較接近氣 體的來源,所以有比較多的乙烷供應;在籬笆外的採樣點因為已經遠離氣體來 源,所以只剩下甲烷。由以上的討論可知道,由出火和烏山頂有限的甲烷對乙烷 比值可以了解這兩座泥火山土表逸氣的來源可能和噴氣口的甲烷來源類似都是 熱分解來源。而不同環境不同的甲烷對乙烷比值的分佈可能說明了土表的狀況以 及距離來源氣體的遠近可能是控制此一分佈的原因。



圖 2-4:出火地區,甲烷對乙烷比值之空間分佈

2-3-3 烏山頂地區土壤逸氣之空間分佈

在烏山頂地區,因為其腹地廣大再加上活躍的逸氣行為,所以我們在此區域 進行了較為均勻且密集的採樣。由烏山頂土表的甲烷逸氣以及噴氣口的空間分佈 (圖 2-5)可以觀察到一有趣的現象。逸氣量較為明顯的地方似乎聚集在兩個位 置,一是接近入口處的位置,另一為一西北到東南的帶上。入口處的位置,土壤 較其他地方鬆,故氣體較有可能逸散出來而造成較高的通量。由烏山頂西北草叢 中的小噴泥延伸到目前烏山頂目前逸氣最活躍的噴泥錐,此一沿線上的土壤都有 較高的甲烷通量;此線性可能受到此區域近地表之未飽和泥漿層有關,由深部向 上移棲的甲烷在過程中先暫時儲存在這些未飽和層中而後慢慢釋放到大氣中。



圖 2-5:烏山頂地區土表甲烷逸氣和近地表泥漿電阻率之比較, 虛線代表土壤逸氣高的區域(電阻率資料由張竝瑜教授提供)。

一般在計算泥火山地區的面積時,通常會以有無植被來當作計算的標準,可 以用如此方法計算的原因是有植被的地方通常代表了沒有甲烷由沉積物中逸散 出來。為了驗證此假設的合理性,我們在烏山頂以及出火地區皆有在草堆中以相 同的方法測定其甲烷由乾燥土中逸散出來的通量。其中在烏山頂有一個採樣點, 在出火則有五個採樣點是在草地上。這六個在草叢中的採樣點的甲烷通量皆小於 可以偵測到的極限,其中有一個採樣點有分析到明顯的二氧化碳通量。有研究曾 經指出某些特殊的植物的確可以在二氧化碳濃度相當高的土壤中生存 (Pfanz et al., 2004),但是目前的研究還沒有發現可以忍受甲烷之植物 (Pfanz,個人交談)。 由此可以,以植被覆蓋當作計算泥火山面積的方式是一個合理的假設。

2-3-4 台灣泥火山地區甲烷逸散和世界上其他區域之比較

本研究所測量的六座泥火山和其他十五座以相同方式測量的歐洲泥火山之 通量比較可見圖 2-6。台灣泥火山噴氣口的資料是整理自 Yang et al. (2004),其 他歐洲泥火山的逸氣資料則是整理自 Etiope and Milkov (2004)以及其中的參考 資料。



圖 2-6:台灣西南部泥火山之甲烷逸氣和歐洲泥火山之比較

由圖中可看出,台灣地區泥火山之噴氣口甲烷逸氣量和其他國家相比大約是 在同樣的數量級,周遭土壤的逸氣量則以烏山頂、新養女湖和出火的值和其他國 家相當,小滾水、滾水坪、鯉魚山這三座泥火山的土壤逸氣量則明顯比較小。這 三座泥火山的土壤逸氣量比較小的原因可能和他們的逸氣方式以及活動性有 關。滾水瓶泥火山近年來的活動性已經大不如前;鯉魚山則是以爆炸性噴發,而 目前我們還沒有辦法直接測量到它的噴發量,其較低的土壤逸氣量可能和其逸氣 方式與其他泥火山不同有關;小滾水泥火山的活動性和往年並沒有明顯的改變, 且其噴發方式也和一般泥火山類似,如此低的土壤逸氣量可能和其周遭能夠採樣 的點不夠多以致於低估了真正的逸散量有關。整理我們測量到的四座泥火山資料 (不包括出火和鯉魚山)以及蒐集而來的資料,可以觀察出兩個有趣的趨勢。其 一為噴氣口的總輸出(ton/year)和周遭土壤逸氣的總輸出(ton/year)有一明顯 的正比關係(圖 2-7);

Ln (周遭土壤逸氣總輸出) = 0.68 × Ln (噴氣口總輸出) + 1.83… (2-2)

此回歸公式已刪除小滾水及滾水坪兩個明顯的界外值(outlier)。如此的結果所 代表的是,周遭土壤的特性雖然會影響土壤的逸氣量,但是卻不是唯一的影響; 周遭土壤的逸氣和噴氣口逸氣一樣都是受到泥火山的活動性所控制,也代表了兩 種逸氣的方式都是受到內顯的(endogenous)氣體壓力影響。這樣的結果和實驗 室所模擬研究發現周遭土壤的逸氣和氣體對流遷移有關的結果也是一致(Brown, 2000; Etiope et al., 2008)。





另外一個可以觀察到的關係則是泥火山的噴發係數(emission factor)和泥火山的面積似乎有著反比的關係(圖 2-8):

Ln (噴發係數) = -0.29 × Ln (面積) + 5.53 ··· (2-3)

所謂泥火山的噴發係數是噴氣口和周遭土壤的總甲烷輸出量的總和除以泥火山

的面積,它所代表的是在單位時間單位面積中一個泥火山地區的甲烷貢獻能力。 此反比的關係意味著當泥火山的面積越大,其貢獻甲烷的能力就越小。產生這樣 關係的原因是當泥火山的面積越大,其噴氣口所佔的面積比例就越小;噴氣口在 單位面積單位時間中所逸散出的甲烷量比周遭土壤還要大的許多,所以當泥火山 的面積越大而噴氣口所占的面積比例越小的時候,整個泥火山地區單位面積單位 時間的甲烷逸散量便會變小。我們也將出火以及鯉魚山兩座泥火山的資料畫在圖 上,可以觀察到這兩個位置的逸氣量和面積的關係和整體資料是不相符的,可以 表示出此關係只針對特定類型的泥火山,對於類似出火這樣只有乾燥的氣體由土 壤中逸散出來的形態並不適用;另外,因為本研究並沒有辦法得知鯉魚山爆炸性 噴發的的甲烷貢獻量,故其貢獻是被低估的。



圖 2-8:歐洲及台灣泥火山面積及噴發係數之關係

此關係可以運用於長年被水體覆蓋的泥火山,以求得其可能的甲烷逸散量。例如 若以中崙潭為例,若假設中崙濁水潭的面積為300平方公尺,則代入我們的公式 中可以得到每年由中崙貢獻的甲烷量約為0.8 噸。鄭鈞元(2009)以開放式漏斗 的方式長期在中崙濁水潭監測,其結果顯示每年平均有 114 噸的二氧化碳由中崙 濁水潭中逸散到大氣中,而這裡的氣體成份顯示二氧化碳的體積約為甲烷體積的 7.6倍,則經由分子量的換算可得知此潭中所逸散的二氧化碳的重量約為甲烷的 21倍,故每年約有 5.5 噸的甲烷由此潭逸散出來。Yang et al. (2004)以排水集 氣法測量中崙的甲烷逸氣量則為每年 1.43 噸。利用本方法所測定的貢獻量約為 鄭鈞元(2009)所測到七分之一,如此的差距可能來自於濁水潭池面面積的估算; 從 2004 至今,濁水潭的面積一值在擴大,如果假設現今的潭面面積為 2004 年 Yang et al. (2004)所估計的兩倍(圖 2-9),則套用本公式計算,甲烷的貢獻量 則為每年 1.3 噸。利用此公式所估算的大濁水潭甲烷貢獻量則為每年 1.7 噸,比 Yang et al. (2004)以目測方法所估計的 13.7 噸約小了一個數量級。



圖 2-9:中崙濁水潭之面積今昔對比。(A) 2004 年濁水潭之潭面大小。 (B) 2009 年濁水潭之潭面大小。

這樣的關係對於日後全球泥火山甲烷逸氣量的估算有著相當重要的應用;只 要能夠求得泥火山的面積便可以套用到此關係中以得到該泥火山地區的甲烷貢 獻量,如此一來對於全世界泥火山的逸氣量也會有一個較為客觀的估計量。除此 之外,這樣回歸所求的的公式也可以利用統計的方法了解其確實的誤差有多少, 若未來有更多的泥火山的類似測量,此關係便可以不斷的修正以降低其誤差。上 述兩關係不但可以從整體的資料中觀察出,即使是從單一的國家的資料也可以看 到此二關係的存在;如此可以證明此二關係在各種尺度中都是可以觀察到的。

由於我們此資料只有十九座泥火山,故檢查此回歸是否顯著就顯得格外的重要,在這邊我們以F檢定來檢查兩個關係的回歸是否成立。F檢定的原理是任何 一個資料點都可以等於回歸控制的項和受到誤差控制的項的總合,故回歸項和誤 差項的比值就可以決定該回歸是否顯著。如果一組沒有任何關係完全是隨機的資 料去進行迴歸分析,則其由誤差控制的部分勢必是遠大於由回歸控制的部分,則 回歸項和誤差項的比值就會很小;另一方面來說,如果一組資料中,兩個變數有 很好的線性關係,這則代表了受回歸控制的部分是遠大於受誤差控制的項,則回 歸項和誤差項的比值就會很大。決定回歸是否顯著的門檻值則已經由F分配中 求得可以查表得知(Howell, 1992)。回歸相平方的總和(sum of square regression; SSR)的求法是以應變數的預測值減掉應變數的平均值再平方;



誤差項平方的總和(sum of square error; SSE)的求法則是以平方和(sum of square total; SST)減掉誤差項平方的總和;

 $SSE = SST - SSR \cdots (2-5)$

平方和是將應變數取平方之後的加總減掉應變數的個數乘以應變數平均的平方。

$$SST = \sum_{i=1}^{n} (y_i^2) - n \times \overline{y}^2 \cdots (2-6)$$

求的 SSR 和 SSE 之後再分別除上其自由度 (degree of freedom; df),便可得到 平均的平方誤差 (Mean of square error; MSE)以及平均的平方回歸 (Mean of square regression; MSR)。MSR 和 MSE 的比值則可套用於 F 檢定以了解該回 歸是否顯著。式 2-2 及 2-3 之檢定結果列於下表。

	Degree of	Sum of	Mean of	E-ratio
	freedom	square	square	1-1410
Total	16	81.823	5.114	
Regression	1	58.185	58.185	36.923
Error	15	23.638	1.576	
	coeff	s.e.		
slope	0.681	0.419		
intercept	1.827	0.141		

表 2-2:式 2-2 之 ANOVA (<u>An</u>alysis <u>of</u> <u>Va</u>riance) table。

	1251		A Main	
	Degree of	Sum of	Mean of	F-ratio
	freedom	square	square	1-1410
Total	18	35.970	1.998	
Regression	1	14.966	14.966	12.113
Error	17	21.004	1.236	
	coeff	s.e.		
slope	-0.288	0.430		
intercept	5.529	0.092		

表 2-3:式 2-3 之 ANOVA table。

在噴氣口逸氣總量和周圍土壤逸氣總量的關係中,求得的 F-value 為 36.9, 比門檻值的 8.7 (type I error=0.01; type I error 指的是此回歸並不顯著但卻被我 們錯誤的認為是顯著的機率,當 F-value 小於 8.7 時,我們有 1%的可能會犯這樣 的錯誤)還要高;至於噴發係數和面積的關係的 F-value 則為 12.2(門檻值 8.4), 也是明顯的比門檻值還要高出許多,顯示此一關係的存在是可以確知的。另外, 此兩關係的誤差也可以由 MSE 算出,計算的方式為(Wilks, 1995):

$$\hat{y}_i \pm 1.96 \times (MSE)^{\frac{1}{2}} \cdots (2-7)$$

如此便可以算出此回歸公式的上下誤差。利用此一公式所求出的誤差,在兩個關係中誤差皆約為一個數量級。

2-4 小結

- 本研究以封閉罩的方法測量台灣西南地區六座泥火山乾燥土壤之逸氣量,其 結果顯示每年約有110 噸的甲烷由泥火山地區乾燥的土壤中逸散到大氣中。
 若結合噴氣口的逸氣量,則每年約有130 噸的甲烷由台灣西南部陸上泥火山 直接排放到大氣中。
- 2. 出火和烏山頂土表逸氣的甲烷對乙烷濃度比值皆小於2000,有的採樣點之比 值甚至會小於10,證明至少這兩個採樣區域的土表逸氣甲烷可能和噴氣口之 甲烷來源類似都是以熱分解為主。由出火之甲烷對乙烷濃度比值看來,此比 值受到乙烷逸散通量的影響很大,而乙烷的通量大小又受到採樣點距離氣體 源頭之遠近以及土表的狀況有很大的影響。
- 3. 由烏山頂之土表甲烷逸氣結果分部看來,高通量之採樣點和活躍之噴氣口似 乎呈現一西北東南向之線性關係;比較土表之甲烷逸氣以及該地區電阻資料 (由張竝瑜教授所提供)可發現,此線性關係和近地表未飽和之泥漿分佈有關 係。另外,由烏山頂以及出火少數在草叢中的通量結果可知,有植被覆蓋的 地區有的地方有少量的二氧化碳通量,但是其甲烷通量皆小於偵測極限;此 結果和前人和植物對於二氧化碳或是甲烷之耐受性研究得到的結果一致。
- 由本研究所測量的四座泥火山以及其他十五座歐洲的泥火山之分析結果,可

以觀察到兩個顯著的關係;其一為噴氣口總甲烷輸出和週遭乾燥土壤總甲烷 輸出的正比關係,以及泥火山地區面積和噴發係數之反比關係。第一個關係 顯示土表逸氣和噴氣口逸氣接受到內部應力影響且可以作為指示泥火山活動 性之指標;第二個關係則對於未來其他區域或是全世界泥火山之逸氣量估算 提供另外一個估計的方式。例如以中崙濁水潭以及大滾水這兩座長年被水體 覆蓋之泥火山為例;以中崙濁水潭來說,套用此公式所得之甲烷貢獻量為前 人實際測量之二分之一到七分之一;而以此公式所估計之大滾水甲烷貢獻量 則為每年1.7 噸。此兩關係之預測誤差約為一個數量級。



第三章 以動力學模型(Kinetic Model)探討台 灣西南外海泥火山地區以及天然氣水合物賦存 區之甲烷通量以及甲烷生成與無氧甲烷氧化速 率

3-1 研究背景與目的

在一般的海洋沉積物中,有氧(Oxic)環境或次有氧(Suboxic)環境中氧 氟為最主要的電子接受者(electron acceptor);等到氧氣的含量消耗到一定程度 之後,硫酸鹽(Sulfate;SO4⁻²)便會成為最重要電子接受者。當沉積物中的硫酸 鹽也被消耗光,剩下的電子接受者就變成二氧化碳;這些反應都需要有微生物的 參與才可以進行。本研究所著重探討的深度是以硫酸鹽為主要電子接受者的硫酸 根還原帶(sulfate reduction zone)和二氧化碳為電子接受者的甲烷生成帶 (methanogenic zone)。

在這些環境中,我們將著重其中兩個最重要的反應:無氧甲烷氧化反應 (Anaerobic Methane Oxidation;以下簡稱 AMO)以及甲烷生成反應 (Methanogenesis)。AMO 是海洋環境中阻止沉積物中的甲烷逸散到海水中最主 要的機制,其發生的深度大約是在硫酸鹽還原帶,其化學式為:

$$CH_4 + SO_4^{-2} \rightarrow HCO_3^{-} + HS^{-} + H_2O\cdots$$
 (3-1)

Reeburgh (1980)利用¹⁴C 測量了在海洋岩心中甲烷和二氧化碳消耗和形成的速率,並由此證實了無氧氧化反應的存在。Devol and Ahmed (1981)則利用理論 計算海洋岩心中甲烷無氧氧化反應速率最快的深度,並證實了硫酸根不只是和有 機物反應,有相當大的一部分則是被甲烷消耗掉。Hoehler et al. (1994)首度提 出,AMO 是個兩階段的反應,每個階段的反應則牽涉到不同的微生物活動,此 兩階段為:

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \cdots (3-2)$$

 $SO_4^{-2} + 4H_2 + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O \cdots (3-3)$

Boetius et al. (2000)則首度分離以及培養出參與此反應的古菌(Archaea),並 發現參與 AMO 的古菌和參與硫酸根還原的細菌間共生的關係。此反應的重要性 提供了除了原本硫酸鹽和有機物質反應之外,另外一個消耗硫酸鹽的反應;尤其 是在許多高甲烷通量的地區,硫酸鹽被 AMO 消耗的速率更是高過其被有機物消 耗的速率許多。在台灣西南外海,AMO 的報導還不是很多,僅有的一些報導 (Chuang et al., 2006; Lin et al., 2006; 莊佩涓, 2006) 也僅限於現象的描述,而 還沒有微生物的培養證實或是反應速率的測量。

海洋環境中,當硫酸鹽被消耗殆盡之後,剩下的有機物質會先經過發酵反應 (fermentation)而變成如醋酸或是二氧化碳加氫氣,這些產物會再由甲烷生成 菌利用而轉變成甲烷,這樣的反應稱為甲烷生成反應(Methanogenesis)。此反應 包括了許多途徑,以其中兩個途徑最為重要,其一是二氧化碳還原反應(CO₂ reduction;以下簡稱CR),另外則是醋酸發酵反應(acetate fermentation);他們 的反應式分別為:

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \cdots (3-4)$ $CH_3CO_2H \rightarrow CH_4 + CO_2 \cdots (3-5)$

前者較後者容易在海洋環境發生,也是最主要生成生物性甲烷的機制。

AMO 和 CR 已經被證實是海洋環境中普遍存在的重要微生物反應,甚至在
深達數百公尺的海洋岩心中也可以觀察到(Parkes et al., 2000),兩者對於海 洋沉積物中的碳以及氫氣的循環有相當重要的影響。海洋沉積物中的溶解甲 烷和無機碳(Dissolved Inorganic Carbon;以下簡稱 DIC)的濃度隨深度的 變化是了解此二反應相當重要的一個途徑,因為在 AMO 中的甲烷會被消耗 而產生 DIC;但是在 CR 中 DIC 則會被消耗而產生甲烷。甲烷和 DIC 的碳 同位素也可以幫助我們了解兩個反應交互的關係。在 AMO 中,微生物傾向 使用含¹²C 的甲烷,所以剩下甲烷的碳同位素會變得比反應前的碳同位素還 要重;而 DIC 則因為是產物所以會含有較多¹²C 進而產生了同位素上較輕 的 DIC。另一方面來說,CR 則會傾向使用含有¹²C 的 DIC,所以剩下的 DIC 的碳同位素會傾向變得更重;而甲烷的碳同位素也會因為混合了微生物產生 的甲烷,故碳同位素會變得更輕(圖 3-1)。



圖 3-1:甲烷及溶解無機碳 (DIC) 在深海沉積物中的碳循環。

最常使用於計算反應速率的方法是使用放射性追蹤劑測定或是以動力學模 型模擬溶解離子濃度隨深度之變化以求得反應的速率。Martens et al. (1999)利 用動力學模型模擬德國地區河口沉積物的溶解甲烷碳同位素,並比較利用¹⁴C 放 射性追縱劑 (radiotracer) 所測得的反應速率。他們的結果發現,利用模擬的方 法可以計算求得差不多的反應速率。Sivan et al. (2007) 利用動力學模型計算西 非邊緣深洋沉積物中甲烷生成和 AMO 的速率, 他們的研究中除了模擬許多離子 在沉積物中的濃度之外,也還模擬了 DIC 的同位素。Ussler and Paull (2008)也 利用了動力學模型模擬 DIC 的濃度和同位素以計算 AMO 的速率並比較使用¹⁴C 放射性追蹤劑所求的的速率。以放射性追蹤劑測定反應速率的潛在問題是如果測 定所花的時間過長,則沉積物中的條件將和原來的環境有越來越大的差距,這樣 便無法測定到原生環境下的速率 (Jorgensen, 2005)。另外一個可能的問題是同位 素間可能會在不同化學離子間交換,但是此兩離子的濃度卻不會有改變,所以如 果以同位素示蹤劑測定,還是會偵測到反應速率,可是這其實只指示了不同的同 位素間轉移的速率,卻不一定真的是反應速率 (Jorgensen, 2005)。使用動力學模 型來計算反應速率上,最大的問題則是所模擬的化學離子在採樣上必須要確保的 確保留了原始的訊號。這樣的要求卻常常沒有辦法真正達到,尤其是溶解甲烷的 採樣上,幾乎沒有辦法避免甲烷在採樣過程中逸散的問題。因為甲烷在海水中的 溶解度相當的低,所以一旦岩心由深部取到海面上,如此巨大的壓力改變會使得 大部分的甲烷都逸散掉。Paull et al. (2000) 在布雷克海脊(Blake Ridge) 利用 一般的活塞式岩心採樣裝置 (piston core sampler) 以及可以保留原始環境下壓力 的壓力式岩心採樣裝置 (pressure core sampler) 採集了當地沉積物並測定甲烷的 濃度和同位素,他們比較其結果發現在海床下三百公尺所採集到的沉積物,以活 塞式岩心採樣裝置所採集的氣體,有百分之九十九都逸散掉了,不過同位素上的 影響沒有如濃度上的影響一樣大。如此採樣上不可避免的誤差對於以動力學來計 算反應速率產生了相當大的問題,為了改善此一問題,一個可能的辦法是搭配同 位素的變化來模擬並計算反應速率,這也是上述文獻中的作者所採用的方法,但 是上述文獻中,多只模擬 DIC 或是甲烷其中之一的碳同位素,而非同時模擬兩者。

80年代,DSDP(Deep Sea Drilling Project)工作團隊在布雷克外側海脊中 的深鑽研究中觀察到在靠近 SMI(sulfate methane interface)的深度有一甲烷和 DIC的碳同位素的最輕值(Claypool and Kvenvolden, 1983;Galimov and Kvenvolden, 1983),此現象沒有辦法只以 CO2循環或是 AMO 來解釋,於是他們 嘗試以碳在 AMO 和 CO2還原反應中的循環來描述這樣的現象。Borowski et al. (1997)則是首先以"Carbon cycling"這樣的名詞來描述。此循環主要是由 AMO 和 CR 反應所建構出的循環:甲烷會經由 AMO 而產生 DIC,DIC 則又會經由 CR 產生甲烷;雖然這兩個反應發生的深度不一樣,但是在 SMI 的深度兩個反應 會有些許重疊的地方,所以也就是在這個深度,甲烷和 DIC 會發生循環;目前 卻還沒有適合的動力學模型可以來描述此一現象。

本研究的目的有兩個,一方面希望建立一套動力學模型以描述台灣西南外海 的泥火山以及天然氣水合物賦存區所發生的 AMO 和 CR 循環;另外一方面則希 望以此模型計算化學反應之速率以及各種離子在海洋沉積物中的通量。本研究所 使用的甲烷濃度、甲烷碳同位素、DIC 碳同位素資料來自陳乃禎(2009),硫酸 鹽濃度、總有機碳含量林曉武(2007),鈣離子濃度來自游鎮烽(2007);詳細的 分析方法以及誤差討論,請詳見上述參考資料。

29



圖 3-2:本研究動力學模型所使用的軟體。

3-2 模擬方法與參數設定

3-2-1 修正與改進

以下的章節中,中括弧代表了各種化學物種之濃度([CH4]、[SO4⁻²]等)或是 函數中的變數(R[i][t]、INHIB[i][t]等代表 R 和 INHIB 為兩函數,i和t則為這些 函數之變數),以下討論中將不另行贅述。我們所使用的模擬軟體為 MATHEMATICA,是一款已經廣泛使用於工程數學計算上的軟體,在過去也有 不少相關研究利用此一軟體進行類似議題的討論(Aloisi et al., 2004a; 2004b; Wallmann et al., 2006a; 2006b; Lu et al., 2008)。本研究所建立之模型,大部分 根據 Wallmann et al. (2006a)之工作,我們做了一些修正以加入該作者所沒有考 慮的部分,並且使這個模型可以適合於進行同位素的模擬。我們做的修正有以下 幾項:

(1) 應用於模擬甲烷以及 DIC 的同位素隨深度之變化。

(2) 限制所有 CR 反應開始於某個硫酸鹽的濃度之下。

(3) CR 所使用的二氧化碳除了可以由有機物分解來提供之外,還可以由 AMO 產生的 DIC 中生成。 為了要計算甲烷和 DIC 的碳同位素隨深度的變化,我們分別計算出¹²C 和 ¹³C 的 濃度,然後根據

$$\left(\left(\frac{{}^{13}C}{{}^{12}C}/0.0112372\right)-1\right) \times 10^{3} \cdots (3-6)$$

來計算出同位素的值。由於 AMO 和應和 CR 反應都會造成很大的同位素分異, 所以也必須將此分異效應考慮進去。本模型中的分異效應將以α來表示 (Rees 1973):

$$\alpha = \frac{{}^{12}R/{}^{12}C}{{}^{13}R/{}^{13}C} \cdots (3-7)$$

其中¹²R和¹³R為和碳 12 以及碳 13 有關係之反應速率,¹²C和¹³C為碳 12 及 13 之濃度。根據 Whiticar (1999)所做的整理,在AMO中,反應剩下的甲烷和經 由反應所產生的 DIC 之碳同位素差距大概是 4~30‰ (permil),大部分的文獻值 集中於 10~25‰;而在 CR中,反應剩下的 DIC 和經由反應所產生的甲烷的碳同 位素差距約為 10~77‰,大部分文獻中的數值集中於 30~60‰。

第二個修正主要的考量是當硫酸鹽濃度高過某個門檻時,CR 事實上是不會 發生而是以硫酸鹽為主要的電子接收者,主要的原因是進行CR 的細菌所使用的 基質(substrate)也會被硫酸鹽還原菌所利用,且硫酸鹽還原菌使用的效率更高 (Whiticar, 1999)。如此的現象在(Wallmann et al., 2006a)的工作中是將CR 的 速率以米氏常數(Monod constant;詳細介紹請見下一段落)乘上有機物的分解 速率來的表示,但是這樣表示會因為有機物在沉積物淺層的分解速率很大而產生 很快的CR 速率,和事實上的觀察是不一樣(Orcutt et al., 2005)。為了描述此一 現象反應,我們在描述CR 反應速率的式子上乘上一個誤差函數(error function) 以描述上述的情形。誤差函數的定義為:

$$Erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \cdots (3-8)$$

在本研究中,我們乘上的誤差函數之型態為:

$$Erf[\frac{[SO_4^{-2}] - t_{SO4}}{0.1 \times t_{SO4}}] \cdots (3-9)$$

其中[SO4⁻²]為硫酸鹽之濃度,t_{SO4}為一個自訂的硫酸鹽濃度門檻值。訂定此門檻 值的意義為,當實際硫酸鹽濃度超過此門檻值時此誤差函數所得的數值為0,所 以 CR 反應速率亦為0;當硫酸鹽濃度低於此門檻值時,誤差函數會得到1,所 以 CR 反應速率則會依照其速率式而決定。誤差函數由0到1中間會有一數值上 升的斜率,此斜率之高低則由0.1×t_{SO4}決定(圖 3-3)。



圖 3-3: 誤差函數, t_{SO4}為 0.1 時之圖形

可以看出當硫酸鹽濃度減少接近 0.1 時,誤差函數得到的值由 0 開始快速增加為 1,所以 CR 反應速率也會在這個階段快速增加;在硫酸鹽濃度大於 0.1 時,CR 反應速率則為 0。

在我們最後一個修正中,CR反應除了和有機物分解的速率成正比之外,也 會和 AMO 的速率成正比。在 Wallmann et al., (2006a) 的工作中,CR反應中 的 CO₂全部是由有機物分解而來,而生成的產物(甲烷)則會向上遷移到硫酸 鹽和甲烷之反應介面而被 AMO 所利用並產生產物(DIC),這些產物理論上應 該再次被 CR 反應所使用,此循環才會成立並且持續運轉,但是這部分卻沒有在 Wallmann et al. (2006a)的工作中被考慮到。在稍後的章節我們也將展示,如果 此一循環沒有被考慮完整,那麼碳同位素上的變化將沒有辦法解釋。於是我們又 增加了一個描述 CR 反應的反應速率式,此反應將和 AMO 有關,表示 AMO 之 產物(DIC)將再次被 CR 反應所利用。

3-2-2 動力學模型之基本架構

本研究建立之模型的基本架構為一維的傳輸模型,考慮了四種可溶解離子 (SO₄-²、CH₄、DIC、Ca)以及一種固體粒子(particulate organic matter)之遷移 以及反應速率,大致上可表示為

$$\phi \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial (\phi \cdot Ds \cdot \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} - \frac{\partial (\phi \cdot v \cdot C)}{\partial x} + \phi \cdot R \cdots (3-10)$$
$$(1-\phi) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial ((1-\phi) \cdot Ds \cdot \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} + (1-\phi) \cdot R \cdots (3-11)$$

其中 C 為模擬對象的濃度、t 為時間、 Ø為孔隙度、x 為深度、Ds 為擴散係數、v 為對流速度、R 為各反應速率式。在我們的模型之中所考慮的化學反應為:

a. <u>有機物分解</u>

(organic matter degradation):

b. 二氧化碳還原反應

 $(CO_2 reduction)$:

如式 3-4, 二氧化碳來源主要來自有機物分解

c. <u>碳酸鈣溶解/沉澱</u>

(carbonate dissolution/precipitation):

 $CaCO_3 \rightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2} \cdots (3-12)$

d. 硫酸鹽還原而甲烷為電子提供者

(sulfate reduction with anaerobic methane oxidation):

如式 3-1

e. 由AMO所產生之DIC中所發生的二氧化碳還原反應

如式 3-4,只是二氧化碳的來源不同於上述 b 反應中的二氧化碳,而是來自 AMO。

f. <u>硫酸鹽還原而有機物為電子提供者</u>

(sulfate reduction with organic matter as electron donor):

$$C(H_2O) + \frac{1}{2}SO_4^{-2} \rightarrow \frac{1}{2}HS^- + HCO_3^- + \frac{1}{2}H^+ \cdots (3-13)$$

所有牽涉到碳的反應 (a、b、c、d、e) 都必須考慮¹²C和¹³C的反應速率,於是 模型中同時計算了這十一個反應速率式的速率,每個符號的意義以及詳細的公式 如下:

▶ ¹²C 有機物分解速率:

 $R_{PO^{12}Cdeg}[i][t] = INHIB[i][t] \times k[i][t] \times [^{12}C(H_2O)] \cdots (3-14)$

雪

➢ ¹³C 有機物分解速率:

 $R_{PO^{13}C \text{deg}}[i]][t] = R_{PO^{12}C \text{deg}}[i]][t] \times (\delta^{13}C_{POC} / 1000 + 1) \times r \cdots (3-15)$

▶ ¹²C-CR速率:

$$R_{^{12}CR-POC}[i][t] = 0.5 \times \frac{k_{sulf}}{k_{sulf} + [SO_4^{-2}]} \times R_{PO^{12}Cdeg}[i]][t] / rC[i] \times (0.5 - 0.5 \times Erf[\frac{[SO_4^{-2}] - t_{SO4}}{0.1 \times t_{SO4}}]) \cdots (3-16)$$

▶ <u>¹³C-CR速率:</u>

$$R_{^{13}CR-POC}[i][t] = R_{^{12}CR-POC}[i][t] \times (\delta^{^{13}C}_{POC} / 1000 + 1) \times r / \alpha_{CR} \cdots (3-17)$$

➢ <u>¹²C-CaCO₃ 溶解/沉澱速率:</u>

 $R_{Ca^{12}CO_3}[i][t] = k_{CaCO_3} \times (Caint[i]/1000 - [Ca]) \cdots (3-18)$

➢ ¹³C-CaCO₃ 溶解/沉澱速率:

 $R_{Ca^{13}CO_3}[i][t] = k_{CaCO_3} \times (Ca[i][t] - Ca \operatorname{int}[i]/1000) \times (\delta^{13}C_{carbonate}/1000 + 1) \times r \cdots (3-19)$

▶ <u>¹²C-CH₄ -AMO 速率:</u>

$$R_{12}_{AMO}[i][t] = k_{AMO} \times [SO_4^{-2}] \times [^{12}CH_4] \cdots (3-20)$$

▶ <u>¹³C-CH₄ -AMO 速率:</u>

$$R_{^{13}AMO}[i][t] = k_{AMO} \times [SO_4^{-2}] \times [^{13}CH_4] / \alpha_{AMO} \cdots (3-21)$$

▶ 由 AMO 所產生之 DIC 中所發生的 ¹²C-CO₂ 還原反應

$$R_{12}_{CR-AMO}[i][t] = \frac{k_{sulf}}{k_{sulf} + [SO_4^{-2}]} \times R_{12}_{AMO} \times (0.5 - 0.5 \times Erf[\frac{[SO_4^{-2}] - t_{SO4}}{0.1 \times t_{SO4}}]) \cdots (3-22)$$

▶ 由AMO所產生之 DIC 中所發生的¹³C-CO₂ 還原反應

$$R_{^{13}CR-AMO}[i][t] = R_{^{12}CR-AMO}[i][t] / [^{12}DIC] \times [^{13}DIC] / \alpha_{CR} / \alpha_{AMO} \cdots (3-23)$$

硫酸鹽還原速率而有機物為電子提供者:

$$R_{SR}[i][t] = 0.5 \times \frac{[SO_4^{-2}]}{K_{sulf} + [SO_4^{-2}]} \times R_{PO^{12}C \deg} / rC[i] \cdots (3-24)$$

3-2-3 其他參數之設定

3-2-3-1 沉積物相關特性之設定

在式 3-14 中, *INHIB[i][t]*是為了考慮有機物分解的過程中受到產物增加而 速率受到抑制的效果(Wallmann et al., 2006a),其定義為:

$$INHIB[i][t] = \frac{INTC}{([^{12}DIC] + [^{12}CH_4] + INTC)} \cdots (3-25)$$

其中 INTC 為抑制有機物分解之常數。k[i][t]則是有機物分解的速率常數,此常 數非一定值而和沉積物的年代有關,此常數的計算方法由 Middelburg (1989)所 提出:

$$k[i][t] = 0.16 \times (age0 + x \operatorname{var}[i] / vs[i])^{-0.95} \cdots (3-26)$$

其中 age0 為表層沉積物之年紀, vs[i]則為沉積物埋藏速率, xvar[i]則為沉積物 深度。有關沉積物所在的深度, 不論岩心的長度, Wallmann et al. (2006a) 將之 分為 100 (n=100, i 為 0 到 100) 份, 但是每一份中的沉積物深度卻不是相同 的, 而是越淺處的部分解析度越高。在本研究中, 因為考量的反應式變多且更為 複雜, 所以只將沉積物切成 25 (n=25) 段來模擬以節省軟體上的計算時間。真 實沉積物深度和 i 之間的轉換是依照以下的公式:

$$x \operatorname{var}[i] = \sum_{j=1}^{j=i} dx \operatorname{var}[j] \cdots (3-27)$$

其中 dxvar[i] 為每一份沉積物中包含了多少深度,此關係可以由以下式子表示:

$$dx \operatorname{var} = A2 - A2 / (1 - Exp[(i - n/2) / dx]) \cdots (3-28)$$

$$A2 = \frac{L}{n - \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{1 + Exp[\frac{i - \frac{n}{2}}{dx}]}} \cdots (3-29)$$

式中的 dx 為 dxvar 隨著深度改變的參數。xvar、dxvar 和實際深度的關係可由圖 3-4 看出。



 $vs[i] = (1 - Pf) \times uf / (1 - \phi[i]) \cdots (3-30)$

uf 為沉積速率(sedimentation rate)至於 vs[i]則為沉積物顆粒被深埋的速度。孔 隙度隨深度的變化則可表示為:

$$\phi[i] = Pf + (P0 - Pf) \times Exp[-px \times x \operatorname{var}[i]] \cdots (3-31)$$

P0及Pf為最淺和最深沉積物的孔隙度,px則為孔隙度以指數減少的比率。在本研究中,考慮到岩心深度只有五公尺,所以假設空隙度由岩心上至下皆為0.6,

以節省計算時間;此假設也和真實的觀察大致吻合。式 3-16 和 3-24 中還包含一單位轉換的算式 (*rC[i]*),代表有機物濃度的重量百分比 (wt%)轉換為表示溶解離子的表示法:

$$rC[i] = 1.2 \times \frac{\phi[i]}{(1 - \phi[i]) \times ds} \cdots (3-32)$$

其中 ds 為沉積物之密度。

3-2-3-2 碳酸鈣之溶解與沉澱

在表示碳酸鈣沉澱或是溶解的反應式中, Wallmann et al. (2006a) 假設碳酸 鈣沉澱/溶解的速率和模擬與觀察值之差值成正比,其中 Caint 代表的為實測之鈣 離子飽和濃度:

$$Ca \operatorname{int}[i] = Ca_{initial} + (Ca_{final} - Ca_{initial}) \times Exp[h \times x \operatorname{var}[i]] \cdots (3-33)$$

其中 Ca_{initial}和 Ca_{final}各為岩心中最淺處以及最深處之鈣離子濃度。如模擬出之鈣 離子濃度比實測之濃度還低,則碳酸鈣傾向溶解;反之,如果模擬濃度高於實測 濃度,則碳酸鈣傾向沉澱。

3-2-3-2 微生物反應之動力學表示法

在 3-16、3-22、3-24 式中,反應速率皆和
$$\frac{[SO_4^{-2}]}{K_{sulf} + [SO_4^{-2}]}$$
或是 $\frac{K_{sulf}}{K_{sulf} + [SO_4^{-2}]}$ 成

正比,其中Ksulf為酵素動力學中的米氏常數。假設酶促反應如下:

$$E + S \xrightarrow{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P \cdots (3-34)$$

其中 E 代表酵素 (enzyme)、S 代表基質 (Substrate)、ES 為基質和酵素的結合物、P 為產物。假設此酶促反應不可逆、反應物和酶不結合、此反應可迅速達到 穩態 (Steady-state),且建立平衡所消耗的基質消耗量很小,可以忽略,則以下 的關係可成立:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \cdots (3-35)$$
$$[ES] = \frac{k_1[ES][S]}{k_1 + k_2} \cdots (3-36)$$

故我們可定義米氏常數為



$$[E] = [E_0] - [ES] \cdots (3-38)$$

將 3-3 和 3-37 帶入 3-36 並整理之後可得到

$$[ES] = [E_0] \frac{1}{1 + \frac{K}{[S]}} \cdots (3-39)$$

此酶促反應產物的生成速率可以表示為

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \cdots (3-40)$$

將 3-39 帶入 3-40 並將分子分母各成以[S]則可得到

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E_0] \frac{[S]}{K + [S]} = V_{\max} \frac{[S]}{K + [S]} \cdots (3-41)$$

(上述推導參考整理維基百科之相關內容)

其中 V_{max}為理論值最大的反應速率。如果比較 3-41 和 3-24 便會發現, 3-24 中的 硫酸鹽濃度即代表基質之濃度, 而 V_{max}則為:

$$0.5 \times R_{PO^{12}Cdeg} \cdots (3-42)$$

亦即有機物分解速率的一半(因為 3-13 式中有機物和硫酸鹽的比例為 2 比 1, 故硫酸鹽消耗的最高速率只有有機物消耗速率的一半)。而二氧化碳還原反應所 使用的二氧化碳也是由有機物質經過發酵反應而來,此發酵反應和有機物為電子 提供者之硫酸鹽還原反應互相競爭下,發酵反應只能使用硫酸鹽還原反應中所使 用剩下的有機物質,故其米氏常數的設定為 $\frac{k_{sulf}}{k_{sulf} + [SO_4^{-2}]}$ (3-16、3-22)。

3-2-3-2 擴散常數

本研究中所需要考慮的擴散常數皆為海床溫度的函數,參考 Boudreau (1997) 由以下各式表示:

$$D_{12}_{DIC} = (5.06 + 0.275 \times temp) \times (10^{-6}) \times syr \cdots (3.43)$$

$$D_{{}_{13}}{}_{DIC} = \frac{1}{f} \times D_{{}_{12}}{}_{DIC} \cdots (3-44)$$

$$D_{SO_4^{-2}} = (4.88 + 0.232 \times temp) \times (10^{-6}) \times syr \cdots (3-45)$$

$$D_{^{12}CH_4} = (10^{-6}) \times syr \times 0.00472 \times \frac{273.15 + temp}{(37.7^{0.6}) \times (\frac{0.01005}{10^{1.37023 \times (temp-20) + 8.36 \times 10^{-4} \times \frac{(temp-20)^2}{109 + temp}})}{D_{^{13}CH_4}} = \frac{1}{f} \times D_{^{12}CH_4} \cdots (3-47)$$

$$D_{_{Ca}} = (3.6 + 0.179 \times temp) \times (10^{-6}) \times syr \cdots (3-48)$$

63.2

其中 temp 代表沉積物中的溫度, syr 代表一年的秒數。

3-2-3-3 反應速率

在此研究中每一個所探討的化學物種所牽涉到的反應各為: · 新北

1010

▶ ¹²C 的溶解有機碳:
$$R_{PO^{12}Cdeg}[i]][t] - R_{12}_{CR-POC}[i][t] + R_{Ca^{12}CO_3}[i][t] + R_{12}_{AMO}[i][t] \cdots (3-49)$$
▶ ¹³C 的溶解有機碳:
$$R_{PO^{13}Cdeg}[i]][t] - R_{13}_{CR-POC}[i][t] + R_{Ca^{13}CO_3}[i][t] + R_{13}_{AMO}[i][t] \cdots (3-50)$$

 \triangleright 硫酸鹽:

$$-R_{12}_{AMO}[i][t] - R_{SR}[i][t] \cdots$$
 (3-51)

¹²C 的甲烷: \triangleright

$$-R_{1_{2}AMO}[i][t] + R_{1_{2}CR-POC}[i][t] + R_{1_{2}CR-AMO}[i][t] \cdots (3-52)$$

¹³C 的甲烷: \triangleright

$$-R_{{}_{13}}{}_{AMO}[i][t] + R_{{}_{13}}{}_{CR-POC}[i][t] + R_{{}_{13}}{}_{CR-AMO}[i][t] \cdots (3-53)$$

鈣離子: \triangleright

$$R_{Ca^{12}CO_3}[i][t]\cdots$$
 (3-54)

▶ ¹²C有機物:

 $-R_{PO^{12}C deg}[i]][t] \cdots (3-55)$

▶ ¹³C有機物:

$$-R_{PO^{13}C \deg}[i]][t] \cdots (3-55)$$

3-2-3-4 邊界條件、初始條件及方程式之解算

在軟體實際的解算 3-10 和 3-11 式的過程中,因為參與計算的數學式過於龐 大,如果要直接求解此二元二次的偏聯立微分方程組,不一定可以找出分析解 (analytical solution),且過程也會過於複雜;為了節省計算時間以及避免軟體計 算上的負荷所以只解算出近似的數值解(numerical solution)。此數值解求計算的 過程將濃度對深度的一次微分以及二次微分以中央差分內插(central difference) 的方法代入,而將原本的二元二次方程組簡化為一元一次的微分方程組,其中用 以計算溶解離子的擴散是用:

$$Diffusion_{disolve}[i][t] = D \times \phi^2 \times d2cdx2[i][t] \cdots (3-56)$$

其中的 d2cdx2[i][t] 即是用中央差分內插出在第 i 深度、第 t 時間下的濃度對深度 之二次微分值。

邊界條件(boundary condition)則使用的是諾伊曼邊界條件(Neumann boundary condition),指的是我們指定在涉及此計算的域(domain)的微分值。 在擴散這一項的邊界條件設定為:

$$Diffusion_{disolve_B}[i][t] = D \times \phi^2 \times 2 \times \frac{sp[s][n-1][t] - sp[s][n][t]}{dx \operatorname{var}[n]^2} \cdots (3-57)$$

描述溶解離子的對流活動則是:

Advection_{dissolve}[i][t] = uf ×
$$\phi^2$$
 × dcdx[i][t]... (3-58)

其邊界條件為:

$$Advection_{dissolve_B}[i][t] = uf \times \frac{sp[s][n][t] - sp[s][n-1][t]}{dx \operatorname{var}[n]} \cdots (3-59)$$

15/0/5/00

描述固體顆粒 (如有機物)的對流則是以:

$$Advection_{solids}[i][t] = uf \times \phi \times dcdxs[i][t] \cdots (3-60)$$

其中 $dcdxs[i][t]$ 為以中央差分內差得到的濃度對深度的一次微分值。
其邊界條件為:

$$Advection_{solids_B}[i][t] = uf \times \frac{sp[s][n][t] - sp[s][n-1][t]}{dx \operatorname{var}[n]} \cdots (3-61)$$

201010101010

式 3-57, 59, 61 中的 *sp[s][n][t]*指的是此模擬中會模擬到的八種物種之濃度(¹²C_{DIC}, ¹³C_{DIC}, SO₄⁻², ¹²C_{CH4}, ¹³C_{CH4}, Ca, ¹²C_{POC}, ¹³C_{POC}), s 代表的是一到八種物種, n 是 深度的變數, t 則是時間的變數。每個模擬的離子或是固體的初始濃度則是參考 測量的值,溶解離子的於岩心最深處之濃度則有些是參考測量值,有部分之離子 則因為有其他考量故沒有使用測量值,此部分會於之後說明。當所有的參數和計 算式都決定好之後,便使用軟體解此一有九個方程式的微分方程組,平均計算時 間約為一分鐘左右。

	GT1	GT39B	Reference
Т	2	2	
Р	123 bar	123 bar	
	0.6	0.6	
uf	0.033 cm/yr	0.64 cm/yr	(陳彦銘,2007)
Initial age of	0 yr	0 yr	
POC			
k _{AOM}	30	30	(Wallmann et al., 2006a)
CR	1.1	1.06	(Whiticar 1999)
AOM	1.005	1.02	
$\delta^{13}C_{DIC_T}$	-5 ‰	-5 ‰	
$\delta^{13}C_{\scriptscriptstyle DIC_B}$	-10 ‰	-10 ‰	會測估
$\delta^{13}C_{_{CH_{4T}}}$	-46 ‰	-45 %	
$\delta^{13}C_{_{CH_{4B}}}$	-84 ‰	-45 ‰	
$\delta^{13}C_{_{TOC}}$	-25 ‰	-25 ‰	假設值
$\delta^{13}C - CaCO_3$	0 ‰		假設值
k _{CaCO3}	0.05	0.05	(Wallmann et al.,
k_{Sulf}	1	1	2006a)
INTC	0.00003	0.0005	變數
t _{max}	15000 yr	15000 yr	Until steady state
L	500 cm	500 cm	
t _{SO4}	6 mM	4 mM	變數
[¹² DIC _i]	6 mM	6 mM	假設值
[¹³ DIC _i]	$[{}^{12}DIC_i] \times [(\frac{\delta^{13}C_{DIC_T}}{1000} + 1) \times 0.0112372]$		
$[SO_4^{-2}_i]$	26.25 mM	28.77 mM	(林曉武,2007)
[¹² CH _{4i}]	0.001 mM	0.0023 mM	實測值
[¹³ CH _{4i}]	$[^{12}CH_{4i}] \times [(\frac{\delta^{13}C_{CH_{4i}}}{1000}]$	$(47 + 1) \times 0.0112372]$	

表 3-1:本研究模擬站位之參數設定

[POC _i]	0.5 %	0.7 %	(林曉武,2007)
[¹² DIC _f]	36 mM	36 mM	假設值
[¹³ DIC _f]	$[^{12}DIC_{f}] \times [(\frac{\delta^{13}C_{DIO}}{1000}])$		
$[SO_4^{-2}f]$	0 mM	0 mM	實測值
[¹² CH _{4f}]	20 mM	40 mM	變數
[¹³ CH _{4f}]	$[{}^{12}CH_{4f}] \times [(\frac{\delta^{13}C_{CH_{4B}}}{1000} + 1) \times 0.0112372]$		

3-3 結果及敏感度測試

用此模型所模擬出來的結果可以表示於下圖中:

GT1





圖 3-5:本研究模擬之結果,上圖為 GT1,下圖為 GT39B

本研究之模擬結果可以做為一個間接的證據證明微生物在西南外海天然氣 好景區以及海底泥火山地區的確扮演一個相當重要的角色,尤其是對於含碳的化 學物質(有機物、甲烷、DIC)都有非常大的影響。我們接著將本模型中所計算 出來的各個主要反應之速率對深度積分以計算出在我們模擬的深度間總共的反 應速率,離子的進出則是藉由計算最深以及最淺位置的濃度剖面斜率,來代表進 入或是移出此模擬區域之離子或是有機碳顆粒之通量。結果可以下圖表示:



圖 3-6:本研究模擬站位之甲烷、硫酸鹽、有機碳顆粒通量 以及相關之反應速率,單位皆為 mmol/m²/yr

上圖由左到右為 GT1 和 GT39B 在有機物、硫酸鹽、甲烷的通量以及在沉積 物中所牽涉的反應。由我們的計算可得出,由深部補充而來的甲烷通量約是 1.7-1.8 mg/m²/day。海洋中的沉積物由海面上落下之後便不斷沉積,在這過程中 會被微生物透過各種作用分解成小顆粒的含碳物質,沒有被分解的沉積物則被深 埋到更深的位置去。在我們的設定中 GT1 的沉積速率比 GT39B 慢的多,雖然我 們目前並沒有有關這兩根岩心沉積速率的資料,但是陳彥銘(2007)及 Huh et al., (2009)利用鉛 210 在此區域所決定的沉積速率提供我了一個範圍,我們將他研究 中此區域最低的沉積速率帶入GT1中(0.033 cm/yr)而最高的速率帶入GT39B 中(0.64 cm/yr)。這樣選擇的原因是,由GT1 有機物含量的剖面中(林曉武, 2007) 並沒有觀察到明顯消耗的現象, 所以我們認為這不僅和台灣西南外海的有 機物相當貧瘠有關,也是因為這個地區相較西南海域其他地區的沉積速率應該算 是慢的;GT39B使用最高的沉積速率除了是因為他位於枋寮峽谷附近,理應有 較高的沉積速率(陳彥銘, 2007; Huh et al., 2009); 另外, GT39B 之硫酸鹽剖 面也顯示出有別於 GT1 的特徵,顯示此站位的確有較高的沉積速率: GT1 的硫 酸鹽濃度在 SMT 之上為線性,但是 GT39B 卻是一開口朝上的弧形。這樣的曲 線沒有辦法以反應速率的改變來解釋,但是卻可以由沉積速率的快慢來解釋(圖 3-7) •



圖 3-7:沉積速率對硫酸根離子濃度剖面之影響, 其中沉積速率 0.64 cm/year 為本站模擬所用數值。

由我們的模擬結果可看出,不管是在代表天然氣好景區的GT1或是海底泥 火山的GT39B,雖然沉積速率都已經是相當快速了,但是有機物的分解速率仍 然都不是很快,在整個模擬的五公尺間,GT39B總共的有機物分解速率大約是 864.2 mmol/m²/yr,這部分的有機物分解約只佔了所有硫酸還原中的十分之一。

以下對於幾個可能會變動的變數之數值進行敏感度測試,主要測試的變數有 甲烷於岩心最深處的濃度([¹²CH4])、DIC 最深處的濃度([¹²DICf])、INTC、kAOM、 kSulf 、uf。將上述的變數以不同的值帶入 GT1 的條件模擬中,以觀察此不同的 變數對於 AOM 和 CR 速率以及甲烷、DIC 碳同位素上的影響,結果可以表示於 以下圖中,下圖中藍線所代表的皆為和觀察值比較起來最佳的模擬結果,紅色點 則為測量值:





圖 3-8:本研究模擬結果之敏感度測試

總結來說,對 AMO 和因為 AMO 所發生的 CR 反應速率而言, [¹²CH₄]、k_{AOM}、 以及 uf 對於結果的影響最大;對因為有機物分解而發生的 CR 反應速率來說, INTC 和 uf 的影響則是最大。其中因為有機物分解所促發的 CO₂ 還原反應雖然對 於 INTC 相當敏感,但是由台灣附近有機物質的含量及其隨深度的剖面可知,部 份站位有機碳顆粒含量隨深度的變化並不明顯(Lin et al., 2006),部分區域有機 碳分解速率相當低,所以可以確定的是 INTC 應該是相當的小(圖 3-9)。





由此可知,對於模擬最為敏感的變數主要是[¹²CH41]、kAOM 以及 uf,其中 [¹²CH41]是我們希望由模擬中所計算出來的,所以高敏感度也代表了我們可以計 算出比較精確的數值。在決定 kAOM 上,因為目前還沒有直接的實驗結果可得知 台灣西南海域地區的值,且也為了避免模擬結果對於 k_{AOM} 敏感的問題,我們使 用 Wallmann et al. (2006a) 所使用的值(30)以利於後續比較;沉積速率的決定 上,我們是參考陳彥銘(2007)利用鉛 210 在此區域所決定的沉積速率;在其結 果中陸坡和峽谷的沉積速率範圍為 0.033-0.67,所以本研究採用 0.033 為 GT1 此 根岩心的沉積速率,而採用 0.67 為 GT39B 的沉積速率,此沉積速率的考量在後 續的討論中會有更詳細的解釋。另外,我們所設的 CR 開始產生的硫酸鹽門檻濃 度 t_{SO4}) 也是一個需要決定的變數;由圖 3-8 可看出,t_{SO4}=0.0006 時模擬和測量 值有最佳的吻合,這等於實際硫酸鹽濃度為 0.6 mM 的時候,

有關同位素對於我們所考慮的變數的敏感度,DIC 的碳同位素對於變數變動 的敏感度比甲烷碳同位素來的要高;其主要受到[¹²CH₄]、[¹²DIC₄]以及 uf 的影 響,另外 INTC 也會對於同位素上有些許的影響,不過影響的程度略小於其他變 數。甲烷同位素在沉積物淺處的部分受到變數改變的影響較大,但是因為在沉積 物淺處 (SMT 之上)也沒有觀察到甲烷同位素的變化,所以我們將不會著墨太 多於這部份的結果。



圖 3-10:tso4 對於碳同位素及硫酸鹽濃度之敏感度測試。圓點為碳同位素及硫酸

鹽濃度之實測值。

3-4 討論

3-4-1 與前人研究之比較與改進

本研究所使用的模型是根據 Wallmann et al. (2006a)所建立之模型再加以改 良以包括一些在原本模型中沒有考量到的部分。主要的改良如前面所述有以下三 項:

▶ 將模擬濃度的模型延伸到模擬甲烷和 DIC 之碳同位素

▶ 考量在 SMT 附近之碳循環

▶ 增加有關 CR 反應的熱動力學考量

為了證明增加這些考量的模型的確比較符合我們一般所觀察到的同位素剖面,我們比較改良之後的模型以及 Wallmann et al. (2006a)原始的模型;我們以兩模型分別針對 GT1 的甲烷以及 DIC 碳同位素進行模擬,兩模型考慮的同位素分異程度也都完全相同:

密



圖 3-11:本研究模擬結果和 Wallmann et al. (2006a)結果之比較。

圖 3-9 中上面的兩幅為使用 Wallmann et al. (2006a)的模型所得的同位素剖

面,可以觀察到甲烷碳同位素在 B 及 C 區皆逐漸向上變重直到進入 A 區之後甲 烷碳同位素才變輕。這樣變化的原因是當甲烷由岩心深部進入,在 C 和 B 區中, 因為 AMO 的速率大幅超越 CR 的速率,故甲烷碳同位素會隨著深度變小而變重 而 DIC 碳同位素則隨著深度變小而變輕,但是在 B 和 A 的交界處,CR 的影響 等於 AMO 所造成的碳同位素上的影響,故進入 A 區之後甲烷碳同位素會迅速 隨著深度減少而變輕,DIC 則是持續變重。由其他研究中所觀察到的甲烷碳同位 素在 SMT 之上 (A、B 區)的變化,其趨勢應該是要持續變重的,而不會在淺 處又突然變輕 (Martens et al., 1999; Whiticar, 1999; Paull et al., 2000);在 C 區 中甲烷碳同位素模擬出來的結果也和我們觀察到的趨勢正好相反。在我們的模型 中,因為有加入誤差函數的關係,所以在 SMT 之上 (D、E 區)的 CR 反應是完 全被抑制的,所以不會有到淺處沉積物時又突然變輕的現象;另外,SMT 之下 (F)因為我們又加入了由 AMO 所產生的 DIC 而促發的 CR 反應,所以在 SMT 的深度甲烷碳同位素會有一最輕的值,然後隨著深度變深而同位素持續變重,這 樣的變化和我們分析出來的值在趨勢和數值範圍上都吻合。

98



從以上的討論我們可以看出本研究改進之後的模型所模擬出來的結果在數 值以及趨勢上都比 Wallmann et al. (2006a)所建立的模型更能吻合分析出來的碳 同位素。

3-4-3 台灣西南海域硫酸還原反應 (SR)、無氧甲烷氧化 (AMO)、二氧化碳還 原反應 (CR) 與深部補充之甲烷之關係

由我們的計算結果可以知道,不論是在GT1 還是在GT39B,AMO的速率 都是幾乎和SR達成平衡,如此表示說在這兩個區域,大部分的硫酸鹽都是經由 AMO這個途徑所消耗掉,即使是在如GT39B 如此沉積速率快速的地方,AMO 還是佔了SR的九成之多,表示以有機物為電子提供者的SR 至少在這兩個站位 的影響不大,此結論可以呼應到莊佩涓(2006)之觀察。此外,此二站位中,由 有機物分解提供 CO₂ 所進行的 CR 在整體 CR 的比例中,也是相對較低的,再次 顯示有機物的分解在此區域的影響不大。本研究區域發生之 CR 所使用的 CO₂ 大部分是由 AMO 反應所產生的,這樣的設定有辨法描述我們在甲烷及 DIC 所 觀察到的碳同位素變化,如此的結果也呼應了 Orcutt et al. (2005; 2008)所指 出的,部分 ANME 菌和甲烷生成菌在生化特徵上有非常多的相似之處,而兩者 似乎也進行了同一個反應的正及逆反應。由深部補充之甲烷在沉積物中遷移的過 程中會不斷有從 CR 產生的甲烷加入,故最後到達 SMT 的甲烷量會高於原本由 深部補充之甲烷;這些甲烷和大部分由海水中遷移下來的硫酸鹽反應進行 AMO,少部分的硫酸鹽會再沉積物淺層和有機物進行硫酸鹽還原反應。以上所 述的關係可以表示成式 3-62 或圖 3-13:

> (硫酸鹽由海水進入沉積物之通量)-SR(和有機物反應) =AMO + 甲烷之深部補充通量…(3-62)



為了要進一步驗證此結論的合理性,或是說我們由模擬中所得到的結論是否是唯 一的解釋,還是在同時變動其他數個參數之後,仍然可以吻合我們觀察到的同位 素和濃度變化,進而導出完全不同的結論,我們做了以下討論。由式 3-62 看來, 硫酸鹽可以經由三種途徑被消耗掉:有機物的分解、當地沉積物中所進行 CR 而 產生的甲烷、由岩心深部所供應的甲烷消耗;本研究模擬的結果認為在此兩站位 中,當地沉積物中所進行之 CR 所產生的甲烷和由岩心深部所供應的甲烷為最主 要消耗硫酸鹽之途徑。接下來我們想要驗證,如果我們提高有機物的分解速率以 及改變 CR 和 AMO 之同位素分異程度,或是提高由深部來的甲烷通量、減少當 地沉積物之 CR 反應速率,是否也有辨法模擬出我們所觀察量測到的硫酸鹽、有 機碳顆粒以及碳同位素之剖面,以下將分三個不同的情況來討論各變數不同的組 合對於模擬結果之影響。

在第一個情況中,我們假設台灣的硫酸鹽主要是由有機物所消耗掉,於是我 們提高有機物之分解速率並降低由深部來之甲烷及 DIC 通量以及當地沉積物中 所進行 CR 之反應速率,如此一來勢必會產生較重之 DIC 同位素,所以我們也 調整 AMO 對於同位素的分異程度。如此調整的結果(圖 3-14A),硫酸鹽的濃 度剖面仍然可以大致符合我們所觀察到的硫酸鹽濃度剖面,有機物顆粒的濃度則 在海床下一公尺內減少 0.05%;如此的變化因為分析的能力或是有機物本身的異 質性太大,也許不能在實際的有機物濃度剖面中觀察到,但是這樣的調整在 DIC 的碳同位素剖面上有相當大的影響。因為在淺層沉積物中(1 公尺內)有大量的有 機物消耗,所以在這個區域的 DIC 碳同位素會由海水值快速變輕而趨近於有機 物分解所產生的 DIC 同位素值(-22‰ 左右),之後直到 SMT 深度的附近同位素 才會再次有大幅度的變化。如此的變化趨勢和我們實際觀察到的同位素剖面並不 相合,即使我們調整 AMO 之同位素分異程度達到原本的兩倍,但因為 AMO 反 應劇烈的地方是發生在岩心的中段,所以也沒有辦法抵銷掉有機物分解所產生的 影響。由此我們可以確知,有機物分解的確不是這個站位硫酸鹽消耗的主因。

第二個情況下,我們假設消耗硫酸鹽的主要是由深部來的甲烷所造成。在原本最適的模擬結果中,當地沉積物 CR 所產生的甲烷和由深部來的甲烷所造成的 AMO 速率約為 6.6 比 4(圖 3-13),如果我們將此比例調整為 2.4 比 7.3,也就是 說由深部來的甲烷所進行的 AMO 為當地沉積物中 CR 所產生甲烷而進行的 AMO 的 3 倍多;這樣的模擬會產生兩個後果以致於無法符合所觀察到的碳同位 素剖面(圖 3-14B)。第一個後果是岩心最深部的甲烷濃度勢必要高於海水中甲烷 的飽和濃度 55-60 mM (Davie et al., 2004)。若我們大幅降低沉積物中 CR 產生甲 烷的速率,則必須要有更多的甲烷由岩心深部而來,這樣一來岩心最深處的甲烷 濃度勢必要高於海水的甲烷飽和濃度許多才能達成一樣程度的硫酸鹽消耗。另一 個後果則是在 SMT 深度的附近,甲烷碳同位素的剖面明顯無法符合觀察到的剖 面。因為在此深部附近的 CR 反應速率已經大幅降低,所以碳同位素只會有輕微 的偏輕的現象,而不會如實際測到的剖面一樣有明顯因為同位素分異所產生的結果,除非將 CR 的分異系數(α)調整為 1.2 才會產生比較接近實際觀察到的甲烷碳 同位素剖面,但是這樣的分異系數是明顯高於目前文獻中所觀察到的系數,是非 常不合理的系數。由這樣的結果也可以知道,由當地沉積物中 CR 所產生的甲烷 的確扮演著舉足輕重的角色,也再次可以驗證我們的結論。



³⁻⁴⁻³ 西南海域天然氣水合物賦存區以及泥火山地區甲烷來源之探討

在過去研究中已經證實台灣西南海域的沉積物以及海水中有高濃度的甲烷 存在(Chuang et al., 2006; Yang et al., 2006)。莊佩涓(2006)也由硫酸鹽的濃 度剖面利用單純的 Fick's law 計算出西南海域中甲烷的通量;其結果顯示,這個 區域的甲烷通量是很高的。再根據其他地化及地物的證據,莊佩涓(2006)宣稱 這些高通量的甲烷皆是由深部的天然氣水合物解離所釋放的甲烷向上遷移到沉 積物淺部所造成的。本研究以定量的動力學模型計算此區域甲烷通量及各個反應 的反應速率的結果中發現,當地微生物所產生的甲烷扮演非常重要的角色;以 GT1 為例,當地 CR 所產生的甲烷約佔了所有 AMO 的五分之一,而在 GT39B, 由當地 CR 所產生的甲烷則甚至占 AMO 一半以上。故可以得知,假設所有由沉 積物中所觀察到的甲烷皆是由深部來源所供應之結論是必須要被修正的;換句話 說,若單純由沉積物中的甲烷或硫酸鹽濃度剖面來計算由深部補充的甲烷通量, 可能會有高估的現象,因為以如此方法計算的結果將會包括到當地沉積物所產生 的甲烷。利用我們的動力學模型,當地沉積物中所產生的甲烷就可以被濾除掉。 微生物進行 CR 所貢獻甲烷則會隨著深度增加而逐漸減少,因為 CR 的速率和 AMO 以及有機物分解速率成正比,AMO 以及有機物分解速率隨深度增加而反 應速率也會跟著下降,顯示越到深部 CR 所供應的甲烷就會越少;從甲烷同位素 上也可以觀察到隨著深度的增加,甲烷同位素也會越來越重,顯示微生物來源的 甲烷所占的比例正隨著深度逐漸下降中。由陳乃禎(2009)從此區域的甲烷以及 DIC 之碳同位素上觀察到的現象也可加以證實由我們動力學模型所觀察到的現 象是普遍存在於台灣西南外海地區。固然深部來源的甲烷所占比例在此區域是可 觀的,但是由當地的微生物活動所產生的甲烷之貢獻也是不可忽略的。Orcutt et al.(2005;2008)以¹⁴C 標定的方式測量海洋沉積物中 AMO、CR 的反應速率, 其結果也發現經由 CR 所產生的甲烷可以至少佔 AMO 的反應速率的十分之一, 和本研究所得到的結果有相似之處。

由以上討論可知,如果是希望以深部甲烷之通量來當作可能天然氣水合物賦 存之評估,則無法單純由整體硫酸鹽或是甲烷濃度隨深度之剖面以 Fick's law 的 方式求得整體的甲烷速率,而應該使用比較精確與定量的動力學模型,真正解析 出哪一部分的甲烷是由深部所補充,而哪一部分的甲烷又是當地沉積物所產生 的,再由深部補充甲烷之通量大小當作評估的依據。例如,如果比較 GT1 和 GT39B 可以發現,GT1 的 SMT 比 GT39B 還要淺,在過去的觀念可能會認為 GT1 有較高的深部補充之甲烷通量,但是由我們所計算出來的結果看來,GT39B 卻 具有較高的深部甲烷通量。除了考慮通量的高低,也要考慮到這些甲烷的同位 素,才可以更加了解其來源。以 GT1 為例,其來源應該是生物源,而 GT39B 最 深部的碳同位素則是相當¹³C 富集,故其深部來源應該是熱分解來源的氣體。

3-4-3 海域甲烷逸氣之貢獻量估計及比較

由我們的模擬結果可以大概估算出台灣西南地區天然氣水合物好景區以及

海底泥火山地區的甲烷通量大約是每年每平方公尺約有數毫克的甲烷(1.7-1.8 mg/m²/day)由沉積物深部逸散上來。以這樣的通量和我們在台灣西南部陸上泥 火山地區所測得的甲烷通量 $(10^{0}-10^{5} \text{ mg/m}^{2}/\text{day})$ 比較,可發現海洋環境的甲烷 通量是明顯低於陸上泥火山的甲烷逸氣量。我們認為海洋環境明顯小的甲烷逸氣 量也須因為海洋環境中的氣體逸散受到上覆海水所提供的壓力的限制。另外, Lin et al. (2006) 及莊佩涓 (2006) 以 Fick's law 計算硫酸鹽濃度剖面所求得的 硫酸鹽消耗速率大約為 1.78-412 mmol/m²/yr,大部分的值都小於 100 mmol/m²/yr,只有2個站位的硫酸鹽還原消耗速率大於100 mmol/m²/yr;這樣的 範圍,和我們以動力學模型計算出來的結果相當類似。利用式 3-62 的觀念我們 可以由硫酸鹽的通量計算由深部補充而來的甲烷通量。我們以 2004 到 2007 天然 氣水合物計畫中的八個航次(OR1-697、718、758、765、792、804、834、835) (林曉武, 2004; 2005; 2006; 2007)所採集的 96 根岩心樣本中的硫酸鹽濃度 隨深度的變化斜率來推算這些站位的硫酸鹽還原速率,假設有至少90%的硫酸 還原反應都是和 AMO 作用的(10%由沉積物所造成的硫酸鹽還原,由 GT39B 之結果所得),然後再由我們動力學模擬所得到的深部甲烷對於 AMO 之貢獻量 (80%-50%) 乘上這96 根跟岩心所得的台灣西南海域平均硫酸鹽還原速率(圖 3-15) 來求得台灣西南海域平均的深部甲烷貢獻量。

61



在圖 3-15 中,我們將此 96 根岩心的硫酸還原速率以柱狀圖以及俗稱 Q-Q plot (Quantile-quantile plot)的方式展現。由 Q-Q plot 中可以看出此 96 個硫酸還 原速率約可以分為二到三群數值:其中第一群之速率約是介於 0.2 到 20 mmol/m²/yr 左右,平均約為 9.7 mmol/m²/yr,約占了 64 根岩心;第二群則是介 於 20 到 60 mmol/m²/yr 左右,平均為 38.9 mmol/m²/yr,約占了 23 根岩心;最 後一群則是從大於 60 到 400 mmol/m²/yr,平均為 182.5 mmol/m²/yr,占了 9 根 岩心。整個區域的平均硫酸還原速率則以每一群之平均值再由它們在所有岩心 中所占的比例做加權之後計算,得到的平均值約為 32.9 mmol/m²/yr。故此區域 深部補充甲烷之平均通量為 13.6 -22 mmol/m²/yr。接著我們由曾威豪 (2006) 之調查結果所定義出的海底泥火山計算出海底泥火山所占面積大約為 900 km²
(圖 3-16);則海底泥火山中由深部來的甲烷之貢獻量約為 196-317 噸,這樣的 貢獻量和我們陸上泥火山之測量結果略高但仍處於同樣的數量級,差別在於在 陸上泥火山中,深部所供應的甲烷幾乎全部是逸散到大氣中,而在海域中,這 些深部供應的甲烷則大多數都在沉積物淺層被微生物消耗掉了。



圖 3-16:台灣西南海域海底泥火山覆蓋面積估算。 海底泥火山位置參考曾威豪 (2006)。主要分布於 A 到 F 六個區域, 面積依序為 140、230、45、90、230、144 km²

3-5 小結

 本研究嘗試改進由 Wallmann et al. (2006a)所建立的動力學模型以模擬台灣 西南海域天然氣水合物好景區以及海底泥火山地區之溶解甲烷和溶解無機碳 之同位素以及離子之濃度剖面。其結果可計算此區域之化學反應速率(有機 物分解速率、甲烷無氧氧化反應、以甲烷為電子提供者之硫酸鹽還原反應、 以有機物為電子提供者之硫酸鹽還原反應、二氧化碳還原反應)以及離子(硫 酸鹽、甲烷)、固體顆粒(有機碳顆粒)之通量。我們的模型所做的改進有(1) 此模型可同時模擬甲烷以及溶解無機碳之碳同位素;(2)二氧化碳還原反應 之二氧化碳來源除了由有機物分解之外,還可以由無氧甲烷氧化來提供;(3) 二氧化碳還原反應開始之深度受到硫酸鹽的控制,當硫酸鹽濃度高於某門檻 值時,二氧化碳還原反應應該是非常不活躍的。由我們的模擬可得出,台灣 西南海域代表天然氣水合物賦存區的GT1以及代表海底泥火山的GT29B之 深部補充甲烷通量約為1.7-1.8 mg/m²/day。此通量小於陸上泥火山地區所量 測的通量,推測和上覆海水之壓力有關。

- 2. 由敏感度測試可以知道甲烷在岩心最深處的濃度、沉積速率、以及甲烷無氧 氧化的反應常數對於甲烷無氧氧化以及因為甲烷無氧氧化而促發的二氧化碳 循環速率影響最大;由有機物分解而促發的二氧化碳循環則受有機物分解相 關的參數的影響為最大。普遍來說,溶解無機碳的碳同位素比甲烷的碳同位 素還要敏感,其主要會受到甲烷及溶解無機碳在岩心最深處的濃度以及沉積 速率影響;INTC對於溶解無機碳的碳同位素也會有一些影響,只是程度比較 小。
- 3. 由本研究所計算出來的化學反應以及各化學物種的通量可以了解這些化學物 種在沉積物中的循環。此區域大部分的有機物顆粒都沒有在研究的岩心深度 範圍中被消耗掉,而是直接深埋到更深的深度去。硫酸鹽濃度隨深度的變化 曲線可做為沉積速率定性上的參考:如果其變化非線性而是開口向上的曲 線,則此站位之沉積速率有可能非常的快速。有這樣變化的主要原因是沉積 速率大過硫酸鹽在沉積物中被消耗的速率。
- 4. 由硫酸鹽濃度隨深度的剖面可以計算求得總共的硫酸鹽還原速率,將此速率 扣掉硫酸鹽和有機物質反應之量便可以得到 AMO 之反應速率;此 AMO 速 率將會等於由當地沉積物中所進行的二氧化碳還原反應所產生之甲烷以及由 沉積物深部所補充的甲烷量。二氧化碳還原反應在這整個系統中所扮演的角 色非常重要,其產生的甲烷量甚至在 GT39B 可以跟深部來的甲烷量一樣多; 如此的結論代表,過去研究中認為大部分的硫酸鹽消耗都是和深部甲烷有關 之結論必須被修改;換句話說,直接以硫酸鹽濃度隨深度之剖面換算深部的

甲烷通量是會高估真正的通量的。

5. 由本研究之結論以及台灣西南海域之平均硫酸鹽消耗速率可以粗略估計台灣 西南海域之海底泥火山深部甲烷通量。我們根據 2004-2007 年八個海研一號 的航次所採集的 96 根岩心中的硫酸鹽濃度剖面可計算出台灣西南海域平均 的硫酸鹽還原速率;此外,由我們的動力學模型可知台灣西南海域硫酸鹽還 原反應有至少 90%是由 AMO 所造成的,而由深部來的甲烷占了所有 AMO 的 80%-50%。故我們可以將平均的硫酸鹽還原速率乘上此一比例以求的深部 甲烷補充之平均通量。計算結果顯示,深部甲烷之通量為 13.6-22 mmol/m²/yr,或是每年會貢獻 196-317 頓的甲烷到沉積物淺部;這些甲烷, 大部份都在淺層沉積物中被微生物消耗掉。



第四章 台灣增積楔在造山運動過程中所釋放甲 烷氣之通量-由今鑒古

4-1 前人研究與研究動機

Dimitrov (2002)整理了全世界泥火山的地理分布,並提出泥火山空間的分 布和擠壓應力集中的區域如增積岩楔、逆衝斷層帶、活動板塊邊緣、沉積速率快 速的區域以及有鹽貫入體 (Salt Diapir)的區域有關;除此之外,泥火山所在的 地方也通常指示了厚層的細粒沉積物的存在,這類地方通常可以找到不錯的生油 岩。故泥火山也通常指示了潛在油氣田所在的區域,但是 Dimitrov (2002)也提 出最後一項關係在增積岩楔的地質環境中卻不一定適用。主要的原因是增積岩楔 通常也都伴隨了許多深斷裂,所以不利於油氣的儲藏。這樣的關係也似乎意味著 大部分由增積岩楔中所產生的甲烷氣都會經由其中的裂隙而逸散出來。

增積岩楔本身是由厚層的沉積物所組成,而在增積的過程中沉積物又會受到 深埋,如此環境是相當利於油氣的生成的。在過去不少的研究中,許多研究嘗試 利用油氣系統的概念計算增積岩楔在形成的過程中有多少的甲烷氣生成。 Kvenvolden and Von Huene (1985)計算東部阿留申的隱沒系統中,有多少的甲 烷氣可以生成。他們計算的方法是先由板塊隱沒的速率、海溝沉積物的厚度、隱 沒發生的時間來估算隱沒的沉積物量;然後再從沉積物的化學分析資料估計沉積 物的油氣豐度、成熟度等相關的性質,而以此計算有多少甲烷氣可以由隱沒的沉 積物中生成。該作者特別指出他們希望強調累積在增積岩楔中的大量沉積物可能 是一個潛在的甲烷來源,但是因為欠缺足夠的證據,他們沒有辨法說明這些甲烷 是隨著隱沒板塊隱沒了還是藉由深斷裂而逸散出來。Hudson and Magoon (2002) 也採用了類似的方法計算了整個阿留申的隱沒系統中因為增積作用以及後期岩 漿侵入所可能產生的甲烷氣量;該作者並認為這些產生的甲烷氣順著深斷裂而逸 散出來;這些逸散出來的甲烷所造成的溫室效應可能是造成 55 個百萬年前古新 世(Paleocene)和始新世(Eocene)交界的温度極大事件(Paleocene Eocene thermal maximum)的主因。Lutz et al. (2004)利用模擬油氣盆地的軟體計算了哥斯大黎加(Costa Rica)的隱沒系統中可能產生的油氣量,並探討板塊隱沒的速度和油氣遷移速率之間的關係。他們的結論是因為油氣遷移的速率比板塊隱沒的速率還要慢,所以大部分的油氣都沒有辦法逸散出來而是隨著板塊一起隱沒了;這些隱沒的甲烷可能會由弧後的火山再次釋放出來。假如真的有大量的甲烷可以由增積岩楔中生成,這些甲烷形成之後的宿命如何是一個相當值得探討的問題。

台灣島本身是一個隱沒-增積-碰撞的環境,陸上和海域中又都有許多明顯的 逸氣特徵,所以是個探討由增積岩楔中所產生的甲烷和這些逸氣特徵關係的絕佳 區域。本研究前半部針對現今台灣陸上和海域這些逸氣特徵之甲烷通量有了一個 大致的測量與估算,剩下的部份將要估計有多少的甲烷由增積岩楔中產生,且這 些產生的甲烷和那些逸氣特徵上之間的關係又是怎樣,藉此嘗試對於增積岩楔中 甲烷的循環提出一些看法。

4-2 由增積岩楔中所產生之甲烷估算

根據 Schmoker (1994)所提出的一套計算公式,生油岩可產生的甲烷量為

生油岩中沉積物的量×沉積物之成熟度×

沉積物之有機物特性(總有機物含量以及其S2生由潛能)…(4-1)

生油岩的量在我們的研究中即是增積岩楔中沉積物的量,根據 Von Huene and Scholl (1991) 所提出的計算方式,增積岩楔的體積即為

海溝中沉積物的厚度×隱沒的長度×海溝長度…(4-2)

根據 Yeh and Hsu (2004) 在台灣南部恆春海脊向海域延伸之處所做的震測剖面 來看,海溝中沉積物的厚度約為0.7到2公里;海溝的長度根據Chi et al. (2003) 以及 Huang et al. (2006) 之界定為北緯 24.5 到 21 之間的長度約為 400 公里;隱 沒的長度則由隱沒的速率乘以隱沒所發生的時間來決定,其中隱沒速率按照 Suppe (1981) 以及 Lundberg et al. (1997) 的估算約為 76-66 km/Ma; 平均隱沒 所發生的時間的計算依照 Yang et al. (1995) 用核飛跡定年所決定的奇美火成雜 岩的年代最老大約為16個百萬年前,若假設隱沒開始到島弧岩漿的噴發中間有 2 個百萬年的差距,則隱沒開始於 18 個百萬年前,按照 Huang et al. (2006)的 估計,北段海岸山脈的隱沒因為弧陸碰撞的關係中止於8.3個百萬年前,而綠島、 蘭嶼正處於隱沒和碰撞交界的階段,故隱沒所持續的時間平均為13.9個百萬年 [((18-8.3)+18)/2]]。利用這些文獻中報導的值可以計算出沉積物的體積為 2.6-8.5×10⁵ km³,由 ODP leg184 在南海北坡所鑽探的站位 1144、1145、1146、 1148 可以知道沉積物的孔隙度大約介於 37.5%到 50%,沉積物密度則為 1.8-1.6 g/cm³,以這樣算來沉積物的重量則為 2-9.5×10⁵ Gt (1Gigaton=10⁹ ton)。這些沉 積物並不是全部都會變成增積岩楔,事實上其中有決大部分會順著隱沒板塊一起 隱沒下去,這部份的重量按照 Von Huene and Scholl (1991) 的評估約佔了整體 沉積物的 70%,也就是說只有 30%的沉積物會真正形成增積岩楔。如果我們假 設那 70%隱沒下去的沉積物全部都會達到過成熟(所有可轉變的碳原子都會變 成碳氫化合物),變成增積岩楔的沉積物則只有四分之一會達到過成熟,則隱沒 下去的沉積物重量為 1.4-6.6×10⁵ Gt,成為增積岩楔的沉積物重量則為 0.15-0.7×10⁵ Gt。至於沉積物的特性則是參考上述 ODP 在南海北坡的結果,每 克的沉積物約可產生 0.15-0.5 毫克的碳氫化合物(在此假設全部的碳氫化合物都 已經轉換成甲烷)。由此可知,隱沒下去的沉積物總共可以產生22-340 Gt 的碳 氧化合物,而增積岩楔中的沉積物則可以產生2.3-37 Gt 的碳氧化合物;這些碳 氫化合物還必須要扣掉 40%,因為根據 Hunt (1995),當沉積物的碳完全轉換為 碳氮化合物時,有40%的碳會變成環狀烃,所以只有60%的碳會轉變為碳氮化

合物。經由這樣的計算,隱沒下去的沉積物可以產生13-204 Gt 的甲烷,而增積 岩楔中的沉積物會產生1.4-22 Gt 的甲烷(表 4-1)。



圖 4-1:甲烷由增積岩楔沉積物中的產生量計算方式和 陸域及海域泥火山貢獻量之比較。

		unit	M	ax	M	.u	ref
	I enoth of trench	km		40	0		Chi et al. (2003)
				-			Huang et al. (2004)
	Convergent rate	1. Ma	ŕ	9	7	2	Suppe (1981)
	(Orthogonal)	KIII/IMIA		0	0	0	Lundberg et al. (1997)
	Time duration of	ΥΛ _Ο		10101010101	d		Yang et al. (1995)
Seatment	subduction	IVIA	(All and a second secon	2 章 梁	2		Huang et al. (2006)
Mass	Sediment thickness		X			t	(1000)
	in trench	КШ	南	0	->		ren and fisu (2004)
	Porosity		0.3	75	0.	5	ODP site 1144, 115,
	Sediment Density	g/cm3		8	A XAP	6	1146, 1148
	Total	Gt	950	760	2054	97.6	
			Accretionary	Subducted	Accretionary	Subducted	Von Huene and Scholl
			prism	sediments	prism	sediments	
			(30%)	(\20%)	(30%)	(20%)	(1661)
Sedir	nent Maturity		0.25	1	0.25	1	
Datro	aum notantial	mg HC /	0.51	0.51	0 15	0 15	ODP site 1144 • 115 •
T CHU		g Rock	10.0	10.0	CT:0	C1.0	$1146 \cdot 1148$
Total m	ethane generated	Gt	22	204	1.4	13	

表 4-1:台灣增積岩楔中沉積物產生甲烷之估算

4-3 地質來源甲烷在增積隱沒帶之循環

由我們在台灣陸上和海域的估算,每年約有 130 噸的甲烷由陸上泥火山中排 放出來,而台灣西南外海則每年約有 196-317 噸的甲烷由海洋沉積物的深部補充 到沉積物淺處;換句話說,每年台灣地區的陸上和海域會有 326-447 噸的甲烷由 深部經由泥火山遷移到大氣中或是沉積物淺層。按照上一節的計算,如果所有的 甲烷(包括由隱沒的沉積物以及增積岩楔中的沉積物)都逸散出來,則至少有 14.4 Gt 可以供應泥火山以現今的逸散量逸散 32 個百萬年,這個年代是遠大於台 灣增積岩楔的年代。

造成現今的逸散量和總共的產生量有如此大的差距的可能原因有許多,以下 整理可能的原因並就這些原因的可能性進行討論。

- <u>不合理或是錯誤的估計與計算:</u>我們陸上泥火山的測量和國外的研究結果比較起來,應該算是在差不多的數量級,且我們所觀察到的兩個關係也可以再次驗證我們的測量;我們利用動力學模型在西南海域的估算,在所分析研究的站位上只有兩個站位,所以可能無法獲得一個完整的估計值,甚至因為我們所選定的站位都是有明顯逸氣的地方且在面積的計算上也是假設整個區域都有逸氣,這樣的計算方式可能會高估真正的甲烷逸散量,但是對於我們的比較來說,這是一個保險的估算方式;有關我們甲烷生成量的計算,在概念上因為依照的都是過去文獻的資料,所以對於各個資料的可靠性比較難掌握,所以這只是一個粗略的估計,但是提供了至少是一個數量級上的概念。 雖然這些估算都有一定的誤差存在,但是因為逸散量和產生量的差距也是相當大,故兩者之間的不平衡應該是存在的。
- **甲烷氯在產生出來遷移到淺處時,被構造或是天然氣水合物所捕獲:**在傳統的油氣系統的概念中,有無可以固定住碳氫化合物的構造或是地層是在找尋
 有潛力的油氣系統的一個很重要的考量;對於構造環境過於破碎的地方,例

如增積岩楔或是板塊碰撞帶,通常不會多加考慮。我們研究的區域正好是位 在一個這樣的地質背景,密集分佈且發育良好的斷層和構造可說是遍佈在西 南台灣的陸上和海上(Lin et al., 2008),尤其是西南外海由高雄向外延伸到 海中的變形前緣,更是此區域最主要的構造線。在如此破碎的地質條件下, 要形成良好的氣體封閉構造是相當困難的。除了構造或地層的圈閉之外,天 然氣水合物也可能潛在的甲烷氣圈閉系統。西南外海有著可能蘊含大量天然 氣水合物的證據(Chi et al., 1998; Liu et al., 2006), 故天然氣水合物的圈閉 能力也是要考慮進去的。根據 Milkov (2005) 整理全世界已經發現以及可能 有天然氣水合物的地區的甲烷同位素資料可以發現,天然氣水合物中所包含 的甲烷氯可以是生物源也可以熱分解來源,這說明了天然氣水合物的確可能 是圈閉深部熱分解甲烷的一個重要機制。Chi et al. (2006)由海底仿擬反射 的分佈以及天然氣水合物可以穩定存在的溫壓條件推估台灣西南外海天然氣 水合物可以穩定存在之沉積物體積為 11522 km3; Milkov (2004) 估計全世 界含有天然氣水合物的沉積物中每立方公尺沉積物平均可產出 1.4-2.4 m3 的 氣體,若取平均值1.9 m3/m³,則台灣西南外海天然氣水合物賦存區可能的甲 烷蘊含體積為 21892 km³,則在 STP 的狀況下,這樣體積的甲烷約等於 14 Gt。 這樣的重量約略等於我們所計算出來可能的甲烷產生量,證明了天然氣水合 物的確是可能的甲烷圈閉系統;但是問題是天然氣水合物中圈閉的甲烷氣有 多少是熱分解來源又有多少是生物來源目前是無法得知的。Milkov (2005) 整理了全世界和天然氣水合物有關的甲烷同位素及甲烷對乙烷之濃度比值, 他發現和天然氣水合物有關之熱分解氣體事實上是占比較少數的;從他的資 料庫看來,目前世界上只有溫哥華外海的天然氣水合物中包含有真正熱分解 來源的甲烷,有另外三、四個區域所包含的甲烷是熱分解和微生物產生甲烷 之混合,大部分的區域所發現的天然氣水合物中的甲烷還是以微生物產生的 為主。這說明了,雖然台灣地區潛在的天然氣水合物中可能包含有大量的甲 烷氣,但是這些甲烷可能主要還是由微生物所產生,故天然氣水合物可能也 不是深部熱分解來源甲烷的圈閉系統。

- 3. <u>沒有考慮到的甲烷逸散途徑</u>;本研究的區域按照 Etiope and Klusman (2002) 的分類,比較類他們所認為的含有碳氫化合物盆地之區域。按照上述作者的 分類,在這樣的環境中,主要的逸散通道又可以分為泥火山、微裂隙 (microseepage)、以及噴氣口 (macroseepage),這三種管道也是本研究所著 重估算的。誠如我們前面所敘述的,在我們的研究中海域的通量估算仍是粗 略的,但我們也相信我們所估算的值應該是至多能夠逸散出來的量,所以若 是至多的逸散量仍然不足以平衡至少的產生量,那代表兩者之間的不平衡是 的確存在的。
- 4. <u>由隱沒系統中所產生的甲烷隨著板塊隱沒</u>:Lutz et al. (2004)認為在增積岩 楔中所產生的甲烷能不能釋放到淺處的主要控制因素是板塊的隱沒速率,如 果板塊的隱沒速率高於氟體的遷移速率,則大部分的氟體會隨著板塊的隱沒 而一起被帶到地函中,然後又弧後的火山活動中被噴發出來。以我們目前的 資料仍然不足以驗證這個機制是否可能發生在台灣地區,但是這的確是一個 可能性且值得日後的研究去驗證。由我們的計算中,大部分的甲烷都是產生 於隨著板塊隱沒下去的沉積物,因為他們所占的比例多(70%),再加上被埋 藏的深度也較深,故成熟度應該也較高,在這樣的條件下,自然會產出許多 的甲烷氣;若單單由我們的計算來看,如果這部分的產出的甲烷氣都沒有辨 法逃離隱沒板塊而隨之隱沒到地函之中,則剩下的1.4 Gt 只可供應每年 326 噸的逸散量約 4.2 個百萬年,在時間尺度上看來就是一個合理的數字。
- 5. 過去的甲烷逸氣之活動性高於現今:所謂的逸氣活動性包括了兩個層面,其 一就是過去的逸散的速率比現今快;另外則是,過去有更大面積的地方有逸 氣的現象。由許多國外的研究經驗可發現,增積岩楔上甲烷的逸氣活動會隨 著在增積岩楔上的位置而有所改變;例如 Sahling et al. (2008)統計哥斯大黎 加以及尼加拉瓜外海的增積岩楔上有流體滲漏之地表表徵的數量隨距離海溝 之遠近的變化關係,他們發現在此數量會先隨著遠離海溝增加,在海溝與陸

緣的中心點的位置有最多的表徵,接著數量又會隨著越來越靠近陸緣而下 降。另外,Moore and Vrolijk (1992) 也提出在增積岩楔的中後段是碳氫化合 物產生量以及黏土礦物脫水最多的地方。台灣的增積岩楔因為又受到後期板 塊碰撞的影響,所以在碰撞初期(3 Ma 開始)勢必有劇烈的抬升(Liu et al., 2001);3 個百萬年之後,西南部麓山帶許多斷層的活動性也開始增加

(Mouthereau et al., 2001),這些都有可能增加泥火山或是噴氣口的活動性, 進而增加逸散出的氣體量。除了這些構造上的活動所提供的間接證據說明過 去的氣體逸散速率可能高於現今,西南陸上和海域中發現的許多碳酸鈣則提 供了過去大規模逸氣的直接證據。Wang et al. (2006)分析了高雄大崗山碳酸 鹽中的氧碳同位素,其中有部分碳酸鹽集塊相當缺乏¹³C;Huang et al. (2006) 和簡至暐(2006)在台灣西南外海所採集到的碳酸鹽中發現這種¹³C 缺乏的 碳酸鹽,證明這些碳酸鹽的碳可能是由甲烷所供應,也可以證明在這些地區 的確曾經有大規模的逸氣事件存在,所以便可以解釋為何現今的甲烷逸散量 不足以平衡由增積岩楔中所產生的甲烷量。

由以上的討論可以得到的結論是, 關於現今的甲烷逸散量無法平衡由增積岩 楔的沉積物所形成的甲烷量有兩個可能的原因,其一為大部分由隱沒沉積物所形 成的甲烷被隱沒板塊帶到地函中而並未逸散到沉積物淺處,其二則為過去的甲烷 逸散速率比現今的還要快上許多; 第一個解釋雖然有相當的可能性, 但是根據目 前的研究並沒有直接的證據可以釐清, 相反的, 第二個解釋有許多間接以及直接 的證據可以說明。至於真正的原因則有待更多的後續工作來釐清。

4-4 地質來源甲烷和氣候事件之關係

有關地質來源的甲烷逸散和過去地球歷史中異常氣候事件的關係,在天然氣 水合物被廣泛研究之後變成為一個熱門的話題。目前有許多的可能學說被提出, 主要的爭辯存在於甲烷是由何種地質來源貢獻的:是天然氣水合物、海中的噴氣

口、還是陸上泥火山?每個學說都有其弱點以及無法解釋的地方;這其中,各種 來源現在以及過去的排放量以及會調節排放量的機制,便成為辨別何種來源擁有 能力貢獻足夠的甲烷的一個重要方式。在我們的研究中,我們嘗試探討台灣地區 陸上和海域的甲烷通量、現在和過去的甲烷貢獻,所以希望可以由本研究所得到 的結果及觀察到的現象去對於目前幾個以甲烷逸氣解釋異常氣候事件的學說理 論做一個評價。

目前文獻中報導的可能影響氣候的甲烷來源有三個,分別是天然氣水合物 (Kennett and Stott 1991; Kennett et al., 2000)、海洋中大陸邊緣的噴氣口(Judd et al., 2002)、以及所謂的地質來源的甲烷(Geological emission of methane; GEM) (Etiope et al., 2008)。其中現今由天然氣水合物貢獻到大氣之中的通量大約為 10 百萬噸 (Kennett, 2003);而所謂海洋中的大陸邊緣的噴氣口則包括由氣體儲 庫所滲漏出的氣體、海底泥火山、以及由天然氣水合物而來的甲烷(Judd et al., 2002),這部分的量根據 Judd et al. (2002)的估算大約每年有 6.6-19.5 百萬噸逸 散到大氣之中。地質來源甲烷包括有泥火山、海底的甲烷滲漏、以及油氣系統和 地熱地區的甲烷滲漏; Etiope and Milkov (2004) 估計這部分貢獻到大氣中的量 為每年 40 百萬噸。

以上三個學說最大的分野在於所著重最主要來源是不太一樣的,Kennett (2003)是完全強調天然氣水合物的甲烷貢獻,而且此種貢獻是以突發式的逸氣 型式,換句話說,此種來源平常的貢獻可能很小,但是一但有特殊事件發生時(在 Kennett (2003)的看法中,此特殊事件為中層海水的升溫所導致的海底山崩), 其貢獻就會突然增加許多,例如 Paull et al. (2003)在 Hydrate Ridge 所展示的山 崩對天然氣水合物之影響。Judd et al. (2002),則是把所有海洋中的來源都包括 進去,其中更以海床上的氣體滲漏尤其重要;Judd et al. (2002)是以噴氣口的 位置及表徵來當作其估算之要素而非考慮氣體的來源,故只要是出現在海床上的 逸氣行為都被列在其考量中。Etiope et al. (2008)的著眼點則是陸上和海上的泥 火山,尤其是陸上泥火山對於大氣中甲烷的貢獻更是占了其估算的接近九成。如 果由氣體來源來比較上述三者,Kennett (2003)的天然氣水合物是三者中最接 近生物源的,雖然在 Milkov (2005)的報導中,有些天然氣水合物賦存的地區 的甲烷噴氣也是有較重的碳同位素 (-40~-50‰),但是大部分賦存區的逸氣還是 以較輕的碳同位素為主 (-60~-70‰)。Judd et al. (2002)所估算的部分則是包括 了生物源以及熱分解來源的甲烷。Etiope et al. (2008)所估算的則大多是以熱分 解來源的甲烷,故碳同位素也是較重。

Kennett and Stott (1991)由海洋岩心中的底棲有孔蟲殼體氧碳同位素中發現 在大約在 57 百萬年前,氧和碳同位素的數值突然變輕了數個千分比,顯示海水 循環在這段短時間內可能發生了非常突然的變化。Dickens et al. (1995)以質量 平衡 (mass balance)的方法計算並提出,天然氣水合物的突然解離並釋放出大 量的甲烷可能是導致此一事件的原因。Kennett et al. (2000)則由海洋岩心中的 浮游有孔蟲殼體的氧碳同位素變化中觀察到,在過去的六萬年間,氧碳同位素也 表現出多次的震盪;該作者並提出天然氣水合物受到變暖的中層海水 (intermediate water)影響而有週期性的穩定與不穩定的時期。Kennett (2003)

則以專書解釋天然氣水合物中的甲烷大規模釋放可能是影響第四紀氣候的一個 重要因素,並比較此一甲烷來源和濕地來源的甲烷對於氣候的影響何者比較可能 是造成第四季氣候如此影響的原因。但是在近期的研究中,Torres et al. (2003) 指出因為劇烈的 AMO 所形成的碳酸鈣很有可能會影響到已經死去的有孔蟲之 殼體的碳同位素值,而顯現出非常¹³C 缺乏的碳同位素值;雖然 Torres et al. (2003)也指出普遍在世界上發現的古新世晚期的碳同位素異常事件仍然是可信 的,但是這樣的結果仍然讓人對於海洋岩心有孔蟲殼體的碳同位素比值產生懷 疑;例如 Cannariato et al. (2004)分析聖塔芭芭拉 (Santa Barbara)的海洋沉積 物碳同位素,他們質疑 Kennett (2000)所使用的有孔蟲的碳同位素有受到後期 成岩作用所影響。

Judd et al. (2002)提出除了天然氣水合物解離所釋放出的甲烷,海中的噴 氣口也是一個甲烷的重要來源,而且可能對於全球氣候有著很大的影響。Etiope

et al. (2008)則提出上述兩個來源都無法解釋 Schaefer et al. (2006)所觀察到冰 心在新仙女木事件 (Younger Dryas)到前北方過渡期 (Preboreal transition)中所 測得的大氣甲烷同位素變化,而只有由陸上及海底泥火山中所貢獻的甲烷才可以 圓滿的平衡甲烷的全球儲量以及解釋過去大氣中甲烷同位素的變化。

由本研究在台灣地區的觀察可以呼應到上述學說理論中的某些部分:

- 如果單純比較陸上泥火山的土壤逸氣(Microseepage)和海洋中沉積物的溶 解甲烷的遷移,它們對於大氣中甲烷的貢獻,陸上泥火山一定是比海域環境 中的甲烷逸散還要來的重要,因為大部分由海中所噴發的甲烷都在沉積物淺 部被消耗掉了,即使甲烷能逃離沉積物,在海水中也有許多反應會消耗或是 稀釋甲烷的濃度。即便如此,還是有海域中的甲烷可以逃離這些反應而到大 淺海或是大氣中(Leifer et al., 2006)。Paull et al. (2003)以實驗室的方式證 明了天然氣水合物會在沉積物受到擾動時離開沉積物而浮到淺海地區,而將 甲烷氣帶到淺海或是甚至大氣中;這部分的通量在定量上事實上是有相當的 難度。海域的甲烷逸氣對整個地球系統的碳循環以及氣候變化的影響是相當 重要的,但是其影響的程度事實上還不是非常了解的。
- 2. 由我們的動力學模型來看,在海洋環境中生物性(由二氧化碳還原反應形成 之甲烷)的甲烷比熱分解來源的甲烷還要來的重要;雖然在海洋環境中大部 分的甲烷都被無氧氧化消耗掉,但是在某些情況下(例如,SMI很淺)這些 生物性的甲烷還是有可能逸散到海水中甚至是大氣中。換句話說,在海洋環 境中,生物性的甲烷來源可能有著非常重要的影響,任何溶解在沉積物孔隙 中的甲烷都或多或少會受到沉積物淺處的二氧化碳還原反應的影響,因而有 生物原的甲烷加入。這些生物性的來源如何影響整體海洋沉積物的碳循環, 又它們是否有逸散到海水甚至大氣中的可能性,是一個值得繼續研究的課題。
- 根據我們的計算,地質來源甲烷的生成量(由增積岩楔的沉積物熱分解所形成之甲烷)比逸氣量還至少要高一個數量級;不論這麼多的碳是在過去碰撞 初期逸散掉還是隨著板塊隱沒到地函或是部分被天然氣水合物圈閉住,其對

於整個地球系統的碳循環勢必有很大的影響;至於其影響如何,則必須要全 球性的估算才能了解。

4. 對於 Etiope et al. (2008)所提泥火山(尤其是陸上泥火山)對於第四紀氣候的影響,經由本研究的觀察我們相信這樣的可能性是的確存在的,但是其影響的程度以及是否會有辨法解是第四紀以來有孔蟲氧碳同位素的週期性變化這又是另外一回事,畢竟引發泥火山爆發的事件,目前仍相信以該地區整體的構造活動或應力為主(Etiope et al., 2008),比較難有週期性的狀況發生。反觀 Kennett (2003)所提的天然氣水合物之理論,就比較有辨法解釋有孔蟲中同位素往復的變化,至於 Schaefer et al. (2006)所觀察到冰心在新仙女木事件到前北方過渡期中所觀察到的大氣甲烷同位素變化,反映的是大氣的變化而未必一定要跟海洋中的事件有關係;但是 Kennett (2003)之理論只侷限於天然氣水合物對海洋中碳循環之影響可能稍嫌不足,可能也必須考慮 Judd et al. (2002)所述,考慮到海洋中其他逸氣口之甲烷,這部分的甲烷必須包括由泥火山來的以及其他以生物原甲烷為主的噴氣口。

第五章 結論

本研究以不同的方法測量及計算台灣地區地質來源甲烷貢獻到不同系統中的 量。這諸多計算及測量的結果將於本章有一簡單的整理及比較。

- 陸上泥火山之甲烷逸氣量:由我們所測量的陸上泥火山地區乾燥土壤之氣體 通量可發現,這些地區之甲烷通量約是在10⁰到10⁵ mg/m²/day;二氧化碳的 通量則是10⁰到10³ mg/m²/day;出火地區有測量到乙烷之通量約為2560 mg/m²/day。若包含Yang et al. (2004)所測量之噴氣口通量,則這些泥火山 每年約供應130 噸的甲烷直接到大氣中。
- 2. 我們以動力學模型計算位在台灣西南外海天然氣水合物賦存區之GT1以及 位於海底泥火山之GT39B之甲烷通量為1.7-1.8 mg/m²/day。由2004-2007八 個海研一號的航次所採集的96根岩心的SMI深度可計算求得台灣西南海域 之平均硫酸鹽還原速率為32.9 mmol/m²/yr。假設有10%的硫酸鹽是被有機物 質消耗掉,剩下的都是被AMO所消耗,而這之中又有20%-50%的甲烷是來 自周遭沉積物中所發生的二氧化碳還原反應,由此計算可知此區域平均深部 甲烷補充的通量為13.6-22 mmol/m²/yr。若假設海底泥火山所占面積大約為 900 km²;則海底泥火山中由深部來的甲烷之貢獻量約為196-317 噸。
- 3. 以石油系統的概念可以計算出約有 14.4-226 Gt 的甲烷由台灣的增積岩楔中 產生,這些甲烷至少可以供應台灣陸上和海域泥火山以現今的逸氣量活動 32 個百萬年,這個時間明顯大於台灣增積岩楔之年紀。可能的解釋是有大部分 的甲烷順著隱沒板塊一起到了地函,或是過去碰撞初期甲烷的逸散量比現今 大上許多。依照台灣西南外海之 BSR 分佈,台灣西南外海天然氣水合物中約 蘊藏有 14 Gt 的甲烷,這為數可觀的甲烷或許也可以解釋為何現今的逸氣量 是明顯小於產生量;但是天然氣水合物中所圈閉之甲烷主要還是以生物源的 甲烷為主,故我們可能可以排除這個可能性。

由目前研究所發現的證據看來,在過去大規模的甲烷逸氣導致我們現今所測 量的甲烷逸氣和產生量無法平衡可能是比較有可能的解釋,雖然目前還沒有任何 證據可以支持或是反對另一造之說法。此問題可以由另一個方面來尋求解決的辦 法,如果找尋一個沒有像台灣一樣複雜的隱沒系統, 套用一樣的方式計算、測量 可能的甲烷生成量和逸散量並比較之,或許便可以了解碰撞造山對於甲烷逸氣之 影響。地質來源的甲烷不管是在生成量或是逸散量都有相當可觀的數字, 且增積 岩楔的地質條件又是此類甲烷逸散最重要的位置; 對於甲烷在增積隱沒系統中的 循環有多一分的了解可以幫助我們更了解這些甲烷對於這個地球系統之影響。

由我們的測量與計算,陸上泥火山所逸散的甲烷對於氣候系統的影響是的確 存在的;而海域的甲烷逸氣(包括熱分解、沉積物淺層微生物所產生之甲烷以及 天然氣水合物解離所釋放之甲烷)也的確會對於海洋中碳循環造成相當的影響, 尤其是淺層沉積物中所發生的二氧化碳還原反應更是可能有超過過去所計算之 影響,這個部分需要更多的估算才有辦法確知其影響的程度。

第六章 參考文獻

- 王鑫、徐美玲、楊建夫(1988)。 "台灣泥火山地形景觀。." <u>台灣省立博物館年</u>
 刊 第 31 卷: 31-49 頁。
- 林曉武(2004)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究海域地質調查 與地球化學探勘(1/4)硫酸鹽還原在天然氣水合物賦存區之應用與調查 及活塞岩心標本採集系統之研究與製作,中央地質調查所報告第93-25-E 號,共58頁。
- 林曉武(2005)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究海域地質調查 與地球化學探勘(2/4)硫酸鹽還原在天然氣水合物賦存區之應用,中央 地質調查所報告第94-26-E號,共86頁。
- 林曉武(2006)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究海域地質調查 與地球化學探勘(3/4)硫酸鹽還原在天然氣水合物賦存區之應用與調查, 中央地質調查所報告第95-26-E號,共78頁。
- 林曉武(2007)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究海域地質調查 與地球化學探勘(4/4)硫酸鹽還原在天然氣水合物賦存區之應用,中央 地質調查所報告第96-27-E號,共101頁。
- 游鎮烽(2007)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究海域地質調查 與地球化學探勘(4/4)沈積物間隙水之硼與氯同位素研究,中央地質調 查所報告第96-27-D號,共47頁。
- 孫志賢、翁榮南、張森吉、郭政隆(2006)。台灣西南部泥火山地球化學與來源 探討. 中國地質學會九十五年年會暨學術研討會。
- 簡至暐、黃奇瑜、汪中和、許德惇(2006)。臺灣西部麓山帶南段甲烷源碳酸鹽 岩及其圍岩中有孔蟲化石群集之特徵. <u>中國地質學會九十五年年會暨學</u> 術研討會。
- 莊佩涓(2006)。台灣西南海域天然氣水合物賦存區之氣體地球化學研究。國立 台灣大學地質科學所碩士論文,共83頁。
- 陳彥銘(2007)。台灣西南海域沉積速率分佈: Pb-210 定年結果。國立中山大學 海洋地質及化學研究所碩士論文,共111頁。
- 曾威豪(2006)。台灣西南海域海底泥火山之分布特徵與噴發機制。國立台灣大 學海洋研究所碩士論文,共62頁。
- 葉高華(2003)。由流體地球化學探討台灣泥火山的成因。國立台灣大學海洋研究所碩士論文,共61頁。
- 謝佩珊(2000)。台灣地區溫泉與泥火山氣體來源之初探。國立台灣大學地質科 學研究所碩士論文,共77頁。
- 鄭鈞元(2009)。台灣西南部活動斷層帶之二氧化碳逸氣量與天然儲氣量之估算。 國立台灣大學地質科學研究所碩士論文,共59頁。

- 陳乃禎(2000)。台灣西南海域天然氣水合物好景區之甲烷與溶解無機碳之碳同 位素成份變化。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文,共66頁。
- Aloisi, G., Wallmann, K., Bollwerk, S. M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E. (2004a). "The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps." <u>Geochimica Et Cosmochimica Acta</u> 68(8): 1735-1748.
- Aloisi, G., Wallmann, K. and Drews, M. (2004b). "Evidence for the submarine weathering of silicate minerals in Black Sea sediments: Possible implications for the marine Li and B cycles." <u>Geochemistry Geophysics Geosystems</u> 5: -.
- Bains, S., Corfield, R. M. and Norris, R. D. (1999). "Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene." <u>Science</u> 285(5428): 724-727.
- Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C. J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jorgensen, B. B., Witte, U. and Pfannkuche, O. (2000). "A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane." <u>Nature</u> 407(6804): 623-626.
- Borowski, W. S., Paull, C. K. and Ussler, W. (1997). "Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits." <u>Marine Chemistry</u> 57(3-4): 299-311.
- Brown, A. (2000). "Evaluation of possible gas microseepage mechanisms." <u>Aapg</u> <u>Bulletin</u> **84**(11): 1775-1789.
- Cannariato, K. G. and Stott, L. D. (2004). "Evidence against clathrate-derived methane release to Santa Barbara Basin surface waters?" <u>Geochemistry</u> <u>Geophysics Geosystems</u> **5**.
- Chi, W. C., Reed, D. L., Liu, C. S. and Lundberg, N. (1998). "Distribution of the bottom-simulating reflector in the offshore Taiwan collision zone." <u>Terrestrial</u> <u>Atmospheric and Oceanic Sciences</u> 9(4): 779-794.
- Chi, W. C., Reed, D. L., Moore, G., Nguyen, T., Liu, C. S. and Lundberg, N. (2003).
 "Tectonic wedging along the rear of the offshore Taiwan accretionary prism." <u>Tectonophysics</u> 374(3-4): 199-217.
- Chi, W. C., Reed, D. L. and Tsai, C. C. (2006). "Gas hydrate stability zone in offshore southern Taiwan." <u>Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences</u> 17(4): 829-843.
- Chiu, J. K., Tseng, W. H. and Liu, C. S. (2006). "Distribution of gassy sediments and mud volcanoes offshore southwestern Taiwan." <u>Terrestrial Atmospheric and</u> <u>Oceanic Sciences</u> 17(4): 703-722.
- Chuang, P. C., Yang, T. F., Lin, S., Lee, H. F., Lan, T. F. F., Hong, W. L., Liu, C. S., Chen, J. C. and Wang, Y. (2006). "Extremely high methane concentration in

bottom water and cored sediments from offshore southwestern Taiwan." Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences **17**(4): 903-920.

- Claypool, G. E. and Kvenvolden, K. A. (1983). "Methane and Other Hydrocarbon Gases in Marine Sediment." <u>Annual Review of Earth and Planetary Sciences</u> 11: 299-327.
- Davie, M. K., Zatsepina, O. Y. and Buffett, B. A. (2004). "Methane solubility in marine hydrate environments." <u>Marine Geology</u> 203(1-2): 177-184.
- Devol, A. H. and Ahmed, S. I. (1981). "Are High-Rates of Sulfate Reduction Associated with Anaerobic Oxidation of Methane." <u>Nature</u> **291**(5814): 407-408.
- Dickens, G. R., Oneil, J. R., Rea, D. K. and Owen, R. M. (1995). "Dissociation of Oceanic Methane Hydrate as a Cause of the Carbon-Isotope Excursion at the End of the Paleocene." <u>Paleoceanography</u> 10(6): 965-971.
- Dimitrov, L. I. (2002). "Mud volcanoes the most important pathway for degassing deeply buried sediments." <u>Earth-Science Reviews</u> **59**(1-4): 49-76.
- Etiope, G. (2004). "New directions: GEM—Geologic emissions of methane, the missing source in the atmospheric methane budget." <u>Atmospheric Environment</u> 38(19): 3099-3100.
- Etiope, G., Baciu, C., Caracausi, A., Italiano, F. and Cosma, C. (2004a). "Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania." <u>Terra Nova</u> 16(4): 179-184.
- Etiope, G., Caracausi, A., Favara, R., Italiano, F. and Baciu, C. (2002). "Methane emission from the mud volcanoes of Sicily (Italy)." <u>Geophysical Research</u> <u>Letters 29(8)</u>.
- Etiope, G., Feyzullayev, A., Baciu, C. L. and Milkov, A. V. (2004b). "Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan." <u>Geology</u> 32(6): 465-468.
- Etiope, G. and Milkov, A. V. (2004). "A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere." <u>Environmental Geology</u> 46(8): 997-1002.
- Etiope, G., Milkov, A. V. and Derbyshire, E. (2008). "Did geologic emissions of methane play any role in Quaternary climate change?" <u>Global and Planetary</u> <u>Change</u> 61(1-2): 79-88.
- Galimov, E. M. and Kvenvolden, K. A. (1983). "Concentrations and Carbon Isotopic Compositions of Ch4 and Co2 in Gas from Sediments of the Blake Outer Ridge, Deep-Sea Drilling Project Leg-76." <u>Initial Reports of the Deep Sea</u> Drilling Project 76(Nov): 403-407.
- Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Albert, D. B. and Martens, C. S. (1994). "Field and

Laboratory Studies of Methane Oxidation in an Anoxic Marine Sediment -Evidence for a Methanogen-Sulfate Reducer Consortium." <u>Global</u> <u>Biogeochemical Cycles</u> **8**(4): 451-463.

Howell, D. (1992). Statistical methods for psychology, Duxbury Press Belmont, CA.

- Huang, C. Y., Chien, C. W., Zhao, M. X., Li, H. C. and Iizuka, Y. (2006). "Geological study of active cold seeps in the syn-collision accretionary prism Kaoping slope off SW Taiwan." <u>Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences</u> 17(4): 679-702.
- Huang, C. Y., Yuan, P. B. and Tsao, S. J. (2006). "Temporal and spatial records of active arc-continent collision in Taiwan: A synthesis." <u>Geological Society of</u> <u>America Bulletin</u> 118(3-4): 274-288.
- Hudson, T. L. and Magoon, L. B. (2002). "Tectonic controls on greenhouse gas flux to the Paleogene atmosphere from the Gulf of Alaska accretionary prism."<u>Geology</u> 30(6): 547-550.
- Huh, C.-A., Lin, H.-L., Lin, S. and Huang, Y.-W. (2009). "Modern accumulation rates and a budget of sediment off the Gaoping (Kaoping) River, SW Taiwan: A tidal and flood dominated depositional environment around a submarine canyon." Journal of Marine Systems 76(4): 405-416.
- Hunt, J. M. (1995). The origin of natural gas. <u>Petroleum geochemistry and geology</u>. New York, W.H. Freeman and company: 186-232.
- Jorgensen, B. B. (2005). Bacteria and Marine Biogeochemistry. <u>Marine Geochemistry</u>.H. D. Schulz and M. Zabel. Bermen, Springer: 32pp.
- Judd, A. G., Hovland, M., Dimitrov, L. I., Gil, S. G. and Jukes, V. (2002). "The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change." <u>Geofluids</u> 2(2): 109-126.
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L. and Behl, R. J. (2000). "Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials." <u>Science</u> 288(5463): 128-133.
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., Behi, R. J. (2003). <u>Methane Hydrates in</u> <u>Quarternary Climate Change- The Clathrate Gun Hypothesis</u>. Washington, DC, American Geophysics Union.
- Kennett, J. P. and Stott, L. D. (1991). "Abrupt Deep-Sea Warming, Palaeoceanographic Changes and Benthic Extinctions at the End of the Paleocene." <u>Nature</u> 353(6341): 225-229.
- Kvenvolden, K. A. and Von Huene, R. (1985). Natural gas generation in sediments of the convergent margin of the eastern Aleutian trench area.
 <u>Tectonostratigraphic Terranes of the Circum-Pacific region</u>. D. C. Howell: 31-49.

- Leifer, I., Luyendyk, B. P., Boles, J. and Clark, J. F. (2006). "Natural marine seepage blowout: Contribution to atmospheric methane." <u>Global Biogeochemical</u> <u>Cycles</u> 20(3).
- Lin, A. T., Liu, C. S., Lin, C. C., Schnurle, P., Chen, G. Y., Liao, W. Z., Teng, L. S., Chuang, H. J. and Wu, M. S. (2008). "Tectonic features associated with the overriding of an accretionary wedge on top of a rifted continental margin: An example from Taiwan." <u>Marine Geology</u> 255(3-4): 186-203.
- Lin, S., Hsieh, W. C., Lim, Y. C., Yang, T. F., Liu, C. S. and Wang, Y. (2006).
 "Methane migration and its influence on sulfate reduction in the Good Weather Ridge region, South China Sea continental margin sediments." <u>Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences</u> 17(4): 883-902.
- Liu, C. S., Schnurle, P., Wang, Y. S., Chung, S. H., Chen, S. C. and Hsiuan, T. H. (2006). "Distribution and characters of gas hydrate offshore of southwestern Taiwan." <u>Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences</u> 17(4): 615-644.
- Liu, T. K., Hsieh, S., Chen, Y. G. and Chen, W. S. (2001). "Thermo-kinematic evolution of the Taiwan oblique-collision mountain belt as revealed by zircon fission track dating." <u>Earth And Planetary Science Letters</u> 186(1): 45-56.
- Lu, Z. L., Hensen, C., Fehn, U. and Wallmann, K. (2008). "Halogen and I-129 systematics in gas hydrate fields at the northern Cascadia margin (IODP Expedition 311): Insights from numerical modeling." <u>Geochemistry</u> <u>Geophysics Geosystems</u> 9: -.
- Lundberg, N., Reed, D. L., Liu, C. S. and Lieske, J. (1997). "Forearc-basin closure and arc accretion in the submarine suture zone south of Taiwan." <u>Tectonophysics</u> 274(1-3): 5-23.
- Lutz, R., Littke, R., Gerling, P. and Bonnemann, C. (2004). "2D numerical modelling of hydrocarbon generation in subducted sediments at the active continental margin of Costa Rica." <u>Marine and Petroleum Geology</u> 21(6): 753-766.
- Martens, C. S., Albert, D. B. and Alperin, M. J. (1999). "Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernforde Bay, German Baltic Sea." <u>American Journal of Science</u> 299(7-9): 589-610.
- Middelburg, J. J. (1989). "A Simple Rate Model for Organic-Matter Decomposition in Marine-Sediments." <u>Geochimica Et Cosmochimica Acta</u> **53**(7): 1577-1581.
- Milkov, A. V. (2004). "Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?" <u>Earth-Science Reviews</u> **66**(3-4): 183-197.
- Milkov, A. V. (2005). "Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings." <u>Organic Geochemistry</u> **36**(5): 681-702.
- Moore, J. C. and Vrolijk, P. (1992). "Fluids in Accretionary Prisms." Reviews of

<u>Geophysics</u> **30**(2): 113-135.

- Morner, N. A. and Etiope, G. (2002). "Carbon degassing from the lithosphere." <u>Global</u> <u>and Planetary Change</u> **33**(1-2): 185-203.
- Mouthereau, F., Lacombe, O., Deffontaines, B., Angelier, J. and Brusset, S. (2001).
 "Deformation history of the southwestern Taiwan foreland thrust belt: insights from tectono-sedimentary analyses and balanced cross-sections."
 <u>Tectonophysics</u> 333(1-2): 293-+.
- Norman, J. M., Kucharik, C. J., Gower, S. T., Baldocchi, D. D., Crill, P. M., Rayment, M., Savage, K. and Striegl, R. G. (1997). "A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes." <u>Journal of Geophysical</u> <u>Research-Atmospheres</u> 102(D24): 28771-28777.
- Orcutt, B., Boetius, A., Elvert, M., Samarkin, V. and Joye, S. B. (2005). "Molecular biogeochemistry of sulfate reduction, methanogenesis and the anaerobic oxidation of methane at Gulf of Mexico cold seeps." <u>Geochimica Et</u> <u>Cosmochimica Acta</u> 69(17): 4267-4281.
- Orcutt, B., Samarkin, V., Boetius, A. and Joye, S. (2008). "On the relationship between methane production and oxidation by anaerobic methanotrophic communities from cold seeps of the Gulf of Mexico." <u>Environmental</u> <u>Microbiology</u> **10**(5): 1108-1117.
- Parkes, R. J., Cragg, B. A. and Wellsbury, P. (2000). "Recent studies on bacterial populations and processes in subseafloor sediments: A review." <u>Hydrogeology</u> <u>Journal</u> 8(1): 11-28.
- Paull, C. K., Brewer, P. G., Ussler, W., Peltzer, E. T., Rehder, G. and Clague, D. (2003).
 "An experiment demonstrating that marine slumping is a mechanism to transfer methane from seafloor gas-hydrate deposits into the upper ocean and atmosphere." <u>Geo-Marine Letters</u> 22(4): 198-203.
- Paull, C. K., Lorenson, T. D., Borowski, W. S., Ussler, W., Olsen, K. and Rodriguez, N. M. (2000). Isotopic Composition of CH4, CO2 Species, and Sedimentary Organic Matter within Samples from the Blake Ridge: Gas Source Implications. <u>Proceedings of the Ocean Drillin Program, Scientific Results</u>. C. K. Paulet al. 164.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999). "Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica." Nature **399**(6735): 429-436.
- Pfanz, H., Vodnik, D., Wittmann, C., Aschan, G. and Raschi, A. (2004). Plants and geothermal CO2 exhalations survival and adaptation to a high CO2

environment. Progress in Botany. K. Esseret al, Springer. 65: 499-538.

- Reeburgh, W. S. (1980). "Anaerobic Methane Oxidation Rate Depth Distributions in Skan Bay Sediments." <u>Earth And Planetary Science Letters</u> **47**(3): 345-352.
- Rees, C. E. (1973). "Steady-State Model for Sulfur Isotope Fractionation in Bacterial Reduction Processes." Geochimica Et Cosmochimica Acta **37**(5): 1141-1162.
- Sahling, H., Masson, D. G., Ranero, C. R., Huhnerbach, V., Weinrebe, W., Klaucke, I., Burk, D., Bruckmann, W. and Suess, E. (2008). "Fluid seepage at the continental margin offshore Costa Rica and southern Nicaragua." <u>Geochemistry Geophysics Geosystems</u> 9.
- Schaefer, H., Whiticar, M. J., Brook, E. J., Petrenko, V. V., Ferretti, D. F. and Severinghaus, J. P. (2006). "Ice record of delta C-13 for atmospheric CH4 across the Younger Dryas-Preboreal transition." <u>Science</u> 313(5790): 1109-1112.
- Schmoker, J. W. (1994). Volumetric Calculation of Hydrocarbons Generated. <u>The</u> petroleum system- from source to trap, AAGP: 323-326.
- Shih, T. T. (1967). "A survey of the active mud volcanos in Taiwan and a study of their types and the character of the mud." <u>Petroleum Geology of Taiwan</u> 5: 259-310.
- Sivan, O., Schrag, D. P. and Murray, R. W. (2007). "Rates of methanogenesis and methanotrophy in deep-sea sediments." <u>Geobiology</u> 5(2): 141-151.
- Suppe, J. (1981). "Mechanics of mountain building and metamorphism in Taiwan." <u>Mem. Geol. Soc. China</u> 4: 67-89.
- Sun, C. H., Chang, S. C., Kuo, C. L., Wu, J. C., Shao, P. H., Oung, J. N. (2009).
 "Origins of Taiwan' mud volcanoes: Evidence from geochemistry." Journal of Asian Earth Sciences (in press)
- Torres, M. E., Mix, A. C., Kinports, K., Haley, B., Klinkhammer, G. P., McManus, J. and de Angelis, M. A. (2003). "Is methane venting at the seafloor recorded by 13C of benthic foraminifera shells?" Paleoceanography 18.
- Ussler, W. and Paull, C. K. (2008). "Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles." <u>Earth And Planetary Science</u> <u>Letters</u> **266**(3-4): 271-287.
- von Huene, R. and Scholl, D. W. (1991). "Observation at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust." <u>Reviews of Geophysics</u> 29: 279-316.
- Wallmann, K., Aloisi, G., Haeckel, M., Obzhirov, A., Pavlova, G. and Tishchenko, P. (2006a). "Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments."

Geochimica Et Cosmochimica Acta 70(15): 3905-3927.

- Wallmann, K., Drews, M., Aloisi, G. and Bohrmann, G. (2006b). "Methane discharge into the Black Sea and the global ocean via fluid flow through submarine mud volcanoes." <u>Earth And Planetary Science Letters</u> 248(1-2): 545-560.
- Wang, S. W., Gong, S. Y., Mii, H. S. and Dai, C. F. (2006). "Cold-seep carbonate hardgrounds as the initial substrata of coral reef development in a siliciclastic paleoenvironment of southwestern Taiwan." <u>Terrestrial Atmospheric and</u> <u>Oceanic Sciences</u> 17(2): 405-427.
- Whiticar, M. J. (1999). "Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane." <u>Chemical Geology</u> **161**(1-3): 291-314.
- Wilks, D. (1995). Statistical methods in the atmospheric sciences.
- Wuebbles, D. J. and Hayhoe, K. (2002). "Atmospheric methane and global change." <u>Earth-Science Reviews</u> **57**(3-4): 177-210.
- Yang, T. F., Chuang, P. C., Lin, S., Chen, J. C., Wang, Y. and Chung, S. H. (2006).
 "Methane venting in gas hydrate potential area offshore of SW Taiwan: Evidence of gas analysis of water column samples." <u>Terrestrial Atmospheric</u> <u>and Oceanic Sciences</u> 17(4): 933-950.
- Yang, T. F., Tien, J. L., Chen, C. H., Lee, T. and Punongbayan, R. S. (1995).
 "Fission-Track Dating of Volcanics in the Northern Part of the Taiwan-Luzon Arc - Eruption Ages and Evidence for Crustal Contamination." <u>Journal of</u> <u>Southeast Asian Earth Sciences</u> 11(2): 81-93.
- Yang, T. F., Yeh, G. H., Fu, C. C., Wang, C. C., Lan, T. F., Lee, H. F., Chen, C. H., Walia, V. and Sung, Q. C. (2004). "Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan." <u>Environmental Geology</u> 46(8): 1003-1011.
- Yeh, Y. C. and Hsu, S. K. (2004). "Crustal structures of the northernmost South China Sea: Seismic reflection and gravity modeling." <u>Marine Geophysical</u> <u>Researches</u> 25(1-2): 45-61.