

國立台灣大學地質科學系

碩士論文

Department of Geosciences

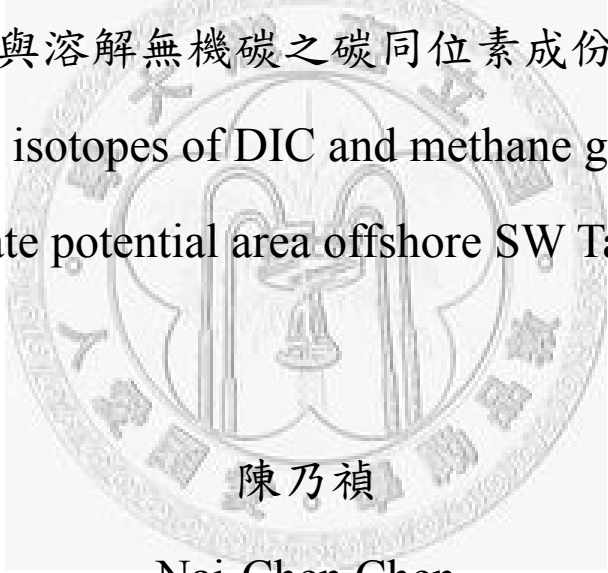
College of Science

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

The carbon isotopes of DIC and methane gas from gas
hydrate potential area offshore SW Taiwan



陳乃禎

Nai-Chen Chen

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

羅馬不是一天造成；同樣地，論文不是一天寫完整。一樣作品的背後，是許多人的付出所堆砌而成。很慶幸自己待在**楊老師燦堯**的實驗室，感謝老師不只是創造許多機會讓我們得以做研究、出國觀摩、提供生活上的許多資訊，老師也很用心經營實驗室的氣氛，使得實驗室的關係很像一個大家庭。就是因為是個大家庭，彼此的關係不只是在研究上相互討論及幫助，更多的是噓寒問暖。我很感謝這裡的每個人對我的幫助，包括**曉芬、德芳、佩涓、瑋立、小州、浣熊、Vivek、Monika、佳菱、博文、小雄、國維、阿笨、筱琪、心怡、鈞元、艾荻、宣文、俊銘、皇伶、惠雯、明恭、澤華、宇涵**，但這些幫助，其實都比不上當我很洩氣的時候，你們給我的鼓勵—有時是理性的建議，有時是溫暖的陪伴，有時是搞笑的演出。我想這些回憶真的是進實驗室，我所得到的寶貴銀兩。

除了以上這些**楊家將**，當然不能忘記給與我諸多意見及建議的**林曉武、林立虹、王詠絢老師**。許多一針見血的問題，反而幫助學生我釐清觀念，也促使我能在這上面有更多的思考與想法。感謝在出海期間，**林曉武老師及海研一號的船員們**的協助；感謝東京大學的**松本良教授**及南京大學的**蔣少涌教授**提供實驗室設備，也感謝博士生 **Akihiro Hiruta** 及博士後研究員**楊濤**在分析樣本上的幫忙。

教會的好朋友們，也是我很愛的**以勤與 Jasmine family**，感謝你們每一個人為我禱告，大老遠跑來陪我聊天，也時常邀我去你們家放鬆心情。雖然你們並沒能與我經歷相同的事，但每每與你們聊天，卻又覺得你們是很想用心體會我的心情，有你們做後盾，真的很幸福。

最後要感謝我可愛的**家人**，雖然你們也經歷許多風風雨雨，但是看見你們常常用很多正面的態度去面對，心中充滿許多感動，你們不會在學業上給我很多壓力，反而希望我可以自由發揮。很感謝這個可愛的家庭，雖然不富足，但卻很快樂。謝謝大家陪我走過這研究所人生，我想這本論文，就是你們對我付出的累積。

摘 要

過去研究認為台灣西南海域的高甲烷通量可能是天然氣水合物解離而擴散上來的。我們知道沉積物表層有大量微生物活動，其中包括消耗甲烷以及產生甲烷的微生物，既然在岩心中會有產甲烷的微生物，所以測得的氣體不完全是從深部擴散而來的。為細究沉積物間隙甲烷氣來源與淺層微生物活動的關係，本研究將討論海研一號於2007年與2008年在台灣西南海域利用活塞岩心採樣所取得之岩心，分析沉積物中孔隙水溶解的無機碳(dissolved inorganic carbon, 簡稱 DIC) 碳同位素比值以及甲烷的碳、氫同位素比值，並探討其成因與彼此間的關係。分析結果顯示活動大陸邊緣(active continental margin)的下部斜坡(lower slope)測站(GT1、26、27、28)，其碳同位素比值介於-72.8~-112‰，主要屬生物性來源；而位於活動大陸邊緣的上部斜坡(upper slope)的測站GT39B，其值介於-45~-63.8‰，以熱裂解氣體為主要來源。比較甲烷與DIC碳同位素比值隨深度變化圖，發現甲烷氣體與DIC的碳同位素比值於硫酸鹽與甲烷過渡帶(sulfate methane transition, 簡稱SMT)有一最低值。造成此一低值的原因可能和甲烷生成反應(methanogenesis，其中最主要是二氧化碳還原反應 carbonate reduction， $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)以及甲烷厭氧氧化反應(anaerobic methane oxidation, 簡稱AOM)同時出現所造成，如此可以證實此兩種細菌活動的存在與其造成的碳循環有關。於下部斜坡地區的測站，其DIC碳同位素比值變化圖顯示出深度在SMT以下碳同位素比值隨深度漸漸變重的趨勢，這也表示二氧化碳還原反應漸趨重要地位，因此淺層甲烷之來源不可忽略淺層微生物活動所造成的影響。

關鍵字：甲烷、溶解無機碳、天然氣水合物、碳同位素、甲烷生成反應

Abstract

In previous studies, high methane flux in offshore SW Taiwan was considered related to the dissociation from gas hydrate. However, dynamic microbial activities have been observed in the shallow sediments indicating mixture of methane from these shallow reactions. In this study, piston core samples were collected from gas hydrate potential area offshore of SW Taiwan during several surveys since 2007 (r/v ORI, Leg 828, 835, 860). The $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}$ and δD of methane in interstitial water of cored samples were measured in order to identify the source of methane gas and biogeochemistry processes.

We can have following conclusions based on the results of this study. (1) methane gas of samples collected from lower slope of active continental margin (sites GT1, 26, 27, 28) are mainly generated by microbial activities ($\delta^{13}\text{C} = -72.8 \sim -112$ ‰); on the other hand, methane gas from upper slope of active continental margin (site GT39B) is mainly from thermogenic source ($\delta^{13}\text{C} = -45 \sim -63.8$ ‰). (2) The lightest $\delta^{13}\text{C}$ value of methane and DIC usually occur at the sulfate methane transition (SMT) of depth profile, indicating that carbon cycling within this transition indeed exists. Thus, we can conclude that the ^{13}C -depleted methane could be generated at the top of methanogenic zone when the ^{13}C -depleted CO_2 produced by the microbially-mediated process of anaerobic oxidation of methane (AOM), and it may be recycled back to methane pool by the process of CO_2 reduction. (3) $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC become heavier with increasing depth in many sites, indicating that CO_2 reduction process became more important at the depth of the profiles. All these evidences indicate that significant microbial activities in the studied area. Therefore, methane from microbial activities should not be overlooked in high methane flux area, even at gas hydrate potential area.

Keywords: methane, dissolved inorganic carbonate, gas hydrate, carbon isotopes, methanogenesis



目錄

壹、前言	1
貳、研究目的	2
2-1 了解台灣西南海域甲烷氣之氣體來源.....	2
2-2 了解硫酸鹽—甲烷交界帶之微生物活動影響.....	4
2-3 評估當地微生物活動之影響.....	8
參、研究方法	9
3-1 採樣地點.....	9
3-2 採樣及分析方法.....	15
3-2-1 沈積物間隙氣體採樣及分析方法（圖 3-2）.....	15
3-2-2 海水溶解氣體濃度分析（圖 3-3）.....	17
3-3 濃度換算—計算 GC 分析血清瓶內沈積物間隙氣體與底水溶解氣體濃度.....	18
3-4 沈積物間隙甲烷氣與孔隙水溶解無機碳（DIC）之碳同位素分析.....	18
3-4-1 溶解無機碳之碳同位素分析.....	18
3-4-2 沉積物間隙甲烷氣之碳同位素分析.....	19
3-6 數值模擬.....	21
肆、分析結果	22
4-1 底水溶解甲烷濃度.....	22
4-2 沈積物岩心樣品間隙甲烷濃度.....	24
4-3 甲烷氣碳氮同位素分析結果及 DIC 碳同位素比值.....	43
伍、討論	47
5-1 探討甲烷氣體來源.....	47
5-1-1 探討淺層（< 5 mbsf）甲烷氣體來源.....	47
5-1-2 探討深層（> 5mbsf）甲烷氣體來源.....	49
5-2 探討硫酸鹽—甲烷交界帶（SMT）及其附近之微生物活動影響.....	52
5-2-1 SMT 的界定.....	52
5-2-2 探討 SMT 的微生物活動.....	55

5-2-3 探討 SMT 下的微生物活動	57
5-3 評估微生物活動的影響	60
5-3-1 模擬之結果與討論	60
5-3-2 綜合討論	62
陸、結論	63
柒、參考文獻	64



圖目錄

圖 2-1：生物性來源氣體形成過程及環境	3
圖 2-2：以甲烷之碳、氫同位素圖區別其氣體來源	4
圖 2-3：(A) ODP Leg 175 在西非奈米比亞 Southern Angola Basin 的 DIC 碳同位素比值 (B) ODP Leg 164 在 Blake Ridge 各資料的碳同位素比值，其中黑色線為 DIC 碳同位素比值	6
圖 2-4：(A) 微生物活動與甲烷及碳酸氫根之間的關係 (B) 影響 DIC 碳同位素值的四個因素	7
圖 2-5：Borowski et al. (1997) 提出 SMT 附近之碳同位素循環	7
圖 3-1：採樣地點分佈圖	10
圖 3-2：利用 GC 血清瓶內沉積物間隙氣體成分流程圖	16
圖 3-3：利用 GC 分析血清瓶內海水溶解氣體成分流程圖	17
圖 3-4：利用連續流質譜儀測定溶解無機碳之碳同位素流程圖	19
圖 3-5：利用 GC-MS 分析血清瓶內沉積物甲烷及間隙水中溶解無機碳之碳同位素比值流程圖	20
圖 4-1：ORI-860 航次各站位海洋底水溶解甲烷氣濃度分析結果	23
圖 4-2：ORI-828 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖	26
圖 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖	27
圖 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖	29
圖 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖	31
圖 4-6：ORI-860 航次各站位岩心頂部沉積物間隙氣體甲烷氣體濃度分析結果	41
圖 4-7：ORI-860 航次甲烷濃度高的各站濃度深度剖面示意圖與底水溶解甲烷氣濃度對照圖	42
圖 4-8：ORI-828 及 ORI-835 航次活塞岩心中沉積物間隙甲烷與 DIC 之碳同位素隨深度變化圖	45

圖 4-9：ORI-860 航次活塞岩心中沉積物間隙甲烷與 DIC 之碳同位素隨深度變化 變化圖.....	46
圖 5-1：C ₁ /C ₂₊ 與甲烷氣碳同位素分佈圖.....	48
圖 5-2：於中國石化無錫石油地質研究所分析之甲烷氣碳氫同位素分佈圖	48
圖 5-3：將 OR1-835-GT39B 之 C ₁ /C ₂₊ 與甲烷氣碳同位素分佈圖的資料還原後之 可能結果.....	49
圖 5-4：ORI-860-28 與 MD-G22 之 CH ₄ 、CO ₂ 與 DIC 之碳同位素.....	51
圖 5-5：CH ₄ 與 CO ₂ 之間的分異係數與深度分布圖	52
圖 5-6：ORI-860-28 與 MD-G22 之 CH ₄ 與 CO ₂ 或 DIC 之間的分異係數與深度分 布圖.....	52
圖 5-7：SMT 界定圖	54
圖 5-8：SMT 界定圖-2.....	55
圖 5-9：碳循環的示意圖	56
圖 5-10：ORI-835 與 ORI-860 兩個航次的甲烷氣之碳與氫同位素關係圖。.....	57
圖 5-11：(A) OR1-828-GT1 之甲烷與 DIC 碳同位素隨深度變化圖，其 DIC 碳同 位素隨深度變重 (B) 有機物與碳酸鹽的含量與深度變化圖 (C) 鎂、 鈣離子濃度與深度變化圖 (D) 四個影響 DIC 碳同位素的關係圖	58
圖 5-12：ORI-828-GT1 及 ORI-835-GT39B 甲烷與 DIC 分異係數隨深度變化圖	59
圖 5-13：模擬之結果	61
圖 5-14：活動大陸邊緣與上部斜坡的甲烷來源概念圖	62

表 目 錄

表 3-1：ORI-828 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度 列表.....	11
表 3-2：ORI-834 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度 列表.....	12
表 3-3：ORI-835 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度 列表.....	13
表 3-4：ORI-860 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度 列表.....	14
表 4-1：834、835、860 航次各站位底水氣體濃度分析結果	22
表 4-2：ORI-828 航次沉積物間隙氣體 CH_4 、 C_2H_6 及 CO_2 濃度分析結果	34
表 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體 CH_4 濃度分析結果	35
表 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體 CH_4 濃度分析結果	37
表 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體 CH_4 及 CO_2 濃度分析結果	39
表 4-6：ORI-828 及 ORI-835 航次沉積物間隙水 DIC 碳同位素及間隙氣體碳氫同 位素分析結果.....	44
表 4-7：ORI-860 航次沉積物間隙水 DIC 碳同位素及氣體碳氫同位素分析結果	44
表 5-1：各站位模擬結果整理	60

壹、前言

天然氣水合物是一種在低溫高壓下形成的籠形包合物，若其中所包裹的氣體以甲烷為主又稱為甲烷氣水包合物。其廣泛地分部於極區永凍層及大陸邊緣海域地層中，在能源、地質災害、環境變遷等方面佔極重要的角色，若能有效開採，極可能成為二十一世紀最重要的能源資源之一(Milkov and Sassen, 2002, 2003)。由於甲烷氣水包合物所引起的溫室效應遠大於二氧化碳，若這些存於地層中的天然氣水合物釋放到大氣中，將使全球氣候大受影響。另外當海床下天然氣水合物因環境改變而變的不穩定，也有可能造成海底崩移，導致區域性地質災害(Paull et al., 2000)。

根據我國學者在台灣西南海域所做的調查計劃結果，異常高的甲烷濃度(Chuang et al., 2006)、快速的硫酸鹽還原速率、非常淺的硫酸鹽甲烷交界帶(sulfate-methane transition, 簡稱 SMT) 結果(Lin et al., 2006)，顯示在台灣西南海域的甲烷通量非常高。而台灣西南海域有著廣佈的海床仿擬反射(bottom simulating reflection, 簡稱 BSR)，此海床仿擬反射是地球物理證據中，天然氣水合物存在於海床下的最有利證據(鍾三雄與張芳碩, 2001; Chi et al., 1998; Schnurle et al., 1999; Liu et al., 1997)，綜合地化與地物的研究結果，顯示天然氣水合物存在的可能性非常大，造成甲烷通量高的原因可能是來自天然氣水合物解離並向上擴散而來(Chuang et al., 2006)。但硫酸鹽不只會與甲烷發生反應，也會與有機物發生反應。海底沉積物表層有大量微生物活動，其中包括消耗甲烷以及產生甲烷的微生物，既然產甲烷的微生物存在於岩心中，也代表測得之氣體不完全是從深部擴散而來，有可能是沉積物表層之產甲烷微生物活躍，使得淺層甲烷在日積月累之下，累積很高的甲烷濃度。因此，為探討以上種種問題之原因，本研究利用碳同位素比值來確認 SMT 附近的微生物活動對地化特徵的影響並利用數值模擬的方式量化微生物活動影響的比例。

貳、研究目的

2-1 了解台灣西南海域甲烷氣之氣體來源

分析甲烷氣體的碳同位素比值為一重要探討氣體來源的指標，可以知道甲烷氣的來源是生物性來源（methanogenesis）還是熱分解來源（thermogenesis）。

經由微生物性分解作用所產生的甲烷主要有兩種，一為二氧化碳還原反應（carbon dioxide reduction）又稱為碳酸鹽還原反應（carbonate reduction）：



另一為醋酸發酵反應（microbial fermentation）：



在淡水（Fresh Water）的環境，微生物性分解來源甲烷氣體約有 70% 是經由醋酸發酵反應所形成（Cappenberg and Jongejan, 1978），但是當醋酸基質耗盡時，微生物會行二氧化碳還原反應來產生甲烷。大洋的環境中，在硫酸鹽還原反應帶以上也有經由發酵反應（微生物利用非競爭性的基質，例如：甲基胺、二甲基胺、三甲基胺等）形成的甲烷，而在硫酸鹽還原反應帶以下，硫酸鹽濃度已下降許多，甲烷氣體主要是以二氧化碳還原反應所形成。在硫酸鹽還原反應帶以上形成的甲烷容易再次氧化形成二氧化碳，因此大洋的環境，生物性來源的氣體主要是經二氧化碳還原反應所形成（圖 2-1）。熱分解來源氣體（Thermogenic Gas），主要由油母質裂解所形成，各種不同型態的油母質過了成熟期之後（ $>70^\circ\text{C}$ ），在不同溫度下會裂解形成各種不同的氣體。

利用氣體的成分比值（ C_1/C_{2+} ，其中 C_1 指甲烷， C_{2+} 指碳數為 2 以上的碳氫化合物氣體，以乙烷及丙烷為主）以及甲烷碳同位素比值來判定氣體來源。經生物性分解作用所形成的氣體，其 $\text{C}_1/\text{C}_{2+} > 10^3$ ，且甲烷碳同位素比值 $< -60\text{‰}$ ；若是經由熱分解作用所形成的氣體，其 $\text{C}_1/\text{C}_{2+} < 10^2$ ，且甲烷碳同位素比值 $< -52\text{‰}$ ；介於中間者為混合區。但此方法只能分辨甲烷氣體為生物性分解氣體抑或是熱分

解氣體，並不能為我們指出是何種生物性分解作用所產生的甲烷氣體。

若分析甲烷的碳氫同位素，便可清楚地區分出甲烷氣體的來源（圖 2-2）。以二氧化碳還原作用為主生成之甲烷氣，其碳同位素值介於- 60 ~ - 110 ‰，氫同位素值介於-170 ~ - 250 ‰；以醋酸發酵反應生成之甲烷氣，其碳同位素值介於- 50 ~ - 60 ‰；氫同位素值介於-250 ~ - 400 ‰。經熱分解作用形成的甲烷，其碳同位素值介於- 20 ~ - 50 ‰；氫同位素值介於-275 ~ - 100 ‰（Whiticar, 1999）。

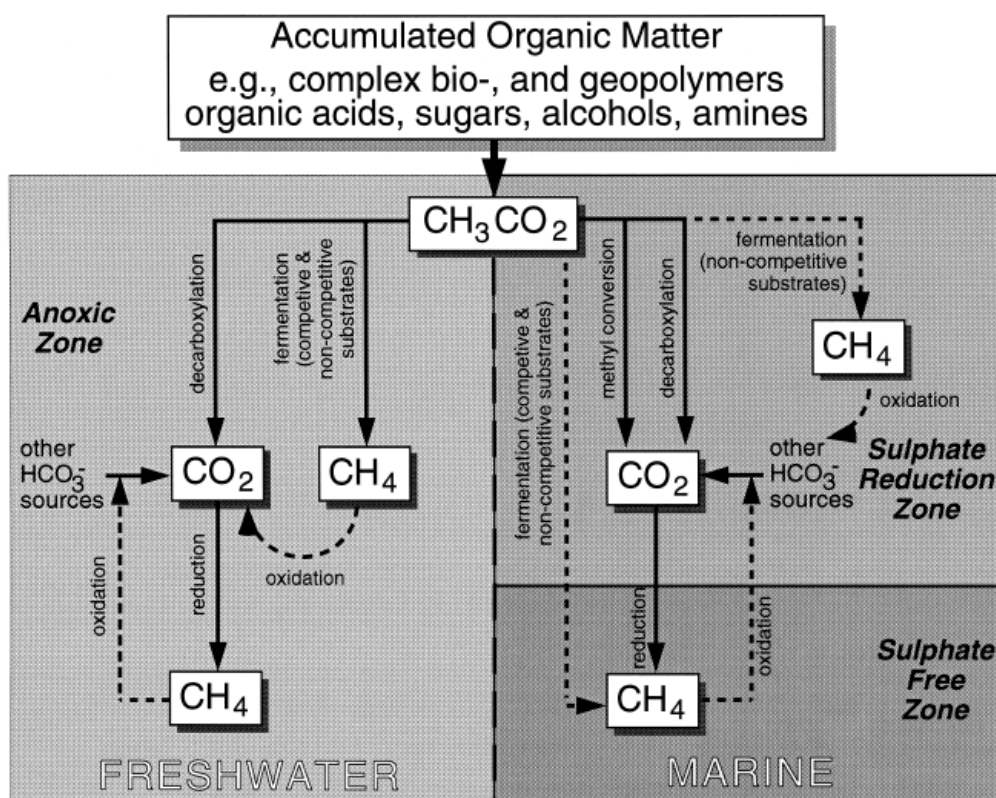


圖 2-1：生物性來源氣體形成過程及環境（Whiticar., 1999）。

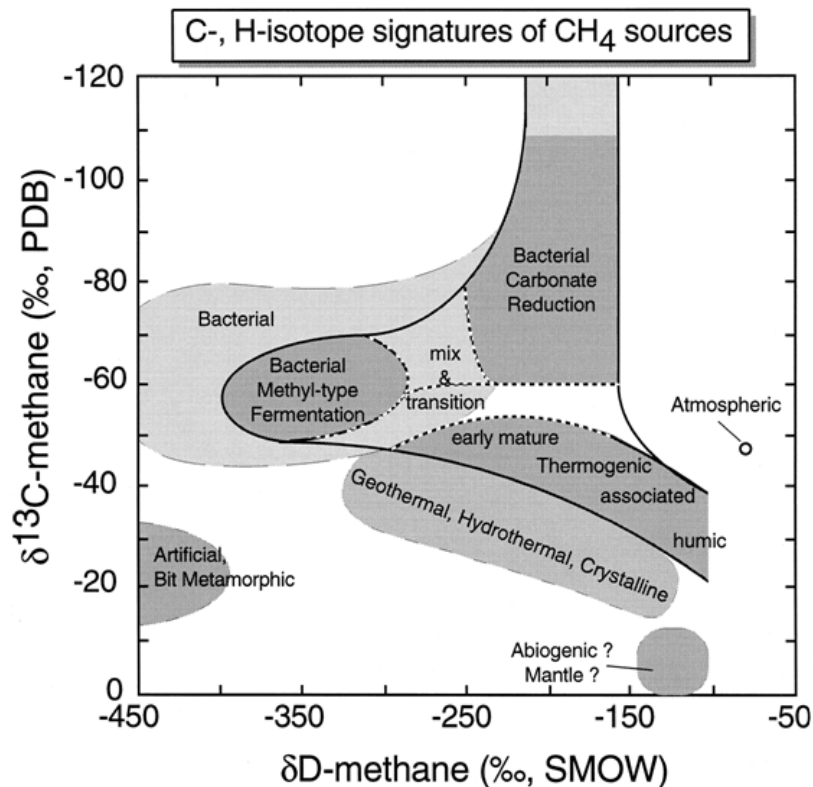
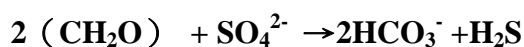


圖 2-2：以甲烷之碳、氫同位素圖區別其氣體來源（Whiticar, 1999）。

2-2 了解硫酸鹽—甲烷交界帶之微生物活動影響

在還原的海洋沉積物當中，間隙水中的硫酸鹽會被微生物所消耗。主要有兩個重要的反應會消耗硫酸鹽（硫酸還原反應），一為有機物消耗硫酸反應（organoclastic sulfate reduction）：



另一反應主要是甲烷與硫酸鹽反應（methanotrophic sulfate reduction），又稱為甲烷厭氧氧化反應（Anaerobic Methane Oxidation，簡稱 AMO，或 Anaerobic Oxidation of Methane，AOM），此反應主要發生在硫酸鹽甲烷交界帶（Sulfate-methane interface /transition，簡稱 SMI 或 SMT）：



不論是有機物或甲烷與硫酸鹽反應，兩者的生成物均含有碳酸氫根（為溶解無機

碳，dissolved inorganic carbon，簡稱 DIC。其包含很多種形式的溶解無機碳，而沉積物中的 DIC 主要以碳酸氫根為主)。分析此 DIC 的碳同位素比值可以分辨出反應碳的來源，若是有機物與硫酸鹽反應，則在 SMT 所看到孔隙水的 DIC 碳同位素值約為-22‰；若此區域有 AOM 反應，我們將可以看見碳酸氫根的碳同位素值在 SMT 有最低值，至於這最低值並無確切的範圍，將要視 AOM 反應的快慢，以及當地有機物產生碳酸氫根的碳同位素值而判定。以西非奈米比亞的 Southern Angola Basin (ODP Leg 175) 為例，此地以有機物消耗硫酸鹽為主，但 DIC 的碳同位素值在 SMT 有一最輕值-22.09‰，只略輕於有機物消耗所產生的碳酸氫根碳同位素值-21‰ (圖 2-3-A)。然而在 Blake Ridge (ODP Leg 164)，其 DIC 的碳同位素值在 SMT 有一最輕值-37.7‰，明顯輕於有機物消耗所產生的碳酸氫根碳同位素值-22‰ (圖 2-3-B)。

除了上述兩個微生物活動反應會影響 DIC 的碳同位素，發生在 SMT 下的二氧化碳還原反應也會影響，除了上述兩個微生物活動反應會影響 DIC 的碳同位素，發生在 SMT 以下的二氧化碳還原反應也會影響，此反應多使用 $^{12}\text{CO}_2$ 產生甲烷，進而使得間隙水的 DIC 碳同位素值變重 (因為較多 $^{12}\text{CO}_2$ 形成 $^{12}\text{CH}_4$ ，使得 DIC 儲存庫留下較多 $^{13}\text{CO}_2$)。碳酸鹽的沉澱及解離也帶來影響：非自生性碳酸鹽的碳同位素值接近 0‰，若此類碳酸鹽解離，則會使 DIC 碳同位素值變重；反之若沉澱，則會使碳同位素值變輕，但一般來說，非自生性碳酸鹽的沉澱及解離所造成的同位素分異效應很小，其影響力不及前述三項微生物反應。不論 AOM 或者二氧化碳還原反應皆與甲烷有密切關係，所以可以利用甲烷及 DIC 的碳同位素的變化來探討 SMT 附近的微生物活動。有關微生物活動與碳酸氫根及甲烷之間的關係，將以圖 2-4 顯示。

Galimov et al. (1983) 及 Claypool et al. (1985) 提出：SMT 附近有甲烷及 DIC 碳同位素值最低值的現象是因為 AOM 與二氧化碳還原反應同時發生而產生碳循環 (carbon cycling) 所造成。此碳循環的存在是由於兩種微生物活動的存在而造成的，所以若要了解 SMT 附近的微生物活動，勢必要了解此碳循環。

Borowski et al. 在 1997 年再度提出這個理論的重要性（圖 2-5），然而也有人忽略此理論的重要性（Ussler & Paull, 2008），所以本研究也將觀察及討論台灣西南海域碳循環存在的可能性。

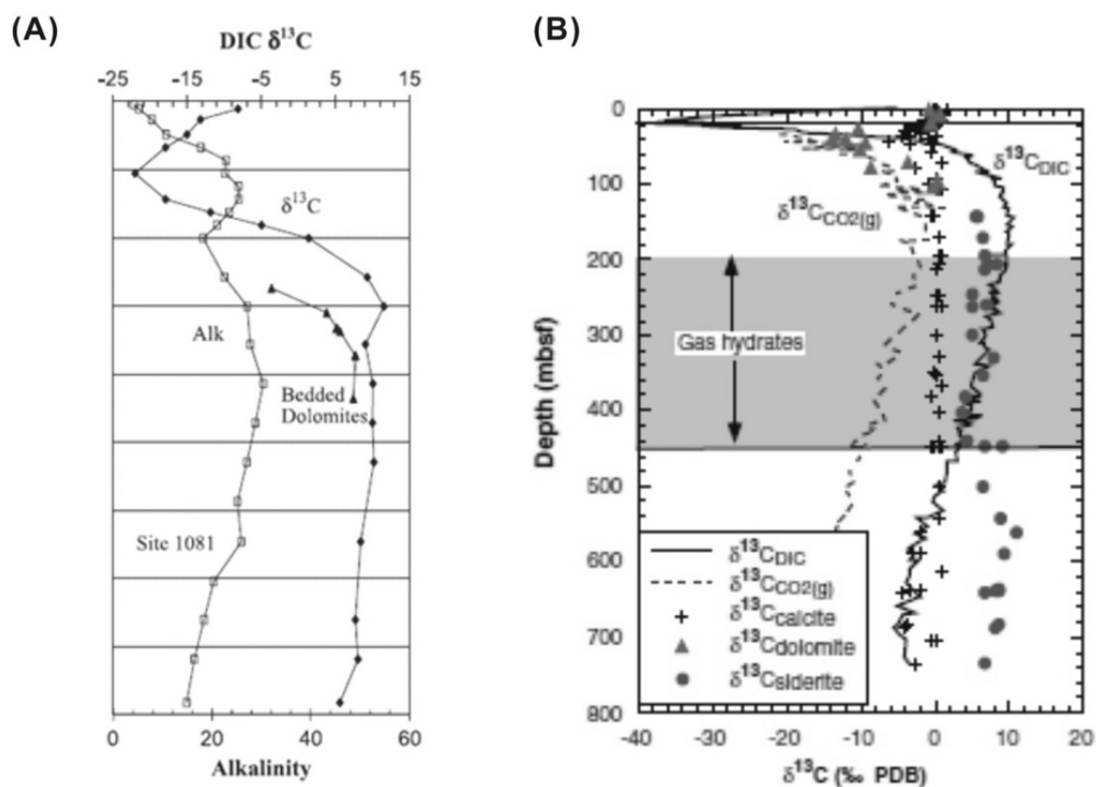


圖 2-3：(A) ODP Leg 175 在西非奈米比亞 Southern Angola Basin 的 DIC 碳同位素比值（Moore et al., 2004）。(B) ODP Leg 164 在 Blake Ridge 各資料的碳同位素比值，其中黑色線為 DIC 碳同位素比值（Rodriguez et al., 2000）。由上兩個地方的實驗結果，可顯示在 SMT 區域，無論 DIC 碳同位素值接近有機物或是甲烷之碳同位素，皆有一最低值，且無確切範圍。

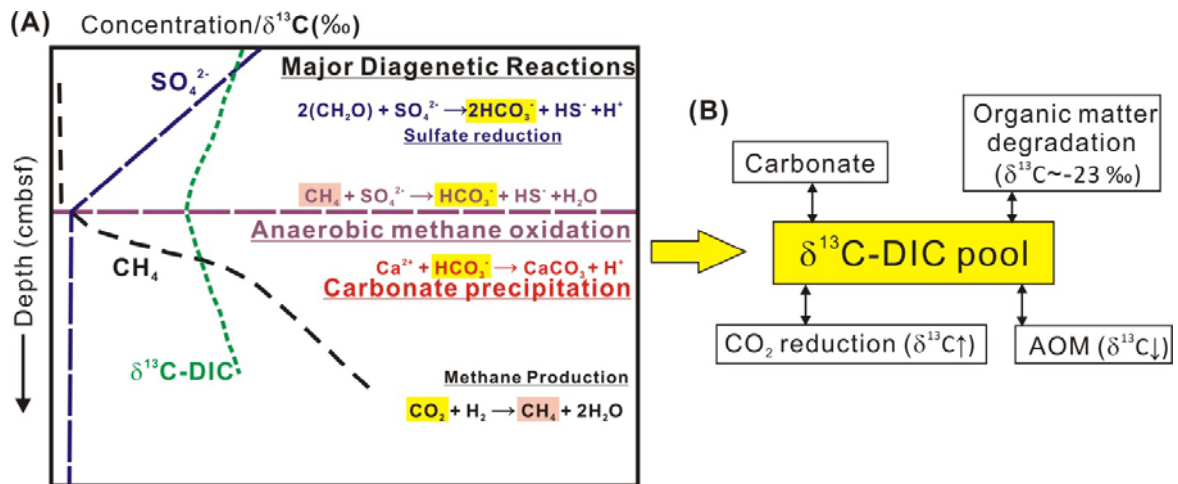


圖 2-4：(A) 微生物活動與甲烷及碳酸氫根之間的關係（修改自 Rodriguez et al., 2000）。(B) 影響 DIC 碳同位素值的四個因素。

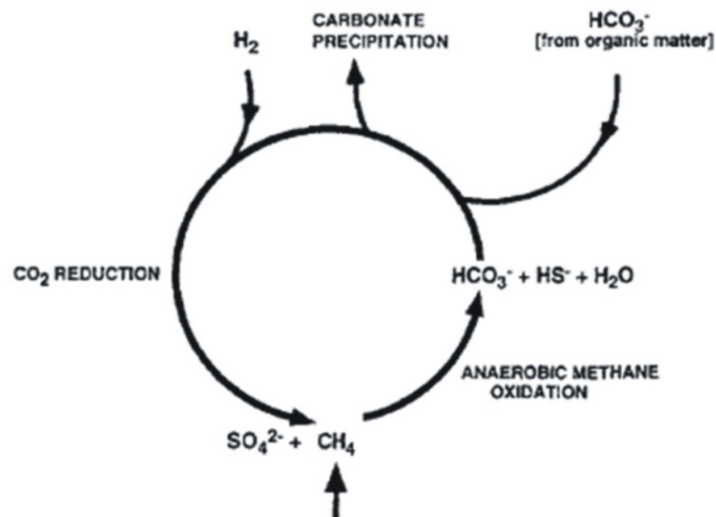


圖 2-5：Borowski et al. (1997) 提出 SMT 附近之碳同位素循環是造成甲烷碳同位素值有一低值之原因，此圖表碳循環過程。

2-3 評估當地微生物活動之影響

就目前的研究，我們得知甲烷的氣體可能是來自於深部的天然氣水合物解離而擴散上來的。由於在 SMT 附近有許多微生物的活動，當然也包含甲烷菌的產甲烷反應。探究岩心中之甲烷來源之前，為避免因中文語意而產生混淆，先定義三個甲烷的來源：(1) 來自深部的甲烷氣。一般而言，深部甲烷氣所指的範圍較廣，由於本文將細究為生物反應，因此定義所謂的深部甲烷來源是指深度大於所取岩心的長度。以本篇文章為例：取得岩心長約為 5 公尺，那麼來自大於 5 公尺深度的甲烷就稱之為來自深部的甲烷。而這部分的氣體可能是來自於生物性或熱分解氣體經由擴散抑或是對流而遷移上來。(2) 來自當地的甲烷氣。此甲烷氣的來源是指原生甲烷氣，姑且稱之為 *in situ biogenic methane*。若取得的岩心為 5 公尺長，所謂的當地，就是指在岩心未取出前，SMT 至 5mbsf 的這塊區域；所以，*in situ biogenic methane* 就是指在這塊區域中，由原本生存的甲烷菌所產生的甲烷氣體，主要是指甲烷菌利用來自沉積物中的基質，所產生的甲烷。(3) 來自碳循環所產生的甲烷氣；換句話說，就是將來自 AOM 的 HCO_3^- 做為前驅物，行二氧化碳還原反應所產的甲烷，這也是屬於生物性來源的氣體。(3) 所指的氣體包含在 *in situ biogenic methane* 的範圍，之所以將 (3) 提出來分為一類是為了方便後面的討論。

為探究岩心中 SMT 以下的區域有多少產甲烷菌所產的甲烷（也就是 *in situ biogenic methane* 以及來自碳循環的甲烷氣），本研究將利用洪瑋立（2009）所做出的模擬，以量化岩心中甲烷菌所產生的甲烷及岩心以外的深部擴散上來的甲烷的比例，藉以更明白就現在所測得的甲烷氣體，岩心中甲烷菌所產生以及從岩心以外的深部遷移上來之比例。關於如何應用模擬，本研究在第三章第六節有更詳細的解說。

叁、研究方法

3-1 採樣地點

本研究區域分佈於台灣西南海域，分析之樣品於以下四個航次採得：海研一號的 ORI-828 (2007/4/6~2007/4/9)、ORI-834 (2007/6/14~2007/6/18)、ORI-835 (2007/6/23~2007/6/28)、ORI-860 (2008/3/23~2008/4/1)。

本研究主要利用岩心採集器採集海床面的海洋底水及海洋沉積物岩心樣品，分析海底溶解甲烷氣體濃度、沉積物間隙甲烷濃度、其他碳氫化合物的濃度、孔隙水中的溶解無機碳 (DIC) 與甲烷之碳同位素比值。於 2007 年共採集了 57 個活塞岩心及 9 個重力岩心。其中 ORI-828 主要於活動大陸邊緣進行岩心採集；ORI-834 採集地以活動大陸邊緣之上部斜坡為主；ORI-835 則以被動大陸邊緣區域為主，只有一站 GT39B 位於活動大陸邊緣之上部斜坡。其中選擇這 3 個航次中有甲烷異常的岩心，分別為 ORI-828 的 GT1 (其經緯度與 G23 非常接近) 及 ORI-835 的 GT39B (圖 3-1)，並挑選無甲烷異常的一站做背景值 (ORI-835-GT44)，至日本東京大學分析 DIC 與甲烷碳同位素比值分析，以比較活動大陸邊緣上部斜坡與下部斜坡的碳同位素比值之異同。

2008 年航次 (ORI-860) 於過去研究中甲烷通量較高的高區，選擇活動大陸邊緣的「永安海脊」及「台南海脊」(也就是 ORI-718 航次的 G22；及 ORI-765 航次的 N8、G23 站位附近，圖 3-1)，進行調查。本航次於 30 個站位共採集了 23 根活塞岩心沉積物樣品，並選擇甲烷濃度高且在 SMT 下有較多樣品的站位，分別是「永安海脊」的 26、27、28 這幾個站位，由於未發現位於「台南海脊」的站位有高濃度的甲烷氣體，所以選擇甲烷氣濃度相對高的 1、17 這兩個站，至同一實驗室分析 DIC 及甲烷碳同位素比值，以瞭解其氣體來源。表 3-1~3-4 詳列各測站所採岩心之相關資料。

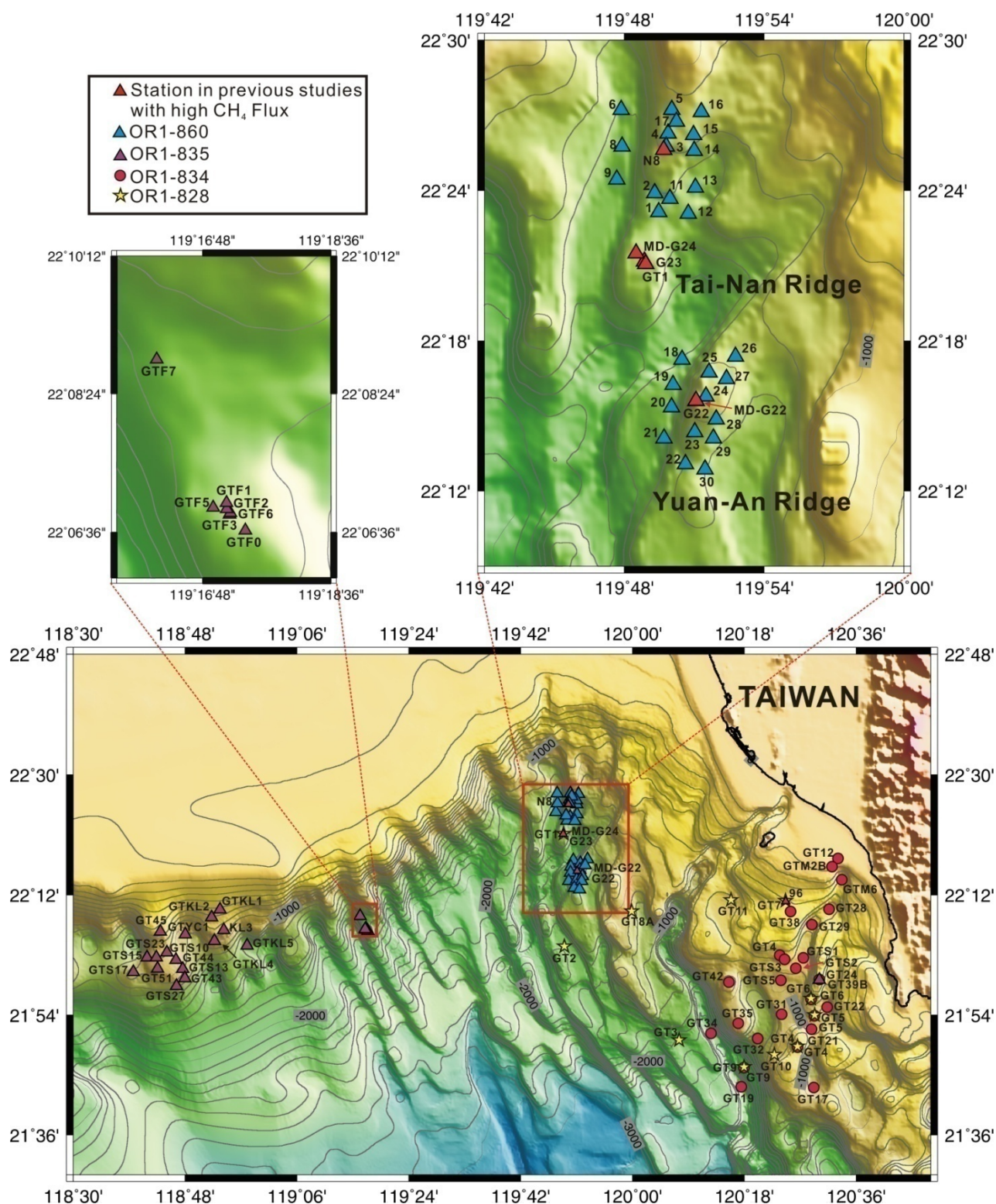


圖 3-1：採樣地點分佈圖：ORI-828 航次（黃色星號）；ORI-834 航次（桃色圓形）；ORI-835 航次（紫色三角形）；ORI-860 航次（藍色三角形）；過去研究中有甲烷異常的站（紅色三角形）。

表 3-1：ORI-828 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度列表。

站位 (ORI-828)	緯度 (N)	經度 (E)	水深 (m)	岩心長度 (cm)	採樣器 種類
GT1	22°21.08	119°48.92	1239	490	P.C.
GT2	22°01.81	119°46.19	1876	238	P.C.
GT3	21°50.06	120°07.64	1750	140	G.C.
GT9	21°46.19	120°17.96	1837	183	G.C.
GT10	21°47.95	120°22.83	974	123	G.C.
GT4	21°49.223	120°26.594	631	105	G.C.
GT5	21°53.97	120°29.31	888	68	G.C.
GT6	21°56.45	120°28.73	712	112	G.C.
GT7	22°11.010	120°24.638	409	117	G.C.
GT11	22°11.25	120°15.86	825	105	G.C.
GT8A	22°09.55	119°59.89	1181	155	G.C.

註：P.C.=Piston Core；G.C.=Gravity Core



表 3-2：ORI-834 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度

列表。

站位 (ORI-834)	緯度 (N)	經度 (E)	水深 (m)	岩心長度 (cm)	採樣器 種類
GTM2B	22°16.31	120°32.06	60	490	P.C.
GTM6	22°14.23	120°33.59	486	30	P.C.
GT4	22°02.929	120°23.781	751	167	P.C.
GT5	21°53.94	120°29.28	877	490	P.C.
GT6	21°56.43	120°28.73	720	292	P.C.
GT9	21°46.205	120°17.945	1842	448	P.C.
GT12	22°17.463	120°33.024	37	526	P.C.
GT17	21°43.168	120°29.147	1202	467	P.C.
GT19	21°43.192	120°17.402	2539	210	P.C.
GT21	21°51.899	120°28.827	926	313	P.C.
GT22	21°55.10	120°31.29	1024	368	P.C.
GT24	21°59.363	120°29.997	283	467	P.C.
GT28	22°9.900	120°31.591	693	463	P.C.
GT29	22°07.567	120°28.875	812	300	P.C.
GT38	22°09.530	120°25.398	403	468	P.C.
GT31	21°54.046	120°23.907	957	455	P.C.
GT32	21°50.348	120°20.106	1378	26	P.C.
GT35	21°52.744	120°17.093	928	444	P.C.
GT34	21°51.258	120°12.610	2299	75	P.C.
GT42	21°58.986	120°15.491	776	426	P.C.
GTS1	22°02.534	120°27.535	843	458	P.C.
GTS2	22°01.03	120°26.26	870	407	P.C.
GTS3	22°02.334	120°24.542	730	418	P.C.
GTS5	21°59.163	120°23.864	955	440	P.C.

註：P.C.=Piston Core

表 3-3：ORI-835 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度

列表。

站位 (ORI-835)	緯度 (N)	經度 (E)	水深 (m)	岩心長度 (cm)	採樣器 種類
GTF0	22°06.62	119°17.40	1164	467	P.C.
GTF1	22°06.983	119°17.135	1127	468	P.C.
GTF2	22°06.90	119°17.14	1124	408	P.C.
GTF3	22°06.83	119°17.18	1140	460	P.C.
GTF5	22°06.92	119°16.95	1216	200	P.C.
GTF6	22°06.85	119°17.19	1137	462	P.C.
GTF7	22°08.850	119°16.160	1089	463	P.C.
GTS10	22°03.41	118°45.08	740	445	P.C.
GTS17	22°00.48	118°39.68	993	432	P.C.
GT39B	21°59.34	120°29.97	283	485	P.C.
GT43	21°59.55	118°47.95	1197	387	P.C.
GT44	22°02.28	118°46.50	798	465	P.C.
GT45	22°06.522	118°44.046	636	200	P.C.
GT51	22°00.983	118°43.580	900	485	P.C.
GTS13	22°00.92	118°47.64	1064	452	P.C.
GTS15	22°02.64	118°41.88	858	272	P.C.
GTS23	22°02.68	118°43.37	861	180	P.C.
GTS27	21°58.365	118°46.620	1104	502	P.C.
GTKL1	22°09.81	118°53.63	511	115	P.C.
GTKL2	22°08.68	118°52.27	498	40	P.C.
GTKL3	22°06.751	118°54.208	866	420	P.C.
GTKL4	22°05.105	118°52.716	765	433	P.C.
GTKL5	22°04.44	118°57.96	1135	424	P.C.
GTYC1	22°06.097	118°48.010	995	270	P.C.

註：P.C.=Piston Core

表 3-4：ORI-860 航次採樣測站之站名、經緯度、採樣器種類、水深及岩心長度

列表。

站位 (ORI-860)	緯度 (N)	經度 (E)	水深 (m)	岩心長度 (cm)	採樣器 種類
1	22°23'15"	119°49'48"	1186	390	P.C.
2	22°23'91"	119°49'31"	1158	399	P.C.
3	22°25'76"	119°49'80"	922	401	P.C.
4	22°26'28"	119°49'88"	962	420	P.C.
5	22°27'22"	119°50'04"	950	161	P.C.
6	22°27'23"	119°47'86"	1464	7	P.C.
8	22°25'76"	119°47'90"	1477	20	P.C.
9	22°24'45"	119°47'68"	1500	26	P.C.
10	22°23'13"	119°47'31"	1480	0	P.C.
11	22°23'68"	119°49'96"	1324	161	P.C.
12	22°23'09"	119°50'74"	1512	7	P.C.
13	22°24'13"	119°51'05"	1479	133	P.C.
14	22°25'59"	119°51'00"	1405	316	P.C.
15	22°26'22"	119°50'97"	1392	210	P.C.
16	22°27'14"	119°51'30"	1372	148	P.C.
17	22°26'75"	119°50'24"	1077	161	P.C.
18	22°17'25"	119°50'48"	1442	401	P.C.
19	22°16'25"	119°50'09"	1441	401	P.C.
20	22°15'36"	119°50'02"	1411	438	P.C.
21	22°14'11"	119°49'70"	1472	451	P.C.
22	22°13'08"	119°50'63"	1237	246	P.C.
23	22°14'37"	119°51'02"	1037	173	P.C.
24	22°15'78"	119°51'53"	886	150	P.C.
25	22°16'75"	119°51'64"	979	267	P.C.
26	22°17'38"	119°52'77"	1178	366	P.C.
27	22°16'49"	119°52'39"	1133	242	P.C.
28	22°14'87"	119°51'94"	1166	428	P.C.
29	22°14'12"	119°51'82"	1226	433	P.C.
30	22°12'88"	119°51'47"	1388	401	P.C.

註：P.C.=Piston Core

3-2 採樣及分析方法

本研究收集海底岩心兩部分物質，首先每隔 30cm 取一段 6cm 長沈積物，利用其中 5ml 的沈積物分析間隙氣體成分，剩餘的用途為分析沈積物間隙水之化學分析。

3-2-1 沈積物間隙氣體採樣及分析方法（圖 3-2）

- (1) 以針筒採集岩心中沈積物體積 5 cm^3 。
- (2) 將沈積物置入 20ml 血清瓶。
- (3) 20ml 血清瓶內充滿飽和食鹽水，此步驟可避免微生物活動產生甲烷。
- (4) 製造 headspace：在 20ml 血清瓶頂部同時插入兩支針筒，一支裝飽和食鹽水、一支裝 5c.c 的氮氣。接著將 5c.c 的氮氣注入採樣瓶內，為使採樣瓶內壓力維持平衡，理論上會有 5c.c 飽和食鹽水進入另一支針筒。
- (5) 將沈積物搖散，置入震盪器震盪十分鐘，使沈積物間隙內氣體釋放至 headspace。
- (6) 再同時插入兩支針筒：一支充滿飽和食鹽水，一支空針筒（不含水、不含空氣）。空針筒抽取 2c.c 氣體待壓力達平衡後拔出採樣瓶，將氣體注射入備有氦氣離子化偵測儀（helium ionization detector）之氣相層析儀（GC）進行氣體濃度分析，其誤差值為 $\pm 5\%$ 。

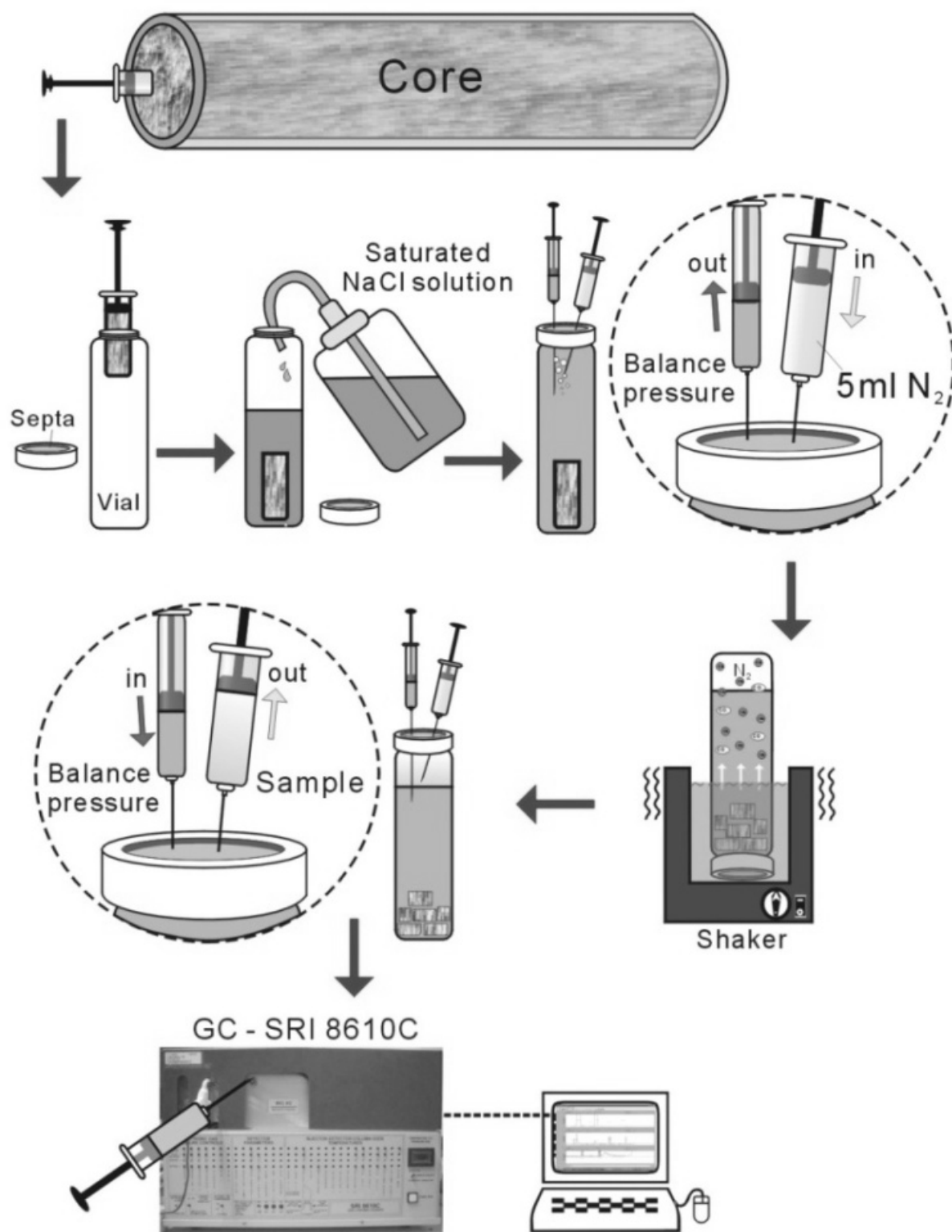


圖 3-2：利用 GC 血清瓶內沈積物間隙氣體成分流程圖（莊佩涓，2006）。

3-2-2 海水溶解氣體濃度分析（圖 3-3）

- (1) 將底層海水之樣品充滿體積約200 ml的血清瓶中。
- (2) 製造灌頂空間 (headspace): 在血清瓶頂部同時插入兩支針筒，一支裝飽和食鹽水、一支裝5c.c 的氮氣。接著將5 ml 的氮氣注入血清瓶內，為使血清瓶內壓力維持平衡，理論上會有5 ml 水樣進入另一支針筒。
- (3) 將血清瓶置入震盪器震盪十分鐘，使海水中溶解甲烷氣釋放至罐頂空間。
- (4) 再同時插入兩支針筒: 一支充滿飽和食鹽水，一支空針筒（不含水、不含空氣）。空針筒抽取2 ml 氣體待壓力達平衡後拔出血清瓶，將氣體注射入氣相層析儀（GC）進行氣體濃度分析，誤差值一樣為 $\pm 5\%$ 。

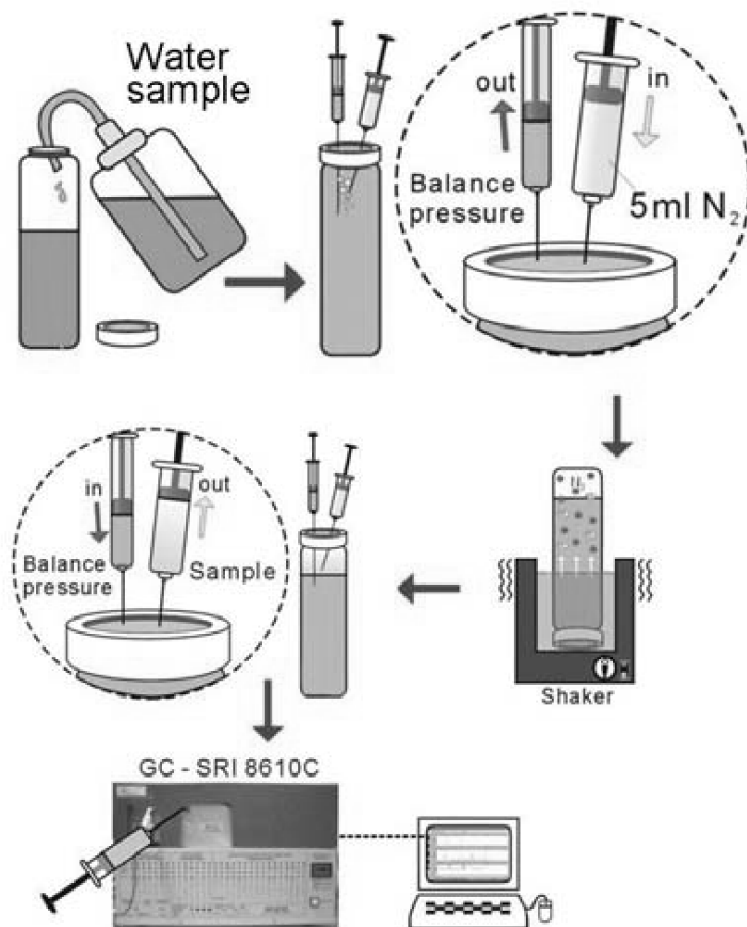


圖 3-3：利用 GC 分析血清瓶內海水溶解氣體成分流程圖（莊佩涓，2006）。

3-3 濃度換算—計算 GC 分析血清瓶內沈積物間隙氣體與底水溶解氣體濃度

氣相層析儀所測得分析值為進樣線圈 (Sample Loop) 中的氣體含量，計算濃度前先假設 headspace 體積為 V_1 (本研究注入 5ml 氮氣為 headspace 體積)、注射進樣體積為 V_2 、沈積物體積 V_3 、連接氣相層析儀所分析到的各成分的毫莫耳數 (mmole) 為 m_1 。

(1) 注射針筒進樣所含 1ml 氣體的毫莫耳數 (mmole) $m_2 = m_1 / V_2$

(2) headspace 所含氣體總毫莫耳數 (mmole) $m_3 = m_2 \times V_1$

(3) 理想氣體在 25°C、1 atm、1 莫耳氣體所佔體積為 24.4L；因此視 headspace 所含氣體為理想氣體，其在標準狀態下總體積 V_4 (μL) = $m_3 / 1000 \times 24.4 \times 1000000$

(4) 氣體在沈積物間隙的濃度 M_1 ($\mu\text{L} / \text{L}$) = V_4 / V_3

3-4 沈積物間隙甲烷氣與孔隙水溶解無機碳 (DIC) 之碳同位素分析

本實驗於三個實驗室進行：(1) 於日本東京大學「地球惑星科學專攻」松本良教授 (Ryo Matsumoto) 實驗室，以氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 分析沉積物間隙甲烷氣與孔隙水中溶解無機碳之碳同位素比值，誤差值為 $\pm 0.01\text{‰}$ 。(2) 於南京大學「地球科學與工程學院」蔣少涌實驗室，以連續流質譜儀 (Continuous Flow- Isotope Ratio Mass Spectrometry, CF-IRMS) 分析孔隙水中溶解無機碳之碳同位素比值，誤差值 $< 0.1\text{‰}$ 。(3) 於中國石化無錫石油地質研究所，利用 GC-MS 分析間隙甲烷氣體之氫同位素，誤差值為 $\pm 2 \sim 2.5\text{‰}$ 。

3-4-1 溶解無機碳之碳同位素分析

3-4-1-1 松本良實驗室之分析方法

(1) 將沉積物分裝置 4~5 支離心管中，並拿至離心機中將孔隙水與泥沙分開。

- (2) 將離心管中的孔隙水過濾至乾淨的 30ml 寬口瓶中。
- (3) 準備抽過真空並裝有 2~3ml 磷酸的 10 ml (或 5ml) 的血清瓶。
- (4) 抽取寬口瓶中 1~2ml 的孔隙水，注入血清瓶當中。此時孔隙水中的溶解無機碳會與磷酸起反應，形成 CO_2 氣體。
- (5) 將上述血清瓶放入冷卻浴 (乾冰加乙醇) 中，約 1~2 分鐘。並使用 1ml 或 10ml 的氣密針 (各深度有不同的甲烷濃度，抑影響孔隙水中的溶解無機碳濃度，所以注入的體積亦隨之改變)，抽取氣體並打入 GC-MS 中進行碳同位素分析。

3-4-1-2 蔣少涌實驗室之分析方法 (Yang et al., 2008)

主要用磷酸將水體酸化，利用 He 為載氣將 CO_2 提取，經過色譜的分離純化提取，送入質譜儀分析 (圖 3-4)。

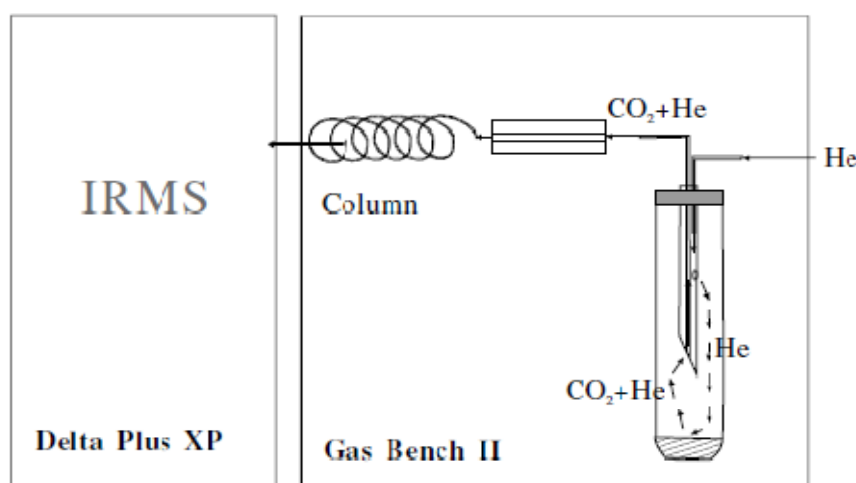


圖 3-4：利用連續流質譜儀測定溶解無機碳之碳同位素流程圖。

3-4-2 沉積物間隙甲烷氣之碳同位素分析

使用 1ml 或 10ml 的氣密針 (各深度有不同的甲烷濃度，所以注入的體積亦隨之改變)，抽取預備好的 headspace 樣品之氣體並打入 GC-MS 中進行碳同位素分析 (圖 3-5)。

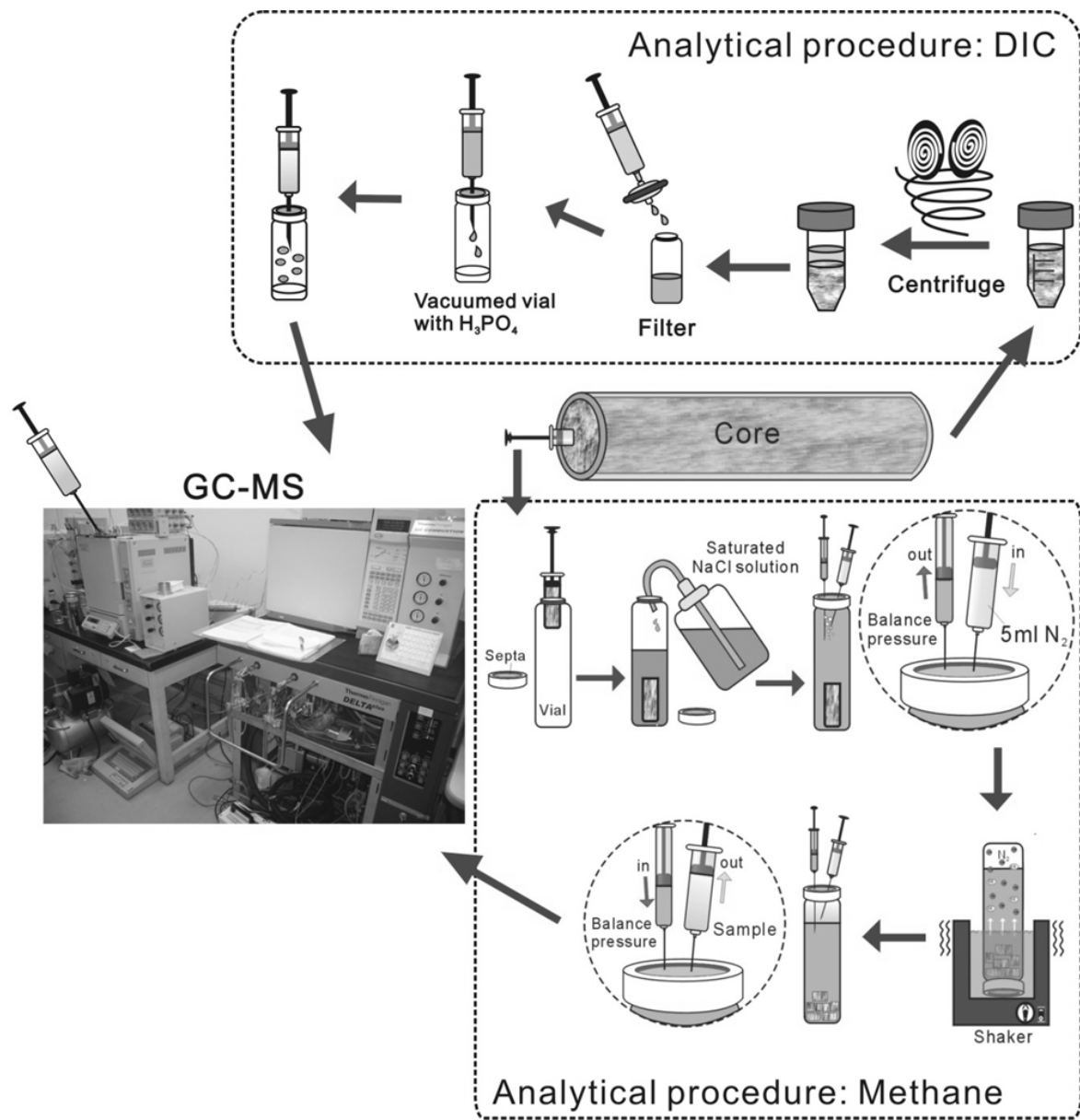


圖 3-5：利用 GC-MS 分析血清瓶內沉積物甲烷及間隙水中溶解無機碳之碳同位素比值流程圖。

3-6 數值模擬

為探討深部甲烷在擴散上來的期間，有多少百分比的甲烷經過碳循環以造成甲烷及 DIC 碳同位素在 SMT 區域的輕值，本研究利用洪瑋立（2009）之動力學模型來模擬台灣西南海域之甲烷及 DIC 的濃度及碳同位素。除了洪瑋立（2009）中所模擬的 OR1-828 航次的 GT1 及 OR1-835 航次的 GT39B 這兩站，本研究將模擬 OR1-860 的 26、28 及 1 這三站，藉以相互比較。由於大部分的參數設定與洪瑋立（2009）的模型相同（可參考其表 3-1），表 3-5 只列了更改之模擬參數。

表 3-5：OR1-860 航次 26 及 28 兩站之模擬參數設定。

	26	28	Reference
沉積速率 (uf)	0.30 cm/yr	0.28 cm/yr	(陳彥銘, 2007)
二氧化碳還原之分異係數 (α_{CR})	1.1	1.1	(Whiticar, 1999)
AOM之分異係數 (α_{AOM})	1.005	1.005	
岩心頂端 DIC 碳同位素值 ($\delta^{13}C_{DICT}$)	-0.8 ‰	-0.4 ‰	
岩心底端 DIC 碳同位素值 ($\delta^{13}C_{DICB}$)	-40 ‰	-37 ‰	實測值
岩心頂端 CH ₄ 碳同位素值 ($\delta^{13}C_{CH4T}$)	-46 ‰	-46 ‰	
岩心底端 CH ₄ 碳同位素值 ($\delta^{13}C_{CH4T}$)	-90 ‰	-90 ‰	
抑制有機物分解常數 (INTC)	0.0008	0.0006	
岩心長度 (L)	400 cm	400 cm	實測值
二氧化碳還原反應啟動時硫酸鹽門檻濃度 (t_{SO4})	2.7 mM	2.8 mM	變數
[SO ₄ ²⁻ _i]	26.35mM	27.14 mM	(陳筱琪, 2010)
[SO ₄ ²⁻ _f]	0 mM	0 mM	
[¹² CH _{4i}]	0.0006 mM	0.0006 mM	實測值
[¹² CH _{4f}]	6 mM	5.5 mM	假設值
[DI ¹² C _i]	2.6 mM	2.6 mM	(陳筱琪, 2010)
[DI ¹² C _f]	16 mM	15 mM	(陳筱琪, 2010)

肆、分析結果

4-1 底水溶解甲烷濃度

表4-1為各航次各站位底水溶解甲烷濃度分析結果。由表中可以發現，ORI-860航次各站位的底水甲烷濃度皆顯著高於海水之背景值（ <20 nL/L），其中16、23、24、27站位有大於 10^5 nL/L的溶解甲烷濃度，尤其16與27站位之溶解甲烷濃度甚至分別高達 2.9×10^6 與 5.5×10^6 nL/L，顯示台南海脊與永安海脊有很高的甲烷通量正由海床逸散至海水中。

表 4-1：834、835、860 航次各站位底水氣體濃度分析結果。

站位 (ORI-834)	CH ₄ (nL/L)	站位 (ORI-835)	CH ₄ (nL/L)	站位 (ORI-860)	CH ₄ (nL/L)
GT3	1,200	GTS10	n.d.	1	1,500
GT4	n.d.	GTS27	n.d.	2	1,300
GT6	n.d.	GT43	n.d.	3	1,100
GT9	n.d.	GT44	n.d.	4	1,600
GT17	n.d.	GT45	n.d.	5	660
GT19	2,620,000	GT51	n.d.	8	1,200
GT24	n.d.	GT50	n.d.	9	1,100
GT28	n.d.	GTF0	n.d.	12	1,300
GT29	n.d.	GTF1	n.d.	13	1,200
GT34	950	GTF2	105,000	14	1,200
GT35	n.d.	GTF3	880	15	1,200
GT38	n.d.	GTF5	n.d.	16	2,870,000
GT42	n.d.	GTF6	n.d.	17	1,300
GTS1	3,100	GTF7	n.d.	18	1,800
GTS2	400	GTKL1	n.d.	19	12,000
GTS3	1,300	GTKL3	n.d.	20	780
GTS4	n.d.	GTKL4	n.d.	21	1,000
GTS5	n.d.	GTKL6	n.d.	22	1,300
GTM2B	5,100	GTYC1	n.d.	23	151,000
		GT39B	n.d.	24	186,000
				25	1,600
				26	1,600
				27	5,540,000
				28	2,500
				29	1,600
				30	1,200

註：n.d.=未檢出，分析誤差為5%。

圖4-1為ORI-860航次各站位底水溶解甲烷濃度分佈圖，圖中顯示各站位皆有顯著高於海水背景值的溶解甲烷濃度值。其中16、23、24、27各站位的底水有極高的溶解甲烷濃度。在16站之所以會有極高的底水溶解甲烷濃度，有可能是因為其岩心中的沉積物含有較多的砂，所以流體容易在此流通，因此在甲烷通量較低的台南海脊會在16站有較高的甲烷通量。

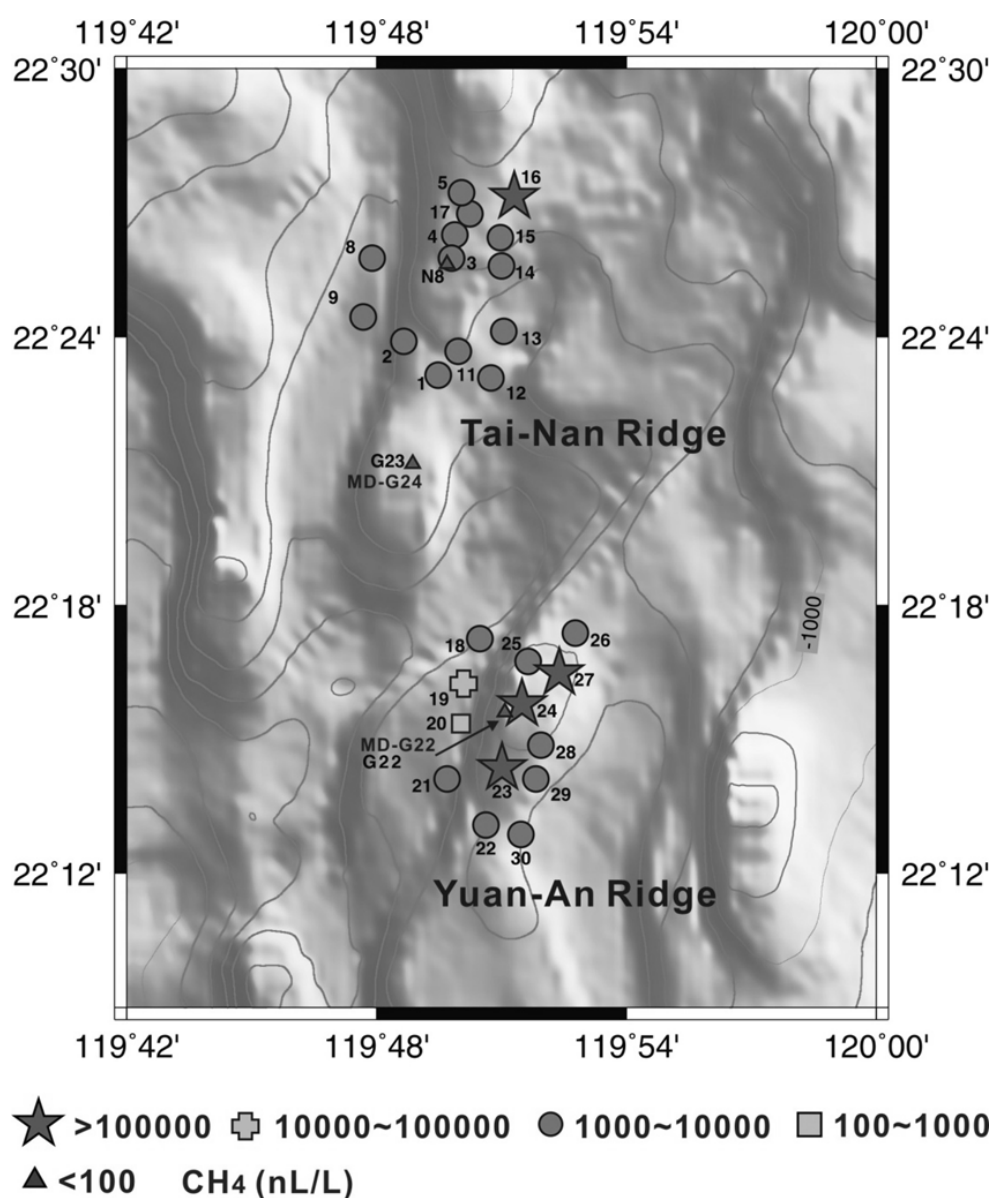


圖 4-1：ORI-860 航次各站位海洋底水溶解甲烷氣濃度分析結果。

4-2 沈積物岩心樣品間隙甲烷濃度

圖4-2至圖4-5為不同站位岩心沈積物樣品中，甲烷濃度隨深度的變化圖。表4-2至表4-5詳列了各岩心沉積物間隙氣體濃度分析結果，其中ORI-834、ORI-835、ORI-860航次的乙烷及丙烷以上較重的氣體成份幾乎皆偵測不到，低於儀器之偵測極限，有些站位因岩心中所含 H_2S 過高，影響到乙烷值的正確濃度，使其可信度降低，故只列出甲烷氣濃度分析結果。由於從岩心採樣到樣品裝罐過程中或多或少有時間上的耽擱而造成所含氣體的逸散，所以此分析結果通常代表著樣品的最小濃度值。

由ORI-828、ORI-834、ORI-835這三個航次的分析結果顯示，發現只有ORI-828的GT1（位於活動大陸邊緣的台南海脊）及ORI-835的GT39B（位於活動大陸邊緣的上部斜坡）有甲烷異常的訊號（圖4-2~圖4-6，表4-2~表4-6），其他站位的甲烷濃度大部分小於 $500\text{ }\mu\text{L/L}$ 。在活動大陸邊緣的「永安海脊」附近站位18、21、22、24、26、27、28、30所採集之岩心，其沈積物間隙甲烷濃度均有隨沉積物深度增加而明顯增加的趨勢，而甲烷濃度陡增的位置可以視為硫酸鹽—甲烷交界帶深度，此交界面深度亦可作為判斷甲烷通量大小的重要依據。

其中站位24與之前MD05-2911航次的G22站位相近，由之前研究結果顯示G22站位沉積物中有異常高的甲烷濃度、硫酸還原速率快及淺的SMT深度等特徵，顯示有很高的甲烷通量；而本航次於24站位所採沉積物岩心樣品，於深度103-109 cm的樣品所含甲烷濃度達 $7\times 10^3\text{ }\mu\text{L/L}$ ，顯示亦有很高的甲烷逸氣通量，與之前之調查結果相符合；鄰近的27站位，亦在很淺的深度（103-109公分）處，即有異常高的甲烷濃度值（高達 $16\times 10^3\text{ }\mu\text{L/L}$ ），顯示有非常淺的硫酸鹽—甲烷交界帶深度。除了24、27站位岩心樣品在深度100 cm附近就有甲烷濃度突增現象外，其餘18、21、26、28、30站位的甲烷突增深度則在深度300~430 cm左右（22站甲烷突增深度在160 cm左右）。

與「永安海脊」站位相比較，ORI-860航次在「台南海脊」附近站位所採集沈積物岩心樣品中的甲烷濃度明顯要低（均小於500 $\mu\text{L/L}$ ），皆無顯著甲烷濃度陡增的現象。其中站位3接近ORI-718航次的N8站位（有超過 10^4 $\mu\text{L/L}$ 的高濃度甲烷），所採沉積物岩心深度雖然大於250 cm，但甲烷濃度卻皆少於200 $\mu\text{L/L}$ ，與之前N8站位在深度200 cm處就有超過 10^4 $\mu\text{L/L}$ 甲烷濃度顯然不同。值得注意在17站的沈積物樣品，儘管其所含甲烷濃度不高，但其濃度隨深度漸增，若可取得更長的沈積物岩心，相信有機會看到甲烷濃度突增的深度。



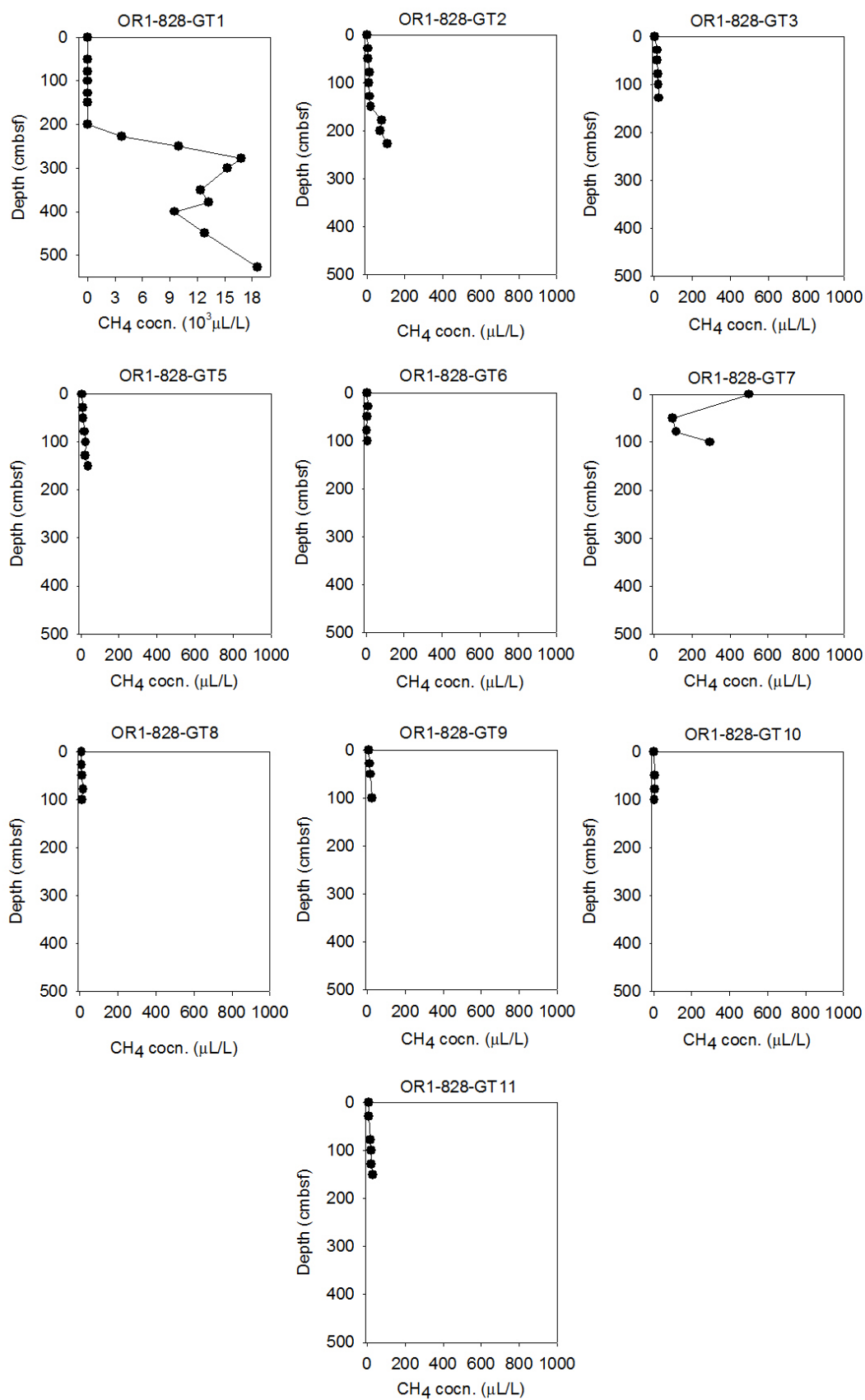


圖 4-2：ORI-828 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。

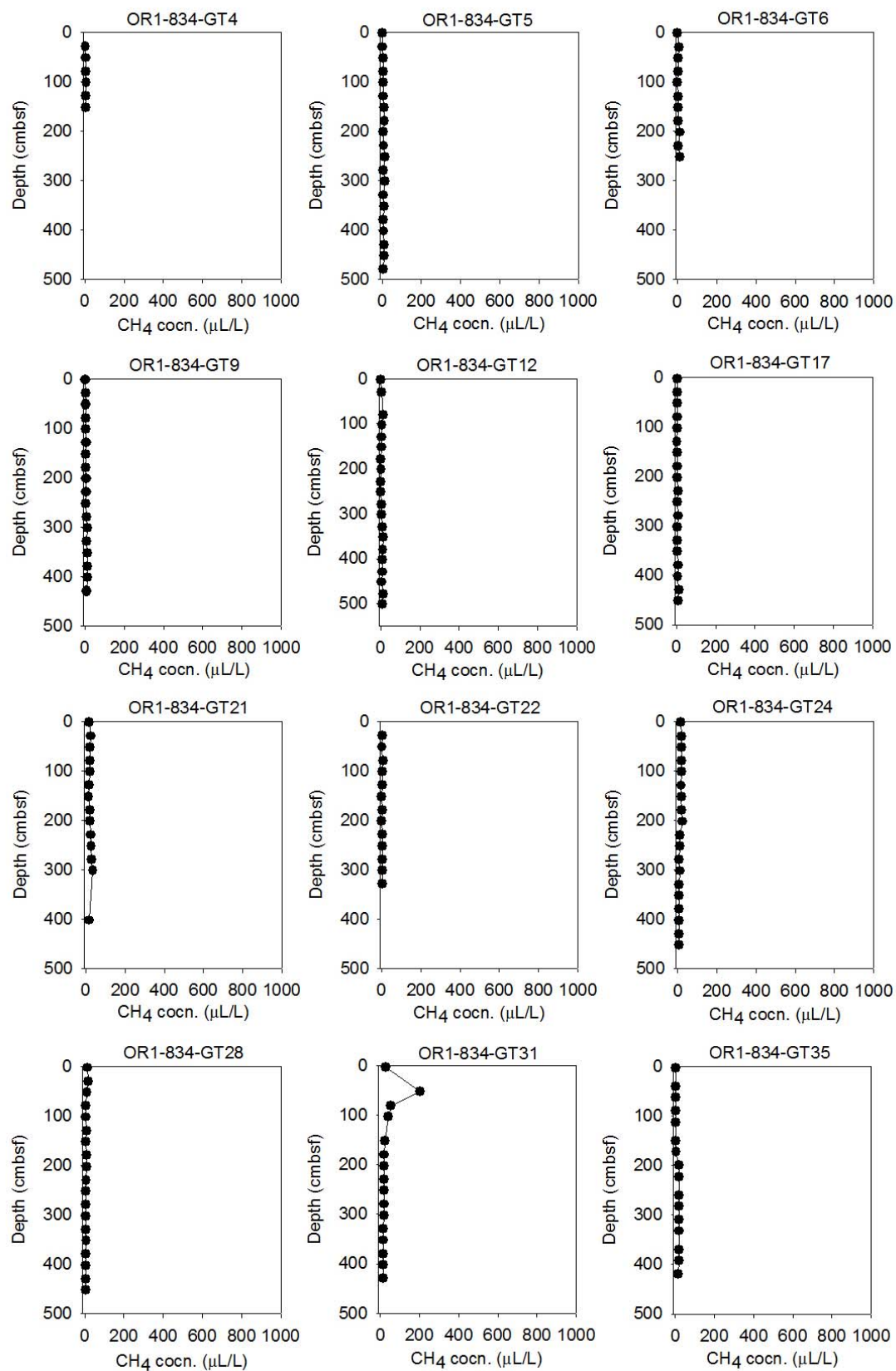
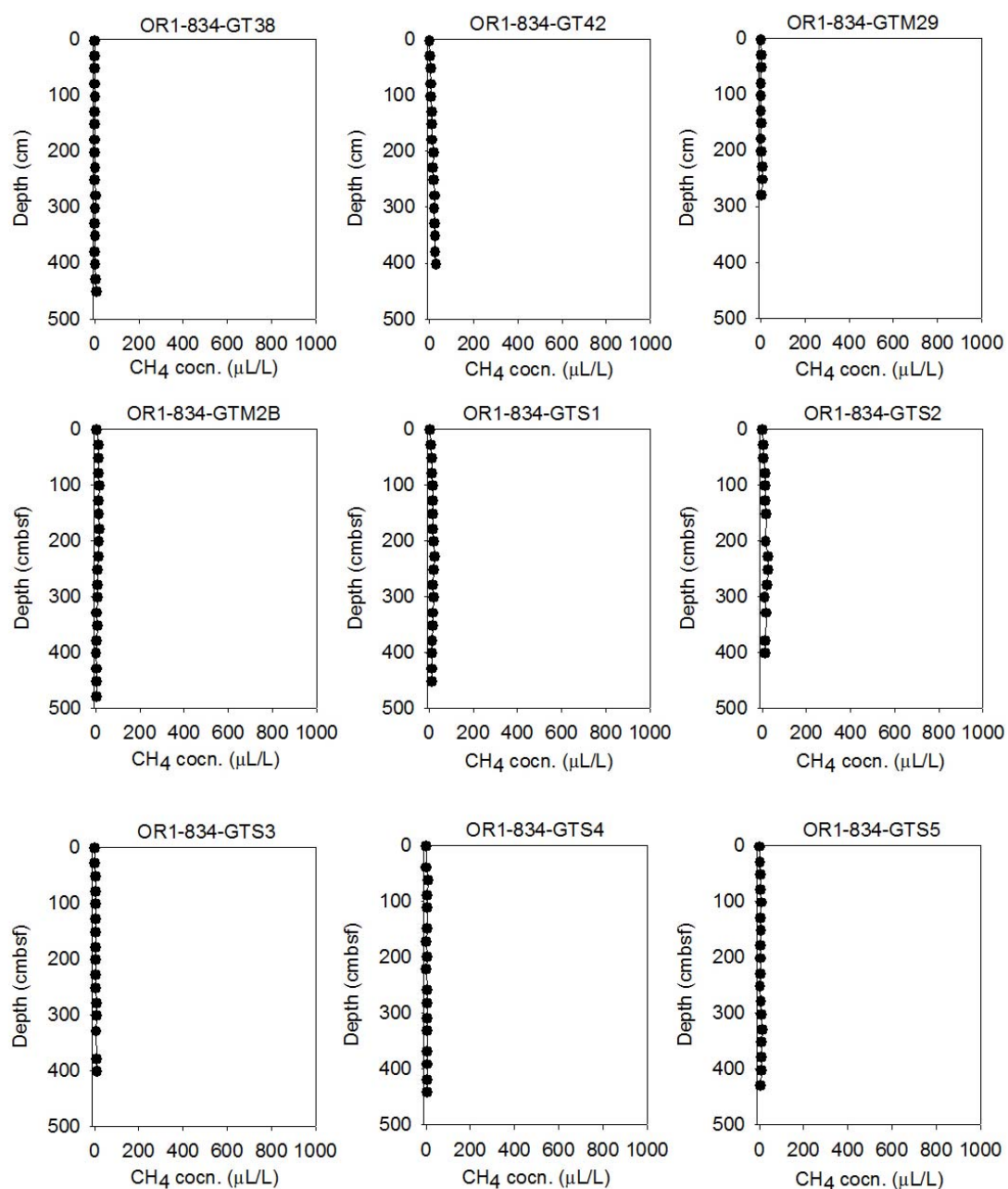


圖 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。



續圖 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。

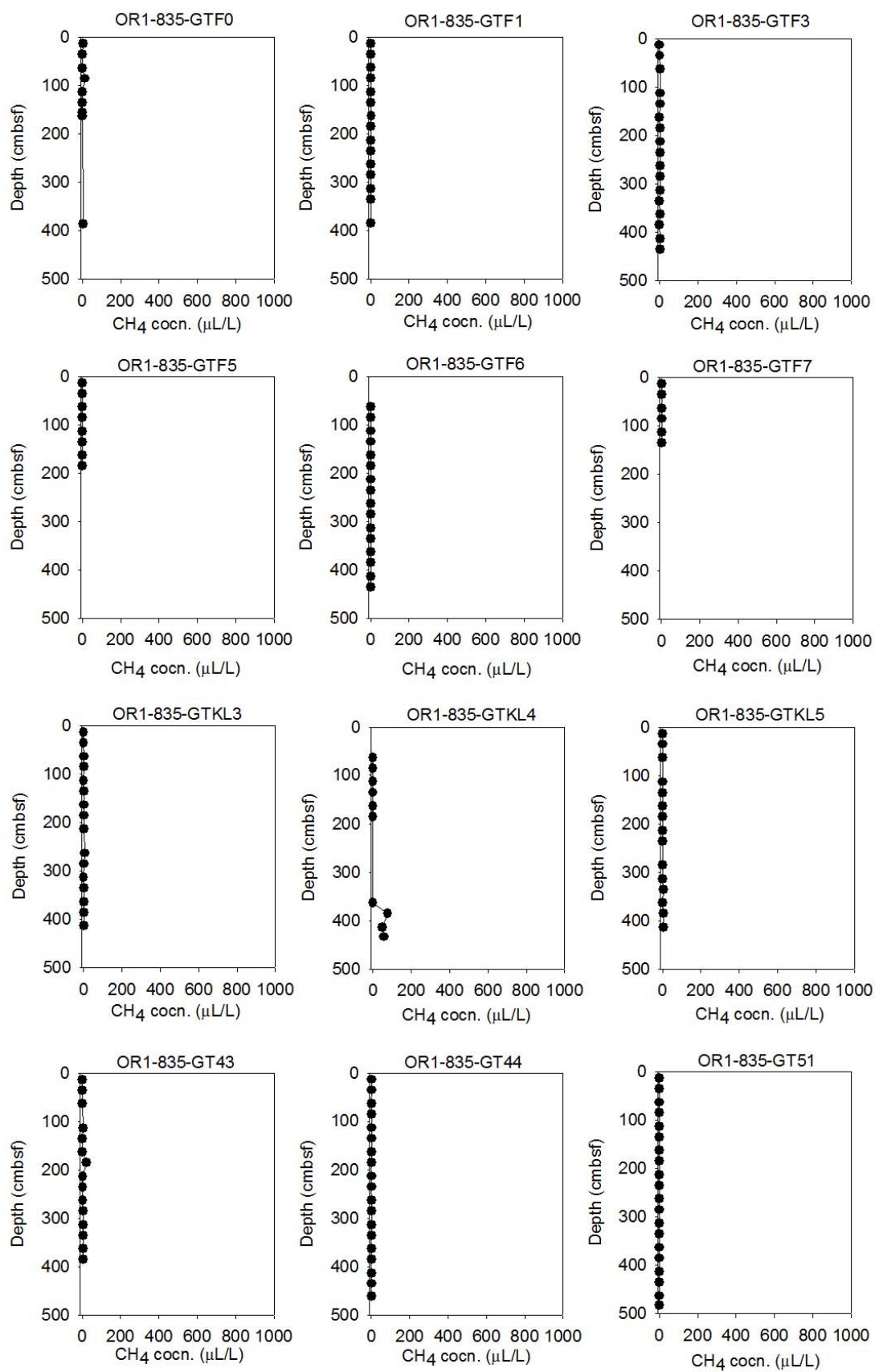
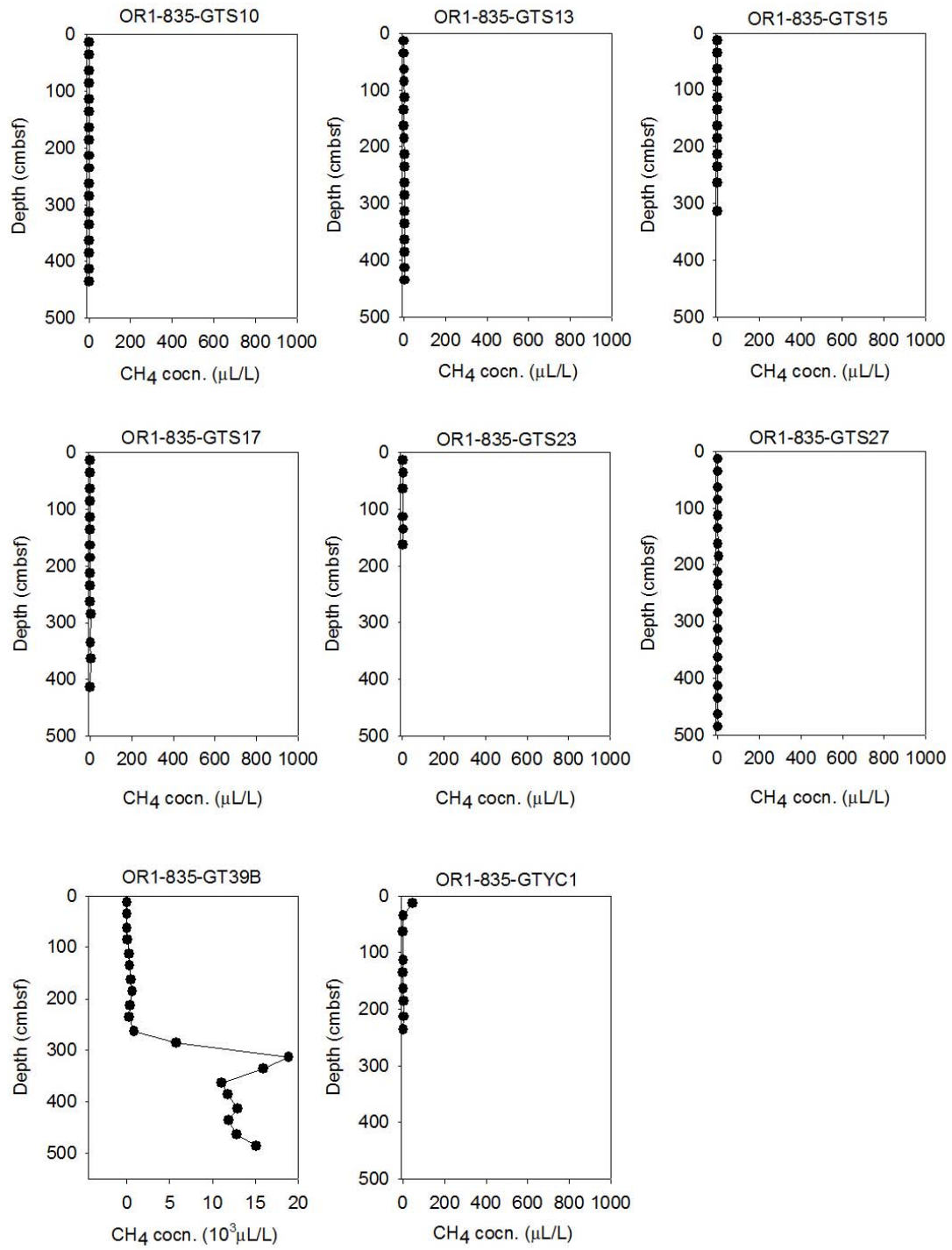


圖 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。



續圖 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。

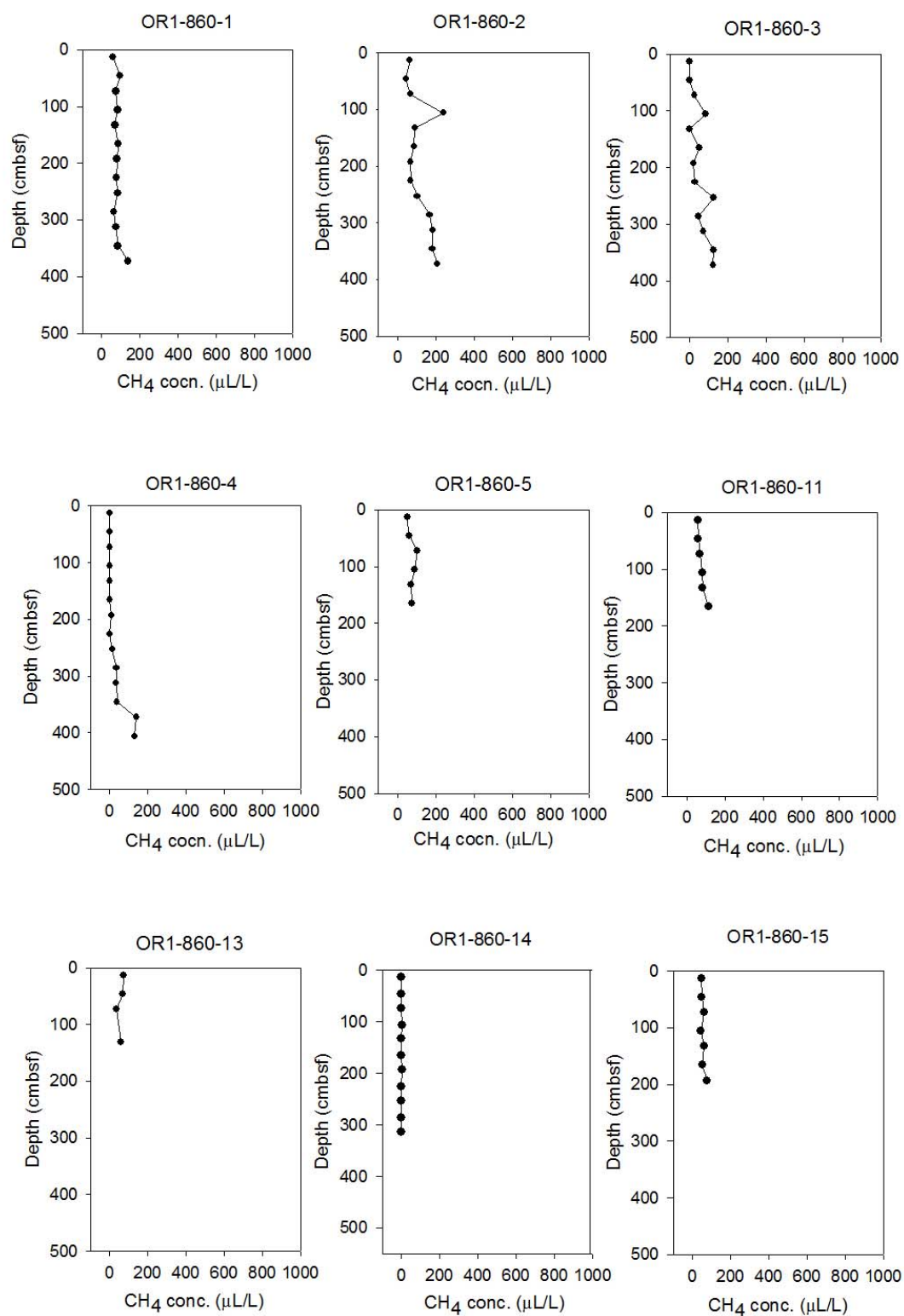
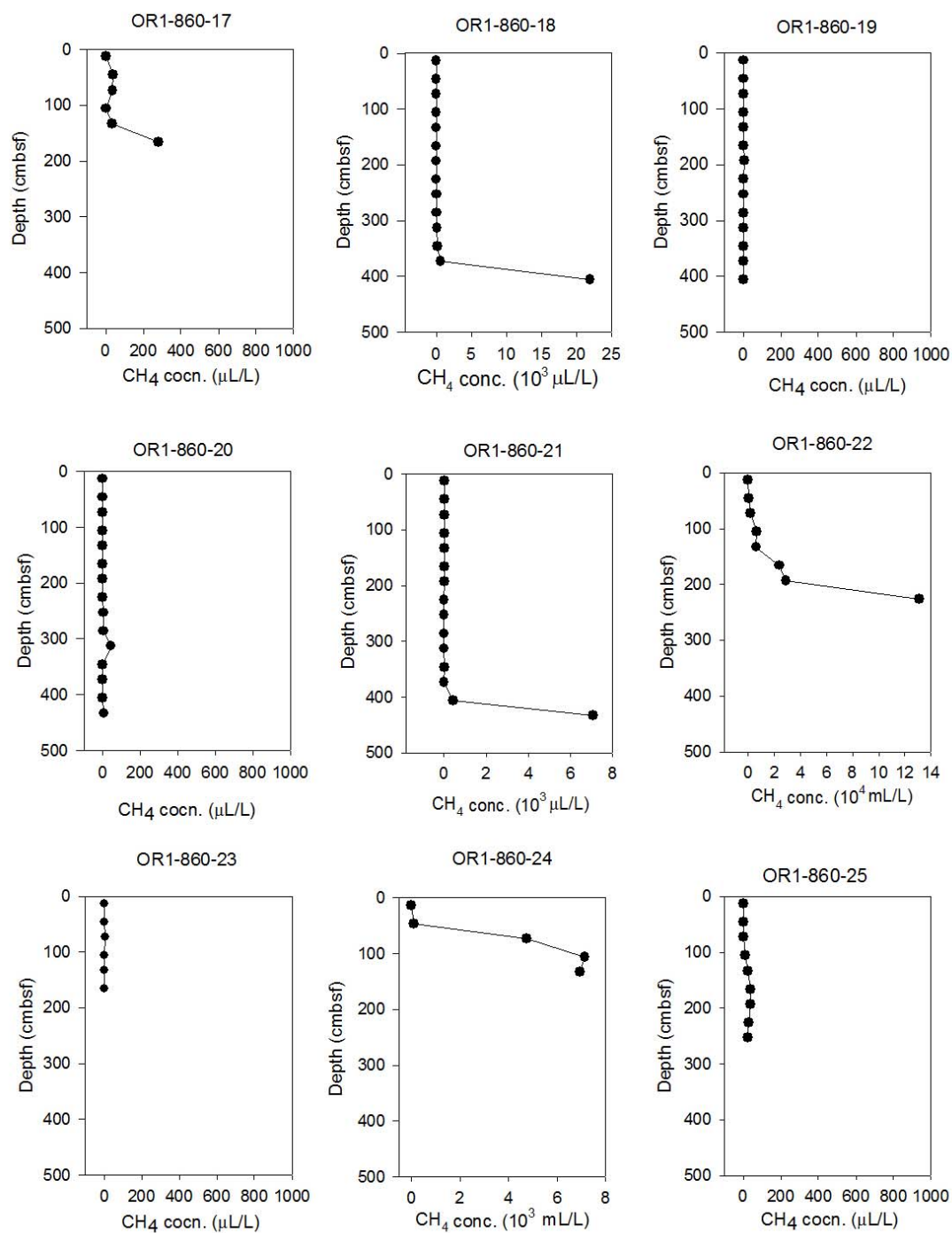
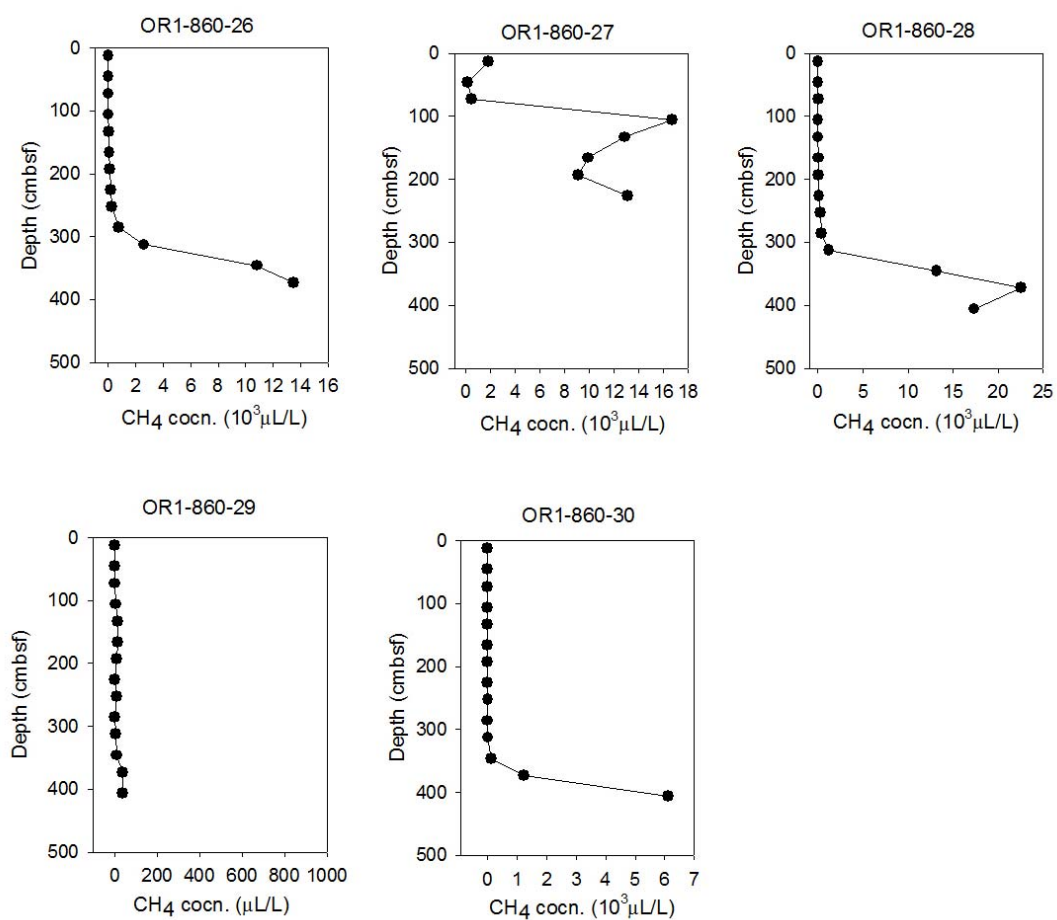


圖 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。



續圖 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。



續圖 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體甲烷濃度隨深度變化圖。

表 4-2：ORI-828 航次沉積物間隙氣體 CH₄、C₂H₆ 及 CO₂ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	C ₂ H ₆ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	C ₂ H ₆ (μ L/L)
GT1	0-5	32	n.d.	GT6	0-5	4.2	n.d.
	50-55	2.6	n.d.		28-32	10	2.4
	78-82	3.7	n.d.		50-55	4.7	n.d.
	100-105	2.5	n.d.		78-82	3.1	n.d.
	128-132	20	n.d.		100-105	7.6	0.64
	150-155	5.1	n.d.	GT7	0-5	500	2.6
	200-205	37	n.d.		28-32	n.d.	2.3
	228-232	3700	0.33		50-55	100	2.0
	250-255	10000	0.25		78-82	120	2.3
	278-282	16800	3.1	GT8A	100-105	300	0.10
	300-305	15300	0.18		0-5	9.0	1.6
	350-355	12400	0.27		28-32	9.0	2.1
	378-382	13300	n.d.		50-55	12	n.d.
	400-405	9500	0.17		78-82	18	2.4
	450-455	12800	n.d.	GT9	100-105	11	1.2
GT2	478-482	18600	0.52		0-5	6.9	0.91
	0-5	2.0	n.d.		28-32	14	2.1
	28-32	6.1	n.d.		50-55	19	n.d.
	50-55	6.5	n.d.	GT10	100-105	24	1.9
	78-82	16	2.1		0-5	2.1	n.d.
	100-105	9.5	n.d.		50-55	4.3	n.d.
	128-132	15	n.d.		78-82	4.4	n.d.
	150-155	22	0.92	GT11	100-105	3.6	n.d.
	178-182	79	0.22		0-5	8.1	1.9
	200-205	71	0.51		28-32	8.9	1.8
GT3	228-232	110	0.46		50-55	n.d.	n.d.
	0-5	2.1	0.90		78-82	15	1.1
	28-32	15	2.60		100-105	22	2.0
	50-55	15	1.1		128-132	21	0.99
	78-82	18	2.3		150-155	30	6.2
	100-105	22	2.1				
GT5	128-132	24	2.0				
	0-5	5.1	1.5				
	28-32	10	1.9				
	50-55	13	n.d.				
	78-82	17	n.d.				
	100-105	25	1.6				
	128-132	22	1.1				
	150-155	38	n.d.				

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

表 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)
GT4	28-32	1.8	GT9	278-282	7.2	GT21	0-5	15	GT28	0-5	13
	50-55	3.3		300-305	10		28-32	26		28-32	17
	78-82	4.1		328-332	9.3		50-55	21		50-55	12
	100-105	6.6		350-355	11		78-82	20		78-82	5.2
	128-132	3.9		378-382	10		100-105	21		100-105	6.7
GT6	150-155	3.5	GT12	400-405	10	GT22	128-132	17	GT31	128-132	8.1
	28-32	7.9		428-432	8.1		150-155	15		150-155	5.9
	50-55	2.4		0-5	1.3		178-182	22		178-182	8.8
	78-82	2.0		28-32	6.0		200-205	20		200-205	8.5
	100-105	0.80		78-82	14.6		228-232	24		228-232	7.5
	128-132	1.7		100-105	6.8		250-255	28		250-255	7.3
	150-155	1.8		128-132	5.9		278-282	30		278-282	5.5
	178-182	2.8		150-155	5.0		300-305	36		300-305	6.7
	200-205	11		178-182	2.1		400-405	16		328-332	4.7
	228-232	2.7		200-205	2.8		28-32	3.4		350-355	7.5
GT5	250-255	12	GT17	228-232	1.3	GT24	50-55	1		372-382	4.7
	0-5	2.5		250-255	0.9		78-82	5.6		400-405	5.1
	28-32	2.4		278-282	4.6		100-105	2.1		428-432	4.6
	50-55	4.9		300-305	3.0		128-132	2.2		450-455	5.6
	78-82	7.2		328-332	9.6		150-155	0.5		0-5	28
	100-105	6.6		350-355	13.2		178-182	1.6		50-55	210
	128-132	7		378-382	11.1		200-205	n.d.		78-82	55
	150-155	8.3		400-405	8.4		228-232	3.1		100-105	42
	178-182	12		428-432	9.9		250-255	2.2		150-155	24
	200-205	6.9		450-455	3.0		278-282	3.2		178-182	21
GT5	228-232	7.7	GT17	478-482	14.0		300-305	2.3		200-205	21
	250-255	12		500-505	9.3		328-332	3.8		228-232	20
	278-282	7		0-5	3.3		0-5	16		250-255	19
	300-305	14		28-32	4.7		28-32	21		278-282	19
	328-332	6.6		50-55	4.9		50-55	21		300-305	19
	350-355	10		78-82	6.4		78-82	19		328-332	15
	378-382	6.2		100-105	5.9		100-105	19		350-355	15
	400-405	7.8		128-132	2.7		128-132	17		378-382	16
	428-432	9.8		150-155	3.9		150-155	18		400-405	16
	450-455	10		178-182	6.2		178-182	21		428-432	15
GT9	478-482	6.2	GT17	200-205	4.3	GT35	200-205	23		0-5	3.5
	0-5	1.1		228-232	8.5		228-232	10		38-42	2
	28-32	2.5		250-255	2.9		250-255	12		60-65	3.1
	50-55	3.8		278-283	9.5		278-282	8.4		88-92	2.9
	78-82	4.8		300-305	5.8		300-305	9.6		110-115	2.9
	100-105	4.8		328-332	3.4		328-332	7.2		148-152	3.3
	128-132	5.6		350-355	3.2		350-355	5.4		170-175	4.1
	150-155	3		378-382	9.4		378-382	6.2		198-202	19
	178-182	4.6		400-405	7.2		400-405	5.7		220-225	19
	200-205	5.4		428-432	11		428-432	5.5		258-262	21
	228-232	5.6		450-455	9		450-455	7.4		280-285	20
	250-255	4.9									

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

續表 4-3：ORI-834 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)
GT35	308-312	21	GTM2B	150-155	15	GTS3	0-5	2.1	GTS5	378-382	8.1
	330-335	20		178-182	16		28-32	2.3		400-405	8.5
	368-372	19		200-205	15		50-55	4.2		428-432	5.2
	390-395	21		228-232	13		78-82	4.4		0-5	1.0
	418-432	15		250-255	8.5		100-105	5.2		28-32	2.4
GT38	0-5	0.6		278-282	9.8		128-132	6.2	GTM29	50-55	1.7
	28-32	0.9		300-305	8.2		150-155	6.2		78-82	1.2
	50-55	0.9		328-332	6.5		178-182	6.4		100-105	1.4
	78-82	1.3		350-355	10		200-205	5.1		128-132	1.5
	100-105	1.6		378-382	3.7		228-232	6.4		150-155	1.9
	128-132	0.8		400-405	2.8		250-255	6.7		178-182	1.3
	150-155	1.2		428-432	3.3		278-282	9.1		200-205	2.1
	178-182	1.4		450-455	3.7		300-305	9.2		228-232	6.6
	200-205	n.d.		478-482	2.9		328-332	7.9		250-255	6.7
	228-232	1.5	GTS1	0-5	4.6		378-382	11		278-282	2.7
	250-255	n.d.		28-32	10	GTS4	400-405	12			
	278-282	4.5		50-55	14		0-5	0.8			
	300-305	1.7		78-82	13		38-42	0.6			
	328-332	1.4		100-105	17		60-65	10			
	350-355	1.8		128-132	19		88-92	3.5			
	378-382	1.5		150-155	16		110-115	4.1			
	400-405	1.8		178-182	17		148-152	3.7			
	428-432	3.7		200-205	21		170-175	1.4			
	450-455	8.3		228-232	25		198-202	4.2			
GT42	0-5	0.9		250-255	21		220-225	1.8			
	28-32	2.7		278-282	18		258-262	4.4			
	50-55	4.9		300-305	23		280-285	5.9			
	78-82	8.4		328-332	18		308-312	5.3			
	100-105	7.2		350-355	17		330-335	5.6			
	128-132	12		378-382	15		368-372	5.7			
	150-155	12		400-405	15		390-395	6.1			
	178-182	13		428-432	11		418-422	6.5			
	200-205	19		450-455	12		440-445	5.9			
	228-232	15	GTS2	0-5	2.7	GTS5	0-5	1.7			
	250-255	19		28-32	6.5		28-32	3.0			
	278-282	25		50-55	5.4		50-55	3.8			
	300-305	22		78-82	13		78-82	5.0			
	328-332	23		100-105	16		100-105	7.9			
	350-355	26		128-132	13		128-132	5.2			
	378-382	26		150-155	20		150-155	6.7			
	400-405	30		200-205	16		178-182	4.5			
	0-5	5.5		228-232	26		200-205	6.3			
	28-32	13		250-255	28		228-232	5.2			
GTM2B	50-55	13		278-282	24		250-255	3.3			
	78-82	13		300-305	12		278-282	7.0			
	100-105	18		328-352	20		300-305	7.5			
	128-132	13		378-382	14		328-332	14			
				400-405	16		350-355	9.0			

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

表 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)
GTF0	10-17	5.5	GTF3	10-17	n.d.	GTKL5	132-139	n.d.	GT51	82-89	n.d.
	32-39	n.d.		32-39	1.3		160-167	n.d.		110-117	n.d.
	60-67	n.d.		60-67	2.9		182-189	n.d.		132-139	n.d.
	82-89	13		110-117	1.7		210-217	n.d.		160-167	n.d.
	110-117	n.d.		132-139	2.1		232-239	n.d.		182-189	n.d.
	132-139	n.d.		160-167	n.d.		282-289	n.d.		210-217	n.d.
	160-167	n.d.		182-189	4.2		310-315	n.d.		232-239	n.d.
	182-189	n.d.		210-217	1.6		332-339	5.4		260-267	n.d.
	382-389	6.1		232-239	3		360-367	n.d.		282-289	n.d.
GTF1	10-17	1.1	GTF3	260-267	3.2	GT43	382-389	5.3	GTS10	310-317	n.d.
	32-39	0.5		282-289	3		410-417	4.5		332-339	n.d.
	60-67	1.1		310-317	2.9		10-17	0.60		360-367	n.d.
	82-89	1.0		332-339	n.d.		32-39	1.2		382-389	n.d.
	110-117	1.0		360-367	1.6		60-67	1.8		410-417	n.d.
	132-139	1.1		382-389	n.d.		110-117	4.5		432-439	n.d.
	160-167	2.9		410-417	2.3		132-139	2.3		460-467	n.d.
	182-189	1.4		432-439	1.9		160-167	2.7		482-489	n.d.
	210-217	2.1	GTKL3	60-67	0.60		182-189	23		10-17	n.d.
GTKL4	260-267	1.6		82-89	3.7	GT44	210-217	3.4		32-39	0.60
	282-289	1.9		110-117	n.d.		232-239	3.4		60-67	0.80
	310-317	1.9		132-139	0.70		260-267	3.0		82-89	0.90
	332-339	1.6		160-167	0.60		282-289	4.7		110-117	n.d.
	382-389	2.0		182-189	1.2		310-315	4.3		132-139	1.0
	60-67	n.d.		210-217	0.70		332-339	3.8		160-167	1.1
	82-89	n.d.		260-267	5.4		360-367	4.3		182-189	1.4
	110-117	n.d.		282-289	0.80		382-389	6.6		210-217	1.1
	132-139	n.d.		310-317	n.d.		10-17	1.7		232-239	1.0
GTKL4	160-167	n.d.		332-339	2.8		32-39	2.9		260-267	1.2
	182-189	n.d.	GTF6	360-367	1.2		60-67	n.d.		282-289	1.4
	360-367	n.d.		382-389	0.90		82-89	1.0		310-317	0.40
	382-389	77		410-417	1.0		110-117	1.1		332-339	n.d.
	410-417	50		132-139	2.2		132-139	0.8		360-367	n.d.
	432-439	56		160-167	2.0		160-167	0.9		382-389	1.2
	10-17	n.d.		180-189	2.4		182-189	n.d.		410-417	1.1
	32-39	n.d.		210-217	2.8		210-217	n.d.	GTS23	432-439	0.90
	60-67	n.d.		232-239	2.2		232-239	n.d.		10-17	0.60
	82-89	n.d.		260-267	1.9		260-267	2.3		32-39	4.3
GTF5	110-117	n.d.		282-289	1.6		282-289	2.1		60-67	1.8
	132-139	n.d.		310-317	1.4		310-317	1.2		110-117	2.6
	160-167	n.d.		332-339	2.4		332-339	n.d.		132-139	4.2
	182-189	n.d.		360-367	2.0		360-367	n.d.		160-167	2.6
	10-17	1.8		382-389	0.80		382-389	n.d.	GTS15	32-39	0.90
	32-39	1.6	GTKL5	410-417	1.1		410-417	n.d.		60-67	0.90
	60-67	1.3		10-17	n.d.		432-439	n.d.		82-89	n.d.
	82-89	1.2		32-39	n.d.		460-467	n.d.		110-117	0.90
	110-117	1.5		60-67	n.d.	GT51	10-17	n.d.		132-139	0.70
	132-139	1.2		110-117	n.d.		32-39	n.d.		160-167	1.1
							60-67	n.d.		182-189	1.5

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

續表 4-4：ORI-835 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μL/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μL/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μL/L)
GTS15	210-217	1.4	GTS13	182-189	2.2	GTYC1	10-17	45
	232-239	0.60		210-217	3.6		32-39	1.6
	260-267	0.70		232-239	4.1		60-67	1.5
	32-39	0.90		260-267	2.4		132-139	n.d.
	60-67	0.90		282-289	3.0		160-167	1.8
	82-89	n.d.		310-317	4.8		182-189	2.3
	110-117	0.90		332-339	2.9		210-217	2.5
	132-139	0.70		360-367	3.4		232-239	1.9
GTS17	10-17	0.80	GT39B	382-389	3.8	GTS27	10-17	1.2
	32-39	n.d.		410-417	4.3		32-39	0.90
	60-67	n.d.		432-439	4.4		60-67	1.0
	82-89	0.90		10-17	15		82-89	n.d.
	110-117	0.80		32-39	17		110-117	0.90
	132-139	0.60		60-67	12		132-139	1.1
	160-167	n.d.		82-89	76		160-167	1.9
	182-189	0.70		110-117	250		182-189	4.1
GTS13	210-217	1.1		132-139	330		210-217	1.3
	232-239	1.0		160-167	510		232-239	1.4
	260-267	n.d.		182-189	640		260-267	1.3
	282-289	3.0		210-217	420		282-289	1.8
	332-339	1.7		232-239	280		310-317	1.6
	360-367	2.8		260-267	860		332-339	1.8
	410-417	n.d.		282-289	5800		360-367	1.5
	10-17	0.8		310-317	19000		382-389	1.4
	32-39	1.1		332-339	16000		410-417	1.3
	60-67	2.0		360-367	11000		432-439	1.4
	82-89	1.8		382-389	12000		460-467	1.4
	110-117	2.6		410-417	13000		482-489	2.1
	132-139	1.3		432-439	12000			
	160-167	1.1		460-467	13000			
				482-485	15000			

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

表 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 及 CO₂ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)
1	10-16	57	4	283-289	35	18	10-16	n.d.
	43-49	95		310-316	35		43-49	n.d.
	70-76	74		343-349	40		70-76	7.6
	103-109	83		370-376	140		103-109	n.d.
	130-136	70		403-409	130		130-136	n.d.
	163-169	86	5	10-16	49		163-169	n.d.
	190-196	80		43-49	61		190-196	n.d.
	223-229	78		70-76	100		223-229	n.d.
	250-256	83		103-109	90		250-256	24
	283-289	64		130-136	71		283-289	45
	310-316	73		163-169	73		310-316	76
	343-349	85	11	10-16	58		343-349	180
	370-376	140		43-49	61		370-376	590
2	10-16	64		70-76	70	19	403-409	22000
	43-49	43	13	103-109	81		10-16	n.d.
	70-76	67		130-136	83		43-49	n.d.
	103-109	240		163-169	120		70-76	n.d.
	130-136	90		10-16	74		103-109	n.d.
	163-169	86		43-49	70	20	130-136	n.d.
	190-196	67	14	70-76	38		163-169	n.d.
	223-229	69		130-133	62		190-196	4.1
	250-256	100		10-16	n.d.		223-229	n.d.
	283-289	170		43-49	n.d.		250-256	n.d.
	310-316	180		70-76	n.d.		283-289	n.d.
	343-349	180		103-109	2.6		310-316	n.d.
	370-376	210		130-136	n.d.		343-349	n.d.
3	10-16	n.d.		163-169	n.d.		370-376	n.d.
	43-49	n.d.		190-196	3.1		403-409	n.d.
	70-76	26		223-229	n.d.		10-16	n.d.
	103-109	84		250-256	n.d.		43-49	n.d.
	130-136	1.4		283-289	n.d.		70-76	n.d.
	163-169	50	15	310-316	n.d.		103-109	n.d.
	190-196	20		10-16	47		130-136	n.d.
	223-229	27		43-49	49		163-169	n.d.
	250-256	130		70-76	62		190-196	n.d.
	283-289	47		103-109	45		223-229	n.d.
	310-316	72		130-136	62		250-256	4.5
	343-349	130		163-169	53		283-289	4.8
	370-376	120		190-196	77		310-316	42
4	10-16	n.d.	17	10-16	n.d.		343-349	n.d.
	43-49	n.d.		43-49	37		370-376	n.d.
	70-76	n.d.		70-76	36		403-409	n.d.
	103-109	n.d.		103-109	n.d.		430-436	6.5
	130-136	n.d.		130-136	33			
	163-169	n.d.		163-169	280			
	190-196	9.46						
	223-229	n.d.						
	250-256	14						

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

續表 4-5：ORI-860 航次沉積物間隙氣體 CH₄ 及 CO₂ 濃度分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)	站位	深度 (cmbsf)	CH ₄ (μ L/L)
21	10-16	18	26	10-16	n.d.	30	10-16	n.d.
	43-49	23		43-49	n.d.		43-49	n.d.
	70-76	11		70-76	n.d.		70-76	n.d.
	103-109	21		103-109	n.d.		103-109	n.d.
	130-136	13		130-136	31		130-136	n.d.
	163-169	5.5		163-169	59		163-169	n.d.
	190-196	5.7		190-196	100		190-196	n.d.
	223-229	n.d.		223-229	170		223-229	n.d.
	250-256	n.d.		250-256	270		250-256	9.6
	283-289	n.d.		283-289	760		283-289	n.d.
	310-316	n.d.		310-316	2600		310-316	9.2
	343-349	26		343-349	11000		343-349	130
	370-376	n.d.		370-376	14000		370-376	1100
	403-409	410		403-409	5600		403-409	5600
	430-436	6500		430-436	6500		430-436	6500
22	10-16	12	27	10-16	1700	29	10-16	n.d.
	43-49	56		43-49	160		43-49	n.d.
	70-76	200		70-76	410		70-76	n.d.
	103-109	660		103-109	16000		103-109	4.4
	130-136	600		130-136	12000		130-136	123
	163-169	2400		163-169	9200		163-169	14
	190-196	2900		190-196	8500		190-196	10
	223-229	13000		223-229	12000		223-229	n.d.
23	10-16	n.d.	28	10-16	n.d.		250-256	11
	43-49	n.d.		43-49	n.d.		283-289	n.d.
	70-76	5.1		70-76	15		310-316	5.8
	103-109	n.d.		103-109	n.d.		343-349	9.1
	130-136	n.d.		130-136	n.d.		370-376	36
	163-169	n.d.		163-169	38		403-409	36
				190-196	55			
24	10-16	7.8		223-229	110			
	43-49	95		250-256	260			
	70-76	4700		283-289	380			
	103-109	7100		310-316	1200			
	130-136	6900		343-349	13000			
25	10-16	n.d.		370-376	23000			
	43-49	n.d.		403-409	16000			
	70-76	1.9						
	103-109	11						
	130-136	24						
	163-169	35						
	190-196	36						
	223-229	29						
	250-256	21						

註：n.d.=未檢出，分析誤差為 5%。

圖4-6為各站位岩心頂部(core top)沉積物間隙氣體甲烷氣體濃度分析結果，顯示在岩心頂部甲烷濃度並無明顯異常高值，也間接表示岩心上部的甲烷幾乎與硫酸鹽反應而消耗掉。

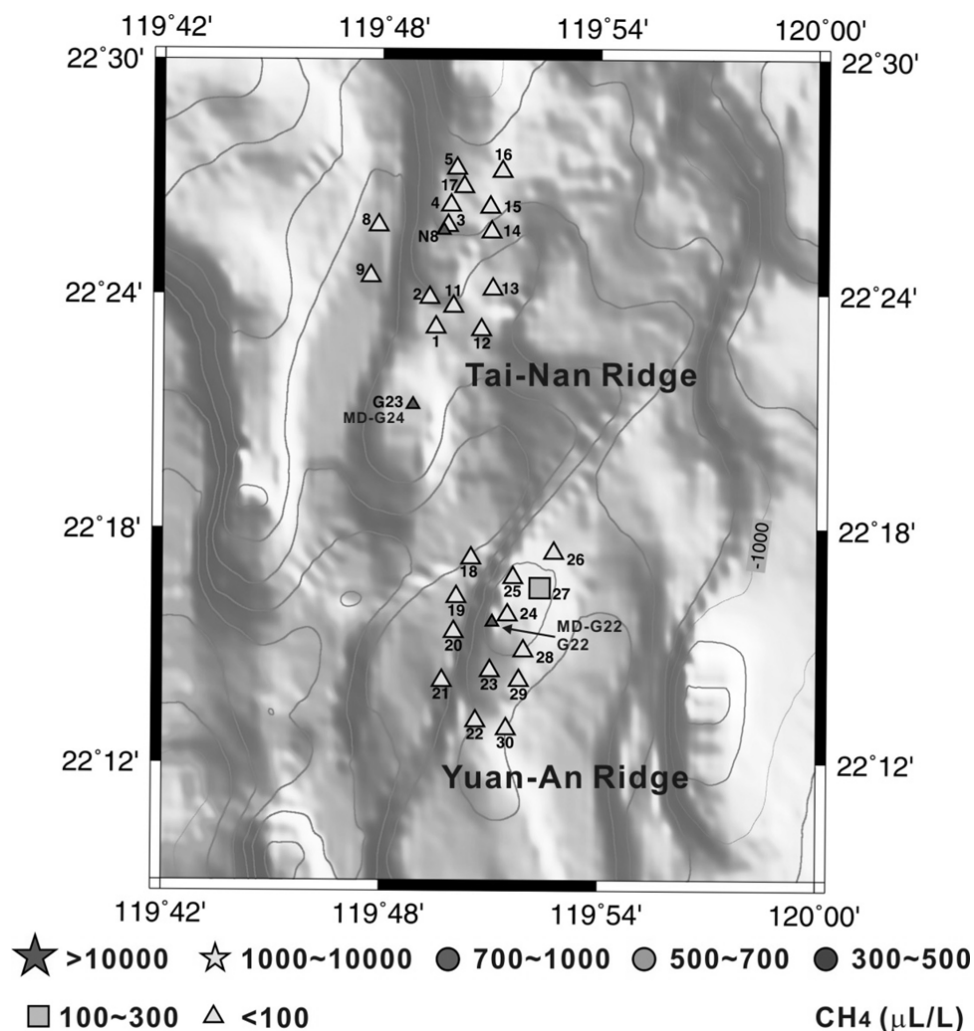


圖 4-6：ORI-860 航次各站位岩心頂部沉積物間隙氣體甲烷氣體濃度分析結果。

圖4-7為ORI-860航次具有高甲烷氣體濃度站位的沉積物，其所含甲烷濃度與深度剖面示意圖及底水甲烷濃度之對照圖。由圖中可以發現22、24、27站之硫酸鹽—甲烷交界帶深度較其他站淺，其深度皆小於200 cm，顯示這些站位的甲烷通量較高。

比較這些高甲烷通量站位的空間分布，發現在永安海脊的頂端，其甲烷通量是這幾站中最高的；海脊東側的26、28、30這三站的硫酸鹽—甲烷交界帶深度約

在350cmbsf左右，而在海脊西側的18、21站，其硫酸鹽—甲烷交界帶深度約在400cmbsf左右，顯示海脊的東側較西側有稍高的甲烷通量。

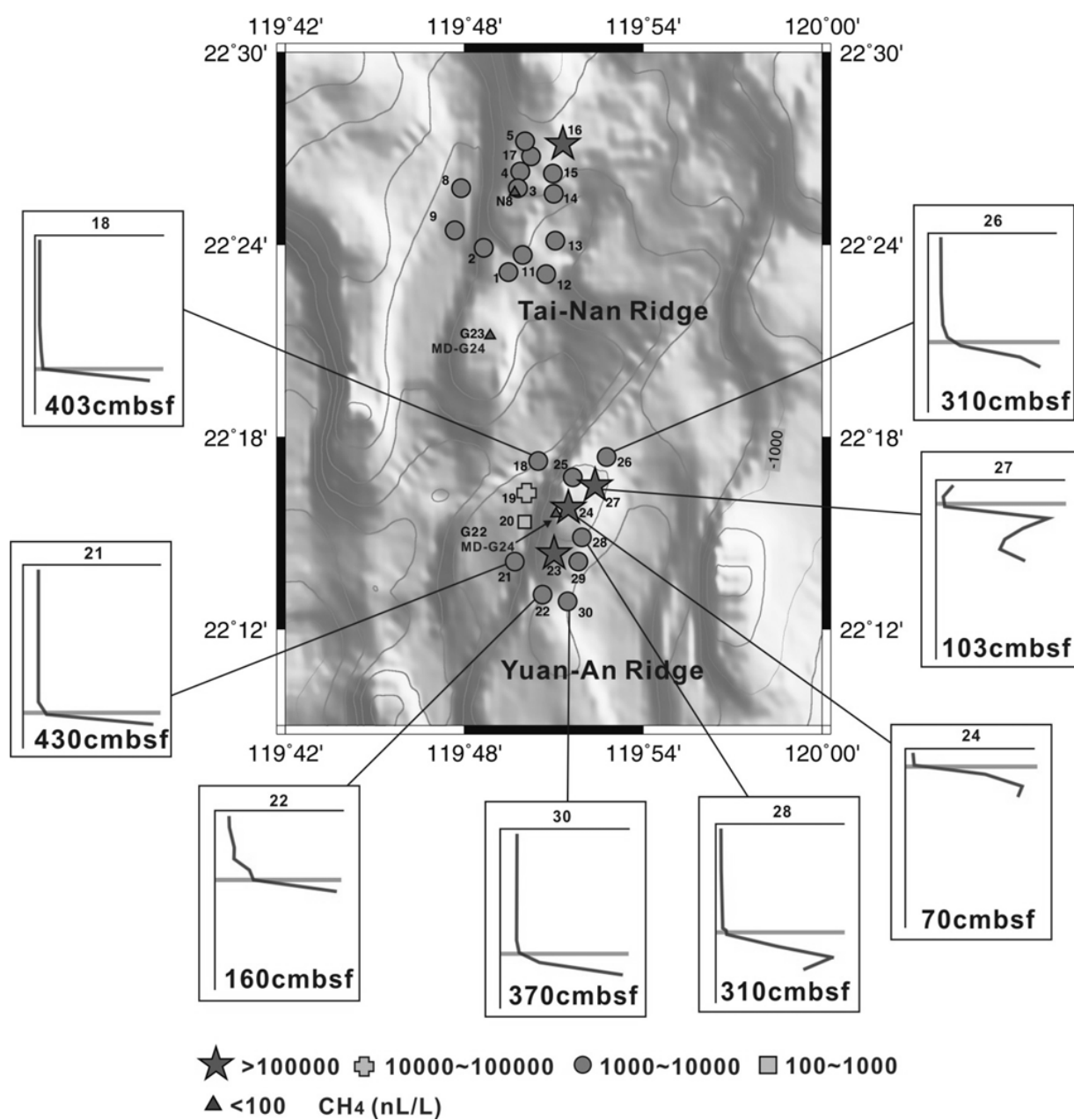


圖 4-7：ORI-860 航次甲烷濃度高的各站濃度深度剖面示意圖與底水溶解甲烷氣濃度對照圖（各站位剖面中所標示為硫酸鹽—甲烷交界帶深度）。

4-3 甲烷氣碳氫同位素分析結果及 DIC 碳同位素比值

選擇較高甲烷氣體濃度的樣品赴（1）日本東京大學分析ORI-828、ORI-835及ORI-860航次氣體樣品中之碳同位素成分（表4-6~表4-7，圖4-8~圖4-9）（2）中國石化無錫石油地質研究所分析ORI-835航次的GT39B及ORI-860航次的26、27、28四站的碳氫同位素分析（表4-6~表4-7，圖4-8~圖4-9，圖5-2）。由於ORI-860之站位1、17及站位26、27、28、ORI-828-GT1、ORI-835-GT39B、ORI-835-GT44之SMT以上深度的樣品，甲烷氣體濃度不夠高，所以未能測出其同位素值。甲烷氣同位素比值主要分為兩群：-72.84~-112.3 ‰及 -45.0~-63.4 ‰。這兩群的甲烷之碳同位素比值在SMT下有隨著深度變深而變重的趨勢，且大部分在SMT有一同位素最輕值出現。由於ORI-835之站位GT44及ORI-860之站位1、17的甲烷氣體濃度不夠高，所已測不到其甲烷碳同位素。關於甲烷碳氫同位素值的結果與討論，將會在第五章有更詳細的解說。

分析這幾站的間隙水DIC的碳同位素值，其結果列於表4-6到4-7。由於未在ORI-835之站位GT44及ORI-860之站位1、17發現SMT（可能是因為SMT在更深處，而現有的岩心頂多5公尺長），所以將其視為DIC的背景值。DIC的碳同位素值較甲烷碳同位素值至少重20‰，其值在SMT下亦有逐漸變重的趨勢；最輕值也出現在SMT附近，介於 -30~-60 ‰之間；底水的值則介於 -1~0‰之間。

比較兩個實驗室的DIC碳同位素分析值，發現於南京分析值皆重於東京分析值，尤其是ORI-860航次26站深度為250-256 cmbsf及27站深度為43-49 cmbsf的樣品，南京分析值約重10‰。這可能是因為較晚至南京分析，所以造成此誤差。

二氧化碳與DIC碳同位素值其實很接近，在27站位深度為10-16 cmbsf處，兩者有55 ‰的差別。

表 4-6：ORI-828 及 ORI-835 航次沉積物間隙水 DIC 碳同位素及間隙氣體碳氮同位素分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Nanjing)	站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Nanjing)	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2	δD
ORI-828	0-5	-	-6.30	-	ORI-835	10-17	-11.19	ORI-835	10-17	-	-8.94	-	-	-
GT1	28-32	-	-17.17	-14.80	GT44	32-39	-	GT39B	32-39	-	-9.57	-5.00	-	-
	50-55	-	-26.68	-23.20		60-67	-15.70		60-67	-	-13.35	-9.20	-	-
	78-82	-	-32.59	-		82-89	-		82-89	-	-22.88	-	-	-
	100-105	-	-36.08	-32.70		110-117	-		110-117	-	-26.76	-20.20	-	-
	128-132	-	-41.11	-36.50		132-139	-18.18		132-139	-	-28.24	-24.40	-	-
	150-155	-	-41.86	-		160-167	-21.75		160-167	-	-29.03	-	-	-
	178-182	-	-39.39	-38.90		182-189	-21.16		182-189	-	-29.04	-28.00	-	-
	200-205	-	-43.72	-		210-217	-23.02		210-217	-45.79	-33.64	-29.70	-34.35	-
	228-232	-	-41.08	-		232-239	-24.71		232-239	-50.24	-33.26	-	-33.60	-
	250-255	-88.68	-39.83	-		260-265	-23.02		260-267	-63.45	-28.83	-	-36.82	-
	278-282	-88.68	-36.57	-		282-289	-27.17		310-317	-56.19	-29.19	-	-	-148.0
	300-305	-	-31.93	-		310-317	-26.23		332-339	-50.05	-27.57	-	-	-157.0
	328-332	-86.98	-29.79	-26.40		332-339	-25.96		360-367	-48.18	-22.66	-	-	-
	350-355	-	-26.56	-		360-367	-28.06		382-389	-47.34	-20.42	-21.60	-	-
	378-382	-85.53	-23.63	-20.60		382-389	-27.79		410-417	-46.67	-22.39	-21.10	-	-
	400-405	-86.02	-	-17.30		410-417	-29.17		432-439	-47.21	-22.05	-	-	-
	428-432	-83.52	-18.25	-		432-439	-29.04		460-467	-45.34	-18.97	-15.60	-	-170.0
	478-482	-83.80	-12.21	-9.90		460-467	-27.55		482-485	-45.03	-	-	-19.83	-

表 4-7：ORI-860 航次沉積物間隙水 DIC 碳同位素及氣體碳氮同位素分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Nanjing)	δD	站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Nanjing)	δD
ORI-860 26	0	-	-	-0.89	-	-	ORI-860 27	0	-74.35	-	-1.29	-	-
	10-16	-	-	-8.00	-6.80	-		10-16	-70.79	-65.49	-10.77	-	-
	70-76	-	-	-26.14	-	-		43-49	-	-	-58.47	-45.40	-
	103-109			-	-32.30	-		70-76	-76.91		-58.44	-54.50	-172.0
	130-136	-	-	-38.94	-	-		103-109	-77.06	-	-56.16	-60.40	-
	190-196	-	-	-46.38	-45.90	-		130-136	-81.57	-	-49.53	-53.50	-176.0
	250-256	-	-	-49.69	-37.90	-		163-169	-73.42	-	-47.14	-48.40	-181.0
	283-289	-105.66	-53.95	-51.81	-51.00	-		190-196	-72.87	-	-	-	-182.0
	310-316	-107.54	-53.04	-53.19	-51.40	-		223-229	-72.84	-	-	-46.10	
	343-349	-99.36	-	-48.02	-46.70	-167.0							
	370-376	-94.20	-	-44.21	-43.60	-178.0							

續表 4-7: ORI-860 航次沉積物間隙水 DIC 碳同位素及氣體碳氫同位素分析結果。

站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Nanjing)	δD	站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ DIC	站位	深度 (cmbsf)	$\delta^{13}\text{C}$ DIC
ORI-860	0	-	-	-0.42	-	-	ORI-860	0	-0.65	ORI-860	0	-1.51
28	10-16	-	-	-	-8.10	-	1	43-49	-9.52	17	10-16	-7.09
	43-49	-	-	-19.08	-	-		103-109	-9.27		43-49	-14.56
	103-109	-	-	-33.07	-30.80	-		163-169	-12.60		130-136	-30.45
	163-169	-	-	-41.53	-	-		190-196	-15.21		163-169	-37.64
	190-196	-	-	-	-41.50	-		250-256	-30.05			
	223-229	-	-	-46.71	-	-		283-289	-39.85			
	250-256	-	-	-	-41.30	-		370-376	-48.99			
	283-289	-	-53.97	-50.44	-44.10	-						
	310-316	-112.26	-53.40	-50.44	-50.20	-						
	343-349	-97.96	-	-46.03	-45.10	-176.0						
	370-376	-93.05	-	-40.47	-36.20	-187.0						
	403-409	-90.57	-	-35.41	-34.20	-187.0						

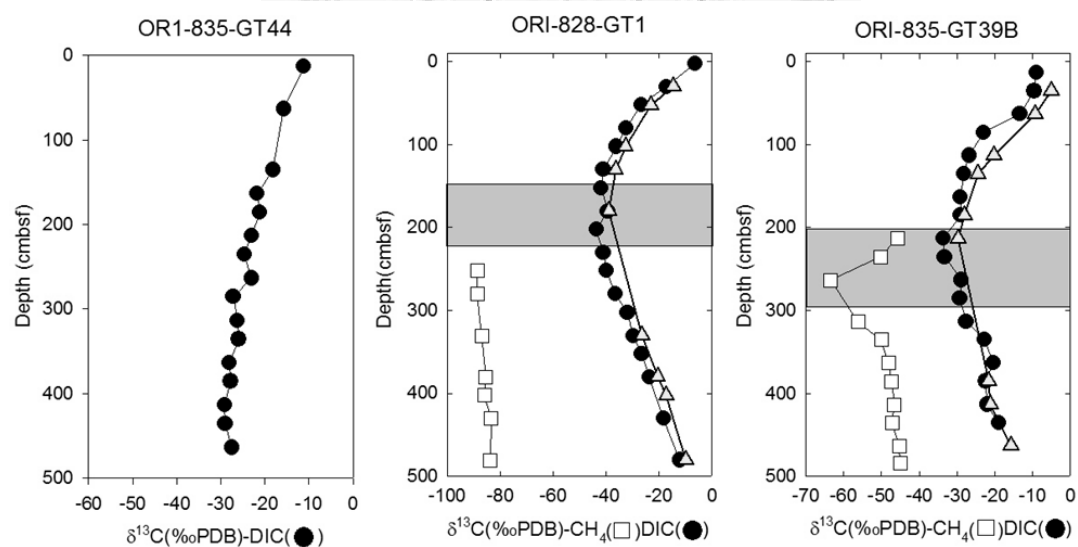


圖 4-8: ORI-828 及 ORI-835 航次活塞岩心中沉積物間隙甲烷與 DIC 之碳同位素隨深度變化圖，三角形標示為南京實驗室資料，其中陰影處為 SMT。

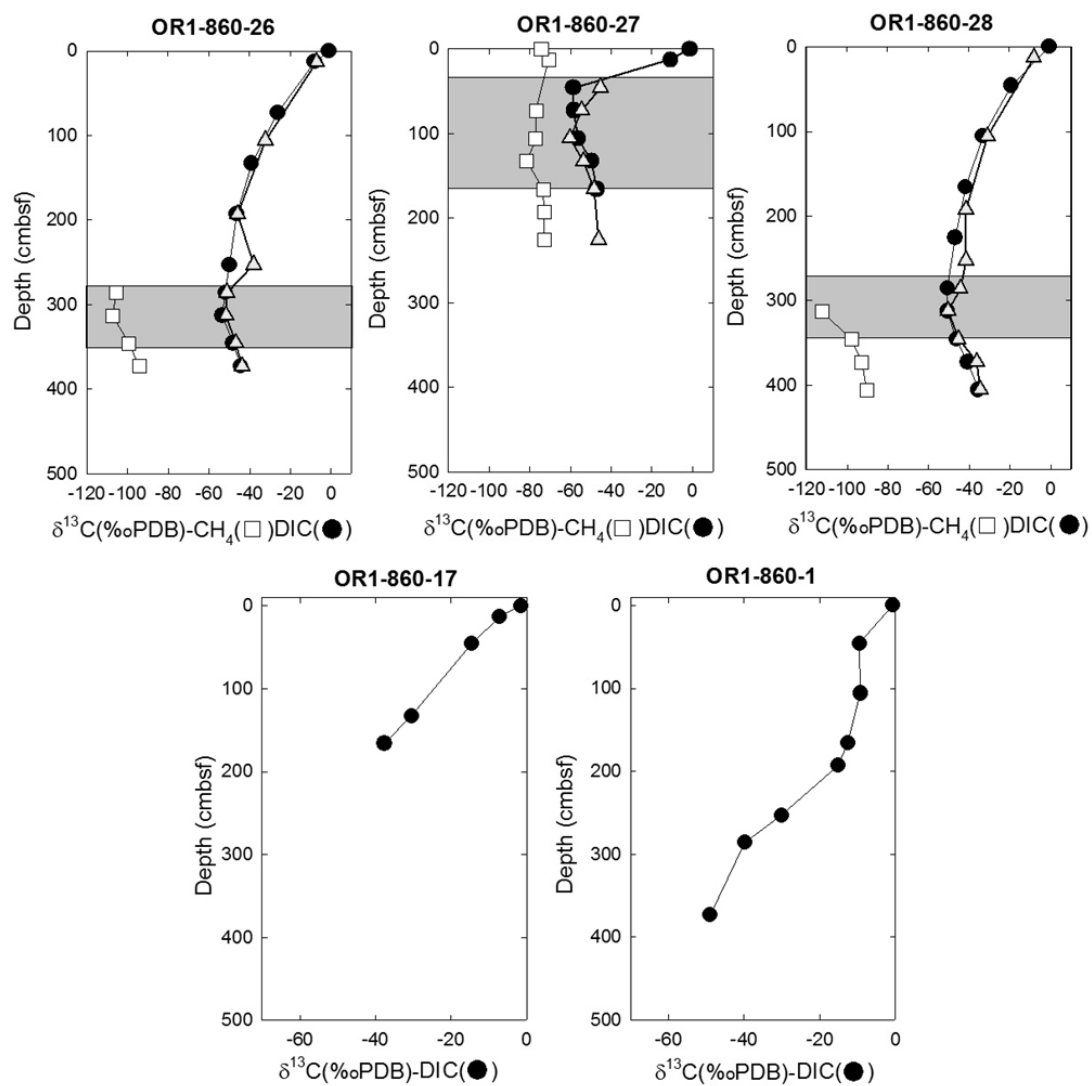


圖 4-9：ORI-860 航次活塞岩心中沉積物間隙甲烷與 DIC 之碳同位素隨深度變化變化圖，三角形標示為南京實驗室資料，其中陰影處為 SMT。

伍、討論

5-1 探討甲烷氣體來源

5-1-1 探討淺層 (< 5 mbsf) 甲烷氣體來源

這次研究所採得的岩心皆小於 5 公尺，因此為了方便後來的討論，我們姑且將小於 5 mbsf 的深度處稱之為淺層。由於在 SMT 上氣體成分會受到 AOM 反應的影響，即 AOM 會消耗甲烷氣體使得 C_1/C_{2+} 的值會下降，造成誤差，所以我們挑選 SMT 下幾個深度的氣體成分與甲烷碳同位素，但只有 GT1 及 GT39B 測到較高碳數的濃度，所以圖 4 只這兩個站位的資料。初步發現 GT1 的甲烷氣體來源屬於生物性分解氣體，而 ORI-835 的 GT39B 屬於熱分解氣體與生物性分解氣體的混合。然而，由於氣體在移動的過程當中會有成分上的分異，也就是說甲烷比 C_{2+} 的氣體較快跑的淺層沉積物當中，因此會造成淺層碳化氫氣體中 C_1/C_{2+} 的比值變大。為了更清楚了解活動大陸邊緣上部及下部斜坡的氣體來源，本研究將測定甲烷的碳氫同位素值以分辨氣體來源。這次的結果顯示本研究分析之氣體樣品 (ORI-860 的 26、27、28) 主要是以二氧化碳還原反應為主的生物性分解氣體 (圖 5-2)；由 ORI-835 的 GT39B 之甲烷碳同位素結果來看，顯然岩心深度大於 350 cmbsf 處較接近熱分解來源 (圖 5-2；圖 5-10)。綜合圖 5-1 及 5-2，我們發現 GT39B 這一站位的樣品，是以熱分解氣體為主，但本研究發現：若將圖 5-1 中 GT39B 的 C_1/C_{2+} 值還原 (所謂的還原，是指氣體由深處往地表遷移時， C_1 速度較 C_{2+} 氣體快，因此 GT39B 之 C_1/C_{2+} 實際值應該較測量值小，如圖 5-3)，不論實際值為多少，顯然只有一個深度的資料 (圖 5-3 圈起來處) 仍位於混合性氣體區域，這代表著儘管 GT39B 位在具有泥貫入體及海底泥火山 (曾威豪, 2006; Lin et al., 2008) 的活動大陸邊緣之上部斜坡，照常理來說氣體來源本以熱分解氣體為主，但在這個區域的生物性分解氣體也占有一定的影響。且被圈起來的資料，

其深度（310-317 cmbsf）剛好位於 SMT 之下，因此推測這裡應該仍有生物性分解作用所形成的氣體。

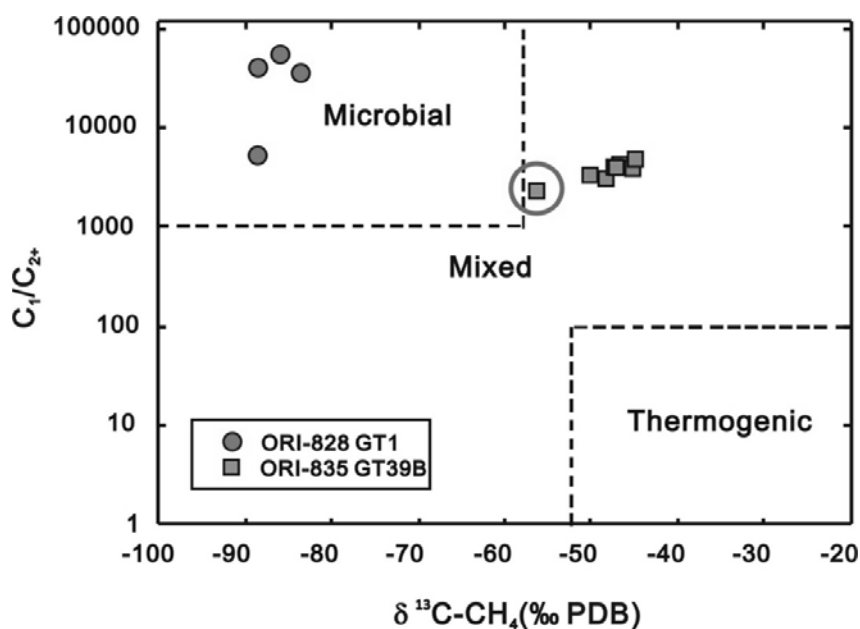


圖 5-1：C₁/C₂₊與甲烷氣碳同位素分佈圖。

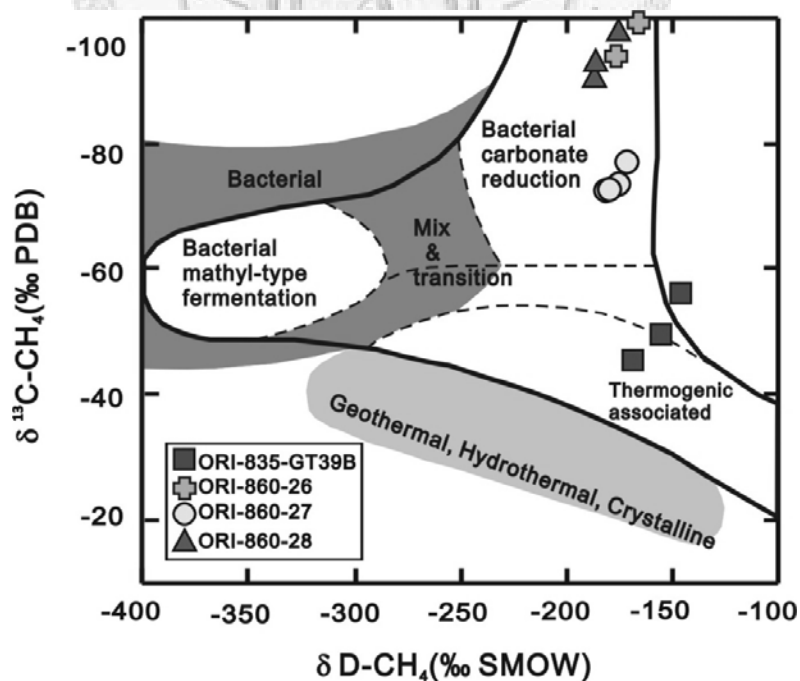


圖 5-2：於中國石化無錫石油地質研究所分析之甲烷氣碳氫同位素分佈圖。

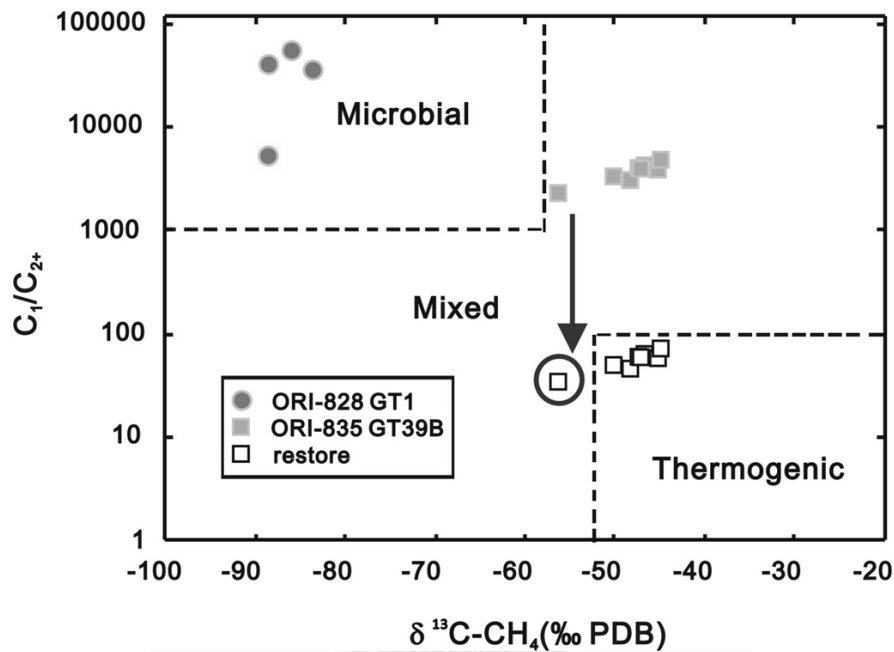


圖 5-3：將 ORI-835-GT39B 之 C_1/C_{2+} 與甲烷氣碳同位素分佈圖的資料還原後之可能結果。

5-1-2 探討深層 (> 5mbsf) 甲烷氣體來源

由於本研究 ORI-860 的 28 站位與莊佩涓 (2006) 論文中之站位 MD-G22 距離非常近，且兩個站位的 SMT 深度相當接近，所以我們將這兩個站位的資料進行綜合討論 (圖 5-4)。對於深度大於 SMT 的區域，生物性分解氣體主要以二氧化碳還原反應為主；因此，我們假設深度在 SMT 下，甲烷氣體指有兩種來源：一為熱分解氣體，另一為二氧化碳還原反應所產生的氣體。在二氧化碳還原反應當中，是由 DIC 池 (DIC pool) 中的溶解 CO_2 或 HCO_3^- 轉變成 CH_4 ，所以可以利用 DIC 與 CH_4 之間碳同位素的差值，換算成近似分異係數 (apparent fractionation factor)，以探討二氧化碳還原反應的程度 (Paull et al., 2000; Borowski, 2004，圖 5-5)。

Paull et al. (2000) 發現 $CO_{2(g)}$ 與 DIC 碳同位素值在岩心深部 (50mbsf 以下) 會有 ~12.5‰ 的差值，他認為是因為在深度較深處因為壓力較大的緣故，取得岩心時，有許多 DIC 已經變成 $CO_{2(g)}$ ，所以岩心較深處才會造成這樣的差異。而淺

部 (<50mbsf) 的岩心，由於 DIC 轉變成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的程度較小，所以測得的 DIC 碳同位素值較能代表 in situ DIC pool 的碳同位素值。

MD-G22 的岩心長度不超過 30 公尺，所以 DIC pool 的碳同位素值應該較接近 DIC 的碳同位素值，然而這一站並沒有 DIC 的碳同位素值資料。我們知道岩心間隙水中的 DIC 主要為 HCO_3^- ，所以根據 Mook (1986) 及 Zhang et al. (1995) 所得的碳同位素之分異係數與溫度的關係式，將 CO_2 氣體的碳同位素值換算 HCO_3^- 碳同位素值。其算式如下：

$$\text{Mook (1986): } \varepsilon_{gb} := \varepsilon_{(\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-)} = -9483/T + 23.89 \text{ (‰)}$$

$$\text{Zhang et al. (1995): } \varepsilon_{bg} := \varepsilon_{(\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g}))} = -0.1141T_c + 10.78 \text{ (‰)}$$

關於地溫梯度，則是以徐春田 (2005) 在台灣西南海域所做的地熱探測，其中以側線 mcs647-16 的測站 T10 (緯度: 22.24467; 經度: 119.84233) 最接近站位 28，因此以 T10 站位的地溫梯度作為參考值 ($T_{\text{bottom}} = 4.193^\circ\text{C}$, $G = 0.0291^\circ\text{C/m}$)，換算的結果發現 HCO_3^- 碳同位素值比 $\text{CO}_2(\text{g})$ 約輕 10.2~10.3‰ 之間 (圖 5-4)。

28 站岩心在 SMT 深度以下的 CH_4 及 DIC 碳同位素值均有變重的趨勢，且看似可以與 MD-G22 的資料連接起來。換算兩個站位 CH_4 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 或 DIC 之間的分異係數並投圖於圖 5-6，以探討二氧化碳還原反應的程度，發現有兩個不同的現象：(1) 若大於 5mbsf 處考慮 CH_4 及 DIC 之間的分異係數，可發現 28 站與 MD-G22 的分異係數並沒有太大的差別 (圖 5-6 中的點虛線，dotted line)，推測甲烷碳同位素值到深度 20 公尺時之所以逐漸變重 (從 -112‰ 到 -60‰)，主要是因為輕的 DIC 碳同位素來源 (來自 AOM 反應所產生的 DIC) 減少。當二氧化碳還原反應將碳同位素較輕的 DIC 轉換成甲烷，使得剩餘的 DIC 碳同位素值變重，加上沒有碳同位素值較輕的 DIC 來源，所以 DIC 碳同位素值變重，也造成甲烷碳同位素值變重。(2) 若深層考慮 CH_4 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 之間的分異係數，可發現分異係數由淺層到深層有變小的趨勢 (由 1.06 漸變至 1.04，可看圖 5-6 中的短線虛線，dash line)，這可能是深部來的熱分解氣體增多的原因。但 Paull et al. (2000) 文

章中的 DIC 與 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的碳同位素要在岩心深度大於 50 公尺處才会有 10‰ 的差值，所以 MD-G22 真正的 in situ DIC pool 的碳同位素值，應該介於 $\text{CO}_2(\text{g})$ 及換算的 DIC 碳同位素值之間。如此一來，由淺層至深層的分異係數變化就變為由 1.06 漸變至 1.05 左右，雖然有下降趨勢，但由二氧化碳還原反應的分異係數的範圍來看（約為 1.05~1.095），甲烷碳同位素變重的原因，應該與上述的（1）較為接近。所以甲烷碳同位素值變重的原因不只是因為熱分解氣體的加入，更重要還要考慮到二氧化碳還原反應中，DIC pool 的碳同位素值。

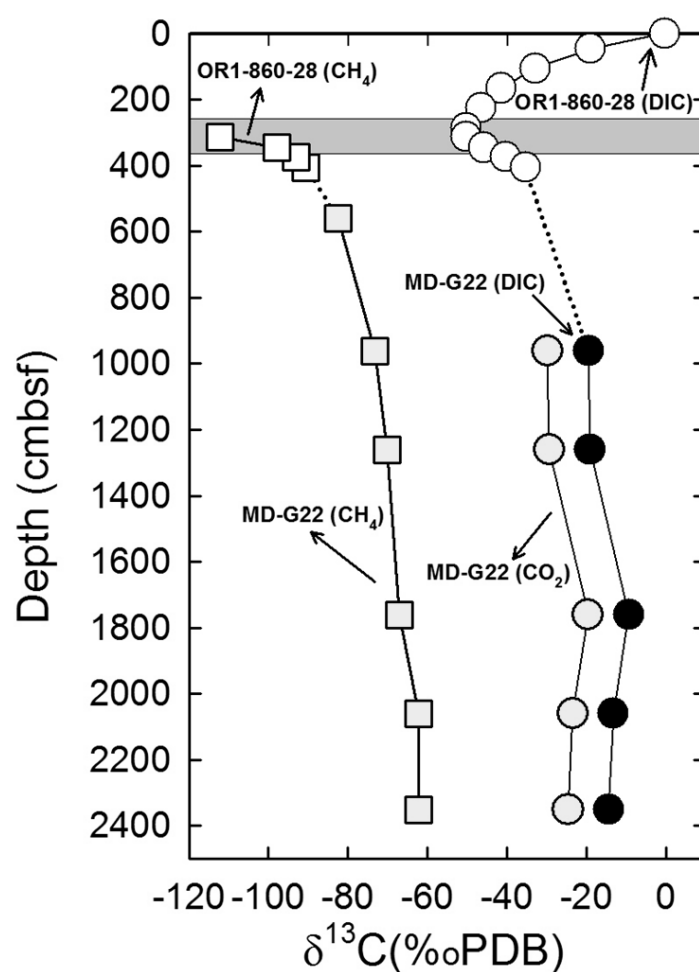


圖 5-4：ORI-860-28 與 MD-G22 之 CH_4 、 CO_2 與 DIC 之碳同位素，其中 MD-G22 的 DIC 碳同位素值是由 $\text{CO}_2(\text{g})$ 碳同位素值推算而來。

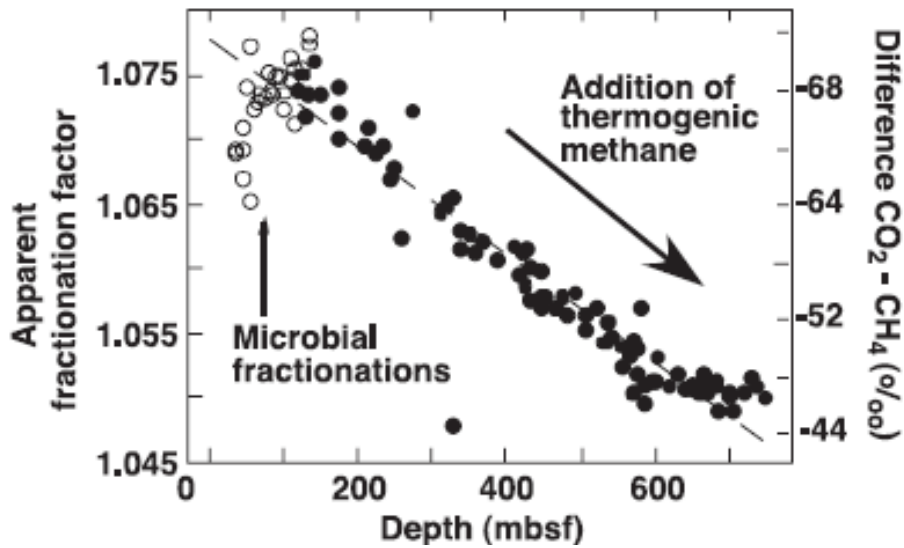


圖 5-5：CH₄ 與 CO₂ 之間的分異係數與深度分布圖 (Borowski, 2004)。

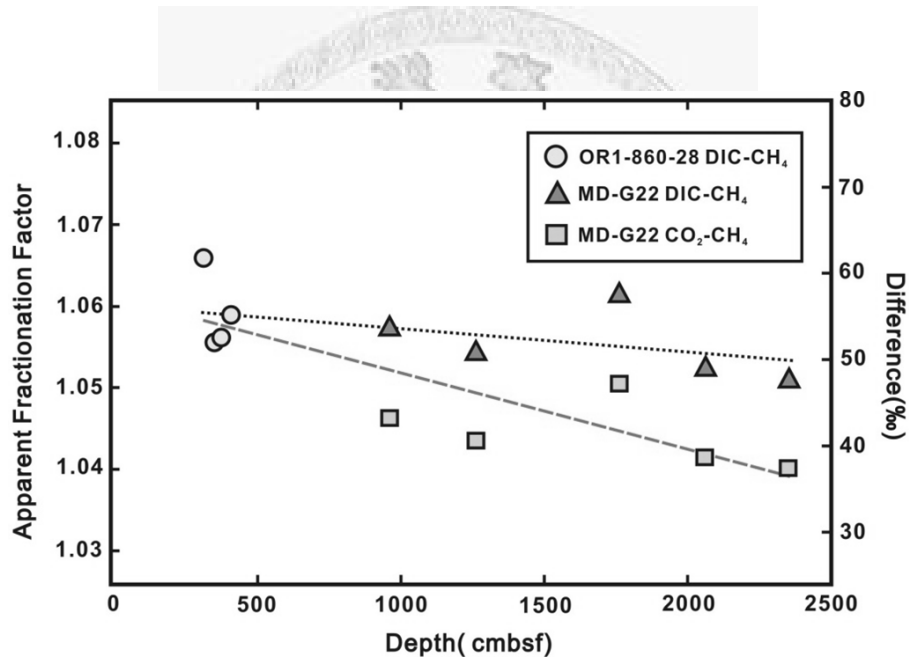


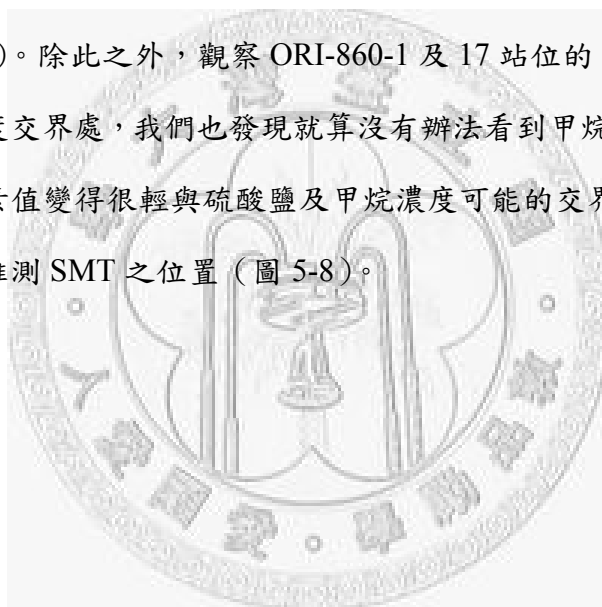
圖 5-6：ORI-860-28 與 MD-G22 之 CH₄ 與 CO₂ 或 DIC 之間的分異係數與深度分布圖。

5-2 探討硫酸鹽—甲烷交界帶 (SMT) 及其附近之微生物活動影響

5-2-1 SMT 的界定

以往對於 SMT 的界線是由硫酸鹽濃度與甲烷濃度的交界處做為依據。但由於 AOM 反應只發生在 SMT 上，且會造成 DIC 碳同位素值在 SMT 有最輕值，

所以我們推測 DIC 碳同位素值最輕值會出現 AOM 反應最強烈的地方，因此會將 SMT 的上界定在附近；然而我們又發現甲烷碳同位素值同時會在其附近有一最輕值，推測這應該是因為 AOM 與二氧化碳還原反應的同時發生使得甲烷碳同位素變輕（5-2-2 有詳細解說），所以將 SMT 的下界定於此，以規範出 AOM 可能活躍的範圍。但是有時候甲烷濃度不高，並非每個站位都能測到甲烷碳同位素值的最輕值，所以還是得藉由硫酸鹽及甲烷之濃度交界處做為依據(如圖 5-7 之 A)。仔細觀看各站樣品分析結果，可以發現甲烷氣與 DIC 碳同位素值的最輕值並非發生在同一個深度上（例如：GT39B 與 27），可能是因為硫酸鹽濃度太高，使得二氧化碳還原反應受到牽制，所以我們才會在較深處發現甲烷碳同位素值最輕值（圖 5-7 之 C、E）。除此之外，觀察 ORI-860-1 及 17 站位的 DIC 碳同位素值及硫酸鹽與甲烷濃度交界處，我們也發現就算沒有辦法看到甲烷濃度突增，也可以藉由 DIC 碳同位素值變得很輕與硫酸鹽及甲烷濃度可能的交界處來判斷 AOM 反應是否已啟動以推測 SMT 之位置（圖 5-8）。



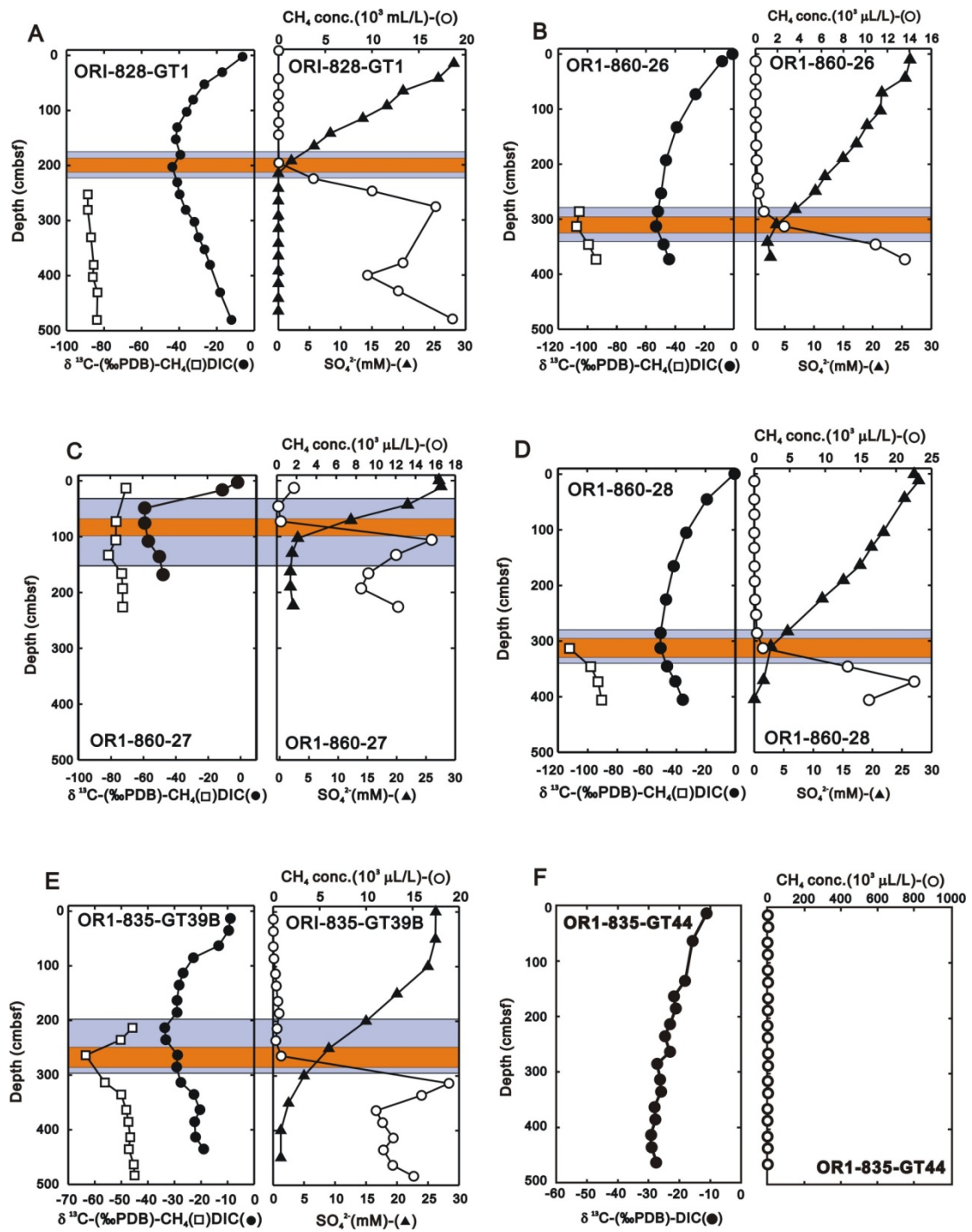


圖 5-7：SMT 界定圖。其中橘色區域為 SMT，紫色區域為 AOM 可能活躍之處。

硫酸鹽濃度資料來源：林曉武，2007 (ORI-828-GT1 及 ORI-835-GT39B)；陳筱琪，2010 (ORI-860)

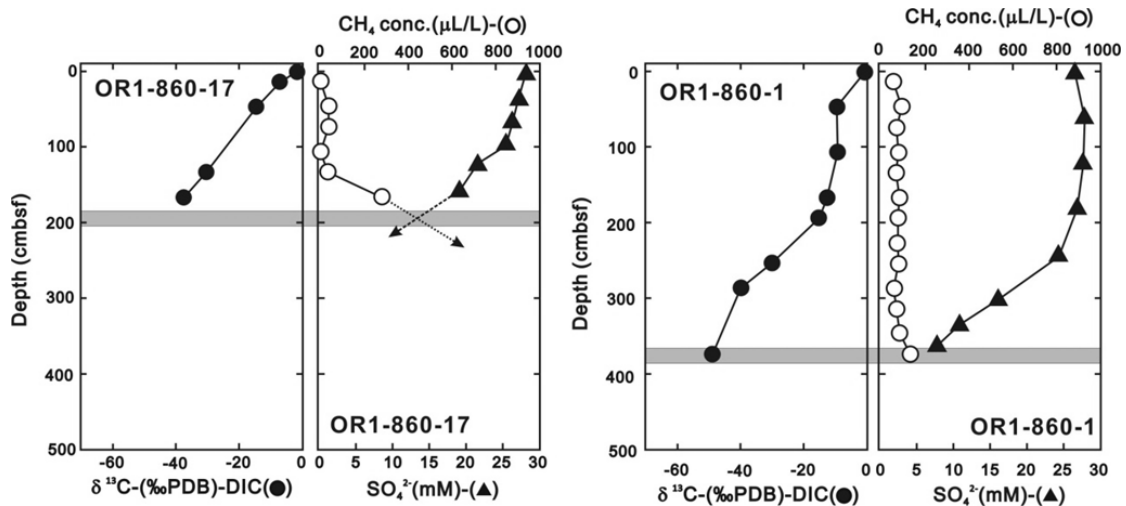


圖 5-8：SMT 界定圖-2。其中利用甲烷氣體濃度、DIC 碳同位素最輕值、硫酸鹽濃度（林曉武，2007）、甲烷濃度來界定 SMT。虛線箭頭為硫酸鹽及甲烷濃度可能的趨勢，陰影處為推測的 SMT。

5-2-2 探討 SMT 的微生物活動

由甲烷碳氫同位素顯示甲烷的生物生成來源以二氧化碳還原為主，而二氧化碳還原反應主要在硫酸鹽濃度極低（ $<200\mu\text{M}$ ）的環境下才會發生。但我們卻發現甲烷及 DIC 碳同位素的分析結果均在 SMT 附近出現最輕值，會造成此現象最有可能的原因是 AOM 與二氧化碳還原反應同時發生的關係。Borowski *et al.*

（1997）提出二氧化碳還原反應有可能出現在 SMT，造成甲烷同位素值在 SMT 附近有一低值：因為在 SMT 上的甲烷厭氧氧化反應，傾向使用 $^{12}\text{CH}_4$ ，而使 AOM 反應中的產物碳酸氫根的碳同位素比值變輕。孔隙水中的碳酸氫根會進一步形成二氧化碳，如此會產生更多的 $^{12}\text{CO}_2$ ，其碳同位素比值也變輕，當富含 ^{12}C 的二氧化碳產生還原反應時，就會形成碳同位素比值較輕的甲烷。而富含 ^{12}C 的甲烷又更容易行 AOM 反應，如此週而復始，甲烷碳同位素比值便會在 SMT 的深度形成一低值（圖 5-9）。以 ORI-835 的 GT39B 站為例，甲烷同位素值皆輕於 -40‰ ，且其最小值出現於深度 $260\sim 267\text{ cmbsf}$ ，與其硫酸鹽—甲烷界帶（SMT 約在 $210\sim 270\text{ cmbsf}$ ）之深度接近，結果可能暗示：二氧化碳還原反應可能出現在 SMT

附近，如同 Borowski *et al.* (1997) 所述。GT39B 在 SMT 的硫酸鹽濃度大約是 3~5mM；一般而言，當硫酸鹽濃度大於 200 μ M 時，會抑制二氧化碳還原反應的發生 (Whiticar, 1999)。但 AOM 反應快速的地方，會產生許多 HS^- ，這些 HS^- 在岩心提取後，易氧化形成 SO_4^{2-} ，所以在 SMT 的硫酸鹽濃度可以這麼高也可能是因為由 HS^- 轉變而成。不僅如此，Seifert *et al.* (2006) 指出，就算在硫酸濃度高的環境，產甲烷菌依然可以產生甲烷；由他的實驗結果也可以看出甲烷菌也有微利用氫氣行二氧化碳還原反應來產甲烷。這個暗示也間接指出雖然 GT39B 的甲烷氣體來源是以熱分解作用為主，但這個地區同樣也有二氧化碳還原反應，所以使 SMT 附近的值變輕。關於 GT39B 在 SMT 存有生物性分解氣體的證據，也可以從甲烷之碳氫同位素分布來判定，由圖 5-9 的虛線方框標記我們可發現：甲烷碳氫同位素值隨著深度越接近 SMT，其氣體來源分布越接近二氧化碳還原的生物性分解氣體，造成這樣的因素非常有可能是因為在 SMT 附近有二氧化碳還原的生物反應，所以也可以說明不只是活動大陸邊緣之下部斜坡有生物性分解氣體，在上部斜坡也會有生物性氣體的產生。

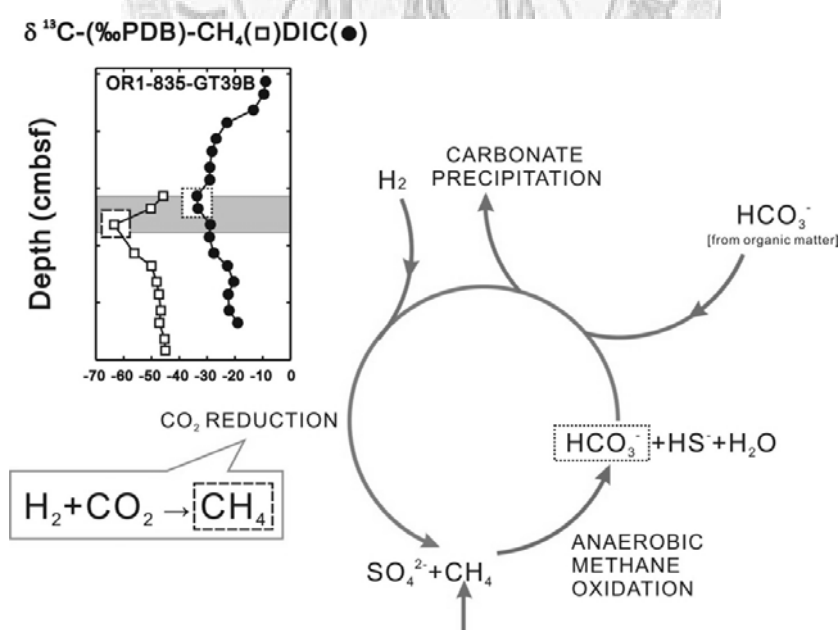


圖 5-9：碳循環的示意圖。以 GT39B 的碳同位素結果為例：透過 AOM 反應，較多 $^{12}\text{CH}_4$ 轉變成 $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ ，於是 $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ 漸漸累積在 SMT 附近；產甲烷的微生物多利用 $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ ，使 $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ 轉換成 $^{12}\text{CH}_4$ ，於是 $^{12}\text{CH}_4$ 漸漸累積

在 SMT 附近；微生物再度利用這些 $^{12}\text{CH}_4$ 行 AOM 反應。如此週而復始的循環，使甲烷及 DIC 碳同位素之最輕值出現在 SMT 附近（修改自 Borowski *et al.*, 1997）。

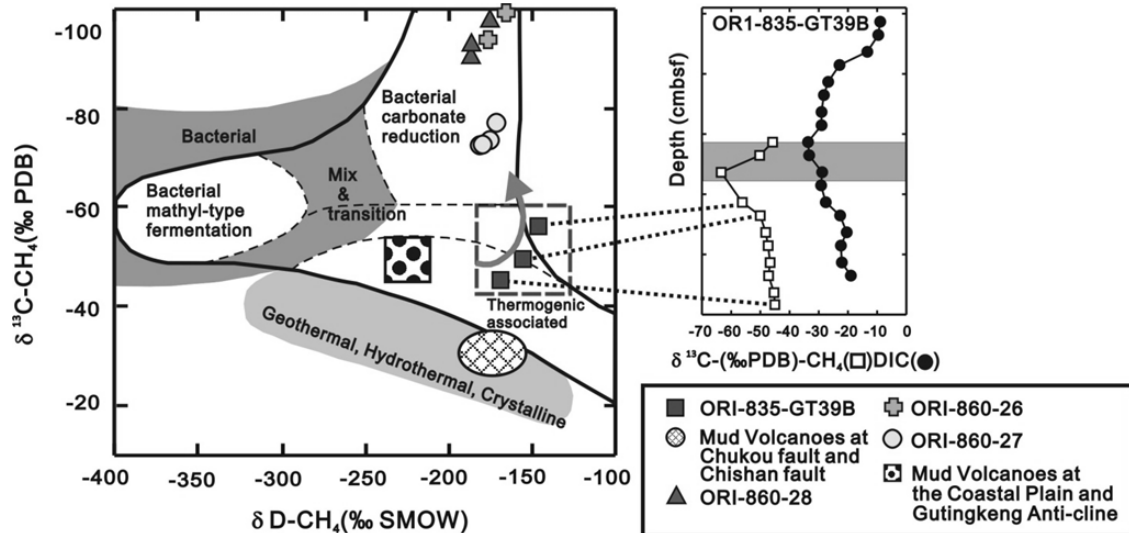


圖 5-10：ORI-835 與 ORI-860 兩個航次的甲烷氣之碳與氫同位素關係圖（樣品皆位於 SMT 下）。圖中泥火山氣體同位素比值是取自 Sun *et al.*（2006）。ORI-860 的 26、27 及 28 的甲烷氣來源為二氧化碳還原反應為主；ORI-835-GT39B 則以熱分解氣體為主。然而，虛線方框指出在上部斜坡的 GT39B 雖以熱分解氣體為主，但越接近 SMT 仍可發現有生物性氣體的訊號。

5-2-3 探討 SMT 下的微生物活動

利用 DIC 碳同位素的變化也可以發現在 SMT 下的微生物活動。以 ORI-828 的 GT1（圖 5-11）為例，為例，其 DIC 碳同位素從 SMT ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -43.72\text{‰}$) 至最深部($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -12.21\text{‰}$)有變重的趨勢。致使同位素值變重的原因有四：(1) 有機物的分解在深部大量增加；(2) 碳酸鹽在深部的沉澱或分解；(3) AOM 的速率變小；(4) 二氧化碳還原反應速率變大。根據有機物、碳酸鹽含量及鎂、鈣離子的濃度(林曉武, 2006; 游鎮鋒, 2006)，我們發現其在 SMT 下(約 200cmbsf)的量並沒有太大的改變，所以排除前兩個原因。因此可以推測，在 SMT 深度附

近，AOM 為較主要反應，使得 DIC 碳同位素值變輕；在 SMT 以下深度，二氧化碳還原反應漸趨重要，所以致使 DIC 碳同位素值變重。由於這個反應牽涉到甲烷及 DIC，所以我們將 SMT 下的甲烷及 DIC 碳同位素差值換算成分異係數(圖 5-12)，可以發現在活動大陸邊緣下部斜坡之 GT1 這一站，其分異係數隨著深度上升，由 1.05 增至 1.08，可能是因為微生物活動影響的增加所造成；而活動大陸邊緣上部斜坡的 GT39B 站，其分異係數隨深度下降，由 1.04 降至約 1.02，可能是因為來自深部的熱分解甲烷氣體漸漸增多。

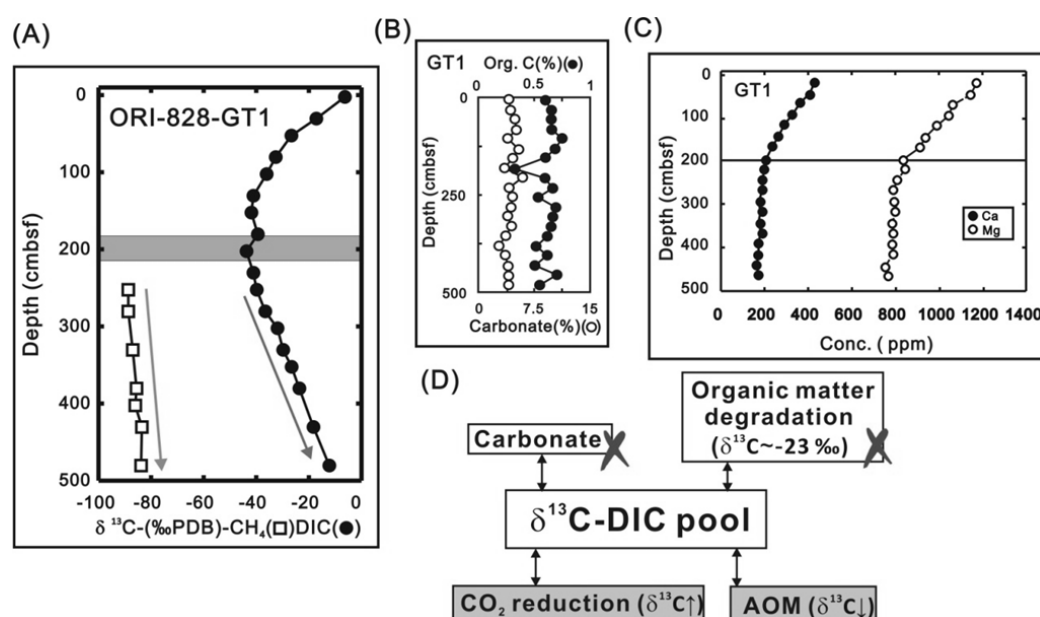


圖 5-11：(A) ORI-828-GT1 之甲烷與 DIC 碳同位素隨深度變化圖，其 DIC 碳同位素隨深度變重 (B) 有機物與碳酸鹽的含量與深度變化圖。兩者在 SMT (約 200 cmbsf) 下皆沒有太大變化 (林曉武，2007) (C) 鎂、鈣離子濃度與深度變化圖。其在 SMT 下亦沒有太大變化 (游鎮鋒，2007) (D) 四個影響 DIC 碳同位素的關係圖。其中以二氧化碳還原反應及 AOM 對 DIC 碳同位素的影響最大。

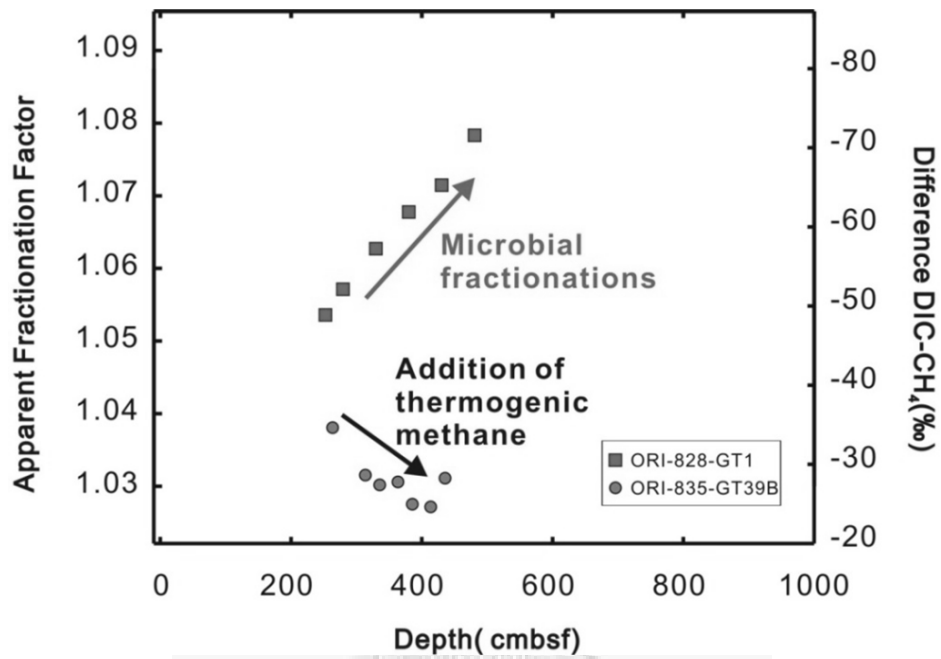


圖 5-12：甲烷與 DIC 之分異係數隨深度變化圖。ORI-828-GT1 顯示深部受為生物影響，所以分亦係數隨深度增加（由 1.05 增至 1.08）；ORI-835-GT39B 的深部受到熱分解氣體加入的影響，所以分異細數隨深度下降（1.04 降至約 1.02）。

5-3 評估微生物活動的影響

如第三章之 3-6 所述，利用數值模擬的方式，進而討論甲烷的三種來源——當地生物分解氣體、熱分解氣體(包含在深部氣體中)及來自深部的生物分解氣體。本研究就上部斜坡與下部斜坡兩區域的模擬進行討論。除了參考洪瑋立(2009)對於上部斜坡的 GT39B 及下部斜坡台南海脊上的 GT1 這兩站位的模擬結果，另外利用其建立的模擬，模擬下部斜坡永安海脊上的 26 及 28 這兩站岩心的甲烷、硫酸鹽、DIC 的濃度及甲烷與 DIC 的碳同位素。

5-3-1 模擬之結果與討論

由模擬之結果(表 5-1; 圖 5-13)，我們得知：(1) 硫酸鹽會與有機物(有機物降解)或甲烷(AOM)進行還原反應，而四個站位的模擬結果都顯示 AOM 為主要的反應；(2) 對 26、28 及 GT39B 這三站來說，利用 AOM 產生的 HCO_3^- 行二氧化碳還原反應(簡稱 CR)的甲烷所占的比例皆有 50% 以上，這不僅顯示二氧化碳還原反應的重要性，也突顯出當地生物產生的甲烷之重要性。在當地生物所產生的甲烷中又以經過碳循環而產生的甲烷為大宗，也指明了碳循環為一重要的機制。

表 5-1：各站位模擬結果整理。

Site		OR1-828-GT1	OR1-828-26	OR1-828-28	OR1-835-GT39 B
Location		下部斜坡— 台南海脊	下部斜坡— 永安海脊	下部斜坡— 永安海脊	上部斜坡
SR	Consume POC	~ 0	15.5	12	11
	Consume CH_4	50	57.5	56	106
	total	50	73	68	117
AOM		50	57.5	56	106
CR	from POC	1.0	1.5	1	2.4
	From AOM	9.8	31	31	63.5
	total	10.8	32	32	66
Percentage of CH_4 pass through carbon cycling		19.5%	53.9 %	55.4 %	59.7 %
Reference		洪瑋立, 2009			洪瑋立, 2009

註：SR (sulfate reduction rate)、AOM (rate of AOM)、CR (CO₂ reduction rate)
 的單位皆為 mmol/m²/yr。

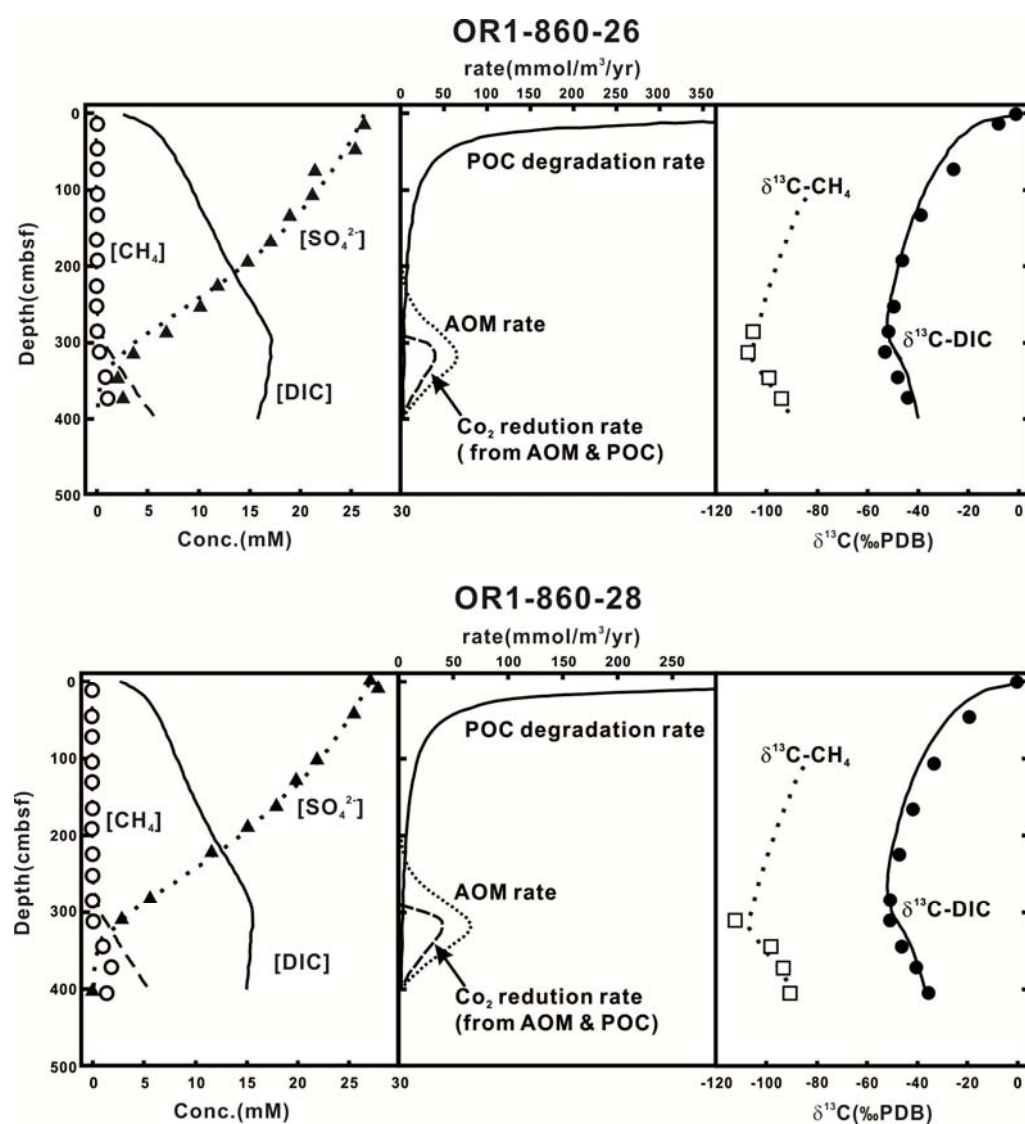


圖 5-13：模擬之結果 (model 來源：洪瑋立，2009)。上圖為 26，下圖為 28。

5-3-2 綜合討論

根據模擬結果以及本研究的其他資料，將其畫成一張活動大陸邊緣與上部斜坡的甲烷來源概念圖（圖 5-14）。我們在這兩個區域都發現 AOM 與二氧化碳還原反應在 SMT 所造成的碳循環。活動大陸邊緣之下部斜坡在淺層（由於我們所得的岩心皆小於 5 公尺，仍屬於地層中表層的部分，所以淺層主要是小於 5 mbsf 的深度）的甲烷氣體來源主要是由當地的微生物活動所產生，由深部遷移上來的氣體相對較少。而活動大陸邊緣之上部斜坡的氣體較多是來自於深部遷移上來的（包括熱分解氣體與生物性分解氣體，但以熱分解氣體為主），只有在 SMT 才發現有明顯的生物性分解氣體訊號，又由於這個區域是泥火山區域，所以也推測這些從深部來的氣體不只是靠擴散上來的，應該也包含氣體的對流。至於由深部遷移上來的氣體是否為天然氣水合物解離遷移上來的，一方面未能從本研究的資料得知，一方面還未看見天然氣水合物之實物，因此只能推測有這樣的可能性。

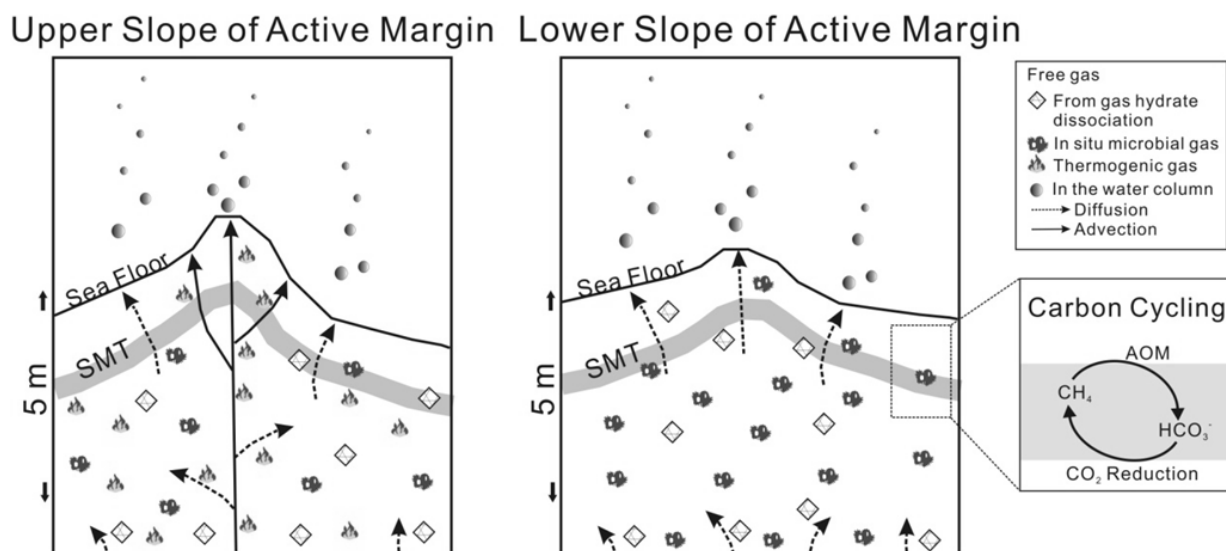


圖 5-14：活動大陸邊緣與上部斜坡的甲烷來源概念圖。

陸、結論

- (1) 由碳氫同位素投圖，在活動大陸邊緣之下部斜坡(ORI-828-GT1, ORI-860-26、27、28) 的甲烷氣來源主要是生物性分解氣體；而活動大陸邊緣之上部斜坡 (ORI-835-GT39B) 則是以熱分解氣體為主。
- (2) 利用 DIC 與甲烷氣碳同位素之間的差值換算分異係數的結果顯示：活動大陸邊緣較深層 (5~30mbsf) 甲烷氣來源，還是以生物性分解氣體為主，而甲烷氣的碳同位素變重，主要是因為 DIC 碳同位素值變重之因。除此之外，也可利用這樣的方法來推測深部氣體的來源：若分異係數隨深度下降，則可能是因為深部有熱分解氣體的加入；反之，則可能是因為受微生物活動的影響變大所造成的。
- (3) 不管在活動大陸邊緣之下部斜坡或是以熱分解氣體為主的活動大陸邊緣之上部斜坡，皆發現甲烷氣與 DIC 碳同位素值在 SMT 均有一最輕值，由 GT39B 這站的碳氫同位素分佈圖可進一步證明，此現象是因為 AOM 反應與二氧化碳還原反應同時發生所造成的結果。
- (4) 由於 AOM 反應會產生碳同位素值較輕的 DIC；經由本研究發現甲烷氣碳同位素值的最輕值是由於 AOM 與二氧化碳還原反應同時發生，所以可以利用這兩個最輕值出現的深度來推測 AOM 可能活躍的範圍。
- (5) 由數值模擬結果得知：四個站位的模擬結果都顯示硫酸鹽消耗的主因為 AOM 反應。不管是活動大陸邊緣的上部 (GT39B) 或下部斜坡 (26 及 28) 的站位，利用 AOM 產生的 HCO_3^- 行二氧化碳還原反應的甲烷所占的比例皆有 50% 以上，這不僅顯示二氧化碳還原反應的重要性，也突顯出淺層 (<5mbsf) 生物產生的甲烷之重要性。

柒、參考文獻

- 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與調查，中央地質調查所報告第 96-27-E 號，共 94 頁。
- 洪瑋立（2009）台灣西南部地區增積岩楔之甲烷貢獻量評估。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文，共 88 頁。
- 徐春田（2005）台灣西南海域天然氣水合物賦存區地質調查研究地球物理調查（2/4）天然氣水合物賦存區之地熱調查，中央地質調查所報告第 94-25-C 號，共 43 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。
- 鐘三雄、張碩芳（2001）甲烷氣水包合物的研究調查回顧與展望。經濟部中央地質調查所彙刊，第 14 號，第 35-82 頁。
- 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研究所碩士論文，共 83 頁。
- 陳筱琪（2010）台灣西南海域天然氣水合物潛藏區之孔隙水中鹵素濃度變化。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文，共 80 頁。
- 游鎮鋒（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。
- Borowski, W. S., Paull, C. K., & 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. *Marine Chemistry*, 57(3-4), 299-311.

- Borowski, W. S. (2004). A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America. *Chemical Geology*, 205(3-4), 311-346.
- Capenberg, Th. E., Jongejan, E. (1978). Microenvironments for sulfate reduction and methane production in freshwater sediments. In: Krumbein, W. E.(Ed.), *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*. Ann Arbor Sci Publ., Ann Arbor, MI, pp. 129-138.
- Chi, W. C., Reed, D. L., Liu, C. S. & Lunberg, N. (1998). Distribution of the bottom simulating reflector in the offshore Taiwan collision zone. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 9, 779-793.
- Chuang, P. C., Yang, T. F., Lin, S., Lee, H. F., Lan, T. F., Hong, W. L., Liu, C. S., Chen J. C., & Wang, Y. (2006). Extremely High Methane Concentration in Bottom Water and Cored Sediments from Offshore Southwestern Taiwan, *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 17, 903-920.
- Claypool, G. E., Threlkeld, C. N., Mankiewicz, P. N., Arthur, M. A. and Anderson, T. F. (1985). Isotopic Composition of Interstitial Fluids and Origin of Methane in Slope Sediment of the Middle America Trench, Deep-Sea Drilling Project Leg-84. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 84 (May), 683-691.
- 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. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 76(Nov): 403-407.
- Lin, A. T., Liu, C. S., Lin, C. C., Schnurle, P., Chen, G. Y., Liao, W. Z., Teng, L. S., Chuang, H. J., 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. *Marine Geology*, 255, 186-203.
- Lin, S., Hsieh, W. C., Lim, Y. C., Yang, T. F., Liu, C.S. & Wang Y. (2006). Methane migration and its influence on sulfate reduction in the good weather

- ridge region, south China Sea continental margin sediments, *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 17, 883-902.
- Liu, C. S., Huang, I. L. & Teng, L. S. (1997). Structural features off southwestern Taiwan. *Marine Geology*, 137, 305-319.
- Milkov, A. V., & Sassen, R. (2002). Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Marine and Petroleum Geology*, 19(1), 1-11.
- Milkov, A. V., & Sassen, R. (2003). Preliminary assessment of resources and economic potential of individual gas hydrate accumulations in the Gulf of Mexico continental slope. *Marine and Petroleum Geology*, 20(2), 111-128.
- Milkov, A. V. (2005). Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1007-1026.
- Mook, W.G. (1986). ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Netherlands Journal of Sea Research*, 20 (2/3), 211-223.
- Moore, T. S., Murray, R. W., Kurtz, A. C., & Schrag, D. P. (2004). Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*, 229(1-2), 141-154.
- Paull, C. K., Lorenson, T. D., Borowski, W. S., Ussler, W., Olsen K., & Rodriguez, N. M. (2000). Isotopic composition of CH_4 , CO_2 species, and sedimentary organic matter within samples from the Blake Ridge: gas source implication. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 164.
- Pohlman, J. W., Ruppel, C., Hutchinson, D. R., Downer, R. & Coffin, R.B. (2008). Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, 25, 942-951.
- Rodriguez, N. M., Paull, C. K., and Borowski, W. S. (2000). Zonation of authigenic

- carbonates within gas hydrate-bearing sedimentary sections on the Blake Ridge: offshore southeastern North America¹. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 164.
- Schnurle, P., Hsuan, T. H. & Liu, C. S. (1999). Constraints on free gas and gas hydrate bearing sediments from multi-channel seismic data, offshore southwestern Taiwan. *Petroleum Geology Taiwan*, 33, 21-42.
- Seifert, R., Nauhaus, K., Blumenberg, M., Krüger, M., & Michaelis, W. (2006). Methane dynamics in a microbial community of the Black Sea traced by stable carbon isotopes in vitro. *Organic Geochemistry*, 37(10), 1411-1419.
- Sun, C. H., Oung, J. N., Chang, S. C. & Kuo, C. L. (2006). Geochemistry and origin of mud volcanoes in southwestern Taiwan, *Annual Meeting of Geological Society Located in Miaoli Program and Abstracts*, 25.
- Ussler, W., 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. *Earth and Planetary Science Letters*, 266, 271-287.
- Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161(1-3), 291-314.
- Yang, T., Jiang, S.Y., Yang, J.H., Wu, G.N., Liu, J. and Chen, D.H. (2008). Dissolved inorganic carbon (DIC) and its carbon isotopic composition in sediment pore waters from the Shenhu area, northern South China Sea. *Journal of Oceanography*, 64, 303-310.
- Zhang, J., P. D. Quay, and D. O. Wilbur (1995). Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 107-114.