

利用海洋沈積次生重晶石 評估台灣西南沿海甲烷水氣化合物之蘊藏量

駱守凡、游鎮烽、黃國芳、吳炫賦

成功大學地球科學研究所、成功大學地球動力系統研究中心

摘要

隨著人類文明的發展，所需的能源日益漸增，化石燃料的不斷探勘與開採，使得目前人類能源主要來源石油、煤、天然氣等的蘊藏量也逐漸減少，預估數十年內將出現能源危機，科學家正積極研究新能源的開發與使用。海底地層中甲烷水合物 (gas hydrate) 即是一種極具開發價值的新能源，近期研究指出，利用大陸邊緣的海域的邊緣海次生重晶石 (Diagenetic Barite)，可估測海底地層中甲烷水合物蘊藏狀態。前人研究指出，在海底沈積物中，若底部有甲烷氣體向上逸散，則在硫酸鹽耗盡深度(Sulfate Reduction Zoon, SRZ)處，會有重晶石大量富集的情形 [Dickens et al., 2001]，稱之為『barite front』，這是由於甲烷的厭氧氧化作用 (anaerobic oxidation of methane, AOM)所造成的 [Riedinger et al., 2005]。因此，我們可利用沈積物中的『barite front』來判斷底部是否有甲烷向上逸散，並可由 barite front 的遷移狀況，推測甲烷逸散通量的變化，進一步評估地底甲烷水氣化合物蘊藏狀況。

本研究應用改良自前人文獻所提出的BASEX重晶石萃取法 [Rutten et al., 2002]，並配合HR-ICP-MS進行精確分析，初步結果證實本實驗的改良方法與原BASEX萃取法所得結果幾乎相符，但效率較前人研究為高。將此萃取技術應用至台灣西南海域海底沈積物樣品，可發現在此區域孔隙水中硫酸根耗盡的深度，沈積物中的鋇出現峰值，此結果與前人研究相符 [Dickens et al., 2001]，進一步證實了台灣西南海域海底有較高甲烷氣體向上逸散的情形，並可能蘊藏有甲烷水氣化合物。

前言

重晶石 (BaSO_4) 是一種在海洋沈積物中普遍存在的微粒狀物質，由海水中 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 結合沈澱而形成。重晶石在一般的沈積環境下性質穩定，不易發生變化。但近期研究指出，在靠近大陸邊緣的海域，因為甲烷的厭氧氧化作用，使海洋沉積物中微環境呈還原狀態，海洋沉積的重晶石在此種環境下將進行溶解及再結晶作用，形成另一種重晶石，稱做次生重晶石 (Diagenetic barite) [Dickens et al., 2001]。次生重晶石的形成，與硫的還原、地底甲烷的噴出情形有密切的相關性。科學家相信，可以利用次生重晶石作為評估海底地層中甲烷水合物蘊藏狀態

的工具[Dickens et al., 2001]。

實驗方法

海洋沈積物中 Ba 的來源除了重晶石之外，另有附著於矽酸岩上的 Ba，以及鐵猛氧化物或者有機物質上吸附的 Ba，皆會導致實驗結果不正確，成為本實驗中的一個難題。前人文獻中提出的 BASEX 法，利用氯化銨(NH₄Cl)等多種化學試劑，可分別將重晶石、鐵猛氧化物吸附的 Ba，以及附著於矽酸岩上的 Ba 次序的萃取出來。本研究改良前人所提出的 BASEX 萃取法，將原先需多次重複加入、抽離萃取試液的繁瑣步驟合併，簡化為一個步驟。

研究樣品為台灣西南海域海底岩心，利用改良後 BASEX 法萃取重晶石。先將岩心樣品用烘箱烘烤乾燥（50°C, ~24h），烘乾後每個樣品取 25 mg 放入離心管，加入去離子水搖晃一天，達到清洗的效果。接著用離心機將沈積物與液體分離，分離後每個樣品分別加入 2M, 40ml 的 NH₄Cl 溶液，連續搖晃 30 個小時，將氯化銨與沈積物充分混和反應，進行對重晶石的萃取。最後，利用離心機分離沈積物與萃取試液，將萃取試液稀釋於 0.3N 硝酸中，使用 ICP-MS 進行對 Ba 濃度的量測。

實驗結果

本研究利用已知重晶石比例的樣品評估回收率，證實 BASEX 法可有效率的從沈積物中萃取出重晶石，並排除其它 Ba 的來源[Rutten et al., 2002]。而利用氯化銨重複測試其對台灣西南海域沈積物中重晶石的萃取效率的比較（圖一），經多次試驗證實有良好的回收效率。取同一樣品用兩個方法分別做萃取動作，比較其萃取情形發現，改進後方法與原 BASEX 法所得萃取結果相當吻合（圖二），評估可用改進後的方法取代原 BASEX 法。

比較孔隙水中 Ba 濃度、沈積物中 Ba 濃度與孔隙水中硫酸根濃度之變化曲線（圖三），可發現於孔隙水硫酸鹽耗盡之深度，沈積物中的 Ba 相對出現一個高峰值，此變化曲線與前人研究所得結果相當類似 [Riedinger et al., 2005]，推測此採樣地點有大量甲烷氣體向上逸散的證據。並可進一步將 Ba 峰值的面積做積分，經過數值運算得到此 barite front 開始形成的時間，如此可推測過去地底甲烷通量的變化情形 [Dickens et al., 2001]。

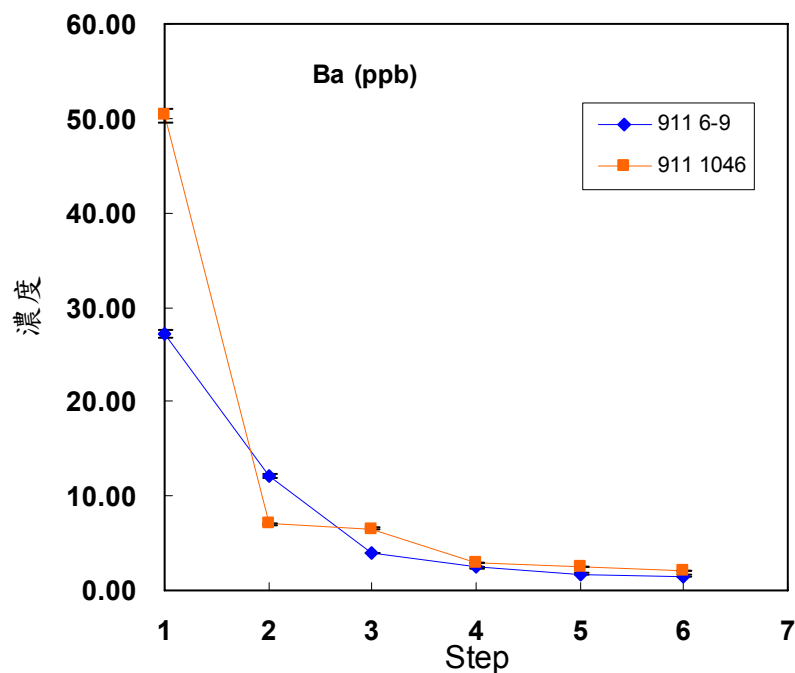
結論

台灣西南海域早先利用地震波探測法，發現明顯的 BSR 層，顯示海底地層中可能埋藏大量甲烷水氣化合物。本研究利用 BASEX 法萃取沈積物中重晶石，

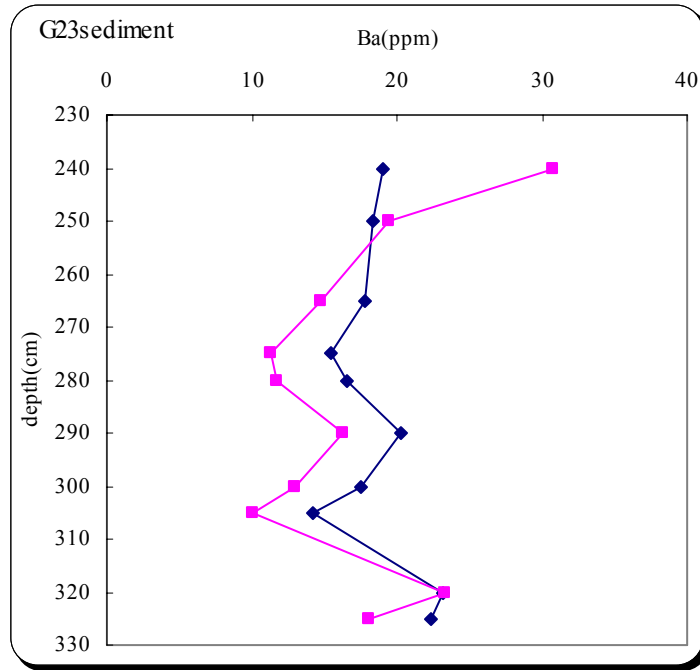
得出其濃度隨深度的剖面。剖面結果與前人研究相比對，顯示鑽探地點沈積物底部有大量甲烷氣流向上逸出的特徵，更暗示可能有甲烷水氣化合物的存在，與震測結果相符。此外，經由重晶石濃度剖面曲線，可評估地層中甲烷水氣化合物蘊藏的變化情形，對於未來實際開採有所助益。

參考書目

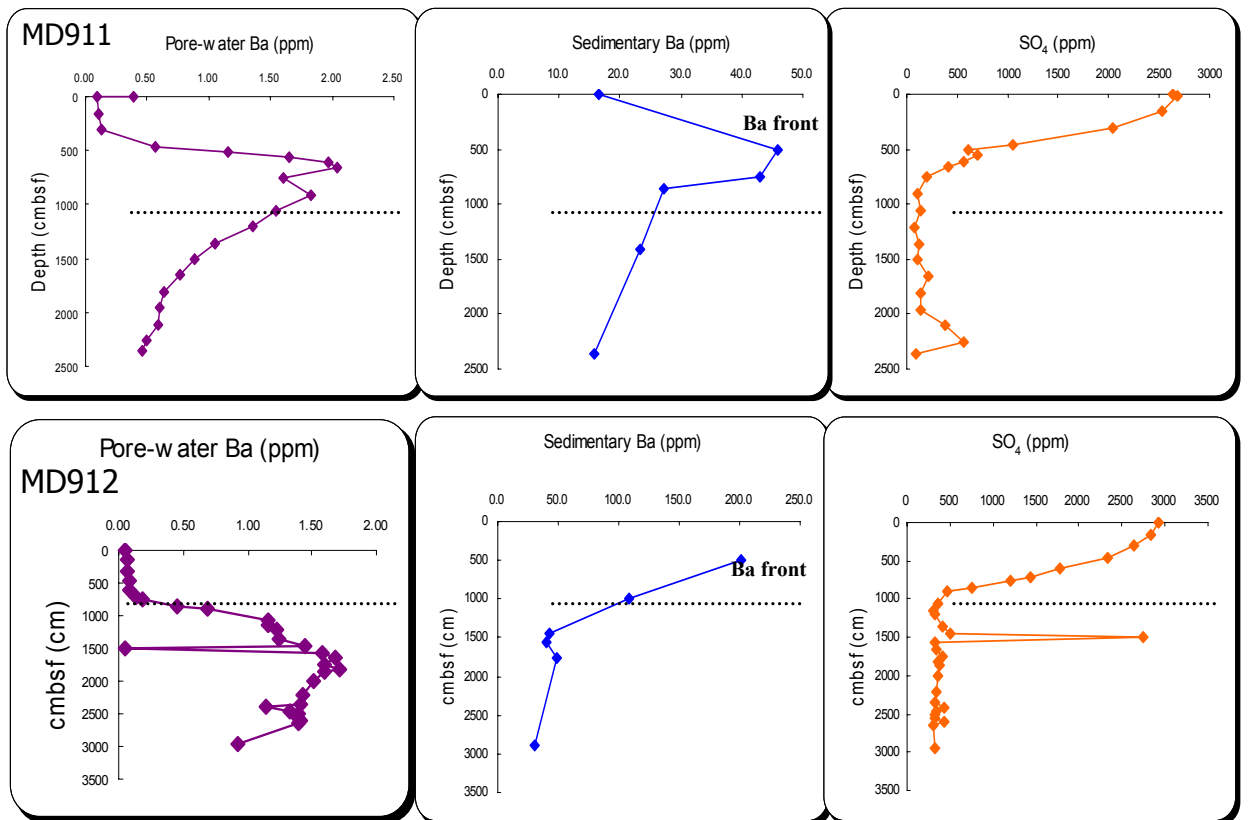
- Dickens G. R., 2001: Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: Present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4, 529-543 .
- Riedinger N., S. Kasten, J. Groger , C. Franke , and K. Pfeifer 2005: Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin . *Earth and Planetary Science Letters* 241, 876–887.
- Rutten A. and G. J. De Lange 2002 : A novel selective extraction of barite, and its application to eastern Mediterranean sediments, *Earth and Planetary Science Letters* 198, 11-24 .



圖一. BASEX 萃取方法中利用氯化銨(NH_4Cl)萃取重晶石所得的萃取效率，分成六個小步驟，可看出前幾步驟所萃取出重晶石的比例很高，超過 80%，顯示萃取效率良好。



圖二. 同一樣品利用 1.前人 BAXEX 法所得鋇濃度 (藍色); 與 2.用改良後 BAXEX 法所得濃度 (紅色) 比較圖



圖三. 台灣西南海域岩心樣品 911、912 之孔隙水 Ba 濃度、沈積物 Ba 濃度、孔隙水 SO₄ 濃度隨岩心深度之變化曲線。