

091-301020300G-008

大屯山群火山氣體監測調查研究

受委託者：國立台灣大學地質科學系

研究主持人：楊燦堯

研究助理：林博文
蕭敦仁

內政部營建署陽明山國家公園管理處

委託研究報告

中華民國九十一年十二月

陽明一國志

摘 要

關鍵詞：大屯火山群，火山噴氣，地函源，岩漿庫

利用新的採樣與分析方法於大屯火山群主要火山噴氣地點，包括地熱谷、硫磺谷、中山樓、冷水坑、小油坑、馬槽、大油坑、八煙、四磺坪、大埔等處之火山噴氣與溫泉氣體成份進行分析。分析結果顯示，本地區各處之火山噴氣成份大都以水氣含量佔絕大部分(>90%)，而溫泉氣泡則含有較低之水氣含量；除水後氣體成份則以二氧化碳為主(> 70%)、其次為硫化物與氮氣成份，為典型之低溫火山氣體組成。

由氣體樣品中之氮同位素比值分析結果顯示，大屯火山群之火山噴氣是由源自於地函之岩漿成份與小比例之隱沒沈積物相混合後，再於上升過程中與不同比例之地殼氣體組成相混合，而上升至地表。其中大油坑噴氣有最大之地函來源氣體比例，而地熱谷則最小，暗示大油坑附近地底下可能仍存在有岩漿庫持續逸氣中。

連續四年(1999年3月至2002年11月)之研究期間，氣體樣品之氮同位素比值除了少數地點以外，各地區均並未發現有明顯異常之變化，顯示本地區之逸氣來源與通道相對穩定。而少數地點(地熱谷、馬槽、硫磺谷)於少數時段有異常的氮同位素比值成份變化，此異常時間似乎與發生在台灣北部的大地震活動有關，暗示具有較多地殼來源之火山噴氣成份，有可能受到地震影響而有較明顯之變化；其間之關係則需要進一步之監測資料予以釐清。

ABSTRACT

Keywords: Tatun Volcano Group, Fumaroles, mantle source, magma chamber

We utilized the newly setup methods and procedures for the sampling and measurement of the fumaroles and bubbling gases of hot springs in the Tatun Volcano Group. The result shows that most of the fumarolic samples contain mainly steam water (>95%), however, bubble gases contain much less water vapors (13~65%). The dry gas compositions of the samples are typical compositions of low temperature fumaroles, which dominated with CO₂ (>70%) and minor sulfurous (H₂S+SO₂) and nitrogen contents.

Two stages mixing model is proposed for the sources in studied area based on results of helium, carbon and nitrogen isotopic ratios. The gases were originated from mantle and mixed with small amounts of subducted sediments. Consequently, the gases were mixed with different proportions of crustal gas components while they were ascending to surface. We can estimate the proportions of each end components in the fumarolic samples. Consistent results show that large amount of mantle derived components is involved in the gas samples in this area. The highest helium isotopic ratio was obtained from the fumarolic gas of Da-Yiou-Keng (大油坑; DYK); nevertheless, Ti-Jer-Ku (地熱谷; TRK) exhibits the lowest ratio. It implies that there may exist magma reservoir underneath DYK area.

Continuous monitoring results show that no significant anomalous variations of helium isotopic ratios of the gas samples have been observed in this area during studied period. It suggests that the de-gassing system in this area is relatively steady. However, some data show anomalous variations in TRK, LHK, Ma-Tsao (馬槽; MT), and seems to be associated with big earthquakes occurred in Hua-lien. Further continuous surveillance on gases is necessary for better understanding the relationship between gas variations with earthquakes events.

致 謝

承蒙國科會經費補助成立稀有氣體質譜儀實驗室，期間台大地質系羅清華教授傾全力協助本系統之設計與組裝，本實驗室能夠順利的設立，羅教授居功闕偉；另外，日本廣島大學 Sano 教授、與大阪大學 Matsuda 教授、及 Matsumoto 博士在許多分析技術與資料校正細節的指導與討論、並慨贈標準氣體，使實驗室的設立能夠順利進行。此外，蒙本系鍾孫霖、陳正宏、羅煥記等教授與中研院俞震甫先生在經費上的支持與支援，在此一並致謝。

本研究承陽明山國家公園管理處蔡處長佰祿、楊副處長健源、詹秘書德樞、保育課呂理昌課長、黃光瀛先生及黃琬琚小姐之支持與樣品採集之協助；其中本研究報告部分內容為何孝恆、謝佩珊兩位碩士論文的部分結果。

自 1999 年四年以來研究期間，承蒙台大地質系陳于高教授傾力協助氣體樣品中碳、氮同位素之分析；劉念宗、林博文、張瑞龍、盧毅君、蕭敦仁、呂佩娟、江政鴻等諸位先生協助樣品採集、處理與分析；陳淑珍、沈鈞傳、何蓓芳等諸位先生小姐；文化大學地質系年佩芬、陳勇全同學；台大地質系莊崇暉、張禹璇同學熱心幫忙採集樣品，使本研究能持續順利進行完成，僅此表示誠摯的謝忱。

目 次

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
致謝.....	3
目次.....	4
表次.....	5
圖次.....	5
第一章：研究背景與目的.....	7
第二章：研究方法與原理.....	13
第三章：採樣與分析方法.....	19
第四章：分析結果.....	39
第五章：討論.....	51
第六章：結論與建議.....	75
參考文獻.....	77

表 次

表一：氣體進入四極質譜儀分析器後各質量破碎模式·····	24
表二：各採樣點氣體樣品利用四極桿質譜儀分析去水後之體 積百分比平均組成·····	41
表三：各採樣點氣體樣品之平均氦同位素比值分析結果·····	45
表四：各採樣點代表性氣體樣品之碳同位素比值分析結果·····	46
表五：利用鹼液法採樣之氣體成份分析結果·····	48
表六：利用真空瓶採樣與鹼液法採樣分析之除水後結果比較·····	49
表七：大屯火山區去水氣體平均組成與氦同位素比值關係·····	51
表八：大屯火山區氣體中碳來源比例之計算·····	57
表九：大屯火山區氣體中氮來源比例之計算·····	64
第四章：分析結果·····	39
第五章：討論·····	51
第六章：結論與建議·····	75
參考文獻·····	77

圖 次

圖一：台灣北部岩漿演化之地體構造模式中文摘要·····	8
圖二：台灣北部火山島嶼演化模式·····	9
圖三：大屯火山群已有之定年分佈結果·····	10
圖四：分層的地球有不同的氦同位素比值·····	15

圖五：環太平洋火山岩與噴氣之氦同位素比值分佈·····	15
圖六：隱沒環境之氮氣來源混合示意圖·····	16
圖七：本研究採集火山噴氣與溫泉氣泡的方法·····	20
圖八：殘餘氣體分析儀（RGA）之結構·····	22
圖九：台大地質科學系配置之四極質譜儀分析系統配置圖·····	23
圖十：台大地質系稀有氣體質譜儀分析系統之氣體純化系統·····	27
圖十一：火山噴氣樣品之氮氣純化流程示意圖素比值·····	29
圖十二：利用 Giggenbach bottle 採集火山氣體管線作業示意圖·····	31
圖十三：本研究所採用之 Giggenbach Bottle 採樣瓶值·····	32
圖十四：台大地質科學系所採用分析火山氣體成份氣相層 析儀系統示意圖·····	34
圖十五：本研究之採樣地點·····	40
圖十六： $^3\text{He}/^4\text{He}$ 對 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 作圖·····	43
圖十七：大屯火山地區氣體樣品之 $\text{N}_2\text{-He-Ar}$ 投影·····	54
圖十八：大屯火山地區氣體樣品之 He-Ne 三端元成份投影圖·····	54
圖十九：大屯火山區氣體中之氮與碳來源混合圖·····	58
圖二十：大屯火山群溫泉氣體三端元模擬混合圖·····	61
圖二十一：火山噴氣之氦同位素比值與距離火山口遠近的關係·····	65
圖二十二：大屯火山群各地噴氣之平均氦同位素比值·····	66
圖二十三：大屯火山群各地噴氣由 97 年一月至 99 年五月 之氦同位素比值·····	68
圖二十四：大屯火山群各地噴氣之氦同位素比值隨時間之變化·····	69
圖二十五：大屯火山群各地噴氣之氦同位素比值變化與地震活動之關連 72	

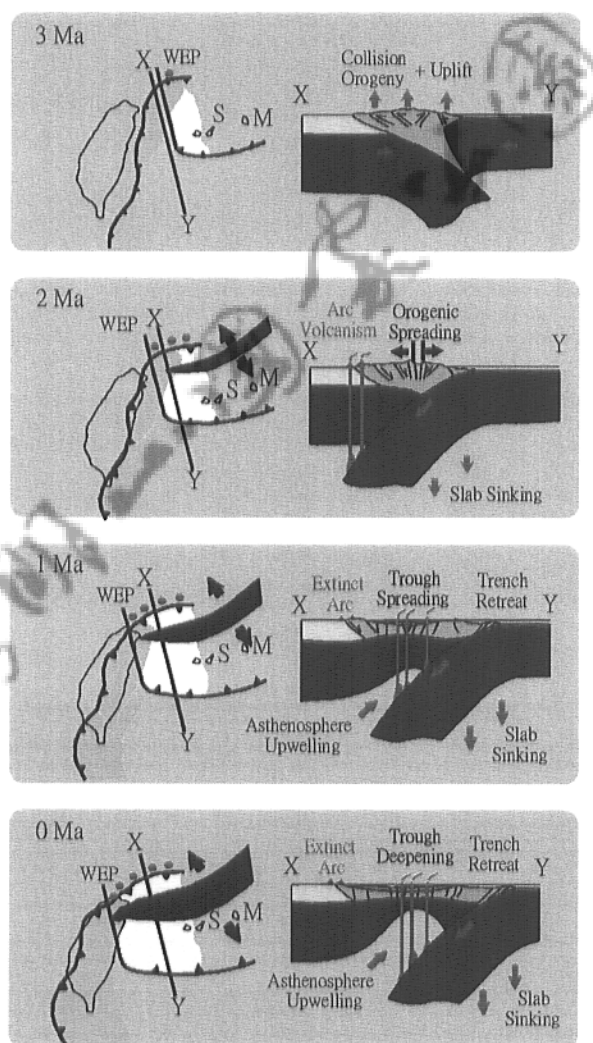
第一章 研究背景與目的

地處西環太平洋火山地震頻繁帶的大屯火山群，其與岩漿活動有關的地熱活動仍然十分頻繁，由火山噴發記錄看來，大屯山最近的一次噴發是在十萬年前 (Song *et al.*, 1996)，依傳統火山之定義可以將之歸類為休眠火山。傳統上地質學家認為台灣北部大屯山與東北外海之諸火山島，是屬於琉球島弧西延的一部份 (如: Juang and Chen, 1989; 陳正宏, 1990)；而 Teng *et al.* (1992) 與 Teng (1996) 則更進一步推測，台灣北部的岩漿活動因為沖繩海槽逐漸向西張裂而將停止活動。

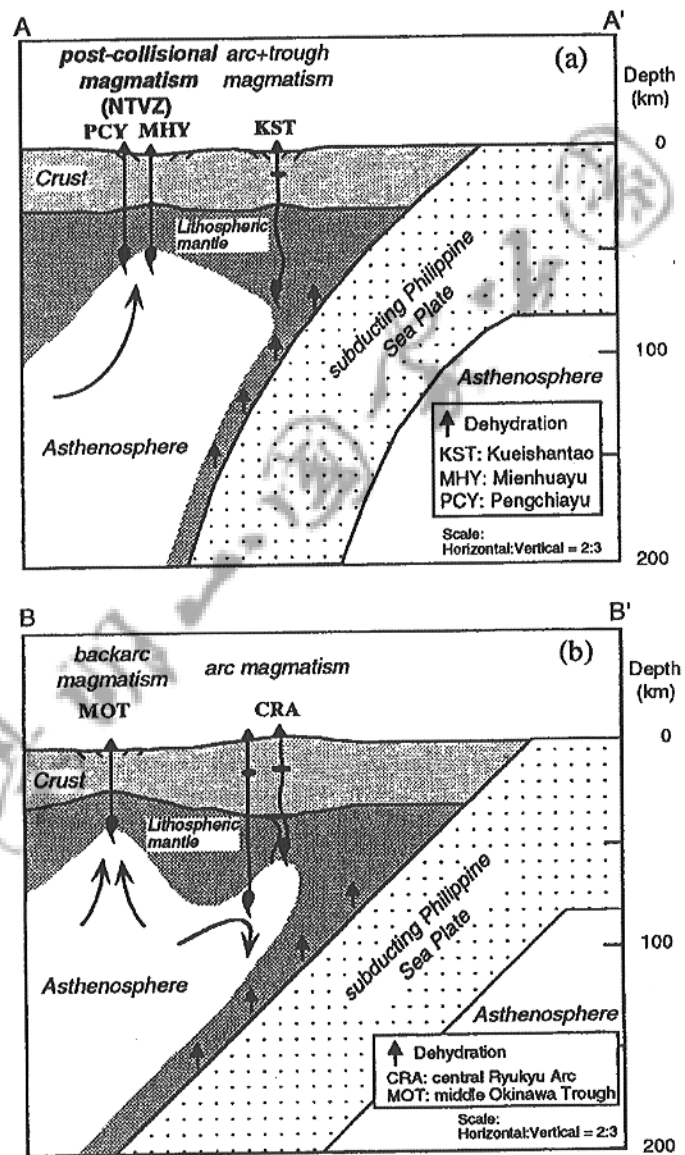
最近 Chen *et al.* (1996) 與 Wang *et al.* (2000) 的研究，則開始挑戰傳統認為台灣北部火山活動是導因菲律賓海板塊隱沒所造成島弧岩漿活動的看法。他們認為這些具有「島弧」地球化學特徵的熔岩，不一定與現在正在進行中琉球海溝隱沒作用所生成的島弧系統直接有關；Wang *et al.* (2000) 指出這些岩漿活動，可能與台灣北部因為碰撞作用所生成的造山崩解張裂作用 (extensional collapse) 有關 (圖二)。若是此說法是正確的，則傳統認為大屯山及北部諸火山島已經逐漸停止活動的看法將必須要作很大的修正，因為台灣北部的張裂活動現正逐步加強發育當中，若是地殼下方有岩漿庫存在，則隨時有可能提供管道給岩漿噴發至地表。

整理現有大屯火山地區的定年結果顯示 (圖三)，大屯火山群於兩百四十萬年以前開始火山活動，之後沈寂了約一百萬年，於約一百三十、四十萬年以前有小規模噴發，之間又停止活動約四十萬年，約於一百萬年前大屯火山群開始甦醒，於 70~20 萬年前火山活動達到最劇烈，而於約 10 萬年以前又沈寂至今，只殘餘了現在仍是十分活躍的熱水噴氣活動。由圖三的火山活

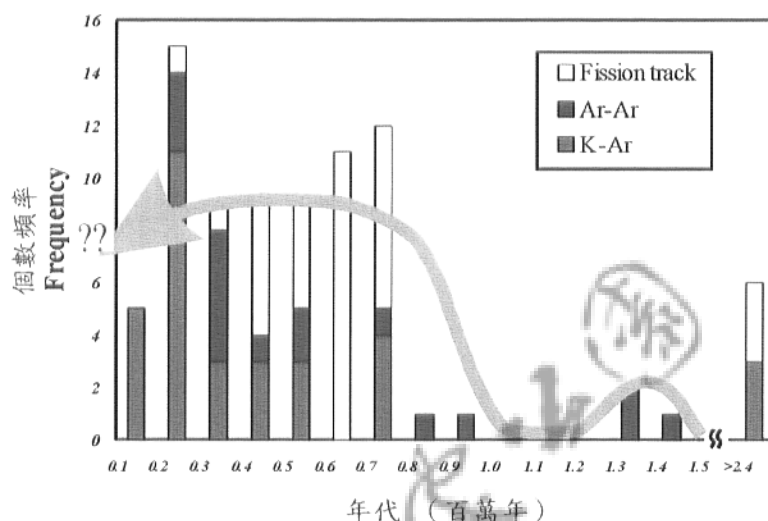
動分佈圖可以明顯看出，大屯山早期曾經「休眠」了兩次，一次長達約一百萬年，而另一次則休眠了約 40 萬年。依照目前大屯山火山噴發的頻率顯示，目前所記錄的最後一次火山噴發至今只有 10 萬年，未來大屯山還要休眠多久無人可以預測，但吾人絕對不能忽略它再次噴發的可能性。



圖一：台灣北部岩漿演化之地體構造模式 (Teng, 1996)



圖二：台灣北部火山島嶼演化模式 (Wang *et al.*, 1999)



圖三：大屯火山群已有之定年分佈結果 (Song et al., 2000)

近數十年來，許多科學家已經知道藉由火山噴出氣體成份可以推斷出此一火山的岩漿性質及活動性。Payne and Ballard 早在 1940 年便已在夏威夷的 Mouna Loa 噴發前的一個月，發現了火山噴氣中所含 H_2S 有大量異常增加的現象；根據對 Ohshima 火山噴氣之 SO_2 含量連續監測，Noguchi *et al.* (1976) 報導其在火山噴發前三個月， SO_2 含量明顯增加；Ohnishi and Kamada (1981) 則發現溫泉噴氣中的鹵素、氬氣、氫氣含量與火山活動有明顯的關連；Casadevall *et al.* (1983) 發現在 Mt. St. Helens 於 1983 年噴發前，其噴氣中 CO_2 含量減少；Oskarsson (1984) 則發現火山噴氣中 CO_2/CO_2+H_2 之比值在火山噴發前突然減少；以現有之資料顯示，岩漿活動之強弱與其噴氣中所含之氬氣含量與同位素比值有明顯關係，距離火山口越近之噴氣，其氬氣含量與 $^3He/^4He$ 比值越高，反之則越低；同一地點之氬氣含量與 $^3He/^4He$ 比值則有隨岩漿活動增強而增加之趨勢 (Sano *et al.*, 1984; Sano and Wakita, 1985;

Symonds *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1994)。由以上各個研究都顯示火山噴氣與溫泉水氣之成分變化與火山活動有明顯的關連。故而火山噴氣與溫泉水氣中之成份與氮氣同位素組成，常被用來作為探討岩漿成因與監測火山活動有效的方法之一。

最近初步的氮同位素研究結果顯示，大屯山地區的噴氣與溫泉氣仍有源於深部地函源的氣體組成 (Yang *et al.*, 1999；楊燦堯，2000)，暗示台灣北部地底下仍有非常大可能性有岩漿庫的存在。依據世界火山學會對於活火山新的定義，Song *et al.* (2000) 根據大屯火山群活躍之地熱活動、與可能存在之岩漿庫，推論大屯火山群應仍屬於活火山。故而對大屯火山活動有系統之分析，為一重要而急迫的工作項目；而利用火山噴氣與溫泉氣之成份與同位素組成變化，則為一有效探討火山噴氣成因與監測大屯火山群岩漿活動的方法之一。本研究將利用氮氣特有的地球化學特性、及碳氣與氮氣同位素比值，與火山氣體與溫泉氣體之組成變化，探討本區火山噴氣之成因與機制，作為往後長期監測火山活動的一個重要資料庫。

陽明山國家公園

第二章 研究方法與原理

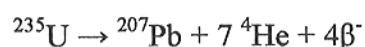
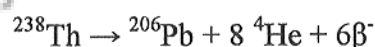
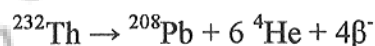
一、氦氣的物理化學特性簡介

氦氣屬於稀有氣體，為化學週期表的零族元素。由本身原子的電子排列結構，決定了它的化學性質極為不活潑，難以和其它元素形成化合物。

氦氣是強烈揮發性的氣體，除氦氣以外，是宇宙中最豐富的元素；然而地球中其豐度卻極低，在大氣的濃度只有 5.24×10^{-6} 。由於氦氣的稀少性、與「惰性」，使其成為很好的「追蹤劑」，可以用來作為討論有關的物理過程 (physical process)，而不涉及極為複雜的天然化學過程，這樣可使得所提出的各種模式能更為接近於真實情況。

氦在自然界中有兩種穩定同位素： ^3He 與 ^4He 是穩定同位素；另外還有半衰期很短的人造放射性同位素： ^5He 、 ^6He 、 ^8He 。

岩石和礦物中的 ^4He 是由鈾和釷蛻變產生的：



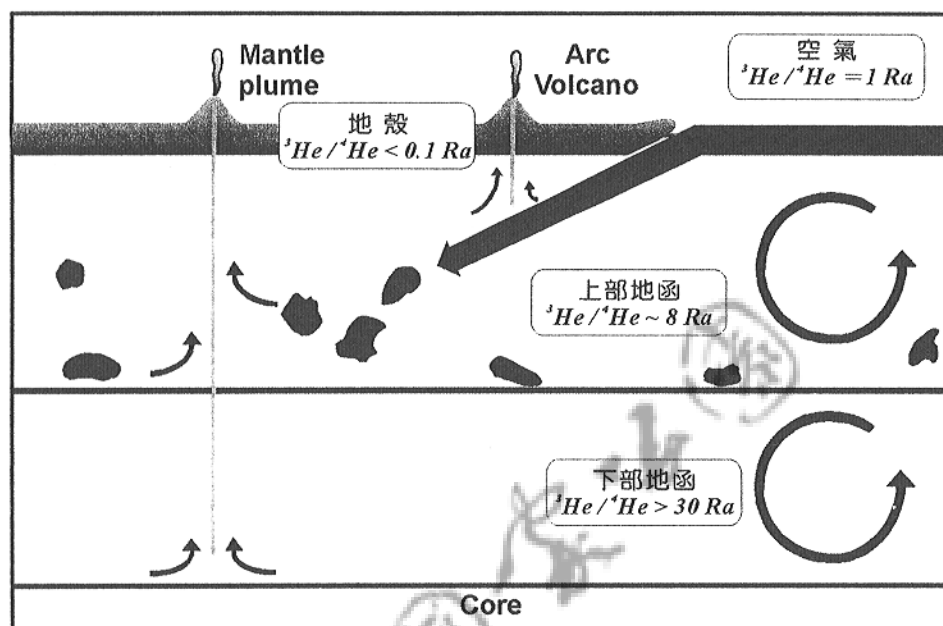
而自然界中除了極少數的放射性反應外 ($^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$ 反應除外)，一般自然界裡沒有其它反應可以生成 ^3He 。

$^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值在天然樣品中的變化很大，在含鋰礦物中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值可高達 1.2×10^{-5} ，而在鈾與釷礦物中則極低 ($< 10^{-8}$)。由於空氣中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值很均一 (1.399 ± 0.013) $\times 10^{-6}$ ，故廣被各實驗室用來當為標準樣品，以利不同實驗室間的比對。一般說來，地球經過脫氣作用後，加上地殼中有很豐

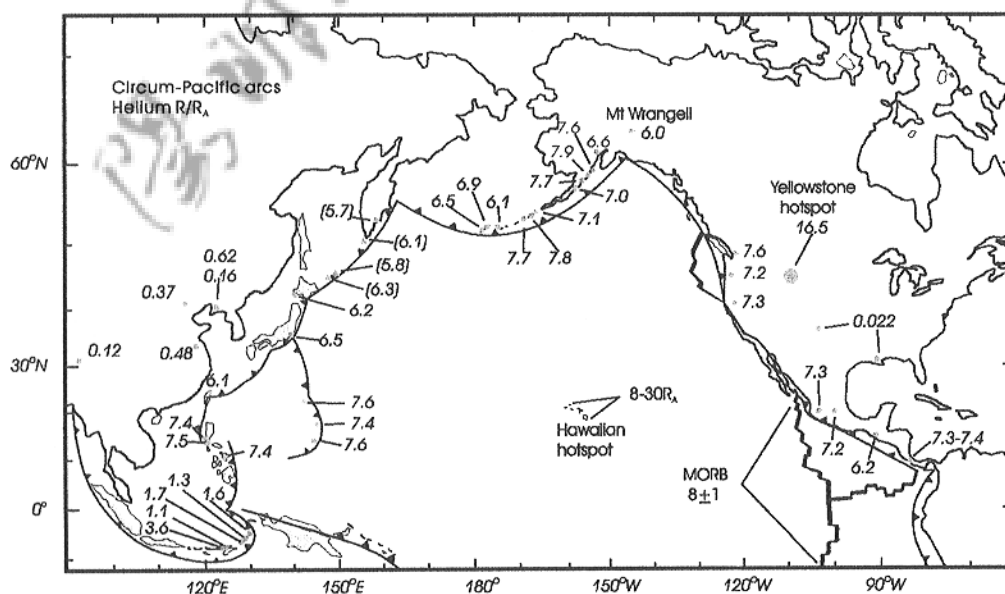
富的鈾及釷元素，故而地殼所含 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值通常會很小（ $0.1\sim 0.01$ 倍大氣比值； $0.1\sim 0.01R_A$ ， R_A 為大氣比值）。而地球剛生成時的原始氦成份（ $^3\text{He}/^4\text{He} > 30R_A$ ），則被保存於下部地函中，故而源自於下部地函的物質通常有很高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值，如夏威夷與黃石公園的岩漿與溫泉（ $8\sim 32R_A$ ）。分析大量源自於上部地函的海底洋中脊玄武岩（Mid Ocean Ridge Basalt），發現他們有非常均一的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值（ $8\pm 1R_A$ ），顯示地函是有分層的，可以分為下部地函與上部地函（如圖四）。

故而由氦同位素比值，我們可以判斷物質是源自於地球的下部地函（ $^3\text{He}/^4\text{He} > 30R_A$ ）、上部地函（ $8\pm 1R_A$ ），或是有地殼（ $0.1\sim 0.01R_A$ ）與空氣（ $1R_A$ ）的混染。

圖五顯示了環太平洋火山岩與噴氣的氦同位素比值分佈，由板塊隱沒造成的島弧岩漿活動其氦同素比值一般小於上部地函比值（ $8R_A$ ），表示岩漿在生成過程中混染了氦同位素比值較小的地殼物質，所以其比值為 $6\sim 7.8R_A$ ；靠近大陸地殼的印尼，顯然有較多的地殼物質混染，其氦同位素比值為 $1.3\sim 3.6R_A$ 。而位於大陸東邊的油氣田組成，則小於空氣比值（ $0.12\sim 0.62R_A$ ）。



圖四：分層的地球有不同的氦同位素比值



圖五：環太平洋火山岩與噴氣之氦同位素比值分佈(Poreda and Craig, 1989)

二、碳的來源與碳同位素值分佈範圍

為了實驗室之間的對比與溝通的方便，於是將測得的碳同位素比值皆再與一國際標準樣做比較，並且以 δ 值表示：

$$\delta = \left(\frac{R_e - R_{std}}{R_{std}} \right) \times 10^{-3} \left(\text{‰} \right)$$

其中 R_e 為檢測樣品中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值； R_{std} 為標準樣的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值； δ 值的單位為 permil (‰)。碳同位素的國際標準樣為 PDB (Belemnite from American, Peedee Formation, Cretaceous, South Carolina)，本實驗結果皆以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 的形式表示。

自然界中的碳有生物圈、地殼、地函、大氣圈與水圈的來源。沉積物中的有機碳以植物及低階生物為主要來源，並且依沉積環境的有不同的組合，例如：陸相沉積物主要來源以陸生植物碎屑為主；湖相沉積物以陸生植物碎屑水生植物與浮游生物為主。而不同沉積物有著不同的碳同位素比值；有機沉積物、石油、煤 $\delta^{13}\text{C} = -18 \sim -38 \text{‰}$ ；海洋加非海洋有機體 $\delta^{13}\text{C} = -7 \sim -30 \text{‰}$ ；清水沉積石灰岩 $\delta^{13}\text{C} = +5 \sim +15 \text{‰}$ ；海洋石灰岩 $\delta^{13}\text{C} = +2 \sim -2 \text{‰}$ 。

而火成岩中的碳則以下列三種型態存在；(1) 碳酸鹽類礦物或液包體中的 CO_2 ；(2) 以石墨或鑽石型態出現的元素碳；(3) 有機分子與碳化物之混合物。其中可代表上部地函的碳酸岩 (carbonatite) 與鑽石 $\delta^{13}\text{C} = -5 \sim -10 \text{‰}$ ；從噴氣孔或冷卻的熔岩流散逸之火山氣體 $(\delta^{13}\text{C})_{\text{CO}_2} = -2 \sim -6 \text{‰}$, $(\delta^{13}\text{C})_{\text{CH}_4} = -20 \sim -30 \text{‰}$ 。

三、氮氣的地球化學特性簡介

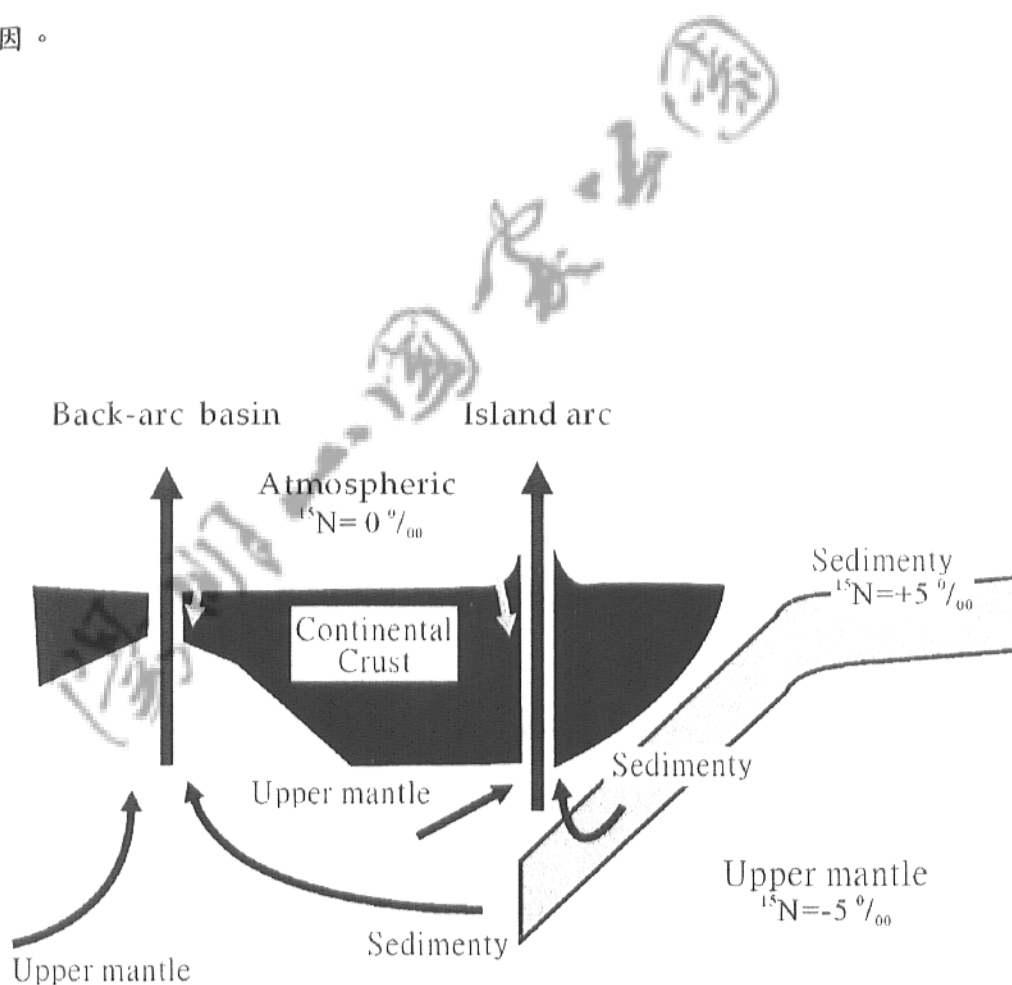
地表的氮氣有 99% 以上存在於大氣，或是以溶解的形式存在於海洋之中；而地表的氮氣儲藏量主要取決於大氣與地函之間的氣體循環交換程度，雖然氮氣由地函脫氣至大氣的速率已可大致估算出來 (Marty, 1995)，但有關於氮氣在隱沒環境地區的地化性質及其氣體循環模式，仍尚待更詳盡的研究與討論。

近年來氮同位素進一步的研究及其同位素值 ($\delta^{15}\text{N}$) 的準確分析，為我們提供了有力的工具，幫助我們釐清『地函—地殼—大氣』系統中，各端成份所扮演角色之重要性。

板塊聚合邊界的島弧或是弧後張裂環境，火山活動所噴發的氮氣，其主要來源有以下三個端成份：(1) 大氣 (2) 地函 (3) 沉積物；我們在地表所採集研究的氣體樣本，則是在其噴發過程中由這三個端成份氣體來源的組成 (圖六)。以日本及紐西蘭島弧地區的火山氣體為例，其噴氣成份含有較空氣高的 N_2/Ar 比值，則被認為是由於隱沒的海洋沉積物提供額外的 N_2 供應來源所致 (Matsuo *et al.*, 1978)。

氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 的定義為： $\delta^{15}\text{N} = [({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{sample}} / ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{air}} - 1] \times 1000$ ，單位為 permil (‰)。大氣之氮同位素值 $\delta^{15}\text{N} = 0$ ‰；地函的 $\delta^{15}\text{N}$ 值則有較大的變化範圍，一般皆落在 -3 ~ -8 ‰ 之間 (Javoy *et al.*, 1984; Javoy and Pineau, 1991; Marty and Humbert, 1997; Cartigny *et al.*, 1997)，目前大致認為上部地函的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大致約為 -5 ± 2 ‰；另外一個氮氣來源的端成份為沉積物，分析洋底沉積物及沉積岩的氮同位素，呈現 ^{15}N 富集的情形；其 $\delta^{15}\text{N}$ 值多落於 +2 ~ +10 ‰ 之間 (Peters *et al.*, 1978)。

由中洋脊玄武岩(MORB)岩樣液包體 (fluid inclusion) 的分析結果發現，氮氣含量與氬氣同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值呈現良好的正相關 (Marty *et al.*, 1995)，可見地函來源的氮氣端成份確實存在；而且不同孔隙率(vesicularity)岩樣分析的 $\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$ 比值幾乎維持定值，推測認為在部份熔融形成岩漿階段，氮氣與氬氣之地化特性應為相近的(Marty, 1995)，可以一併討論用以探討其成因。

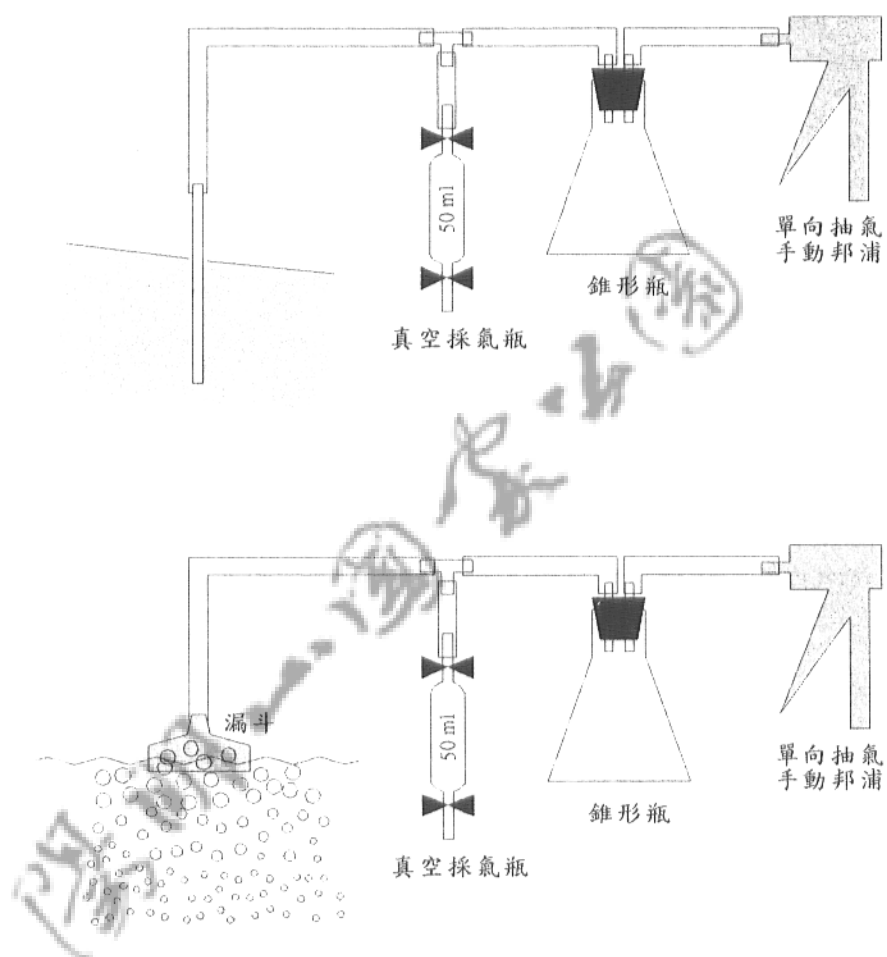


圖六：隱沒環境之氮氣來源混合示意圖

第三章 採樣與分析方法

一、採樣方法

火山噴氣分析最重要的一個步驟，便是採集樣品的方法；能夠避免或減少空氣影響的採樣方法才是好的法子。我們參考國外成功的方法，我們設計了一套採集火山噴氣與溫泉水氣泡的方法，如圖七所示。首先在室內將真空採樣瓶事先抽真空，以不鏽鋼管插入噴氣口，先將導管內的空氣抽淨，俟火山噴氣充滿導管後，便可以打開預抽好真空的採氣瓶閥門，收集噴氣帶回實驗室中分析成份。而溫泉水氣泡，則選擇氣泡茂盛的地方，先將漏斗置於沒有冒氣泡水中方，然後用手動抽氣泵將整個導管空氣抽淨，亦將溫泉水抽滿整個導管，然後便可將漏斗移至主要的冒氣泡處，罩住氣泡後開始利用排水集氣法收集氣體，待整個導管皆已充滿氣泡後，便可打開採氣瓶閥門收氣。通常我們每個地點都最少收集兩個採氣瓶，以確保採樣成功並可相互比對分析結果。



圖七：本研究採集火山噴氣與溫泉氣泡的方法

二、空氣校正

雖然運用了所有可能的方法盡量減少採樣時空氣的混染，由國外的採樣經驗得知，要百分之百採得火山噴氣而完全沒有空氣的混染，幾乎是不可能的。幸好我們可以經由所採集氣體的組成，預先判斷是否有大量的空氣混染。一般說來，火山噴氣中所含的氧氣含量很低 (<1%)，而 He/Ne 比值很高 (He/Ne >1000)；反之空氣中的氧氣量極高，而 He/Ne 比值很低 (He/Ne $\approx$ 0.3)。所以，我們可以透過氧氣含量與 He/Ne 比值，來判斷我們所採集的樣品是否受到空氣的混染。

如前所言，要百分之百避免空氣的混染幾乎是不可能的，然而我們卻可以想辦法將所分析的數據，將源自於空氣的部分組成予以扣除，而校正得到真正源自於火山噴氣的成份。

我們可以合理的假設，所採集的樣品中分析到的 ^{20}Ne 皆來自於空氣（因為空氣中的 ^{20}Ne 含量遠遠高於火山噴氣含量），以下就是校正公式的推導：

a=air; m=measured; c=corrected;

Assume all the Neon ^{20}Ne in the fluid samples come from air;

Hence $^{20}\text{Ne}_a = ^{20}\text{Ne}_m$; and $^4\text{He}_c = ^4\text{He}_m - ^4\text{He}_a$.

$$\begin{aligned}
 ^3\text{He}_m / ^{20}\text{Ne}_m &= (^3\text{He}_c + ^3\text{He}_a) / ^{20}\text{Ne}_m = ^3\text{He}_c / ^{20}\text{Ne}_a + ^3\text{He}_a / ^{20}\text{Ne}_a \\
 &= [^3\text{He}_c / (^4\text{He}_m - ^4\text{He}_a) * (^4\text{He}_m - ^4\text{He}_a) / ^{20}\text{Ne}_a] + (^3\text{He}_a / ^4\text{He}_a * ^4\text{He}_a / ^{20}\text{Ne}_a) \\
 (^3\text{He} / ^4\text{He})_m * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m &= ^3\text{He}_c / ^4\text{He}_c * [^4\text{He}_m / ^{20}\text{Ne}_m - ^4\text{He}_a / ^{20}\text{Ne}_a] + (^3\text{He}_a / ^4\text{He}_a * ^4\text{He}_a / ^{20}\text{Ne}_a) \\
 (^3\text{He} / ^4\text{He})_m * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m &= (^3\text{He} / ^4\text{He})_c * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m - (^3\text{He} / ^4\text{He})_c * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a + (^3\text{He} / ^4\text{He})_a * \\
 & \quad (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a \\
 (^3\text{He} / ^4\text{He})_c * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m - (^3\text{He} / ^4\text{He})_c * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a &= (^3\text{He} / ^4\text{He})_m * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m - (^3\text{He} / ^4\text{He})_a * \\
 & \quad (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a \\
 \rightarrow (^3\text{He} / ^4\text{He})_c &= [(^3\text{He} / ^4\text{He})_m * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m - (^3\text{He} / ^4\text{He})_a * (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a] / [(^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_m - (^4\text{He} / ^{20}\text{Ne})_a] \\
 \rightarrow R_c &= (R_N - R_a N_a) / (N - N_a) ; \text{ where } R = ^3\text{He} / ^4\text{He}, N = \text{He} / \text{Ne ratio}.
 \end{aligned}$$

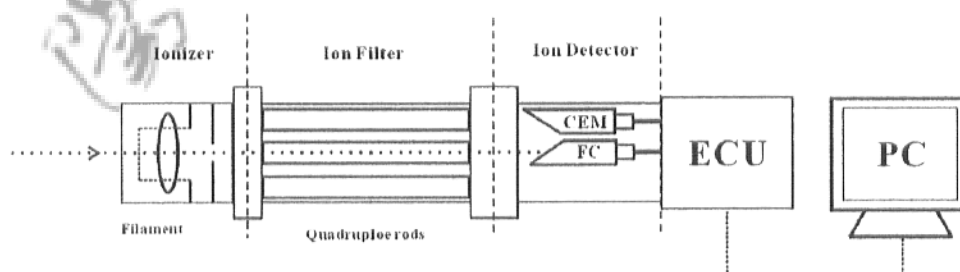
所以，我們若是可以得知空氣的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 與 He/Ne 比值，我們就可以得到校正的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值。值得注意的是，若是空氣的污染太大時 ($\text{He}/\text{Ne} < 1$)，這樣的校正便沒有意義。

三、分析方法

(1) 四極質譜儀

殘餘氣體分析儀 (Residual gas analyzer; SRS RGA100) 為一利用四極桿過濾器 (quadrupole filter) 在高真空環境下，分離出不同離子的質荷比 (m/e)，以偵測出不同的氣體成份，並利用分壓分析 (PPAs: partial pressure analysis) 來達到定量的分析目的。

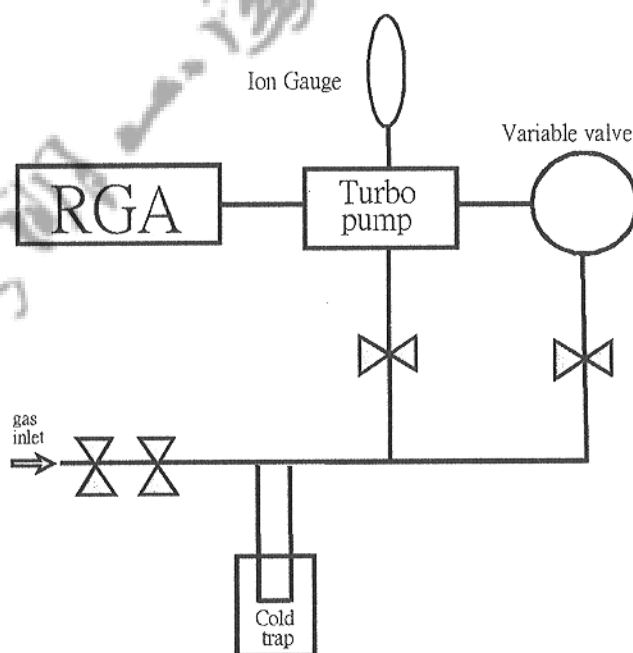
殘餘氣體分析儀 (RGA) 包括了兩個部份：四極磁棒 (quadrupole probes) 及電子控制系統 (ECU: Electronics Control Unit)；整個四極磁棒又可分為三個部份：離子化器 (ionizer)、四極濾過器 (quadrupole filter)、離子偵測器 (ion detector) (圖八)。



圖八：殘餘氣體分析儀 (RGA) 之結構

因為殘餘氣體分析儀需要在高真空環境下 ($<1 \times 10^{-5}$ torr) 才能操作，所以一般接近大氣壓力之氣體樣品是無法直接送進分析儀中分析，而需要經過適當的減壓過程，才能分析其成份。整個減壓與維持高真系統之管線（如圖九：含純化線、機械泵、渦輪分子泵、真空計、真空閥門、與真空計等），加上分析儀便通稱為四極質譜儀分析系統。

氣體樣品進入分析儀時，會被高速電子撞擊成不同質量的帶正電離子，每種氣體在特定之儀器操作環境下會有不同之破裂百分比，表一為常見無機氣體成份，在進入分析儀被電子撞擊後的各質量破碎模式（fragmentation pattern）；每部儀器對在不同操作環境下，對不同氣體成份可能有不同質量破碎模式，需要用標準氣體實際量測才得以進一步確定。



圖九：台大地質科學系配置之四極質譜儀分析系統配置圖

表一：氣體進入四極質譜儀分析器後各質量破碎模式

<i>Gas</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>	<i>m/e (%)</i>
<i>CO₂</i>	44 (78.4)	28 (8.6)	16 (7.1)	12 (4.7)	22 (1.3)	45 (0.8)	46 (0.4)
<i>CH₄</i>	16 (45.9)	15 (39.5)	14 (7.3)	13 (3.7)	11 (1.8)	12 (1.1)	17 (0.6)
<i>N₂</i>	28 (92.6)	14 (6.7)	29 (0.7)				
<i>H₂O</i>	18 (74.4)	17 (17.1)	16 (8.2)	20 (0.2)	19 (0.1)		
<i>O₂</i>	32 (89.4)	16 (10.2)	34 (0.4)	33 (0.1)			
<i>Ar</i>	40 (90.5)	20 (9.0)	36 (0.3)	38 (0.1)	18 (0.1)		
<i>H₂</i>	2 (95.2)	1 (4.8)					
<i>He</i>	4 (100)						
<i>CO</i>	28 (91.6)	12 (4.6)	16 (1.8)	29 (0.9)	14 (0.9)	30 (0.2)	
<i>SO₂</i>	64 (57.8)	48 (28.3)	32 (5.8)	16 (2.9)	66 (2.9)	50 (1.2)	65 (0.6)
<i>H₂S</i>	34 (50.6)	32 (22.3)	33 (31.3)	1 (2.5)	36 (2.9)	35 (1.3)	

質譜儀分析中，通常我們用質量與電荷比(質荷比；*m/e*)代表某物質之分子量(假設大部分粒子都被電子撞擊為帶一價之離子)；由表一顯示在四極質譜儀中，有些粒子會被撞擊成更小的質荷比，因此分子量大的氣體成份，有很大機率會干擾分子量小的氣體成份分析。如甲烷(分子量=16)，便有許多氣體會產生質荷比為16的粒子(如二氧化碳、氧氣、一氧化碳、硫化氫、二氧化硫等)，而可能干擾甲烷之分析，所以我們便取質荷比=15代表甲烷成份(因為沒有其它主要無機氣體成份會產生質荷比=15的粒子)，之後再將其換算成甲烷之總含量。此外，氮氣與一氧化碳有相同之分子量，於四極質

譜儀中並無法輕易分辨，所幸一般天然氣體樣品中所含氮氣含量 ($>2\%$) 遠大於一氧化碳含量 ($<500\text{ppm}$)，所以我們可以用質荷比 28 代表氮氣成份。

無可避免地，有些成份會被其它氣體成份所產生之其它峰值干擾，如氮氣便會受到二氧化碳所產生約 8.6% 質荷比 28 的峰值干擾；氧氣則會受到硫化氫、二氧化硫之干擾，所以分析成份必需要針對可能干擾的峰值加以校正。因為本研究所分析氣體樣品皆含有高量之二氧化碳，對氮氣含量分析值會產生極大干擾，所以其分析值皆需經過二氧化碳之校正才行；此外，本計畫分析樣品中含有很高之硫化氫與二氧化硫，所以必需特別對氧氣分析值做特別之校正。

樣品分析前，我們都需先量測空白樣品各成份之背景值，以做空白值校正。氣體放入真空純化線（圖九）前，需確定前次樣品已被完全抽離；俟管線真空系統達 $<5 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 壓力時，才可以將樣品放入管線分析。

利用可微調真空閥門 (variable valve) 調整，使進入四極質譜儀的氣體樣品壓力可以穩定地維持在約為 $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ，之後即可進行分析。通常每 6-10 秒即可快速掃瞄所有氣體成份一遍，並記錄其個別分壓；每次分析通常取 10-15 筆資料加以平均，經過空白值校正後，由所有氣體成份分壓總和求得各氣體成份所佔之氣體分壓百分比。每天開機分析皆固定分析標準空氣，確保樣品分析準確度。一般說來，整體分析誤差小於 5% ；唯若個別氣體成份小於 1% 時，誤差可能達 10% 。

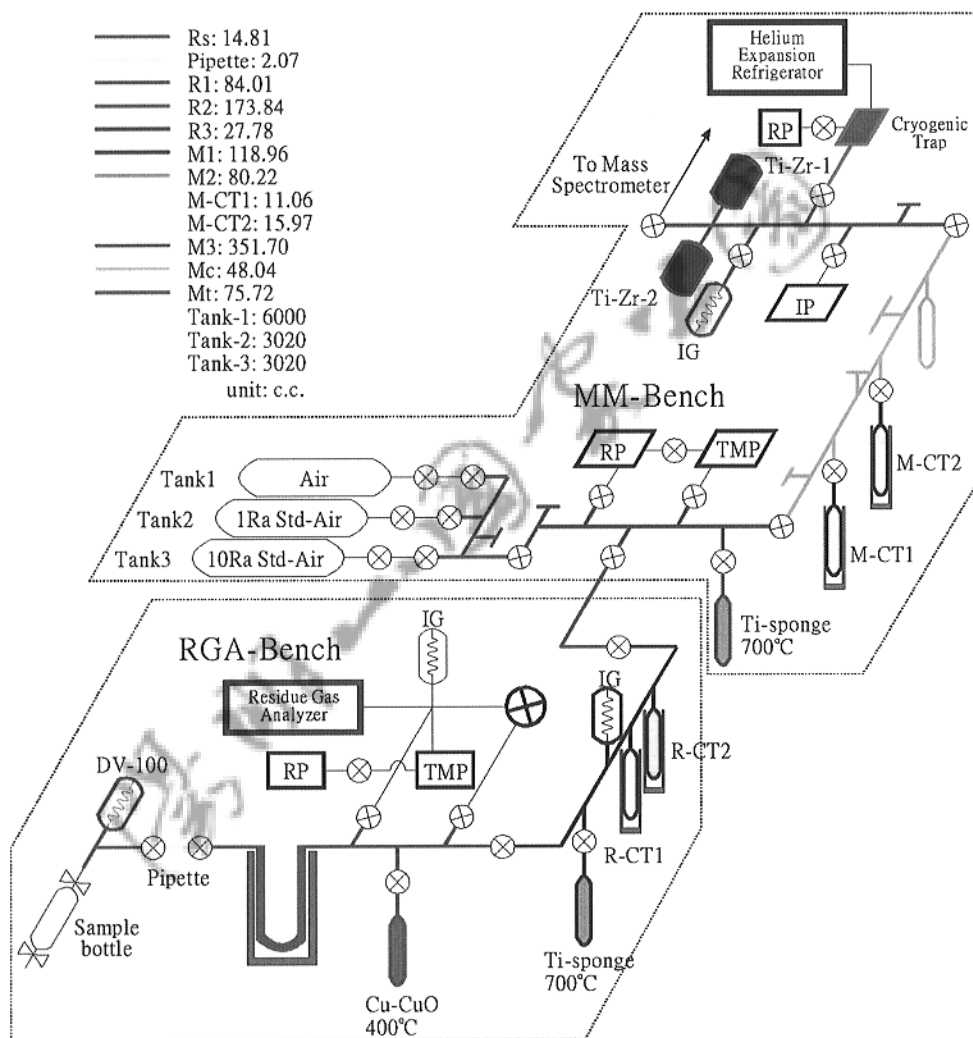
(2) 氦同位素比值分析

台大地質科學系新設立的 MM5400 稀有氣體質譜儀分析系統，配備有兩階段的氣體純化系統，第一階段第一組氣體純化系統專供流體樣品分析用（圖十），配備有一組渦輪分子泵(Turbo molecular pump; TMP)、旋轉泵(Rotary Pump)與多個真空計(gauge)；Cu-CuO furnace、cold-trap、Ti-sponge、charcoal trap、及前述之四極桿質譜儀 (SRS RGA100)。在樣品經過初步的水氣吸除後，可以直接用四極桿質譜儀快速地分析樣品所含的氣體組成與含量；經過 Cu-CuO 高溫反應(400°C)與液態氮的吸附後，則可以去除主要氣體含量之干擾，而進一步分析微量氣體的含量。分析完氣體含量後，氣體則先經過液態氮、Ti-sponge、與 charcoal trap 初步的純化，確定氣體壓力未超過 10^{-4} torr 後，使予進入下一組純化系統。

第二組氣體純化系統則專門給固態樣品及純化過的流體樣品使用（圖十），配備有一組渦輪分子泵、旋轉泵與離子泵(Ion Pump)、多個真空計、及一個可溫控的超低溫氮氣冷凍泵(cryogenic pump)。本組純化系統可以分為兩階段：第一段為較「髒」氣體的純化，經過 Ti-sponge 高溫(650°C)與 charcoal-trap 液氮的初步純化後，大部分的活性氣體與重稀有氣體應該都被去除，可以進入第二段純化系統，由兩個 SEAS Ti-Zr 吸附泵進一步去除活性氣體，然後經由超低溫冷凍泵(15°K)，可以將所有稀有氣體吸附集中於最後一段，依序升高溫度釋放出氣體後，便可分析氦氣(34°K)與氖氣(70°K)及其他稀有氣體的同位素含量與比值。

整體說來，本系統有極高的靈敏度 (gain of Faraday $\sim 10^{11}$; Daly detector $\sim 10^{13}$)，有極低的背景值與最小偵測值 (10^{-12} ccSTP[He])；以標準空氣重複分析亦可達很好的再現性 ($\pm 2.19\%$)；另外配製有富化標準氣體 ($\sim 9R_A$) 亦有極佳的準確度 ($\pm 2.00\%$)，將可作為往後分析的標準樣品。

The Purification Line of the Noble Gas Mass Spectrometer



圖十：台大地質系稀有氣體質譜儀分析系統之氣體純化系統

(3) 碳同位素比值分析

以下為本研究所採用之碳同位素分析純化步驟：

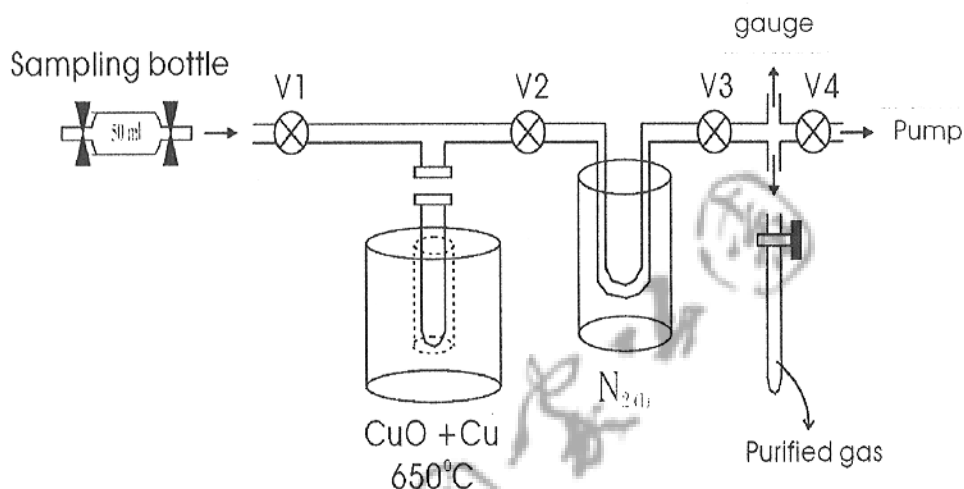
1. 將採樣瓶接上二氧化碳萃取系統，抽真空使系統到達 10^{-4} torr 以下，關閉幫浦閥門，上酒精加液態氮槽，轉開採氣瓶，使瓶內的氣體釋放至系統中，等待 3~5 分鐘。利用乾冰槽與酒精加液態氮槽的低溫，在氣體經過浸泡於槽中的 U 形管時，水氣和二氧化硫與硫化氫氣體會分別被凝結於兩個 U 形管中。
2. 上液態氮槽於壓力計下方的玻璃管，打開閥門，等待 3~5 分鐘，系統中的 CO_2 將凝固於由液態氮槽所包圍的玻璃管中。
3. 加滿液態氮，打開幫浦將系統中包括 O_2 、 N_2 剩餘氣體抽掉。將壓力計下兩側的閥門關閉，再將壓力計下方的液態氮槽換成乾冰槽，釋放 CO_2 ，並讀壓力值，換算成 CO_2 的莫耳數。
4. 將長 25cm，外徑 6mm 的玻璃標本管套上液態氮槽，打開閥門，讓 CO_2 凝結在標本管中，並以高溫火焰封住標本管，即完成 CO_2 的純化工作，準備進行氣相比值質譜儀分析。

純化後的 CO_2 ，利用氣相比值質譜儀 (Delta Plus, Finnigan Mat, Germany) 進行碳同位素分析，所得結果以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 的格式表示。

(4) 氮同位素比值分析

氮氣純化萃取線之設計，除了必須將樣品氣體中的氮氣與甲烷完全去除外，最重要的還是必須顧慮純化過程對氮濃度的稀釋問題，若是經過太繁複的純化步驟，很可能會使樣本之氮氣濃度降低至無法分析的程度。兼顧濃度

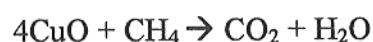
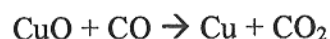
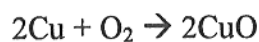
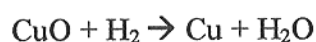
稀釋效應與純化不足的考量因素，我們設計了一套氮氣純化線（圖十一）。



圖十一：火山噴氣樣品之氮氣純化流程示意圖

純化線主要的設計原則有二：(1) 盡量縮小純化線體積；(2) 務求將樣品氣體中，容易造成氮同位素分析干擾的 H_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 等氣體除去，使樣品氮氣進入質譜儀分析時，不受這些氣體影響。

純化過程中，高溫爐（650°C）能使 H_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 等氣體與爐中之 CuO 及 Cu 產生氧化還原反應（化學式如下），完全反應成為水氣與二氧化碳；再以液態氮低溫將水氣與二氧化碳攫取保留在 U 形管中，僅存氮氣得以通過而被收集。



純化後之樣品氣體，可置入台大地質系之「氣相比值質譜儀 (Delta plus, Finnigan Mat, Germany)」進行氮同位素分析，此分析數據應能代表大屯火山地區火山氣體之氮同位素比值。

(5) 新的火山氣體分析方法

為了能將火山氣體中各種不同化學特性的氣體組成 (H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CH_4 、 HCl 、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar ...) 做準確的分析，本實驗室近來參考各國著名火山研究實驗室採樣方法，希望發展一套較為完善的採樣方法。此方法由紐西蘭化學家 (Giggenbach, 1975) 首先發展出，故此種採樣瓶以其名稱之 Giggenbach Bottle；此方法之原理即採樣過程簡述如下：

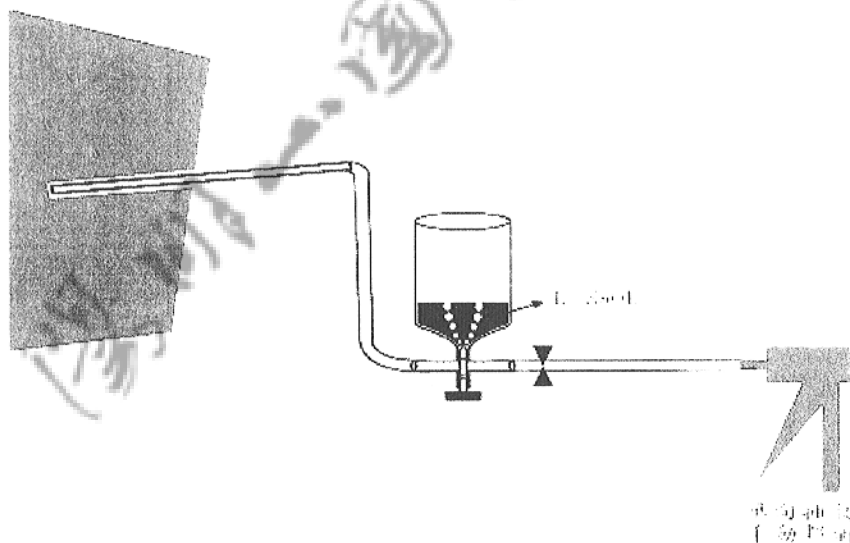
低溫火山氣體中主要是以水蒸氣及二氧化碳為主 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 > 90\%$)，其次為硫化氫及二氧化硫等硫化物氣體及氮氣，而硫化氫及二氧化硫是相當易溶於水的噴氣組成氣體；因此，在採集火山氣體樣本時，易因水氣不易完整收集，或是大部分 H_2S 及 SO_2 溶於水中，易造成分析氣體組成時的顯著的負偏差(使分析值遠較真值為低)。

採集過程將應用已預先抽真空的 Giggenbach Bottle，其中的鹼液 (4N NaOH) 將富集這些氣體 (H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 HCl)，使之先溶解於鹼液中，其它不易溶解的氣體如 (CH_4 、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar) 等則可相對富集於採樣瓶鹼液上方部分的空間中；返回實驗室後，再分別以氣相層析儀與化學分析方法來解析 Giggenbach Bottle 底部鹼液與鹼液上方氣體組成，如此可獲得更完整的火山氣體組成。

取樣時，已預先抽真空的 Giggenbach Bottle 倒立接上採樣管線中，以手動幫浦將管線中的空氣抽離，並讓火山噴氣大量流洗採樣管線，以使降低採

樣管路中空氣的污染比例至最低；接著採樣瓶與幫浦相連的一端封閉，緩緩轉開瓶栓閥（考慮噴氣口出氣流量，使採集噴氣過程中鹼液氣泡大，鹼液不洩漏為原則，瓶栓依各噴氣口情形盡量轉開），使火山噴氣能大量通過鹼液進入瓶中。因 Giggenbach Bottle 的真空體積大及鹼液溶解火山噴氣成分中大量酸性噴氣氣體 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 HCl 的特性，採樣時間會較玻璃真空採樣瓶持久，時間依各噴氣組成不同可數分鐘至 30 分鐘以上。

採樣時，觀察吸入鹼液氣泡的大小與流量，判定 Giggenbach Bottle 收集樣本氣體的完成與否；而鹼液因為溶入大量水氣與二氧化碳，以及其他酸性氣體而有明顯的體積增加。



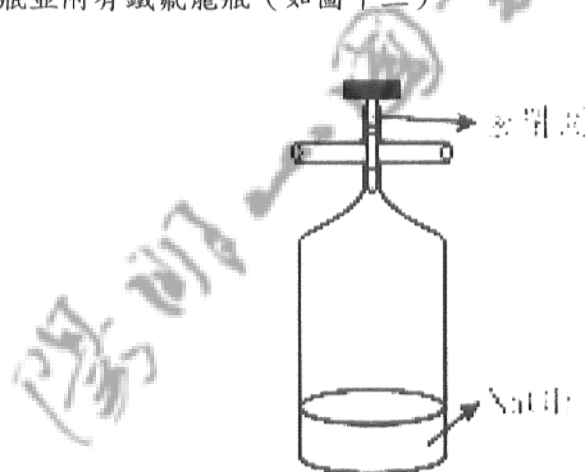
圖十二：利用 Giggenbach bottle 採集火山氣體管線作業示意圖

Giggenbach Bottle 的優點就是能完整且大量的收集火山氣體，對於原本含量稀少的氦及氬氣有相當好的富集效果；相對於傳統方法甚至可達到數十倍的富集程度。但另一方面，由於要分別分析氣體及溶液的組成，必須使用到氣相層析儀（GC）、與離子層析儀（IC）等儀器及傳統化學分析方法，使得一個樣品的總分析時程會相對較長。

目前對於此套方法中採樣瓶的氣體保存能力、採樣過程與採樣後氣體的品質及各種分析方法得到之結果正不斷測試改善以規劃出一套完整的火山氣體組成分析。

（a）製備 Giggenbach Bottle 採樣瓶

本研究所採用之 Giggenbach Bottle 採樣瓶為一圓柱型圓底體積約 320mL 玻璃瓶並附有鐵氟龍瓶（如圖十三）。



圖十三：本研究所採用之 Giggenbach Bottle 採樣瓶

注入瓶中的鹼液為 4N NaOH 50mL (160g NaOH/L)，製備則使用蒸餾水經煮沸冷卻後要立即使用來製備以降低空氣中 CO_2 為鹼液吸收量。Giggenbach Bottle 瓶內的總容積 V_f 利用乾燥的 Giggenbach Bottle 空瓶秤重 W_1 ，與之後

注滿水的 Giggenbach Bottle 重 W_2 之間的重量差來求出 Giggenbach Bottle 容量：

$$V_f = (W_2 - W_1)_g / 1.00_{(g/mL)} \quad (mL)$$

Giggenbach Bottle 氣體採集量則取決於幾點：如鹼液 NaOH 的消耗、鹼液體積增加對其上部真空的消耗、以及 CH_4 、 N_2 、He、Ne、Ar 等難溶氣體對鹼液上部真空體積的消耗。鹼液主要的缺點是任何過多的 NaOH 鹼液都會與 CO 一氧化碳反應，且速率與鹼液濃度成正比：

$$dP_{CO} / dt = k P_{CO} [OH^-]$$

室溫下，瓶中 CO 一氧化碳與 1 N NaOH 接觸反應，CO 半衰期為 20 天，且反應速率與鹼液 NaOH 濃度成正比。只有盡快分析氣樣或藉由調整到最適合的 NaOH 濃度來減少鹼液對 CO 的損耗。

(b) 火山氣體樣品分析步驟

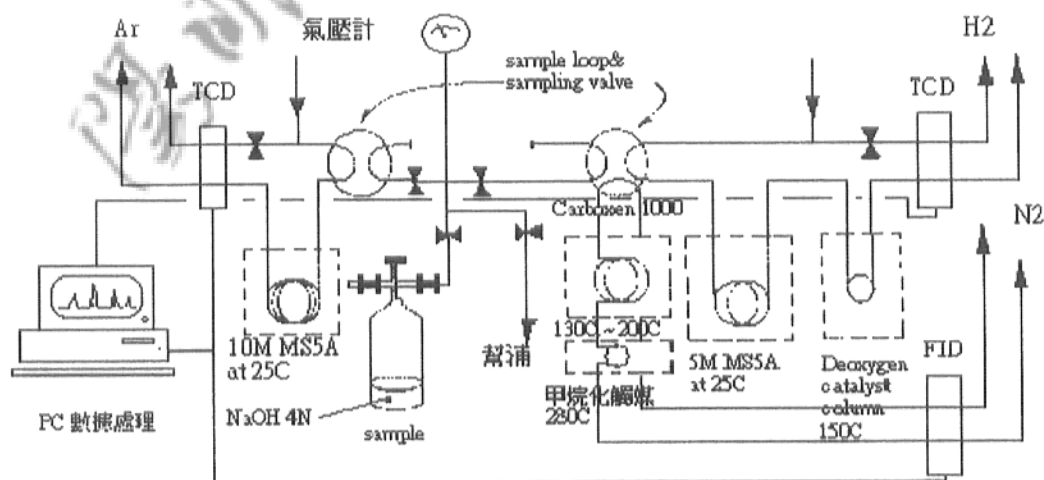
噴氣樣品分析的第一步是先以氣相層析儀 (GC; Gas Chromatography) 進行非溶解性氣體如 CH_4 、 H_2 、 N_2 、He、Ne、Ar 等分析。若先分析鹼液只會較為困難，且易致樣品損耗及空氣污染樣品。氣體樣品若須進行氮同位素分析時，則仍先以氣相層析儀分析氣體樣品後，再經真空系統以兩玻璃瓶分裝。

層析分析的原理係藉移動相通過靜相達到分離的效果。混合物中的各成份在靜相和移動相之間的分配係數不相同(即親和力不同)，使其在管柱中的滯留時間不相同而得以分離出來。若化合物與靜相(管柱填充物)親和力較強，則沖提較慢(即滯留時間長)，而化合物與移動相(載送氣體)的親和力較

強，則沖提較快(即滯留時間短)。適用於在分析條件下不易被裂解或發生化學結構改變的可揮發性有機物，移動相為惰性氣體，通常為氦氣及氮氣。

氣相層析儀載送氣體流量的確認，使用簡易又可靠的皂泡流量計即可使樣品經氣相層析儀後各成分滯留時間保持固定。使層析儀上的分離管柱能通入適當流量之氣體，使各成分出現的時間保持一定以便於識別。我們以三種各自獨立的氣相層析儀系統同時並全面性地來進行氣體樣品分析工作，並且氣相層析儀中每一個偵檢器須搭配不同的分析管柱及載送氣體，用以檢測不同特性之氣體成份。

各偵測器以不同設定條件測試，調整載送氣體流速及烘箱溫度等至最佳化狀態以達測量許可解析度。在使用各偵測器檢測試樣氣體成份之前，需事先以已知成份含量之標準樣品來製作出各偵測器適用成份的檢量線，以比對出待測量樣品中各個氣體成份的含量。



圖十四：台大地質科學系所採用分析火山氣體成份氣相層析儀系統示意圖

氣相層析儀的檢量線的建立是經由一系列分析純氣體及已知濃度之混合氣體組成來建立。

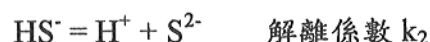
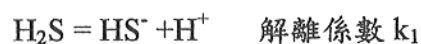
所得的是 Sample Loop 體積中量測目的組成的含量，管路中的氣樣並未進入氣相層析儀分析；所以試樣氣體樣品的總體積應為 $(V_f - V_c + V_G)$ 。關係式中 V_f 為 Giggenbach Bottle 的容積， V_c 為採樣後鹼液的體積， V_G 為 GC 進樣系統的總體積。在完成氣態樣品以 GC 及同位素分析後，瓶中鹼液移入量筒來量測知液態鹼液樣品的體積 V_c 。

然而氣相層析儀的進樣系統管路內徑總體積難以直接量測得到，故利用已知容積的 Giggenbach Bottle，室內大氣壓力數值 P_{atm} ，開瓶栓使瓶中氣壓與大氣壓力平衡後栓緊；Giggenbach Bottle 套接上氣相層析儀進樣系統抽真空後，隨之開瓶栓模擬進氣動作讀出壓力數值 P_G 。可由關係式：

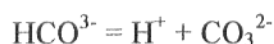
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{即} \quad P_{atm} V_f = P_G (V_f + V_G)$$

已知 V_f —Giggenbach Bottle 的容積； V_G 為氣相層析儀進樣系統的體積則可求出。重複上述步驟數次可求出較精確進樣系統 V_G 總體積值。

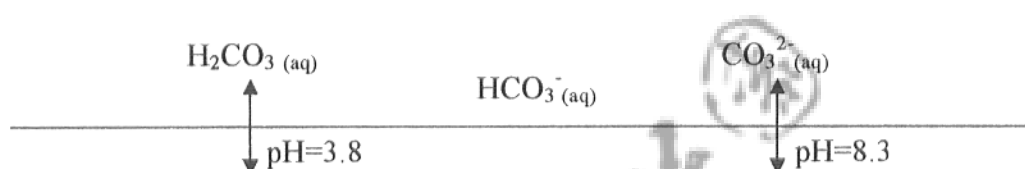
在試樣氣體樣品分析流程完畢後，即展開鹼液樣品的分析。鹼液中主要溶解的氣體有 H_2S 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 HCl 等...其中組成 H_2S 硫化氫雖解離常數 k_2 極小。 H_2S 因溶解於強鹼液中，大量的 OH^- 使第二解離反應易向右進行，使 H_2S 可以 S^{2-} 物種存在於鹼液中



二氧化碳溶於鹼液中形成 CO_3^{2-} 因為



並且溶液中主要物種與 pH 值關係密切



由上所示，僅滴定定量 $\text{pH}=3.8$ 到 $\text{pH}=8.3$ 的 HCO_3^- 含量，即可獲得溶入鹼液中 CO_2 的量。

另外， SO_4^{2-} 離子可使用 IC 離子層析儀來偵測含量；因 IC 所使用的流洗液組成與待分析物種 CO_3^{2-} 相當而無法順利分離；IC 對 CO_3^{2-} 偵測方法發展已有適當管柱可用，考慮使用 IC 替用滴定方式對 CO_2 定量。

原計劃是利用 IC 來分析樣品中 Cl^- 的含量，然而因樣品中 SO_4^{2-} 離子含量相較於 Cl^- 的含量過於懸殊，利用 IC 來分析時不但需個別稀釋，欲分析的 Cl^- 的含量過低使溶液中 SO_4^{2-} 仍易過高使敏感的層析管柱失效，所以對 HCl 的定量方式為參考國內環境檢驗方法後選擇以滴定的方式進行。

以已氧化鹼液樣品經酸化後，以硝酸汞溶液滴定，在混合指示劑 Diphenylcarbazone-Bromophenol blue 存在時，氯離子與硝酸汞生成不易解離之氯化汞，在滴定終點多餘之汞離子與 Diphenylcarbazone 形成藍紫色複合物。計算硝酸汞滴定溶液的消耗量即可推得 HCl 的含量。

火山噴氣中含有複雜多量的硫化物釋出，硫氧化價數多變可以多種物種形式出現，對其定量工作有一定的困難。某些硫化物的存在對其它物種的分析工作形成干擾，鹼液分析前必須依分析標的物種去作適當前處理來去除硫化物干擾。

對於許多火山噴氣分析實驗室中的工作而言，經常耗費許多資源在單離出個別的硫化物。因為硫化物 H_2S 、 SO_3 、 S_8 、 SO_2 之間快速的轉換、含量易受採樣技巧、採樣管路及採樣環境影響很明顯，所以常見省略元素硫僅只有 H_2S 、 SO_2 出現在報告上。於是，紐西蘭化學家 Giggenbach 引入「平均氧化態」的概念 Average Oxidation State - 以參數 N 來描述火山噴氣中 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 及 S_8 硫化物組成並以其中公式的計算結果來估計 H_2S 、 SO_2 的含量。

Average Oxidation State

$$N = \sum n_i A_i / A_{ST}$$

$$A_{ST} = \sum A_i \quad \text{代入}$$

$$A_{SI} = \sum (6 - n_i) A_i / 2$$

$$N = 6 - (2 A_{SI} / A_{ST})$$

$$= A_{ST} (3 - N/2)$$

$$\begin{cases} X_{\text{SO}_2} = X_{ST} (2 + N) / 6 \\ X_{\text{H}_2\text{S}} = X_{ST} (4 - N) / 6 \end{cases} \quad X_{\text{H}_2\text{S}}、X_{\text{SO}_2} \text{ mole fraction}$$

n_i 各種硫原子的氧化價數(如 H_2S 為-2； S_8 為 0；+6 為 SO_4^{2-})

A_{SI} 以鹼碘滴定法決定其值

A_{ST} 總硫量

陽明山國家公園

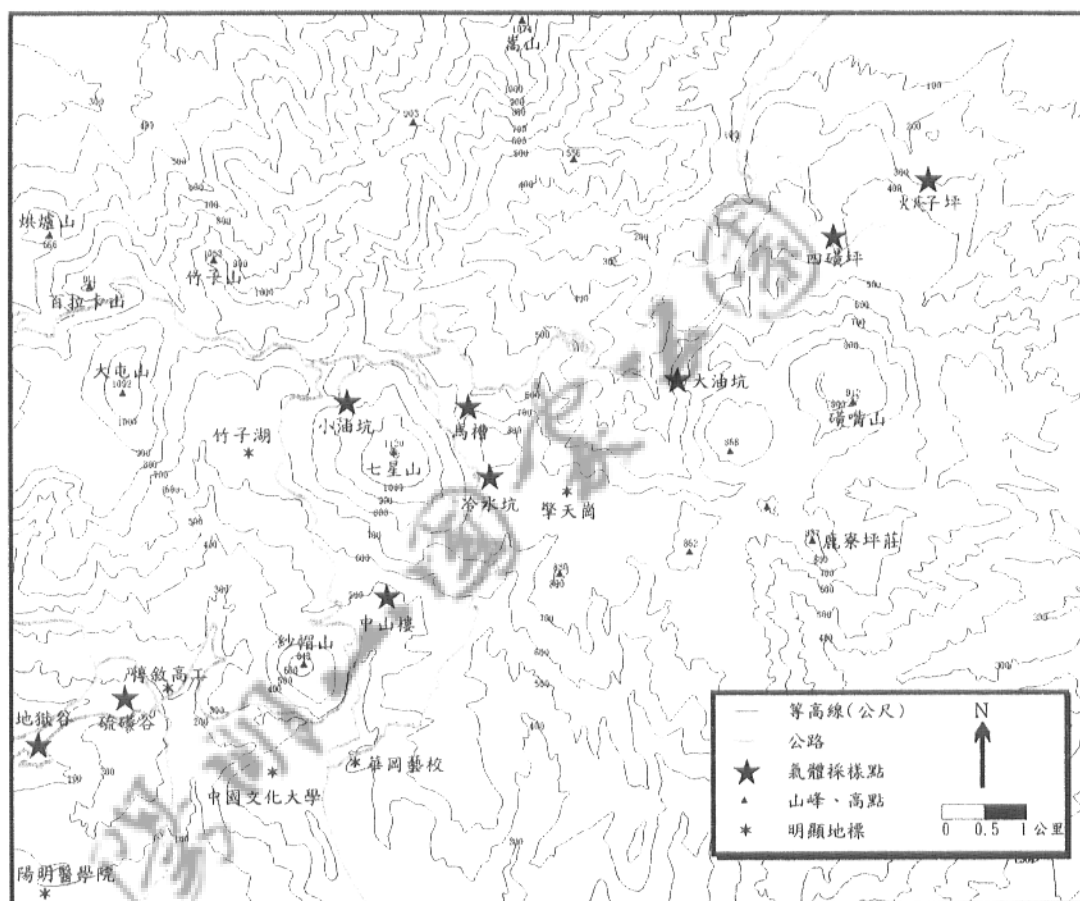
第四章 分析結果

一、火山噴氣主要氣體組成

本研究長期分析大屯火山地區之火山噴氣及溫泉氣泡，主要採集地點有地熱谷（TRK）、硫磺谷（LHK）、中山樓（CSL）、冷水坑（LSK）、小油坑（SYK）、馬槽（MS）、大油坑（DYK）、四磺坪（SHP）等八處（圖十五），我們亦分析了金山大埔溫泉（TP）、與八煙噴氣（BY）之代表性溫泉氣泡組成；其中硫磺谷同時有火山噴氣（LHK-1）與溫泉氣泡（LHK-2）兩類氣體樣品，可幫助我們了解同一地點之火山噴氣與溫泉氣泡是否會有不同之分析結果。

表二整理了利用四極桿質譜儀分析各採樣點氣體樣品去水後之體積百分比平均組成，由分析結果可以看出，各採樣點去水後之氣體組成皆以二氧化碳為主（68%~91%），氮氣與硫化氫(H₂S)含量次之，而二氧化硫(SO₂)含量則僅佔少量。此一組成與世界其他地區之低溫火山噴氣組成相近。

一般說來，火山氣體中含有極低之氧氣含量（<1%），而樣品分析結果中所含過量之氧氣成份，一般相信是源自於採樣過程與分析過程中空氣的污染，空氣污染會造成原本氣體樣品中氮氣、氧氣、與氫氣相對體積百分比大幅的增加，同時造成其它主要成份（如：二氧化碳、甲烷）相對含量大幅的減少，所以由樣品中氧氣含量之多寡，我們可以判斷出空氣污染程度。一般說來，當氧氣含量大於 5%去水後體積百分比時，便代表此樣品已嚴重受到空氣污染，不能代表真正樣品氣體組成。由分析結果看出，氧氣含量影響了同一地區氣體樣品中組成含量，故而當需要利用氣體成份討論氣體成因時，要特別注意空氣污染對於樣品可能的影響。



圖十五：本研究之採樣地點

表二：各採樣點氣體樣品利用四極桿質譜儀分析
去水後之體積百分比平均組成

採樣地點	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂ S	Ar	CO ₂	SO ₂
大油坑火山噴氣	0.29	10.97	2.18	0.88	0.12	85.79	0.03
中山樓溫泉氣泡	0.55	7.74	1.25	11.26	0.12	79.08	0.11
四磺坪溫泉氣泡	1.06	5.07	1.03	6.77	0.05	86.02	0.07
硫磺谷溫泉氣泡	0.99	5.74	1.16	6.07	0.08	85.97	0.09
硫磺谷火山噴氣	0.74	7.63	1.36	12.98	0.09	77.21	0.13
冷水坑火山噴氣	0.53	8.25	1.29	17.96	0.10	71.88	0.24
小油坑火山噴氣	2.27	7.25	1.48	5.53	0.09	83.37	0.06
馬槽溫泉氣泡	2.88	4.74	1.01	2.03	0.06	89.28	0.04
地熱谷溫泉氣泡	0.63	4.91	1.14	7.99	0.14	85.19	0.13
八煙噴氣	0.02	0.01	0.00	0.61	0.00	99.28	0.08
大埔溫泉氣泡	0.91	0.12	0.43	0.01	0.03	98.49	0.01

在火山噴氣量較少的地點所採得的樣品，於採樣過程中通常有較大機會受到空氣的污染，而利用排水集氣法所採集的溫泉氣泡樣品（圖七），往往比同一地點所採得之火山噴氣樣品有較低的氧氣含量，代表樣品受到較少程度的空氣污染。

值得注意的是同一地點之火山噴氣樣品，明顯比溫泉氣泡樣品有較高的

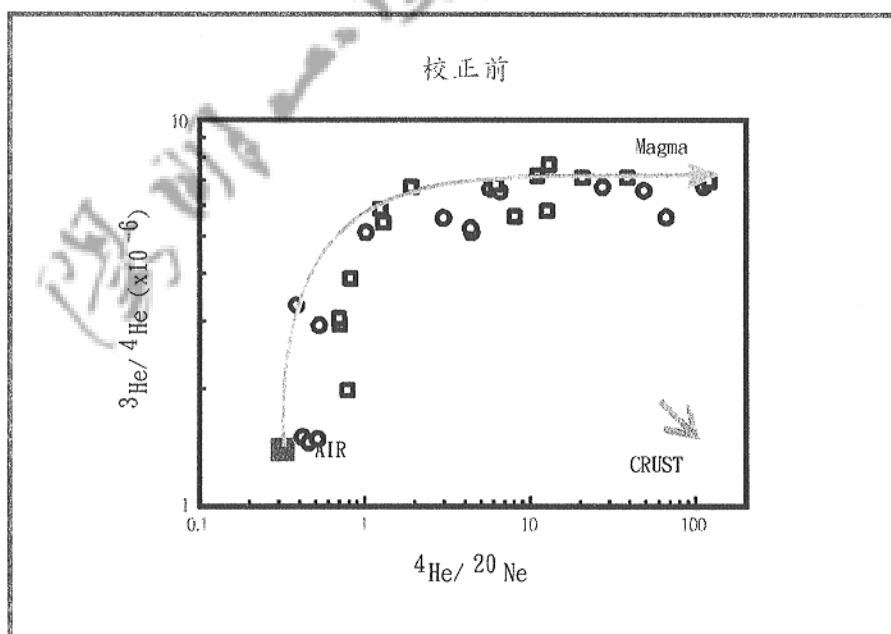
硫化氫與二氧化硫含量（如硫磺谷），推測是因為硫化物有非常高的溶解度所致。當火山噴氣逸出地表前，若先通過溫泉水，則硫化物會被大量的溶於溫泉水中，只剩下過飽和的硫化物與其他不易溶於水的氣體成份得以逸出至地面。所以溫泉氣泡中所含之硫化物含量，要遠遠低於直接由火山噴氣所收集得樣品的含量；暗示溫泉氣泡可能無法代表火山氣體原本之組成，唯當氣體組成用於長期火山活動之監測時，溫泉氣泡成份之變化則仍可以反應出原始火山氣體組成之變化。

由表二之分析結果可以看出，金山大埔溫泉氣泡有最低的硫化氫與二氧化硫含量，可能代表著本地區已遠離了大屯火山區地底下岩漿庫的逸氣影響範圍，因而有最低的硫化物組成；但有最大火山噴氣量的大油坑噴氣樣品，亦有極低之硫化物含量，由後面氦同位素比值分析結果顯示，有高的氦同位素比值之樣品卻往往沒有最高之硫化物含量，顯然由硫化物含量並無法直接反應出不同地區岩漿源氣體組成。

二、氦同位素分析結果

1999 年三月起，於國立台灣大學地質系新設立的稀有氣體質譜儀分析系統校正完畢，可以正式生產數據。所以我們便於 1999 年三月以後，定期赴大屯山地區主要噴氣地點採集樣品，帶回實驗室直接分析其氦同位素比值。

因為氦同位素 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值在大氣、地殼、地函物質中的差異極大，且氦氣在空氣中的濃度低、溶解度極低且不易與其他物質產生化學反應，最能直接反應出源自於地函的岩漿源組成訊號，因此我們希望能藉由連續監測氣體中氦同位素比值成份，達到監測台灣北部大屯火山群底下之岩漿庫活動情形，並提供日後研究本區域內的火山與岩漿活動者重要之參考資料。各採樣點氦同位素相關比值之分析數據詳附於附錄。



圖十六： $^3\text{He}/^4\text{He}$ 對 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 作圖

若將分析之氦同位素比值結果與 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 作圖（圖十六），可以發現我們所採集的樣品分佈於岩漿端成份與空氣的混合線上；由圖中可以看出，地殼混染作用在本地區的火山噴氣與溫泉氣泡來源中並未扮演主要的角色。

在採集樣品時，在同一地點我們盡量都能採集到火山噴氣與溫泉氣泡的樣品，以供比對。所得結果利用第三章所討論的空氣校正方法校正，顯示相同時間在同一地點所採得的火山噴氣與溫泉氣泡，其校正後的氦同位素比值皆在實驗誤差範圍之內，且不因採樣位置不同而有成份的變化，表示同一地區內之火山噴氣與溫泉氣泡有相同氦同位素來源。

表三整理了從 1999 年以來，本研究所分析的氦同位素比值結果。由表中可以看出，大油坑在本研究中有最高的氦同位素比值，已經非常接近（甚至超過）鄰近地區（如日本）現生火山地區噴氣的氦同位素比值（如圖五），顯示目前大油坑地區的噴氣已接近岩漿源噴氣的氦同位素組成，非常值得我們的持續的監測。

表三：各採樣點氣體樣品之平均氦同位素比值分析結果

採樣地點	樣品種類	$^3\text{He}/^4\text{He}$	Rc/Ra	$\pm 1\sigma$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	[^4He] ppm
大油坑 (DYK)	火山噴氣	8.92E-6	6.67	0.30	15.3	13.4
中山樓 (CSL)	溫泉氣泡	8.05E-6	6.00	0.30	11.7	24.7
四磺坪 (SHP)	溫泉氣泡	7.81E-6	5.87	0.38	19.0	10.3
硫磺谷 (LHK-2)	溫泉氣泡	7.88E-6	5.85	0.31	13.0	9.3
硫磺谷 (LHK-1)	火山噴氣	7.77E-6	5.81	0.29	14.9	7.1
冷水坑 (LSK)	火山噴氣	7.36E-6	5.61	0.30	17.2	7.49
小油坑 (SYK)	火山噴氣	6.74E-6	5.11	0.26	13.5	8.28
大埔 (DP)	溫泉氣泡	6.78E-6	4.91	0.18	64.3	39.4
八煙 (BY)	火山噴氣	6.61E-6	4.85	0.18	17.5	13.4
馬槽 (MS)	溫泉氣泡	6.41E-6	4.73	0.28	17.7	12.3
地熱谷 (TRK)	溫泉氣泡	5.52E-6	4.73	0.30	2.1	2.25

三、碳與氮同位素比值分析結果

分析結果顯示，大屯山地區氣體樣品之碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C} = -3.9 \sim -7.2$ ‰)，與地函源物質 ($\delta^{13}\text{C} = -2 \sim -6$ ‰) 相近；而本研究初步分析氮同位素比值結果為 $\delta^{15}\text{N} = -0.2 \sim 1.0$ ‰，與環太平洋島弧岩漿之氮同位素比值相近，顯示大屯山地區氣體來源確切有相當比例源自於地殼深部之地函源區。

表四：各採樣點代表性氣體樣品之碳同位素比值分析結果

Location	No.	Date	type	$\delta^{13}\text{C}$	Ra/Rc	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	[^4He]ppm
硫磺谷 (LHK)	LHK-2-1	07/19/99	B	-4.96	6.00	11.0	-
	LHK-1-1	11/22/99	F	-5.63	5.27	26.3	7.33
	LHK-2-1	12/04/99	B	-3.15	5.62	15.7	8.20
	LHK-2-1	12/04/99	B	-5.51	5.62	15.7	-
小油坑 (SYK)	SYK-1-3	06/14/99	F	-5.93	5.43	13.0	-
	SYK-1-2	07/19/99	F	-5.15	6.21	0.57	-
	SYK-1-1	12/04/99	F	-3.40	4.88	16.9	8.91
大油坑 (DYK)	DYK-1-2	07/19/99	F	-6.58	6.65	6.76	-
	DYK-1-2	07/19/99	F	-7.28	6.65	6.76	-
	DYK-1-2	12/04/99	F	-6.34	6.79	7.72	12.9
馬槽 (MS)	MS-2-2	06/14/99	B	-5.40	4.84	12.0	-
	MS-2-3	07/19/99	B	-4.98	4.75	14.2	-
	MS-2-2	12/04/99	B	-5.56	4.55	8.83	9.93
中山樓 (CSL)	CSL-2-2	12/29/99	B	-3.04	5.92	8.82	8.20
地獄谷 (TYK)	TYK-1-2	12/04/99	F	-3.73	4.49	2.39	2.85
四磺坪 (SHP)	SHP-2-2	12/04/99	B	-3.28	5.58	20.1	11.7

四、利用鹼液採集氣體成份分析結果

表五為利用本研究新發展出來的火山氣體採樣方法與分析步驟所得之結果。由表五結果可以看出，大屯火山區之噴氣成份，絕大部分為水氣（>95%）；而溫泉氣泡中所含之水氣含量就大幅降低（<65%）。

利用鹼液採樣之分析結果與真空瓶採樣利用四極桿質譜儀分析之結果大致相符（表二），去水後之氣體成份則皆以二氧化碳為主要成份，硫化氫+二氧化硫與氮氣成份次之。由表六可以發現，利用真空瓶採樣法所採集之氣體成份，有較高的氧氣與氮氣含量，暗示其在採樣過程當中比鹼液法受到更多的空氣污染，也影響了其它氣體成份之分析結果；也驗證利用鹼液法採集樣品之分析結果，不但能夠分析完整之氣體成份以外，降低空氣污染程度，更能代表火山氣體原始組成。

值得注意的是，地熱谷之溫泉氣泡中含有高達 1.6%之氮氣含量與最高的氮氣含量，表示本地區之氣體來源比其它地點之噴氣有更多的地殼來源比例。此外，冷水坑之噴氣量並不大，可是卻含有最高的硫化物（ $\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2$ ）成份比例；反之，具有最高氮同位素比值與最大噴氣量之大油坑噴氣（表三），卻是有最少之硫化物（ $\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2$ ）成份比例。

表五：利用鹼液法採樣之氣體成份分析結果

採樣 地點	標本編號	樣品 種類	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar	CH ₄	H ₂	He	CO	H ₂ S	SO ₂	HCl
單位：mmole														
地熱谷	020115TYK-2-G	氣泡	8.46	45.8	2.84	0.18	0.075	0.22	0.88	---	---	4.38	0.67	0.20
硫磺谷	020115LHK-1-G	噴氣	2631	83.0	2.52	0.40	0.039	0.58	0.0005	0.0011	0.0002	9.22	---	0.12
硫磺谷	020115LHK-2-G	氣泡	122	59.1	2.36	0.11	0.036	0.71	0.0004	0.0012	---	4.60	---	0.08
冷水坑	020115LSK-1-G	噴氣	2242	84.6	1.98	0.13	0.029	0.43	0.065	0.0047	---	16.1	0.09	0.40
馬槽	020116MS-2-G	氣泡	35.6	80.1	1.90	0.28	0.036	1.75	0.089	0.0015	0.00045	1.16	2.05	0.05
小油坑	020116SYK-1-G	噴氣	2837	79.0	1.52	0.17	0.027	1.59	0.12	0.0009	---	2.77	---	0.10
大油坑	020115DYK-1-G	噴氣	2809	45.8	1.48	0.17	0.029	0.045	0.0003	0.0009	---	0.70	---	0.16
四磺坪	020116SHP-1-G	噴氣	2197	67.9	1.97	0.25	0.036	0.57	0.003	0.0011	0.0001	5.19	3.23	0.05
各氣體成份之體積比														
地熱谷	020115TYK-2-G	氣泡	13.28	71.88	4.45	0.28	0.12	0.35	1.38 %	---	---	6.87	1.06	0.32
硫磺谷	020115LHK-1-G	噴氣	96.48	3.04	0.09	0.01	0.001	0.02	0.2	0.4	0.07	0.34	---	0.004
硫磺谷	020115LHK-2-G	氣泡	64.59	31.24	1.25	0.06	0.02	0.38	2.1	6.5	---	2.43	---	0.04
冷水坑	020115LSK-1-G	噴氣	95.58	3.61	0.08	0.01	0.001	0.02	27.7	2.0	---	0.68	0.004	0.02
馬槽	020116MS-2-G	氣泡	28.96	65.14	1.55	0.22	0.03	1.43	72.0	2.0	3.7	0.94	1.67	0.04
小油坑	020116SYK-1-G	噴氣	97.08	2.70	0.05	0.01	0.001	0.05	40.5	0.3	---	0.09	---	0.004
大油坑	020115DYK-1-G	噴氣	98.31	1.60	0.05	0.01	0.001	0.002	0.1	0.3	---	0.02	0.14	0.006
四磺坪	020116SHP-1-G	噴氣	96.52	2.98	0.08	0.01	0.002	0.02	1.0	0.5	0.04	0.23	---	0.002

表六：利用真空瓶採樣與鹼液法採樣分析之除水後結果比較

採樣地點	標本編號	樣品種類	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar	CH ₄	H ₂	He	CO	H ₂ S	SO ₂	HCl
鹼液法採樣			%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	%	%	%
地熱谷	020115TYK-2-G	氣泡	82.89	5.14	0.33	0.14	0.40	1.59	---	---	7.92	1.22	0.36
硫磺谷	020115LHK-1-G	噴氣	86.56	2.63	0.42	0.04	0.61	5.7	11.3	2.1	9.61	---	0.12
硫磺谷	020115LHK-2-G	氣泡	88.21	3.52	0.16	0.05	1.06	6.0	18.4	---	6.86	---	0.12
冷水坑	020115LSK-1-G	噴氣	81.51	1.90	0.12	0.03	0.42	626	45.0	---	15.48	0.09	0.38
馬槽	020116MS-2-G	氣泡	91.69	2.18	0.32	0.04	2.01	101	16.8	5.1	1.33	2.35	0.06
小油坑	020116SYK-1-G	噴氣	92.62	1.78	0.20	0.03	1.87	1386	10.9	---	3.24	---	0.12
大油坑	020115DYK-1-G	噴氣	94.66	3.06	0.35	0.06	0.09	6.6	18.8	---	1.45	---	0.33
四磺坪	020116SHP-1-G	噴氣	85.74	2.49	0.32	0.05	0.72	28.6	14.3	1.3	6.55	4.08	0.06
真空瓶採樣平均氣體成份體積百分比 (表二)													
地熱谷		氣泡	85.19	4.91	1.14	0.14	0.63				7.99	0.13	
硫磺谷		噴氣	77.20	7.63	1.36	0.09	0.74				12.98	0.13	
硫磺谷		氣泡	85.97	5.74	1.16	0.08	0.99				6.07	0.09	
冷水坑		噴氣	71.88	8.25	1.29	0.10	0.53				17.96	0.24	
馬槽		氣泡	89.28	4.74	1.01	0.06	2.88				2.03	0.04	
小油坑		噴氣	83.37	7.25	1.48	0.09	2.27				5.53	0.06	
大油坑		噴氣	85.79	10.97	2.18	0.12	0.29				0.88	0.03	
四磺坪		噴氣	86.02	5.07	1.03	0.05	1.06				6.77	0.07	

陽明山國家公園

第五章 討 論

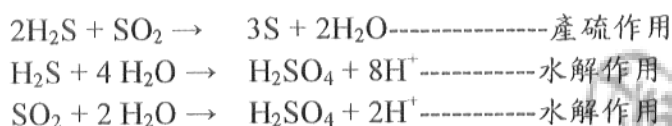
一、氣體樣品中之硫化物含量變化

大屯火山地區之火山噴氣與溫泉氣體中包含了多種不同化學特性的氣體組成 (H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CH_4 、 HCl 、 N_2 、 He 、 Ne 、 $\text{Ar}\dots$)，其中水氣佔了 95% 以上。我們對水氣以外氣體成份作連續的監測分析，觀察其變化趨勢，整體而言，大屯地區火山氣體去水後之氣體組成以二氧化碳為主 (72~99%)，其次為硫化物氣體 ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \sim 0.7\text{-}18.2\%$) 及氮氣 (0-11%) (表七)；此種氣體組成為典型的低溫火山氣體組成。

表七：大屯火山區去水氣體平均組成與氦同位素比值關係

採樣地點	CH_4	N_2	O_2	H_2S	Ar	CO_2	SO_2	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_A)
大油坑噴氣 (DYK)	0.29%	10.97%	2.18%	0.88%	0.12%	85.79%	0.03%	6.67
中山樓溫泉氣泡 (CSL)	0.55%	7.74%	1.25%	11.26%	0.12%	79.08%	0.11%	6.00
四磺坪溫泉氣泡 (SHP)	1.06%	5.07%	1.03%	6.77%	0.05%	86.02%	0.07%	5.87
硫磺谷溫泉氣泡 (LHK-2)	0.99%	5.74%	1.16%	6.07%	0.08%	85.97%	0.09%	5.85
硫磺谷噴氣 (LHK-1)	0.74%	7.63%	1.36%	12.98%	0.09%	77.20%	0.13%	5.81
冷水坑噴氣 (LSK)	0.53%	8.25%	1.29%	17.96%	0.10%	71.88%	0.24%	5.61
小油坑噴氣 (SYK)	2.27%	7.25%	1.48%	5.53%	0.09%	83.37%	0.06%	5.11
大埔溫泉氣泡 (DP)	0.91%	0.12%	0.43%	0.01%	0.03%	98.49%	0.01%	4.91
八煙噴氣 (BY)	0.02%	0.01%	0.00%	0.61%	0.00%	99.28%	0.08%	4.85
馬槽溫泉氣泡 (MS)	2.88%	4.74%	1.01%	2.03%	0.06%	89.28%	0.04%	4.73
地熱谷溫泉氣泡 (TRK)	0.63%	4.91%	1.14%	7.99%	0.14%	85.19%	0.13%	4.73

基本上 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值代表火山噴氣中岩漿源氣體的比例高低，也似乎應與樣品所含之硫化物氣體濃度成正相關。但由表六得知，氦同位素比值與各地區之硫化物總量（硫化氫＋二氧化硫）並未有明顯正比關係，推測主要會影響硫化物氣體含量的原因可以下列三個化學式：



分析結果顯示， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值最高的大油坑，其硫化物氣體含量卻是大屯山各噴氣點中最低的。推測可能的原因是大油坑的固體硫產量豐富，噴氣中的 H_2S 與 SO_2 於噴發接近地表時反應生成固體硫，即硫化作用旺盛；使得 H_2S 與 SO_2 同時大量減少，其含量為大屯火山地區各採樣點之末。

因為水解作用會消耗硫化物氣體之含量，若是 H_2S 的水解程度大於 SO_2 ，則水解後的含量趨勢線斜率會增大；反之，若是 SO_2 的水解程度大於 H_2S ，則趨勢線斜率會減小。相對於水解作用，產硫作用對於硫化物氣體的消耗則較為規則，若是火山噴氣中的硫化物氣體完全受控於產硫作用，則產硫作用影響後的硫化物含量似乎應該沿著斜率為 2 的趨勢線變化。因此，若我們能得知火山氣體噴發前的 H_2S 與 SO_2 含量（比例），則可進一步釐清水解作用與產硫作用對火山地區噴氣中硫化物氣體成份的影響程度。

由上述討論，加上野外觀察結果，我們推測認為大屯火山地區各火山氣體噴出點，應同時進行著不同程度的產硫作用與水解作用。若產硫作用旺盛，則有較大之固體硫結晶產量（如：大油坑、硫磺谷過去之產硫大宗）；若水解作用旺盛，則推斷當地水分之硫酸含量應較其它地點為高。

二、本地區火山噴氣與溫泉氣泡可能的來源

(1) N_2 -He-Ar 作圖

由前面討論得知，雖然一般認為樣品中之硫化物含量最能代表火山氣體原始組成，可是因為其受到不同程度之水解與產硫作用影響，本研究所得之氣體組成反而無法完全反應出原始火山氣體組成。

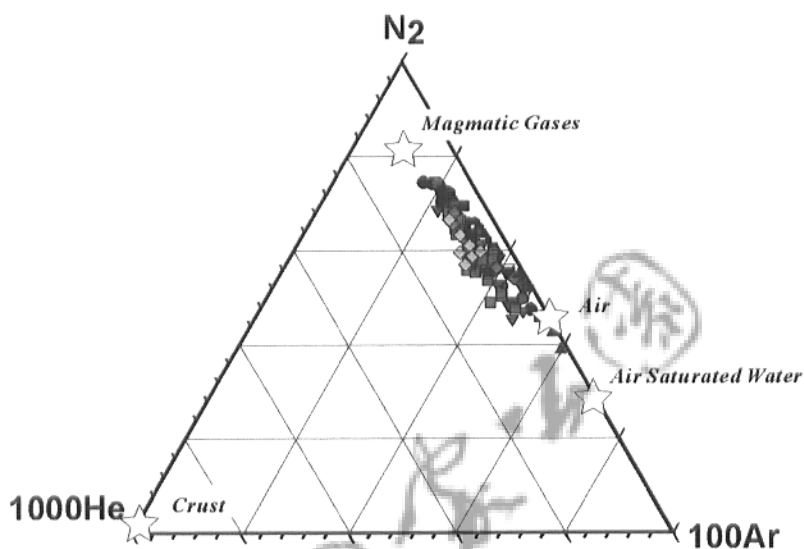
為了探討大屯火山之氣體來源，我們可以利用火山氣體中較不受溶解度影響之氣體成份進行探討，其中氮氣 (N_2)、氬氣 (Ar)、氦氣 (He) 有相對的化學惰性，且不易溶解於水氣中，故被廣為用於討論氣體來源。

由圖十七可以看出，大屯山火山地區之火山噴氣與溫泉氣泡，並未受到地殼源氣體明顯影響，主要是由岩漿源氣體成份混合了空氣而成的。因為我們已將明顯於採樣過程中受到空氣混染的樣品分析結果剔除，所以此處之空氣端成份應指為地殼內部淺處之吸附空氣來源，抑或是溶解於地下水中之飽和空氣，當岩漿源氣體成份於地殼深處上升至地表淺處時，混合了這些端成份後而逸散至地表。

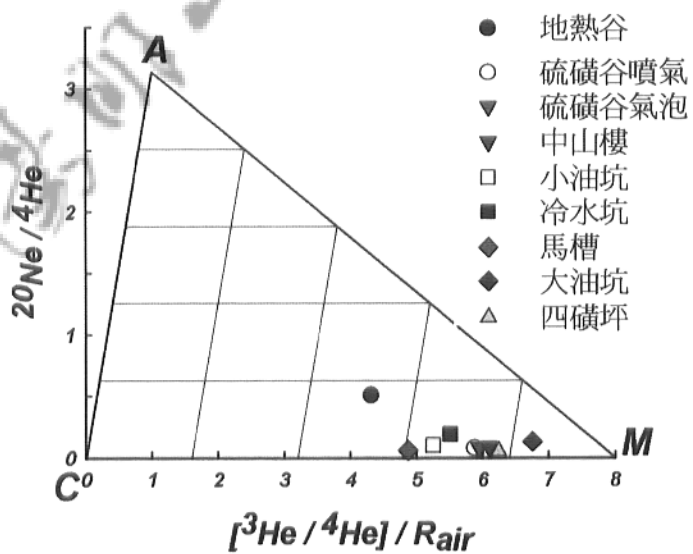
(2) 氦同位素比值

由於氦氣特有之地球化學特性，比其他氣體組成有更佳的條件用來討論火山氣體成份。以氦同位素地球化學的觀點，地球上自然界的物質可由四個主要端成份組成：(1) 空氣 ($1R_A$)；(2) 下部地函 ($>30R_A$)；(3) 上部地函 ($\sim 8R_A$)；(4) 地殼 ($0.01\sim 0.1R_A$) (如圖四)。

由現有的資料看來，台灣與鄰近地區應該都沒有源自於下部地函物質的地體構造環境；倒是與板塊隱沒作用有關的島弧岩漿活動（如琉球島弧、呂宋島弧）、與板塊張裂所引發有關的岩漿活動（中國東部新生代、台灣西部與澎湖中新世火成活動、及中新世以來沖繩海槽弧後盆地的擴張等）非常頻繁。



圖十七：大屯火山地區氣體樣品之 N₂-He-Ar 投影



圖十八：大屯火山地區氣體樣品之 He-Ne 三端元成份投影圖

利用氦同位素比值與 Ne/He 比值之作圖（圖十八），我們可以看出除了地熱谷以外，大屯火山區噴氣中之氦氣來源平均都有 $>60\%$ 源於地函源氣體成份；其中大油坑更可以高達 85% 。

經過空氣校正後的原生火山氣體組成，通常可以去除掉岩漿在上升過程當中的空氣污染因素（除非有少數空氣組成隨著沈積物被隱沒至地函深處後再循環至地表），所以台灣北部的火山噴氣來源就可以簡化為地殼與上部地函兩個端成份來討論了。假設台灣北部底下的地函為經過富化的地函組成 (Chen *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1999)，故而源自於這種地函的岩漿氦同位素比值應該小於八倍大氣比值而介於 $7.5\sim 6.5R_A$ ，岩漿所釋放出來的氣體組成應該與岩漿平衡，所以現生火山所噴出的火山氣體應可代表岩漿成份。可是大屯火山群之岩漿活動已經休眠了 10 萬年，所釋放出來的火山氣體是否仍代表岩漿的成份呢？

通常沒有岩漿繼續補充的冷凝中岩漿庫也會持續的釋放出氣體，但噴氣量會大量減少，氦同位素比值就很容易被地殼圍岩的放射性 ^4He 給稀釋掉，而逐年減少 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值。所以越「新鮮」「熾熱」的岩漿庫、距離岩漿源越近的噴氣口，理論上受到地殼污染的機會相對要低，所以會有較高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值；反之，越「年老」「冷凝」的岩漿庫、離岩漿源越遠的噴氣口，氦同位素比值就越低。所以我們可以利用這個特性來探討大屯火山噴氣的源區了。

本研究所得經空氣校正後的平均氦同位素比值介於 $4.7R_A$ （地熱谷）與 $6.7R_A$ （大油坑）之間，若假設大屯山底下有相同的岩漿庫，其原生岩漿之氦同位素比值為 $7.5R_A$ ，則大油坑之噴氣是由 $\sim 90\%$ 的岩漿源（ $7.5R_A$ ）污染了少量地殼物質（ $0.01R_A$ ）組成；而地熱谷地區的噴氣則由約 63% 的岩漿源組成污染了較多的地殼物質（ 37% ）。若假設原生岩漿成份為 $8R_A$ ，大油坑亦

有高達 85% 的噴氣氦組成源自於岩漿源。整體說來，大屯山地區的噴氣主要源自於岩漿源(63-90%)，而于上升過程中混染了不同比例的地殼物質而後噴出地表。

(3) 碳同位素比值

天然逸氣中氦與碳主要有三個來源 (Sano and Marty, 1995)，其代表的 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 氣體比值與氦、碳同位素值如下所示：

M (MORB) : ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 8R_A$, $\delta^{13}\text{C} \sim -6.5 \pm 2.5 \text{‰}$

L (marine limestone and slab carbonate) : ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 0.01R_A$, $\delta^{13}\text{C} \sim 0 \pm 2 \text{‰}$

S (organic sediment) : ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 0.01R_A$, $\delta^{13}\text{C} \sim -30 \text{‰}$

從碳同位素資料來看，大屯火山群溫泉氣體的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C} = -3 \sim -7 \text{‰}$) 大致落在一般島弧的範圍內 ($\delta^{13}\text{C} = -4 \sim -9 \text{‰}$)，也支持了氣體來源與島弧環境可能相似，都是受到了上部地函加上地殼的影響。至於本地區不同採樣點所得到的不同氦同位素與碳同位素值，可能是噴氣在上升至地表的過程中，所經過的路徑不同而受到不同程度的地殼混染影響所致。

利用氣體中 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 對 $\delta^{13}\text{C}$ 作圖，我們可以發現大屯火山群溫泉氣體成分皆落在三個端元所包含的範圍之中 (圖十九)，且其 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 值與 M 端元又十分接近，表示大屯火山群溫泉氣體明顯受到地函物質的加入，氣體中氦與碳的確是由這三個端成分所混合而成。又根據 Sano and Marty (1995) 所提出，利用氣體中 CO_2 含量、氦同位素與碳同位素比值計算溫泉氣體中不同來源 CO_2 比例之公式。我們可以計算出台灣地區溫泉氣體中碳的不同來源比例，代入的公式如下，計算結果見表八：

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

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

$$M + L + S = 1$$

M : MORB

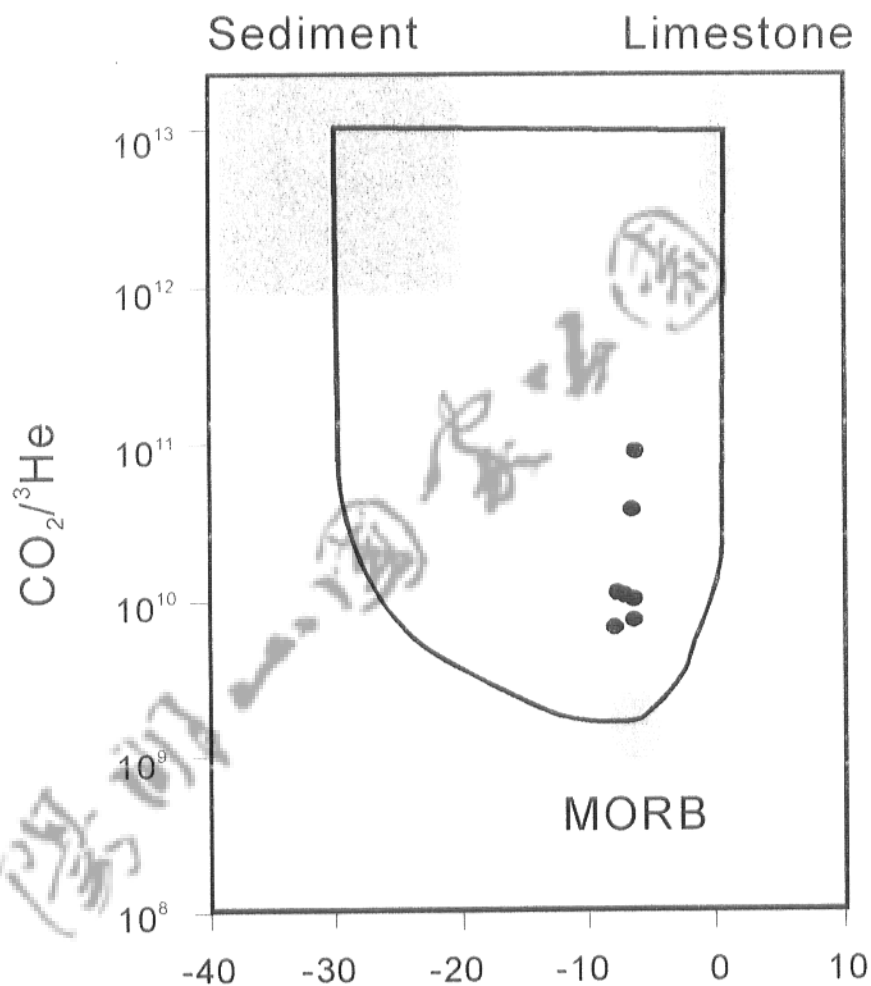
L : marine limestone

S : sediments

計算結果溫泉氣體中碳來源比例：M=4~21%， L=52~66%， S=11~30%。

表八：大屯火山區氣體中碳來源比例之計算

Location	Sample NO.	Date	Ra/Rc	$\delta^{13}\text{C}$	$\text{CO}_2/^3\text{He}$	M	L	S
硫磺谷 (LHK)	LHK-2-1	12/04/99	5.62	-3.15	1.22×10^{10}	12.31%	57.42%	30.27%
小油坑 (SYK)	SYK-1-1	12/04/99	4.88	-3.40	1.28×10^{10}	11.69%	58.79%	29.52%
大油坑 (DYK)	DYK-1-2	12/04/99	6.79	-6.34	7.01×10^9	21.38%	61.00%	11.26%
馬槽 (MS)	MS-2-2	12/04/99	4.55	-5.56	1.33×10^{10}	11.26%	66.25%	22.49%
中山樓 (CSL)	CSL-2-2	12/29/99	5.92	-3.04	1.32×10^{11}	12.10%	57.29%	30.61%
地獄谷 (TYK)	TYK-1-2	12/04/99	4.49	-3.73	3.97×10^{10}	3.77%	66.19%	30.04%
四磺坪 (SHP)	SHP-2-2	12/04/99	3.78	-3.28	7.61×10^9	19.69%	52.23%	28.08%



圖十九：大屯火山區氣體中氦與碳來源混合圖。修改自Sano and Marty (1995)。

MORB：上部地函 ($\text{CO}_2/{}^3\text{He}=2 \times 10^9$, $\delta^{13}\text{C}=-6.5 \pm 2.5\text{‰}$)

Limestone：海洋石灰岩 ($\text{CO}_2/{}^3\text{He}=1 \times 10^{13}$, $\delta^{13}\text{C}=0 \pm 2\text{‰}$)

Sediment：有機沈積物 ($\text{CO}_2/{}^3\text{He}=1 \times 10^{13}$, $\delta^{13}\text{C}=-30 \pm 10\text{‰}$)

大屯火山群溫泉氣體成分落在三端元包含範圍內，
表示溫泉氣體是由上述三個端元混合組成。

然而除了三端元中 M 來源的構造環境與供應機制已大致確定且被大家普遍接受外，對於在何種環境中可供應三端元中的 L 與 S，目前仍有著不同的立論與模式，茲將不同論點闡述如下：

Sano and Marty (1995)在文章中提到了隱沒附近地區溫泉氣體中的氮與碳，主要是由 M、L、S 所組成：海洋中沈積的海洋石灰岩與隱沒板塊本身的碳酸鹽代表了三端元中的 L，深海沈積的有機沈積物則代表了三端元中的 S，且這兩個端成分 L、S 都會伴隨著海洋板塊一起隱沒到深處，而在地函楔與代表上部地函的 M 成分進行混合，最後形成的氣體便帶有三個端成分混合的化學性質上升至地表。但就氮同位素來說，一般認為氮氣具有的高度揮發性，使其在隱沒淺處就已經從隱沒板塊中散逸，無法隨板塊隱沒帶至深部。因此在聚合板塊附近火山與溫泉氣體所表現出略低上部地函 ($\sim 8 R_A$) 的氮同位素值，應該是岩漿在噴發路途中經過上覆地殼，受到上覆地殼中放射性源 ^4He 的影響而降低 (Staudacher and Allegre, 1988; Hilton *et al.*, 1992; Hiyagon, 1994)。不過既然上覆地殼是氮的一個來源，且氮同位素比值會受其所含放射性源 ^4He 的影響，相同地上覆地殼也有可能對碳同位素造成影響，而成為另一個碳的來源。

基於這點，Van Soest (1998) 便提出上覆地殼也可能是 L 與 S 供應來源之論點，同時對有機沈積物隨板塊一起隱沒至深處時，是否仍會保持相同的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C} \sim -30\text{‰}$) 感到質疑。由於 (1) 碳在受到成岩作用 (diagenesis) 及融熔作用 (catagenesis) 時會產生分解 ($T < 200^\circ\text{C}$)，分解後殘留物的碳同位素值會逐漸變重 (Ohmoto, 1986)，因此在隱沒帶 100 公里深處就達到 600~800 度如此高溫的狀態下，有機碳是否會保持隱沒前的同位素值的確值得懷疑；(2) 再從鑽石的碳同位素分佈圖中可得知，大部份鑽石的 $\delta^{13}\text{C}$ 都落在 $-2\sim-10\text{‰}$ 之間， $\delta^{13}\text{C}$ 值小於 -10‰ 的比例很小，因此也可以證明有機沉積物隨著隱

沒板塊到達深部仍保持相同碳同位素值($\delta^{13}\text{C} \sim -30\text{‰}$)，進而影響來源性質的機率非常小。根據上述討論，沉積物中有機碳的來源則傾向解釋為由上覆地殼所供應而非隱沒板塊來源。但是相同的上覆地殼也可能同時含有 $\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$ 的無機碳酸鹽，而且實在很難計算出上覆地殼中有機沉積物與無機碳酸鹽的比例，因此將上覆地層（有機沉積物與無機碳酸岩的混合）視為一個端元。Van Soest 又利用上部地函 ($\text{CO}_2/^3\text{He} \sim 2 \times 10^9$, $\delta^{13}\text{C} \sim -6.5 \pm 2.5\text{‰}$, $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 8 R_A$)、海洋石灰岩加上隱沒板塊碳酸鹽 ($\text{CO}_2/^3\text{He} \sim 1 \times 10^{13}$, $\delta^{13}\text{C} \sim 0 \pm 2\text{‰}$, $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 0.05 R_A$) 與地殼沉積物 ($\text{CO}_2/^3\text{He} \sim 1 \times 10^{13}$, $\delta^{13}\text{C}$: unknown, $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 0.01 R_A$) 的性質模擬混合，加以計算反推出地殼沉積物（有機沉積物與無機碳酸鹽混合）之碳同位素值應為 $\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ ，如此才較符合地殼沉積物之碳通量。

因此三個端元所代表的來源環境與氦、碳同位素值分別為：

MORB：上部地函

$$^3\text{He}/^4\text{He} \sim 8 R_A \quad \delta^{13}\text{C} \sim -6.5 \pm 2.5\text{‰}$$

CAR：隱沒之海洋石灰岩與隱沒板塊碳酸鹽

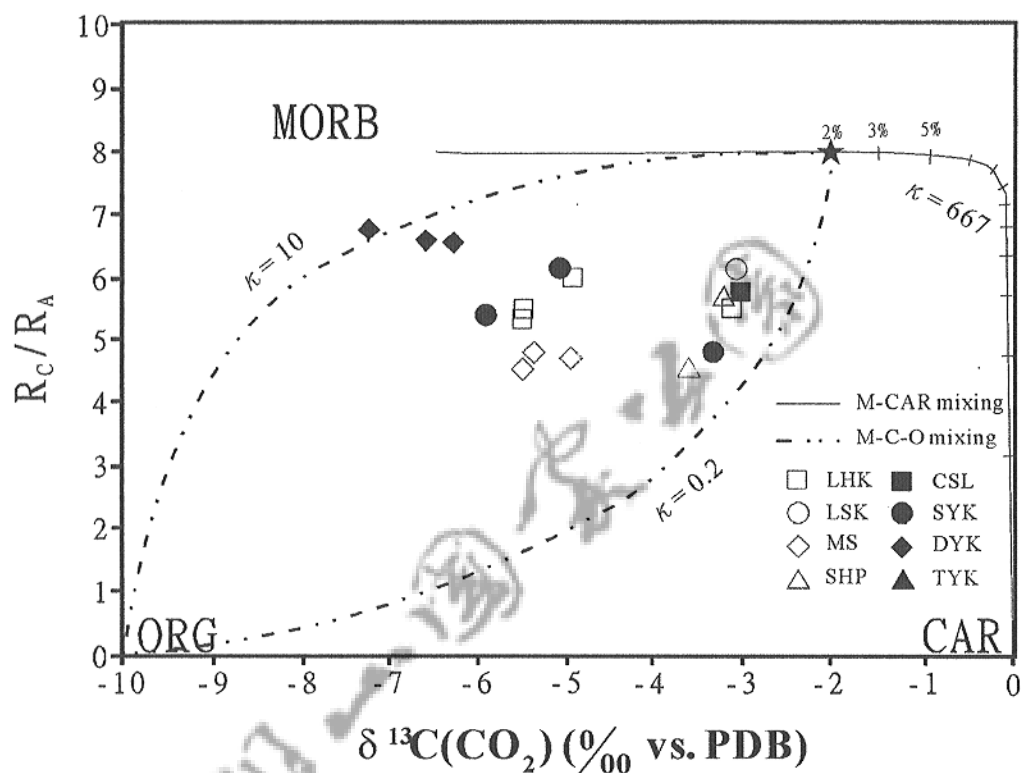
$$^3\text{He}/^4\text{He} \sim 0.05 R_A \quad \delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$$

ORG：上覆地殼有機沉積物與無機碳酸鹽混合成分

$$^3\text{He}/^4\text{He} \sim 0.01 R_A \quad \delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$$

確定了氦與碳的來源之後，利用 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 與 $\delta^{13}\text{C}$ 作圖，我們可以確定出氦與碳的三個端元，並且利用此模式來模擬台灣北部大屯火山群溫泉氣體的混合來源與混合模式。

從 MORB-CAR-ORG 三端元混合圖（圖二十）中可以看出，大屯火山群溫泉標本點皆落在三端元混合的區域範圍內。若單純用任意的雙端元混合來模擬氣體來源，無法充分地解釋所有的數據，所以推論大屯火山群溫泉水氣來源是由上部地函（MORB）、海洋石灰岩（CAR）與上覆地殼沉積物（ORG）



圖二十：大屯火山群溫泉氣體三端元模擬混合圖。

修改自 Van Soest et al. (1998); $\kappa = (He/C)_M / (He/C)_C$

三個端元混合而成。又從實際地體構造來看，台灣北部火山活動帶位於歐亞大陸板塊邊緣，因此軟流圈與岩石圈地函皆有可能成為岩漿的地函源區。另外，由於活動帶中火山岩普遍具有高場力元素虧損的現象，故其源區應曾受到隱沒帶相關作用的影響，所以隱沒組份 (subduction component) 也是台灣北部火山活動帶岩漿的一個重要地函端元 (Wang *et al.*, 1999)。同時台灣存在厚層的新生代基盤岩與第四紀沉積物，因此大屯火山群溫泉氣體具有 MORB、CAR、ORG 混合來源的確無庸置疑。

筆者嘗試利用上述三端元兩階段混合模式，可以合理解釋大屯火山群溫泉噴氣成分。

第一階段：

上部地函物質 (MORB) 先與隱沒物質 (CAR) 產生混合。根據 Nishiro (1998) 提出之上部地函玄武岩質玻璃中 CO_2 (8.32×10^{-6} mol/g) 與 He (3.39×10^{-10} mol/g) 含量，可計算出 $(\text{He}/\text{C})_{\text{M}} = 4.1 \times 10^{-5}$ 。又根據 Van Soest *et al.* (1998) 可得知 $(\text{He}/\text{C})_{\text{CAR}} = 6.1 \times 10^{-8}$ ， $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{MORB}} \sim 8R_A$ ， $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{CAR}} \sim 0.05 R_A$ ，C 含量為 5.8×10^{-11} moles/g。因此當 MORB 與 CAR 產生混合時，利用雙端元混合公式，可以畫出一條模擬混合線，公式如下：

$$R^X_M = \frac{R^X_A X_A f + R^X_B X_B (1-f)}{X_A f + X_B (1-f)}$$

R^X_M ：A 端元與 B 端元混合產物之 X 同位素值。

X_A 、 X_B ：X 同位素在 A 端元與 B 端元中的含量。

f ：X 同位素在 A 端元中所佔的百分比例。

而混合產物的混合趨勢線會符合 $\kappa=667$ ($\kappa = (\text{He}/\text{C})_{\text{M}}/(\text{He}/\text{C})_{\text{C}}$)。隨著 $\kappa=667$ 的混合趨勢線發現，在此階段的混合過程中，需要佔所有混合物體積 $\sim 85\%$ 的海洋石灰岩，才能夠使氣體氦同位素值降低至 $4R_A$ ，且同時氣體之碳同位素值會趨近於 $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$ ；但實際上在聚合板塊地區，要地函來源氣體只佔全部混合物體積之 15% 是不太可能的，而且模擬出的碳同位素值也與實際標本無法吻合，故勢必要有 ORG 來源加入混合。因此第一階段 MORB-CAR 混合的結果並沒有對氣體氦同位素產生明顯影響，但是卻影響碳同位素變重，朝向 $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$ 的方向偏移。

第二階段：

第一階段 MORB-CAR 的混合氣體再與上覆地殼沈積物 (ORG) 混合，最後上升至地表。當第一階段混合結束，我們模擬氣體中 MORB 與 CAR 分別佔的比例為 98%：2%，此一組成氣體 (component A) 再與 ORG 進行第二階段混合，由於無法確定 ORG 的氮含量與碳含量，只能利用 component A-ORG 的混合線加以模擬，利用上述公式與方法畫出混合模擬線，結果發現所有標本點皆落在 $\kappa=0.2\sim10$ 之間的模擬混合線範圍內 ($\kappa=(\text{He/C})_A/(\text{He/C})_O$)。

至於不同地點的標本落在不同 κ 值的模擬混合線上，則是表示各地散逸的氣體是由具有不同 He/C 比值之端元混合的結果。例如：大油坑氣體標本落在 $\kappa=10$ 的模擬混合線上，表示在第二階段氣體混合中，組成大油坑噴氣之 component A 的 (He/C) 比值大於 ORG 的 (He/C) 比值。所以第二階段 component A-ORG 混合的結果，不但氣體氮同位素值會受到 ORG 中大量放射性來源 ^4He 影響明顯降低，氣體碳同位素值也同樣會受到 ORG 影響變輕，而向 $\delta^{13}\text{C}=-10\text{‰}$ 的方向偏移。故經由 MORB-CAR-ORG 三端元混合結果，散逸到地表之火成岩區大屯火山群溫泉氣體其氮與碳同位素組成便落在 $^3\text{He}/^4\text{He}=4\sim7R_A$ ， $\delta^{13}\text{C}=-3\sim-7\text{‰}$ 之間。

(4) 氮同位素比值

利用與碳同位素相同模擬計算的原理，我們也可以由氮同位素分析結果與樣品中 N/Ar 比值，推得不同端成份所含之比例，如表九：

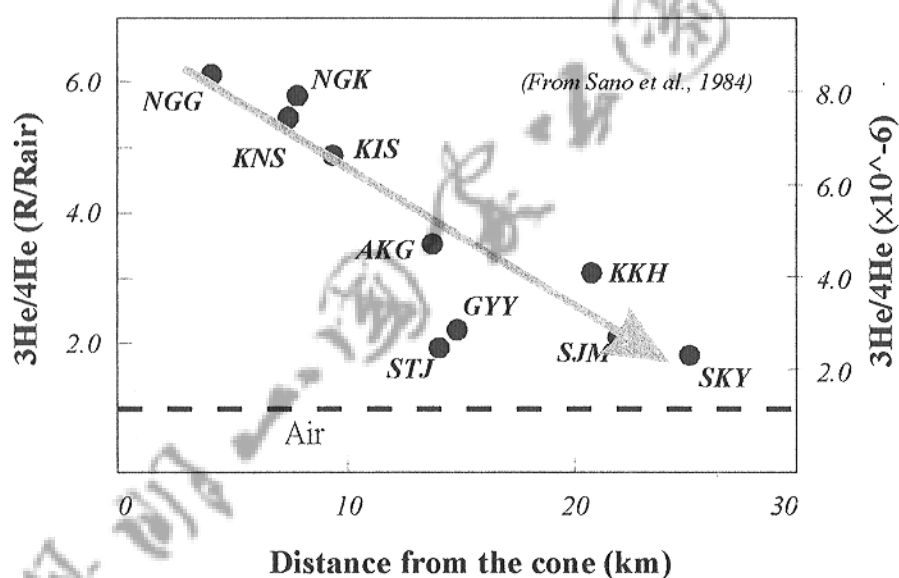
表九：大屯火山區氣體中氮來源比例之計算

sample name	$\delta^{15}\text{N}$	$\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$	A	M	S
<i>analysed in Japan</i>	-0.23	100.2	59.76%	22.42%	17.82%
01127-LHK-2-2-1	0.614	119.28	50.15%	18.78%	31.06%
01127-CSL-2-2-1	0.784	127.81	46.79%	18.77%	34.45%
01127-LHK-1-2-1	1.024	92.24	64.94%	7.29%	27.77%
01127-LHK-2-1-1(G)	0.754	113.92	52.52%	16.20%	31.28%
01127-LHK-1-2-1(G)	0.869	120.38	49.69%	16.46%	33.84%
01208-LHK-1-1-1(G)	0.780	197.29	30.20%	27.10%	42.70%
01208-LHK-1-2-1(G)	0.376	158.69	37.62%	27.43%	34.95%
01127-LHK-1-6-1(G)	0.304	91.85	65.22%	14.35%	20.43%

由模擬計算結果得知，大屯山地區氣體樣品中之氮氣來源主要是源自於空氣佔 30~65%，主要因為空氣中氮氣含量太高，只要有些為空氣混入樣品之中變會影響了整體氣體樣品中之氮成份；縱是如此，大屯山地區之氮氣仍有 7~27% 源自於地函源氣體；此模擬計算結果與氣體樣品中碳同位素之估算相近，代表本地區噴氣樣品中，地函來源確是佔了相當大的比例。

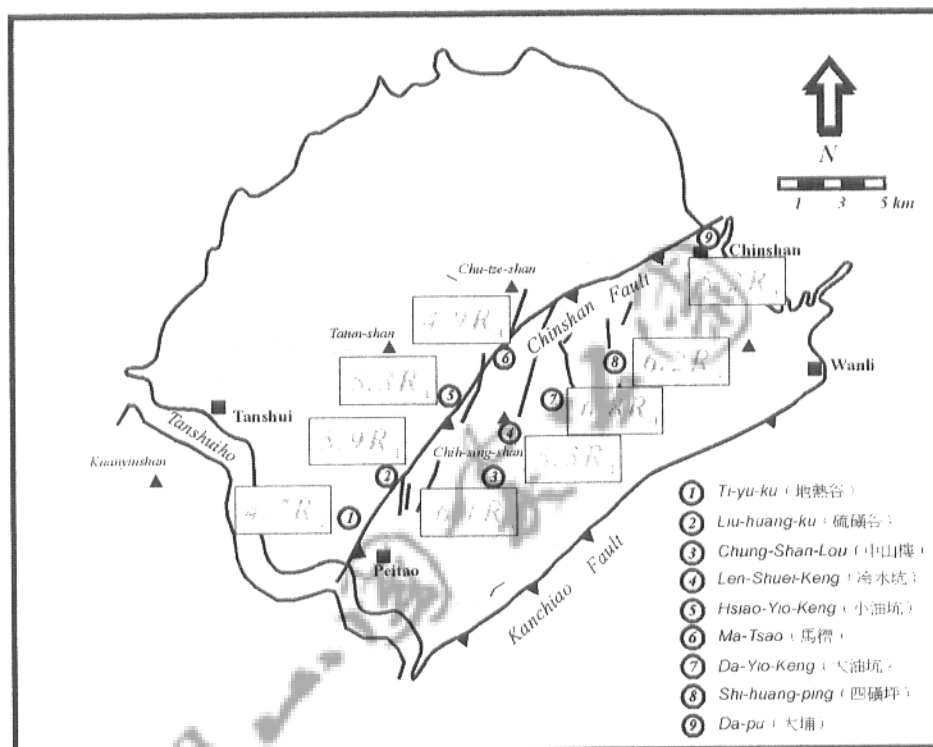
二、氦同位素比值在地理位置上的變化

由前面的討論得知，我們可以利用火山噴氣的氦同位素比值來判斷可能岩漿源的位置。Sano *et al.* (1984) 就發現在日本現生火山 Mt Ontake 地區之火山噴氣，其氦同位素比值會與距離火山口中心位置的遠近成反比。即距離火山口越近，氦同位素比值越高；反之，距離越遠比值就越低(圖二十一)。



圖二十一：火山噴氣之氦同位素比值與距離火山口遠近的關係

我們若是將本研究地區各地之火山噴氣平均氦同位素比值標示出來(圖二十二)，可以發現主要的火山噴氣位置皆為東北西南走向的呈現性排列，與可能的金山斷層帶平行，且呈有系統的變化：由西南的地熱谷($4.7R_A$)向東北的大油坑($6.7R_A$)漸增；而東北方金山大埔溫泉($4.9R_A$)經由四礮坪($5.8R_A$)，亦有向西南方大油坑方向增加的趨勢。有趣的是在中山樓與大油坑之間的冷水坑、馬槽、小油坑(恰好約在本研究的中心位置)，似乎有個中陷地帶，是本研究中氦同位素比值最低的地區，也恰巧是七星山附近的位置。



圖二十二：大屯火山群各地噴氣之平均氬同位素比值

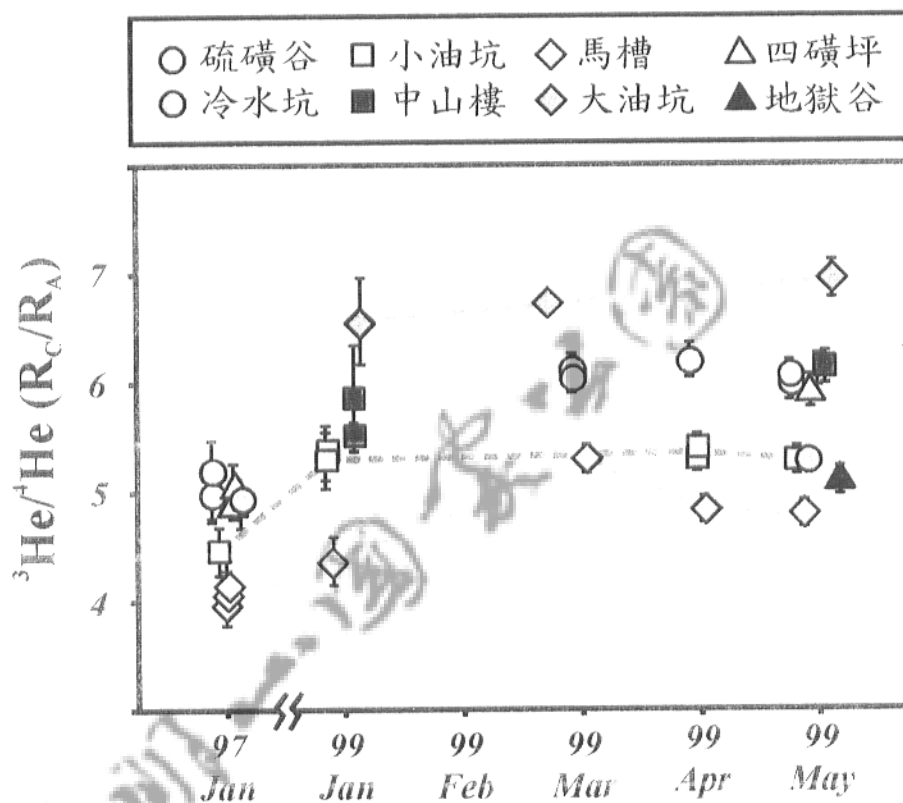
假設大屯火山群底下只有一個共同的岩漿庫，則此岩漿庫最有可能的位置應當在大油坑附近的地底下，地底的岩漿庫所釋放出來的氣體，則循著可能的裂隙（主要是沿著金山斷層）而噴發至地表。若是氣體在上升至地表的過程中，管道較為暢通且接近岩漿源，則其成份就比較接近岩漿庫組成，以本研究為例大油坑地區的噴氣可能就最接近岩漿源組成；反之，若是氣體在上升過程中距離岩漿庫比較遠（如地熱谷與金山大埔溫泉），或者在上升過程中，遇到比較多的「阻礙」而有比較多的地殼混染機會（如馬槽），則其噴氣中氬同位素組成就會比原始岩漿組成較低。

另一種可能性是大屯火山群底下不止只有一處岩漿庫；若是岩漿庫的性質很相似，則硫磺谷與中山樓附近 ($5.8\sim6.0R_A$) 是另一處可能有岩漿庫的地方。設若地底下有不同地球化學性質的岩漿庫存在，則小油坑、馬槽附近 ($4.7\sim5.1R_A$) 底下可能是潛在的儲存岩漿的地方。但是以大屯火山群不算大的區域而言，本地區岩漿生成的過程與機制應當相近，所生成的岩漿性質應當是相似的，故地底下存在有多個不同性質的岩漿庫的機會並不大。雖然我們不能排除大屯火山群底下可能有不只一處的岩漿庫，但筆者認為至少其組成應當相近，只是其噴氣在上升至地表過程中，因路徑不同而受不同程度的地殼混染，造成地理上氦同位素比值的差異。

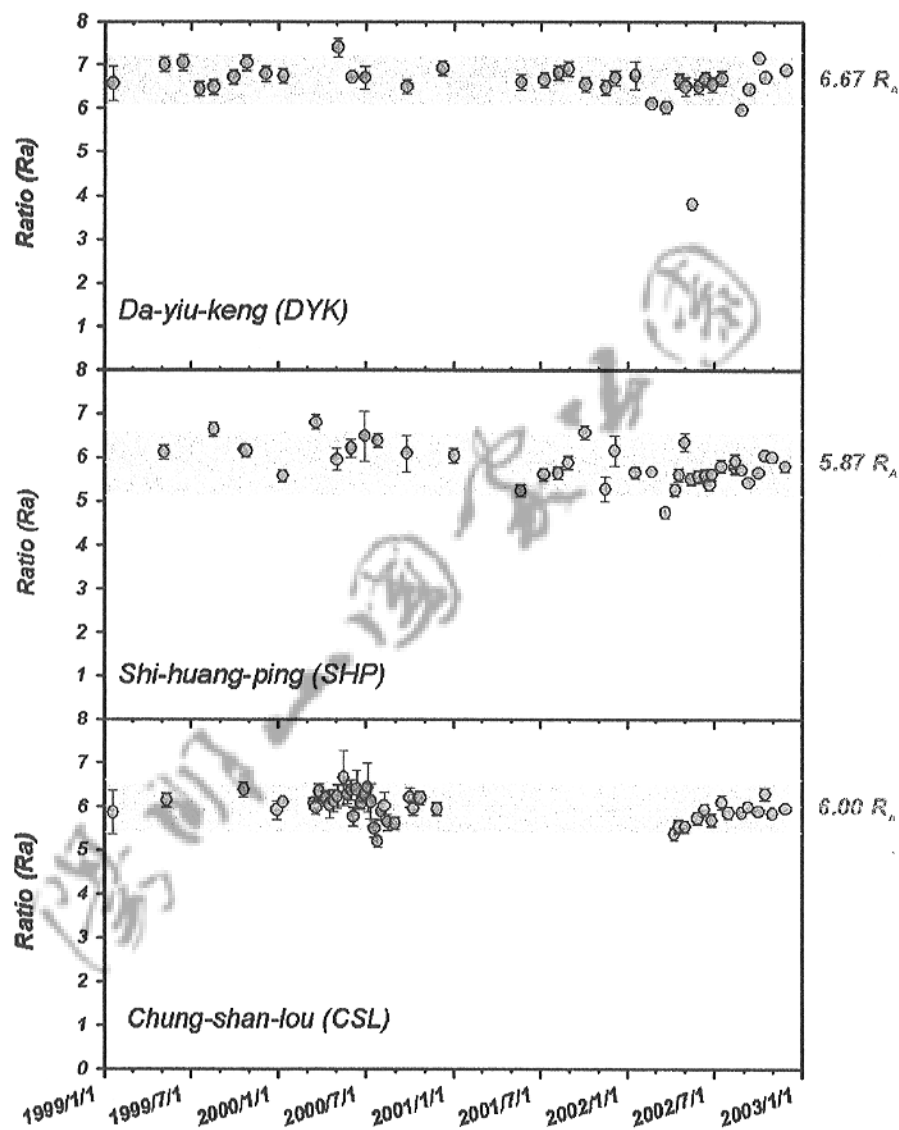
(三) 氦同位素比值隨時間的變化

由各地點噴氣之氦同位素比值隨時間的變化情形看來 (圖二十三)，同一時間內所採的樣品，大抵上皆是大油坑有最高的氦同位素比值，而硫磺谷、小油坑依序次之、而馬槽、與地熱谷地區的噴氣則都有最低的氦同位素比值。基本上各地點的變化情形都相當一致，即某處的氦同位素比值增加時，其它各點之比值亦隨著增加，暗示著他們有共同的岩漿噴氣來源，而有一致性的氦同位素比值變化。

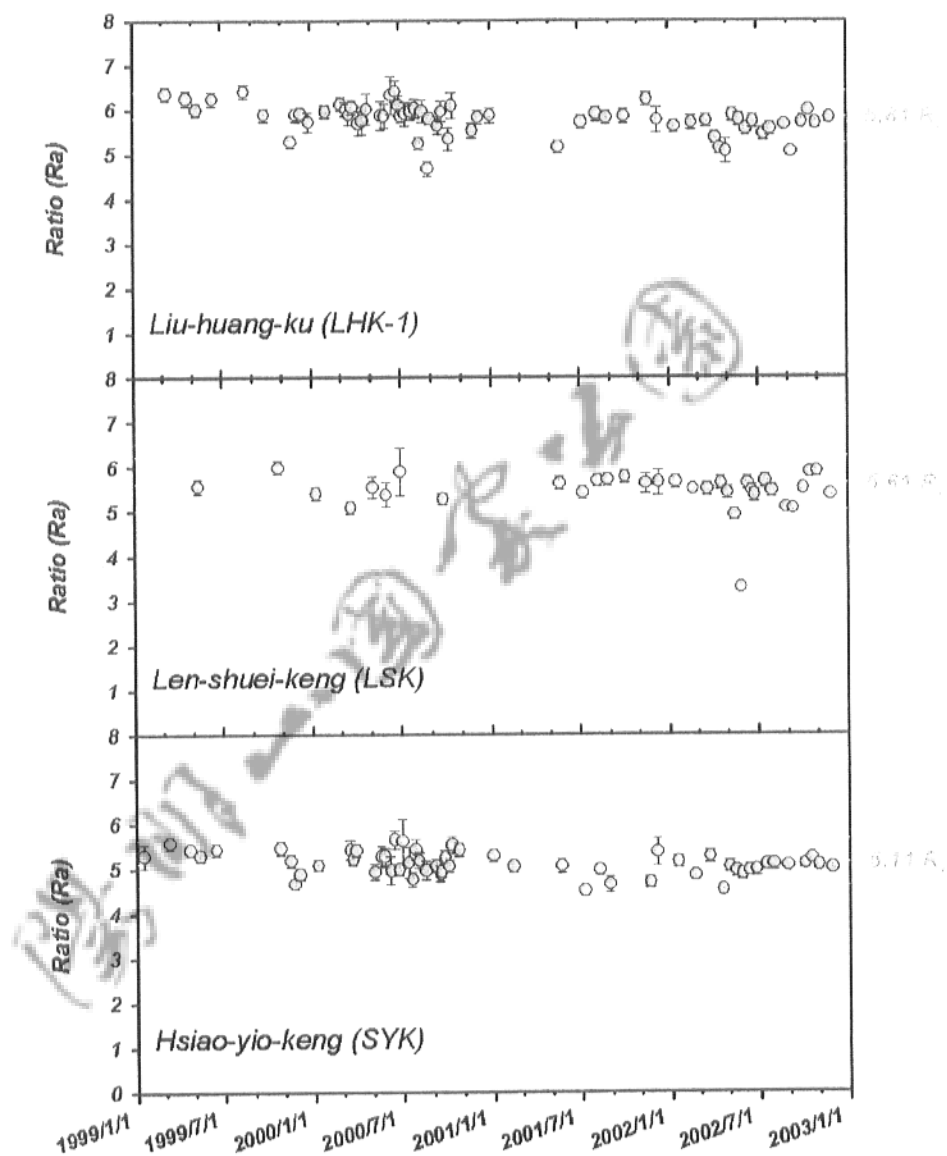
值得注意的是 1997 年與 1999 年 1~3 月間，氦同位素比值似乎有很明顯的變化，暗示著這段期間內可能有新的岩漿源補充，或者地殼錯動讓岩石圈氣體成份更容易上升到地表而影響了氦同位素比值。相同時間內的微震監測資料亦顯示，這段期間內有較為頻繁的地震記錄 (林正洪，未發表資料) 與能量釋放，支持了上述的可能性。



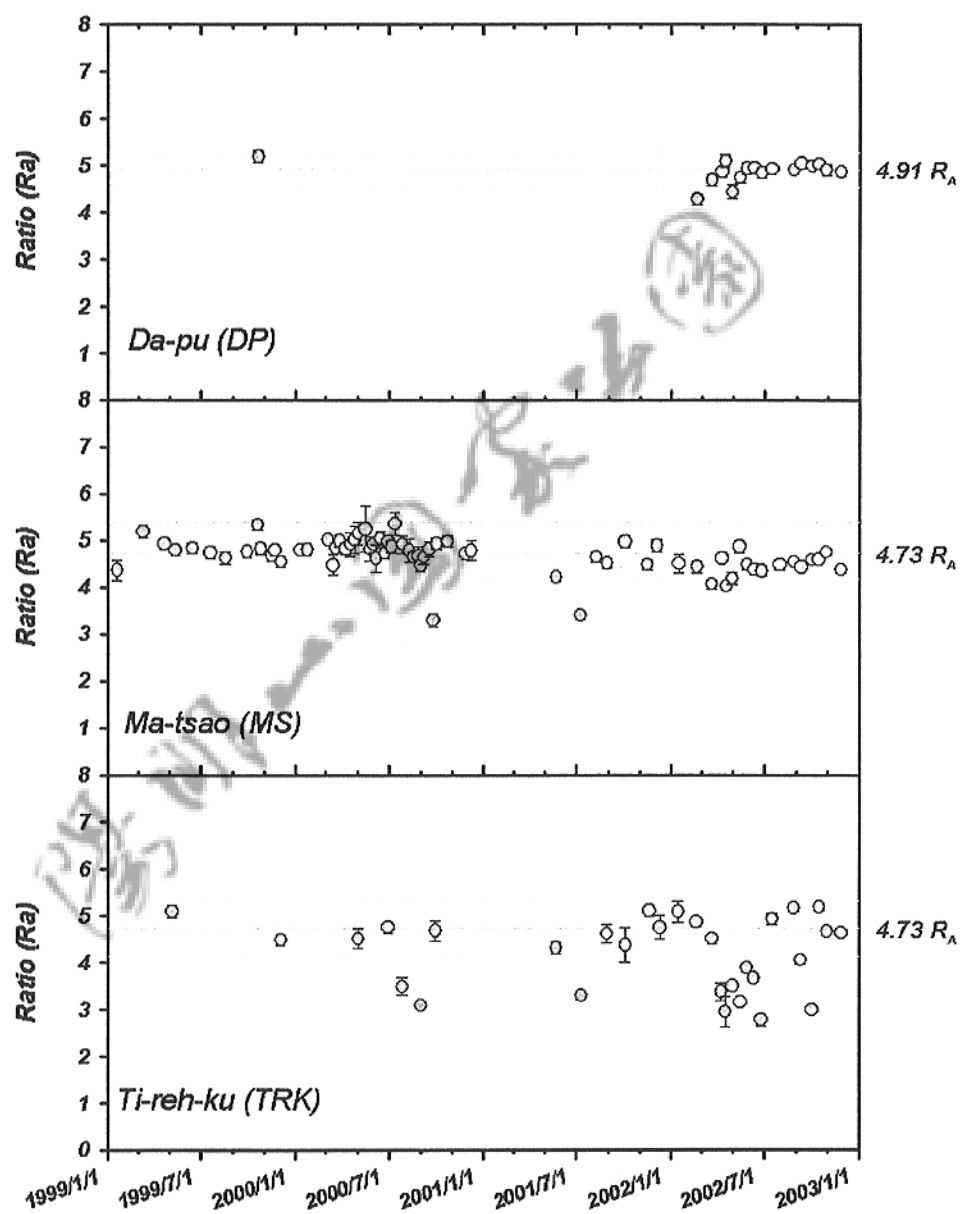
圖二十三：大屯火山群各地噴氣由 97 年一月至 99 年五月之氦同位素比值



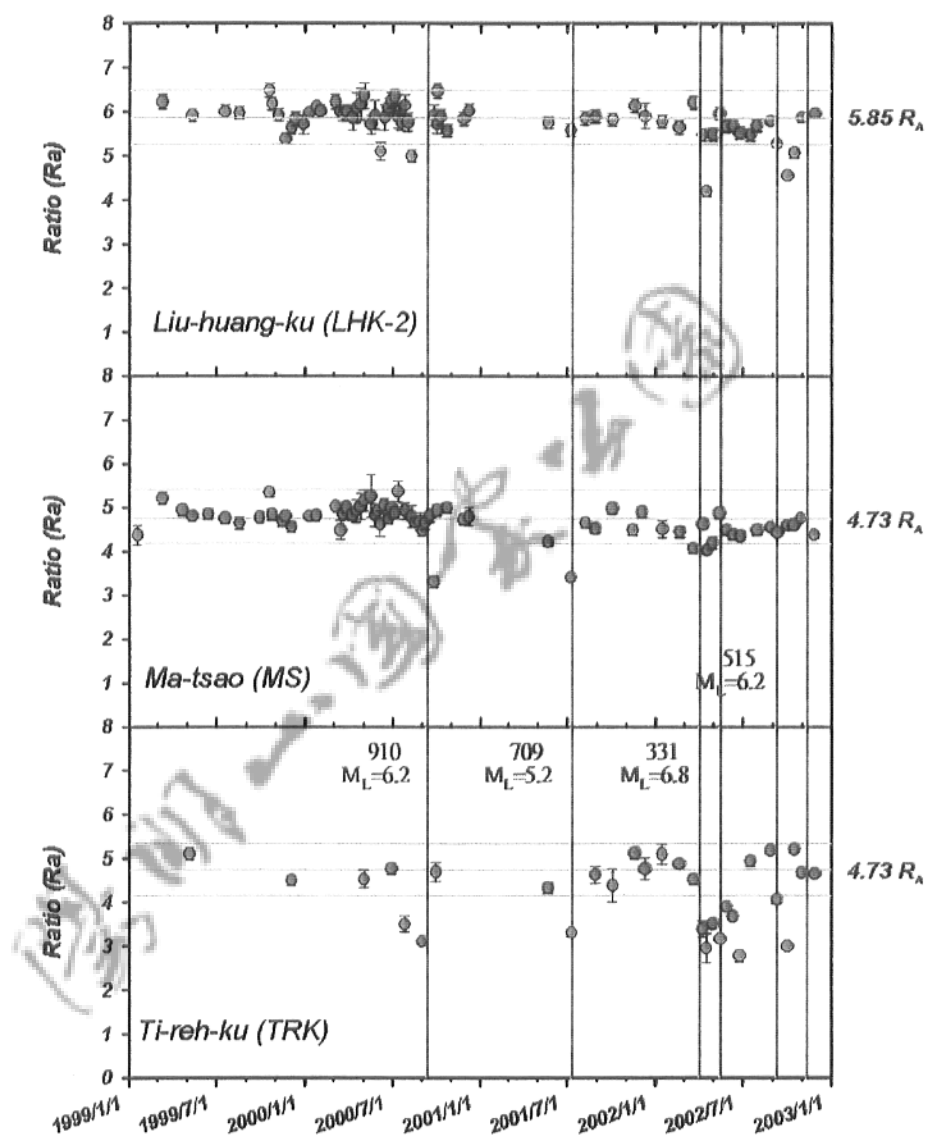
圖二十四：大屯火山群各地噴氣之氮同位素比值隨時間之變化



續圖二十四：大屯火山群各地噴氣之氮同位素比值隨時間之變化



續圖二十四：大屯火山群各地噴氣之氮同位素比值隨時間之變化



圖二十五：大屯火山群各地噴氣之氮同位素比值變化與地震活動之關連

將自 99 年 3 月以後近三年來，本研究對大屯火山地區主要的火山噴氣分佈點所進行氮同位素比值的連續監測分析結果，對時間作圖（圖二十四），可以發現各採樣點之氮同位素值似乎沒有明顯隨時間變化，暗示著這兩年來大屯火山地區之噴氣系統相對穩定。

至於硫磺谷噴氣、馬槽及地熱谷這三個地區有少數幾個超出誤差範圍的樣本點（圖二十五），可以對比發生於宜蘭花蓮較大規模的地震，不排除此異常之氮同位素比值之變化，是導因於地震所造成的影響。暗示此三處可能因為有較高比例之地殼源氣體成份，故當地震時引發了地殼釋放出氣體時，其它噴氣地點則因為有較高之岩漿源成份，所以並未有明顯成份變化；關於其中的變化，有待進一步的釐清與探討。

陽明山國家公園

第六章 結論與建議

- 一、 參考國外之經驗，新設立之火山氣體採樣與分析方法，能夠富集火山氣體、降低採樣過程中空氣之污染，可以完整分析出火山噴氣中所有氣體成份，更能代表原始火山氣體性質。
- 二、 利用新的採驗液法所分析大屯火山區各噴氣地點之氣體組成，與之前利用真空瓶四極桿質譜儀分析所得成份大至相符。火山噴氣中主要皆以水氣為主 (>95%)；而溫泉氣泡之水氣含量則明顯較少。去水後氣體組成皆以二氧化碳 (82~94%) 為主，其次為硫化物 (硫化氫 + 二氧化硫)、與氮氣，為典型低溫火山氣體組成。
- 三、 火山氣體中之硫化物含量與氮同位素比值並未成正比，主要是因為受到不同程度之產硫作用與水解作用影響。
- 四、 至目前為止 (~2002/11) 所得到大屯火山區各地氣體的校正後氮同位素比值之平均值分別為：
地熱谷： $4.7R_A$ ；硫磺谷： $5.8R_A$ ；中山樓： $6.0R_A$ ；小油坑： $5.1R_A$ ；
冷水坑： $5.6R_A$ ；八煙： $4.9R_A$ ；馬槽： $4.7R_A$ ；大油坑： $6.7R_A$ ；
四磺坪： $5.9R_A$ ；大埔： $4.92R_A$ 。
- 五、 由氮同位素估計，大屯火山氣體成份中平均有 >60% 氮氣成份源於岩漿端成份。由碳、與氮同位素估算，亦有高達約 25% 氣體源自於地函源氣體端成份。
- 六、 大油坑與馬槽雖然地理位置相鄰近，可是卻可能有不同的噴氣來源、

或者有不同上升至地表的管道，造成不同之氣體組成。

- 七、自 1999 年四年以來，大屯火山地區噴氣之氦同位素比值，並未有明顯異常之變化，顯示本地區之供氣系統相對穩定；且其成份變化未受到溫度與雨量等環境因素之影響，有利於吾人利用此方法監測地震與火山活動。
- 八、部分地區之氣體成份變化，可能可以反映出宜蘭花蓮地區所發生大地震之影響，其間之關連需要進一步觀察。
- 九、綜合本研究結果顯示，大屯火山群地底深處可能存在有岩漿庫持續噴氣中，最有可能位置為位於大油坑底下。建議配合其他研究方法（如地震波、重力、磁力異常等），以進一步確認本地區可能存在的岩漿庫數量、位置、深度、與大小。
- 十、雖然四年來火山噴氣中所含岩漿成份比例並未有明顯變化，但不可掉以輕心，仍須持續監測。配合其他監測方法，長期連續監測本地區可能的岩漿活動，是刻不容緩的工作。建議政府相關部門能夠編列長年經費，執行本地區長期的連續監測工作。
- 十一、為因應可能潛在火山活動的可能性，建議政府相關單位應廣邀國內外相關火山學者，評估大屯火山群萬一噴發的災害評估，並參考國外案例，開始著手規劃建立可能的預警系統與民眾疏散計畫。

參考文獻

- 王文祥 (1989) 台灣北部大屯火山群之火山地質及核分裂飛跡定年研究。台灣大學地質研究所碩士論文，共 145 頁。
- 王季蘭 (1999) 大屯火山區地熱氣體與溫泉水之地球化學特徵。國立中央大學應用地質研究所碩士論文，共 101 頁。
- 王國龍 (2000) 台灣北部及外海晚上新世-第四紀火山岩的地球化學特性與岩石成因，國立台灣大學地質研究所博士論文，共 169 頁。
- 何孝恆 (2001) 台灣北部地區大屯火山群火山噴氣來源之探討。國立台灣大學地質學研究所碩士論文，共 80 頁。
- 李淑芬 (1996) 大屯火山群七星火山亞群熔岩層序之研究。國立台灣大學地質學研究所碩士論文，共 136 頁。
- 陳正宏 (1990) 台灣的火成岩。經濟部中央地質地質調查所，共 137 頁。
- 陳肇夏 (1975) 台灣溫泉成因與地熱勘之我見。地質，第一卷，第二期，107-117 頁。
- 陳肇夏 (1989) 台灣的溫泉與地熱地質。地質，第九卷，第二期，327-340 頁。
- 陳耀麟 (2002) 大屯火山區溫泉水之化學成份及其對河水之影響。國立台灣大學地質學研究所博士論文，共 216 頁。
- 楊金臻 (1992) 泉鄉。內政部營建署陽明山國家公園管理處，共 96 頁。
- 楊燦堯 (2000) 陽明山國家公園大屯火山群噴氣之氦同位素比值研究。國家公園學報，10(1), 73-94 頁。
- 曹恕中 (1994) 大屯火山群火山岩的鉀氬年代分析。經濟中央地質調查所彙刊，第九號，第 137-154 頁
- 葉義雄、陳光榮 (1991) 金山斷層之調查研究—微震觀測：國科會防災科技研究報告 77-57 號。
- 謝佩珊 (2000) 台灣地區溫泉與泥火山氣體來源之初探。台灣大學地質研究

所碩士論文，共 77 頁。

- Carroll, M.R. and Draper, D.S. (1994) Noble gases as trace elements in magmatic processes. *Chemical Geology*, 117, 37-56.
- Casadevall, T.J., Rose, W., Gerlach, T., Greenland, L.p., Ewert, J., Wunderman, R. and Symonds, R. (1983) Gas emissions and ructions. Mount St. Helens through 1982. *Science*, 221, 1383-1385.
- Chen, C-H. (1975) Petrological and chemical study of volcanic rocks from Tatun Volcano Group. *Proc. Geol. Soc. China* 18, 59-72.
- Chen, C-H. (1978) Petrochemistry and origin of Pleistocene volcanic rocks from northern Taiwan. *Bull. Volcano*. 41, 513-528.
- Chen, C.H., Chen, C-H., Nakada, S. and Mertzman, S.A. (1996) The northern Taiwan volcanic zone behind the southern Okinawa Trough-the western extension of the Ryuku volcanic front? Extended abst. for annual meeting of Geol. Soc. China, Taipei, p. 450-452.
- Chen, C-H., Lee, C.Y. and Lin, S.B. (1995) The eruption age of volcanic ashes in the Wuku Well, Taipei Basin: constraints on mineral chemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Jour. Geol. Soc. China* 38, 371-381.
- Chen, C.H. and Wu, Y.J. (1971) Volcanic geology of the Tatun geothermal area, northern Taiwan. *Proc. Geol. Soc. China* 14, 5-20.
- Gasparon, M., Hilton, D.R., Varne, R. (1994) Crustal contamination processes traced by helium isotopes: examples from the Sunda arc, Indonesia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126, 15-22.
- Giggenbach, W.F. (1975) A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull. Volcanol.* 39, 132-145.
- Javoy, M., Pineau, F. and D. Demaiffe. (1986) Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 68, 399-412.
- Javoy, M., Pineau, F., Delorme, H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* 57, 41-62.
- Juang, W.S. (1993) Diversity and origin of Quaternary basaltic magma series in

- northern Taiwan. *Bull. National Museum of Natural Sci.*, 4, 125-166.
- Lupton, J.E. (1983) Terrestrial inert gases: isotopes tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 11, 371-414.
- Marty, B., Lenole, M., Vassard, N. (1995) Nitrogen, helium and argon in basalt: a static mass spectrometric study. *Chem. Geol.* **120**, 183-195.
- Marty, B. (1995) Nitrogen content of the mantle inferred from N₂-Ar correlation in oceanic basalts. *Nature* **377**, 326-329.
- Marty, B., Humbert, F. (1997) Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **152**, 101-112.
- Marty, B., Trull, T., Lussiez, P., Basile, I. And Tanguy, J-C. (1994) He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126, 23-39.
- Matuso, S., Suzuki, M., and Mizutani, Y. (1978) Nitrogen to argon ratio in volcanic gases: *Tokyo, Japan Science Society Press*, 17-25.
- Nagao, K. and Takahashi, E. (1993) Noble gases in the mantle wedge and lower crust: an inference from the isotopic analyses of xenoliths from Oki-Dogo and Ichinomegata, Japan. *Geochem. Jour.*, 27, 229-240.
- Naughton, J.J., Finlayson, J.B. and Lewis, V.A. (1975) Some results from recent chemical studies at Kilauea, Hawaii. *Bull. Volcanol.*, 39, 64-69.
- Noguchi, K and Kamiya, H. (1963) Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases. *Bull. Volcano.* 26, 367-378.
- Notsu, K., Nakai, S., Igarashi, G., Ishibashi, J., Mori, T., Suzuki, M. and Wakita, H. (2001) spatial distribution and temporal variation of ³He/⁴He in hot spring gas released from Unzen volcanic area, Japan. *Jour. Volcan. Geotherm. Res.*, 111, 89-98.
- Ohnishi, T. and Kamada, M. (1981) Correlation between minor constituents of volcanic gas at Mochiki and volcanic activity of Sakurajima Volcanol., Paper presented at 1981 IAVCEI Symposium.
- Oskarsson, N. (1984) Monitoring of fumarole discharge during the 1975-1982 rifting in Karafla volcanic center, North Iceland. *Jour. Volcan. Geotherm. Res.*,

陽明一國志

統一編號

1009104963