

國立臺灣大學理學院海
洋研究所碩士論文



Graduate Institute of
Oceanography College of Science
National Taiwan University

Master Thesis

台灣北部地熱區低度變質岩之碳氮硫地球化學特徵

Geochemical characteristics (C, N, and S) of low-grade
metamorphic rocks in geothermal fields, northern Taiwan

張庭逢

Chang, Ting-Feng

指導教授：王珮玲 博士

Advisor: Wang, Pei-Ling, Ph.D.

中華民國 105年7月

July, 2016

致謝



三年的碩士班生涯要在此告一段落了，我會懷念在此渡過的每一天。

首先，最感謝的人就是指導教授王珮玲老師。謝謝珮玲老師從最初一句一句的文獻閱讀到最後的論文修改，都給予極大的耐心及教導，才能讓我從碩一的渾渾噩噩到現在的論文完成。不論是研究中的邏輯概念或是生活上的經驗分享，都是這三年中珍貴的收穫，真的很榮幸能夠從海研所暑期生時就成為您的學生；感謝林立虹老師在實驗室 meeting 與出野外時給予許多寶貴的意見及指導；也感謝余炳盛老師、劉佳玫老師與葉恩肇老師撥冗擔任口試委員，給予這本論文許多寶貴的建議。

感謝從暑期生認識到現在，從深宮怨女變成幸福人母的曾大學姊靜宜，論文內的每項實驗都是你所指導，出的許多差錯也總是你幫忙善後，真的不知道該怎麼報答，沒有你也不會有這本論文的產生。感謝同屆一起奮鬥的同學子慧，與你一起面對了許多的難關和數不進的烏龍野外、一起從菜鳥慢慢成長，還有最後論文的互相打氣，都會是我這三年難忘的美好記憶。感謝實驗室中的每一個學長姊、學弟妹對我的幫忙、建議與陪伴，妮娜、玲雯、翊羣、品辰、柏宇、乃禎、宣文、筱君、佳穎、俊宏、子灝、光廷、岱怡、韻淳、俐陵。也感謝地熱計畫的乙嘉學姊和怡華，提供了許多的寶貴的資訊及建議。最後感謝我的父母及蕙璟，在這段時間的支持與陪伴，讓我沒有後顧之憂，也才能一直走到最後，謝謝你們。

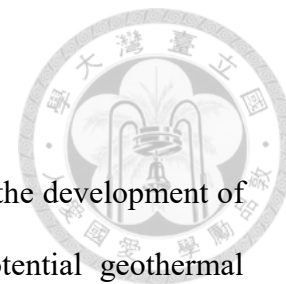
摘要



台灣北部宜蘭地區擁有豐富的地熱資源，隨著近年來地熱發電技術的提升和能源缺乏的議題逐漸浮現，宜蘭地區的地熱發電潛能再次受到重視。本研究分析取自宜蘭地區三口地熱鑽探井樣品之碳、氮、硫等元素和同位素特徵，以期提供宜蘭地區板岩帶的基本岩石化學特性、沉積環境、沉積物來源等訊息，並推測地熱來源的可能。由於宜蘭地區的岩石屬於輕度變質的板岩帶，為了比對這些元素在板岩的地化特徵，也分析了台灣中部橫貫公路沿線，從西側的沉積岩逐漸變質到東部的多次變質綠色片岩相的樣品，比較變質程度對這些地球化學特徵的影響。

分析結果顯示取自宜蘭地區的三口地熱井之地下岩樣，其碳、氮、硫等元素可能大多受到變質作用大幅影響，可依照其有機碳與總氮之比值判斷其有機物質的來源應為海源，而根據有機碳與黃鐵礦含量之關係，認為其原始沉積環境可能屬於有機物質、硫酸鹽含量與可反應含鐵物質皆充足，且硫酸還原反應快速的缺氧海洋環境。此外，根據黃鐵礦之產狀以及穩定硫同位素特徵，可知區域內之黃鐵礦有兩種成因，一種為典型的沉積型黃鐵礦，其黃鐵礦顆粒結晶較小、 $\delta^{34}\text{S}$ 值變化很大，而另外一種大顆粒黃鐵礦之 $\delta^{34}\text{S}$ 值的變化較小，可能是沉積型黃鐵礦受到變質作用或與熱液反應再結晶而成，使其 $\delta^{34}\text{S}$ 數值較為集中，熱液活動徵兆與前人研究認為研究地域內可能有地底岩漿庫造成較高地溫梯度有關。至於中部橫貫公路沿線樣品之碳、氮、硫等元素的變化，隨變質度增加到多次變質綠色片岩相而稍有碳、氮流失和硫同位素值一致化的現象，但因樣品數量和種類的涵蓋性不足而無法定論。

Abstract



Due to the shortage of non-regenerated energy resources and the development of advanced technology in geothermal energy exploration, the potential geothermal energy in Yilan is under reevaluation. Three drilled cores from the Chingshui geothermal field and Yilan plain were examined for basic geochemical characteristics (C, N, S and S isotopes) of low-grade metamorphic rocks in slate belt and also for possible signature of geothermal resource. In order to investigate possible change of geochemical characteristics during progressive metamorphism, this study also examined a set of samples from sedimentary to greenschist-facies rocks in a transection of the central Taiwan mountain belt.

The results indicated that the C, N, and S contents of slate in Yilan area might still inherit their sedimentary origin and did not be modified during low-grade metamorphism. The low C/N ratios demonstrated that their organic matter is predominant marine origin. The relationship between organic carbon and pyrite contents suggested that the original sedimentary environment may be euxinic, where sulfate, organic matter and reactive iron were available and the sulfate reduction rate was high. The pyrite can be classified into two categories, according to their textures and $\delta^{34}\text{S}$ signatures. One is fine-grained with highly variable $\delta^{34}\text{S}$ values, representing a general characteristic of sedimentary pyrite; the other is coarse-grained with a narrower range of $\delta^{34}\text{S}$ values, inferring a homogenization during metamorphism or recrystallization of a new growth from a specific geothermal fluid. Our findings seems consistent with previous study that the higher geothermal gradient in Yilan may caused by a magma chamber. The samples from the transection of the central Taiwan mountain belt showed that their C, N, and S contents was gradually depleted and sulfur isotopic compositions seemed homogenized in rocks of polymetamorphosed

greenschist facies. Since the numbers and types of samples were limited currently, the result is still inconclusive.

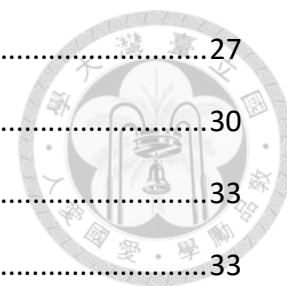


目錄



致謝.....	II
摘要.....	III
Abstract.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	IX
第一章 緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 沉積岩之碳、氮、硫組成特性	1
1.3 沉積型黃鐵礦的形成機制	2
1.4 硫同位素組成之地質意義	5
1.5 台灣變質帶之碳、氮相關研究	7
第二章 研究材料與方法	10
2.1 採樣地點.....	10
2.2 採樣方法.....	10
2.3 地球化學分析	14
2.3.1 總碳、總氮、總硫、有機碳及無機碳含量分析.....	14
2.3.2 沉積物中黃鐵礦萃取與含量測定.....	15
2.3.3 穩定硫同位素分析樣本之前處理.....	17
2.3.4 沉積物中黃鐵礦之穩定硫同位素分析與操作.....	18
第三章 分析結果	20
3.1 沉積物之總碳、總有機碳、總無機碳與總氮含量	20
3.1.1 總碳、總有機碳及總無機碳.....	20
3.1.2 總氮.....	24

3.2 沉積物之總硫及黃鐵礦硫含量	27
3.3 樣品之穩定硫同位素組成	30
3.4 黃鐵礦之產狀與光薄片觀察	33
3.4.1 黃鐵礦產狀.....	33
3.4.2 光薄片觀察.....	34
第四章 討論	39
4.1 碳、氮含量之變化與關係	39
4.1.1 有機碳與無機碳含量之變化.....	39
4.1.2 氮含量之變化.....	40
4.1.3 有機碳與總氮之比值.....	42
4.2 有機碳與黃鐵礦之關係	45
4.3 硫同位素特徵與變化	47
4.3.1 黃鐵礦分類.....	47
4.3.2 硫同位素特徵與來源探討.....	47
第五章 結論	50
參考文獻.....	51



圖目錄



圖 1-1、沉積型黃鐵礦之形成示意圖.....	3
圖 1-2、有機碳與黃鐵礦之分布圖.....	4
圖 1-3、常見岩石礦物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值.....	6
圖 1-4、台灣變質帶碳同位素值與變質度之關係圖.....	8
圖 1-5、台灣變質帶氮含量與氮同位素關係圖.....	9
圖 2-1、樣本採樣位置圖.....	11
圖 2-2、中央地調所三星和蘇澳圖幅之合併圖.....	12
圖 2-3、實驗流程示意圖.....	14
圖 2-4、硫萃取設備示意圖.....	17
圖 3-1、宜蘭地區岩芯樣本之碳含量隨深度變化剖面.....	22
圖 3-2、中橫岩石樣本之碳含量隨變質度之變化圖.....	23
圖 3-3、宜蘭地區岩芯樣本之總氮含量隨深度變化剖面圖.....	25
圖 3-4、中橫岩石樣本總氮含量隨變質度之變化圖.....	26
圖 3-5、宜蘭地區岩芯樣本之總硫與黃鐵礦硫含量變化剖面圖.....	28
圖 3-6、中橫岩石樣本總硫與黃鐵礦硫含量隨變質度之變化圖.....	39
圖 3-7、宜蘭地區岩芯樣本之黃鐵礦穩定硫同位素值隨深度變化剖面圖.....	31
圖 3-8、中橫岩石樣本之黃鐵礦穩定硫同位素值隨變質度之變化圖.....	32
圖 4-1、樣本之有機碳含量與變質度之關係圖.....	40
圖 4-2、樣本之氮含量與變質度之關係圖.....	41
圖 4-3、宜蘭地區岩芯樣本之總有機碳與總氮比值之變化剖面.....	43
圖 4-4、樣本之有機碳與氮比值與變質度之變化圖.....	44
圖 4-5、樣本之有機碳與黃鐵礦硫關係圖.....	46
圖 4-6、地球上各種物質中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的變化情形.....	49
圖 4-7、宜蘭地區之黃鐵礦穩定硫同位素值.....	49


表目錄



表 2-1、宜蘭岩芯鑽井位置.....	12
表 2-2、中部橫貫採樣位置.....	13
表 3-1、黃鐵礦產狀.....	33
表 3-2、板岩帶與黃鐵礦樣本之光薄片.....	34
表 3-3、中橫變質帶之光薄片.....	35

第一章 緒論

1.1 前言



隨著目前人類仰賴之主要能源—石化燃料的減少，加上近年來環保意識的崛起，各國都著手開發新的替代能源，其中地熱、太陽能等再生能源，在近年來備受矚目。台灣北部宜蘭地區擁有豐富的地熱資源，早在 1980 年代就有開發紀錄，進行小規模的發電，但受限於當時發電技術以及管壁結垢等問題，產能逐漸不敷成本，最終於 1993 年關閉 (陳宏宇與劉佳玫，2013)。近年來，隨著地熱發電技術的提升 (例如 Enhanced Geothermal System, EGS)、能源缺乏的議題逐漸浮現，宜蘭地區的地熱發電潛能又再次受到重視。開發地熱能源的過程中，除了以地球物理、地層學與鑽測岩芯等方式探測外，地球化學分析也是一項重要的工具。本研究希望透過分析宜蘭地區岩石地球化學特徵，尤其是可能受到地熱作用而改變的成分，包括碳、氮、硫等元素和同位素特徵等，以期提供宜蘭地區板岩帶的基本岩石化學特性、沉積環境、沉積物來源和地熱的可能來源等訊息。由於宜蘭地熱區的岩石屬於輕度變質的板岩帶，為了比對這些元素在板岩的地化特徵，本研究也分析了台灣中部橫貫公路變質帶，從西側的沉積岩逐漸變質到東部的多次變質綠色片岩相的樣品，希望進一步瞭解變質程度對這些地球化學特徵的影響。

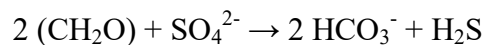
1.2 沉積岩之碳、氮、硫組成特性

沉積岩內中的有機碳，主要來源為水中的浮游生物、植物碎屑或是有機體和細菌死亡後形成，而其含量多寡主要是受到初級生產力大小與水體對於有機物的保存速率所影響，其中會造成保存速率不同的原因是水中含氧量及異營性生物活性等影響 (Yumiko et al., 1997)；無機碳的主要來源為碳酸鹽類礦物，其中以方解石最多、白雲石次之或者是以元素碳 (石墨) 形式保存在岩石中；沉積岩中的氮主要來自於有機物質的分解。一般來說，根據沉積物的有機碳與總氮之比值 (C_{org}/N_{total}) 可以將有機物的來源區分為海源或陸源，海源有機物質的來源是浮游

藻類行光合作用合成，根據 Redfield ratio (C : N : P = 106 : 16 : 1)，其碳氮比值約為 6~7；陸源有機物質來主要來源為維管束植物，碳氮比值會高於 20 (Kendall, 2001; Meyer, 1994;)。硫不容易存在於矽酸鹽類中，因此沉積岩中的硫大多以硫化物和硫酸鹽的形式保存，其中以黃鐵礦和石膏最為常見 (Albarede, 2003)。

1.3 沉積型黃鐵礦的形成機制

在海洋環境中，沉降在海底的有機物質會被微生物與各種電子接收者作用而分解掉，一開始受到氧氣的作用分解，隨著氧氣耗盡進入無氧環境後，主要的反應以硫酸鹽還原作用為主，是缺氧環境中氧化有機物質的主要機制之一 (Berner, 1982; Canfield, 1993)，其反應式如下：



反應所產生的硫化氫氣體會與沉積物中的含鐵礦物，如 ferrihydrite、lepidocrocite 和 hematite 等反應 (Canfield, 1989)，生成硫化鐵礦物，如 greigite、mackinawite、pyrrhotite 等，這類的硫化鐵礦物通常比較不穩定，且可溶於酸，被稱為酸可揮發硫 (Acid volatile acid, AVS)，部分硫化鐵礦物與硫化氫被孔隙水中的微量溶氧或是部分微生物氧化成元素硫，元素硫再與硫化鐵礦物產生黃鐵礦，被保存於沉積物中 (圖 1-1)。

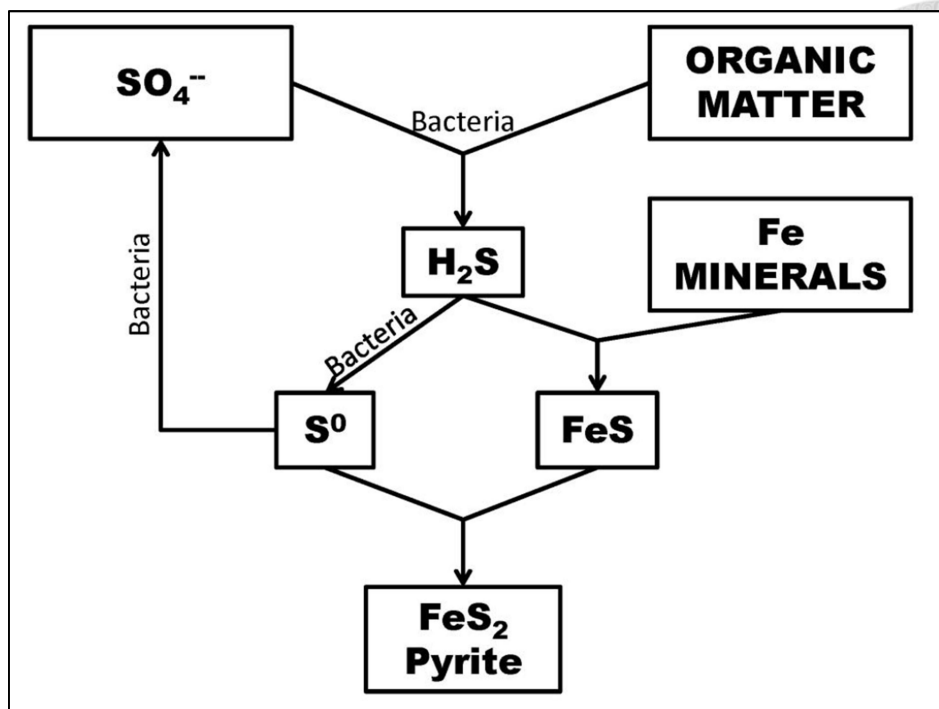


圖 1-1 沉積型黃鐵礦之形成示意圖。(修改自 Berner,1984)

從圖 1-1 可以看出控制沉積型黃鐵礦生成的因素有三個，分別是有機碳的供應、孔隙水中的硫酸鹽含量以及含鐵礦物的含量 (Berner, 1984)。其中有機碳的供應與其埋藏的速率有相關，沉積速率快速且硫酸鹽含量充足的地區，其有機碳的供應充足，且可能在被耗氧氧化分解前就已進入缺氧環境，促進硫酸還原菌進行硫酸還原作用；相較於沉積速率慢的地區，可產生較高之硫酸鹽還原速率，擁有更高的黃鐵礦產量 (Goldhaber, 1974)。

在一般海洋環境中，硫酸鹽含量與含鐵礦物充足，因此控制黃鐵礦產生的最大因素則是有機碳的供應，常可在海洋沉積物中看到有機碳含量與黃鐵礦含量呈現正比關係，因此被視為一般海洋沉積物中有機碳為限制黃鐵礦生成的證據 (Berner, 1982; Berner and Raiswell, 1984)；在淡水環境下，有機碳含量與含鐵礦物充足，硫酸鹽含量會限制微生物進行硫酸還原反應，所以在淡水環境下黃鐵礦的多寡與硫酸鹽含量相關 (Berner and Raiswell, 1984)。硫酸鹽還原反應是沉積物中的常見反應，而產生的黃鐵礦可以穩定的保留在沉積物中，因此一般可以透過

分析沉積物中的黃鐵礦含量與有機碳含量，觀察兩者之相對關係或計算比值 (C/S) 作為辨別海洋或非海洋環境的指標，一般海洋環境之 C/S 約為 2.8 ± 1.5 ，如圖 1-2 所示 (Berner and Raiswell, 1984)。

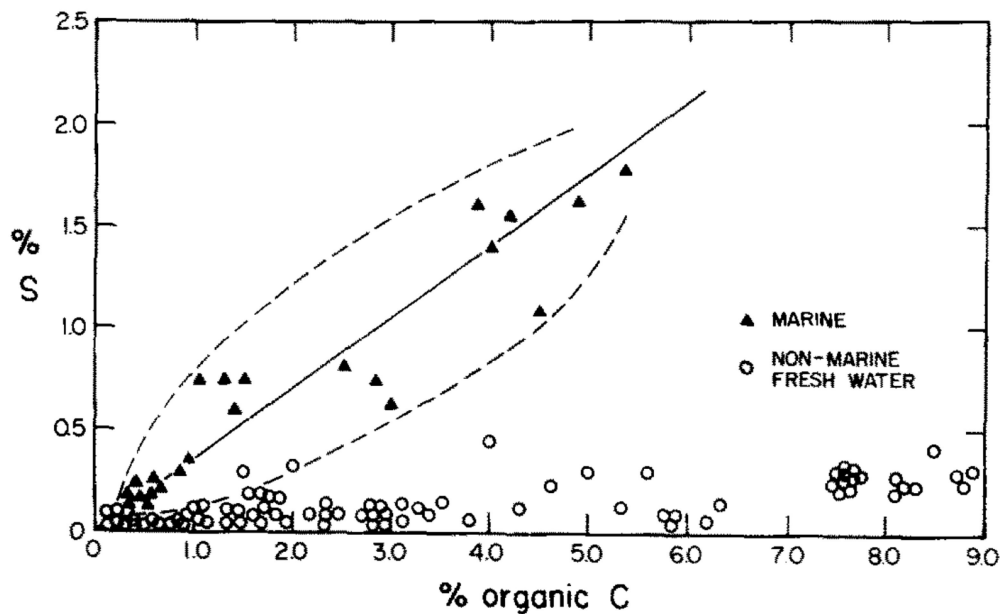


圖 1-2 有機碳與黃鐵礦之分布圖 (重量百分比)。實心三角形為海洋環境，空心圓形為非海洋的淡水環境。(Berner and Raiswell, 1984)

黃鐵礦是地殼上最豐富且廣泛分布的硫化礦物，從沉積岩、火成岩甚至是中高度的變質岩中都曾發現，除了前面所描述的沉積型的黃鐵礦外，有些黃鐵礦是含鐵物質與含豐富硫化氫的氣體或是溶液作用後所產生 (Ramanarayanan and Smith, 1990)。形成於成岩作用中的沉積型黃鐵礦，初期產狀多為莓球狀 (framboids) (Love and Amstutz, 1966; Sweeney and Kaplan, 1973)，或是在成岩作用後期產生的微米尺寸的自形晶體 (euhedral crystals) — 立方體 (Passier et al., 1997; Raiswell, 1982; Taylor and Macquaker, 2000)。黃鐵礦除了可以穩定的保留在沉積岩中也常在變質岩內發現，因為它在低壓下擁有很高的熱穩定度 (thermal stability) 約在 $742\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Craig et al., 1998)，幾乎可以在所有的變質相下保存。

McClay and Ellis (1984) 指出在低度變質環境下，黃鐵礦主要是以壓溶作用 (pressure solution) 和壓碎流 (cataclastic flow) 為主要的變形機制；到了綠色片岩變質相以上，由於黃鐵礦本身的硬度及抵抗能力，大多會以再結晶的方式為主要的變形機制。經過再結晶的黃鐵礦會有退火條痕 (annealed textures) 的產生，也會使得黃鐵礦顆粒大小增加，許多研究也曾指出，一般來說黃鐵礦的顆粒大小會隨著變質度上升而有增加的趨勢 (Mookherjee, 1971; McClay and Ellis, 1983; Templeman-Kluit, 1970; Vokes 1968;)。

1.4 硫同位素組成之地質意義

現今地球上常見岩石的硫同位素值如圖 1-3 所示，常見的主要來源是海水中的硫酸鹽以及隕石。最著名的隕石是 Canyon Diablo troilite, CDT，它被認為約等於整個地球硫同位素之平均組成，所以也被視為最重要的參考依據，其硫化鐵之 $\delta^{34}\text{S} = 0.2 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (Kaplan and Hulston, 1966)，和中洋脊玄武岩的硫同位素值幾乎相同 $\delta^{34}\text{S} = 0.3 \pm 0.5 \text{ ‰}$ (Sakai et al., 1984)。另外氧化還原反應會造成硫同位素值的分化，現今海洋硫酸鹽之 $\delta^{34}\text{S} = 21.0 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (Rees et al., 1978)，而不管是過去或現在環境中的沉積型黃鐵礦其同位素值變化從 -50 ‰ 到 20 ‰ 都曾發現 (Chambers., 1982; Sælen et al., 1993; Strauss., 1997)，其變化和黃鐵礦生成時牽涉到微生物的硫酸還原作用有相關。地函來源物質的硫同位素值傳統上被認為是 $0 \pm 2 \text{ ‰}$ ，與隕石的成分相似 (Thode et al., 1961)，不過實際上仍有些差異，如地函捕獲岩中的硫化物約為 $\delta^{34}\text{S} = 1.3 \pm 3.8 \text{ ‰}$ 、中洋脊的硫化物 $\delta^{34}\text{S} = -0.3 \pm 2.3 \text{ ‰}$ 、洋島玄武岩的硫化物 $\delta^{34}\text{S} = 1.0 \pm 1.9 \text{ ‰}$ (Chaussidon et al., 1989; Sakai et al., 1984; Torssander, 1989)。大陸和島弧的玄武岩或輝長岩的 $\delta^{34}\text{S} = 1.0 \pm 3.2 \text{ ‰}$ 幾乎和中洋脊與洋島玄武岩類似；安山岩擁有較高的數值約為 $\delta^{34}\text{S} = 2.6 \pm 2.3 \text{ ‰}$ ；花崗岩平均 $\delta^{34}\text{S} = 1.0 \pm 6.1 \text{ ‰}$ ，但是最大與最小值介於 $-11 \sim 14.5 \text{ ‰}$ ，可能因為在形成過程中的同化或是部分熔融作用與沉積型黃鐵礦或是蒸發岩中的硫同

位素有交換的關係 (Sasaki and Ishihara, 1979; Ishihara and Sasaki, 1989; Santosh and Masuda, 1991)。

Wagner and Boyce (2006) 於德國阿爾萊特板岩帶的研究指出，透過產狀分辨黃鐵礦的成因後，發現不管是沉積型黃鐵礦或是受到變質作用影響的黃鐵礦，其 $\delta^{34}\text{S}$ 數值皆沒有明顯差異，因此其認為在低度變質區，變質作用的再結晶等作用並不會對原始沉積型黃鐵礦的同位素值造成明顯改變。另外 Alirezaei and Cameron (2001) 在挪威南部的 Bamble Sector 地區，該地區屬於前寒武紀且為高度變質的地層，變質度介於角閃岩到粒變岩變質相，分析該地區之黃鐵礦與磁黃鐵礦之硫同位素值，發現其數值變異很大且在各變質相間並沒有明顯差異，與相近年齡之沉積岩層類似，因此作者認為即使經過高度變質，對含硫礦物仍沒有造成同位素均質化的現象。

沉積岩中含硫礦物的硫同位素組成與其形成時地球環境的氧化還原狀態有關，前人曾利用過去沉積的硫酸鹽以及硫化礦物的硫同位素特徵作為長時間地球環境的變動指示，分為三個階段：24 億年前、24 到 9 億年間和 9 億年到現今，如圖 1-2 所示 (Shen et al., 2001)。

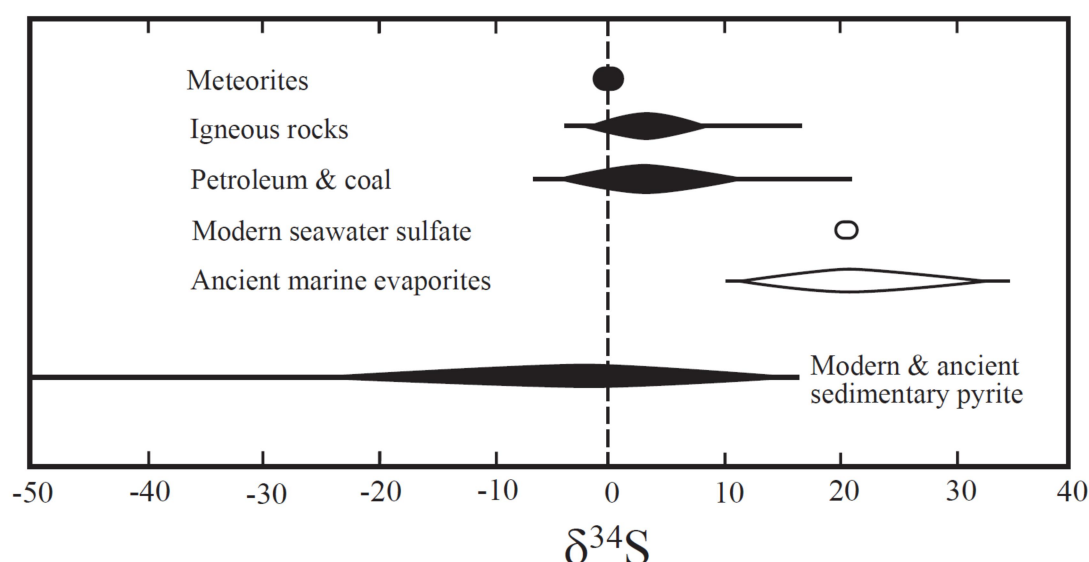


圖 1-3 常見岩石礦物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。(摘自 Seal et al., 2000)

1.5 台灣變質帶之碳、氮相關研究

台灣位處板塊交界的造山帶，擁有許多豐富的變質岩，陳與王（1995）曾對臺灣的變質岩相作下列說明：如果沿著臺灣中部做一東西向斷面，其變質程度由西部的未變質岩層變化到東部變質程度最高的大南澳片岩（角閃岩相），反應了地層的新舊與深埋的程度，原本埋藏於不同深度且遭受不同變質度的地層，同時露出地表，表示變質後各地受到構造運動所上升的高度不同所致，其由西向東的變質度分別為（1）未變質沉積岩與沸石相群：由海相及濱海相砂頁岩所組成，全部沉積厚度約六公里，最下部一至二公里可能受到沸石相的再結晶作用，其變質溫度約為 150°C ，壓力 $1-2\text{ Kb}$ ，更上部的沉積物因埋藏深度不足而未變質。（2）葡萄石—綠纖石相群：由暗灰色泥質沉積物與碳質砂岩構成之地帶，最寬約三十公里，位於脊樑山脈西翼至雪山山脈，涵蓋第三紀砂岩、板岩與硬頁岩。推測變質溫度為 $260 \pm 40^{\circ}\text{C}$ 之間，壓力 $2-3\text{ Kb}$ 。（3）綠色片岩相群：位於脊樑山脈與雪山山脈之板岩。除了板岩以外，其他岩相包括細粒千枚岩、富含石英之變質砂岩與不完全結晶之石灰岩。推測變質溫度為 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之間，壓力 $1-3\text{ Kb}$ 。（4）多次變質之綠色片岩相群：位於中央山脈東翼，多為新生代基盤，稱為大南澳片岩。在太魯閣一帶有零星分布變質程度更高之角閃岩相群，發生過至少三次區域變質事件：第一次在晚古生代至早中生代之南澳運動，有角閃岩相變質作用，變質溫度約在 $600 \pm 50^{\circ}\text{C}$ 壓力達到 5 Kb ，產生大理岩及角閃岩；第二次有火成岩的入侵，產生花崗岩、片麻岩及角閃岩變質相群；第三次在新生代晚期的蓬萊運動，產生綠色片岩相群與其他高度變質之礦物共存。

Yui (2005) 曾對台灣變質岩中的碳進行同位素分析，結果如圖 1-4 顯示當變質程度越高時，碳含量會逐漸流失，有機碳的碳同位素值越重，無機碳與有機碳的碳同位素值會越接近，因為隨著變質程度的增加，有機碳中碳 13 含量較少的物質會先被揮發，而剩餘物質再與無機碳進行碳同位素值的交換所導致。另外 Yui et al. (2009) 也曾對台灣變質岩中的氮含量及其同位素值進行分析如圖 1-5，

但發現只有在多次變質的綠色片變質相以上，氮含量及氮同位素值才有較大的變化，其他較低程度之變質相並沒有明顯規律，因此他認為在低度變質相之氮及其氮同位素之變化與其原始沉積之岩性有很大相關。

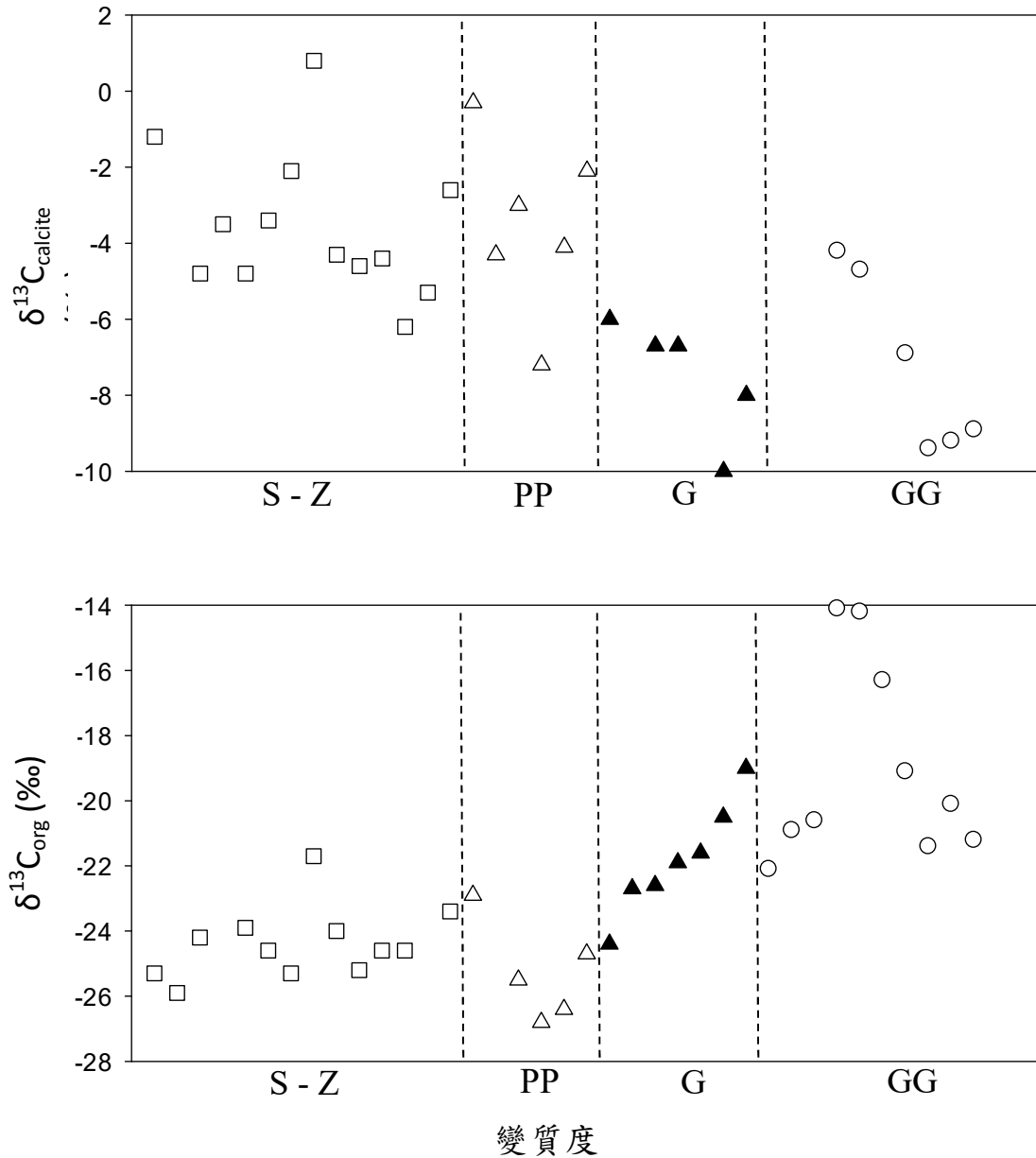


圖 1-4 台灣變質岩碳同位素值與變質度之關係圖。上圖為無機碳，下圖為有機碳。空心正方形標示未變質沉積岩與沸石相群樣品、空心三角形標示葡萄石—綠纖石相群樣品、實心三角形標示綠色片岩相群樣品、空心圓形標示多次變質之綠色片岩相群樣品。(Yui, 2005)

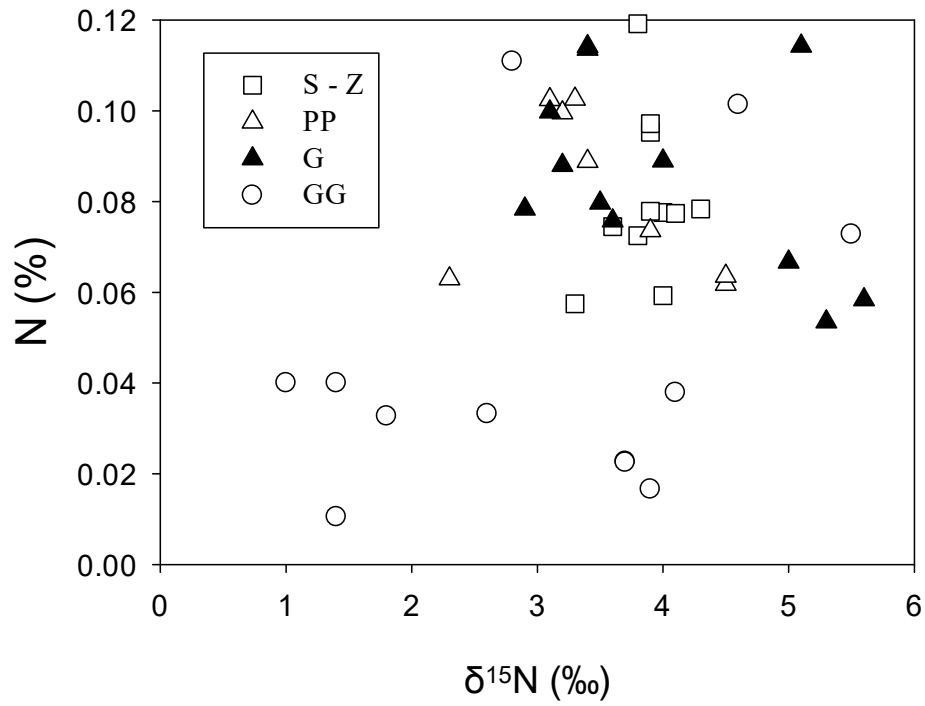


圖 1-5 台灣變質岩氮含量與氮同位素與變質度之關係圖。空心正方形標示未變質沉積岩與沸石相群樣品、空心三角形標示葡萄石—綠纖石相群樣品、實心三角形標示綠色片岩相群樣品、空心圓形標示多次變質之綠色片岩相群樣品。(Yui et al., 2009)

第二章 研究材料與方法



2.1 採樣地點

本研究採樣地點包括台灣北部宜蘭地區的三口地熱鑽井 (圖 2-1、2-2)，分別是三星紅柴林結元井、清水 IC-21 號井、清水一號井，以及台灣中部橫貫公路沿線。三星紅柴林結元井和清水 IC-21 號井規劃作為地熱發電的生產井，鑽井深度達到 1500 公尺以上，清水一號井為探測井，鑽井深度為 150 公尺。由於鑽井與取岩芯的方式與成本皆不同，所以深井只有取部分岩芯。三星紅柴林結元、清水 IC-21 號井分別為地下 700 ~ 900 公尺和 600 ~ 800 公尺的岩芯，清水一號井取總長地表至地下 150 公尺，三口井的岩芯地層皆屬於脊樑山脈的廬山層 (紅柴林結元井還有部分爭議，部分學者認為是乾溝層)，岩性以板岩與硬頁岩為主，偶夾薄層變質砂岩 (林啟文與林偉雄，1995)。台灣中部橫貫公路則是由南投竹山沿著三號國道轉到六號國道至埔里，由十四號省道進入南投仁愛，最後轉至八號省道花蓮太魯閣，跨越不同變質度的地層，分別為未變質的沉積岩、沸石相群、葡萄石-綠纖石相群、綠色片岩相和多次變質的綠色片岩相群。

2.2 採樣方法

樣本可分為岩芯樣本以及野外岩石樣本，三根岩芯各取約 20 個不同深度之樣本，野外樣本挑選不同變質度的樣本，共 17 個。岩芯樣本皆挑選較為均質、外觀無明顯風化的樣本，經清洗晾乾後，研磨成粉末加以均勻化，收集於 50 ml 離心管中待後續分析。另外岩芯樣本中有部分結晶良好的黃鐵礦則是直接鑽下磨粉，收集小玻璃瓶內後分析。野外岩石樣本，由於外觀大多受到風化，所以取內部較為新鮮且均勻的樣本，經清洗晾乾後研磨成粉末，收集於 50 ml 離心管中做後續分析。

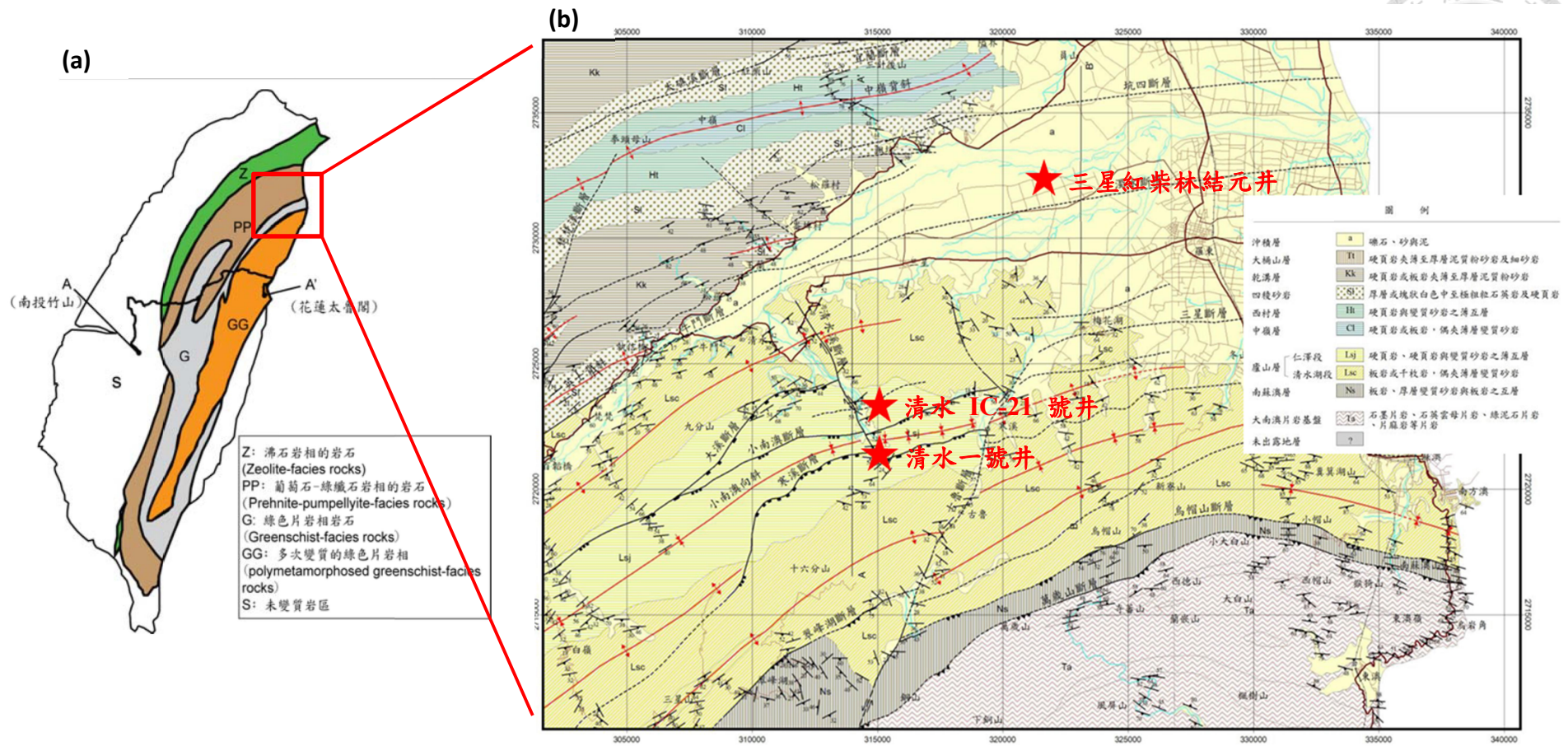
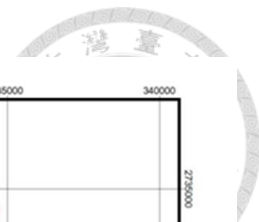


圖 2-1 樣本採樣位置圖。(a) 中間黑線為中部橫貫採樣路線，(b) 為 (a) 之部分放大，三個星號標示鑽井位置，從上至下分別為三星紅柴林結元井、清水 IC-21 號井以及清水一號井。

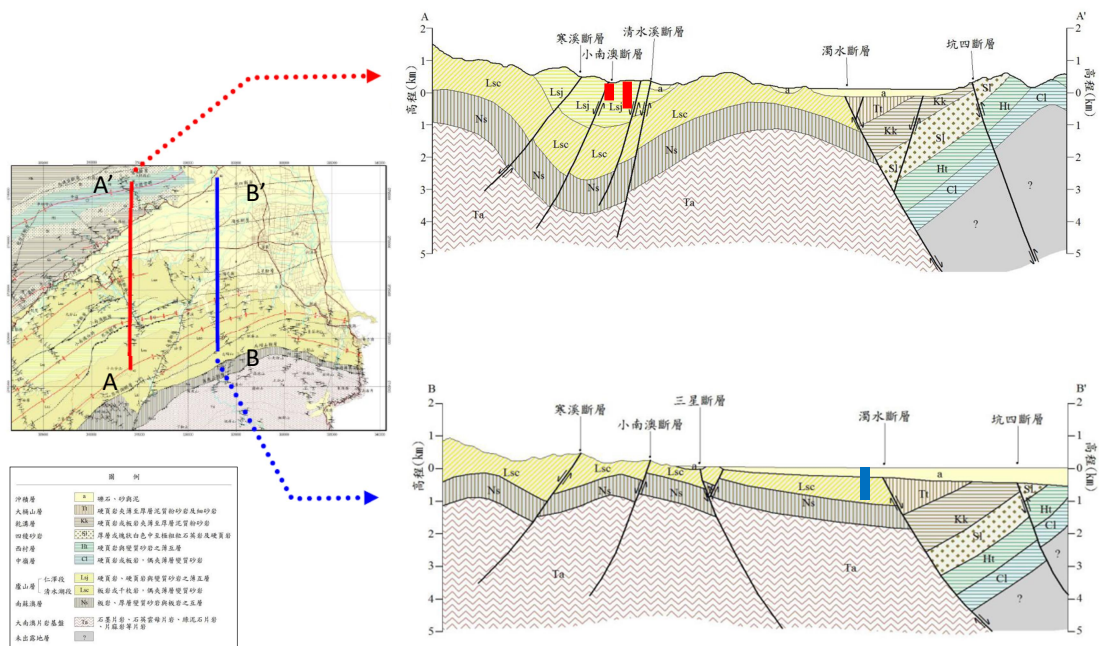
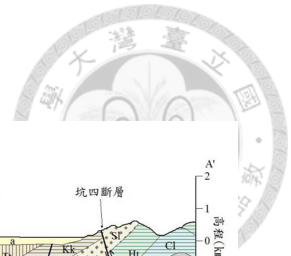


圖 2-2 中央地調所三星和蘇澳圖幅之合併圖。紅藍剖面取自游明芳 (2015)，紅色井位 (左) 清水一號井 (右) 清水 IC-21 號井；藍色井位：紅柴林結元井。(摘自游明芳，2015)。

表 2-1 宜蘭岩芯鑽井位置

岩芯名稱	N	E	地層	取樣深度
清水一號井	24° 36'15.77"	121° 38'34.26"	廬山層	0 ~ 150 m
紅柴林結元井	24° 42'2.52"	121° 42'24.19"	廬山層 (or 乾溝層)	600 ~ 800 m
清水 IC-21 號井	24° 36'42.37"	121° 38'11.18"	廬山層	700 ~ 900 m

表 2-2 中部橫貫採樣位置

樣本名稱	N	E	變質岩相	地質岩相
A 燕巢-1	22° 48'35.3"	120° 23'45.1"	未變質沉積岩	台地堆積層
B 魚池-1	23° 53'03.4"	120° 53'02.08"	未變質但褶皺之砂頁岩	南港層、石底層及其相當地層
C 人止關-2	24° 00'36.9"	121° 06'01.5"	綠色片岩相群之板岩	西村層、佳陽層(細沙)
D 春陽-1	24° 01'43.4"	121° 10'05.1"	葡萄石綠纖石相群之板岩	廬山層及其相當地層
E 廬山-1	24° 01'28.2"	121° 10'22.8"	葡萄石綠纖石相群之板岩	廬山層及其相當地層
F 仁愛橋-1	24° 00'35.7"	121° 06'13.4"	綠色片岩相群之板岩	西村層、佳陽層
G 東眼山橋-1	24° 00'51.3"	121° 05'40.1"	綠色片岩相群之板岩	西村層、佳陽層
H 草屯-2	24° 00'00.4"	121° 44'38.9"	未變質沉積岩	頭嵙山層、卑南沙礫岩及其相當地層
I 武嶺-2	24° 08'21.5"	121° 16'01.6"	葡萄石綠纖石相群之板岩	廬山層及其相當地層
J 台八 120.5k-1	24° 10'47.5"	121° 21'02.4"	綠色片岩相群之千枚岩	畢祿山層
K 碧綠隧道-2	24° 10'45.8"	121° 21'43.0"	綠色片岩相群之千枚岩	畢祿山層
L 台八 123k-2	24° 10'41.7"	121° 22'07.5"	綠色片岩相群之大理岩	畢祿山層
M 慈航橋-1	24° 11'27.4"	121° 22'24.3"	綠色片岩相群之千枚岩	畢祿山層
N 天祥-1	24° 11'40.9"	121° 29'45.1"	綠色片岩相群覆印在綠色片岩相群之大理岩	大南澳片岩(黑色片岩、綠色片岩、燧石)
O 天祥-3	24° 11'40.9"	121° 29'45.1"	綠色片岩相群覆印在綠色片岩相群之片岩	大南澳片岩(黑色片岩、綠色片岩、燧石)
P 合流露營區-2	24° 11'34.5"	121° 29'42.1"	綠色片岩相群覆印在綠色片岩相群之片岩	大南澳片岩(黑色片岩、綠色片岩、燧石)
Q 祥綠隧道-2	24° 10'12.8"	121° 28'25.4"	綠色片岩相群覆印在綠色片岩相群之片岩	大南澳片岩

2.3 地球化學分析

本研究之分析流程如圖 2-3 所示，未包括去無機碳處理步驟。除了穩定硫同位素之分析與萃取外，碳氮硫元素含量分析、黃鐵礦含量萃取皆至少為二重複之分析。

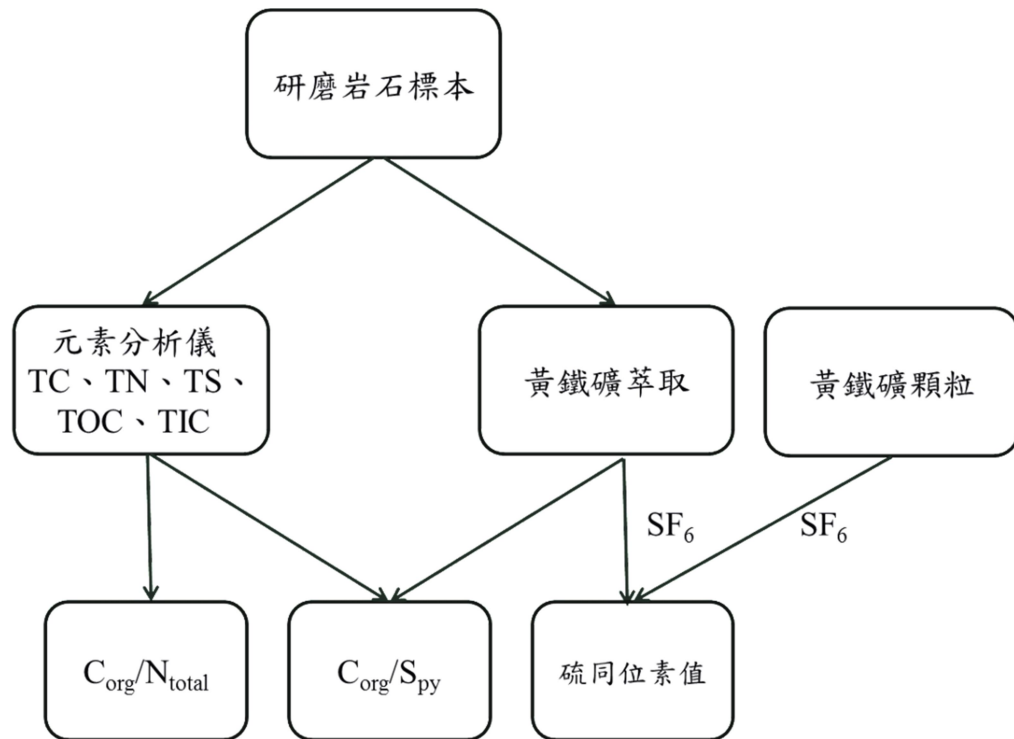


圖 2-3 實驗流程示意圖。

2.3.1 總碳、總氮、總硫、有機碳及無機碳含量分析

岩芯樣本在上機之前都會再經過瑪瑙鉢研磨，希望將樣本均勻化並增加反應面積使反應進行完全。研磨後將樣本分為兩部份，一部分為可直接測量總碳、總氮及總硫的部分，另一部分為分析有機碳之樣本。測量總碳、總氮及總硫的可直接上機；測量有機碳之部分，取 1 g 樣本置於 15 ml 離心管中，加入 5 ml 之 2 N HCl 反應至無氣泡產生後，靜置於通風櫥內 16 小時，把樣本中的無機碳去除。反應完成後離心去除酸液，再加入去離子水震盪清洗，重覆約 5 次後，以

石蕊試紙確認溶液是否為中性，再置於 60 °C 烘箱中烘乾並再次研磨均勻後可上機分析有機碳含量。

樣本之總碳、總氮、總硫、有機碳之分析是使用元素分析儀 (Elemental Analyzer, EA; 型號: vario MICRO cube) 進行分析。秤取適量樣本包於錫囊內，放入元素分析儀之自動進樣盤中，將燃燒管以及還原管設定於 1150 °C 和 850 °C。載流氣體為氦氣，樣本隨自動進樣系統進入到管線時，會先注入氧氣並進入燃燒管內，將樣本燃燒成 NO_x、H₂O、CO₂、SO₂、SO₃ 等氣體，再到還原管內，將氣體還原成 N₂、CO₂、SO₂ 等，產生的氣體會先經過乾燥管把水氣吸收，其餘 CO₂、SO₂ 等氣體被吸托附管吸附，N₂ 直接由氦氣帶入 TCD detector (Thermal conductivity detector) 檢測訊號強度，隨著系統設定不同加熱時間、溫度加熱吸脫附管後，會逐一釋放其餘氣體，再送入 TCD detector 與 IR detector 中檢測訊號強度，分析之誤差隨濃度大小改變，在本研究之濃度範圍為小數點後兩位。

本實驗共使用 LECO 標準品 Soil、Soil2、Soil 502-062 三種樣品建立檢量線，所建立之檢量線 R square 需為 0.995 以上。去除無機碳樣本所測得之碳含量，因為經過酸洗有重量損失，其碳含量並非原始樣本之有機碳含量，需經過計算後才是原始樣本之有機碳含量。其計算方式如下：

$$\text{TOC}\% = \text{TOC (measured)}\% \times \frac{\text{加酸後之樣品重量}}{\text{加酸前之樣本重量}}$$

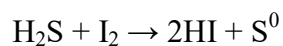
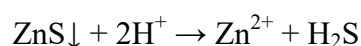
分析樣本中總碳含量 (TC%) 並計算出樣本原始的有機碳含量 (TOC%) 後，兩者相減去即為無機碳含量 (TIC%)。

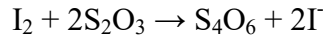
2.3.2 沉積物中黃鐵礦萃取與含量測定

沉積物或岩石中的無機硫物質可以依照萃取的順序大致分為酸可揮發硫 (Acid Volatile Sulfur, AVS)、鉻可還原硫 (Chromium Reducible Sulfur, CRS)、元素硫 (Elemental Sulfur, ES)，其中 CRS 也指黃鐵礦-硫 (pyrite-S, FeS₂) (Canfield et al., 1986; Hsieh and Shieh, 1997)。本研究中主要以酸可揮發硫與黃鐵礦-硫含量

為主，但是大多數樣本之酸可揮發硫低於偵測極限 ($1\mu\text{mol/g}$)，因此樣本都直接萃取黃鐵礦-硫含量，即包含酸可揮發硫。黃鐵礦硫萃取裝置如圖 2-4 所示，其原理是利用蒸餾系統在高溫下使還原鉻溶液 (Cr(II)) 與樣本中黃鐵礦反應，產生硫化氫氣體，沉澱於最後的收集溶液內，在圖 2-4 中，a 容器為樣本放置處、b 容器為清洗酸性氣體的緩衝處、c 容器為收集氣體之容器。實驗步驟如下：

1. 取約 1 g 研磨過之樣本於 a 圓形瓶內，將約 20~25 ml 去離子水裝於 b 容器，依萃取目的於 c 容器內放置不同溶液，若為含量測定則放置 20 ml 20% (w/v) 醋酸鋅溶液，若為硫同位素分析之萃取作業則置放 15 ml 0.5 M 硝酸銀溶液。裝置組合完成後，通入較高流速的氮氣 30 分鐘，目的將整個線路內的氧氣置換掉，使管線近似無氧的狀態。
2. 30 分鐘後，為防止反應劇烈會造成樣本損失，因此將氮氣的流量降至每秒 2~3 個氣泡，再依序加入 20 ml 12N HCL、40 ml Cr(II)，並於 a 圓形瓶下放置加熱包，將混和溶液煮至沸騰後計時 2 小時，目的是為了將樣本中的酸可揮發硫與黃鐵礦硫釋出成硫化氫氣體，經過 b 容器中和酸性，再與 c 容器中的醋酸鋅或硝酸銀溶液，反應生成硫化鋅或硫化銀沉澱物。另外為確保線路內沒有硫化氫氣體殘留，於兩小時後會再多通入較高流速的氮氣 30 分鐘。
3. 將 c 容器取下，若為醋酸鋅溶液會收集到些許白色沉澱的硫化鋅，運用 Iodometric Method (環保署環境檢驗所檢測方法, 2011) 測量萃取出的硫化鋅總量，除以樣本乾重，即可得到樣品中黃鐵礦的含量。其測量方式為先將過量的碘溶液與 15 ml 9 N HCL 加入錐形瓶內，再把收集到的溶液全部注入錐形瓶內，使硫化鋅沉澱物被鹽酸還原成硫化氫氣體，而硫化氫氣體再與碘溶液反應，最後以硫代硫酸鈉反滴定測量剩餘的碘含量，與原先加入過量的碘溶液相減，就可以得知樣本中的硫化鋅總量。其反應方程式如下：





加入的過量碘 - 硫代硫酸鈉反滴定剩餘的碘 = 與硫化氫反應的碘

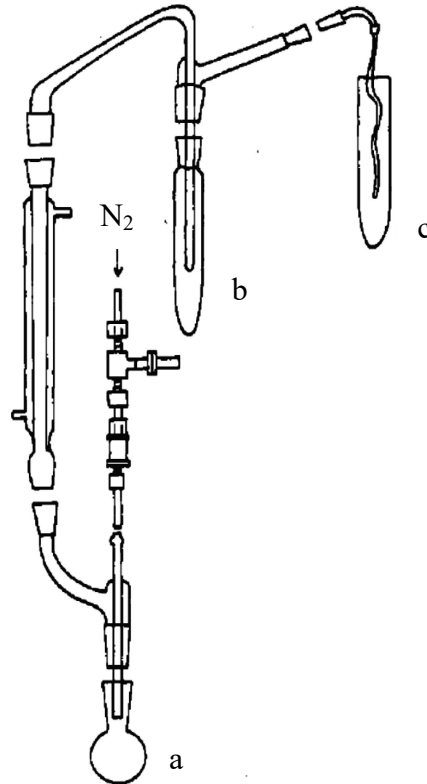


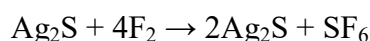
圖 2-4 硫萃取設備示意圖。(摘自 Thode et al., 1961)

2.3.3 穩定硫同位素分析樣本之前處理

透過前述之萃取方式，於 c 容器內放置 15 ml 0.5 M 硝酸銀溶液，收集硫化銀顆粒後，將收集到的硫化銀顆粒移至 15 ml 玻璃離心管內，並放進乾浴槽內加熱至沸騰，定時五分鐘，此時硫化銀顆粒會增大，溶液變為透明，代表加熱時間足夠，冷卻後待硫化銀顆粒沉澱，用塑膠滴管吸出多餘的澄清液。再加入 1-2 ml 的稀氨水（可覆蓋所有樣品即可），關緊蓋子後以 vortex 震盪讓氨水與顆粒混合均勻，靜置隔夜於通風櫥，目的在除去樣本中的 AgCl。靜置隔夜後，在通風櫥內盡量吸出多餘氨水，加入去離子水離心清洗至少三次（3000 rpm、5 mins），最後放進烘箱中烘乾，完成硫化銀顆粒的收集。

2.3.4 沉積物中黃鐵礦之穩定硫同位素分析與操作

本研究中使用氣相穩定同位素質譜儀 (MAT253) 進行穩定硫同位素之分析，系統屬於雙進樣系統 (Dual-inlet System)，利用一參考氣體與樣本交錯重複分析，並與國際標準品 IAEA S-1、IAEA S-2、IAEA S-3 校正，測得樣本的 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ ，包含氟化前處理的分析誤差為 0.2 %。待測樣本皆須轉換成氣體後才可進行質譜儀分析，目前穩定硫同位素測量所使用的氣體有六氟化硫 (SF_6) 與二氧化硫 (SO_2) 兩種，有別於二氧化硫的中的氧有三個穩定同位素 (^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O)，六氟化硫中的氟只有一個同位素 (^{19}F)，對於計算硫 32、33、34 及 36 等同位素比值較為簡便，加上二氧化硫氣體特性，容易殘留於管線內不易清潔，對於樣本分析有諸多不便，因此本研究的穩定硫同位素分析皆是以 SF_6 氣體形式進行。待測樣本從硫化銀轉化為六氟化硫需要經過高溫氟化系統，使樣本與氟氣反應，其反應方程式如下：



反應後的六氟化硫再經過氣相層析儀的純化，收集於玻璃管內，再送入氣相質譜儀進行分析。樣本之氟化步驟如下：

1. 秤取約 4 mg 的硫化銀或是 1 mg 黃鐵礦後，放置於 Chamber 內，利用真空幫浦將純化管線抽至 -0.002 torr 以下（真空計之基線和溫度成正比關係，越低越好），將約 75 torr 的氟氣放入 Chamber，此時真空計的數值會迅速下降，並可以透過顯微鏡觀察樣本與氟氣進行初步反應。
2. 待真空計的讀值穩定後，以 CO_2 Laser 隔著玻璃加熱 Chamber 內的樣本，加速樣本與氟氣反應，雷射強度由弱逐漸轉強，期間雷射光源必須不斷移動，以免玻璃破裂造成氟氣外洩，重複此步驟至少三次，以確保反應完全進行。
3. 反應完成後，在管線中的 Trap 放置液態氮溶液，收集反應後的六氟化硫氣體，把多餘氟氣移至另一側的管線與溴化鉀反應成溴氣後收集，將 Trap 內的六氟化硫氣體導入氣相層析儀，利用分離管柱將六氟化硫與氟化過程中產

生的雜氣分離，最後將純化過的六氟化硫氣體封於玻璃管內，以便進行硫同位素值分析。

4. 進行穩定同位素質譜儀分析時，通常每次約以 10 ~ 15 個樣本為單位，並至少加入 2 個以上的國際標準品 IAEA 進行單點或是雙點校正，進行質譜儀分析時會產生質量為 127、128、129、131 的訊號，經過計算後可以得到 128/127、129/127、131/127 訊號比值並與參考氣體的訊號比較，可以獲得樣本的 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{36}\text{S}$ 。每次分析所得的國際標準品數值會再與實際數值進行校正，其餘樣本則使用內插法計算出正確數值。硫同位素值的國際報導值採用為 V-CDT 為比較基準，其公式如下所列。實際用於校正的標準品則包括 IAEA S-1 ($\delta^{34}\text{S}$ 值為 -0.3‰)、IAEA S-2 ($\delta^{34}\text{S}$ 值為 $+22.66 \pm 0.13\text{‰}$)、IAEA S-3 ($\delta^{34}\text{S}$ 值為 $-32.30 \pm 0.12\text{‰}$)。

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{33}\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{33}\text{S}} \right)_{\text{V-CDT}}} - 1 \right] \times 1000\%$$

第三章 分析結果

本研究分析宜蘭地區紅柴林結元井、清水一號井與清水 IC-21 號井共三根岩芯 62 個樣本和中橫公路沿線之變質帶共 17 個樣本 (包含兩個大理岩, 僅分析總硫、黃鐵礦硫含量及同位素值) 的總碳、總有機碳、總無機碳、總氮、總硫、黃鐵礦硫含量以及穩定硫同位素值, 結果描述如下。

3.1 沉積物之總碳、總有機碳、總無機碳與總氮含量

3.1.1 總碳、總有機碳及總無機碳

本研究分析紅柴林結元井、清水一號井、清水 IC-21 號井以及中橫變質帶樣本之總碳與總有機碳之結果如圖 3-1。總碳含量在宜蘭地區隨深度變動的幅度皆不大, 其中以清水 IC-21 號井之平均含量 1.49 % 最高, 約在 0.61 % 到 2.09 % 之間變動 (圖 3-1B), 紅柴林結元井與清水一號井平均含量較為相近分別為 0.80% 和 0.95% , 也分別在 0.49 % 到 1.36% 與 0.61 % 到 1.18 % 間變動 (圖 3-1C 與圖 3-1A); 中橫變質帶總碳含量隨變質度改變, 變動幅度也較大, 在 0.16 % 到 3.58% 間變動 (圖 3-2)。

總有機碳含量在宜蘭地區紅柴林結元井、清水一號井與清水 IC-21 號井隨深度的變化很小, 相異井間的變化也不大, 平均含量分別為 0.36 % 、 0.54% 與 0.44% , 也分別介於 0.28 % 到 0.58 、 0.41 % 到 0.71% 與 0.37 % 到 0.51 % 之間 (圖 3-1C、圖 3-1A 與圖 3-1B)。總有機碳含量在中橫沿線部分樣本間變化稍大於宜蘭地區, 在 0.028 % 到 0.608 % 之間, 但總有機碳含量與變質度間並未看出明顯關聯 (圖 3-2)。

本研究分析紅柴林結元井、清水一號井、清水 IC-21 號井以及中橫公路樣本之總無機碳含量結果如圖 3-1。總無機碳含量在宜蘭地區隨深度變動的幅度皆不大, 其中以清水 IC-21 號井之平均含量 1.05 % 最高, 約在 0.24 % 到 1.65 % 之間 (圖 3-1B), 紅柴林結元井與清水一號井平均含量相近分別為 0.50 %

與 0.41 % ，清水一號井的變動較小一些，分別約在 0.06 % 到 1.07 % 與 0.09 % 到 0.68 % 之間變動 (圖 3-1C 與圖 3-1A)。在中橫變質帶部分，無機碳含量隨變質度之變化較大，但沒有明顯規則，約在 0.05 % 到 3.26 % 之間變動 (圖 3-2)。



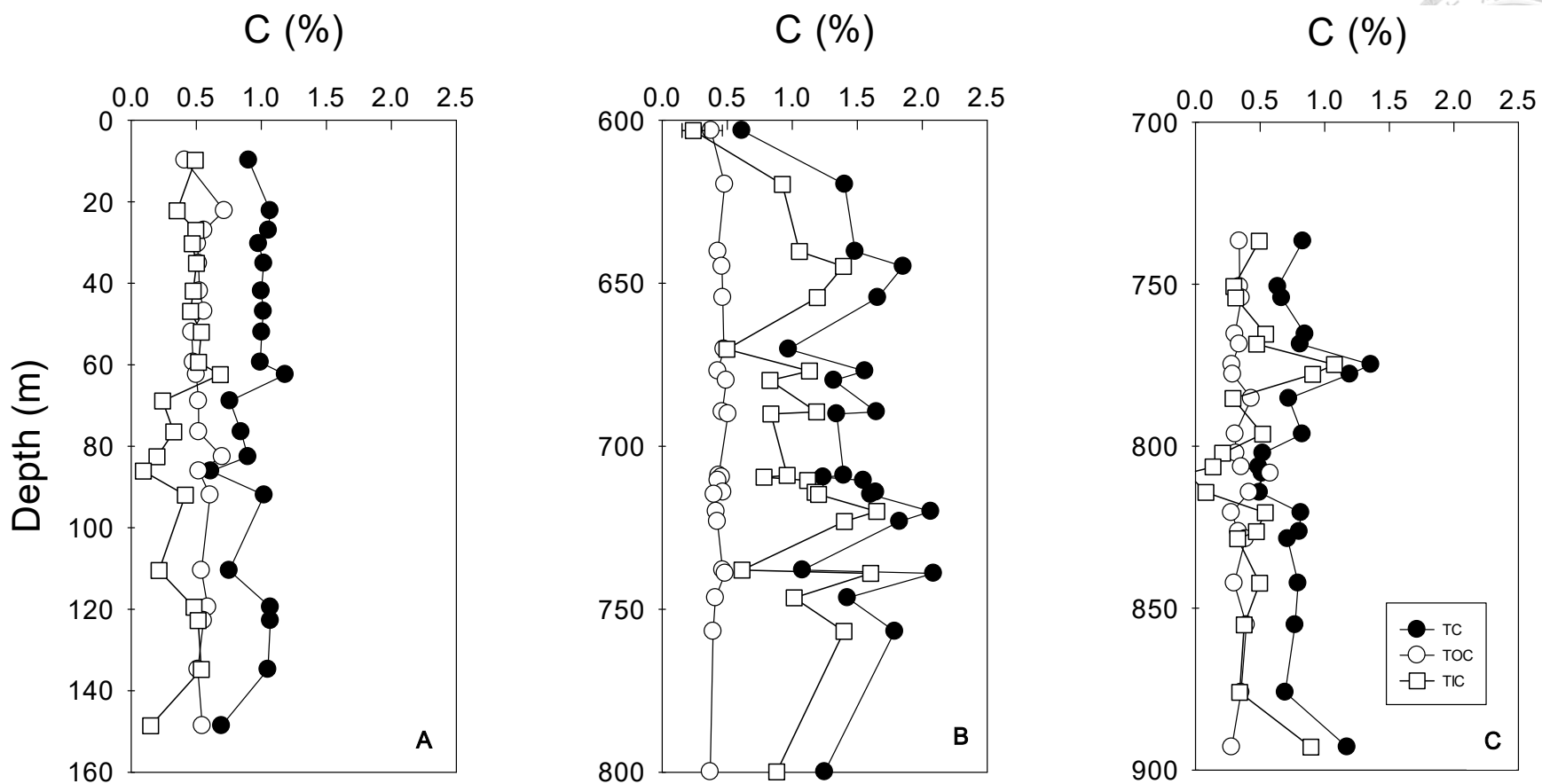
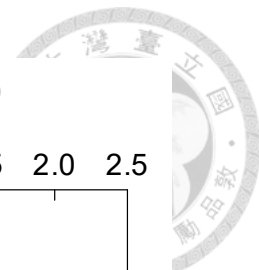


圖 3-1、宜蘭地區岩芯樣本之碳含量隨深度變化剖面。(A) 清水一號井，(B) 清水 IC-21 號井，(C) 紅柴林結元井，實心圖形為總碳含量，空心圖形為有機碳含量，空心正方形為無機碳含量，分析誤差皆小於圖標。

變質度

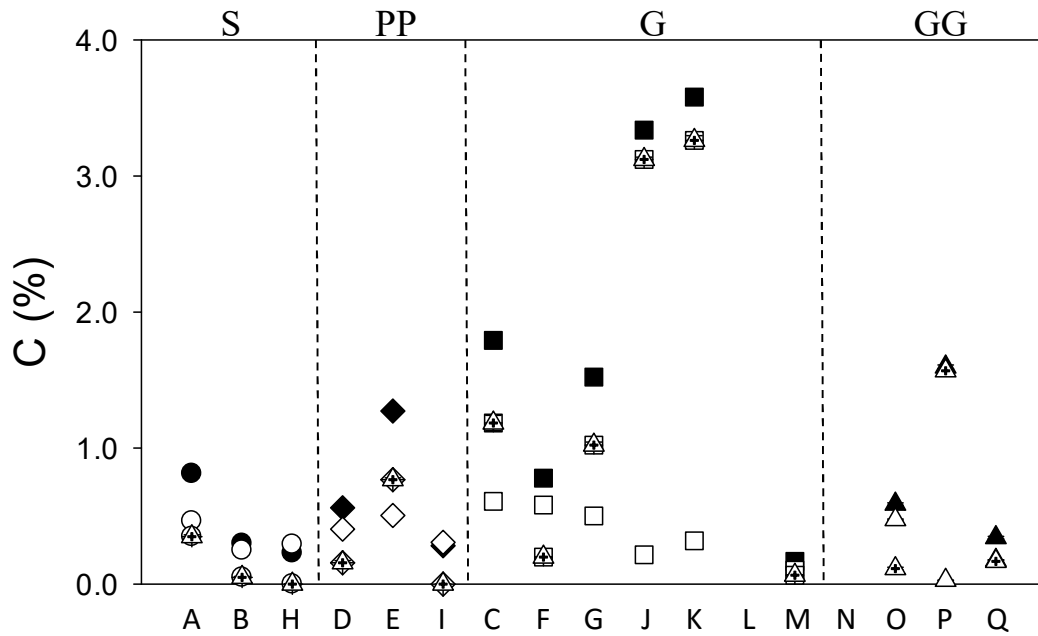


圖 3-2 中橫岩石樣本之碳含量隨變質度之變化圖。實心圖形為總碳含量，空心圖形為有機碳含量、空心十字為無機碳含量。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，誤差皆小於圖標，A~Q 代表樣本位置編號 (見表 2-2)。

3.1.2 總氮

本研究分析紅柴林結元井、清水一號井、清水 IC-21 號井以及中橫公路樣本之總氮含量結果如圖 3-3。在宜蘭地區紅柴林結元井、清水一號井與清水 IC-21 號井岩芯之總氮含量集中隨深度變化不大，平均為 0.09 %、0.11 % 與 0.12 %，也分別在 0.07% 到 0.11 %、0.09 % 到 0.14 % 與 0.09 % 到 0.14 % (扣除一偏差值) 之間 (圖 3-3C、圖 3-3A 與圖 3-3B)，中橫變質帶部分，樣本間含量變化略大於宜蘭地區，約在 0.03 % 到 0.11 % 之間，且有隨著變質程度的增加而逐漸下降的趨勢 (圖 3-4)。

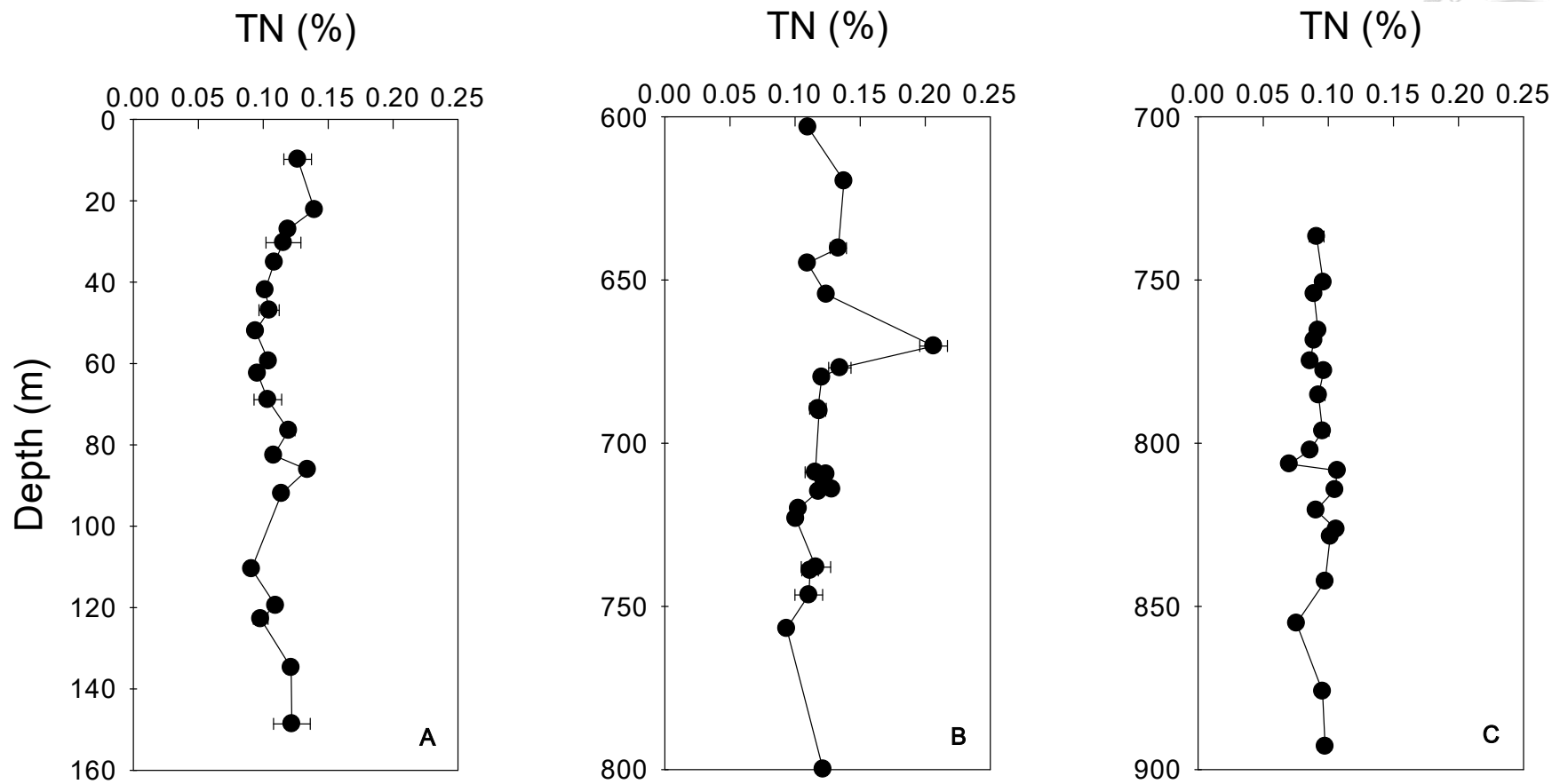


圖 3-3、宜蘭地區岩芯樣本之總氮含量隨深度變化剖面圖。(A) 清水一號井，(B) 清水 IC-21 號井，(C) 紅柴林結元井，誤差大多小於圖標。

變質度

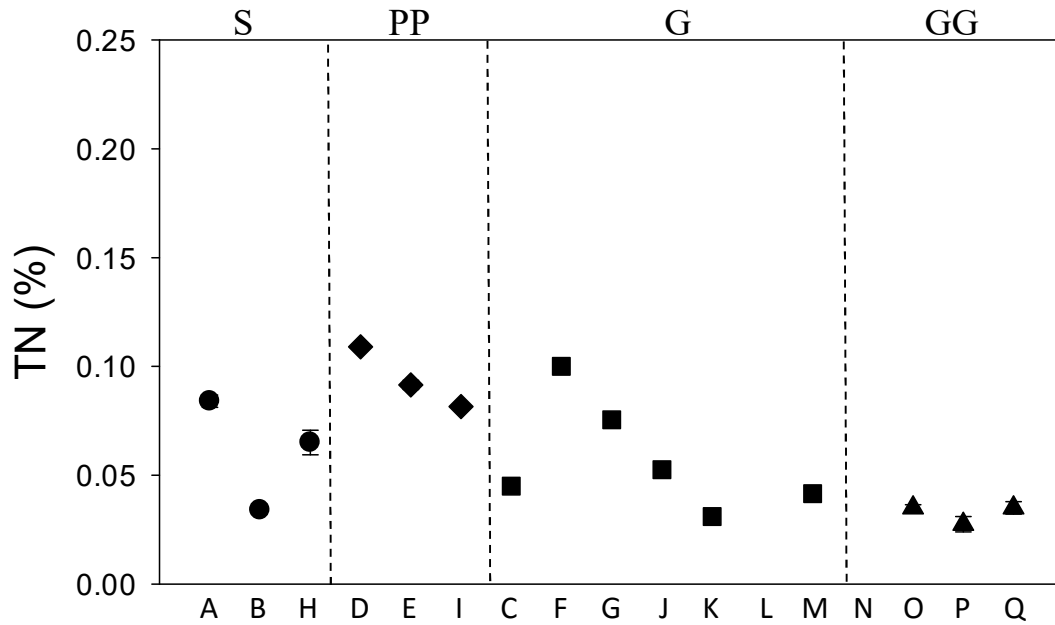


圖 3-4 中橫岩石樣本總氮含量隨變質度之變化圖。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，誤差皆小於圖標，A~Q 代表樣本位置編號 (見表 2-2)。

3.2 沉積物之總硫及黃鐵礦硫含量

本研究分析紅柴林結元井、清水一號井、清水 IC-21 號井以及中橫公路變質帶樣本之總硫含量及黃鐵礦硫含量其，結果如圖 3-5、3-6。總硫與黃鐵礦硫的變動幅度幾乎相同，在各岩芯中深度的含量變動很大但未發現明顯規則，黃鐵礦硫含量在各岩芯都約佔總硫的 80 % 上下(圖 3-5A、圖 3-5B、圖 3-5C、圖 3-6)。在紅柴林結元井部分，平均總硫含量為 0.65 %，有兩個極大值為 2.19 % 與 2.46 % 分別在岩芯上段與中段處出現，其餘樣本隨深度變動幅度不大，約在 0.24 % 到 0.89 % 之間變動 (圖 3-5C)；清水一號井的平均總硫含量為 0.58 % 整體呈現不規則且與深度無明顯關聯，約在 0.05 % 到 1.73 % 之間變動 (圖 3-5A)；清水 IC-21 號井的平均總硫含量為 0.79 %，整體變化也呈現不規則且與深度無明顯關聯，約在 0.19 % 到 1.47 % 之間變動 (圖 3-5B)；中橫公路部分在綠色片岩相群 (G) 以前的變質相 (S、PP)，總硫含量與變質度變化沒有明顯關聯，但是在綠色片岩相群 (G) 以上之變質相 (G、GG)，可以發現總硫含量大幅下降 (圖 3-6)。

黃鐵礦硫平均含量在紅柴林結元井的部分為 0.51 %，有兩個極大值為 1.49 % 與 1.98 % 分別在岩芯上段與中段出現，其餘樣本隨深度變動幅度不大，約在 0.21 % 到 0.62 % 之間 (圖 3-5C)；清水一號井的黃鐵礦硫平均含量為 0.47 % 整理呈現不規則且與深度無明顯關聯，約在 0.04 % 到 1.43 % 之間變動 (圖 3-5A)；清水 IC-21 號井的黃鐵礦硫平均含量為 0.56 % 總體變化也呈現不規則且與深度無明顯關聯，約在 0.14 % 到 0.99 % 之間變動 (圖 3-5B)；中橫變質帶部分黃鐵礦硫含量在綠色片岩相群 (G) 以下的變質相 (S、PP)，隨變質度變化沒有明顯關聯，但是在綠色片岩相群 (G) 以上之變質相 (G、GG)，可以看到黃鐵礦硫含量大幅下降 (圖 3-6)。

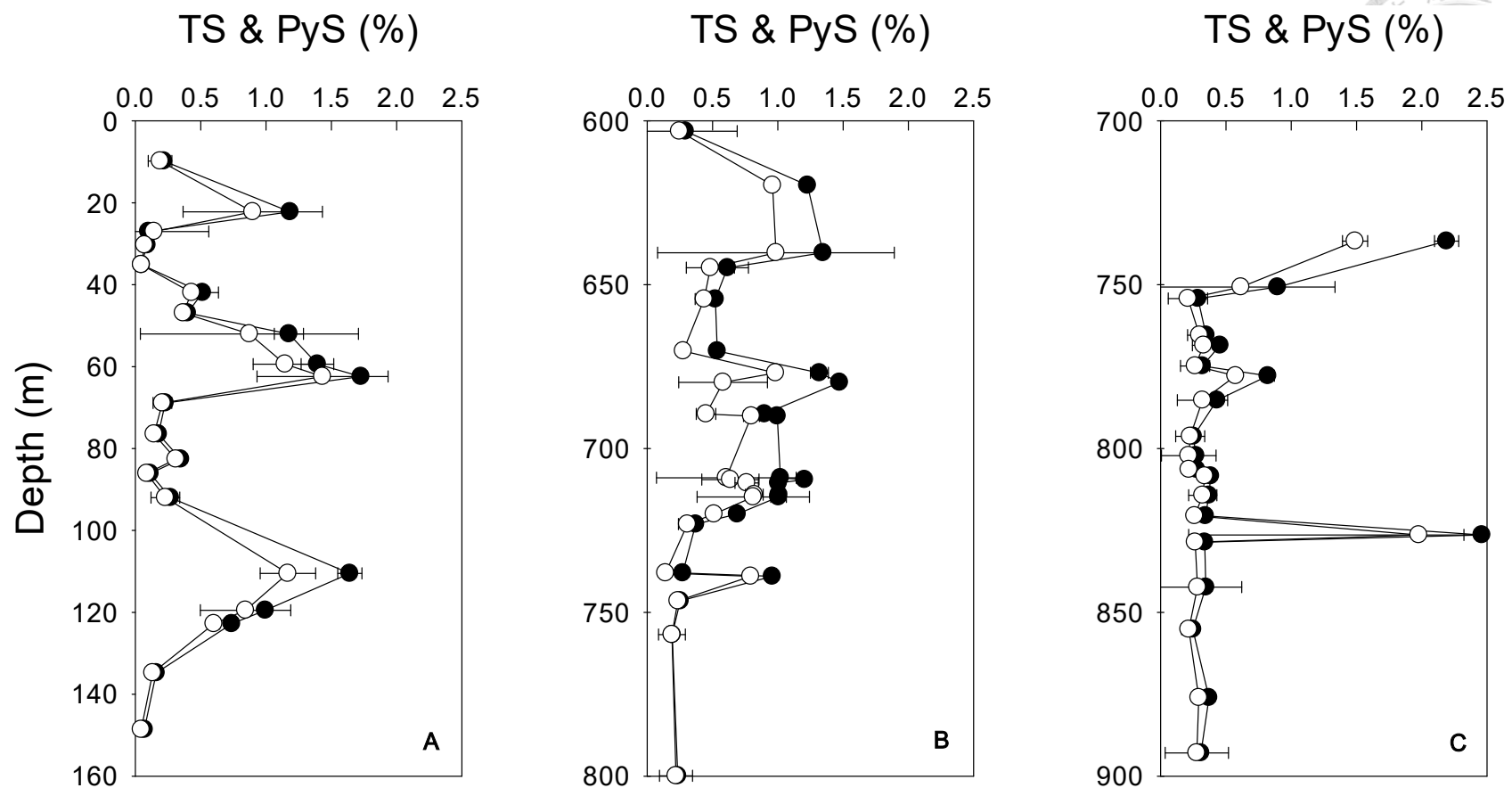


圖 3-5、宜蘭地區岩芯樣本之總硫與黃鐵礦硫含量變化剖面圖。(A) 清水一號井，(B) 清水 IC-21 號井，(C) 紅柴林結元井，誤差大多小於圖標。實心圖形為總硫含量，空心圖形為黃鐵礦硫含量。

變質度

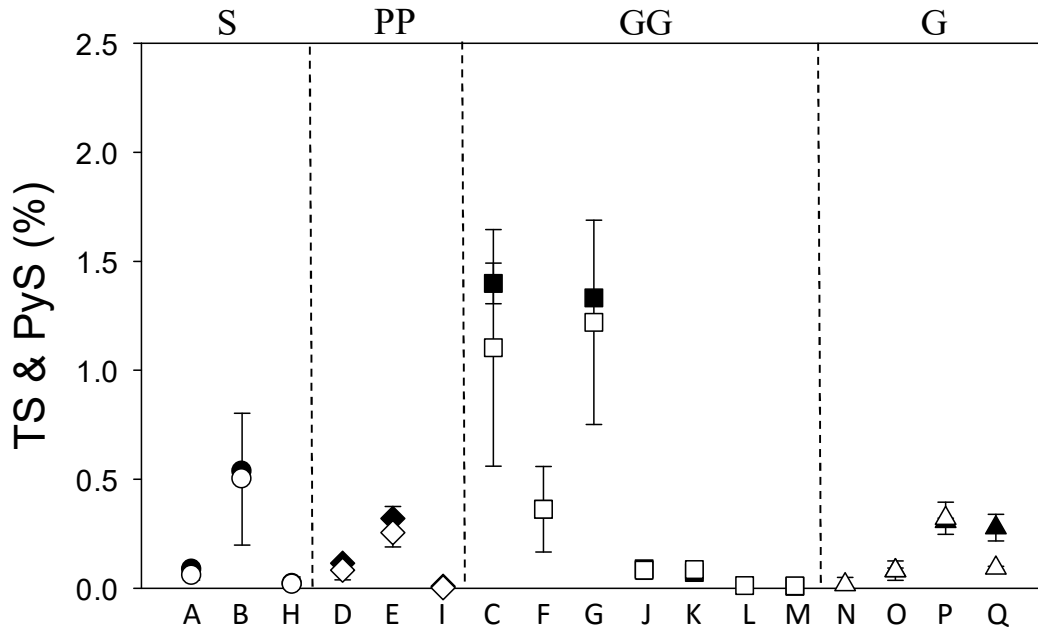


圖 3-6 中橫岩石樣本總硫與黃鐵礦硫含量隨變質度之變化圖。實心圖形為總硫含量，空心圖形為黃鐵礦硫含量。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，A~Q 代表樣本位置編號 (見表 2-2)。

3.3 樣品之穩定硫同位素組成

本研究分析紅柴林結元井、清水一號、清水 IC-21 號井以及中橫公路樣本之穩定硫同位素值，可依照樣品之產狀不同分為兩類，一類為以 Cr(II) 萃取之黃鐵礦硫 (CRS)，另外一類為結晶良好之結核或自形黃鐵礦，結果如圖 3-7、圖 3-8。

紅柴林岩芯之穩定硫同位素值皆為萃取之黃鐵礦硫，岩芯內沒有發現結晶良好的黃鐵礦，除在最淺處有一樣品之同位素值較大，約為 7.0‰，其餘樣品數值偏小且與深度變化沒有明顯關聯，變動範圍約在 -34.8‰ 到 -1.2‰ 間變動 (圖 3-7C)；清水一號井之穩定硫同位素值，在萃取之黃鐵礦硫部分有 20 個樣本、結核狀之黃鐵礦有 7 個樣本，以不同形式標示於圖 3-7B，在萃取之黃鐵礦硫部分，其硫同位素值變化與深度無明顯關聯約在 -20.3‰ 到 21.6‰ 之間變動、在結核狀之黃鐵礦部分，其數值也與深度無明顯關聯，但其變動幅度較小，除一數值較小為 -7.9‰ 的樣品外，其餘樣本皆在 -0.7‰ 到 4.2‰ 之間變動 (圖 3-7A)；清水 IC-21 號井萃取之黃鐵礦有 22 個樣本，自形與結核狀之黃鐵礦共有 2 個樣本，另外 1 個為鑽井位置地表周圍之自形黃鐵礦樣本，萃取之黃鐵礦其含量變動與深度無明顯關聯，變化範圍約在 -33.8‰ 到 -4.8‰ 之間，自形、結核狀之黃鐵礦，與鑽井位置地表周圍之自形黃鐵礦樣本其硫同位素值分別為 -9.3‰、-8.2‰ 與 -11.5‰，其數值相近 (圖 3-7B)；在中橫變質帶部分，其穩定硫同位素值皆為萃取之黃鐵礦，其數值變化在綠色片岩變質相群 (G) 以下之變質相 (S、PP)，變動幅度較大，約在 -23.0‰ 到 19.9‰ 之間變動，綠色片岩相群以上之變質相 (G、GG)，除了兩個數值偏小外，約在 -4.5‰ 到 10.5‰ 之間變動 (圖 3-8)。

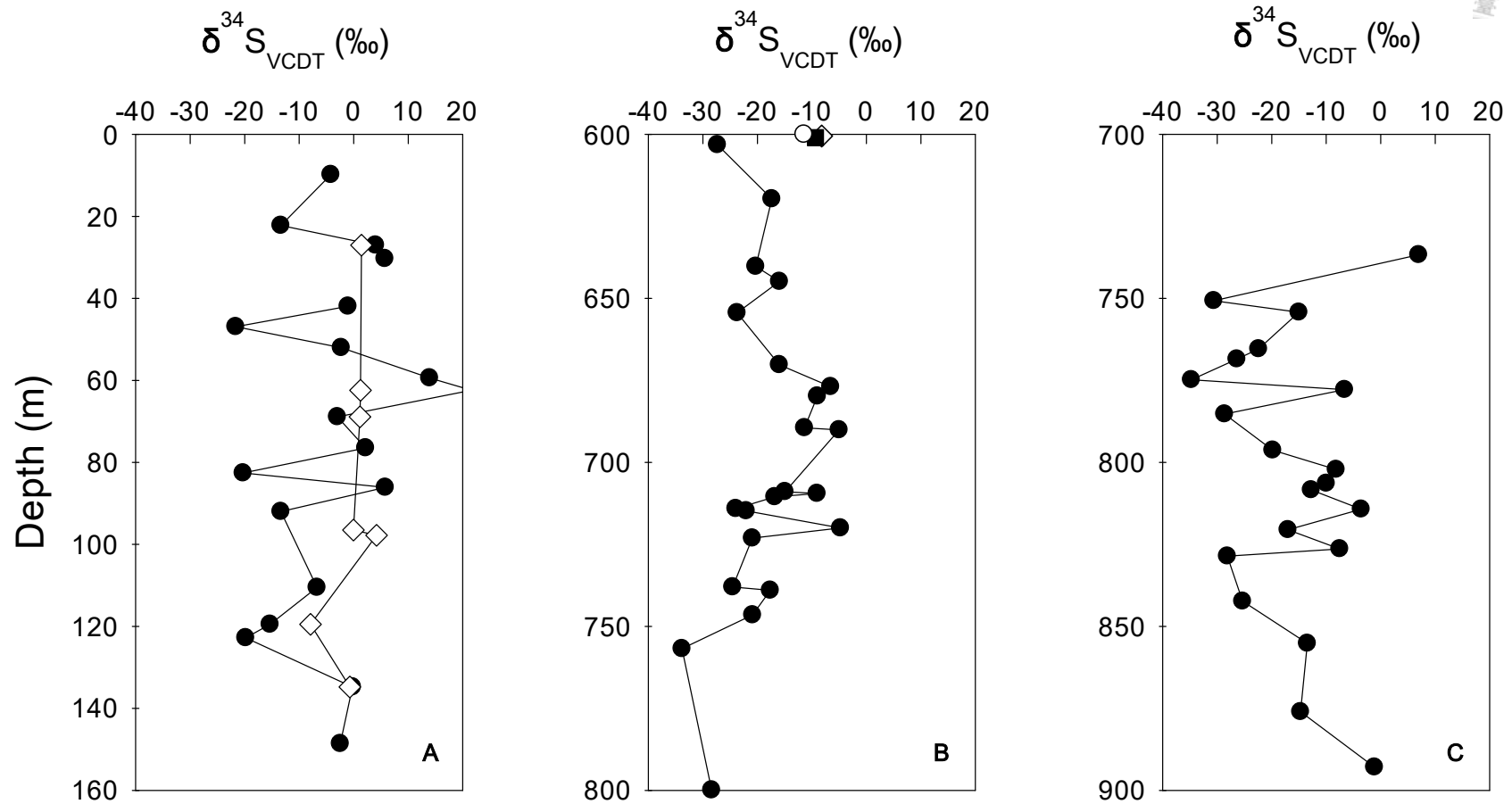


圖 3-7 宜蘭地區岩芯樣本之黃鐵礦穩定硫同位素值隨深度變化剖面圖。(A) 清水一號井，(B) 清水 IC-21 號井，(C) 紅柴林結元井，實心圓點為萃取之黃鐵礦、空心菱形為結核狀之黃鐵礦，空心圓形為清水 IC-21 號井地表（深度為 0）自形之黃鐵礦，黑色正方形為之自形之黃鐵礦，分析誤差皆小於圖標。

變質度

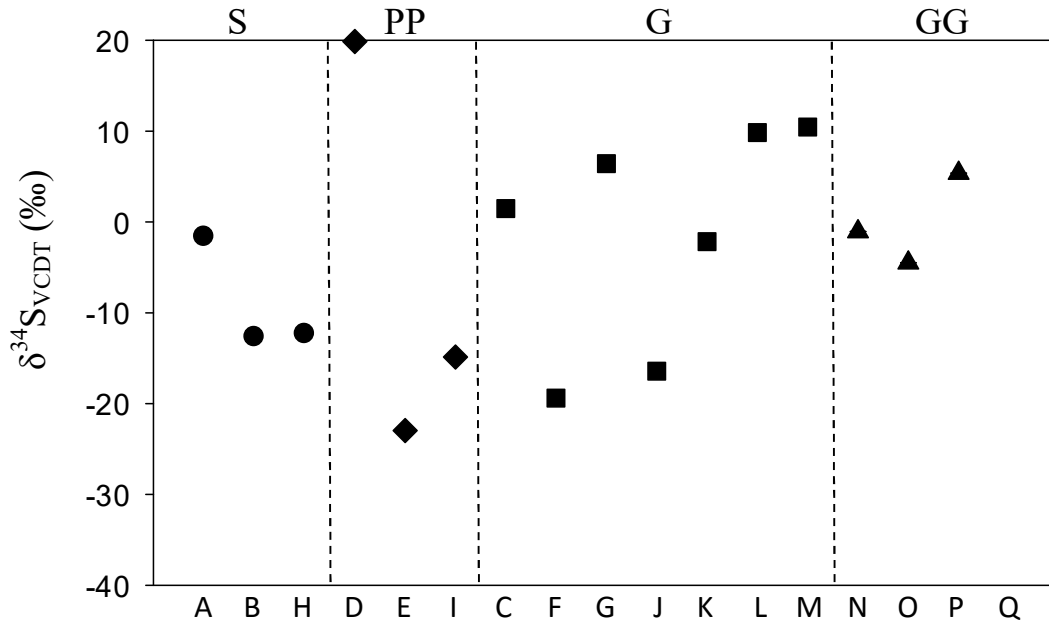


圖 3-8 中橫岩石樣本之黃鐵礦穩定硫同位素值隨變質度之變化圖。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，誤差皆小於圖標，A~Q 代表樣本位置編號（見表 2-2）。



3.4 黃鐵礦之產狀與光薄片觀察

3.4.1 黃鐵礦產狀

黃鐵礦因為生成機制的不同而有許多不同的產狀，本研究所分析樣本中的黃鐵礦大致分為三種，大多數是無法肉眼辨識而要使用 Cr (II) 萃取岩石樣本中的黃鐵礦，數量次之的是在岩層中呈現結核狀 (nodules) 的黃鐵礦，數量最少的則是充填在裂隙中可以看到自形狀 (Euhedral) 的黃鐵礦 (皆為 cubic)。表 3-1 為各類樣品的照片，圖中左下角紅色比例尺為 1 公分，

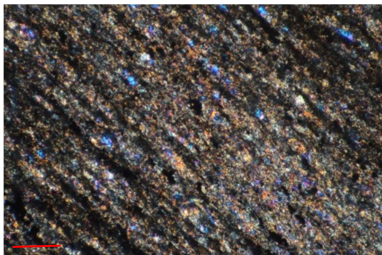
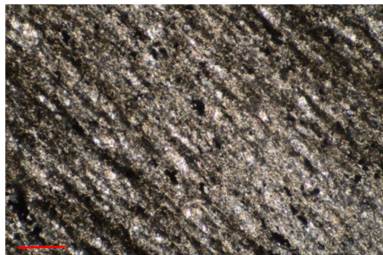
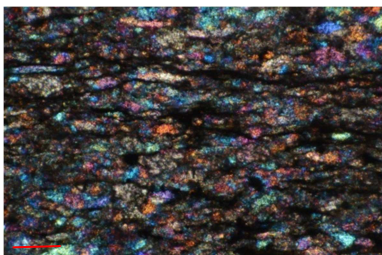
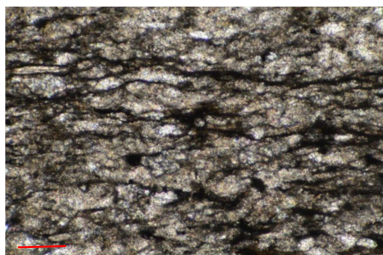
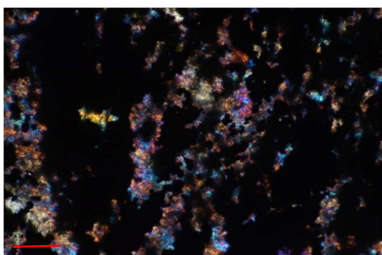
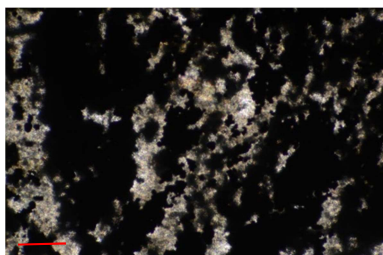
表 3-1 黃鐵礦產狀

結核狀 (nodules)		
自形狀 (Euhedral)		
基岩		

3.4.2 光薄片觀察

本研究對宜蘭地區結核狀的黃鐵礦、板岩和變質岩樣品進行光薄片之觀察，薄片厚度略厚於一般之光薄片，欲了解岩石基本性質與黃鐵礦產狀。黃鐵礦為金屬礦物，在光學顯微鏡下並不透光，但是透過光薄片的觀察，可以大致了解黃鐵礦的顆粒大小以及概略產狀。樣品的薄片照片整理於圖 3-2，不透光之礦物多為金屬礦物，應以黃鐵礦為大宗，結核狀的黃鐵礦顆粒較大、形狀較不規則且裂隙中有其他礦物填充。中橫變質帶樣本的薄片照片整理於表 3-3，依據變質程度由低至高排列，可發現在越高變質相下有越大顆粒的不透光礦物出現，以紅色圓圈標示。

表 3-2 板岩與黃鐵礦樣本之光薄片(左)閉偏光(右)開偏光，皆為 100 倍。(左下紅線為 0.1 mm)

	正交偏光	平行偏光
板岩 100 x		
		
黃鐵礦 100 x		

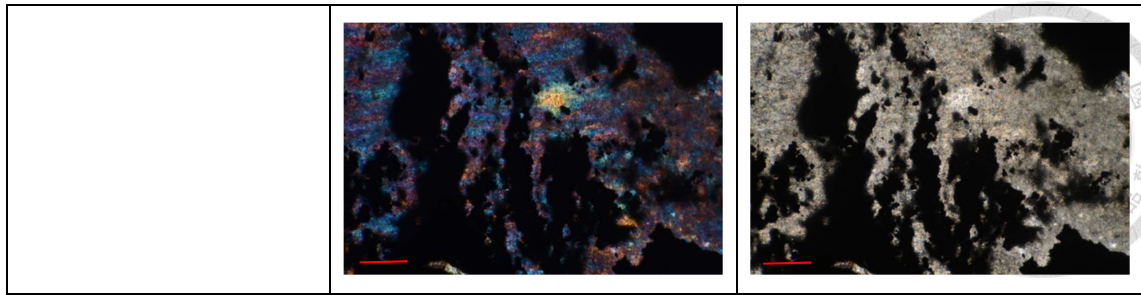
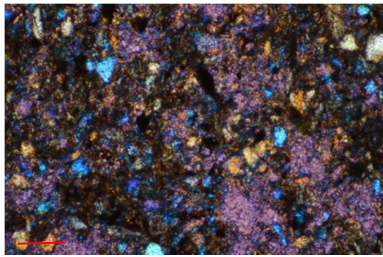
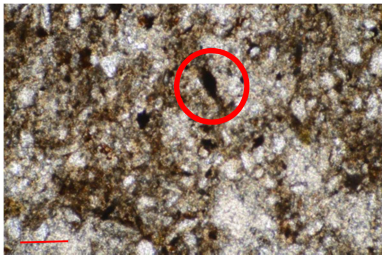
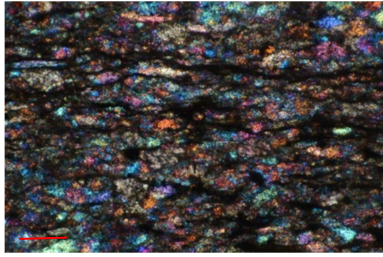
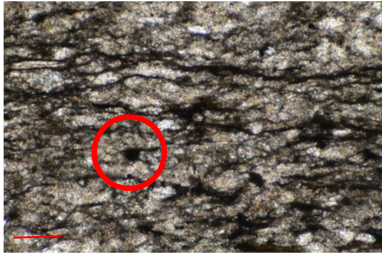
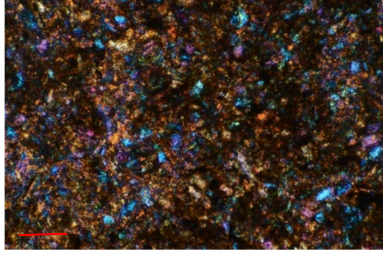

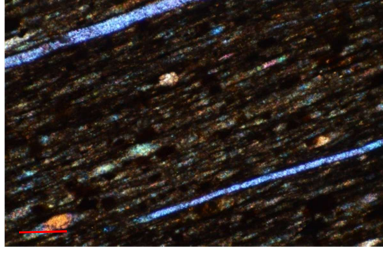
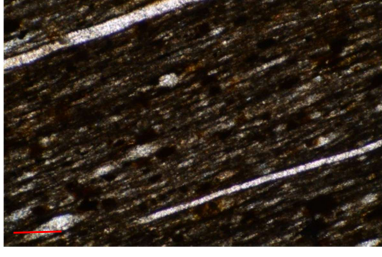

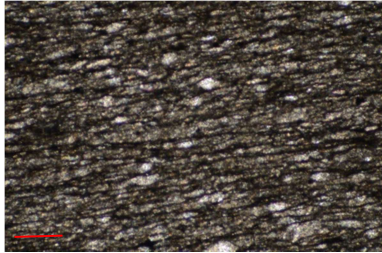

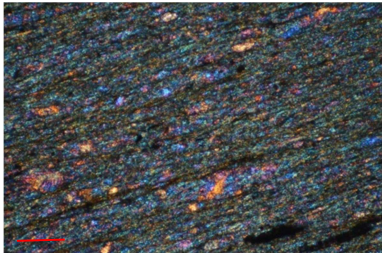

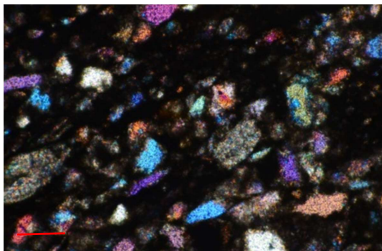
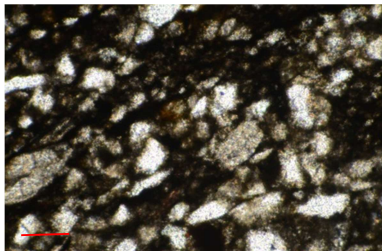
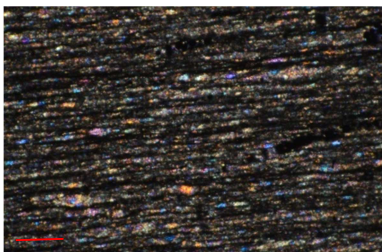

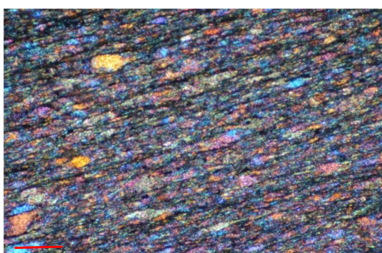
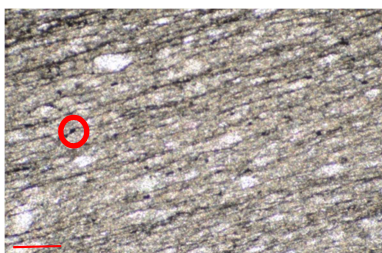
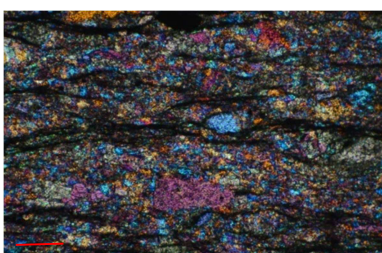

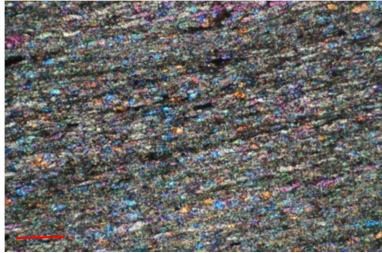
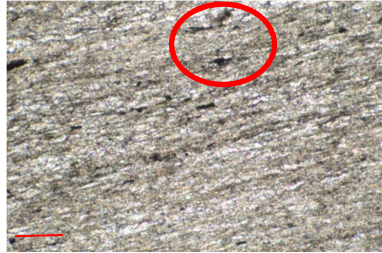
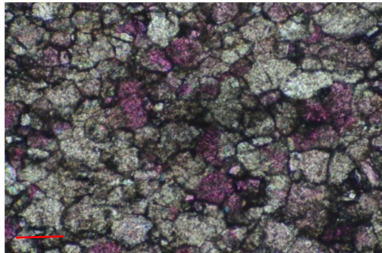
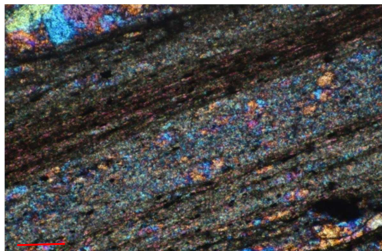



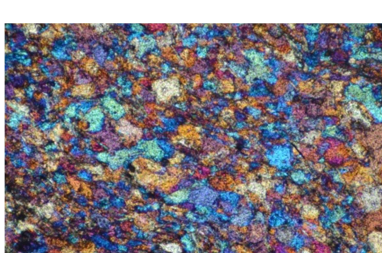
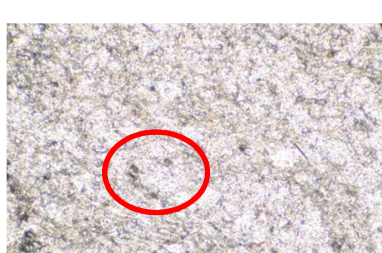
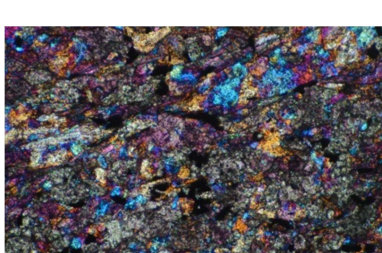

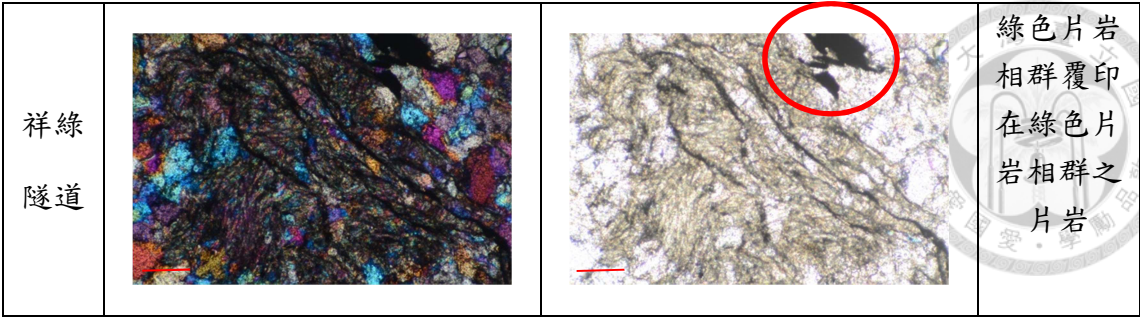


表 3-3 中橫變質帶之光薄片(左)閉偏光(右)開偏光，皆為 100 倍，紅色圓圈為不透光之礦物，應多為以黃鐵礦為大宗之金屬礦物。(左下紅線為 0.1 mm)

	正交偏光	平行偏光	變質度與岩性
燕巢			未變質沉積岩
魚池			未變質但褶皺之砂頁岩
草屯			未變質沉積岩
春陽			葡萄石綠纖石相群之板岩

廬山			 <p>葡萄石綠 纖石相群 之板岩</p>
武嶺			<p>葡萄石綠 纖石相群 之板岩</p>
人止 關			<p>綠色片岩 相群之板 岩</p>
仁愛 橋			<p>綠色片岩 相群之板 岩</p>
東眼 山橋			<p>綠色片岩 相群之板 岩</p>
台八 120.5 k			<p>綠色片岩 相群之千 枚岩</p>

碧綠 隧道			綠色片岩 相群之千 枚岩
台八 123k			綠色片岩 相群之大 理岩
慈航 橋			綠色片岩 相群之千 枚岩
天祥 -1 40X			綠色片岩 相群覆印 在綠色片 岩相群之 大理岩
天祥 -3			綠色片岩 相群覆印 在綠色片 岩相群之 片岩
合流 露營 區			綠色片岩 相群覆印 在綠色片 岩相群之 片岩



第四章 討論

分析變質沉積岩石中的碳、氮、硫等地球化學資料可以推論它們可能繼承了過去沉積時的地球化學特徵，也可能隨著變質作用而產生變化，而新形成的礦物也可能用來指示後期的熱液活動。以下將宜蘭地區低度變質 (PP) 的板岩帶樣本與台灣中橫公路各變質帶的樣本做比較並統整碳、氮與硫元素之含量與關係，希望進一步了解宜蘭地區板岩帶的岩石特性、沈積環境與地熱來源等，以及台灣變質帶對黃鐵礦的穩定同位素特徵之影響。

4.1 碳、氮含量之變化與關係

4.1.2 有機碳與無機碳含量之變化

前人研究指出沉積岩到達綠色片岩變質相後，可能會造成其中的碳流失與碳同位素值的變化 (Hayes, 1983; Strauss et al., 1992; Watanabe et al., 1997; Schidlowski, 2001; Schwab et al., 2005; Guy et al., 2012)，沉積岩物質中結構較差的氫與氧會形成二氧化碳、甲烷與水後散失，剩餘的分子會形成結構良好的石墨。本研究的總有機碳含量如圖 4-1 所示。宜蘭地區含量隨深度變化不大較為平均 (圖 3-1)，且其變質度皆為非常低度變質的葡萄石-綠纖石相群 (PP)，將其總平均含量作於圖中，認為其有機碳含量與未變質之沉積岩 (S) 未有明顯差異，應該與原始沉積環境相同尚未受到變質作用影響，圖 4-1 中到了綠色片岩相 (G) 後的樣本如，M 慈航橋-1 (千枚岩)、P 合流露營區-2 (片岩) 以及 Q 祥綠隧道-2 (片岩) 有較低的有機碳含量值出現，可能與變質作用使其碳流失有相關。

無機碳含量在岩芯中通常為碳酸鹽類礦物之含量，其平均含量在宜蘭板岩帶以清水 IC-21 號井最高為 1.05%，明顯大於清水一號井與紅柴林結元井分別為 0.41% 與 0.50%，透過岩芯觀察可以發現清水 IC-21 號井擁有的碳酸鹽脈與前人研究相同 (劉佳玫, 2013)，在紅柴林結元井與清水一號井較少發現，可能是造成其無機碳含量變化之緣故。

變質度

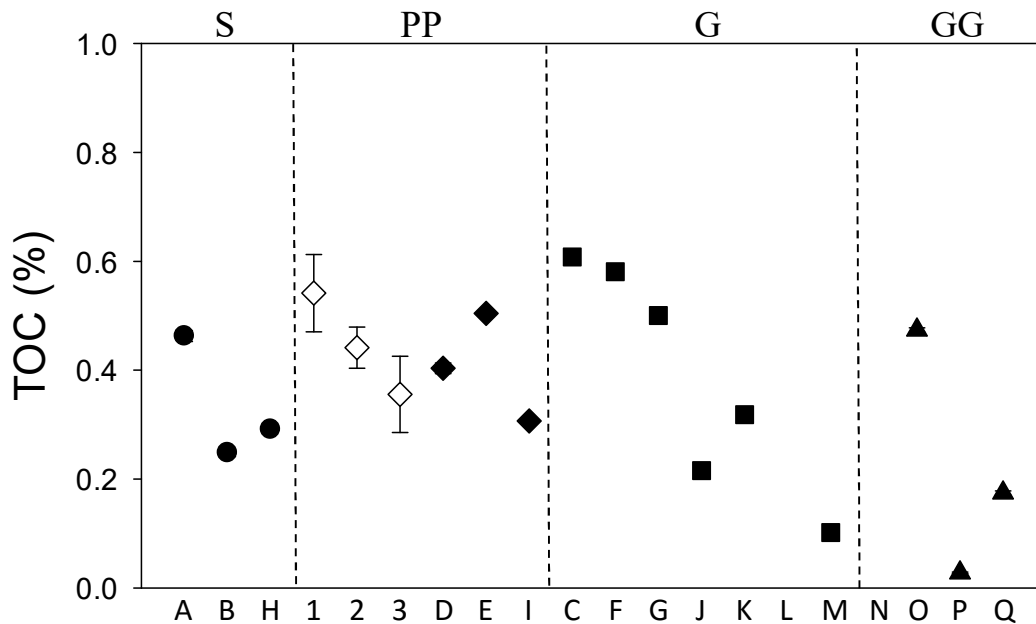


圖 4-1 所有樣本之有機碳含量與變質度之關係圖。實心圖形為中橫公路之樣本，空心圖形為宜蘭地區岩芯之平均。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，A~Q 代表樣本位置編號（見表 2-2），1 為清水一號井、2 為清水 IC-21 號井、3 為紅柴林結元井。

4.1.2 氮含量之變化

在變質沉積岩 (metasedimentary rocks) 中，氮元素為次要成分，通常是雲母或長石中的鉀被氮所取代、或是含碳物質的殘留物，而隨著變質程度的增加，會產生脫水 (dehydration) 及分解作用 (decomposition) 使得岩石中的氮含量逐漸下降 (Yui, et al., 2009)。本研究總氮含量結果如圖 4-2 所示，在宜蘭地區取自紅柴林結元井、清水一號井及清水 IC-21 號井以板岩為主 (為 PP 變質相) 三根岩芯中，總氮含量隨深度變化不大，平均值也相近分別為 0.09 %、0.11 % 與 0.12 %；從沉積岩到多次變質之綠色片岩相群的中橫變質帶樣品，其總氮含量與 Yui

et al. (2009) 在相似樣本發表之結果雷同如圖 4-2 所示，樣本排列皆由西向東，取相同變質度作圖。雖然氮含量與變質程度的增加並沒有良好的負相關，但是在 GG 變質相樣品中總氮含量明顯偏低。綜合上述結果認為在宜蘭地區以板岩為主的樣本之總氮含量應該與原始沉積環境相似，仍未受到變質作用影響而散失，但是在 GG 變質相，氮含量總體明顯下降應是受到變質作用影響。氮含量與變質度未有良好的負相關，可能是因為原始沉積岩的來源不同，而沉積岩的氮含量有很大的變化所導致 (Holloway and Dahlgren, 2002)。

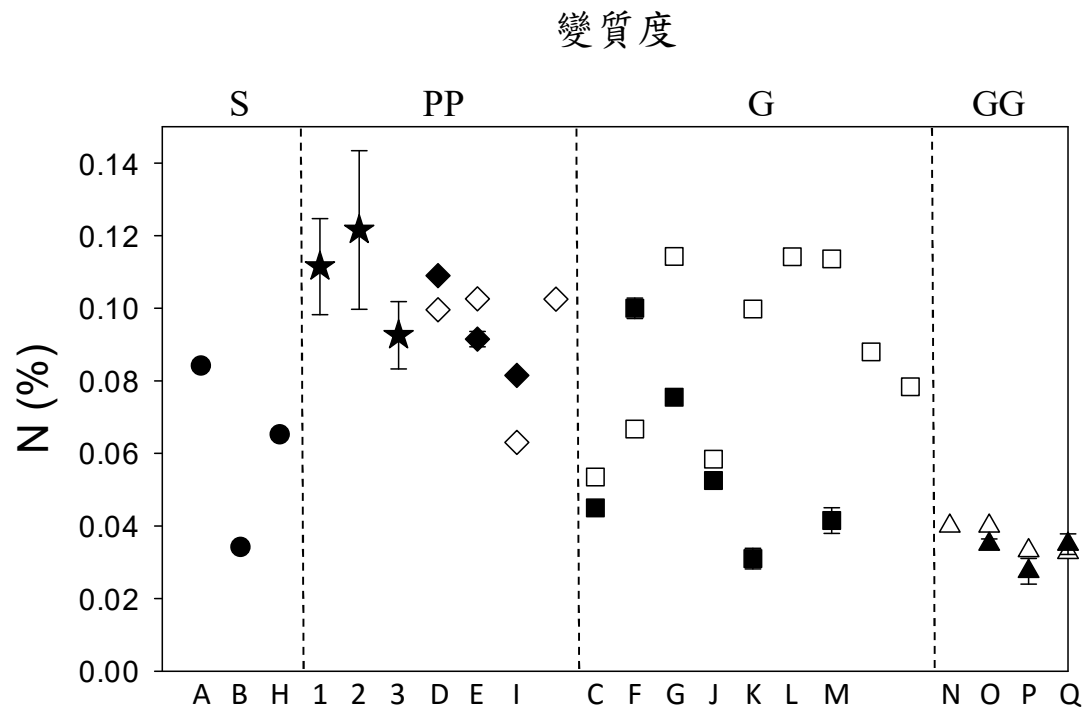


圖 4-2 所有樣本之氮含量與變質度之關係圖。實心圖形為本研究分析，空心圖形為前人研究結果 (Yui et al., 2009)，星號為宜蘭地區三根岩芯平均。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，A~Q 代表樣本位置編號 (見表 2-2)，1 為清水一號井、2 為清水 IC-21 號井、3 為紅柴林結元井。

4.1.3 有機碳與總氮之比值

一般來說，沉積物的有機碳與總氮之比值 (C_{org}/N_{total}) 可以將有機物的來源區分為海源或陸源，海源有機物質的來源是浮游藻類行光合作用合成，根據 Redfield ratio ($C : N : P = 106 : 16 : 1$)，其碳氮比值約為 6~7；陸源有機物質來主要來源為維管束植物，碳氮比值會高於 20 (Meyer, 1994; Kendall, 2001)。本研究在宜蘭地區以板岩為主之樣本 (PP) 其碳氮比值與深度之變化如圖 4-3 所示，可以發現其有機碳與總氮之比值變動不大，約在 5 左右，接近海源有機物質之比值，而中橫變質帶之碳氮比值與變質度之變化如圖 4-4 所示。雖然宜蘭地區有經過輕度變質作用，但根據前面之討論，認為其總有機碳和總氮含量部分沒有太大流失，應可推論三根岩芯之有機物質來源相同，應為海源沉積物。在中橫變質帶部分，極大值出現在 C 人止關-2 與 O 天祥-3 之樣本其有機碳與總氮之比值約為 15，又根據光薄片觀察(表 3-3)，可以發現這兩個樣本之顆粒大小明顯偏大，初步推測其原岩為砂質沉積物，因此有機物質可能屬於陸域來源，但又如前面討論在 G 變質相以上，其有機碳與總氮之原始含量，隨變質度的改變可能有不同的損失，其碳氮比值也會有差異，因此中橫變質帶樣本確切的有機物質來源尚須更進一步的研究。

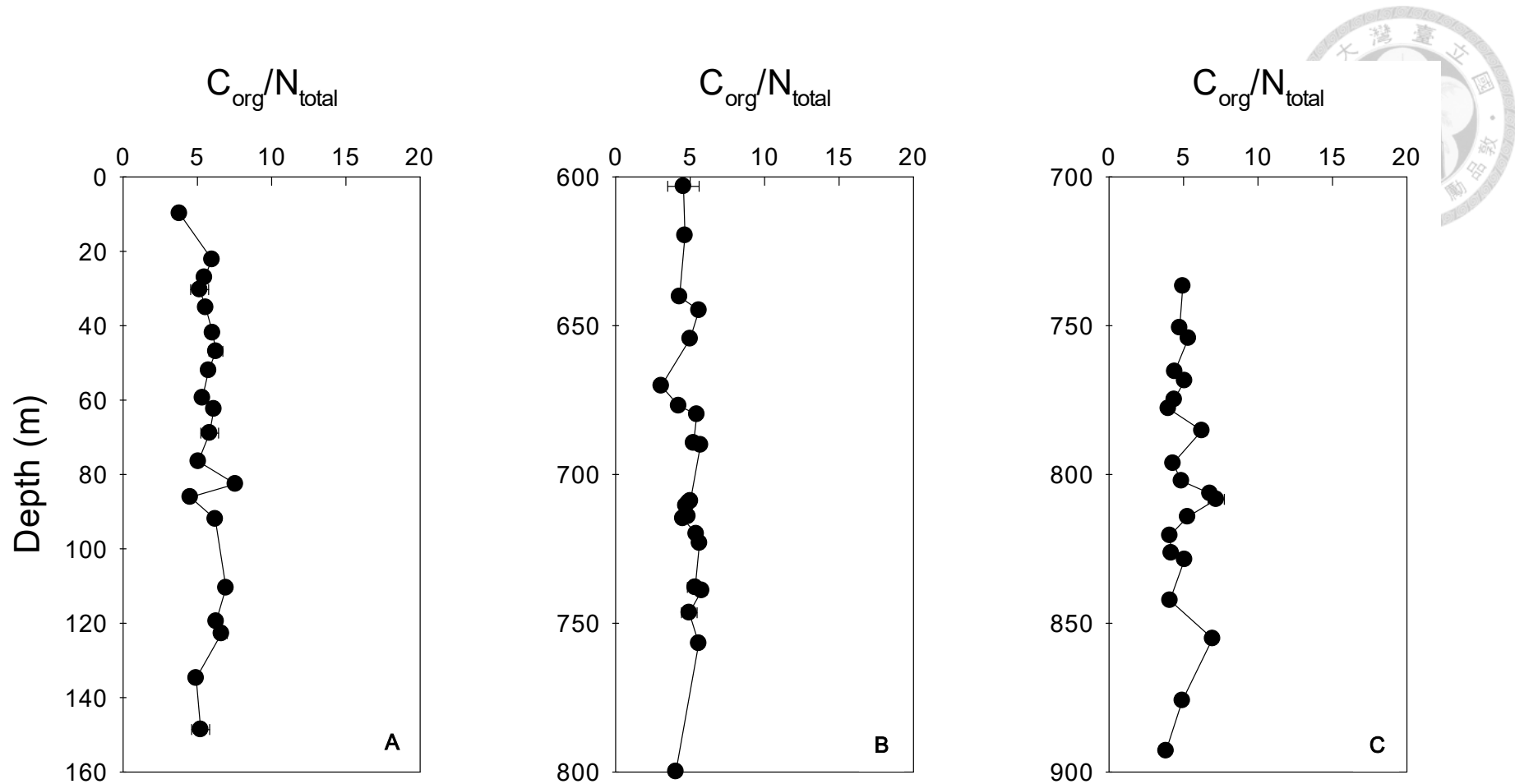


圖 4-3、宜蘭地區岩芯樣本之總有機碳與總氮比值之變化剖面。(A) 清水一號井，(B) 清水 IC-21 號井，(C) 紅柴林結元井。

變質度

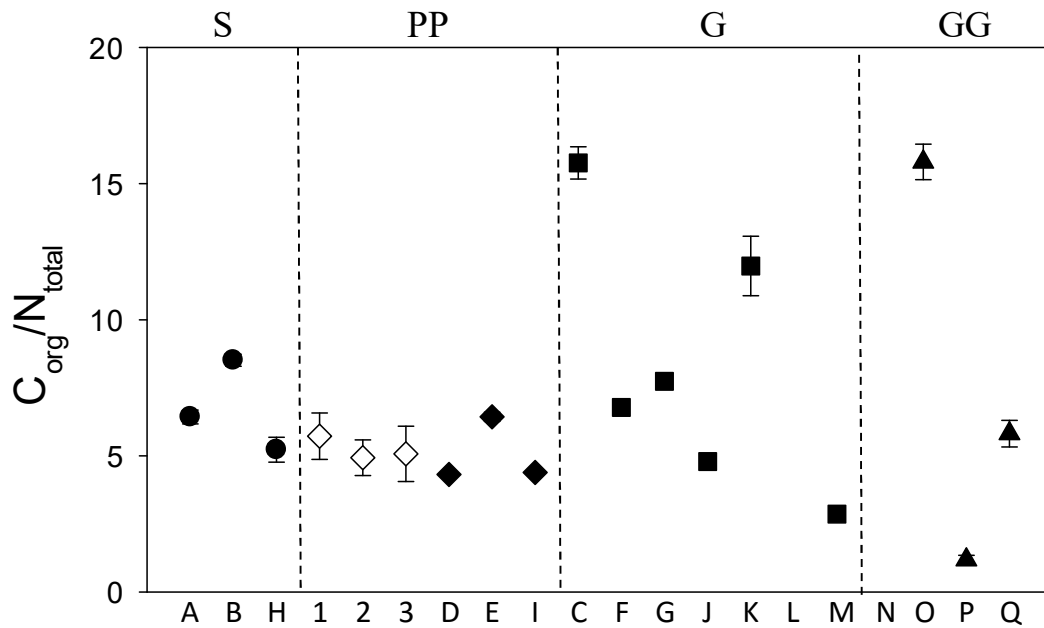


圖 4-4 所有樣本之有機碳與氮比值與變質度之變化圖。實心圖形為中橫公路之樣本，空心圖形為宜蘭清水岩芯之平均。變質度標示 S 表示沉積岩、PP 表示葡萄石-綠纖石相群、G 表示綠色片岩相群、GG 表示多次變質綠色片岩相群，A~Q 代表樣本位置編號 (見表 2-2)，1 為清水一號井、2 為清水 IC-21 號井、3 為紅柴林結元井。

4.2 有機碳與黃鐵礦之關係

沉積岩中黃鐵礦的形成主要是和硫酸還原菌與有機物質在無氧環境下的作用有關，硫酸還原反應產生硫化氫，所產生的硫化氫再與可反應的含鐵物質反應形成黃鐵礦後被保存下來。因此影響沉積物中黃鐵礦形成的主要因素有三個：有機物質的供應以及可反應量、硫酸鹽的含量與可反應含鐵物質的多寡。前人研究指出沉積物中的有機碳含量與黃鐵礦含量存在著正向關係，且可以透過其相對關係和比值（一般以 C_{org}/S_{py} 表示），區分出缺氧沈積環境、一般海洋沈積環境或是淡水沈積環境 (Berner, 1984)。一般海洋沉積物的 C/S 比值約為 2.8 ± 1.4 (Raiswell and Berner, 1983)。Lin and Morse (1991) 也指出近岸、陸棚及陸坡上的沈積物中也存在這種關係，而在無氧環境 (anoxic) 下其比值會偏低，但在缺鐵環境或是淡水沈積環境下其比值會上升。

本研究的碳硫比分析如圖 4-5 所示，可以發現宜蘭地區板岩帶樣本有機碳含量依不同岩芯分別較集中於一定範圍，而黃鐵礦的含量則多數大於一般海洋環境，計算 C/S 比值在宜蘭地區清水 IC-21 號、清水一號與紅柴林結元井的變化分別為 1.1 ± 0.7 、 2.4 ± 2.0 與 1.1 ± 0.5 ，顯然都小於一般海洋環境的比值。依前述之討論認為有機碳在板岩帶並沒有受到變質作用之影響，則該沈積環境應該是屬於有機物質、硫酸鹽含量與可反應含鐵物質皆充足、硫酸還原反應快速的地區，才會有黃鐵礦含量大於一般海洋環境的現象，推測為缺氧的海洋環境 (euxinic)，因有機碳保存良好且數量較多，故硫酸鹽還原速率比一般海洋環境還要快，因而形成較多的黃鐵礦 (Berner, 1984)。另外在中橫變質帶的 C/S 比值變動很大，可能是因為各樣本的原始沈積環境不同，且根據 Raiswell and Berner (1986) 指出變質過程會造成 C/S ratio 減小，因此變質度的變化也可能是資料變動劇烈的原因。

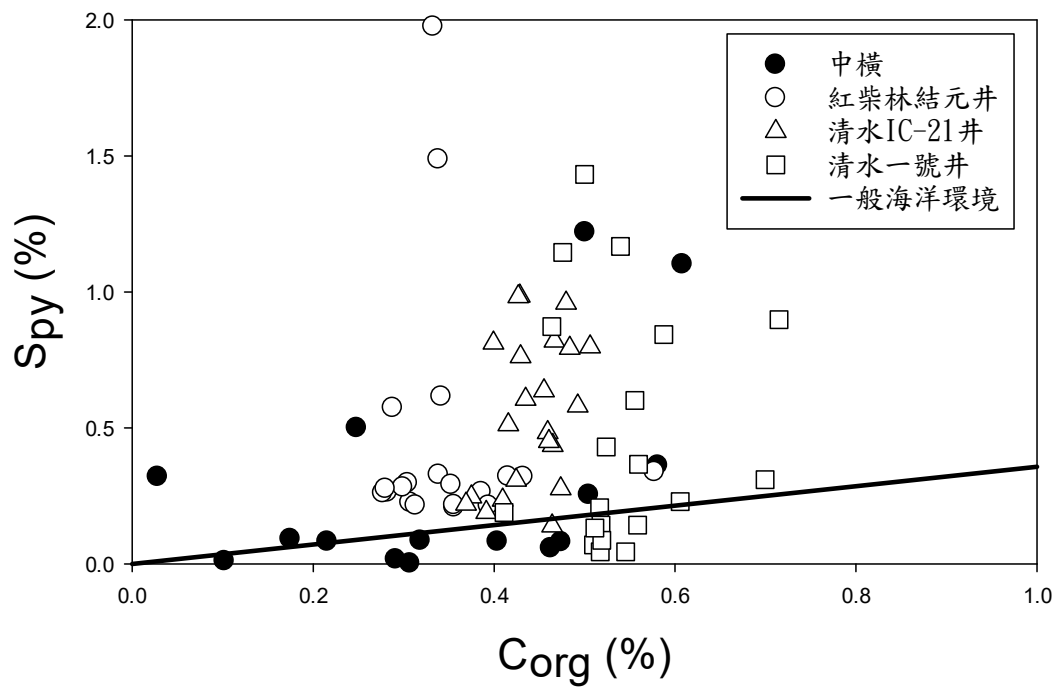


圖 4-5 所有樣本之有機碳與黃鐵礦硫關係圖。實心圓點為中橫變質帶之樣本，空心圖型為宜蘭地區之樣本，三角形：清水 IC-21 號井、圓形：紅柴林結元井、正方形：清水一號井，黑色直線為一般海洋環境之變化相關趨勢。



4.3 硫同位素特徵與變化

4.3.1 黃鐵礦分類

本研究將宜蘭地區樣本中的黃鐵礦大致分為肉眼可見的結核狀 (nodules)、顯微鏡下可見的自形結晶 (Euhedral) (在此處皆為 cubic), 以及無法肉眼辨識但可萃得到的黃鐵礦。透過岩芯與岩石薄片之觀察, 猜測黑色不透光礦物多為黃鐵礦, 板岩中的黃鐵礦雖然不能確定其晶形, 但其顆粒皆很小, 而在黃鐵礦結核之薄片中可以發現其黃鐵礦顆粒較大多為不規則且縫隙有充填其他礦物, 因此認為大顆粒可肉眼視的結核、自形結晶狀的黃鐵礦應是沉積型黃鐵礦受到變質作用或是與後期流體反應後再結晶形成的。板岩中顆粒很小需要依靠萃取的黃鐵礦, 雖經過輕度變質作用, 可能還保有沉積型黃鐵礦的特徵, 為莓球狀或者是微米尺寸的自形結晶, 但是由於其顆粒太小無法透過肉眼以及偏光顯微鏡觀察其產狀。

4.3.2 硫同位素特徵與來源探討

沉積物中含硫礦物的穩定硫同位素組成與原始沉積環境有很大的相關, 而受到變質作用或是與晚期流體反應, 也可能改變其原始之穩定硫同位素值。根據許多前人研究整理出各種地球物質的硫同位素值和變化如圖 4-6 所示 (Liu et al., 2016), 其中沉積物中的含硫礦物其 $\delta^{34}\text{S}$ 值變化範圍很廣, 在 -50‰ 到 20‰ 都曾發現。造成此現象的原因為沉積物中的含硫礦物生成主要是依賴微生物作用產生, 又硫酸還原菌偏好先與含有較輕硫同位素之硫酸鹽進行硫酸還原反應, 進而產生硫同位素的分化。隨著其生成環境是封閉或開放系統, 硫酸鹽的供應方式也不盡相同, 若為開放系統, 因為具有較輕硫同位素的硫酸鹽可以一直被供應, 所以硫酸還原作用生成的含硫礦物其同位素值可保持較小的數值; 但若為封閉系統, 在環境中相對具有較輕硫同位素的硫酸鹽被耗盡後, 微生物被迫使用相對較重的硫酸鹽, 在分化成出相同的情形下生成 $\delta^{34}\text{S}$ 值較大硫化物。開放或封閉系統會隨著當時的環境而改變, 又經過長時間的沉積, 因此造成沉積物中的含硫礦物

$\delta^{34}\text{S}$ 值變化很大。本研究在宜蘭地區的黃鐵礦樣品可區分為兩類，一類為板岩中透過萃取方式取得的黃鐵礦，另一類為受到變質或是後期流體作用所形成的結核狀或自形狀的黃鐵礦，其穩定硫同位素值的變化如圖 4-7 所示。由圖中可以發現萃取之黃鐵礦保留原始沉積型黃鐵礦之穩定硫同位素特徵， $\delta^{34}\text{S}$ 值變化很大，範圍約在 -40 ‰ 到 20 ‰ 之間，而大顆粒黃鐵礦之 $\delta^{34}\text{S}$ 值的變化較小，範圍約在 -10 ‰ 到 5 ‰ 之間，初步符合推測。

Wagner and Boyce (2006) 於德國阿爾萊特的板岩帶中，將黃鐵礦依產狀分為沉積型黃鐵礦、受變質作用後產生的斑晶 (porphyroblasts) 黃鐵礦和自形生長的黃鐵礦等，發現在板岩帶不管是何種產狀的黃鐵礦，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值皆沒有明顯差異，因此作者認為在低度變質區，變質作用的再結晶等反應並不會對原始沉積型黃鐵礦的硫同位素值造成明顯分化。但在本研究中，板岩中的黃鐵礦在變質度相近的情況下，不同產狀的黃鐵礦其 $\delta^{34}\text{S}$ 值卻有明顯區別，推論是由後期流體帶來不同硫同位素值來源所產生的。在宜蘭地區的相關研究也推測熱液流體活動的可能性，其中 Tsai (1978) 觀測 1976 至 1977 年共 47 天於清水地熱及土場的微地震，認為在清水、土場一代地下存在較高的岩漿或岩體侵入至地表淺部，另外 Yang et al. (2005) 分析宜蘭平原南側的溫泉氣體氦同位素比值，認為有明顯的地函或者是岩漿來源，推測這些流體可能來自於深部岩漿或較淺層的岩漿侵入。前人研究岩漿來源的流體之硫同位素值也標示於圖 4-6 (Liu et al., 2016)，其值約在 0 ‰ 附近，因此認為在宜蘭地區的大顆粒黃鐵礦應是沉積型黃鐵礦受到變質作用後與地函流體反應再結晶的產物，使其 $\delta^{34}\text{S}$ 數值較為集中，也符合宜蘭地區的地溫梯度較高的原因為其底下之岩漿庫所造成。

本研究也分析了中部橫貫公路變質帶樣品的穩定硫同位素值，希望進一步了解黃鐵礦之硫同位素值與變質度的關聯。在中部橫貫部分，沒有區分黃鐵礦的產狀，皆取均質的部分，以萃取方式取得並分析岩石中所含黃鐵礦穩定硫同位素值，結果發現在綠色片岩變質相 (G) 變質度以下的樣品，黃鐵礦 $\delta^{34}\text{S}$ 值變化很大，

應該還保留沉積型黃鐵礦之硫同位素特徵，而多次變質之綠色片岩相 (GG) 的樣品，其黃鐵礦 $\delta^{34}\text{S}$ 值趨於集中，但前人研究 Alirezaei and Cameron (2001) 認為即使到了角閃岩到粒變岩變質相，對含硫礦物仍沒有造成同位素均質化的現象，因此本研究有此現象可能只是因樣品數量和種類的涵蓋性不足所導致。

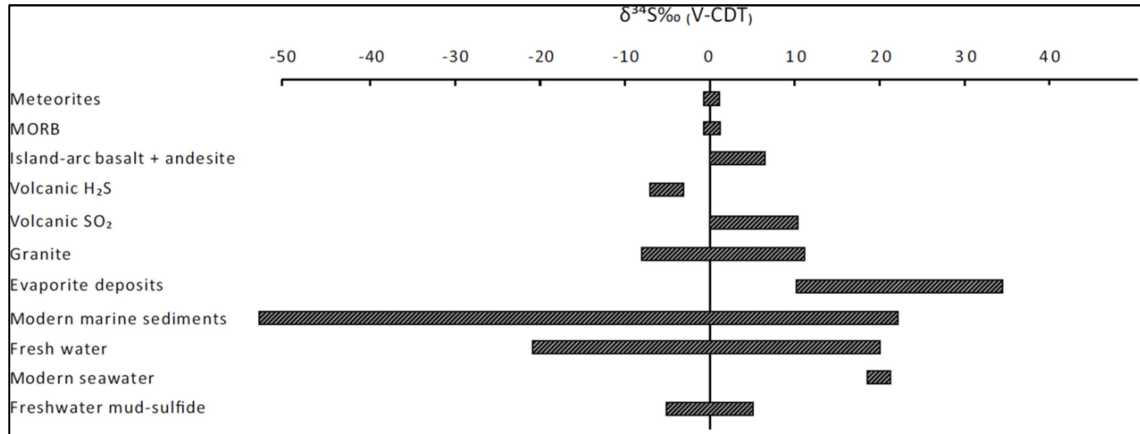


圖 4-6、地球上各種物質中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的變化情形。摘自 Liu et al. (2016)。

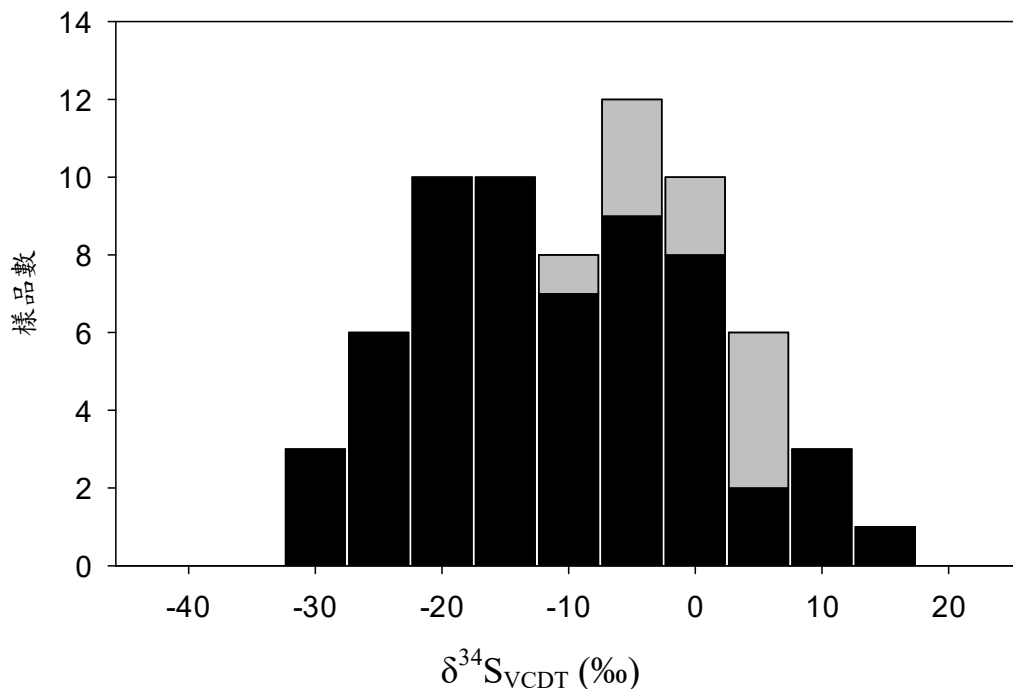


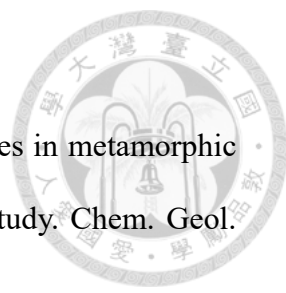
圖 4-7 宜蘭地區之黃鐵礦穩定硫同位素值。黑色是小顆粒萃取之黃鐵礦，灰色是後期作用形成之黃鐵礦。

第五章 結論

本研究分析台灣宜蘭地區三口地熱井，清水 IC-21 號井、清水一號井、紅柴林結元井以及台灣中部橫貫公路變質帶之有機碳、無機碳、總氮、黃鐵礦硫含量以及穩定硫同位素組成，結合前人研究希望進一步了解宜蘭地區板岩帶的基本特性，以及變質作用對沉積岩之地球化學的影響，得到以下結果：

- 一、 宜蘭地區的三口地熱井，其碳、氮、硫等含量並未受到變質作用大幅影響，應與原始沉積含量相近，並依照其有機碳與總氮之比值約為 5 附近，認為有機物質大致來源相同，應為海源沉積物。透過有機碳與黃鐵礦含量之關係，認為其原始沉積環境應該是屬於有機物質、硫酸鹽含量與可反應含鐵物質皆充足、硫酸還原反應快速的缺氧海洋環境。
- 二、 藉由黃鐵礦的產狀以及穩定硫同位素特徵，可以大致將宜蘭地區板岩帶的黃鐵礦分為兩類，一類為典型沉積型黃鐵礦，其顆粒較小須透過萃取方式取得，同位素值保留典型沉積型黃鐵礦之穩定硫同位素特徵， $\delta^{34}\text{S}$ 值變化很大，範圍約在 -40% 到 20% 之間；另一類為變質或後期流體作用所形成的結核狀或自形狀的大顆粒黃鐵礦， $\delta^{34}\text{S}$ 值的變化較小，範圍約在 -10% 到 5% 之間。黃鐵礦之產狀和穩定硫同位素特徵顯示熱液活動的徵兆，而熱液活動的發生可能與前人研究所指出宜蘭地區較高地溫梯度的原因為其底下之岩漿庫所造成有關。
- 三、 中部橫貫公路變質帶樣品，其碳、氮、硫等元素的變化隨變質度增加到多次變質綠色片岩相而稍有碳、氮流失和硫同位素值一致化的現象，但因樣品數量和種類的涵蓋性不足，尚須進一步的研究。

參考文獻

- 
- Alirezaei, S. and Cameron, E.M. (2001) Variations of sulfur isotopes in metamorphic rocks from Bamble Sector, southern Norway: a laser probe study. *Chem. Geol.* 181, 23-45.
- Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 605-615.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 855-862.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12, 365-368.
- Butler, I.B., Böttcher, M.E., Rickard, D. and Oldroyd, A. (2004) Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 495-509.
- Canfield, D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 619-632.
- Canfield, D.E. (1993) Organic matter oxidation in marine sediments, Interactions of C, N, P and S biogeochemical Cycles and Global Change. Springer, pp. 333-363.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner, R.A. (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149-155.
- Chambers, L. (1982) Sulfur isotope study of a modern intertidal environment, and the interpretation of ancient sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46,

721-728.

Craig, J., Vokes, F. and Solberg, T. (1998) Pyrite: physical and chemical textures.

Mineralium Deposita 34, 82-101.

Guy, B., Ono, S., Gutzmer, J., Kaufman, A., Lin, Y., Fogel, M. and Beukes, N. (2012)

A multiple sulfur and organic carbon isotope record from non-conglomeratic sedimentary rocks of the Mesoarchean Witwatersrand Supergroup, South Africa.

Precambrian Research 216, 208-231.

Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P. and Canfield, D.E. (2002)

Calibration of sulfate levels in the Archean ocean. *Science* 298, 2372-2374.

Hayes, J. (1983) Geochemical evidence bearing on the origin of aerobiosis, a speculative hypothesis.

Holland, M.M., Bitz, C.M. and Tremblay, B. (2006) Future abrupt reductions in the summer Arctic sea ice. *Geophysical Research Letters* 33.

Holloway, J.M. and Dahlgren, R.A. (2002) Nitrogen in rock: occurrences and biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles* 16.

Hsieh, Y. and Shieh, Y. (1997) Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies. *Chem. Geol.* 137, 255-261.

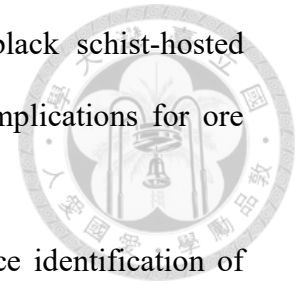
Kaplan, I.R. and Hulston, J.R. (1966) The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 30, 479-496.

Kendall, C., Silva, S.R. and Kelly, V.J. (2001) Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes* 15, 1301-1346.

Lin, S. and Morse, J.W. (1991) Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *American Journal of Science* 291, 55-89.

Liu, Y., Nie, F., Jiang, S., Bagas, L., Xiao, W. and Cao, Y. (2016) *Geology*,

geochronology and sulphur isotope geochemistry of the black schist-hosted Haoyaoerhudong gold deposit of Inner Mongolia, China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews* 73, 253-269.



Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289-302.

Passier, H.F., Middelburg, J.J., de Lange, G.J. and Böttcher, M.E. (1997) Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel. *Geology* 25, 519-522.

Raiswell, R. (1982) PYRITE TEXTURE, ISOTOPIC COMPOSITION AND THE AVAILABILITY OF IRON. *American Journal of Science* 282, 1244-1263.

Raiswell, R. and Berner, R.A. (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1967-1976.


Rees, C., Jenkins, W. and Monster, J. (1978) The sulphur isotope geochemistry of ocean water sulphate: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 42.

Sælen, G., Raiswell, R., Talbot, M., Skei, J. and Bottrell, S. (1993) Heavy sedimentary sulfur isotopes as indicators of super-anoxic bottom-water conditions. *Geology* 21, 1091-1094.

Sakai, H., Des Marais, D., Ueda, A. and Moore, J. (1984) Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2433-2441.

Schidlowski, M. (2001) Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research* 106, 117-134.

Schwab, V., Spangenberg, J.E. and Grimalt, J.O. (2005) Chemical and carbon isotopic evolution of hydrocarbons during prograde metamorphism from 100 C to 550 C: Case study in the Liassic black shale formation of Central Swiss Alps. *Geochimica et cosmochimica acta* 69, 1825-1840.

- 
- Seal, R.R. (2006) Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 61, 633-677.
- Shen, Y., Buick, R. and Canfield, D.E. (2001) Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era. *Nature* 410, 77-81.
- Strauss, H. (1997) The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 97-118.
- Strauss, H., Des Marais, D.J., Hayes, J. and Summons, R.E. (1992) Proterozoic organic carbon—its preservation and isotopic record, *Early Organic Evolution*. Springer, pp. 203-211.
- Sweeney, R. and Kaplan, I. (1973) Pyrite framboid formation; laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology* 68, 618-634.
- Taylor, K. and Macquaker, J. (2000) Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. *Sedimentary Geology* 131, 77-86.
- Thode, H., Monster, J. and Dunford, H. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 25, 159-174.
- VOKES, F.M. (1993) The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Mineralogical Magazine* 57, 3-18.
- Wagner, T. and Boyce, A.J. (2006) Pyrite metamorphism in the Devonian Hunsrück Slate of Germany: Insights from laser microprobe sulfur isotope analysis and thermodynamic modeling. *American Journal of Science* 306, 525-552.
- Watanabe, Y., Naraoka, H., Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C. and Ohmoto, H. (1997) Carbon, nitrogen, and sulfur geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3441-3459.
- Wilkin, R., Barnes, H. and Brantley, S. (1996) The size distribution of framboidal

pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3897-3912.

Yang, T.F., Lan, T.F., Lee, H.-F., Fu, C.-C., Chuang, P.-C., Lo, C.-H., Chen, C.-H., Chen, C.-T.A. and Lee, C.-S. (2005) Gas compositions and helium isotopic ratios of fluid samples around Kueishantao, NE offshore Taiwan and its tectonic implications. *Geochemical Journal* 39, 469-480.

Yui, T.-F. (2005) Isotopic composition of carbonaceous material in metamorphic rocks from the mountain belt of Taiwan. *International Geology Review* 47, 310-325.

Yui, T.-F., Kao, S.-J. and Wu, T.-W. (2009) Nitrogen and N-isotope variation during low-grade metamorphism of the Taiwan mountain belt. *Geochemical Journal* 43, 15-27..

江協堂 (2010) 台灣東北部宜蘭平原及龜山島之地熱研究。國立台灣大學理學院海洋研究所博士論文，共105頁。

何春蓀 (1986) 台灣地質概論 — 台灣地質圖說明書，經濟部中央地質調查所，共169 頁。

林啟文與林偉雄 (1995) 三星圖幅暨說明書。經濟部中央地質調查所，圖幅第十五號。共 56 頁。

孫嘉璘 (2012) 溫度調控微生物硫酸還原作用之硫同位素分化研究。國立臺灣大學理學院地質科學系暨研究所碩士論文，共90頁。

許介璋 (2012) 台灣西南海域永安海脊沉積物中厭氧甲烷氧化對於硫同位素及黃鐵礦生成的影響。國立台灣大學理學院海洋研究所碩士論文，共58頁。

陳宏宇，劉佳玟 (2013) 台灣地熱潛能之發展。台灣能源期刊，第一卷，第一期，第 85-103 頁。

陳肇夏，王京新 (1995) 臺灣變質相圖說明。經濟部中央地調查所特刊第二號。

游明芳，廖珙含，羅偉 (2015) 宜蘭地區地質構造調查與地熱地質分析，第二期

能源國家型科技計畫地熱及天然氣水合物主軸中心103年地熱分項成果發表會。

張哲銘 (2010) 台灣西南海域濁流沉積對沉積型黃鐵礦化作用影響之初步研究。

國立台灣大學理學院海洋研究所碩士論文，共58頁。

劉佳玫、葉恩肇，孫天祥，林詩婷，宋聖榮 (2013) 清水地熱區地表地熱徵兆及岩芯紀錄的探討。西太平洋地質科學，第十三卷，第 59-80 頁