

# 臺灣西南部碳酸鹽岩之形成機制及其在油氣探勘上的應用

葉世國<sup>1</sup>、徐敬閔<sup>1</sup>、紀南光<sup>1</sup>、林殷田<sup>1</sup>、簡至暉<sup>1</sup>、蕭良堅<sup>1</sup>

林詩佳<sup>1</sup>、莫慧偵<sup>1</sup>、張錦澤<sup>1</sup>、許峻嘉<sup>1</sup>、徐郁雯<sup>1</sup>、王騏璋<sup>1</sup>

柯佳君<sup>2</sup>、周賢元<sup>2</sup>、王士偉<sup>3</sup>、王珮玲<sup>4</sup>

台灣中油股份有限公司探採研究所<sup>1</sup>

台灣中油股份有限公司探採事業部<sup>2</sup>

國立自然科學博物館地質學組<sup>3</sup>

國立台灣大學海洋研究所<sup>4</sup>

## 摘要

冷泉碳酸鹽岩為當前海洋沉積甲烷氣研究的重要環節之一，其碳源主要來自海底厭氧環境下的甲烷，經過厭氧甲烷氧化作用形成碳酸鹽沉澱，過程中常伴隨著海水硫酸鹽的還原反應，在臺灣西南部，主要發育於更新世及上新世的泥質岩地層。近年來，許多研究發現地層中的滲流礦床具有曾排煙或滲流原油之特徵，甲烷為主及或原油滲漏為主的兩種來源控制其生成碳酸鹽岩的不同地化特性，藉由地化分析結果，可追溯其碳氫化合物來源及形成機制。本研究針對臺灣西南部麓山帶近年來陸續發現的冷泉碳酸鹽岩進行相關研究。自研究區域臺灣西南部麓山帶露頭取得碳酸鹽岩樣品，並進一步獲得碳酸鹽岩萃取物之化學指紋圖譜，其有機萃取物之化學指紋分布可代表與其形成作用之相關性，主要及微量無機元素則用於追蹤沉積環境氧化還原之歷史。整合成果有助於瞭解臺灣西南部碳酸鹽岩的形成機制、特性以及其作為油氣探勘徵兆之指標。

## 一、研究背景與目的

臺灣西南部過去的探勘活動，主要集中於北港高區、八掌溪、台南甲仙、竹頭崎以及鳳山一帶。郭政隆等(2006)分析臺灣西南地區的油氣特性與來源有機物，歸納為(1)嘉南平原為淺層生物氣，(2)龍船斷層帶與古亭坑斷層帶為低度成熟之天然氣苗，(3)八掌溪地區為低至中度成熟氣，(4)關子嶺、竹頭崎、旗山斷層帶為中至高度成熟氣，(5)六龜斷層帶為高度成熟氣。分析結果顯示這些氣苗有不同來源，但其具體生油岩為何仍有待證實。溫大任等(2016)持續調查臺灣南部天然氣同位素組成。臺灣南部天然氣依碳同位素組成可分成具有不同來源的三個部分；在西部麓山帶以深層熱成熟度為主，過渡至西側龍船、古亭坑斷層帶混合氣，直至沿岸平原以淺層生物氣為主的移棲混合模式。同時結合經濟部中央地質調查所多年調查資料，發現陸地的天然氣來源分布模式或可延伸至海域。林殷田等(2019)利用高屏地區之天然逸氣之甲烷碳、氫同位素分析結

果，將天然氣來源分為 4 群；(1)甲仙-六龜地區、旗山斷層帶及屏東萬丹-新園區所屬的，為最早形成，且居於存於深部之高成熟熱成因氣；(2)龍船斷層-古亭坑斷層帶所屬的為後期形成，位於較前述淺部之低成熟熱成因氣；(3)南化地區則是由前述兩獨立氣源，往北移棲時混合而成的高成熟熱成因混合低成熟熱成因氣；及(4)台南高雄沿海地區所屬的則應該是高屏外海淺部之海域生物氣經由裂隙向東移棲，並與龍船斷層-古亭坑斷層帶向西移棲之低成熟熱成因氣混合而成。此結果清楚的將研究區域之油氣移棲做了完整的描繪，藉此建立了研究區域之油氣移棲概念模式。

冷泉碳酸鹽岩之碳源主要來自海底厭氧環境下的甲烷，經過古菌和硫酸鹽還原菌的厭氧甲烷氧化作用，被氧化成二氧化碳，最後轉為碳酸鹽後沉澱而形成，過程中常伴隨著海水硫酸鹽的還原反應。為瞭解臺灣西南部碳酸鹽岩的碳源及形成機制，本研究針對更新世(大社層、古亭坑層)、上新世(鹽水坑頁岩)、中新世(糖恩山砂岩)等泥質地層，採取 25 個碳酸鹽岩樣品，建立最佳化萃取條件提取樣品有機物，而後進行有機地球化學指紋分析，透過生物指標化合物分析推測解釋其前軀體及形成過程的資訊，再對比碳酸鹽岩主要及微量無機元素組成，藉以追蹤沉積環境的氧化還原之歷史，並透過穩定碳、氧同位素分析結果，解析碳酸鹽岩繼承之甲烷碳源，最後整合討論臺灣西南部碳酸鹽岩特性、分布，以及其於探勘中扮演儲集岩等孔滲特性研究。

## 二、研究技術說明

本研究主要項目分為(1)碳酸鹽岩主要及微量元素組成分析；(2)碳酸鹽岩有機萃取物組成及地球化學指紋圖譜分析；(3)高屏地區碳酸鹽岩儲集潛能研究，並包含一產學合作研究「碳酸鹽岩樣品穩定碳、氧同位素分析」(圖 1)。

### (一)、碳酸鹽岩的主要及微量元素組成分析

樣品在清洗烘乾磨粉後，使用 X 射線螢光光譜分析方法(XRF)快速檢測岩石樣品中各種主要及微量元素比例。X 射線螢光光譜儀運可對樣品中濃度在 ppm 級的大多數元素進行定量分析。樣品中含量較低的稀土元素等則利用各種不同強度的酸來處理部分或完全浸出碳酸鹽樣品，這些酸通常會侵蝕包材的特定成分，其最常用的酸是不同比例的硝酸、乙酸、鹽酸和氫氟酸，其中常用的是前兩種酸，但乙酸對於碳酸鹽岩的溶解具有特殊效果、氫氟酸組合則是偏向溶解矽酸鹽類樣品。溶解前需了解樣品的特性，包括礦物質和總無機和有機碳含量與沉積物組成，是決定應考慮哪種浸出程序的優先順序。對於大量碳酸鹽樣品使用稀乙酸(5%)持續 24 小時攪拌下可溶解碳酸鹽。它可應用於分析微量元素或稀土元素(REE)時，防止非碳酸鹽礦物影響檢測量。酸處理後的樣品溶液再使用感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)進行分析。

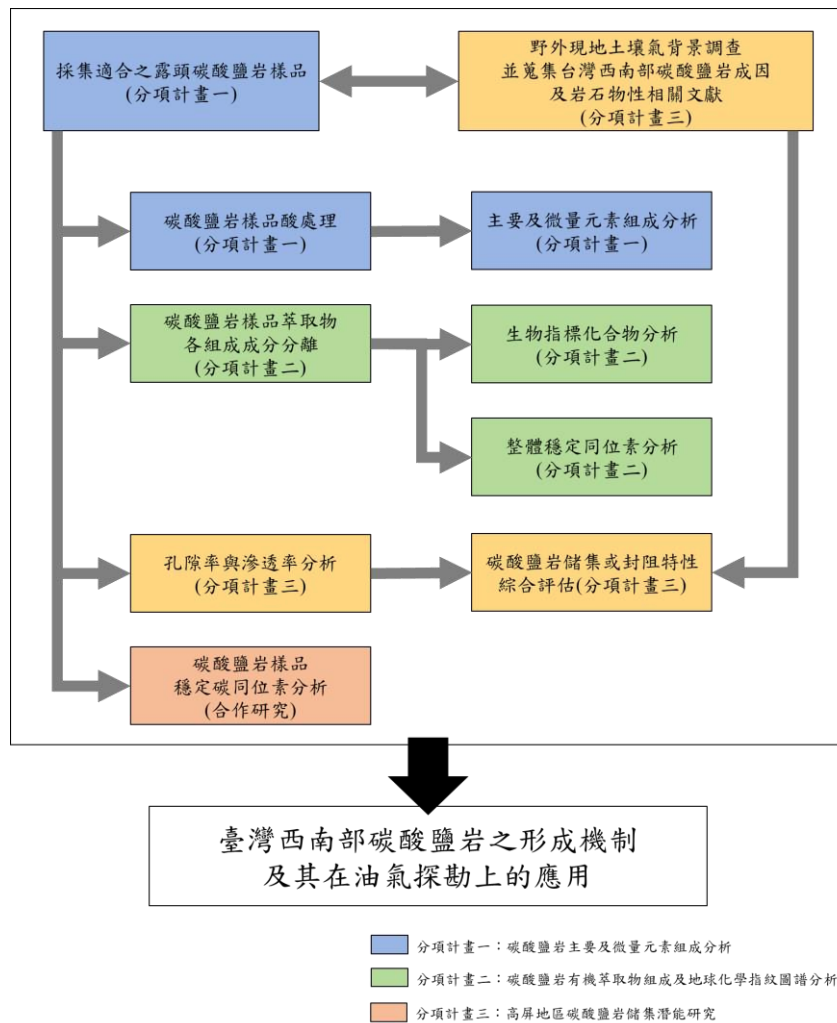


圖 1、工作流程圖

## (二)、碳酸鹽岩的有機萃取物組成及地球化學指紋圖譜分析

一般岩樣萃取方法係將固體樣品中有機化合物萃取有超音波萃取、加速溶劑萃取、索氏萃取等提取方式，但其中能達到最佳萃取效率的還是索氏萃取法。基本原理為利用溶劑萃取和虹吸原理迴流萃取溶劑，當底部燒瓶內溶劑加熱沸騰或揮發後，溶劑蒸氣通過導管上升，蒸氣到冷凝管後被冷凝下來再流回索氏萃取管中，萃取濾桶內的樣品，當溶劑液面超過虹吸管上端最高處時，發生虹吸現象將溶劑與萃出物質引入下方燒瓶內繼續加熱，待萃取固體樣品能不斷被冷卻迴流之溶劑溶洗，使溶劑中萃取物質濃度不斷升高，溶劑顏色也慢慢變深，故此方法也稱為連續萃取法，因為經過長時間回流洗脫，因此針對岩石樣品基質內有機物有很高的萃取效率。

因碳酸鹽岩樣品所含的有機物含量普遍不高，為了更好的解析其組成並在指紋圖譜中凸顯其生物指標化合物含量，於實驗流程中增加萃取物皂化反應及液-液萃取等步驟，並調整管柱分離方法，以最佳化碳酸鹽岩樣品萃取及各組成成分分離，取出碳氫化合物部分進行生物指標分析。

利用氣相層析質譜儀已有多種生物指標化合物被鑑定研究，並實際應用於油氣探勘，其中已經廣泛應用的多屬於飽和烴，包括正烷烴、類異戊二烯

(isoprenoids)、類萜烷(terpenoids)及類固醇(steroids)等。正烷烴類通常是含量最多的化合物，但其也較容易受到風化作用影響，需搭配其他種類生物指標化合物才能進行較完整的對比工作。類萜烷及類固醇為多環的環烷烴類化合物，不容易受到風化作用影響，因此在油氣探勘生物指標化合物的應用研究上，尤其是對比應用上更具價值，多數相關研究皆著墨於此類化合物提供之訊息，以下為常用環烷烴類生物指標化合物介紹。

雙環類倍半萜烷(Bicyclic sesquiterpanes)其來源目前被認為可能是高等植物中類二萜醇(Diterpenols)或五環三萜醇於成熟作用或低溫演化過程中的產物，大多數地區所生產的原油中均含有此類型化合物，顯見此類化合物與陸相有機物有關，可以用作陸相有機物的指標。五環類三萜烷(Pentacyclic triterpanes)的研究甚多為相當被廣泛使用的生物指標化合物，在油氣探勘的應用亦甚廣。依分子形狀結構大致可分為霍烷型類三萜烷(Hopane-type triterpanes)與非霍烷型類三萜烷(Non-Hopane-type triterpanes)兩類，前者幾乎普遍存在於所有樣品中，而後者通常與特殊的有機物來源有關，具有特異性僅存在於某些樣品中。霍烷型類三萜烷的前驅物普遍存在於細菌、藍綠藻、低等植物(如地衣和蕨類)以及高等植物中，因而此類型化合物分布甚為廣泛，幾乎所有油樣和岩石萃取物中均可發現此類生物指標。其碳數範圍分布自  $C_{27}$  至  $C_{35}$ ，且此類化合物具有複雜的立體同分異構物，其異構物之間的轉換與成熟度及低溫演化等作用有關。非霍烷型類三萜烷已鑑定的化合物之前驅物通常存在於高等植物中，因此在海相油樣中就很少或者無此類化合物，例如奧利烷(Oleanane)的前驅物存在於高等被子植物，可以作為有機物含有高等被子植物來源指標。類固醇(Steranes)主要經由藻類、浮游生物或高等植物中的前驅物經低溫演化而產生，此類化合物最常使用的兩種類行為規則性類固醇(Regular steranes)與重排性類固醇(Diasteranes)。一般原油中規則性與重排性類固醇主要分布在  $C_{27}$  至  $C_{30}$  範圍， $C_{27}$  和  $C_{28}$  類固醇的來源為藻類與水生生物， $C_{29}$  類固醇來源為高等植物，而  $C_{30}$  類固醇主要來自於海洋浮游藻類，為海相有機物的主要特徵。除了碳數表示其不同的來源外，類固醇化合物具有高度立體結構變化，隨著埋藏深度加深與有機物熱成熟的演化會改變其異構物之間的比例，而這些異構物之間的比例關係可作為成熟度指標。

### (三)、碳酸鹽岩的孔隙率及滲透率分析

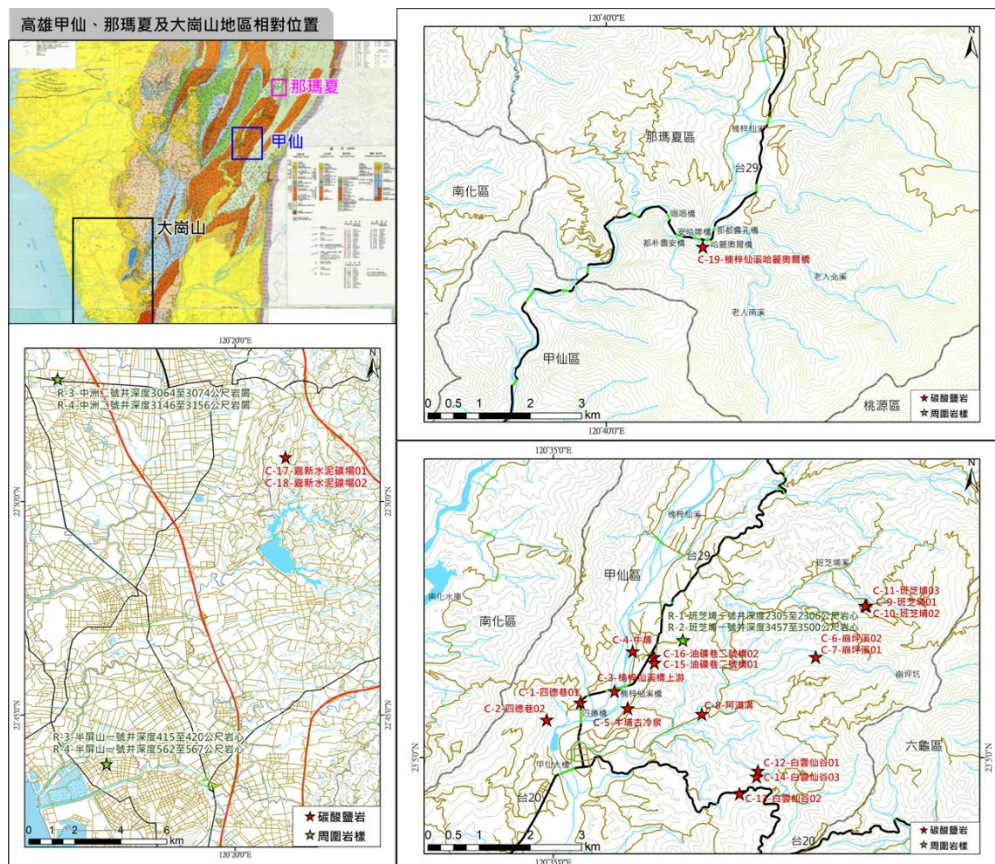
樣品藉由鑽取取得適度大小的岩心栓進行孔隙率與滲透率分析。本研究採用 Vinci Technologies 公司的覆蓋壓力下之非穩態氣體滲透率/孔隙率分析儀(KEYPHI)進行量測，在可選擇的圍壓下量測岩樣的孔隙率及滲透率。孔隙率量測範圍可達 60%，而滲透率量測範圍可從 0.001mD 到 10D，圍壓的選擇範圍則在 400 至 10,000psi 之間，所選擇的圍壓以相同的靜水壓力施加在樣品的徑向和軸向上。

儀器基本設計原理是在淨上覆岩壓下的根據非穩定態達西流定律(Unsteady State Darcy's law)壓降法，以真實氣體定律(Real gas law)來計算孔隙率，並根據

Jones(1972)的壓力衰減軸向氣體流測量法，透過壓力衰減曲線計算出滲透率。試驗步驟如下：(1)供給氬氣給岩樣加壓並使壓力穩定，然後讓氬氣擴散過已知的樣品體積裡，再次等待壓力穩定。根據最初和最終的壓力用波以耳定律就可以計算出孔隙體積；(2)用氬氣充滿已知體積的岩樣室，然後再將氬氣由岩樣室排放至大氣中，測量下降的室壓與時間，在給定的時間內測定經由岩樣的氣體流速和壓力降。根據這些量測結果可以確定樣品的有效氣體滲透率及克氏滲透率。

### 三、研究成果

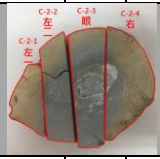


本研究樣品來源包含三類：(1)由自然科學博物館提供高雄甲仙及大崗山地區露頭出露之碳酸鹽岩樣品；(2)高雄甲仙及大崗山地區出露碳酸鹽岩露頭周邊探勘井之岩心或岩屑樣品；(3)本研究野外採樣取得高雄甲仙四德巷、牛埔、班芝埔、白雲仙谷、油礦巷二號橋及那瑪夏楠梓仙溪露頭出露之碳酸鹽岩樣品，採樣地點標示如圖 2。取得的碳酸鹽岩樣品中，編號 C-18(大崗山嘉新水泥礦場 02)樣品在前處理剖切時發現樣品兩半顏色差異極大，故將分切樣品較深者分為編號 C-18-1，較淺者編號為 C-18-2；編號 C-2(四德巷 02)及 C-5(牛埔古冷泉)樣品形貌可明顯分辨出管狀，因此在前處理時特別依照管狀形貌將編號 C-2 樣品分切為 4 個樣品，編號 C-5 樣品分切為 3 個樣品。各樣品相關背景資訊彙整如表 1。



\*樣品無採樣座標紀錄者，搜尋地名標記其概略位置；底圖修改自經建版地形圖、臺灣中油公司十萬分之一地質圖。

圖 2、各樣品採樣地點示意圖

表 1、各樣品相關背景資訊

序號	樣品編號	區域	樣品名稱	地層	產狀	樣品來源
1	C-1	甲仙	四德巷 01	鹽水坑頁岩	管狀	科博館
	C-2	甲仙	四德巷 02	糖恩山砂岩	塊狀	本研究採樣
2	C-2-1	甲仙	四德巷 02(左一)			
3	C-2-2	甲仙	四德巷 02(左二)			
4	C-2-3	甲仙	四德巷 02(眼)			
5	C-2-4	甲仙	四德巷 02(右)			
6	C-3	甲仙	楠梓仙溪橋上游	鹽水坑頁岩	管狀	科博館
7	C-4	甲仙	牛埔	鹽水坑頁岩	塊狀	科博館
	C-5	甲仙	牛埔古冷泉	鹽水坑頁岩	塊狀	本研究採樣
8	C-5-1	甲仙	牛埔古冷泉(外層)			
9	C-5-2	甲仙	牛埔古冷泉(中層)			
10	C-5-3	甲仙	牛埔古冷泉(內層)			
11	C-6	甲仙	崩坪溪 01	鹽水坑頁岩	管狀	科博館
12	C-7	甲仙	崩坪溪 02	鹽水坑頁岩	塊狀	科博館
13	C-8	甲仙	阿滿溝	鹽水坑頁岩	管狀	科博館
14	C-9	甲仙	班芝埔 01	鹽水坑頁岩	塊狀	科博館
15	C-10	甲仙	班芝埔 02	鹽水坑頁岩	塊狀	科博館
16	C-11	甲仙	班芝埔 03	鹽水坑頁岩	塊狀	本研究採樣
17	C-12	甲仙	白雲仙谷 01	隘寮腳層	塊狀	科博館
18	C-13	甲仙	白雲仙谷 02	隘寮腳層	塊狀	本研究採樣
19	C-14	甲仙	白雲仙谷 03	長枝坑層	塊狀	本研究採樣
20	C-15	甲仙	油礦巷二號橋 01	鹽水坑頁岩	塊狀	本研究採樣
21	C-16	甲仙	油礦巷二號橋 02	鹽水坑頁岩	塊狀	本研究採樣
22	C-17	大崗山	嘉新水泥礦場 01	大崗山石灰岩	塊狀	科博館
	C-18	大崗山	嘉新水泥礦場 02	大崗山石灰岩	塊狀	科博館
23	C-18-1	大崗山	嘉新水泥礦場 02(深)			
24	C-18-2	大崗山	嘉新水泥礦場 02(淺)			
25	C-19	那瑪夏	楠梓仙溪哈麗奧爾橋	紅花子層	塊狀	本研究採樣

### (一)、碳酸鹽岩的礦物組成及形貌分類

本研究透過 X 射線繞射(XRD)測定 25 個樣品中的塊狀礦物結晶型態與碳酸鹽岩的相對豐度(圖 3)。分析的 25 個碳酸鹽岩樣品 Mg 含量介於 10 至 13 mol % 之間, Ca 含量介於 33 至 50 mol % 之間, 屬於低鎂方解石礦物, 其他礦物組成包含白雲石含量約在 31 至 73%, 以石英為主帶有少量綠泥石、伊萊石等黏土礦物(表 2)。參考 Chien 等(2013)之分類, 依據野外露頭觀察以及樣品碳氧同位素分析值, 將 20 個碳酸鹽岩樣品按照形貌、大小及產狀(表 3), 分為(1)大型角礫狀團塊, 代表露頭出現甲仙四德巷, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值範圍為-49.57 至-38.20‰,  $\delta^{18}\text{O}$  值範圍為 1.59 至 4.25‰; (2)巨型煙囪, 代表露頭出現甲仙四德巷, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值範圍為-43.14 至-17.20‰,  $\delta^{18}\text{O}$  值範圍為-7.64 至 3.36‰; (3)細管狀網絡, 代表露頭出現在甲仙牛埔,  $\delta^{13}\text{C}$  值範圍為-43.51 至 5.91‰,  $\delta^{18}\text{O}$  值範圍為-6.90 至-3.57‰。

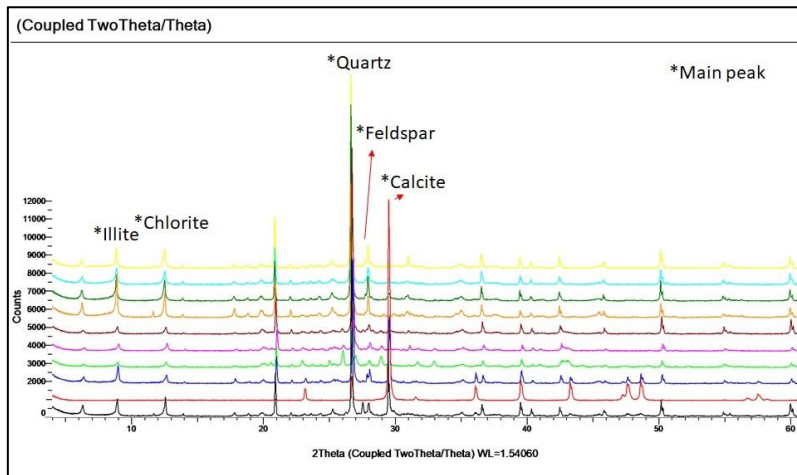


圖 3、碳酸鹽岩 XRD 圖譜示意

表 2、碳酸鹽岩的礦物組成

編號	樣品名稱	礦物組成
C-1	四德巷 01	白雲石、石英、伊萊石、方解石、鈉長石、綠泥石
C-2-1	四德巷 02(左一)	白雲石、石英、伊萊石、斜長石、方解石、綠泥石
C-2-2	四德巷 02(左二)	白雲石、石英、方解石、伊萊石、斜長石、綠泥石
C-2-3	四德巷 02(眼)	方解石、白雲石、石英、伊萊石、綠泥石
C-2-4	四德巷 02(右)	白雲石、石英、伊萊石、斜長石、綠泥石、方解石
C-3	楠梓仙溪橋上游	白雲石、石英、伊萊石、鈉長石、綠泥石、方解石
C-4	牛埔	白雲石、石英、伊萊石、綠泥石、鈉長石、方解石
C-5-1	牛埔古冷泉(外層)	白雲石、石英、伊萊石、方解石、斜長石、綠泥石
C-5-2	牛埔古冷泉(中層)	白雲石、石英、伊萊石、方解石、斜長石、綠泥石
C-5-3	牛埔古冷泉(內層)	白雲石、石英、伊萊石、方解石、綠泥石、斜長石
C-6	崩坪溪 01	白雲石、方解石、石英、伊萊石、鈉長石、綠泥石
C-7	崩坪溪 02	白雲石、石英、方解石、伊萊石、綠泥石
C-8	阿滿溝	白雲石、石英、伊萊石、鈉鈣長石、綠泥石
C-9	班芝埔 01	白雲石、伊萊石、石英、高嶺石、綠泥石
C-10	班芝埔 02	白雲石、伊萊石、石英、方解石、綠泥石、高嶺石
C-11	班芝埔 03	白雲石、石英、伊萊石、鈉長石、綠泥石
C-12	白雲仙谷 01	白雲石、伊萊石、石英、綠泥石、高嶺石
C-13	白雲仙谷 02	白雲石、伊萊石、石英、鈉長石、綠泥石
C-14	白雲仙谷 03	白雲石、伊萊石、石英、鈉長石、綠泥石
C-15	油礦巷二號橋 01	白雲石、石英、伊萊石、鈣鈉長石、方解石、綠泥石
C-16	油礦巷二號橋 02	白雲石、石英、伊萊石、鈉長石、綠泥石、方解石
C-17	嘉新水泥礦場 01	白雲石、霰石、方解石、伊萊石、石英、綠泥石
C-18-1	嘉新水泥礦場 02(深)	白雲石、石英、伊萊石、綠泥石
C-18-2	嘉新水泥礦場 02(淺)	白雲石、石英、伊萊石、綠泥石、方解石
C-19	楠梓仙溪哈麗奧爾橋	白雲石、石英、伊萊石、綠泥石、斜長石

表 3、碳酸鹽岩的形貌分類

編號	樣品名稱	大型角礫狀團塊	巨型煙囪	細管狀網絡	
C-1	四德巷 01		✓		 大型角礫狀團塊碳酸鹽岩露頭 (甲仙四德巷)
C-2-1	四德巷 02(左一)		✓		
C-2-2	四德巷 02(左二)		✓		
C-2-3	四德巷 02(眼)		✓		
C-2-4	四德巷 02(右)		✓		
C-3	楠梓仙溪橋上游	✓			 巨型煙囪碳酸鹽岩露頭 (甲仙四德巷)
C-4	牛埔		✓		
C-5-1	牛埔古冷泉(外層)			✓	
C-5-2	牛埔古冷泉(中層)			✓	
C-5-3	牛埔古冷泉(內層)			✓	
C-6	崩坪溪 01		✓		
C-7	崩坪溪 02		✓		
C-8	阿滿溝		✓		 細管狀網絡碳酸鹽岩露頭 (甲仙牛埔)
C-9	班芝埔 01		✓		
C-10	班芝埔 02		✓		
C-12	白雲仙谷 01		✓		
C-17	嘉新水泥礦場 01	✓			
C-18-1	嘉新水泥礦場 02(深)	✓			
C-18-2	嘉新水泥礦場 02(淺)	✓			
C-19	楠梓仙溪哈麗奧爾橋	✓			

## (二)、碳酸鹽岩的主要及微量無機元素組成

在指示冷泉碳酸鹽岩及滲流影響沉積物形成過程氧化還原條件變化的各元素濃度組合中，元素比值不僅可以說明元素的富集或分散程度，且被廣泛應用於沉積環境之研究，如  $U/Th$ 、 $V/Cr$ 、 $V/(V+Ni)$  等是常用的氧化還原環境之辨識指標(表 4)。編號 C-1 至 C-19 碳酸鹽岩樣品的  $V/Cr$  比值介於 2.89 至 9.63 之間， $U/Th$  介於 0.90 至 3.47 之間， $V/(V+Ni)$  介於 0.51 至 0.77 之間，除了編號 C-13(白雲仙谷 02)與編號 C-16(油礦巷二號橋 02)等二樣品，由微量元素比值法對應到沉積環境為次氧化環境(過渡帶)，其他所對應的樣品沉積環境皆為還原環境。

由於碎屑的影響，大塊岩石的微量元素組成不一定反應古環境自身的組成性質。鋁可以定義為鋁矽酸鹽分數的指標，在成岩過程中移動的能力很小。給定元素是否主要受碎屑成分控制，可以通過微量元素與鋁之間的相關性來檢驗(Tribovillard et al., 2006)。樣品分析結果顯示，微量元素 Mo、U、Cr、Cu、As、V、Ni、Pb 及 Th 對應 Al 的含量沒有相關性，說明不受陸源碎屑影響，Co 及 Zn 對應 Al 含量呈中度正相關(圖 4)，代表 Co 及 Zn 大部分可能存在於陸源碎屑或黏土礦物中。

Mo 含量可作為區分硫化條件和缺氧條件的可靠指標(Scott and Lyons et al., 2012)。在本研究發現碳酸鹽岩的地區中，所有樣品的 Mo 含量皆小於 25ug/g，指示研究區域過去的甲烷通量相對較低，使得厭氧甲烷氧化作用要在冷泉碳酸

鹽形成過程中產生硫化條件的來源僅限於孔隙水，由於僅有環境孔隙水中的微量元素要摻入冷泉碳酸鹽岩十分有限，導致樣品 Mo 含量偏低，形成的冷泉碳酸鹽岩以低鎂方解石或白雲岩組成為主(圖 5)。

整體的稀土元素於中稀土(Middle Rare Earth Elements, MREE)元素呈現一個微富集的山丘形貌(圖 6)，不符合海洋化學沉積物的典型海水模式且可能受到鐵錳氧化物的影響所呈現出類似富集的形貌；碳酸鹽岩未表現出明顯的 Ce 異常與開闊海水和非滲漏海相碳酸鹽有很大不同，可以合理的推論樣品之碳酸鹽是在受海水影響較弱的流體中形成的(圖 7、圖 8)。

表 4、微量元素比值與氧化還原之關係(修改自鄧建軍等，2007)

微量元素比值 氧化還原環境	V/Cr	U/Th	V/(V+Ni)
氧化環境	<2.0	<0.75	-
次氧化環境(過渡帶)	2.0~4.25	0.75~1.25	0.46~0.56
還原環境	>4.25	>1.25	0.6~0.82

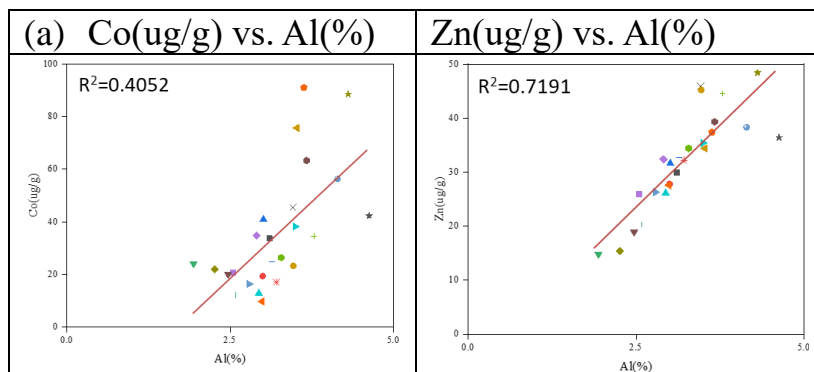


圖 4、碳酸鹽岩之微量元素 Co、Zn 與 Al 表現正相關

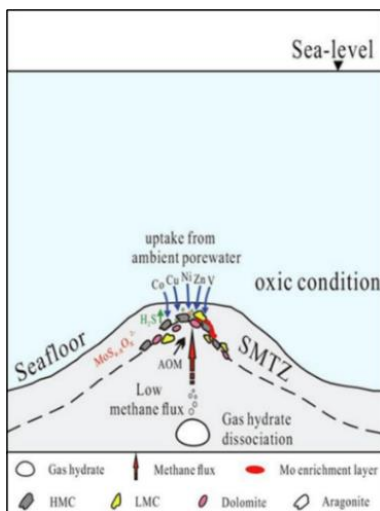


圖 5、甲烷冷泉碳酸鹽岩形成與 Mo 含量之關係圖(修改自 Deng et al., 2020)

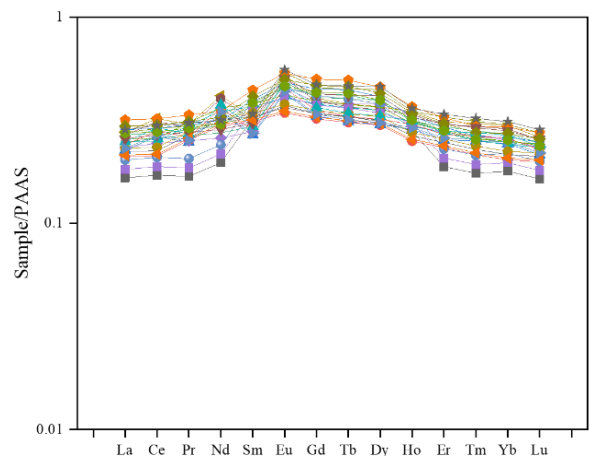


圖 6、碳酸鹽岩樣品與 PAAS(Post-Archean Australian Shale)歸一化後之 REE 趨勢

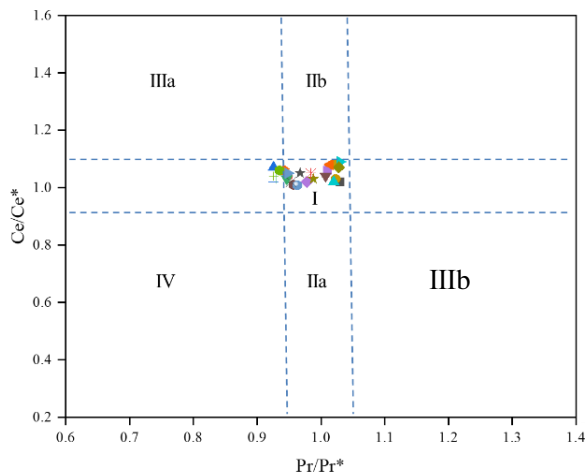


圖 7、碳酸鹽岩樣品於 PAAS 歸一化 REE 模式的( $Pr/Pr^*$ )與( $Ce/Ce^*$ )關係圖：I 指示無 Ce 異常；IIa 指示 La 正異常導致明顯的 Ce 負異常；IIb 指示 La 負異常導致明顯的 Ce 正異常；IIIa 指示真正的正 Ce 異常；IIIb 指示真正的負 Ce 異常；IV 指示 La 正異常偽裝成 Ce 正異常

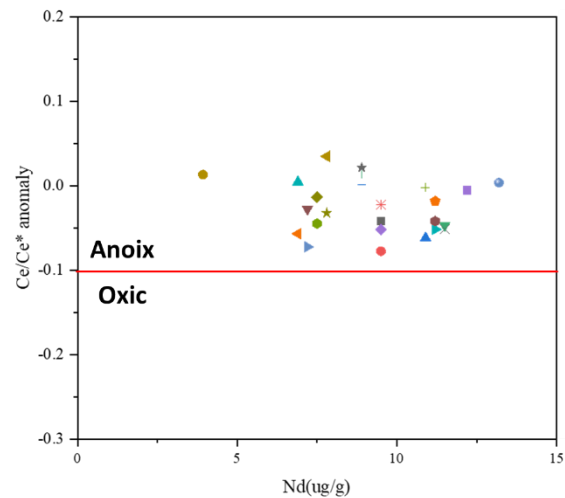


圖 8、碳酸鹽岩樣品  $Ce/Ce^*$  anomaly 與 Nd 濃度之關係圖( $Ce/Ce^*$  anomaly= $\log(Ce/Ce^*)$ )

### (三)、碳酸鹽岩的生物指標

樣品的正烷烴分布範圍最高碳數可以到  $C_{36}$ ，多數樣品最低碳數正烷烴類從  $C_{14}$  開始且呈現雙峰類型分布，表示大多數樣品為混合型有機物來源。使用高碳數正烷烴與低碳數正烷烴比值  $\Sigma nC_{22+}/\Sigma nC_{21-}$  進行分類時，樣品比值分布在 1.33 至 7.22，比值越大顯示陸生高等植物有機物來源占比較高，會出現這類混合型有機物情形，和淺海相的沉積環境有關，除了海相的有機物外，亦常會存在由陸地沖刷而來的陸生高等植物。此外，形成冷泉碳酸鹽岩主要是冷泉流體經過富含硫酸根離子( $SO_4^{2-}$ )之缺氧環境，在甲烷氧化古細菌和硫酸鹽還原細菌共同作用後產生一連串後續化學反應，使碳酸鹽礦物沉澱。考量樣品沉積環境應處於淺海環境，推測其  $Pr/Ph$  比值大多應會落於 0.8 至 3.0，結果顯示，所有樣品最大值出現在編號 C-13 白雲仙谷 02 樣品為 4.94，屬於氧化環境，其餘樣品分析結果診斷比值均小於 3，其中小於 0.8 共 12 個，表示其所處環境確實符合冷泉碳酸鹽岩生成所需條件。由於厭氧甲烷氧化作用之特徵化合物 Crocetane 與 Phytane 在氣相層析系統會有共析情形，但因兩者皆是屬於偏還原環境之生物指標化合物，因此採用共析物訊號峰  $Pr/(Ph+Cr)$  表示診斷比值進行計算。

在厭氧甲烷氧化作用的特徵生物指標方面(圖 9)，Crocetane 的化學分子名為 2,6,11,15-Tetramethylhexadecane，與 Phytane 為同分異構物，又稱藏花烷。因其只和 Phytane 結構兩個甲基之立體位置有所差異，因此其沸點相同，在氣相

層析系統會呈現共析現象，常使用共析物的離子碎片圖解析其特徵離子碎片判識(圖 10)。PMI 的化學分子名為 2,6,10,15,19-pentamethylcosane，係 C<sub>25</sub> 不規則直鏈型異戊二烯烷烴類，甲烷生成細菌 *Methanosarcina barkeri* 可生物合成此化合物，證實與生物性甲烷合成作用有關(Elvert et al., 1999)。由於此化合物常在現代有甲烷流體活動及厭氧甲烷氧化作用之沉積物或碳酸鹽岩中被檢測出來，近年來被廣泛應用於缺氧環境下甲烷氧化作用之生物指標化合物(Hinrichk et al., 1999; Pancost et al., 2003; Elvert et al., 2000; Peckmann et al., 2004)。Squalane 的化學分子名為 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane，係 C<sub>30</sub> 不規則直鏈型異戊二烯烷烴類，主要來自於細菌和古細菌，常見於生物合成的酯類中，亦會存在發生厭氧甲烷氧化作用的泥質沉積物和碳酸鹽岩中。以上三種化合物在冷泉碳酸鹽岩中均有可能會出現，並依據不同的環境條件使其含量有所差異，在本研究 25 個碳酸鹽岩樣品分析結果，除了編號 C-13 白雲仙谷 02 樣品不存在 PMI 化合物外，其餘樣品使用特徵離子碎片模式(m/z=85)都能偵測到此三種化合物存在。

萜烷類為有機地球化學中必然使用之重要生物指標，存在於大多數原油與岩石樣品中，可提供成熟度、沉積環境、有機物來源等重要訊息。本研究分析的 25 個碳酸鹽岩樣品中，有 23 個樣品落點集中在海相和湖相交疊處，僅編號 C-13(白雲仙谷 02)及編號 C-14(白雲仙谷 03)樣品落於河湖交疊處及三角洲環境，與前述其他分析結果推論一致，其碳酸鹽岩形成環境多偏向還原環境(圖 11)。類固烷在原油辨識生物指標化合物中常用做指示有機物來源，其主要是由藻類、浮游生物或高等植物中前驅物(Precursor)經低溫演化產生，一般原油中類固烷主要分布在 C<sub>27</sub> 至 C<sub>30</sub> 範圍，C<sub>27</sub> 與 C<sub>28</sub> 類固烷來源為藻類與水中生物，C<sub>29</sub> 類固烷來源為高等植物(Onojake et al., 2015)。將各樣品的類固烷(m/z=217)特徵離子碎片積分值計算三者比例，顯示多數樣品集中在陸源處，編號 C-13(白雲仙谷 02)及 C-14(白雲仙谷 03)樣品則是落於高等植物範圍(圖 12)。

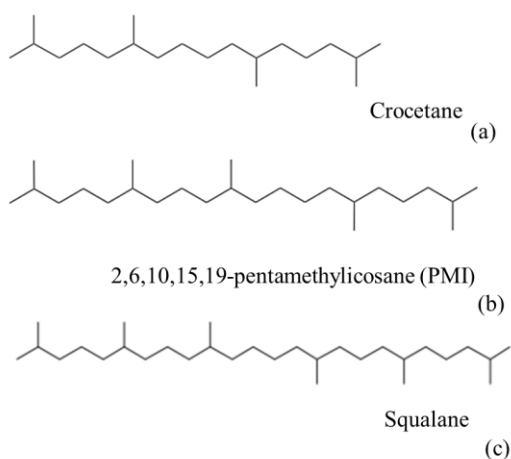


圖 9、厭氧甲烷氧化作用主要產生之三種生物指標化合物

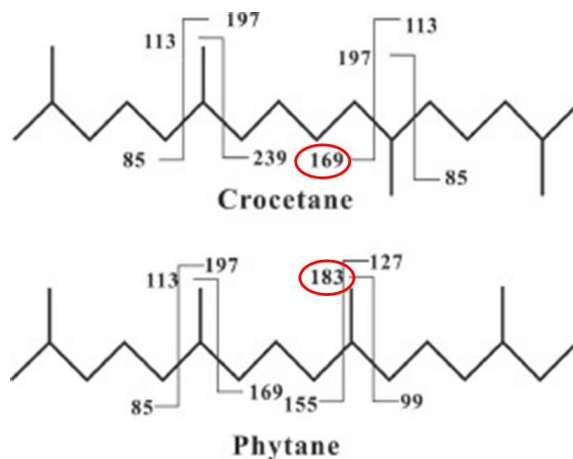


圖 10、Crocetane 與 Phytane 特徵離子碎片

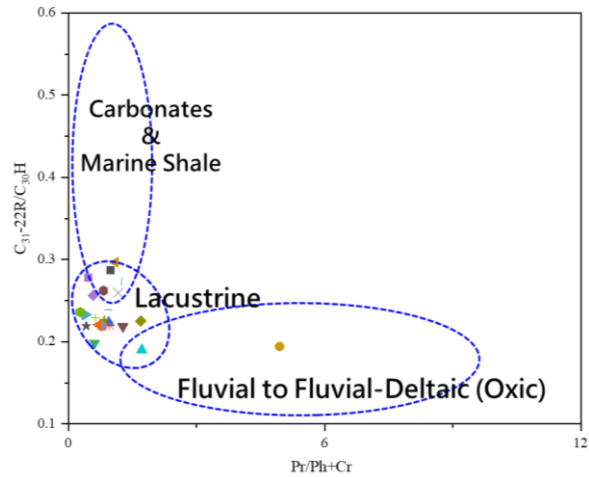


圖 11、碳酸鹽岩樣品  $C_{31-22R}\text{-hopane}/C_{30}\text{-hopane}$  對  $\text{Pr}/(\text{Ph}+\text{Cr})$  分布圖

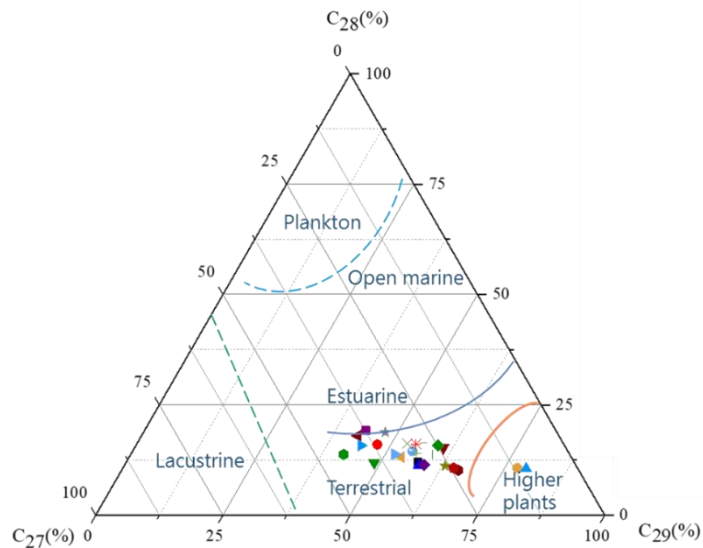


圖 12、碳酸鹽岩樣品  $C_{27}\%$ - $C_{28}\%$ - $C_{29}\%$  sterane 三角圖

#### (四)、高屏地區碳酸鹽岩儲集潛能研究

因儲集層的特性是控制油氣蘊藏量與生產開發的重要元素，碳酸鹽岩儲集層類型的研究以及控制儲集層特性的因素，更是研究碳酸鹽岩探勘不可或缺的要項。本研究針對臺灣西南部碳酸鹽岩體進行儲集特性研究，了解碳酸鹽岩在研究區域之分布與其孔隙特性。依據本公司歷次地質調查結果指出該區域碳酸鹽岩體分布略呈線性排列，由東北向西南依序為大崗山、小崗山、半屏山、龜山及壽山，另還有分布於高雄市南部的鳳山石灰岩。沉積於更新世地層之上的石灰岩包含大崗山石灰岩、小崗山石灰岩、半屏山石灰岩及龜山石灰岩，層位約在上部古亭坑層之頂部；壽山石灰岩可能為第四紀沉積物，而嶺口礫岩之上半部應為陸相沉積，鳳山石灰岩之層位則相當於上部古亭坑層，主要為生物碎屑，少部分為原地生長礁體。臺灣西南部各石灰岩除高雄石灰岩以外皆位於上部古亭坑層之頂部。其中半屏山石灰岩、高雄石灰岩、大崗山石灰岩及小崗山石灰岩皆為珊瑚礁石灰岩，而龜山石灰岩則為碎屑石灰岩，主要由貝類化石碎

粒及少許珊瑚碎粒和小礫石組成。

為進一步確認臺灣西南部碳酸鹽岩體的孔隙率及滲透率，本研究針對編號 C-1 至 C-19 樣品體積足以鑽取 1 吋岩心栓者進行孔滲分析，然而此類碳酸鹽岩樣品因過於緻密使孔隙率及滲透率不佳，且分布範圍較為侷限。另於高雄地區出露較大範圍碳酸鹽岩體之露頭，採集編號 L-1 至 L-19 共 19 個碳酸鹽岩體露頭樣品。其中編號 L-4 的大崗山石灰岩樣品、編號 L-13 的鳳山石灰岩樣品及編號 L-16 的壽山石灰岩樣品具有良好的孔隙，孔隙率可達 32%；而編號 L-4 的大崗山石灰岩樣品、編號 L-11 和編號 L-13 的鳳山石灰岩樣品及編號 L-14 的壽山石灰岩樣品具有良好的滲透率(大於 500mD)。

將本研究碳酸鹽岩體露頭樣品孔滲分析結果依據 North(1985)之分類繪製孔隙率與滲透率關係圖，發現以原生珊瑚礁組成為主的大崗山石灰岩、小崗山石灰岩、半屏山石灰岩及高雄石灰岩，其孔隙率與滲透率在關係圖中大多落於碳酸鹽岩的分布區間內，其中編號 L-5 的小崗山石灰岩及編號 L-10 的半屏山石灰岩樣品具有相對較高的滲透率，推測可能具有裂隙或是出露地表受風化作用所致；而部分壽山石灰岩及鳳山石灰岩因為由珊瑚碎粒及貝類化石碎粒和少許小礫石組成之碎屑石灰岩，其發育較多可連通孔道，加上年代較為年輕，受成岩作用輕，故其具有較高的滲透率(圖 13)。

整體而言，孔隙率佳，具有油氣儲集潛能，但本研究樣品滲透率多在 0.1 毫達西(md)之下，不利油氣移棲及生產，需以位於應力破裂帶且裂隙發達的碳酸鹽岩作為探勘標的，方能降低探勘風險，增加探勘成功機會。

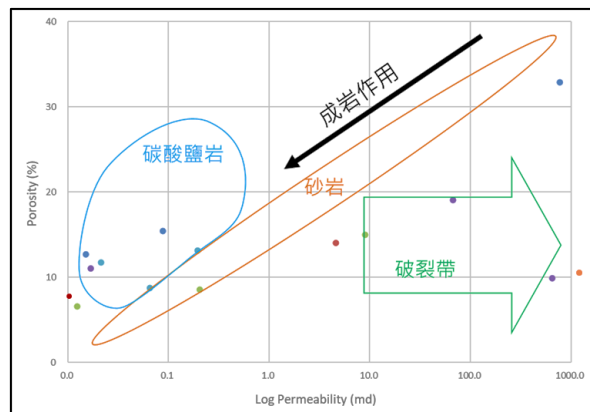


圖13、碳酸鹽岩體樣品孔隙率與滲透率關係圖(修改自North, 1985)

#### 四、誌謝

本研究特別感謝國立自然科學博物館提供高雄甲仙、大崗山地區冷泉碳酸鹽岩樣品以及對採樣工作的協助，並感謝王士偉主任對於臺灣西南部冷泉碳酸鹽岩特性及探討議題等給予的啟發。

#### 五、參考文獻

林殷田、賴光胤、伍允豪、徐敬閔(2019)，高屏地區石油系統地化特性分析及模擬，探採研究彙報，第 42 期，第 126-145 頁。

- 郭政隆、紀文榮、吳素慧、孫智賢、張錦澤(2006)，臺灣西南部油氣來源及生油岩潛能研究，經濟部石油基金獎勵石油開發技術研究發展，105 年度期末報告。
- 溫大任、莫慧偵(2016)，臺灣西南地區天然氣資源調查及評估計畫，經濟部石油基金獎勵石油開發技術研究發展，105 年度期末報告。
- 鄧建軍、石學法、李雙林(2007)，北黃海淺表層沉積物微量元素的分布及其早期成岩作用探討，海洋地質與第四紀地質，第 27 卷，第 3 期，第 43-50 頁。
- Chien, C. W., Huang, C. Y., Chen, Z., Lee, H. C. and Harris, R. (2012). Miocene shallow-marine cold seep carbonate in fold-and-thrust Western Foothills, SW Taiwan. *Journal of Asian Earth Sciences*, Vol. 56, pp. 200-211.
- Deng, Y., Chen, F., Hu, Y., Guo, Q. J., Cao, J., Chen, H., Zhou, J. H., Jiang, X. X. and Zhu, J. (2020). Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea. *Ore Geology Reviews*, Vol. 125, pp. 1-19.
- Elvert, M, Suess, E. and Greinent, J. (2000). Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Organic Geochemistry*, Vol. 31, pp. 1175-1187.
- Elvert, M, Suess, E. and Whiticar, M J. (1999). Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C20 and C25 irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften*, Vol. 86, pp. 295-300.
- Hinrichk, K. U., Hayes, J. M. and Sylva, S. P. (1999). Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, Vol. 398, pp. 802-805.
- North, F.K. (1985). *Petroleum Geology*. Allen and Unwin, London, pp. 607.
- Onojake, M. C., Abrakasa, S. and Osuji, L. C. (2015). Chemometric representation of molecular marker data of some Niger Delta crude oils. *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 24, No.2. pp.139-143.
- Pancost, R. D. and Sinninghe Damste, J. S. (2003). Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings. *Chemical Geology*, Vol. 195, No. 1, pp. 29-58.
- Peckmann, J. and Thiei, V. (2004). Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, Vol. 205, No. 3, pp. 443-467.
- Scott, C. and Lyons, T. W. (2012). Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, Vol. 324-325, pp. 19-27.
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T. and Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, Vol. 232, pp. 12-32.