

[研究新領域報導]

深海甲烷水合物探測設備之開發 (II)

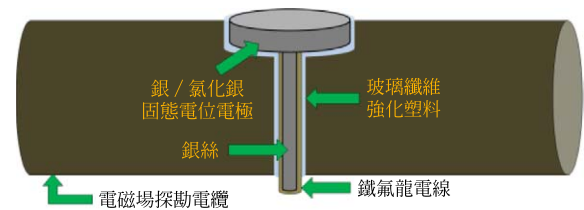
國立中山大學海下科技研究所 王兆璋 陳信宏 邱永盛
 國立台灣大學工程科學暨海洋工程系 陳琪芳 郭振華
 國立成功大學光電科學與工程系 曾碩彥
 大同大學化工系 林正裕

本文延續本刊第二十七卷第三期「深海甲烷水合物探測設備之開發」一文[1]，於前文中已介紹了我們在「能源國家型科技計畫-地熱及甲烷水合物主軸」支持下執行「甲烷水合物海域探測與採樣工程技術之研發」完成開發並交付科學團隊使用的設備：深海雙絞線儀器拖曳平台 ATIS (Abyss Twist-Pair Imaging System)與深海拖曳式光纖探測系統 FITS (Fiberoptical Instrumentation Towed System)。本文延續前文，介紹電磁探測、雷射拉曼散射儀與近底底質剖面聲納的開發成果。

電磁探測固態電位電極開發

天然氣水合物具高電阻之特性[2]，故可藉由電磁場勘探系統了解海床下電阻之變化，以協助天然氣水合物調查與探勘。海水具高腐蝕性及壓差變化大，需要一具高耐海水腐蝕性、穩定性及精密度之電極作為深海電磁場探測，雖然目前並無針對海下電磁場勘探系統電位電極之開發研究，但深海上針對採油平台、海底管線、碼頭、船舶等其金屬結構電化學腐蝕量測已發展多年[3]。於這些電化學腐蝕量測項目中，高精密度及穩定性的參考電極是量測時相當重要的元件，其用來監控量測金屬於腐蝕環境下電位的比較電極。目前常被使用的參考電極為：氫電極、甘汞電極和銀 / 氯化銀電極。一般參考電極外殼多為玻璃所製而易破損導致電極內部電解液流出污染量測環境。故其於深海高壓環境將較不適用。

而銀 / 氯化銀固態參考電極不僅同時具備穩定性高、可逆性佳、溫度係數低等優點[4]，同時在長時間電化學量測中，其精準度能達到

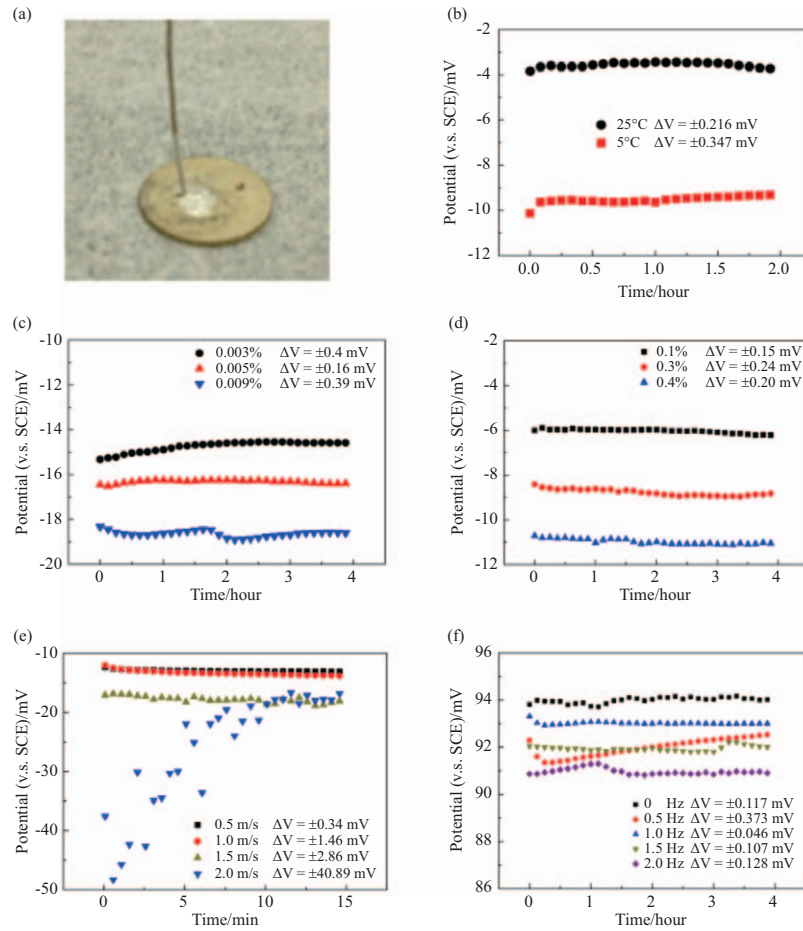


圖一 銀 / 氯化銀固態電位電極壓鑄於電磁場探勘系統接收電纜之示意圖。

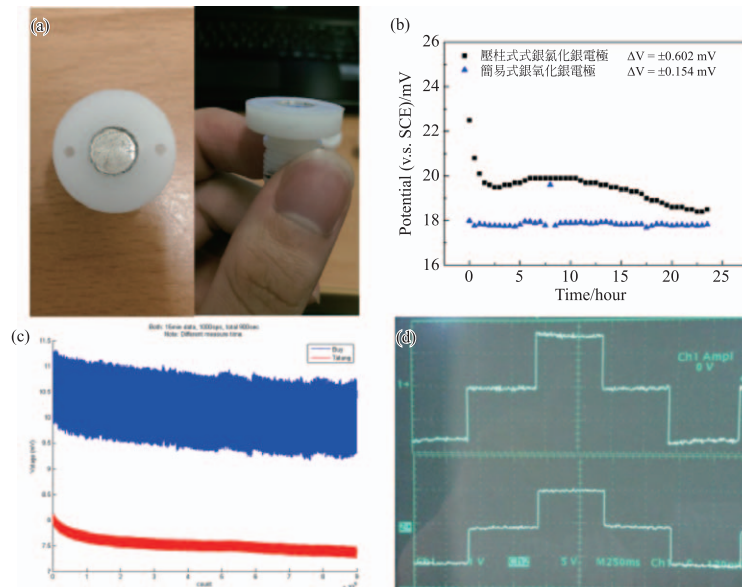
± 0.1 mV，故相當適合用於深海研究的環境下。

本團隊已於成功使用粉末壓片法，研製出簡易式固態銀 / 氯化銀電極（如圖二(a)），並藉由電化學量測檢驗其於常壓海水環境下電極穩定性，如溫度、海中離子及水流等效應對電極穩定性之影響。經測試評估，此固態電位電極不論於常溫或 5°C 的測試環境下，其電位變化幅度則皆在 ± 0.35 mV 以內（如圖二(b)）。而各式海洋離子種類、濃度，如溴離子其濃度在 0.009wt% 內、硫酸根離子其濃度在 0.5wt% 內，此電極電位變化也僅在 ± 0.40 mV 以內。變化幅度皆 < 0.5 mV。表示海洋離子對於固態電位電極的影響甚小，表現穩定（如圖二(c)-(d)）。而當模擬海水流速及探勘船電纜震動效應時，不論海水流速在 1.5 m/s 或震動頻率在 2Hz 內，此固態電極也皆展現出優異的穩定性，其電位變化幅度約為 ± 0.45 mV（如圖二(e)-(f)）。

本團隊進一步將固態電位電極壓鑄於電磁場探勘電纜上（如圖三(a)），並於十米深淺海進行實驗、收集實地數據。目前壓柱式電極於進行電位穩定性量測時其達穩定之時間較簡易式電極長。可能是因為銀 / 氯化銀電極於壓鑄時受力不均，使得電極結構鬆散且表面帶有些許銀 / 氯



圖二 (a)簡易式電極圖 (b)固態電位電極於室溫(25°C)與低溫(5°C)電位變化圖, (c, d)固態電極之電位在溴與硫酸根等海洋離子下電位曲線圖, (e)在不同流速下, 固態電極之電位變化圖, (f)圖為開路電壓條件下, 固態電位電極於不同震盪頻率之電位曲線圖。

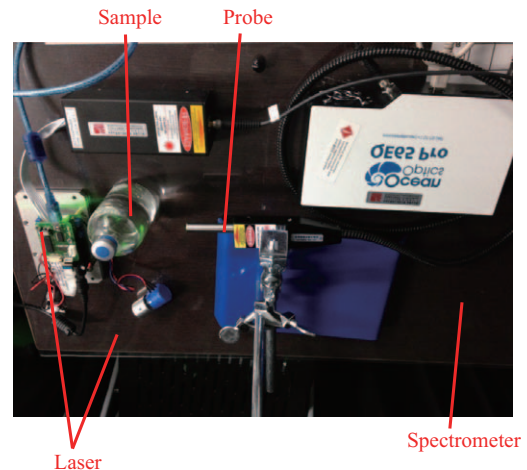


圖三 (a)壓柱式電極圖, (b)壓柱式電極與簡易型電極穩定性比較圖, (c)壓柱式電極與商用電極做穩定性比較圖, (d)壓柱式電極應答反應時間測量。

化銀粉末，進而影響到固態電極之電位穩定性（如圖三(b)）。然而其電位穩定性仍十分優異。此外進一步將壓柱式電極與商用電極進行穩定性比較。可發現壓柱式電極的穩定性較商用電極佳（如圖三(c)）。電磁場探勘系統藉由金屬電極發射電流訊號，藉海水傳至固態電位電極接收，以其回應之電場探討天然氣水合物。作為電磁場探勘系統之接收器，過高的掃描速率，會使電極的表面比其內部更快速充電，電極內部可能無法瞬間回應電位之改變，造成電極內部相較於電極表面產生應答延遲(response delay)，進而影響探勘電流訊號的真實性。在電化學應答延遲現象實驗中，以恆電位儀對銀/氯化銀固態電位電極施加電流，此時電極會反應一相應之電位所示，經測試發現此自製壓柱式銀/氯化銀電極具有良好的應答反應時間（如圖三(d)）。上述結果代表所製備的固態銀/氯化銀電極具相當潛力作為電磁場探勘系統電位電極之應用。

雷射拉曼散射儀之開發

拉曼散射是由光與散射物質分子的震動模態交互作用所產生[5]。自發性拉曼散射一般非常的微弱，大約只有 10^7 分之一的入射光被散射。而散射光子產生的頻率偏移對應於分子震動能量的變化。因為特定的鍵結與對稱性可以對應到特定的震動模態，若是利用光譜學的方法來解析此頻率偏移，則可得到對應此分子結構與所在環境的光譜『指紋』。利用激發光源照射待測物，並觀察所散射之信號非彈性碰撞所散射之光子，我們可量測到拉曼信號；因此，拉曼光譜是一非破壞性之量測技術，且待測物不需特殊處理，特別適合使用在液體、固體和氣體的檢測上。相較於傳統深海研究從深海取回樣本，在船上或岸上做分析，而影響到樣本的溫度與壓力等等，拉曼散射提供了一個即時於深海中監測化學變化的技術[6]；而且，拉曼光譜儀可利用光纖耦合的光學探頭等元件，非常適合改裝並放至於深海載具上。另外，一般深海研究的感測器，一般只能對特定物質做偵測，對於深海環境裡豐富的研究主題有其限制，拉曼光譜可用來辨認大量不同的物質且敏感度高，相較一般感測器來說，應用範圍極廣。過去的實驗已證實可利用拉曼散射在海裡量測 sI methane 和 sII methane+ethane 水合



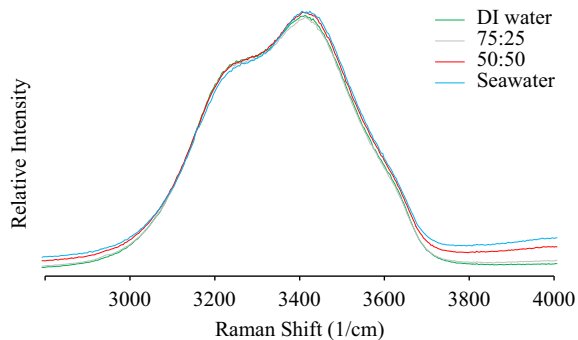
圖四 海下拉曼光譜儀原型機與實驗配置。

物[7]，因此，若能發展深海下可用之拉曼光譜儀將有極大價值。

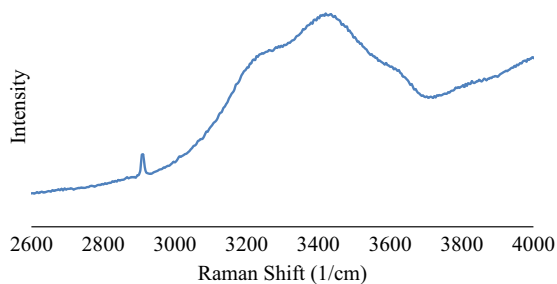
一般常見拉曼光譜學使用之光譜儀有很多可動式元件，需要在無震動的環境下進行光譜的量測。另外，深海下的溫度與壓力可能會造成光譜儀中光學路徑的偏折。因此，我們希望光譜儀中可動式元件越少越好，以因應深海環境之需求。此外，因為深海無人載具上的空間與載重量有限，對於光譜儀之體積與重量皆有嚴格要求；然而，光譜儀之解析度和其焦距乃正相關[8]，而焦距又與光譜儀之體積成正比；因此，要同時縮小光譜儀之體積並維持高解析度，則需要更優秀之光學設計與更高效率的色散元件。另一挑戰乃增加光譜儀之敏感度。敏感度之增加有助於資料擷取的速度、並可能使光譜儀運用於微量元素之探測[9]，更優良之感測器、光學元件與光纖等皆有助於敏感度的提高。

本團隊目前已將光譜儀、光纖探頭、雷射整合，完成如圖四海下拉曼光譜儀原型機的建置。為進行系統整合測試，我們首先測試去離子水(DI water)、海水(seawater)、以及去離子水與海水在不同比例下混合，置於樣本瓶中，圖五所示之拉曼光譜為不同樣本之 O-H stretching band 拉曼光譜，可看出不同鹽度的樣本對於 O-H stretching band 的光譜特徵影響不大，也證實海下拉曼光譜儀原型機能夠量得樣本之拉曼特徵信號。

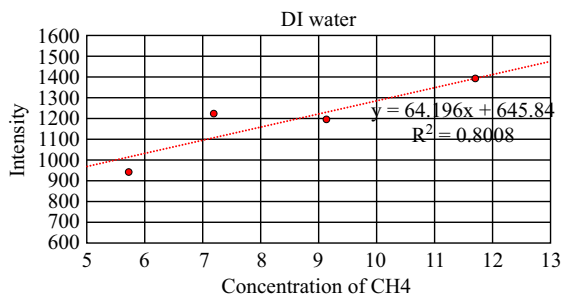
為測試儀器對甲烷拉曼信號之敏感度，我們製備甲烷水溶液，利用圖四海下拉曼光譜儀原型



圖五 水在不同鹽度下，O-H stretching region 的拉曼光譜（去離子水：DI water，海水：seawater，兩者不同體積混合）。

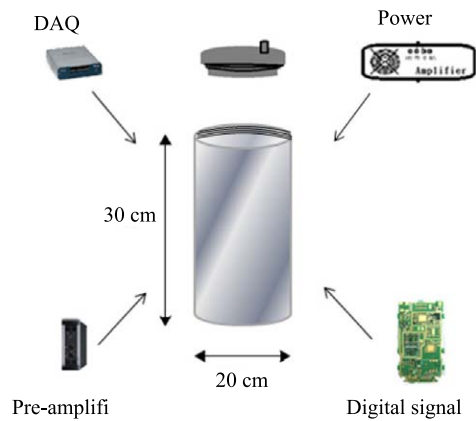


圖六 甲烷去離子水溶液之拉曼光譜



圖七不同濃度甲烷水溶液與拉曼光譜峰值之關係

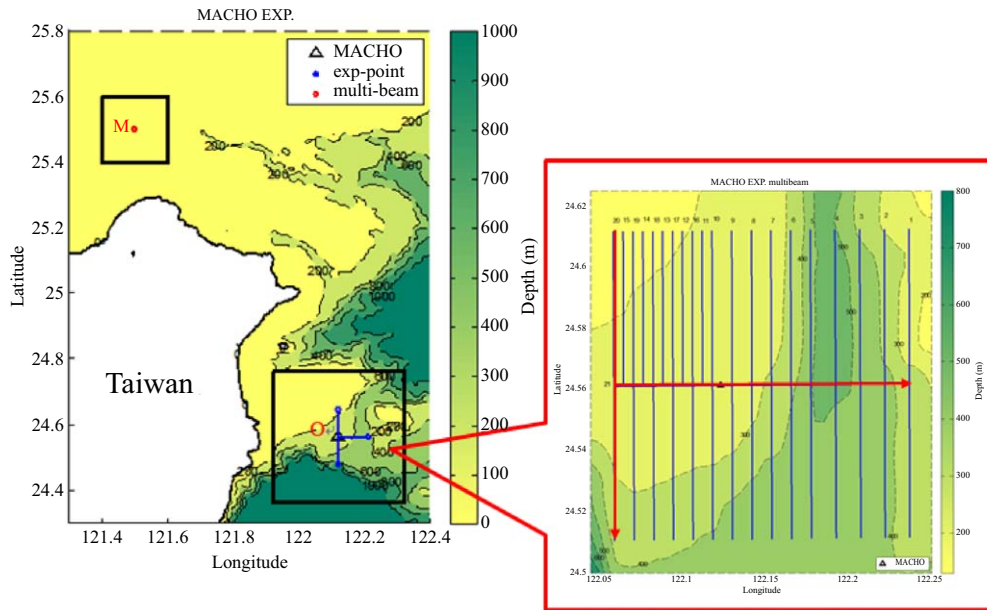
機，我們進行甲烷水溶液拉曼光譜的量測。圖六為積分時間 10 秒後之甲烷水溶液測量結果， 2912 cm^{-1} 位置上的 Raman shift peak 是氣態甲烷的特徵峰，是 C-H 的對稱振動模所造成的。我們亦製備不同濃度之甲烷水溶液，並量測不同濃度下拉曼信號之峰值，量測結果如圖七。由圖七可見，甲烷濃度與拉曼光譜信號峰值成一線性關係，由此量測可測定出儀器之靈敏度。在後續之研究中，我們將改變量測條件以測定此海下拉曼光譜儀原型機之靈敏度。



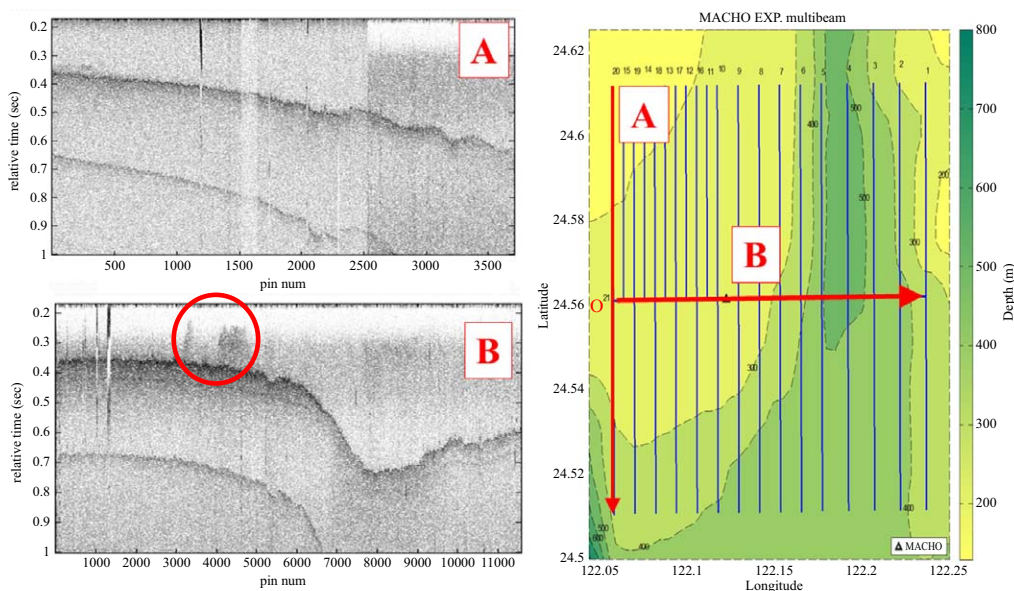
圖八 示意圖（上）；內部構造圖（下）

近底底質剖面聲納的開發

本聲納系統用以探測天然氣水合物上方表層沈積層之結構與物理參數，同時探測其上方表層裂縫所滲出之氣體，以幫助評估天然氣水合物之可能蘊藏地，並提供詳細表層底質結構資料於後續開採使用。此構想是根據過去對於天然氣水合物蘊藏區域地質特性之研究發現，首先，由於天然氣水合物常出現在較均質的地層中，且沉積物中平均孔隙率與平均甲烷含量之間會有正比的關係，利用掃頻聲納系統如圖八對海床進行垂直探測可獲得清楚的層次回波訊號，除了可用於分析沉積物之結構特性外，掃頻聲納之回波訊號尚可用於反算底質物理參數，包含孔隙率、透水率、粒徑大小、聲速、密度、以及衰減係數等，結合沉積層的結構及其物理參數，可為天然氣水合物蘊藏地及蘊藏量之判斷與估計提供更完整之資訊。



圖九 O 點海域系統測線圖(紅線為掃頻聲納系統拖曳測線、藍線為 multi-beam)



圖十 O 點掃頻聲納系統測試結果，紅圈為資料分析偵測到之異物

其次，天然氣水合物所釋放出來的甲烷氣體會由沉積層孔隙竄出產生大量氣泡，除了造成大量的有機質沉積物快速堆積外，氣泡之存在也對聲波之反射造成影響（強反射），並產生氣泡噪音，因此可使用掃頻聲納系統探測氣泡之出現地點與氣泡量，以幫助判斷甲烷氣體的濃度與天然氣水合物蘊藏量。基於上述觀察，可運用掃頻聲納垂直入射底床以量測底床沉積層特性，並以此協助判斷沉積層下方是否可能有天然氣水合物存在及其蘊藏量。

圖九及圖十為 102 年以自組式掃頻聲納系統於台灣東北海域 O 點探測之結果，探測作法為訊號發射及訊號接收換能器裝設於拖曳載具上，以鋼纜拖曳進行實驗，實驗進行時訊號發射器發射訊號，而接收器持續接收訊號，進行一發一收之探測。除了以回波訊號強度分析底床層次結構外，在底質參數反算部分，以 Biot Theory 結合反射係數與衰減係數反算表層沉積物之物理參數包括透水率、孔隙率、聲速、密度、與吸收係數等，反算流程乃是以掃頻聲納探測底床搜

集之資料計算出反射係數(Reflection Coefficient)及衰減係數(Attenuation Roll-off)，利用所得之反射係數可進一步計算孔隙率(Porosity)、沉積物粒徑大小(Mean grain size)及其它底質參數，這些參數提供了表層結構特性。在獲得反射係數及衰減係數量測值後，即可以 Biot Theory 結合兩組量測資料進行底質聲學參數反算，獲得底質聲速、密度以及吸收係數。結果與實際岩芯採樣結果一致皆為泥底並與歷史資料吻合，資料結果更甚細緻。

上述計算可使吾人等將底床沉積層性質轉化至反射係數及衰減係數上，由於甲烷氣之出現、底棲生物之聚集、以及底質之均勻度都將影響回波強度，並且進一步影響反射係數與衰減係數，藉由觀察此二係數之變化有助於判斷底床沉積物是否有異常現象，以進行天然氣水合物蘊藏區域之探勘。

結 論

續前文[1]，本文中介紹的開發成果，可望成為海洋科學研究團隊的關鍵工具，計畫之執行也陸續培養國內在水下光學、機電整合工程技術研發與應用之相關人才。本「甲烷水合物海域探測與採樣工程技術之研發」計畫乃是一個結合學理與實務應用的系統整合研究，從問題定義到解決問題都有明確的研究方法、學理依據、以及執行步驟，所以對於參與此計畫之人員均獲得紮實訓練。過程中與國內業者共同討論，也帶動了國內投入海洋儀器設備開發的發展，是一個成功結合學官產的計畫。

致 謝

本計畫感謝國家能源計畫 NEPII，國研院海洋中心及玉豐海洋科儀之支持與協助。悼念台大地質系楊燦堯教授。

參考文獻

- [1] 王兆璋、陳信宏、邱永盛、陳琪芳、郭振華、曾碩彥、林正裕，深海甲烷水合物探測設備之開發。自然科學簡訊，第 27 卷第 3 期，第 118-125 頁，2015 年。
- [2] Y. F. Makogona, S. A. Holditcha and T. Y. Makogonb, *J. Pet. Sci. Technol.*, **56**, 14 (2007).
- [3] M. J. Robinson, J. E. Strutt and J. A. Richardson, *Mater. Performance*, **5**, 46 (1984).
- [4] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Plenum (1989).
- [5] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic, (1992).
- [6] P. G. Brewer, G. Malby, J. D. Pasteris, S. N. White, E. T. Peltzer, B. Wopenka, J. Freeman, and M. O. Brown, *Deep-Sea Res. I*, **51**, 739 (2004).
- [7] K. C. Hester, S. N. White, E. T. Peltzer, P. G. Brewer, and E. D. Sloan, *Mar. Chem.*, **98**, 304 (2006).
- [8] W. Demtroder, *Laser spectroscopy*, Springer (1981).
- [9] J. D. Pasteris, B. Wopenka, J. J. Freeman, P. G. Brewer, S. N. White, E. T. Peltzer, and G. E. Malby, *Appl. Spectrosc.*, **58**, 195A (2004).
- [10] 鄧瑞斌、林再興，二十一世紀的新能源—天然氣水合物。國家科學委員會科學發展月刊，第 361 期，第 62-65 頁，2003 年。
- [11] *Discover Sub-Bottom, Technical & User's Manual, V 2.1*, EdgeTech. (2003).
- [12] S. G. Schock, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **29**, 1200 (2004).
- [13] S. G. Schock, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **29**, 1218 (2004).
- [14] K. L. Williams, D. R. Jackson, E. I. Thorsos, D. Tang, and S. G. Schock, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **27**, 413 (2002).
- [15] 邱永盛、王崇武，「臺灣週邊海域（東南）底質地音參數反算技術精進與 ASORPS 結合之特性研究—運用變頻聲納與 Biot 模式進行 Objective Mapping」，海軍教準部 101 年國防科技學合研究案期中研討會，高雄，民國 101 年 6 月 25 日(2012)
- [16] 邱永盛、王崇武、劉家瑄、陳琪芳，「運用變頻聲納與 Biot 模式反算東北海域底質特性之研究」，第 14 屆水下技術研討會暨國科會成果發表會，旗津，民國 101 年 5 月 4 日(2012)
- [17] L. Y. S. Chiu, A. Chang, Y.-T. Lin and C.-S. Liu, *IEEE J. Ocean. Eng.*, **40**, 222-236 (2015).