

深海底的化學反應

洪君如

國立臺灣師範大學物理系

一、深海底的化學環境

衆已週知，地球表面的 70 % 是海，其中大約 80 % 較 2,000 公尺爲深，57 % 較 4,000 公尺爲深的深海。深海底乍看之下似乎極其平靜，可是仔細一看便知曉有變化，活潑的化學反應正在進行中。

深海底到處均由玄武岩所組成，而且幾乎全是由含有所謂中央海嶺玄武岩（簡稱 MORB，缺乏 K_2O 與 Ti ，富有 Al_2O_3 ，而較其他玄武岩少含 K ， U ， Th ， Pb ， Rb 等）的特殊成分之火成岩所組成。在中央海嶺中軸部與斷裂帶的懸崖處，玄武岩露出在海底，觸及海水，但在其他地方則被厚度數百公尺到 2 公里的堆積物所蓋住。

深海底堆積物的大部分是所謂遠洋性黏土，包括海底噴出物經過風化的，海水析出的礦物，從海水表層附近落下積存的微小生物（浮游生物等）殼或火山灰。此外，在大陸與列島邊緣處有由陸上物質因地表滑落或亂泥流而被搬運的堆積物。

除表層附近（通常是數公分以內）以外，堆積物均受包覆物質的壓力而減少其空隙率，不讓海水通過，所以堆積物與海水之間的交互作用，僅僅限在海底表層。因此，海底堆積物成爲過去海洋環境的良好記錄。一般而言，深海底的地殼變動較陸上爲少，所以堆積物多半是由下向上依照年代順序連續堆積。利用活塞式去核器（piston corer）或深海掘鑿機，可以取得由表層往下的深海底堆積物垂直圓柱體，因此，分析這試料即可追蹤當地自開始堆積以來（通常是海底形成以來）的古環境。

反之，玄武岩層富有裂痕與互爲相連的空洞，而容易讓海水通過，所以露岩地帶的海水能在相當深處的岩石循環流動。一部分造岩礦物，即使在常溫附近，也和海水反應而變質，鐵等重金屬離子遂溶解在海水中。新形成的中央海嶺中軸部或海底火山，由於高溫岩漿上升到海底下數百公尺處，浸入岩石中的海水受熱達到攝氏數百度的高溫而變

輕，噴出在海底。本來包含在岩漿內的岩漿水（juvenile water）也可能上升到海底。

高溫的海水使周圍岩石中的各種重金屬離子溶解，同時把海水中的 SO_4^{2-} 變成 H_2S 。若這熱水直接噴出在海底而由周圍的海水來冷卻，則會產生重金屬硫化物與硫黃的析出物。

深海底層的海水係因兩極地方的海水受冷，密度增加，而下沉之後緩慢流到低緯度處的，一般言之較富於氧，溫度是 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ ，非常清澈。因熱水的噴出而產生的硫化物與硫黃，一碰到這較具氧化性底層水就迅速被氧化而溶解。如此，底層水不斷受到鐵，錳，鎳，鈷等重金屬離子的補給。然而，這些離子更進一步氧化就變成鐵或錳的氫氧化物及其共同沉澱物，析出在海底表層。一般認為這就是錳球（manganese nodule）或鈷華（cobalt crust）的主要來源。如此，在略為不同的各種條件之下，深海底的海水與固體發生反應，生成多種沉積物，包括將來的主要重金屬資源。此外，海水中的 Mg 過剩時，就析出在岩石中，而 Na 缺乏時，岩石就溶解在海水中，使海水的化學成分保持一定。

二、堆積物的氧化與還原

遠離大陸的深海底堆積物呈赤褐色，因而有紅黏土之稱。這是堆積物中的鐵離子被富有氧的底層水的氧化而產生的三價鐵離子 Fe^{3+} 的顏色。反之，海面表層的生物生產力很強，來自大陸的有機物頗多之地域，例如日本本州東方的北西太平洋或大陸斜面，爲了解有機物而底層水中的氧幾乎用盡，堆積物中的鐵離子變成 Fe^{2+} 而呈灰綠色。這就是所謂的藍黏土。

周圍被陸地所包圍的海，得不到富有氧的底層水之供給。來自河川的淡水較海水爲輕，幾乎不能到達底層。有機物不斷地從陸地運入海底，而海底的海水變成混濁，頗具還原性。鐵及其他重金屬變成硫化物，而堆積物則變成黑色。現在的黑海就是在這種狀態，數年出現一次的洪水，使含有砂土的沿岸水抵達海底，把底層的混濁缺氧水帶來表層，因而海水變成黑色，這是黑海名稱之由來。據說這時喪生而陳屍在岸上的魚，爲數不少。

現在的日本海，透過對馬海峽、津輕海峽、間宮海峽等，與外海相連，海水容易出入，而且冬季受到西伯利亞寒風冷卻的富有氧氣之北部海水下沉抵達海底，因此，海底表面具有氧化作用。堆積物表層呈赤褐色。然而，八千年前到數萬年前出現幾次冰河期

時，因海水被兩極地方形成冰冠（icecap）而耗去，全世界的海水面降低 100 公尺左右。在此期間，海峽（深度幾乎都在 200 公尺以內）不是涸乾，就是太淺，不能讓大量海水出入，所以日本海變成混濁，海底極具還原性。其證據可由堆積物試料明白顯示。

在日本海深海底（水深 3,700 公尺左右）所採取的長度 10 公尺之堆積物垂直圓柱狀試料顯示，表層數公分是赤褐色，表示現在日本海的海底在具有氧化性的環境中。其下方的堆積物是灰綠色的，再隔 2～3 公尺以下是發黑的，含有自生硫化鐵（autogenous iron sulfide）黃鐵礦（pyrite）的大塊結晶，肉眼可見。這堆積物的年代，由其中所含的硅藻等微化石可知，是數千年到一萬年，也就是在最後一次冰河期時堆積的。可見當時的日本海封閉，海水滯留，海底頗具還原性。這種海底，連水底生物也幾乎不能棲息。日本海堆積物上遺留很細的水平條紋，可能與季節變化的循環互相對應。許多水底生物做激烈上下攪拌的地方，不會出現這種很細的水平層構造。

類似於黑海或冰河期的日本海那種混濁海底，也存在於洛杉磯外海的大陸邊緣部分。在這海域中，北美大陸海岸與 200 公里外海之間的海底隆起成為障壁，富有氧的太平洋深層水進不來。流入海底的是相當於氧極小層的深度 2,000 公尺附近的中層水。而且這障壁所引起的湧昇流使生物的生產性提高，結果很多有機物堆積在凹處。如此形成的還原性堆積物，更增加其厚度，而受到深部地熱的溫熱時，就成為石油與天然瓦斯的寶庫，因此，在資源上深受重視。

三、碳酸鈣的堆積與溶失

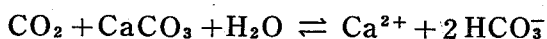
在海面表層附近繁殖後成為遺骸而降落海底的浮游生物（plankton），其外殼有石英質的（有孔蟲類 foraminifer 等）與矽酸質的（硅藻等）。尤其是有孔蟲類的數量最多，有時候整個海底被雪白微小粒子所覆蓋。

然而，水深超過 4,500 公尺左右時，這種堆積物完全不見了。海面表層附近棲息着相當多的有孔蟲類，這件事實可以採集表層浮游生物來證明。深度超過 4,500 公尺左右的海水，似乎有特殊的性質，能夠迅速溶解碳酸鈣。這深度叫做碳酸鈣消失深度（calcium carbonate depth，簡稱 CCD）。

為何發生這種深度，現在尚不清楚。雖然如此，可能與海水溫度，壓力與溶解的 CO_2 濃度有關。碳酸鈣的溶解量，在海水表層的深度大約 700 公尺以內處是過飽和，而超過這深度就變成不飽和，遲早會溶解。但若來自上方的碳酸鈣供給速率（亦即外殼的

降落量)大於溶解速率,則將累積在海底,而一旦開始累積,落在上面的堆積物就把下層與海水隔開,因此,再也不溶解。留為堆積物。

一般認為,碳酸鈣的溶解速率全視溶解在中層水及深層水中的 CO_2 濃度而定,其反應式可以表示如下:



CO_2 的溶解量增加,溶解速率也增加。一般而言,在海水表層處, CO_2 的溶解量因植物浮游生物的光合作用而減少,又因海底有機物的氧化與水底動物的呼吸而增加。水深超過 CCD 的地方,正好相當於 CO_2 溶解量豐富的中層水與深層水所在的領域。深層水的溫度較低($0^\circ \sim 4^\circ \text{C}$)而壓力較高,便於保留 CO_2 。

全世界的 CCD 平均值大約 4,500 公尺,但其深度因海域而頗多差異。一般而言,大西洋的 CCD 較深,巴哈馬羣島(Bahama Islands)外海與非洲西北部外海,有超過 5,500 公尺的地方。至於南大西洋,非洲中部外海的安古拉(Angola)海盆,其 CCD 最大,超出 5,400 公尺,開普敦西南方的開普(Cape)海盆是大約 5,100 公尺,而南美洲方面的巴西海盆是 4,800 公尺這件事實表示,從北極海流出來的北大西洋深層水,其 CO_2 溶解量最少,因而要使碳酸鈣溶解最為費時。南極底層水的 CO_2 溶解量稍多,而 CCD 稍減。

北極水受到陸地與列島的阻礙,不能進入北太平洋。以南方萬里迢迢流進來的南極底層水,在遠程旅行中逐漸溶入因海底物質氧化而產生的 CO_2 。在北太平洋海面表層,生物的生產力較強,大量有機物積存在海底,分解後使 CO_2 的溶解量增多。因此,北太平洋大陸沿岸的 CCD 較 3,500 公尺為淺。日本海的 CCD 更淺,在水深 1,000 公尺處,幾乎所有的碳酸鈣都溶解了。這也是因為日本海中深層水的 CO_2 溶解量多的緣故,顯示日本海海底的有機物不斷氧化,現在的垂直循環相當激烈。

至於太平洋赤道海域是例外,此處海面附近的生產力因赤道湧昇流而極強,甚至碳酸鈣的供給速率大於溶解速率。因此,CCD 超過 5,000 公尺。

在某地的海底鑽一個長孔來採集往昔的堆積物時,有時候發覺現在是遠較 CCD 為深的地方,却是含有石灰質堆積物。這可能有以下兩個原因:(1)在往昔某時期的 CCD 遠較現在為深;(2)CCD 不變而往昔的水深遠較現在為淺。

許多地點的深海掘鑿資料,其比較分析的結果可得下列兩件事實:(1)白堊紀以來,CCD 大約增減 2 公里;(2)中央海嶺剛形成時是不到 3,000 公尺的水深,在不到 1 億年中增加到 6,000 公尺以上。

四、錳球與錳殼

深海底的某些地區，往往出現直徑 1～30 公分的黑塊，其主要成分是錳與鐵的（氫）氧化物，所以叫做錳球，其化學成分因地而異，出入頗大，有幾乎不含鐵的，也有主要成分是鐵的（見表 1）。科學家已知，夏威夷東南方的海底（水深大約 5,500 公尺

表 1 錳球中的重金屬平均組成（重量百分比）

名 稱	大 西 洋	印 度 洋	太 平 洋	大 洋 洲
Mn	16.18	18.03	19.75	17.99
Fe	21.2	16.25	14.29	17.25
Ni	0.297	0.510	0.722	0.509
Co	0.309	0.279	0.381	0.323
Cu	0.109	0.223	0.366	0.233

），錳球像碎石路的鋪路石一般密佈着。這些錳球含有多量 Ni 與 Co，是未來的重金屬資源，普受注目。

錳球具有洋蔥狀球殼結構，中心核多半是變質的岩石片或磷灰石，有的還含有鯊魚的牙齒。層與層之間，偶而夾着含有微化石的泥土。從這化石可知，層與層之間經過將近數百萬年的時間。這項結果不一定表示錳球的成長需時甚長。一般認為，一層迅速附着後，暫時休息，然後其次一層開始成長。

錳球只分佈在海底表面，泥土下面幾乎不存在。球狀重金屬可能是來自下面所述熱水噴出，火山岩或河川的離子（ Mn^{2+} ， Fe^{2+} 等）溶解在海水中以後，在氧化物環境特別強烈的深海底附近被氧化而析出的。球塊的上面（與海水接觸的部分）與下面（與堆積物接觸的部分），其化學成分不同。通常 Mn，Cu 與 Ni 大都在下面，而 Fe 與 Co 則在上面。

錳球為何不被埋沒在堆積物中，這是科學界長期爭論的焦點。有人認為水底動物經常把錳球挖出來，使其暴露在海面，但這種說法不能說明大塊錳球的存在。另外有

人認為，底層流太強，堆積物無法形成，或堆積速率小於錳球成長速率處，錳球始能成長。錳球只能在堆積速率 1,000 年數毫米以下的紅黏土地帶，這件事實可以支持這種看法。

錳鐵氧化物有時候以球殼狀厚厚附着在海山斜面玄武岩的露岩上，厚度可達 15 公分以上。噴出在海底皆玄武岩熔岩與海水激烈反應後被擊碎，變質成為鈉雲母（paragonite），而從海水析出的磷酸鈣在鈉雲母中造出磷灰石。錳殼可能在這種磷灰石上比較容易成長。

科學家發現，特別是在水深 2,000 公尺附近的氧極小層所成長的錳殼，其 Co 含量遠較其他錳殼為多（2% 以上）。這是海底鈷的新資源，甚受注目。這可能是因為氧化條件不太強而 Mn 與 Fe 的附着速率較小，來自海水中的 Co 顯著密集的緣故。其成長速率似乎極其緩慢，截至目前，其分佈情形仍然不太清楚。

五、深海底熱水噴出與硫化金屬礦床

1979 年初夏，美國潛水船亞爾賓號在墨西哥外海的東太平洋海澎（海底山脈）山頂（水深 2,500 公尺）目擊 350°C 的熱水噴出。在大氣壓之下，水的沸點是 100°C，但在 250 大氣壓的海底，350°C 的水可不蒸發依然保持液態，在這過熱水中，溶解着來自周圍岩石的大量銅、鋅、鐵、金、銀、硫黃等。熱水噴出在海底時，立刻受到周圍海水的冷卻，以黑粉的形態析出重金屬硫化物，所以乍看之下是一片黑煙。一部分硫化金屬粉迅速凝固，在噴氣孔上造出煙囪。其他的粉末與硫黃則堆積在周圍的海底形成小山。在北緯 21° 的東太平洋海澎發現的硫化金屬礦床含有 Zn 28%，Fe 43%，Cu 6%，但不含 Mn。

同樣的熱水噴出，科學家也在南太平洋的加拉巴哥（Galapagos）海域與東北太平洋的加拿大外海發現，認為這是值得開發的重金屬資源。除此而外，雖然沒有熱水噴出，却有硫化金屬的地方，也為數不少。關島西北方的馬里亞納（Mariana）海溝與琉球西方的琉球海溝也有同樣熱水噴出的遺跡。

在加拉巴哥海域，熱水尚未到達海底表面之前即告冷卻，硫化金屬析出在海底下 600 公尺的枕狀熔岩內。海底表面有 20°C 左右的海水噴出來，冒出白煙。白煙中的主要成分是 Mn，而一部分 Mn 直接溶解在海水中。析出在岩石中的硫化金屬，因不再與海水接觸而可以一直保持數百萬年。深海掘鑿船曾經挖到這種地方。

堆積在海底的硫化物，多半被溶解在底層水中的氧來氧化，在數百年內溶解在海水中。有時候氧化繼續進行而變成像錳球那樣的氧化物。通常這氧化物上面會形成堆積物，因此，掘鑿古海底時，往往發現金屬氧化物在堆積物層與玄武岩層之間。一般而言，Fe較多，Mn較少。

六、深海底生物集羣

科學家發現，海底熱水噴出處的周圍，有很多環蟲類或雙殼貝類等生物集羣（colony），像沙漠中的綠洲般繁榮。噴出已告結束而只留下硫化物的煙囪或沉積物處，生物業已死絕，只有外殼散落在海底。這就表示集羣食物鏈源是由噴出來的熱水之能量來供應的。

由於光線照不到，深海底沒有植物。不能依靠光合作用來製造碳水化合物。由海面表層降下來的生物遺骸，僅靠它來維持集羣，營養絕對不夠。從熱水析出來的硫黃細菌，以 H_2S 為根底來製造高級化合物，再以它為餌，更大的生物才能生存。

有人認為，地球上的原始生命一定也是在這種氣氛（atmosphere）中誕生的。他們強調，如果相信原始地球的海中有很多地方噴出熱水，而生命在其中誕生，則根本不必假設雷放電作用，理論可以大幅簡化。根據他們的理論，熱水噴出孔附近，現在也正在產生新生命。這些新生命的大部分，不是立刻死亡，就是被原有的微生物給吃掉。他們正在努力從熱水噴出孔採集新生命。

科學家也發現，冷水漏出的地方也有雙殼貝類、環蟲類，以及海參的集羣。日本與法國合作進行的潛航調查「KAIKO計畫」，在御前崎南方的南海海溝東部與日本海溝靠陸地的斜面發現大規模生物集羣。這可能是因為南海海溝與日本海溝靠陸地方面的堆積物下面部分被壓縮，含有甲烷的海水被擠出來，通過斷層面而漏出海底表面，成為生物的餌之緣故。同樣的例子也出現在相模灣的初島外海（相模海溝的邊緣），北美洲俄勒岡州外海，與佛羅里達外海。甲烷原本不是在海底表面，而是在地下1~2公里處被地熱加熱到 $60^{\circ}C$ 左右以後再漏出來的。這件事可以根據「KAIKO計畫」所採集的水之分析來推定。在地下深處被加熱的甲烷，遲早會成為石油或天然瓦斯源，因此，正在受到科學家的注意與關心。

參考資料：「化學工業」，1986年8月號，日本化學工業社。