

大氣與海洋的形成

洪君如

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

在這廣大的宇宙中，有數不盡的星球。這些數不盡的星球中，只有我們所居住的這顆行星，地球，在其表面充滿著液態的水。地球的生物在這水中誕生，在水中經過長期進化之後，終於爬上陸地。沒有水，就不可能有地球生物的誕生。

唯有地球才有的水，何時以何種姿態，如何登場在地球表面？經歷如何的變遷歷史？化學家對這迷人的課題之研究，使這問題變成非常有趣。地球生物的誕生與進化的環境——大氣與水，其起源與進化的研究，可以說是適合太空時代的既神秘又實用的研究課題。

二、只有地球才有液態的水

水是司空見慣的東西。然而，沒有一樣東西比水更不可思議、更複雜。地球表面的 $\frac{2}{3}$ 是海水，其平均深度是3800公尺。地球實在可以稱為水的行星。

與地球幾乎同時形成的隕石，測量其年代即可推定，地球的年齡大約45億年。在北美東北方的島嶼格林蘭（屬丹麥），曾經發現由38億年的堆積物所組成的變形岩（metamorphic rock）。一般認為海洋的年齡與地球相同，大約45億年。此外，大家公認約35億年前，地球的生物在海水中誕生，在海中進化約30億年左右，終於在4.2億年前從海中登陸，因此可說海洋是地球生物的故鄉。只有地球才有的液體——水，明白其起源與進化，等於明白地球最具特色的部分。

爲什麼只有地球才有水呢？

這個問題可以解答如下。地球與鄰近的金星與火星一起繞太陽來運行。比地球更加靠近太陽的金星，其表面溫度是 500°C ，而較遠的火星是 -60°C 。在這種情況之下，縱使水蒸氣或冰雪可以存在，液態的水是不可能存在的。地球離開太陽的距離相當適中，平均溫度 15°C ，正是液態的水可以存在的星球。此外，基於地球質量的引力，其大小也對水的存在非常有利。水是很輕的分子，其分子量只有 18。地球形成時的大氣中，原子核較爲單純的 H_2 與 He ，一定很多。基於地球質量的引力，不能把很輕的 H_2 （分子量 2）與 He （分子量 4）吸引在地球的重力範圍內，但是絕對不會讓 H_2O （分子量 18）逃逸，因此能夠把 H_2O 保持在地球的大氣中。雖然水會因太陽的輻射能而蒸發，卻不會在地球上消失，蒸發的水再度成爲降水，如此從海洋出去再回來海洋，不斷地循環。假如地球的質量大於現在的數值，地球的大氣可能就充滿著 H_2 與 He ，反之，如果小於現在的數值， H_2O 就逃逸，而地球將變成乾巴巴的星球。然而，僅靠這一點是不能瞭解爲什麼只有地球才有水的道理。我們必須認識，雖然水是很輕的分子，其分子量只有 18，但它擁有氫鍵，在地球的環境中，可以成爲液態，也可以成爲固態。大自然實在太奇妙了，使得這奇妙的大自然中，才會有地球生物的存在。

三、大氣與海洋的歷史故事

來自太陽的輻射能使海水蒸發，不久在高空凝結而成爲降水，結果又回來海洋，這種循環不斷進行。大氣中的水蒸氣每隔 10 天更換 1 次，而海水則每隔 4000 年替換 1 次，可見循環速率之快。由於古時代的海水無法得到，於是，只好採集海中生成的水成岩（Sedimentary rock），研究其物理性質與化學性質，來推測水成岩生成當時的海水之化學組成。

代表海水的化學成分的證物——水成岩，其數量當然愈接近現代愈豐富。海中沒有 2 億年以上的舊水成岩，但陸上有 38 億年以上的變形沉積岩。依靠沉積岩，從現在儘量追溯到古時代，頂多只能追溯到生命誕生時的 35 億年前左右。比這時候更早的探討，這種方法辦不到。我們若改變方式，假設地球生成當時的原始大氣與原始海水的情況，加上後來可能發生的事件，從原始時代朝向近代敘述故事。探討方向完全不同的兩篇故事，須在沒有矛盾的情形之下，在生命起源當時連在一起，組成一貫的歷史故事，這就是研究地球歷史的方法。地球生成當初 40 億年間，能做爲地球的歷史之證物完全缺

乏，僅用前寒武紀（Pre-Cambrian）一詞來解決，地質學上把它當做黑暗時代。然而，在這漫長的黑暗時代中，生命的誕生就在35億年前發生了。這是想像大氣與海水當時狀態的一條曙光。

且說，地球化學家常用的研究方法與過程是先獲得試樣，加以分析，予以說明。來研究自然科學。要描述試樣無法入手的世界，地球化學家完全束手無策，於是只好委託地球物理學家去辦。然而，把很多東西的實證搬進來描述大氣與海洋的起源與進化後，這課題就容易逐漸得到解決了。換言之，地球化學家的參與，使這問題變成非常有趣。

四、初級原始大氣與次級原始大氣

約46億年前，一個星際雲開始收縮，其質量的大部分變成太陽，剩下來的一小部分物質形成了地球等九個行星。包括地球在內的太陽系，其材料物質可以從太陽的組成來窺知一、二，但並不是整個太陽可以測定。一般而言，將地球的材料物質分為兩大部分討論起來較方便：一部分是加熱後容易揮發的部分（例如大氣、水、生物等），另外一部分是不容易揮發的部分（例如固態地球）。地球化學家依靠一位天才的頭腦研究領導者與許多勤勉的優秀研究人員，針對非揮發性元素，提出球粒隕石（chondrite）的平均組成；而對於揮發性物質，則採用太陽大氣的組成，以矽（Si）為標準，列出在宇宙中化學元素的存在率，這就是太陽系的材料物質。後來發現，這種元素存在率，決定於原子核的形成之難易。已經逃逸的氫與氦暫且不管，其他的揮發性物質仍然保留在地球表層，因此，根據現在分布在地球上的揮發性物質之數量，可以推定原始大氣的化學組成。

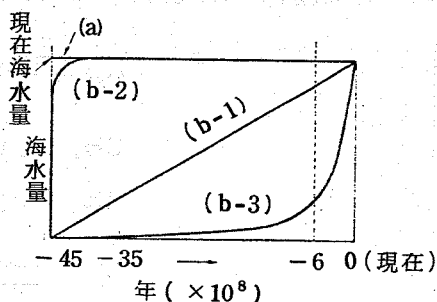
另一方面，假設由具有存在率的元素來形成固態地球，則必然可以推定包圍地球的揮發性物質之組成與數量。比較這兩者的結果，發現後者的量太大，而且兩者的化學組成根本不相似。於是，這種說法必須改變成大約45億年前，地球可能在壓力大約6000大氣壓、溫度4000 K的狀態形成。因此，固態地球的大約%可能溶化了。應該稱為初級原始大氣的這種濃揮發性物質，可能溶解在溶化了的固態地球中，再釋放出來，不斷反覆這種過程。當時，可能是由於強烈的太陽風或某種力量，這種初級原始大氣全部被吹到地球重力的範圍外。後來，透過火山與溫泉，揮發性物質在地球表面脫氣積存的，就是現在地球的大氣、水界與生物界的材料物質，這才是應該稱為事實上的原始大氣，亦即所謂的次級原始大氣。如上所述，由現在分布在地球上的揮發性物質，估計這次級

原始大氣如下表。但大量存在的 H_2 與 He 等原子核比較單純的物質，因為太輕，可能已經逃逸到地球大氣圈外，所以估計這些量，再將下列數值加上，即可明白次級原始大氣的化學組成。

物質 (元素)	估計含量	物質 (元素)	估計含量
H_2O	$16300 \times 10^{20} \text{ g}$	N	$44 \times 10^{20} \text{ g}$
C (以 CO_2 的形態)	$2490 \times 10^{20} \text{ g}$	S	$24 \times 10^{20} \text{ g}$
Cl	$335 \times 10^{20} \text{ g}$	Ar, F, H, B, Br 等	$13 \times 10^{20} \text{ g}$

五、次級原始大氣的脫氣速率——大氣與海水的形成速率

透過火山與溫泉，水從地球內部出來的速率，如右圖所示，圖中(a)是地球形成時已在地球表面，(b)是地球形成時，地球表面沒有水，後來才脫氣出來。這種脫氣速率又可分為三種情形：(b-1)是慢慢出來，(b-2)是初期脫氣，(b-3)是最近才脫氣。其中(a)與(b-3)顯然應該拋棄，只剩下(b-1)與(b-2)兩種情形。如上所述，水的循環速率很高，追蹤水來討論水



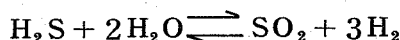
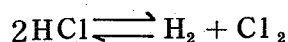
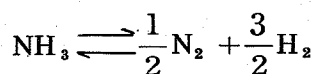
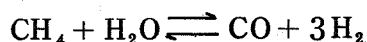
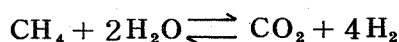
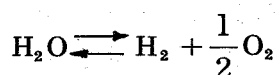
登上地球表面的速率，非常困難，幾乎不可能。於是，將第四節最後所圖示的揮發性物質，舉出一二，作為水的代表。數量方面僅次於水的 CO_2 (以碳酸鹽或有機物的形態存在)，以及數量雖少卻是化學反應力完全沒有的 Ar，可以做為代表。地球化學家喜歡採用前者，而地球物理學家則喜歡採用後者，自然各有其理由。關於揮發性物質的脫氣速率，Ar 的行動順利提供了答案。

太陽系誕生時，Ar 幾乎都是 ^{36}Ar 。另一方面，現在大氣中的 Ar，絕大多數是 ^{40}Ar 。這是因為地球內部的 ^{40}K (半衰期 12.5 億年) 發生核衰變所生成的 ^{40}Ar 脫氣參加大氣之緣故。太陽系誕生時， $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值等於 $1/10^4$ ，可由原子核形成的難易來決定，但在目前的大氣中，這比值變成 295.5/1。如果來自地球內部的脫氣作用發生在地球史的初期，則 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 應該等於 $1/10^4$ ，如果最近才發生脫氣作用，則應該等於現在岩漿 (magma) 中的比值 1020/1。結果，事實上這比值是穩定的 295.5/1，

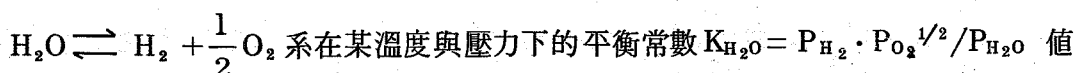
這就暗示脫氣的方法極其有限。分析的結果顯示，地球形成當初的數億年間，Ar 已有85%以上脫氣了。既然Ar是如此，則H₂O等次級原始大氣的脫氣也應該如此，於是出現了所謂毀滅性的大氣起源論。這種學說可能是正確的，因為下列兩點研究報告支持它：①世界上活潑的火山與溫泉水絕對不含岩漿水（juvenile water），只是由於當地的降水與地下水湧出來而已；②雖然地球內部的岩漿含水，但其水量並不多。換言之，此結果與圖中的（b-2）一致。

六、原始大氣與原始海水的化學組成

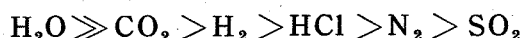
第四節所示的揮發性物質，就是實際上的（次級）原始大氣。H₂與He存在於次級原始大氣中，但因太輕而逃逸到地球大氣圈外。揮發性物質的化學組成，H₂的含量當然有直接關係。因為其化學組成可能由下列氣體分子間的平衡關係來決定。



各系的平衡常數，只要設定溫度與壓力，即可決定。在第四節所示的揮發性物質中，加上以下的方法所設定的H₂量，利用平衡常數來計算，即可推定H，O，C，N，S，Cl的化學含量，亦即次級原始大氣的化學組成。P_{H₂}的估計方法如下。



已知。若P_{O₂}值決定，則可知比值P_{H₂}/P_{H₂O}。P_{H₂O}值可由現在分布在地球上的水量來求出，所以可知P_{H₂}值。其實，P_{O₂}由玄武岩（basalt）岩漿的平衡關係來決定，可得P_{O₂} = 10⁻⁸（大氣壓）。果真如此，次級原始大氣的化學組成是氧化物型



絕對不會成為還原物型H₂，H₂O，CH₄，HCl，NH₃，H₂S。雖然如此，目前還有人在

考慮這種還原物型的化學組成。

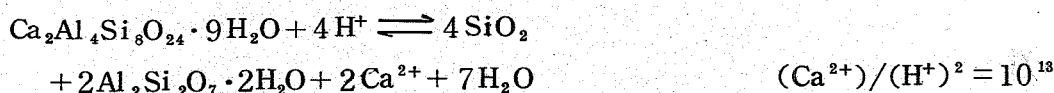
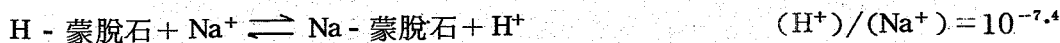
這種次級原始大氣，可能是一面與地球內部的岩石接觸，一面進行脫氣來發生化學反應，結果，以上述的化學組成出現在地球大氣中。在 374 K 以下時，水蒸氣變成液態水，而 HCl 溶解在其中，因此，原始的海水是將近 0.5 M (1 M = 1 mol dm⁻³) 的 HCl 溶液。由於 CO₂ 不溶於酸性溶液，當時的大氣，其主要成分是 CO₂。這種原始海水與當時可能已經存在的玄武岩接觸，把 Fe, Al, Ca, Mg, Na, K 等溶解出來，而自己本身則被中和。水變成中性後，CO₂ 就可以溶解在其中，Al 等的水合氧化物與 CaCO₃ 沈澱下去，玄武岩就變質成為黏土。如果原始海水是 0.5 M HCl 溶液，則後來海水與大氣的變質問題，正是實驗地球化學家的最好研究題材，且必可輕鬆應付，因為只要在燒杯中觀察 0.5 M HCl 與玄武岩在 CO₂ 氣流中的反應就可以了。

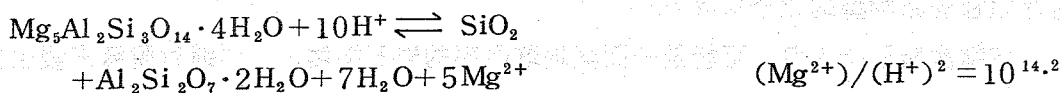
透過水與岩石之間的交互作用，海水的主要化學組成要接近現在的情況，不需很久的時間，至少 20 億年前（或許 30 億年前），海水的主要化學成分與其含量，可能接近現在的狀況。第七節中將補充說明這一點。除去氧之後，大氣的本質也可能接近現在的狀況。

七、水與岩石的交互作用——決定海水的化學成分之重要因素

海水的主要化學組成，穩定得會令人驚奇。溶解在海水中的主要成分 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, H⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻ (H₂CO₃, HCO₃⁻), F⁻ 等的濃度比是一定的。為什麼這麼固定？這是一個有趣的大問題。

海中有大量水成岩。水成岩由各種礦物所組成。假設溶有上列化學成分的海水，長時期與水成岩接觸而達到化學平衡。這時，所有的溶解成分均與水成岩中的所有成分礦物保持化學平衡。存在於任何海域的礦物，其與溶解成分的平衡關係，可以作為定量的依據，然後將這種化學成分與礦物的搭配選定出來。這些平衡關係可以在實驗室內測定。首先可以想到下列九種平衡式。其中 () 代表活度 (activity)，如果以理想溶液考慮，則可視 () 為濃度 (concentration)。





上面舉出 11 種主要成分。假設陽離子的當量數的總和與陰離子的當量數的總和相等，又因為沒有礦物可以與 Cl^- 保持平衡關係，所以必須指派濃度給 Cl^- 。根據上列九種關係式，可以算出 Cl^- 以外的其他所有主要成分之濃度。求出來的數值，與海水的測定結果完全一致。此結果暗示以下的結論：由於所給的 Cl^- 濃度是現在的數值，這就表示 20 億年（或許 30 億年）前的海水，其主要組成酷似現在的海水。

大氣與海洋的起源與進化論，充滿著神秘性。然而，實際上，大氣與海洋又是生物生存的場所。為了認識宇宙中的地球，為了理解人類生存的場所，大氣與海洋的形成與發展之歷史是不可或缺的研究課題。大氣與海水在本質上之變遷過程，必須透過化學研究來描寫。因此這是需要化學家參與的研究課題。

參考資料

化學教育(日文)，第 33 卷第 1 號(1985)。