

化学海洋学

HUAXUEHAIYANGXUE

陶 平◎主 编

邵秘华◎副主编



大连海事大学出版社

化学海洋学

陶 平 主 编
邵秘华 副主编



大连海事大学出版社

© 陶 平 2016

图书在版编目(CIP)数据

化学海洋学 / 陶平主编. — 大连 : 大连海事大学
出版社, 2016.3

ISBN 978-7-5632-3307-6

I. ①化… II. ①陶… III. ①海洋化学 - 高等学校 -
教材 IV. ①P734

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 048032 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路1号 邮编:116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996

<http://www.dmupress.com> E-mail: cbs@dmupress.com

大连住友彩色印刷有限公司印装

大连海事大学出版社发行

2016年3月第1版

2016年3月第1次印刷

幅面尺寸:185 mm × 260 mm

印张:11

字数:273 千

印数:1 ~ 500 册

出版人:徐华东

责任编辑:于孝锋

责任校对:孙延彬

封面设计:解瑶瑶

版式设计:于孝锋

ISBN 978-7-5632-3307-6

定价:25.00 元

前 言

“化学海洋学”是高等院校海洋科学专业必修的一门专业课,它是研究海洋各部分的化学组成、物质分布、化学性质和化学过程的科学,是海洋化学的主要部分。它一方面通过海洋调查、实验分析和理论方法,研究海洋中物质的组成、含量分布、输送通量、化学形态和各种化学过程;另一方面研究这些化学过程与海洋生物、海洋地质和海洋物理等领域中各种运动过程的关系。

编写本书的目的是为海洋科学本科专业及相关本科专业提供课程教材。本书在结构和内容上依据海洋中物质系统进行章节的划分,共包括9章,分别为:海水的化学组成,海水中的微量元素,海水中的营养元素,海水中化学物质的存在形态,海水中的有机物及其与金属离子间的相互作用,海水中的悬浮颗粒物质,海洋中的同位素,海水中的溶解气体,海水中二氧化碳-碳酸盐体系。

本书在编著过程中,引用了国内外相关研究领域的优秀著作和文献的数据和图表,在此向所有作者表示由衷的感谢!

限于编者的水平与经验,书中难免存在缺点和不足,敬请谅解!

编者

2015年11月

目 录

绪论	1
1 海水的化学组成	6
1.1 海水的化学组成	6
1.2 海洋中元素的地球化学平衡	9
1.3 海水中元素的停留时间	17
1.4 海水主要成分相对组成的恒定性	19
1.5 盐度与氯度	21
2 海水中的微量元素	25
2.1 痕量元素研究方面的两大改进	25
2.2 海水中痕量元素的分类	26
2.3 海水中痕量元素的来源与清除	31
2.4 痕量元素的地球化学过程及其控制因素	34
2.5 痕量元素在海洋中的再循环	36
2.6 河口和沿岸水体中痕量元素的含量分布及其海洋重金属污染与对策	38
2.7 微量元素存在形态的研究	40
3 海水中的营养元素	44
3.1 海水中的磷酸盐	45
3.2 海水中氮的化合物	53
3.3 海水中的硅酸盐	63
3.4 营养盐与生物的关系	67
3.5 富营养化与赤潮	69
4 海水中化学物质的存在形态	74
4.1 海水中化学物质的存在形态及其分类	74
4.2 判别主要形态的依据	75
4.3 海水中的无机络合物和离子对	78
4.4 海水的氧化还原电位	83
5 海水中的有机物及其与金属离子间的相互作用	90
5.1 海水中有机的含量与分布	90

5.2	海水中有机的来源及去除	92
5.3	海洋有机物的主要组成	101
5.4	海水中有机的性质	103
5.5	有机-金属络合物	104
5.6	海洋中的有机物污染	107
6	海水中的悬浮颗粒物	112
6.1	大洋悬浮颗粒	112
6.2	河口颗粒物输送	117
6.3	悬浮颗粒在元素迁移和去除中的作用	119
6.4	气溶胶	120
7	海洋中的同位素	123
7.1	海洋中的稳定同位素	124
7.2	海洋中的放射性核素(或放射性同位素)	128
7.3	放射性核素在海洋中的应用	130
8	海水中的溶解气体	133
8.1	大气的气体组成	133
8.2	气体的溶解度	136
8.3	大气与海洋之间气体的交换	139
8.4	海洋中的溶解氧	143
8.5	海洋中非活性气体	149
8.6	海洋中的微量活性气体	151
9	海水中二氧化碳-碳酸盐体系	154
9.1	海水的 pH 值	154
9.2	海水的碱度(ALK)、碳酸盐碱度(CA)、总二氧化碳(ΣCO_2)	158
9.3	海水中二氧化碳体系的化学平衡	161
9.4	海水中碳酸钙的沉淀与溶解平衡	163
	参考文献	169

绪 论

海洋化学(marine chemistry),是海洋科学的一个分支,是研究存在于海洋环境中的物质的分布及其化学组成、化学过程、化学性质及其相互作用的科学。它具体研究海洋化学性质、海水组成、元素及其同位素分布等。海洋化学与海洋生物学、海洋地质学、海洋物理学等相互关系密切。从当前国际上海洋化学研究的范围和内容来看,海洋化学有两个分支,即化学海洋学和海洋资源化学(或称应用海洋化学)。

化学海洋学(chemical oceanography)是研究海洋各部分的化学组成、物质分布、物质结构、化学性质、物质输送通量和化学过程的科学,是海洋化学的主要部分。它通过化学实验和分析方法研究海洋中物质的组成、含量、分布以及化学形态和过程等,并与物理海洋学、生物海洋学及地质海洋学相互配合,实现海洋学的综合研究。

化学海洋学和海洋化学的研究,最早始于1670年前后,H. U. 斯韦尔德鲁普(1888—1957,挪威海洋学家)首先使用了“化学海洋学”一词。1957年F. A. 理查兹曾对化学海洋学的研究和发展进行总结。由于海洋各学科迅速发展,并已取得与地球化学相一致的结果,所以适当扩充“化学海洋学”原有定义的概念是合适的。化学海洋学又有几个分支:海洋地球化学、海洋物理化学、海水分析化学、河口化学、海洋有机化学、海洋配位化学、海洋污染化学。

海洋资源化学(marine resource chemistry)研究存在于海洋水体、海洋生物以及与海洋连接的环境中物质的开发、改造和利用的化学问题。涉及海水淡化、海洋环境监测、元素和化合物的提取、海底矿物资源的开发、舰艇的金属腐蚀与防腐等。

海洋水体构成了地球上最大的连续矿体,水的储量为 1.318×10^9 亿吨,溶存着天然存在的各种元素。其中,溶解的盐类为 4.613×10^7 亿吨,铀约42亿吨,锂约2500亿吨,钾约500万吨,氡约23.7万吨。人类早在数千年前就开始从海洋水体中获得食盐,从而促使了近代氯碱工业及海水提钾、溴、碘、镁等工业的建立。近年海水提铀已进入实验工厂阶段,海水淡化方法也在不断发展。海洋资源化学对解决人类日益感到的能源不足、原料匮乏和淡水供应失调等紧迫问题,均有现实和深远的意义。

一、化学海洋学的发展历史

早在史前时代,人们就懂得用太阳蒸发法从海水中提取食盐。直至今日,世界上许多地方仍然沿用这种方法。但海水为什么会有咸味,这在当时是无法理解的,它难住了许多进步的希腊学者。在公元前300年,为了解决这个问题,人们还展开了一场争论。中世纪后期是海洋勘探和海洋地理学研究的旺盛时期,但有关海洋化学的研究却进行得很少。直到17世纪,才开始出现海洋化学科学研究的评论文章。大约在1670年,被认为是化学海洋学奠基者的罗伯特·波义耳(Robert Boyle)发表了一部名为《关于海水的含盐度的观测和实验》的著作。在这本书中,他叙述了他完成的有关海水的许多实验和从海员及潜水员那里得到的一些有关资料。他对盐水和淡水做了硝酸银实验,是第一个试图用蒸发重量法测定海水盐度的人。1776年拉瓦锡(Antoine Lavoisier)第一个发表了海水分析结果(取自Dieppe外的英吉利海峡的海水)。而后1778年,马凯尔(Macquer)等又分析了高盐分的死海海水。他们的分析结果只能粗略地

得出海水的可能组成。在 19 世纪初期,人们对海水的密度进行了大量的研究,其目的之一是想通过这个方法测定海水的组成。但海水密度的差别不能使溶解物质产生分离,到 1819 年,仅测定了海水中的钠、钙、镁、硫酸盐和氯化物。

在对海水主要成分的了解方面,福希哈默尔(Forchhammer)做了大量的工作,并取得相当大的进展。他从 1843 年起,花了 20 多年的时间,分析了几百个海水样品,测定了海水中的钙、镁、氯化物和硫酸盐,对钾也做了一些分析。钠是通过阳离子与氯离子加硫酸根离子的差值来测定的。他假定阳离子等于氯离子加上硫酸根离子并忽略了碳酸氢根离子和碳酸根离子的存在,以这些成分的总和计算盐度。这些结果与现代的标准方法的测定结果相比较,准确度是相当差的。

化学海洋学的发展大致可分为四个阶段。

第一阶段为分析和摸索阶段。

虽然,早在 19 世纪初期就对海水进行了分析,但把海洋化学作为一门基础学科还是从 1873—1876 年英国的海洋调查船“挑战者”号环球航行时才开始的。“挑战者”号进行了为期 4 年的航行,航程 68 900 n mile,调查了三大洋的主要部分。在调查过程中,对海水的温度、比重、化学组成、海洋动植物和海底底质等都进行了测定。调查结果经 20 年的整理,印成 50 册的报告。这次航行,大大增进了海洋各分支学科的发展,尤其对海洋化学的发展起了重要的作用。在航行期间,J. Y. Buchanan 主持船上的化学实验室工作,采集深至 1500 m 不同深度的水样。样品的比重和二氧化碳的含量在船上测定,水样和水中的溶解气体的样品带回到英国的格拉斯哥,由 Dittmar(1884)进行分析。Dittmar 花了整整 9 年的时间分析了从各大洋采集来的 77 个样品的主要成分和水中的溶解气体。Dittmar 的分析是精确的,与现代的数据相当吻合。他在分析的基础上进行归纳总结,并证实了 Marcet 提出的“海水中主要离子浓度的比值是恒定的”这一重要的理论。根据这一理论,Dittmar 又提出,测定其中一种主要成分,就能估算海水的盐度。他建议通过氯化物(+溴化物)的测定,来估算海水的盐度。在国际海洋学委员会的提议下,Forch Knudsen 和 Srensen 充分地研究了海水的氯度、盐度和密度的关系,并拟定氯度和盐度的定义。在 1899 年,Knudsen 研制了一种测定氯度的高精密的滴定方法,并发现氯度和盐度有 $S = 1.8050\text{Cl}\% + 0.03$ 的关系。Knudsen 测定氯度的方法一直沿用了 50 多年,直到 20 世纪 50 年代中期,电导盐度计的出现代替了 Knudsen 的方法。1962 年,国际海洋组织的联合小组提出了盐度的新定义,并建立了盐度与电导率的关系式。

海洋中溶解的气体,例如氧,在 19 世纪中期就引起人们的注意,但直到 1888 年 Winkler 研制出一种测定氧的简单方法后才开始进行海水中氧分布的研究。通过氧的测定,人们认识到表层水氧含量的变化与水样中所发生的光合作用和呼吸作用的生物活动过程有关。当然这些过程也影响水中 CO_2 的含量。1915—1933 年芬兰化学家 Buch 的研究工作基本上解决了海水中 CO_2 的平衡问题。

第二阶段是为海洋生物科学服务阶段。

20 世纪 20 年代到 50 年代,海洋化学家的注意力集中在探索海水的肥力与营养元素氮、磷、硅之间的关系。氮、磷、硅是海洋植物生长过程中所必需的营养物质。在 1925—1927 年间,海洋调查的化学项目中就包括了这些营养元素。1955 年,Harvey 编写了《海水的化学与肥力》一书,主要讨论了如何应用化学来解决生物生产力的问题。对氮、磷、硅的循环与浮游生物的关系做了详细的描述,并解决了二氧化碳体系(CO_2 体系)各分量的计算问题。我国黄海

水产研究所前所长朱树屏教授,很早就把 Harvey 的工作引进到中国来,发表了不少文章,主要是营养盐的分布及其与生物的关系。在这一时期,化学海洋学的主要研究是为海洋生物科学服务,为其他海洋学科提供分析数据。

50 年代,海洋化学家还广泛利用放射性核素(天然的和人工的)作为研究海洋中各种运动的示踪剂和时间演变的尺度。

我国海洋化学的调查、研究工作是从 1958 年开始的,当年组织了庞大的海洋调查队伍,开展了对黄海、渤海、东海、南海的全国海洋普查。在这次普查中,进行了海水的氯度与盐度、溶解度、酸碱度、氮、磷、硅等海水指标和元素含量及分布变化的普查工作。

第三阶段是建立精密的分析方法和海洋调查规范阶段。

大约在 20 世纪的 50 年代至 60 年代,发表了许多分析化学专著和调查规范,如英国 Rarnes 的《海水分析》,我国陈国珍教授主编的《海水分析化学》等。加拿大、美国和我国的调查规范都是这一时期出版的。

第四阶段是定量描述和理论研究阶段。

1961 年,著名的瑞典化学家 Sillen 发表了题为“海水的物理化学”的论文,为化学海洋学的研究打下了一个坚实的理论基础。在这篇文章中,他用化学平衡、氧化还原平衡、沉淀结晶平衡和络合平衡等物理化学观点、理论和方法对海水中所存在的各类化学反应进行计算。虽然海水中的各种化学反应不一定都达到了平衡,而且他在计算中使用了在纯溶液中测定的平衡常数,但 Sillen 对化学海洋学的贡献是很大的。紧接着 Garrele 和 Thompson 于 1962 年发表了《在 25℃、1 atm 下海水的化学模型》一文,利用各种离解常数和个别离子的活度系数计算 25℃、1 atm 下,各种溶解物质存在形式在海水中的分布情况。不久,Kester 和 Pytkowicz 于 1969 年进一步提出了海水中离子缔合常数,对海水中各种化学存在形态进行了研究。总之,自 20 世纪 60 年代以来,化学海洋学像雨后春笋一般蓬勃地发展起来,其特点是从定性描述过渡到理论研究,真正把化学的理论、方法应用于海洋的研究。

20 世纪 70 年代初进行的“海洋断面地球化学研究计划”(GEOSECS),利用大洋的地球化学断面调查,取大量水样,较精密地测定 20 多个项目,把最好的实验方法和最新的仪器搬到船上应用于化学项目的测定。在 70 年代还提出一个 IDOE 计划,即“国际海洋调查十年规划”,在 70 年代做第一个计划,80 年代做第二个计划。总之,这些计划的实施,大大促进了化学海洋学的发展。

二、化学海洋学的主要内容

化学海洋学是海洋科学新发展起来的一门分支学科,它是研究存在于海洋环境中物质的性质及其相互作用规律的科学,主要内容有三个方面:

①海水的化学:海水中各物质的含量、存在形式、化学组成及其迁移变化规律。

②海空界面的物质交换:海水中的溶解气体及其分布变化规律、海空界面进行的其他物质交换(包括盐分、微量金属、有机化合物等)、海洋微表层与海-气交换的关系。

③海洋-海底界面物质交换:海洋沉积物的化学性质及其形成过程、海底热岩浆冒出发生的水热反应。

海洋不同于其他物体,它是一个复杂的天然体系。因此,在研究、学习化学海洋学时,必须时刻考虑这个具体对象——海洋及其特征,才能有的放矢,综合地、辩证地考虑问题,使错综复杂的问题得以解决。海洋有如下几个特征:

①海洋是由海水构成的,而海水不同于一般化学所研究的溶液。海水的成分极其复杂,既含有溶解的物质,又有悬浮的胶体颗粒;既含有无机化合物,又含有有机化合物;既含有常量元素,又含有微量营养物质、痕量元素和放射性同位素。这些物质同存于一个体系之中,它们之间的相互作用和化学变化是相当复杂的。

②海洋作为一种化学环境,与其他化学环境最大的不同之处是存在静水压力。海中压力的变化范围从海表面 1 atm 一直到最深海底的 1000 atm。同时海洋本身还是一个动力学体系,它借助于潮汐、海流、涡动、上升流和下降流进行混合,每小时都有巨大体积的水通过江河径流、大气降水以及冰的融化等途径进入海洋,又有巨大体积的水通过蒸发与结冰等途径从海中输送出去。海洋在不断地沥滤着陆地和洗净着天空,海水中的化学成分也随着空间和时间而变化。

③海洋并不是一个封闭的纯化学体系,而是一个敞开的复杂体系。表层水与大气相接触,各种气体与海水中的气体进行交换且相互平衡。而在海底底层水又与海底沉积物相接触,海水悬浮颗粒下沉进入沉积物相,而沉积物中某些物质又会溶解进入水相,这就产生了固-液之间的交换和平衡。因此,不但要注意到海水本身的物理化学性质,也要适当注意到海洋与各种边界的相互作用,即河水-海水、空气-海洋、海洋-海底交界面的物理化学过程。

综上所述,化学海洋学是一门广阔而又复杂的学科,不但要考虑纯化学的反应,也要考虑到水文、生物、地质等过程的影响,所以摆在我们面前的任务就是要从这错综复杂的体系中找出其变化的规律来。

三、化学海洋学在国民经济中的作用

(1) 海洋资源丰富

世界海洋的面积共约 36000 km^2 ,海水的总储量达 1.318×10^9 亿吨,蕴藏着丰富的化学、矿产、生物和动力资源。

①溶解的盐类为 4.613×10^7 亿吨。其中,铀约 42 亿吨,锂约 2500 亿吨,钾约 500 万吨,氘约 23.7 万吨。

②大陆架浅海海底亦蕴藏着非常丰富的石油、煤、天然气和硫。据估计,海底石油总储量达 3250 亿吨。

③在深海海底,存在着海洋特征矿物的沉积。在太平洋海底存在着颗粒状锰铁结核矿,估计这些沉积矿物的总量会大于 1.7×10^{12} 吨。

(2) 化学海洋学的研究方向

①从化学角度对生物生产力的化学影响因素进行系统研究,目的在于对海洋中生物资源进行合理的开发和提高水产产量。

②工业污染、农药污染与石油泄漏在各海区如何分布扩散、如何自净、如何防除。

③研究石油的成矿规律、分布规律和矿藏的勘探方法。

④研究锰铁结核成因、分布规律和其开采过程对海域环境的影响。

⑤研究河口港湾的淤积和海岸地貌变化的化学本质,为治理淤积和港湾建设提供帮助。

⑥了解各海域水体中某些化学成分和同位素的分布以判别不同水团的运动规律,为人类利用海洋和水文气象预报服务。

由于化学海洋学与各海洋学科间高度的相互渗透及化学海洋学在国民经济各应用部门中的作用,因此化学海洋学应更多地与各海洋学科相互配合来解决国民经济中存在的重大问题

以显示其重要性。

(3) 海洋环境问题

环境问题是人类面临的最大挑战之一,随着地球人口的急剧增加和经济的持续增长,海洋环境问题日趋严峻。

①海洋环境的化学污染。1962年,美国生物学家蕾切尔·卡逊完成了《寂静的春天》这一划时代的环境巨著,该书主要阐述了有机污染物质如何沿食物链聚集,并最终导致地球环境破坏的事实。时隔40余年,书中所倡导的环境理念仍具有现实的意义,海洋所面临的各种海洋化学污染问题仍没有得到很好的遏制,来自工业污水、生活污水的有机污染物、重金属、油类等有害物质仍源源不断地被倾注入海。

②海洋生态环境问题。随着世界经济的发展,沿海地区大量工农业废水、生活污水和养殖废水排放入海,导致近海含氮、磷等的营养盐浓度异常,水体的富营养化加剧,促使海洋中一些藻类、原生动物或细菌发生爆炸性增殖或高度聚集,引起有害赤潮。这是当今全球海洋,特别是沿海海域的一种很严重的生态灾害。欲解决这些生态环境问题,必须了解海洋生物及其与环境水体之间的相互作用,而化学海洋学的研究可为此提供重要的信息。

③海洋在气候变化中的作用。工业革命以来,人类活动明显提高了 CO_2 等温室气体进入大气的速率,导致大气中温室气体浓度的升高及气温的上升,并由此发生海洋酸化、亚氧区增加等全球环境问题。海洋作为 CO_2 等温室气体的主要“汇”区,研究其吸收大气中 CO_2 的能力与吸收机理对于阐释海洋对全球变化的响应与反馈具有重要的意义,而这些正是化学海洋学的重要研究内容之一,并已成为近几十年的研究热点。

1 海水的化学组成

1.1 海水的化学组成

地球表面 71% 的面积是海洋,地球的水或海洋的形成是与地球的形成紧紧联系在一起,为此要先来阐述地球的形成。

1.1.1 地球的形成

星云假说认为,太阳形成之后,其引力开始对原始星云的其余部分产生吸引。随着太阳的逐渐增大,引力越来越强,直到除了零星碎片和部分气体因为距离遥远和游移速度极快而保持孤立外,其余都被控制,各布其位。最后,这些粒子和气体凝聚在一起,太阳系内的行星就形成了。

地球形成初期,是一个炽热的火球,温度高达 5000°C ,同时不断地经受数百万颗陨石的冲击。地球燃烧了 100 万年后才逐渐冷却,质量较大的铁、镍等金属物质在地心处沉积下来,形成一个灼热的、直径 3000 多千米的地核。质量较轻的矿物质则不断上升,形成厚 3000 多千米的地壳。地球的真正形成经历了 4000 多万年。

地球的年龄约 46 亿岁,太阳系其他行星也都是这个年龄。在地球上发现的最古老的矿物结晶体(锆石)是 44 亿年前的,这些年龄是依靠岩石中铀、钍、钷、钾等放射性核素的放射性衰变来确定的。

1.1.2 海洋的形成

地球形成初期,火山活动持续不断,地下熔融的岩浆从地表爆发出来,释放出 CO_2 、 N_2 、 CH_4 、 H_2 和水蒸气,此为地球的脱气作用。

约 40 亿年前,大气层中以水蒸气、 CO_2 为主。在一个充满 CO_2 的大气层中,天空看上去是红色的,而不是我们今天看到的蓝色。随着地球的继续冷却,聚集在大气中的水蒸气转化为一场持续几百万年的滂沱大雨,加上带有冰的彗星不断地落在地球上,水蒸气的冷凝及冰的融化形成液态水。液态水累积在低洼地带,形成海洋。海洋溶解了大气中的 CO_2 ,天空逐渐变成了蓝色。

海洋的形成具有十分重要的意义,这意味着地球的温度已经适宜于构成最早生命形式的有机分子的出现。为何地球温度适于生命生存,原因至今不明。也许在所有类似太阳系的天体系统中都存在一个局限地带——与恒星保持一定距离而不至于使水沸腾,却又比较接近恒星而获得热量,使生命得以出现。

1.1.3 水的特殊性质

海水中含量最多的元素是氢和氧,它们构成了水分子。地球上 $1.38 \times 10^9 \text{ km}^3$ 的水,其中 97% 在海洋,淡水仅占 3% 的份额。要想研究海水的化学组成,首先来探讨一下水的特殊性质。

①水具有异常高的冰点和沸点,导致其具有高的热容量,如图 1.1 所示。水所具有的高的热容量对于维持地球的气候与生命具有重要意义。夏天的时候,热被储存在海洋中,而到冬天

的时候再将其辐射回大气,从而使地球的气候较为舒适。这也是为何沿海地区夏天没有内陆地区热,而冬天没有内陆地区冷的原因。

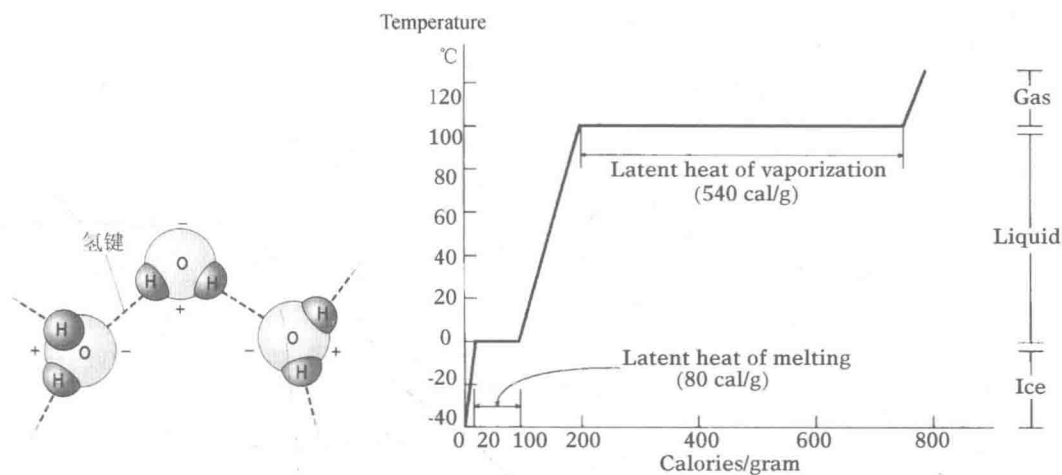


图 1.1 水分子中的氢键导致其具有异常高的冰点和沸点

②水具有异常的密度变化。

水的密度随温度的变化相当独特,在温度接近 4℃ 时,水具有最大的密度,高于或低于此温度,水的密度都会降低,如图 1.2 所示。水所具有的密度异常变化对于中纬度地区水中生物的生存具有重要的意义。如果气温达到 0℃,冰首先在表层形成,并成为冰下水与大气热量交换的屏障,因此,保护了水中鱼类等生物免于被冻死。

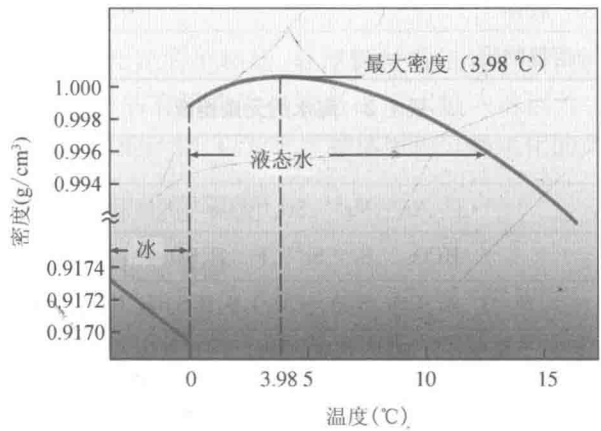


图 1.2 水密度随温度的变化

③水是极好的溶剂。水比其他任何溶剂都能够溶解更多的物质,它特别善于溶解盐。

④水中盐分的增加导致冰点的降低以及达到最大密度的温度降低。冰点下降使海水更不易结冰,冰点在盐度大于 26 时高于最大密度所对应的温度,使海冰基本为纯水冰而漂浮在海面上。

⑤水中盐分的增加导致渗透压增加。水中的高离子浓度使海水较纯水具有高的渗透压,渗透压的差异会导致水分子跨越半透膜从低盐区向高盐区扩散,当两边盐浓度相同时,水的净扩散就停止了。

1.1.4 海水的化学组成

海水中包含各种各样的物质,可分为如下4类:

- ①颗粒物质:包括由海洋生物碎屑等形成的颗粒有机物和各种矿物所构成的颗粒无机物;
- ②胶体物质:包括多糖、蛋白质等构成的胶体有机物和 Fe、Al 等无机胶体;
- ③气体:包括保守性气体和非保守性气体;
- ④溶解物质:包括溶解于海水中的无机离子和分子以及小分子量的有机分子。

在实际工作中,通常用滤膜过滤海水的方式分离出不同粒径作为海洋物质的区分标准,如表 1.1 所示。

海水中含有许多化学物质,到目前为止,地球上的 100 多种元素中,在海洋中已发现并经测定的有 80 多种,如表 1.2 所示。可以预言,随着分析方法和技术的改进和提高,自然界中的一些其他元素也有可能海洋中被检测到。这些元素有的以离子、离子对、络合物或分子状态存在于海洋中,有的则以悬浮颗粒、胶体以及气泡等形式存在于海洋中。大洋水中总含盐量在 3.5% 左右,沿岸海区由于受径流的影响,总含盐量会低些。这些元素在海水中,有些比较稳定,分布均匀,不随空间而变化;但有些元素却因地而异,其浓度相差可达百倍以上。这主要是受生物活动的影响。为了讨论方便起见,根据各元素在海水中的含量及其受生物活动影响的情况,大致可分为 5 类。

表 1.1 海洋物质的粒径区分标准

类别	颗粒粒径(μm)
颗粒物质	≥ 0.1
胶体	$0.001 \sim 0.1$
溶解物质	≤ 0.001

表 1.2 海水的元素组成

类别	元素	浓度范围
常量元素	Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+	mM
	HCO_3^- 、 Br^- 、 Sr^{2+} 、 F^- 、 H_3BO_3	M
气体	N_2 、 O_2 、Ar、 CO_2 、 N_2O 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 H_2S 、 H_2 、 CH_4	nM ~ mM
营养盐	NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 H_4SiO_4	M
痕量金属	Ni、Li、Fe、Mn、Zn、Pb、Cu、Co、U、Hg	$< 0.05 \text{ M}$
溶解有机物	氨基酸、腐殖酸	ng/L ~ mg/L
胶体	多糖、蛋白质	$\leq \text{mg/L}$
颗粒物质	沙、黏土、海洋生物	g/L ~ mg/L

1.1.4.1 主要成分(或称常量元素)

在海水中浓度大于 1 mg/kg 的成分,如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Sr^{2+} 5 种阳离子和 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 HCO_3^- (CO_3^{2-}) 及 F^- 5 种阴离子和主要以分子形式存在的 HBO_3 共 11 种成分都属于这一类,其总量占海水总盐分的 99.9%,所以称为主要成分。由于这些元素在海水中的含量较大,而且性质比较稳定,基本上不受生物活动的影响,各成分浓度间的比值亦基本恒定,

所以又称为保守元素。 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的恒定性差些,它易与 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀或形成过饱和溶液被生物吸收,且受大陆径流影响较大。海洋中生物光合作用吸收 CO_2 ,代谢作用放出 CO_2 ,对总 CO_2 浓度有影响,但对碳酸碱度的影响则不大。海水中 Si 的含量也大于 1 mg/kg ,但由于其含量受生物活动的影响较大,性质也不稳定,属于非保守元素,不包括在这一类中。

1.1.4.2 营养元素(营养盐或称生源要素)

营养元素主要是指与海洋植物生长有关也就是与海洋的生物生产力有关的元素,如 N、P 和 Si 等。这些元素含量较低,受生物活动的影响也较大,所以有时称为非保守元素。当其含量很低时,会影响海洋植物的正常生长。研究这些元素的分布变化规律,对海洋生物研究有重要意义。另外海水中一些微量元素,如 Mn、Fe、Cu 等与生物的生长也有密切的关系,通常称它们为“微量营养元素”。

1.1.4.3 微量元素

除常量元素和营养元素以外的其他元素都可包括在微量元素中,这类元素种类很多,但在海水中的浓度却非常小,仅占海水总含盐量的 0.1% 左右。然而,它们在海底沉积物、海水中固体悬浮颗粒以及海洋生物中却比较富集,输入海洋和从海洋输出的通量往往并不小,这引起了海洋化学家的注意。

1.1.4.4 溶解气体

海水中溶有大量的气体,如 O_2 、 CO_2 、 N_2 及惰性气体等。这些气体主要来源于大气。海水通过不断的运动,如大尺度环流、中尺度环流、垂直对流和涡动混合等,使海洋中每一块水体在一定的历史阶段都曾位于海洋的表面并和大气进行充分的接触,使海洋与大气之间充分进行物质和能量的交换并逐步建立平衡。

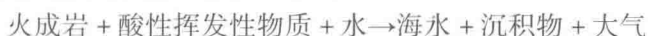
1.1.4.5 海水中的有机物

海水中的有机物包括活的和死的生物体、悬浮颗粒有机物(如浮游动物、生物粪便、生物碎屑等)和溶解有机物。海水中的有机物除少数是由河水输入的以外,其余几乎都是海洋中活的生物体的分泌、排泄和代谢的产物,以及死生物体组织分解氧化的产物。

1.2 海洋中元素的地球化学平衡

1.2.1 海洋中元素的地球化学平衡

海水中这些化学物质的来源及其形成过程是非常复杂的,它与地球的起源、海洋的形成及演变过程有关。人们推测海洋是在放射性蜕变热的作用下,由原生火成岩与地球内部蒸馏出来的挥发性物质的反应而形成的。可由下式表示:



根据这种推测,海洋大部分的阳离子和一小部分的阴离子似乎是来源于火成硅酸盐的风化和火山的排出物,并由河流带入海洋的。也有一部分来自海底的水热作用产物。多数主要阴离子是来源于挥发性物质。这些成分在海洋中已相互作用好几百万年,从而形成现在的海水储量,而且也输送一部分给大气和海洋沉积物。

1933 年 Goldschmidt 根据原生火成岩风化形成海洋盐分和沉积物的推测,建立了原生火成岩、海洋和沉积物之间的物质平衡。假设质量为 A 的火成岩原生物质风化形成总量为 B 的沉积物和溶解在海水中质量为 C 的元素,并假设 a_i 、 b_i 和 c_i 分别为 i 成分在火成岩、沉积物和海水中的平均质量分数,那么 $a_i A = b_i B + c_i C$ 可用图 1.3 来表示元素的地球化学平衡:

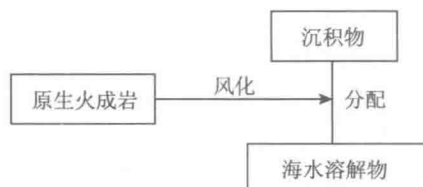


图 1.3 元素的地球化学平衡

利用电子计算机技术,研究 65 种元素的分布情况。推断出每生成 1 L 海水的盐分,大约要风化 1.2 kg 的火成岩。他们从计算的结果发现,对于大多数元素来说,其几乎都处于平衡,也就是说由风化解所释放出的量与在海水中和沉积物中找到的量相吻合。但是,有一些元素,如 B、S、Cl、As、Se、Br、Mo、Pb、Mn 和 I 等是不平衡的,这可能是由于在沉积物和海洋环境中这些元素总量的相当一部分是来源于火山的喷射物。表 1.3 选列了部分计算结果。

利用一些元素在海洋和地壳岩石中的浓度的现有数据,计算元素在海水和地壳岩石间的分配系数 $K_{Y(sw)}$,并将 $\lg K_{Y(sw)}$ 对电负性的函数 Q_{y0} 作图(如图 1.4 所示),发现 $\lg K_{Y(sw)}$ 和 Q_{y0} 有明显的线性关系。

表 1.3 地球上元素在岩石风化、海水及沉积物中的含量($\times 10^{20}$ g)

元素	海水中溶解盐的总量 $c_i C$	岩石风化总量 $a_i A$	存留在海水中的百分数 $c_i C / a_i A \times 100$	沉积岩及沉积物中的总量 $b_i B$	差值 $c_i C + b_i B - a_i A$
Na	147	572	26	424.7	000
Mg	18.2	358	5	339.3	000
Sr	0.112	7.51	1.5	7.40	000
K	5.33	524	1	519.2	000
Ca	5.61	739	0.76	732.6	000
Cl	267	9.79	2727	302.6	559.8
Br	0.912	0.0639	1427	0.4358	1.28
S	12.6	10.6	119	28.17	30.2
B	0.0673	0.245	27.4	1.118	0.940
I	0.000701	0.0102	6.9	0.01971	0.00102
Se	56.1	0.00153	3.7	0.03031	0.00155
U	0.000421	0.0561	0.75	0.0557	000
Mo	0.00014	0.0306	0.45	0.0318	0.00134
Ag	4.21	0.00307	0.14	0.00307	000
As	42.1	0.0347	0.12	0.1068	0.0722
Rb	0.00168	3.39	0.05	3.39	000
Cd	1.54	0.00302	0.039	0.00392	000
Pb	42.1	0.367	0.011	0.636	0.269

