

全国中等水产学校教材

海水化学

集美水产学校 主编

海水养殖专业用

中国农业出版社

2

02

主编 集美水产学校 李爱英
编者 山东省水产学校 陈存慧
集美水产学校 刘太乙

前 言

本教材是根据当前的教学、科研、生产的实际和今后水产科学发展的趋势而编写的，供全国中等水产学校海水养殖专业使用。在编写过程中，重点阐明海水的化学组成、分布变化和影响因素的一般规律，以及水质分析的一般方法，并注意贯彻理论联系实际，由浅入深，适当地结合渔业专业，反映现代科学技术的新成就。本课程的教学目的，是使学生掌握海水化学的基本理论和基本知识，并初步能独立地对海水进行分析研究和判断，为后继专业课程打下必要的基础。本教材一般需要80学时（其中实验部分约35学时）。

本教材第二至四章由山东省水产学校陈存慧同志编写；第七、八章由集美水产学校刘太乙同志编写；第九至十五章以及一、五、六章由集美水产学校李爱英同志编写。本教材由厦门大学海洋系吴瑜端教授、厦门水产学院陈佳荣副教授及江苏省连云港水产学校于永勤讲师审定，他们提出了不少宝贵意见；在编写过程中还得到厦门第三海洋研究所黄尚高等同志的热情帮助，特此致谢！

由于编者水平有限，错误及缺点在所难免，希望读者批评、指正。

编 者

1993年12月

目 录

第一篇 海水化学概述

第一章 绪论	1
第一节 海洋科学及其发展	1
第二节 海水化学的内容及其在海水养殖中的地位与作用	2
第二章 海水的化学组成	4
第一节 概论	4
第二节 海水常量组成恒定性	6
第三章 海水的盐度及某些物理性质	9
第一节 海水的盐度和氯度	9
第二节 海水盐度的分布变化	12
第三节 海水重要的物理性质	14
第四章 海水中的溶解气体	20
第一节 气体在海水中的溶解度	20
第二节 海水中的溶解氧	22
第三节 海水的缺氧状态与硫化氢	27
第五章 海水中的二氧化碳体系	30
第一节 海水中二氧化碳体系的概述	30
第二节 海水的pH值	32
第三节 海水的总碱度	35
第六章 海水中的营养元素	38
第一节 海水营养元素概述	38
第二节 海水中营养盐与初级生产力	40
第三节 海水中微量营养元素	47
第七章 海水中的有机物	51
第一节 海水中有机的分类、组成和来源	51
第二节 海水中有机的分布和季节变化	54
第三节 浮游生物的生长与海水中有机的关系	55
第八章 近海污染概述	56
第一节 海洋污染概念简介	57
第二节 海洋环境的污染物	58
第三节 近海污染的监测防治	64

第二篇 海水化学分析方法

第九章 海水水质检测的基础知识	68
第一节 海水分析概述	68

第二节	水样的采集与处理	71
第三节	误差和数据的处理	76
第十章	海水氯度、盐度的测定	79
第一节	法杨司法测定海水的氯度	79
第二节	海水盐度的测定	86
第十一章	海水中溶解气体的测定	97
第一节	海水中溶解氧含量的测定	97
第二节	海水中硫化氢含量的测定	111
第十二章	海水pH值及总碱度的测定	115
第一节	海水pH值的测定	115
第二节	海水总碱度的测定	126
第十三章	海水中三大营养盐的测定	131
第一节	海水中亚硝酸盐的测定	131
第二节	海水中硝酸盐的测定(锌镉还原法)	137
第三节	海水中氨的测定(次溴酸钠氧化法)	141
第四节	海水中活性磷酸盐的测定(磷钼蓝法)	145
第五节	海水中活性硅酸盐的测定	149
第十四章	海水中有机物的测定	156
第一节	海水中化学耗氧量的测定(碱性 KMnO_4 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 法)	156
第二节	海水中五日生化耗氧量的测定(五日 20°C 培养法)	160
第十五章	海水中金属污染物质的测定	163
第一节	海水中微量汞的测定(冷原子吸收法)	163
第二节	海水中痕量铜、镉、铅、锌的测定(阳极溶出伏安法)	167
附表 1	国际原子量表(1983)	174
附表 2	渔业水域水质标准	175

第一篇 海水化学概论

第一章 绪 论

第一节 海洋科学及其发展

人类赖以生存的地球，海洋占了其表面积的70%以上，约为361Mkm²。人类至今尚未完全了解海洋，然而随着科学技术的发展，人们不断认识到海洋不仅与人类生产、生活息息相关，而且它还是巨大的资源宝库，开发利用海洋资源的生产与科研工作正在蓬勃开展。为了探索海洋的奥秘，人类往往需要海洋物理、海洋地质、海洋化学和海洋生物等许多学科领域的知识，因此海洋科学是一个综合性的学科体系，它完全可以与宇宙空间研究、原子能研究相媲美。

海洋化学，或称化学海洋学，是一门新兴的边缘学科，它是一门系统地鉴定和研究海洋环境中各种物质的组成（包括化学成分、存在形式及含量）、来源和分布变化以及这些不同物质之间的相互作用、迁移和转化规律的学科。

海洋化学的发展与海洋渔业生产有着密切的关系。16世纪前是海洋探险时期，15世纪初（1405—1433年），我国著名航海家郑和曾率领当时世界上最庞大的船队——海船数十艘，乘员二三人，先后七下“西洋”，19世纪20年代Marcet（马塞特）就开始在海洋化学方面做比较系统的探索工作。当时他报告了北冰洋、大西洋、地中海、黑海、波罗的海、中国海和白海等处海水分析的结果，从中发现了一个重要的规律，即世界大洋的海水都含有相同的成分，而各成分之间具有非常接近恒定的比例关系，称为Marcet规律。直到1872—1876年，英国的“Challenger（挑战者）”号考察船进行了为期四年的环球调查，在世界各大洋中采集了77个样品，进行了水温、比重、海水的化学组成以及海洋生物与海底底质等项目的调查，至1884年完成这次艰巨的任务并进一步肯定了Marcet规律，建立了作为海洋化学和物理海洋学研究的基础——海水常量成分恒定性原理。1899年，第一次国际海洋会议召开；1902年，为统一调查方法，“北欧诸国国际海洋学研究理事会”成立。科学家们共同研究改进观测仪器和调查方法，统一计量单位，拟定标准海水，确定氯度和盐度的定义，并建立其经典的分析方法。20年代，建立了测定海水中磷酸盐和氮化合物的分析方法，积累了大量的海洋中营养盐、碳酸盐及pH值的资料。30年代，出现了海水中铁和铜的分析方法，并开始研究这些微量元素与生物体生长的可能关系等。1940年氯度新定义提出后，近50年来，随着生产的发展和新的微量化学分析技术的应用以及仪器的自动化，海洋化学的研究有了迅猛的发展。

1955年由美国发起的“国际北太平洋合作调查”计划，由美国、日本、前苏联、加拿大等国的21艘船只参加，调查涉及水文、气象、生物、化学各学科。60年代，国际海洋联

合考察的次数越来越多，手段也越来越新。如1960—1964年由联合国教科文组织发起的20多个国家和地区参加的国际印度洋考察，1963—1965年进行的国际赤道大西洋合作调查，从1965年夏季开始，分阶段进行的国际合作调查，一直继续到1972年。此外，1960年在哥本哈根召开了国际海洋研究政府间会议，组成了隶属于联合国教科文组织的政府间海洋学委员会，现这一机构已成为全世界海洋事业的中心。

70年代进行的“国际海洋考察十年”计划（1971—1981年），由美国、英国、法国、前苏联、日本、加拿大等三、四十个国家参加。这项计划，据称是“一项世界规模的长期连续考察事业”。上述一系列有计划、有组织的大型海洋考察活动取得了大量可供对比的基础性资料，为全面认识海洋、开发海洋以及为海洋科学的发展奠定了新的基础。

随着海洋调查研究的日益频繁，海洋调查研究的技术装备也得到了很大发展和改善。电子计算机、水声技术、深潜技术、遥感技术、空间技术和激光技术等广泛引进和应用，充分展示了人类向海洋进军中所达到的广度和深度。电子计算机的广泛应用，使海洋数据的获取、处理、存贮和转换达到了高度自动化。利用深潜技术研制的载人和无人潜水器、水下实验室、调查潜艇等，正被用来进行各种深度的水下作业。人们还利用微波辐射仪、激光雷达、声学探测器及红外传感器等，从卫星、飞机上研究海洋，已经取得了十分重大的成就，开创了太空海洋学的新时代。

在海上现场测量方面，海洋调查船仍是主要工具，70年代初，全世界只有1000多艘调查船，1981年已增加到1600多艘，而且船只性能方面也不断得到改善。现在各种性能的调查船和卫星、飞机、海洋浮标、水下实验室、潜水器等相结合，已经组成了从天空、海面到海底的走航、自记、遥测、遥感、遥控的立体海洋监测体系。

我国海洋化学的研究是从50年代末才开始的。1958—1960年，由全国60多个单位、30多艘调查船和近千名科技人员参加的全国海洋大普查，对渤海、黄海、东海、南海四个海区进行了大规模海洋综合调查，第一次系统完整地掌握了我国各海区的海洋观测资料，填补了我国海洋科学的空白。在此前后，又成立了海洋学院和各种海洋学科的研究所，并建成了大型综合海洋调查船等。1964年又成立了全国海洋工作管理机构——国家海洋局，1975年正式颁布了《海洋调查规范》，1989年着手制定《海洋调查规范》的国家标准。从1976年开始，又相继进行了太平洋特定洋区的综合调查，另外，我国还参加了国际间的联合调查，在海洋资源的开发利用、海洋仪器的研制等方面，成绩也很显著。

经过30多年来的努力，我国海洋科学已取得了很大的进展，有的领域已进入世界先进行列。但是，由于我们起步较晚和起点较低，与国际先进水平相比，在许多方面还有不少差距。为此，我国海洋科技工作者应发奋图强，争取在不太长的时间内对海洋科学的一些主要领域有所突破，赶上当代国际先进水平。

第二节 海水化学的内容及其在海水养殖中的地位与作用

海洋化学的内容十分广泛而复杂，它的主要内容如下：

（一）海水化学 研究海水中物质的性质、存在形式、分布、来源与循环，它们之间的相互作用及其转化、迁移的规律，掌握这些规律与水生生物的关系，为改良水质及分析、

判断水域生产性能提供依据；研究海水分析的方法等。

(二) 海洋生物化学 研究海洋生物的化学组成变化以及某些微量元素对生物生长的影响等。

(三) 海洋沉积物化学 研究海底沉积物的化学组成变化以及海水与海底沉积物间的交换平衡关系等。

海水是海洋的主体，因而，海水化学也就成了海洋化学的主要组成部分。海水是海洋生物生活的介质，海洋中发生的最重要的化学变化是与生物的生命过程相联系的。海洋生物在其生命过程中，从海水里直接或间接地吸收某些化学成分，并在新陈代谢中释放出其它物质；生命结束后，它所含的物质又逐渐回到水环境中，少数沉积到海底进入沉积圈。无疑地，海洋生物在海水中进行着复杂的生物化学过程，影响着海水的化学组成。

陆地上有沙漠与绿洲之分，海域也有肥沃与贫瘠的区别。肥沃海区的一个必要条件是要有足够浓度的营养元素（主要是氮、磷和硅的盐类）以及极少量的微量营养元素如Fe、Mn、Zn、Cu、Ni、Co等。海洋动物，大至鲸类，小至浮游动物，其营养来源都是从海洋植物中摄取的，而海洋植物（包括海洋藻类）所需的养分，又依赖于溶解在海水中的各种营养盐，它是海洋生产力的基础。因此，我们对于营养元素的了解是十分必要的。

海洋中二氧化碳体系是海洋中最为重要和最为复杂的平衡体系之一。溶解于海水的二氧化碳除了直接被自养生物吸收利用合成有机体之外，它还对控制海水的pH值起着决定性的作用，而生命过程对于氢离子浓度的依赖关系非常显著，对pH值变化非常敏感。因此，海水中二氧化碳体系对于形成和维持生命的起源和生存的环境是一个重要因素。

海水有机化学是近年来才发展起来的一个领域。海水中普遍存在着化学组成比较复杂的有机物，尽管含量很低，但近年来许多研究结果表明，海水中天然溶解性有机物与生物的生长繁殖有着密切关系，甚至在某些海洋环境条件下成为局部海区生产力的重要限制因素之一。

随着工农业的迅猛发展，排入海洋的大量工业废水、农业污水等超过了海洋的自净能力，造成了海洋污染。近岸海区动植物的繁殖由于海洋污染遭到了极大的危害，沿岸海域的渔业资源和海产动植物的养殖业遭到了严重的破坏。海洋中各种生物体内有毒物质的富集将危害人类的健康。

显然，海洋污染及海洋环境的调查和研究成为海洋化学及海产动植物养殖工作者所关心的重要问题之一。

海水化学在本专业中是一门重要的专业基础课。通过本课程的学习，要求学生能达到以下几个目的：

(一) 要求了解并掌握相关的基础理论，如海水的组成、化学性质及变化规律，特别是与海洋生物有关的天然无机物和有机物、污染物的化学特性及在海水中的迁移和转化规律，为选择养殖品种或改进天然海区中的养殖技术提供基础知识和理论根据。

(二) 要求掌握海水中各要素分析测定的一般原理和方法，为今后在人工控制的水域进行人工育苗和饵料培养中改良和控制水质提供基础知识和基本技能。

(三) 通过各个教学环节，培养学生独立进行科学实验能力，为今后开展与本学科有关的科学研究打下必要的基础。

目前,海水化学在海水养殖中的应用正处于发展阶段。在这个领域里有着许多新的课题,有待于今后去探索,去解决。我们应努力学习,把我国海水养殖的研究推向新的水平,为加速我国海洋水产事业的蓬勃发展作出新的贡献。

复习思考题

1. 试简要说明海洋科学的发展前途。
2. 海洋化学包括哪些内容?
3. 学习海水化学的目的是什么?
4. 海水化学包括哪些主要内容?
5. 什么是Marcet规律?为何说它是海水的突出特征?
6. 学习海水化学与海水养殖专业有何重要关系?

第二章 海水的化学组成

第一节 概 论

一、海水的化学成分 海水是具有复杂组成的自然体系。至今在海水中发现的化学元素有80多种,由这些元素组成的化合物的种类繁多,表2—1列出了这些元素及其在海水中的含量。表中的含量基本上代表大洋海水的平均浓度。物质在海水中的存在形式也是多种多样的,悬浮颗粒状态、溶解状态、胶体状态及气泡等形式,所以海水是一个多组分多相的复杂体系。

溶解态的物质,在海水中以简单离子、离子对形式存在的电解质,主要是无机盐类如NaCl、MgCl₂、MgSO₄等,也有以分子形式存在的非电解质,主要是有机物和溶解气体。

不溶于海水的物质是指海水中的气泡,及以固相分散形式存在于海水中的无机物和有机物。

二、海水化学组成的分类 海水的化学组成主要是指溶解在海水水相中的物质。海水的化学组成虽十分复杂,但按其性质差异、含量多少及与生物活动的关系,大致可分为五类:常量元素、营养元素、微量元素、溶解气体和有机物质。

(一) 常量元素 又称大量元素或主要成分。海水中的元素含量差别悬殊,除组成H₂O的H、O元素外,含量大于1mg/dm³的仅有11种元素,即Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br、C、Sr、B、F元素。它们是构成海水化学成分的主要元素。由这些元素组成的盐类占海水中溶解盐类的99.8—99.9%,所以海洋学上将这11种元素称为常量元素,其中Cl、Na两种元素占总溶解盐类的80%以上。除了C等元素的含量可能受生物影响而有较大的变化外,绝大部分常量元素的含量较稳定,在海水中的相对含量与盐度比值基本不变,所以又称为“保守成分”。表2—2列出了大洋海水中常量元素的含量。

(二) 营养元素 营养元素是指与海洋生物的生命过程有密切关系的元素,是构成生

表 2-1 海水的化学组成

元 素	浓 度 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	元 素	浓 度 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	元 素	浓 度 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	元 素	浓 度 ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
H	1.1×10^4	Cr	0.3	Ag	0.04	Yb	8×10^{-4}
He	6.8×10^{-3}	Mn	0.2	Cd	0.1	Lu	2×10^{-4}
Li	180	Fe	2	In	1×10^{-4}	Hf	7×10^{-3}
Be	5.6×10^{-3}	Co	0.05	Sn	1×10^{-3}	Ta	2×10^{-3}
B \sqrt	4440	Ni	1.7	Sb	0.24	W	0.1
C \sqrt	28×10^4	Cu	0.5	Te	—	Re	4×10^{-3}
N	1.5×10^4	Zn	4.9	I	60	Os	—
O	8.8×10^4	Ga	0.03	Xe	5×10^{-3}	Ir	—
F \sqrt	1.3×10^4	Ge	0.05	Cs	0.4	Pt	—
Ne	1.2×10^{-1}	As	3.7	Ba	2	Au	4×10^{-3}
\sqrt Na	10.77×10^4	Se	0.2	La	3×10^{-3}	Hg	3×10^{-3}
\sqrt Mg	12.9×10^4	Br \sqrt	6.7×10^4	Ce	1×10^{-3}	Tl	1×10^{-3}
Al	2	Kr	0.2	Pr	6×10^{-4}	Pb	3×10^{-3}
Si	2×10^4	Rb	120	Nd	3×10^{-3}	Bi	2×10^{-3}
P	60	Sr \sqrt	8×10^3	Pm	—	Po	—
S \sqrt	9.05×10^4	Y	1.3×10^{-3}	Sm	0.5×10^{-4}	At	—
\sqrt Cl	18.8×10^4	Zr	3×10^{-2}	Eu	0.1×10^{-4}	Rn	6×10^{-18}
Ar	4.3	Nb	1×10^{-2}	Gd	7×10^{-4}	Fr	—
K \sqrt	3.8×10^4	Mo	10	Tb	1×10^{-4}	Ra	7×10^{-9}
\sqrt Ca	4.12×10^4	Te	—	Dy	9×10^{-4}	Ac	—
Sc	6×10^{-4}	Ru	—	Ho	2×10^{-4}	Th	1×10^{-3}
Ti	1	Rh	—	Er	8×10^{-4}	Pa	5×10^{-3}
V	2.5	Pd	—	Tm	2×10^{-4}	U	3.2

表 2-2 海水主要成分的含量($S^{\text{D}} = 35$) 及氯度比值

成 分	含 量 (g/kg)	氯度比值 ^②	氯度比值变化范围
Cl ⁻	19.353	0.99894	—
Na ⁺	10.774	0.5561	0.5535—0.5572
SO ₄ ⁻	2.712	0.1400	0.1394—0.1406
Mg ⁺⁺	1.294	0.0668	0.06641—0.06713
Ca ⁺⁺	0.412	0.02125	0.02110—0.02134
K ⁺	0.399	0.0206	0.0203—0.0209
HCO ₃ ⁻	0.142	0.00735	—
Br ⁻	0.0674	0.00348	0.00344—0.00351
Sr ⁺⁺	0.0079	0.00041	0.00038—0.00044
B(OH) ₃	0.0265	0.00137	0.00137—0.00140
F ⁻	0.00129	0.000067	0.000064—0.000090
共 计	35.189	1.81637	

① S表示实用盐度。

② 氯度的定义在第三章中说明，氯度比值在本章第二节中说明。

物体的组成成分，所以又称“生原要素”，习惯上指N、P、S三种元素。这些元素以复杂的离子或有机物的形式存在于海水中。

这些元素在海水中的含量主要受生物过程的影响，其含量变化幅度较大，所以又称“非保守成分”。当它们的含量过低时，会影响海洋生物的正常生长，故又称“生物制约元素”。研究这些元素对海洋生物的开发利用有重要意义。

此外，海水中的某些微量金属元素如Cu、Fe、Mn等与生物生长也有密切关系，但生物需求量甚微，通常称为“微量营养元素”。按含量而言，营养元素均属微量元素。

(三) 微量元素 除常量元素和营养元素之外，海水中的其它元素都属微量元素。这类元素种类很多，但总量却很少，仅占海水总盐量的0.1%左右，它们的含量大多数在1 μ g/kg以下。

(四) 溶解气体 海水中的溶解气体主要来自大气，它溶有大气中所含的各种气体，如N₂、O₂、CO₂、H₂及微量的惰性气体。在某些缺氧的海区有时还有游离的H₂S气体。

(五) 有机物 海水中的有机物有活的和死的生物体有机物、悬浮颗粒态有机物和溶解态有机物。从化学角度看，主要是碳水化合物、脂肪、蛋白质等有机物。

第二节 海水常量组成恒定性

一、海水常量组成恒定性 11种常量元素在海水中的主要存在形式为：Cl⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、F⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Br⁻离子及H₂BO₃(B(OH)₃)。不同海区的大量水样分析结果表明：不论海水中所溶解的盐类浓度大小如何，其中常量成分浓度间之比值几乎保持恒定。此结论称为“海水组成恒定性”或“主要成分恒比关系”。表2—3列举了不同海区各主要成分的百分比。表中数据说明了海水组成的恒定性。

表2—3 不同海区海水以常量成分总和为100各成分的百分数

离子	含量(%)					
	1	2	3	4	5	6
Cl ⁻	55.3	55.2	55.3	55.5	55.3	55.11
Br ⁻	0.2	0.2	0.14	0.13	0.2	0.19
SO ₄ ²⁻	7.7	7.9	7.8	7.8	7.7	7.89
CO ₃ ²⁻	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.20
Na ⁺	30.6	30.3	30.9	30.9	30.5	30.64
K ⁺	1.1	1.1	0.9	0.9	1.1	1.09
Ca ²⁺	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.23
Mg ²⁺	3.7	3.9	3.9	3.7	3.7	3.65

- 注：1. “挑战者”号环洋77个水样平均值。
 2. 好望角与英吉利海峡间22个水样平均值。
 3. 北冰洋、白令海与新地岛之间。
 4. 印度洋两个水样分析平均值。
 5. 北太平洋西部小笠原附近18个海水样品平均值。
 6. 地中海。

海水具有这种特性的主要原因是：第一，海水不停地运动，如环流、潮流、垂直对流等，使海水在不断地混合中，因此整个海水的成分趋向均匀；第二，整个海洋溶有巨大数量（约5亿吨）的盐类，外界的影响如大陆径流、大气降水、海水蒸发等及发生在海洋

内部的物理、化学、生物、地质等过程，所引起的增减均不足以使其相对组成发生明显的变化。例如蒸发和降水，只对局部海区的海水起浓缩和稀释作用，只改变溶解盐类的绝对含量，而不能改变主要成分的相对含量。即海水的含盐量随海区及时间不同而有所不同，但主要离子间的比例关系却几乎不随时间、空间而变化（河口近岸除外）。

海水组成恒定性结论，对大洋海水和外来海水，对大多数主要成分是正确的，但对某些主要成分（如 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 等离子）及河口海区则有偏差。例如1973年对太平洋调查结果表明，太平洋表层水中的 Ca^{2+} 离子的氯度比值为0.02104，而深层水却为0.02119—0.02123，说明表层水中 Ca^{2+} 离子相对含量低，深层水中 Ca^{2+} 离子相对含量高。原因是表层水中的 Ca^{2+} 离子被生物大量吸收，深层水中 CaCO_3 溶解度增大，其比值也增大。

河口海区主要成分恒比关系也有较大偏差，这是由于河水与海水的化学组成差别较大所致。河水中主要离子的含量大小顺序一般为：

阴离子： $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ，

阳离子： $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。

海水主要离子含量大小顺序为：

阴离子： $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ，

阳离子： $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。

由于河水（碳酸盐型水体）与海水（氯化物型水体）主要离子浓度大小顺序相反，使受河水影响较大的海区主要成分恒比关系受到明显影响，例如河口海区 Ca^{2+} 离子的相对含量比大洋高。

海水组成恒定性，为研究海洋提供了极为有利的条件，推动了海洋学的发展。根据这一性质，只要通过调查找出海水中各主要离子浓度之间的准确比值，就可按海水中某一已知主要成分的含量，估算出其它主要成分的含量，从而也可求出主要成分的总含量，同时还可依据氯度比值判断水团的来源。

海水氯度的测定比较简单和准确，所以主要成分浓度间的比值都以“氯度比值”来表示，某主要成分的氯度比值如下式：

$$\text{氯度比值} = \frac{\text{主要成分的含量 (g/kg)}}{\text{氯度 (Cl)}}$$

海水主要成分的氯度比值，经过大量调查表明：不同区域的大洋海水基本是恒定的，其氯度比值列于表2—2。

根据海水成分的氯度比值，只要测得海水的氯度值就可按下式求出各主要成分的含量。

$$\text{海水主要成分含量 (g/kg)} = \text{氯度比值} \times \text{Cl}$$

例如，已知某海水氯度值 $\text{Cl} = 19.00 \times 10^{-3}$ ， Br^- 离子的氯度比值为0.00344，则：

$$\text{Br}^- \text{离子的含量} = 0.00344 \times 19.00 \times 10^{-3} = 0.065 \text{ (g/kg)}$$

也可以按下列公式近似估计出海水的总含盐量：

$$S_A = \Sigma \text{氯度比值} \times \text{Cl}$$

式中， Σ 氯度比值——各主要成分氯度比值之和，

S_A ——海水的总含盐量。

例如，已知11种常量元素的氯度比值的和为1.81544，海水的氯度值为 19.00×10^{-1} ，则海水的总含盐量：

$$S_A = 1.81544 \times 19.00 \times 10^{-1} = 34.49 \text{ (g/kg)}$$

二、海水主要成分的存在形式和含量 海水主要成分的存在形式，对海水许多物理化学性质如电导、依数性等具有重要影响，所以要了解海水的物理化学性质，必须了解海水主要成分的存在形式。

海水主要成分的主要存在形式有两种，即简单水合离子和离子对。离子对是阴阳离子以库仑静电引力结合成临时性单元，有足够的稳定性，但不是固定结合。海水中某些主要阴离子也可少量地以络合离子的形式存在。下面分别介绍11种常量元素的主要存在形式和含量。

钠 钠在海水中的含量约为10.76g/kg，在11种主要成分中占居第二位，是阳离子中含量最高的一个，占总含盐量的30.7%。它主要以简单自由离子 Na^+ 形式存在（ $97.7 \pm 0.1\%$ ）。

镁 镁在海水中的含量约为1.29g/kg，占总含盐量的3.68%，在海水阳离子中居第二位。它在海水中的主要存在形式是 Mg^{2+} 自由离子（ $89.0 \pm 0.3\%$ ），另外有少量镁（ $10.8 \pm 0.3\%$ ）与 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等阴离子形成离子对如 MgSO_4^0 、 MgHCO_3^+ 等离子对。

钙 海水中的钙主要以 Ca^{2+} 自由离子形式存在（ $88.5 \pm 0.5\%$ ），有少量钙（ $10.8 \pm 0.5\%$ ）与 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等阴离子结合成离子对。在海水中的含量约为0.41g/kg，占总含盐量的1.18%，在海水阳离子中占第三位。

钾 钾在海水中的主要以 K^+ 自由离子形式存在（ $98.8 \pm 0.1\%$ ）。海水中钾的含量约为0.399g/kg，占总含盐量的1.14%，在海水阳离子中占第四位。

锶 锶在海水中的主要以自由离子 Sr^{2+} 形式存在（86.0%），也可与 SO_4^{2-} 等阴离子形成少量（12%）的离子对。在海水中的含量约0.0077g/kg，占总含盐量0.022%，是阳离子中含量最低的一个。

氯 氯在海水中的主要存在形式是自由离子 Cl^- （100%）。其含量约为19.35g/kg，占总含盐量的55.3%，在常量元素中其含量占首位。

硫 海水中的硫主要以硫酸根 SO_4^{2-} 离子形式存在（ $39.0 \pm 0.6\%$ ）。另外，也与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子结合成离子对（ Na_2SO_4 ， $37.2 \pm 0.2\%$ 、 MgSO_4 ， $19.4 \pm 0.6\%$ 、 CaSO_4 ， $4.0 \pm 0.2\%$ ）。在海水中的含量约为2.7g/kg（以 SO_4^{2-} 计），占总含量的7.8%，在阴离子中含量占第二位。

碳 无机碳在海水中的主要存在形式是 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子（ $70.0 \pm 0.1\%$ 、 9.1% ），也与 Mg^{2+} 离子形成离子对（17.8%），在海水中的含量约为0.136g/kg，占总含盐量的0.39%，在海水阴离子中居第三位。

溴 溴在海水中的主要存在形式是自由离子 Br^- （几乎100%）。其含量约为0.067g/kg，占总含盐量的0.19%，在阴离子中含量居第四位。

硼 硼在海水中的主要以 H_2BO_3 的形式存在（80%），少量以 H_2BO_3^- 离子形式存在。其含量（以 H_2BO_3 计算）约为0.026g/kg，占总含盐量的0.07%，在海水阴离子中居第五位。

氟 氟在海水中的主要存在形式是简单离子 F^- (48—50%)，也与 Mg^{2+} 结合成离子对(50%)。它在海水中的含量约为0.0013g/kg，占总含盐量的0.004%，是常量元素中含量位的一最低。

复习思考题

1. 怎样理解海水是一个多组分、多相的复杂体系？它与淡水有何不同？
2. 海水的化学组成有哪几种物质？其中哪些元素含量最多？为何称为“常量元素”？
3. 何谓氯度比值？举例说明它在海水化学中的作用。
4. 海水中主要成分是以怎样的形式存在的？

第三章 海水的盐度及某些物理性质

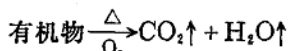
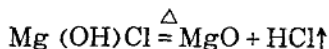
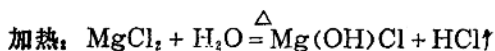
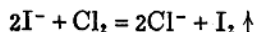
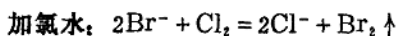
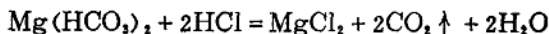
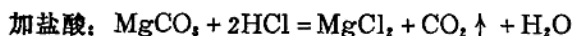
第一节 海水的盐度和氯度

一、盐度和氯度的概念

(一) 盐度的原始定义 海水是含有多种无机盐的溶液，海水含盐量的多少是海水最重要的特性，海水的物理化学性质都与它有关，它是研究海洋中许多过程的一个重要指标，海洋科学研究及海水养殖生产都需要了解海水中盐类总浓度数值。长期以来，人们对海水中含盐量的测定进行了广泛的研究。

海水含盐量的多少，用化学分析法或蒸发结晶法直接测定都不能获得准确的结果。人们所测得的结果，不是海水的真正含盐量，而是接近真实含量的近似值。最初采用以下方法测定海水的盐度：

“取一定量的海水，加盐酸酸化，于沸水浴中蒸发，在蒸发过程中加氯水蒸干后，在 $150^{\circ}C$ 中烘24h，而后再在 $380^{\circ}C$ 及 $480^{\circ}C$ 分别烘48h”，最后称量所剩固体物的质量。在这一过程中的化学反应如下：



根据以上反应可以看出，存在于海水的碳酸盐及重碳酸盐最后以氧化物的形式存在，海水中的溴和碘被氯置换，有机物全部被氧化。1902年柯纽森等海洋学家根据这一测定方法将盐度定义为：“1kg海水中，当碳酸盐全部转变为氧化物、溴碘以氯置换、有机物全

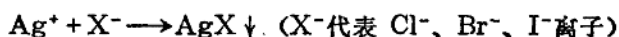
都被氧化时，其所含固体物质的总克数（真空重量）。”

1978年前，盐度用S%符号表示，单位为g/kg。

从上述过程看出，这样定义的盐度不等于真实的总含盐量，但二者在数值上相差很小。

(二) 氯度 用上述方法测定海水的盐度十分复杂费时，不能直接用于实际工作。根据海水组成恒定性规律，只要测出其中某一个主要成分的含量便可求出海水的盐度，Cl⁻离子在海水中含量最高，且可使用AgNO₃溶液滴定简单而准确地测定它，于是海洋学上选用Cl⁻离子这一主要成分作为计算氯度的基础，所以在建立盐度定义的同时也建立了氯度的定义。

在使用AgNO₃滴定海水中Cl⁻离子含量时，海水中的Br⁻、I⁻离子也同时参加反应即：



但Br⁻、I⁻离子含量低，因此造成的误差不大，为便于应用，计算结果时一律看做氯的量，而不必将Br⁻、I⁻离子分离或分别测定。根据当时测定氯的方法，将氯度定义如下：

1 kg 海水中，将溴、碘以氯代替后，其所含氯的总克数为氯度。符号用Cl%表示，单位为g/kg。

按以上原始定义计算氯度值要涉及原子量。由于测试技术的进步，有关元素的原子量改变时，氯度值将会发生相应的改变，同一海水的氯度值就会失去永恒性。为使氯度值不受原子量变动的影 响，应找出一个永久性的标准。1940年海洋学家捷考布森和柯纽森等人对1937年的氯度值为19.3810%的第一批国际标准海水进行了准确分析。标准海水是一种准确已知氯度值的海水，由哥本哈根水文研究所制备，作为国际统一标准，来校准AgNO₃溶液的浓度。他们分析的结果是：沉淀1 kg 氯度值为19.3810%的标准海水中的全部卤素时，需要纯银 58.9943g。若使所需纯银的克数恰等于标准海水的氯度值即 19.3810g时，则沉淀的标准海水的量为：

$$1 : 58.9943 = x : 19.3810$$
$$x = \frac{19.3810 \times 1}{58.9943} = 0.328523 \text{ (kg)}$$

由此得出氯度的新定义^①为：“沉淀0.3285234 kg 海水中全部卤素所需纯银的克数，即为该海水的氯度值”。此定义不再受原子量修改的影响而又使历史资料不失其永恒性。氯度的符号为Cl，无量纲单位为1 × 10⁻³。

二、盐度—氯度关系式 氯度和盐度的定义确定以后，柯纽森等海洋学家根据对大西洋东北部、波罗的海、地中海等海区的9个表层水样的研究，确定了氯度与盐度的关系式如下：

$$S\% = 0.030 + 1.8050\text{Cl}\% \quad (3-1)$$

该公式称为柯纽森盐度公式。经国际海洋学会研究确定为国际统一计算盐度的公式，广泛

^① 根据新海洋调查规范，氯度的定义为：“相当于沉淀海水样品中全部卤素所需的原子量银的质量与该海水质量之比的0.3285234倍。”符号用Cl表示。用式子表示，Cl = 0.3285234m(Ag)/m(w)。式中m(Ag)为原子量银的质量，m(w)为海水的质量。

应用达60年之久。该公式对大洋海水是符合的，但对个别盐度太高、太低或与大洋海水交换弱的海区海水则有偏差。所以该公式不能满足海洋调查的要求。随着科学技术的发展，测定氯度和盐度的精密度有了提高。1966年联合国教科文组织与英国国立海洋研究所根据来自几个大洋和其它一些海区的135个表层海水样品的分析结果，提出了盐度与氯度的新关系式：

$$S\% = 1.80655Cl\% \quad (3-2)$$

当 $S\% = 35.00$ 时，上述两公式的计算结果完全相同， $S\% = 32-38$ 范围内，二者误差并不大于 0.0026% ，所以当我们对测定结果的精度要求较低时两公式可以通用。但必须指出，不论是式3-1或式3-2都忽略了由于海域深度不同可能造成的相对组成的变化。在某些区域性海区，特别是封闭性或半封闭性海区、河口滨海区，用测得的氯度代入式3-1或式3-2计算盐度时将出现误差，因此应通过实验另行求出相应的关系式。

由于1978年实用盐标（即实用盐度）废除了氯度和盐度的关系，而直接建立了盐度和电导率比的关系，因此从原则上讲，应废止用氯度滴定法来测定海水盐度。

三、1969年电导盐度定义

(一) 海水的电导率 电阻的倒数是电导。海水是中等浓度的混合强电解质溶液，有显著的导电能力，当具有一定电位差的两极插入海水中，则有电流通过。海水导电能力的大小以电导率表示，海水电导率是指两电极的面积各为 $1.0 \times 10^{-2} m^2$ ，两极间的距离为 $1.0 \times 10^{-2} m$ 时海水的电导。单位为西门子每米(S/m)。海水的电导率随海水的温度、压力、盐度的变化而变化。在相同的温度和压力下，相同离子组成的海水的电导率仅与盐度有关，即在同温同压下盐度是电导率的函数。随着海水电导率测量技术的提高，海水电导率已成为盐度的一个精确指标，根据电导率的大小可求出盐度值。为了方便和统一，采用了海水相对电导率。海水相对电导率 R_t 是指在相同温度 $t^\circ C$ 、压强为标准大气压^①的条件下，某水样电导率与盐度精确为35.000的标准海水的电导率之比（又称电导比）。用式子表示如下：

$$R_t = \frac{\kappa_{t, p, 0}^{(2)}}{\kappa_{35, t, 0}} \quad (3-3)$$

式中， $\kappa_{t, p, 0}$ ——温度为 $t^\circ C$ 、压强为标准大气压下水样的电导率；

$\kappa_{35, t, 0}$ ——同温同压条件下，盐度为35.000的标准海水的电导率。

R_t —— $t^\circ C$ 时某水样的电导率与盐度精确为35.000的标准海水的电导率之比（又称电导比）。

若 $t^\circ C$ 等于 $15^\circ C$ ，则电导比表示如下式：

$$R_{15} = \frac{\kappa_{t, 15, 0}}{\kappa_{35, 15, 0}}$$

(二) 1969年电导盐度的定义 经过专家们研究实验，在1969年得到了盐度与相对电导率 R_{15} 的经验关系式如下：

$$S\% = -0.08996 + 28.29720R_{15} + 12.80832R_{15}^2 - 10.67869R_{15}^3 + 5.98624R_{15}^4 - 1.32311R_{15}^5 \quad (3-4)$$

① 标准大气压 = $1.01325 \times 10^5 Pa$ 。

② * 是电导率的符号，它是希腊字母读音为卡帕。

一般称上式为1969年电导盐度的定义。只要测得15℃时水样的相对电导率 R_{15} ，就可由 R_{15} — $S\%$ 表直接由 R_{15} 查出盐度。

四、1978年实用盐度标准 1969年电导盐度的定义，提高了测定盐度的准确度，但经过实际应用发现，仍存在一些问题。如1969年盐度定义实际上是以国际标准海水的氯度盐度作为相对标准的，但研究证明，国际标准海水不能为电导盐度提供可靠的盐度为35.000的标准。

鉴于上述原因，国际海洋学常用表和标准联合专家小组（JPOTS）首先推荐使用的1978年新的实用盐标（实用盐度），它摆脱了盐度和氯度的联系

1978年绝对盐度与实用盐度的定义如下：

（一）绝对盐度 溶于海水中物质的质量与海水质量之比称为绝对盐度。符号为 S_A 。实际上，此值无法直接测量，因此海洋调查测定的盐度为实用盐度。

（二）实用盐度 在温度为15℃，压强为标准大气压下的海水样品的电导率，与同温同压质量比为 32.4356×10^{-3} 的标准KCl溶液①的电导率的比值 K_{15} 称为实用盐度（简称盐度）。以符号 S 表示。当 K_{15} 精确地等于1时，海水样品的实用盐度恰好等于35.000。用下式表示：

$$K_{15} = \frac{\kappa_{35, 15, 0}}{\kappa_{KCl, 15, 0}} = 1 \quad (3-5)$$

式中， $\kappa_{35, 15, 0}$ ——温度为15℃、标准大气压下，盐度为35.000标准海水的电导率；

$\kappa_{KCl, 15, 0}$ ——同条件下标准KCl溶液（质量比为 32.4356×10^{-3} ）的电导率；

K_{15} ——15℃时，前二者电导率的比值（即电导比）。

将电导率比值 K_{15} 计算成实用盐度是根据下述经验公式确定：

$$S = 0.0080 - 0.1692K_{15}^{1/2} + 25.3851K_{15} + 14.0941K_{15}^{3/2} - 7.0261K_{15}^2 + 2.7081K_{15}^{5/2} \quad (3-6)$$

该公式在实用盐度（ S ）从2到42范围内是适用的。具有相同 K_{15} 值的所有海水，实用盐度都相同。1978年实用盐标规定于1982年1月1日开始使用。今后氯度作为海水的一个独立的参量。根据国际标准单位制（SI）的原则，实用盐度以 S 表示，除以%符号，如 $S = 35.23\%$ 应写成 $S = 35.23$ ，因此实用盐度值比原标度要大1000倍。

海水的盐度不但同海水的许多物理性质、化学性质之间存在着一定的函数关系，而且与海洋生物的生理、生态以及海区生物的分布也有密切关系，它是表征海水性质的一个重要参数。因此，在从事海洋物理、化学、生物、地质学科的研究和生产活动中，都要求准确测出海水的盐度数据。

第二节 海水盐度的分布变化

一、影响盐度分布变化的因素 海水盐度由于地理位置的差异以及水文、气象等外界条件的变化会发生一定的变化。影响盐度分布变化的主要因素有：

① KCl标准溶液的浓度为1000g KCl标准溶液中含有32.4356g KCl（超纯KCl）。