

压水型核反应堆

水化学工况控制与水质监测

张虎山 周李锋 刘慧杰 唐谋生 编著



YASHUIXING HEFANYINGDUI
SHUIHUAXUE GONGKUANG KONGZHI
YU SHUIZHI JIANCE

压水型核反应堆水化学 工况控制与水质监测

张虎山 周李锋 刘慧杰 唐谋生 编著

海洋出版社

2011年·北京

内 容 提 要

《压水型核反应堆水化学工况控制与水质监测》是核电站与船用核动力装置安全运行的重要保证。本书简要介绍了海水与海洋环境及其腐蚀作用,重点讨论了压水反应堆的用水水质、水化学、水污染、水质标准、水质对核动力装置的影响及水化学工况控制和水质监测。为了配合压水反应堆核动力装置的用水,还介绍了纯水制备及海水淡化等内容。该书在编著中注重基础理论、基本知识和基本操作技术。因此,其内容具有科学性、知识性、实用性和可操作性。

本书适合压水反应堆核动力装置运行的水质管理人员、水化学控制人员、监测分析人员参考,也可以作为核电站与舰船核动力装置管理人员和大专院校相关专业的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

压水型核反应堆水化学工况控制与水质监测/张虎山等编著. —北京:海洋出版社, 2011.7

ISBN 978-7-5027-8074-6

I. ①压… II. ①张… III. ①压水型堆-水化学 ②压水型堆-水质监测
IV. ①TL421

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 145913 号

责任编辑:王 溪

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路8号 邮编:100081

北京华正印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2011年7月第1版 2011年7月北京第1次印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:20.75

字数:492千字 定价:70.00元

发行部:62132549 邮购部:68038093 总编室:62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

压水反应堆核动力装置主要是由反应堆回路、汽轮机回路和发电机回路三个基本部分组成。在核动力装置中,反应堆是产生热量的“锅炉”。反应堆内的核燃料吸收中子而产生核裂变,释放大量热量,利用水作冷却剂,水流经反应堆堆芯将核裂变释放出的热量带出,在蒸汽发生器中冷却水将热量传给二回路水,使二回路水变成蒸汽。最终一回路实现核能转换成热能,热能传给二回路送往汽轮机使之变成机械能或输送到发电机发电。

压水堆的冷却剂是轻水,它既便宜,又有优良的热传输性能。所以在压水堆中,轻水一是作中子的慢化剂,二是作冷却剂用。所以压水堆是一种使冷却剂处于高压状态的轻水堆,其冷却剂入口水温一般在 290°C 左右,出口水温 330°C 左右,堆内压力 15.5MPa 。轻水实际上就是“纯水”,因为核动力装置的压水反应堆、稳压器、蒸汽发生器、主循环泵(主泵)及管道系统及其水化学工况控制,都是用纯水作冷却剂。所以,核动力装置用水的质量监测和水化学工况的控制是核动力装置安全运行的重要保证。

压水反应堆中用水的水质、水化学、水污染、水质标准、监测分析及在核动力装置中的水化学工况控制等是核电站、舰船核动力装置用水的核心内容。因此,本书较详细地介绍了海水水质的一般特点、我国各海区水质和海水的污染以及海洋腐蚀环境与海水的腐蚀作用。重点讨论了压水反应堆核动力装置所用冷却剂的水质控制要求及其影响,压水反应堆的水化学工况控制,核动力装置所用纯水质量与水化学的测试操作技术、水质控制规程和监测分析方法。为了配合该书中水质和水化学工况控制,还增加了纯水制备、海水淡化等内容。故《压水型核反应堆水化学工况控制与水质监测》一书其内容具有科学性、知识性、实用性和可操作性。

《压水型核反应堆水化学工况控制与水质监测》一书由张虎山负责组织编写提纲和查阅资料,然后分头编写。该书共分六章,张虎山编著第一章、第二章;周李锋编著第五章;刘慧杰编著第四章;唐谋生编著第三章、第六章。该书的编著得到了同行的大力支持,在此表示衷心感谢!

该书的编著尽管筹备时间较长,搜集了国内外有关核电站、舰船核动力装置中的压水反应堆用水的水质、水化学、水污染、水质标准、监测分析及在核动力装置中的水化学工况控制等资料,但由于编著者的水平有限,无论在资料选择、方法考证、文学水平、内容编排等方面难免有不妥之处,甚至错误,望读者予以指正,以求该书的完善。

编 者

2010年8月8日

作者简介



张虎山,男,湖南沅江人。广州军区环境监测站总工程师兼高级工程师,硕士生导师。中山医科大学环境毒理学硕士毕业。全军首批环保专家库专家,广州军区高级职称评委。中国合格评定国家认可委员会主任评审员,广东省实验室资质认定环保评审员。先后主持 20 余项环境和新增加毒理学方面课题研究,获全军科技进步二、三等奖 14 项,发表学术论文 30 余篇,合作编著出版《核化生灾害与救援》一书。



周李锋,男,浙江诸暨人。广州军区环境监测站站长兼工程师,中校军衔。先后就读于解放军桂林陆军学院、后勤工程学院、广东省社会科学院,研究生学历。历任作战部队、军区机关参谋、协理员、副主任等职。多次参与组织指挥应急事故处理、紧急救援行动,在军内外发表学术论文多篇,合作编著出版《核化生灾害与救援》一书。



刘慧杰,男,内蒙古包头市人,广州军区环境监测站质量控制室主任兼工程师。先后毕业于第三军医大学和厦门大学,获博士学位。在国内外学术刊物发表学术论文 10 余篇,参与了军区多项课题的研究,合作编著出版《核化生灾害与救援》一书。



唐谋生,男,湖南祁阳县人。海军南海舰队防化技术室高级工程师、海军专业技术大校。毕业于解放军防化工程学院。现任南海舰队司令部装备处专家组成员、解放军湛江地区环境监测站技术顾问。先后获全军科技成果进步奖 16 项,其中二等奖 2 项,三等奖 8 项;发表科技学术论文 70 余篇;编著出版了《海军防化实用分析检验手册》、《化学和军事》、《核生化武器的危害与防护》、《化学灾害与救援》、《舰船核化生防御技术》、《核安全知识读本》和《港口环境污染治理技术》。享受政府特殊津贴。

目 次

第一章 海水与海洋环境及其腐蚀作用	(1)
第一节 海水水质的一般特点	(1)
第二节 中国沿海水环境	(10)
第三节 海洋腐蚀环境与海水的腐蚀作用	(38)
第二章 压水型核反应堆动力装置和水质对其的影响	(58)
第一节 核电站压水反应堆动力装置	(58)
第二节 船用核动力装置	(69)
第三节 水中杂质对动力装置系统的影响	(83)
第三章 压水反应堆材料腐蚀及水化学控制	(95)
第一节 一回路系统材料的腐蚀及其水化学控制	(95)
第二节 蒸汽发生器的材料腐蚀与水化学控制	(115)
第三节 压水堆二回路系统及其水化学工况控制	(123)
第四章 核动力装置用水的水质监测	(137)
第一节 测试操作技术及其在水质监测中的应用	(137)
第二节 船用核动力装置水质监督规程	(158)
第三节 压水堆核动力装置运行中的水质测定方法	(172)
第五章 纯水与港口纯水制取	(238)
第一节 水质与纯水概述	(238)
第二节 纯水制取的原水预处理和离子交换树脂再生	(247)
第三节 离子交换法制纯水	(258)
第四节 反渗透法(RO)制纯水	(272)
第五节 电除盐(EDI)超纯水技术	(274)
第六章 海水淡化	(287)
第一节 海水淡化概述	(287)

第二节 海水淡化方法 (293)

第三节 海水淡化装置 (302)

参考资料 (309)

附录 (310)

附表 (322)

第一章 海水与海洋环境及其腐蚀作用

海洋水量占地球总水量的 97.2%, 即 $13 \times 10^8 \text{ km}^3$, 覆盖着地球表面 70% 以上。我国是一个海洋资源十分丰富的国家, 不仅拥有 18 000 km 以上的海岸线、超过 6 500 个沿海岛屿和 $37 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的领海, 还拥有近 $300 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的管辖海域, 这为发展我国海洋经济、沿海工业、海洋运输和建立强大海军提供了十分广阔的天地。

然而, 海洋水每年蒸发量有 $40 \times 10^4 \text{ km}^3$, 其中约 85% 又通过直接降水回到海洋。每年有 $3.33 \times 10^4 \sim 3.8 \times 10^4 \text{ km}^3$ 的水由河流进入海洋, 其中带入的溶解盐类有 $38.5 \times 10^8 \text{ t}$, 而悬浮物有 $32.5 \times 10^8 \text{ t}$ 。这就是说, 世界海洋水每年蒸发量为 0.03%, 其中约 10% 由河流循环回来, 而河水的平均含盐量约 100 mg/L。经历了长久的年代, 海洋水已积累了很高的含盐量, 大约为 35‰, 即浓度 35 000 mg/L 左右, 显然有着比河流淡水高得多的腐蚀性。随着我国沿海工业、海洋运输的开发和海军的发展, 需要使用大量的金属材料, 特别是钢铁材料, 因此, 海水与海洋腐蚀环境对金属材料结构的腐蚀是不可避免的。腐蚀不仅仅造成材料的浪费, 更严重的是造成灾难性事故, 造成环境污染和人员伤亡, 同时, 腐蚀每年造成我国经济损失达 2 000 亿元以上, 所以, 沿海工业、海洋运输的开发和海军的发展中必须高度重视海水腐蚀的问题。本章重点介绍海水与海洋环境及其对金属材料的腐蚀作用。

第一节 海水水质的一般特点

海水虽不适于直接作为水源, 但海水水质有它的特点。特别是海洋资源丰富, 近代采用海水淡化技术后利用海水的规模也日益扩大。由于工业废水和石油污染对近海的水质影响很大, 特别是河口、港口、海湾地区及近海, 因此, 保护海洋应引起沿海国家的足够重视。

一、海水理化性质

海水与金属腐蚀有关的理化性质主要有盐度、氯度、电导、pH 值、溶解氧、温度、流速及海洋生物等。

海水中的溶解物质大致可按数量分为三类, 即主要离子、少量物质和微量元素。主要离子按其含由大到小量顺序为: Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 HCO_3^- , 还有 Br^- 和 CO_3^{2-} , 这些离子总量占了海水中溶解物质的绝大部分, 即 99.90% 左右。少量物质是指那些浓度约在 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的化合物, 其中有 Sr^{2+} 、 O_2 、 SiO_2 、 F^- 、含 N 化合物, Ar、Li、磷酸化合物、 I^- 等。除此之外, 都属于浓度低于 10^{-6} mol/L 的微量元素, 其中包括周期表

中几乎其余的所有元素以各种化合物形态存在,含量大多在 $\mu\text{g/L}$ 数量级。这些微量物质的浓度变化幅度较大而且难以精确测定,但它们在对生物界的影响和环境污染方面却有着很大作用。

盐度:指 1 000 g 海水中溶解的固体盐类物质的克数,是海水的一项重要指标,海水的许多物理化学性质如密度、电导、氯度、溶解氧、海生物生长等都与盐度有关。海水与淡水的区别首先在于海水的含盐量相当大而且组分复杂。大洋中表层海水含盐量一般在 3.2% ~ 3.75%,随水深增加,海水含盐量略有增加。相互联通的各大洋的平均含盐量相差不大,太平洋为 3.49%,大西洋为 3.54%,印度洋为 3.48%。我国 4 个海水腐蚀试验站的平均盐度分别为:青岛站 32 g/L,舟山站 26 g/L,厦门站 27.2 g/L,榆林站 34 g/L,海水是一种多组分的电解质溶液,各主要元素(或离子)之间存在着一定的恒比关系。海水中溶有大量以氯化物为主的盐类,氯化钠含量最高,含量为 2.72%,占总盐度的 77.8%;其次是氯化镁含量为 0.38%,占总盐度的 10.9%;海水的组成中,氯离子含量最高,氯度为 1.9%,占离子总含量的 55%。

海水的含盐量在不同地区和不同深度可能有所变化,但大致在 3.4% ~ 3.6% 范围内,而各主要离子之间的比例关系却是相当稳定的,只有 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 变化较大。海水的 pH 值在表层为 8.1 ~ 8.3,在深层中可下降到 7.8。海水中主要离子含量的固定由大至小次序是 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$, Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$,这与一般河水恰正相反。海水中盐类主要组成和各种离子含量见表 1-1

表 1-1 海水中盐类主要组成和各种离子含量

盐类组分	含盐量(g/kg)	离子组成	离子含量(‰)	离子相对含量(%)
氯化物	19.353	Cl^-	18.980	55.04
钠	0.760	Na^+	10.556	30.61
硫酸盐	2.712	SO_4^{2-}	2.649	7.68
镁	1.294	Mg^{2+}	1.272	3.69
钙	0.413	Ca^{2+}	0.400	1.16
钾	0.387	K^+	0.380	1.10
重碳酸盐	0.142	HCO_3^-	0.140	0.41
溴化物	0.067	Br^-	0.065	0.19
锶	0.008	Sr^-	0.013	0.04
氟	0.001	F^-	0.001	0.003
硼	0.004	B		
总计	35.141	总计	34.482	99.993

由于海水总盐度高,所以海水具有很高的电导率,海水平均电导率为 $4 \times 10^{-2} \text{ s/cm}$,比江河水高出两个数量级。

海水 pH 值一般在 7.5 ~ 8.6 之间,呈弱碱性。表层和近表层海水的 pH 值略高,为

8.1~8.3。大洋海水的 pH 值略高。

海水温度因地理位置、海洋深度、季节、昼夜不同在 0~35℃ 之间变化。深海海底水温接近 0℃,且变化不大。表层水温随季节周期变化,两极和赤道的水温变化幅度较小,约 10℃ 左右。温带海域水温变化范围较大,在 20℃ 以上。如我国青岛附近海域水温为 2.7~24.3℃,全年平均水温为 13.6℃,南海榆林水温为 20.0~32.2℃,年平均水温为 27℃。

海水含氧量也是一项重要物理指标,在不同环境下,海水氧含量会在较大范围内波动(0~8.5 mL/L),它主要受温度、盐度、植物光合作用及海水运动的影响。赤道附近海水含氧量较低,为 4.0~4.8 mL/L,亚热带地区增至 5 mL/L 左右,两极附近海水含氧量则高达 8.2 mL/L。我国青岛附近海域含氧量为 5.57 mL/L,厦门附近为 5.30 mL/L,南海榆林附近海域为 4.5 mL/L,表层和近表层海水的含氧量通常接近或达到饱和,海水最低含氧量出现在 700 m 深处。表层海水含氧量随季节、昼夜而变化,夏季水温高,含氧量要低些。

海水中有多种动物、植物和微生物生长,与腐蚀关系最大的是栖居在金属表面的附着生物。海水中含有溶解的和悬浮的有机物,一般有机碳含量在 0.2~2.7 mg/L。常见的附着污损生物可分为两大类,一类是硬壳生物,包括环节动物、藤壶、丝状苔藓虫、软体动物、珊瑚虫等;另一类是无硬壳生物,包括海藻、结壳苔藓虫、腔肠动物或水螅虫、被囊动物、钙质和硅质海绵动物等。我国沿海常见的附着生物有:藤壶、牡蛎、苔藓虫、石灰虫、水螅、红螺等。热带海域海生物生长旺盛,一年四季均有生长,温带海域主要在夏季生长。表层海水中生长旺盛,深海中则少见。与腐蚀有关的微生物是细菌类,主要是硫酸盐还原菌。

二、海水常量成分

地球海水的元素构成比(以质量百分比表)为:氧 85.7%,氢 10.8%,钠 1.05%,镁 0.135 0%,硫 0.088 5%,钙 0.04%,钾 0.038 0%,溴 0.006 5%,碳 0.002 6%。

海水常量成分又称恒定成分,种类如下:

阳离子: Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Sr^{2+}

阴离子: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- (CO_3^{2-})、 Br^- 、 H_3BO_3 [$\text{B}(\text{OH})_4^-$]、 F^-

海水常量成分除硼酸外,均为离子态,各大洋、河口区水中这些成分含量大小顺序如以上所列。

海水常量成分含量高、性质稳定,特别是具有相对恒定性的特点,即“不同海区海水含盐量可能不同,但常量成分含量比值几乎保持恒定”。这就是海水常量成分恒定性原理,又称“Marcet 原理”。表 1-2 是不同海区水样中各常量成分百分含量比例关系。正由于海水存在恒定特性,因此海水水质化学类型单一,所有海水,包括河口水都为阿列金分类中的氯化物类钠组 III 型水。

表 1-2 不同海区海水常量成分总和为 100 时各成分的百分数

成分	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	1.23	1.23
Mg ²⁺	3.7	3.9	3.9	3.7	3.7	3.65

注:1. Challenger 环洋 77 个水样分析结果平均值;2. 好望角与英吉利海峡间 22 个水样;3. 北冰洋、白令海、新地岛之间的水样;4. 印度洋两个水样分析结果平均值;5. 北冰洋西部小笠原附近 18 个水样分析结果平均值;6. 地中海水样。

海水许多物理化学性质都与水中溶解盐类及含量有关。恒定性原理为海洋学研究带来了很大方便,如可测定其中一项易测成分(如氯度),再据经验公式求算出其他主要成分的含量、盐度等。但河口水因河水的稀释使河口水失去了大洋水所具有的恒定性。

由于海水是电解质溶液,离子间静电作用强烈,因此离子在海水中的存在形态除了自由水合离子外,还有由于缔合作用而形成的离子对,及极少量的络离子。在作有关平衡计算时,也必须考虑离子对影响。应用热力学平衡常数时,不能像淡水那样把活度系数视作 1,而应采用表观平衡常数。

(一) 盐度

温度和盐度是决定海水密度、从而是决定海水运动的重要因素。有研究资料表明。渤海在黄河淡水影响下,有一可伸展至渤海中央区的低盐水舌。黄海盐度约 30.0 ~ 31.5。不同河口区盐度差异很大,随季节、取样位置不同也有很大变化。不同地区海水含盐量差异远没有陆地水差异大。海水盐度最高不超过 50,红海处于半封闭状态,蒸发量又大,盐度较高,但也仅 40 左右。各大洋水间盐度差异更小。

海水盐度(密度)结构,与温度结构有一定相似性,其垂直分布特点也显出季节和昼夜波动,在表层附近变动较大,随深度增加而趋恒定。表面海水盐度季节变化依赖于降水与蒸发收支情况。全球表面海水盐度的变化特点是:在赤道附近因大量降雨和风速的减弱,使盐度最低;而在纬度 20°N 和 20°S 附近两处,盐度最高;在热带海区的高蒸发率,产生了高盐度;在更北区域和更南区域盐度由于降水量超过蒸发量,使盐度下降。大多数海区,盐度随深度增加而降低。

(二) 碱度

海水碱度(A)的组成比淡水增加了硼酸盐 $B(OH)_4^-$,其定义式为:

$$A = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + ([OH^-] - [H^+])$$

定义式中忽略了其他含量极低的碱性成分,如 H_2PO_4^- 、 H_2SiO_4 等无机或有机弱碱性物质。大洋海水的碱度约为 2 mmol/L 左右。虽然河口水含盐量远低于大洋水,但其碱度值却与大洋水相近。

(三) pH 值与缓冲性

1. pH 值

大洋水 pH 值约为 7.5 ~ 8.5, 表层海水 pH 值通常在 8.1 ± 0.2 之间, 但少数海区因水生植物繁茂, 有时 pH 值可高达 8.9。河口水的 pH 值 (7.99 ± 0.11) 与大洋水相接近。由于弱酸电离度随水温升高而增大, 故 pH 值随海水温度升高而略有下降。温度增加, H^+ 含量及其活度均减小, 引起 pH 值稍有增加。压力增大, pH 值将下降。此外, 海洋表层浮游植物光合作用, 引起二氧化碳体系平衡移动, 使 pH 值升高。在夏季, 沿海表层海水光合作用强度大于生物呼吸作用, 使有机质分解, pH 值升高。夜间, 无光合作用, 直到凌晨, pH 值降到最低值。所以在沿海表层海水的昼夜 pH 值变化大小取决于水域海水运动状态、光照时间、水温高低、营养盐与有机质的含量及浮游植物的密度等多种因素。海水中 pH 值的垂直变化状况一般和中等深度的湖泊相近, 也是表层 pH 值较高, 随水深的增加而逐渐降低。但在有的海区, 到极深时, pH 值反而升高, 此主要因水的静压力对碳酸离解常数的影响, 也可能与底质沉积物的组成有关。

2. 缓冲性

海水 pH 值变化幅度不大, 缓冲能力较强。海水缓冲容量的极大值并不在海水通常所具有的 pH 值范围内, 但海水的缓冲性仍然很强, 而且大于淡水。海水中存有的 HCO_3^- 、 H_3BO_3 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 H_2SiO_4 、 H_2SiO_3 等成分均具有缓冲能力。在海水中, $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 体系的浓度比一般淡水高, 加上离子强度大, 水中有大量离子对生成, 也起到调节 pH 值的作用。此外, 海水中的矿物粒子与某些离子间的多相平衡可能也是控制海水 pH 值因素之一。据缓冲容量计算的公式可求得, 一般海水的缓冲容量约为 0.4 mmol/L。

(四) 溶解气体

海水中所溶解气体主要来自大气、海底火山活动及海水中所发生化学与生物化学过程以及其他过程。其中包括生物活动, 特别是光合与呼吸作用、有机物质的分解; 另外, 如果空气中含有 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 、 NH_3 等污染气体也必将溶入海水中。因此, 海水中溶有空气中所含有的一切气体包括: N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 及惰性气体 (Ar 、 He) 等; 含有海洋生物代谢产物及其分解的另一些产物 NH_3 、 H_2S 等; 含有火山喷发与人类活动产生的污染气体 (SO_2 、 NO_2 、 CO_2 、 NH_3 与 CO 等)。以下仅重点介绍海水中溶解氧与二氧化碳。

1. 溶解氧

由于风、浪与其他一些过程作用, 表层海水溶氧丰富且混合较均匀, 溶氧量近为饱和, 但下层的变化有其多样性特点。

溶氧含量变化与水温关系密切, 对此 Riley 等已作了较为深入的研究。海水溶氧量

尚与水中生物量有关,大洋水透明度较高,水中生物量较少,因此溶氧常处于饱和状态,而且在溶氧垂直分布曲线上,约 50 m 深处可见到因浮游植物光合作用所产生的溶氧极大值;再往深处溶氧很快减小,在数百米深处,即密度跃层出现溶氧为极小值。在沿岸海域,溶氧呈现明显的季节变化和昼夜垂直分布变化特点,其规律与中营养型的湖泊相似。

2. 二氧化碳

(1) CO_2 含量与分布变化

在高纬度寒冷的海域,大气中 CO_2 可能向海水中净迁移。当高纬度的冷水向低纬度运动时,随着水温的升高, CO_2 量渐增,当 CO_2 量达过饱和时, CO_2 便向大气迁移。大气环流作用又将富含 CO_2 的气团移向高纬度上空,从而构成了大气与海水的 CO_2 大范围的循环。生物呼吸与有机质分解,均使海水 CO_2 浓度增大,光合作用则反之。

(2) CO_2 与藻类生长的关系

海水中溶存的 CO_2 与 HCO_3^- 为水生植物重要的碳源。如果海水中 CO_2 缺乏时,海藻将被迫吸收 HCO_3^- ,只是海藻吸收前者时不需消耗能量,而吸收后者则需要消耗能量。在沿岸水域中,藻类通常不会出现碳源缺乏的现象。

由上述可知,海水中 CO_2 含量与分布变化受制于气候、温度、盐度、水文、水生生物的代谢活动等多种因数,情况甚为复杂。

(五) 营养盐与有机物

海水含有海洋植物生长所必需的营养盐类,即 N、P 与 Si 的无机化合物,其含量是河口近岸高,外海低;大洋水中营养盐垂直分布特点是表层低,分布较均匀;次表层含量随深度迅速增加;次深层(500 ~ 1 500 m)含量出现最大值;深层虽厚度很大,但磷酸盐和硝酸盐含量变化很小,硅酸盐随深度略有增加。由于海流搬运和生物活动,加上各海域特点,因此营养盐在各海域分布也不尽相同。同时还有含量更低的微量营养元素:Fe、Mn、Mo 与 Co 等,这些元素对植物的生长也起着重要的促进作用。真光层(0 ~ 80 m)内浮游植物的吸收使营养盐在大洋表层含量较低,近乎为零。硝酸盐含量,高纬度区高于低纬度区,深层水比表层高。太平洋、印度洋硝酸盐含量比大西洋高。在温带表层水无机氮的典型最大浓度为 0.11 ~ 0.21 mg/L。但在东北太平洋的表层水中、南冰洋和有上升流存在的近岸区出现更高的浓度。

沿岸海水受陆地径流影响,N、P 与 Si 含量较丰富,如我国长江口(上海附近水域)硝酸盐氮含量高达 0.91 mg/L,因此沿岸水域藻类生长较为繁茂。海水中营养盐分布变化,主要取决于海水中浮游植物的吸收和生物体颗粒的腐解以及水体运动情况。他们在沿岸海水中垂直分布与变化受生物活动、地质条件与水温等影响。如果水体上下交换良好,营养盐的垂直分布差异较小,否则差异较大。

通常海水有机物含量不高,其主要来自河流、大气、生物腐解等。沿岸海水有机物含量高于大洋水。一些沿岸水有机物含量常超出 1 mg/L(C)。大洋水表层溶解有机碳与颗粒有机碳都高于深层。在深层水,颗粒有机碳很少,且难为生物分解。深层水溶解有机碳垂直差异很小,也多是生物难分解物质。在大洋水真光层中,溶解有机物占总有机物 89%,碎屑和浮游植物等约占 11%。有机物总量仅 2 ~ 3 mg/L(C)。

三、中国各海区的水质

我国是濒临海洋的国家,毗邻我国大陆边缘的海称为中国海,其包括渤海、黄海、东海和南海。渤、黄、东海因位于中国大陆之东,故又将此三海区称为“东中国海”;而南海则位于中国大陆之南,所以有“南中国海”之称。下面简要介绍中国海的水质状况。

(一) 中国海的盐度

1. 中国海表面盐度及其变化

(1) 中国海表面年平均盐度及其变化

中国海盐度具有近岸低、外海高,河口区域低、黑潮区域高的特点。冬季,有一高盐水舌伸向渤海海峡,位置与高温水舌相当。在夏季,由于大陆径流量增大,各海区盐度普遍降低。渤海在黄河淡水影响下,有一个低盐水舌,可伸展至渤海中央区域。年平均最低盐度出现在渤海(28.93),年平均最高盐度出现在巴士海峡(34.62)。

(2) 中国海沿岸海水表面盐度变化特点

沿岸浅水区主要受河流冲淡的影响,表层盐度季节变化明显。如,南海沿岸海区盐度春季最高,冬季次之,夏季最低。同时由于两大主要河流(珠江与韩江)径流量不同,也由于珠江冲淡水向外海扩散方向有季节性变更,因此,沿岸区各区段盐度季节变化具体情况不同,夏季向 SE 或 E 方向扩散,东、春、秋季向 SW 或 W 方向扩散。据各海区沿岸状况大致可将中国海沿岸海区分为三种类型。

①河口型。受大陆径流影响较大的河口海区,如海河口、黄河口、长江口、珠江口,全年盐度值均较低,而且随径流的季节而变化,年较差最大。如珠江口的珠海年较差可达 20 以上,冬季盐度在 33.0 以上,到夏季则降到 10.0 以下。

②高盐型。受外海高盐水影响的外海区,终年以高盐为特征,年较差小。如渤海海峡北部、山东半岛南部沿岸,台湾东、南部及西沙等沿岸海区。台湾东、南部海区在高盐期(11月至次年4月)盐度为 34.5 以上,即使在低盐期(8月),盐度仍在 33.4~34.0 左右。

③混合型。表层盐度年较差较大,有明显的季节变化。又可分为两种类型。

冬高夏低型,如辽宁南部沿岸和雷州湾沿岸。在辽宁南部沿岸 8 月份小长山近海盐度为 28.2,3 月份为 32。

夏高冬低型,在浙闽沿岸,7—8 月北茭一带盐度可达 33.5 左右,9 月则降至 29。中国海沿岸海域,尤其是受大陆径流影响较显著的河口港湾区,海水盐度的水平和垂直梯度都较大,变化复杂。例如长江口,由口内向口外盐度逐渐增大,在口门外附近,属咸淡水的混合型区域,而到了拦门沙外区域则为高度分层型。

2. 中国海底层水平均盐度

在各海区,2~11 月底层水盐度变化幅度甚小,均值均在 30 以上,各月份之间最高值差异很小,渤海与黄海极小值差异又远小于东海和南海海区。

(二) 中国海的常量成分与营养盐

中国海除近岸及河口地区由于受大陆径流和排污的影响外,其常量成分种类、特点

与大洋水基本相同,只是中国海较之大洋更靠近大陆,受陆地径流影响,在不同季节,常量成分含量以及其他的一些指标(盐度、pH 值、碱度等)将有一些变化,含量略低于大洋水。

河口水中常量成分的组成、含量大小顺序及水质的类型均与大洋水均相同。但常量成分含量较大洋水不仅降低了很多,而且失去了恒定性特点。

1. 中国海的营养盐

中国海营养盐的含量、分布变化规律与气候、径流量、生物活动、海水运动等密切相关。其含量与分布变化具有区域性、季节性与昼夜变化等特点,具体情况如下。

(1) 中国海营养元素的变化特征

综合我国大部分海区营养元素(氮、磷、硅)的调查资料,发现各海区营养元素的区域分布、垂直分布以及季节变化都呈现出相似的规律性。中国海营养盐含量、分布变化的影响因素甚为复杂,这些因素的综合影响结果,导致中国海营养盐含量夏季低、秋季逐增、冬季高、近岸高、远岸低、冬季垂向均匀等分布变化特点。海洋中磷酸盐含量随海区和季节而变化,一般在河口和封闭海区,沿岸水和上升流区磷酸盐含量较高,在开阔的大洋表层含量较低。近海水域磷酸盐含量一般冬季较高,夏季较低。在河口及沿岸浅海区磷酸盐垂直方向分布比较均匀,而在深海和大洋中,则有明显分层。河口区磷酸盐具有缓冲现象,即河口区磷酸盐浓度能保持在一个相对恒定的范围。我国长江、黄河、珠江的河口区也存有这种缓冲现象。产生这种现象的原因,是由于磷酸盐与悬浮颗粒物发生了固-液界面的吸附-解吸作用,即河口悬浮颗粒物能从富含磷酸盐的水体中吸附磷酸盐,而后又能向低浓度水中释放磷酸盐,这样就能使水体中的磷酸盐保持在一个相对恒定的范围内。显然,各海区硅酸盐硅含量远高于其余营养盐,周年性变化率也低于氮和磷,其含量常是随着深度增加而递增,如南海在表层为 520 mg/m^3 ,到 30 m 处便增至 800 mg/m^3 。

(2) 各海区近岸区域营养盐近岸海区水层较浅,当光照充足,水温回升时,浮游植物大量繁殖,大量消耗营养盐,使营养盐含量下降,但是陆地径流、工业废水与生活污水排入的河口及其附近海湾,又将引起营养盐含量的增加。

在底层水中,浮游植物较少,嫌氧微生物活跃,使有机物分解,因此底层水中营养盐含量常高于表层。现以磷酸盐为例说明营养盐在中国海各沿岸浅海区的垂直分布特点:春、夏、秋季基本均是底层高于表层,冬季垂直混合较均匀,分层现象基本消失,即底层与表层的含量基本相等。但在沿岸海水中营养盐分布变化还受径流和沿海工农业与生活排废影响。另外,水中有机物的氧化分解及海水运动,对营养盐分布和变化也会产生重要影响。沿岸海水中营养盐的另一分布特点是,其含量基本是近岸高,远岸低,河口区高,向外海逐减。

(三) 中国海的 pH 值

中国海各海区海水 pH 值的分布变化规律为:近岸低、外海高;表层高、深层低;夏季高、冬季低。pH 值平面分布变化幅度均较小,近岸海水 pH 值分布变化的影响因素较海洋更为复杂,其中最为重要的是径流和海水多样性。从中国海岸带海域 pH 值四季的变化(表 1-3)可以看出,近岸海域 pH 值变化幅度均较海洋明显,其中渤海近岸水域变化幅度尤为明显,且高值也较其他水域更高。近海与沿岸水基本受海水所控制,使水域 pH

值基本在 8.0 左右。我国主要河流长江、黄河与珠江等有大量淡水通过河口区流入海洋, pH 值空间变化特点是: 从沿岸向外海增大, 从河口向两侧增高, 从长江口和黄河口向北和向南明显增高, 从珠江河口向东和向西增高。

表 1-3 中国海岸带各岸段海域 pH 值均值变化范围

季节	水层	渤海	黄海	东海	南海
春	表层	8.12 ~ 8.46	8.16 ~ 8.18	8.18 ~ 8.37	8.05 ~ 8.18
	底层	8.17 ~ 8.43	8.16 ~ 8.20	8.10 ~ 8.35	8.07 ~ 8.17
	总平均	8.15 ~ 8.47	8.16 ~ 8.19	8.17 ~ 8.36	8.06 ~ 8.18
夏	表层	8.17 ~ 8.43	8.18 ~ 8.31	8.15 ~ 8.23	8.05 ~ 8.17
	底层	8.16 ~ 8.43	8.14 ~ 8.31	8.16 ~ 8.22	8.03 ~ 8.15
	总平均	8.17 ~ 8.43	8.16 ~ 8.31	8.16 ~ 8.23	8.04 ~ 8.16
秋	表层	8.10 ~ 8.51	8.09 ~ 8.20	8.13 ~ 8.29	8.19 ~ 8.93
	底层	8.16 ~ 8.52	8.07 ~ 8.20	8.18 ~ 8.30	8.20 ~ 8.96
	总平均	8.13 ~ 8.52	8.08 ~ 8.20	8.15 ~ 8.30	8.20 ~ 8.95
冬	表层		8.12 ~ 8.25	8.25 ~ 8.26	8.10 ~ 8.18
	底层	(冬季结冰)	8.10 ~ 8.24	8.28 ~ 8.30	8.21 ~ 8.22
	总平均		8.11 ~ 8.25	8.27 ~ 8.28	8.20 ~ 8.21

注: 前列数值为潮间带的平均值, 后列为近海的平均值。

(四) 中国海的溶解氧

中国海各海区溶氧量主要受制于温度、盐度、生物活动与有机物含量等因素影响。表 1-4 为渤海、黄海中部、东海以及南海中部表层水溶氧量。表 1-5 为全国沿岸海域溶氧平均量。总体看, 海水含氧量较丰富, 饱和度也高, 但各海区变化幅度不一。

表 1-4 中国海表层水溶氧量 单位: mg/L

海区	渤海	黄海	东海	南海
含量范围	4.65 ~ 4.80	4.70 ~ 7.00	3.95 ~ 4.85	4.40 ~ 4.80
饱和度(%)	90 ~ 96	99 ~ 115	71 ~ 100	

表 1-5 全国海岸带各岸段海域水中溶氧含量的平均值变化范围 单位: mg/L

季节	水层	渤海	黄海	东海	南海
春	表层	6.08 ~ 6.29	5.79 ~ 5.29	5.98 ~ 6.03	5.48 ~ 5.49
	底层	6.02 ~ 6.26	5.75 ~ 6.26	5.55 ~ 5.81	5.20 ~ 5.29
	总平均	6.05 ~ 6.28	5.79 ~ 6.28	5.57 ~ 5.90	5.34 ~ 5.39
夏	表层	4.58 ~ 5.28	4.60 ~ 5.28	4.58 ~ 4.74	4.50 ~ 4.77
	底层	4.47 ~ 4.88	4.47 ~ 4.88	4.13 ~ 4.33	4.12 ~ 4.28
	总平均	4.53 ~ 5.08	4.54 ~ 5.08	4.36 ~ 4.54	4.39 ~ 4.45