

全国高等水产院校试用教材

海水化学

大连水产学院主编

海水养殖专业用

农业出版社

全国高等水产院校试用教材

海水化学

大连水产学院 主编

海水养殖专业用

农业出版社

主编 陈觉民 (大连水产学院)
编者 陈佳荣 (厦门水产学院)
钟大成 (湛江水产学院)

全国高等水产院校试用教材

海水化学

大连水产学院 主编

* * *
责任编辑 林维芳

农业出版社出版 (北京朝内大街 130 号)

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 22.75 印张 500 千字

1986 年 12 月第 1 版 1986 年 12 月北京第 1 次印刷

印数 1—2,500 册

统一书号 13144·361 定价 3.70 元

序 言

《海水化学》是水产高等院校海水养殖专业的专业基础课程之一。本书分两篇共十三章。第一篇为海水化学概论，共八章，主要讨论海水中常量元素、溶解气体、有机物与微量营养元素的存在形态、分布状况、迁移转化等规律，以及上述溶存物质对海水养殖生物的作用等；同时还对与海水养殖业有密切相关的初级生产力的化学测定、近海污染等作了扼要的介绍。第二篇为海水化学分析方法，共五章，主要讨论海水水样的采集、处理与保存，某些与水产养殖有关的成分及污染物质的测定原理、方法与数据整理计算等知识。本书不仅适用于水产高等院校的教学，而且也是从事海水养殖的科技人员所必备的参考书。

本书在编写过程中，承蒙厦门大学李法西、吴瑜端，山东海洋学院孙秉一以及大连水产学院、厦门水产学院、湛江水产学院、海洋环境保护研究所、大连水产养殖公司等单位对本书提出宝贵意见，谨在此表示谢意！

尽管本书于1977年组织编写以来，先后编写两稿，并三次用于大学本科的教学实践，但是由于编者水平有限，查阅的国内外资料不多，可能有些内容不够妥当，甚至错误，望读者批评指正。

编 者

1983年5月1日于大连

目 录

序 言

第一篇 海水化学概论

第一章 绪论	1
第一节 海水化学及其与海洋生物的关系	1
第二节 海水化学组成概述	3
第三节 人工海水	9
第四节 海水分析化学概述	13
第二章 海水的盐度	14
第一节 海水的盐度和氯度	15
第二节 海水中盐类总浓度与氯度（或盐度）的关系	18
第三节 海水中盐度的变化及其与海洋生物的关系	20
第四节 海水盐度和氯度的分析方法概述	22
第三章 海水的物理化学性质	26
第一节 水的结构与性质	26
第二节 溶质对液态水某些性质的影响	30
第三节 海水主要成分的活度和活度系数	41
第四节 海水的电导率	49
第四章 海水中的溶解气体	60
第一节 大气组成与海水中溶解气体的关系	61
第二节 海水中的溶解氧	67
第三节 海水的缺氧状态与硫化氢	78
第四节 海水中溶解氧和硫化物测定方法的概述	82
第五章 海水中二氧化碳体系	86
第一节 二氧化碳体系的概念	86
第二节 二氧化碳体系的化学平衡	88
第三节 海水的 pH 值	93
第四节 海水的碱度	98
第五节 海水中的碳酸盐	102
第六节 海水中 CO ₂ 体系对海洋生物的作用	109
第七节 海水中 pH 值与碱度的分析方法概述	111
第六章 海水中生物营养元素	115

第一节	海洋生物营养元素与它在海洋中的迁移	115
第二节	海水中各种元素的停留时间	124
第三节	海水中三大营养盐与初级生产力	125
第四节	海水中微量营养元素	141
第五节	海水中营养元素分析方法概述	158
第七章	海水中的有机物	162
第一节	海水中有机的分类和组成	162
第二节	海水中有机的来源	167
第三节	海水中有机的迁移过程	170
第四节	海水中有机的空间分布和季节变化	174
第五节	浮游生物的生长与海水中有机的关系	178
第六节	海水中有机的分析概述	180
第八章	近海污染	182
第一节	近海污染概述	182
第二节	石油及石油产品的污染	189
第三节	重金属和类金属的污染	193
第四节	合成有机化合物污染	201
第五节	有机物质和富营养化污染	207
第六节	放射性污染	211
第七节	近海污染的监测防治	215

第二篇 海水化学分析方法

第九章	海水分析的基础知识	222
第一节	海水样的采集与处理	222
第二节	海水分析的误差及其数据的处理	225
第三节	仪器分析简介	233
第十章	海水的氯度、pH 值及碱度的测定	242
第一节	海水氯度的测定	242
第二节	海水 pH 值的测定	248
第三节	海水中碱度的测定	258
第十一章	海水中主要溶解气体及有机物的测定	263
第一节	海水中溶解氧含量的测定	263
第二节	海水中 H_2S 的测定	266
第三节	海水中有机的测定	270
第十二章	海水中三大营养盐的测定	275
第一节	海水中活性磷酸盐及总磷的测定	275
第二节	海水中亚硝酸盐氮的测定	282
第三节	海水中硝酸盐氮的测定	286
第四节	海水中铵氮的测定	289
第五节	海水中总氮及有机氮的测定	296

第六节	海水中活性硅酸盐的测定	297
第十三章	海水中污染物质的测定	302
第一节	海水中总汞的测定	302
第二节	海水中铜的测定	304
第三节	海水中铅的测定	310
第四节	海水中镉的测定	313
第五节	海水中锌的测定	317
第六节	海水中总铬的测定	320
第七节	海水中砷的测定	322
第八节	海水中油类物质的测定	325
第九节	海水中有机氯农药(666、DDT)的测定	327
附 表		331
附表1.	海水中各种元素含量与停留时间	331
附表2.	在不同温度盐度下海水中溶解氧饱和值	333
附表3.	碱度换算为碳酸碱度时的A值	334
附表4.	碳酸碱度换算二氧化碳分压的(B)值	335
附表5.	碳酸碱度换算二氧化碳总量的(C)值	337
附表6.	海水中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的摩尔百分率	339
附表7.	海洋中植物体内元素含有量	348
附表8.	海洋中动物体中元素的含量	349
附表9.	海水比重盐度查对表	351
附表10.	氢离子浓度与pH值换算表	352
附表11.	透光率(T%)与光密度 $\left(\log \frac{I_0}{I_b}\right)$ 换算表	353
附表12.	海水中盐度与主要离子浓度的关系	355

第一篇 海水化学概论

第一章 绪 论

第一节 海水化学及其与海洋生物的关系

海洋是一个极其庞大而又复杂的体系，为了探索海洋里发生的各种现象，往往需要涉及到海洋物理、海洋地质、海洋化学和海洋生物等学科领域，因此海洋科学是一个综合性的庞大的学科体系。

海洋化学或称化学海洋学是一门新兴的发展中的边缘科学，它介于化学、生物学、地质学及海洋学等其他分支之间。它的主要任务是：鉴定和描述海洋环境中不同物质的来源分布、存在形式和动力迁移；这些不同物质之间发生的化学转变过程及其规律；这些物质对人类的“利”和“害”（指海洋资源开发、海洋污染和保护、海洋腐蚀和保护等）。所以它是一门与国防和生产均有密切联系的科学。

海洋化学的内容十分广泛而又复杂，它的主要内容包括：（1）海水化学，研究海水的化学组成、变化规律及其分析方法等；（2）海洋生物化学，研究海洋生物的化学组成以及某些微量元素对生物生长的影响等；（3）海洋沉积物化学，研究海底沉积物的化学组成以及海水中元素与海底沉积物的平衡关系等。

海水的性质和在海水中发生的许多复杂的过程，如海水的运动、沉积物的形成以及生物的生长繁殖等几乎都与海水的化学组成及其变化规律相联系着。因此，海洋科学中的一些重要课题（海流、潮汐、沉积过程、生物生长繁殖等）的研究常常必须借助于化学的手段，例如，在没有伴随化学组成变化的海水物理运动，一般地是根据盐度与温度的资料推算其密度，但也常常借助于溶解氧、惰性气体等化学物质的观测资料而进行研究的（为了更直接地观察海水的运动和混合过程，已开始应用示踪原子的方法）。

海洋水圈与大气、海底、海岸和河流紧密相联，海洋中的化学反应主要是发生在这些界面上，大量的物质在海水—大气界面与海水—沉积物界面上进行交换。一些物质从大气和外部空间进入海洋，而另一些物质则从海洋逃逸到大气中，这些物质交换常常涉及到化学变化和同位素的分馏作用。海水的化学组成保持相对稳定，部分的是由海水与沉积物之间进行物质交换来决定的。例如，海洋里相当部分溶解物质和颗粒性物质是由河流输送的，但是河流带进的物质各组分间与它们在海水中的比例是不一样的，而且在河水与海水混合时，河水中的一些颗粒性物质可能溶解；而一些溶解性的物质又可能沉淀，因此，假如没

有像水体与沉积物界面上的物质交换等因素存在的话,海水的组成就不可能长期维持稳定而均匀的状态。

在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,在海洋生物的生命过程中,它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他物质,生命结束后,它所含的物质又逐渐回到环境水圈之中,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;反之,海水中许多化学成分的状况又是维持生物正常生长繁殖的决定性因素之一。

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)以及极少量的痕量元素,海水中营养元素的浓度常常是海洋藻类生长繁殖的限制因素。

海水中的溶解氧是除了氯化物之外研究得最广泛的物质。海洋生物整个生命过程和生命结束后尸体的腐解都与海水中溶解氧的存在与变化有着密切的关系。海洋植物光合作用产生氧,而海洋生物呼吸过程和有机质的氧化作用则消耗溶解氧。当海水中溶解氧在某种环境条件下被耗尽时,由于硫酸盐的还原作用将产生硫化氢,从而导致除了厌气生物外的其他一切生物种群的灾难性后果。

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,它涉及到气象、地质和水文等各方面,同时这个体系与海洋生态学密切相关。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,对控制海水的pH值还起着决定性的作用。而生命过程对于氢离子浓度的依赖关系非常显著,对pH变化非常敏感。因此,海水中二氧化碳体系对于形成和维持有助于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。海水里天然有机物的研究刚刚开始,海水中含有化学组成极为复杂的有机化合物,尽管含量很低,但它在地球化学研究以及海产动植物增养殖的科学研究中越来越引起人们的重视。近年来许多研究表明,海水中天然溶解性有机物与生物的生长繁殖规律有着密切关系,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。

海洋自古被人们当作是生活和生产所需原料的一个源泉,但伴随着人类文明的发展,人类愈来愈多地向海洋排放工业和生活废弃物,以致超出了海洋所能承担的自净能力,使它受到污染,造成局部海区海水的化学组成乃至生物群落组成发生了变化。尤其近岸海区海产动植物的生长繁殖将遭到极大的危害,沿岸海域的渔业资源和海产动植物养殖业也会遭到严重的破坏。有些海区曾出现具有油臭味的鱼、绿色的牡蛎、烂斑的海带等,将危害到人类的健康。显然,海洋污染及海洋环境的调查与研究应成为海洋化学和海产动植物增养殖工作者所关心的重要问题之一。

海洋化学的发展是与海洋渔业生产有着因果的关系。自从上一世纪二十年代 Marcet 就开始了系统的海洋化学的探索,直到 1872—1876 年 Challenger 号环球探险,采集并分析了世界各地海水的主要化学成分,建立了作为海洋化学和物理海洋学研究基础的海水常

量成分恒定性原理。之后,人们对海洋里最感兴趣的是海洋生物及其控制它们生长的物理和化学因素。实际上整个海洋学已成为一门主要应用于渔业生产方面的生物科学。二十世纪初提出海水盐度与氯度的概念,并建立其经典的分析方法。二十世纪二十年代,建立了测定海水中磷酸盐与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。三十年代,出现了海水中铁和铜的分析方法,并且开始研究这些微量元素与有机体生长的可能的关系。海水成分表里很快就增加了浓度极低的其他元素。同时,与生物生长繁殖有密切关系的海水中有机质的研究,其重要性以后受到充分的重视。

直到1940年,化学海洋学的主要用途是生物方面的问题。近四十年来,随着现代分析技术的发展,化学海洋学的研究领域越来越大,天然的和人造的放射性同位素广泛地用于海洋化学,使海洋化学的发展大大加快了。如对海水化学组成、化学物质的存在形式和迁移规律,以及它们之间的相互作用等问题,几乎都进行过详细的研究。

为使海水养殖专业的学生了解并掌握海洋环境的化学条件,为将来更好地从事海产动植物的增养殖的研究工作,掌握必要的专业基础理论,本书介绍了海洋水圈的化学特性,特别着重介绍了与海洋生物有关的天然无机物和有机物,污染物的化学组成、分布变化以及在海水中的迁移和转化规律。同时还介绍了与海产动植物养殖有关的海水化学成分的分析方法。必须指出:海水化学和范围更广的海洋化学目前仍处于发展阶段,至今尚有许多问题有待于今后在生产实践和科学试验中加以解决和发展。

第二节 海水化学组成概述

海水是一种多组分的电解质与少量的非电解质共处于一体的溶液,是一个复杂的多相(液相、气相、固相)的自然体系。至今已发现海水含有80多种元素,其化合物种类则更多。这些物质除以溶解状态存在之外,还有以悬浮物、胶体以及气泡等形式存在于海水之中,处于溶解状态的物质有简单的水合阳离子和水合阴离子,有离子对和络合离子,以及未解离的分子等形式。海水中总含盐量在35%左右,在沿岸受径流影响的区域总含盐量较低。

一、海水化学组成的分类

按不同组分含量与性质的差异,大体上把海水化学成分分为五类,即常量元素、营养元素、微量元素、溶解气体以及有机物质。

(一) 常量成分有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- (CO_3^{2-})、 Br^- 以及 H_3BO_3 (有时也把 F^- 包括进去),这些成分占海水中溶解盐类的99.8—99.9%,而且它们在海水中含量的大小有一定的顺序,其比例几乎不变,因此被称为“常量元素或保守成分”。其中以 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 以及 Ca^{2+} 的恒定性较差,它们易于产生 CaCO_3 沉淀或形成过饱和溶液,且受大陆径流和生物活动的影响较大。表1—1列出一般外海海水

表 1-1 海水中常量成分的含量

离 子	%	氯度比值	克当量/千克	毫克原子/升
Cl ⁻	18.9799	0.99894	0.5353	548.30
SO ₄ ²⁻	2.6486	0.1394	0.0551	(SO ₄ - S)38.24
HCO ₃ ⁻	0.1397	0.00735	0.0023	(HCO ₃ - C)2.34
Br ⁻	0.0646	0.00340	0.0008	0.83
F ⁻	0.0013	0.00007	0.0001	0.07
H ₃ BO ₃	0.0260	0.00137		(H ₃ BO ₃ - B)0.43
总 计	—	—	0.5936	—
Na ⁺	10.556	0.5556	0.4590	470.15
Mg ²⁺	1.272	0.06695	0.1046	53.57
Ca ²⁺	0.4001	0.02106	0.0200	10.24
K ⁺	0.3800	0.02000	0.0097	9.96
Sr ²⁺	0.0133	0.00073	0.0003	0.15
总 计	—	—	0.5936	—

总含盐量 = 34.481(%)，Cl(%) = 19.00，S(%) = 34.324

常量元素的含量。

(二) 营养元素 主要包括与海洋生物生长有关的一些元素，如：N、P、Si等。这些元素一般是以复杂的离子形式或以有机物的形式存在于海水中，且含量较低，受生物影响较大，有时称为“非保守成分”或“生物制约元素”。另外海水中一些微量金属元素，如Mn、Fe、Cu等对生物的生长也有着密切的关系，通常称它们为“微量营养元素”。

(三) 微量元素 除了常量元素和营养元素以外的其他元素，都包括在这一类中，这类元素种类很多，但总量却非常少，仅占总含盐量的0.1%左右。

附表1汇列了海水中存在的各种元素的含量和它们可能的存在形式，以及在海洋中的停留时间。

(四) 溶解气体 海水中溶有大气中所含有的各种气体，除了N₂、O₂、CO₂外，还有惰性气体He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn也都能在海水中找到。海水中也含有少量H₂，在某些海区和孤立的海盆中有时也有游离的H₂S存在。

(五) 有机物质 海水中有机物质按其是否溶解可分两大类，即颗粒性有机物和溶解性有机物。在颗粒性有机物中有活的有机体和生物死亡后尚未矿化的有机腐屑等。海洋中大部分活的有机物是浮游植物，动物物质约为浮游植物的10%左右。总之颗粒性有机物中，死亡的有机体占大部分，这些有机物的化学成分主要包括：碳水化合物、脂肪、蛋白质以及元素有机化合物，种类繁多。溶解性有机物主要来自颗粒性有机物的腐解，而小部分来自活细胞的分泌物。有机物在海洋中分解过程大部分集中在颗粒物质所提供的固体表面上，主要由于异养微生物（能直接吸收有机养分的微生物）的作用，在复杂的分解过程中除了大分子的分解外，同时还发生一些由简单物质合成复杂物质的中间过程。

二、海水常量组成的恒定性

大量的海水分析结果表明：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几乎保持恒定。这个结论叫做“海水组成的恒定性原理”或称“主要成分恒比关系原理”，国外称之为 Narcet 原理（有时也称为 Dittmar 定律）。表 1—2 列举了各不同海区常量成分浓度的相对百分比，它充分地证明了海水常量成分之间的恒比关系原理。

表 1—2 不同海区海水常量成分总和为 100 所做的各成分百分数

成 分	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. “Challenger”号环洋77个水样分析结果平均值；
 2. 好望角与英吉利海峡间22个水样平均值；
 3. 北冰洋，白令海与新地岛之间的水样；
 4. 印度洋两个水样分析结果平均值；
 5. 北太平洋西部小笠原附近18个水样分析结果平均值；
 6. 地中海水样。

大洋海水通过环流、潮流、垂直流等运动，连续不断地进行着混合，而且海水体积极大，它所拥有的多种成分的总量也十分巨大，外界的影响（大陆径流等）很难使其相对组成发生明显的变化。即使海水的蒸发以及大气降水，也只能使海水的浓度在局部区域增加或减少，但对于主要成分相对比例的影响是极微小的，所以海水主要成分的恒比关系是个突出的基本特征。

至于含量较低的元素（包括生物营养要素和其他微量元素，浓度一般在 1ppm 以下）以及溶解氧等，这些物质的浓度间之比和绝对值都随海区和时间的不同而有较大的变动。

海水主要成分恒比关系对于研究海水的物理化学性质有着十分重要的意义。在一定的温度及压力条件下，海水的一系列物理化学性质主要决定于海水的总含盐量。根据海水组成恒定性原理，海水的总含盐量可以由测定某一主要成分而间接求出。海水的物理化学性质与海水某一主要成分间也存在着定量关系，例如海水化学中涉及的许多经验公式，都是通过海水的氯度而确定的。从而为海洋科学工作者提供了方便。

海水主要成分的恒比关系，对于大洋和外海海水一般是正确的，但也有不足之处，例如 Cox 指出，Dittmar 的说法有不足之处，他发现钙的含量随深度的增加而增加。

对于某些局部海区,例如河口滨海区,主要成分之间的比值就有较大的变化。河水主要无机成分包括 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等,总含盐量通常在 500 毫克/升以下,而且绝对含量大小的顺序一般为:阴离子: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; 阳离子: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$,恰好与海水中主要离子含量大小顺序相反。河水的化学组成随着水文地理条件不同而有较大的变化,不具备海水主要化学成分之间有着恒定关系的特点,因此在受大陆径流影响较大的河口滨海区,不但海水受到程度不同的冲淡,而且水化学成分的恒比关系也遭到显著的影响。例如,晋江河口区主要化学成分及总含盐量(Σs)的氯度比值随着混合系数 r ($r = W_r/W_m$; W_r 与 W_m 分别表示参与混合的河水和海水的重量)的不断增大,各主要成分的氯度比值均有不同程度的增高(表 1—3 所示),显然是河口区在通常的水文条件下可能出现的一般规律,但其变化程度随河口区及季节不同有所差异(陈佳荣等 1981)。

表 1—3 晋江河口区水体中主要化学成分的氯度比值(近枯水期)

混合系数 (r)	氯 度 比 值					盐氯比 $\Sigma s/\text{Cl}$
	AlK/Cl	SO_4/Cl	Ca/Cl	Mg/Cl	$(\text{Na} + \text{K})/\text{Cl}$	
66.9	1.750	0.4386	0.07742	0.1267	0.5672	2.014
53.7	1.536	0.3519	0.08681	0.1228	0.5517	2.184
5.74	0.2603	0.1587	0.02369	0.06592	0.5855	1.850
4.62	0.2374	0.1470	0.02355	0.06545	0.5876	1.831
3.17	0.1951	0.1461	0.02248	0.06662	0.5794	1.826
2.30	0.1762	0.1431	0.02237	0.06645	0.5770	1.819
1.79	0.1653	0.1429	0.02229	0.06609	0.5774	1.819
0.447	0.1295	0.1387	0.02139	0.06611	0.5759	1.810
0.331	0.1259	0.1441	0.02157	0.06639	0.5747	1.807
0.181	0.1244	0.1438	0.02177	0.06718	0.5757	1.816
0.127	0.1238	0.1389	0.02163	0.06714	0.5747	1.810
0.103	0.1233	0.1407	0.02154	0.06726	0.5745	1.812
0.073	0.1227	0.1393	0.02159	0.06735	0.5738	1.809
0.030	0.1234	0.1405	0.02154	0.06721	0.5745	1.812
0.023	0.1227	0.1405	0.02156	0.06747	0.5746	1.812
0.000	0.1224	0.1400	0.02150	0.06723	0.5745	1.811

在水文学上常常利用主要成分间比值的变化的研究海水与河水的混合过程。

三、海水中常量成分的存在形式

了解海水中化学物质的存在形式,比了解海水中的元素组成常常还显得更为重要,因为海水的许多物理化学性质如电导、依数性质、无机物的溶解度等都与实际存在于海水中的多种化学物质存在形式有关。海水中各种化学成分的含量及其可能的存在形式,已列入附表 1,以下仅就其存在形式的类型分述之。

海水中常量成分的存在形式主要有两种:即简单的水合离子(或称“自由”离子)和

较为复杂的离子对。我们知道，强电解质在水溶液中是完全电离的（表观电离度小于100%），进入水溶液的离子因水合作用而形成水合离子，水合阳离子和水合阴离子程度不同地通过离子间的静电引力作用而结合成“离子对”，这个过程称之为离子对的缔合作用，离子对的对偶彼此间以静电引力相互吸引；但又相互排斥，水合壳虽然有些联接，但对偶离子间又没有靠紧，对偶离子倾向于徘徊在被接通的水合壳层之间。例如 $FeNO_3^{2+}$ 离子对的形成，可用图 1—1 表示。

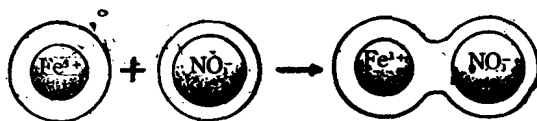


图1—1 $Fe^{3+}NO_3^-$ 离子对示意图

因此，离子对的形成使溶液体积改变是很小的。实验结果表明， $FeNO_3^{2+}$ 离子对的形成表现很小的压力效应。

在一定的外界条件下，离子对与水合离子之间可保持一定的平衡。例如海水中金属离子 (M^{v+}) 与硫酸根缔合成 ($MSO_4^{(v+2)-}$) 离子对，可用如下平衡表示：



其平衡常数——化学计算缔合常数 K' （或称为表观缔合常数）定义为：

$$K'_{MSO_4} = \frac{mMSO_4^{(v+2)-}}{mM^{v+} \cdot mSO_4^{2-}} = \frac{\gamma_{M^{v+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{MSO_4^{(v+2)-}}} K_{MSO_4}$$

式中 m 表示重量摩尔浓度； γ 表示每种物质的活度系数； K_{MSO_4} 是热力学缔合常数。

现把 Garrels 和 Thompson (1962) 提出的热力学缔合常数 (表 1—4A) 与 Kester 和 Pytkowicz (1969) 提出的浓度缔合常数 (表 1—4B)，列入表中：

表 1—4A 海水中离子对的热力学缔合常数(K)

(25°C, 1 atm)

正离子	负离子		
	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Na ⁺	5.25	0.56	18.62
Mg ²⁺	229.08	14.45	2511.89
Ca ²⁺	204.17	18.20	1584.89
K ⁺	9.12	—	—

表 1—4B 海水中离子对浓度缔合常数(K')

(25°C, 1 atm, 34.5‰s)

正离子	负离子		
	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Na ⁺	2.02 ± 0.03	0.26	4.16
Mg ²⁺	1.02 ± 0.5	5.22	160
Ca ²⁺	10.8 ± 0.7	5.10	78
K ⁺	1.03	—	—

使用 $K'(K)$ 值及海水中常量元素的重量摩尔浓度, 通过列联立方程或循环逼近法 (见第三章), 可计算出海水常量成分中形成离子对与自由离子的百分数 (表 1—5), 这一计算结果通常称为“海水化学模型” (Chemical model of sea water)。

表 1—5 海水中某些常量成分各种存在形式的分配

(引自Kester和Pytkowicz, 1969)

离 子	重量摩尔浓度 (m)	自由离子 (%)	MSO_4 (%)	$MHCO_3$ (%)	MCO_3 (%)		
阳离子 (M)	Ca^{2+}	0.01062	88.5 ± 0.5	10.8 ± 0.5	0.6	0.07	
	Mg^{2+}	0.05485	89.0 ± 0.3	10.3 ± 0.3	0.6	0.13	
	Na^+	0.4823	97.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.03	—	
	K^+	0.01020	98.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1	—	—	
阴离子 (A)	SO_4^{2-} HCO_3^- CO_3^{2-}	0.02909 0.00186 0.00011	39.0 ± 0.6 70.0 ± 0.1 9.1	CaA (%)	MgA (%)	NaA (%)	KA (%)
				4.0 ± 0.2	19.4 ± 0.6	37.2 ± 0.2	0.4
				3.3 ± 0.1	17.8 ± 0.1	8.6 ± 0.1	—
				6.4	67.3	17.3	—

从表 1—5 中可以看出, 在 1 atm、25℃、盐度 34.8% 的海水中, Na^+ 、 K^+ 主要是以简单的水合阳离子形式存在; Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和非卤素阴离子的部分却是以更复杂的化学形式 (主要是缔合形成离子对) 存在。在海水中, 仅以简单的离子形式存在的元素只占少数, 大多数则包含有较复杂的存在形式; 而在浓卤水中, 甚至一部分 Na^+ 和 K^+ 也以复杂的化学形式存在。至于海水中含量最多的卤素阴离子, 则部分都以自由的离子形式存在。

应该指出, 由于不同学者测出的离子对缔合稳定常数、热力学稳定常数及离子活度系

表 1—6 海水中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的存在形式的分配

(Kjohnson 和 Pytkowicz, 1979)

离 子	重量摩尔浓度 (m)	自由离子 (%)	M—Cl (%)	M— SO_4 (%)				
阳离子 (M)	Na^+	0.4822	82.97 (97.7)	13.31 (0)	3.72 (2.2)			
	K^+	0.01062	78.28 (98.8)	17.45 (0)	4.27 (1.2)			
	Mg^{2+}	0.05485	48.14 (89.0)	42.71 (0)	9.16 (10.3)			
	Ca^{2+}	0.01068	43.54 (88.5)	46.93 (0)	9.53 (10.8)			
阴离子 (A)	Cl^- SO_4^{2-}	0.5657 0.2906	83.3 (100)	$Na-A$ (%)	$K-A$ (%)	$Mg-A$ (%)	$Ca-A$ (%)	
				11.34 (0)	0.33 (0)	4.14 (0)	0.88 (0)	
			15.91 (39.0)	61.75 (37.2)	1.56 (0.4)	17.30 (19.4)	3.49 (4.0)	

注 表中括号内的数值是指 Kester 和 Pytkowicz, 1969 年计算值。

数有差异性，导致 Garrels, Hanor, Pytkomicz 和尾方等人的计算结果之间有较小而又可观的差异。最近，S. Kjohnson和 R. M. Pytkomicz 指出：“过去许多计算模型由于没有考虑 Cl^- 的缔合作用，将产生一个很大的误差”。他们于 1979 年重新计算了 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的缔合情况（表 1—6）。

此外，海水中某些主要阴离子可能少量地以络离子的形式存在。络合离子也有自己的水合层，但与离子对的情况有所不同，络合离子中配位体与中心离子的水合壳层合并在一起，由于在水合壳层内配位体与金属离子之间靠静电引力作用，并直接邻接在一起，所以它们的共用水合壳层质量小于单独

离子存在时水合壳层质量的总和，因此络合离子与单独离子之间的平衡表现出明显的压力效应。用 Fe^{3+} 与 Cl^- 生成 FeCl^{2+} 络离子的反应

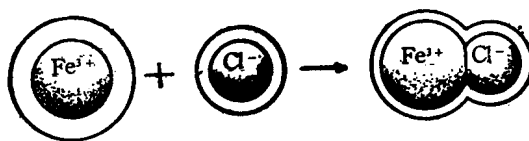
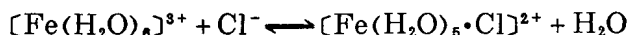


图 1—2 FeCl^{2+} 络离子示意图

（图 1—2）说明之：



海水中络合离子较为重要的配位体是 H_2O 、 OH^- 与 Cl^- ，而较少出现 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 配位体。在海水 pH 条件下，大于 2 价的所有阳离子主要形成氢氧基络合物，但由于海水的 OH^- 离子浓度较低（约为 10^{-6}M ），从而许多离子形成氯基络合物的倾向可与氢氧基络合物相比拟。硫酸基络合物可能由某些羟基络合度较弱的二价阳离子和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 络合而成，其稳定常数约为 $10^{0.6}$ 左右。对于较高价离子及稀土元素离子对硫酸基与羟基络合的倾向均有增大。

此外，在天然海水中还存在一些结构复杂的金属有机络合物。

第三节 人工海水

由于天然海水的复杂性和不稳定性，在实验室进行某些物理化学测定或生物培养试验的过程中，常常采用由人工配制的海水代替天然海水。人工海水中不含有悬浮物、有机物和生物物质（正是由于这些物质把天然海水复杂化了），它是模拟常量组分（有时也包括营养盐或特殊需要的其他物质）的浓度，用无机盐类准确配制的。下面介绍几种人工海水配方以供参考。

国外一些水族馆常采用 Backhaus 人工海水配方制备人工海水饲养海产生物。经试验，这种人工海水已成功地饲养了许多鱼类（但对于水母、珊瑚以及真蛸等无脊椎动物饲养未经试验）。目前也有些国家采用“人工快速海盐”配制人工海水，这种人工海水中保留了天然海水中的有机质及生物活性物质等，与天然海水很相似，可以成功地用于饲养海洋生物。

表 1-7 Backhaus人工海水配方 (454.6升)

	成 分	含 量 (克)	说 明
I	NaCl	27556	将这些干物质加以搅拌混合
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	5389	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	6922	
	KCl	733	
	NaHCO ₃	209	
	SrCl ₂ ·6H ₂ O	19	
	MnSO ₄	4	
	NaH ₂ PO ₄ ·7H ₂ O	3	
	LiCl	1	
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1	
II	CaCl ₂	1379	溶于温水, 加入 I 中, 并加水溶解, 调剂到所需海水比重
	H ₂ O		
III	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·Ca*	6.25	取80ml加入 I 中
	KI	0.9	
	KBr	270	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	4.3	
	H ₂ O	2,000ml	
IV	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.5	取80ml加入 I 中
	CoSO ₄	0.5	
	RbCl	1.5	
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.96	
	H ₂ O	2,000ml	

注 调至所需比重后, 通气使之饱和, pH值应在7.9—8.3之间。

• 是葡萄糖酸钙的分子式

表 1-8 朱树屏人工海水配方

Cl‰ = 19.00

盐 类	克/千克	盐 类	克/千克
NaCl	23.476	SrCl ₂	0.024
MgCl ₂	4.981	NaF	0.003
Na ₂ SO ₄	3.917	NaNO ₃	0.050
CaCl ₂	1.102	NaH ₂ PO ₄	0.005
KCl	0.664	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	0.010
NaHCO ₃	0.192	MnCl ₂	0.0002
KBr	0.096	FeC ₆ H ₆ O ₇ ·3H ₂ O	0.00054
H ₃ BO ₃	0.026	总计	34.548

注 溶解后, 加水至1,000克, 通气使溶氧达到饱和, pH在7.9—8.3之间