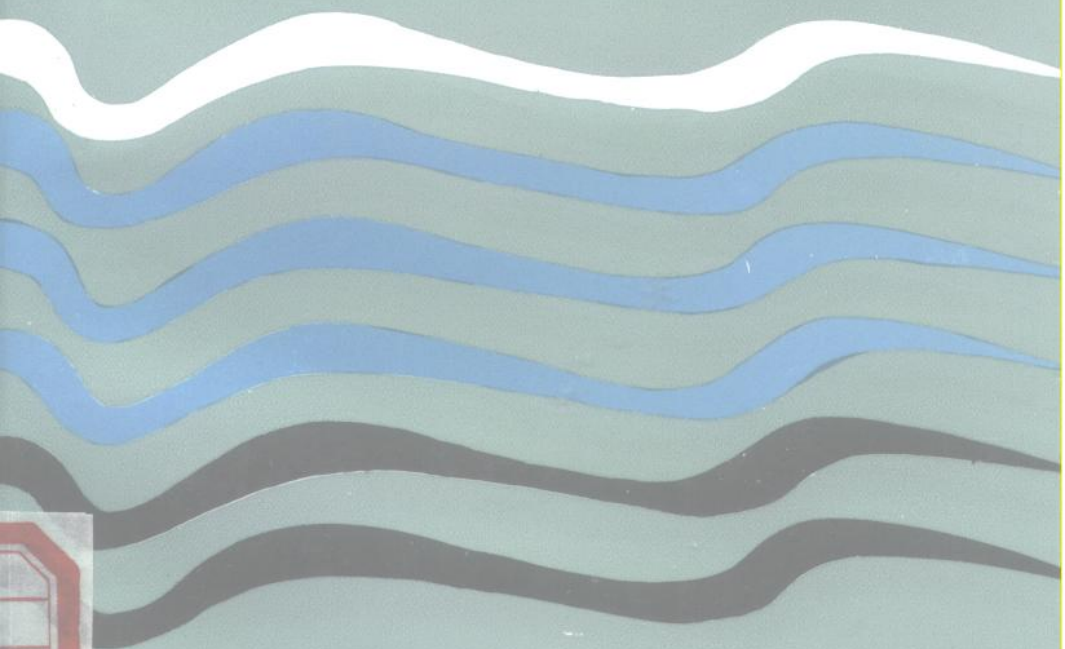


化学海洋学

● 郭锦宝

主编

厦门大学出版社



[闽]新登字 09 号

化 学 海 洋 学

郭锦宝 主编

*

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

福建第二新华印刷厂印刷

(地址:三明市新市中路 70 号 邮编:365001)

*

开本 850×1168 1/32 13 印张 319 千字

1997 年 8 月第 1 版 1997 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—1500 册

ISBN 7-5615-1279-1/O·78

定价:15.80 元

本书如有印装质量问题请直接寄印刷厂调换

内 容 简 介

本书利用物理化学原理和新建立的化学海洋学的基本理论,对海洋中所发生的各种化学过程、化学物质的分布、存在形态及其迁移规律作了比较定量的描述。同时还介绍了同位素及 Eh - pH 图在海洋中的应用、痕量元素的去除和再循环模型、悬浮颗粒在元素迁移和去除中的作用。并对有机金属络合物、营养元素及二氧化碳的循环、海洋与大气及海洋与沉积物界面上的物理化学过程也作了比较深入的讨论。

本书可作为海洋系海洋化学专业基础课的教材,也可供从事海洋、化学、生物、水产、环境保护和地质等方面的科技工作者及大专院校师生参考。

序

80年代初,厦门大学海洋化学教研室开始编写“化学海洋学”教材,嗣后开设了相应的课程。在长期教学实践中,由郭锦宝等编写的“化学海洋学”讲义,经不断修改、补充,日臻完善,终能成书出版,为海洋学科各专业的师生提供了一部难得的专业基础课教科书,这是海洋系教材建设的成果之一,该书的出版无疑将有力地促进“化学海洋学”教学质量的提高。

该书内容丰富,比较系统、全面地叙述了海洋环境中主要化学组分的行为和分布规律,包括海水中的常量组分、微量组分、营养盐、有机物、同位素、溶解气体和颗粒物等,并对海水中元素的化学存在形式、二氧化碳—碳酸盐体系、沉积物化学等作了阐述,在有限的篇幅中浓缩了海洋化学各主要研究领域的基本理论和应用。另外该书力求反映化学海洋学新近的研究成果,并力图用物理化学原理定量描述海洋中所发生的化学过程。由于该书所具有的特色,在它作为教材在校内、外使用过程中,受到师生普遍的欢迎,被认为是一部比较好的专业基础课教材。

该书凝聚了两代海化教师的智慧和心血。主编郭锦宝在教学实践中不断听取广大师生对教材的意见,反复修改、充实和创新;教学组的卢茂狮也参与了两章的编写;更令人难忘和感人的是我国海洋化学的学科带头人——李法西教授生前极其重视“化学海洋学”这门课,他不仅倡议设立该课程,而且很重视其教材建设,为《化学海洋学》的出版倾注了大量心血,即使在他患病期间,还抱病

为该书的初稿进行仔细的审阅和修改。期望该书能达到更高的质量和水平并早日与读者见面。该书的出版实现了我国海洋化学先辈的一个遗愿。

愿《化学海洋学》这部教材在培养我国跨世纪的海洋科学专门人才中、在为人类更充分地认识海洋、保护海洋与开发海洋的宏伟事业中发挥其应有的作用。

黄奕普

一九九七·元旦

前 言

1961年,著名的瑞典化学家 sillen 发表了名为“海水的物理化学”的论文,为化学海洋学的研究奠定了理论基础。30多年来,化学海洋学发展迅速,已由过去的定性描述过渡到定量研究阶段。化学海洋学终于成为海洋学科中一门独立的分支学科。

为了适应海洋化学的迅速发展,在已故李法西教授的倡议和关怀下,厦门大学海洋学系海洋化学专业在80年代初开设了“化学海洋学”课程,并组织教师着手编写“化学海洋学”教材,经过十几年的教学实践,不断修改,不断补充,不断完善,终成此书。本书包括海水的化学组成;海水中的微量元素;海水中的营养元素;海水中物质的化学存在形态;海水中的有机物及其与金属离子的相互作用;海水中的悬浮颗粒;海洋中的同位素;海水中的溶解气体;海水中的二氧化碳-碳酸体系及海洋沉积物化学等十章。其中第一、二、四、五、七、八和十章由郭锦宝编写,第三、九章由卢茂狮编写,第六章由洪华生编写。本书涉及面较为广泛,基本上包括了化学海洋学各领域的基本理论及应用。书中的实例尽量列举较先进的理论和技术应用成果,如电导法测定盐度; ^{14}C 法与双箱模型相结合测定海水的垂直混合速率;放射性核素法测定沉积物的年龄和沉积速率;用pE-pH图确定海洋中多价元素的存在形态等。

限于篇幅,在本书编写中引用的书、刊,仅将其主要的列于章末。

李法西教授生前仔细地修改过本书的初稿,黄奕普教授审阅

过修改稿,青岛海洋大学孙秉一教授在本书编写过程中给予了许多帮助和鼓励,他们为本书的出版付出了不少心血,谨此表示衷心感谢。此外,厦门大学海洋系海化教研室部分教师协助书稿的誊写,也向他们致谢。

由于编者水平有限,书中不当或错漏之处在所难免,敬请读者不吝指正。

编 者

1996. 12.

目 录

序	(I)
前 言	(1)
绪 论	(1)
§ 1. 化学海洋学的发展历史	(1)
§ 2. 化学海洋学的主要内容	(5)
§ 3. 化学海洋学在国民经济中的作用	(7)
§ 4. 化学海洋学最近的发展趋势	(8)
第一章 海水的化学组成	(11)
§ 1. 海水的化学组成	(11)
§ 2. 海洋中元素的地球化学平衡	(15)
§ 3. 海水中元素的停留时间	(21)
§ 4. 海水主要成分相对组成的恒定性	(27)
§ 5. 盐度与氯度	(29)
§ 6. 海水主要组成的浓度表示法和计算法	(36)
第二章 海水中的微量元素	(42)
§ 1. 痕量元素研究方面的两大改进	(42)
§ 2. 海水中痕量元素的分类	(45)
§ 3. 海水中痕量元素的来源与清除	(50)
§ 4. 痕量元素的地球化学过程及其控制因素	(50)
§ 5. 痕量元素在海洋中的再循环	(53)
§ 6. 河口和沿岸水体中痕量元素的含量分布及其行为	

的研究	(56)
§ 7. 微量元素存在形态的研究	(58)
第三章 海水中的营养元素	(80)
§ 1. 海水中的磷酸盐	(81)
§ 2. 海水中氮的化合物	(90)
§ 3. 海水中的硅酸盐	(101)
§ 4. 营养盐与生物的关系	(108)
§ 5. 海洋中营养元素的垂直分布	(113)
第四章 海水中化学物质的存在形态	(120)
§ 1. 海水中化学物质的存在形态及其分类	(121)
§ 2. 判别主要形态的依据	(124)
§ 3. 海水中的无机络合物和离子对	(131)
§ 4. 海水的氧化还原电位	(154)
第五章 海水中的有机物及其与金属离子的相互作用	(175)
§ 1. 海水中有机的含量与分布	(176)
§ 2. 海水中有机的来源	(177)
§ 3. 海洋有机物的主要组成	(178)
§ 4. 海水中有机的性质	(188)
§ 5. 有机—金属络合物	(191)
第六章 海水中的悬浮颗粒物质	(209)
§ 1. 大洋悬浮颗粒	(210)
§ 2. 河口颗粒物质输送	(218)
§ 3. 悬浮颗粒在元素迁移和去除中的作用	(224)
§ 4. 气溶胶	(227)
第七章 海洋中的同位素	(234)
§ 1. 海洋中的稳定同位素	(234)
§ 2. 海洋中的放射性核素	(241)

§ 3. 放射性核素衰变的基本规律	(248)
§ 4. 放射性核素在海洋中的应用	(252)
第八章 海水中的溶解气体	(255)
§ 1. 大气的气体组成	(259)
§ 2. 气体的溶解度	(262)
§ 3. 大气与海洋之间气体的交换	(268)
§ 4. 海洋中的溶解氧	(277)
§ 5. 海洋中非活性气体	(287)
§ 6. 海洋中的微量活性气体	(294)
第九章 海水中二氧化碳—碳酸盐体系	(305)
§ 1. 海水的 pH 值	(306)
§ 2. 海水的碱度(ALK)、碳酸盐碱度(CA)、总二氧化碳(ΣCO_2)	(315)
§ 3. 海水中二氧化碳体系的化学平衡	(318)
§ 4. 海水中二氧化碳体系各分量的计算	(326)
§ 5. 海水中碳酸钙的沉淀与溶解平衡	(332)
第十章 海洋沉积物化学	(351)
§ 1. 海洋沉积物的来源	(352)
§ 2. 海洋沉积物的分类	(356)
§ 3. 海洋沉积物的化学性质及其化学组成	(362)
§ 4. 沉积物中的化学反应与成岩过程	(378)
§ 5. 沉积物—水的界面	(392)

绪 论

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)。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、船舰的金属腐蚀与防腐蚀等是属于应用海洋化学的范畴。而化学海洋学是一门应用化学的理论、方法和技术研究海洋环境中包括各界面所发生的各种化学过程及其相互作用的规律,其中包括化学物质的组成、结构、存在形态及分布变化等规律。化学海洋学是海洋化学的一门基础理论学科。它是海洋科学的重要组成部分,是介于化学和海洋学之间的一门边缘学科,在国外称为“学科间学科”或“多科学性学科”。也就是说,化学海洋学与其它海洋学科,如物理海洋学、生物海洋学、地质海洋学等学科之间是互相联系、互相渗透的。因此,海洋化学工作者不但要懂得化学,了解海洋,而且要具有多方面其它海洋学科的知识,这样,才能更深刻地揭示海洋中的各种化学过程的规律性,以便更好地为开发、利用和控制海洋服务。

§ 1. 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,世界上好些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。在中世纪后期,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,可以认为是化学海洋学的奠基者 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的实验,并第一个试图用蒸发-重量法测定海水的盐度。1776 年 Antoine Lavoiser 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,Macquer 等又分析了高盐分的死海海水。他们的分析结果只可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,直到 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,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”号进行了为期四年的航行,航程 68 900 哩,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 巨册的报告。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 米不同深度的水样。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,与现代的数据比较,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(十溴化物)的测定,来估算海水的盐度。在国际委员会的提议下,Forch、Knudsen 和 Sprensen 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(Forch 等 1902)。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(Cl)和盐度有 $S = 1.8050Cl + 0.03$ 的关系。Knudsen 测定氯度的方法一直沿用了 60 多年,直到 20 世纪 50 年代中期,电导盐度计的出现,Knudsen 方法才被电导法所代替。1962 年,国际海洋组织的联合小组提出了盐度的新定义,并建立盐度与电导率的关系式。

海洋中溶解气体,例如氧,在 19 世纪中期就引起人们的注意,但直到 Winkler(1888)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作了详细的描述,并解决了 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,解放后发表了不少文章,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,开展了包括黄海、渤海、东海、南海的全国海洋普查。在这次普查中,海洋化学进行了海水的氯度与盐度、溶解氧、pH、氮、磷、硅等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Barnes的《海水分析》,我国陈国珍教授主编的《海水分析化学》是60年代发表的。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Sillén发表了《海水的物理化学》论文,为化学海洋学的研究打下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。虽然海水中所发生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于纯溶液中测定的平衡常数,尽管如此,Sillén对化学海洋学的贡献是很

大的。紧接着 Garrele 和 Thompson(1962)发表了《在 25 C、1 大气压下,海水的化学模型》的文章,利用各种离解常数和个别离子的活度系数计算 25 C、1 大气压下,各种溶解物质存在形式在海水中的分布情况。不久,Kester 和 Pytkowicz(1969)进一步提出了海水中离子缔合和离子对的概念,并测定了 NaSO_4^- 、 MgSO_4^0 和 CaSO_4^0 离子对的缔合常数,对海水中各种化学存在形态进行了研究。总之,自 60 年代以来,化学海洋学象雨后春笋一样蓬勃地发展起来,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。

70 年代初进行“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,取许多水样,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”,70 年代作第一个计划,80 年代作第二个计划。总之,这些计划的实施,大大促进了化学海洋学的发展。

§ 2. 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的规律,它的主要内容包括三个方面:

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)。海洋微表层物质与海气交换的关系。

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家所研究的溶液。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) 海洋作为化学的环境，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 大气压一直到最深海底的 1000 大气压。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、上升流和下降流而进行混合。每小时都有巨大体积的水通过江河径流、大气降雨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排除出去。海洋是在不断地沥滤着陆地和净洗着天空。海水中的化学成分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和相互平衡。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。

综上所述可以看出，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。所以摆在我们海洋化学工作者面前的任务就是要从这错综

复杂的体系中找到其变化的规律来。

§ 3. 化学海洋学在国民经济中的作用

海洋的面积总共三亿六千多万平方公里,海水的总储量达十三亿七千万立方公里,它蕴藏着丰富的化学、矿产、生物和动力资源。历史已久的海水化工除主要提取食盐外,还可提取镁、溴和硫酸钠等化工和冶金原料,还可进行海水淡化,提供淡水。另外,海水中低含量的碘、铀等元素也已有进行分离提取的试验研究。然而,这些已成为化工的科技项目,不是化学海洋学的研究对象。但是,海洋中生物资源的开发、提高水产产量,都需要化学海洋学工作者从化学角度对生物生产力的化学影响因素进行系统研究(如生物生态系统与化学成分和污染物质的关系等)。工业污染、农药污染与石油泄漏在各海区如何分布扩散,如何自净化,如何防除,显然是化学海洋学所应承担的研究任务。

在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 3250 亿吨,占整个地球石油储量的三分之一。我国近海、中东波斯湾、墨西哥湾和北海等海区藏量最为丰富。有关石油的成矿规律,分布规律和矿藏的勘探方法也需要化学工作者参加研究。

在深海海底,存在着海洋特征矿物的沉积,特别是在太平洋海底相当大面积地铺上一片大小有的达 10 厘米左右的颗粒状锰铁结核矿,这种锰铁结核是一种 Mn、Fe、Cu、Ni、Co 矿物,含量极丰富,仅仅在太平洋,估计这些沉积矿物的总含量大于 17×10^{11} 吨,而且还在不断增长。目前化学海洋学家也正在对锰铁结核成因、分布规律和开采过程中对海域环境的影响进行研究。

河口港湾的淤积和海岸地貌的变化也不单纯是物理机械搬运的问题,而往往也伴随着化学与物理化学的发生。研究这些过程的