

770410

35.4

46704

化学过程

第七、八单元

英国开放大学海洋学教程

海洋出版社



英国开放大学海洋学教程第7、8单元

化 学 过 程

英国开放大学教材研究室 编

卢小宁 李文权 陈水土 译
张家忠 洪华生 郭劳动

李法西 胡明辉 审校

海 洋 出 版 社

1985年·北京

内 容 提 要

本书为英国开放大学海洋学教程第7、8单元。本书主要内容包
括：海水的化学组成及测定方法；海水的来源、沉降和循环；海水的
无机过程；海气界面化学；控制海洋中各种元素分布的循环过程等。

英国开放大学海洋学教程共16个单元，分7册出版。第1册：海洋
学导论（1—3单元）；第2册：物理过程（4—6单元）；第3册：化
学过程（7、8单元）；第4册：生物环境（9、10单元）；第5册：
海洋沉积（11、12单元）；第6册：海洋变迁（13、14单元）；第7册：
海洋法（15、16单元）。

本书可作为大专院校海洋学教科书，也是海洋、化学、生物、地
质、环保、水产等部门的科技人员和管理人员很好的参考书，也可供海
洋科学爱好者自学用。

化 学 过 程

英国开放大学海洋学教程第7、8单元

英国开放大学教材研究室 编

卢小宁 李文权 陈水土 译
张家忠 洪华生 郭劳动

李法西 胡明辉 审校

海 洋 出 版 社 出 版（北京市复兴门外大街）

新华书店北京发行所发行 建外印刷厂印刷

开本：787×1092^{1/32} 印张：5^{1/2} 字数：110千字

1985年5月第一版 1985年5月第一次印刷

印数：1—2400

统一书号：13193·0392

定价：1.30元

第7、8单元主要目录

第7单元 海水的组成

第7单元学习指南	(5)
表A 科学术语、概念和原理一览表	(6)
1. 引言	(8)
2. 来源、沉降和循环	(27)
3. 海水中的无机过程	(39)
4. 海-气界面化学	(46)
5. 结束语	(58)

第8单元 海洋中的化学循环

第8单元学习指南	(71)
表A 科学术语、概念和原理一览表	(73)
1. 引言	(75)
2. 营养物质的循环与分布	(79)
3. 碳酸盐和蛋白石	(101)
4. 痕量元素	(121)
5. 海水中的氧	(132)
6. 结束语	(151)

第7、8单元学习指南

一、请读学习指南。借助此指南，

你即可有效地进行学习

前面部分主要是关于海洋中的物理过程，显然，海水的物理性质与化学组成之间有着密切的关系。在这一部分，我们要回答一些关于海水化学的重要问题，例如，海水组成的恒定程度如何？海水成分确实与盐度变化无关吗？生物过程如何影响海水组成？海水的溶解成分以什么形式出现？

二、7、8单元的学习目的、表A、自评习题

每一单元末尾，在自评习题答案和注释之后又再次阐述目的；表A——罗列旁标在课文中的新术语——提供了要求你应该熟悉的概念和原理一览表。此外，要记住阅读自评习题答案和注释，因为其中有些会给你带来更多的知识。

三、7、8单元的学习时间

第8单元比第7单元长些，难些，所以你要相应地多花些时间。假如你已学过一些化学课程，特别是物理化学和无机化学（或地球化学），那么你学习这一部分的困难就少多了。

这一部分的各种有关的术语、单位、地图及垂直分布图、海底地图和参考文献的资料与1—3单元相同，读者可参考这些单元开头的总的学习指南，以便复习。在这两单元里，你必须熟悉浓度的不同表示法。这是因为我们既接触到

溶解气体又接触溶解盐类，并且我们是在不同场合而且浓度相差好几个数量级的情况下讨论它们的。你会接触到以体积、重量或各种分子单位测得的浓度，以及各种非国际单位制（SI）和国际单位制（SI）表示的浓度。

目 录

第7单元学习指南.....	(5)
表A 科学术语、概念和原理一览表.....	(6)
1. 引言.....	(8)
1.1. 海水总的化学组成.....	(8)
1.1.1. 常量和微量溶解成分.....	(12)
1.1.2. 溶解气体.....	(13)
1.1.3. 颗粒物.....	(13)
1.2. 海水组成的恒定性.....	(15)
1.2.1. 镁、钙、碳和氟比值的变化.....	(20)
1.2.2. 地区条件引起的变化.....	(21)
1.3. 盐度的测定.....	(23)
1.3.1. 化学方法.....	(23)
1.3.2. 物理方法.....	(24)
2. 来源、沉降和循环.....	(27)
2.1. 海水和其它天然水的比较.....	(28)
2.1.1. 海水与河水.....	(30)
2.1.2. 钠平衡.....	(32)
2.2. 地球化学通量和滞留时间.....	(37)
3. 海水中的一些无机过程.....	(39)
3.1. 溶液中离子的水合作用.....	(39)
3.2. 海水中溶解形式间的相互作用.....	(41)
3.2.1. 特殊的相互作用.....	(42)

3.2.2.	常量成分的离子对模型.....	(43)
4.	海-气界面化学.....	(46)
4.1.	从大气到海洋的迁移.....	(46)
4.1.1.	气体的迁移.....	(47)
4.1.2.	固体的迁移.....	(49)
4.1.3.	液体的迁移.....	(49)
4.2.	DDT和PCBs从大气输入海洋.....	(51)
4.3.	从海洋向大气的迁移.....	(53)
4.3.1.	气体的迁移.....	(53)
4.3.2.	液体的迁移.....	(56)
5.	结束语.....	(58)
	自评习题答案和注释.....	(60)
	第7单元的目的要求.....	(66)
	第7单元参考文献.....	(68)
	第7单元课外选修读物.....	(68)

第7单元学习指南

在本单元中，我们将详细地研究海水的化学组成及其变化程度，以及一些测定化学组成的方法。你也许知道一些关于海洋参数测量的实际问题。海水与其它天然水（尤其是雨水和河水）进行比较，可以简单计算出一些来自大陆风化和其它来源的海水各成分相对量。和第1单元所考虑的角度稍有不同，我们也考察了几个成分的滞留时间和通量。这里提供了海水中相对活性的定性知识，使我们能够鉴定溶解成分存在的不同形态，这些形态对于它们参与化学反应的能力有重大影响。在本单元中，海洋被认为是一个整体。我们很少考虑到组成或其它参数的空间意义，那将在第8单元讨论。

最后一节论及海-气界面过程，因为通过这一界面的物质迁移具有重要意义，特别是对生活在表面层水的生物。这是一个特别重要，但又棘手的领域。

正如在总的学习指南里所强调指出的，假如你有化学或地球化学的基础知识，你会发现本单元容易学习。然而，即使你没有这些知识，也没有什么难以克服的概念，只不过要多花些时间罢了。

表A 科学术语、概念和原理一览表

引用S100的术语 ¹⁾	S100 单元号	前几单元用的术语	单元号	本单元用的术语	页数
酸和碱	9	风成颗粒	3	存在形态	8
活度 (溶液中)	12	大气悬浮物	3	海水的常量成分 和微量成分	12
α 衰变	6	缺氧沉积物	3	气体的分压	13
安培	4	氯度	3、4	海水组成的恒定 性	15
阴离子	9	粘土矿物	2	偏离组成恒定性	20
阿伏加得罗常数	6	保守和非保守性质	4	盐度测定技术	23
缓冲溶液	9	通量 (物质或热)	4	天然水的比较	28
阳离子	9	锰结核	1	河水中再循环盐 (循环盐)	30
化学风化	24	分子扩散	4	质量平衡计算	32
溶液的电导率	9	污染物路径分析	1	钠平衡	32
大陆地壳	24	滞留时间	1	自生作用	34
共价键	8	盐度	3、4	吸附	35
海流平衡	4	悬浮物	4	过量挥发物	35
成岩作用	26	海槛	3	稳态海洋	37
电极	9	海面薄层	1	来源、沉降和循 环	39
电价键	8	表面张力	3	水合圈	39
元素	6	水团	3、4	离子对	39
平衡常数	12			络合物形成	43
固氮	20			海水离子对模型	43
地球化学循环	24			海-气界面的气 体交换	47
火成岩和变质岩	24			停滞边界层	47
离子半径和电荷	8			海-气界面的固 体迁移	49
(体积)摩尔浓度	9			海-气界面的液 体迁移	49
摩尔	6			冲蚀比	50
惰性气体	8			海-气气体迁移	53
周期表	8			海-气液体迁移	56
放射性元素	2				

续 表

引用S100的术语 ¹⁾	S100 单元号	前几单元用的术语	单元号	本单元用的术语	页数
饱和溶液	9				
标准偏差	HED ²⁾				
过渡元素	8				
化合价	8				
伏特	4				

1) 开放大学(1971) S100《科学: 基础教程》, 开放大学出版。

2) 开放大学(1971)《实验数据处理》, 开放大学出版(通称HED)。

1. 引言

从前面几个单元，你知道了海水中含有包括溶解气体在内的常量溶解成分。你也知道整个大洋的盐度是怎样变化和为什么这样变化，以及这些变化如何推动着全球的海流体系。

迄今为止，我们往往简单地把盐度看作是一个量，即海水中溶解盐类重量近似等于千分之三十五(35%)。在这一单元里，我们要考察海水中每一溶解元素的性质，特别是常量成分的性质(第3单元表1)。换句话说，我们要把海水看作是一种水溶液来研究，而首先较详细地研究其组成是合适的。

1.1. 海水总的化学组成

本书写作之时，92种天然存在的元素中将近有80种元素已在海水中被测定和检出。随着更灵敏的分析方法的采用，看来所有其它天然元素，即使在非常低的浓度下，也都可能在海水中发现。现今已被测出的各种元素，其浓度相差很大，如图1和表1所示。图1和表1提供了大体相似的海水组成的资料。

自评习题1

根据图1，必要时参考表1。

- (a) 为什么图1中硫、碳、硼和硅浓度与第3单元表1如此不同？
- (b) 图1的标题表示 CO_2 是仅存的溶解气体，那么为什么出现氮气？

表1 海水中化学元素的丰度

[主要来自Riley和Skirrow (1975) 及其它各种原始资料]

元 素	浓 度 (毫克/升 即p.p.m.)	一些可能的溶解形态	海洋中总量 (吨)	
氯	Cl	1.95×10^4	Cl ⁻	2.57×10^{18}
钠	Na	1.077×10^4	Na ⁺	1.42×10^{18}
镁	Mg	1.290×10^3	Mg ²⁺	1.71×10^{18}
硫	S	9.05×10^2	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻	1.2×10^{18}
钙	Ca	4.12×10^2	Ca ²⁺	5.45×10^{14}
钾	K	3.80×10^2	K ⁺	5.02×10^{14}
溴	Br	67	Br ⁻	8.86×10^{13}
碳	C	28	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂	3.7×10^{13}
氮	N	11.5	N ₂ 气体, NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺	1.5×10^{13}
锶	Sr	8	Sr ²⁺	1.06×10^{13}
氧	O	6	O ₂ (气体)	7.93×10^{12}
硼	B	4.4	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻	5.82×10^{12}
硅 ⁽¹⁾	Si	2	Si(OH) ₄	2.64×10^{12}
氟	F	1.3	F ⁻ , MgF ⁺	1.72×10^{12}
氩	Ar	0.43	Ar (气体)	5.68×10^{11}
锂	Li	0.18	Li ⁺	2.38×10^{11}
铷	Rb	0.12	Rb ⁺	1.59×10^{11}
磷	P	6×10^{-2}	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	7.93×10^{10}
碘	I	6×10^{-2}	IO ₃ ⁻ , I ⁻	7.93×10^{10}
钡	Ba	2×10^{-2}	Ba ²⁺	2.64×10^{10}
钼	Mo	1×10^{-2}	MoO ₄ ²⁻	1.32×10^{10}
锌	Zn	4.9×10^{-3}	ZnOH ⁺ , Zn ²⁺ , ZnCO ₃	6.48×10^9
砷	As	3.7×10^{-3}	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻	4.89×10^9
铀	U	3.2×10^{-3}	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	4.23×10^9
钒	V	2.5×10^{-3}	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻	3.31×10^9
铝	Al	2×10^{-3}	Al(OH) ₄ ⁻	2.64×10^9
铜	Cu	2×10^{-3}	CuCO ₃ , CuOH ⁺	2.64×10^9
铁	Fe	2×10^{-3}	Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻	2.64×10^9
镍	Ni	1.7×10^{-3}	Ni ²⁺	2.25×10^9

续 表

元 素	浓 度 (毫克/升 即p.p.m.)	一些可能的溶解形态	海洋中总量 (吨)
钛 Ti	1×10^{-3}	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	1.32×10^9
铯 Cs	4×10^{-3}	Cs^+	5.29×10^8
铬 Cr	3×10^{-4}	$\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{CrO}_4^{2-}$	3.97×10^8
锑 Sb	2.4×10^{-4}	$\text{Sb}(\text{OH})_5^-$	3.17×10^8
锰 Mn	2×10^{-4}	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnCl}^+$	2.64×10^8
氮 Kr	2×10^{-4}	Kr(气体)	2.64×10^8
硒 Se	2×10^{-4}	SeO_3^{2-}	2.64×10^8
氖 Ne	1.2×10^{-4}	Ne(气体)	1.59×10^8
镉 Cd	1×10^{-4}	CdCl_2	1.32×10^8
钨 W	1×10^{-4}	WO_4^{2-}	1.32×10^8
钴 Co	5×10^{-5}	Co^{2+}	6.61×10^7
锗 Ge	5×10^{-5}	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	6.61×10^7
氙 Xe	5×10^{-5}	Xe(气体)	6.61×10^7
银 Ag	4×10^{-5}	AgCl_2^-	5.29×10^7
镓 Ga	3×10^{-5}	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	3.97×10^7
汞 Hg	3×10^{-5}	$\text{HgCl}_4^{2-}, \text{HgCl}_2$	3.97×10^7
铅 Pb	3×10^{-5}	$\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	3.97×10^7
锆 Zr	3×10^{-5}	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	3.97×10^7
铋 Bi	2×10^{-5}	$\text{BiO}^+, \text{Bi}(\text{OH})_2^+$	2.64×10^7
铌 Nb	1×10^{-5}	未知	1.32×10^7
锡 Sn	1×10^{-5}	$\text{SnO}(\text{OH})_3^-$	1.32×10^7
铊 Tl	1×10^{-5}	Tl^+	1.32×10^7
钍 Th	1×10^{-5}	$\text{Th}(\text{OH})_4$	1.32×10^7
铪 Hf	7×10^{-6}	未知	9.25×10^6
氦 He	6.8×10^{-6}	He(气体)	8.99×10^6
铍 Be	5.6×10^{-6}	BeOH^+	7.40×10^6
金 Au	4×10^{-6}	AuCl_2^-	5.29×10^6
铼 Re	4×10^{-6}	ReO_4^-	5.29×10^6
镧 La	3×10^{-6}	$\text{La}(\text{OH})_3$	3.97×10^6
钕 Nd	3×10^{-6}	$\text{Nd}(\text{OH})_3$	3.97×10^6

续 表

元 素	浓 度 (毫克/升 即p.p.m.)	一些可能的溶解形态	海洋中总量 (吨)
钽 Ta	2×10^{-6}	未知	2.64×10^5
钇 Y	1.3×10^{-6}	$Y(OH)_3$	1.73×10^5
铈 Ce	1×10^{-6}	$Ce(OH)_3$	1.32×10^5
镝 Dy	6×10^{-7}	$Dy(OH)_3$	1.19×10^5
铒 Er	8×10^{-7}	$Er(OH)_3$	1.06×10^5
铥 Tm	8×10^{-7}	$Tm(OH)_3$	1.06×10^5
钆 Gd	7×10^{-7}	$Gd(OH)_3$	9.25×10^4
镨 Pr	6×10^{-7}	$Pr(OH)_3$	7.93×10^4
钐 Sm	6×10^{-7}	$Sm(OH)_3$	7.93×10^4
铕 Eu	2×10^{-7}	$Eu(OH)_3$	2.64×10^5
镱 Yb	2×10^{-7}	$Yb(OH)_3$	2.64×10^5
铕 Tm	2×10^{-7}	$Tm(OH)_3$	2.64×10^5
铟 In	1×10^{-7}	$In(OH)_3$	1.32×10^5
铽 Tb	1×10^{-7}	$Tb(OH)_3$	1.32×10^5
钐 Sm	5×10^{-8}	$Sm(OH)_3$	6.61×10^4
铕 Eu	1×10^{-8}	$Eu(OH)_3$	1.32×10^4
镭 Ra	7×10^{-11}	Ra^{2+}	82.5
钋 Pa	5×10^{-11}	未知	66.1
氡 Rn	6×10^{-10}	Rn(气体)	7.93×10^{-4}
钋 Po		PoO_3^{2-} , $Po(OH)_3$?	

1) 该元素浓度所引用资料中, 10 的乘方写错, 在此更正。

重要注释

〔1〕 表1、图1和第3单元表1上所列出的一些海水组份浓度有显著差别, 而且你可在本教材其它地方还可以发现不一致的例子。当你知道获得可靠的海水分析结果是如何困难后(1.2和1.3节), 这些差别的原因就显而易见了。

〔2〕 表1的氧、氮和氩的浓度是以重量的百万分之几列出的, 与图2的毫升/升在数值上没有多大差别。正如第3单元1.1.2节所述, 这是由于这些气体密度低的缘故(分别为1.43, 1.23和0.77)。

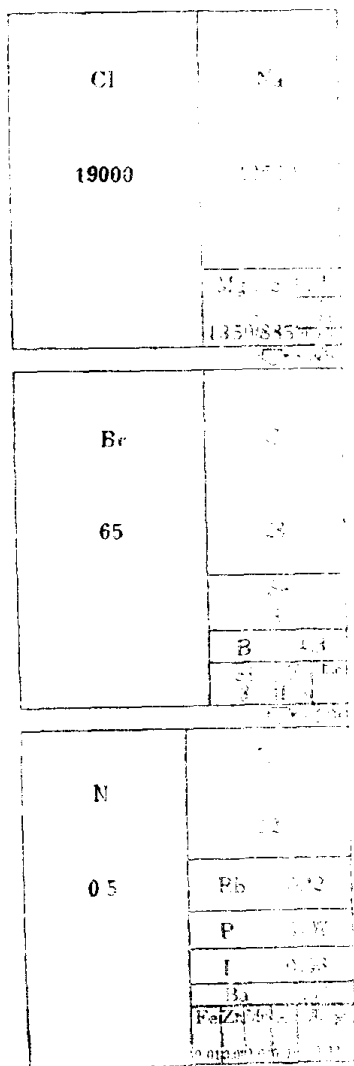


图1 海水中丰度较大的元素
(包括 CO₂ 以外的溶解
气体)

图形面积与浓度成正比,但
三块图各采用不同比例,该度以
毫克/升表示 (p.p.m. = 10⁻⁶)

1.1.1. 常量和微量溶解成分

图1和表1所列出的海水溶解成分可分为两组:常量成分与微量成分。

11种元素组成了常量成分组,占海洋中溶解盐类的99.9%,其余是微量成分。常量成分和微量成分除了在量上有明显差别外,还有区别这两组元素的另一重要原因。正如你从第3单元2.1.1节所知道的,每个常量成分的海洋分布一般是与总盐度的海洋分布密切相关的;这是因为它们往往表现出保守性:浓度仅随物理过程而变化(第4单元5.1.2节)。另一方面,微量成分一般表现出非保守性,受到它们被加入或离开溶液的化学和生物过程的影响。结果,微量成分的分布大体上与盐度无关。

自评习题2

图1表明11种常量成分应该有硅。事实上,氟属于常量成分,而硅属于微量成分。从前几单元,特别是第3单元所学到的,你能解释这是为什么吗?

1.1.2 溶解气体

图 2 表明了在 24°C 的海水中，含量最大的 4 种气体的溶解度。图 2 的一个重要特点是图 2 (a) 的纵坐标以分压标出，相应于体积的百分组成。换句话说，假如移去除氧以外的所有气体，则 21% 的氧产生 0.21 大气压的压力。

自评习题 3

(a) 氮氧之比如何？(i) 在大气中？(ii) 在海水中？氮比氧易溶还是难溶？相差多少？

(b) 根据同样推理，氩比二氧化碳易溶还是难溶？相差多少？

(c) 图 2 表明海水中 CO_2 溶解度比氮和氧大许多倍。从前面几个单元，特别是从第 3 单元所学的，你能加以解释吗？

图 2 的资料是讨论溶解气体的一个有用的出发点，但由于假设大气和海洋透过海-气界面达成平衡，所以必须慎重对待，对于含量最大的 4 种气体作一级近似处理大概是可靠的，但对于浓度低几个数量级的许多气体是不适用的；这些气体包括 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe 、 N_2O 、 CO 和 CH_4 。

从以前所学的，你知道什么是影响海水中溶解气体含量的主要因素吗？

从第 3 单元 3.1.2 节和第 4 单元 1.3 节，你应该知道温度显著地影响着溶解度，因此，图 2 的数据仅在某一温度下适用于海水。而且溶解气体易受到生物、化学和物理过程的影响而改变其浓度（第 3 单元 3.1.2 节），这就是它们表现出非保守性的原因。

1.1.3. 颗粒物

海水中含有溶解盐类和气体，还含有各种悬浮颗粒——悬浮物，因为它们能影响水的化学性质，我们在此简要叙述一下。象浮游生物和细菌这样生物体会摄取各种溶解的化学