

海洋化学 原理和应用

—中国近海的海洋化学

张正斌 陈镇东 著
刘莲生 王肇鼎



海洋出版社

本专著获国家科学技术学术著作出版基金,此外也曾获国家“九五”重点科技攻关项目(95-926)、国家自然科学基金、国家高校博士学科点专项科研基金等资助

海洋化学原理和应用

——中国近海的海洋化学

张正斌 陈镇东 著
刘莲生 王肇鼎

海洋出版社

1999年·北京

慢
石
学
名
海
国
别
学
每
中
局
委
全
考
究
海
生
长
立
。
中
发
湾
会
找
丸
no
,
杂
二

内 容 简 介

本书共 11 章,即导论,海洋的形成和海水的组成,海水中常量元素和海水综合利用初论,海水中气体和中国近海碳化学,海水中营养盐和海洋环境化学初论,海水中微量元素和海洋重金属污染,海洋有机物和海洋生产力,海洋同位素化学,海洋化学基本原理、理论、模式和全球海洋生物地球化学循环和变化,海洋资源、环境和经济可持续性发展,以及海洋化学若干发展前沿课题和国际合作项目简介。本书的特点是:理论和实际应用并重;内容系统、全面;数据可靠、资料新,笔锋直达学科发展前沿;收集和总结了大量中国海洋化学家和中国近海的科研成果,具有中国特点;预测 21 世纪海洋化学的发展前景。

本书可作海洋科学、化学、环境科学、生物学、化工、水产养殖等学科的高校师生、研究生教材,科研和实践应用的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

海洋化学原理和应用:中国近海的海洋化学/张正斌等著. —北京:
海洋出版社,1999.6

ISBN 7-5027-4307-3

I. 海… II. 张… III. 海洋化学—近海 研究—中国 IV. P714

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 20730 号

责任编辑:张宝珍

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京海洋印刷厂印刷 新华书店发行所经销

1999 年 8 月第 1 版 1999 年 8 月北京第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:32

字数:820 千字 印数:1~1000 册

ISBN 7-5027-4307-3/P·512

定价:85.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

ISBN 7-5027-4307-3



9 787502 743079 >

目 次

前言	(1)
第1章 导论	(3)
1.1 海洋化学发展简史	(3)
1.1.1 海洋化学遵循“实践—理论—再实践—再理论……”的规定,螺旋式上升发展	(4)
1.1.2 海洋化学沿着“深”、“广”两度辩证统一地发展	(5)
1.1.3 海洋化学是“全球海洋化学”和“区域海洋化学”相结合地互补发展	(5)
1.2 海洋化学理论体系	(7)
1.3 海洋化学在国民经济发展中的地位和应用	(8)
1.3.1 海洋资源开发利用	(8)
1.3.2 海洋环境问题	(10)
1.4 海洋化学与化学海洋学	(11)
第2章 海洋的形成和海水的组成——兼论地球上水的起源、变迁和循环	(15)
2.1 太阳系物质的含水量	(15)
2.2 地球和海洋(水)的形成	(17)
2.2.1 地球的物质集积过程	(17)
2.2.2 地球的表层水和内部水	(17)
2.3 海水的化学组成	(18)
2.3.1 原始海水的化学组成	(19)
2.3.2 现代海水的化学组成	(21)
2.3.3 海水中元素的分布	(24)
2.4 海水化学组成变迁的 Sillén 模型	(27)
2.4.1 Sillén 的海水模型升	(27)
2.4.2 海水模型升的氧化—还原滴定	(28)
2.4.3 洋中脊水热流的化学组成	(29)
2.5 氯度和盐度	(32)
2.6 影响海水化学组成的因素	(35)
2.6.1 海—气界面上的若干影响因素	(35)
2.6.2 海水—海底沉积物界面上的若干影响因素	(35)
2.6.3 洋中脊水热流与海水的混合	(37)
第3章 海水中常量元素和海水综合利用初论	(44)
3.1 海水中常量元素和 Marcet—Dittmar 恒比规律	(44)

3.2	海洋的盐度结构	(46)
3.3	海洋中的沉淀-溶解作用	(47)
3.3.1	沉淀-溶解平衡——溶解度、溶度积及它们的介质效应	(47)
3.3.2	各种矿物的溶解度	(49)
3.4	海洋碳酸盐体系	(52)
3.4.1	方解石和文石的溶度积	(52)
3.4.2	其他碳酸盐的溶度积	(55)
3.4.3	海洋中钙、方解石和文石的分布	(55)
3.5	海洋中硅酸盐矿物	(57)
3.6	海水综合利用初论——海水制盐	(61)
3.6.1	海盐工业——海水制盐	(61)
3.6.2	海水提钾	(63)
3.6.3	海水提镁	(67)
3.6.4	海水提溴	(69)
第4章	海水中气体和中国近海碳化学	(71)
4.1	大气的化学组成	(71)
4.2	气体在海水中的溶解度	(73)
4.3	海洋-大气界面气体交换	(74)
4.3.1	气体交换薄层模型	(74)
4.3.2	海-气交换双膜模型	(75)
4.3.3	物质海-气通量计算新建议	(76)
4.3.4	界面层厚度 Z	(78)
4.4	海洋中非活性气体	(80)
4.4.1	影响非活性气体的过程	(80)
4.4.2	海水中的氮	(81)
4.4.3	海洋中的惰性气体	(82)
4.5	海洋中的溶解氧	(84)
4.5.1	溶解氧的分布	(84)
4.5.2	影响氧分布的各种过程	(85)
4.6	中国近海的 CO_2 和碳化学	(91)
4.6.1	东海的 CO_2 和碳化学	(91)
4.6.2	南海的碳化学	(100)
4.7	海洋中酸-碱作用	(105)
4.7.1	海水碳酸盐体系	(106)
4.7.2	影响海水 pH 和碱度的因素	(112)
4.8	小结	(114)
第5章	海洋中的营养盐和环境海洋化学	(119)
5.1	硝酸盐和氮循环	(119)

5.2	磷酸盐和磷循环	(124)
5.3	硅酸盐及其河口化学	(127)
5.3.1	海洋中活性硅酸盐	(127)
5.3.2	硅酸盐的河口化学	(128)
5.4	中国近海营养盐的生物地球化学	(131)
5.5	富营养化与赤潮	(135)
5.5.1	富营养化	(135)
5.5.2	赤潮	(139)
第6章	海水中微量元素和海洋重金属污染	(144)
6.1	海水中微量元素的含量和分布	(144)
6.2	海洋重金属污染与对策	(147)
6.3	海洋重金属的生物地球化学	(151)
6.3.1	颗粒物质的作用	(151)
6.3.2	海-底通量	(152)
6.3.3	清除和再循环模型	(152)
6.4	金属腐蚀和防腐	(152)
6.4.1	腐蚀原理	(153)
6.4.2	海洋环境对金属腐蚀的影响	(153)
第7章	海洋有机物和海洋生产力	(157)
7.1	海洋中溶解有机物质(DOC)	(157)
7.1.1	海洋中溶解有机物的组成、含量和分布	(158)
7.1.2	海洋中有机物的供给源和移出	(174)
7.2	海洋中的颗粒有机碳(POC)	(176)
7.2.1	海洋中 POC 的含量和分布	(176)
7.2.2	海洋中 POC 的运移规律	(178)
7.3	海洋的初级生产力	(182)
7.3.1	光合作用和呼吸作用	(182)
7.3.2	海洋的初级生产力	(183)
7.3.3	新生产力(NP)	(189)
7.4	Redfield 模型	(189)
7.5	中国近海及其主要河口的有机物质	(191)
7.5.1	长江口的有机物质	(191)
7.5.2	黄河口和珠江口的有机物质	(194)
7.5.3	中国近海的有机污染	(196)
第8章	海洋同位素化学	(202)
8.1	稳定同位素的海洋化学	(202)
8.1.1	稳定同位素	(202)

8.1.2	稳定同位素的海洋化学	(204)
8.2	放射性同位素的海洋化学	(212)
8.2.1	天然放射性同位素	(212)
8.2.2	人工放射性同位素	(223)
8.3	同位素在海洋学上的应用	(229)
8.3.1	稳定同位素应用简介	(229)
8.3.2	放射性同位素应用简介	(231)
8.3.3	放射性同位素测年法	(232)
8.3.4	新生产力的估算	(235)
第9章	海洋化学的原理、理论模式和物质全球循环	(238)
9.1	海洋化学若干基本原理和理论	(238)
9.1.1	海水中主要溶解成分恒比定律	(238)
9.1.2	海水状态方程式	(239)
9.1.3	海水运动的基本方程	(241)
9.2	化学平衡和化学动力学稳态原理	(248)
9.2.1	化学平衡	(248)
9.2.2	温度和压力对平衡的影响	(249)
9.2.3	化学动力学稳态原理和逗留时间	(250)
9.3	海水活度系数的理论和计算	(253)
9.3.1	电解度的浓度标度、活度和活度系数	(253)
9.3.2	Debye - Hückel 离子氛理论	(255)
9.3.3	活度系数的“远程力 + 近程力”综合理论 ——Brønsted - Guggenheim - Pitzer 理论	(258)
9.4	海水化学模型和海水中元素存在形式	(266)
9.4.1	海水化学模型计算方法 I ——化学平衡算法	(266)
9.4.2	海水化学模型——海水中常量组分的存在形式	(268)
9.4.3	海水中微(痕)量元素的无机存在形式	(272)
9.4.4	海水中元素的有机存在形式	(283)
9.4.5	海水中固体配位体的存在形式	(294)
9.4.6	海水中液 - 固界面“金属 - 有机物 - 固体粒子”三元络合物存在形式	(298)
9.5	海洋界面化学的若干理论和模式	(299)
9.5.1	海洋环境中的液 - 固界面作用	(299)
9.5.2	吸着等温线或等温式	(307)
9.5.3	影响液 - 固界面吸着作用的主要因素	(313)
9.5.4	液 - 固界面化学吸着理论和海水中液 - 固界面分级离子/配位子交换理论	(331)
9.5.5	液 - 固界面离子/配位子交换动力学	(339)
9.6	液 - 固界面三元络合物和海洋微表层 Gibbs 吸附	(346)
9.6.1	天然水中液 - 固界面三元络合物	(346)

9.6.2	$E(\%) - \text{pH}$ 曲线法研究三元络合物类型	(348)
9.6.3	S - 型曲线左 - 右摆动规律法实验测定液 - 固界面三元络合物的稳定常数	(355)
9.6.4	液 - 固界面三元络合物的波谱研究	(360)
9.6.5	海洋微表层的 Gibbs 吸附研究	(361)
9.6.6	物质海 - 气通量计算的新建议	(369)
9.7	海洋化学中的微观结构参数方法	(370)
9.7.1	微观结构参数法和海洋化学的 $\Phi(\frac{Z}{l}, \chi)$ 规律	(370)
9.7.2	Σ 最小原理和微观结构参数法计算海水化学模型	(382)
9.7.3	海水中微量元素的交换吸附作用与 LFER	(385)
9.8	箱式模型	(392)
9.8.1	Broecker 双箱模型	(392)
9.8.2	箱式模型进一步讨论和应用	(395)
9.9	海洋中生物圈和生态系原理	(400)
9.9.1	生态系	(400)
9.9.2	海洋中的生物圈	(410)
9.10	全球生物地球化学循环和全球变化	(418)
9.10.1	元素的全球生物地球化学循环	(418)
9.10.2	全球变化的模拟计算	(426)
9.11	小结	(426)
第 10 章	海洋资源、环境和经济可持续性发展	(439)
10.1	再论海水化学资源综合利用	(439)
10.1.1	海水淡化	(439)
10.1.2	海水提铀	(443)
10.1.3	海水提碘	(447)
10.1.4	海洋油气资源开发和生产	(448)
10.2	再论海洋环境的污染、评价和治理	(452)
10.2.1	南海污染概况	(452)
10.2.2	南海海水水质污染现状评价	(458)
10.3	关于我国海洋可持续性发展问题	(461)
10.3.1	关于《中国 21 世纪议程》——中国海洋可持续性发展问题	(461)
10.3.2	渤海区域的可持续发展	(462)
第 11 章	海洋化学若干发展前沿课题和国际合作项目简介	(468)
11.1	现代海洋化学发展的若干前沿课题	(468)
11.1.1	海洋物理化学和海洋界面化学研究	(468)
11.1.2	海水中元素化学物种存在形式研究	(469)
11.1.3	海洋有机化学和生物地球化学研究	(470)
11.1.4	区域海洋化学研究	(470)

11.2	IGBP 计划与 JGOFS 计划	(470)
11.2.1	科学问题	(471)
11.2.2	JGOFS 的目标和科学战略	(473)
11.3	国际全球大气化学研究计划(IGAC)	(477)
11.3.1	概述	(477)
11.3.2	IGAC 的目标	(480)
11.3.3	IGAC 计划研究内容	(480)
11.4	海岸带陆-海相互作用(LOICZ)计划	(481)
11.4.1	LOICZ 计划的科学背景	(481)
11.4.2	科学目标	(482)
11.4.3	LOICZ 的研究重点	(482)
11.4.4	LOICZ 与 IGBP 的其他核心计划的关系	(483)
11.5	大气化学组成的变化和引起的气候变化	(484)
11.5.1	大气化学组成的变化	(484)
11.5.2	大气成分浓度变化引起气候的变化	(487)
11.5.3	中国排放温室气体总量及其对全球温室效应的贡献	(488)
11.5.4	同温层中 O ₃ 的生物地球化学反应和南极 O ₃ 洞问题	(489)
11.6	小 结	(491)
附表 1:海水和海洋生物中元素含量、元素的主要存在形式和分布类型		(496)
跋		(502)
作者简介		(503)

前 言

全球海洋总面积约 3.61 亿平方千米, 占地表总面积的 71%。全球海洋的容积约 13.7 亿立方千米, 相当于地球总水量的 97%。海洋中蕴藏着丰富的化学、水产、药物等自然资源, 是人类社会经济发展和人类生存环境的重要组成部分。特别是近几十年来, 人类社会面临人口膨胀, 资源紧缺和环境污染的巨大挑战。海洋作为一个具有巨大开发利用潜力, 而又基本上属“尚未开发的处女地”的重要领域, 日益受到人们的重视和引起科学家、政治家以及各行专家们的关注。

海洋的主体包括海水, 溶解和悬浮于海水中的无机物质和有机物质, 以及生存于其中的生物, 因此, 海洋化学当为海洋科学重要组成之一。

海水被公认是具有胶体化学特性和生物特性的电解质水溶液。在海水中, 水占 96.5%, 其余是各种各样的溶解的和悬浮的盐类、矿物和有机物质, 还有来自大气中的氧、CO₂、氮、温室气体等各种溶解的气体。世界海洋中平均含盐量为 35, 其总盐量约为 48×10^{15} 吨。目前海水中已发现的化学元素超过 80 种。主要有 Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br、C、Sr、B、F 等 11 种, 占海水中所有溶解成分的 99.9% 以上, 称为海水中主要(或常量)溶解成分。其余的元素含量甚微, 称海水微量元素, 它们广泛地参与海洋生物地球化学过程。海水中 N、P、Si 元素的盐, 是海洋生物所必需的成分, 称为海水营养盐。其实, 除上述之外, C、Fe、Cu、Mn 及其他一些金属和非金属, 也都参与海洋生物化学循环, 也可称为广义的营养元素。溶解于海水中的氧、CO₂ 等气体不仅对海洋生物的生存极为重要, 而且因“温室效应”而造成对气候的影响而为世人所瞩目。近年来日益为海洋学家重视并得到飞速发展的是海洋有机化学, 海洋中种类繁多的有机物, 不仅与海洋生产力、元素存在的化学存在形式等紧密相关, 而且还参与或决定了若干元素的海洋生物地球化学过程。海洋中的放射性核素和稳定性核素, 既可污染海域, 危害人类和海洋生态, 又可能用来研究海洋学的许多问题, 例如海流示踪剂“海水年龄”测定、海洋沉积物的年代、水团鉴别等等。以上述海洋中存在的化学物质为核心, 组成了本书的第一部分或主体章节(即第 2、3、4、5、6、7 和 8 章)。与一般的海洋化学著作不同, 本书的特点是在这些内容撰写时, 与海洋化学的应用紧密结合。例如海水中常量元素与海水综合利用和海盐工业; 海水中气体与温室效应; 海水中营养盐与赤潮; 海水中微量元素与海水重金属污染以及金属腐蚀和防腐; 海水有机物与有机污染, 海洋生产力; 海洋同位素与核污染等, 总之, 与海洋环境的污染和保护相结合。

我国东濒西太平洋, 跨越热带、亚热带和温带, 大陆架宽广, 15 米等深线内浅海水域和滩涂面积约 1300 多万公顷, 本土连同各岛屿海岸线长约 32000 多千米。海盐年产量 1300 多万吨, 一直保持世界第一。近年来, 海洋油气、海水养殖和水产品加工、海洋化工……已经形成产业。2000 年中国海洋开发总产值在国民经济中比重将提升到 3%, 接近目前世界平均水平。在现代进程中。全球生态环境正经历着重大变化, 出现了气候变暖, 生物物种锐减, 海洋污染, 海平面上升, 地面下沉海水倒灌, 自然灾害频繁等与海洋密切相关的事件。在全球变化研究的国际核心计划中, 海洋研究计划就占 8 个, 海洋在人类生存环境和经济可持续性发展的环境之中的重要作用和关键地位, 日益受到人们的重视。此外, 维护我国海洋权益, 也是每一名海洋工作者的义务。因此, 在第 1 章和第 10 章(特别是第 10 章)我们对上述问题作了系统、全面和

较深入的论述。这是本书的第二个特点。

本书的第三个特点是总结了我国海洋化学工作者的研究成果,将中国近海的资料写入本书。迄今国内外海洋化学著作不下 10 余种,可惜均有这一重大的不足;为弥补这一不足,可谓是撰写本书的主要意图。这个意图,将落实在全书各章之中。

对海水体系及其环境中发生的千变万化的海洋生物地球化学过程的阐明和物理-化学规律的探究,进而归纳和总结出海洋化学的理论体系,是本书的主题。第 9 章即为此而设,这是本书的第四个特点。因为迄今为止的海洋化学专著,设专章科学地全面地论述“海洋化学理论体系”者基本上属空白。由于著者水平有限,能否担当起此大任务,尚待实践检验。书中的谬误和不足之处也可能存在。敬请国内外海洋化学同行们和广大读者批评指正。

本书撰写分工如下:张正斌教授撰写第 1、2、7、8、9 章(2/3 内容);参加第 4、10、11 章的写作。陈镇东教授主写第 4 章;参加第 2、11 章的写作。刘莲生教授撰写第 3 章,第 9 章(1/3 内容),参加第 10 章写作。王肇鼎研究员撰写第 5、6 章。最后由张正斌对全书统稿和修改,整理成书,履行主编之责任。

张正斌

1998 年 3 月于青岛海洋大学

第 1 章 导 论

海洋科学是研究发生在海洋中各种自然现象和过程,及其性质、机理和变化规律的科学,与数、理、化、天、地、生一起组成了自然科学的七大基础学科。海洋科学与其他基础学科交叉、渗透和结合,产生了海洋物理学和物理海洋学、海洋化学或化学海洋学、海洋生物学或生物海洋学,海洋地质学等等;与工程技术相结合产生海洋工程学,海洋高科技等等。海洋化学是海洋科学的重要组成部分之一。文献[1~39]是本章撰写参考资料之总导。

1.1 海洋化学发展简史

在我国古代,公元前 5 世纪的“易经”中,已谈到作为海洋组成的水是:“水为天地信,顺气而潮”,说明了水—潮汐—月亮三者的关系。古代齐国,因海水制盐而成为“七强”之一。生产盐则欲知海洋盐度。据文献记载,在宋仁宗年间(1023~1063)已有用莲子作比重计测定海水盐度。生产海盐直至当今仍是海洋化学的内容之一。

系统地进行海洋化学综合调查的开始是 1873~1876 年美国“挑战者”号首航大西洋、太平洋和南大洋的全球性航行,航程 12 万千米。调查内容有海洋气象要素、水温、海流、海水化学成分,海洋生物和海底沉积物等。这次采取的水样,从海面直到 1500m,可以认为它对近代海洋化学的创立起了重要作用。在此之前,1670 年前后英国 R. 波意耳研究了海水的含盐量和海水密度变化的关系。1770 年法国 A.L. 拉瓦锡测定了海水的成分。这些可看成海洋化学研究的开始。1819 年, A.M. 马塞特分析了大西洋、北冰洋、黑海、波罗的海等 14 个水样,发现 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 等 5 种成分,在不同水样中的含量虽不相同,但它们之间在每一水样中的比值是近似守恒的,并指出海水主要溶解组成有近似恒比关系。1884 年, W. 迪特马尔(Dittmar)发表了他对 1873~1876 年间“挑战者”号采集的 77 个水样,进一步证实海水中 7 种主要成分的含量之间具有恒比关系。这是海洋化学学科本身的第一个定律——海水中主要溶解成分的恒比定律。此后,1893 年挪威“前进”号深入北冰洋达北纬 $86^{\circ}14'$, F. 南森发明颠倒采水器,沿用了近七八十年。1925~1927 年,德国“流星”号进行海洋物理调查,揭示了大洋中脊和裂谷、海洋环流和大洋热量、水量平衡的概况。1947~1948 年,瑞典“信天翁”号历时 15 个月对赤道海洋进行调查,并使用放射性同位素测沉积物的生成年代和沉积速率等作海洋地球化学研究。1949~1958 年,苏联“勇士”号进行太平洋调查,发现最深达 11034m 的马里亚纳海沟,并开始了深海的海洋化学研究。随着海洋调查研究工作进行的同时,建立了一系列的海洋化学研究方法,例如 1900 年前后,丹麦 M. 克纽森(Knudsen)等建立了氯度、盐度和密度的测定方法。20 世纪 30 年代芬兰 K. 布赫(Buch)建立了海水中碳酸盐体系中各种存在形式的浓度的计算方法。英国 H.W. 哈维(Harvey)在系统研究了海水中 N、P、Si 等元素的无机盐对浮游生物的营养作用的基础上,1955 年出版名著《The chemistry and fertility of sea water》(海水的化学与肥度)^[19]等。综上所述,直到 20 世纪中叶,海洋化学家主要从事海洋元素含量和分布的初步工作和对营养盐化学的描述性工作等。海洋化学在海洋学科中的地位只是辅助于海洋物理和海洋生物学的研究。在近百年的海洋化学研究中,虽日趋成熟,海水主要成分已经测定,海水的一些基本性质有了初步了解,但是海洋化学尚未成为一门独立的海洋科学中的重

要分支学科。

海洋化学欲成为一门独立科学,必须建立自己独立的理论体系。海洋物理化学即是海洋化学理论体系之核心。在1959年纽约的国际海洋大会上,瑞典著名物理化学家L.G. 西伦(Sillén)作了“海水物理化学”的演讲^[22],对海水中的沉淀-溶解作用,氧化-还原作用,酸-碱作用,络合平衡作用等各类化学平衡进行了定量研究,提出了一些新观点和新的海水化学模式。1961年R.M. 加勒尔(Garrels)^[23]应用化学平衡原理和活度系数计算方法建立了“海水化学模型”。1972年A. 席里诺(Zirino)等把上述方法推广到海水中微量元素的化学存在形式(Chemical speciation)研究上。近年来,有机配体、固体微粒配体等的络合物生成,液-固界面“金属-有机物-固体粒子”三元络合物的生成,使海水中常量和微量元素存在形式的研究日趋完善。这些研究已成为海洋环境化学的理论核心。1958年E.D. 戈德堡(Goldberg)应用“稳态原理”研究海水中元素的逗留时间,20世纪六七十年代,W.S. 布鲁克尔(Broecker)等提出箱式模型^[24],并应用来讨论CO₂和“温室效应”。1974-1987年,中国张正斌和刘莲生提出,“海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论”(获1987年第3届全国自然科学3等奖,国家教委科技进步1等奖),应用于研究海水中溶解金属和非金属离子与固体粒子的交换吸附平衡和化学动力学问题,该理论也是海水综合利用研究中应用交换吸附法提取海水中微量物质(例如海水提U)的理论基础。在上述研究基础上,1989年张正斌、刘莲生的专著《海洋物理化学》^[5]出版,是海洋化学作为一门独立学科的一新标志。

20世纪50年代后期,海洋调查研究工作进入了有领导的国际合作新阶段。1957年成立海洋学研究委员会(SCOR),是国际科学联合会的一个下属组织。1960年联合国教科文组织建立了政府间海洋学委员会(IOC),组织和协调海洋考察和研究计划。例如1971~1980年“国际海洋调查十年规划(IDOE)”,进行了“海洋断面地球化学研究(GEOSECS)”。以及近年来与海洋化学有关的其他研究计划,例如:全球变化研究计划(IGBP)^[40,41],全球海洋通量联合研究(JGOFS)^[44],海岸带海陆相互作用计划(LOICZ),全球海洋真光层计划(GOEZS),热带海洋与全球大气(TOGA),全球海洋生态动力学研究(GLOBEC),全球海洋观测系统(GOOS)^[42]等,形成了广泛国际合作的新局面。

综上所述,海洋化学发展简史有如下特征:

1.1.1 海洋化学遵循“实践-理论-再实践-再理论……”的规律,螺旋式上升发展

- 20世纪60年代以前,主要是海洋化学的现场调查时期。
- 60年代开始,L.G. 西伦教授等把化学热力学、化学平衡理论引入海洋化学,使海洋化学开始走上定量化、理论化和演绎化的发展时期,初步建立了海洋物理化学理论体系。
- 70~80年代,海洋化学与海洋科学的其他分支学科,“分后又重合”,即相互交叉、渗透和结合,进行全球性综合考察。例如GEOSECS、CO₂和温室效应等。海洋化学进入再实践时期。
- 七八十年代至90年代初,海洋化学又一次进入上升到理论的时期。这一时期的特征是一系列海洋化学专著的出版。例如J.P. 赖利(Riley)和G. 斯基罗(Skirrow)主编的《化学海洋学(Chemical Oceanography)》(已出版10卷)^[25-34];E.D. 戈德堡(Goldberg)等主编的多卷本《海洋(The Sea)》^[35,36];W.S. 布鲁克尔(Broecker)等的《海洋中示踪物(Tracers in the sea)》^[24];W. 斯塔姆(Stumm)等的《水化学(Aquatic Chemistry)》^[15],张正斌、刘莲生著《海洋

物理化学》^[5]。此外在我国还出版了张正斌等著的《海洋化学》^[3,4]，顾宏堪等编著的《黄、渤、东海海洋化学》^[11]等。海洋化学理论进入成熟时期。

● 20 世纪的最后十几年，海洋科学各分支学科的交叉和渗透进一步发展，海—陆—空全球循环，数理化天地生海的深层次综合，出现了前述从 IGBP 到 GOOS—系列国际合作研究，使海洋科学的实践过程提到新的高度。

● 与上述实践过程的同时，海洋化学理论也必将上升到新的层次。从化学海洋学角度，发展了化学物质全球循环模式、物质通量和生物地球化学模式等。从海洋化学角度，建立了“海水中化学过程的介质效应”^[19]，“海洋微表层化学”^[6]和物质海—气通量研究，海水中液—固界面三元络合物^[37~39]等等。这一新的“实践—理论”辩证过程正在不断发展之中。

1.1.2 海洋化学沿着“深”、“广”两度辩证统一地发展

● 这里“广度”是指海洋化学与海洋科学其他分支学科的渗透、交叉和结合，前述国际合作的诸著名课题皆可为例。例如，海洋化学、海洋生物和地球化学等的综合，发展成目前的海洋生物地球化学这一新的分支学科，等等。

● 这里“深度”是指向海洋化学本身深度发展。例如，海洋化学中的海洋物理化学，目前已发展成：海水溶液化学，海水热力学，海水电化学，海洋界面化学，海洋化学动力学，等等新的分支学科。W. 斯塔姆出版了名著《Aquatic chemistry》之后，又陆续出版《水表面化学(Aquatic surface chemistry)》^[16]、《水化学动力学(Aquatic chemical kinetics)》^[17]等，深入发展了水化学。张正斌和刘莲生在《海洋物理化学》之后，又陆续出版了《水溶液吸附化学》、《海洋中化学过程的介质效应》^[9]、《黄河口的河口/海洋化学》^[8]、《南沙海域化学过程研究》^[6]等著作，深入发展了海洋界面化学，等等。

新的边缘学科，不断地从它们母体学科吸取新的观点和理论，使海洋化学既有广度又有深度地不断辩证统一地发展。

1.1.3 海洋化学是“全球海洋化学”和“区域海洋化学”相结合地互补发展

关于全球海洋化学在上述海洋化学发展史中已经清楚阐明，不再赘述。在此结合我国海洋化学的发展来陈述区域海洋化学。

1.1.3.1 我国近代海洋科学发展概况^[2,20]

我国自古与海洋有密切关系，约 18000 年前的旧石器时代，山顶洞人的遗址中挖掘出不少海洋贝壳。古人以贝肉为食物，把贝壳当成饰物。至于海水提炼食盐，则至少有 2000 多年历史了。但是，我国近代海洋科学调查最早始于 1860 年在上海吴淞信号站建立验潮水尺，1912 年置自记验潮仪。青岛 1898 年开始观测潮位，1904 年建验潮井；1920 年前后上海浚浦局出版一系列有关长江口、杭州湾等地的潮汐研究报告，至今仍有参考价值。海军气象台（前身是青岛观象台）1922 年进行山东近岸若干海域调查，1928 年设海洋科。1929 年 1 月起每月在胶州湾进行一次测水温，采水样，取海底沉积物，采集海洋生物标本，编印青岛潮汐表。海洋科还主办出版《海洋半年刊》。1930 年蔡元培来青筹建水族馆，1933 年建成。1935 年 6~12 月中央研究院进行山东沿海的海洋物理、化学要素和海洋生物调查，1937 年出专题报告。同时，北平动物研究所对胶州湾海洋动物进行系统调查，提出系列报告和论文。20 世纪 30 年代初，在山东大学生物系设立海洋生物课程。抗日战争胜利后，分别在山东大学、台湾大学和厦门大学成立海洋研究所，1946 年厦门大学设立我国第一个海洋学系。1950~1957 年创立中国科学院海

洋研究所。1952年厦门大学与山东大学有关专业合并山东大学设立海洋学系。1959年建立山东海洋学院,1988年扩建成青岛海洋大学。1959年山东海洋学院设立我国第一个海洋化学系。1992年青岛海洋大学建立海洋化学研究所。到1985年,各部委和各省建立各种海洋教育、科研和调查机构约150多个。这些单位承担了目前大量的海洋调查和研究工作。

1958~1960年对我国近海第一次进行多学科的大范围的全国海洋普查,初步掌握了海洋水文、海洋气象、海洋化学、海洋生物和地质等基本特征和变化,研究了我国近海海域中的基本海洋学问题,出版了几十册调查报告和专著,培养了一批理论联系实际的海洋科学工作人才。1978年以后,海洋科学进入全面发展的新时期。1981~1985年在60年代工作的基础上又进行系统的黑潮研究,开展了中日黑潮合作调查,出版了一系列著作。在“六五”期间进行了海岸带调查,“八五”期间进行了海岛调查,获得系统的多学科资料,为海岸带和海岛资源的开发利用提供了科学依据。近些年来,应用物探技术和深钻技术,研究了中国近海的海底石油地质构造,为开发近海海底石油资源提供了宝贵资料。同时,还进行了太平洋多金属结核的调查和研究,进行了定期的系统的南极考察,并将继续进行下去。自“六五”至“九五”期间,在以往对南海进行过考察的基础上,在对西沙群岛及其邻近海域调查研究的基础上,又对南沙群岛及其邻近海域进行了多学科的全面和系统的考察研究,已出版几十部文集和著作,对维护我国海洋权益起了重要作用。

1.1.3.2 我国近海海洋化学发展概况

(1) 海水化学调查和考察。1958~1960年全国海洋普查中,首次对渤海和北黄海西部进行综合的海洋化学调查,系统地调查了溶解氧、磷酸盐、硅酸盐、酸碱度、盐度等水化学要素的时、空变化,编写了调查报告。之后又全面地对渤海、黄海、东海和南海,及其海岸带和海岛进行海洋化学考察,取得大量资料。60年代初对胶州湾、长江口、舟山渔场、九龙江口等进行了上述常规水化学调查;还对各种存在形式的氮的分布,以及其他营养盐的海水化学特征,和氧的最大值等作了较深入的研究。此外,对Fe的水化学和Si的河口化学也都进行了较深入的探讨。

70年代以后的海洋化学调查又有新的进展,其特征是:(a)对近岸海区的区域海洋化学,通过对全国海岸带的综合调查,和对渤海湾、胶州湾、杭州湾、大亚湾等进行重点考察,提供了有中国特色的区域海洋化学资料;(b)对东海陆架,黑潮流域、台湾海峡以及西沙群岛和南沙群岛等南海诸岛及邻近海域,进行了长达十几年的连续考察和研究。(c)走出中国邻近的海域对南极、南大洋和太平洋特别西太平洋进行了多次较全面的海水化学调查,开始与国际上若干相关课题“接轨”。(d)近20年来,我国河口海洋化学有了长足发展,不仅我国海洋化学工作者对全国十几个主要河口进行了较全面的海洋化学要素的调查;而且在1980~1981,1983~1985,1986~1988年期间,中-美,中-法-美等先后进行国际合作,分别对黄河口和长江口进行全国考察,其中包括了海洋/河口化学的调查和研究,并出版了系统著作^[8,13]。除上之外,珠江口的河口化学也取得大量资料和出版了系列论文,而且与香港合作研究治理珠江口环境上取得令人瞩目的成果。

(2) 海洋物理化学。60年代,对九龙江口硅酸盐进行胶体化学研究。1974~1989年对海水中溶解阳离子和阴离子与固体粒子的液-固界面作用进行了全面系统的研究。先后在《中国科学》(中、英文版)上发表系列论文:海水中无机离子交换分级平衡理论,S-型曲线左-右摆动规律——海水中有机物对金属在固体粒子中交换吸附的影响,海水中液-固界面“金属-有机物-固体粒子”三元络合物的系列研究,分级离子/配位子交换-静电交换的复合模型

——海水中微量元素—固体粒子相互作用的盐度效应等。出版专著《海水中液—固界面分级离子/配位子交换理论及其应用》(英文版)^[7]，《海洋中化学过程的介质效应》(英文版)^[9]等。并对上述化学过程的化学动力学和反应机理提出模式。并将上述理论应用到黄河口的研究上^[8]。20世纪七八十年代，提出应用微观结构参数法研究海洋化学，并进而计算了海水中常量和微量组分的化学模型。海洋界面化学研究结合实际，对沉积物化学，悬浮物化学，环境污染和治理，石油化学等也都进行了深入研究。80年代以来，在海水基本物理—化学性质，例如偏摩尔体积，密度、活度系数、表面张力等进行了研究，还对台湾海峡海洋生物地球化学，中国各主要河口的生物地球化学做了大量工作。在大量考察的基础上，提出“痕量元素均匀分布规律”等。结合物质海—气通量研究，对海洋微表层进行了深入的研究。综上所述，我国海洋物理化学的研究进入国际先进水平行列。

(3) 海洋环境化学和海洋生物地球化学。上述海水化学调查和考察，既是海洋环境化学和海洋生物地球化学的基础，又是不可分割的组成部分。它是环境化学中环境普查工作的主要内容。我国在海洋的工业污染、生活污染、油污染、重金属污染、农牧养殖业污染等；在渤海湾、胶州湾、大亚湾等海湾和长江口、黄河口、珠江口等十几个河口，都进行了系统的环境污染普查。近年来特别对海水养殖、养殖生态系，以及环境条件对海洋水产的影响；赤潮及其生态效应；酸雨及其治理，城市污染和国民经济可持续发展等方面都已开始研究，并取得初步成效。我国的海洋生物地球化学是与海洋环境化学结合在一起发展的。

综上所述，区域海洋研究是各国海洋研究的重点，我国也不例外。随着世界二极体系的解体，多极体系的建立，这个海洋化学的发展特点，必将持续。

1.2 海洋化学理论体系^[5]

海洋化学理论体系如图 1.1 所示。

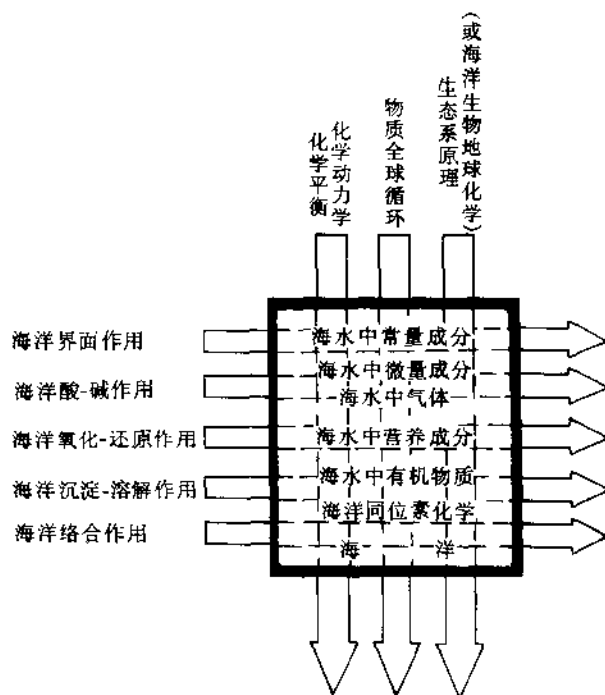
海洋化学理论体系是按《海洋物理化学》^[5]为依据的。依海洋中的无机物和有机物为基本研究对象，由纵横两方面理论内容交叉编织而成。即以化学平衡和化学动力学理论，物质全球循环原理和生态系原理(或海洋生物地球化学原理)三者为纵线，贯串全书之始终。以海洋中基本化学作用即海洋界面作用，海洋酸—碱作用，海洋氧化—还原作用，海洋沉淀—溶解作用，海洋络合作用五者为横线，通过海洋中的具体化学物质的分布和运移变化，交叉、渗透和结合，编织成本书。关于上述基本原理和五种理论作用将在第 9 章中详述，或参阅《海洋物理化学》^[5]。

对本书的撰写体系和章节安排略作如下说明。除第 1 章导论外，第 2 章介绍海洋的形成和海水的组成，以及海洋化学的基本物理—化学量。这是经典海洋化学的内容，但本书试图作若干新的“现代化”的解释。第 3 章至第 8 章分述海洋的常量成分，海水中气体、碳酸盐体系和碳循环、海水中营养盐、海水中微量元素/痕量金属、海洋有机物和海洋同位素化学。似乎这些内容也是国内外一般海洋化学著作的主要内容，然而本书具有自己的独特编排。

(1) 将海洋中常量成分的一般海洋化学介绍与我国的盐化工和海水综合利用相结合在一起撰写，强调在国民经济中的重要性；

(2) 将海洋中的气体与温室效应、酸雨等重要气候现象相结合；

(3) 将“海水中营养盐—富营养化—赤潮”，“海水中微量元素—海水重金属污染和防护—环境生态系”，“海洋有机物—海水有机物污染和治理”作为一种系统工程来处理。海洋环境化学



目标：(1)研究海洋中发生的一切化学过程的现象和规律
 (2)应用于海洋资源开发和海洋环境保护,保证国民经济持续发展

图 1.1 海洋化学理论体系

学具体渗透在上述各章之中。第 9 章是介绍海洋化学的原理、理论、模式和物质全球循环原理,是本书著者的专长,也是国内外海洋化学著作欠缺和不足的内容。本书中我们将作系统、全面和较深刻的介绍,这是本书的又一特点。第 10 章将海洋化学与海洋资源和海洋环境—国民经济可持续发展结合起来讨论,充分说明了海洋化学在国民经济中的重要地位和工业生产及环境保护中的重要应用价值。第 11 章对海洋化学若干发展前沿课题和国际合作项目作简介,并预示海洋化学研究之未来的发展趋势

1.3 海洋化学在国民经济发展中的地位和应用

目前,人类正面临着资源和环境的严重挑战,海洋化学在国民经济发展中的地位即由此而论。

1.3.1 海洋资源开发利用^[2,27]

传统的海洋开发是指海盐、海运和海洋渔业。现代的海洋开发的综合利用大为扩大和延伸,除上述经典领域外,还包括水源、能源、矿物,化工原料,生物资源和海洋空间本身利用等。其中海盐及其综合利用,海洋化工原料和精细化工,海洋油气及其化工产品,以及海水淡化等都属海洋化学资源开发,与海水养殖、滨海旅游等一起被称为新兴的海洋产业。1980 年世界海洋开发产值约为 2500 亿美元,1985 年增至 3500 亿美元,目前估计为 5000 亿美元,有人预