

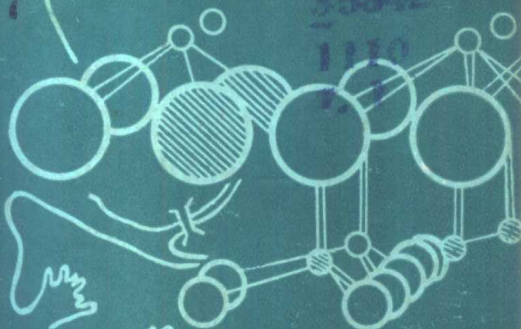
H
JDHXCS

近代化学丛书

735267

25842

1110



OH-

Si

$K^+(H_2O)_n$

H_2O

海洋化学

上

张正斌

顾宏堪

著

刘莲生 周迪颐 戴锺道 刘明星

上海科学技术出版社

4AIMg

近代化学丛书

海洋化学

上册

张正斌 顾宏堪 著
刘莲生 周迪颐 戴锺道 刘明星

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书是海洋化学的专门著作。它以我国海洋化学工作者和著者自己的研究成果为主体,对海洋化学在基础理论、海洋调查和资料处理,以及技术应用等方面作了比较系统和全面的论述。全书共六章,分上、下两册。上册为一至二章,下册为三至六章。第一章海洋物理化学;第二章海洋地球化学;第三章海水分析化学;第四章海水应用化学;第五章胶体摇篮;第六章海洋中化学过程的 $\phi\left(\frac{Z}{l}, \chi\right)$ 规律及其应用。

本书可作为化学、海洋、化工、生物、地质、国防、环境保护和海洋开发等方面的科技工作者及大专院校有关专业高年级学生、研究生和教师的科研和教学参考书。

近代化学丛书

海 洋 化 学

上 册

张正斌、顾宏堪等著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 12.75 字数 338,000

1984 年 1 月第 1 版 1984 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—3,200

统一书号: 13119·1106 定价: (科五) 2.05 元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞
刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

316

- iii -

跋

时至今日,海洋这个巨大的水体和无穷的宝库,业已受到世人的极大关注,研究海洋、开发海洋的专业队伍,业已形成浩浩荡荡的大军,尤其近十年来,由于世界范围的能源和食物来源的勘察和开发,由于海洋权益之纷争,诸多国际政治经济矛盾的日趋尖锐,更加促成了海洋科学全面迅速的发展。

我国海洋科学的原有底子很薄。新中国成立以后,在党和政府的关怀支持下,才获得了蓬蓬勃勃的发展,但与世界水平相比,无论在理论研究和技术力量方面,还有一定差距,远远不能适应我国四化建设的需要。我国海洋科技工作者,正有许多事情亟待要做。

海洋的主体是水,水是一种化合物,所以海洋化学是海洋科学之理所当然的重要组成。海洋化学的研究内容非常广泛,例如:海水的组成、物理-化学性质及其运动规律、水体和大气的作用、海水中元素分布和迁移运动规律、洋底的形态构造特点、沉积物和间隙水的成分、性质及其变化规律、海洋中各种化学资源的开发利用、海洋自然环境保护、海洋中生物与化学环境因子的关系,等等。显而易见,这些研究内容,对国防建设和经济建设都至关重要,与海洋科学的其他领域,关系也极密切,所以,海洋化学在海洋科学中占有十分重要的地位。近年来,国外已有不少海洋化学专著出版,象征着这门学科已趋成熟。

我国的海洋化学原是海洋科学中较为薄弱的一环。五十年代以后,相继成立了若干教育、研究机构,培养了众多专业人材,进行了大量海洋调查,发表了不少学术论文。近年来,若干研究成果已达国际水平,受到国外同行学者的重视和称许。目前,海洋化学正与海洋科学的其他分支并驾齐驱。然长期以来,未见有这方面的

专著问世,每感有所欠缺,不免常常挂怀。

现在,具有我国特色的第一本海洋化学专门著述即将出版,这是一件很有意义的事。这本《海洋化学》是以我国海洋化学工作者和著者自己的研究成果为主体,结合中国海的具体内容写成的,大体上反映了我国海洋化学工作者近年来的工作概貌,标志着我国海洋化学事业又有了新的进步。相信此书出版,将对促进我国海洋化学以及海洋科学的发展,促进我国四化建设、促进国际学术交流,起到有力的推动作用。且本书的几位作者,都是新中国成立以后,在党的培养下成长起来的新一代,喜见事业兴旺,后继有人,不胜欣慰,故乐为之跋。

赫崇本

一九八二年秋于山东海洋学院

前 言

海洋化学是由海洋学和化学所形成的一门边缘科学，它与宇宙(空间)化学、原子能化学一起被称为边缘近代化学之“三杰”。近年来海洋化学的发展、几乎动用了从电子计算机到遥感技术等一切可能的现代化测试手段，渗透了从量子力学、统计力学到电解质溶液理论、各种各样先进的物理-化学理论。

海洋是由水、无机质和有机质所构成，因此海洋化学当为海洋学的心脏。海洋化学与海洋物理、海洋生物、海洋地质、化学工程等互相交织、彼此推动，使海洋科学得到了蓬勃的发展。

作为海洋化学迅速发展的一种反映，近年来陆续有一些海洋化学专著问世。其中特别值得一提的是两套标准书，一为 J. P. Riley 和 G. Skirrow 主编的《化学海洋学 (Chemical Oceanography)》(已出七卷)，另一为 E. D. Goldberg 主编的、六卷本的《海洋 (The Sea)》中的第五卷是“海洋化学 (Marine Chemistry)”和第六卷是“海洋模拟 (Marine Modeling)”。这两套书，由世界各国的著名学者分工撰写，搜集了世界各大洋丰硕的实验资料，初建了海洋化学作为一门科学所必需的理论体系，反映了海洋化学中一些重要内容的诸家学说，把当今海洋化学的研究成果系统地作了总结、蔚为大观。美中不足的是，在内容上竟没有中国海的篇章。为此，我们总结了我国海洋化学工作者的研究成果，结合我们各自的研究工作，著成此书。

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。因此，对海水及其环境中发生千变万化的地球化学过程的阐明和物理化学规律的探究，便成了海洋化学的主题。然而，对海洋中地球化学过程的物理化学本质的论述，应是海洋物理化学的核

心。海洋物理化学的产生和发展,克服了过去化学海洋学单纯定性描述现象的缺点,开始建立海洋化学自己的理论体系。本书第一章和第六章就是从宏观和微观两个角度对此进行探索。第一章以我国海洋化学工作者和著者的研究作为线索,按吸着作用、络合作用和离子交换作用三种观点,对海洋物理化学的主要内容作了综述。第六章主要介绍我们提出的海水中化学过程的 $\Phi\left(\frac{Z}{l}, x\right)$ 规律及其在海洋化学各领域中的应用。 $\Phi\left(\frac{Z}{l}, x\right)$ 规律在海洋化学中是一个比较普遍的规律。

海洋化学是由以往的化学海洋学发展而成的。本书第二、三章即是化学海洋学的经典内容,但与国外标准书相比,本书有自己的特色,即比较系统地介绍了我国海洋化学工作者和著者进行的中国海调查资料,和海水分析方面的工作。第二章对中国海若干元素的地球化学作了比较详细的描述,并进而总结出了某些规律。第三章综述了现代海水分析方法,其中突出描述了著者提出的“防吸附物理涂汞电极反向极谱系统”。第四章海水应用化学是在论述基本理论的基础上,阐明海洋化学与化学工程相结合的实际应用,即海水淡化和海水无机资源开发,这是现今举世瞩目的应用课题。本章比较全面和系统地综合评述了这一领域国内外的研究成果和发展动向,并简要介绍了著者在这方面的一些工作和见解。第五章胶体摇篮可谓边缘之边缘。这一章内容主要讨论海洋中以铁为主的胶体环境因子,与对虾孵苗及鱼虾回游的关系,并进而探讨了生命的起源。“胶体摇篮”在海洋生物学上具有重要意义,这是著者在实验工作中首先发现和提出的。生命的起源问题乃当今之名题,在这一章中,著者自胶体的观点对之作了初步探讨。

就海洋化学而论,内容似应包括海洋放射化学,海洋有机化学,…。但海洋放射化学国内已经成书,而海洋有机化学在国内比较落后。根据本书以写我国海洋化学的研究成果为主的宗旨,显然不必另立专章。再则,国外已有同类书出版,因此,本书也就不欲求全了。

由于著者水平有限,谬误和不足之处可能存在,敬请国内外海洋化学同事们和广大读者批评指正.

本书采取分章执笔:第一章张正斌和刘莲生;第二章和第三章顾宏堪和刘明星;第四章周迪颐;第五章戴钟道;第六章刘莲生和张正斌.最后由张正斌负责统稿.

在本书撰写和出版过程中,曾得到化学界徐光宪教授、蔡启瑞教授、黄耀曾教授,海洋界曾呈奎教授、赫崇本教授、何恩典教授的热情鼓励和支持.厦门大学海洋系刘光、黄奕普、郭一飞、王隆发、洪家珍、蔡心一 etc 同志对本书初稿提了不少宝贵意见.我们在此一并敬致谢忱!

山东海洋学院海洋化学系 张正斌 刘莲生 周迪颐

中国科学院海洋研究所 顾宏堪 戴钟道 刘明星

一九八一年于青岛

目 录

序	I
跋	IV
前 言	VI
绪 论	1
第一章 海洋物理化学	4
§ 1.1 引言	4
§ 1.2 海洋环境中的吸着作用	5
§ 1.3 海洋环境中的络合作用	50
§ 1.4 海洋环境中的离子交换作用	103
参考文献	170
第二章 海洋地球化学	176
§ 2.1 海洋地球化学研究内容及其成就	176
§ 2.2 中国海氮的地球化学	220
§ 2.3 中国海微量元素的地球化学	343
§ 2.4 中国海溶解氧垂直分布中的最大值	364
§ 2.5 天然海水的热力学状态	380
§ 2.6 中国海若干其他水化学特征	388
参考文献	392

绪 论

海洋是一个含有众多的无机物和有机物的复杂而巨大的水溶液体系，这是一个既有胶体溶液特性又有电解质溶液特性的具有生物活性的水溶液体系。无机物是由 20 亿年以上的地壳侵蚀、火山喷出物、陨石和洋底活动的注入物等等物质衍生而来的；有机物则是海洋内发生大规模生物活动的产物、副产物和分解产物等形成的。目前已知的一百多种元素中，在海水中已有八十多种已经鉴别（见附录 1）。可以预料，随着海水分析技术的不断发展，所有元素很可能逐渐自海洋中被一一检出。现有资料（见附录 1）确证海水中元素的浓度与河水中的相比，差别十分悬殊。那么，海水中元素的分布、存在形式及动力迁移受什么规律支配的呢？再者，存在于海洋中的有机物，迄今只鉴定了大约 10%，而更进一步的研究，例如有机物进入海洋的方式和自身的化学变化、它们与无机物怎样反应（例如有机物质配位体与各式各样金属离子的络合作用，等等）…，这些对研究海水的化学组成和化学变化均十分重要。

从物质输入海洋的方式来看，大约 85% 是来自河流和地下水，10% 来自冰。然而，海水中元素的浓度却与其来源时大不相同，这是与海水中生物的作用、海水中胶体物质和悬浮物质的表面作用、海水与海底之间的作用、有机物与无机物和无机物之间的作用等等存在着错综复杂的关系。本书中，我们力求从化学的角度来进行初步的探索和总结。

当我们进一步来研究海洋中发生的化学过程时，必须考虑到海洋的两个关键性的特点：一是海洋具有特殊的混合和搅拌方法，它与海洋中各式各样的复杂的海流体系和湍流涡动密切相关。如何把物理海洋学的研究成果与海洋化学的研究有机地结合起来，

是海洋化学工作者不可忽视的重要环节。二是海洋中存在着种种无机的和有机的胶体物质和悬浮物质，以及活的生物，它们是加快海水中各化学成分之间相互作用的反应速率的接触剂（催化剂）。因此，海洋化学与海洋生物学及海洋矿物学等密切相关。把海洋化学的研究与物理海洋学、海洋生物学、海洋矿物学和海洋地质学等最新研究成果相结合，必将使海洋化学的发展产生新的飞跃。

海洋自古就被人们当作是生活和生产所需原料的一个源泉。无机物质如食盐、氯化钾、镁、溴、硼、锰结核、磷灰石以及核燃料氘和铀等等；有机物如鱼蛋白质、藻朊酸盐、维生素和药物（包括农药）等等。其中有的已经工业化了，有的具有发展前途。同时，由于人们对地球的破坏作用，海洋也变成了放射性废物、农药、石油和有害的重金属元素等的“废物池”，海洋被污染了。这些有害物质不断地排入海洋，最终必将导致危害人类。因此，监测有害物质、研究对它们的控制和降解，以及海洋自净的能力等，已成为海洋化学工作者义不容辞的责任。所以，无论从海洋资源的开发和海洋环境的保护来考虑，总结目前已经进行的工作，找出海洋中发生的这些过程的化学规律，乃是当务之急。

综上所述，海洋化学是一门新兴的，介于化学、生物学、地质学和海洋学及其各分支之间的一门发展中的边缘科学。它的主要任务是：鉴定和描述海洋环境中种种不同物质的来源、分布、存在形式和动力迁移；探讨这些物质之间发生的化学过程及其变化规律；研究影响这些化学过程的因素和进行理论处理的方法；研究这些物质对人类“利”和“害”的关系（即指海洋资源开发、海洋污染和保护、海洋腐蚀和保护…）等等。

海洋环境十分复杂，海洋中的化学面貌也非常独特。海洋作为一个化学环境与我们一般化学上所碰到的相比，主要有下述特征：

海洋中化学过程与波浪，潮汐和海流等水体运动有关，也与海底地质，乃至海洋生物有关。海洋组成的动力体系，一方面使得海

洋与一个巨大的反应器的化工过程有些相仿；另一方面也使得海洋化学变成一般化学家所难于掌握的学科。

海洋中含有的物质，除按习惯分成：(i)溶解物质(包括无机盐类、有机物和溶解气体等；或分成电解质和非电解质)；(ii)非溶解物质(包括固体如胶体微粒、悬浮体和气泡等)之外，还常常包括第三相物质(如鱼、虾等)。此外，海水中物质含量也会随地理位置的不同(水平分布)、同一位置深度不同(垂直分布)和同一位置和深度而季节不同(月变化和年变化等)而变化。这种变化情况的调查和定性描述，是以往化学海洋学的主要内容。

海洋可认为是一个很好的大恒温槽，温度变化很少超过 25°C 。这一特征是太阳系中其他星球所没有的，这可能是地球上存在生命的一个关键因素。当然从细微热结构来分析，温度的垂直分布是非常复杂的，它们至少有 10 多种类型，随时间和空间的不同而变化，并且反映了各种特定海区和某一季节的特征。这在海洋科学上和国防科学上都是十分重要的。它使得海洋化学的研究，在考虑海洋整体时可以变得简化，考虑个体时则反而不可将它忽视。

海洋中静压力的变化范围可以从 1 atm 到 1000 atm，这不仅对海洋中化学过程的研究十分重要，而且对人类开发海洋也是不能忽视的一种特性。海洋恒温而不恒压，这在研究海洋物理化学的条件中是最不寻常的一个条件。

深海环境的低温和高压对地球上最大的一个液-固界面即海水-海底界面上进行物理化学过程的影响如何？这将会引起广大科研人员的密切关注。

第一章 海洋物理化学

§ 1.1 引 言

海洋物理化学顾名思义应是海洋化学的一个分支。把化学与海洋相结合而为海洋化学；把物理化学与海洋相结合就成海洋物理化学。因此，似乎可把海洋物理化学的内容具体成：(i) 海洋化学热力学。(ii) 海洋电化学。(iii) 海洋中的化学平衡。(iv) 海洋胶体化学和表面化学。(v) 海洋化学动力学。(vi) 海洋结构化学等等。目前已经按照上述内容分类出现了有关的专著和专题报告，例如，Leyendekkers 的《海水热力学》，在 Riley 和 Skirrow 的《化学海洋学》以及 Goldberg 的“海洋”第五卷《海洋化学》这两套海洋化学书中，Whitfield 和 Millero 均把海水看作多组分电解质溶液分别作了专题评述。Sillén 的《海水物理化学》及其他有关论文中则专题讨论了海洋中的化学平衡，等等。类似文章，不胜枚举。但是，对海洋物理化学的其他部分，例如海洋界面化学、海洋化学动力学和海洋结构化学等，则至今未见有较系统的研究工作报道和专题评论。然而，这些方面的研究工作却是十分重要的，正如 Koczy 所说：“海洋里的化学反应……主要是由界面上发生的现象决定的……，海水被地球上两个最广泛的界面（一个是其上部与大气接触，另一个是其下部与沉积物混在一起）所限制”^[1]，即使海水中，许多重要的化学反应也是在活的有机体或一些无机固体（例如粘土、水合氧化物等等）的表面上发生化学反应。所以，海洋物理化学不仅不可对之漠然置之，而且应对之分外关心，使研究成果更加丰富。

我们以多年来在 (i) 海水中无机离子交换分级平衡理论研究

和海水中元素液-固分配理论研究。(ii) 海水中微量元素无机离子交换动力学研究——液膜递进模型理论。(iii) 海洋中化学过程的 $\Phi\left(\frac{Z}{l}, x\right)$ 规律及其应用。以这三方面进行的理论和实验工作为基础, 试对海洋中化学作用本质的不同来分类讨论。我们认为海洋中的一切运动都存在于吸引和排斥的相互作用之中, 而且一切排斥运动和吸引运动也一定是相平衡的。因此, 依据海洋中物质间具体发生的化学“吸引”和“排斥”的主要形式, 来探讨海洋中化学作用的本质, 并进而论述海洋物理化学。在本书中我们将对吸着作用、络合作用、离子交换作用和研究海洋物理化学的内容, 从宏观和微观的角度分别进行讨论和评述。

§ 1.2 海洋环境中的吸着作用

1. 海洋环境中的吸着作用

(1) 海水中的吸着作用

海洋中遇到的自然现象, 表面上似乎变幻莫测, 其实是规律有序的。其中不少现象, 如果用吸着作用的观点来分析, 即可找到它们的“规律性”。

(i) 海水中八个“常量元素”占溶解盐类元素的 99% 以上, 海水中主要盐类的比率几乎保持恒定; 海水中的元素如 Li、Mg、Na、As、Cl 等含量比河水高几百倍至几千倍, 但有的元素如 Al、Si、Fe、Mn、Ti 等含量又比河水低; 有的元素如 Zr、Re、Sc、Ti、V、Cr、Ga、Ge 等在海水中的含量很低, 但它们在海底沉积物或海产动植物中却相当富集。海水中盐的主要成分相互之间的比值非常近于恒定, 这对海水物理-化学性质的研究是十分重要的。然而, 非常幸运的是, 恒定只局限于海水中的主要盐类, 而不能推广到海水中的“痕量成分”——海水中“痕量成分”的变化对海洋中“化学过程”和“生物过程”的探索是十分重要的。上述现象海洋化学工作者通常解释是与海水中胶体的吸着作用有关, 由于胶体表面的