

元素的环境化学

H. J. M. 鲍恩 著

科学出版社



元素的环境化学

H. J. M. 鲍恩 著

崔仙舟 王中柱 译

薛廷耀 校

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书阐述了有关化学元素在自然环境中的存在、分布和循环情况。前四章讨论大气、水、岩石和土壤，重点是在这些介质中元素循环的动力学特性。第五章阐明了在生物圈中碳、氢、氧、氮和硫的循环。第六章综述并列出生命物质的元素成分。以下的章节讨论了动植物对于元素的摄取和排泄；元素的必需性、不足和毒性以及功能等。在第十、十一两章分别阐述了同位素的分部分离以及在环境中的放射性核素。第十二章总结了人类活动的环境效应。最后一章依次列出了岩石圈和生物圈中每种元素的简要资料。

本书可供从事环境科学、地球化学、生物化学、土壤学等学科的科学工作者以及有关高等院校师生参考。

H. J. M. Bowen

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY OF THE ELEMENT

Academic Press, 1979

元素的环境化学

H. J. M. 鲍恩 著

崔仙舟 王中柱 译

薛廷耀 校

责任编辑 赵徐懿

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年9月第一版 开本：787×1092 1/16

1986年9月第一次印刷 印张：16

印数：0001—3,800 字数：359,000

统一书号：13031·3272

本社书号：4621·13—18

定 价：3.75 元

译 者 的 话

环境科学——这门新兴的综合学科，所涉及的内容十分广泛，随着科学技术的发展，日益引起人们普遍的重视。现今世界上出版的各种专著，发表的各种文献资料浩如烟海，目不暇接。但是有关化学元素在自然环境中的存在和运动的综合性的著作还不多见。作者以深厚的科学素养和多年丰富的教学经验，比较成功的综述了化学元素在大气圈、水圈、生物圈、岩石和土壤等中的动态循环；并对生命物质的元素成分，生物对元素的摄取和排泄，元素的必需性、不足和毒性，元素的化学形态和功能，生物的同位素的分分离和环境中的放射性核素，以及人类活动的环境效果等作了全面的介绍，并提供了在环境中每一元素的大量资料和数据。

我们相信读者在阅读这本书之后，能对“元素的环境化学”有一个概略的进一步的了解，并认识到人类在认识这个领域内还有许多研究空白，需要人们努力去填补，并引起进一步研究的欲望。

全书承蒙薛廷耀教授审校，谨致以衷心的感谢。

由于本书内容涉及的学科较多，限于译者的水平，译文不当或错误之处在所难免，谨请同志们批评指正。

崔仙舟 王中柱

1984年5月于青岛

序 言

在环境和生物机体中，有关化学元素分布的资料，散布在范围广泛的文献内。我在1966年所写的《生物化学的痕量元素》一书中，综述了当时的文献资料。目前由于在此领域新的知识发展如此迅速，因此原著的每一章节不得不全部改写，并给予该作以新的书名。本书的旨趣仍然是评论性的，而不是百科全书式的概括，为了尽量减少引用文献的数量，本书只选取了最近综述文章的内容。因为任何人不可能全面阅读所有刊载的世界文献，这里的概述必定是不完全的。作者对那些被遗漏的研究论文，特别是发表在日和苏联的未被引入深表歉意。

尽管已发表的成果是如此丰富，但在此领域仍留下许多工作需要去探索。在环境科学研究中，对于铂系金属的资料仍然是缺乏的，而且已发表的镧系元素的研究文章也寥寥无几。关于土壤和水中化学元素存在的形式人们知道得很少。我们仍然缺少在主要土壤类型内元素浓度的剖面分布图，而海洋中元素浓度的深度分布图也不多见。我们对有关碳和氮循环的定量知识是有了更多的了解，但对于预测和模拟还是掌握不准。尽管生物参比试样的研制受到欢迎，但充分确定元素成分的有机体，仍是为数不多的。铂系金属、镧系和第二、第三长周期的许多元素的材料是缺乏的或不可靠的。几种新的必需元素已被发现，但是它们的确切功能尚未定论。已知含金属的蛋白质的数目迅速增加，可以预期此领域将会有很大的进展。同位素的生物分部分离的研究业已取得新的成就。自从核弹试验暂停以来，放射性裂变产物在环境中的浓度已有所下降，污染研究的兴趣转移到重金属如铅、镉和汞上。在自然界由污染物所导致的可证实的生物效应，迄今仍然少见。但是通过大量的研究可知，在元素超量和人类疾病的类型之间确实存在着某些联系。元素缺乏的效应，通常在农场的动物和作物中出现。

本书可供从事无机生物化学课题的研究生阅读，同时对于环境化学家、生物化学家、生态学家，以及从事放射医学的工作者也有参考价值。诚然，专家们将会发现，本书对他们的课题过分压缩和简化了，但是他们也许会想到这是因为受到时间和篇幅的限制。

应当感谢我的同事和研究生，他们曾经协助我阐明本书的一些设想，同时鼓励我重新改写原著。

H. J. M. 鲍恩

1979年9月

元素周期表

元素按原子序数排列；列出的数字指的是已知在环境中出现的价态。不确定的价态在括弧内列入。Bk以后的元素，在环境中迄今尚未发现。

H																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
He	Li	Be	B	C	N	O	F																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
0	1	2	3	0,2,4	3,5	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
0	1	2	3	4	3,5	2,4,6	1,(3,5),7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0	1	2	3	4	(3-)	5	3,6	2-4	2,3,(-5)	2,3	2	0-2	2	3	4	3,5	2,4,6	1,(5)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0	1	2	3	4	5	4-6	(4-7)	3,4	0,3	0,2	0,1	2	3	2,4	3,5	2,4,6	1,3,5,(7)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
0	1	2	3	3,4	3	3	3	3	2,3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td colspan="18">W</td> </tr> <tr> <td colspan="18">6</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Re</td> </tr> <tr> <td colspan="18">(4-7)</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Os</td> </tr> <tr> <td colspan="18">(4-8)</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Ir</td> </tr> <tr> <td colspan="18">0,3,4</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Pt</td> </tr> <tr> <td colspan="18">0,2,4</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Au</td> </tr> <tr> <td colspan="18">0,1,3</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Hg</td> </tr> <tr> <td colspan="18">0-2</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Tl</td> </tr> <tr> <td colspan="18">1,3</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Pb</td> </tr> <tr> <td colspan="18">2,4</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Bi</td> </tr> <tr> <td colspan="18">3</td> </tr> <tr> <td colspan="18">(2,4,6)</td> </tr> <tr> <td colspan="18">Po</td> </tr> <tr> <td colspan="18">4</td> </tr> <tr> <td colspan="18">At</td> </tr> </table>																		W																		6																		Re																		(4-7)																		Os																		(4-8)																		Ir																		0,3,4																		Pt																		0,2,4																		Au																		0,1,3																		Hg																		0-2																		Tl																		1,3																		Pb																		2,4																		Bi																		3																		(2,4,6)																		Po																		4																		At																	
W																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Re																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
(4-7)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Os																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
(4-8)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Ir																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0,3,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Pt																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0,2,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Au																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0,1,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Hg																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0-2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Tl																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Pb																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
2,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Bi																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
(2,4,6)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Po																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
At																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0	1	2	3	4	5	4,6	5	3-6	3	3	3	3	3	3	3	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																

符号和单位

SI 单位(黑体字是基本单位)

量	测量单位	符 号	等 值
长 度	米	m	
时 间	秒	s	
质 量	千克	kg	
电 流	安培	A	
温 度	开尔文	K	
发光强度	坎德拉	Cd	
化学物质	摩尔	mol	
容 量	升	l	0.001m ³
压 力	巴	bar	10 ⁵ kg/m·s ²
能	焦耳	J	1kgm ² /s ²
电 荷	库仑	C	1As
电 位	伏特	V	1J/As
放射性衰变率	贝克勒尔	Bq	1/s
能量吸收	戈瑞	Gy	1J/kg

换算因子

1 m	10 ¹⁰ 埃(Å)=3.281 英尺
1 m ²	10.76 英尺 ² =2.471×10 ⁻⁴ 英亩
1 s	1.157×10 ⁻⁵ 天=3.168×10 ⁻⁸ 年
1 kg	2.205 磅=0.001 吨
1 J	6.24×10 ¹⁸ eV=0.239 卡
1 J/mol	0.01036eV/原子
1 Bq	60 蜕变/分=27.03 微微居里
1 Gy	100 拉德

物 理 常 数

原子量单位	1/12 ¹² C 的质量=9.1095×10 ⁻³¹ kg
阿佛加德罗常数 <i>N</i>	6.022×10 ²³ /mol
玻尔兹曼常数 <i>k</i>	1.3807×10 ⁻²³ J/K
电子电荷	1.6022×10 ⁻¹⁹ C
电子质量	9.1095×10 ⁻³¹ kg
法拉第 <i>F</i>	96485 C/mol

气体常数 R	8.3144 J/K mol
普朗克常数 h	6.626×10^{-34} Js
光速 c	2.9979×10^8 m/s

某些地球物理学量值

地球	平均半径	6371 km
	表面积	5.09×10^8 km ²
	体积	1.083×10^{21} m ³
	质量	5.977×10^{24} kg
海洋	密度	5.517 g/cm ³
	表面积	3.61×10^8 km ²
	体积	1.372×10^{18} m ³
	质量	1.39×10^{21} kg
大气圈	密度	0.99987 g/m ³ (在标准温度和压力下)
	质量	5.3×10^{18} kg
	密度	1.29 mg/cm ³ (在标准温度和压力下)

缩 写 表

a	微微微 = $\times 10^{-18}$
A	安培
ADP	腺苷二磷酸
ATP	腺苷三磷酸
B-金属	Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sn, Zn
Bp	距今
Bq	贝克勒尔
c	厘 = $\times 10^{-2}$
C	库仑
°C	摄氏温度 ($t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$)
Ci	居里 = 3.7×10^{10} Bq
CoA	辅酶 A
DM	干物质
DNA	脱氧核糖核酸
e ⁻	一个电子
eV	电子伏特 = 1.602×10^{-19} J
f	毫微微 = $\times 10^{-15}$
F	法拉第
FM	鲜物质
g	克
G	千兆 = $\times 10^9$
Gy	戈瑞
h	普朗克常数
J	焦耳
k	千 = $\times 10^3$
K	开 (尔文)
l	升
LD ₅₀	半致死剂量
m	米或毫 = $\times 10^{-3}$
M	摩尔/升或兆 = $\times 10^6$
mol	摩尔
m/v	单位体积的质量
n	毫微 = $\times 10^{-9}$
N	阿佛加德罗常数
NAD	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸
NADH ₂	还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸
NADP	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸

NADPH ₂	还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸
p	微微 = $\times 10^{-12}$
p.d.	电势差
pH	$-\log(\text{H}^+)$
ppm	$\times 10^{-6}$ m/m 或 m/v
R	气体常数
RD ₅₀	导致 50% 群体响应的剂量
RNA	核糖核酸
s	秒
STP	标准温度和压力 (0 °C, 1.013 bar)
v/v	体积百分比
V	伏特
X	某元素
yr	年
α	α 粒子 = ${}^4\text{He}^{2+}$
β	β 粒子 (由放射性衰变来的电子)
γ	来自放射性衰变的 (电磁) 辐射
δ	对两种同位素 ${}^A\text{X}$ 和 ${}^B\text{X}$ 的 $= 100[(A\text{X}/B\text{X})_{\text{样品}} \times (B\text{X}/A\text{X})_{\text{标准}} - 1]\%$
μ	微 = $\times 10^{-6}$
ν	频率

目 录

序言	vii
元素周期表	ix
符号和单位	ix
物理常数	ix
某些地球物理学量量值	x
缩写表	x
第一章 大气圈	1
1-1 元素循环的基本概念	1
1-2 大气圈的特征	1
1-3 惰性气体	2
1-4 生物循环气体	2
1-5 水和短寿(命)气体	3
1-6 大气圈中的悬浮颗粒	6
1-7 元素穿过大气圈的循环	10
第二章 水圈	11
2-1 河流	12
2-2 冰	14
2-3 湖泊和沼泽	14
2-4 河口	16
2-5 海洋	17
第三章 岩石的元素地球化学	24
3-1 火成岩和岩浆的结晶作用	25
3-2 火成岩的元素成分	26
3-3 火成岩的风化作用	28
3-4 沉积物	29
3-5 成岩作用和变质作用	31
3-6 沉积物的质量和组成	36
3-7 地球的地质历史梗概	37
第四章 土壤	38
4-1 粗的无机颗粒	39
4-2 胶体的无机颗粒	40
4-3 有机物质	41
4-4 生物机体	43
4-5 土壤溶液	44

4-6 土壤空气	44
4-7 土壤的组成	45
4-8 土壤形成的速率	47
4-9 元素在土壤中的停留时间	47
第五章 生物圈和元素的循环	49
5-1 生物机体中的 C, H, N, O和S	52
5-2 元素循环的表示方法	53
5-3 碳循环	53
5-4 氢循环	56
5-5 氧循环	58
5-6 氮循环	59
5-7 硫循环	61
5-8 其他元素的循环	63
第六章 生命物质的元素成分	65
6-1 生物样品的采集和洗涤	65
6-2 分析误差	65
6-3 结果的表示	66
6-4 总附注	67
6-5 细菌和非维管植物	67
6-6 维管植物	71
6-7 海洋动物	75
6-8 海洋动物的硬组织	78
6-9 昆虫	81
6-10 无脊椎动物的血液	81
6-11 哺乳动物的组织	82
6-12 脊椎动物的血液	84
6-13 亚细胞粒子	86
第七章 生物对元素的摄取和排泄	88
7-1 气体的摄取和排泄	88
7-2 从溶液中摄取离子	89
7-3 离子的被动扩散	90
7-4 液泡	91
7-5 主动运输	91
7-6 藻类分泌的无机物质	92
7-7 细菌和真菌对离子的摄取	93
7-8 多细胞植物对离子的摄取	93
7-9 维管植物中离子的转移	95
7-10 植物排泄的盐类	96
7-11 无脊椎动物对离子的摄取	96

7-12 脊椎动物细胞摄取和排泄的离子	97
7-13 整个脊椎动物的摄取和排泄	98
7-14 离子的主动运输概况	101
第八章 元素的必需性、不足和毒性	102
8-1 植物、细菌和真菌	103
8-2 动物对养分的需要量	109
8-3 元素在人体内的停留时间和累积中毒	115
8-4 气体对哺乳动物的毒性	116
第九章 元素的化学形态和功能	117
9-1 无机结构的物质	117
9-2 离子的电化学功能和离子的信使功能	118
9-3 小分子：运输络合物及其他	119
9-4 大分子：蛋白质和酶	126
9-5 金属活化酶	126
9-6 金属蛋白质和金属酶	127
9-7 胞器和部分胞器	135
第十章 生物的同位素的分部分离	138
10-1 理论	138
10-2 同位素丰度数据的表达式	139
10-3 酶的同位素的分部分离	140
10-4 单细胞生物和低等植物的同位素的分部分离	141
10-5 高等植物的同位素分部分离	143
10-6 动物的同位素的分部分离	144
10-7 重同位素的毒性效应	145
10-8 生物的同位素的分部分离的环境效应	145
第十一章 环境中的放射性核素	147
11-1 天然放射性核素	147
11-2 人工放射性核素	147
11-3 大气圈中的放射性核素	148
11-4 水圈中的放射性核素	151
11-5 岩石和土壤中的放射性核素	153
11-6 海洋生物群中的放射性核素	155
11-7 陆生生物群中的放射性核素	155
11-8 辐射的生物效应和身体最大容许量	158
第十二章 人类活动的的环境效应	159
12-1 空气污染	159
12-2 预防措施	163
12-3 水污染	164
12-4 土壤的沾污和污染	167

12-5 土壤污染的区域实例	168
12-6 食物链中生物的增大作用	171
12-7 自然资源的枯竭	172
第十三章 岩石圈和生物圈中的元素	174
参考文献	208

第一章 大气圈

1-1 元素循环的基本概念

大气和海洋长期被认为是静态体系，其元素成分在许多书中仅以简单的表格列出，而没有指出它们的可变性。现在我们认为，在这些体系中的所有组分几乎都是处于动态平衡的状态，而且它们的浓度可以变化，甚至用不太灵敏的分析方法皆可测出其变化。一个动态平衡体系是以输入量、输出量及其每一组分的恒定浓度为特征的。对于组分 X，总的输入率必须等于总的输出率 R_x ，可以简便的给停留时间 T_x 定义如下：

$$T_x = \frac{M_x}{R_x}$$

其中 M_x 是体系中组分 X 的质量。

大气圈含的水量可作为一个简单的例子。这个水量在正常情况下相当于覆盖全球 2.5cm 高的雨量，或 2.9×10^{15} kg 水。地球的年平均降雨量是 90 cm，显然在一年中大气圈的水分经常损失，损失的水分可由蒸发和蒸腾作用给予补偿。在大气圈中水的停留时间应为

$$\frac{2.5 \times 365}{90} = 10.1(\text{d})$$

这是任何给定的水分子，在大气中度过最可能的时间。

1-2 大气圈的特征

地球的大气圈质量是 5.3×10^{18} kg，它至少可扩展到 300 km 高度。在地平面和标准温度压力下，它的密度是 0.00129 g/cm^3 ，但是气压和密度随高度而均匀地减少；温度随高度以复杂的方式变化，其范围在 0—1000 K。大气圈质量的 80% 停留在约 10 km 高度以下的对流层，这是生物化学家最感兴趣的区域。

对流层上方的平流层一般是没有生物的，但却含有大量的臭氧，它吸收从太阳来的短波辐射。在所有的行星中，仅地球有一个含大量游离氧的大气圈（其他行星的资料参阅 Huntress, 1977）。

表 1.1 列出的是大气圈中常见分子的种类及其浓度；可能来源、汇点和停留时间的估算值。

Junge(1972)指出，大气圈的气体可以分为若干类，即为惰性气体、生物循环气体和短寿（命）气体，而把水看作为最后一类中的一种很特殊的情况。

表1.1 大气圈中(a)元素和(b)分子的来源、汇点、浓度及停留时间

成分	浓度(Mg/m ⁻³ ,STP)	来源	汇点	停留时间(yr)
Ar	1.6 × 10 ⁷	⁴⁰ K衰变		>10 ⁷
C	1.6 × 10 ⁵			
Cl	1—2			
F	0.8			
H(干燥空气)	300			
He	920	U/Th衰变	外层空间	10 ⁷
Kr	4100			>10 ⁷
N	9.73 × 10 ⁵			
Ne	1.6 × 10 ⁴			>10 ⁷
O	2.99 × 10 ⁸			
S	3—80			
Xe	500			>10 ⁷
CClF ₃	0.8	冷冻剂和喷雾剂	?	~50
CCl ₂ F ₂	1.25	冷冻剂和喷雾剂	?	~50
CCl ₄	0.09—0.8	微生物:工业	?	1
CH ₃ Br	0.013—0.06	海藻:熏蒸剂	?	?
CH ₃ Cl	1.6	海洋生物群?	?	?
CH ₃ I	0.012—0.06	海藻	光解作用?	0.003
CH ₄	1080	沼泽微生物	土壤?	2—5
CO	130	海洋微生物:汽车	土壤;光化学作用	1
COS	1.1—1.5	光解作用?	?	20
CO ₂	5.9 × 10 ⁵	呼吸;燃烧	海洋;绿色植物	2—15
CS ₂	0.24—1.3	海洋	?	1
H ₂	36—90	沼泽微生物	土壤;外层空间?	5
H ₂ O	~3 × 10 ⁶	蒸发—蒸腾作用	雨	0.027
O ₂	2.99 × 10 ⁸	光合作用	呼吸;燃烧	10 ⁴
O ₃	10—50(-250)	光化学作用	还原剂	0.25
N ₂	9.73 × 10 ⁵	微生物	土壤微生物	10 ⁶
NH ₃	0—15	微生物	土壤;海洋	~0.003
N ₂ O	610	微生物	土壤?	8—15
NO或NO ₂	0—6	微生物:燃烧	还原剂	~0.01
SF ₆	0.001	工业?	?	?
SH ₂	3—30	沼泽微生物:海洋	氧化剂	~0.002
SO ₂	2—50	燃烧	雨:氧化剂	<0.01

参考文献: 参阅June (1972); Sandalls and Hatton(1977); Sandalls and Penkett(1977); Singh *et al.*, (1977); Holland (1978)。

1-3 惰 性 气 体

氡、氩和氙没有明显的循环,虽然 Kr 和Xe 的某些同位素是铀裂变的稳定产物。氡和氩分别是 ⁴⁰K 和 α-发射体放射性衰变的产物。因此 ⁴⁰Ar 是大气圈中最丰富的惰性气体核素。氙和分子态氩可能是较丰富的,但它们是很轻的气体,可以从地球引力场逸出,因而以稳定的速率缓慢地渗入外层空间。

1-4 生 物 循 环 气 体

氧和氮是大气圈中的主要组分,即便它们不完全是生物作用的产物,这两种气体也

是大量的。氮是其他行星大气圈中的重要组分。它是由大量的有机化合物的生物降解作用产生的，同时也被特殊的土壤微生物吸收，它的停留时间很长。

在火山气体和其他行星的大气圈中都未发现氧（除非作为一种次要的组成）。它可能是由大气圈上层中水的光解作用产生的，但原始大气圈看来很可能是缺氧的。约在 1.4×10^9 年前的前寒武纪，当绿色植物首次生长茂盛时，大气圈中的氧开始聚集。它始终在增加，但是它的停留时间太长，以致现在还不可能很准确地探测出它变化的数值（Singer, 1970）。

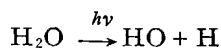
其他的生物循环气体是氢、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和氧化亚氮。在标准温度和压力下，它们都是化学惰性气体，其停留时间可以年计。除 CO_2 外，其他气体的循环最近得到了半定量的证据。据报道，氢是由厌氧微生物产生的，并能被需氧的微生物氧化。它能逸散至外层空间，或与在平流层的各种活性物质如 O_3 或 O 原子发生光氧化作用变成水。从汽车排出的一氧化碳是人所造成的一种污染物，它是由甲烷的光氧化作用和海洋生物产生的，且能被土壤微生物吸收；在平流层中它也可以被羟基氧化成 CO_2 。在两个半球，浓度上的差异现象是明显的，赤道以北约为 $190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，南半球约为 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，我们认为这是由于南半球产生的速率较低造成的（Weinstock 和 Chang, 1976）。

大气圈中二氧化碳的浓度被溶解这种气体的海洋缓冲了。看来光合作用和呼吸作用这两个生物过程是完全平衡的，但是也能证实大气圈中 CO_2 的浓度每日在变动（Wallace 和 Hobbs, 1977）。由燃烧矿物燃料而新进入大气圈的 CO_2 所引起的后果，将在第十二章中叙述。二氧化碳吸收大量来自太阳的红外辐射。它是某些行星的大气圈和火山气体的成分。

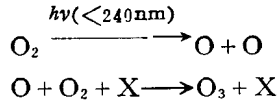
甲烷是在缺氧的沉积物、沼泽、食草的哺乳动物瘤胃中的厌氧细菌产生的（Mah 等, 1977）。大量的甲烷作为天然气（~90% 甲烷）同石油矿床捕获在一起它是否通过其他微生物或氧化作用变成 CO 或 CO_2 而从大气圈中被除去尚不了解。它是木星大气圈中的主要成分。氧化亚氮是氮循环的一种副产物，它的来源已查明，但它的汇点尚不清楚（Singer, 1970）。除由细菌还原硝酸盐外， $\text{Fe}(\text{I})$ 也可在室温下， pH 6—8 范围内还原硝酸盐为氧化亚氮（Moraghan 和 Buresh, 1977）。

1-5 水和短寿（命）气体

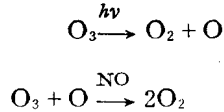
大气圈含有易变的水量，它的来源和汇点大家已熟知。大气圈的大部分水汽是从海洋蒸发来的，但是相当多的一部分是由植物蒸腾作用提供的。在标准温度和压力下，水是大气圈中唯一的液态成分，它经常以雨的形式降落，因而净化了含有许多颗粒物质和可溶性的痕量气体的大气圈，这就是工业区附近产生酸雨问题的原因（Likens 和 Boormann, 1974）。水也是一种重要的太阳红外辐射吸收剂，并能在平流层通过紫外线的光解作用产生氢原子和羟基。



臭氧是另外一种短寿（命）气体，它主要出现在平流层，在那里它的停留时间约三个月。它可能按下列反应式生成（Crutzen, 1974; Logan 等, 1978）。



(这里的 X 可以是 NO, Chameides 和 Stedman, 1976) 且按下式消失



作为一种污染物在接近地面处也发现了它, 在这里它的停留时间可能更短 (Biersteker 和 Evendijk, 1976)。象这种活性气体能迅速地氧化大气中的悬浮物、有机质或者痕量气体如 H_2 , CO , SO_2 , NO 等。Crutzen (1970) 认为臭氧浓度是由大气圈中氧化氮控制的。大气圈中总的臭氧量有增加的趋势 (London 和 Kelley, 1974)。

微生物的作用既产生氨也消耗氨, 而且氨易被雨水冲掉。它也常常被包含在硫酸铵的悬浮颗粒之中。在其它行星上例如木星, 氨是一种重要的气体, 在地球的原始大气圈中也可能是如此。氧化氮 (NO) 及其氧化产物二氧化氮, 也可由微生物产生, 也可以通过平流层的反应形成: $\text{O} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NO}$ 。二者都是普通的污染物, 无论在何处, 当空气被加热至高温时, 它们就能生成, 而且 NO_2 是一个与臭氧有类似性质的活性氧化剂。

硫化氢产生于沿海地区 (及火山), 要想测量它在大气圈中的浓度却难以成功。它能迅速地被氧化为二氧化硫——有人提出其机制涉及羟基的氧化作用——它在大气圈中的停留时间大约为 18 小时 (Sprung, 1976)。二氧化硫本身是一种重要的污染物, 它具有腐蚀性和杀虫剂的作用 (参阅第十二章)。有许多方法可从大气圈中将它除去, 其中包括雨水冲洗、石灰石吸收, 以及将它氧化成硫酸盐。后一种过程既可在均相也可以在气溶胶粒子上发生, 这两个反应有相似的速率 (Spedding, 1974)。在大气圈中能观察到的其他硫的气体化合物有 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (Lovelock 等, 1972) 及 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, COS 和 CS_2 (Banwart 和 Bremner, 1975)。

最近在大气圈中也发现了若干含卤的化合物, 象氯仿、四氯化碳和甲基碘, 它们很可能是天然的十分短寿 (命) 的自身循环的分子 (可参阅 MoConnell 等 1975 的评述)。随着分析技术的改进, 许多其他种类的气体也可能被检出。汞蒸气就是一个例子, 在火山喷发之后, 人们观测到了它 (Siegel 等, 1973)。砷、锡和硒的挥发性的衍生物也十分可能出现。

火山气体产生的平均速率约为 7.5×10^{12} g/yr (Cadle, 1975), 它们的组成是不定的。以下列出的是 Giggerbach (1975) 的分析结果, 是以克分子百分数为单位的。水经常是主要的成分, 而二氧化碳, 有时二氧化硫或氢是比较丰富的成分。次要成分包括 CO , HCl , H_2S 和 SO_2 , 而 CH_4 和 HF 通常是以痕量出现的。

成分	mol%范围	成分	mol%范围
CH_4	0.0003—1.1	HCl	0.02—2.6
CO	0.1—7.2	HF	0.001—0.02
CO_2	0.3—30	H_2S	0.01—4.5
H_2	0.001—30	SO_2	0.08—23
H_2O	23—99.3		

注意, 根据大气圈中所有短寿 (命) 成分的源、汇点离采样点的远近距离, 它们的量

可有很大的变化。

表1.2 各种来源的空气中元素的含量(在标准温度压力下以 ng/m^3 表示,1—4行为洁净空气,5—8行为污染空气)

X	设得兰 群岛 1976	挪威 北 1974	加拿大 西北 1971	南极 1977	欧洲 平均值(范围)	北美 平均值(范围)	日本 (2)	夏威夷 或埃特 纳火山
Ag	<0.07			<0.0004	1(0.2—7)	1(<0.04—2.4)		30
Al	60	32	66	0.82	600(160—2900)	2000(150—3500)	1600—6200	20k
As	0.6	1.9	0.3	0.007	16(1.5—53)	15(1.7—40)	1.5—190	5.5—850
Au	0.005			0.00004	(0.001—0.006)	(<0.003—0.3)	0.05	8
B					3.5	4		680
Ba		0.73		0.016	(6.90)	12(0.2—28)		
Be					(0.9—4)	0.2(0.1—0.3)		
Bi					0.3	(<1—3)		
Br	15	4.4	0.5	1.4	460(13—2500)	240(8—1200)	90—600	31—21k
Ca	820	42	40	0.5	1400(430—4300)	2800(100—7000)	2k—15k	460—69k
Cd	<0.8			<0.015	(0.5—620)	(<1—41)	25	8—92
Ce	0.1	0.06	0.24	0.0023	0.9(0.2—4)	6(0.02—20)	2—18	
Cl	4400	240	9	2.6	3000(1400—5400)	1800(9—6000)	500—11k	1k—990k
Co	0.06	0.06	0.04	0.0005	(0.2—37)	3(0.13—23)	1.5—4	4.5—27
Cr	0.7	0.7	0.6	0.005	25(1—140)	60(1—300)	20—70	45—67
Cs	0.04	0.02		0.0001	0.5(0.06—1.5)	0.2(0.07—0.3)	1.4	14
Cu	20	2.5	0.9	0.036	340(8—4900)	280(5—1100)		200—3k
Dy					0.04			
Er					0.026			
Eu	0.004			0.000017	0.02(0.005—0.08)	0.35(0.01—1.7)		
F					1.5	(10—400)		高
Fe	90	48	71	0.34	1400(156—5900)	3600(200—14k)	1k—14k	1k—10k
Ga				<0.0001	0.23	1		
Gd					0.045			
Ge					2.8			
Hf				0.00008	0.3	(0.0005—0.04)		
Hg	<0.04	0.01	0.06		(<0.009—2.8)	(0.07—38)	1.6	18.250
Ho					0.013			
I	4	0.6	0.2	0.08	6(3—15)	20(0.4—60)	6—10	
In	<0.02	0.004	0.001	0.00005	0.2(0.03—0.1)	0.09(0.02—0.14)	12	
Ir					0.00027			
K	170	48	54	0.7	560(140—1700)	8000(200—40k)	1400	94k
La	<0.2	0.03	0.09	0.0005	1.5(<0.1—10)	2.5(0.5—6)	5	
Li					2.3			
Mg	480	77	16	1	430(<160—1000)	3000(60—11k)	480—3k	325
Mn	3	3	1.5	0.01	43(9—210)	150(6—900)	80—600	55—1300
Mo	<0.2				(<0.2—3.2)	(<1—10)		
Na	3300	550	18	3	1000(350—1500)	1500(120—5500)	1K—7k	110—87k
Nb					0.12			
Nd					0.28	1		
Ni	<4	1.2	<2		25(4—120)	90(<1—120)	5.47	330
P					180	1100		
Pb	21		9—14	0.63	120(55—340)	2700(45—13k)	200	28—1200
Pd					0.0007			
Pr					0.065			
Pt					<0.01			
Rb	<1			0.002	3(<1—6.6)	1.1	0.6—20	
Ru					0.27			
S				50	3200	8000(2k—13k)		300k