

环境化学手册

第一分册

自然环境和生物地球化学循环(一)

□ 主编 王德 副主编



中国环境科学出版社

环境化学手册

第一分册

自然环境和生物地球化学循环（一）

O. 赫茨英格 主编

夏楚璧 吕瑞兰 译

中国环境科学出版社

1987

O. Hutzinger

THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Volume 1 Part A

The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980

环境化学手册

第一分册

自然环境和生物地球化学循环(一)

O. 赫茨英格 主编

夏望堡 吕瑞兰 译

彭安 校

责任编辑 刘大澈

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年10月第一版 开本 850×1168 1/32

1987年10月第一次印刷 印张 9 1/4

印数 0 001—5 000 字数 248千字

ISBN7-80010-027-8/X0031

统一书号: 13239·0086

定价: 2.25元

出版者的话

随着社会和经济的发展，给化学工业开辟了广阔的前景，化学工业每年生产数亿吨的化学合成物，并以各种不同渠道和方式进入人类生活的环境。环境化学是一门年轻的学科，它专门研究环境中各种化学反应的变化和平衡；研究环境中化学毒物的分布和处理；对环境中的重要化学物质进行正确的评价。随着经济的发展，人们对环境化学日益关注起来。

《环境化学手册》是由世界8个国家，52位环境化学专家共同撰写的。其内容广泛全面，材料新颖丰富。原版共分三卷，每卷分A、B两册。中译本按顺序共分六个分册出版，每册都有一个完整的内容。六个分册为：

第一分册 自然环境和生物地球化学循环（一）

第二分册 自然环境和生物地球化学循环（二）

第三分册 反应和过程（一）

第四分册 反应和过程（二）

第五分册 人类起源的化合物（一）

第六分册 人类起源的化合物（二）

《环境化学手册》可以帮助人们了解环境化学的基本理论和概念，对评价和控制环境有害物质及其实验方法、处理模型都有实际参考价值。它是从事环境科学技术工作必不可少的工具书，也可作为大专院校环境保护专业的学生、教师及研究生的参考书。

我们衷心希望《环境化学手册》的出版能对我国环境科学工作起一点作用。

一九八六年十二月

前 言

环境化学是一门比较年轻的学科，然而，这一学科正在飞速发展。虽然有关这一边缘学科的确切内容和界限迄今尚无统一意见，但对这一学科中的以化学为基础的环境课题的兴趣正在日益增长。环境化学的首要任务之一是研究环境和环境中发生的化学反应过程。为此，这套环境化学手册的主要目的是对环境化学和发生于环境中的化学反应的各个方面提供合理的统一见解。

工业生产活动赋予了环境化学以新的范畴。当今，我们已经合成的化合物超过了500万种，年产15000万吨左右的化工产品。每年运输数10亿吨石油产品，通过矿山开掘作业和其它地球物理变革活动，大量的无机和有机物料从它们的天然贮藏中释放出来。各种城镇以及有1500万以上人口的大城市在其较小的和有限的面积产生着大量的废物。无论在生产、贮存、运输、使用或最终的处置过程中，都有大量的化学产品和废物释放而进入环境。这些释放物参与了自然循环和反应，并经常引起对各种自然体系的干扰和妨碍。

环境化学与环境中的化学反应有关。它是涉及物质在环境的各个不同部门之间的分布和平衡，涉及各种化学反应、途径、热力学和动力学等内容。本手册的宗旨在于帮助读者了解存在于环境中的化学品的基本分布状态和化学反应过程。

不少国家制订了管理毒物的法律来评价和控制各种化学品对于人类及其环境的危险。本学科可从两个方面对这项评价作出贡献：首先是在毒理学领域，其次是在化学暴露方面。许可采用的浓度（“环境暴露浓度”）取决于各种化合物在环境中的代谢变化途径，也即取决于它们在环境中的分布和反应情况。环境化学对于有毒物质管理法的一个重要的贡献是研究出了实验室的各种测试方法，数学关系和数学模式，这些方法可预示新的化合物在环境

中的变化结果。本手册宗旨的第三方面就是帮助读者从根本上了解和发展这类测试方法和模式。

手册的最后一个目的是以简明方式介绍最重要的化合物系列同环境化学和公害评价有关的最重要的特性。

当初计划把本手册分为三卷，第1卷论述自然环境和其中的各种生物地球化学循环，包括一些背景资料如力能学和生态学。第2卷是关于环境中各种化学反应和过程，并且论述环境中的物理因素，如迁移和吸附作用，以及化学、光化学和生物化学反应，还有机体内的药理动力学和代谢作用。第3卷是涉及人工合成化合物类，它们的化学背景，生产方法和有关使用情况，它们的环境行为，分析的方法及其毒性效应的一些重要特性。由于各卷的材料不宜单独成册，又为了使已有的手稿可从速出版，特把各卷分成A、B两个分册。各卷的A分册现已在出版中，B分册大约要过6个月后出书。出版者和编者均希望保持第1卷至第3卷的材料能反映学科的最新成就，并在今后出版新的分册时能扩展学科领域的视野。出版计划中还有几卷，它们涉及不同学科的题材，诸如化学分析，化学工艺学和毒理学。欢迎读者对将来要出版的《环境化学手册》提出建议和意见。

本手册的大部分章节内容都达到先进水平，将会使研究生和从事实际工作的科学家感兴趣。我也希望所选择的题材也会使非化学专业的人们、工业部门的科学家们、政府和管理部门的工作人员感兴趣。笔者将非常乐意看到本书被用作环境化学研究生的基础教材。

由于题材的广泛，编辑这一手册颇为不易，必须找到各种科学领域中的专家们，愿意按拟定的大纲编写其中的一章。我深为满意地感谢来自8个国家的52位作者，感谢他们理解和支持这一工作，为一这工作花费了大量时间。特别应感谢Springer出版社的F. Boschke博士在本手册整个准备阶段提出的意见和所做的工作。感谢A. Heinrich夫人，由于她认真而高效率的工作，对全书的技术开发作出了显著的贡献。最后，我要感谢我的家

人、学生和同事们，对于我在手册准备阶段的一些苛求，他们表现了很大地耐心。此外，还要感谢一些同事们和秘书们在技术上的协助。

见到自己选择的学科的发展，我深感荣幸。我对环境化学发生兴趣可追溯到早期在维也纳求学之时。后来在加利福尼亚大学取得博士学位的这段时期受到了明显的推动，在加拿大国家研究院工作的整个时期我的兴趣始终在发展，直到能够在阿姆斯特丹完全致力于环境化学工作为止。我希望这本手册将有助于其它科学家对本学科的了解。

O. 赫茨英格

阿姆斯特丹 1980年5月

目 录

第一章 大气圈	(1)
第一节 化学成分	(1)
第二节 大气圈的起源	(5)
一、原始大气圈	(5)
二、水蒸气和失控温室效应	(7)
三、大气中氧的起源	(9)
四、光合作用氧量的演化	(12)
五、氧模型的含意	(14)
六、大气氧的增长	(15)
参考文献	(18)
第二章 水圈	(19)
第一节 水的结构和特性	(19)
一、水分子	(19)
二、氢键	(21)
三、冰的结构	(21)
四、液态水的结构	(23)
五、热力学与物理特性	(23)
六、液态水模型	(26)
第二节 天然水体化学	(28)
一、动力学和化学平衡	(28)
二、碳酸盐平衡	(29)
三、络合物化学	(34)
四、溶解度平衡	(38)
五、表面平衡	(40)
六、光合作用和呼吸作用	(42)
七、氧化还原化学	(42)

八、有机碳的转化	(45)
第三节 淡水的成分和水文循环	(45)
一、雨水	(46)
二、风化过程	(46)
三、次要元素	(48)
四、水文循环	(50)
参考文献	(54)
第三章 化学海洋学	(55)
第一节 海水的特性	(55)
第二节 守恒和非守恒特性	(57)
第三节 海洋的分区	(61)
一、水平分区	(61)
二、垂直分区	(63)
第四节 对组分和反应的控制	(68)
第五节 人为物质	(72)
参考文献	(73)
第四章 土壤化学	(74)
第一节 导言	(74)
第二节 地壳的成分	(74)
一、元素的地球化学分类及分布	(74)
二、火成岩、变质岩和沉积岩	(75)
三、母质的地质分类	(75)
第三节 土壤的主要组分	(78)
一、矿物组分	(78)
二、有机组分	(82)
三、水、空气和结构	(88)
第四节 风化作用和土壤的形成及其分布	(89)
参考文献	(92)
第五章 氮循环	(94)
第一节 导言	(94)

第二节 大气氧的增加和减少	(96)
第三节 还原有机碳的氧化	(103)
第四节 大气氧的控制	(109)
参考文献	(111)
第六章 硫循环	(114)
第一节 导言	(114)
第二节 全球的硫循环	(115)
一、贮存库的含量	(115)
二、迁移机理、通量和速率	(126)
第三节 硫的平衡化学	(136)
一、大气反应	(138)
二、水相反应	(139)
三、岩石圈中硫的氧化	(141)
第四节 环境中硫的生物转化	(141)
一、生物体系中的硫化物	(141)
二、硫化物的生物还原	(145)
三、硫化物的生物氧化	(149)
四、微生物产生挥发性硫化物	(151)
五、生物过程对硫的同位素分离	(152)
参考文献	(155)
第七章 磷循环	(160)
第一节 导言	(160)
第二节 初级无机循环	(163)
一、磷酸盐矿	(165)
第三节 陆地上的磷酸盐生物循环	(168)
一、土壤磷酸盐	(168)
二、以陆地为基地的生物循环	(172)
第四节 以水为基地的磷酸盐生物循环	(176)
一、藻类	(177)
二、沉积物	(179)

三、海洋	(180)
参考文献	(183)
第八章 金属循环和生物甲基化	(185)
第一节 生物地球化学循环和甲基化	(185)
一、导言	(185)
二、生物地球化学循环	(186)
三、甲基钴维生素及生物甲基化机制	(187)
四、不含钴氮素的甲基化途径	(192)
五、脱甲基化作用	(194)
第二节 汞的生物地球化学循环	(195)
一、导言	(195)
二、汞的自然循环	(195)
三、人类的影响	(201)
四、汞的生物甲基化	(203)
第三节 铅的生物地球化学循环	(205)
一、导言	(205)
二、铅的自然循环	(205)
三、人类的影响	(210)
四、铅的生物甲基化	(218)
第四节 锡的生物地球化学循环	(221)
一、自然循环和人类的影响	(221)
二、锡的生物甲基化	(226)
第五节 其它金属的自然循环和人类的影响	(227)
一、导言	(227)
二、讨论	(229)
三、循环过程的理论分析	(241)
第六节 其它元素的生物甲基化	(241)
一、重金属	(241)
二、非金属	(245)
参考文献	(251)

第九章 天然有机卤化合物	(252)
第一节 导 言	(252)
第二节 海洋细菌	(252)
第三节 海藻	(253)
第四节 海绵	(265)
第五节 其它海洋无脊椎动物	(269)
第六节 陆地生物中的一些稀有代谢物	(273)
第七节 卤代天然产物的生物合成	(274)
第八节 海水中的卤代天然产物	(275)
参考文献	(277)

第一章 大 气 圈

M. Schidlowski

德意志联邦共和国马普学会化学研究所

大气圈形成了一个包围着地球的气体外层，其密度向上逐渐减小，一直延伸到约500公里高空处，在此高度上，大气圈逐渐消失于太空之中。大气圈由一种称之为空气的气体混合物所构成。空气是一种可压缩流体，借助万有引力而被束缚于地球周围，作为地球固态表面与外层空间之间的一种性质活跃的中介物，大气圈对地表状况起着控制作用，其作用主要是通过（1）大量吸收太阳的紫外线辐射；（2）大气圈的显著温室效应性质。上述这两种作用最终使地球这颗行星变得适宜于生命生存。除水以外，空气是一种在地球生物圈中各处流动并维持着这一部分自然环境的基本介质。空气中各组分（包括水蒸气）在太阳热辐射作用下处于永恒的循环运动之中，因此大气圈也是远古地质时期以来使地球表面经受风化和侵蚀作用的因素。

大气中的气体混合物对地面产生一种压力，其值等于每单位横截面上的垂直空气柱的重量。因此，在海平面的平均大气压值为 1.012×10^6 达因/平方厘米（等于1.012毫巴），相当于一平方厘米地球表面积上垂直空气柱的重量。将此压力除以重力加速度（980厘米/秒²），我们就得到这一空气柱的质量为1030克。地球表面的总面积为 5.1×10^{18} 平方厘米，我们得到地球大气的总质量为 5.27×10^{21} 克。

第一节 化学成分

由于混合和扩散过程（包括影响个别气体寿命的化学反应）

的复杂相互作用，大多数大气组分的密度都随高度而变化。在约100公里高空处，大气圈得到充分混合并达到均匀状态(匀质层)；在此高度以上(非均质层)，由于较轻气体的密度分布取决于扩散过程，而不取决于混合过程，因此这些气体在此层中富集起来。然而，从大多数实用目的来看，在大气圈底层10—15公里厚度范围内(对流层)的气体混合物(对流层)中可得到相当精确的平均空气样品。由于大气圈质量的80%左右集中在对流层，并且得到充分混合，因此地面附近的空气组成非常接近于大气圈总体组成。当我们把大气圈作为环境问题来研究时，亦即把它看作为一种在广义上维持生命生存的介质时，地面附近的空气组分实际上就是我们关心的对流层的组分。

除了很少几种微量组分外，对流层的空气是由一种实际上稳定不变的混合气体所组成的。表1-1列出了对流层空气的主要组分和重要的微量组分。从这一览表中可明显看出，大气圈中三种最丰富的无变化的或“永久性”气体(氮、氧、氩)占了整个大气圈组成的99.9%以上。

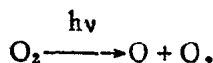
在大气圈下部，最明显可变的组分是水蒸气，它的浓度在热带空气中最高，而在极圈区域的大陆性冷气团中最低。本世纪以来，由于燃烧化石燃料，二氧化碳含量已由290ppm左右增长到了当前所观测到的325ppm左右^[22,23]。二氧化碳以每年0.2%到0.7%的速率增长，这一增长可能在无意之中带来气候的灾难性变化，因为二氧化碳是一种重要的红外吸收剂〔参阅本章末文献^[2, 25, 42, 50]及其他文献〕。除了臭氧和不包括氩的特殊的惰性气体族外，ppm级的各种痕量组分在很大程度上都是由生物来源的，它们常常是与人类活动紧密相关的成分。如一氧化碳(汽车废气)或氧化氮(硝酸盐肥料)。对于ppb级的痕量组分来说，情况也是如此。如SO₂数量引人注目的增长明显地与人类燃烧煤和石油有关。

臭氧作为一种主要的紫外线吸收剂而具有环境意义，这使它成为大气圈痕量气体中的一种关键性组分。于平流层中臭氧借助

表 1-1 大气圈的组成^{〔2〕, 46, 48〕}

组 分	分子式	丰 度 (百分比, ppm, ppb)
氮	N ₂	78.084 ± 0.004%
氧	O ₂	20.948 ± 0.002%
氩	Ar	0.934 ± 0.001%
水汽	H ₂ O	变量 (%—ppm)
二氧化碳	CO ₂	325 ppm
氖	Ne	18 ppm
氦	He	5 ppm
氪	Kr	1 ppm
氙	Xe	0.08 ppm
甲烷	CH ₄	2 ppm
氢	H ₂	0.5 ppm
氧化氮	N ₂ O	0.3 ppm
一氧化碳	CO	0.05—0.2 ppm
臭氧	O ₃	变量 (0.02—10 ppm)
氨	NH ₃	4 ppb
二氧化氮	NO ₂	1 ppb
二氧化硫	SO ₂	1 ppb
硫化氢	H ₂ S	0.05 ppb

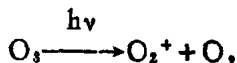
于氧分子的分解而形成的:



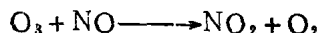
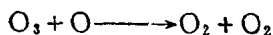
随后, 原子氧与余留的O₂再次结合, 这一反应生成三原子的臭氧:



与此同时, 臭氧也可被光解作用所破坏,

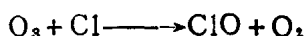
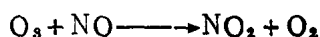


臭氧也可与原子氧或平流层中的NO_x等发生反应而被破坏,



这些反应最后达到一个光化学反应平衡，这一平衡导致臭氧集结在22至23公里高度处并达到一个稳定的最大浓度值。一部分臭氧可由平流层发生地点迁移到对流层中，这部分臭氧最终在近地面处被破坏。臭氧在大气圈中的总混合比例的变化在小于1ppmv到约10ppmv之间。

人们已指出，使大气圈中臭氧的浓度得以保持稳定的错综复杂的光化学平衡，可能被一些人为痕量气体严重干扰，这些气体中特别是由超音速飞行和硝酸盐肥料分解而释放出的氧化氮，以及工业产生的氯氟甲烷（如 CF_2Cl_2 或 CFCl_3 ）。这些气体在平流层上部发生了光化学分解，其分解产物（ NO_x 和氯根）增加了臭氧的天然分解速率：



因而，这些气体促使光稳性臭氧浓度向着比当前水平低得多的浓度水平变化^[17, 18, 30, 49]。因此环境污染的增长易于严重地影响辐射平衡和大气化学^[19, 11]。

除惰性气体外，所有大气成分都要经历常有生物介质参与的循环。这些大气成分实际上能保持恒定的浓度或“混合比例”是由于在其产生和消除之间存在着一种微妙的平衡。氮、氧和二氧化碳的循环，还有许多微量组分（ CH_4 ， H_2 ， NO_2 ， CO ）的循环，在很大程度上都是生物性的或微生物性的^[19, 20]。从对这些“混合”循环的定量评价中可以明显看出，在生物部分中这些气体的流动速率远远大于在无机部分中的流动速率。对一些痕量气体来说，其产生主要是（微）生物性的，而其消除则是物理化学性的（如 H_2S ， NH_3 ， CH_4 ）。几乎只单纯参与无机循环的大气组分是水蒸汽和臭氧。由于生命对地球气体外壳的影响如此巨大，因此把当前大气圈的主体看作是生物圈的一部分可能是恰当的。

只有最轻的气体，如氢和氦才能有机会脱离地球的重力场（Jeans逃逸），对氢来说，其逃逸速度受其向上扩散作用所限

制，这种扩散作用可被十分精确地计算出来。由于这一向上迁移作用与大气背景参数无关，所以当前逃逸速度值为 10^8 原子/平方厘米·秒或约 2.5×10^{10} 克/年^[16,48] 应被认为在过去地质历史时期也是适用的。已计算出，在地球历史过去的 4.5×10^9 年中有 1.1×10^{20} 克氢损失到宇宙空间，氢的这一损失也许可用来解释自地球形成以来大气圈-水圈-地壳系统总的氧化状态的独特变化。

第二节 大气圈的起源

在过去的廿年中，大量的太空探测器在我们邻近行星大气圈的组成和结构方面已提供出丰富而详尽的资料。通过对这些行星大气圈和地球气体外壳对比，可看出地球大气圈确实很特殊。火星和金星的大气圈含有93%—98%的二氧化碳，而地球大气圈基本是由氮和氧所组成，二者之和占地球大气圈总组成的99%左右。有理由相信，所有宇宙行星在形成之初都具有大致相同组分的气体外层，由此我们可以推断，地球原始大气圈与其它行星上的还原性气层並沒有很大的差别。据此可知，我们现代的充满氧气的大气圈一定是一个跨越了地球历史各主要阶段的长期演化的最终结果。现已确认，地球生物总体（“生物圈”）在这一演化中，特别是在大气氧量聚集方面起了决定性作用。

一、原始大气圈

比较行星学的研究提供了证据，支持原始大气是缺氧的这一看法，除此而外，生命起源于地球这一事实本身也为幼年时代地球上的还原条件提供了结论性的证明。这种还原条件已被证明是有机化合物的天然合成及早期化学演化的必要前提^[27,29,35]。由于这些必要条件给地球远古环境施加了严格限制，所以长期以来对地球历史初期大气圈的无氧状态，大家一直没有什么异议。

然而，另一方面，在最早的大气圈的确切氧化状态方面一直