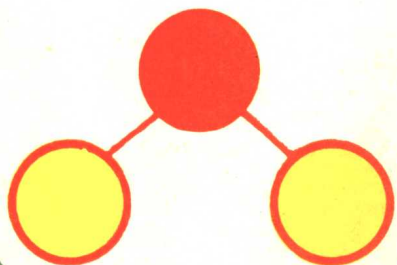




环境科学丛书

海洋环境化学

吴瑜端 编著



海洋环境化学

吴瑜端 编著

四 社

内 容 简 介

海洋环境化学是环境科学的一个组成部分。本书以地球化学的观点,分别介绍海洋环境中的各种化学问题,侧重讨论人类生产和生活活动引起海洋环境的变化、变化过程与机理以及海洋环境污染的实质。

本书可作为海洋环境保护、水产和化学等科技人员及大专院校师生了解与研究海洋环境化学问题的参考书。

海 洋 环 境 化 学

吴 瑜 端 编 著

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

*

1982年5月第一版 开本:787×1092 1/32

1982年5月第一次印刷 印张:6 1/2 插页:1

印数:0001—2,200 字数:146,000

统一书号:13031·1888

本社书号:2563·13—17

定价: 1.10 元

前 言

海洋覆盖着 71% 的地球表面。它是人类赖以生存的重要自然环境。自从出现了人类,海洋与人类的关系就十分密切。以海-空的物质交换来说,它是自然环境对人类影响最大的一个复杂过程。它对空气中的二氧化碳和氧等气体含量起着缓冲的作用,对太阳的辐射能量起着交换的作用,从而在一定程度上调节着全球的气候。大陆径流夹带着废污倾注海洋,海洋历来成为人类社会天然的“垃圾桶”。在某种意义上说,海洋污染是地球污染的综合表现。它是范围较广、持续性较长和危害性较大的一种环境污染。

当然,海洋又具有巨大的自然净化能力,是个庞大的“净化槽”。但是大自然对污染物的净化代谢能力毕竟是有限的。随着工农业生产的发展、人口的增加和排废的无政府状态的加剧,海洋环境正在受到严重的破坏,并危及人类的安全。海洋里汇聚着自然界原有的和人工合成的各种物质。近十几年来,重金属、油、有机合成物等对海洋的污染率在不断地增加着,特别是途经海-空、海-河界面而进入海洋的污染物通量已引起国际上十分重视和关切,并组织了一系列国际性的调查研究。我国七十年代以来,在党和政府的领导下,全国各有关部门先后建立了环境保护机构,并联合进行了若干水系、海洋和大气的环境质量的调查和研究,取得了一定成绩。广泛的调查研究工作给海洋环境化学奠定了基础。

海洋环境化学是以海洋环境中的污染物为其研究对象,研究污染物在海洋环境中的运动规律、其所引起的环境质量

的变化及控制与改善环境的原理和方法。它以海洋元素地球化学为理论基础,并充分利用各种科学知识和先进技术对人类活动所引起的海洋环境问题进行系统的探讨。

本书将对海洋环境化学作比较全面的介绍,包括海水的化学基础,海-空物质交换,海洋无机、有机环境化学,海洋沉积环境化学、海水-底质物质交换和海洋环境污染监测等。本书对当前国际上海洋环境化学的主要研究方向也给予了扼要的介绍,使读者能较全面地了解海洋环境化学的概貌。

本书是在本人对海洋环境化学课程进行几年教学实践的基础上,参阅了1960—1978年间国际上有关的主要文献和专著等写成的。厦门大学海洋系海洋化学教研室海洋环境化学教学小组的同志热忱地支持此书的编写工作,其中王隆发同志对本书手稿作了仔细的校阅并提供了第六章的部分材料,在此谨致谢意。由于本人水平有限,加之完稿时间较为仓促,书中难免有缺点错误,望读者不吝指正,以便改进。

目 录

前言

第一章 海水的化学	1
一、海水化学组成概观	2
二、海水中主要成分和微量成分的主要特征	7
三、海水含盐量和海水物理性质	12
四、海水作为化学体系的特点	18
第二章 海-空物质交换和海水中的溶解气体	25
一、气体的溶解度	27
二、气体进入海洋的溶解速度	32
三、海水中的溶解氧	33
四、海水中的二氧化碳体系	42
五、海水的缓冲作用和 pH 值	45
第三章 海洋无机物环境化学	51
一、海洋环境中的污染无机物质	51
二、无机毒物在海洋环境中的存在形式	69
三、海洋环境中无机毒物的迁移和归宿	83
四、海洋无机污染物的监测和数据处理	94
五、无机污染物对海洋生物的毒性效应	97
第四章 海洋有机物环境化学	101
一、海洋环境中生源(耗氧)有机物	101
二、海洋环境中的有机污染物	106
三、海洋环境中有机物的分解和转化	117
四、海洋污染的生物指标	130
第五章 海洋沉积环境化学	136

一、海洋沉积环境化学	136
二、近海和沿岸沉积环境化学	152
三、海水-海底物质交换	159
四、近海和沿岸沉积物对海洋环境污染的记录	164
五、海洋环境中化学元素的地球化学收支平衡	168
第六章 海洋环境污染监测	172
一、海洋污染调查的一般知识	174
二、污染调查中试样的前处理	177
三、污染物的监测方法	183
四、海洋污染的自动监测	197

第一章 海水的化学

海水不同于江、河、湖等其他陆地上的天然水，它除了含有大量的盐分之外，还和笼罩着地球的大气一样不断地运动着，它既有全球性环流，又有垂直交换。我国劳动人民早在2—3千年前，就已经从海水中提取食盐。18世纪，波义耳等就已开始研究海水的化学组成。1823—1826年，楞次和科次布所领导的环球海洋调查中，调查了大西洋、印度洋和太平洋各地不同深度的海水组成。1873—1876年，英国海洋调查船《挑战者号》(H. M. S. Challenger)在环球航行时，从各大洋中采集了77个水样，Dittmar用九年的时间对这些水样进行了分析，并进行了总结，对海水组成的研究起了非常重要的作用。但海洋是这样巨大的一个环境，它拥有体积 1.37×10^9 立方公里，面积 3.61×10^7 平方公里。要认识在这一空间地区里所发生的化学物质的运动、变化规律是不容易的。1902年，海洋工作者提出了氯度和盐度的概念，并建立了一种能简便地、精确地测定代表海水总含盐量的化学分析方法。氯度、盐度的测定对认识海水运动和混合具有重大的意义。随着有关溶解氧、碱度等要素的分析方法的完善，从而有可能初步掌握海水中碳-氧体系的分布变化情况。本世纪二十年代起，海洋化学工作者把注意力集中于测定海水中的营养盐分（海洋生命维持生息的最基本物质，也是估算海洋初级生产力的基本参数），这种为海洋生物学服务的研究，不断地从无机营养盐组分发展到有机组分以及微量组分（氮、磷、硅）进而至痕量组分（铁、铜、锰和维生素 B_{12} 等）。在五十年代海洋工作者又广泛地

利用放射性核素(天然的和人工的)作为研究海洋庞大空间中水体运动的示踪物和时间演变的尺度。随着研究的深化,资料的积累,新技术、新材料和新方法的出现,到了六十年代初期才开始把研究的重心从为其它海洋科学服务转向解决在自然条件下的海洋环境中所发生的一切化学过程问题。七十年代以来海洋污染已成为世界性的大问题,为了防止海洋环境的污染,海洋化学工作者对有害化学物质在海洋中可能存在的形式以及它们从大气和大陆进入海洋,在海洋中的迁移转化(这里生物起着很重要的作用)一直到埋入沉积层或回到大气、大陆的整个过程进行着系统的研究,目前对海水的化学已有了较深入的认识,并转到进一步探讨海洋各界面的反应和化学物质的交换平衡和迁移动力学等理论方面的研究。

一、海水化学组成概观

海水是一种多组分的电解质与少量的非电解质共处一体的溶液,是一个复杂的多相(液、气、固)多组分的自然体系。至今已发现海水中含有 80 多种元素,其化合物的种类则更多。这些物质除了有溶解的状态之外还有以悬浮态、胶体以及气泡等形式存在于海水之中。处于溶解状态的物质有简单的阳离子、阴离子、络合离子,也有一些是以分子的形式存在。海水中总含盐量在 35% 左右,在沿岸受径流影响的区域,总含盐量较低。

海水化学组成的分类

按组分含量的不同,大体上把海水中的化学成分分为五类:常量元素、营养要素、微量元素、溶解气体以及有机物质等。

1. 常量元素

属于这类元素的有 Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Sr^{++} , Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- (CO_3^-), Br^- 以及 H_2BO_3^- (有时也把 F^- 包括进去), 这些成分占海水中溶解盐类的 99.8—99.9%, 而且它们在海水中的含量比例基本不变。因此被称为“恒量元素或保守成分”。其中以 HCO_3^- 和 CO_3^- 的恒定性较差, 它与 Ca^{++} 容易产生 CaCO_3 沉淀或形成过饱和溶液而被生物所吸收, 且受大陆径流影响较大。表 1-1 列出一般大洋海水常量元素的含量。

表 1-1 大洋海水常量元素的含量

离子	%	氯度比值	克当量/千克	毫克原子/升
Cl^-	18.9799	0.99894	0.5353	548.30
SO_4^-	2.6486	0.1394	0.0551	(SO_4-S)28.24
HCO_3^-	0.1397	0.00735	0.0023	(HCO_3-C)2.34
Br^-	0.0646	0.00340	0.0008	0.83
F^-	0.0013	0.00007	0.0001	0.07
H_2BO_3^-	0.0260	0.00137		($\text{H}_2\text{BO}_3-\text{B}$)0.43
Na^+	10.556	0.5556	0.4590	470.15
Mg^{++}	1.2720	0.06695	0.1046	53.57
Ca^{++}	0.4001	0.02106	0.0200	10.24
K^+	0.3800	0.02000	0.0097	9.96
Sr^{++}	0.0133	0.00970	0.0003	0.15
总计			0.5936	

总含盐量=34.4816%, $\text{Cl}\%$ = 19.00, $\text{S}\%$ = 34.324

注: $\text{Cl}\%$ 和 $\text{S}\%$ 的意义见下一节。

2. 营养要素

主要包括与海洋生物生长有关的一些元素, 如 N, P, Si

等。这些元素一般是以复杂的离子形式或以有机物的形式存在于海水中,它们的含量较低,受生物影响也较大,有时称为“非保守成分”。另外,海水中一些微量金属元素,如 Mn, Fe, Cu 等对生物的生长有着密切的关系,通常称它们为“微量营养元素”。表 1-2 汇列了海水中营养要素的通常含量。

表 1-2 海水中营养要素的含量

成 分	含 量
硝酸盐-氮	0—50 毫克原子/米 ³
亚硝酸盐-氮	0—2.0 毫克原子/米 ³
铵-氮	0—3.5 毫克原子/米 ³
活性硅*-硅	0—200 毫克原子/米 ³
磷酸盐-磷	0—2.0 毫克原子/米 ³
铁(可溶性)	0—20 毫克/米 ³
锰	0—10 毫克/米 ³
铜	0—10 毫克/米 ³

* 指可用磷钼兰法或硅钼黄法测定的可溶性硅酸盐。

3. 微量元素

除了常量元素和营养要素以外,其它元素都可包括在这一类中。这类元素种类很多,但总量却非常少,仅占总盐量的 0.1% 左右。海水中微量元素的含量如表 1-3。表中元素符号下面是该元素在海水中的含量,以毫克/升表示。由于这些元素含量之微(多属 ppb 和 ppt 级)给准确测定带来很大困难(后续有关章节详细讨论)。加上取样地点的不同,测定结果都有较大差异(基本上准确到同一数量级)。尽管这些元素含量很微,但由于海水体积大,总贮量仍是相当可观的。如含量为 0.003 毫克/升(约 3 毫克/吨)的铀,海水中的总贮量多达 42 亿吨,而陆地上铀的资源估计只有 100 万吨左右。

4. 海水中的溶解气体

海水中除了溶解有大量的盐类外,还溶解有大量的气体,这些气体主要的来源是大气。海水通过不断的运动,如环流、平流混合和扩散混合及垂直交换等使海洋中的每一块水体在一定的历史阶段都曾位于海洋的表面,并和大气有充分的接触,使海-空之间的能量和物质得以相互交换,逐步建立平衡。由于气相的流动性比液相大,所以大气的组成较均匀恒定,除了由紫外辐射产生的臭氧和工业生产所排放的废气如 SO_2 , NO_2 , I_2 , CO , NH_3 等等污染气体外,其他组分基本不变。大气的组成见表 1-4。这些气体通过海-空交换进入海

表 1-4 地球上大气圈干空气组成 (90 公里以下)

成 分	体 积 (%)	重 量 (%)
N_2	78.088	75.527
O_2	20.949	23.143
Ar	0.93	1.282
CO_2	0.03	0.0456
Ne	1.8×10^{-3}	1.25×10^{-3}
He	5.24×10^{-4}	7.24×10^{-5}
CH_4	1.4×10^{-4}	7.75×10^{-5}
Kr	1.14×10^{-4}	3.30×10^{-4}
N_2O	5×10^{-5}	7.6×10^{-5}
H_2	5×10^{-5}	3.48×10^{-6}
Xe	8.6×10^{-6}	3.90×10^{-5}

水,由于水体的混合运动而遍及整个海洋。其中除 O_2 和 CO_2 的含量明显地受生物等过程的影响外,其他气体都保持着交换时的特征。此外,海水中的气体还来自海底火山爆发,海洋生物活动和化学反应等。因而海水中除了含有大气中的所有气体外,在缺氧的情况下,往往还出现有 H_2S 和 CH_4 等。其

中以氧和二氧化碳与海洋生物关系最为密切，研究也比较成熟。海水中溶解气体的含量范围如表 1-5。

表 1-5 海水中的溶解气体通常含量范围

气 体	O ₂	N ₂	CO ₂	Ar	He + Ne	H ₂ S
含量(毫克/升 ⁻¹)	0—8.5	8.4—14.5	34—56	0.2—0.4	1.7×10 ⁻⁴	0—22

注: 1. Cl‰ = 19 时, 0°C 下的干空气和海水平衡时, O₂ 的溶解度为 8.08 (毫克/升⁻¹); N₂ 的溶解度为 14.40 (毫克/升⁻¹)

2. 缺氧区有 H₂S, 死水区有 CH₄ 和 CO

5. 海水中的有机物

海水中除了上述各无机成分外, 还经常存在有化学组成比较复杂的有机物质。海水中的有机物包括活的和死的生物体, 悬浮颗粒有机物(如浮游动物、粪便、生物碎屑、有机高分子等)和溶解有机物。从化学观点看, 可分为碳水化合物、脂肪、蛋白质和元素有机化合物等等。海洋中所有的有机化合物除少数由大陆河流输入之外, 几乎都是海洋中活生物体的分泌、排泄等代谢产物和死生物组织的破裂、溶解、氧化的产物。其中对地球化学来说比较重要的是可溶性部分。海水中溶解有机物的平均含量见表 1-6。

表 1-6 海水中溶解有机物的平均含量 (ppb-C)

组分	维生素 B ₁₂	维生素 B ₁	维生素 M	总脂肪酸	尿素	总游离醇	总游离氨基酸	总碳水化合物	结合氨基酸
含量	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻³	1×10 ⁻³	5	5	10	10	200	50

注: 含量范围主要决定于分离检测的技术水平。ppb-C 即有机物含量以碳计算其单位为 ppb。

溶解部分一般只有总有机碳的 20% 左右, 而总有机碳的含量为 0.5—1.0 毫克/升仅是溶解无机碳的 10⁻⁵, 但它的存在却

明显地影响了海水中无机组分的化学行为。同时它对海水的物理性质,如水色透明度也有很大的影响。以往人们通常仅把海水当作无机化学体系进行分析,这是很不全面的。近年来由于分离技术和分析水平的提高,海水作为有机化学体系已引起普遍的重视,并不断报道这方面的研究成果,这对海洋环境的研究和保护起了很大的促进作用。

二、海水中主要成分和微量成分的主要特征

(一) 海水组成的恒定性

大量的海水分析结果表明:不论海水中所溶解的盐类浓度大小如何,其中常量成分浓度之比基本是恒定的。这个结

表 1-7 不同海区海水组成的百分数

成 分	含 量 (%)					
	1	2	3	4	5	6
Cl ⁻	55.3	55.2	55.3	55.5	55.3	55.11
Br ⁻	0.2	0.2	0.14	0.13	0.2	0.19
SO ₄ ²⁻	7.7	7.9	7.8	7.8	7.7	7.89
CO ₃ ²⁻	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.20
Na ⁺	30.6	30.3	30.9	30.9	30.5	30.64
K ⁺	1.1	1.1	0.9	0.9	1.1	1.09
Ca ⁺⁺	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.23
Mg ⁺⁺	3.7	3.9	3.9	3.7	3.7	3.65

- 注: 1. «挑战者»号环洋 77 个水样分析平均值 (Dittmar, 1884)。
 2. 好望角与英吉利海峡间 22 个水样平均值 (Markin, 1898)。
 3. 北冰洋,白令海与新地岛之间 (Schmidt, 1878)。
 4. 印度洋两个水样分析平均值 (Schmidt, 1878)。
 5. 北太平洋西部小笠原附近 18 个海水样品平均值 (Miyake, 1939)。
 6. 地中海 (Schdecsing, 1906)。

论叫做“海水组成的恒定性”或者“主要成分恒比关系”。表 1-7 列举了各个不同海区常量成分浓度的百分比。表 1-8 可以充分地证明海水组成恒定性的正确结论。

大洋海水通过环流、潮流、垂直流等运动，连续不断地进行着混合。而且海水体积极大，它所拥有的多种成分的总量也十分巨大，外界的影响如海水蒸发以及大气降水等，也只能使海水的浓度在局部区域增加或减少，但对于主要成分相对比例的影响是极微小的，所以大洋海水主要成分的恒比关系是个突出的基本特征。

海水主要成分恒比关系对于研究海水的物理和化学性质有着十分重要的意义。在一定的温度及压力条件下，海水的一系列物理化学性质，主要决定于海水的总含盐量。根据海水组成的恒定性，海水的总含盐量可以通过测定某一主要成分的含量而间接求出。因此，海水的物理化学性质与海水某一主要成分间存在着一定关系，而求出了这种关系，将为海洋科学的研究工作提供了方便。

海水主要成分恒比关系，对于大洋和外海海水一般是正确的，但在某些局部海区，例如河口滨海区，主要成分含量之间的比值就有较大的变化。河水主要成分包括 HCO_3^- ， SO_4^{2-} ， Cl^- ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Na^+ (K^+) 等，总含盐量通常在 500 毫克/升以下，约 $< 0.5\%$ ，而且绝对含量大小的顺序一般为：阴离子 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ，阳离子 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ，恰好与海水中主要离子含量大小的顺序相反。但河水的化学组成随着水文地理条件的不同而有较大的变化，不具备海水主要化学成分之间有着恒定关系的特点。因此在受大陆径流影响较大的河口滨海区，不但海水受到程度不同的冲淡，而且水化学成分的恒比关系也受到显著的影响。

在水文学上常常利用主要成分间比值的变化研究海水与

河水的混合过程。对于研究污染物在河口海域的扩散稀释作用,含量与盐度间的比值变化也是很好的依据。表 1-1 为海水中主要成分含量及其和氯度的比值。知道了海水的基本组成之后,海洋工作者要把海洋带回实验室——模拟海洋的基本条件进行有控制的实验——就有了可能。海洋工作者所广泛采用的人工海水就是模拟海水常量组分的浓度而配制的。

(二) 海水中微量成分含量的特征

海水的微量成分和主要成分一样,在未受污染之前(即海水中元素的背景值或称本底值)主要来源于地球上岩石的风化。根据 Goldschmidt (1937) 的估算: 在地球表面上平均每平方米覆盖有 160 千克的海水; 而地表上风化的岩石每平方米共有 100 千克。所以每公斤的海水中溶有 600 克的岩石风化产物,其供应量如表 1-8 所示。由表可以看出,海水中的微量成分都是周期表上的过渡元素。原子序数较高,半径较大的碱金属和碱土金属如 Rb, Cs, Ba 等。和生物生命活动有关的元素 N, P, Si 以及一些易形成高氧化态的主族元素如 Ga, Bi, Sn, Se, As 和 Pb 等。这种特征从本质上看,主要取决于元素离子的电价、半径和它们之间的比值——离子电位(即 $\frac{\text{电价}(Z)}{\text{半径}(R)}$)的不同。离子电位愈大,该离子的极化能力愈强,因而在水环境中产生水解的可能性愈大,和其他极性分子、极性基团的结合能力也就愈大。这些反应的结果导致它们在水环境中的残留率下降。过渡元素即属离子电位较高的一类元素,加上过渡元素离子外壳结构多为 18 个电子或不规则的电子层结构,极化能力更强,它们在海水中的残留率均小于风化供应量的万分之几。下面以周期系的第四周期过渡元

表 1-8 各元素地表岩石风化供应估计量与海水中含量比较表

元素	海水中的含量(毫克/千克)	风化供应量(毫克/千克)	海水中残留百分比(%)	元素	海水中的含量(毫克/千克)	风化供应量(毫克/千克)	海水中残留百分比(%)
Cl	19353	296	6700	Ra	3×10^{-10}	6×10^{-7}	0.05
Br	66	3	2000	Pb	0.004	10	0.04
S	910	300	300	P	0.1	470	0.02
B	4.7	2	240	Cu	0.01	60	0.02
Na	10769	17000	85	Zn	0.005	24	0.02
I	0.05	0.2	25	Ba	0.05	230	0.02
Mg	1297	13000	10	Y	0.0003	19	0.02
C	28	300	9	Ce	0.0004	26	0.02
Sr	13	250	5	Mn	0.01	560	0.02
K	387	15300	2.6	Th	< 0.0005	6	0.01
Ca	408	22000	1.9	Mo	0.0005	9	0.005
Se	0.004	0.4	1.0	La	0.0003	11	0.003
F	1.4	160	0.9	Si	4	165000	0.002
U	0.015	2	0.8	Al	0.5	5300	0.001
As	0.02	3	0.7	Sc	0.00004	3	0.001
Ag	0.0003	0.06	0.5	Hg	0.00003	0.3	0.001
Au	0.00006	0.003	0.3	V	0.0003	60	0.0005
Li	0.1	39	0.2	Ni	0.0001	60	0.0002
Rb	0.2	190	0.1	Fe	0.02	31000	0.0001
Cs	0.002	4	0.05				

素为例,综合如表 1-9。

表 1-9 过渡元素在海水中的残留量(ppm)

族	1	2	3	4	5	6	7	8
元 素	Cu	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
残 留 量	2×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-5}	10^{-6}	5×10^{-6}	10^{-5}	2×10^{-4}	1×10^{-5}