

HUAXUE  
HAIYANG  
XUE •

[英] J.P. 赖利 主编  
G. 斯基罗

化学海洋学

CHEMICAL OCEANOGRAPHY

1

海洋出版社

# 化学海洋学

[英] J.P.赖利 主编  
G.斯基罗

第一卷

(第二版)

刘光 邱贞花 陈文豪 译

海洋出版社

1982年·北京

Edited by J.P. Riley and G. Skirrow

**CHEMICAL OCEANOGRAPHY**

Volume 1

2nd Edition

Academic Press

LONDON NEW YORK SAN FRANCISCO 1975

A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers

**化学海洋学**

[英] J.P. 赖利 主编  
G. 斯基罗

第一卷

(第二版)

刘 光 邱贞花 陈文豪 译

•  
海洋出版社出版

北京复兴门外海贸大楼

山西新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•  
1982年8月第1版 1982年8月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 字数: 550,000

印数: 1,472 印张: 22  $\frac{1}{2}$

统一书号: 13193·0082 定价: 4.10元

## 内 容 简 介

本书是 J.P. 赖利、G. 斯基罗和 R. 切斯特主编的《化学海洋学》丛书的第一卷（第二版本）。该卷利用物理化学原理和地球化学知识，对海洋中化学物质的分布、存在形式及其转移规律作了比较定量的描述。

本书主要包括：大洋水和河水的混合过程、作为电解质溶液的海水、海水中化学物质的存在形式、海洋环境中的吸附和沉积循环以及海空界面上的气体交换等。书末附有与海洋化学有关的物理和化学常数表。

本书可供从事海洋、化学、生物、水产、地质和环境保护等方面的科技工作者及大专院校师生参考。

## 第二版前言

自从十年前本书第一版问世以来，化学海洋学的所有分支都得到了迅速的发展。特别值得注意的是，出现了以更为定量的方式来研究这个学科的趋向。这一趋向之所以可能出现，是由于我们在根据离子和分子理论理解海水体系的物理化学方面有了很大的提高。因此，从电介质体系的角度研究海水，研究其中化学物质的存在形式，研究其胶体化学问题等方面，已经被认为是目前研究海洋化学问题所不可缺少的了。就是在十年前还处在萌芽时期的研究领域，例如海水表面化学，也已经发展到了值得专门讨论的地步。自第一版问世以来，人类活动特别是把海洋作为“垃圾箱”和有毒废物的收容器所造成的对海洋的潜在威胁，已普遍地引起了人们的注意。虽然对这一威胁不可避免地会使人们过分紧张，但它确实是令人担心的。显然，人们希望对这一课题展开有益的讨论，而且鉴于许多高品位矿物即将耗尽，海洋作为一个原料的潜在资源的作用也是值得研究的。有关这方面的讨论，我们将在第二卷、第三卷和第四卷中进行。

海洋化学的大多数分支都要用到各种分析方法，近几年来，这些分析方法无论在数量上和应用范围上都有了较快的进展。因此，讨论分析方法的有关章节必须大大扩展和重写。分析方法的发展正在不断地深入到极为重要而且迅速发展的有机化学领域中去。

地球化学的迅速进展，特别是由“深海钻探计划”所带来的那些进展，使得需要整整一卷的篇幅来讨论与沉积物地球化学有关的各个课题了。

本书第一版出版以来，可用的物理常数种类增加了，而且准确度也有所提高，我们选择一些物理常数表附在丛书前四卷每一卷的末尾。

除为了更好地理解化学方面的内容而需要掌握的一些物理概念外，我们不打算对物理海洋学进行讨论了。至于对海洋中出现的物理过程的论述，请读者参阅大量的现在仍然适用的有关物理海洋学的优秀课本。基于同样的原因，由于海洋中盐度的分布与物理海洋学家的关系更为密切，而且在物理海洋学的课本中已作详细讨论，本书各卷也一概从略。

我们不打算将这套丛书编成海洋化学的实用手册，如果读者需要详细的实用资料时，请查阅本书所给的原始文献。应当顺便地提一下，虽然生物学家感兴趣的那些海水化学实用方面的资料已相当合理地包括在斯特里克兰 (Strickland) 和帕森斯 (Parsons) 编著的《海水分析手册》一书中，但是一本更为通用的实验室手册，仍然是迫切需要的。

编者非常感谢诸位作者的有益协作；他们的协作大大地促进了本书的准备工作。R.E.C.曼托拉 (Mantoura) 和 A.迪克森 (Dickson) 两位先生乐意帮助我们完成校阅本书的艰巨任务，我们特此表示感谢；如果没有他们的帮助，书中的许多错误之处就无法发现。各位版权所有者（作者和出版者双方）许可我们使用他们的表、图和照片，对于这番好意，我们也顺致谢意。最后，我们要感谢科学出版社，特别是E.A.C.科顿 (Cotton) 先生，他们有效和真诚的合作，大大地减轻了本书出版的繁重任务。

J.P. 赖利 (Riley)

G.斯基罗 (Skirrow)

于利物浦

1974年11月

## 本书中所用的符号和单位

下面列出本书中所使用的比较重要的符号。其符号并不甚详尽，同时某些符号在两种或多种学科中有着不同用法，所以在使用时不可避免地会造成某些重复。一般仅在出现混淆时，才改变普遍公认的符号。

**浓度** 通常有几种表示浓度的单位制。其中较为重要的有体积克分子浓度标度（每升溶液中溶质的克分子数，即克分子/升，通常以 $c_i$ 表示）、重量克分子浓度标度（每千克溶液中溶质的克分子数，即克分子/千克，以 $m_i$ 表示）和克分子分数浓度标度（通常以 $x_i$ 表示），克分子分数浓度标度在物理化学中更具有重要意义。每一个符号的下标 $i$ 均表示溶质，当 $i$ 代表离子时，除非可能出现混淆，否则不标出电荷。本书中还可以找出表示浓度的一些其他方法，其中有：克或毫克/千克溶液（用于常量组分）、微克或毫微克/千克溶液（用于痕量元素和营养盐）以及微克原子/升溶液（用于营养盐）。在附录的表4和表5中，还可找到把微克/升溶液换算为微克原子/升溶液的换算因子。

**活度** 当活度与活度系数和物质的存在形式有关时，不管表示浓度的方法如何，总是分别用 $a_i$ 和 $\gamma_i$ 来表示，其下标 $i$ 的含义同上。随情况的变化，进一步限制符号的意义就要加上标或（和）下标。重要的是要认识到，活度和活度系数的数值与所选择的标准态有关。此外还应注意，由于活度系数是一个相对量，所以它是无量纲的。

本书采用国际单位制（以及有关的符号），除非这一单位制的使用与已建立的海洋学习习惯用法相违背。

## 长 度

|    |              |                |
|----|--------------|----------------|
| Å  | = 埃单位        | = $10^{-10}$ 米 |
| nm | = 毫微米        | = $10^{-9}$ 米  |
| μm | = 微米         | = $10^{-6}$ 米  |
| mm | = 毫米         | = $10^{-3}$ 米  |
| cm | = 厘米         | = $10^{-2}$ 米  |
| m  | = 米          |                |
| km | = 千米         | = $10^3$ 米     |
| mi | = 海里(6080英尺) | = 1.85千米       |

## 重 量

|     |       |                |
|-----|-------|----------------|
| pg  | = 微微克 | = $10^{-12}$ 克 |
| ng  | = 毫微克 | = $10^{-9}$ 克  |
| μg  | = 微克  | = $10^{-6}$ 克  |
| mg  | = 毫克  | = $10^{-3}$ 克  |
| g   | = 克   |                |
| kg  | = 千克  | = $10^3$ 克     |
| ton | = 吨   | = $10^6$ 克     |

## 体 积

|                 |      |               |
|-----------------|------|---------------|
| μl              | = 微升 | = $10^{-6}$ 升 |
| ml              | = 毫升 | = $10^{-3}$ 升 |
| l               | = 升  |               |
| dm <sup>3</sup> | = 升  |               |

## 浓 度

|     |                     |
|-----|---------------------|
| ppm | = 百万分之几 (微克/克或毫克/升) |
|-----|---------------------|

ppb = 十亿分之几 (毫微克/克或微克/升)  
 $\mu\text{g-atl}^{-1}$  = 微克原子/升 = 微克/原子量/升

## 电 学

V = 伏特  
 A = 安培  
 $\Omega$  = 欧姆

## 时 间

s = 秒  
 min = 分  
 h = 小时  
 d = 天  
 yr = 年

## 能 量 和 力

J = 焦耳 = 0.2390卡  
 N = 牛顿 =  $10^5$  达因  
 W = 瓦特

## 光 通 量

klux = 千勒 (克司)

## 通 用 符 号

$A$  亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能  
 $A$  吸收率 = 光密度 ( $\log I_0/I$ )  
 $a$  斯卡查德 (Scatchard) 系数 (见140页以后)  
 $a_i$  组分  $i$  的活度

|                      |                                                 |
|----------------------|-------------------------------------------------|
| $\overset{\circ}{a}$ | 离子大小 (德拜-尤格尔方程 (见105页以后))                       |
| AOU                  | 表观耗氧量 (见604页)                                   |
| $b$                  | 斯卡查德系数                                          |
| B.O.D.               | 生物化学需氧量                                         |
| $C$                  | 电导率                                             |
| $C$                  | 热容                                              |
| $c_G^*$              | 气体 $G$ 的饱和克分子浓度                                 |
| $c_i$                | 组分 $i$ 的体积克分子浓度; 在组分 $i$ 的电荷显而易见<br>时略去其电荷标记    |
| CA                   | 碳酸盐碱度 (毫克当量/升)                                  |
| Cl                   | 氯度 (克/千克 = ‰)                                   |
| $D_G$                | 气体 $G$ 在气相中的分子扩散系数                              |
| $DH$                 | $-A z_+z_- I^{\frac{1}{2}}$ (德拜-尤格尔极限定律——参看95页) |
| d.p.m.               | 每分钟的放射性衰变                                       |
| $E$                  | 电池的电动势                                          |
| $E^\circ$            | 标准电位                                            |
| $E_G$                | 气体 $G$ 的交换系数                                    |
| $E_h$                | 氧化还原电位                                          |
| $E_j$                | 液界电位                                            |
| $E_{\frac{1}{2}}$    | 半波电位                                            |
| $e_G$                | 气体的排出系数                                         |
| $F$                  | 电荷的法拉第当量                                        |
| $F_i$                | 离子 $i$ 的克式量浓度                                   |
| $f_G$                | 干燥空气中气体的克分子分数                                   |
| $f_i$                | 组分 $i$ 的理论活度系数                                  |
| $G$                  | 吉布斯自由能                                          |
| $H$                  | 焓                                               |

|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| $h$         | 普朗克常数                               |
| $h$         | 相对湿度 (‰)                            |
| $I$         | 离子强度或散射光强度                          |
| $I_k$       | 最大光强度 (第 2 卷 424 页)                 |
| $I_{m p c}$ | 穿透性最大的组分光的光强度                       |
| $I_0$       | 表面上的光强度或初始光强度                       |
| $I_z$       | 深度 $z$ 上的光强度                        |
| $K$         | 平衡常数                                |
| $K^*$       | 化学计量平衡常数                            |
| $K_G$       | 气体 $G$ 的亨利定律常数                      |
| $K_x$       | $x$ 方向上的涡动扩散系数 (类似有 $K_y$ 和 $K_z$ ) |
| $k$         | 海藻的相对生长常数                           |
| $k$         | 波尔兹曼常数                              |
| $k_c$       | 垂直消光系数                              |
| $k_{ob}$    | 海藻的相对生长常数                           |
| $m_i$       | 组分 $i$ 的重量克分子浓度                     |
| $N_a$       | 阿佛加德罗常数                             |
| $n_i$       | 混合物中组分 $i$ 的克分子数                    |
| $P$         | 初级生产力 (毫克/厘米 <sup>2</sup> ·天)       |
| $P$         | 单位面积的总浮游植物种群量                       |
| $P_G$       | 溶液中气体 $G$ 的分压                       |
| $P_i$       | 光合作用商                               |
| $P_i$       | 离子 $i$ 的极化率                         |
| $P_{m, x}$  | 光合作用最大速率                            |
| $P_T$       | 总压                                  |
| $p_G$       | 大气中气体 $G$ 的分压                       |
| $p_0$       | 纯水的饱和蒸汽压                            |
| $p_s$       | 海水或水溶液的饱和蒸汽压                        |

|        |                           |
|--------|---------------------------|
| $p_i$  | 气体的总压                     |
| PZC    | 零电荷点                      |
| PZR    | $\xi$ 电位转变点               |
| $Q$    | 配分函数 (见92页)               |
| $R$    | 物质产生或减少的速率                |
| $R$    | 气体常数                      |
| $R$    | 相对光合作用率 (参看第2卷462页)       |
| $S$    | 熵                         |
| $S$    | 盐度 (克/千克 = ‰)             |
| $T$    | 温度 (°K)                   |
| $t$    | 温度 (°C)                   |
| $t$    | 时间                        |
| $U$    | 能                         |
| $u$    | 水流在 $x$ 方向上的速度分量          |
| $V$    | 体积                        |
| $v, w$ | 分别为水流在 $y$ 和 $z$ 方向上的速度分量 |
| $x$    | 克分子分数                     |
| $Y$    | 参看66页                     |
| $Z$    | 原子序数                      |
| $z$    | 深度                        |
| $z$    | 离子的电荷                     |

#### 希腊文符号

|               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| $\alpha$      | 气体在液体中的总溶解度系数                   |
| $\alpha_i$    | 同位素分离因子                         |
| $\alpha_{ik}$ | 哈内德 (Harned) 规则系数 (参看120页)      |
| $\beta_G$     | 气体 $G$ 的邦森 (Bunsen) 系数 (参看569页) |
| $\beta$       | 络合物的稳定常数 (参看216页)               |
| $\beta$       | 范斯莱克 (van Slyke) 缓冲容量           |

|                       |                                                                                                                                 |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Gamma$              | 总吸附密度 (参看277页)                                                                                                                  |
| $\gamma_i$            | 组分 $i$ 的活度系数                                                                                                                    |
| $\Delta$              | 某一物理量的变化 (如 $\Delta G$ )                                                                                                        |
| $\Delta_G$            | 气体 $G$ 的饱和异常 (参看587页)                                                                                                           |
| $\delta^{13}\text{C}$ | $^{13}\text{C}$ 相对于给定标准的富集千分率                                                                                                   |
| $\delta^{14}\text{C}$ | $^{14}\text{C}$ 相对于给定标准的富集千分率                                                                                                   |
| $\delta(G)$           | 气体 $G$ 的同位素反常 (例如参看598页)                                                                                                        |
| $\varepsilon_M$       | 电极电位                                                                                                                            |
| $\varepsilon_i$       | 液界电位                                                                                                                            |
| $e_i$                 | 克分子吸收率                                                                                                                          |
| $\eta$                | 粘度                                                                                                                              |
| $\kappa$              | 电导率                                                                                                                             |
| $\lambda$             | 波长                                                                                                                              |
| $\lambda$             | 离子电导                                                                                                                            |
| $\lambda$             | 放射性核素衰变常数                                                                                                                       |
| $\mu$                 | 离子强度 (更准确应为 $I$ )                                                                                                               |
| $\mu$                 | 浮游生物的相对生长常数                                                                                                                     |
| $\mu_i$               | 组分 $i$ 的化学位                                                                                                                     |
| $\nu$                 | 化学计量系数                                                                                                                          |
| $\nu$                 | 频率                                                                                                                              |
| $\rho$                | 密度                                                                                                                              |
| $\Sigma\text{CO}_2$   | 溶液的二氧化碳总含量 = $c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{CO}_2} + c_{\text{HCO}_3^-}(\text{总})$<br>+ $c_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{总})$ |
| $\sigma$              | 固体表面电荷密度                                                                                                                        |
| $\sigma_G$            | 液体对气体 $G$ 的饱和度 (参看244页)                                                                                                         |
| $\sigma_t$            | 海水在 $t^\circ\text{C}$ 的比重                                                                                                       |
| $\tau$                | 元素在海水中的停留时间                                                                                                                     |
| $\phi$                | 渗透系数                                                                                                                            |

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| $\psi_x$  | 距离 $x$ 处的古依 (Gouy) 层电位  |
| 上 标       |                         |
| $\ominus$ | 标准态                     |
| —         | 偏克分子性质 (例如 $\bar{V}$ 等) |

# 目 录

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 其它各卷目录                        | 6   |
| 本书中所用的符号和单位                   | 9   |
| 第一章 大洋水和河水的混合过程               | 1   |
| 1.1. 引言                       | 2   |
| 1.2. 大洋的表层流                   | 3   |
| 1.3. 海表层的盐度分布                 | 10  |
| 1.4. 深海环流                     | 12  |
| 1.5. 沿岸海域与河口海湾的海流             | 19  |
| 1.6. 湍流混合作用                   | 24  |
| 1.7. 混合问题的定量处理                | 30  |
| 1.8. 总体混合问题                   | 41  |
| 参考文献                          | 44  |
| 第二章 海水——作为一种电解质溶液             | 47  |
| 2.1. 引言                       | 48  |
| 2.2. 活度系数                     | 50  |
| 2.3. 水的结构模式                   | 71  |
| 2.4. 无限稀释作用——水分子和单独离子间<br>的作用 | 79  |
| 2.5. 单独电解质溶液                  | 92  |
| 2.6. 电解质混合物                   | 115 |
| 2.7. 海水——电解质组分                | 156 |
| 2.8. 海水——渗透系数                 | 176 |
| 2.9. 小结                       | 183 |
| 参考文献                          | 184 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| <b>第三章 化学物质存在形式</b>    | 194 |
| 3.1. 引言                | 195 |
| 3.2. 确定主要存在形式的标准       | 197 |
| 3.3. 配位化学方面            | 213 |
| 3.4. 海水中的无机络合物和离子对     | 228 |
| 3.5. 海水中的有机络合物         | 254 |
| 参考文献                   | 263 |
| <b>第四章 海洋环境中的吸附作用</b>  | 269 |
| 4.1. 引言                | 269 |
| 4.2. 双电层、非特性吸附和表面电荷    | 272 |
| 4.3. 特性吸附              | 316 |
| 4.4. 结尾说明              | 342 |
| 参考文献                   | 344 |
| <b>第五章 沉积循环和海水的演变</b>  | 349 |
| 5.1. 引言                | 349 |
| 5.2. 沉积物化学和矿物学         | 350 |
| 5.3. 海水和模拟             | 369 |
| 5.4. 海水的早期史            | 391 |
| 5.5. 小结和结论             | 407 |
| 参考文献                   | 407 |
| <b>第六章 盐度和海水中的常量元素</b> | 412 |
| 6.1. 引言                | 412 |
| 6.2. 盐度的定义             | 414 |
| 6.3. 常量元素              | 443 |
| 6.4. 海水中的稳定同位素和常量阴离子   | 458 |
| 参考文献                   | 461 |
| <b>第七章 海水中的微量元素</b>    | 467 |
| 7.1. 引言                | 468 |

|                                                       |            |
|-------------------------------------------------------|------------|
| 7.2. 丰度和停留时间 .....                                    | 468        |
| 7.3. 输入和迁出 .....                                      | 474        |
| 7.4. 海水试样的取样和贮存 .....                                 | 489        |
| 7.5. 海洋化学数据的处理 .....                                  | 496        |
| 7.6. 海水中的化学元素 .....                                   | 503        |
| 7.7. 缺氧海域 .....                                       | 535        |
| 7.8. 红海盐水 .....                                       | 544        |
| 7.9. 微量元素与海洋生物间的相互作用 .....                            | 547        |
| 参考文献 .....                                            | 557        |
| <b>第八章 溶解气体 (二氧化碳除外) .....</b>                        | <b>564</b> |
| 8.1. 引言 .....                                         | 565        |
| 8.2. 基本概念 .....                                       | 565        |
| 8.3. 气体在海水中的溶解度 .....                                 | 569        |
| 8.4. 空-海气体交换 .....                                    | 579        |
| 8.5. 海洋中的各种非活性气体 .....                                | 586        |
| 8.6. 海洋中的溶解氧 .....                                    | 601        |
| 8.7. 海洋中的微量活性气体 .....                                 | 613        |
| 8.8. 今后研究的各个领域 .....                                  | 619        |
| 参考文献 .....                                            | 626        |
| <b>附录 与海洋化学有关的物理和化学常数表 .....</b>                      | <b>630</b> |
| 表1 纯水的某些物理性质 .....                                    | 630        |
| 表2 不同盐度下海水中主要离子的浓度 .....                              | 631        |
| 表3 人工海水的制备 .....                                      | 632        |
| 表4 营养盐各种表示方法之间的换算因子 .....                             | 633        |
| 表5 氮、磷和硅的重量换算表 (微克换算为微克<br>原子) .....                  | 633        |
| 表6 海水中氧的溶解度 (厘米 <sup>3</sup> /分米 <sup>3</sup> ) ..... | 634        |
| 表7 海水中氮的溶解度 (厘米 <sup>3</sup> /分米 <sup>3</sup> ) ..... | 636        |