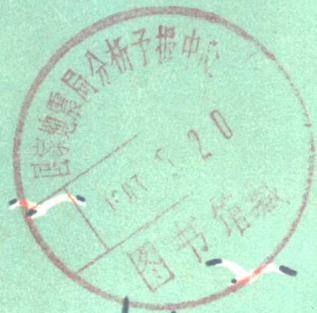


56-387  
03149

# 海水化学

〔日〕堀部纯男 等著



科学出版社

56.387  
03649

# 海水化学

〔日〕堀部纯男 等著

崔清晨 郁纬军 译

王德文 薛金声 校

科学出版社

1983

## 内 容 简 介

本书系日本著名的海洋化学家堀部纯男、坪田博行、三宅泰雄、猿桥胜子等人所著，为日本东海大学编辑出版的《海洋科学基础讲座》之十。

书中包括海水的物理化学和物质的循环两部分。其中系统地收集和整理了有关内容的大量资料，尤其是比较完整地介绍了日本海洋化学家的研究成果。

本书作者以自己的研究成果为基础，对一些问题提出了独到的见解，具有较大参考价值。可供我国从事海洋、水产、地质、环境保护和化学方面工作的科技人员及大专院校师生参考。

### 海洋科学基础讲座 10

堀部纯男 等著

### 海水の化学

东海大学出版会，1970

### 海 水 化 学

〔日〕堀部纯男 等著

崔清晨 郁纬军 译

王德文 薛金声 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

\*

1983年2月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1983年2月第一次印刷 印张:12 7/8

印数:0001—2,320 字数:290,000

统一书号:13031·2151

本社书号:2939·13-17

定价:2.00元

## 译 者 的 话

近一、二十年以来，海洋化学由于不断引入新技术、新方法，特别是在海洋化学调查方面进行许多大型的国际合作，而得到了迅速的发展，并逐渐发展成为一门新兴的学科。近年来在大量资料积累及理论发展的基础上已出版了不少海洋化学专著，从不同角度反映了海洋化学发展的新貌。

日本堀部纯男等人所编著的《海水化学》一书主要侧重于海水的物理化学和物质循环方面。海水是一个最为庞大而复杂的水相体系，观测海水中所发生的化学过程，研究这些化学过程的实质和机理始终要与研究海水的运动、海水上面的大气、下面的沉积物以及海水中的生物联系在一起。这些正是本书的基本内容。

本书是日本出版的一套《海洋科学基础讲座》丛书中的一册，内容侧重海洋化学中的基本问题，写得深入浅出，以介绍知识为主。本书虽为普及读物，但却反映了日本海洋化学家的某些研究成果和特点。因为这本书的各章都是由对该章的学术内容作过一定研究，并有一定成就的学者撰写的。

本书各章的风格和语言的表达方面多少有些差异，我们力求在忠实原著的同时尽量避免这种差异在译文中明显反映出来。此外，书中除了作者原注以外，为了便于阅读，有些地方译者也作了一些附注。限于译者的水平，翻译中难免有疏漏、不足甚至谬误之处，请读者予以批评指正。

1978年12月于青岛

## 序 言

当前开发海洋的呼声响彻国内外。

海洋占据着地球面积的三分之二，蕴藏在海洋中的能源、食物资源、矿产资源的数量大得惊人。因而，为了人类的繁荣，呼吁向海洋进军实为十分正确的主张。尤以日本来讲，国土狭小，四面环海，海洋的开发利用更是个刻不容缓的问题。

资源开发、改造和利用自然，只有靠摸清大自然的规律，并巧妙地运用这一规律才能实现。开发海洋亦不例外。开发海洋的呼声越迫切，就越需要充实海洋学的基础知识。这便是筹办本讲座的首要宗旨。

在日本，近代海洋学问世以来已经过了约半个世纪之久。在这几十年的时间里，积累了大量的资料，日本关于海洋学的研究，在世界上已经达到了相当高的水平。然后，虽有须田皖次先生本世纪二十年代著的《海洋科学》，及数位先辈写的海洋学教科书，却尚无一本总括取得了惊人进展的海洋学全貌的日文现代海洋学著作。筹办本讲座的另一目的即在于此。

目前，海洋学的体系，还不能说已完全确立下来了。科学的许多领域都与海洋相关。所以，本讲座的章节结构中难免出现遗漏的地方及研讨粗细不周之处。此类问题我们希望能通过今后的增补修订逐步改进。

筹划出版本讲座是在 1968 年。蒙许多读者期待本书出

版，而刊行却很不及时，这都只能是编辑委员会的责任，在此仅表歉意。此次刊行之际，承蒙东海大学出版会加藤千曼树、中阵隆夫两氏不吝珠玉，惠以大力支援，谨此深致谢礼。

海洋科学基础讲座编委会

1970年8月15日

# 目 录

## 第一编 海水的物理化学

堀部纯男 坪田博行 松尾禎士 北野康

|                        |    |
|------------------------|----|
| 第1章 水是什么               | 1  |
| 1.1 水分子                | 3  |
| 1.1.1 组成               | 3  |
| 1.1.2 水分子的构造           | 4  |
| 1.1.3 水分子的振动           | 6  |
| 1.1.4 水分子的能量           | 10 |
| 1.2 冰                  | 11 |
| 1.2.1 冰的结构             | 11 |
| 1.2.2 冰的多晶形            | 13 |
| 1.3 水                  | 13 |
| 1.3.1 水的构造及径向分布函数      | 14 |
| 1.3.2 水的模式             | 17 |
| 1.3.3 热力学性质            | 22 |
| 1.3.4 P-V-T 关系 (状态方程式) | 24 |
| 第2章 从溶液角度看海水           | 26 |
| 2.1 海水的依数性质            | 26 |
| 2.1.1 冰点               | 26 |
| 2.1.2 蒸汽压              | 28 |
| 2.1.3 渗透压              | 28 |
| 2.2 海水的密度              | 29 |
| 2.3 与输送现象有关联的性质        | 32 |

|        |                                    |     |
|--------|------------------------------------|-----|
| 2.3.1  | 介电常数及其松弛时间 .....                   | 32  |
| 2.3.2  | 扩散 .....                           | 36  |
| 2.3.3  | 粘度 .....                           | 39  |
| 2.3.4  | 电导 .....                           | 44  |
| 2.4    | 电解质水溶液中的离子 .....                   | 45  |
| 2.5    | 水溶液内的平衡 .....                      | 49  |
| 2.6    | 活度系数与表观平衡常数 .....                  | 54  |
| 2.7    | 海水中物质的溶存状态 .....                   | 58  |
| 2.7.1  | 海水的离子强度及活度系数 .....                 | 59  |
| 2.7.2  | 气体和中性分子的溶解 .....                   | 61  |
| 2.7.3  | CO <sub>2</sub> 的溶解平衡与海水的 pH ..... | 64  |
| 2.7.4  | 海水与沉积物之间的平衡及海水的 pH .....           | 69  |
| 2.7.5  | 主要成分的溶存状态 .....                    | 70  |
| 2.7.6  | 微量成分的溶存状态 .....                    | 73  |
| 2.7.7  | 氧化还原平衡 .....                       | 76  |
| 2.7.8  | 沉淀的生成与溶解 .....                     | 77  |
| 2.7.9  | 与平衡的偏离 .....                       | 78  |
| 2.7.10 | 平均停留时间 .....                       | 80  |
| 第 3 章  | 地球上水的起源 .....                      | 82  |
| 3.1    | 引言 .....                           | 82  |
| 3.2    | 太阳系物质中含水量的比较 .....                 | 83  |
| 3.3    | 地球内部水以外的挥发性成分的存在量 .....            | 89  |
| 3.4    | 从同位素地球化学角度看地球内部的水 .....            | 92  |
| 3.5    | 地球的形成与水 .....                      | 97  |
| 3.5.1  | 关于原始大气的存在问题 .....                  | 97  |
| 3.5.2  | 关于地球的物质集积过程问题 .....                | 99  |
| 3.6    | 向地表供水(脱气作用) .....                  | 107 |
| 3.7    | 地球内部水的存在状态 .....                   | 110 |
| 第 4 章  | 海水的起源与进化 .....                     | 114 |
| 4.1    | 设想的原始海水化学组分——挥发性物质 .....           | 114 |

|     |                                        |     |
|-----|----------------------------------------|-----|
| 4.2 | 原始海水的量                                 | 117 |
| 4.3 | 原始海水的化学组成                              | 119 |
| 4.4 | 现在海水的化学组成是由什么样的机理决定的                   | 123 |
| 4.5 | 从贝壳的 Sr/Ca(含量比) 和寒武纪沉积物来看<br>古代海水的化学组成 | 127 |
| 4.6 | 从河水输送入海的质量来看海水的化学组成<br>及海底扩张学说         | 132 |
| 4.7 | 小结                                     | 138 |

## 第二编 物质的循环

土屋瑞树 三宅泰雄 杉浦吉雄 猿桥

胜子 金森悟 冈部史郎 杉村行勇

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 第1章   | 海水的循环                      | 140 |
| 1.1   | 海水的特性量                     | 140 |
| 1.2   | 温度-盐度特性, 水体和水型             | 144 |
| 1.3   | 海水不同特性量的分布频率               | 146 |
| 1.4   | 世界海洋的主要水型及海水的循环            | 150 |
| 1.4.1 | 地转流                        | 151 |
| 1.4.2 | 观测资料的表示和揭示                 | 155 |
| 1.4.3 | 世界海洋的主要水型                  | 158 |
| 1.4.4 | 结语                         | 177 |
| 第2章   | 海洋中物质的输送和循环                | 179 |
| 2.1   | 前言                         | 179 |
| 2.1.1 | 物理因素                       | 179 |
| 2.1.2 | 化学因素                       | 180 |
| 2.1.3 | 生物学因素                      | 181 |
| 2.1.4 | 海洋中元素的平均停留时间               | 183 |
| 2.2   | 海洋中营养盐的地球化学收支平衡            | 184 |
| 2.2.1 | 印度洋、太平洋和大西洋中营养盐含量<br>的巨大差异 | 184 |

|       |                                        |     |
|-------|----------------------------------------|-----|
| 2.2.2 | 海洋中磷和硅的循环                              | 186 |
| 2.2.3 | 海洋中无机营养元素的生物地球化学收支平衡                   | 191 |
| 2.2.4 | 关于生物活动指数                               | 192 |
| 2.3   | 溶解氧的水平及铅直分布, 氧极小层问题                    | 193 |
| 2.3.1 | 海洋中氧的极小层                               | 193 |
| 2.3.2 | 海水中的溶解氧与总二氧化碳                          | 194 |
| 2.3.3 | 浮游生物量和溶解氧的关系                           | 195 |
| 2.3.4 | 氧在深层为什么未饱和                             | 196 |
| 2.3.5 | 来自空气中氧的侵入速度                            | 199 |
| 2.3.6 | 氧极小层的出现                                | 200 |
| 2.3.7 | 海水的力学运动与溶解氧的分析                         | 201 |
| 2.4   | 海洋中天然放射性元素的生物地球化学收支平衡                  | 204 |
| 2.4.1 | 放射性元素的生物地球化学收支平衡                       | 204 |
| 2.4.2 | 钍和镭的关系                                 | 205 |
| 2.4.3 | 镭和镭的关系                                 | 210 |
| 2.4.4 | 天然放射性元素生物地球化学收支平衡的计算                   | 211 |
| 2.4.5 | 生物对海水中天然放射性元素的影响                       | 212 |
| 2.5   | 海水的年龄和平均停留时间 (海水中 $^{14}\text{C}$ 的问题) | 213 |
| 2.5.1 | 何谓海水的年龄                                | 213 |
| 2.5.2 | 海洋中的放射性碳含量                             | 216 |
| 2.5.3 | 海洋深层海水的年龄                              | 218 |
| 2.6   | 海洋中人工放射性物质的动态                          | 221 |
| 2.6.1 | 放射性物质在水平方向上的迁移                         | 221 |
| 2.6.2 | 放射性物质的稀释                               | 224 |
| 2.6.3 | 放射性物质在铅直方向上的迁移                         | 226 |
| 第3章   | 海洋中物质的分布及其控制因素                         | 235 |
| 3.1   | 气体                                     | 235 |
| 3.1.1 | 氧                                      | 235 |
| 3.1.2 | 氧以外的气体                                 | 247 |
| 3.2   | 二氧化碳和碳酸物质                              | 247 |

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 3.2.1 | 碳酸物质               | 247 |
| 3.2.2 | 纯水中碳酸物质的平衡         | 248 |
| 3.2.3 | 海水中碳酸物质的平衡         | 249 |
| 3.2.4 | 天然水中的二氧化碳与溶解氧的关系   | 265 |
| 3.2.5 | 淡水中碳酸物质与溶解氧的关系     | 267 |
| 3.2.6 | 海洋中碳酸物质与溶解氧的关系     | 269 |
| 3.3   | 营养盐                | 275 |
| 3.3.1 | 何谓营养盐              | 275 |
| 3.3.2 | 磷酸盐                | 277 |
| 3.3.3 | 氮化合物               | 298 |
| 3.3.4 | 硅酸盐                | 303 |
| 3.4   | 非金属                | 306 |
| 3.4.1 | 分布及其控制因素           | 306 |
| 3.4.2 | 硼                  | 311 |
| 3.4.3 | 砷                  | 319 |
| 3.4.4 | 硫                  | 328 |
| 3.4.5 | 氟                  | 334 |
| 3.4.6 | 溴                  | 337 |
| 3.4.7 | 碘                  | 338 |
| 3.5   | 金属                 | 341 |
| 3.5.1 | 主要元素和微量元素          | 341 |
| 3.5.2 | 氯度和盐度              | 342 |
| 3.5.3 | 碱金属(Li, Na, K 和Rb) | 344 |
| 3.5.4 | 碱土金属(Mg, Ca 和Sr)   | 345 |
| 3.5.5 | 铝和铁                | 349 |
| 3.5.6 | 铜和锌                | 351 |
| 3.5.7 | 钒和钼                | 353 |
| 3.5.8 | 锰                  | 358 |
| 3.5.9 | 镍和钴                | 361 |
| 3.6   | 天然放射性元素            | 362 |

|            |                       |     |
|------------|-----------------------|-----|
| 3.6.1      | 引言.....               | 362 |
| 3.6.2      | 海洋天然放射性元素的分类和存在量..... | 363 |
| 3.6.3      | 原始核素.....             | 365 |
| 3.6.4      | 由宇宙射线生成的核素.....       | 377 |
| 参考文献 ..... |                       | 338 |

# 第一编 海水的物理化学

堀部纯男 坪田博行  
松尾禎士 北野康

## 第1章 水 是 什 么

地球表面的 70.8% 为海洋所覆盖。海洋的面积为  $361 \times 10^6$  平方公里，其平均深度为 3800 米。因此海水所占的体积为  $1372 \times 10^6$  立方公里，若海水的平均密度以 1.03 计，则海水的重量为  $1.413 \times 10^{21}$  克。据戈德施密特 (V. M. Goldschmidt, 1954) 推算，地球上每一平方厘米存有 273 升水，其细节如表 1.1 所示，海水占地球表面全部水体的 98% 以上。此外，如表 1.2 所示，因为水圈中的水量为存在于地球总水量的 62.5%，所以这就是说，海水的量占地球存在总水量的近 2/3。

表1.1 地球表面上存在的各种水的数量

|     | 升/厘米 <sup>2</sup> | %     |
|-----|-------------------|-------|
| 海水  | 268.45            | 98.3  |
| 淡水  | 0.1               | 0.037 |
| 大陆冰 | 4.5               | 1.65  |
| 水蒸气 | 0.003             | 0.001 |

由海洋、河流、湖沼、陆地等表面蒸发的水蒸气，变成雨或雪后又返回到地面。降到陆地上的雨以河水的形式注入

海洋，或渗透到地球内部。降到极地区的雪变成了万年积雪，并终究变成冰河注入海洋。估计全球水的年蒸发量为  $0.083 \text{ 升/厘米}^2$  (A. Defant, 1961)，因此，就可算出水蒸气每 10 天，淡水每 1 年更换一次。这样，激烈地循环在地表的水使地球上一切物质受到变化。河水在地表溶解岩石，边溶存盐类，边把沙土搬运到海中。另外，渗进地壳的水在高温高压下与岩石反应，复以温泉水形式涌出。

**表1.2 地球上存在的水量( $10^{21}$ 克)**

|           |      |
|-----------|------|
| 水圈        | 1413 |
| 岩石圈 (堆积岩) | 90   |
| (花岗岩)     | 20   |
| (玄武岩)     | 730  |

地球上的生物，不论是动物还是植物，都需要水，水为其体内主要组成要素。例如，人体内约 70%，陆栖动物体内 50~75%，水栖植物体内 95% 以上是水。由此可想而知水对于生物是不可缺少的，并且维持生命的反应，总是在体内的水溶液中，以酶为催化剂缓慢地进行着。比如，植物以太阳能为能量，在叶绿素的作用下，由水和二氧化碳合成碳水

**表1.3 水的异常性质及其在自然界的意义**

| 性 质   | 与其它化合物比较               | 在自然界中的意义                           |
|-------|------------------------|------------------------------------|
| 沸点，熔点 | 在第六族元素的氢化物中特别高         | 常温下以液体存在                           |
| 融解热   | 最高 (除 $\text{NH}_3$ 外) | 起 $0^\circ\text{C}$ 恒温槽作用          |
| 蒸发热   | 最高                     | 起恒温槽作用                             |
| 密度    | $4^\circ\text{C}$ 时最高  | 对海水、湖水温度垂直分布是重要的                   |
| 表面张力  | 最高                     | 对细胞生理是重要的                          |
| 介电常数  | 最高                     | 在以水为溶剂的性质方面起作用                     |
| 电离度   | 小                      | 对 $\text{H}^+$ , $\text{OH}^-$ 有影响 |
| 导热性   | 最高                     | 在细胞中是重要的                           |

化合物而使其生长。对水栖动物来说，水本身是其生活的场所，就是对陆栖动物来讲，水的存在也决定其栖息的 条件。对人类来说，水也是生活所必需的，作为工业用水也具有重要的意义。

这样一来，水是地球上最常见的物质之一，对生命更是不可缺少的。水为什么在地球上占有如此特殊的地位呢？就周期表来看，元素按原子量的顺序排列，按一定规律，其化合物的性质相似，并且依次变化着。这个事实可用于推测未发现元素的化合物性质，在发现元素方面是有用的。就水本身来说也有与之极相类似的化合物，也应当有能代替它的物质。可是，如从物理化学方面越详加比较，水的性质越是显得与其它化合物不同。在表 1.3 中，示出了它们的性质及其在自然界中的意义。而且，似乎可以说正是水的这些与众不同的性质决定了它在地球上的重要性。本编，在论述海水之前，试想在第一章和第二章从物理化学方面对组成水、海水的水分子作一研究，这大概在理解纯水、海水的性质方面是最有效的方法。

## 1.1 水 分 子\*

### 1.1.1 组成

众所周知，水分子由一个氧原子和两个氢原子构成。氢有三种天然存在的同位素 ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}(\text{D})$ ,  $^3\text{H}(\text{T})$ )，氧有六

---

\* 关于水的结构，水溶液的物理化学性质，详见下列图书：  
D. Eisenberg, and W. Kauzmann, *The structure and Properties of Water*, Oxford at the Clarendon Press, (1969). E. Wicke, *Angew. Chem. Intern.*, Ed. Engl., 5, 106—122 (1966)。

藤代亮一，和田悟郎，玉虫伶太著《溶液的性质Ⅰ》，现代物理化学讲座 8 (1968)。

种同位素 ( $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{19}\text{O}$ )。它们的存在比和半衰期示于表 1.4。其中,  $^3\text{H}$  主要由宇宙射线和氮原子在高空碰撞生成的, 但在地球上的浓度则随条件而迥然不同。此外, 由于  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$  和  $^{19}\text{O}$  的半衰期都很短, 所以它们在地球上几乎不存在。天然存在的水是含有这些同位素的混合物, 其各种分子的浓度示于表 1.4 中, 其中大部分都是  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  这一种。书中论述水的性质时, 就意味着论述这些同位素混合物的性质。

### 1.1.2 水分子的构造

如图 1.1 所示, 水分子结构的形状是以氧原子为顶点的等腰三角形, 许多研究者对 O—H 原子间的距离以及氧原子的价角进行了正确的测定。三种主要水分子的原子间距离,

表1.4 氢氧的同位素与水的主要分子形式

| 元 素                       | 同 位 素                                 | 存 在 比                               | 半衰期   |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| 氢<br><br><br><br><br>氧    | 轻氢 (Protium) $^1\text{H}(\text{H})$   | 99.98%                              | 12.5年 |
|                           | 重氢 (Deuterium) $^2\text{H}(\text{D})$ | 0.0157%                             |       |
|                           | 超重氢 (Tritium) $^3\text{H}(\text{T})$  | $\sim 10^{-18} (\text{T}/\text{H})$ |       |
|                           | $^{14}\text{O}$                       |                                     |       |
|                           | $^{15}\text{O}$                       |                                     |       |
|                           | $^{16}\text{O}$                       | 99.759%                             |       |
|                           | $^{17}\text{O}$                       | 0.0374%                             |       |
|                           | $^{18}\text{O}$                       | 0.1994%                             |       |
|                           | $^{19}\text{O}$                       |                                     |       |
| 分子种类                      | 存在比(%)                                |                                     |       |
| $\text{H}_2^{16}\text{O}$ | 99.73                                 |                                     |       |
| $\text{H}_2^{18}\text{O}$ | 0.20                                  |                                     |       |
| $\text{H}_2^{17}\text{O}$ | 0.037                                 |                                     |       |
| $\text{HD}^{16}\text{O}$  | 0.03                                  |                                     |       |

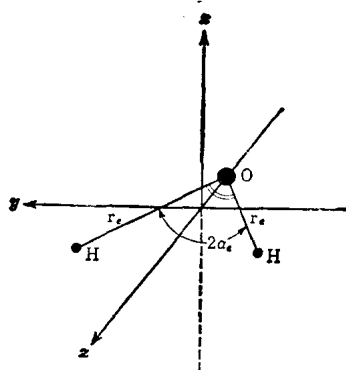


图1.1 水分子

分子在 $y-z$ 平面上，坐标的原点是分子的重心。另外， $z$ 轴与氧的原子价角等分线一致

表1.5 水的三种分子的原子间距离和价角

| 分 子 种 类                                      | H <sub>2</sub> O  | HDO               | D <sub>2</sub> O  |
|----------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 转动惯量 $\times 10^{40}$ 克厘米 <sup>2</sup> $I_x$ | 2.9376            | 4.2715            | 5.6698            |
| $I_y$                                        | 1.9187            | 3.0654            | 3.8340            |
| $I_z$                                        | 1.0220            | 1.2092            | 1.8384            |
| 原子间距离 $\times 10^8$ 厘米 ( $r_e$ )             | 0.95718           | 0.9571            | 0.9575            |
| 原子价角 ( $2\alpha_e$ )                         | $104^\circ 52.3'$ | $104^\circ 52.9'$ | $104^\circ 47.4'$ |

$I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$ 分别为以图1.1的 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 轴为轴的转动惯量。此外，原子间距离，价角的值是假想分子没有振动、转动状态时的值。

原子价角，围绕 $xyz$ 轴的转动惯量值示于表1.5。由于 $r_e$ 和 $2\alpha_e$ 值的精度分别为 $\pm 0.0003 \times 10^{-8}$ 厘米和 $\pm 0.05^\circ$ ，所以本尼迪克特 (W. S. Benedict) 等采用如下的值似乎最精确：

$$r_e = 0.9572 \times 10^{-8} \text{ 厘米}, \quad 2\alpha_e = 104.52^\circ$$

由于水分子量子状态的变化，原子间距离及价角有些变化。由振动量子状态所引起的变化不大，而转动量子状态变化的影响则比较大。例如，在转动量子数为 $J=11$ 的状态