

大气和 海洋化学

[美] H.D. 霍兰 著

科学出版社

大 气 和 海 洋 化 学

〔美〕 H. D. 霍兰 著

初汉平 蒋龙海 康兴伦 莫天麟 译

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

《大气和海洋化学》描述控制大气和海洋组成的各种过程，并探讨决定各元素在大气、生物圈、海洋与地球的地壳和地幔之间的转移速率的函数关系。

本书可作为从事大气、海洋、地质、水文、水产和环境保护工作的科技人员及有关大专院校师生的参考书。

H. D. Holland
THE CHEMISTRY OF THE ATMOSPHERE
AND OCEANS

John Wiley & Sons, Inc., 1978

大气和海洋化学

〔美〕H. D. 霍兰 著

初汉平 蒋龙海 康兴伦 莫天麟 译

责任编辑 赵徐懿

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年12月第一版 开本：850×1168 1/32

1986年12月第一次印刷 印张：11 1/8 插页：2

印数：0001—1,700 字数：288,000

统一书号：13031·3360

本社书号：4568·13—17

定价：3.25元

译 者 的 话

《大气和海洋化学》一书的作者H.D. 霍兰是著名的地球化学家，长期从事地球化学方面的教学和研究工作，书中有不少内容是作者本人的研究成果。

本书内容丰富、取材新颖，它几乎概括了1978年以前海洋、河流和大气研究的所有最新成果，能全面地反映大气及海洋化学研究的新面貌。

本书把海洋、河流、大气乃至太空作为一个整体来进行地球化学的研究，它论述各种物质在这些储库之间的转移及分布变化规律，并试图寻找相互间的函数关系、建立一套便于使用的微分方程。这套微分方程应能描述地球各个部分及地球与太空间所有元素的转移情况，又能预测体系对环境参数变化的响应。本书为把海洋和大气化学从定性的描述向定量的研究过渡作了一次成功的尝试，从而找到了一条弄清各种物质的来源和归宿的重要途径。

蒋龙海翻译第一、二章，初汉平翻译第三、四章，康兴伦翻译第五章，莫天麟翻译第六章。由张正斌、赵高祥同志分别校阅。

限于译者水平，译文中的错误、不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

前 言

大气和海洋是一个极其复杂的化学体系的组成部分。长期以来，特别是最近30年，科学家付出了很大的力量，试图弄清这一体系的运行情况，并建立一组能描述该体系主要和次要成分在这两个部分间转移的微分方程。这一努力所取得的成果尚未臻于完善，因此本书属于对进展情况进行报道的性质。

本书是从地球作为一个化学体系开始讨论的，第一章阐述储库、储库之间的转移等概念，讨论特征时间和一些相当简单的方程式，这些方程式表示在包括或不包括反馈过程的体系中各储库中诸成分的数量和这些成分的输入和输出与时间之间的关系。我们选择了一些例子来说明实际世界中经过简化的几个方面的运行情况。第二章探讨外生的地球化学循环，同时讨论化学风化—— CO_2 和 O_2 从大气移出的主要过程。风化的速率取决于水文循环的运行情况。第三章叙述当前蒸发、降雨和大陆径流之间的关系，并且指出，在过去的地质时期内，大陆径流量大概变化了几倍。第四章讨论径流量可能有的变化产生的影响。河水主要溶解成分的浓度和径流量成反比，因此每年向海洋输送的总溶解固体的数量的变化比径流量本身的变化要小得多。径流量和浓度之间的关系对河水中所有主要离子来说都是不相同的，因此，世界平均河水中各主要成分的比例，在一定程度上取决于世界河水年平均径流量的数值。

第五章探讨海洋对世界河流通量和其他输入的响应。海洋处理河流输入的过程是多种多样的，这种多样性很引人注目。在某些过程中，例如阳离子交换过程以及 CaCO_3 沉淀和溶解过程中，近平衡状态似乎占优势，而对于像大气中含有的 N_2 - O_2 和海水中含有的 NO_3^- - H^+ 这样一些成分来说，体系是很不平衡的。许

多成分，例如硫和磷，在其从海洋移出的过程中，动力学起了重要作用；而海水通过海底地壳的循环过程（主要在中央海脊附近），对 Mg^{2+} 的海洋收支却很可能起主要作用。海水中离子的浓度和离子从海洋移出的速率之间的定量函数关系，仍然不很确定。然而，有两点似乎是很确定的，即海水的组成在过去六亿年期间变化很小；海洋-大气系统对地球内驱动力和外驱动力（主要是太阳）的响应，相当稳定。

大气和海洋相似之处在于，几乎所有成分的循环周期，从地质学角度看，都是比较短的。第六章探讨控制许多大气成分分压的各种过程。 P_{CO_2} 大体上受矿物学平衡控制； P_{O_2} 主要由光合作用产生氧的速率和通过海洋中和陆地上氧化反应失掉氧的速率之间的平衡所确定。

关于海洋-大气系统的历史，将在本书姐妹篇中加以讨论。长期以来，甚至到最近，我还计划写一本书，把海洋-大气系统的现状及其历史都包括进去。1968—1969年在夏威夷大学渡假期间，我已写了该书的大部分初稿。但在我回到普林斯顿后，由于其他工作繁忙，初稿未能及时完成。在我转到哈佛以后到1975—1976休假期前，该书进展甚微。在此次休假期间，初稿几乎全部重写，这主要是因为在这中间的几年的进展已使以前的许多看法显得有些陈旧。大量改写肯定是正确的，但到休假期结束，又留下一份没有完成的文稿。过几年再作一次改写对我似乎已无吸引力，现在鉴于John Wiley & Sons公司愿将本书分两卷出版，因此，这研究海洋-大气系统现状的第一卷，就成为单独的一本书而问世了。

本书得以出版应感谢许多友人。本书的起源，最早可追溯到我在哥伦比亚大学写的关于海洋和海洋沉积中铀、钍和镭含量的博士论文，该文是在J. L. Kulp教授指导下写成的。1956—1957年期间我曾和H. C. Urey在牛津大学一起工作，在此期间他曾对本书写作给予很大鼓励。以后20年期间曾不断与R. M. Garrels进行讨论，这些讨论是富有教益的，对本书写作有很大促进作用。

用。我在普林斯顿的许多同事以及夏威夷大学的K. Chave 和 R. Moberly以及哈佛大学的M. B. McElroy都曾对本书的完成 起过重要作用。L. G. Sillén对本书，像他对其他许多研究海洋-大气系统的地球化学工作者的作品一样，作出过评价，而 W. S. Broecker对本书提出的令人愉快的质疑，有助于防止作者对一些问题过早地作出乐观的估计。

几位完成博士学位的同事以及我以前的一些学生，为本书提供过许多材料和建议。在这些学生中J. I. Drever, K. S. Russel, A. C. Lasaga和M. J. Mottl尤为突出。R. F. Quirk仔细组织材料的才能和P. Solom对最后文稿耐心的校阅，对本书的完成都是至关重要的。

J. I. Drever, F. T. Mackenzie, S. Manabe, A. C. Lasaga, J. Thraillkill, K. S. Deffeyes, F. L. Sayles, P. B. Hostetler, R. Siever, M. B. McElroy, S. C. Wofsy, S. Judson, D. Langmuir, K. Bryan, A. G. Fisher, 和R. M. Garrels对本书原稿提出了批评性的评论。

如果没有我妻子精神上的大力支持，没有美国国家科学基金会、夏威夷大学、纪念John Simon Guggenheim基金会和哈佛大学实验地质学委员会的慷慨资助，本书是无法写成的。在此谨表示衷心的感谢。

H. D. 霍兰

马萨诸塞，坎布里奇 1978年2月

目 录

前 言.....	(vii)
第一章 地球——一个化学体系.....	(1)
储库及在储库之间的传输.....	(2)
没有反馈的非稳定态储库.....	(5)
具有反馈的非稳定态储库.....	(10)
主要驱动力.....	(13)
第二章 风化和其他近地面反应.....	(14)
简单的溶解反应.....	(14)
碳化反应.....	(15)
碳酸盐岩石的风化.....	(15)
硅酸盐岩石的风化.....	(24)
氧化反应.....	(45)
碳化合物的氧化.....	(46)
硫化物的氧化.....	(50)
二价铁的氧化.....	(53)
过去风化的总结和意义.....	(54)
第三章 蒸发、降雨和径流.....	(57)
总蒸发量.....	(57)
总降水量.....	(63)
陆地面积对大陆降雨量的影响.....	(65)
大陆漂移对大陆降雨量的影响.....	(65)
大陆的径流量.....	(66)
径流量和降雨量的关系.....	(67)
纬度对径流率的影响.....	(71)
气候对全球径流量的影响.....	(74)

陆地面积对全球径流量的影响	(76)
大陆漂移对全球径流量的影响	(77)
降雨量不均匀对全球径流量的影响	(78)
各种因素对全球径流量影响的总结	(80)
第四章 河流系统中的物理和化学传输	(81)
河流的颗粒运载物质	(81)
河流的总溶解运载物质	(90)
河流中的氯化物	(93)
河流中的硫酸盐	(97)
河流中的碳酸氢盐	(100)
高 Δf 地区碳酸氢盐的浓度	(101)
低 Δf 地区碳酸氢盐的浓度	(109)
河流中的钙	(113)
河流中的镁	(128)
河流中的钠	(133)
河流中的钾	(137)
河流中的二氧化硅	(138)
对河流若干其他成分的简论	(145)
总结	(146)
物理侵蚀和化学侵蚀的综合速率	(150)
第五章 海洋化学	(155)
海水的成分	(155)
各元素的浓度	(155)
元素的逗留时间	(156)
活度系数和络合作用	(165)
海洋的碳酸盐输出	(166)
碳酸钙沉积	(166)
白云石沉积	(171)
海洋的硅酸盐输出	(174)
阳离子交换	(175)

自生粘土矿物	(179)
沸石的形成	(189)
二氧化硅的沉积	(191)
在高温下海水与玄武岩的相互作用	(194)
蒸发岩的形成	(205)
海洋沉积物中的有机碳、氮、磷和硫化物	(217)
海洋的初级生产力	(217)
有机碳的埋藏速率	(220)
海洋沉积物中有机质的分布	(224)
氮的作用	(226)
硫化物的形成	(229)
间隙水的输出	(233)
总结	(237)
第六章 大气化学	(240)
大气的化学成分和结构	(240)
惰性气体	(242)
碳化合物	(250)
甲烷的产生和转化	(250)
一氧化碳的产生和转化	(251)
生物学循环中的二氧化碳	(253)
矿物燃料燃烧对大气二氧化碳的影响	(257)
风化和沉积对大气中二氧化碳的影响	(260)
地球的排气和对大气二氧化碳的控制	(266)
氧、氢和臭氧	(275)
大气氧的控制	(275)
氢的逸出和大气层的氧化状态	(287)
大气的臭氧	(288)
氮及其化合物	(293)
大气氮和氮循环	(293)
氮的氧化物和氨的产生和损失	(299)

硫化合物.....	(305)
总结.....	(309)
参考文献.....	(311)

第一章 地球——一个化学体系

地球的历史记录了一系列异常事件、单向过程和循环过程。地球的增长和地核的形成是这些异常事件的例子。氦从大气进入太空而损失和长寿命放射性元素的衰变，是单向过程的例子。图1-1的地球化学循环和对近地面化学过程有重大影响的水循环，是循环过程的重要例子。许多重要的异常事件都发生在地球演化的极早期。由于大多数单向过程与循环过程相比是缓慢的，因此地质记录的往往是地球化学循环作用的结果，而且仍如James Hutton的一句名言所描述的那样：“我们未见开始的痕迹——也未见结束的前景”。

因此，科学家把许多精力花费在了解元素的地球化学循环上。在本世纪的前半期，V. M. Goldschmidt和他的学生对这一工作有很多贡献。他们的成果以各种复杂的图表总结出来，详见Rankama和Sahama (1950) 写的《地球化学》一书。自本世纪中期以来，研究的重点逐渐转向应用物理化学的方法来研究地球化学过程和将循环过程定量化。Barth (1952) 首先在对海洋的化学分析中应用了特征时间的概念。从那时起箱式模型得到了相当成功的发展和应用，特别对于海洋和海洋-大气系统的研究（可参阅Broecker, 1974）。最终，人们当然希望有一组便于使用的偏微分方程，该方程应能描绘地球各个部分和地球与太空之间所有元素转移的情况，又能预测整个体系对环境参数的种种变化的响应。朝这个目标的努力已取得相当大的进展。对储库的大小和它们的成分，已有相当清楚的了解，对进出各主要储蓄库的大多数重要组分的来源和去向都已弄清。

然而，对储库的状态，它们的输入和输出之间的函数关系，还了解得很不够，而要建立一个完整的地球运行模型仍是一个相

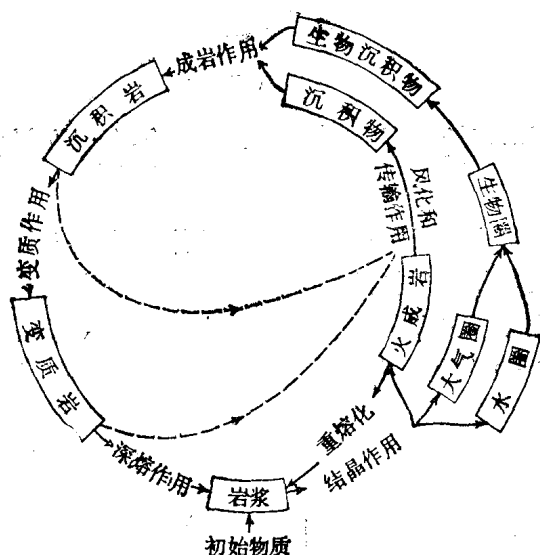


图 1-1 地球化学循环 (Mason, 1966)

当遥远的目标。本章将概括地论述一些在描述储库的状态和地理形态方面证明是有用的概念，并为把这些概念应用于本书以后各章作准备。

储库及在储库之间的传输

传统的作法是，把地球分成几个“圈”：大气圈、生物圈、水圈和岩石圈。每一圈都可看作一个单独的储库，但为了许多目的，又把这些圈细分为更小的范围。当讨论行星逃逸问题时，常把外大气层与大气圈的其余部分分开，而当讨论海洋的混合时，常把温跃层以上的海水与较深的部分分开。把岩石圈分成地理单位和与时间有关的单位，一直是地质学的一个重要部分。

确定储库界限取决于所要解决的问题和现有的资料。如果所选的储库很大，其内部通常是不均匀的。因此根据储库具有均匀性这一假定处理问题，往往是不精确的。如果所选的储库很小，其数量可能很多，而处理很多储库体系所必需的大量资料难于得

到，甚至常常是无法得到的。因此大多数地球化学的地球模型是相当不精确的；然而，已提出的初级模型中，有很多模型无论它们本身还是作为第二代模型的起点，都是有用的。

就储库的组成成分¹而言，储库可以是积累性的或是非积累性的。如果成分*i*从储库1传输到储库2，如图1-2a所示，它在储库2里的量₂*n_i*的表达式为

$${}_2n_i = {}_2^0n_i + \int_0^t \frac{d_{1,2}n_i}{dt} dt \quad (1-1)$$

式中，₂⁰*n_i*为在*t* = 0时储库2里成分*i*的量， $\frac{d_{1,2}n_i}{dt}$ 为成分*i*从储库1到储库2的流动速率。如果开始时储库2里不含有成分*i*，那么

$${}_2n_i = \left(\overline{\frac{d_{1,2}n_i}{dt}} \right) \Delta t \quad (1-2)$$

式中， $\overline{d_{1,2}n_i/dt}$ 是在Δ*t*这段时间内储库2里成分*i*的平均积累速率。因此

$$\frac{{}_2n_i}{\overline{d_{1,2}n_i/dt}} = \Delta t \quad (1-3)$$

即储库2积累成分*i*的时间Δ*t*等于在*t*时储库里成分*i*的总量除以平均输入速率。这个比值叫做特征时间（参阅Barth, 1952）。如果已知一个体系在地球的整个历史时期一直积累某一成分，那么该成分的特征时间的数值大约为4.5 × 10⁹年。从另一方面来说，如果特征时间的数值过小，那么为₂*n_i*， $\overline{d_{1,2}n_i/dt}$ ，或两者所选的数值可能有误，或就成分*i*而言储库是非积累性的。

除了氢和氦外，大气圈内所有稀有气体似乎都是积累性的。相反，海洋中主要阳离子的特征时间是颇不相同的，且比地球的年龄小得多（参阅第五章）；因此，就所有的主要阳离子而言，海洋是非积累性的储库（参阅Barth, 1952）。

在图1-2b中储库2是非积累性的。因此，储库中成分*i*的

1) 这里使用的成分的含义是一种化学元素或是一种化合物。

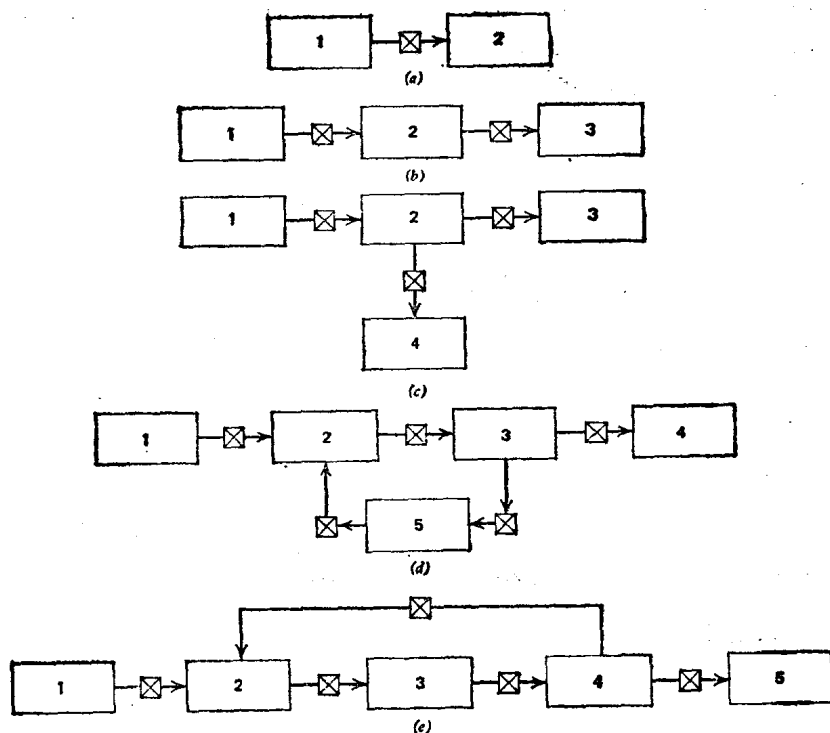


图 1-2 储库及在储库之间物质传输的几种简单排列 (讨论参阅正文)

量随其输入速率和输出速率而定。由于

$$\frac{d_2 n_i}{dt} = \frac{d_{1,2} n_i}{dt} - \frac{d_{2,3} n_i}{dt} \quad (1-4)$$

因此

$${}_2 n_i = {}_2^0 n_i + \int_0^t \left(\frac{d_{1,2} n_i}{dt} - \frac{d_{2,3} n_i}{dt} \right) dt \quad (1-5)$$

如果体系处于动态平衡中, 则输入速率和输出速率相等, 且 ${}_2 n_i$ 不随时间而改变。在这种情况下, 由表达式

$$\frac{{}_2 n_i}{d_{1,2} n_i / dt} = \frac{{}_2 n_i}{d_{2,3} n_i / dt} = {}_2 \tau_i \quad (1-6)$$

确定的特征时间 ${}_2 \tau_i$, 是 ${}_2 n_i$ 摩尔的成分 i 通过储库 2 所需的时间。因此, 当储库中成分 i 处于稳定态时, ${}_2 \tau_i$ 是成分 i 在储库 2 中的

平均逗留时间。稳定态的存在与否总是需要证明，而逗留时间计算的正确性，不但取决于在计算 τ 的过程中使用的参数，同样也取决于这种证明的质量。

一般说来，地球储库不是处于稳定态。在海洋和大气这两个储库中，某些组分的特征时间小于或等于 10^6 年。毫无疑问，过去 10^6 年间的气候变化对这些组分有影响。地壳构造循环跨越的时间较长，必定会影响大气和海洋中甚至最长寿命成分的浓度。环境参数对 j, n_i 和输出速率 $d_{j, (j+1)} n_i / dt$ 之间的关系有影响， j, n_i 与这种影响以及与输入速率的变化之间存在响应关系，因此，描述这些响应的函数应是地球模型极其重要的组成部分。

没有反馈的非稳定态储库

在一定的储库里一个成分的量的变化随输入速率和输出速率的时间变化而定。应该区别两种情况：比较简单的情況是输入储库的量与储库的状态无关；比较复杂的情况是输入量与储库的状态有关。在第一种情况下

$$\frac{d_j n_i}{dt} = {}_j f_i(t) - {}_j k_i g({}_j n_i) \quad (1-7)$$

式中， ${}_j k_i$ 可以是储库 j 中其他成分量的一个复杂函数。这种情况的一个特别简单的例子是输入速率在相当长的时间内是恒定的，在此期间体系处于稳定态，然后输入速率突然改变，达到一个新的恒定水平。如图1-3中所示，其中

$${}_j f_i(t) = a_0 \quad 0 < t \leq t_1 \quad (1-8a)$$

和

$${}_j f_i(t) = a_1 \quad t_1 < t \quad (1-8b)$$

如果输出速率正比于储库中成分 i 的量，那么，省略下标，得

$$\frac{dn}{dt} = a_0 - kn; \quad 0 < t \leq t_1 \quad (1-9a)$$

和

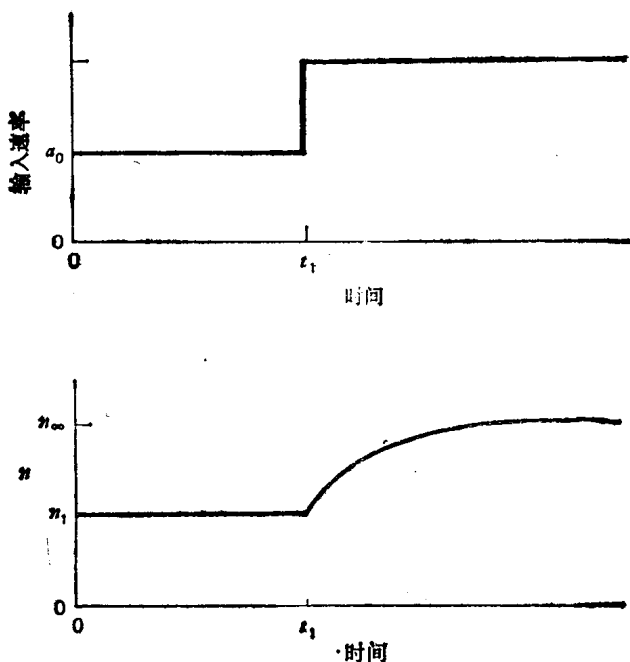


图 1-3 储库状态由方程 1-9 a 和 1-9 b 支配情况下, 储库中一成分的量 n 的响应曲线

$$\frac{dn}{dt} = a_1 - kn; \quad t_1 < t \quad (1-9b)$$

由于 0 与 t_1 之间的间隔相当长足以获得稳态, 因此

$$n = n_1 = \frac{a_0}{k}; \quad t = t_1 \quad (1-10)$$

而且

$$n = n_\infty - (n_\infty - n_1)e^{-k(t-t_1)}; \quad t > t_1 \quad (1-11)$$

式中, n_∞ 是在新稳态下的 n 值

$$n_\infty = \frac{a_1}{k} \quad (1-12)$$

接近新平衡态的速率是由常数 k 的值决定的。如方程 1-6 所确定的, 在新的稳态下,