



海洋科学书系

张正斌 主编

海洋化学



HAIYANG
HUAXUE

中国海洋大学出版社

HAIYANG HUAXUE
海洋化学

主编 张正斌

中国海洋大学出版社
· 青岛 ·

图书在版编目(CIP)数据

海洋化学/张正斌主编. —青岛:中国海洋大学出版社,2004.10
ISBN 7-81067-647-4

I. 海… II. 张… III. 海洋化学 IV. P734

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 106451 号

中国海洋大学出版社出版发行
(青岛市鱼山路 5 号 邮政编码:266003)

出版人:王曙光

日照报业印刷有限公司印刷

新华书店经销

*

开本:787mm×960mm 1/16 印张:28.75 字数:532 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

印数:1~2 100 定价:58.00 元

前 言

本书是教育部多年名牌课程和 2003 年山东省精品课程(海洋化学/化学海洋学)的配套教材,适用于大学本科生的海洋化学课程教学。

本书主编虽已出版过 15 部著作,但大多数属专著;也出版过两部教材,但均属研究生用的。真正的大学本科生用书,本书尚属初步尝试。因此,在撰写本书过程中,主编已深感其难度远超其他著作,故费心亦大,直到校样稿时,心里还是诚惶诚恐。

撰写本书,我们遵循如下原则:①内容应深入浅出,信息量大,既给人知识,又给人智慧和一定的创新能力,是一部适合海洋化学专业为主的大学本科生用书;②撰写的内容应是比较成熟的,已经过实践检验的;③每章每节的篇幅,应与它在海洋化学发展中起的作用大小大体上成正比;④教材内容既有经典性,更要体现出与时俱进和先进性。

本书与国际上代表性的海洋化学/化学海洋学教材相比较,具有如下特色:①具有中国特色,国内外资料并重,充分考虑中国海和中国海洋化学家在海洋化学上的作用和地位;②理论与应用并重;③经典内容与近 20 年来的新进展并重,删去一些已过时的内容;④建立了比较系统和完整的海洋化学理论体系,主要集中在第 2,9,10,11,12 五章内;⑤第 3~8 章和第 13 章以海洋中存在的常量元素、气体、营养盐、微量元素、有机物和海洋同位素为主体,充分体现元素海洋生物地球化学特色。同时结合海水化学资源综合利用以及海洋环境的污染和防污,来书写海洋可持续发展的章节。本书的上述特色,在教学过程中是否有效,尚待实践来检验。

本书是“以老带青”的方式编撰而成,体现了青年作者的热情和朝气。有些读者可能会看出,本书的许多章节会呈现出主编的另一部著作《海洋化学原理和应用——中国近海的海洋化学》(教育部指定的高等学校研究生用书)的影子,这是可以理解的。相当于盖房子,共同的原材料都是砖头、木材和水泥等,但不同的建筑师可以盖出不同风格的建筑物。

本书的撰写分工如下:张正斌撰写前言、第 1,9,11,12 章和结束语第 14 章;刘莲生撰写第 2,10 章;刘春颖撰写第 5,6 章;邢磊、宫海东、谭丽菊、林彩、吴真真分别负责第 3,4,7,8,13 章的撰写。最后由张正斌审阅后,经再三修改,

统稿定稿,编成此书,履行主编职责。在编辑过程中,对青年作者的章节,除纠正必要的错误外,尽量保留他们体现朝气蓬勃精神的内容,而不求完善;同时让他们体验“署名作者负责制”的神圣职责。如若本书经受住教学实践的考验,得到学生们的肯定,则功在各章的撰写者;如若出现不应有的纰漏和错误,则应由主编负责,并保证本书再版时改正;同时,恳请广大读者对书中的谬误和不足不吝指正。

感谢中国海洋大学出版基金资助!本书献给中国海洋大学80周年校庆!

张正斌

2004年6月写于中国海洋大学海洋化学研究所

目 录

第 1 章 导 论	(1)
1.1 海洋化学的定义和范围	(1)
1.2 海洋化学 20 世纪的发展回顾和 21 世纪的展望	(5)
1.2.1 海洋化学的发展简史	(5)
1.2.2 海洋化学遵循“实践—理论—再实践—再理论……”的规律， 螺旋式上升发展	(7)
1.2.3 海洋化学沿着“深”、“广”度辩证统一地发展	(7)
1.2.4 海洋化学是“全球海洋化学”和“区域海洋化学”相结合的互补 发展	(8)
1.2.5 海洋化学在国民经济发展中的地位和应用	(10)
1.2.6 海洋化学的发展预测和展望	(14)
参考文献	(21)
第 2 章 海洋的形成和海水的组成	(23)
2.1 太阳系物质的含水量	(23)
2.2 地球的形成——地球物质集积过程	(25)
2.3 海洋的形成——地球的表层水和内部水	(26)
2.3.1 脱气作用与向地表供水	(26)
2.3.2 水	(27)
2.4 原始海水的化学组成	(28)
2.4.1 原始海水的量	(28)
2.4.2 挥发性物质	(29)
2.4.3 原始海水的化学组成	(31)
2.5 现代海水的化学组成	(32)
2.5.1 现代海水化学组成的特点	(32)
2.5.2 古代海水向现代海水的变迁	(35)
2.6 海水化学组成变迁的 Sillén 模型	(36)
2.6.1 Sillén 的海水模型升	(36)

2.6.2 海水模型中的氧化-还原滴定	(38)
2.7 影响海水化学组成的因素——从海洋生物地球化学角度来讨论	(39)
2.7.1 物质之源(sources)	(40)
2.7.2 物质之汇(sinks)	(45)
2.7.3 海洋中的反应	(45)
2.8 海水中元素的分布	(46)
2.8.1 垂直分布	(46)
2.8.2 水平分布	(50)
2.8.3 时间标度分布	(50)
思考题	(52)
参考文献	(53)
第3章 海洋中的常量元素	(55)
3.1 海水中常量元素和 Marcet - Dittmar 恒比定律	(55)
3.1.1 常量阳离子	(58)
3.1.2 常量阴离子	(61)
3.2 盐度和盐度的测定方法	(63)
3.2.1 盐度的定义	(63)
3.2.2 盐度的测定	(66)
3.3 氯度和氯度的测定方法	(69)
3.3.1 氯度的定义	(69)
3.3.2 氯度的测定	(69)
3.4 海洋的盐度结构	(69)
3.5 海水碱度和碳酸盐体系	(71)
3.5.1 海水的 pH 值	(71)
3.5.2 海水的缓冲容量	(74)
3.5.3 海水碱度	(75)
3.5.4 海水碳酸盐体系化学平衡	(78)
3.5.5 海水中碳酸钙的沉淀与溶解平衡	(84)
思考题	(91)
参考文献	(91)
第4章 海水中的气体和中国近海碳化学	(93)
4.1 大气的化学组成和温室气体	(93)
4.1.1 大气的化学组成	(93)

4.1.2	温室气体	(95)
4.2	气体在海水中的溶解度	(97)
4.3	气体在海-空界面间的交换	(99)
4.3.1	气体交换薄层模型	(99)
4.3.2	海-气交换的双膜模型	(100)
4.3.3	界面层厚度 Z	(100)
4.3.4	影响气体交换的因素	(102)
4.4	海洋中非活性气体	(102)
4.4.1	影响非活性气体的过程	(102)
4.4.2	海水中的氮和惰性气体	(103)
4.5	海洋中的微量活性气体	(105)
4.5.1	一氧化二氮(N_2O)	(105)
4.5.2	甲烷(CH_4)	(105)
4.5.3	一氧化碳(CO)	(105)
4.6	海洋中的溶解氧	(106)
4.6.1	氧的来源	(106)
4.6.2	溶解氧的消耗过程	(107)
4.6.3	生物需氧量(BOD)和化学耗氧量(COD)	(107)
4.6.4	溶解氧的分布	(109)
4.6.5	影响氧分布的各种过程	(111)
4.7	中国近海的 CO_2 和碳化学	(111)
4.7.1	东海的 CO_2 和碳化学	(112)
4.7.2	南海碳化学	(116)
	思考题	(117)
	参考文献	(117)
第5章	海洋中的营养盐及其生物地球化学	(118)
5.1	氮	(119)
5.1.1	氮在海水中的存在形式	(119)
5.1.2	氮在海水中的相互转化和循环	(119)
5.1.3	海水中无机氮的含量分布与变化	(121)
5.1.4	我国近海无机氮的分布	(124)
5.2	磷	(127)
5.2.1	磷在海水中的存在形态	(127)
5.2.2	磷在海水中的相互转化和循环	(128)

5.2.3	海水中磷酸盐的含量分布与变化	(129)
5.2.4	我国近海磷酸盐的分布	(133)
5.3	硅	(135)
5.3.1	海水中硅的化学行为	(135)
5.3.2	海水中硅酸盐的含量分布与变化	(138)
5.3.3	我国近海硅酸盐的分布	(139)
5.3.4	硅酸盐的河口化学	(141)
5.4	中国近海营养盐的生物地球化学	(142)
5.5	富营养化与赤潮	(145)
5.5.1	富营养化	(145)
5.5.2	赤潮	(149)
	思考题	(152)
	参考文献	(153)
第6章	海水中微量元素和海洋重金属污染	(155)
6.1	海水中微量元素的含量和分布	(155)
6.1.1	海水中微量元素分析方法的改进	(155)
6.1.2	海水中微量元素的来源与清除	(156)
6.1.3	影响海水中微量元素的含量和分布的各种过程	(160)
6.1.4	痕量元素的分布类型	(161)
6.2	海洋重金属污染与对策	(163)
6.2.1	重金属污染的来源	(163)
6.2.2	重金属污染的危害	(164)
6.2.3	重金属的迁移转化	(164)
6.2.4	重金属对海洋的污染	(165)
6.2.5	我国近海重金属污染状况	(167)
6.2.6	重金属污染的防治	(170)
6.3	海洋微量元素的生物地球化学	(170)
6.3.1	生物地球化学过程的控制因素	(171)
6.3.2	重金属的再循环	(172)
6.3.3	我国近海的重金属的生物地球化学研究	(173)
6.3.4	铁的生物地球化学	(174)
6.4	金属的腐蚀和防腐	(176)
6.4.1	腐蚀原理	(177)
6.4.2	海洋环境对金属腐蚀的影响	(178)

6.4.3 金属的防腐	(181)
思考题	(182)
参考文献	(182)
第7章 海洋有机物和海洋生产力	(184)
7.1 引言	(184)
7.1.1 海水中有机物的组成和含量	(185)
7.1.2 海水中有机物对海水性质的影响	(188)
7.1.3 海水中有机物的特点	(189)
7.2 海水中的有机碳	(190)
7.2.1 溶解有机碳(DOC)	(190)
7.2.2 颗粒有机碳(POC)	(196)
7.2.3 胶体有机碳(COC)	(200)
7.2.4 海洋中有机物的迁移变化	(203)
7.3 海水中的有机磷和有机氮	(205)
7.3.1 海水中的有机磷	(206)
7.3.2 海水中的有机氮	(207)
7.4 海洋的初级生产力	(208)
7.4.1 光合作用和呼吸作用	(208)
7.4.2 海洋的初级生产力	(209)
7.4.3 新生产力	(213)
7.4.4 Redfield 模型	(214)
7.5 海洋中的有机物污染	(216)
7.5.1 石油污染	(216)
7.5.2 合成有机化合物的污染	(218)
7.5.3 一般有机物的污染	(218)
7.5.4 有机污染指标	(218)
7.6 中国近海及其主要河口的有机物质	(218)
7.6.1 中国河口和沿岸的有机物质	(219)
7.6.2 中国近海的有机物污染	(220)
思考题	(226)
参考文献	(226)
第8章 海洋同位素化学	(228)
8.1 海洋中的稳定同位素	(228)
8.1.1 海水中的稳定同位素	(228)

8.1.2	大洋水中氧氢同位素的变化	(229)
8.1.3	稳定同位素在海洋学上的应用	(230)
8.1.4	稳定同位素的其他应用	(235)
8.2	海洋中的放射性核素(或放射性同位素)	(235)
8.2.1	海洋中3种放射性核素的简单介绍	(235)
8.2.2	放射性核素在海洋中的应用	(241)
8.2.3	放射性同位素的其他应用	(245)
8.3	新生产力的估算	(245)
	思考题	(246)
	参考文献	(246)
第9章	海洋学和化学的若干原理和理论	(247)
9.1	海水中主要溶解成分的恒比定律	(247)
9.2	海水状态方程式	(248)
9.3	海水运动的基本方程	(251)
9.3.1	稳态解	(252)
9.3.2	包含时间变量的解	(253)
9.3.3	扩散和切变的综合效应	(254)
9.4	化学平衡	(256)
9.4.1	化学平衡	(256)
9.4.2	温度对平衡的影响	(257)
9.4.3	压力对平衡的影响	(258)
9.5	化学动力学的稳态原理和逗留时间	(259)
9.5.1	稳态原理	(259)
9.5.2	稳态与平衡	(260)
9.5.3	逗留时间	(261)
9.5.4	海洋是平衡或稳态的吗	(263)
9.6	海水活度系数的理论和计算	(263)
9.6.1	电解质的浓度标度、活度和活度系数	(263)
9.6.2	Debye - Hückel 离子氛理论	(265)
9.6.3	活度系数的“远程力+近程力”综合理论——Brønsted - Guggenheim-Pitzer 理论	(269)
9.7	Broecker 双箱模型	(281)
	思考题	(285)
	参考文献	(286)

第 10 章 海洋化学模型和海水中的元素物种化学存在形式	(287)
10.1 海水化学模型计算方法——化学平衡计算法	(287)
10.1.1 控制海水中元素化学模型或存在形式的主要因素	(287)
10.1.2 常压海水化学模型计算的方法和步骤	(289)
10.2 海水化学模型——海水中常量组分的物种化学存在形式	(291)
10.2.1 准备工作	(291)
10.2.2 计算结果	(294)
10.3 海水中微(痕)量元素的物种无机存在形式	(299)
10.3.1 一般规律	(299)
10.3.2 定量推算方法	(300)
10.3.3 典型计算例举	(304)
10.4 海水中元素的物种有机存在形式	(313)
10.4.1 海洋中的有机物和有机配位体	(313)
10.4.2 氨基酸	(315)
10.4.3 腐殖酸	(318)
10.4.4 海水中元素的物种有机存在形式	(322)
10.5 海水中固体配位体的存在形式	(327)
10.5.1 非生物固体配位体	(327)
10.5.2 生物固体配位体	(328)
10.6 海水中液-固界面“金属-有机物-固体粒子”三元络合物的存在形式	(329)
思考题	(329)
参考文献	(330)
第 11 章 海洋界面化学概论	(331)
11.1 海洋中的液-固界面作用	(332)
11.1.1 海水的化学组成与液-固界面作用	(332)
11.1.2 海水中固体微粒表面电荷的研究	(336)
11.1.3 吸附等温线和等温式	(338)
11.1.4 影响液-固界面吸着作用的主要因素	(345)
11.1.5 液-固界面化学交换-吸附理论——海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论	(351)
11.2 海洋中海-气界面和海水微表层	(361)
11.2.1 海水微表层在大陆-大气-海洋相互作用中的关键作用	

.....	(361)
11.2.2 海水微表层 Gibbs 吸附定理	(361)
11.2.3 海洋微表层的多层模型	(365)
11.2.4 海水微表层的厚度 Z	(366)
11.2.5 物质海-气通量计算的新建议	(368)
11.3 海洋中液-液界面	(370)
11.3.1 河口化学物质的通量和质量平衡	(370)
11.3.2 洋中脊水热流与海水的界面混合	(373)
11.4 海水-海洋生物界面	(380)
思考题	(380)
参考文献	(381)
第 12 章 海洋生物地球化学循环和全球变化	(382)
12.1 元素的全球生物地球化学循环	(382)
12.2 碳、氮、硫、磷	(383)
12.3 碳的海洋生物地球化学循环、碳的全球变化及 CO_2 温室效应	(384)
12.3.1 碳的海洋生物地球化学循环	(384)
12.3.2 海洋碳循环	(386)
12.3.3 碳的全球变化与 CO_2 温室效应	(387)
12.3.4 海洋碳循环中的“生物泵(Biological pump)”作用	(388)
12.4 氮的海洋生物地球化学循环	(391)
12.4.1 氮的全球循环	(391)
12.4.2 海洋氮循环	(392)
12.5 磷的海洋生物地球化学循环	(394)
12.5.1 磷的全球循环	(394)
12.5.2 海洋磷循环	(394)
12.6 硫的海洋生物地球化学循环	(396)
12.6.1 硫的全球循环	(396)
12.6.2 海洋硫循环	(396)
12.7 金属的海洋生物地球化学循环	(398)
思考题	(402)
参考文献	(402)
第 13 章 海洋资源的利用与国民经济可持续发展	(403)
13.1 我国海洋资源的利用现状	(403)

13.2 海洋化学资源的综合利用	(406)
13.2.1 海水淡化	(407)
13.2.2 盐化工	(412)
13.2.3 海洋油气资源开发和生产	(419)
13.2.4 天然气水合物——人类未来的新能源	(422)
13.2.5 海洋化学资源的综合利用	(424)
13.3 海洋经济的可持续性发展	(425)
13.3.1 影响我国海洋可持续发展的因素	(426)
13.3.2 为实现可持续发展所采取的措施	(429)
思考题	(431)
参考文献	(431)
第 14 章 结束语——21 世纪海洋化学的五大难题	(432)
附表 海水和海洋生物中元素含量、元素的主要存在形式和分布类型	(436)

第1章 导论

1.1 海洋化学的定义和范围

海洋化学与化学海洋学的定义和含义在国内外的海洋化学著作上曾是众说纷纭,兹将具有代表性的观点分述如下。

《中国大百科全书(大气科学、海洋科学、水文科学卷)》对海洋化学与化学海洋学的定义和含义为:

海洋化学(Marine Chemistry)研究海洋各部分的化学组成、物质分布、化学性质和化学过程,并研究海洋化学资源在开发利用中所涉及的化学问题,是海洋科学的一个分支;它与海洋生物学、海洋地质学和海洋物理学等有密切关系。

化学海洋学(Chemical Oceanography)是研究海洋各部分的化学组成、物质分布、化学性质和化学过程的科学,是海洋化学的主要组成部分。它一方面通过海洋调查、实验分析和理论方法,研究海洋中物质的组成、含量分布、输送通量、化学形态和各种化学过程;另一方面研究这些化学过程与海洋生物、海洋地质和海洋物理等领域中各种运动过程的关系。

根据《中国大百科全书》中的上述定义和展开的含义解释,似已明确如下几点:

(1)海洋化学与海洋生物学、海洋地质学和海洋物理学一样,都是海洋科学不可缺少的一个分支学科,各分支学科互相渗透和交织。

(2)海洋化学由化学海洋学和资源化学两部分组成。

(3)关于化学海洋学,在“海洋化学”条目中的定义与“化学海洋学”条目中的定义虽然一样,但进一步含义则不尽相同。①在“海洋化学”条目中,关于化学海洋学的研究内容写成:“由于它是从化学物质的分布变化和运移角度,来研究海洋中的化学问题,故有突出的地区特点。它既研究海洋中各种宏观化学过程,如不同水团在混合时的化学过程、海洋和大气的物质交换过程、海水和海底之间的化学通量和化学过程等,也研究海洋环境中某一微小区域内的化学过程,如表面吸附过程、络合过程、离子对的缔合过程等”;②在“化学海洋学”条目中写道,化学海洋学有海洋地球化学、海洋物理化学、海水分析化学、河口化学、

海洋有机化学 5 个分支,同时列出 6 个研究重点。但内容又与“海洋化学”条目中的化学海洋学的研究内容不同,结果引起海洋化学与化学海洋学两者的混淆。

陈镇东在《海洋化学》一书中给予海洋化学和化学海洋学的定义分别是:

海洋化学主要是测量海洋里跟化学有关的一些因子,例如盐度、溶解氧量、元素组成、物理性质等,以及测量跟生物有关的一些物质,如氮、磷、硅等。这几年海洋化学趋向于研究海洋资源及海洋污染这两个部分。

化学海洋学定义根据联合国教科文组织 1974 年颁发的大学课程研讨会的报告是:“化学海洋学是用来研究海水的化学组成、里面包含的物质、存在形式、化学反应,物理、地质和生物的性质及反应,或是因为人类影响而就时间和空间来讲,令海洋发生的化学性质改变;海洋与其界面如大气及地壳间之化学反应,利用化学方法来研究所有有关海洋的科学;以及发展新的化学技术以解决海洋界所产生的不同的问题。”

它们的含义是:①海洋化学是研究海水或是海洋中所含物质的化学,是以化学为主;②化学海洋学是用化学的方法来研究海洋。所以两者稍有不同。通常认为化学海洋学涵盖范围比较广,而海洋化学只是专门着重于化学,而与海洋物理、生物以及地质的联系较少,因此,范围比较窄一点。

由《中国大百科全书》的定义与陈镇东《海洋化学》的定义对比可见,对于海洋化学与化学海洋学,谁的研究范围广?谁包括了谁?结论完全相反。我们认为这是由于它们的定义及其含义没有严格规定所致。这也是许多新兴的交叉学科存在的共同问题:因为发展起始的母体学科(例如化学或海洋科学)不同,经历的过程或途径不同,最后对形成的新的交叉学科的定义、含义和理解也有差异,但学科内容应基本相同。图 1.1 即表示海洋化学/化学海洋学的两种从不同母体学科出发的不同形成历程,因而与其他学科具有不同的关系。

本书中定义:

海洋化学研究海洋及其相邻环境中发生的一切化学过程和变化。

化学海洋学是用化学的观点、理论和方法来研究海洋。

它们的研究内容基本相同,即包括:①海水中元素和物质的含量、组成、分布和通量;②海水中元素的存在形式及其物理-化学性质,即海水化学模型及其环境生态效应;③海洋中元素和其他物质的运移变化规律,及其与物质全球变化和海洋化学资源开发相关的“海洋-生物-地球化学”过程。体系已从均相水体发展到多相界面(如海-气界面、海水-沉积物界面、悬浮体-海水界面、生物体-海水界面、河水-海水界面)等复杂体系;研究物质也从简单元素和无机物扩展到较复杂的有机物、海洋高分子化合物、固体粒子以及海洋生物及其尸体,

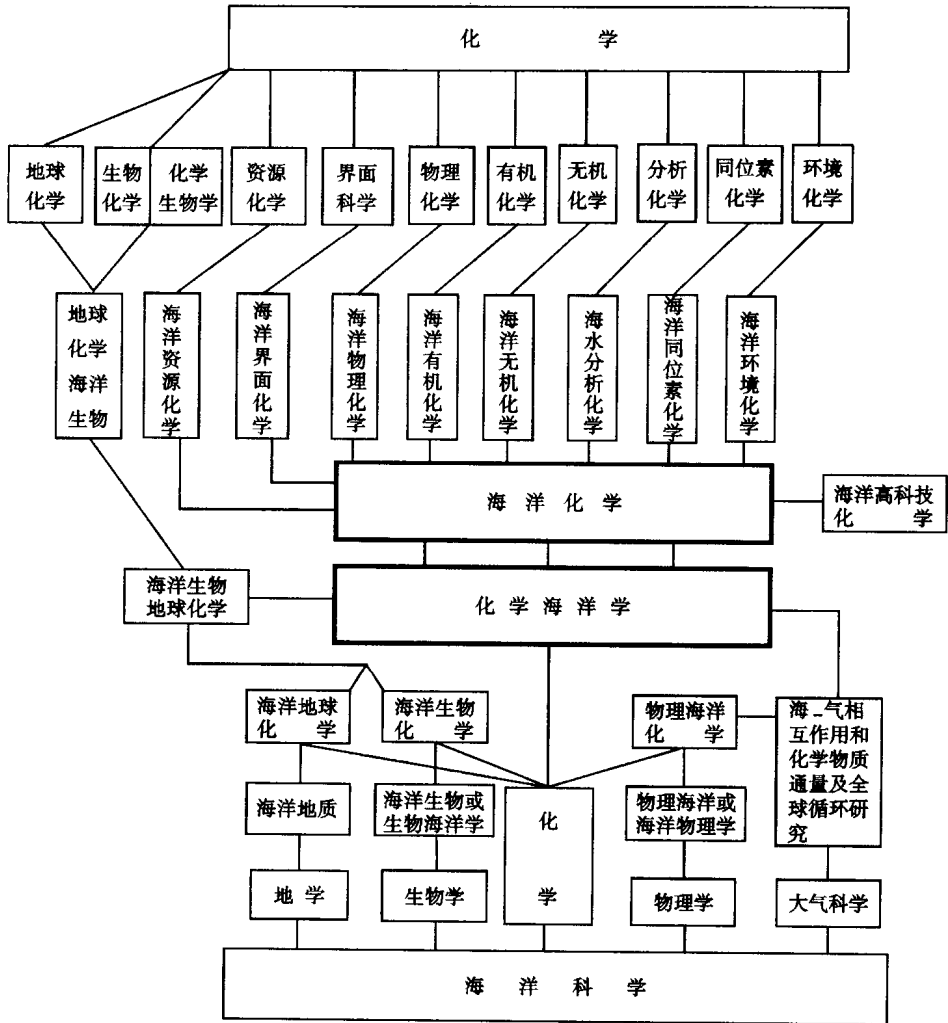


图 1.1 海洋化学/化学海洋学学科体系及其与其他学科的关系图

等等。当然，由图 1.2 可见，它们各自所关联的学科亦有“小异”：海洋化学的特点是联系海洋资源化学，化学海洋学的特点是联系海洋生物地球化学。至于海洋界面化学与海-气通量、物质全球循环和变化的关系，只有参与研究之人才能悟出其奥秘。

总之，海洋科学是研究发生在海洋及其相邻环境中各种自然现象和过程，以及它们的性质、机制和变化规律的科学。它与数、理、化、天、地、生一起组成了自然科学的七大基础学科。海洋科学与有关一级学科交叉、渗透和结合，产