

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

海洋化学进展

Advances in Marine Chemistry

张正斌 刘莲生 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

“十五”国家重点图书
化学进展丛书

海洋化学进展

张正斌 刘莲生 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

海洋化学进展/张正斌, 刘莲生编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

“十五”国家重点图书

(化学进展丛书)

ISBN 7-5025-5833-0

I. 海… II. ①张… ②刘… III. 海洋化学-研究-进展 IV. P734

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 074124 号

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

海洋化学进展

张正斌 刘莲生 编著

责任编辑: 梁虹 成荣霞

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 凌亚男

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 30 字数 571 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5833-0/O · 57

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

进入 21 世纪后, 人类对化学世界的探索和认识不断向新的深度和广度延伸和拓展, 化学学科的发展将迎来新的飞跃, 它必将对人类社会的进步产生更大影响。

近 20 多年来, 我国化学研究的发展取得了显著成绩, 正步入最好的发展时期。化学研究整体水平明显提升, 2002 年 SCI 论文数量已居世界第三位, 论文引用率也在快速增长。我国已组成了具有相当规模的老、中、青相结合的科研人员队伍, 建立了上百个国家和部门重点实验室, 涌现出一批能与国际化学界对话的研究群体。当然, 我们清醒地认识到, 与国际先进水平以及国家经济社会持续快速发展的需求相比, 我们仍存在着不小差距, 面临着极大挑战。在今后 20 年, 我国化学应大幅度提高自主创新能力, 加快提高综合实力, 这样才有可能跻身于化学大国的前列。

为了实现上述目标, 中国的化学界和出版界都在努力做出新的贡献, 化学工业出版社推出的这套《化学进展丛书》就是这种努力的一个部分。“丛书”从化学发展趋势和国家持续发展的需求出发, 选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者广泛关注的重要研究领域, 组织编写并出版《化学学科进展》、《化学生物学进展》、《功能材料化学进展》、《结构材料化学进展》、《能源化学进展》、《环境化学进展》、《天然产物化学进展》、《药物化学进展》、《海洋化学进展》、《地球化学进展》等十本书。希望该“丛书”的出版有助于科研工作者更多地了解和掌握相关学科和领域的发展现状与未来, 能对开展创新性研究工作有所指导; 同时也希望“丛书”有助于青年学生增长更多的近代化学知识, 以适应时代的需求。

为本“丛书”撰稿的专家学者以无私的奉献精神, 付出了辛勤的劳动, 在此对他们表示衷心的感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅、精心编排和修改, 做了大量工作, 在此对他们一并表示诚挚的谢意。

朱道本
2005 年 3 月

前 言

本书是朱道本院士主编的《化学进展丛书》的分册之一。

海洋化学是由化学与海洋学两门一级学科交叉、渗透、结合、发展产生的一门新的二级学科，至今仅约半个世纪，是名副其实的新型的边缘科学。为此，对本书撰写内容要稍作介绍和说明。

科学的发展主要靠创新。然而，科学的创新就是建立在正确处理继承和发展的辩证唯物主义的基础之上。本书第1章导论，即是评论了海洋化学20世纪的主要研究成果，总结了海洋化学发展的自然规律，并对21世纪发展的方向进行预测。

科学创新不仅使学科发展日新月异，而且要能“青出于蓝而胜于蓝”。第2章海水中电解质活度系数的进展即可为范例。20世纪70~80年代海水活度系数计算方法源于化学；但其应用在体系的复杂性和离子强度高达 $I=10$ 等方面则已呈“青胜于蓝”之势。本章中海水活度系数的Monte Carlo法计算和非电解质活度系数研究，使活度系数的理论研究和实际应用达到了21世纪初的又一新的高度。活度系数理论是20世纪下叶物理化学理论的一个重要发展方向，大批中国的物理化学家来到了Pitzer教授门下，对海洋化学则成为震动海洋界和环境界的研究“chemical speciation”的关键参数。其影响自20世纪60年代至今经久不衰。

科学创新要有持久性，能后浪推前浪，不断掀起新高潮。第3章海水中元素的物种化学存在形式即属此类。元素的无机配体存在形式→元素的有机配体存在形式→元素的固体微粒（胶体）配体存在形式，对三个里程碑式的存在形式研究一个超越一个，而海水中元素的物种化学存在形式研究，一直是海洋化学/环境化学的主题内容之一。

科学创新必须要有特点。第4章海水中金属-配位体-固体微粒液-固界面三元配合物研究内容则有明显的中国特色或作者个人特色。作为理论基础的海水中液固界面分级离子/配位子交换理论具有这种特色；在大量的各种各样的 $E(\%)$ -pH值关系曲线的基础上，提出根据 $E(\%)$ -pH值曲线的形状来推断三元配合物的类型也具有这种特色；书中提出的实验测定液-固界面三元配合物的方法，是基于 $E(\%)$ -pH值S形曲线左-右摆动规律，再经数学处理而得。凡此种类，都是编者实验室的长期实验工作的积累的成果。

科学创新中最引人注目的是源创新。在第5章海水微表层化学研究中，提出海水微表层的“原位法”测定方法，发现“海水物理-化学性质突变层”，提出“海水微表层的多层模型”，测定海水微表层的厚度为 $(50 \pm 10) \mu\text{m}$ 等都属海水

微表层研究中源创新成果。这些成果将在海-气界面作用, 物质海-气通量计算以及对气候的影响研究中具有重要的作用。海水微表层化学, 属于海洋化学最新发展前沿之一, 它必将引起广大科技工作者和读者的浓厚兴趣。

科学创新之所以具有无限生机, 重要的一点在于若干新学科之间的不断重新组合, 以促使更新更有生机的新学科的产生, 使其“父、母”级学科获得新生和新发展。第6章海洋生物地球化学即是海洋学、生物学、地学和化学四个一级学科的组合, 或是海洋化学、海洋生物、海洋学、海洋物理、生物化学、地质化学、化学生物学等一系列二级学科的组合。其涉及面之广, 研究内容之新, 所得研究成果之奇妙都是原有的一级或二级学科所不能比拟的。

科学创新的发展, 一般都是从简单到复杂, 从低级到高级, 从无机物质到有机物质。因此, 本书第7章海洋有机物及其生物地球化学就是本书写作时上述原则的具体体现。

科学创新, 一般由不成熟逐步走向成熟。对于在上述发展过程中, 处于过渡状态的科学内容就需要人们的爱护和包涵。本书第8章对海洋生态系化学进行了探讨。海洋生态系化学应包括哪些科学内容, 尚无先例可循。书中介绍的海洋赤潮是当前全球瞩目的海洋灾害, 拿来讨论, 特别是讨论“赤潮化学预测”, 可能尚不成熟。中国沙尘暴与海洋赤潮, 虽都是人们关心的自然灾害, 但积累资料尚少, 讨论它们之间的关系或许也不成熟。至于把1998年诺贝尔奖的明星物质NO, 2003年诺贝尔化学奖的细胞膜水通道和离子通道, 与海洋赤潮机理研究联系起来, 更尚属于初始的研究阶段。如果出现“可笑”的内容, 希望得到同行们的指教和读者们的谅解。这是本书与一般教材的不同之处。

创新就会有风险, 任何新生事物不可能是十全十美的, 本书提出的若干海洋化学新进展可能也不例外, 尚待今后海洋科学的科学实践来检验。书中的不足之处在所难免, 敬请国内外化学界和海洋界同行们和广大读者给予批评指正。

本书以国内外海洋化学的大量文献为基础, 结合作者47年来海洋化学工作的部分(特别是近20年的)成果撰写而成。因此, 对本书作出过贡献的有作者的同事和二十几届的博士研究生和硕士研究生、博士后研究生和国内访问学者约80多人。例如现在在国内工作的当年的博士生王修林、于志刚、姬泓巍、杨桂朋、王江涛、俞志明、赵卫红、吴志坚等教授; 在国外工作的曾是作者研究生的孙铭一、蔡卫君、赵美训、赵宏宾、王伟、孟晓光等博士(部分已为国外大学的终生教授); 以及目前还在作者实验室工作的刘春颖、邢磊、林彩、吴真真等。吴真真和林彩还帮助打印了本书全稿。对他们的帮助作者在此一并敬致谢忱。

张正斌, 刘莲生

2004年于青岛中国海洋大学福山书斋

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 海洋化学定义和范围	1
1.2 海洋化学 20 世纪的发展回顾和 21 世纪展望	4
1.2.1 海洋化学发展简史	4
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	6
1.2.3 海洋化学沿着“深”、“广”两度辩证统一地发展	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	7
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	13
参考文献	19
第 2 章 海水中电解质活度系数的若干进展	23
2.1 Pitzer 理论及其在海水体系上的应用	23
2.1.1 Brønsted-Guggenheim 特殊相互作用模型	23
2.1.2 Pitzer 理论	25
2.1.3 海水活度系数	27
2.2 海水中电解质活度系数研究的最新进展	33
2.2.1 蒙特卡罗 (Monte Carlo) 法简介	33
2.2.2 Lund 等方法的理论和计算方法	33
2.2.3 硬球半径	34
2.2.4 海水模型	35
2.2.5 计算结果和讨论	35
2.3 海水中非电解质活度系数研究的新进展	38
2.3.1 非库仑处理	38
2.3.2 Pitzer 方程的应用	42
2.3.3 混合电解质溶液	44
2.3.4 模拟盐效应	46
2.3.5 半经验方法	51
参考文献	57
第 3 章 海水中元素物种化学存在形式和存在形态	61
3.1 海水化学模型计算方法——化学平衡算法	62
3.1.1 控制海水中元素化学模型或存在形式的主要因素	62
3.1.2 常压下海水化学模型的计算方法和步骤	63

3.2 海水化学模型——海水常量组分的存在形式	65
3.2.1 准备工作	65
3.2.2 计算结果	67
3.3 海水中微(痕)量元素的无机存在形式	70
3.3.1 一般规律	70
3.3.2 定量推算方法	71
3.3.3 典型计算举例	75
3.4 海水中元素的有机存在形式	82
3.4.1 海洋中有机物和有机配位体	83
3.4.2 氨基酸	85
3.4.3 腐殖酸	88
3.4.4 海水中元素有机存在形式	91
3.5 海水中固体微粒配位体的存在形式	97
3.5.1 非生物固体微粒配位体	97
3.5.2 生物相关固体配位体	102
3.6 海水中液-固界面“金属-有机物-固体粒子”三元配合物存在形式	102
参考文献	103
第4章 海水中金属-配位体-固体微粒三元配合物研究进展	111
4.1 概述	111
4.1.1 交换/吸附等温线和等温式——台阶型等温线	111
4.1.2 台阶型 $E(\%)$ -pH 值关系曲线	118
4.1.3 台阶型的液-固界面化学动力学曲线	119
4.1.4 海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论	127
4.2 海水中液-固界面过程的 pH 值效应	137
4.2.1 Kurbatov 作图法	137
4.2.2 离子交换吸附的 pH 值范围法——交换百分率 $E(\%)$ -pH 值关系的 S 形和反 S 形曲线作图法	138
4.2.3 较普遍的 $E(\%)$ -pH 值关系式	141
4.3 $E(\%)$ -pH 值曲线法研究三元配合物的类型	144
4.3.1 三元配合物的分类	144
4.3.2 $E(\%)$ -pH 值曲线法研究三元配合物的类型	146
4.4 S 形曲线左-右摆动规律法实验测定液-固界面三元配合物的稳定常数	154
4.5 液-固界面三元配合物的波谱研究	159
4.6 液-固界面三元配合物的 $E(\%)$ -pH 值曲线的理论定量模式	161
4.6.1 引言	161
4.6.2 反应模式	163

4.6.3	$E(\%)$ -pH 值关系公式	164
	参考文献	169
第 5 章	海水微表层化学和海-气界面作用研究近况	174
5.1	引言	174
5.2	海水微表层的研究方法	175
5.2.1	理论研究方法	175
5.2.2	海水微表层的实验方法	178
5.3	海水微表层的多层模型	182
5.3.1	海水物理-化学性质突变层	184
5.3.2	海水微表层的多层模型	186
5.4	海水微表层的厚度及其实验测定	191
5.4.1	以海水物理-化学突变层为海水微表层厚度的划分和实验测定依据的方法	191
5.4.2	其他测定海水微表层的方法	195
5.5	海水微表层中 Gibbs 吸附定理之异常及海水微表层化学简介	196
5.5.1	海洋微表层生物学简介	197
5.5.2	海洋微表层化学	202
5.5.3	海水微表层的若干综合化学性质研究	213
5.6	大亚湾海水微表层化学-生物学的初步研究	217
5.6.1	大亚湾各层海水中浮游植物的种类和数值分布特征	217
5.6.2	大亚湾海水微表层和次表层的叶绿素 (Chl-a) 的研究	224
5.6.3	大亚湾海水微表层络合容量研究	230
5.7	物质海-气通量计算及其在物质全球循环中的应用	234
	参考文献	235
第 6 章	海洋生物地球化学过程和物质全球循环研究进展	244
6.1	概论	244
6.1.1	简史	244
6.1.2	海洋生物地球化学循环和物质全球变化	245
6.2	海洋中生物圈和生态系原理	268
6.2.1	生态系	268
6.2.2	海洋中的生物圈	273
6.3	全球生物地球化学循环和全球变化	289
6.3.1	元素的全球生物地球化学循环	289
6.3.2	碳、氮、硫、磷关联	289
6.4	碳的海洋生物地球化学循环和碳的全球变化及 CO ₂ 温室效应	290
6.4.1	碳的海洋生物地球化学循环	290
6.4.2	海洋碳循环	292
6.4.3	碳的全球变化与 CO ₂ 温室效应	294

6.4.4	海洋碳循环中的“生物泵 (biological pump)”作用	294
6.5	氮的海洋生物地球化学循环	297
6.5.1	氮的全球循环	297
6.5.2	海洋氮循环	299
6.6	磷的海洋生物地球化学循环	301
6.6.1	磷的全球循环	301
6.6.2	海洋磷循环	301
6.7	硫的海洋生物地球化学循环	302
6.7.1	硫的全球循环	302
6.7.2	海洋硫循环	303
6.8	金属的海洋生物地球化学循环	305
6.9	太平洋的“高营养盐-低生产力问题”和铁假设	308
	参考文献	311
第7章	海洋有机物及其生物地球化学	315
7.1	海洋中的主要有机物	315
7.1.1	概述	315
7.1.2	海洋中的核酸	317
7.1.3	氨基酸、肽和蛋白质	320
7.1.4	腐殖酸	328
7.2	海水溶解有机物的生物地球化学	340
7.2.1	海水中 DOC 的生物地球化学	341
7.2.2	海水中的溶解有机氮 (DON) 和氨基酸	346
7.2.3	海水中的溶解有机磷 (DOP)	350
7.2.4	海水中的溶解有机硫	350
7.3	海洋中的颗粒有机碳和胶体有机物的生物地球化学	358
7.3.1	海洋中的颗粒有机碳 (POC)	358
7.3.2	海洋中的胶体有机物	360
7.4	海洋初级生产力	366
7.4.1	光合作用和呼吸作用	366
7.4.2	海洋的初级生产力	367
7.4.3	新生产力 (NP)	372
7.4.4	Redfield 模型	373
	参考文献	375
第8章	海洋生态系化学探讨	382
8.1	大亚湾生态系化学及其特征	383
8.1.1	大亚湾生态系化学概述	383
8.1.2	大亚湾生态系的 pH 值、碱度和溶解氧	385

8.1.3	大亚湾生态系的无机氮	388
8.1.4	大亚湾生态系的磷酸盐和硅酸盐	391
8.1.5	大亚湾生态系的 N/P 比率	394
8.1.6	大亚湾生态系的叶绿素 a 和初级生产力	397
8.1.7	大亚湾生态系化学性质的综合比较	405
8.2	赤潮的化学研究	411
8.2.1	赤潮概论	411
8.2.2	赤潮的化学预测初探	413
8.2.3	一氧化氮 (NO) 对海洋浮游植物/赤潮藻生长影响的规律及其 化学特征的初步研究	421
8.3	我国沙尘暴与赤潮相关性初探	429
8.3.1	引言	429
8.3.2	我国沙尘暴的时空分布	430
8.3.3	我国沙尘暴的动态变化	431
8.3.4	赤潮的时空分布	433
8.3.5	赤潮的动态变化	435
8.3.6	讨论	435
8.4	海水-生物界面相互作用的几个理论	437
8.4.1	藻类对微量金属元素的吸收	438
8.4.2	藻类与海水界面物质的扩散-反应理论	443
8.4.3	钾离子通道	448
8.4.4	Cl ⁻ Cl ⁻ 氯离子通道 (阴离子通道)	451
8.4.5	水通道	452
8.4.6	展望	455
	参考文献	456
第 9 章 结束语——海洋化学 21 世纪的五大难题		464
	参考文献	466

第 1 章 导 论

1.1 海洋化学定义和范围

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^[1~3]。现将具有代表性的观点分述如下。

海洋化学与化学海洋学的定义和含义在中国大百科全书(大气科学、海洋科学、水文科学卷)^[1]中已经阐明。

海洋化学(marine chemistry)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,并研究海洋化学资源在开发利用中所涉及的化学问题的科学,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。

按中国大百科全书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”条目中进一步的定义与“化学海洋学”条目定义虽然一样,但进一步含义则不尽相同。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。”在“化学海洋学”条目中写道:“化学海洋学有如下几个分支,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。”同时列出六个研究重点。但内容又与“海洋化学”条目中的化学海洋学研究内容不同。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》^[3]一书中给予海洋化学和化学海洋学的定义分别如下。

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物质，如营养盐、N、P 和 Si。同时近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。

化学海洋学定义按联合国教科文组织 1974 年颁发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的化学反应；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。

上述定义的含义是：①海洋化学是研究海水或是海洋里面物质的化学，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，与海洋物理、生物以及地质的关系较少，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，关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。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联络关系。

本书定义：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研究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等。当然，由图 1-2 可见，它们联系的学科亦有不同：海洋化学体系的特点是联系海洋资源化学；化学海洋学特点是联系海洋生物地球化学。至于海洋界面化学与海-气通量和物质全球循环和变化的关系，只有参与研究的人才能悟出其奥秘。

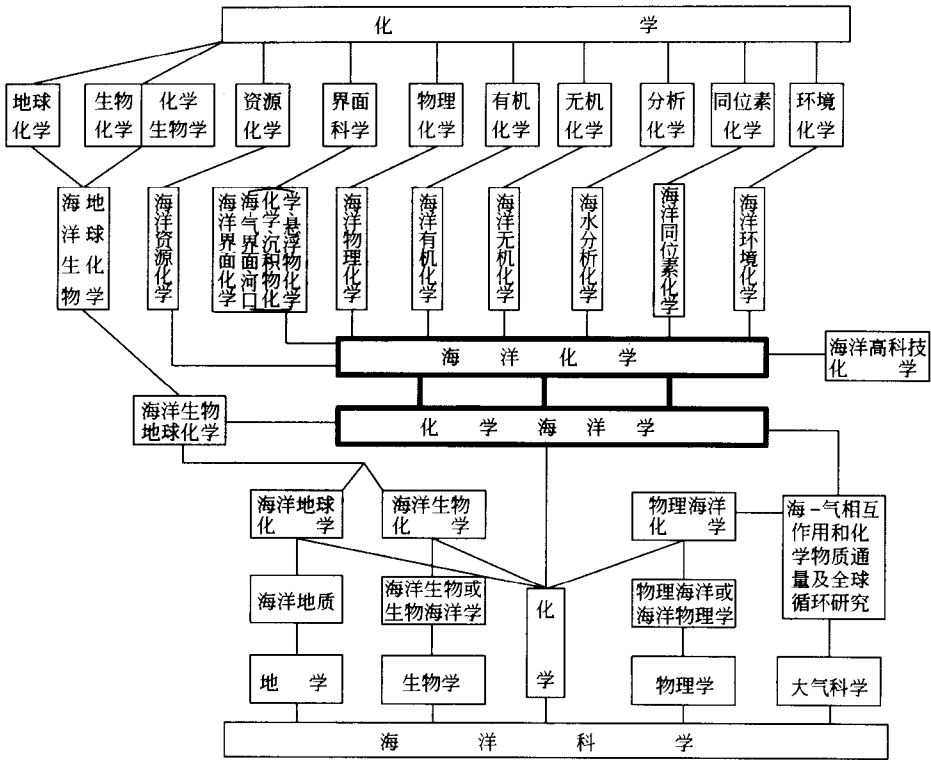


图 1-1 海洋化学/化学海洋学学科体系及其与其他学科的关系

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、机理和变化规律的科学。它与数、理、化、天、地、生一起组成了自然科学的七大基础学科。海洋科学与其他一级学科交叉、渗透和结合，产生了海洋物理或物理海洋学、海洋化学或化学海洋学、海洋生物或生物海洋学、海洋地质学等二级海洋学科；与工程技术相结合产生海洋工程学、海洋高科技等。海洋化学是海洋科学的重要组成部分之一。

海洋化学作为一门独立的学科，已建立了自己独立的理论体系。海洋化学理论体系如图 1-2 所示。

海洋化学理论体系是以《海洋物理化学》^[7]为依据的。以海洋中的无机物和有机物为基本研究对象，由纵横两方面理论内容交叉编制而成。即以化学平衡和化学动力学理论、海洋动力学与物质全球循环原理和生态系原理（或海洋生物地球化学原理）三者为纵线，贯穿全书之始终。以海洋中基本化学作用即海洋界面作用、海洋酸-碱作用、海洋氧化-还原作用、海洋沉淀-溶解作用、海洋络合作用五者为横线，通过海洋中的具体化学物质的分布和运移变化，交叉、渗透和结

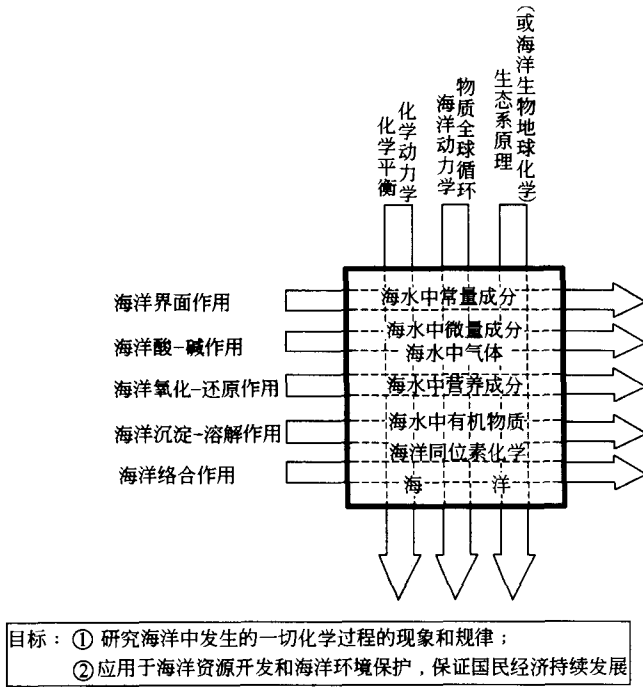


图 1-2 海洋化学理论体系

合，编制成本书。关于上述基本原理和五种理论作用，可参阅《海洋物理化学》和《海洋化学原理和应用》^[1]。

1.2 海洋化学 20 世纪的发展回顾和 21 世纪展望

1.2.1 海洋化学发展简史

在我国古代，公元前 5 世纪的《易经》中，已谈到作为海洋组成的水是“水为天地信，顺气而潮”，说明了水-潮汐-月亮三者的关系^[22]。古代齐国，因海水制盐而成为“七强”之一。生产盐则欲知海洋盐度。据文献记载，在宋仁宗年间（1023—1063）已有用莲子作比重计测定海水盐度。生产海盐目前仍是海洋化学的内容之一。

系统地进行海洋化学综合调查是始于 1873~1876 年美国“挑战者”号首航大西洋、太平洋和南大洋的全球性航行，航程 12 万千米。调查内容有海洋气象要素、水温、海流、海水化学成分、海洋生物和海底沉积物等。这次采取的水样，从海面直到 1500m 深，可以认为它对近代海洋化学的建立起了重要作用。在此之前，1670 年前后英国 R. 波意耳研究了海水的含盐量和海水密度变化的关

系。1770年法国A. L. 拉瓦锡测定了海水的成分。这些可看成海洋化学研究的开始。1819年, A. M. 马塞特分析了大西洋、北冰洋、黑海、波罗的海等14个水样, 发现 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 等5种成分, 在不同水样中的含量虽不相同, 但它们之间在每一水样中的比值是近似守恒的, 并指出海水主要溶解组成有近似恒比关系。1884年, W. 迪特马尔(Dittmar)发表了他对1873~1876年间“挑战者”号采集的77个水样的分析结果, 进一步证实海水中7种主要成分的含量之间具有恒比关系。这是海洋化学学科本身的第一个定律——海水中主要溶解成分的恒比定律。此后, 1893年挪威“前进”号深入北冰洋达北纬 $86^{\circ}14'$, F. 南森发明颠倒采水器, 沿用了近70~80年。1925~1927年, 德国“流星”号进行海洋物理调查, 揭示了大洋中脊和裂谷、海洋环流和大洋热量、水量平衡的概况。1947~1948年, 瑞典“信天翁”号历时15个月对赤道海洋进行调查, 并使用放射性同位素测沉积物的生成年代和沉积速率等进行海洋地球化学研究。1949~1958年, 苏联“勇士”号进行太平洋调查, 发现最深达11034m的马里亚纳海沟, 并开始了深海的海洋化学研究。在海洋调整研究工作进行的同时, 建立了一系列的海洋化学研究方法, 例如1900年前后, 丹麦M. 克纽森(Knudsen)等建立了氯度、盐度和密度的测定方法。20世纪30年代芬兰K. 布赫(Buch)建立了海水中碳酸盐体系中各种存在形式的浓度的计算方法。英国H. W. 哈维(Harvey)在系统研究了海水中N、P、Si等元素的无机盐对浮游生物的营养作用的基础上, 1955年出版了名著《海水的化学与肥度》(The chemistry and fertility of sea water)^[21]等。综上所述, 直到20世纪中叶, 海洋化学家主要从事海洋元素含量和分布的初步工作和对营养盐化学的描述性工作等, 海洋化学在海洋学科中的地位只是辅助于海洋物理和海洋生物学的研究。在近万年的海洋化学研究中, 虽日趋成熟, 已经测定了海水主要成分, 对海水的一些基本性质有了初步了解, 但是海洋化学尚未成为一门独立的海洋科学中的重要分支学科。

海洋化学欲成为一门独立的学科, 必须建立自己独立的理论体系。海洋物理化学是海洋化学理论体系的核心。在1959年纽约的国际海洋大会上, 瑞典著名物理化学家L. G. 西伦(Sillen)^[23]作了“海水物理化学”的演讲, 对海水中的沉淀-溶解作用、氧化-还原作用、酸-碱作用、络合平衡作用等各类化学平衡进行了定量研究, 提出了一些新观点和新的海水化学模式。1961年R. M. 加勒尔斯(Garrels)^[24]应用化学平衡原理和活度系数计算方法建立了“海水化学模型”。1972年A. 席里诺(Zirino)等把上述方法推广到海水中微量元素的化学存在形式(chemical speciation)研究上。近年来, 有机配体、固体微粒配体等的配合物生成, 固-液界面“金属-有机物-固体粒子”三元配合物的生成, 使海水中常量和微量元素存在形式的研究日趋完善。这些研究已成为海洋环境化学的理论核

心。1958年E. D. 戈德堡 (Goldberg) 应用“稳态原理”研究海水中元素的逗留时间, 20世纪60~70年代, W. S. 布鲁克尔 (Broecker) 等提出箱式模型^[25], 并用来讨论CO₂和“温室效应”。1974~1987年, 中国张正斌和刘莲生提出“海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论”(获1987年第3届全国自然科学3等奖, 国家教委科技进步1等奖), 应用于研究海水中溶解金属和非金属离子与固体粒子的交换吸附平衡和化学动力学问题, 该理论也是海水综合利用研究中应用交换吸附法提取海水中微量物质(例如海水提取U)的理论基础。在上述研究基础上, 1989年张正斌、刘莲生的专著《海洋物理化学》^[7]的出版, 是海洋化学作为一门独立学科的又一新标志。

20世纪50年代后期, 海洋调查研究工作进入了有领导的国际合作新阶段。1957年成立了海洋学研究委员会(SCOR), 是国际科学联合会的一个下属组织。1960年联合国教科文组织建立了政府间海洋学委员会(IOC), 组织和协调海洋考察和研究计划。例如, 1971~1980年“国际海洋调查十年规划(IDOE)”, 进行了“海洋断面地球化学研究(GEOSECS)”。1990~2000年以来与海洋化学有关的其他研究计划, 例如, 全球变化研究计划(IGBP)^[40~45], 全球海洋通量联合研究(JGOFS)^[45~47], 海岸带海陆相互作用计划(LOICZ), 全球海洋真光层计划(GOEZS), 热带海洋与全球大气(TOGA), 全球海洋生态动力学研究(GLLBEC), 全球海洋观测系统(GOOS)^[42]等, 形成了广泛国际合作的新局面。上述诸研究计划, 在20世纪末相继阶段性结束。例如JGOFS在2003年于美国华盛顿召开了会议, 一方面进行了阶段性总结, 另一方面对海洋元素地球化学研究作探讨。但是, 全球碳循环的研究不会中断^[46,49], 21世纪初开始了“表面海洋-低层大气研究(surface ocean-lower atmosphere study, JGOFS)”。

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

海洋化学发展史有如下特征。

- ① 20世纪60年代以前, 主要是海洋化学的现场调查时期。
- ② 60年代开始, L. G. 西伦教授等把化学热力学、化学平衡理论引入海洋化学, 使海洋化学开始走上量化、理论化和演绎化的发展时期, 初步建立了海洋物理化学理论体系。
- ③ 70~80年代, 海洋化学与海洋科学的其他分支学科, 分后又重合, 即相互交叉、渗透和结合, 进行全球性综合考察。例如GKSECS、CO₂和温室效应等。海洋化学进入再实践时期。
- ④ 70~80年代至90年代初, 海洋化学又一次进入上升到理论的时期。这一时期的特征是一系列海洋化学专著的出版。例如J. P. 赖利(Riley)和G. 斯基罗(Skirrow)主编的《化学海洋学(chemical oceanography)》(已出版10