

中国现代海洋科学丛书

海洋化学

(上卷)

MARINE CHEMISTRY (Volume I)

张正斌 刘莲生 主编

山东教育出版社

中国现代海洋科学丛书

海洋化学

(上卷)

MARINE CHEMISTRY (Volume I)

张正斌 刘莲生 主编

7810105
山东教育出版社



图书在版编目(CIP)数据

海洋化学/张正斌等主编. —济南:山东教育出版社, 2004
(中国现代海洋科学丛书)

ISBN 7-5328-4797-7

I. 海... II. 张... III. 海洋化学 IV. P75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 000430 号

中国现代海洋科学丛书
海洋化学(上卷、下卷)
张正斌 刘莲生 主编

出 版 者: 山东教育出版社
(济南市纬一路 321 号 邮编:250001)
电 话: (0531)2092663 传真: (0531)2092661
网 址: <http://www.sjs.com.cn>
发 行 者: 山东教育出版社
印 刷: 山东新华印刷厂
版 次: 2004 年 12 月第 1 版第 1 次印刷
印 数: 1—2000
规 格: 787mm×1092mm 16 开本
印 张: 50.25 印张
插 页: 1 插页
字 数: 843 千字
书 号: ISBN 7-5328-4797-7
定 价: 85.50 元

(如印装质量有问题, 请与印刷厂联系调换)

主 编 简 介

张正斌, 1935年5月9日生, 上海市人。现任青岛海洋大学教授、化学化工学院名誉院长、海洋化学研究所所长。曾任国家教委科技委员会委员和教学指导委员会成员、海洋科学学科组副组长, 中国化学会、中国海洋学会、海洋湖沼学会、中国海洋化学会理事、常务理事、副理事长, 中国科学院南海海洋研究所兼职研究员(1984年至今), 国家海洋局(厦门)第三海洋研究所兼职研究员。1958年北京大学化学系毕业, 1978年越级晋升副教授, 1983年晋升教授。1983年9~12月任美国俄勒冈州立大学海洋学客座教授, 1993、1994、1996、1997年四次以客座教授身份在台湾中山大学等学校讲学。1986年建海洋化学博士点并任博士研究生导师。1991年博士后流动站导师。主要成果包括建立海洋物理化学和海洋界面化学; 主持完成国家“八五”、“九五”攻关项目。完成国家自然科学基金重点基金和基金项目10项。独创性成果有海水中液—固界面分级离子/配位子交换理论、液—固界面三大介质效应、液—固界面三元络合物的物理化学系列研究、海洋微表层的物理化学和多层模型、海洋化学微观结构参数研究、海洋化学分形研究等。已出版专著15部、学术论文270篇。所著《海洋物理化学》是国内外第一部海洋物理化学专著。40多篇论文被SCI收录。获1978年全国科学大会奖和1987年第三届国家自然科学奖三等奖; 国家教委科技进步奖一等奖(1986年)、二等奖(1990年)、三等奖(1994年); 国家“八五”攻关优秀成果奖(国家计委、国家科委、财政部); 中国科学院科技成果一等奖(1997年); 教育部高校自然科学奖二等奖(2001年); 国家海洋局创新成果二等奖(2003、2004年)以及山东省科技进步奖等近20项奖励。获1986年国家级有突出贡献中青年专家称号, 1990年国家科委、国家教委先进科技工作者称号, 1993年全国优秀教师以及2003年首届(高校)国家级教学名师等十几项荣誉称号。所讲授海洋化学被评为国家级精品课程。

刘莲生, 1935年8月生, 湖南长沙人。现为青岛海洋大学教授, 山东省重点实验室——海洋物理化学实验室主要负责人之一。1958年北京大学化学系毕业, 1991年晋升教授。主要研究方向是海洋物理化学、海水富集和分离化学。完成国家“八五”、“九五”攻关项目、国家自然科学基金项目8项。获1978年全国科学大会奖, 1987年第三届国家自然科学奖三等奖, 部、省级科技进步奖十几项。出版专著9部、发表学术论文约160篇。获1992年山东省“三八红旗手”和1993年青岛市巾帼英雄等荣誉称号, 1993年获国务院政府特殊津贴。

内 容 简 介

海洋化学是海洋学和化学相互交叉和渗透而形成的一门新的边缘学科。其内容涉及海水圈、大气圈、岩石(沉积物)圈和生物圈;辐射到数、理、化、天、地、生等自然科学一级基础学科。在海洋化学领域寄托着 21 世纪国民经济可持续发展的希望。

本书分四篇:第一篇导论,对 20 世纪海洋化学做了概括性总结;又对 21 世纪海洋化学的发展做了原则性预测。第二篇是实践篇,主要总结国内外描述性海洋化学的最新成果。该篇共九章,内容包括:海洋的形成;海水的化学组成;海洋中常量元素、微量(痕量)金属、营养元素、有机物、放射性元素和气体等的地球化学;以及有关元素的分布规律和理论。第三篇是理论篇,主要总结海洋化学的理论成果,其中囊括了著者 40 年来的研究成果。该篇共三章。第一章为海洋中的反应,内容包括:海水中离子与水的作用——水化作用;海水中离子与离子的相互作用——海水活度系数;海水化学模型——海水中元素的存在形式。第二章为海洋中的过程和机理,内容包括:海洋中液—固界面作用和分级离子/配位子交换理论;海水中液—固界面“金属—有机配体(无机配体)—固体粒子”三元络合物;海洋—大气界面和海洋微表层化学;海水—海洋生物界面过程。第三章为物质全球循环和变化。第四篇探讨海洋化学的未来。

本书可供从事化学、海洋科学(海洋化学、物理海洋、海洋生物、海洋地质、海洋水产等)和环境科学等领域的科技工作者和大专院校师生参考。



▲ 丛书编委会部分成员合影，前排左起第四位为中科院资深院士、丛书总主编曾呈奎，前排右起第二位和左起第一位分别为本册主编张正斌、刘莲生。

丛书编委会

顾 问 宋 健

总 主 编 曾呈奎

副总主编 孙 斌 张正斌

编 委 (以姓氏笔画为序)

王 涛 刘智深 孙 斌 杨子赓

邹景忠 郑一钧 张正斌 张培军

侍茂崇 徐鸿儒 曾呈奎

总序言

我承蒙大家的推崇来担任《中国现代海洋科学丛书》的总主编,感到很荣幸。同时我作为为之奋斗 70 多年的老海洋科技工作者,看到这套丛书出版自然感到由衷的高兴。《中国现代海洋科学丛书》共 9 部:《海洋生物学》、《海洋物理学》、《物理海洋学》、《海洋化学》、《海洋地质学》、《海洋环境科学》、《海洋工程》、《海洋经济学》和《中国海洋学史》。以上各部学术专著,系统地全面地概述了各个学科 100 年来,特别是新中国成立后 50 年学科建设和发展及其学术研究成果,展示了 21 世纪面临的前沿问题,探讨了解决的途径。经著名专家、著名学者评审,称它们“既有理论创新意义,又有指导实践的实用价值。达到国际先进水平”。各部专著的主编都是我国海洋科学有关方面造诣较深、颇有建树的知名专家学者。这些专著,是他们致力于海洋科研和实践几十年的一个总结,也是留给后人的一笔宝贵财富。

目前,在人口膨胀、资源短缺和环境污染日益突出的背景下,世界上有 100 多个沿海国家把开发海洋作为基本国策,作为加快经济发展、增强国家实力的战略选择。

近 20 年来,沿海各国加快了海洋经济发展的步伐。1980 年世界海洋产值约 3 400 亿美元,到 1990 年达到 6 700 亿美元,10 年翻了将近一番。20 世纪 90 年代以来,世界海洋经济产值平均每年的增长速度为 11%。海洋经济已日益成为世界各国国民经济的重要组成部分。根据这种发展趋势,一些有识之士普遍认为:21 世纪世界将进入海洋开发新世纪。在新世纪之初出版这套丛书,它的重要意义是可想而知的:它不仅将推动我国海洋科学理论的研究,而且必将促进我国海洋科学和海洋经济的发展,促使人们遵循客观规律,更加健康地开发海洋。

开发海洋必须坚持资源开发利用与生态环境保护同时并举,实现可持续发展战略。这是当代人类面临的双重历史使命,是人类经历了无数痛苦的磨难、总结正反两方面的经验得出的,应当成为人类海洋资源开发与保护必须遵循的规律。海洋是浩瀚的,它的面积占地球表面积的 70% 以上,海洋资源极其丰富,是资源的宝库、生命的源泉。但实践还告诉我们,海洋资源也是有限的,并不是取之不尽、用之不竭的,海洋环境的承载力也是有限的。众所周知,对海上倾废造成了海洋污染,无限量的捕捞造成了渔业资源枯竭,二氧化碳、甲烷等温室气体大量排放造成了全球变暖,这些教训难道还不应该汲取吗?

海洋开发与保护必须依靠科技进步。由于海洋环境的特殊性,人的天然器官不能适应海洋开发的需要,必须依赖科学技术;尤其是现代海洋开发,没有现代先进的技术装备,就不能进行大深度和高层次的海洋开发。美、英、日、法国相继提出优先发展海洋科学基础理论和高新技术,以增强其开发管理海洋的能力。世界临海各国均把合理开发利用海洋作为求生存、求发展的战略决策,加大了海洋科技和资金的投入。我国是海洋大国,海洋开发是我国今后的主战场。为此必须加强海洋科技的投入,集中优势力量开发重点基础理论研究和应用基础研究,充分提高我国海洋科学的整体水平和国际竞争力;突出重点,以近海和大陆架区域研究为主,适度向大洋拓展;抓住机遇,融入海洋科学全球化,积极参加全球化研究;加大经费投入,建立国家海洋科学创新的思想库和人才库,把“青岛·中国海洋科学研究中心”建设好。

海洋是全球来往的通道,是资源的宝库,是兴国的发祥地,是人类新的生存空间。把我国新世纪发展战略纳入到海洋强国的轨道上来,是顺乎潮流的强国之道。沿海国家的政治、经济、军事无可选择地与海洋联系在一起,国家的兴衰荣辱也无可选择地与海军力量联系在一起。海洋和海军实际上成了国家战略问题。目前世界正处于和平与发展时期,我国将利用这个国际环境进行现代化建设。但世界并不太平,进入 20 世纪 90 年代以来,世界上影响最



大、范围最广又难以解决的热点多发生在海洋上或沿海地区。《海洋法国际公约》生效后,世界各国围绕海洋权益的争夺不断升温,我国海洋权益也面临着严峻挑战,存在着资源被掠夺、岛屿被侵占、国土被分割以及多元化威胁的局面。所以,海洋强国战略事关国家的主权和权益、经济和安全,关系着民族的兴衰。海洋活动本质上是开放性、商业性的活动,它与市场经济、与经济全球化有着天然的联系。我们要利用海洋加强与世界各国的贸易往来和文化交流,促进海洋经济发展。同时,要加快海军现代化建设,改进武器装备,使我国海军成为海防安全的坚强柱石。

我们这套丛书,虽然经过众多专家学者精心努力,但肯定还会有缺点和错误,有一些不尽人意的地方。我们期盼着广大读者提出宝贵意见和批评,也希望就不同学术观点展开讨论,更希望看到更高水平的海洋科学论著问世,让我们为人类海洋事业不断前进不断做出贡献!

山东教育出版社是荣获“全国优秀出版社”的出版社之一,“出精品、成系列、重积累、见长效”是该社的出版特色。这次他们以极大的热情、最高的标准、百倍的努力来策划、编辑、出版《中国现代海洋科学丛书》,付出了很大的心血和资金。值此丛书出版之际,我谨代表编委会对他们的敬业精神表示钦佩,并致以衷心的感谢。

李奎

2004年4月18日

前 言

海洋化学著作至今已有十几部之多,内容各有千秋、蔚为大观。但本书仍有自己的特点,材料之取舍安排也反映了著者之见解和兴趣所在。故对各篇章略做说明。

第一篇是导论。对 20 世纪的海洋化学做了概括总结,对 21 世纪海洋化学做了原则性预测。何谓海洋化学?何谓化学海洋学?迄今国内外研究者各执己见;海洋化学的理论体系也不统一。本书则一改故辙,独树一帜,建立以“化学平衡和化学动力学—海洋生态系原理—物质全球循环和变化”为纵线,以“五大化学作用”为横线,二者交织而成的海洋化学理论体系。能否为国内外海洋化学界所认可,著者拭目以待。第二篇是实践篇,主要总结国内外描述性海洋化学的最新成果。共九章,包括海洋的形成、海水的化学组成、海水中常量元素、微(痕)量金属、营养元素、有机物、放射性元素和气体等的地球化学,以及第九章有关元素分布的规律和理论。这一篇的内容特点包括:① 国内外资料并重;② 资料新(截止到 2004 年);③ 把实践初步上升到规律和理论。许多初学者往往数典忘祖,学完海洋化学还对海洋的形



成和海水化学组成的来龙去脉把握不清楚,为此写了第一、二章。第三至第八章中着力写了第四章和第六章,因为这不仅仅是目前最生机勃勃地发展中的内容,而且还是 21 世纪海洋化学家们所殷殷期盼有所突破的内容。第九章则体现了本书的特点,突出了中国学者的成就。第三篇是理论篇,主要总结海洋化学的理论成果,其中包括著者 40 年来的研究成果。本篇共三章。第一章介绍海洋中的化学反应,包括水分子之间的反应;水分子与海水溶质离子间的反应;离子与离子间的静电效应;金属离子与无机配位体、有机配位体、固体配位体和生物配位体之间的络合作用等等。第二章讨论海洋中千变万化的过程。本书集中在液—固界面、海—气界面和海水—海洋生物之间的作用过程和机理等方面。其中海水中液—固界面分级离子/配位子交换理论、海水中化学过程的介质效应、S-型曲线左—右摆动规律、液—固界面金属—有机物—固体粒子三元络合物的系列研究、海洋的海水微表层多层模型、物质海—气通量新计算方法等等是作者所毕生致力研究的领域,目前已在海水综合利用和交换吸附法提取钾和铀等元素、黄河口等河口研究、大亚湾生态系生成和调控机制等方面的应用上已初见成效。但可能因作者的偏爱,管窥蠡测之处在所难免,希望得到读者的批评指正。一门新兴学科的发展是难以预测的,这不仅是因为海水组成繁杂且反应变化莫测,其过程似万马奔腾而使其机理研究往往徒劳无功,而物质全球循环和变化经常万象更新,再加上因海洋生物的作用而捉摸不定,使得“展望”难上加难。因此著者在第一篇中对 21 世纪的海洋化学作了粗线条描绘后,只能在第四篇中再进一步用“欲穷千里目,更上一层楼”的方式来启发读者。

在拙著《海洋物理化学》的前言中,我们写道:“如果用一个圆圈代表本书所写的内容,则圆圈之外是那么多的空白,对作者来说就意味着无知。圆圈越大,它与外界空白的接触面也越大。”海洋化学作为二级学科,一定比三级学科海洋物理化学的圆圈要大得多,在撰写本书时,比在撰写《海洋物理化学》时更感到我们学识水平之不足。因此,本书的缺点和错误在所难免,敬请国内外海洋化学家和广大读者批评指正。

张正斌 刘莲生

2004 年春于青岛八关山福山书斋

目 录

前言	(1)
----------	-----

第一篇 导 论

第一章 海洋化学发展简史	(3)
第一节 海洋化学发展简史概述	(3)
第二节 海洋化学发展的特征	(5)
第二章 海洋化学理论体系	(10)
第三章 海洋化学在国民经济发展中的地位和应用	(12)
第一节 海洋资源的开发利用	(12)
第二节 海洋环境问题	(15)
第四章 海洋化学与化学海洋学	(17)
第五章 海洋化学的发展预测和展望	(21)
第一节 海洋化学的深入发展和高度综合促使 一系列新边缘学科的形成	(21)
第二节 海洋/环境界面的海洋化学	(22)
第三节 海洋化学不断向纵深发展	(25)
第四节 中国海洋经济可持续性发展	(26)

参考文献	(28)
------------	------

第二篇 海洋的化学组成和元素海洋化学

第一章 海洋的形成	(33)
第一节 太阳系物质的含水量	(33)
第二节 地球的形成——地球物质集积过程	(36)
第三节 海洋的形成——地球的表层水和内部水	(36)
第二章 海水的化学组成	(39)
第一节 原始海水的化学组成	(39)
第二节 现代海水的化学组成	(43)
第三节 海水化学组成变迁的 Sillén 模型	(48)
第四节 洋中脊水热流的化学组成及其与海水混合	(51)
第三章 海洋中的常量元素	(59)
第一节 海水中常量元素的 Marcet-Dittmar 恒比规律	(60)
第二节 海洋的盐度、氯度和盐度结构	(62)
第三节 海洋碳酸盐体系	(68)
第四节 海洋中的硅酸盐	(78)
第四章 海洋中的微量元素和痕量元素	(83)
第一节 引言	(83)
第二节 I A、II A 族元素	(84)
第三节 III A、IV A 族元素	(90)
第四节 V A、VI A 族元素	(102)
第五节 VII A 族元素	(111)
第六节 I B、II B 族元素	(114)
第七节 过渡元素	(141)
第五章 海洋中的营养元素	(178)
第一节 海水中的氮	(179)
第二节 海水中的磷	(199)
第三节 海水中的硅	(219)
第六章 海洋中的有机物	(233)
第一节 海洋中的溶解有机物	(235)
第二节 海洋中的颗粒有机物	(281)
第三节 中国近海的有机物质	(290)

第四节 海洋有机物研究的前景	(309)
第七章 海洋中的同位素	(319)
第一节 稳定同位素的海洋化学	(320)
第二节 放射性同位素的海洋化学	(331)
第三节 同位素在海洋学上的应用	(358)
第四节 GEOSECS——地球化学海洋部分研究	(367)
第八章 海水中的气体	(376)
第一节 海水中的非活性气体	(376)
第二节 海水中的溶解氧	(382)
第三节 海水中的二氧化碳	(394)
第九章 海洋中元素分布的规律性和理论	(421)
第一节 Whitfield-张正斌分类	(421)
第二节 Bruland 分类	(423)
第三节 一种理论模式	(428)
第四节 元素间的相关性	(433)
第五节 海水中的线性自由能关系及其应用	(440)
第六节 天然水痕量金属离子的均匀分布规律	(447)
参考文献	(452)

第三篇 海洋中的反应、过程和循环

第一章 海洋中的反应——海洋中化学物种存在形式	(465)
第一节 离子水化作用——海水中离子与水的相互作用	(466)
第二节 海水活度系数的理论和计算	(488)
第三节 海水化学模型和海水中元素的存在形式	(505)
第二章 海洋中的过程和机理	(552)
第一节 海洋中液—固界面过程和作用——海水中分级离子/配位子 交换理论	(553)
第二节 海水中液—固界面“金属—有机物—固体粒子”三元络合物	(627)
第三节 海—气界面过程	(652)
第四节 海水—海洋生物界面过程和作用	(689)
第三章 物质全球循环和变化	(706)
第四章 小结	(718)



参考文献	(720)
------------	-------

第四篇 欲穷千里目 更上一层楼

第一章 大亚湾生态系的“低营养盐—高生产力”现象	(741)
第二章 对海洋化学发展的几点看法	(753)
第一节 海洋初级生产力	(753)
第二节 铁假设	(756)
第三节 海洋光化学/自由基化学	(761)
第四节 小结	(764)
参考文献	(766)
附表 海水和海洋生物中元素量、元素的主要存在形式和分布类型	(769)

Contents

Preface	(1)
----------------------	-----

Part I Introduction

Chapter 1 The Brief History of Marine Chemistry	(3)
Section 1 The Summary of the Brief History of Marine Chemistry	(3)
Section 2 The Characteristic of the Development of Marine Chemistry	(5)
Chapter 2 The Theory System of Marine Chemistry	(10)
Chapter 3 The Status and Application of Marine Chemistry in the Development of National Economy	(12)
Section 1 The Exploitation and Use of Marine Resources	(12)
Section 2 The Issue of Marine Environment	(15)