

中国现代海洋科学丛书

海洋化学

(下卷)

MARINE CHEMISTRY (Volume II)

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

(下卷)

MARINE CHEMISTRY (Volume II)

张正斌 刘莲生 主编

781117/06

山东教育出版社



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。

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)



Chapter 4	Marine Chemistry and Chemical Oceanography	(17)
Chapter 5	The Forecast and Prospect of the Development of Marine Chemistry	(21)
Section 1	The Development and Synthesis of Marine Chemistry Accelerates the Establishments of a Series of New Edge Subjects	(21)
Section 2	The Marine Chemistry of the Ocean/Environment Interface	(22)
Section 3	The Development of Marine Chemistry Goes into Depth	(25)
Section 4	The Sustainable Development of Marine Economy of China	(26)
References		(28)

Part II The Chemical Composition of Ocean and Elementary Marine Chemistry

Chapter 1	The Formation of the Ocean	(33)
Section 1	The Moisture of Substances in the Solar System	(33)
Section 2	The Formation of the Earth: the Aggregation Process of Substances on the Earth	(36)
Section 3	The Formation of the Ocean: the Surface Water and the Interior Water on the Earth	(36)
Chapter 2	The Chemical Composition of Seawater	(39)
Section 1	The Chemical Composition of the Primitive Seawater	(39)
Section 2	The Chemical Composition of the Current Seawater	(43)
Section 3	The <i>Sillen</i> Model of the Changes of Chemical Composition of Seawater	(48)
Section 4	The Chemical Composition of the Hot Springs in Oceanic Ridges and Their Mixing with Seawater	(51)
Chapter 3	Major Elements in Ocean	(59)
Section 1	Major Elements in Seawater and the <i>Marcet-Dittma</i>	

Principle	(60)
Section 2 Salinity, Chlorinity and Salinity Distribution in Ocean	(62)
Section 3 The Carbonate System in Ocean	(68)
Section 4 Silicates in Ocean	(78)
Chapter 4 Minor Elements and Trace Elements in Ocean	(83)
Section 1 Introduction	(83)
Section 2 The Elements of Group 1 and Group 2	(84)
Section 3 The Elements of Group 13 and Group 14	(90)
Section 4 The Elements of Group 15 and Group 16	(102)
Section 5 The Elements of Group 17	(111)
Section 6 The Elements of Group 11 and Group 12	(114)
Section 7 The Transition Elements	(141)
Chapter 5 The Nutrient Elements in Ocean	(178)
Section 1 The Nitrogen in Seawater	(179)
Section 2 The Phosphorus in Seawater	(199)
Section 3 The Silicon in Seawater	(219)
Chapter 6 Organic Substances in Ocean	(233)
Section 1 The Dissolved Organic Substances in Ocean	(235)
Section 2 The Particulate Organic Substances in Ocean	(281)
Section 3 The Organic Substances in Coastal Waters of China	(290)
Section 4 The Prospect of the Research of Organic Substances in Ocean	(309)
Chapter 7 Isotopes in Ocean	(319)
Section 1 Stable Isotopes in Marine Chemistry	(320)
Section 2 Radioactive Isotopes in Marine Chemistry	(331)
Section 3 The Application of Isotopes in Oceanography	(358)
Section 4 GEOSECS: the Research into Ocean Geochemistry	(367)
Chapter 8 Gases in Seawater	(376)
Section 1 The Inert Gases in Seawater	(376)



Section 2	The Dissolved Oxygen in Seawater	(382)
Section 3	The Carbon Dioxide in Seawater	(394)
Chapter 9	The Distributing Patterns and Theories of Chemical Elements in Ocean	(421)
Section 1	The <i>Whitfield - Zhang Zhengbin</i> Classification	(421)
Section 2	The <i>Bruland</i> Classification	(423)
Section 3	A Theory Model	(428)
Section 4	The Elementary Interrelation	(433)
Section 5	The Linear Free Energy Relationship and Its Application in Seawater	(440)
Section 6	The Even Distribution Principle of Trace Metal Ions in Natural Water	(447)
References		(452)

Part III The Reactions, Processes and Cycles in Ocean

Chapter 1	The Reactions in Ocean; the Chemical Speciations in Ocean	(465)
Section 1	The Hydration of Ions: the Interaction Between Ions and Water in Seawater	(466)
Section 2	The Theory and Calculation of the Activity Coefficient of Seawater	(488)
Section 3	The Chemical Models and Elemental Species in Seawater	(505)
Chapter 2	The Processes and Mechanism in Ocean	(552)
Section 1	The Interfacial Processes and Actions on the Liquid-Solid Interface: the Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange Theory of Seawater	(553)
Section 2	The "Metal-Organic Matter-Particle" Ternary Complex on the Liquid-Solid Interface in Seawater	(627)
Section 3	The Sea-Atmosphere Interfacial Processes	(652)
Section 4	The Seawater-Marine Biota Interfacial Processes and Actions	(689)



Chapter 3	The Global Cycle and Changes of Substances	(706)
Chapter 4	Brief Summary	(718)
References		(720)

Part IV To Gaze unto Infinity, Go Mount, Another Story Still

Chapter 1	The “Low Nutrients – High Productivity” Phenomenon in Dayawan Ecosystem	(741)
Chapter 2	Some Views to the Development of Marine Chemistry	(753)
Section 1	The Primary Productive Force in Ocean	(753)
Section 2	The Iron Hypothesis	(756)
Section 3	Photochemistry/Radical Chemistry of the Ocean	(761)
Section 4	Brief Summary	(764)
References		(766)
Appendix		(769)

第一章 海洋中的反应——海洋中化学物种存在形式

海洋中的反应是指海水中化学组分(水分子和液态水、金属和非金属的正离子和负离子、有机物和高分子化合物、“纳米”胶体粒子等)相互之间的化学作用和反应。如果反应的结果是生成比较稳定的离子对或络合物,则被称为化学元素或有机物的“化学物种存在形式(chemical speciation)”,以与环境科学上的“形态(form)”相区别。

遵循由简单到复杂的认识论,本章将依次论述:离子水化作用——海水中离子与水的相互作用;海水活度系数——海水中离子—离子相互作用的综合权衡;海水化学模型——海水中主要溶解成分间相互作用模型;海水中微量元素无机配体的物种存在形式;海水中有有机配体的物种存在形式;海水中固体配体的物种存在形式和液—固界面“金属—有机配体(或无机配体)—固体微粒”三元络合物。本章内容包括了著者 40 年来的研究成果,可参阅文献[1~9]。

第一节 离子水化作用——海水中离子与水的相互作用

海水是中等浓度的混合电解质溶液。电解质和水都很重要,离子水化是以研究海水中离子与水相互作用为其主要任务的。研究离子水化可以帮助我们了解海水的微观结构。

离子水化产生两种影响:① 溶剂对溶质的影响,结果溶液中自由水分子数量减少,增加了离子体积,因而对海水活度系数、电导等有不可忽略的影响;② 溶质对溶剂的影响,如图 3-1-1 所示的 3 种水化模型,它能破坏邻近水层的固有结构——四面体结构。产生第一水化层和第二水化层,水对离子产生定向运动和排列,会使介电常数等发生变化。总之,离子水化对海水物理—化学性质,对海水中络合物的生成,对海水中化学反应的速率和机理等都有一定的影响。

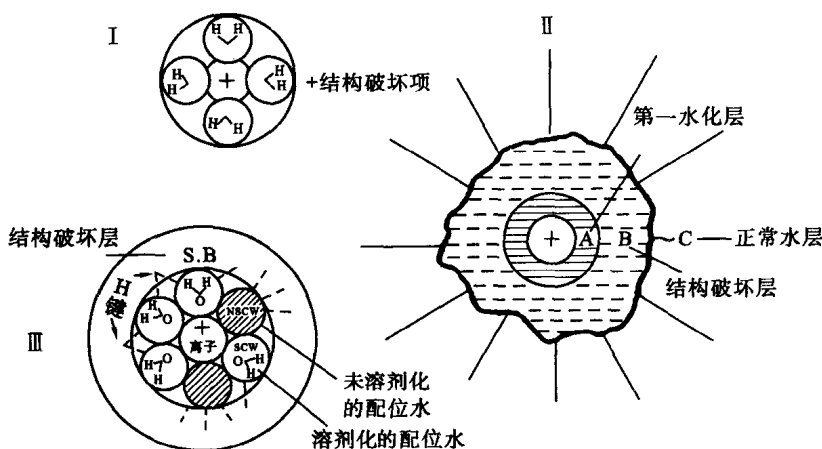


图 3-1-1 海水中离子水化的不同水化层的 3 种模型

I. Bernal-Fowler 模型; II. Frank-Evans-Wen 水合层双区模型;

III. Brockris-Saluja 两类配位水模型

关于离子水化数的实验测定方法,请读者参阅文献[1]中第四章。

离子水化的热力学模型主要有三个。在此只介绍离子水化的结构水化模型。

本书中,我们介绍的离子—溶剂相互作用的结构水化模型主要有四个。

Born 的水化模型没有考虑水分子的结构^[1]。近年来人们对水分子的结构有了进一步的认识(详见图 3-1-1),随后“水化作用的结构理论”也有了相应的发展,诸如“离子—偶极相互作用模型”、“离子—四极相互作用模型”和 Bockris 等的计算水化焓和水化熵的方法等。

一、离子—溶剂相互作用的离子—偶极模型

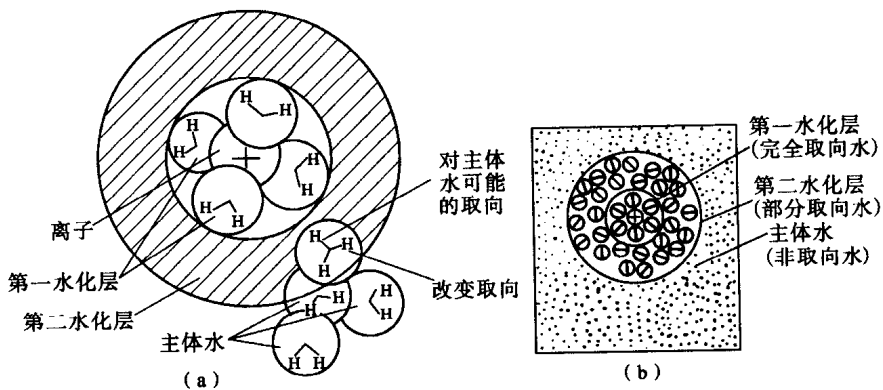


图 3-1-2 离子附近具有不同结构的 3 个区域

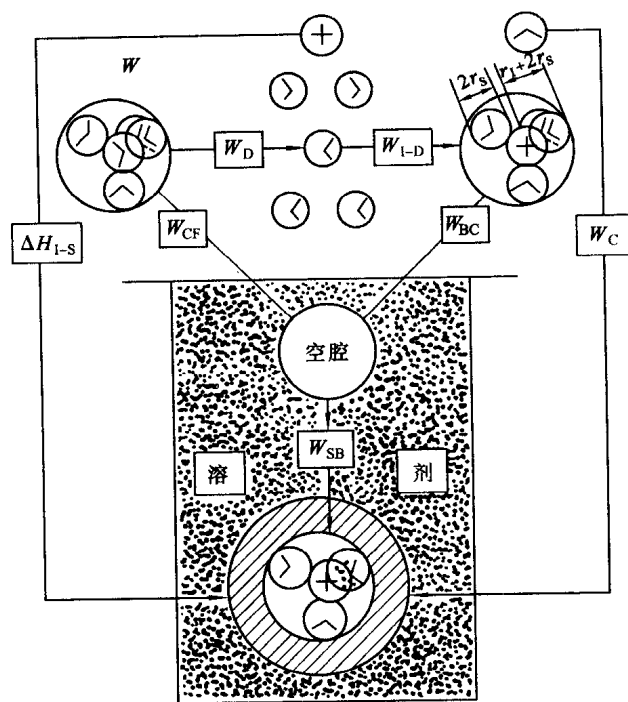


图 3-1-3 离子与偶极相互作用模型及其求 ΔH_{I-S} 的方法

1. 水的结构

关于水的结构在图 3-1-1 和文献[1]中已作详述;在此简单回顾一下离子附近水的结构情况。我们可以把一个正离子附近的水分子大致分成如图 3-1-2 所示的 3 个区域。第一个区域即第一水化层,其中水分子为偶极子,它对离子球形对称取向,形成了“结构”,水分子与离子结合力较强,水分子随离子而运动。第二个区域为第二水化层,其中水分子部分取向,而正常的主体水的结构遭到不同程度的破坏,不参加与离子一起的平动。第三个区域是主体水区。

2. 离子—偶极模型

现在我们用离子—偶极模型计算离子水化焓 ΔH_{1-s} , 计算方法如图 3-1-3 所示,即把离子—溶剂(水)相互作用分解成以下几步:

(1) $(n+1)$ 个溶剂(例如水)分子组成的簇团从溶剂中迁出,溶剂中生成空腔,溶剂中空腔生成功为 W_{CF} 。

(2) $(n+1)$ 个溶剂(水)分子组成的簇团在气相中解离,破坏了将它们结合在一起的键而变成 $(n+1)$ 个分子。这一过程的功可用 W_D 表示。

(3) 离子与 n 个溶剂(水)偶极子作用并生成第一溶剂化层。我们首先考虑一个离子与一个偶矩间相互作用功。

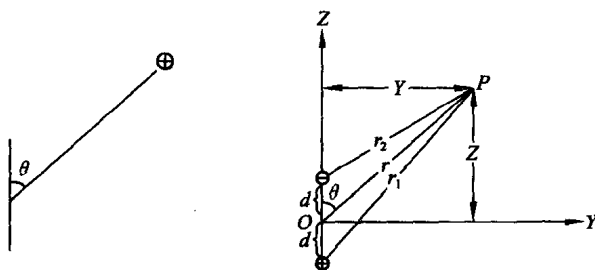


图 3-1-4 离子与偶极子的相互作用

设离子与偶极子之间距离为 r (图 3-1-4), 偶极的方向自负至正, 取向的偶极与离子和偶极中心连线间的夹角是 θ , 离子处于 P 点, 则离子—偶极子相互作用能 U_{I-D} 为:

$$U_{I-D} = z_1 e \psi_r \quad (3-1-1)$$

$z_1 e$ 是离子所带的电荷。于是问题变成如何计算 ψ_r 。根据势重叠定律, ψ_r 为:

$$\psi_r = \frac{q}{r_1} - \frac{q}{r_2} = q \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3-1-2)$$