

化学海洋学

[美] W. S. 布罗克 著

科学出版社

化 学 海 洋 学

〔美〕W. S. 布罗克 著

刘 光 胡明辉 译

科 学 出 版 社

1 9 8 1

内 容 简 介

本书从地球化学角度,对海洋中发生的基本过程以及化学物质在海洋中的分布、转移机理作半定量或定量的描述;书中介绍的应用同位素(放射性和非放射性)进行混合循环、生物循环、沉积过程、锰结核成因、海水和大气间的气体交换等有关海洋化学的研究,独具一格,引人注目。本书在阐述问题时,深入浅出,简易明了。

本书原为哥伦比亚大学海洋化学专业的教科书,除可作为海洋化学专业的教学参考书外,对其它海洋学科、环境学科、地质学科等有关大专院校师生和研究单位的科技工作者,也是一本有用的参考书。

W. S. Broecker

CHEMICAL OCEANOGRAPHY

Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 1974

化 学 海 洋 学

[美] W. S. 布罗克 著

刘 光 胡明辉 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

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年11月第一版 开本:787×1092 1/32

1981年11月第一次印刷 印张:6 3/4

印数:0001—1,800 字数:149,000

统一书号:13031·1736

本社书号:2372·13—17

定价: 1.40 元

序 言

传到我们手头的资料,大多已是第三手或第四手的了。这对科学资料来说,尤为确凿。原始科学文献先是被综合成评论文章,继而被编汇成教科书,最后再由讲师们加以概述。每一转折,皆略有所失。这样,倘若学生们的考卷同原始科学资料不够相似,那过错也不该全归咎于他们。

科学家很少兼有直接向学生讲解自己的研究之爱好和技巧的能力。W. S. 布罗克却是个幸运的例外。本书中,世界最知名的海洋学家之一给海洋学一年级大学生以清晰简明的入门教育,使他们易于领略他观察海洋和认识海洋的方法。

本书始于布罗克教授对哥伦比亚大学的海洋学学生讲课的一套录音。学生听众之在场,自然会使作者减少一些疏忽。录音后又经转录和修改,而且作者还曾把底稿修改过三遍。但初时讲课生动之气息仍得以保留下来。

近几年出版的海洋学教科书,对化学海洋学都很少阐述。显然,一些作者和编者感到,化学海洋学比起生物海洋学、地质海洋学或物理海洋学都要难些。布罗克教授这本书表明情况并非如此。

《化学海洋学》一书题材广泛,内容详细,简易明了,是最近出版的海洋学教科书的补充课本,也可作为自修的一种独立材料。本人给予此书的最高称赞,就是承认:在化学海洋学课程的准备过程中,我大量地依靠此书的各种思路和图样。

K. S. 迪菲斯

前 言

1955 年以前,海洋中的化学测量大体上是辅助于由物理海洋学家或生物海洋学家所拟的计划。因此,人们对于化学示踪物和同位素示踪物的巨大的潜在功用,仅认识其极小的一部分。在国际地球物理年(1957 年 7 月—1958 年 12 月)期间,于第二次世界大战就已发展起来的原子能技术,终于用到海洋中了。从那时候起,原子能技术又有了惊人的发展。我们对溶解于海中的和埋藏于海洋底质中的物质的认识,以及利用它们以引导对海洋内部过去和现在的性质的认识,都已获得很大的进展。当这本书在撰写的时候,一个庞大的计划——海洋断面地球化学研究计划(GEOSECS),已告实施,该研究计划的目的在于绘制海洋中化合物和同位素的全球分布图。这些测量,当其完成之后,势必使海洋模型发展到一个新阶段,将较本书所叙述的完善得多。化学海洋学终于获得了作为一门学科整体的充分地位。由于化学研究跨越那么多的传统科学的界线,一些新流派的海洋学家努力的结果,必将对我们对海洋的认识方面产生深远的影响。

在《化学海洋学》这本书中,我力图把发生于海洋中的及影响其化学行为的基本过程概括起来,并想说明:水中和沉积物中各种化合物的分布主要是由混合循环和生物学循环之间的互相作用所造成的。而确定这些过程的时间尺度则借助于放射性同位素的测试。本书旨在给读者以入门的感性知识,而不是用一大堆未能消化的材料向他们压将过去。

尽管我们对海洋的认识有所突破,但对于我们认为业已

了解的海洋内部的每个过程来说，都仍然还有许多是我们几乎茫然未知的。因此，我们对海中所发生的基本过程给予概述的尝试，乃是事实、推论和坦白承认无知的混合物。虽然我也曾试图阐述得非常清楚，但那样我就要脱离由观测所建立的坚实基础，而陷进直觉的流砂之中。我感到遗憾的是：没有什么可靠的方法来划清上述的界线——那还是很模糊的。为了充分利用海上现场和实验室里的测定结果，人们无法完全抗拒这种诱惑，即想推测基本过程的实质到底是什么。其实这是任何一门边缘学科领域的真实情况。

本书所提供的许多观点，是搜集自这领域中同事们的著作以及取自同他们交谈的内容。但本书的正文只可能对他们的某一贡献加以承认而已。我本人的研究一向得到一些研究生的紧密合作所激励，这些研究生是在我的指导下攻读博士论文的。这种合作是科学发现的一种关键因素。Edwin A. Olson, David L. Thurber, Aaron Kaufman, 顾德龙(音), 李元辉(音), Michall Bender, Harry James Simpson, Kenneth Wolgemuth, 彭宗宏(音)和 Steve Emerson 都和我一起做过同本书有关的研究。自从我开始参与国际地球物理年的海洋学研究以来，我曾和我的朋友兼同事 Taro Takahaehi 紧密配合工作。我的 Lamont-Doherty 地质考察组的探险考察，大部分是由 Ross Horowitz 所组织的，他的愉快热情，注意细节，还主动作好份外工作，都不能使我忘怀。最后，我的夫人 Grace 为我提供了一个有助于本人工作的家庭环境。当我长期奔波于海上和一时陷于沉思之际，她为我处理好许多烦琐杂务。

在本书编写过程中，承蒙我的秘书 Marylou Zickl 为我从许多修改过的录音带中找出原始磁带，还承蒙 Eleanor Feltser 将我的初稿中不完整之处和冗长的句子润饰修改成可读的英语。彭宗宏帮助绘制许多图表，而 Harry James Simpson 在试讲

化学海洋学课程中应用了本书的各种草稿。 Kenneth Deffeyes 的热心促使我越过起初阶段从讲稿形式记录成磁带录音，他还帮我进行编纂、绘图等较繁重的工作，并且将三种修订稿全部加以校对过。

W. S. 布罗克

目 录

序言	v
前言	vi
第一章 内循环和物质通过量	1
1.1 元素分类	5
1.2 颗粒物质的组成	7
1.3 控制元素垂直分离的因素	12
1.4 深海中元素的水平分离	22
总结	27
习题	28
第二章 沉积作用的特征	30
2.1 沉积物的类型	30
2.2 蛋白石 (SiO_2) 的分布	32
2.3 方解石 (CaCO_3) 的分布	33
2.4 CaCO_3 的饱和度	36
2.5 海水中碳酸根离子含量的变化	38
2.6 海水的酸度	47
2.7 饱和层的位置	49
2.8 沉积物类型随时间的变化	53
总结	55
习题	56
第三章 海洋这个磨坊碾得有多快	58
3.1 垂直混合速率	58
3.2 大陆径流速率	65
3.3 CaCO_3 沉降的预计速率	67
3.4 沉积物的堆积速率	70

3.5	放射性碳测年法	72
3.6	铀系测年法	76
3.7	钾—氩测年法	81
3.8	各测年法之间的一致性	83
3.9	实测的 CaCO_3 堆积速率	84
3.10	钙的输入与迁出的比较	86
	总结	86
	习题	87
第四章	巨量锰结核的秘密	89
4.1	铯和钡的启示	89
4.2	钍的快速迁出	94
4.3	锰结核各组分的来源	97
4.4	锰结核的生长速率	104
4.5	锰结核与红粘土中锰堆积速率的对比	109
	总结	112
	习题	113
第五章	大气气体和火山气体	114
5.1	气体在海水中的溶解度	116
5.2	深海中的氮过量	118
5.3	大洋表层海水中的二氧化碳含量	120
5.4	气体交换速率	124
5.5	ΣCO_2 在大洋表层与大气间的平衡速度	129
5.6	表层海洋中氧的循环	132
5.7	深海中氧的缺欠	135
	总结	138
	习题	138
第六章	作为水团示踪剂的同位素	140
6.1	水团示踪剂	140
6.2	垂直混合速率的指示剂	149
6.3	近底层水体中的垂直混合	149

6.4	从 1000 到 4000 米深度范围内的垂直混合	155
6.5	主温跃层的垂直混合	163
6.6	近表层水体中的垂直混合	168
6.7	水平混合速率的指示剂	169
	总结	172
	习题	173
第七章	海洋的现在, 过去和未来	175
7.1	海洋中控制阴离子含量的因素	177
7.2	海洋中控制阳离子含量的因素	180
7.3	制约营养盐的控制	185
7.4	碳酸根离子含量的控制	189
7.5	沉积的记录	191
7.6	海洋的未来	198
	习题	203
	译后记	205

第一章 内循环和物质通过量

海洋是大陆侵蚀产物的中途站。海洋所接收的所有物质，终将要传送到海底沉积物的覆盖层上。巨大的构造力不断地改变着地球的地形，最后再将这些沉积物拱出海面以上，使它们暴露，被侵蚀。然后又开始了另一次到海洋的旅行。

这一循环的一些产物是以颗粒形式到达海洋的。它们或是被风刮送降落到海面上，或是被河水携带流入沿岸水中。在海洋中，这些岩石碎屑和泥土渣滓是相当不活泼的。在它们沉降在海底上的墓地之前，他们仅仅能随海流作漂流旅行。

我们所特别感兴趣的是那些在受侵蚀时溶解并以离子形式被带到海中的产物。它们组成了海盐。只要它们仍然处于溶解状态，重力就对它们不起作用；但在海洋中进行的其他过程，最终还要使由河流排出的溶解物质“重新沉淀”下来。

海盐的组分不仅反映了这些溶解物质在河水中的相对丰度，而且也反映了它们被固定进入沉积物中的困难程度。例如，钠在河水溶解物质中含量丰富，但在海水中很不活泼。这两种因素使得钠在海盐中浓度较高。钙虽在河水中甚至比钠更为丰富，但它是一些海洋生物体贝壳的重要成分。由于海水中钙的反应活性高，所以它在海水中的丰度比钠低得多。

海盐的许多组分在整个海洋中变化很小，但有些组分浓度变化却达 100 倍。我们将看到，这些差异主要是生物循环的结果。例如，植物仅在表层水体中生长，从表层水体中吸取某些元素，以构成它们的组织。有些植物物质被动物和细菌消耗之后再返回到溶液中，但是，不可溶的和无法消化的植物

组织,却在重力作用下向下移动,这样,生命循环就导致了化学物质的分离。平均地说,破坏作用比生成作用出现于更深的水层。这一生命循环与海中大尺度海水环流间的互相作用的结果,使这些受生物制约的元素不仅在海水本身,而且在海底生成的沉积物中形成异常的分布。

本书目的在于指出影响海盐各种组分平均浓度的主要因素,以及造成海水和沉积物中化学组分分布不均匀的主要因素。这种处理方法,可称之为“逆向化学工程”。海洋是座巨大的化学工厂,它处理河流提供的原料,而以沉积物产品分配出去。同大多数化工厂不同,海洋没有先进的工作蓝图。作为化学海洋学者,我们一直在这工厂计量输入、损失、内部组成——试图修编所缺少的设计。如同在多数化工厂中一样,海洋有两个关键特征,一是海洋中各种要素被搅拌的方式,一是加速各种要素之间互相反应的催化剂。海洋混合是通过各种海流和许多湍流涡动这样复杂体系来实现的。催化剂是活体生物中的酶。这样,海水化学的任何研究,都得大大地依赖于物理海洋学研究和生物海洋学研究所得到的知识。

除了要了解海洋的化学特性之外,地球化学家还有更重要的目标。海盐含有起着时钟作用的放射性同位素。它们提供了一种测定海洋混合和植物组织形成、破坏的绝对速率的手段。然而,由于海中这些“时钟”的分布受到物理过程和生物过程的控制,所以,在时钟的时间可被读出之前,必须将各种影响加以弄清。这种艰巨的任务现今正引起许多海洋学研究者的注意。

我们将在本书中着重探讨海中起支配作用的各种过程。这些过程如未研究透彻,便着手于解决那些次要的和模糊得多的其它过程,那必定毫无结果。记住这一点,让我们来探索我们的第一个目标——存在于海中的主要的化学平衡。

溶解于海水中的盐分有着相当恒定的常量组分。这个事实，使物理海洋学家所兴趣的绘制海水密度图的任务大为简化。他只要测定水温和海盐的一个主要性质（例如氯离子浓度或电导率），就可以很准确地计算出给定海水样品的密度。要是海盐的组分变化较大，这项任务必将变得非常复杂。

还有，这也是很幸运的：组分恒定只限于海盐的常量组分，而并没扩展到所有痕量组分。如果不是如此，海洋学家将失却他最有力的一种工具，因为海水痕量组分的变化是追踪发生于海中的混合、生物和沉积过程的直接线索。

海盐常量组分离子模型由下列元素所组成：以 Cl^- 离子形式存在的氯；以 SO_4^{2-} 离子形式存在的硫；分别以 Mg^{++} ， K^+ ， Ca^{++} 和 Na^+ 离子形式存在的镁、钾、钙和钠。这 6 种离子支配着海盐；它们彼此间的比值，很接近于恒定。实际上，仅有钙与其他 5 种元素的比值显示出明显的区域变化。虽然这种恒定性也可扩展到海水的许多其他含量较小的组分（硼、溴、锶、氟、铀、铯等），但不能扩展到所有元素。

就我们所知，除了海水中的溶解气体外，海盐组分的一切变化，都是由于生物体将表层海水中的元素除去以及生物制造的颗粒下沉时产生的破坏而引起的。深海水中所含的可被生物消耗的元素，要比表层水更为丰富。如果海洋全无生命，海盐的化学组成就几乎会完全均一。由不同温度的大气和表层水之间气体迁移结果，仅出现化学组成的微小差别。

植物只能在表层水中生长，在那儿有充足的阳光可以进行光合作用。在重力或自游动物的影响下，植物的颗粒碎屑向下移动时，由于氧化作用或溶解的结果，它们的化学组分重新返回水中。因此，海洋中所观察到主要的化学差异就是象刚刚所说的那样：深水相对于表层水来说更为肥沃。这是不足为奇的。

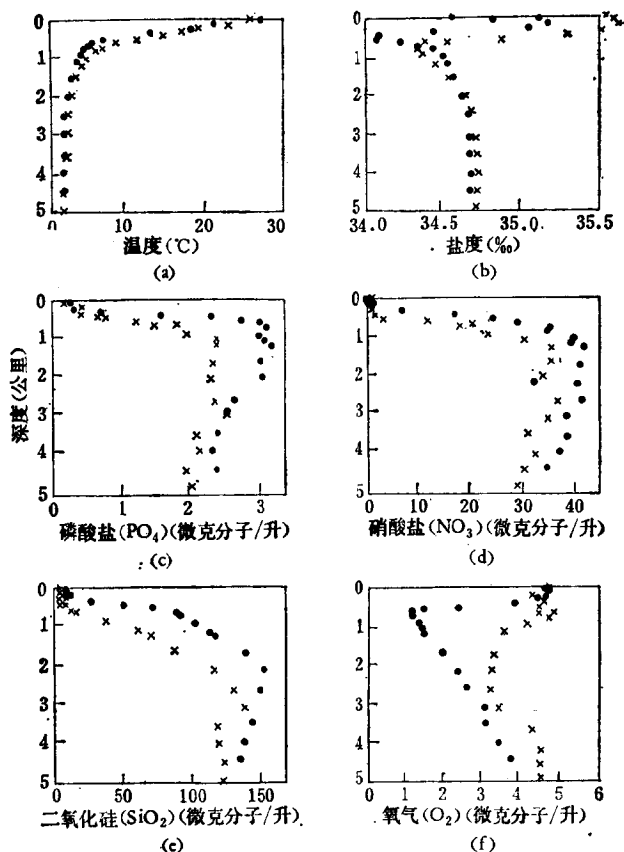


图 1-1 日本调查船“白凤丸”号南渡探险时测得的太平洋中两站位温度、盐度、磷酸盐、硝酸盐、二氧化硅和氧气的垂直分布图

× 代表 23°S, 170°W 站位的数据; ● 代表 21°N, 170°W 站位的数据 (数据系东京大学海洋研究所 Yoshio, Horile 所搜集)

图 1-1 表示太平洋两处 6 种重要的海洋性质随深度的分布情况。无论哪一种性质,最引人注目的变化都出现于上层几百米水柱中。这个所谓主温跃层使暖表层水同来自两极海域

的寒冷的底层水隔开。如上所述,深层水的营养元素 P,N 和 Si 很丰富,溶解氧则相反,几乎耗尽。P 和 N 为呼吸所释出,而 O_2 则被消耗。由于底层冷水比从表层下降的暖水含有较多的溶解气体,使得溶解氧的垂直分布曲线复杂化了。在南方这个站位,局部蒸发超过降水,使得表层水含盐量较底层冷水高很多。在北方那个站位,在约 5000 米深处盐度最小,体现了南极中层水的横向侵入。应当记住: 这些盐度差别 ($\pm 0.6\text{‰}$, 等于 $\pm 2\%$ 盐含量), 与三种营养盐浓度的差别(超过 10 倍)比较起来是相当小的。

1.1 元素分类

大约 92 种已知元素的四分之一将在本书中进行讨论。这些元素列于表 1-1 中,并按其出现于周期表中的情况加以分类。第一栏包含众所周知的碱金属这一族元素;它们的价数为 +1 (这就是说,它们在海水中,每一原子失去一个电子,变成带一个正电荷的离子)。碱土金属占居第二栏。这些元素有共同的价数,即 +2 价(因为它们溶于海水中时,每一个原子给出了两个电子,因而原子就变成带两个正电荷的离子)。惰性气体在第 8 栏。它们在海水中不起化学反应,保持中性,并以气态形式存在。第 7 栏包含有一些具有能接受一个额外电子(由碱金属和碱土金属释出的电子)的共同性质的元素。这些元素在海水中为 -1 价。第 3 栏—第 6 栏中的元素都能和氧结合,有时和氢结合,而形成多原子离子。在大多数情况下,它们形成带负电荷的离子;少数情况下,形成中性原子团。那些带负电荷的溶解基团就是熟知的阴离子;而那些带正电荷的即为阳离子。铁、锰、镍、钴、铜、铀和钍是本书中将要讨论而在表 1-1 中未列出的一些元素。

表中的元素可分成三大类:生物制约元素(几乎全部被

消耗在表层水中);生物中等制约元素(部分被消耗在表层水中);和生物非制约元素(少量被消耗在表层水中)。

三种熟知的生物制约元素是氮(N),磷(P)和硅(Si)。植物的活动(对硅来说,还有动物活动)实际上能有效地将这三种元素几乎全部地从表层水中摄取出来。因此,海洋表层水中的生物必定为N,P和Si所制约。正如图1-1中(c),(d)和(e)所指明的那样,相对于表层水来说,深层水极大地富集这些元素。当深层水回升到表层时,对进行光合作用的生物来说,这些元素就变成可利用的了,并且被固定在颗粒物中,然后由于重力作用重返深海。

我们对溶解于海中许多稀有金属分布情况了解不多,有可能还会发现除了N,P和Si以外的其它生物制约元素,不过这种可能性不大。

要证明某一元素是生物非制约元素,应当测定表层和深层水样中该元素同总盐量的比值。如果在测定误差范围内两者结果相等,那么就可下结论:生物不会从表层水中大量消耗该元素。目前归类为生物非制约元素的有:钠、钾、铷、铯、镁、锶、硼、硫、氟、氯和溴。更精确的分析之后,这些元素中的一两个元素可能会被取消。

我们肯定的生物中等制约元素仅有四种:钙(Ca)、碳(C)、钡(Ba)和镭(Ra)。表层水总盐中钙含量约为深水总盐中的99%。表层水总盐中C含量为深水的85%,而表层水总盐中钡含量则仅为深水的25%。

当然,海水中大多数的氧是以水的形式存在的。小部分是其它形式存在,其中一种是氧气(O_2)。因为该气体为植物所产生,为动物所消耗,所以与其它为生物所利用的物质相反,它的分布图象是反常的,即: O_2 在表层水中最为丰富,在深水中被耗竭,情况正如图1-1(f)所示。表1-1列出本

书将详细论述其海洋化学的元素简略周期表。每个元素都注明它在海水中的主要的离子和分子存在形式。对于已经充分了解其在海中分布情况的那些元素,则分别标明属生物制约、生物中等制约和生物非制约。

表 1-1 本书将详细论述其海洋化学的元素简略周期表

(1)		(8)					
氢 H ₂ O H ⁺ *							氦 He 非制约
非制约	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
锂 Li ⁺ —	铍 Be ⁺⁺	硼 H ₃ BO ₃ H ₂ BO ₃ ⁻ 非制约	碳 HCO ₃ ⁻ CO ₃ ⁺⁺ , CO ₂ 中等制约	氮 NO ₃ ⁻ , N ₂ 制约	氧 H ₂ O, O ₂ 中等制约	氟 F ⁻ 非制约	氖 Ne 非制约
钠 Na ⁺ 非制约	镁 Mg ⁺⁺ 非制约	铝 ▲ —	硅 H ₄ SiO ₄ 制约	磷 H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁺ , 制约	硫 SO ₄ ⁻ , HS ^{-*} , H ₂ S* 非制约	氯 Cl ⁻ 非制约	氩 Ar 非制约
钾 K ⁺ 非制约	钙 Ca ⁺⁺ 中等制约					溴 Br ⁻ 非制约	氪 Kr 非制约
铷 Rb ⁺ 非制约	锶 Sr ⁺⁺ 非制约						氙 Xe 非制约
铯 Cs ⁺ 非制约	钡 Ba ⁺⁺ 中等制约						氡 Rn 非制约
	镭 Ra ⁺⁺ 中等制约						

▲ 在海水中的形式尚未了解。 * 表示微量组份。

1.2 颗粒物质的组成

从表层水沉降到深水的颗粒物质有三大类: 有机组织、

• 7 •