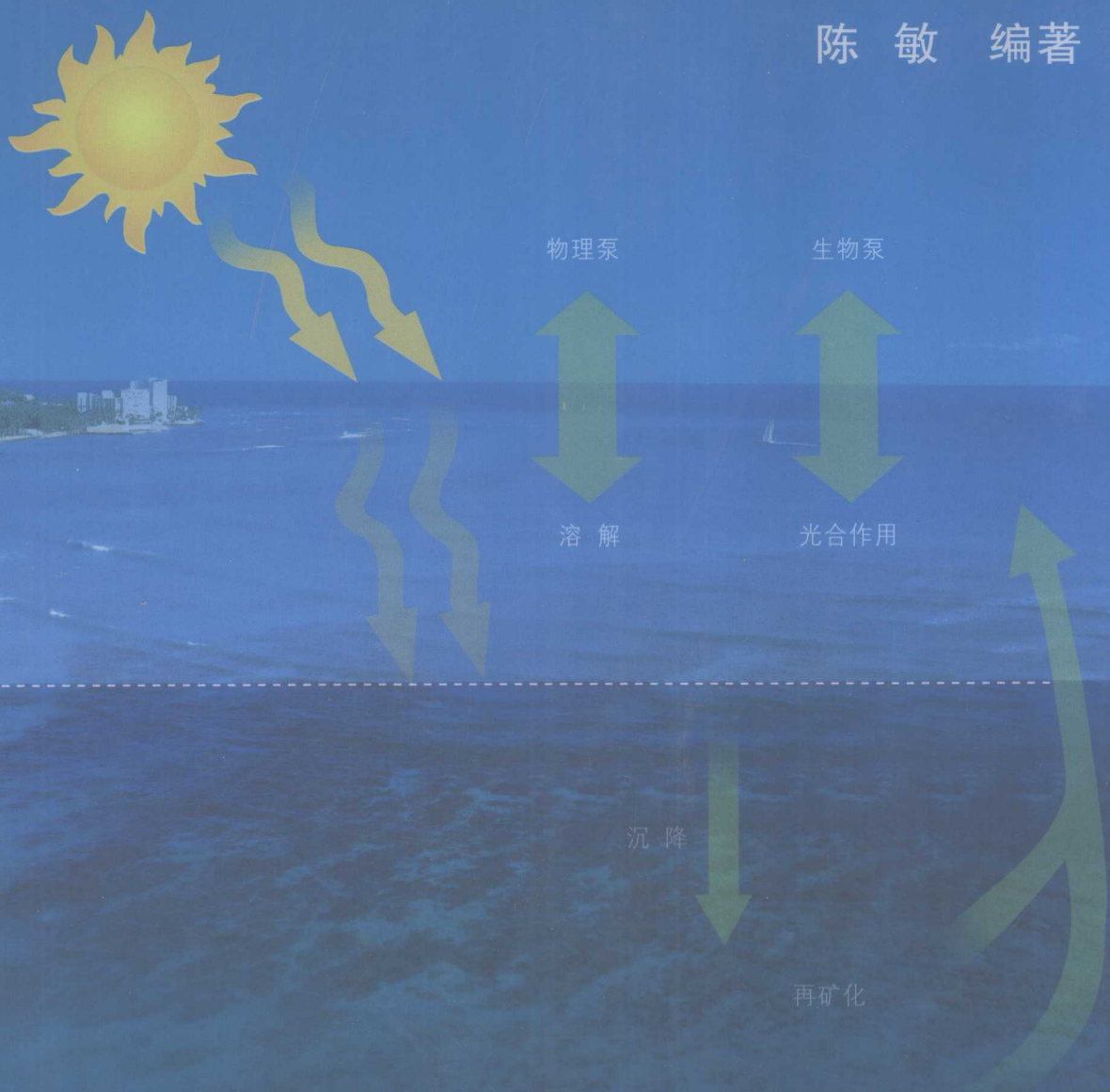


全国高等院校海洋类专业教材

QUANGUO GAODENG YUANXIAO HAIYANGLEI ZHUANYE JIAOCAI

化学海洋学

陈敏 编著



 海洋出版社

全国高等院校海洋类专业教材

化学海洋学

陈 敏 编著

海洋出版社

2009年·北京

内容简介

本书较为系统地阐述了海水化学组成、海水中的溶解气体、海水中二氧化碳-碳酸盐体系、主要生源要素的生物地球化学循环、海洋中的痕量金属、海洋有机地球化学和同位素海洋化学等方面的内容,其主要特色有三点:其一是在化学海洋学经典理论上,融入学科发展的新内容;其二是强化了与物理海洋学、生物海洋学、海洋地质学相关的内容,充分体现学科交叉的特点;其三是在相关章节以知识链接的方式给出所涉及的一些概念、原理、历史等的解释或描述,以利于读者对相关知识的理解及知识面的拓展。本书可作为海洋科学本科生的基础教材,同时可供从事海洋科学、环境科学、地球科学等领域的科教工作者及有关高等院校研究生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学海洋学/陈敏编著. —北京:海洋出版社, 2009. 8
ISBN 978-7-5027-7534-6

I. 化… II. 陈… III. 海洋化学 IV. P734

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 133783 号

责任编辑:王溪

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路 8 号 邮编:100081

北京画中画印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月北京第 1 次印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:17.5

字数:457.5 千字 定价:58.00 元

发行部:62147016 邮购部:68038093 总编室:62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

目 次

第1章 绪论	(1)
1.1 化学海洋学研究范畴	(1)
1.1.1 化学海洋学研究内容	(1)
1.1.2 化学海洋学与海洋化学	(3)
1.2 化学海洋学发展简史	(3)
1.2.1 化学海洋学的孕育阶段	(4)
1.2.2 早期探索与分析阶段	(5)
1.2.3 海洋营养盐的调查与研究	(6)
1.2.4 海水分析化学的发展	(6)
1.2.5 海洋物理化学的发展	(7)
1.2.6 深海大洋的探索,成果叠现	(7)
1.2.7 海洋对全球变化的响应与反馈	(7)
1.3 化学海洋学在社会经济中的作用	(8)
1.3.1 海洋资源的开发利用	(8)
1.3.2 海洋环境问题	(8)
本章小结	(9)
第2章 海水的化学组成	(10)
2.1 引言	(10)
2.2 海洋的形成	(10)
2.2.1 宇宙的形成	(10)
2.2.2 太阳的形成	(11)
2.2.3 地球的形成	(11)
2.2.4 月球的形成	(12)
2.2.5 海洋的形成	(12)
2.3 海水的化学组成	(13)
2.3.1 水的性质及其意义	(13)
2.3.2 原始海水的化学组成	(15)
2.3.3 海水化学组成的变迁	(16)

2.3.4 现代海水的化学组成	(16)
2.4 盐度和氯度	(21)
2.4.1 克纽森盐度公式	(22)
2.4.2 1969年电导盐度定义	(23)
2.4.3 1978年实用盐度(psu)	(23)
2.4.4 海水密度	(24)
2.4.5 海洋盐度的分布	(25)
2.5 海水化学组分的物理输送	(27)
2.5.1 水团运动	(27)
2.5.2 物质输送的平流—扩散方程	(30)
本章小结	(32)
第3章 海水中的溶解气体	(33)
3.1 引言	(33)
3.2 大气的气体组成	(33)
3.2.1 大气层的结构	(33)
3.2.2 大气气体组成的历史演化	(34)
3.2.3 现代大气的气体组成	(35)
3.2.4 道尔顿气体分压定律	(38)
3.3 气体的溶解度	(39)
3.3.1 气体溶解度的定义	(39)
3.3.2 气体溶解度的计算	(40)
3.3.3 气体饱和度	(41)
3.3.4 气体在海水中的溶解度	(41)
3.4 海—气界面气体交换	(42)
3.4.1 海—气界面气体交换的薄膜模型	(42)
3.4.2 海—气界面气体交换的影响因素	(43)
3.5 海洋中的非活性气体	(45)
3.5.1 非活性气体偏离饱和的影响因素	(45)
3.5.2 物理过程影响程度的定量计算	(48)
3.6 溶解氧	(49)
3.6.1 溶解氧的来源与消耗	(49)
3.6.2 溶解氧的分布特征	(50)
3.6.3 表观耗氧量(AOU)	(53)
3.6.4 AOU的空间分布	(54)
3.6.5 氧的全球生物地球化学循环	(55)

3.7 微量活性气体	(56)
3.7.1 一氧化二氮(N_2O)	(57)
3.7.2 甲烷(CH_4)	(57)
3.7.3 一氧化碳(CO)	(57)
3.7.4 氢气(H_2)	(58)
本章小结	(59)
第4章 海水中二氧化碳-碳酸盐体系	(60)
4.1 引言	(60)
4.1.1 海洋碳体系的重要性	(60)
4.1.2 海洋碳储库	(62)
4.1.3 人类来源 CO_2	(63)
4.2 海水的 pH 值	(64)
4.2.1 海水酸化	(64)
4.2.2 pH 定义	(67)
4.2.3 海水的 pH 值及其影响因素	(69)
4.2.4 海水 pH 值的空间变化	(72)
4.3 海水的总碱度	(73)
4.3.1 海水的总碱度	(73)
4.3.2 影响总碱度的海洋学过程	(75)
4.3.3 海洋总碱度的分布	(75)
4.4 海水的总二氧化碳	(79)
4.4.1 总二氧化碳	(79)
4.4.2 影响总二氧化碳的海洋学过程	(79)
4.4.3 海洋总二氧化碳的分布	(80)
4.5 海水二氧化碳分压	(83)
4.5.1 海水二氧化碳分压的表达方式	(83)
4.5.2 海水二氧化碳分压的分布及其影响因素	(84)
4.6 海水中二氧化碳体系的化学平衡	(88)
4.6.1 海水中二氧化碳体系的化学平衡关系	(88)
4.6.2 碳酸表观电离平衡常数 pK 值的含义	(90)
4.6.3 温度、盐度和压力对 pK 值的影响	(90)
4.7 海水中二氧化碳体系各分量的计算	(91)
4.7.1 观测量为 pH 值和 TCO_2	(91)
4.7.2 观测量为 pH 值和 TA(忽略 HBO_3^- 的影响)	(92)
4.7.3 观测量为 pH 值和 pCO_2	(92)

4.7.4	观测量为 TA 和 $p\text{CO}_2$	(93)
4.7.5	观测量为 TCO_2 和 $p\text{CO}_2$	(93)
4.7.6	观测量为 TA 和 TCO_2	(93)
4.7.7	海水中二氧化碳各分量计算的误差	(94)
4.8	海水中碳酸钙的沉淀与溶解平衡	(94)
4.8.1	海水中 CaCO_3 的表观溶度积	(94)
4.8.2	海水中 CaCO_3 的饱和度	(97)
4.8.3	海水中 CaCO_3 的饱和深度	(97)
4.8.4	海水中 CaCO_3 的溶解过程	(99)
4.9	海洋对人类来源 CO_2 的吸收	(102)
4.9.1	大气中人类来源 CO_2 的增加	(102)
4.9.2	二氧化碳-碳酸盐体系的缓冲因子 (Revelle 因子)	(103)
4.9.3	海洋吸收人类来源 CO_2 潜力的评估	(104)
4.9.4	海洋中人类来源 CO_2 含量的确定	(105)
4.9.5	海水中人类来源 CO_2 含量的分布	(107)
4.9.6	冰期—间冰期大气 CO_2 浓度的变化	(110)
4.9.7	人类来源 CO_2 对海洋无机碳体系的影响	(112)
	本章小结	(112)
第5章 主要生源要素的生物地球化学循环		(114)
5.1	引言	(114)
5.1.1	营养盐的构成	(114)
5.1.2	营养盐循环概述	(115)
5.2	海洋中氮的生物地球化学循环	(117)
5.2.1	海洋氮循环在气候变化中的作用	(117)
5.2.2	氮的存在形态与储库	(119)
5.2.3	海洋氮循环路径	(121)
5.2.4	海洋氮循环的关键过程	(123)
5.2.5	海洋中氮营养盐的分布	(129)
5.2.6	人类活动对海洋氮循环的影响	(131)
5.3	海洋中磷的生物地球化学循环	(132)
5.3.1	海洋磷循环的重要性	(132)
5.3.2	磷的存在形态与储库	(134)
5.3.3	海洋磷的收支状况	(137)
5.3.4	海洋中磷的停留时间	(138)
5.3.5	海洋磷循环	(140)

5.3.6 海洋中各形态磷的含量与分布	(141)
5.4 海洋中硅的生物地球化学循环	(144)
5.4.1 海洋硅循环的重要性	(144)
5.4.2 海水中硅的存在形态与储库	(144)
5.4.3 海洋硅循环	(146)
5.4.4 海水中活性硅酸盐的分布	(149)
5.4.5 沉积物中生源硅的分布	(151)
5.4.6 沉积物中生源硅的保存	(153)
本章小结	(156)
第6章 海洋中的痕量金属	(158)
6.1 引言	(158)
6.1.1 痕量金属在生物生长中的作用	(158)
6.1.2 海水痕量金属的测定问题	(159)
6.2 海洋痕量金属元素的来源与迁出	(162)
6.2.1 痕量金属的来源	(162)
6.2.2 痕量金属的迁出	(164)
6.3 海水中痕量金属的垂直分布	(167)
6.3.1 保守行为型	(170)
6.3.2 营养盐型	(170)
6.3.3 表层富集型	(173)
6.3.4 中层极小值型	(175)
6.3.5 中层极大值型	(175)
6.3.6 中层亚氧层的极大或极小值型	(176)
6.3.7 缺氧水体中的极大或极小值型	(176)
6.4 海水中痕量金属的水平分布	(177)
6.4.1 太平洋与大西洋深层水痕量金属浓度的比较	(177)
6.4.2 近岸海域与开阔大洋痕量金属浓度的比较	(178)
6.5 海水中痕量金属的存在形态	(180)
6.5.1 海水中痕量金属形态的生态学意义	(180)
6.5.2 海水痕量金属形态的计算	(182)
6.6 海洋中铁的生物地球化学循环	(183)
6.6.1 铁生物地球化学循环的重要性	(183)
6.6.2 海洋中铁的收支平衡	(185)
6.6.3 海洋铁生物地球化学循环的关键过程	(188)
6.6.4 海洋中铁的含量与分布	(194)

第 1 章 绪 论

1.1 化学海洋学研究范畴

1.1.1 化学海洋学研究内容

从太空上俯视，地球是一个水的星球（图 1.1.1），且绝大部分是海水，它们覆盖着地球 71% 的区域，影响和控制着地球的气候。地球影像呈现蓝色说明大多数阳光在海洋中是被吸收而不是被反射的。对阳光的吸收加热了这个星球，并使水分蒸发，特别是在热带地区。水在空气中是一种温室气体，这有助于地球保持温暖。空气中的一些水分形成云团，反射太阳光，给地球降温。海洋中的水是热量的巨大储库，它缓冲并减缓全球的变化。海洋和大气的环流将热量从低纬输送到高纬，明显地影响着区域和全球的气候。海洋是二氧化碳的巨大储库，它从大气吸收或向大气释放这一温室气体，海洋中的生物活动影响着这一吸收或释放过程。显然，海洋中的物理、化学、生物、地质过程等相互作用，并通过与大气的相互影响构建出人类赖以生存的地球。



图 1.1.1 水的星球（1972 年 12 月从“阿波罗 17”号上拍摄的地球影像）

海洋在地球的气候变化中起着重要的作用，因此，对海洋物质来源、元素组成、生物地球化学过程等的了解便成为探索海洋对气候变化响应与反馈的重要路径之一。迄今为止，有关海洋的一些基础科学问题仍没有得到完满的解决，诸如：海水从哪里来？它在地球上维持了多久（物质来源问题）？为什么海水又咸又苦？这些物质从哪里来（海水元素组成问题）？河水中的 Ca 浓度高于 Na，而海水中 Ca 浓度低于 Na，为什么（生物地球化学过程问题）？海洋可以吸收大气的 CO₂，人类不断地向大气释放 CO₂，为什么仍会有温室效应存在（界面交换过程与通量问题）等。这些仍是目前化学海洋学重点关注的科学问题，也是化学海洋学的主要研究范畴。

海洋本身所具有的特点决定了化学海洋学有别于其他地球科学分支的独特之处。首先，地球上的水大部分都在海洋化学家的研究范畴，因为地球上 97% 的水存在于海洋，且剩余的大部分是以冰的形式存在（表 1.1.1）。海水在全球海洋的分配并不均匀，其中太平洋占 51.2%，大西洋占 23.6%，印度洋占 21.2%，其他所有海洋加起来占 4%。与海水比较起来，陆地冰川水尽管很少，但如果全部融化的话，足以让海洋升高 60 m 以上，而大气层里的水如果都变成雨水落下来，且均匀地落在地球表面的话，海洋仅会加深 3 cm。其次，海洋有其不同于其他水体的性质：（1）海洋的最大深度超过 10 000 m，因此压力的变化范围约 1 ~ 1 000 atm^①，海洋化学家在考虑海洋中化学反应的时候必须考虑这些压力的效应。（2）开阔大洋的温度一般介于 -2℃ 至 30℃ 之间，但在某些热带海湾其海水温度有可能超过 40℃，海底热液的温度甚至能达到 400℃，很多时候海洋化学家需要考虑的仅是这些温度范围内的事情。（3）海水的含盐量从 0 变化至 41 g/kg，其中含有各种物质，化学海洋学的研究必须考虑不同物质之间的相互作用与影响。（4）海洋是一个不断变化的体系，其化学成分随时间、空间而变化，化学海洋学研究必须具备时空观念。（5）海洋不是一个封闭的纯化学体系，而是一个敞开的复杂体系，其与大气、陆地不断进行交换。

表 1.1.1 地球上水的体积分配

储库	体积 (10 ³ km ³)	占地球水体积的比例 (%)
海水	1 349 930	97.39
海冰	20	0.001
陆地冰川	27 800	2
湖泊和河流	225	0.02
地下水	8 062	0.59
水蒸气	13	0.001
合计	1 386 050	100

化学海洋学即是在考虑上述特点的基础上，研究海洋环境中各种物质的含量、存在形式、化学组成及其迁移变化规律以及控制海洋物质循环的各种过程与通量，特别是海-气、海-底、海-陆、海-生等界面的地球化学过程与通量，可用“含量、迁移、过程、通量”来概括化学海洋学的研究内容。

① “atm” 为非法定单位，1 atm = 101 325 Pa。

知识链接

水深度每增加 10 m, 相当于增加 1 atm。当人在大约水深为 150 m 时, 血管会瘪掉, 肺被压缩成可口可乐罐的大小, 内脏器官严重变形。但仍有人为了好玩而下潜到这种深度, 并且不戴任何呼吸器具, 这种运动名叫裸潜。裸潜运动者在外力的帮助下, 目前下潜的最大深度是 72 m——这是由一名叫翁贝托·佩利扎里的意大利人于 1992 年创造的, 但在那个深度仅逗留了 10^{-9} s。

许多人认为, 在大海深处的巨大压力下, 人体会被压扁。实际情况并非如此, 由于我们身体的组成大部分为水, 而水实际上是无法压扁的, 因此, 人体仍会保持与周围水一样的压力, 不会被压死。但是体内的气体, 尤其是肺里的气体, 它们会被压缩, 压缩到一定程度会致命。一般认为, 人在潜到 100 m 左右的深度, 肺脏会内爆, 胸壁会破裂。

1.1.2 化学海洋学与海洋化学

“化学海洋学”与“海洋化学”是两个较难区分的概念, 不同的著作对此有不同的看法。例如, 《中国大百科全书(大气科学、海洋科学、水文科学)》中定义: 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。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。台湾学者陈镇东教授在《海洋化学》一书中对二者给出的定义是: 海洋化学主要是测量海洋里与化学有关的一些因子以及测量一些与生物有关的物质, 这几年来海洋化学趋向于研究海洋资源及海洋污染。对于化学海洋学, 根据联合国教科文组织 1974 年颁发大学课程研讨会的报告, 认为化学海洋学是研究海水的化学组成, 物理、地质和生物的性质和反应, 或是因为人类影响令海洋发生的化学性质改变; 海洋及其界面间的化学反应; 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科学界所产生的不同问题。显然, 以上两种定义存在相左之处。事实上, 作为一门新兴的学科, 不同著者从不同侧重点出发往往会有不同的阐述。处于目前学科快速发展的阶段, 似无必要太过拘泥于其定义的内涵与外延。本书倾向认为: 化学海洋学是用化学的观点、理论和方法来研究海洋; 海洋化学研究海洋及其相邻环境中所发生的化学过程和变化。二者的研究内容接近, 但研究目的可能稍有差别。

1.2 化学海洋学发展简史

化学海洋学是一门年轻的学科, 若以英国“挑战者”号调查为起点, 其发展仅 130 余年的历史。在我国, 海洋化学的研究许多学者均认为起步于 20 世纪 50 年代, 《化学海洋学》(郭锦宝, 1997)、《中国的海洋化学》(宋金明等, 2000)、《海洋化学原理和应用——中国近海的海洋化学》(张正斌等, 2004) 等对我国海洋化学的发展进行了很好的阐述, 此书不再赘述。以下仅根据国际相关研究的历程, 将其梳理为几个有明显特点的时段, 以期了解化学海洋学的发展脉络。

1.2.1 化学海洋学的孕育阶段

化学海洋学基本经历了下面几个孕育阶段：

(1) 亚里士多德(公元前384—公元前322)：在公元前4世纪时即关心海水的来源和性质，他认为海水中的盐分是与陆地一些物质混合的结果；他通过熟鸡蛋实验注意到海水与淡水密度的差别；他首次记录了海水中存在有机物质的现象。在他之后的2000年里，化学海洋学没有实质性的进展。

(2) 罗伯特·波义耳(1627—1691)：被称为化学海洋学之父，现代化学之父。他是牛津大学教授，也是英国皇家学会的奠基人。他因发现气体压力与体积的关系($P_1V_1 = P_2V_2$)而载入科学史册。他对化学海洋学的主要贡献包括：①发现淡水中也含有少量盐分，因此海水的盐分至少有一部分是来自陆地；②第1次用采水瓶从英吉利海峡采集海水进行化学分析；③引入 AgNO_3 滴定法测定海水盐度。

(3) 艾德蒙·哈雷(1656—1742)：英国自然科学家，他对化学海洋学的贡献在于：①第一次进行水质平衡计算，发现海水的蒸发量远大于河流的输入量；②认为海水的盐度随时间是增加的；③建议从不同海域采集海水用于化学分析。

(4) 路易斯·F·马塞利(1658—1730)：被誉为第一个真正的化学海洋学家，他的贡献包括：①测量了不同海域海水的含盐量；②第一个发现季节温盐跃层的存在；③第一个发现海水是碱性的。

(5) 安东尼·纳瓦西尔(1743—1794)：被称为那个时代最伟大的科学家之一，他对化学海洋学的贡献包括：①第一次提出氧化-还原的原理；②第一次写出准确的化学反应方程式；③第一次指出海水的苦味是因为其中含有 MgSO_4 或 MgCl_2 的缘故。

(6) 杰斯福·路易斯·盖-吕萨克(1778—1850)：他提出盖-吕萨克法则，即 0°C 下，温度每增加 1°C ，所有气体的体积膨胀 $1/273$ 。他对化学海洋学的贡献包括：①发展出测定海水化学组成的滴定方法；②注意到海水含盐量在近海变化很大，而在大洋区变化很小，他指出这是由于淡水输入量及蒸发与降雨之差异所造成；③第一次提出海水组成的相对恒定性。

知识链接

哈雷是个不同凡响的人物，在漫长而又多产的生涯里，他当过船长、地图绘制员、牛津大学几何学教授、皇家制币厂副厂长、皇家天文学家，是深海潜水钟的发明人。他写过有关磁力、潮汐和行星运动方面的权威文章，还天真地写过关于鸦片效果的文章。他发明了气象图和运算表，提出了测量地球年龄和地球到太阳距离的方法，甚至发明了一种把鱼类保鲜到淡季的实用方法。他唯一没有做过的事情就是发现那颗以他名字命名的彗星，他只是承认，他在1682年见到的那颗彗星就是别人分别于1456年、1531年和1607年见到的同一颗彗星。这颗彗星直到1758年才被命名为哈雷彗星。

尽管他取得了这么多的成就，但他对人类知识的最大贡献也许在于他参加了一次科学上的打赌。赌注不大，对方是那个时代的另外两位杰出的人物，一位是罗伯特·胡克，人们现在记得最清楚的也许是他描述了细胞；另一位是克里斯多弗·雷恩爵士，他是一位天文学家。1683年，三人在伦敦吃饭，话题突然转向天体运动。据了解，行星往往倾向于以一种特殊的椭圆形

在轨道上运行，但不知什么原因。雷恩慷慨地提出，要是他们中间谁能找到答案，他愿意给40先令（相当于两个星期的工资）为奖品。胡克好大喜功，他声称已经解决了这个问题，但他要“把答案保留一段时间，让别人知道如何珍视它”。哈雷为此着了迷，为此1684年8月前往剑桥大学拜访牛顿教授，希望得到他的帮助。哈雷问：“要是太阳的引力与行星离太阳的距离的平方成反比，您认为行星运动的曲线会是什么样的？”牛顿马上回答说：“会是一个椭圆。”哈雷又高兴又惊讶，问他是怎么知道的，牛顿说：“我已经计算过。”接着哈雷马上要他的计算材料，牛顿在资料堆里翻了一会儿，但没有找到。这很令人吃惊，就好像有人说他找到了治愈癌症的方法，但又记不清处方放在哪里了。在哈雷的敦促下，牛顿答应再算一遍。有两年时间，牛顿闭门不出，最后写出了《自然哲学的数学原理》一书。

令哈雷感到震惊的是，当这项工作快要完成的时候，牛顿和胡克为谁先发明了平方反比定律吵了起来，牛顿拒绝公开关键的第三卷，而没有此卷，前两卷就意义不大。经过哈雷的穿梭外交，最后从脾气怪僻的教授手里索要到最后一卷。

哈雷的烦恼还没有结束，英国皇家学会本答应出版这部作品，但现在打了退堂鼓，说是财政困难。前一年，该学会曾为《鱼类史》下了赌注，成本很高，结果赔了老本。他们担心一本关于数学原理的书不会有太大销路。哈雷尽管不很富裕，还是自己掏钱支付了这本书的出版费用。和以往一样，牛顿分文不出。更糟糕的是，哈雷刚接受学会书记员的职位，他被告知，学会已经无力给他应允过的50英镑年薪，只能用几本《鱼类史》来支付。

知识链接

牛顿绝对是一个怪人——他聪明过人，而又离群索居，沉闷无趣，敏感多疑。有一次，他瞪大眼睛望着太阳，能望多久就望多久，以便发现对他的视力有什么影响。之后虽然在暗室里待了几天，但没有受到严重的伤害。在学生时代，他觉得普通数学局限性很大，十分失望，便发明了一种崭新的形式——微积分，但有27年时间对谁也没有说过这件事。他以同样的方式在光学领域工作，改变了我们对光的理解，为光谱学奠定了基础，但还是过了30年才把成果与别人分享。

1.2.2 早期探索与分析阶段

1871年，法国作家儒勒·凡尔纳出版了《海底两万里》一书，它描绘了一个当时人类从未见过的世界——深海。凡尔纳的小说是纯虚构的作品，但就在这部作品出版一年多后，6位科学家和大约260名船员登上了一艘称为“挑战者”号的小型英国军用船，开始了一次远洋探险。此次考察所设立的目标包括：

- (1) 由表及底调查不同深度层次上海洋的物理性质，包括深度、温度、环流、比重和光的穿透；
- (2) 测定海水的化学组成，包括含盐量、溶解气体、有机物质以及悬浮颗粒物的性质；
- (3) 获得海底各种沉积物的物理和化学特征，并据此尝试揭示这些物质的来源；

(4) 了解海洋生物的分布及其与物理、化学因子之间的关联，探索目前海洋生物与过去地球环境之间的联系。

尽管时隔 130 多年，但上述这些考察目标现今看来仍具有很强的指导意义。“挑战者”号航行所获得的成果同样使法国作家的想象力也显得黯然失色，在 1873—1876 年间持续约 3 年半的考察中，“挑战者”号航行了约 13 万千米，调查了南北美、南非、澳大利亚、新西兰、香港、日本及数百个大西洋和太平洋岛屿（图 1.2.1），获得了大西洋、太平洋和南大洋大约 1.3 万种不同的动物和植物样本以及 1 441 份水样，成功地确定了海底的两个主要路标：大西洋中脊和马里亚纳海沟。“挑战者”号对深海的勘测以及对世界海洋的温度、洋流、化学成分、海洋生物的调查，开启了人们对海洋物理、化学和生物学性质的了解。在为“挑战者”号全部报告所做的总结中，约翰·摩瑞不无骄傲地将这次探险称为“继 15 世纪、16 世纪大发现以来，对这个星球认识的最伟大进步”。

“挑战者”号航行期间所采集的水样，主要由德国化学家威廉姆·迪特马进行化学组分的分析，因此，他被称为是第一个真正了解海水化学组成的人。

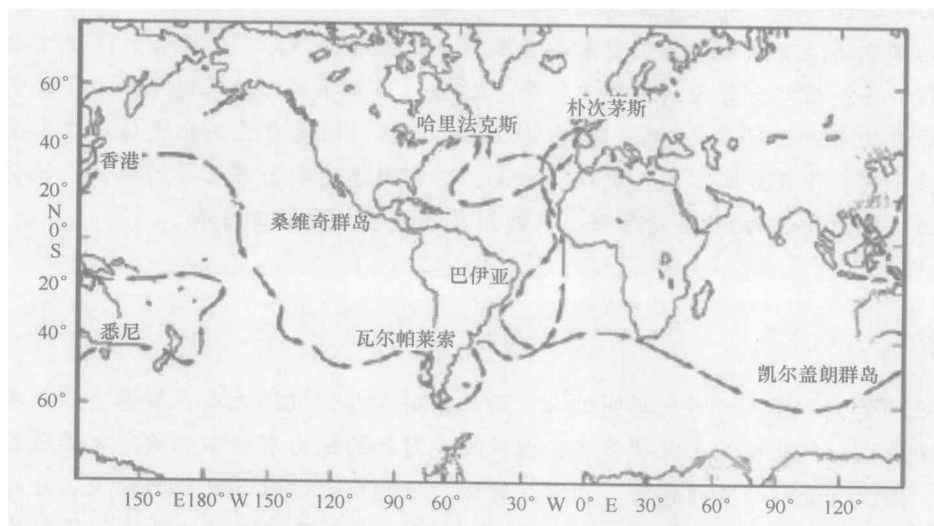


图 1.2.1 “挑战者”号 1873—1876 年海洋考察航线

1.2.3 海洋营养盐的调查与研究

20 世纪 50 年代至 60 年代，科学家们集中探索了营养元素氮、磷、硅对海洋生物的营养作用以及二者之间的关系。1955 年，英国学者哈维出版的《海水的化学和肥力》一书可谓为当时的代表，该书讨论了如何应用化学手段解决海洋生物生产力的问题，对氮、磷、硅的地球化学循环与浮游生物的关系进行了详细的描述，并解决了海水 CO_2 体系各分量的计算问题。

1.2.4 海水分析化学的发展

20 世纪 50 年代至 60 年代，随着感兴趣元素的增加以及对不同数据进行比对的需要，此时化学海洋学的研究集中地建立起了有关海洋对象的分析方法，并进行了海洋调查规范的编制。英国学者巴勒斯出版的《海水分析》，我国陈国珍教授主编出版的《海水分析化学》是为当时的代表作之

一。在那时，随着各国海洋调查规范的编制与出版，对不同时间、不同地点、不同研究人员所测定的数据进行相互比较也成为可能。

知识链接

“挑战者”号的探险，参与其间的许多科学家和海军官员之后都有著作。他们透露，在最初的几个站点，当满载的拖网被拉上甲板的时候，船上几乎每个人都热切地希望知道，又从深海打捞出什么样的奇怪生物。然而，这种令人兴奋的激动并没有持续下去。其中一名官员写道：“当‘挑战者’号的打捞出重复数百次时，人们对深海的向往出现了两种截然不同的态度：一种来自执行这种工作的船员，他们必须在作业区站立 10~12 小时，他们不清楚，或者不能科学地分辨海星、小虾、海参和其他生物的微小差别；另一方来自博物学家，他们永远对新的蠕虫、珊瑚和棘皮动物感兴趣。当我们调整好轻型发动机、意兴阑珊地从海底打捞出动物时，他们却呆在舒适的船舱中，兴高采烈地研究这些战利品。”一段时间后，即使是科学家也开始变得厌倦。亨利·诺特德·摩斯里有如下记述：“起先，当拖网打捞出船的时候，船上人员无论年纪大小，只要当时能脱得开身，就都会围观去看看打捞出来的东西。渐渐地，随着新鲜事物的减少，人群也变得越来越小，直到最后只剩下科研人员。同时，在世界各地的深海中不断地发现同样的单调乏味的动物，这甚至让科研人员的热情多少有些下降。”

1.2.5 海洋物理化学的发展

20 世纪 60 至 70 年代，海洋物理化学分支逐渐成熟，此时对海洋环境中的沉淀-溶解作用、氧化-还原作用、酸-碱平衡作用、络合平衡作用等各种化学平衡进行了详细的研究。1958 年，戈德堡应用稳态原理来计算海水中元素的停留时间。1961 年，瑞典科学家塞伦发表了题为《海水的物理化学》的论文，为海洋物理化学的发展奠定了基础。也是在这个时期，华莱士·布罗克提出研究海洋中元素循环的箱式模型，并具体应用于 CO_2 和温室效应的讨论。

1.2.6 深海大洋的探索，成果丰硕

20 世纪 70 至 80 年代，国际海洋界进行了为期 10 年的“海洋地球化学断面研究”（GEOSECS）全球性综合科学考察，其重点关注开阔海洋水体运动、海洋生物活动等相关的海洋学过程，获得了各大洋营养要素、放射性同位素、痕量金属元素等的含量、空间变化及其所指示的海洋学信息，取得了丰硕的成果。其后，华莱士·布罗克出版《海洋中的示踪物》，为化学海洋学的进一步发展奠定了良好的基础。在此时期，J P 赖利和 G 斯基罗出版了《化学海洋学》（1~10 卷）；E D 戈德堡等主编出版了《海洋》；W 斯塔姆出版了《水化学》，这些均已成为化学海洋学的经典名著。

1.2.7 海洋对全球变化的响应与反馈

自 20 世纪 90 年代起，化学海洋学重点关注海洋碳循环及其调控机制，以探索海洋对全球气候变化的响应与反馈。此时期实施了诸多国际合作研究计划，包括“全球海洋通量联合研究”（JGOFS）、“海岸带陆海相互作用”（LOICZ）等，在这些国际合作研究计划中，化学海洋学均是核心的

研究内容。在本书成稿之时，国际上正在实施的“上层海洋-低层大气相互作用研究”(SOLAS)、“海洋痕量元素与同位素的生物地球化学循环研究”(GEOTRACES)等，亦有许多研究内容围绕化学海洋学而展开。

尽管化学海洋学历经了130余年的发展，但其理论框架仍未完善。1978年霍兰所说的一句话：A complete working model of the earth is still a rather distant goal，应可很好地反映出化学海洋学的现状与未来的挑战。

1.3 化学海洋学在社会经济中的作用

资源与环境问题是人类社会必须面临的挑战，海洋的面积共36 000多万 km^2 ，海水的总储量达137 000万 km^3 ，它蕴藏着丰富的化学、矿产、生物和动力资源。化学海洋学作为一门交叉性学科，其研究与发展对于人类应对资源与环境问题具有指导意义。

1.3.1 海洋资源的开发利用

(1) 海洋石油及其化工。海洋石油和天然气储量分别占世界油气总量的25%和20%，无论从储量估计和开发趋势看，海洋油气资源的开发均具有重要的战略意义。在大陆架浅海海底，往往蕴藏着丰富的油气资源，如我国南海、东海、黄海、渤海均发现了不少大型油田。有关油气的成矿机制、分布规律、勘探方法等均需要应用化学海洋学的方法与技术。

(2) 海盐工业和海水综合利用。地球上的海水储量巨大，其所蕴涵的食盐、碳酸钠、氯化钾、氯化镁、金属镁、溴等化工、冶金原料十分丰富，在陆地资源日显匮乏的形势下，海洋中的各种化学资源尤显其重要地位。有人计算过，从2.5 km^3 海水中可以生产出32种产品(不包括淡水)，包括食盐7 630万t，镁化合物592万t，硫酸钙610万t，硫245万t，氯化钾206万t，溴18万t，硫酸锶8万t等，这些产量与产值均是相当可观的。

(3) 海洋矿物资源。世界洋底蕴含着多种丰富的矿产资源，如多金属结核、富钴结壳、海底热液硫化物等，这些矿物资源往往富含Co、Ni、Cu、Zn、Pb等贵金属，具有巨大的潜在经济价值和广阔的综合利用前景，因而成为各国竞相争夺的资源领地。美国、德国、英国、日本、澳大利亚、印度、中国等已为这些海底矿物的调查、评估与开采进行了大量的技术储备，部分国家甚至已进行了试采。我国自20世纪70年代初开始进行大洋锰结核资源的调查工作，1987年起开展中太平洋富钴结壳的调查与评估，并于1991年成为国际海底管理局第五个“多金属结核矿区先驱投资者”。

1.3.2 海洋环境问题

环境问题是人类面临的巨大挑战之一，随着地球人口的急剧增加和经济的持续增长，海洋环境问题日趋严峻。从很小的时候我们就被教育：海洋是人类食物和资源的战略源地，海洋如此广博，以至于不可能受到人类活动的严重影响。然而现实的情况却一再警醒我们：必须重新审视人类与海洋的关系，海洋所面临的化学污染、生态危机及在全球气候变化中的作用等问题均有待深入的研究与探索。

(1) 海洋环境的化学污染。1962年,美国海洋生物学家雷切尔·卡森完成了《寂静的春天》这一划时代的环境巨著,该书主要阐述了有机污染物质如何沿食物链聚集,并最终导致地球环境破坏的事实。时隔40余年,书中所倡导的环境理念仍具有现实的意义,海洋所面临的各种化学污染问题仍没有得到很好的遏制,来自工业污水、生活污水的有机污染物、重金属、油类等有害物质仍源源不断地被倾注入海。

(2) 海洋生态环境问题。随着世界经济的发展,沿海地区大量工农业废水、生活污水和养殖废水排放入海,导致近海氮、磷等营养盐浓度异常,水体的富营养化加剧,促使海洋中一些藻类、原生动物或细菌发生爆发性增殖或高度聚集,引起有害赤潮。这是当今全球海洋,特别是沿岸海域的一种生态灾害,其发生不仅严重危害海洋渔业和养殖业、恶化海洋环境、破坏生态平衡、损害滨海旅游业,而且赤潮毒素还可通过食物链传递导致人体中毒,危害人体健康。欲解决这些生态环境问题,必须了解海洋生物及其与环境水体之间的相互作用,而化学海洋学的研究可为此提供重要的信息。

(3) 海洋在气候变化中的作用。工业革命以来,人类活动明显提高了 CO_2 等温室气体进入大气的速率,导致大气中温室气体浓度的升高及气温的上升,并由此发生海洋酸化、亚氧区增加等全球环境问题。海洋作为 CO_2 等温室气体的主要“汇”区,研究其吸收大气 CO_2 的能力与吸收机理对于阐释海洋对全球变化的响应与反馈具有重要意义,而这些正是化学海洋学的重要研究内容之一,并成为近几十年来的研究热点。

本章小结

化学海洋学研究海洋环境中各种物质的含量、存在形式、化学组成及其迁移变化规律,以及控制海洋物质循环的各种过程与通量,特别是海-气、海-底、海-陆、海-生等界面的地球化学过程与通量,可用“含量、迁移、过程、通量”来概括化学海洋学的研究内容。

化学海洋学是一门年轻的学科,期间经历了化学海洋学的孕育、早期探索与分析、海洋营养盐的调查和研究、海水分析化学的发展、海洋物理化学的发展、深海大洋的探索、海洋对全球变化的响应与反馈等研究发展阶段,已成为海洋科学的重要分支学科之一,在海洋资源的开发利用、海洋环境问题的解决等方面起着不可替代的作用。