

第二章 海洋的形成和海水的组成

- 作为地球科学的一个分支，化学海洋学的学习和研究要从海洋的形成和海水化学组成的演化入手。
- 海洋中元素地球化学平衡和相关概念。
- 海洋中元素的分布形式和相关理论。

第二章 海洋的形成和海水的组成

§ 2-1 海洋的形成和海水化学组成的演化

§ 2-2 海洋中元素的平衡和元素逗留时间

§ 2-3 海洋中元素的分布

§ 2-1 海洋的形成和海水化学组成的演化

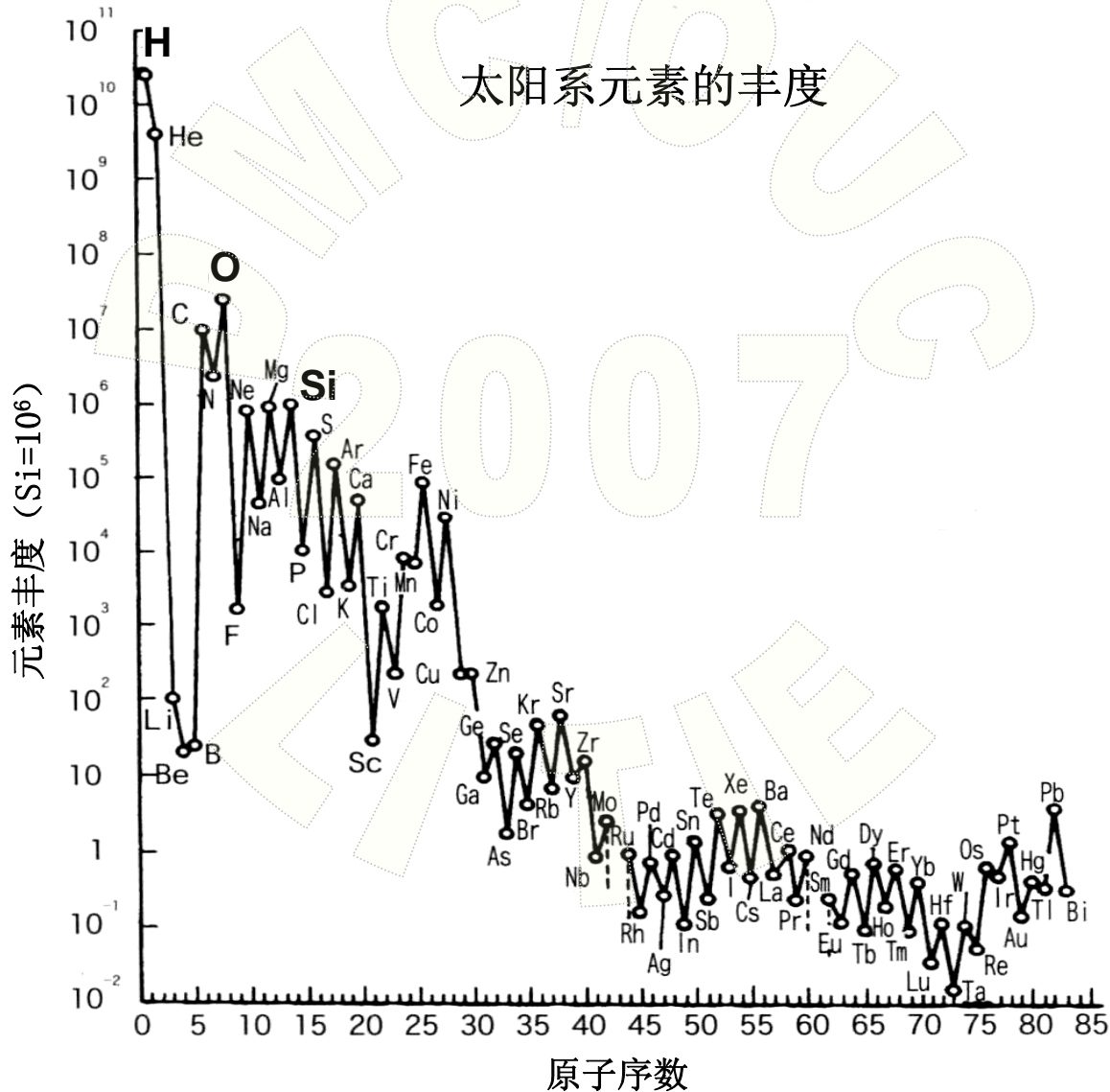
- 海洋中水从何处来？
- 海洋中盐分的成因是什么？

§ 2-1 海洋的形成和海水化学组成的演化

一、太阳系物质的含水量



一、太阳系物质的含水量

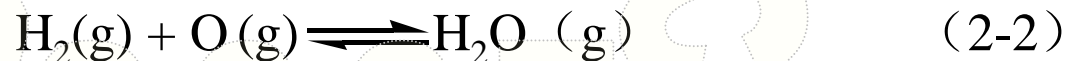


一、太阳系物质的含水量

从化学热力学的角度（反应的自由能变化）看，反应



或



的可能应最大。

已经证实：

● 太阳表面薄层上有OH存在

● 地球表层约有 $1.9 \times 10^{24}\text{g}$ 水存在

海水和两极的冰共约 $1.45 \times 10^{24}\text{g}$

沉积物中含水 $0.2 \times 10^{24}\text{g}$

岩浆中的水约 $0.24 \times 10^{24}\text{g}$

现有证据说明，自恒星生成初期就一直有H₂O或OH存在。

一、太阳系物质的含水量

表 2-1 太阳系物质的含水量

物 体	密度 10^3kg/m^3	含水量(质量%)
碳质球粒陨石(类型 I)	2.2	~20
碳质球粒陨石(类型 II)	2.6~2.9	~13
碳质球粒陨石(类型 III)	~3.4	~0.69(<0.1)
普通球粒陨石	3.2~3.6	0.27
地球(仅地壳部分)	5.52	3.2×10^{-2} (< 4×10^{-2})
金星(仅大气部分)	5.12	5×10^{-5}
火星(仅冰)	4.42	2×10^{-4}
月球(表层物质)	3.35	1.5×10^{-2}

一、太阳系物质的含水量

● 含有大量有机物的碳质球粒陨石含水量很高，这种陨石的水主要以含水矿物（例如绿泥石或石膏）的形式存在。

有些碳质球粒陨石类型I之中水的重氢浓度比地球上任何地方的都高得多，可见在这类陨石中所含的水为地球以外（即其他星球）物质所含之水。有人因此提出地球上水也可能是地球外星体与地球碰撞产生之说。

一、太阳系物质的含水量

- 表2-1所列陨石中水之分析值仅是从**目前落下的新陨石样品**测得的。

陨石穿经大气层时，摩擦发热，可能失水。

已经证明经大气层中降落因发热而生成的熔融表层可有效地保存陨石内部的气体，因此也可能保存水。

陨石落地后也可能混合些地球上的水。

一、太阳系物质的含水量

●表2-1中所列地壳部分的含水量，是除以整个地球质量而得的商，应当说是地球含水量之下限。假设地球与普通球粒陨石的单位含水量相同，则应注意：在地壳以下还存在着8倍的地壳水量。

表2.2 地球、金星、火星、水星的大气组成和球表大气压力和温度（部分）

	金星			火星	水星	地球
	Venera V (1969)	Venera VI (1967)	其他文献			
大气组成	气体 (10^{-6}) g 每克 (天体)		质量分数	质量分数	质量分数	气体 (10^{-6}) g 每克 (天体) 质量分数
H ₂ O	0.5	0.037	0.05	0.10	100×10^{-6}	320, <1
O ₂	<0.54	0.17	0.100×10^{-6}	0.1		0.18, 21
N ₂	4.0	0.43	2	0.25		0.67, 78
CO ₂	128	15.6	98/96	2.5/2.7		42, 0.036
Ar			70×10^{-6}	95		0.93
SO ₂			150×10^{-6}			0.002×10^{-6}
Kr			0.3×10^{-6}		1.1×10^{-6}	
CO			40×10^{-6}	700×10^{-6}		0.12×10^{-6}

地球与其它类地行星大气化学组成相比，其差异主要是含水量。其他气体则差异不大。

表2—2问题与答案

如何解释地球与金星含水量之相差悬殊？

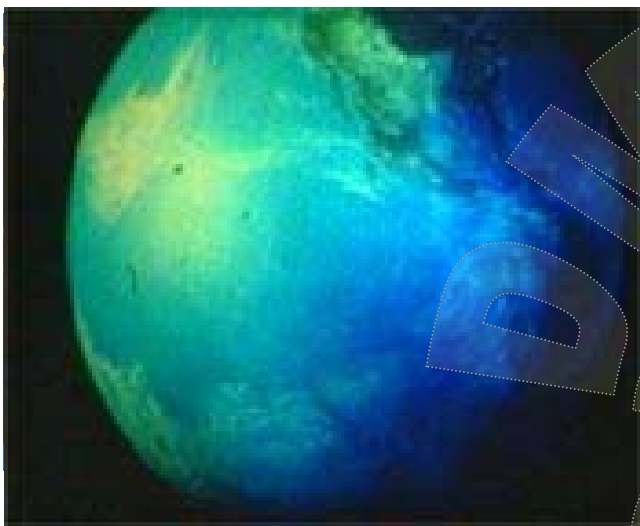
地球表面为何会有海水存在？

以含水矿物在高温条件下与次生物质结合条件不同来解释。即金星大气外圈的温度为800K。金星的含水矿物（例如绿泥石类）在373K以上就会分解，因此与次生物质800 K下结合时，水则逸失。

与之相反，地球则是在含水矿物不分解的条件下与次生物质结合为一体，结果还有相当数量的含水矿物没有分解，因此含水量高。

以上说明了地球表面有水存在的可能性与条件。

二、地球的起源和海洋的形成

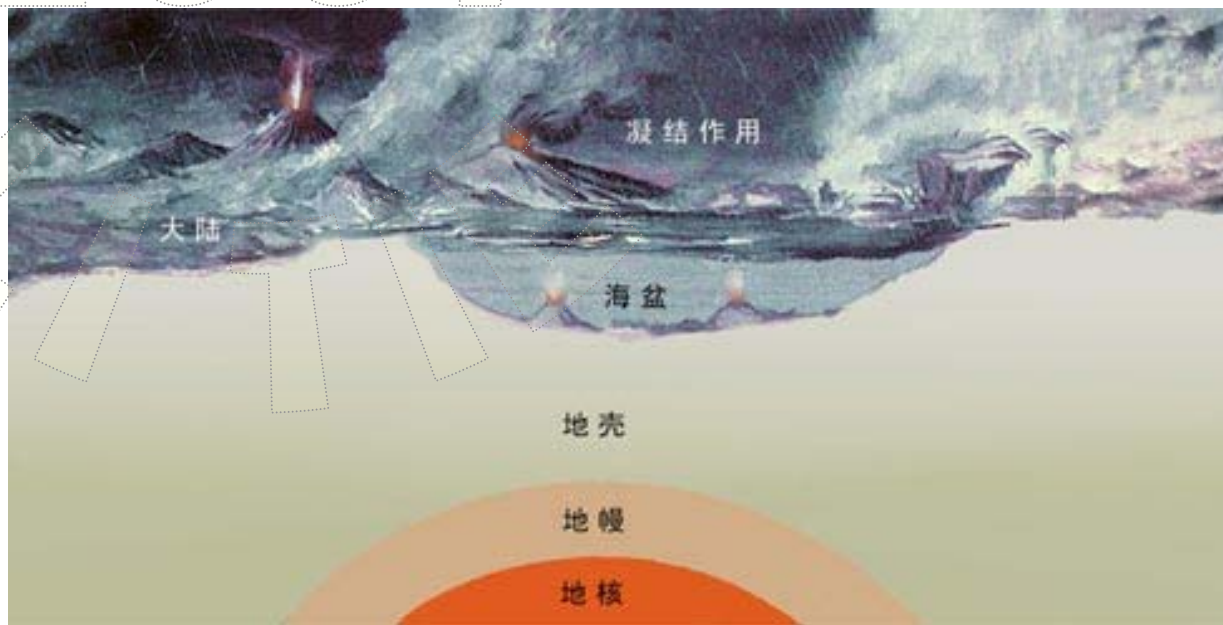


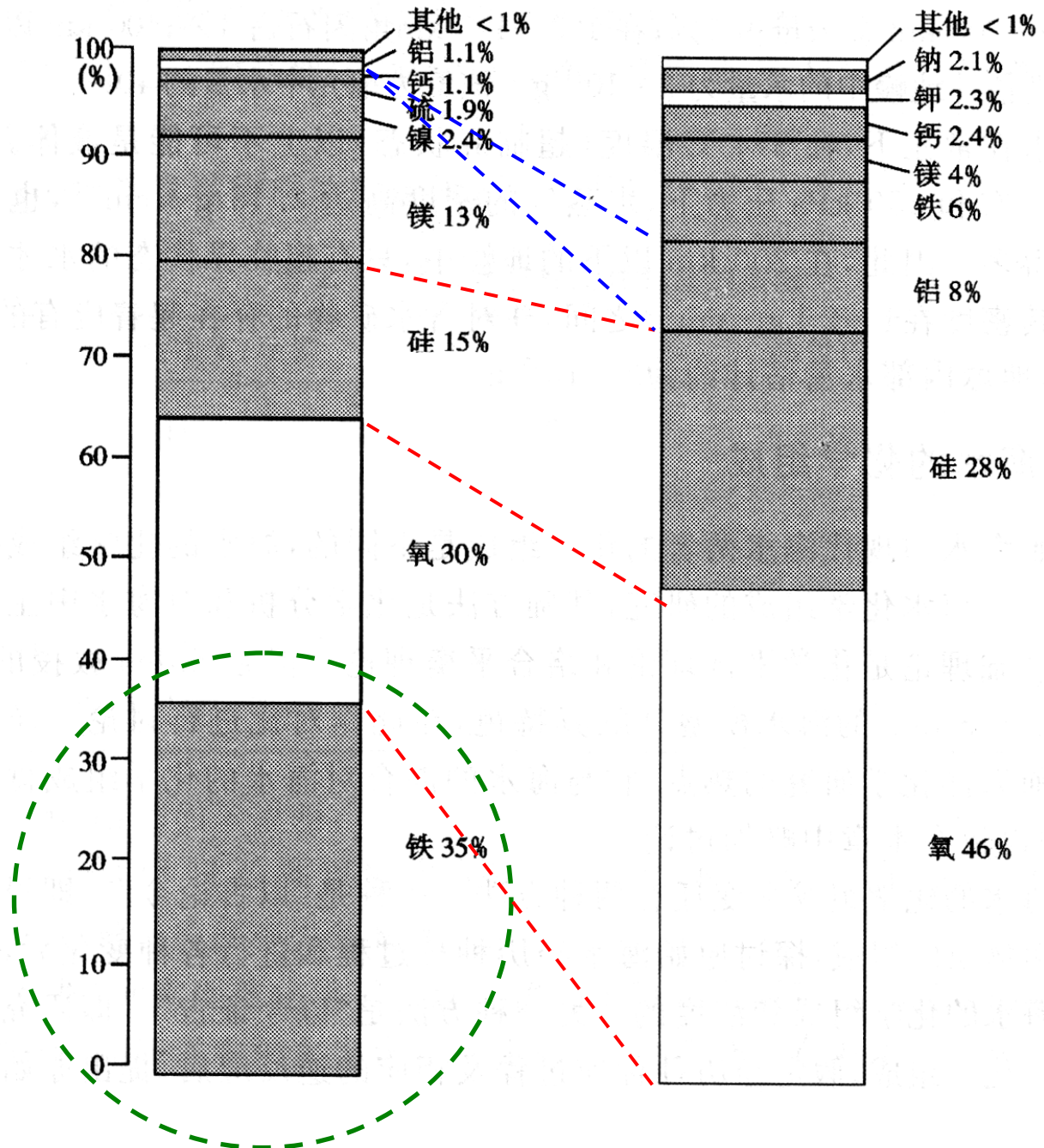
一般认为地球起源于星云物质和聚集。

地球形成初期的原始挥发性物质（包括水）不断逃逸。

在星子聚集能和核素衰变能作用下，地球内部温度升高导致内部物质分异，一方面形成壳、幔、核，一方面形成大气与水圈。

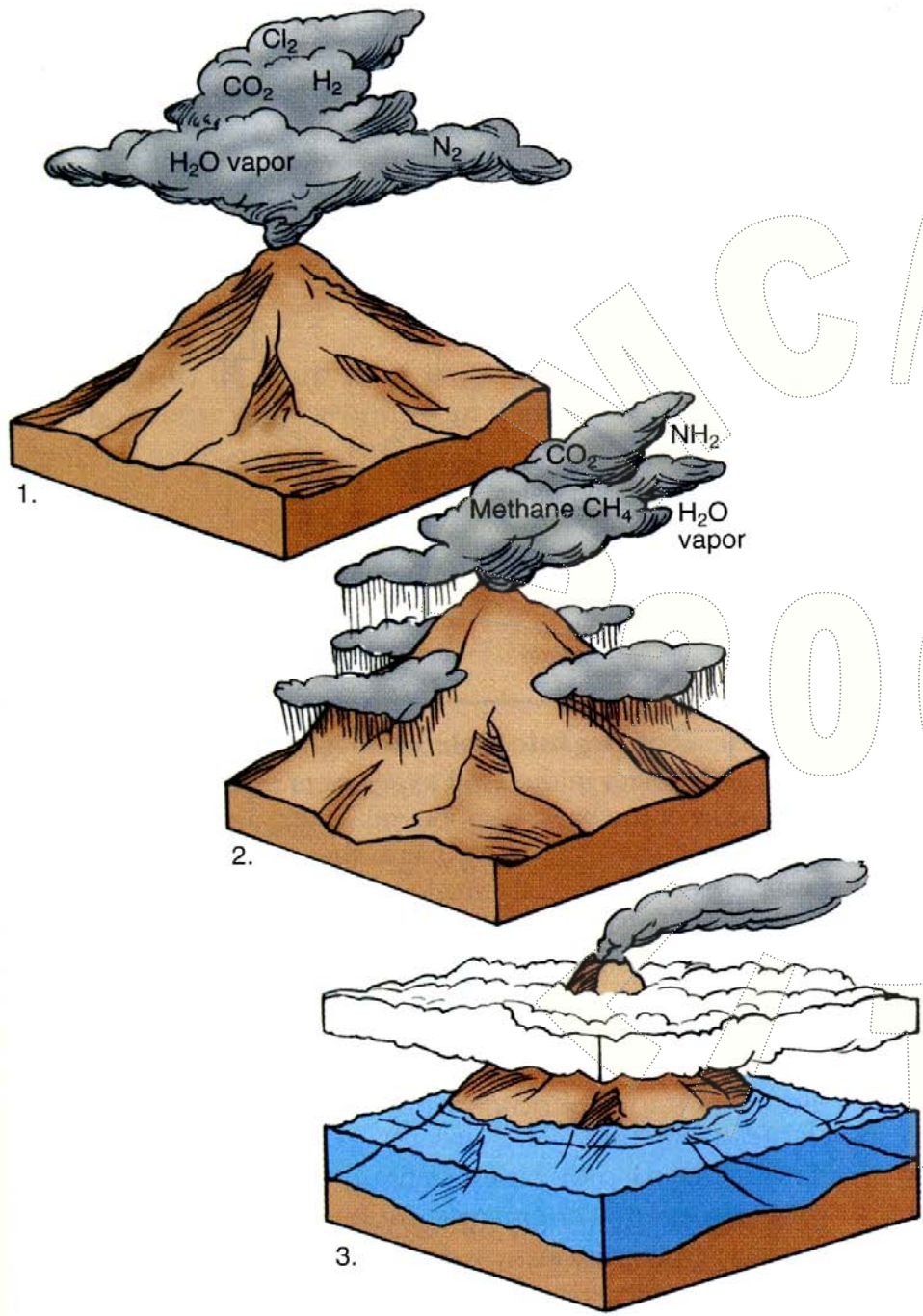
46亿年前由原始星云形成。高温、雷电、辐射线多，大气以水蒸气、氢、硫化氢、甲烷等为主，没有生物。





a. 地球中元素的丰度

b. 地壳中元素的丰度



● 经脱气作用，地球内部挥发性物质包括水蒸气、二氧化碳、氯、氮、氫和氢气逸出地球表面。

● 逸出物质形成含水蒸气云的大气，含有二氧化碳、甲烷、氨、硫化氢等。

● 随着地球冷却，水蒸气凝聚降落到地球表面，汇聚成原始海洋。

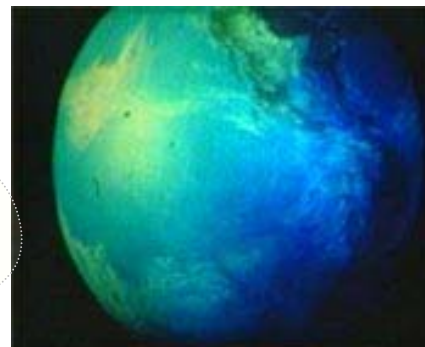
Figure 2-5

Formation of Earth's Oceans. Widespread volcanic activity released water vapor and smaller quantities of carbon dioxide (CO_2), chlorine gas (Cl_2), nitrogen (N_2), and hydrogen (H_2). This produced a cloudy water vapor atmosphere that also contained carbon dioxide, methane, and ammonia. As Earth cooled, the water vapor (1) condensed into thick clouds and (2) fell to Earth's surface. There it (3) accumulated to form the oceans.

三、海水化学成分的演化

1. 原始海水的化学组成

原始海水因溶解原始大气的成分（如HCl、CO₂、H₂S等），呈现为**酸性**和**还原性**为主的化学特征，近似为0.5 mol dm⁻³ HCl溶液。



2. 现代海水的化学组成

现代海水除组成水的氢和氧元素外，Cl⁻、Na⁺、SO₄²⁻、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、HCO₃⁻ (CO₃²⁻)、H₃BO₃、Br⁻、Sr²⁺、F⁻、为构成海水盐分的主要化学成分。

海水pH约为8.2左右，含氧。

各主要成分之间保持非常接近的比例关系。



三、海水化学成分的变化

3. 原始海水是如何向现代海水演化的？

● 酸碱作用（结合溶解—沉淀、络合作用）

通过蒸发—降水过程， 0.5 mol dm^{-3} HCl溶解岩石成分，阳离子Na、K、Ca、Mg、Fe、Al等进入海洋（30亿年前海水Ca、Mg、K浓度大于现代海水）。

表2.11 30亿年前海水化学组分与现代海水的比较

项目比较	阳离子含量 (%)				
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	合计
约30亿年前海水化学组成	13~24	23~29	30~47	17	100
现代海水组成	10.7	3.2	83.1	3.0	100

（引自：Mackenzie, 1996; 陈镇东, 1994）

三、海水化学成分的变化

一海水化学成分是否达到稳定？

例一、从贝壳的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 含量比来看，2~6亿年来海水的主要元素浓度和 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值几乎相等。说明2~6亿年前海水的化学组成与现代已很相近。

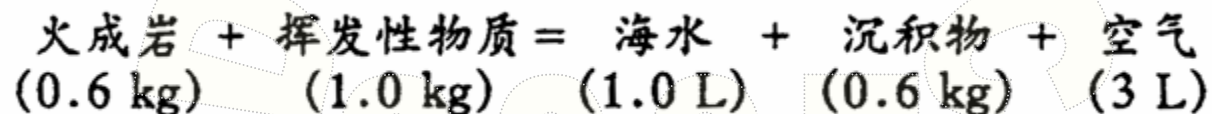
例二、从寒武纪沉积物来看，可能20亿年前海水的主要化学组成的浓度与现代海水相近。

结论：综合以上讨论，可以说至少1亿年来海水组成（包括海水的量和其中元素的量）与现代海水相比是没有区别的。

三、海水化学成分的变化

●氧化—还原作用：Sillén模型

Sillén (1965) 在Goldschmidt (1933) Horn (1964) 基础上提出



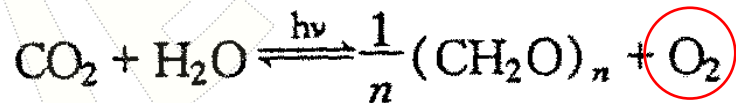
还考虑：①存在着与各种沉积物相接触的间隙水



③氢损耗到外部空间

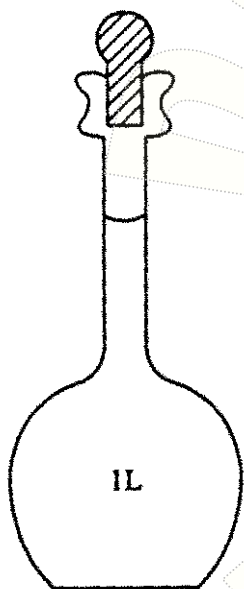
④光合反应

⑤有机物腐烂和O₂的消耗



三、海水化学成分的变化

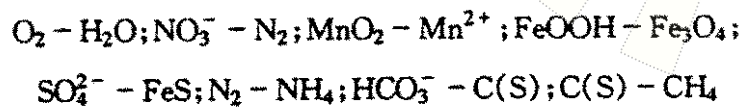
● 氧化-还原作用：Sillén模型



在1升现代海水加入“逃逸的 H_2 ”

恢复到初始的远古还原性海洋
(海水化学演化的逆过程)

图 2-3 Sillén 海水模型升



} 考虑了8对氧化-还原反应

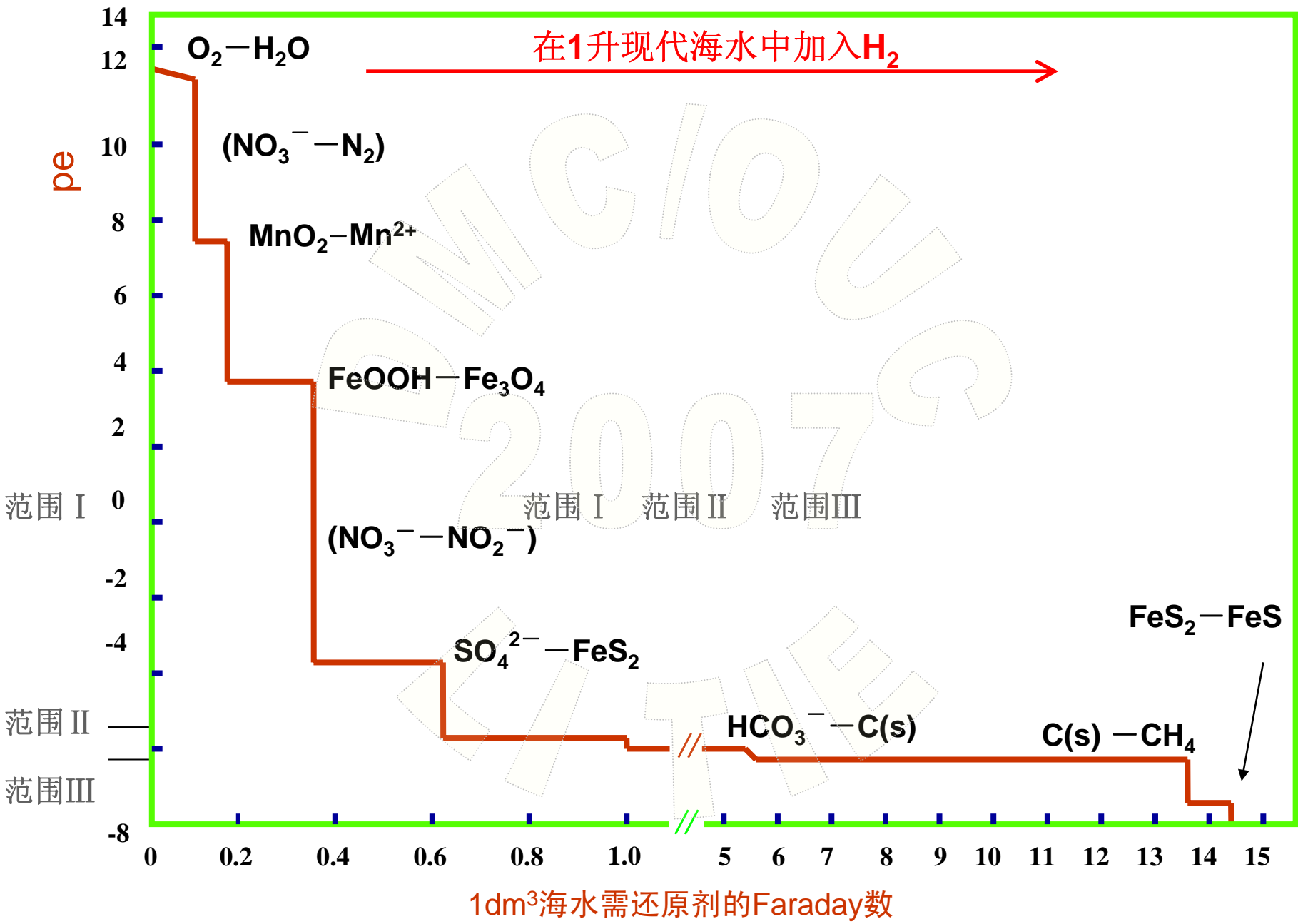
●氧化—还原作用：Sillén模型

要还原1升现代海水消耗的 H_2 的摩尔数和相应的“还原滴定曲线”

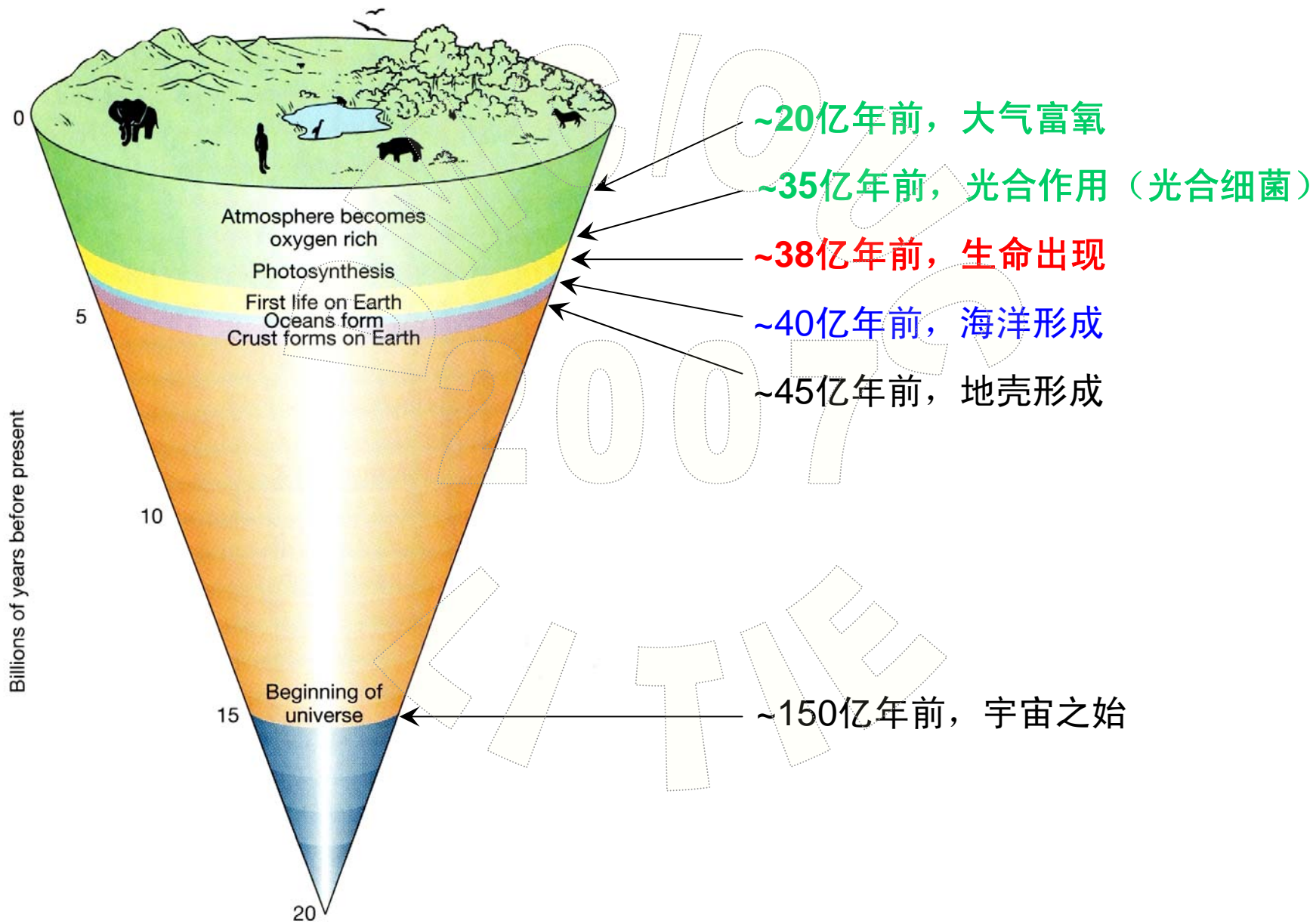
表2.12 滴定模型升海水的还原剂的摩尔值

还原作用	pe范围 (图2.2~2.4)	H_2 的摩尔数 (mol)	累计
$O_2 \rightarrow H_2O$	12.1~12.5	0.09	0.09
$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$	8.0	0.10	0.19
$FeOOH \rightarrow Fe_3O_4$	3.7	0.11	0.40
$SO_4^{2-} \rightarrow FeS_2$	-3.9~-4.1	0.21	0.61
$N_2 \rightarrow NH_4^+$	-5.5	0.49	1.10
$HCO_3^- \rightarrow C(s)$	-5.6	4.32	5.42
$C(s) \rightarrow CH_4$	-6.1	8.36	13.78
$FeS_2 \rightarrow FeS$	-7.7	0.42	14.20

在1升现代海水中加入 H_2



一氧化一还原作用所需的氧从如而来？



§ 2-2 海洋中元素的平衡和元素逗留时间

- 海洋中盐分的成因是什么？
- 海水中元素如何平衡？

一、海洋中元素的地球化学平衡

1. 现代海水化学组成的地球化学平衡

表2.7 海水中主要成分及与其对应的矿物一览表

主要成分的离子	矿物种类
钠离子 (Na ⁺)	Na-蒙脱石
钾离子 (K ⁺)	K-伊利石
氯离子 (Cl ⁻)	<u>0.5 (给定的)</u>
硫酸根离子 (SO ₄ ²⁻)	硫酸锶、硫酸钙
钙离子 (Ca ²⁺)	钙十字石
镁离子 (Mg ²⁺)	绿泥石
磷酸根离子 (PO ₄ ³⁻)	OH-磷灰石
碳酸根 (CO ₃ ²⁻)	方解石
氟离子 (F ⁻)	F-CO ₃ -磷灰石
氢离子 (H ⁺)	H ₂ O及其他

溶解阴阳离子
之间的平衡



溶解离子—矿物
之间的平衡



(陈镇东, 1994)

表2.8 若干矿物反应体系及其对应平衡常数

反应体系	常数
H-蒙脱石→Na-蒙脱石	$(H^+)/ (Na^+) = 10^{-7.4}$
H-伊利石→K-伊利石	$(H^+)/ (K^+) = 10^{-5.7}$
$Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 9H_2O$ (钙十字石) + 4H ⁺ ⇌ 4SiO ₂ (石英) + 2Al ₂ Si ₂ O ₇ · 2H ₂ O(高岭石) + 2Ca ²⁺ + 7H ₂ O	$(Ca^{2+}) / (H^+)^2 = 10^{13}$
$Mg_5Al_2Si_3O_{14} \cdot 4H_2O$ (绿泥石) + 10H ⁺ ⇌ SiO ₂ (石英) + Al ₂ Si ₂ O ₇ · 2H ₂ O(高岭石) + 7H ₂ O + 5Mg ²⁺	$(Mg^{2+}) / (H^+)^2 = 10^{14.2}$
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftharpoons 10Ca^{2+}$ + 6PO ₄ ³⁻ + 2OH ⁻	$(Ca^{2+})^{10} (PO_4^{3-})^6 (OH^-)^2$ = 10 ⁻¹¹²
$[Na_{0.286}Ca_{9.56}][(PO_4)_{5.35} (SO_4)_{0.30}$ (CO ₃) _{0.33}] [F_{2.04}]}	常数 = 10 ⁻¹⁰³
CaCO ₃ (方解石) ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	$(Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) = 10^{-8.09}$
SrSO ₄ ⇌ Sr ²⁺ + SrSO ₄ ⇌ SO ₄ ²⁻	$(Sr^{2+}) (SO_4^{2-}) = 10^{-6.55}$
SrCO ₃ ⇌ Sr ²⁺ + CO ₃ ²⁻	$(Sr^{2+}) (CO_3^{2-}) = 10^{-9.15}$
H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	$(H^+) (HCO_3^-) / (H_2CO_3) = 10^{-6.52}$
HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	$(H^+) (CO_3^{2-}) / (HCO_3^-) = 10^{-10.6}$
CO ₂ (g) + H ₂ O(l) ⇌ H ₂ CO ₃	$P_{CO_2} / (H_2CO_3) = 10^{1.19}$

表2.9 海水溶解化学物种形式间的平衡常数

$CaHCO_3^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	$10^{-1.26} = (Ca^{2+}) (HCO_3^-) / (CaHCO_3^+)$
$NaCO_3^- = Na^+ + CO_3^{2-}$	$10^{-1.27} = (Na^+) (CO_3^{2-}) / (NaCO_3^-)$
$CaCO_3^0 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$10^{-3.2} = (Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) / (CaCO_3^0)$
$NaHCO_3^0 = Na^+ + HCO_3^-$	$10^{0.25} = (Na^+) (HCO_3^-) / (NaHCO_3^0)$
$CaSO_4^0 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$10^{-2.31} = (Ca^{2+}) (SO_4^{2-}) / (CaSO_4^0)$
$KSO_4^- = K^+ + SO_4^{2-}$	$10^{-0.96} = (K^+) (SO_4^{2-}) / (KSO_4^-)$
$NaSO_4^- = Na^+ + SO_4^{2-}$	$10^{-0.72} = (Na^+) (SO_4^{2-}) / (NaSO_4^-)$
$MgHCO_3^+ = Mg^{2+} + HCO_3^-$	$10^{-1.16} = (Mg^{2+}) (HCO_3^-) / (MgHCO_3^+)$
$MgCO_3^0 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	$10^{-3.4} = (Mg^{2+}) (CO_3^{2-}) / (MgCO_3^0)$
$MgSO_4^0 = Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$10^{-2.36} = (Mg^{2+}) (SO_4^{2-}) / (MgSO_4^0)$
$MgF^+ = Mg^{2+} + F^-$	$10^{-1.60} = (Mg^{2+}) (F^-) / (MgF^+)$
$NaPO_4^{2-} = Na^+ + PO_4^{3-}$	$10^{-0.25} = (Na^+) (PO_4^{3-}) / (NaPO_4^{2-})$
$NaHPO_4^- = Na^+ + HPO_4^{2-}$	$10^{-0.24} = (Na^+) (HPO_4^{2-}) / (NaHPO_4^-)$
$KPO_4^{2-} = K^+ + PO_4^{3-}$	$10^{-0.20} = (K^+) (PO_4^{3-}) / (KPO_4^{2-})$
$KHPO_4^- = K^+ + HPO_4^{2-}$	$10^{-0.20} = (K^+) (HPO_4^{2-}) / (KHPO_4^-)$
$CaHPO_4^0 = Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	$10^{-2.20} = (Ca^{2+}) (HPO_4^{2-}) / (CaHPO_4^0)$
$MgHPO_4^0 = Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	$10^{-1.50} = (Mg^{2+}) (HPO_4^{2-}) / (MgHPO_4^0)$
$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$	$10^{-7.28} = (H^+) (HPO_4^{2-}) / (H_2PO_4^-)$
$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$	$10^{-12.66} = (H^+) (PO_4^{3-}) / (HPO_4^{2-})$
$Ca_2HPO_4CO_3^0 + H^+ = 2Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$ + HCO ₃ ⁻	$10^{-7.33} = \frac{(Ca^{2+})^2 (HPO_4^{2-}) (HCO_3^-)}{(Ca_2HPO_4CO_3^0) (H^+)}$
$Ca_2HPO_4CO_3^0 = H^+ + Ca_2PO_4CO_3^-$	$10^{-8.3} = \frac{(H^+) (Ca_2PO_4CO_3^-)}{(Ca_2HPO_4CO_3^0)}$
$H_2O(l) = H^+ + OH^-$	$10^{-1.473} = (H^+) (OH^-)$

(陈镇东, 1994)

联立方程求解得

表2.10 计算的海水化学组分和观测现代海水化学组分的比较

离子	计算结果	观测结果
Na ⁺	0.45	0.47
K ⁺	9.7×10^{-3}	1.0×10^{-2}
Ca ²⁺	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}
Mg ²⁺	6.7×10^{-2}	5.4×10^{-2}
F ⁻	2.4×10^{-5}	7×10^{-5}
Cl ⁻	0.55 (给定)	0.55 (给定)
SO ₄ ²⁻	3.4×10^{-2}	3.8×10^{-2}
pH	7.95	7.89
碳酸碱度	4.3×10^{-3}	2.3×10^{-3}
P _{CO₂}	1.7×10^{-4}	4×10^{-4}
总P	2.7×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Sr ²⁺	5.5×10^{-4}	4×10^{-4}

碳酸碱度单位: mol dm⁻³; 离子浓度单位: mol dm⁻³

(陈镇东, 1994)

一、海洋中元素的地球化学平衡

2. 海水中元素的来源（物质之源/Source，盐分的成因）

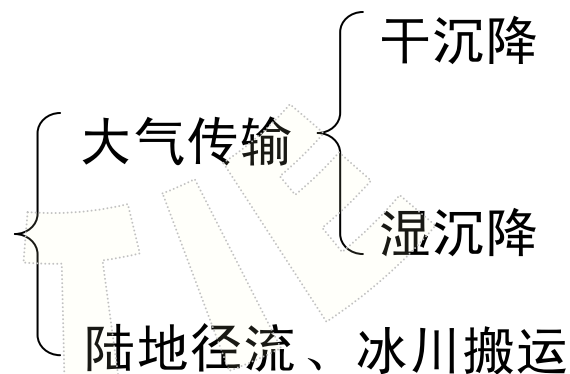
① 火山喷出物 < 火山活动

② 海底热液 < 热液活动（P43-45）

③ 原生火成岩风化产物 < 原生火成岩风化

入海途径

（P40-43）



一、海洋中元素的地球化学平衡

- 地球水循环：蒸发—降水过程 > 陆地径流 > 原生火成岩风化物质入海

地球水循环量：蒸发量 (E) \equiv 降水量 (P)

	陆地	海洋	总量
蒸发 (10^{18} g y^{-1})	71 14%	434 86%	505
降水 (10^{18} g y^{-1})	107 21%	398 79%	505
差值 (10^{18} g y^{-1}) (径流量)		36 7%	

(Tarbuck and Lutgens, 1993)

一、海洋中元素的地球化学平衡

问题:

—海水化学成分是不是河水化学成分简单浓缩?

—海水会不会越来越咸?

河水与海水溶解成分的差异

河水
阳离子 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$

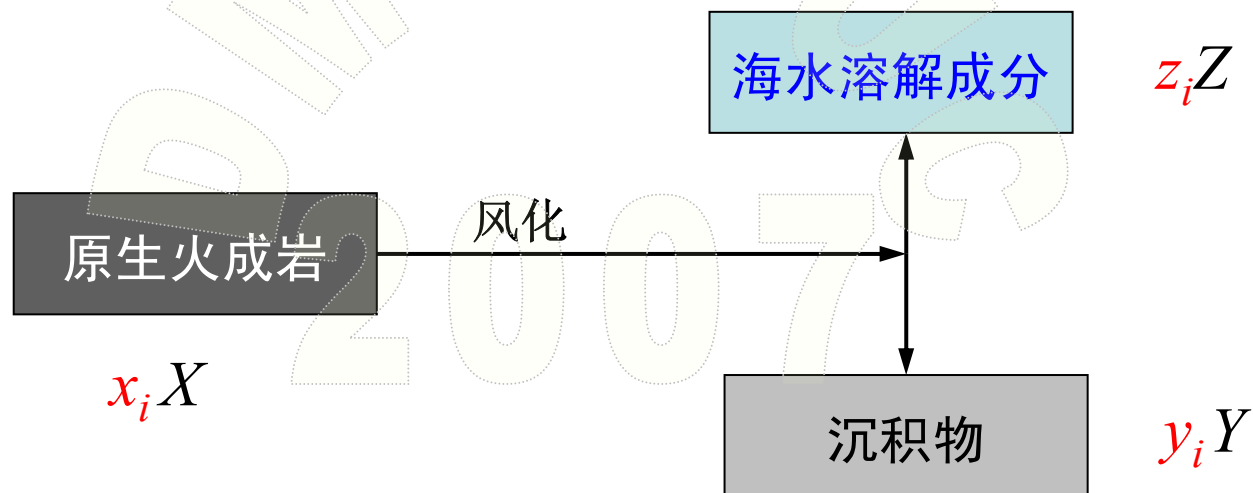
阴离子 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

海水
阳离子 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

阴离子 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$

一、海洋中元素的地球化学平衡

3. Goldschmidt (1933) 元素地球化学模式



若物质总量为 X 、 Y 、 Z ,

某元素 i 的质量分数分别为 x_i 、 y_i 、 z_i ,

则, 元素 i 的质量平衡为

$$x_i X = y_i Y + z_i Z$$

一、海洋中元素的地球化学平衡



根据上述模式Horn et al. (1965) 选用一些已经测定的数据用计算机计算了65个元素的平衡情况。

- 多数元素处于平衡状态，即火成岩风化产物是这些元素的主要来源。
- 有10个元素处于不平衡状态，分别是

Cl、Br、S、B、I、Se、Mo、As、Pb、Mn

说明另有来源，可能是火山喷出物和热液。

已知火山喷出物中含有大量HCl、HF、CO₂、及SO₂、H₂S等。

结果如下：

(单位: 1020克)

元素	岩石风化总量	沉积岩及沉积物中的总量	海水中溶解盐总量	海水中的存留百分数	差值
	xiX	yiY	ziZ	$ziZ/xiX \times 100$	$ziZ - (xiX - yiY)$
Na	572	427.7	147	26	0
Mg	358	339.3	18.2	5	0
Sr	7.51	7.40	0.112	1.5	0
K	524	519.2	5.33	1	0
Ca	739	732.6	5.61	0.76	0
Cl	9.79	302.6	276	2727	559.8
Br	0.0639	0.4358	0.912	1427	1.28
S	10.6	28.17	12.6	119	30.2
B	0.245	1.118	0.0673	27.4	0.94
I	0.0102	0.01971	0.000701	6.9	0.0102
Se	0.00153	0.03031	5.61×10^{-6}	3.7	0.00155
U	0.0561	0.0557	0.000421	0.75	0
Mo	0.0306	0.0318	0.00014	0.45	0.00134
Ag	0.00307	0.00307	4.21×10^{-6}	0.14	0
As	0.0347	0.1068	4.21×10^{-6}	0.12	0.0722

第一组:

- 风化时易溶解;
- 海水中的含量高;
- 保持平衡。
- 同主族元素有随原子量 \nearrow 存留量 \searrow 。

第二组:

- 差值 > 0 有火山来源;
- 随原子量 \nearrow 存留量 \searrow 。

第三组:

- 海水中存留量低;
- 易形成络阴离子;
- 易被吸附;
- 有参与生物过程。

(单位: 1020克)

元素	岩石风化总量	沉积岩及沉积物中的总量	海水中溶解盐总量	海水中的存留百分数	差值
	xiX	yiY	ziZ	$ziZ/xiX \times 100$	$ziZ - (xiX - yiY)$
Rb	3.39	3.39	0.00168	0.05	0
Cd	0.00392	0.00392	1.54×10^{-6}	0.039	0
Pb	0.367	0.367	4.21×10^{-6}	0.011	0.269
Cs	0.0876	0.0876	7.01×10^{-6}	0.0080	0
Au	72.8×10^{-6}	72.8×10^{-6}	0.00561×10^{-6}	0.0077	0
Hg	0.00669	0.000669	0.421×10^{-6}	0.0063	0
P	22.4	22.4	0.000882	0.0044	0
Co	0.469	0.469	7.01×10^{-6}	0.0015	0
Zn	1.63	1.63	14.0×10^{-6}	0.00086	0
Ba	12.1	12.1	87.0×10^{-6}	0.00072	0
Si	5820	5821	0.0421	0.00072	0
Fe	862	862	0.00014	0.000016	0
Mn	22.4	453	28.1×10^{-6}	0.000012	22.9
Cr	4.04	4.04	0.701×10^{-7}	0.000017	0

第四组:

- 海水中存留量低;
- 易极化(水解、络合);
- 变价元素处于高价态。

一、海洋中元素的地球化学平衡

存留百分数的规律

元素	岩石风化总量	沉积岩及沉积物中的总量	海水中溶解盐总量	海水中的存留百分数	差值
	xiX	yiY	ziZ	$ziZ/xiX \times 100$	$ziZ - (xiX - yiY)$
Na	572	427.7	147	26	0
Mg	358	339.3	18.2	5	0
Sr	7.51	7.40	0.112	1.5	0
K	524	519.2	5.33	1	0
Ca	739	732.6	5.61	0.76	0
Rb	3.39	3.39	0.00168	0.05	0
Cs	0.0876	0.0876	7.01×10^{-6}	0.0080	0
Ba	12.1	12.1	87.0×10^{-6}	0.00072	0

IA: Na (26%) > K (1%) > Rb (0.05%) > Cs (0.008%)

IIA: Mg (5%) > Ca (0.76%) < Sr (1.5%) > Ba (0.0072%)

一、海洋中元素的地球化学平衡

- 存留百分数与元素性质和吸着作用（吸附和离子交换）有关。

带相同电荷的离子，水合离子半径越小越容易被吸着（粘土矿物）。

例：Na⁺（水合离子半径4Å）和K⁺（水合离子半径3Å）

岩石

$$\frac{K^+}{Na^+} = \frac{1.7 \times 10^4 (\times 10^{-6})}{2.3 \times 10^4 (\times 10^{-6})} = 0.74$$

河水

$$\frac{K^+}{Na^+} = \frac{2.6 (\times 10^{-6})}{6.2 (\times 10^{-6})} = 0.36$$

海水

$$\frac{K^+}{Na^+} = \frac{0.4 \text{ g dm}^{-3}}{11 \text{ g dm}^{-3}} = 0.036$$

一、海洋中元素的地球化学平衡

4. 海水中元素的去向（物质之汇/Sink: 转入沉积）

① 吸着作用

粘土矿物：高岭石 ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) 蒙脱石 ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

伊利石 ($\text{K}_{0-2}\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) 绿泥石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_4$)

② 生物作用

生物对某些元素有迁移作用，如 Ca^{2+} 。

例：岩石

$$\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}} = 0.01$$

海水（钙被生物转移）

$$\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}} = 0.02$$

一、海洋中元素的地球化学平衡

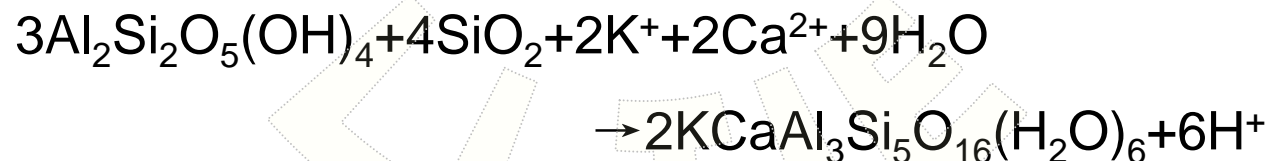
4. 海水中元素的去向（物质之汇/Sink: 转入沉积）

③ 共沉淀作用

如 Sr^{2+} 生随 CaCO_3 共沉淀，从海水中移出转入沉积。

④ 加积作用

金属离子直接与沉积物反应，如



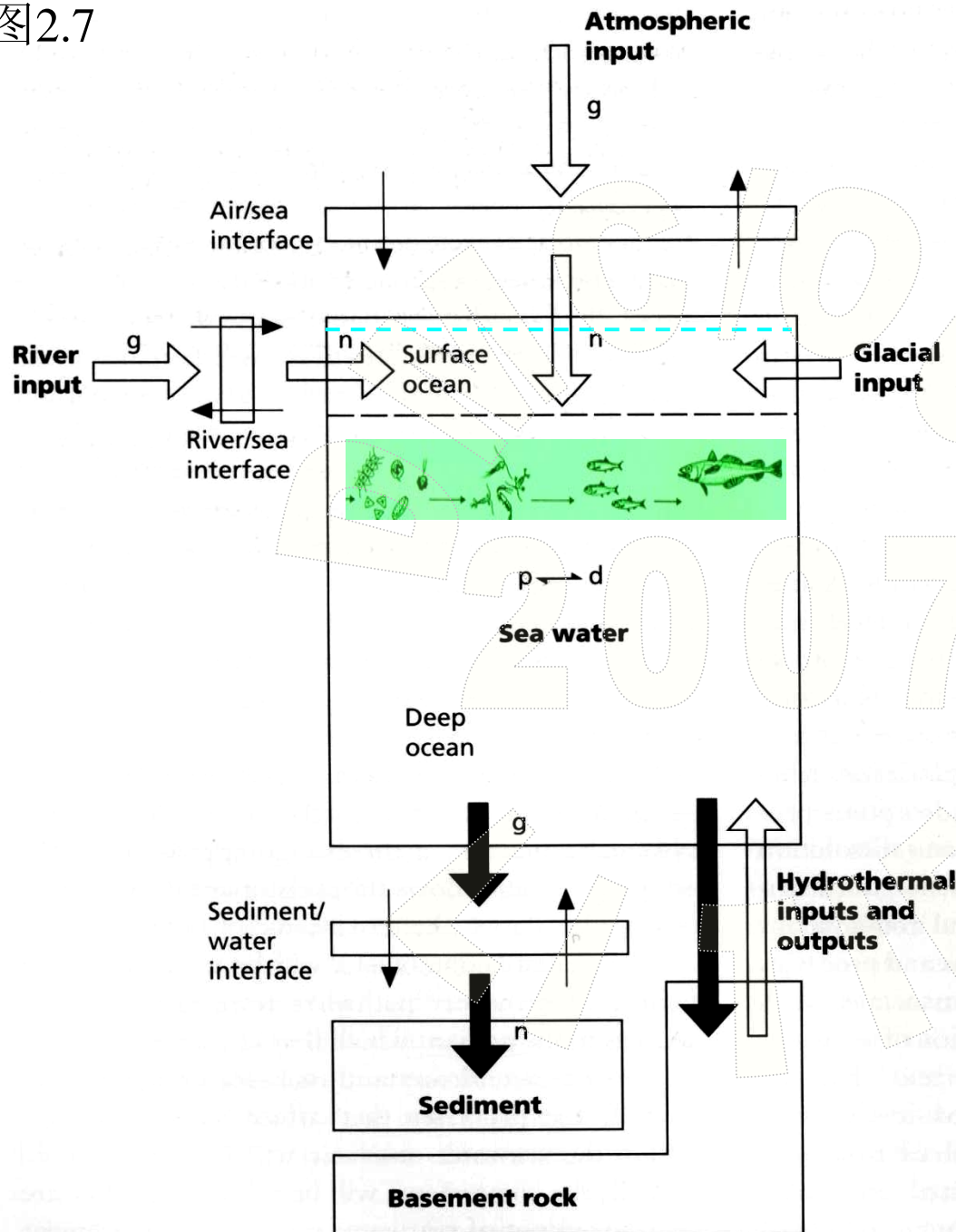


Fig. 1.1 A schematic representation of the source/input \rightarrow seawater internal reactivity \rightarrow sink/output global journey. The large open arrows indicate transport from material sources, and the large filled arrows indicate transport into material sinks; relative flux magnitudes are not shown. The small arrows indicate only that the strengths of the fluxes can be changed as they cross the various interfaces in the system; thus, g and n represent gross and net inputs or outputs, respectively. Material is brought to the oceans in both particulate and dissolved forms, but is transferred into the major sediment sink mainly as particulate matter. The removal of dissolved material to the sediment sink therefore usually requires its transformation to the particulate phase. This is shown by the $p \rightarrow d$ term. The intention here, however, is simply to indicate that internal particulate–dissolved reactivity occurs within the seawater reservoir, and it must be stressed that a wide variety of chemical reactions and physicochemical processes are involved in setting the composition of the water phase—see text. For convenience coastal zones are not shown.

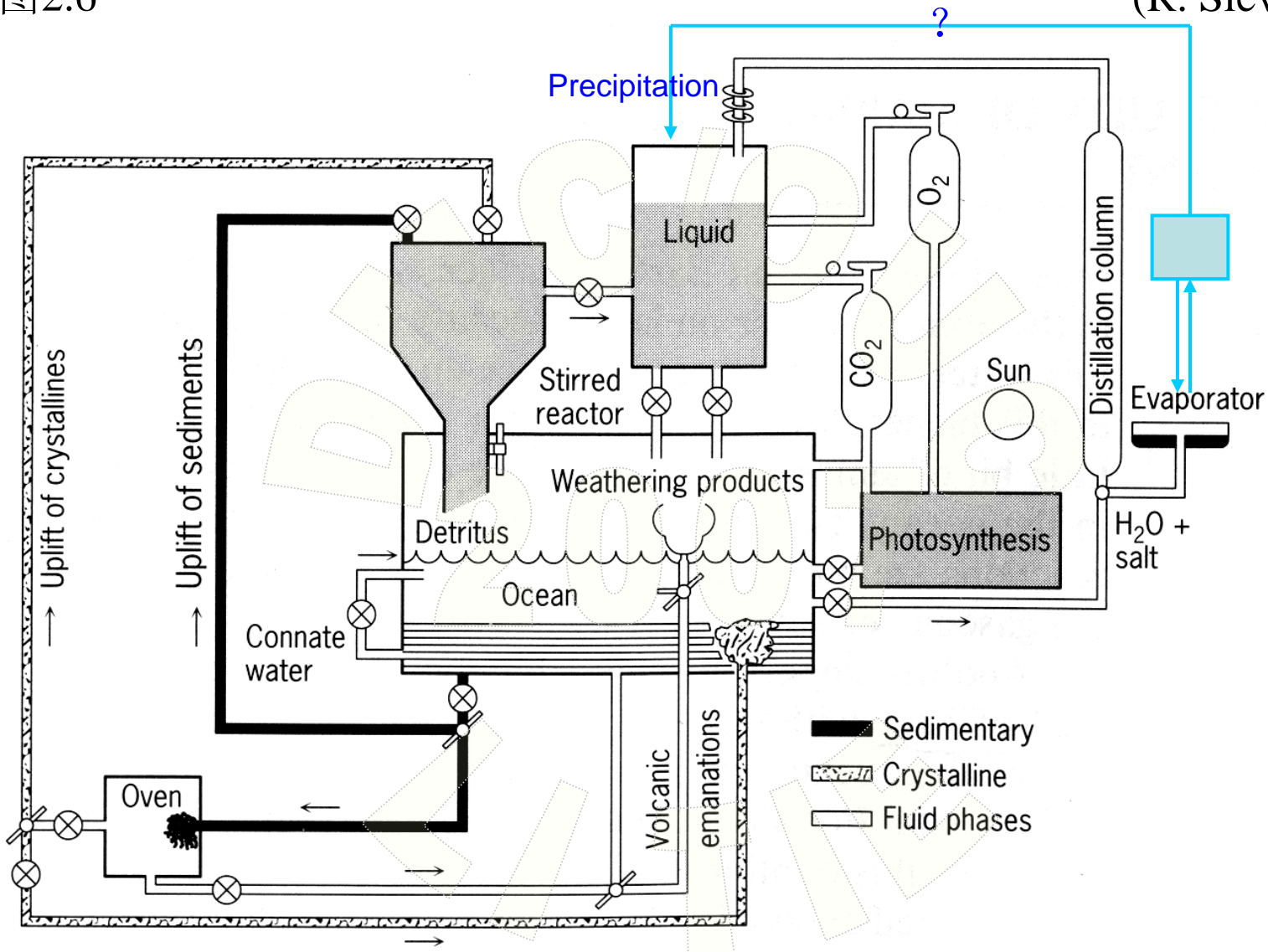
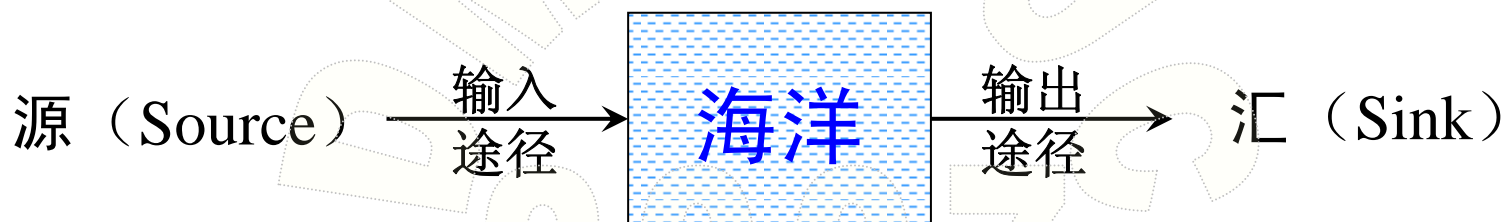


FIGURE 1.1. The crustal-ocean factory. Source: From R. Siever, reprinted with permission from *Sedimentology*, vol. 11, p. 21, copyright © 1968 by Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.

一、海洋中元素的地球化学平衡



海洋“稳态”原理

$$\frac{dA}{dt} = 0$$

一、海洋中元素的地球化学平衡

(教材P263)

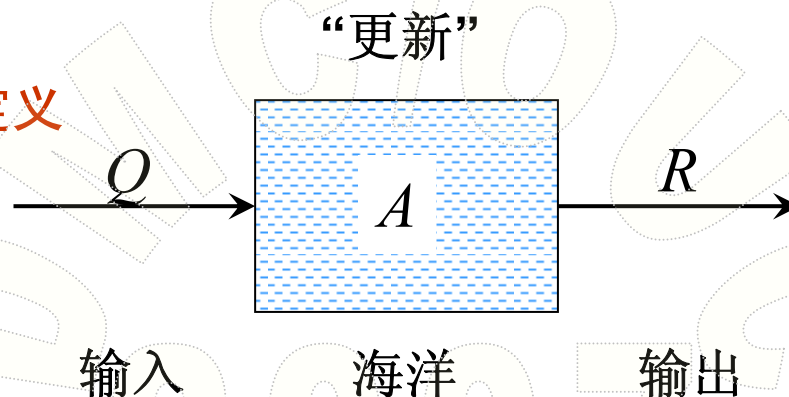
9.5.4 海洋是平衡或稳态的吗?

(1) 海洋是平衡的吗? L.G. Sillén教授首先建议将化学平衡应用到海洋化学, 并不断推广到沉淀-溶解平衡, 离子对或络合物生成平衡, 氧化-还原平衡。海洋平衡的观点已为广大的海洋学家和水化学所接受。但其时空观是从地质年代和整体大洋来说的。局部海域、污染水域, 洋底水热活动区, 和近期观测结果有可能不很遵循平衡计算的结果。

(2) 海洋是稳态的吗? 稳态假设可使用于海洋, 如上所示通过元素逗留时间来描述海水化学组成随时间的变化。已知海洋的最短年龄 3.9×10^9 年, 由《海洋物理化学》一书中的附表I可见, 海洋中元素的逗留时间都小于或远小于此值, 由此, 海洋是处于稳态的。但涉及到钙和 CO_2 时有可能是例外。

二、元素逗留时间（教材P259—263， § 9-5）

1. 元素逗留时间定义



M : 海洋中某元素总量

Q : 输入速率

R : 输出速率

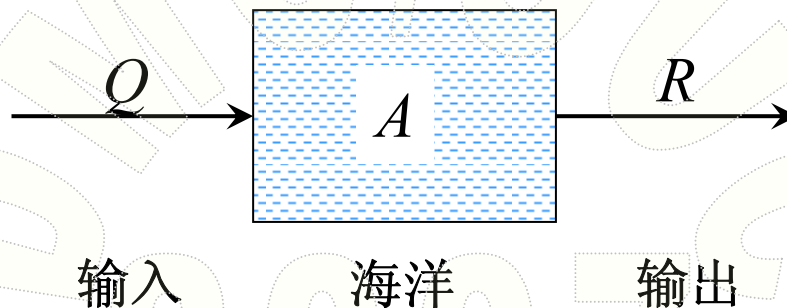
Barth（1952）提出“元素逗留时间（residence time）”概念：

“某元素以**稳定速率**向海洋输送，将海水中该元素全部置换出来所需要的时间（单位：年）称为该元素的逗留时间。”

或者表述为“某元素以稳定速率向海洋输送，从进入海洋时算起直到从海洋出被移除出去所需的平均时间即为该元素的逗留时间。”

前提条件：①稳态，②元素在海洋中是均匀的。

二、元素逗留时间



稳态条件下 $\frac{dA}{dt} = 0 = Q - R$ ，因此 $Q = R$ 。（ $R = kM$ ， k 为输出速率常数）

逗留时间为 $\tau = \frac{A}{Q} = \frac{A}{R}$ “ ~~$\tau = \frac{A}{dA/dt}$~~ ”

与输出速率常数的关系 $\tau = \frac{A}{R} = \frac{A}{kA} = \frac{1}{k}$

“MORT (Mean Ocean Residence Time)”

二、元素逗留时间

例：海水中 Ca^{2+} 的逗留时间

海水中 Ca^{2+} 的总量为 $5.61 \times 10^{20}\text{g}$,

河水中的 Ca^{2+} 平均浓度为 $15 \times 10^{-6}\text{kg dm}^{-3}$ 。

以世界河流年径流量 $4.6 \times 10^{16}\text{dm}^3\text{y}^{-1}$ 计,

则海水中 Ca^{2+} 的逗留时间为

$$\tau_{\text{Ca}} = \frac{5.61 \times 10^{20}}{15 \times 10^{-6} \times 4.6 \times 10^{16} \times 1000} = 8.1 \times 10^5 (\text{y})$$

$$\lg \tau_{\text{Ca}} = 5.9$$

问题：

—海洋中氢和氧的逗留时间如何计算？

二、元素逗留时间

2. 海洋中元素的逗留时间

Barth (1952)、Goldberg and Arrhenius (1958)、Goldberg (1971)、Broecker and Peng (1982) 等计算了海洋中元素的逗留时间。

教材第636页附表中列出了海洋中元素的含量和逗留时间 (Goldberg and Arrhenius, 1958) 。

表 海水中化学元素的含量、存在形式、分布类型^a和逗留时间

原子序数	元素符号	浓度范围及平均值 (S=35)	分布类型 ^b	逗留时间* (年)			
				Barth (1952)	Goldberger and Arrhenius (1958)	Goldberg (1971)	Broecker and Peng (1982)
1	H*	55mol kg ⁻¹					
2	He*	1.7nmol kg ⁻¹					
3	Li	25 μ mol kg ⁻¹	C	1.2×10 ⁷	1.9×10 ⁷	2.3×10 ⁶	5.7×10 ⁵
4	Be	4~30pmol kg ⁻¹ ; 20pmol kg ⁻¹	N, S				
5	B	0.416mmol kg ⁻¹	C			1.3×10 ⁷	9.6×10 ⁶
6	C	2.0~2.5mmol kg ⁻¹ ; 2.3mmol kg ⁻¹	N				
7	N	<0.1~4.5 μ mol kg ⁻¹ ; 30 μ mol kg ⁻¹	N				
8	O	0~300 μ mol kg ⁻¹	相反于营养盐型				
9	F	68 μ mol kg ⁻¹	C			5.2×10 ⁵	5.0×10 ⁵
10	Ne	7nmol kg ⁻¹					
11	Na	0.468mol kg ⁻¹	C	2.1×10 ⁸	2.6×10 ⁸	6.8×10 ⁷	8.3×10 ⁷
12	Mg	53.2mmol kg ⁻¹	C	2.2×10 ⁷	4.5×10 ⁷	1.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷
13	Al	(5~40nmol kg ⁻¹ ; 20nmol kg ⁻¹)	M—D—M	3.1×10 ³	1.0×10 ²	1.0×10 ²	6.2×10 ²
14	Si	<180 μ mol kg ⁻¹ ; 100 μ mol kg ⁻¹	N	3.5×10 ⁴	1×10 ⁴	1.8×10 ⁴	2.0×10 ⁴
15	P	<1.35 μ mol kg ⁻¹ ; 2.3 μ mol kg ⁻¹	N			1.8×10 ⁵	6.9×10 ⁴
16	S	28.2mmol kg ⁻¹	C				
17	Cl	0.546mol kg ⁻¹	C				
18	Ar	11 μ mol kg ⁻¹					
19	K	10.2mmol kg ⁻¹	C	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	7×10 ⁶	1.2×10 ⁷
20	Ca	10.3mmol kg ⁻¹	C, S—S—D	1×10 ⁶	8×10 ⁶	1×10 ⁶	1.1×10 ⁶

原子序数	元素符号	浓度范围及平均值 (S=35)	分布类型 ^b	逗留时间* (年)			
				Barth (1952)	Goldberger and Arrhenius (1958)	Goldberg (1971)	Broecker and Peng (1982)
21	Sc	8~20pmol kg ⁻¹ ; 15pmol kg ⁻¹	S—D			4×10 ⁴	
22	Ti	(<20nmol kg ⁻¹)	?			1.3×10 ⁴	3.7×10 ³
23	V	20~35nmol kg ⁻¹ ; 30nmol kg ⁻¹	S—S—D			8×10 ⁴	4.5×10 ⁴
24	Cr	2~5nmol kg ⁻¹ ; 4nmol kg ⁻¹	N			6×10 ³	8.2×10 ³
25	Mn	0.2~3nmol kg ⁻¹ ; 0.5nmol kg ⁻¹	D—D			1×10 ⁴	1.3×10 ³
26	Fe	0.1~2.5nmol kg ⁻¹ ; 1nmol kg ⁻¹	S—D, D—D			2×10 ²	5.4×10 ¹
27	Co	0.01~0.1nmol kg ⁻¹ ; 0.02nmol kg ⁻¹	S—D, D—D			3×10 ⁴	3.4×10 ²
28	Ni	2~12nmol kg ⁻¹ ; 8nmol kg ⁻¹	N	1.5×10 ⁴	1.8×10 ⁴	9×10 ⁴	8.2×10 ³
29	Cu	0.5~6nmol kg ⁻¹ ; 4nmol kg ⁻¹	N, S	4.3×10 ⁴	5×10 ⁴	2×10 ⁴	9.7×10 ²
30	Zn	0.05~9nmol kg ⁻¹ ; 6nmol kg ⁻¹	N			2×10 ⁴	5.1×10 ²
31	Ga	(0.3nmol kg ⁻¹)	?			1×10 ⁴	9.0×10 ³
32	Ge	≅7~115pmol kg ⁻¹ ; 70pmol kg ⁻¹	N				
33	As	15~25nmol kg ⁻¹ ; 23nmol kg ⁻¹	N			5×10 ⁴	3.9×10 ⁴
34	Se	0.5~2.3nmol kg ⁻¹ ; 1.7nmol kg ⁻¹	N			2×10 ⁴	2.6×10 ⁴
35	Br	0.84mmol kg ⁻¹	C			1×10 ⁸	1.3×10 ⁸
36	Kr*	2.4nmol kg ⁻¹					
37	Rb	1.4 μ mol kg ⁻¹	C	6.1×10 ⁶	2.7×10 ⁵	4×10 ⁶	3.0×10 ⁶
38	Sr	90 μ mol kg ⁻¹	C, S—S—D	1×10 ⁷	1.9×10 ⁷	4×10 ⁶	5.1×10 ⁶
39	Y	(0.15nmol kg ⁻¹)	?				7.4×10 ²
40	Zr	(0.3nmol kg ⁻¹)	?				

原子序数	元素符号	浓度范围及平均值 (S=35)	分布类型 ^b	逗留时间* (年)			
				Barth (1952)	Goldberger and Arrhenius (1958)	Goldberg (1971)	Broecker and Peng (1982)
41	Nb	($\cong 50 \text{pmol kg}^{-1}$)	?				
42	Mo	$0.11 \mu \text{mol kg}^{-1}$	C	2.1×10^6	5×10^5	2×10^5	8.2×10^5
43	(Tc)	无稳定同位素	—				
44	Ru	?	?				
45	Rh	?	?				
46	Rd	?	?				
47	Ag	$0.5 \sim 35 \text{pmol kg}^{-1}$; 25pmol kg^{-1}	N	2.5×10^5	2.1×10^6	4×10^4	3.5×10^2
48	Cd	$0.001 \sim 1.1 \text{nmol kg}^{-1}$; 0.7nmol kg^{-1}	N				
49	In	(1pmol kg^{-1})	?				
50	Sn	($1 \sim 12$, $\sim 4 \text{pmol kg}^{-1}$)	表层水含量高				
51	Sb	(1.2nmol kg^{-1})	?			7×10^3	5.7×10^3
52	Te	?	?				
53	I	$0.2 \sim 0.5 \mu \text{mol kg}^{-1}$; $0.4 \mu \text{mol kg}^{-1}$	N			4×10^5	3.4×10^5
54	Xe*	38nmol kg^{-1}					
55	Cs	2.2nmol kg^{-1}	C			6×10^5	3.3×10^5
56	Ba	$32 \sim 150 \text{nmol kg}^{-1}$; 100nmol kg^{-1}	N	5×10^4	8.4×10^4	4×10^4	8.8×10^3
57	La	$13 \sim 37 \text{pmol kg}^{-1}$; 30pmol kg^{-1}	S—D			6×10^2	3.2×10^3
58	Ce	$16 \sim 26 \text{pmol kg}^{-1}$; 20pmol kg^{-1}	S—D				1.4×10^3
59	Pr	(4pmol kg^{-1})	S—D				3.1×10^3
60	Nd	$12 \sim 25 \text{pmol kg}^{-1}$; 20pmol kg^{-1}	S—D				2.8×10^3

原子序数	元素符号	浓度范围及平均值 (S=35)	分布类型 ^b	逗留时间* (年)			
				Barth (1952)	Goldberger and Arrhenius (1958)	Goldberg (1971)	Broecker and Peng (1982)
61	Pm	—	—				
62	Sm	2.4~4.8pmol kg ⁻¹ ; 4pmol kg ⁻¹	S—D				2.9×10 ³
63	Eu	0.6~1pmol kg ⁻¹ ; 0.9pmol kg ⁻¹	S—D				5.3×10 ³
64	Gd	3.4~7.2pmol kg ⁻¹ ; 6pmol kg ⁻¹	S—D				4.6×10 ³
65	Tb	(0.9pmol kg ⁻¹)	S—D				5.6×10 ³
66	Dy	(4.8~6.1pmol kg ⁻¹ ; 6pmol kg ⁻¹)	S—D				7.8×10 ²
67	Ho	(1.9pmol kg ⁻¹)	S—D				1.3×10 ⁴
68	Er	4.1~5.8pmol kg ⁻¹ ; 5pmol kg ⁻¹	S—D				8.1×10 ³
69	Tm	(0.8pmol kg ⁻¹)	S—D				5.2×10 ³
70	Yb	3.5~5.4pmol kg ⁻¹ ; 5pmol kg ⁻¹	S—D				8.5×10 ³
71	Lu	(0.9pmol kg ⁻¹)	S—D				6.2×10 ³
72	Hf	(<40pmol kg ⁻¹)	?				
73	Ta	(<14pmol kg ⁻¹)	?				
74	W	0.5nmol kg ⁻¹	?			1.2×10 ⁵	
75	Re	(14~30pmol kg ⁻¹ ; 20pmol kg ⁻¹)	?				
76	Os	?	?				
77	Ir	?	?				
78	Pt	?	?				
79	Au	(25pmol kg ⁻¹)	?			2×10 ⁵	9.7×10 ⁴
80	Hg	(2~10pmol kg ⁻¹ ; 5pmol kg ⁻¹)	?			8×10 ⁴	5.6×10 ²

原子序数	元素符号	浓度范围及平均值 (S=35)	分布类型 ^b	逗留时间* (年)			
				Barth (1952)	Goldberger and Arrhenius (1958)	Goldberg (1971)	Broecker and Peng (1982)
81	Tl	60pmol kg ⁻¹	C				
82	Pb	5~175pmol kg ⁻¹ ; 10pmol kg ⁻¹	表层高, 深层底	5.6×10 ⁻²	2×10 ³	4×10 ²	8.1×10 ¹
83	Bi	≅0.015~0.24pmol kg ⁻¹	D—D				
84	Po						
85	At						
86	Rn*	2.7×10 ⁻²¹ mol kg ⁻¹					
87	Fr						
88	Ra*	3×10 ⁻¹⁶ mol kg ⁻¹					
90	Th*	400nmol kg ⁻¹				2×10 ²	
91	Pa	2×10 ⁻¹⁶ mol kg ⁻¹					
92	U*	14nmol kg ⁻¹	C			3×10 ⁶	~5×10 ⁵

b. 本栏的符号C为保守元素, N分布与营养元素相同, S—D表层含量低, D, S为营养元素分布并有清除作用, D—D深层含量低, S—S—D表层稍低, M—D—M中层含量最低。

二、元素逗留时间

2. 海洋中元素的逗留时间

问题:

- 逗留时间如何反映海洋中元素的性质（或行为）？
- 海洋中元素逗留时间有何规律性？

二、元素逗留时间

2. 海洋中元素的逗留时间

- 逗留时间最长的元素：Cl、Br、Na等， $\sim 10^8$ 年。

海洋达到稳定约 $1.5-2.0 \times 10^9$ 年，海洋中 τ 最长（ 1.8×10^8 年）的元素已更替多次。

大洋深水循环约1000年，因此混合均匀。

二、元素逗留时间

2. 海洋中元素的逗留时间

● 逗留时间最短的元素：Al、Fe等， $\sim 10^2$ 年。

Al ($10^{2.8}$)、Ti ($10^{3.6}$)、Fe ($10^{1.7}$)、Cr ($10^{3.9}$)、Pb ($10^{1.9}$)、Th (10^2)、La系元素 ($\sim 10^{2.9-4.1}$ 年) 等易形成难溶水合氧化物，海水中存留量低， τ 很短。

Cu ($10^{3.0}$)、Ni ($10^{3.9}$)、Co ($10^{2.5}$ 年) 等过渡元素 τ 较短，可能与铁锰等沉淀清除作用有关。

逗留时间短的元素（比较大洋深水循环约1000年）其浓度会因深度、区域不同而有差异。

二、元素逗留时间

2. 海洋中元素的逗留时间

- 营养盐的逗留时间：N ($10^{6.3}$)、P ($10^{4.8}$)、Si ($10^{4.3}$ 年)。

营养盐的逗留时间较长，但在海洋中分布不均匀。

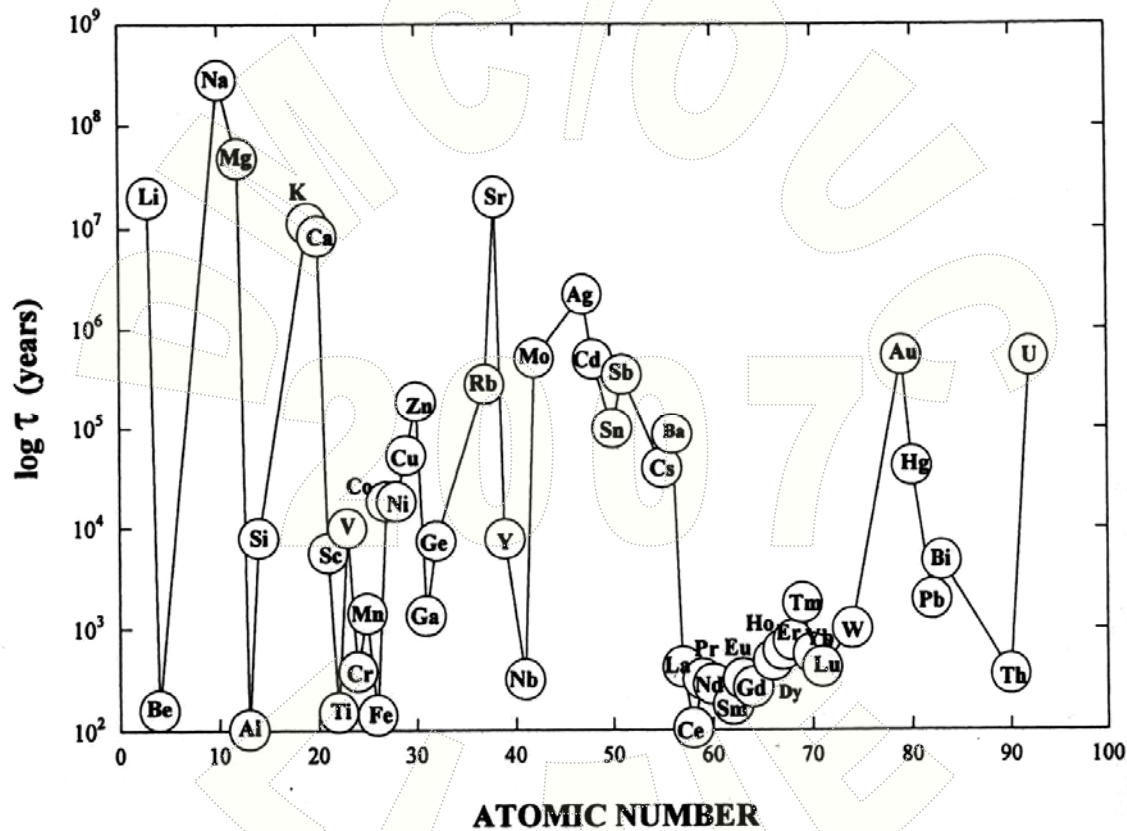
这是由于生物参与这些元素的循环，使其在不同区域、不同深度、不同季节有很大差异。

二、元素逗留时间

🌍 海洋中元素的逗留时间与元素周期律

元素 $\lg \tau$																		
H 4.5																	He	
Li 5.8	Be (2)											B 7.0	C 4.9	N 6.3	O 4.5	F 5.7	Ne	
Na 7.9	Mg 7.1											Al 2.8	Si 4.0	P 4.8	S 6.9	Cl 7.9	Ar	
K 7.1	Ca 6.0	Sc 4.6	Ti 3.6	V 4.7	Cr 3.9	Mn 3.1	Fe 1.7	Co 2.5	Ni 3.9	Cu 3.0	Zn 2.7	Ga 3.9	Ge	As 4.6	Se 4.4	Br 8.1	Kr	
Rb 6.5	Sr 6.7	Y 2.9	Zr 5	Nb	Mo 5.9	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 2.5	Cd 4.7	In	Sn	Sb 4	Te	I 5.5	Xe	
Cs 5.5	Ba 3.9	La 3.5	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 5.0	Hg 2.7	Tl	Pb 1.9	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra 6.6	Ac																
			Ce 3.1	Pr 3.5	Nd 3.4	Pm	Sm 3.5	Eu 3.7	Gd 2.7	Tb 3.7	Dy 2.9	Ho 4.1	Er 3.9	Tm 3.7	Yb 3.9	Lu 3.8		
			Th (2)	Pa	U 5.6													

二、元素逗留时间



碱金属、碱土金属元素逗留时间较长，并随原子序数增加而变短。

原子序数增加，水合离子半径和水化能减小而引起。

二、元素逗留时间

🌍说明

- 海洋中元素逗留时间是全大洋平均值，即

MORT (Mean Ocean Residence Time)。

而实际上，在不同区域迁出速率会不同，特别在近岸河口区。

- 逗留时间的概念也可用于海洋局部区域，如不同海区、水层或相等。

可用来反映：

元素局域稳定性；

局域输出速率；

输入量变化导致海水中元素浓度变化与恢复（如Li, Y.-H., 1977）。

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

1. 保守性元素与非保守性元素

● 保守性元素（Conservative element）

海洋中的浓度表现为无变化或几乎无变化的元素，主要是由于元素的非反应活性或低地壳丰度。大多数海水主要成分是保守性的（Millero）。

保守性元素几乎不参与化学或生物过程，其空间和时间分布主要受物理过程控制，如蒸发—降水、水团混合。保守性元素为逗留时间长的元素。

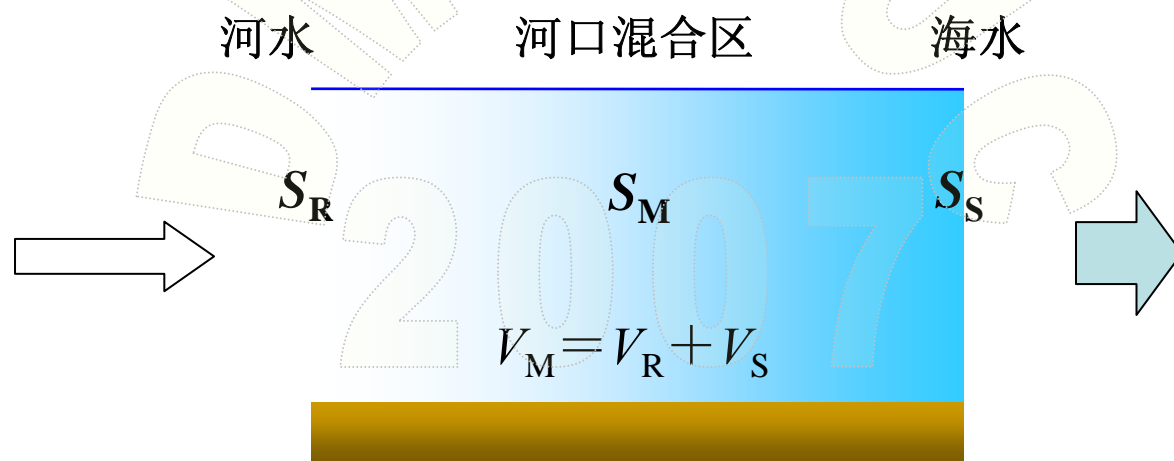
● 非保守性元素（Nonconservative element）

海洋中元素浓度随位置而变化，这些变化是由于输入改变或反应引起的，如生物摄取、水热输入等（Millero）。

非保守性元素除受物理过程控制外，还参与化学过程、生物过程或地球化学过程。非保守性元素的逗留时间一般较短。

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

2. 混合过程元素浓度的变化（二端员混合/two end-member mixing）



若混合区河水体积为 V_R ，海水体积为 V_S ，则混合体积为 $V_M = V_R + V_S$ 。

质量平衡关系为 $V_R S_R + V_S S_S = (V_R + V_S) S_M$

得到混合水中河水的体积分数为

$$\frac{V_R}{V_R + V_S} = \frac{S_S - S_M}{S_S - S_R}$$

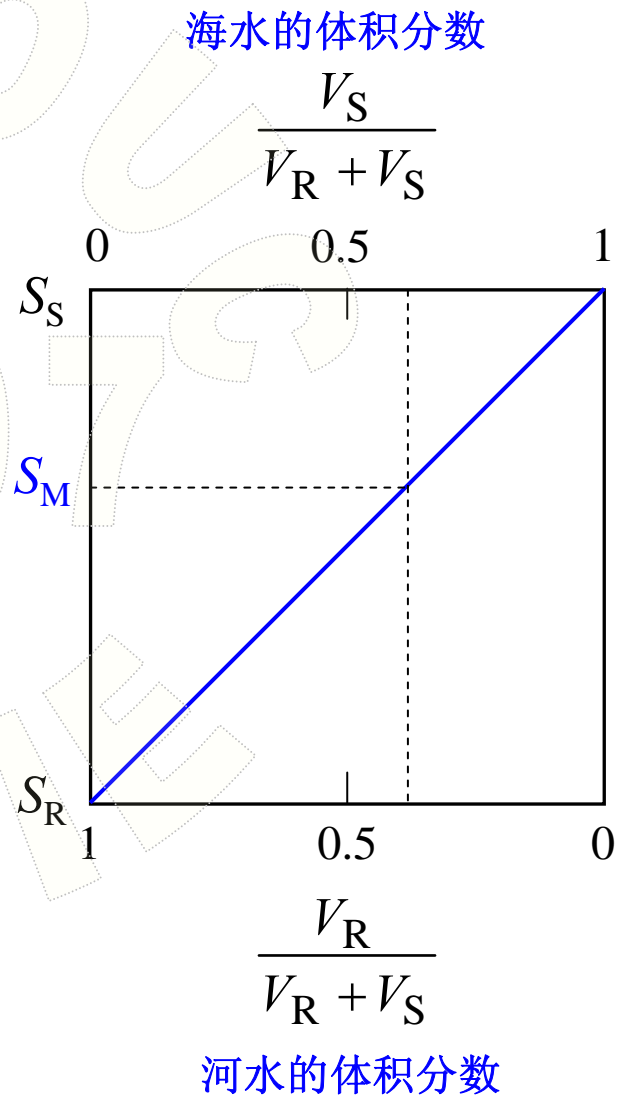
三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

“0~1”

$$\frac{V_R}{V_R + V_S} = \frac{S_S - S_M}{S_S - S_R}$$

式中 S_R 、 S_S 、 S_M 可观测得到，
 V_R 、 V_S 、 V_M 都是未知的。

混合区保守要素（元素浓度）可
 反映混合比。



三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

若有另一保守元素A，则

$$\frac{V_R}{V_R + V_S} = \frac{S_S - S_M}{S_S - S_R} = \frac{A_S - A_M}{A_S - A_R}$$

整理可得

$$A_M = A_S - \frac{S_S - S_M}{S_S - S_R} (A_S - A_R)$$

即

$$A_M = \frac{A_S - A_R}{S_S - S_R} S_M + \frac{A_R S_S - A_S S_R}{S_S - S_R}$$

斜率
 截距

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

理论稀释方程

$$A_M = \frac{A_S - A_R}{S_S - S_R} S_M + \frac{A_R S_S - A_S S_R}{S_S - S_R}$$

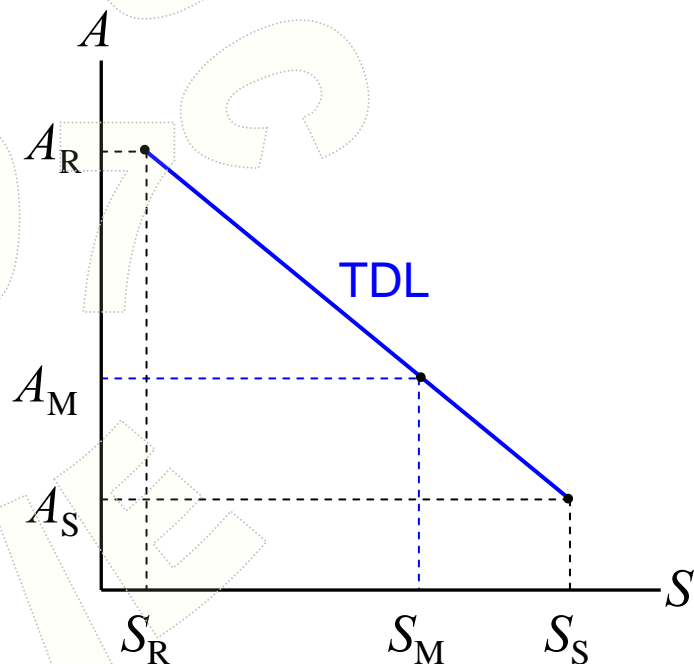
斜率

截距

$$\text{斜率} \frac{A_S - A_R}{S_S - S_R} \begin{cases} A_R < A_S, \text{ 为正} \\ A_R > A_S, \text{ 为负} \end{cases}$$

理论稀释线

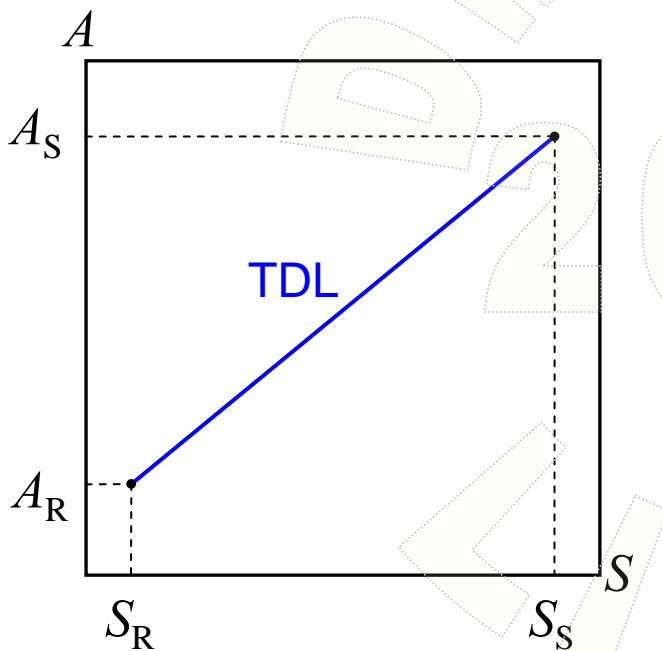
(TDL, Theoretical Dilution Line)



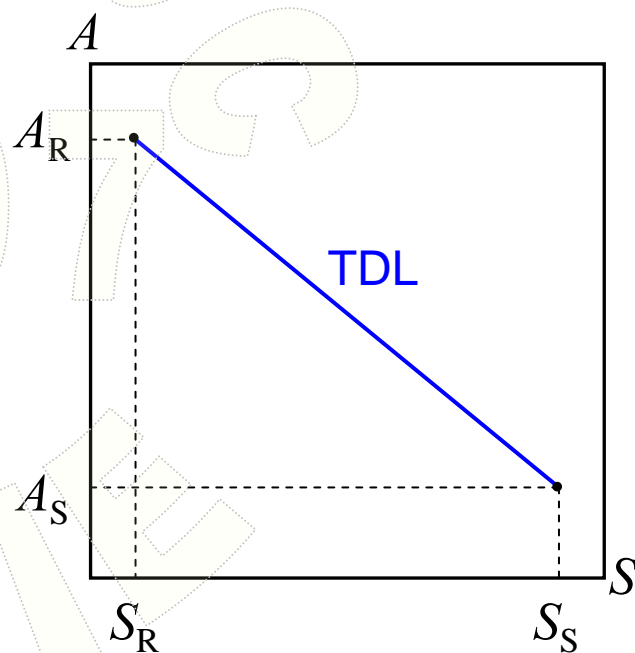
河口区混合过程指示多使用氯度。
大洋海水团混合指示一般用盐度。

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

理论稀释：保守行为



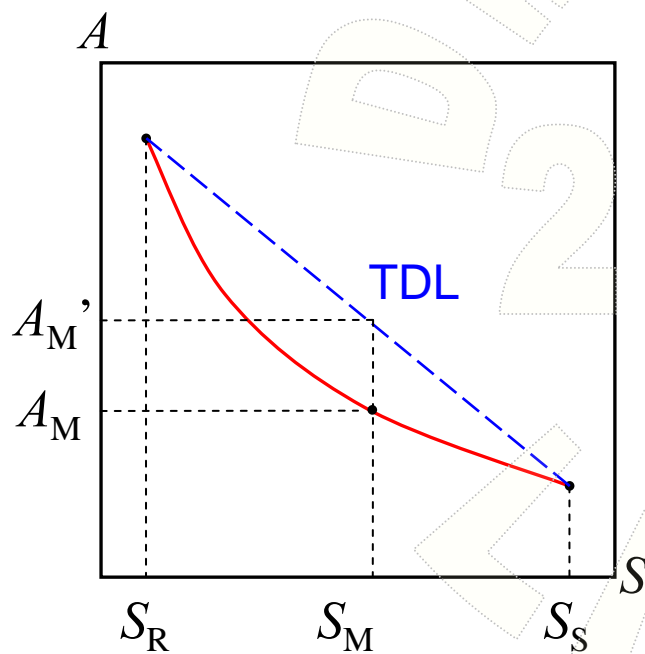
A 随 S 增加而增加，
如Na、K、Cl等。



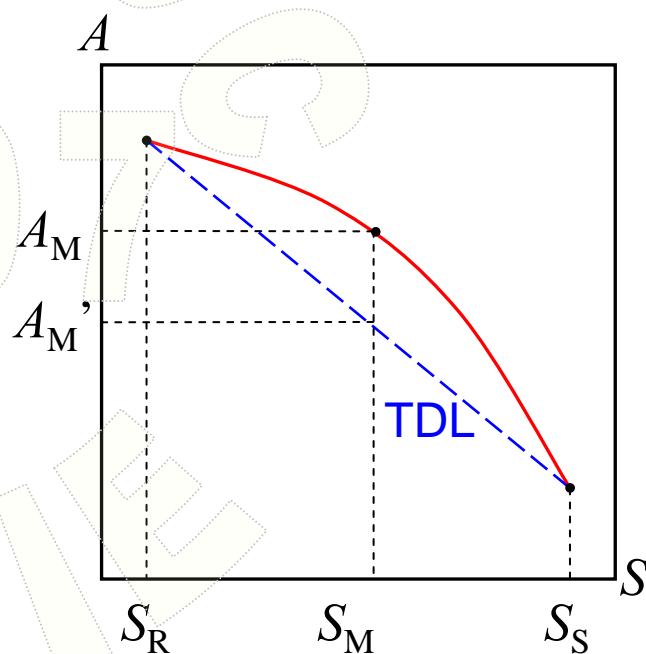
A 随 S 增加而减少，
如Si、Al等。

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素的转移：**非保守行为**



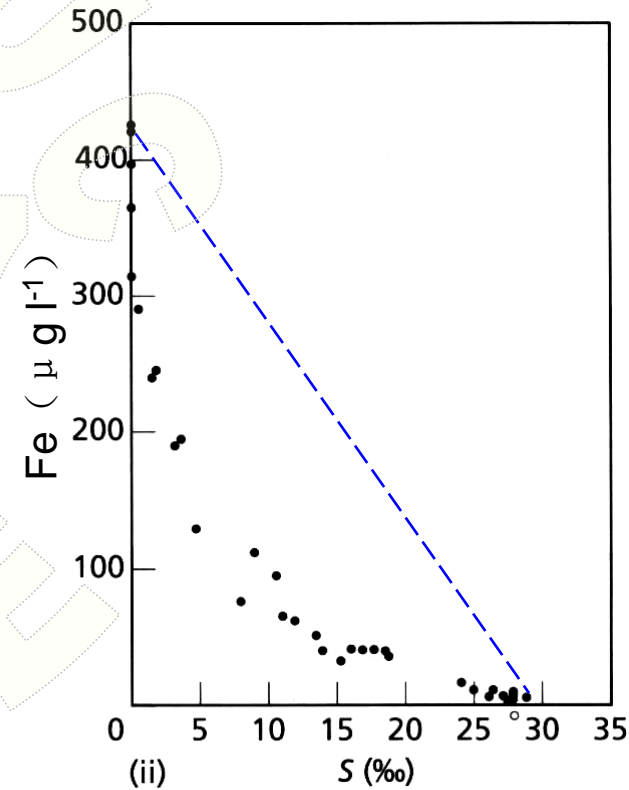
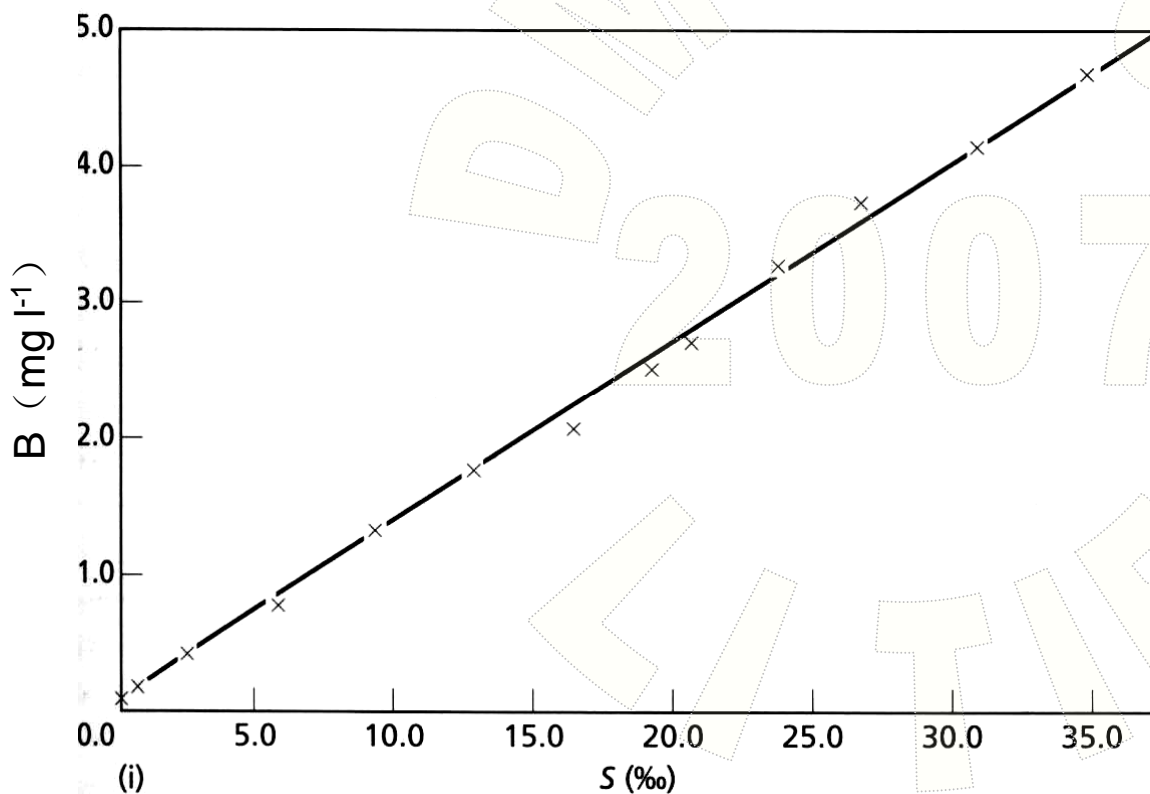
移出 (Removal)



移入 (Addition)

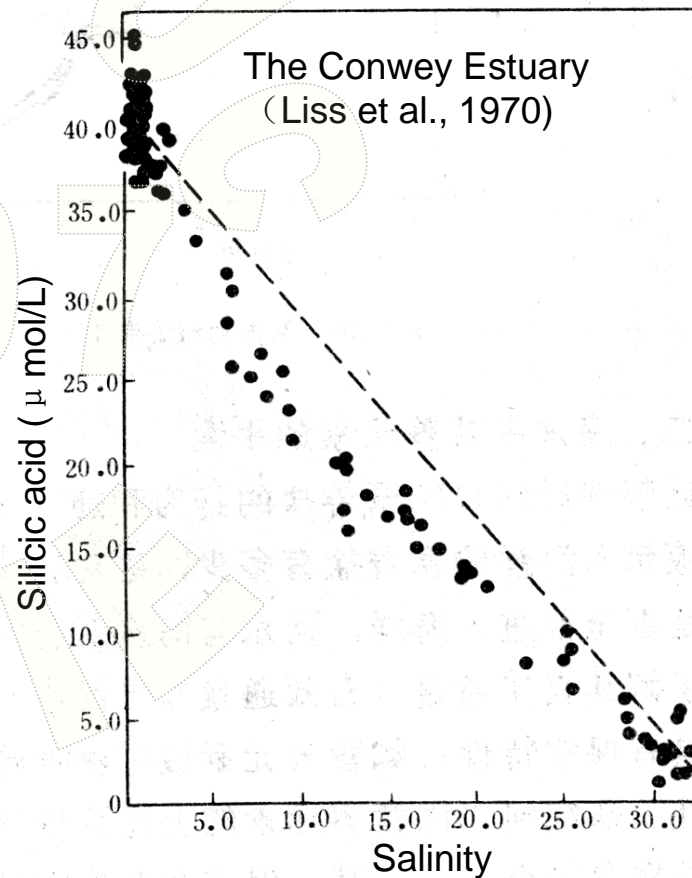
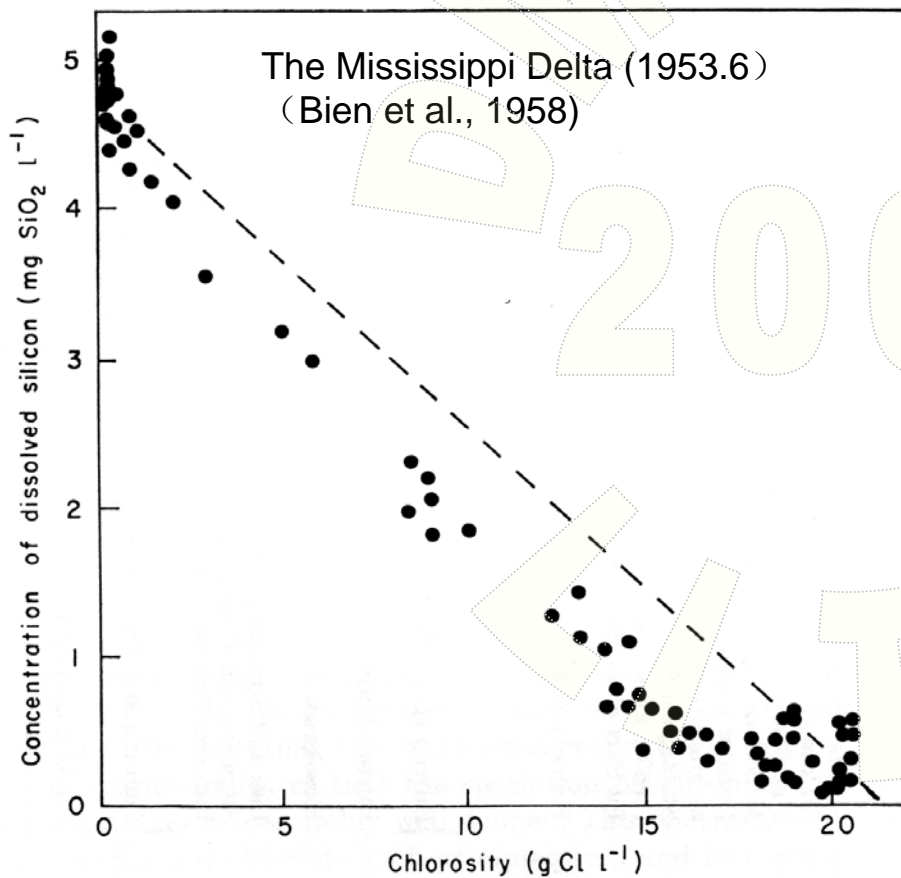
三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素的行为示例：硼和铁



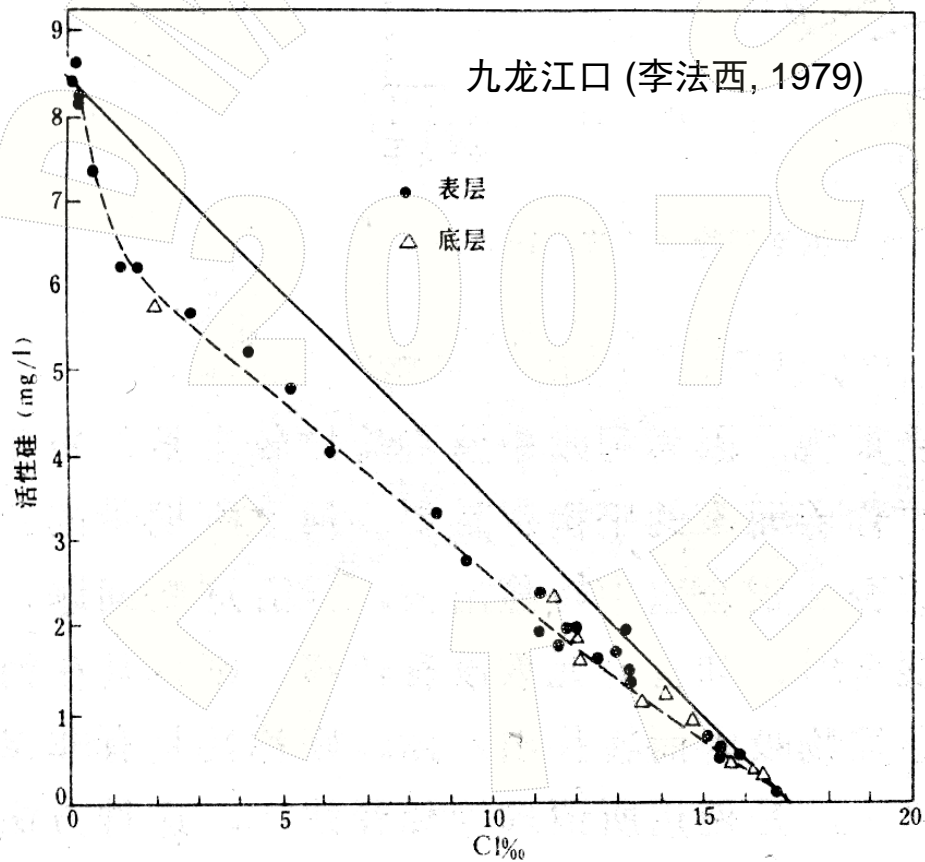
三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素的行为示例：硅



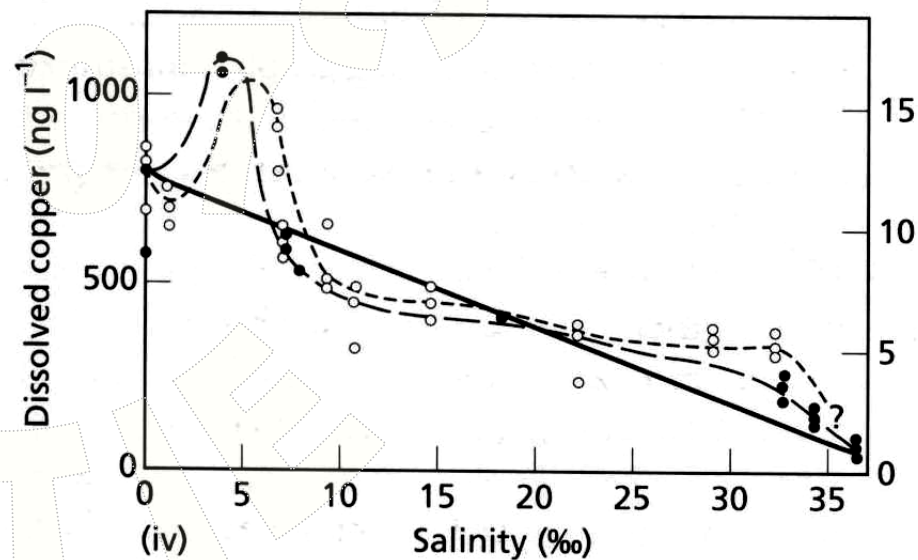
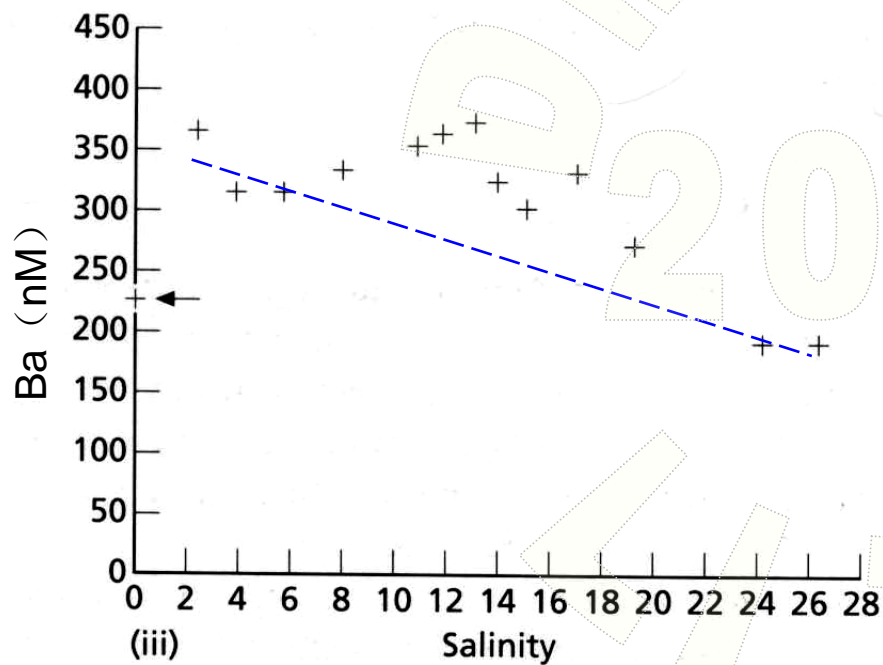
三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素的行为示例：硅



三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

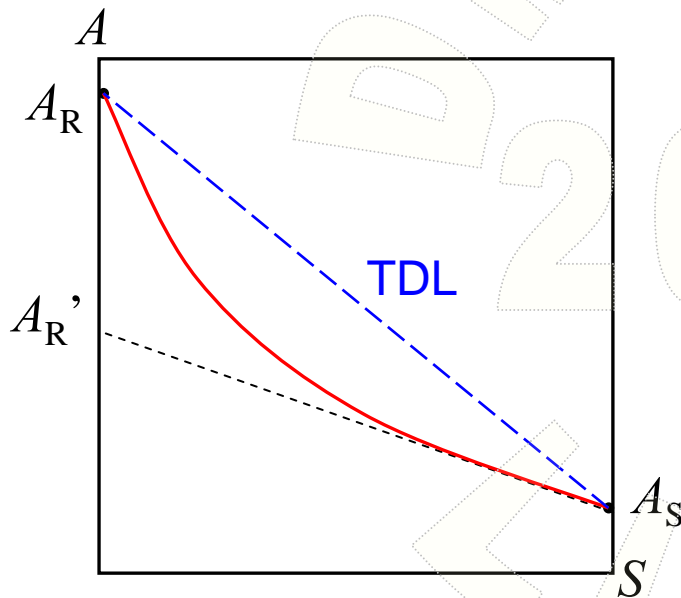
混合过程中元素的行为示例：钡和铜



Ba in the Changjiang Estuary in June 1980
(Edmond et al., 1985)

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素转移量

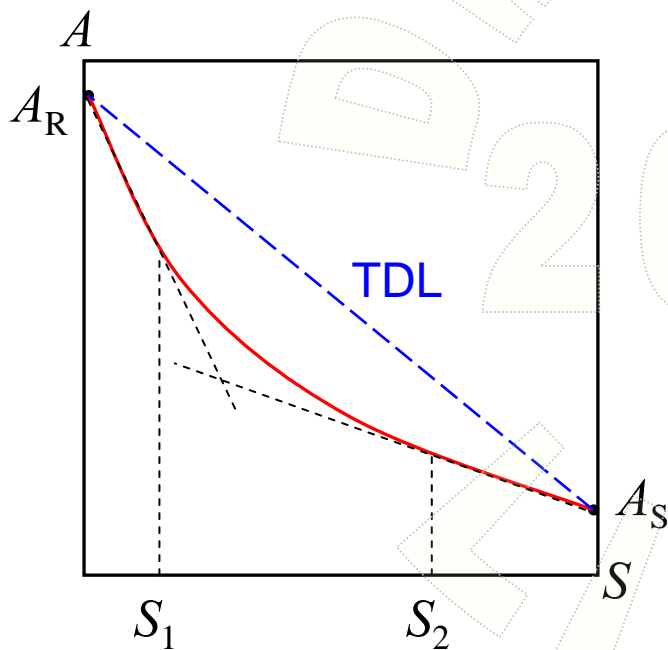


● $(A_R - A_R')$ 为混合过程中整个混合区单位体积水体中该元素的平均转移量。
(为什么?)

● $(A_R - A_R')$ $\begin{cases} > 0, \text{ 移出} \\ < 0, \text{ 移入} \end{cases}$

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素转移区



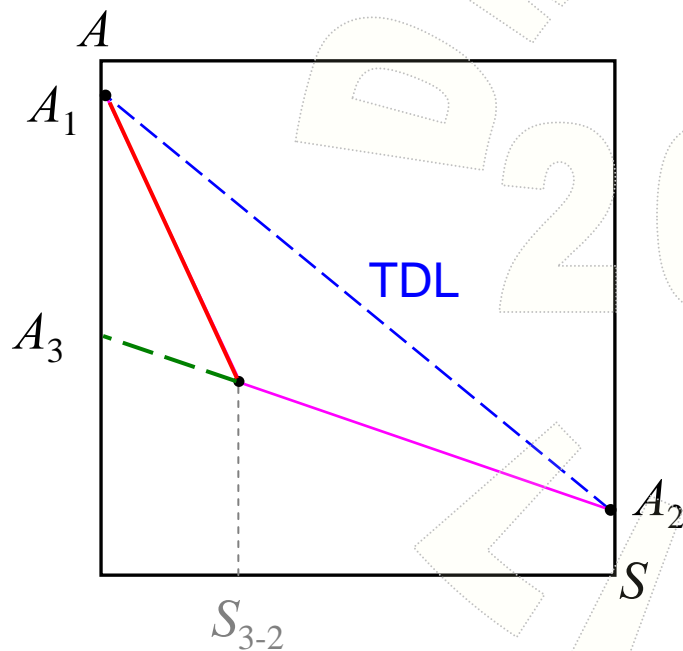
● $A-S$ 曲线上的直线部分无转移。只有弯曲部分有转移。

(为什么?)

● 转移主要发生在 S_1-S_2 之间区域内。

三、保守性与非保守性：混合过程与元素的行为

混合过程中元素的行为：**多端员情形**



● 保守? (✓)

● 非保守? (×)

属**多端员混合**。常见于**多水团混合**（如太平洋深层水），也在**有分支的河口**（如珠江口）发生。

§ 2-3 海洋中元素的分布

- 海洋中元素分布形式是什么？
- 如何描述海洋中元素分布与变化？

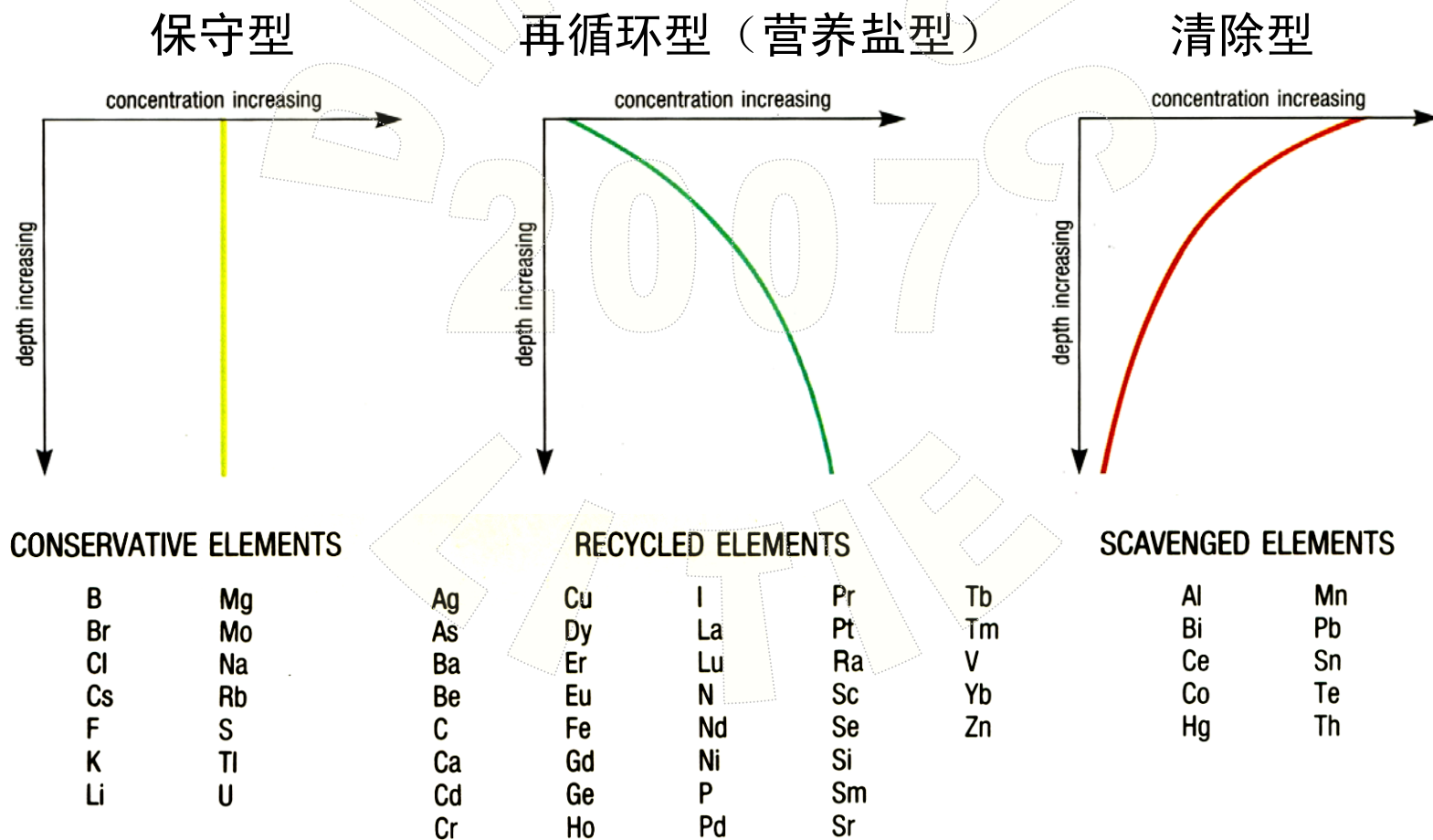
一、海洋中元素的分布类型

海洋中元素分布（教材P46—52）

- 垂直分布（Vertical profile）
- 水平分布（Horizontal distribution）
- 时间变化（Temporal variation）

一、海洋中元素的分布类型

🌍 海洋中元素垂直分布



$$\tau > 10^6 \text{ y}$$

$$\tau : 10^3 - 10^5 \text{ y}$$

$$\tau < 10^3 \text{ y}$$

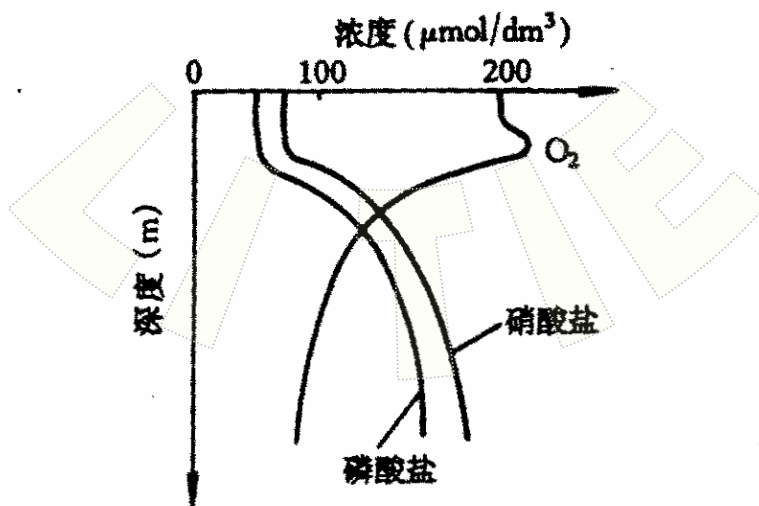
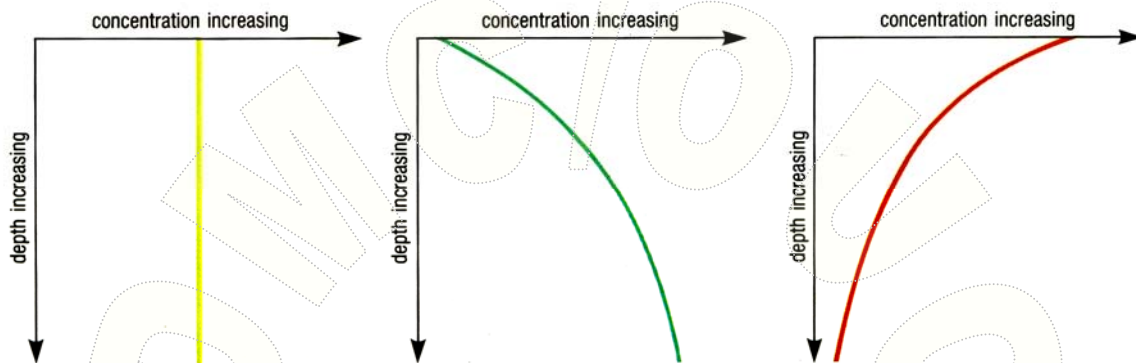


表 2-18 海洋中元素垂直分布断面的类型和列举

类型	断面图	元素列举	机理
I. 积聚型		盐度 Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻	保守性 保守性元素, 十分低的反应性
II. 中间最大值型		溶解氧; Mn, NO ₂ ³ He, Mn, CH ₄ , ²²² Rn ³ H	(1) 元素的冬季保留等特性; 或氧化-还原特性 (2) 洋中脊水热过程输入 (3) 等密度迁移
III. 中间最小值型		海洋微表层中无机物和有机物 营养盐 (南大西洋 2~3km 处碱度和无机 碳有小值)参看 V 中虚线。	(1) 真正的海水微表层中, 无机物 和有机物都富集 (2) 真光层生物作用所致
IV. 表面富集和深海清除型		Pb, ²¹⁰ Pb, ⁹⁰ Sr, Mn, Al, Co, DMS, NO As(CH ₃) ₂ , DMS, NO ₂ , H ₂ ²¹⁰ Pb, ²³⁰ Th, Cu	(1) 大气层向海水输入 ——天然过程 ——污染 ——光化学反应 (2) 生物过程产生 (3) 粒子沉降和清除作用
V. 表面耗竭和深海富集型		Ca, Si, Σ CO ₂ , NO ₃ , PO ₄ , Cu, Ni, Zn, ²²² Rn, ²²⁸ Ra, Mn, Se	(1) 真光层耗竭, 生物提取 (2) 再循环, 沉积物的再释放

二、海洋中元素分布理论

1. 海洋中元素分布与海流的关系

海洋空间水质点位置的描述

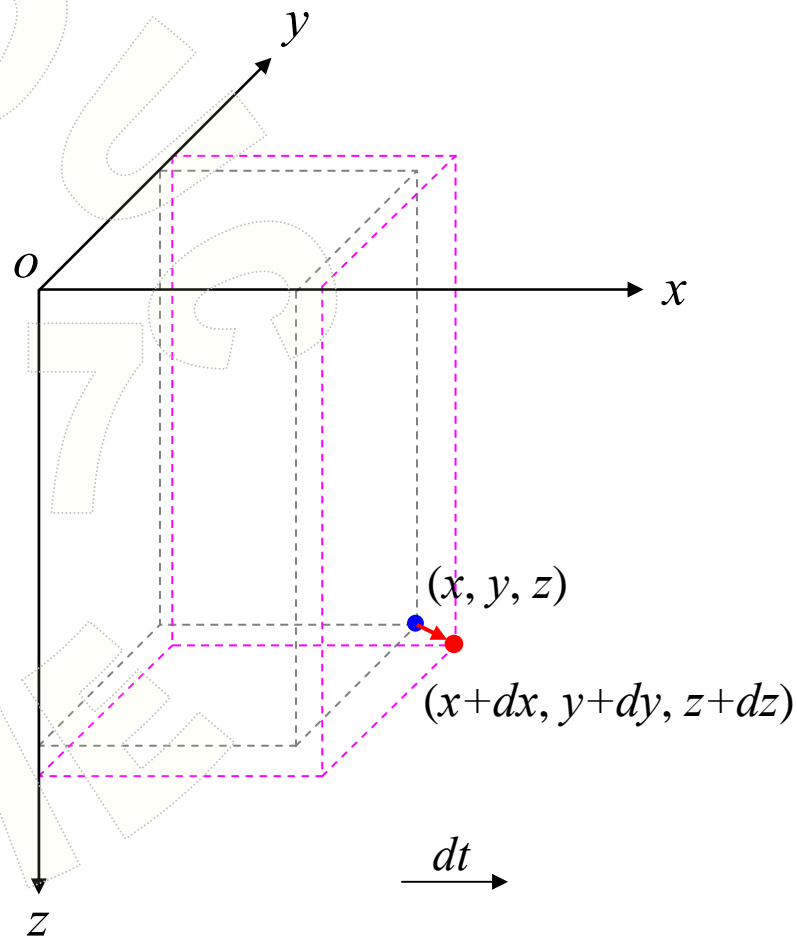
纬度 (x)，经度 (y)，深度 (z)

若海洋中任一要素在空间和时间上分布是**连续**的，则要素 (S) 可描述为时间 (t) 和空间位置 (x, y, z) 的函数：

$$S=f(t, x, y, z) \quad (1)$$

经时间 dt 后，水质点发生微小位移，空间位置变化为 $(x+dx, y+dy, z+dz)$ ，要素增加 dS ，则有：

$$S+dS=f(t+dt, x+dx, y+dy, z+dz) \quad (2)$$



$$S=f(t, x, y, z) \quad (1)$$

$$S+dS=f(t+dt, x+dx, y+dy, z+dz) \quad (2)$$

按Taylor级数展开

$$\begin{aligned}
 \cancel{S} + dS = & \cancel{f(t, x, y, z)} + \frac{\partial S}{\partial t} dt + \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy + \frac{\partial S}{\partial z} dz \\
 & + \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} dt^2}{2!} + \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} dx^2}{2!} + \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} dy^2}{2!} + \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial z^2} dz^2}{2!} + \dots
 \end{aligned} \quad (3)$$

考虑计算允许的误差，取一级偏微分简化，消除式（1），同除以 dt ，得

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial S}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial S}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (4)$$

式中 $\frac{dx}{dt} = V_x$, $\frac{dy}{dt} = V_y$, $\frac{dz}{dt} = V_z$, 为各方向流速的分量。替换后，得

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z \quad (5)$$

此式为在海洋空间“要素（元素）分布随时间变化”与“海流”的关系式。

🌐对公式的讨论

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$$

$\frac{dS}{dt}$ “个别变化 (Individual Change)”

即海洋空间某一水质点要素 S 随时间的变化率。

$\frac{\partial S}{\partial t}$ “局部变化 (Local Change)”

即海洋空间某一固定位置要素 S 随时间的变化率。

局部变化是扩散作用和平流作用的净结果，空间位置不改变，仅随时间变化，因此又叫“定点变化”。

$\frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$ “平流项 (Advection Term)”

即要素 S 受平流和浓度梯度影响引起的变化。

以文字描述：个别变化 = 局部变化 + 平流项

🌐对公式的讨论

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$$

- 无局部变化，即 $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$

要素 S （海洋空间某固定位置）不随时间变化，处于**稳定状态**。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$$

即要素 S 随时间的变化仅受平流作用控制。

🌐对公式的讨论

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$$

● 无平流效应，即 $\frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z = 0$ ，因此 $\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t}$

即个别变化等于局部变化。导致平流项为零的原因有：

① 海流速度为零，即 $V_x = V_y = V_z = 0$ 。此时 $\frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}$ 不一定为零。

即要素空间分布不一定时均匀的，可能存在浓度梯度。

② 浓度梯度为零，即 $\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{\partial S}{\partial z} = 0$ ，要素在海洋空间是均匀的。

这样要素便不能随时间变化，即 $\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} = 0$ ，此情况几乎不可能。

③ 可能的情况是，某方向有浓度梯度但无海流，某方向无浓度梯度但有海流。其情形是海水沿要素等值面运动。但可能性也较小，如

$$V_x, V_y \neq 0, \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 0; V_z = 0, \frac{\partial S}{\partial z} \neq 0$$

🌐对公式的讨论

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z$$

● 无个别变化，即 $\frac{dS}{dt} = 0$

即局部变化与平流效应数值相等，但方向相反。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - \left(\frac{\partial S}{\partial x} V_x + \frac{\partial S}{\partial y} V_y + \frac{\partial S}{\partial z} V_z \right)$$

对于保守要素实际上等同于情况②。对于非保守要素意义是什么？
(为什么？请学习下一目后考虑)。

公式“个别变化=局部变化+平流项”表示了海洋空间要素（元素）分布与海流之间的关系（物理意义），还不能用于实际计算。

二、海洋中元素分布理论

2. 海洋中要素(元素)的变化：平流—扩散方程

🌐 影响因素

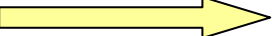
海洋空间某一水质点上某要素（或元素浓度）随时间的变化取决于

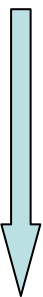
保守
要素

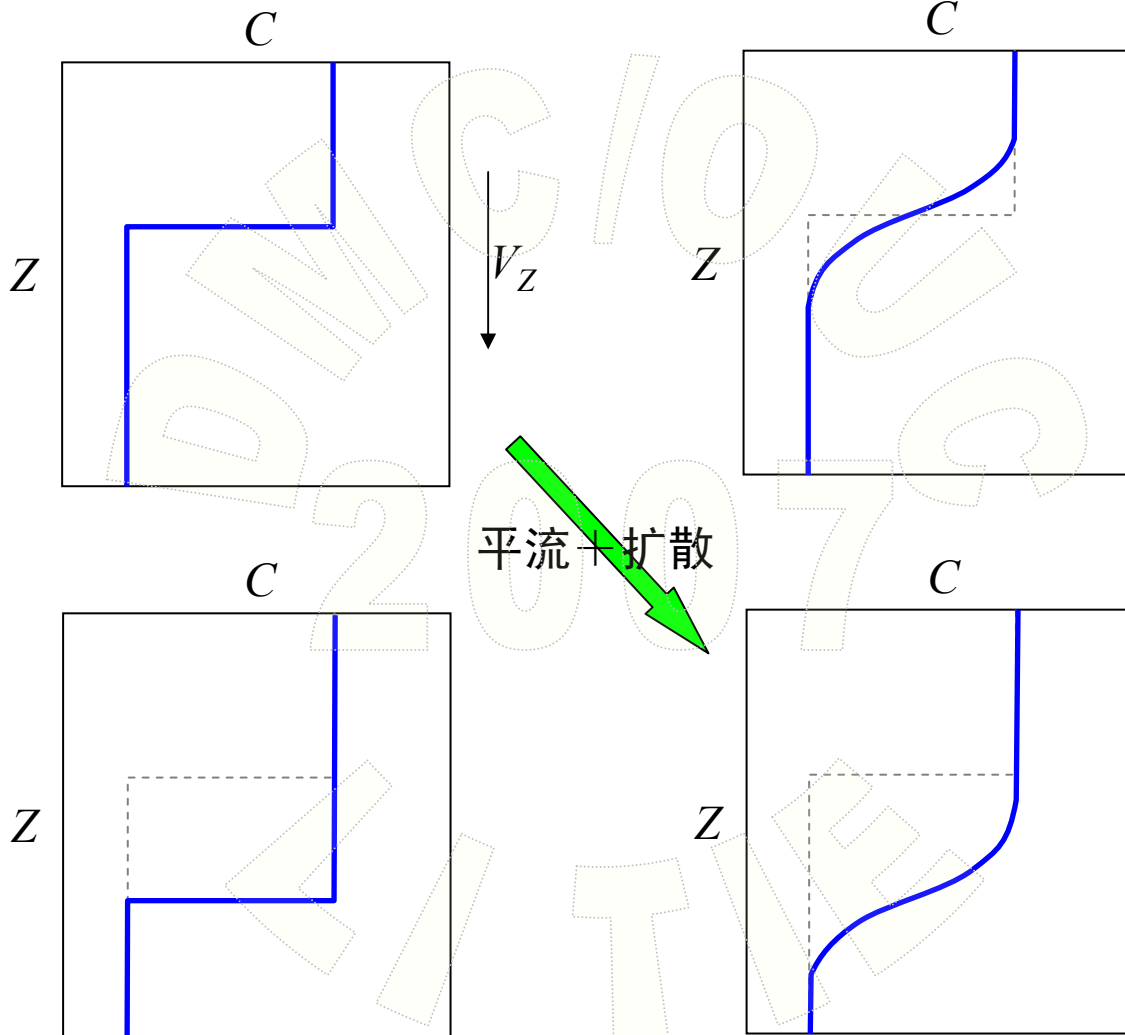
- **扩散作用**：主要为**涡动扩散**，即叠加在某种规则运动上的随机运动导致混合而引起的要素变化。
- **平流**：由流体规则运动（水质点位移）引起的要素变化。
- **海洋内部变化**：海洋内部发生化学变化、生物过程、沉积过程、放射性衰变等引起的要素变化。

非保守
要素

对于某保守要素:

扩散作用 

平流作用 



扩散作用和扩散系数

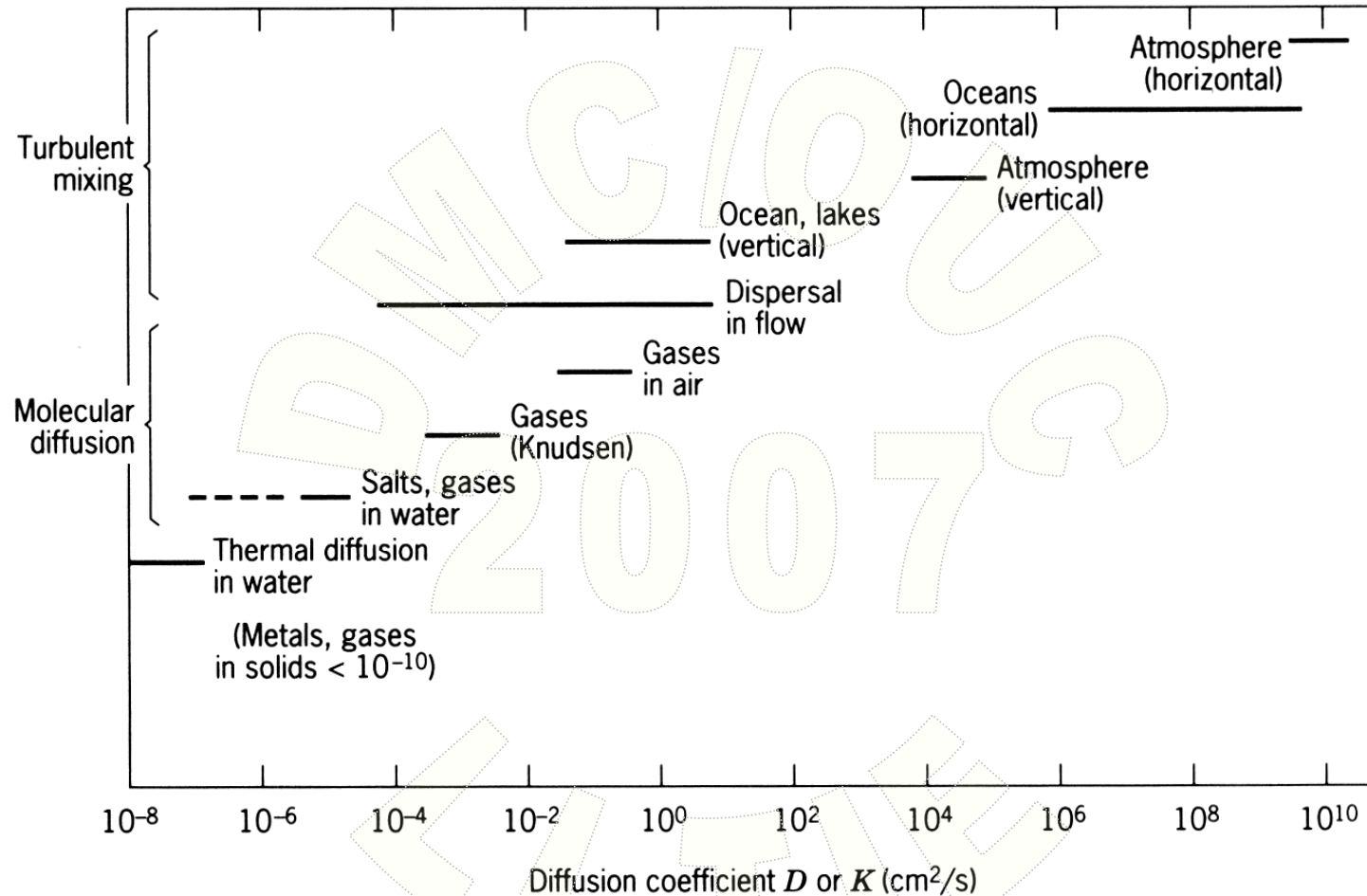


FIGURE 4.13. Range of molecular diffusivity and turbulent mixing coefficients in natural environments. Source: From *Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*, A. Lerman, copyright © 1979 by John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 57. Reprinted by permission.

🌐: 平流-扩散方程

● 涡动扩散作用

$$J = \frac{dN}{Adt} = -D_x \frac{dC}{dx} \quad (\text{Fick's 1st Law})$$

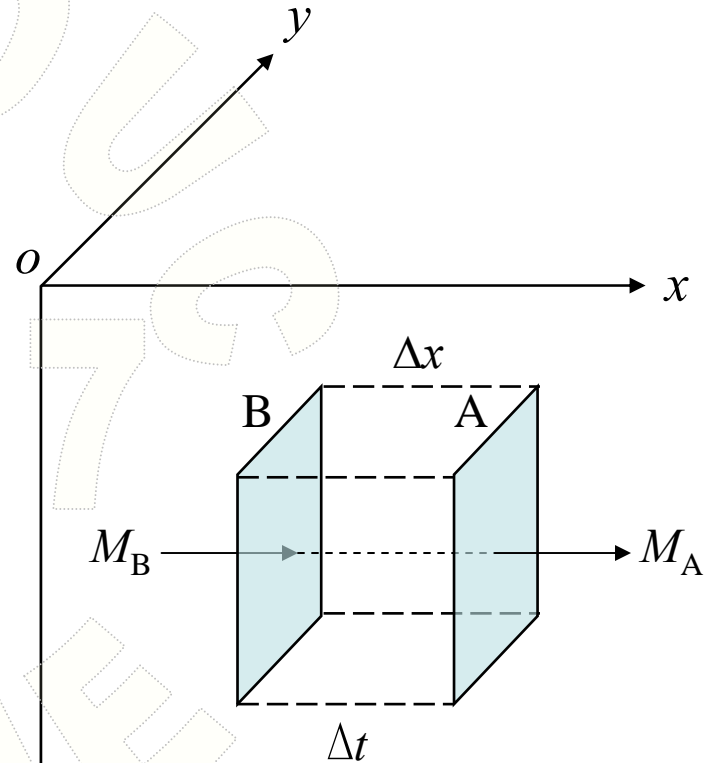
经 Δt 时间后, 通过A、B面的扩散通量为

$$\text{A: } M_A = -\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right)_A \Delta t$$

$$\text{B: } M_B = -\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right)_B \Delta t$$

小体积内要素 S 浓度变化为

$$(\Delta S)_d = \frac{M_B - M_A}{\Delta x} = \frac{\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right)_A - \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right)_B}{\Delta x} \Delta t$$



$$\begin{aligned} \longrightarrow & V_x \\ \longrightarrow & \frac{\partial S}{\partial x} \\ \longrightarrow & J_x \end{aligned}$$

🌐 平流—扩散方程

● 涡动扩散作用

$$(\Delta S)_d = \frac{M_B - M_A}{\Delta x} = \frac{\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right)_A - \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right)_B}{\Delta x} \Delta t$$

$$(\Delta S)_d = \frac{\Delta}{\Delta x} \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right) \Delta t$$

若考虑为微分量，则方程为

$$(\partial S)_d = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right) \partial t$$

两边除以 ∂t ，得到由扩散作用引起的要素随时间的变化方程为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_d = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad (\text{Fick's 2nd Law})$$

三个空间方向上由扩散作用引起的要素随时间的变化方程为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_d = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial S}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial S}{\partial z} \right)$$

🌐 平流—扩散方程

● 平流作用

经 Δt 时间后，通过A、B面的平流通量为

$$A: \quad U_A = (V_x S)_A \Delta t$$

$$B: \quad U_B = (V_x S)_B \Delta t$$

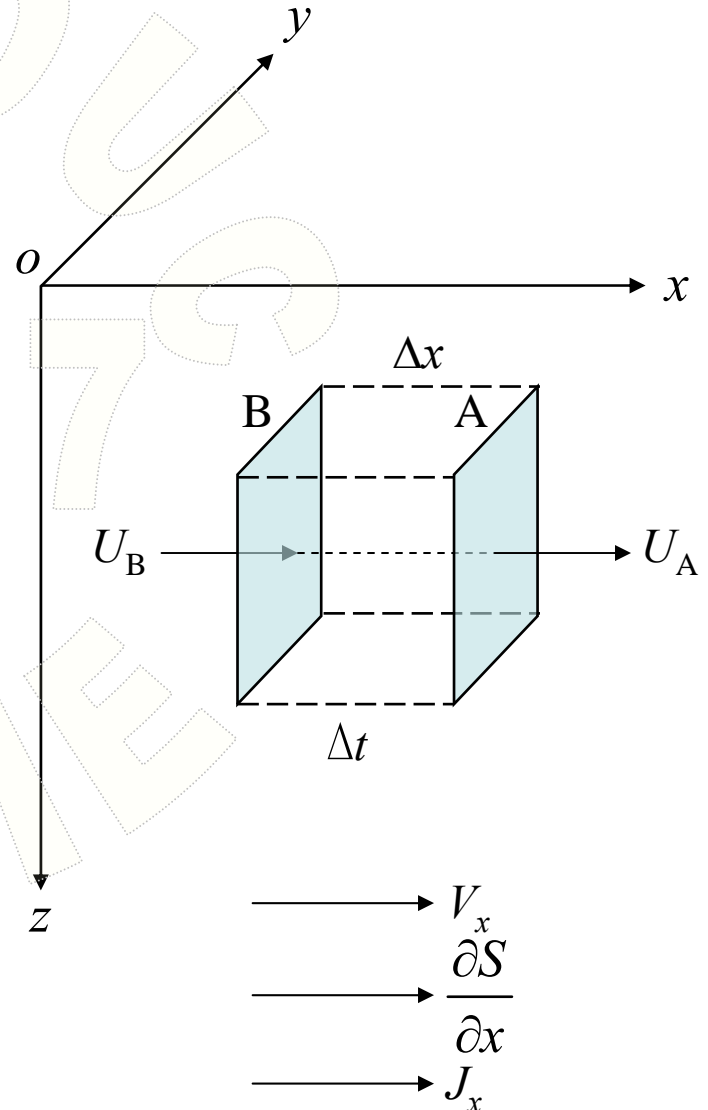
小体积内要素 S 浓度变化为

$$(\Delta S)_a = \frac{U_B - U_A}{\Delta x} = \frac{(V_x S)_B - (V_x S)_A}{\Delta x} \Delta t$$

$$(\Delta S)_a = -\frac{\Delta(V_x S)}{\Delta x} \Delta t$$

$$(\partial S)_a = -\frac{\partial(V_x S)}{\partial x} \partial t$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -\frac{\partial(V_x S)}{\partial x}$$



🌐 平流—扩散方程

● 平流作用

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -\frac{\partial(V_x S)}{\partial x}$$

考虑三个空间方向，方程为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -\frac{\partial(V_x S)}{\partial x} - \frac{\partial(V_y S)}{\partial y} - \frac{\partial(V_z S)}{\partial z}$$

将方程右边展开

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -S \frac{\partial V_x}{\partial x} - V_x \frac{\partial S}{\partial x} - S \frac{\partial V_y}{\partial y} - V_y \frac{\partial S}{\partial y} - S \frac{\partial V_z}{\partial z} - V_z \frac{\partial S}{\partial z}$$

因为海水基本上不能被压缩，则

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} \approx \frac{\partial V_y}{\partial y} \approx \frac{\partial V_z}{\partial z} \approx 0$$

因此，三个空间方向上由平流作用引起的要素随时间的变化方程为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -\left(V_x \frac{\partial S}{\partial x} + V_y \frac{\partial S}{\partial y} + V_z \frac{\partial S}{\partial z}\right)$$

🌐 平流—扩散方程

对于**保守要素（元素）**，仅有涡动扩散和平流作用

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_d = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial S}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial S}{\partial z}\right)$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_a = -\left(V_x \frac{\partial S}{\partial x} + V_y \frac{\partial S}{\partial y} + V_z \frac{\partial S}{\partial z}\right)$$

保守要素随时间变化方程为

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial S}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial S}{\partial z}\right) - \left(V_x \frac{\partial S}{\partial x} + V_y \frac{\partial S}{\partial y} + V_z \frac{\partial S}{\partial z}\right)$$

局部变化

涡动扩散作用

平流项

非保守要素随时间变化要增加**海洋内部作用项（R）**，方程为

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial S}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial S}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial S}{\partial z}\right) - \left(V_x \frac{\partial S}{\partial x} + V_y \frac{\partial S}{\partial y} + V_z \frac{\partial S}{\partial z}\right) + R$$

非保守项
(海洋内部作用)

🌐 平流—扩散方程

局部变化 = 涡动扩散作用 - 平流项 + 海洋内部作用

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial S}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial S}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial S}{\partial z} \right) - \left(V_x \frac{\partial S}{\partial x} + V_y \frac{\partial S}{\partial y} + V_z \frac{\partial S}{\partial z} \right) + R$$

$$R \begin{cases} = 0 & (\text{保守要素/元素}) \\ \neq 0 & (\text{非保守要素/元素}) \end{cases}$$

由前述要素变化与海流的关系

个别变化 = 局部变化 + 平流项

则有

个别变化 = 涡动扩散作用 + 海洋内部作用

二、海洋中元素分布理论

3. 平流—扩散方程的应用

① 稳态解（不含时间变量的解）：海洋中要素**空间分布** $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$

- 在使用平流—扩散方程处理海洋中保守和非保守元素的空间分布时，一般把这些要素看作是处于“稳定状态”，即浓度和空间分布常年大致相同。
- 这种情况对深层海水是适用的，即海洋空间要素浓度不随时间而发生变化。
- 对表层海水或的近岸海域，由于分别受到大气和陆地径流的影响可能产生短时间内的变化，但从大范围水体或长时间平均的结果来看还是基本处于稳定状态的。

二、海洋中元素分布理论

3. 平流—扩散方程的应用

① 稳态解（不含时间变量的解）：海洋中要素空间分布 $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$

例：河口区元素C的分布

- 元素处于稳定状态， $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$
- 元素转移为简单过程， $R = -kC = -\frac{C}{\tau}$
- 仅考虑x方向上的扩散作用，扩散系数 K_x 为常数。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - kC = 0$$

$$K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - kC = 0$$

两边同除以 K_x

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{V_x}{K_x} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{k}{K_x} C = 0$$

a b

方程通解为

$$C = Ae^{Dx} + Be^{Ex}$$

其中

$$D = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4b}}{2}, E = \frac{a - \sqrt{a^2 + 4b}}{2}$$

边界条件为

$$\left. \begin{array}{l} x = 0, C = C_0 \\ x = x_m, C = C_m \end{array} \right\} \text{代入, 求 } A, B$$

得系数 A, B 为

$$A = C_0 - B, B = \frac{C_0 e^{Dx_m} - C_m}{e^{Dx_m} - e^{Ex_m}}$$

	Min	Max	Kx (cm ² /s)	Vx (cm/s)	k	τ (d)	$a=Vx/Kx$	$b=k/Kx$	D	E	A	B
X (km)	0	200										
C	10	2	1×10^6	20	73	5	2.0×10^{-5}	7.3×10^{-5}	0.00855	-0.0085	0.03467	9.96533
S	0	30			0	-		0	0.00002	0	7485.01	-7485

X (km)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
C	10	8.44	7.13	6.03	5.10	4.33	3.68	3.13	2.68	2.31	2.00
S	0	2.99	5.99	8.99	11.99	14.99	17.99	20.99	23.99	26.99	30.00

