

第四章 海水中的气体

- § 4-1 大气气体组成及其在海水中的溶解度
- § 4-2 气体在海—空界面间的交换
- § 4-3 海洋中的溶解氧
- § 4-4 海洋中的非活性气体
- § 4-5 海洋中的微量活性气体
- § 4-6 碳在海—气间的循环（选读）

§ 4-1 大气气体组成及其在海水中的溶解度

- 一、大气气体组成
- 二、气体在海水中的溶解度
- 三、海水中气体溶解度关系式
- 四、海水中溶解气体含量的表示法

一、大气气体组成

大气的气体组成可分为不变气体成分和可变气体成分两部分。

● 不变气体成分（11种）

{ 主要成分：N₂、O₂、Ar

{ 微量成分：CO₂、He、Ne、Kr、Xe、H₂、CH₄、N₂O

● 可变气体成分：O₃、NO₂、CO、SO₂、NH₃（H₂O）

一、大气气体组成

气体成分	空气中的分压
N ₂	0.7808
O ₂	0.2095
Ar	0.00934
CO ₂	0.00033
Ne	1.8 x 10 ⁻⁵
He	5.2 x 10 ⁻⁶
Kr	1.1 x 10 ⁻⁶
Xe	8.7 x 10 ⁻⁸
其它痕量活性气体 (O ₃ , SO ₂ , NO ₂ , CH ₄ , CO)	

一、大气气体组成

温室气体

气体	大气中浓度(ppbV)	年平均增长率 (%)
二氧化碳	344000	0.4
甲烷	1650	1.0
一氧化二氮	304	0.25
三氯乙烷	0.13	7.0
臭氧	不定	—
CFC 11	0.23	5.0
CFC 12	0.4	5.0
四氯化碳	0.125	1.0
一氧化碳	不定	0.2

一、大气气体组成

Dalton分压定律

$$p_{\text{T}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{Ar}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + \dots$$

某理想气体分压 p_{G} 为

$$p_{\text{G}} = \frac{n_{\text{G}}RT}{V_{\text{T}}}$$

气体分体积定律

$$V_{\text{T}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{Ar}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + \dots$$

$$V_{\text{G}} = n_{\text{G}} \frac{RT}{p_{\text{T}}}$$

该理想气体分数 f_{G} 为

$$f_{\text{G}} = \frac{V_{\text{G}}}{V_{\text{T}}} = \frac{n_{\text{G}}}{n_{\text{T}}} = \frac{p_{\text{G}}}{p_{\text{T}}}$$

一、大气气体组成

真实气体（Van der Waals方程）

$$\left(p_G + \frac{n_G^2 a}{V_T^2} \right) (V_T - n_G b) = n_G RT$$

式中， a 、 b 为范得华常数。

a 是与分子间引力有关的常数

b 是与分子体积和压缩系数有关的常数。

标准状态（273.15K，101325Pa）下理想气体摩尔体积为22.414 dm³ mol⁻¹。空气气体成分摩尔体积与之稍有偏离，如He（0.1%）、Xe（0.6%）。除精确计算外，可视为理想气体。

一、大气气体组成

🌍湿度校正

所谓湿度校正是将含有水蒸气的“湿”空气，折算成不含水蒸气的“干”空气。

绝对湿度：大气中水蒸气的分压或含量。以分压表示时符号为“ $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ”，单位为“Pa”或“atm”。

$$p_{\text{D}} = p_{\text{T}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$$

相对湿度：一定温度条件下，空气中水蒸气含量（或蒸气压）与该温度下饱和蒸汽量（饱和蒸气压）的比值，以“ $h\%$ ”表示。

$$p_{\text{D}} = p_{\text{T}} - p_{\text{S}} \times h\%$$

某气体分压校正为 $p_{\text{G}} = (p_{\text{T}} - p_{\text{S}} \times h\%) f_{\text{G}}$

二、气体在海水中的溶解度

当气体在大气和海水之间达到平衡时，海水中溶解气体的浓度或饱和含量 (c_G^*) 即为该气体的溶解度。

气体溶解度主要取决于海面上气体的分压 (p_G)、海水温度 (T) 和盐度 (S)，即

$$c_G^* = f(p_G, T, S)$$

如果各气体之间及气体和溶剂之间无化学作用，气体在海水中的溶解度可以用亨利定律表示

$$c_G^* = K_G^{-1} \cdot p_G$$

K_G 与气体本身性质和海水 T 、 S 有关。当 T 、 S 一定时， $c_G^* \propto p_G$ 。

二、气体在海水中的溶解度

—影响气体溶解度的因素有哪些？影响趋势是怎样的？

●气体本身性质：

通常气体分子量越大，溶解度越大。如 $p_G=1 \text{ atm}$, $S=0$ 时

气 体		N ₂	O ₂	Ar
分子量		28	32	40
溶解度 (cm ³ dm ⁻³)	0°C	23.6	48.8	53.3
	24°C	14.2	28.1	30.9

●温度：温度增加，气体溶解度降低。

●盐度：电解质浓度增加，气体溶解度降低（Setchénow经验式）。

●气体分压

二、气体在海水中的溶解度

—影响气体溶解度的因素有哪些？影响趋势是怎样的？

● 盐度的影响（Setchénow经验式）

Setchénow（1892）得出，当压力一定时，气体在纯水和电解质溶液中的溶解度比与电解质浓度为指数关系，即

$$\ln \frac{C_G^0}{C_G^*} = K \cdot S$$

C_G^0 为气体在纯水中的溶解度。

C_G^* 为气体在电解质溶液中的溶解度。

S 为电解质浓度，对海水体系可使用盐度。

K 为常数，与气体性质和压力有关。

三、海水中气体溶解度关系式

Herry定律仅表示了气体溶解度与气体分压的关系，无法表示气体溶解度与温度、盐度之间的关系。

对于某一大气气体成分（不变成分），如果大气压力取标准大气压（即1 atm，为101,325Pa），则气体分压就被确定。气体溶解度为温度和压力的函数。

三、海水中气体溶解度关系式

1. Fox (1909) 公式

$$\begin{aligned} (c_{\text{O}_2}^*)_{\text{Fox}} &= 10.291 - 0.2809t + 0.006009t^2 - 0.0000633t^3 \\ &\quad - (0.1161 - 0.003922t + 0.000063t^2) \cdot Cl \end{aligned}$$

公式条件为海水与1 atm干空气平衡，单位是 $\text{cm}^3 \text{dm}^{-3}$ 。

该公式使用了60年，目前已停止使用。

2. Truesdale (1955) 公式

$$\begin{aligned} (c_{\text{O}_2}^*)_{\text{Truesdale}} &= 14.161 - 0.3943t + 0.007714t^2 - 0.000646t^3 \\ &\quad - (0.0841 - 0.0256t + 0.0000374t^2) \cdot S \end{aligned}$$

公式条件为海水与1 atm饱和湿空气平衡。但其计算结果比Fox公式低约4%（可能是公式确定时用Winklet法测溶解氧有部分 I_2 挥发，因此该公式未采用。我国1975年海洋调查规范采用了Truesdal公式。）

三、海水中气体溶解度关系式

3. Weiss气体溶解度公式

自1970年起, Weiss对海水中溶解 N_2 、 O_2 、Ar、 CO_2 等气体(包括痕量活性气体)溶解度进行了测定。

- Weiss采用相对湿度 $h\%$ 为100的空气与海水平衡进行测定(考虑气体溶解入海水前, 在海水表面水蒸气接近饱和)。
- 气体溶解度采用统一表示法, 即用Bunsen(本生)系数表示气体溶解度。
 - Bunsen系数是指纯气体在溶液中的溶解度, 其定义为: 当气体分压为1 atm, 温度为 T 时, 溶解在单位体积溶液中的该气体在标准温度、压力下(NTP)的体积, 以 β 表示。

三、海水中气体溶解度关系式

3. Weiss气体溶解度公式

● Bunsen系数关系式

—温度一定时，Bunsen系数与盐度关系式采用了Setchénow经验式形式。

$$\ln \frac{c_G^0}{c_G^*} = K \cdot S \quad \Rightarrow \quad \ln c_G^* = \ln c_G^0 - K \cdot S$$

以Bunsen系数代替 c_G^* ，则

$$\ln \beta_T = b_1 + b_2 \cdot S$$

常数项 b_1 、 b_2 是温度的函数，一定温度下则为常数。盐度系数 b_2 与温度的关系为

$$b_2 = B_1 + B_2 T + B_3 T^2$$

则

$$\ln \beta_T = b_1 + S(B_1 + B_2 T + B_3 T^2)$$

3. Weiss气体溶解度公式

● Bunsen系数关系式

— 盐度一定时， Bunsen系数与温度的关系式由Van't Hoff 方程导出。

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

ΔH° 为标准状态下的反应焓，是温度的函数，可由Kirchhoff 公式给出：

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int \Delta C_p dT$$

ΔC_p 是恒压热容，与温度的经验关系式为 $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int (a + bT + cT^2) dT = \Delta H_0^\circ + aT + \frac{bT^2}{2} + \frac{cT^3}{3}$$

代入，得

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0^\circ}{RT^2} + \frac{a}{RT} + \frac{b}{2R} + \frac{cT}{3R}$$

积分，得 $\ln K_p = \frac{1}{R} \left(-\Delta H_0^\circ T^{-1} + a \ln T + \frac{b}{2} T + \frac{c}{6} T^2 \right) + \text{常数}$

3. Weiss气体溶解度公式

●Bunsen系数关系式

—盐度一定时， Bunsen系数与温度的关系式由Van't Hoff 方程导出。

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left(-\Delta H_0^\circ T^{-1} + a \ln T + \frac{b}{2} T + \frac{c}{6} T^2 \right) + \text{常数}$$

以Bunsen系数 β 表示溶解恒压溶解平衡常数 K_p 数

$$\ln \beta_s = \text{常数} - \frac{\Delta H_0^\circ}{R} T^{-1} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{2R} T + \frac{c}{6R} T^2$$

取其中前四项，用A表示式中各项常数：

$$\ln \beta_s = A_1 + A_2 T^{-1} + A_3 \ln T + A_4 T$$

三、海水中气体溶解度关系式

3. Weiss气体溶解度公式

● Bunsen系数关系式

$$\ln \beta_T = b_1 + S(B_1 + B_2 T + B_3 T^2)$$

$$\ln \beta_S = A_1 + A_2 T^{-1} + A_3 \ln T + A_4 T$$

—将温度与盐度的关系式合并，并将温度缩小100倍，得到

Weiss气体溶解度公式

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \left(\frac{100}{T} \right) + A_4 \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

单位为 $\text{cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ 或 $\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ 。

使用 $\mu \text{ mol dm}^{-3}$ 单位，式中系数要相应改变。

三、海水中气体溶解度关系式

3. Weiss气体溶解度公式

● 空气溶解度关系式

— 若考虑空气中**气体实际分压**，即压力为1 atm、 $h\%$ 为100的**空气**中某**气体G**的分压为 p_G 时对应的溶解度 c_G^* ，则空气溶解度公式表示为

$$\ln c^* = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \left(\frac{100}{T} \right) + A_4 \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

单位与Bunsen系数公式相同。常数 A_i 、 B_i 与Bunsen系数公式**不同**。

Weiss气体溶解度公式已被普遍采用，1974年纳入国际海洋学表。

适用范围为 S : 0—45, T : 0—35°C

3. Weiss气体溶解度公式

●空气溶解度关系式

$$\ln c^* = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \left(\frac{100}{T} \right) + A_4 \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

气体	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
N_2	-172.4965	248.4262	143.0738	-21.7120	-0.049781	0.025018	-0.0034861
O_2	-173.4292	249.6339	143.3483	-21.8492	-0.033096	0.014259	-0.0017000
Ar	-173.5146	245.5410	141.8222	-21.8020	-0.034474	0.014934	-0.0017729
Ne	-160.2630	211.0969	132.1657	-21.3165	-0.122883	0.077055	-0.0125568
He	-152.9405	196.8840	126.8015	-20.6767	-0.040543	0.021315	-0.0030732

大气总压力为1 atm，相对温度为100%时海水中气体的溶解度（单位 $\text{cm}^3 \text{dm}^{-3}$ ）

三、海水中气体溶解度关系式

3. Weiss气体溶解度公式

 根据Weiss公式讨论例：温度、盐度变化对氧溶解度的影响

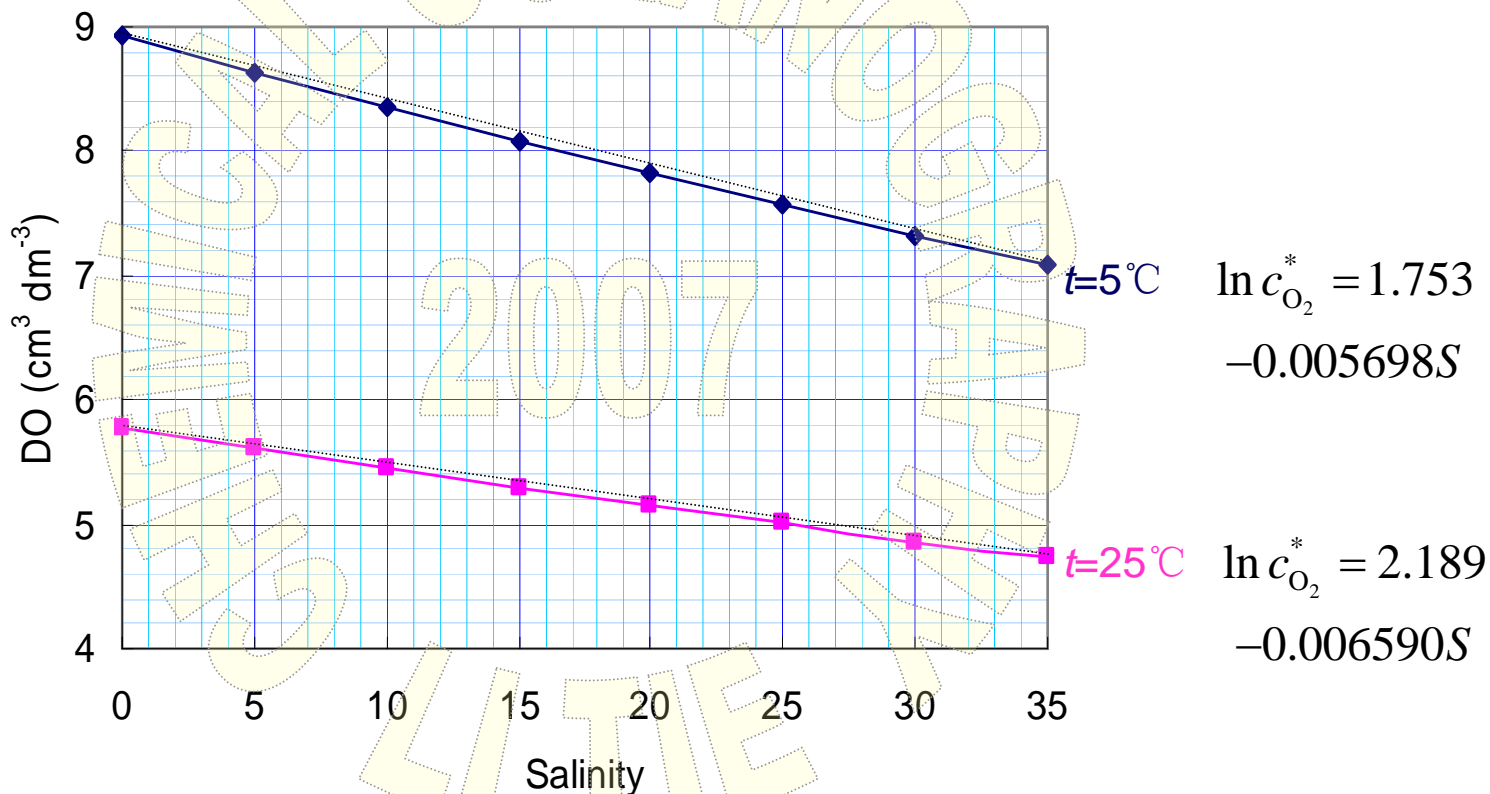
由Weiss (1970) 公式计算所得海水中氧的溶解度 ($\text{cm}^3 \text{dm}^{-3}$)

$t(^{\circ}\text{C}) \backslash S$	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
0.0	10.22	9.87	9.54	9.22	8.91	8.61	8.32	8.04
5.0	8.93	8.64	8.36	8.09	7.82	7.57	7.33	7.09
10.0	7.89	7.64	7.41	7.17	6.95	6.73	6.52	6.32
15.0	7.05	6.84	6.63	6.43	6.24	6.05	5.86	5.69
20.0	6.35	6.17	5.99	5.81	5.64	5.48	5.32	5.16
25.0	5.77	5.61	5.45	5.30	5.15	5.00	4.86	4.73
30.0	5.28	5.13	4.99	4.86	4.73	4.60	4.47	4.35

3. Weiss气体溶解度公式

🌐 根据Weiss公式讨论例：温度、盐度变化对氧溶解度的影响

● 盐度的影响



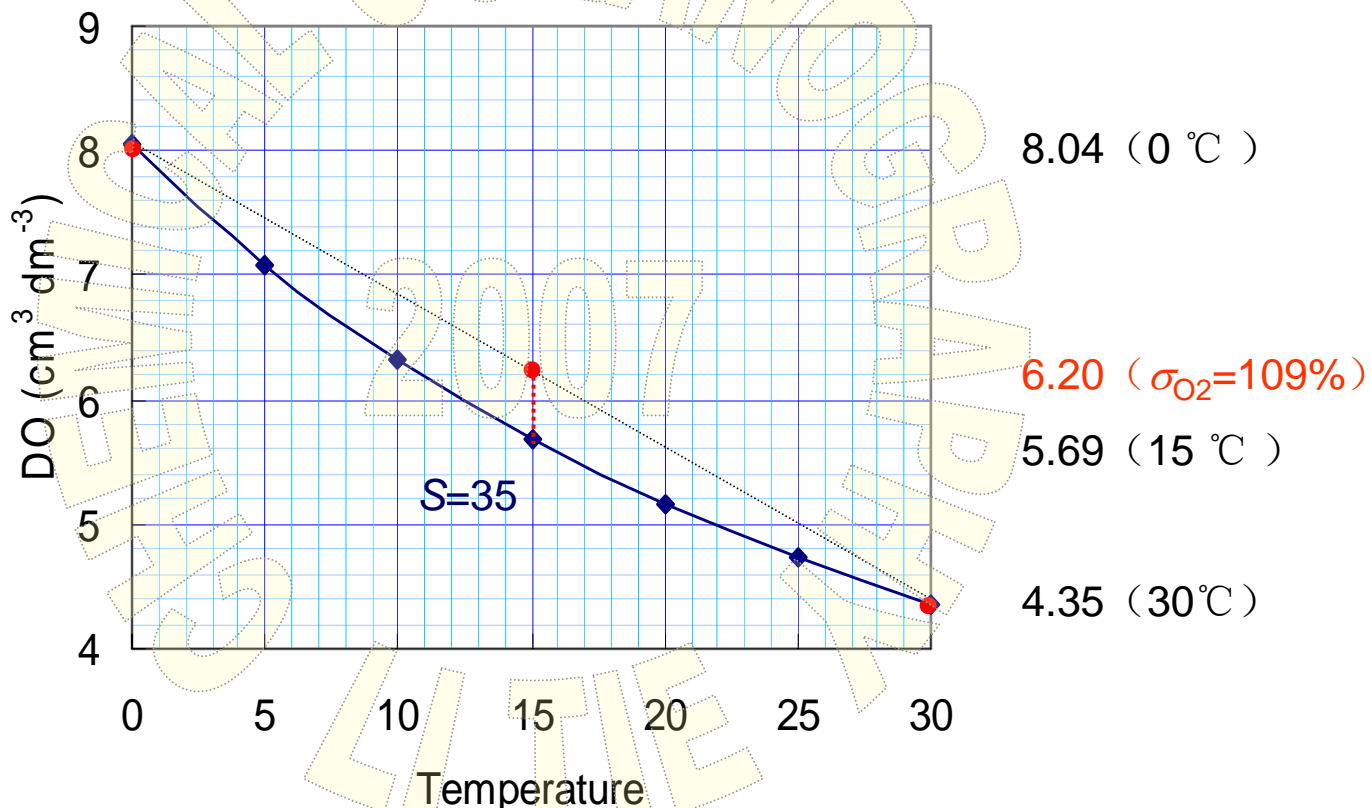
温度低时，盐度效应略大。

通常海水盐度变化不太大，因此盐度对气体溶解影响也不大。

3. Weiss气体溶解度公式

🌐 根据Weiss公式讨论例：温度、盐度变化对氧溶解度的影响

● 温度的影响



问题：二份 $S=35$ 、溶解氧饱和的不同温度的海水（ 0°C 和 30°C ）等量混合后，溶解氧的饱和度如何？

四、海水中溶解气体含量的表示法

海水中气体分压

分压的概念可应用与溶存于水体中的各种气体。

由Henry定律
$$c_G^* = K_G^{-1} \cdot p_G$$

将海水中溶解气体浓度表示为海水中该**气体分压** (P_G)

$$c_G = K_G^{-1} \cdot P_G$$

当该气体在大气与海水间达到平衡时，大气中该气体分压 (p_G) 与海水中该气体的分压 (P_G) 相等，海水中气体深度即溶解度。

四、海水中溶解气体含量的表示法

气体饱和度

现场温度、盐度条件下，某气体在海水中的实际浓度占该气体溶解度的百分含量即为气体的饱和度，以 σ_G 表示。

$$\sigma_G = \frac{c_G}{c_G^*} \times 100\%$$

c_G : 现场条件下海水中某气体的实际浓度值。

c_G^* : 现场条件下该气体在海水中的溶解度。

$\sigma_G > 100\%$ 过饱和

$\sigma_G < 100\%$ 不饱和

四、海水中溶解气体含量的表示法

🌐 气体饱和度

● 对于表层或近表层海水， σ_G 反映了某种气体在海水和大气间的平衡情况。对于与生物有关的气体，还可反映生物活动的情况。

● 深层水中讨论或计算 σ_G 时有如下假定和规定：

- 海洋深层的水都曾到达过海面，并在海面与大气达到平衡；
- 海水在由表层下沉过程中，不发生温度、盐度的变化；
- 深层水的温度要使用位温（ θ ）来计算气体的溶解度。

位温：现场条件下，将一定深度下的海水绝热提升到海面时，海水应该具有的温度。 $\theta = t_{\text{现场}} - \Delta t$ 。

问题：满足不了上述假设条件怎么办？（见 § 4-4）

四、海水中溶解气体含量的表示法

 气体饱和度

 现场气压和湿度校正

现场观测气压和湿度 ($h\%$) 可能不是1 atm和100, 需进行校正。

如: 现场气压为 p , 相对湿度为 $h\%$, 水温为 $t\text{ }^\circ\text{C}$ (水的饱和蒸气压为 p_s)。该条件下气体G的分压 p'_G 与气压为1 atm、饱和水蒸气的空气中分压 p_G 的关系为

$$p'_G = \frac{p - p_s \times h\%}{1 - p_s} \times p_G$$

对应的实际气体溶解度为

$$c'_G = c_G^* \cdot \frac{p'_G}{p_G} = c_G^* \cdot \frac{p - p_s \times h\%}{1 - p_s}$$

$$\sigma_G = \frac{c_G}{c'_G} \times 100\% = \frac{c_G}{c_G^*} \cdot \frac{1 - p_s}{p - p_s \times h\%} \times 100\%$$

四、海水中溶解气体含量的表示法

🌍 饱和差 (saturation anomaly, 见 § 4-4)

$$\Delta_G = \frac{c_G - c_G^*}{c_G^*} \times 100\%$$

🌍 表观耗氧量 (Apparent Oxygen Utilization, 见 § 4-3)

$$AOU = c_{O_2}^* - c_{O_2}$$

§ 4-2 气体在海-空界面间的交换

一、气体交换模型

二、影响气体交换速率的因素

一、气体交换模型

气体成分在海—空界面间的交换方向取决于气体在海水和空气中的分压差。

$p_G > P_G$: 大气 → 海水

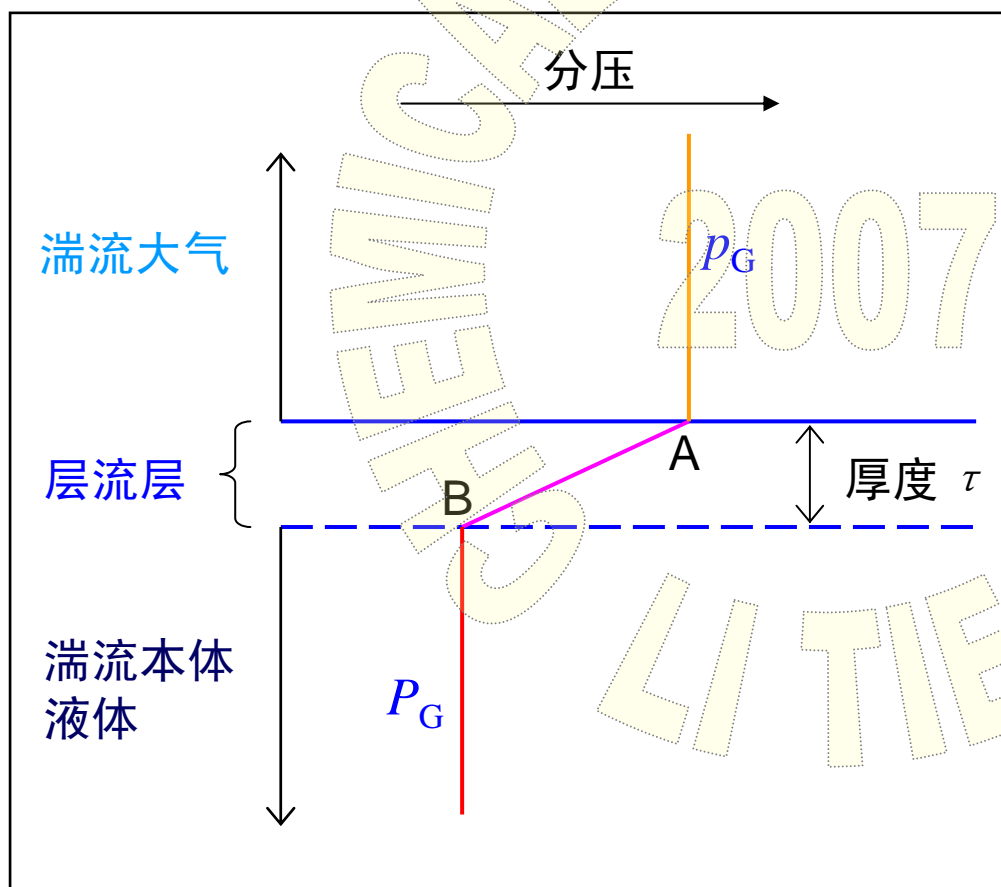
$p_G = P_G$: 无净交换（从大气进入海水的量 = 从海水进入大气的量）

$p_G < P_G$: 海水 → 大气

气体在海—空界面间的交换速率除与分压差外，还与气体性质、海面环境条件（气体交换系数）有关。

一、气体交换模型

1. 薄层扩散模式



将大气、海水及界面划分为三个区域：

- **湍流大气相：** 该区域中气体的分压是均一的 (p_G) ；
- **湍流本体液相：** 即表层海水混合区，气体的分压也是均一的 (P_G) ；
- **薄层扩散区域：** 即将两个湍流区隔开的扩散薄层。假定相间的分压变化都发生在该薄层中，且为线性变化。

一、气体交换模型

2. 气体交换速率

气体 G 在 dt 时间内，在面积为 A 的薄层中的扩散通量为 dG ，其关系可用Fick第一定律描述

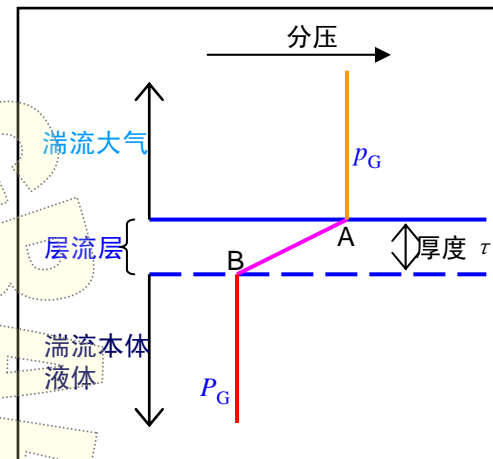
$$\frac{dG}{dt} = D_G \cdot \frac{c'_G - c_G}{\tau} \cdot A$$

式中： D_G 为气体 G 的分子扩散系数；

c_G 为液相本体中该气体的浓度，与 P_G 相对应， $c_G = K_G^{-1} \cdot P_G$

c'_G 为薄层与气相交界处的浓度，与 p_G 相对应， $c'_G = K_G^{-1} \cdot p_G$

$\frac{c'_G - c_G}{\tau}$ 为扩散层内气体 G 的浓度梯度。



一、气体交换模型

2. 气体交换速率

两相中Henry系数近似相等，则

$$\frac{dG}{dt} = D_G \cdot \frac{K_G^{-1} (p_G - P_G)}{\tau} \cdot A$$

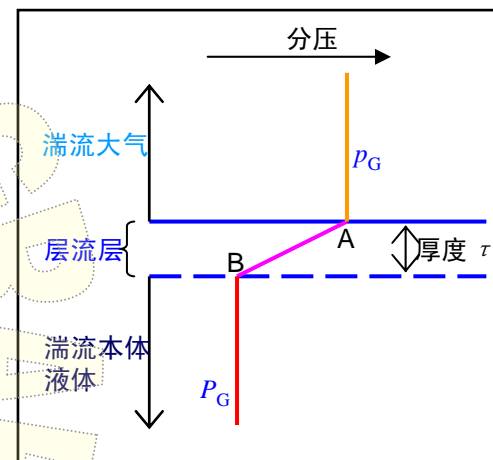
取A为单位面积，并令

$$E_G = \frac{D_G}{\tau}, \quad E = E_G \cdot K_G^{-1} = \frac{D_G}{\tau} \cdot K_G^{-1}$$

E_G 和 E 分别为两种不同形式的气体交换常数（经验参数），则

$$\frac{dG}{dt} = E_G \cdot (c_G' - c_G)$$

$$\frac{dG}{dt} = E \cdot (p_G - P_G)$$



此二式为海—空界面间气体交换速率公式。

二、影响气体交换速率的因素

1. 温度

- 温度影响Henry系数 K_G ，从而影响海水中气体分压。
- 温度影响扩散系数 D_G 。温度升高， D_G 增大，如下式（ T 为绝对温标）：

$$\lg D_G = -\frac{1010}{T} + B$$

2. 气体本身的性质

反映在Henry系数上，即不同气体在相同浓度时的分压不同。

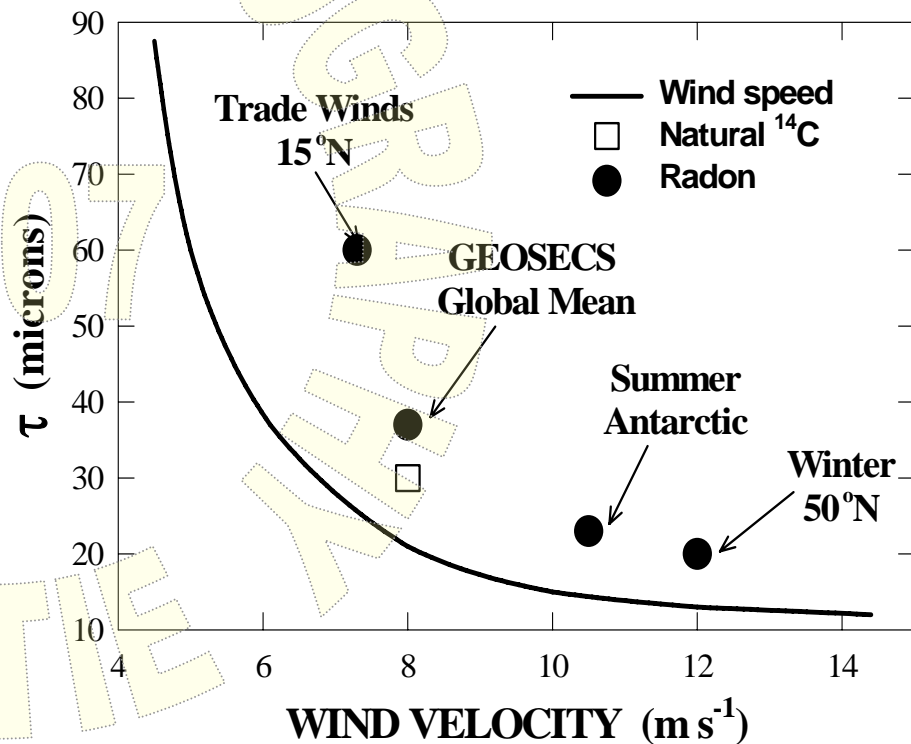
二、影响气体交换速率的因素

3. 风速

风速影响气体交换速率的实质是影响表面扩散层的厚度 τ 。

τ 一般在 $5 \times 10^{-3} - 0.1$ cm 之间。对于一般环境条件通常取 0.01 cm 进行计算（大概相当 10^5 个分子厚度）。

风速增大，表面扰动加剧，扩散层有效厚度减少。



二、影响气体交换速率的因素

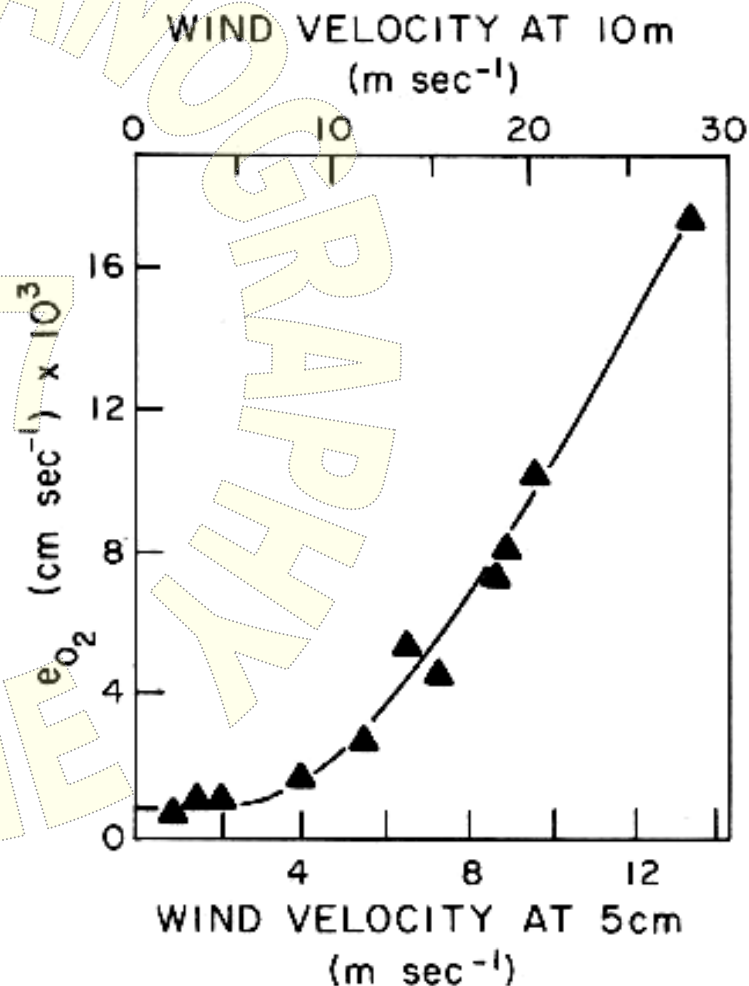
3. 风速

$$E_G = \frac{D_G}{\tau}, \quad E = E_G \cdot K_G^{-1} = \frac{D_G \cdot K_G^{-1}}{\tau}$$

风速增大导致扩散层有效厚度减少，气体交换速率常数 E 增加，气体交换速度增大。

0—3m s⁻¹时， E_{O_2} 几乎不变。

1—13m s⁻¹时， E_{O_2} 迅速增加。



§ 4-3 海洋中的溶解氧

- 一、海洋中氧的来源
- 二、海水中氧的消耗过程
- 三、水体中氧的消耗量表示法
- 四、海洋中的无氧区
- 五、大洋海水中氧的分布
- 六、中国近海溶解氧的分布

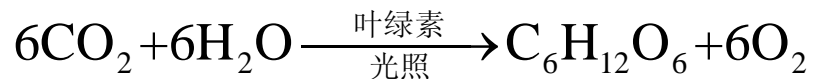
一、海洋中氧的来源

1. 大气输送

大气中的O₂通过海—空交换进入海洋表层，在海洋表层通过涡动扩散及对流作用，将表层的富氧水带入海洋内部及深层。

2. 光合作用

海洋真光层中植物光合作用产生的O₂是海洋中氧的重要来源之一。植物中的叶绿素在日光照射下，将CO₂和H₂O合成为碳水化合物，同时释放出O₂。



一、海洋中氧的来源

2. 光合作用

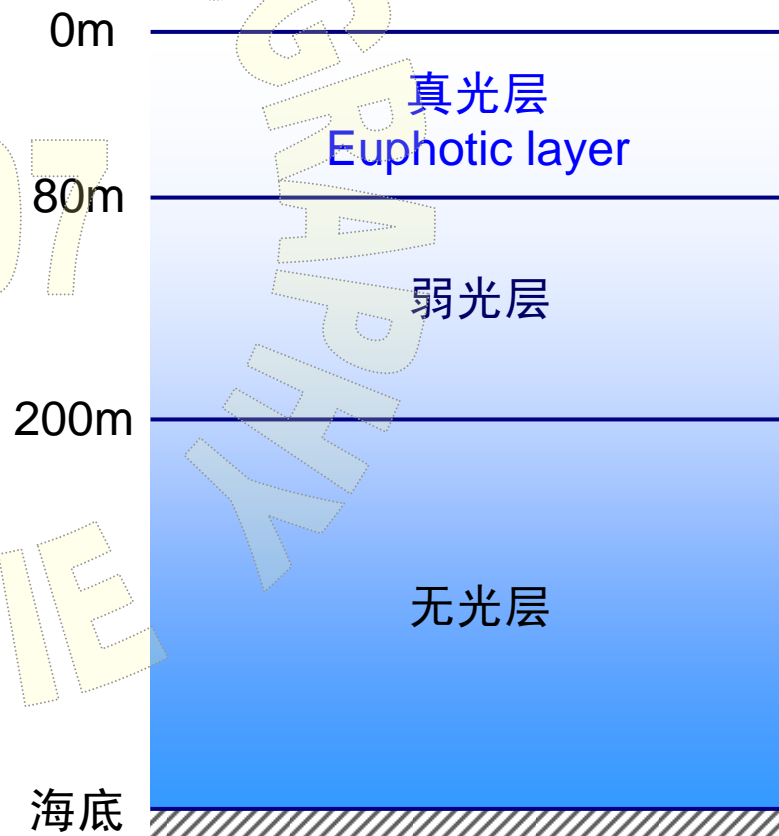
● 光合作用与光照：深度变化

光合作用区 (photosynthetic zone)

表层海水氧饱和度可达120%。

光线暗，植物靠交换氧维持生命，光合作用不能有效进行，仅呼吸作用。

植物无法生长，生物以动物为主。



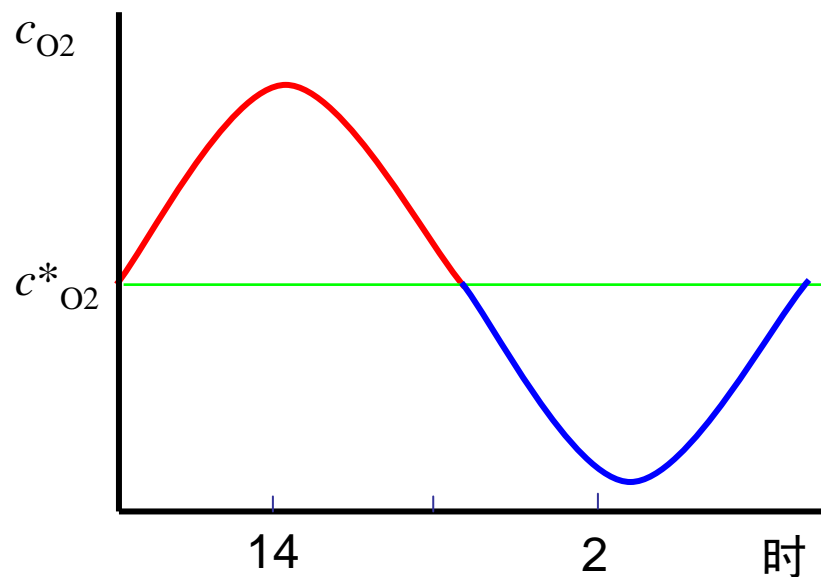
一、海洋中氧的来源

2. 光合作用

● 光合作用与光照：日变化

浮游植物量较大的海区，一般14—15时光合作用最强，溶解氧最高。

午夜后2—3时光合作用最弱，溶解氧最低。



二、海水中氧的消耗过程

1. 生物呼吸

海洋中的浮游植物的呼吸作用是与光合作用相反的过程。

海洋动物呼吸作用也消耗氧气。

2. 有机物分解

海水中的有机物大部分来自于生物代谢物、排泄物或生物死亡后的残体碎屑。生命活动一旦停止，有机体很快就会在细菌的作用下分解，将组成有机体的元素按比例地转化为无机形式释放到海水中，消耗一部分氧。

3. 无机物的氧化作用

海洋中还原态无机物质，如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等可被氧化成为高价态，而消耗氧气。但其耗氧量与有机物相比要少的多，微不足道。

二、海水中氧的消耗过程

溶解氧补偿深度

在海洋某一深度，氧的产生速率恰好等于消耗速率，这一深度被称为“溶解氧补偿深度”。

在此深度，光照强度只能维持浮游植物生存而不能进行繁殖。

各海区溶解氧的补偿深度随地理位置、季节、光照时间、气候和水文条件的变化而不同。

溶解氧补偿深度：大洋水 > 近岸海水。

近岸水：透明度小，补偿深度一般不超过20 m。有的区域1—2 m。

大洋水：Sargasso Sea 100 m（8月）。

二、海水中氧的消耗过程

海洋中氧的消耗速率

Riley在大西洋研究得出经验式，O₂消耗速率随深度增加呈指数下降。

$$R = R_0 \cdot e^{-\alpha z}$$

R 为深度 Z 上氧的消耗速率；

R_0 为此考虑范围上界的O₂的消耗速率；

α 为与有机物有关的速率常数；

Z 为深度，取向向下为正。

三、海水中氧的消耗量表示法

1. 表观耗氧量 (Apparent Oxygen Utilization, AOU)

$$\text{AOU} = c_{\text{O}_2}^* - c_{\text{O}_2}$$

AOU用于深层水：假定条件与饱和度相同。

实际情况可能不满足假定条件，AOU计算时需要校正。

— 深层水层到达过海洋表面，但不一定与大气平衡。

平衡时大气压力可能偏离1 atm (101,325 Pa)。

— 下沉过程除内部耗氧外，会发生温度、盐度变化，或水团混合。

计算深层水AOU时如何校正？

三、海水中氧的消耗量表示法

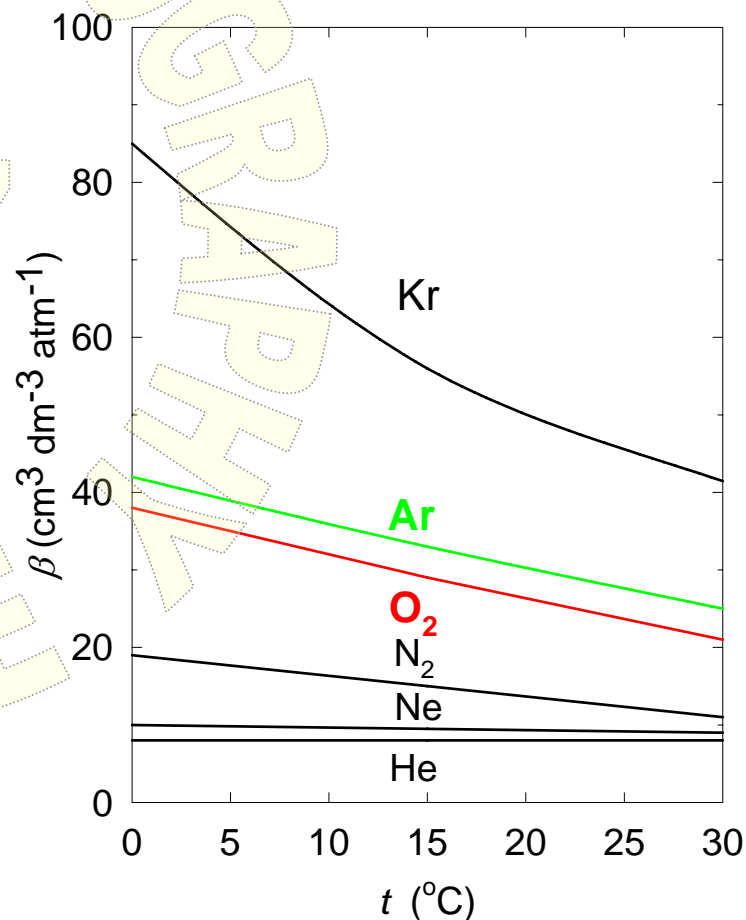
1. 表观耗氧量

计算深层水AOU时如何校正？

选择保守气体Ar进行校正。原因：

- Ar 是惰性气体，在下沉过程中不会有非保守性转移，即不参与生物和化学过程。
- Ar 与 O₂ 有相近的溶解特性。温度等物理因素对于Ar 与 O₂ 溶解度的影响近乎相同，气泡潜入影响也相近。

温度系数： $\frac{\Delta O_2}{\Delta T} = -1.97$, $\frac{\Delta Ar}{\Delta T} = -1.94$



三、海水中氧的消耗量表示法

1. 表观耗氧量

计算深层水AOU时如何校正？

根据Ar的现场测定结果，求出O₂的原始含量，即下沉前的含量。

$$c_{\text{Ar}}^* : c_{\text{Ar}} = c_{\text{O}_2}^* : c'_{\text{O}_2}$$

c_{Ar}^* 、 $c_{\text{O}_2}^*$ 分别为现场条件（位温和盐度）下Ar和O₂的溶解度；

c_{Ar} 为Ar的实测值（气相色谱）；

c'_{O_2} 为根据Ar进行校正所得的O₂的原始浓度。

$$c'_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2}^* \cdot \frac{c_{\text{Ar}}}{c_{\text{Ar}}^*}$$

氧的实际消耗量为

$$\text{AOU}_{\text{校正}} = c'_{\text{O}_2} - c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2}^* \cdot \frac{c_{\text{Ar}}}{c_{\text{Ar}}^*} - c_{\text{O}_2}$$

三、海水中氧的消耗量表示法

2. 生化需氧量 (BOD) 和化学需氧量 (COD)

● BOD (Biochemical Oxygen Demand)

在有氧环境中，由微生物分解 1 dm^3 水中的有机物所需要消耗氧量，通常以 mg O dm^{-3} 表示。

测定方法

平行取两份水样。

一份立即测定溶解氧的含量。

另一份在 20°C 恒温培养箱中培养5天，测定其中溶解氧的含量。

两次测定的差值，即为五日生化需氧量 BOD_5 。

三、海水中氧的消耗量表示法

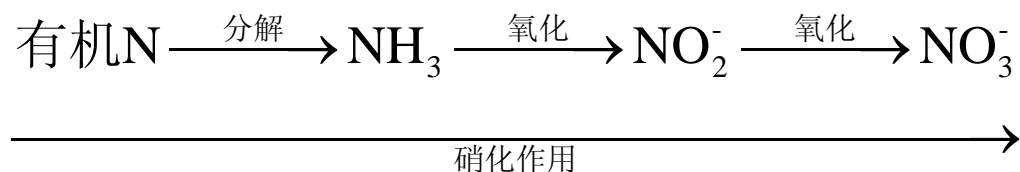
2. 生化需氧量（BOD）和化学需氧量（COD）

● BOD

微生物对有机物的分解可分为两个阶段：

首先是含碳物质分解阶段，大约10天左右。

然后是含氮物质分解，含氮有机物质相对较难分解。



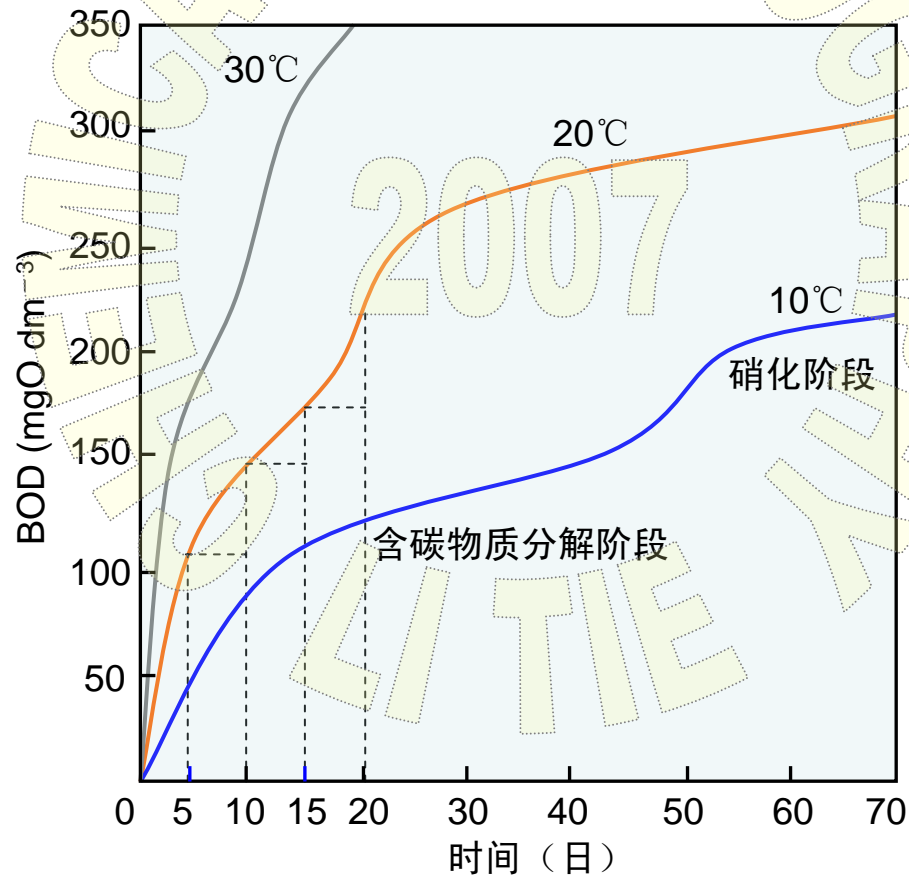
BOD与分解温度有关。

温度高时有机物质分解快，相同时间内O₂消耗多。

三、海水中氧的消耗量表示法

2. 生化需氧量 (BOD) 和化学需氧量 (COD)

● BOD



三、海水中氧的消耗量表示法

2. 生化需氧量 (BOD) 和化学需氧量 (COD)

● COD (Chemical Oxygen Demand)

在一定条件下，氧化1 dm³ 水体中的还原物质所需要消耗氧的量，以mg O dm⁻³ 表示。

测定方法：

K₂Cr₂O₇法

KMnO₄法

KIO₃法

{ 酸性KMnO₄法
碱性KMnO₄法

四、海洋中的无氧区

光合层以下，由于生物呼吸、有机物分解等过程使水体中的氧气不断的消耗；

另一方面，由于海水运动，又不断的向深海补充富氧水。

因此，海洋深处虽然耗氧，但是并不缺氧。

但是对于一些海水循环和对流混合交换受到限制的特殊海区，由于深层水中的氧气得不到补充，海水就会缺氧。像黑海、波罗的海的哥德兰海渊以及一些沿岸区域属于缺氧区。

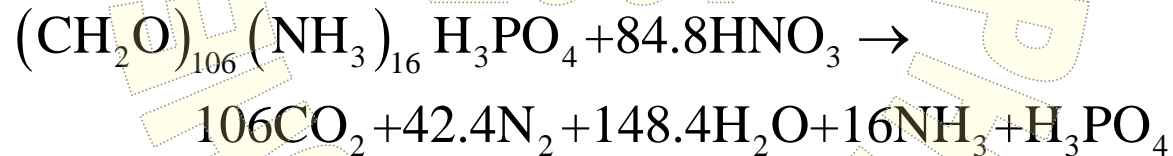
四、海洋中的无氧区

缺氧水的化学特征：

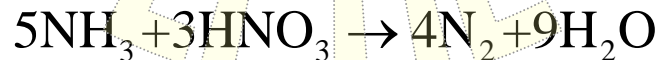
● 反硝化作用（Denitrification）

反硝化作用是使 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 消失的作用。

在缺氧水中，由于微生物作用， $\text{NO}_3 - \text{N}$ 还原为 $\text{NO}_2 - \text{N}$ ，再进一步还原为 NH_3 或 N_2 ，使 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 消失。



此过程中的 NH_3 还能被 HNO_3 氧化为 N_2 ：

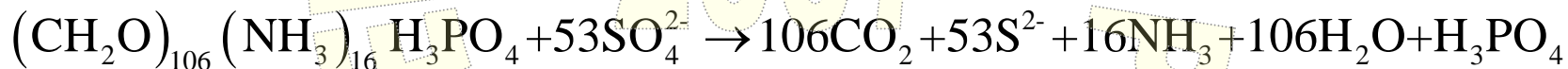


四、海洋中的无氧区

缺氧水的化学特征:

● SO_4^{2-} 被还原为 H_2S

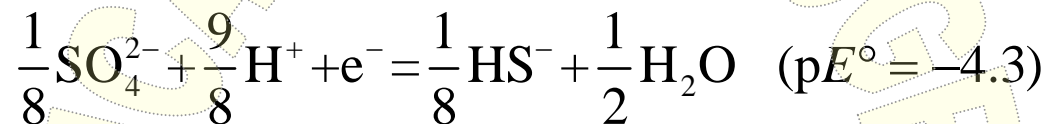
当海水中 NO_3^- 和 NO_2^- 被耗尽时, 在硫酸盐还原菌的作用下, 有机物以 SO_4^{2-} 作为氧化剂 (电子受体) 氧化分解, 而 SO_4^{2-} 被还原为 H_2S 。



四、海洋中的无氧区

缺氧水的化学特征:

● *Eh* 低



Eh 降低导致有机物分解速度减慢，有机物倾向于积累。在缺氧区和底层沉积物中，厌氧菌大量繁殖。

变价元素以低价态存在。

有机物的积累导致了金属有机络合物的大量形成，是硫化物沉淀的形成推迟，金属离子的溶解度增大（增溶作用）。

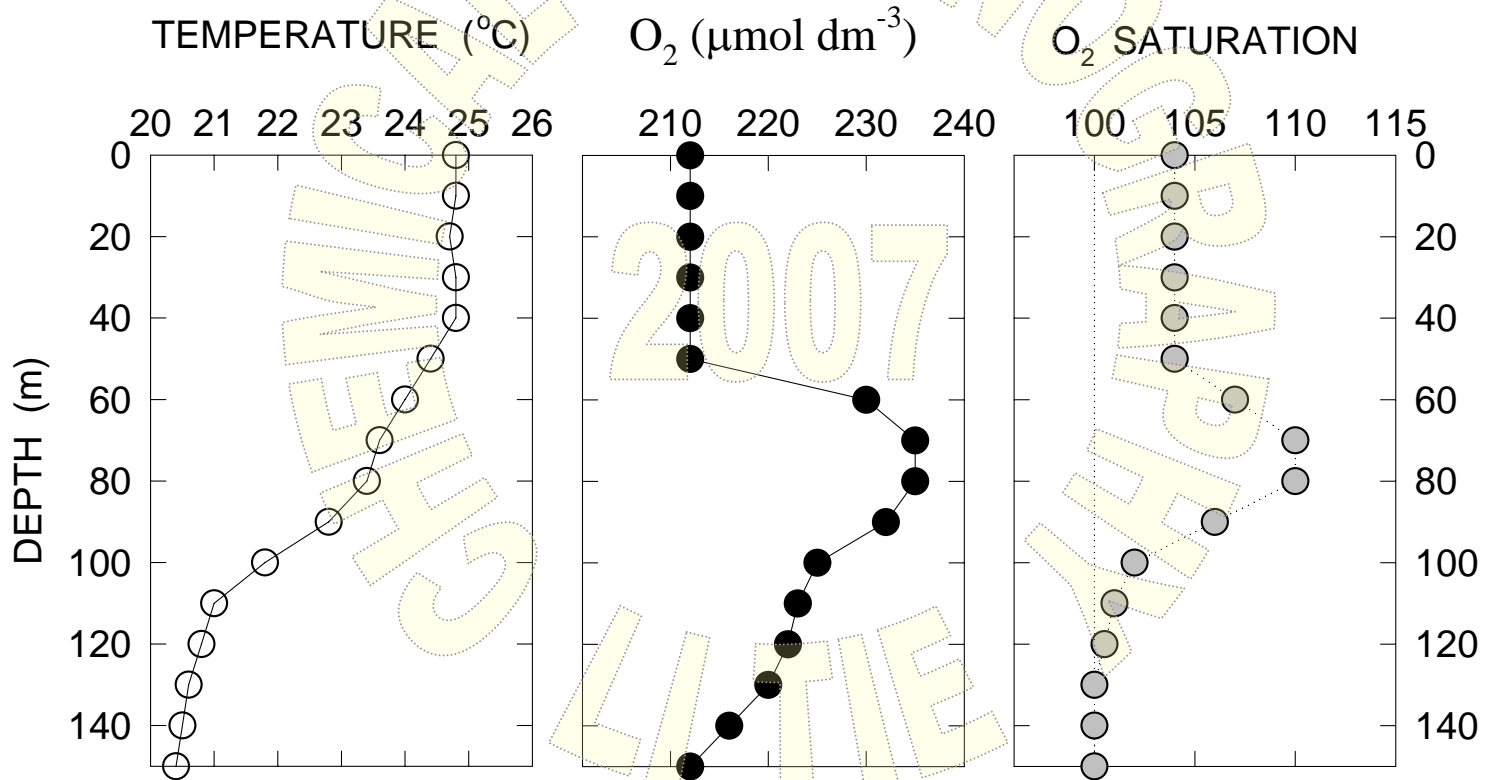
缺氧水中往往含有较高的 NH_3 和 H_3PO_4 。

五、海洋中氧的分布

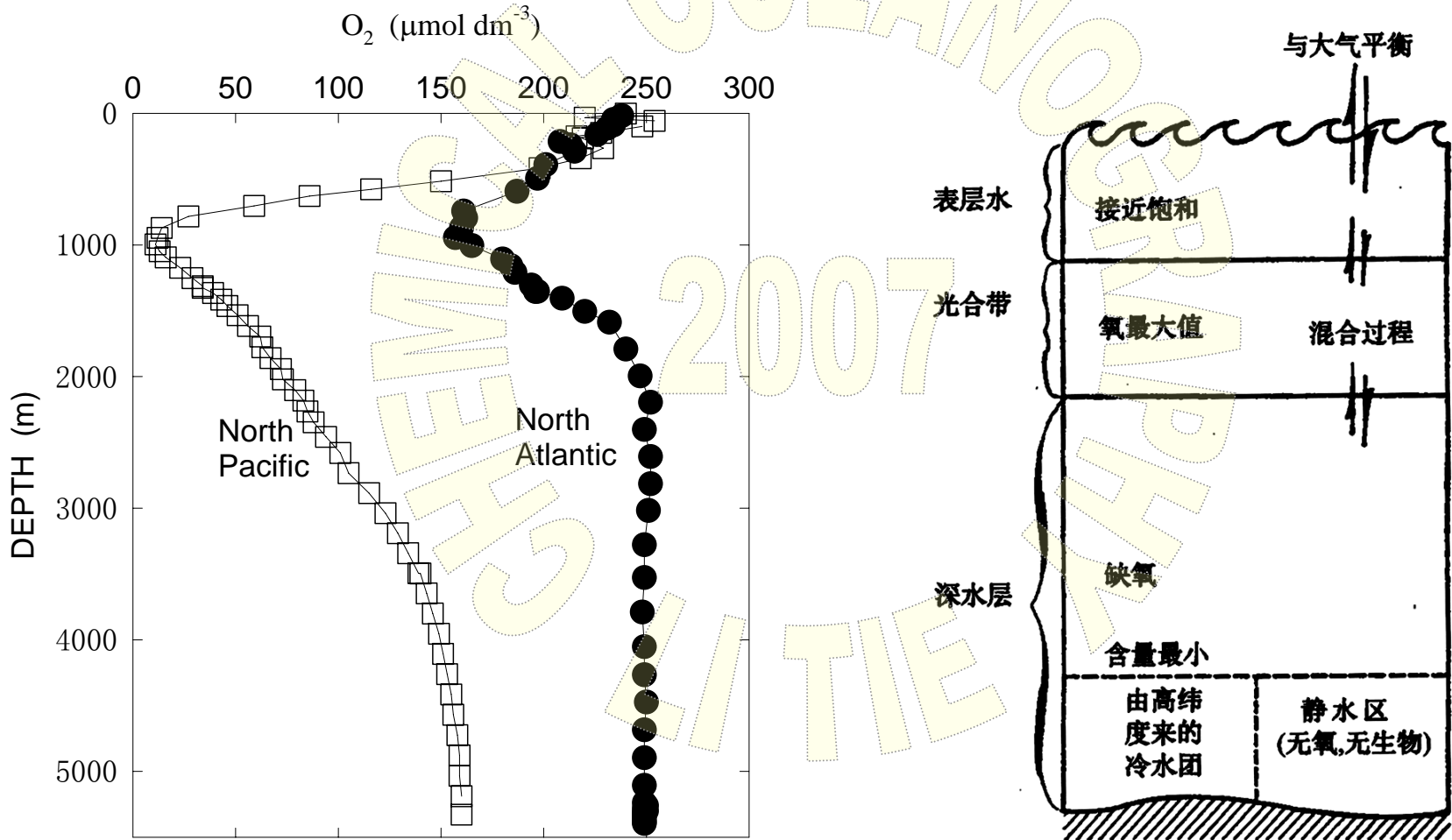
1. 大洋水氧的垂直分布特征

- **表层**：溶解氧含量上下基本一致的，与大气处于或者接近平衡。
（海—空交换、风力作用混合和垂直交换）
- **次表层（真光层内）**：会出现氧的极大值（通常约在 50 m 以内）
（光合作用产生氧的速率 $>$ 氧扩散速率，出现暂时积累。）
- **真光层以下**：氧含量随水深增加逐渐降低。
氧消耗速率较高时会出现氧最小值层（约在 1000 m 以内）。
（有机物分解耗氧，氧的补充速率小于真光层。）
- **深层水（氧最小层以下）**：随深度增加溶解氧含量逐渐增加。
（高纬地区低温富氧水下沉补充交换所致。）

五、海洋中氧的分布



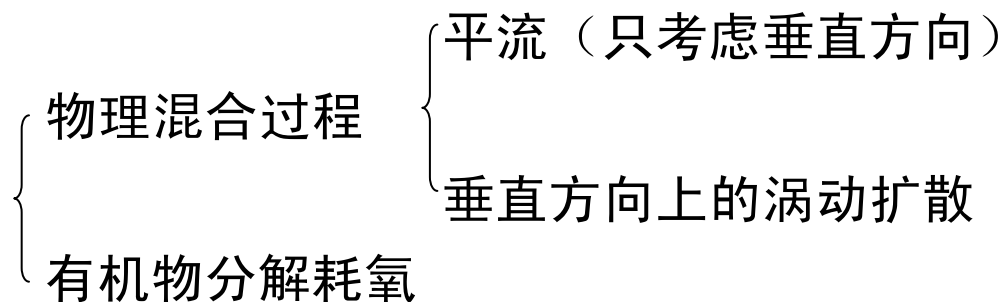
五、海洋中氧的分布



五、海洋中氧的分布

2. 大洋水溶解氧的垂直分布模式 (Wyrтки, 1962)

Wyrтки (1962) 提出了一个简化模式:



深水中植物光合作用和呼吸作用的影响忽略不计。

五、海洋中氧的分布

2. 大洋水溶解氧的垂直分布模式 (Wyrтки, 1962)

用平流—扩散方程处理溶解氧垂直分布 (600~3000 m)

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = A_z \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial z^2} - w \frac{\partial c_{O_2}}{\partial z} - R = 0$$

$$R = R_0 \cdot e^{-\alpha z}$$

$$A_z \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial z^2} - w \frac{\partial c_{O_2}}{\partial z} = R_0 e^{-\alpha z}$$

$$c_{O_2} = C_1 + C_2 e^{-\frac{w}{A_z} z} + C_3 e^{-\alpha z}$$

$$C_3 = \frac{R_0}{A_z} \cdot \frac{1}{\alpha(\alpha - \frac{w}{A_z})}$$

2. 大洋水溶解氧的垂直分布模式 (Wyrтки, 1962)

将该公式应用到东印度洋一站 (15°S, 95°E)

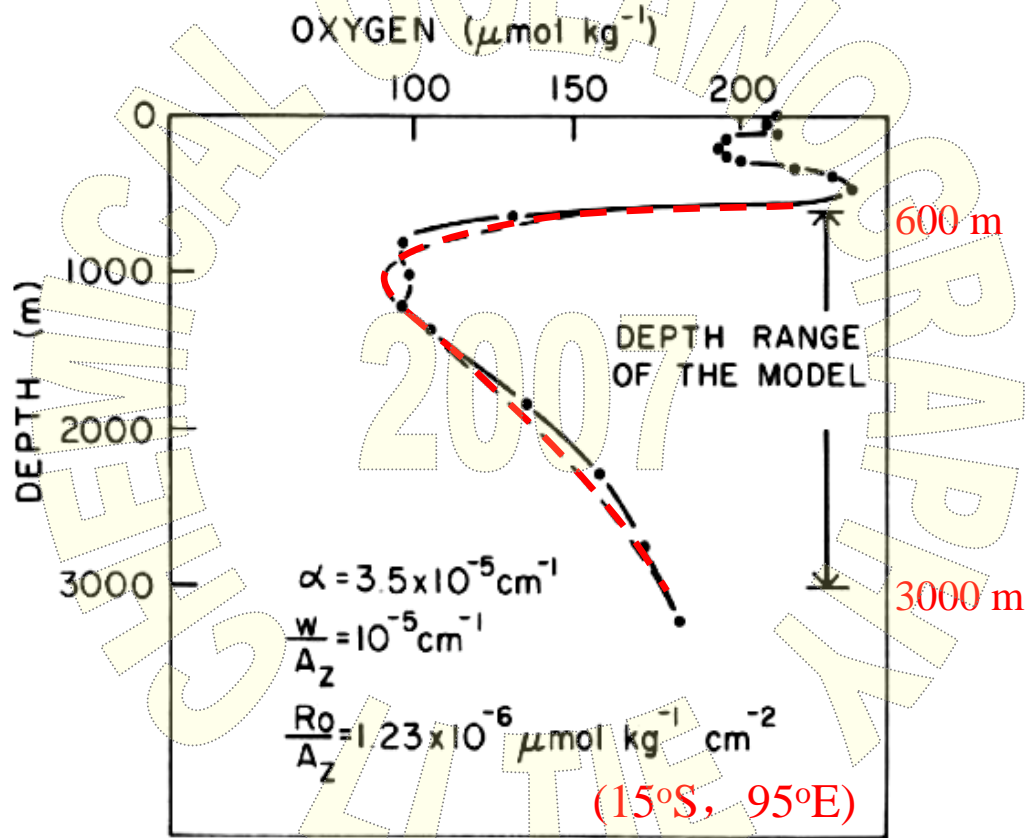


FIG. 8.9. Application of the vertical advection-eddy diffusion model to an oxygen profile in the Indian Ocean (after Wyrтки, 1962).

五、海洋中氧的分布

3. 大洋中氧的断面分布

● 大西洋

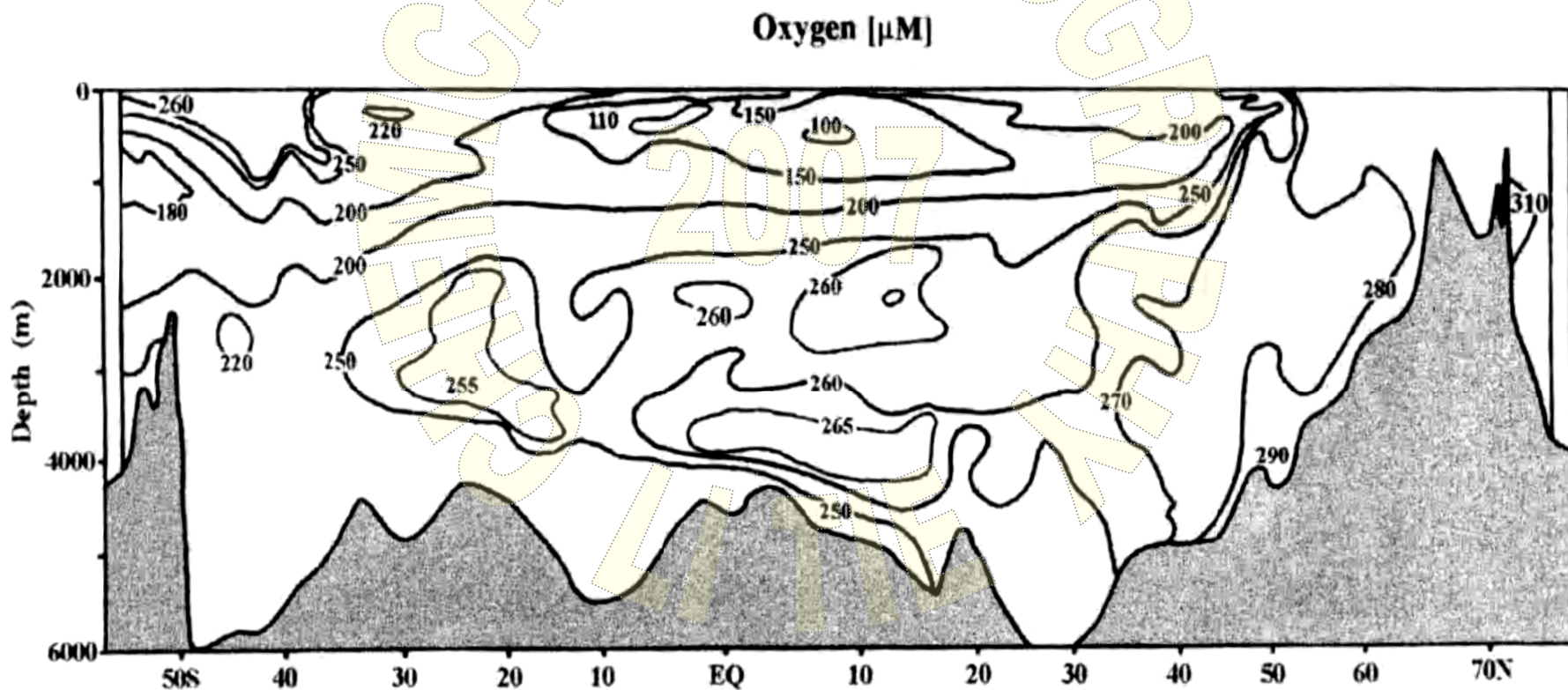


FIGURE 6.12. A section of oxygen in the Atlantic Ocean.

五、海洋中氧的分布

3. 大洋中氧的断面分布

● 印度洋

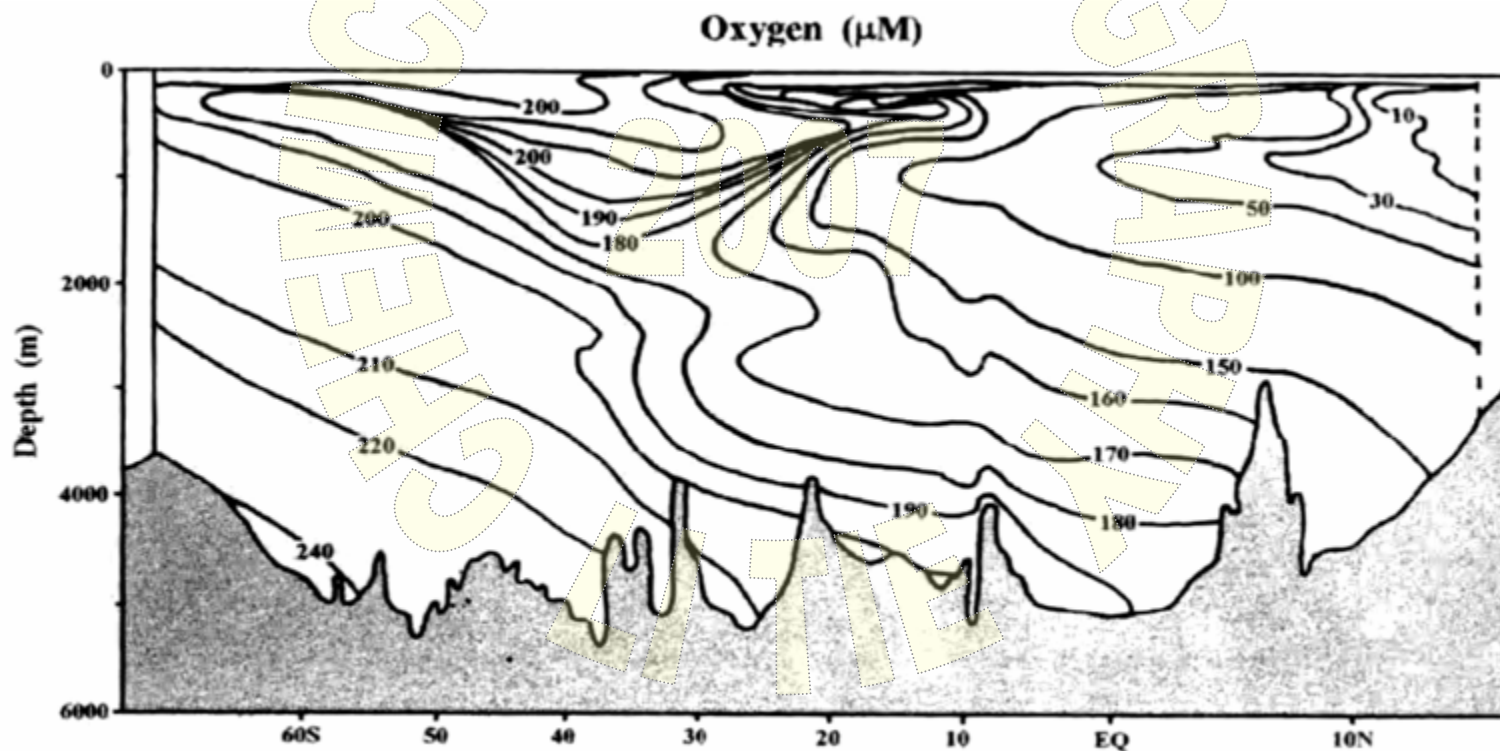


FIGURE 6.13. A section of oxygen in the Indian Ocean.

五、海洋中氧的分布

3. 大洋中氧的断面分布

● 太平洋

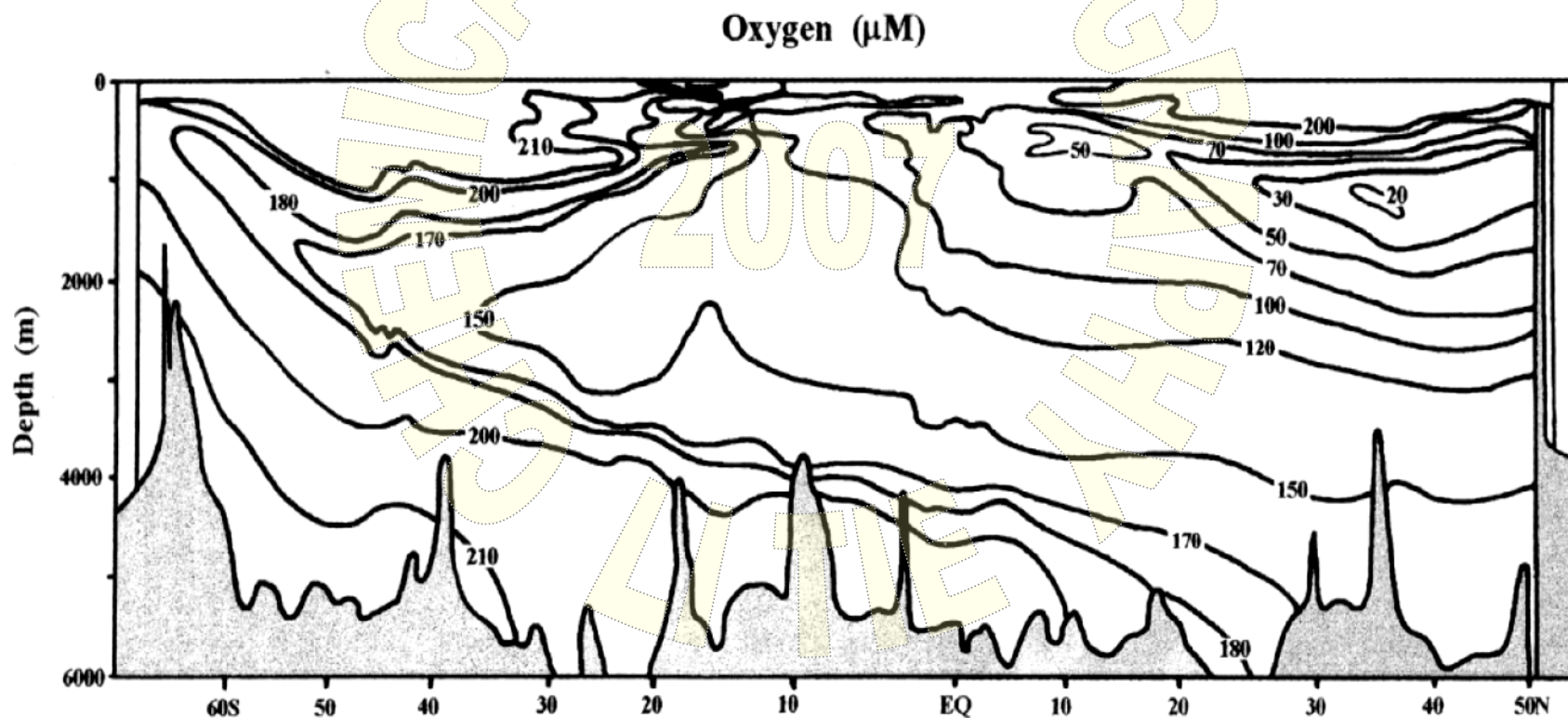
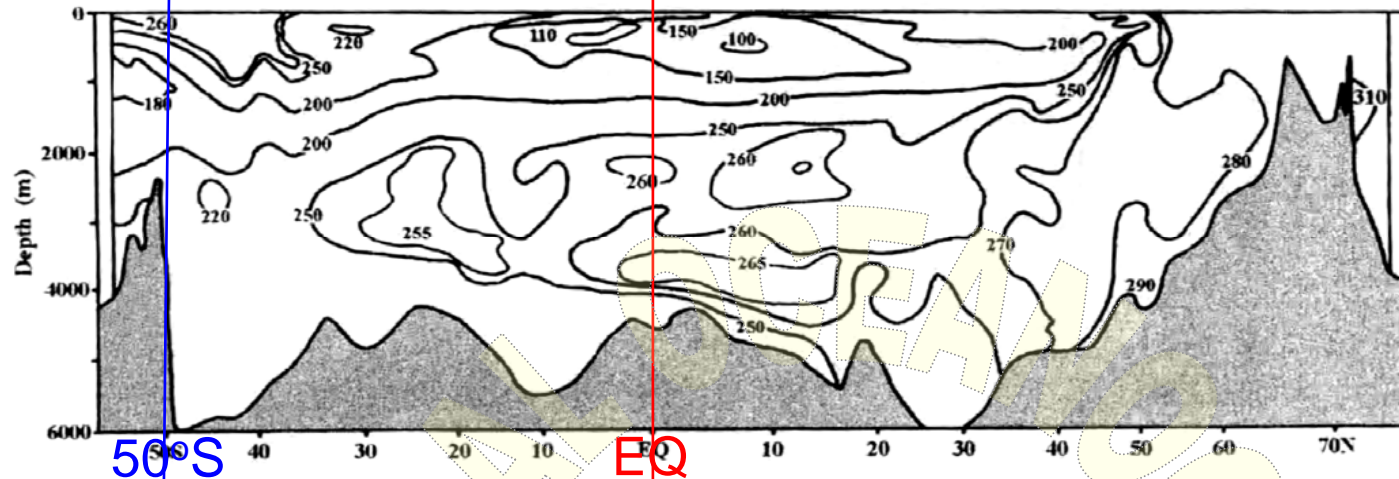
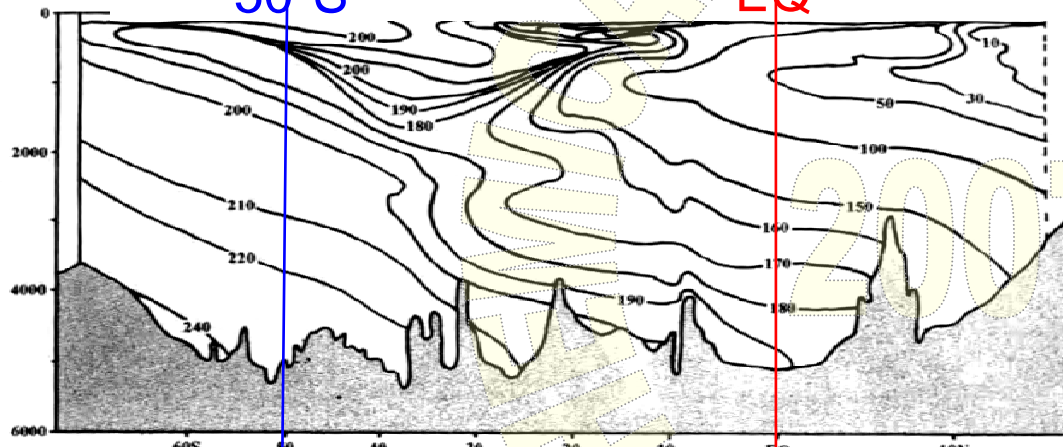


FIGURE 6.14. A Section of oxygen in the Pacific Ocean.

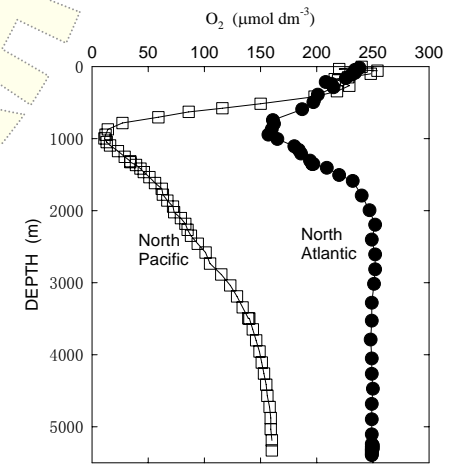
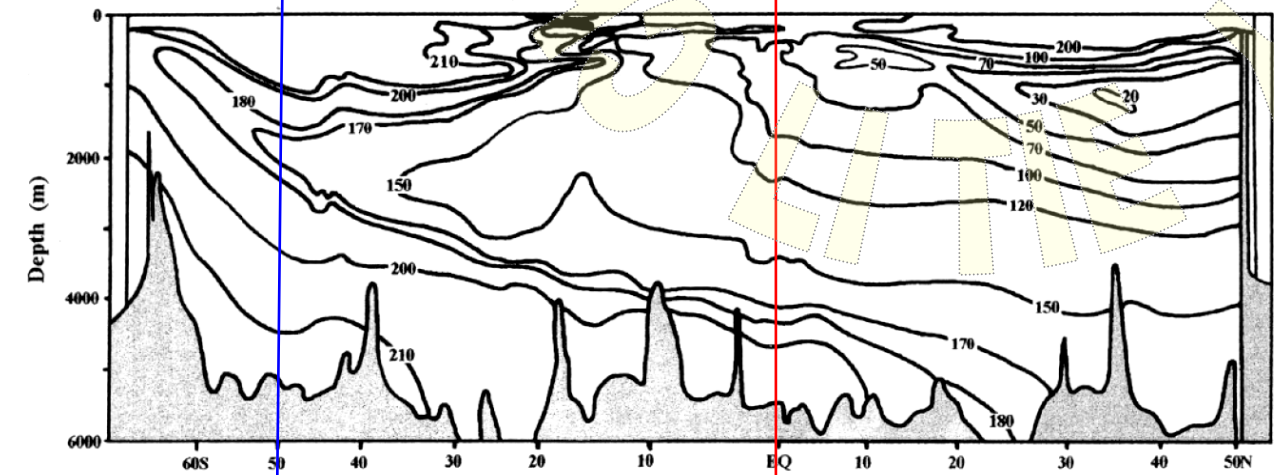


50°S

EQ



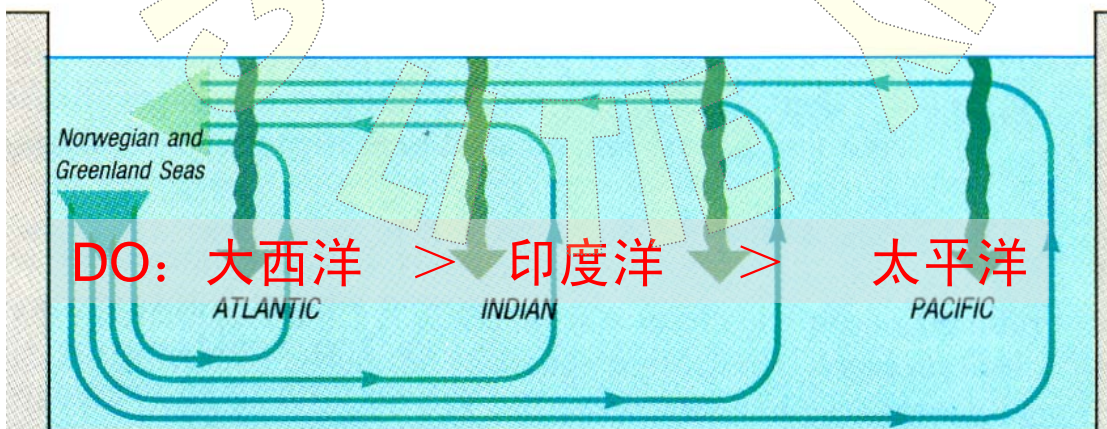
DO: 大西洋 > 印度洋 > 太平洋



●成因：深水大洋环流——海洋传送带模式（The oceanic conveyor belt）



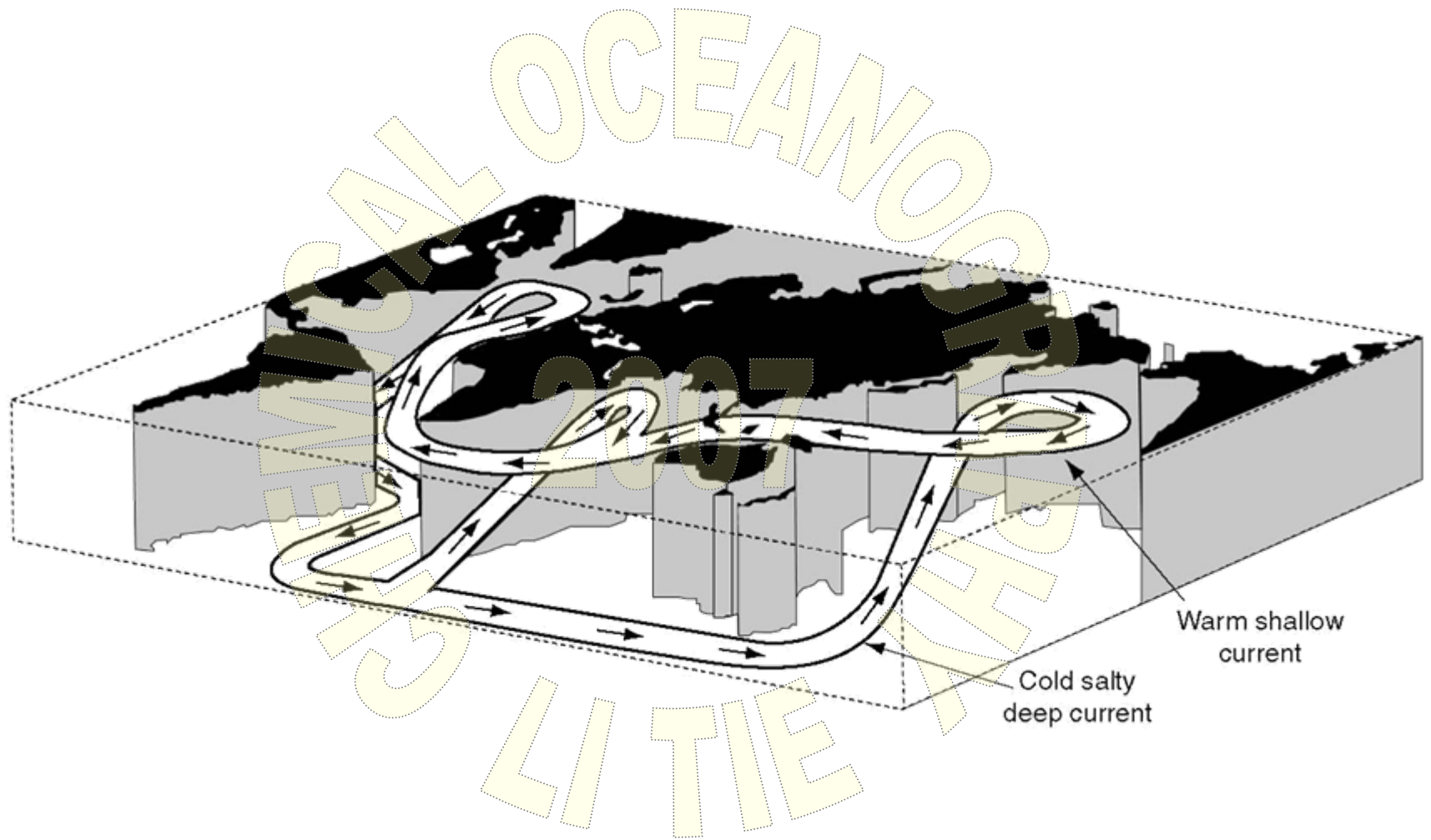
（教材P130）



DO: 大西洋 > 印度洋 > 太平洋

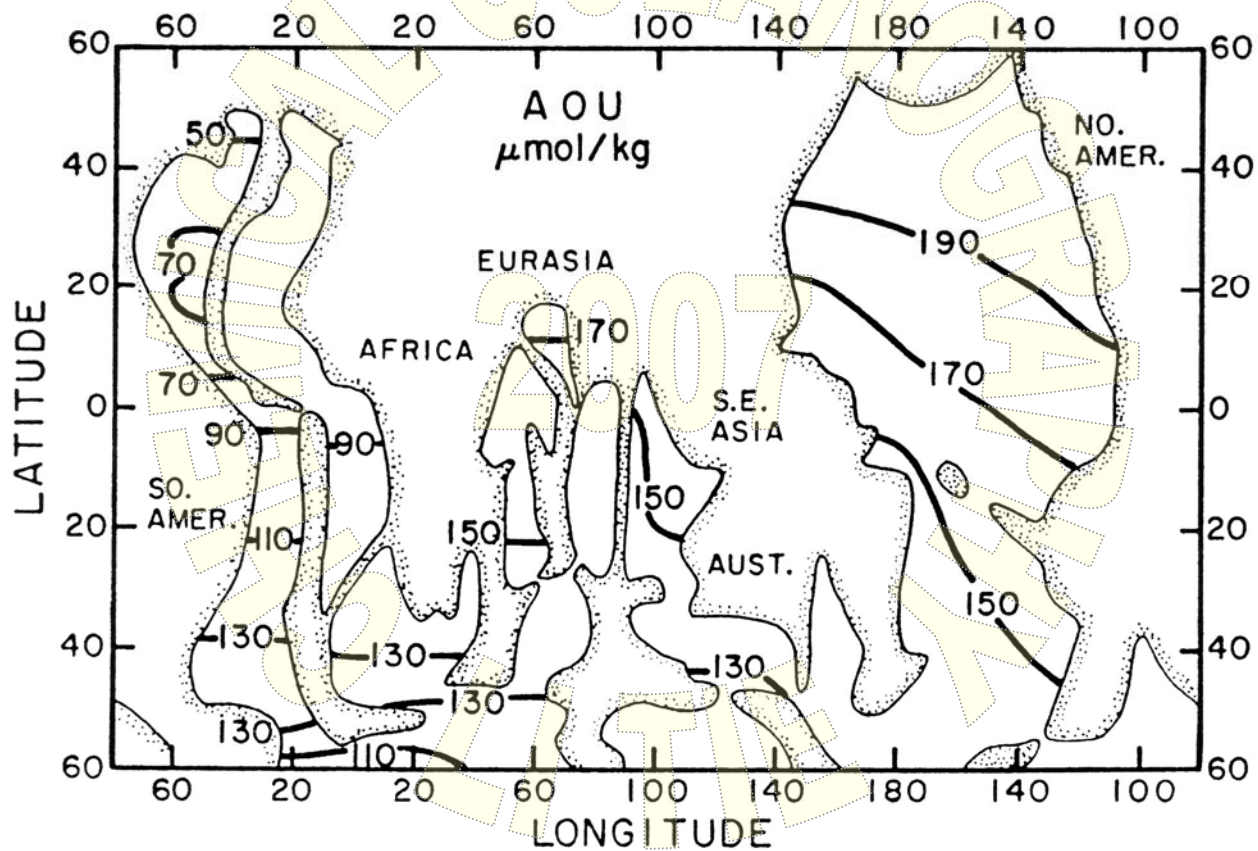
（Broecker, 1976）

●成因：深水大洋环流——海洋传送带模式（The oceanic conveyor belt）



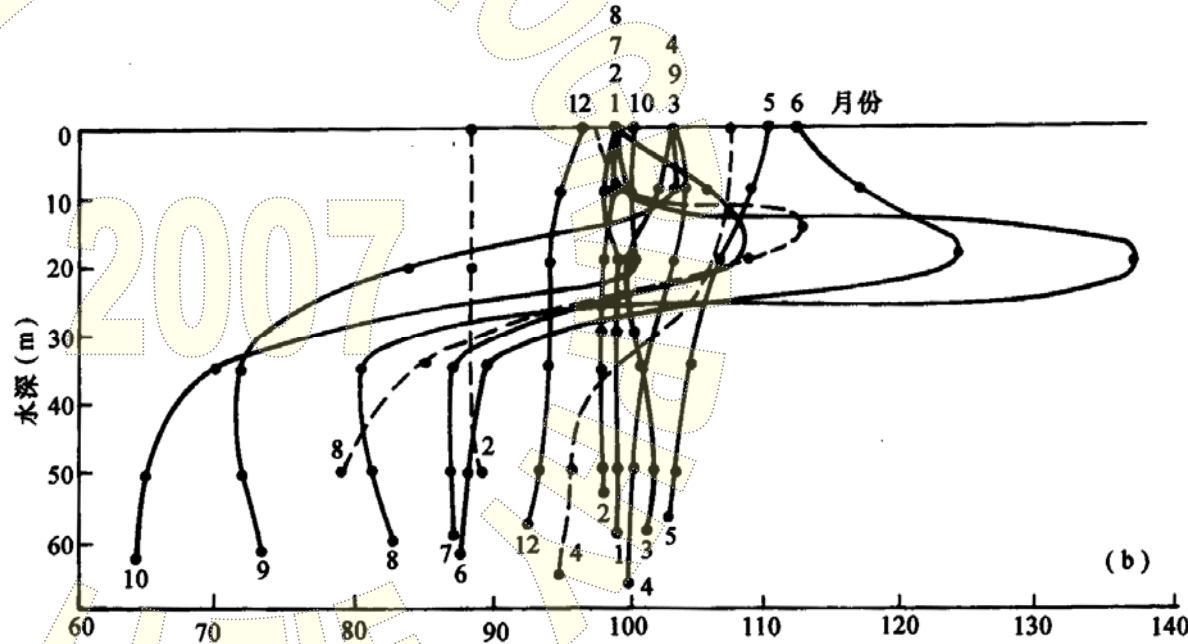
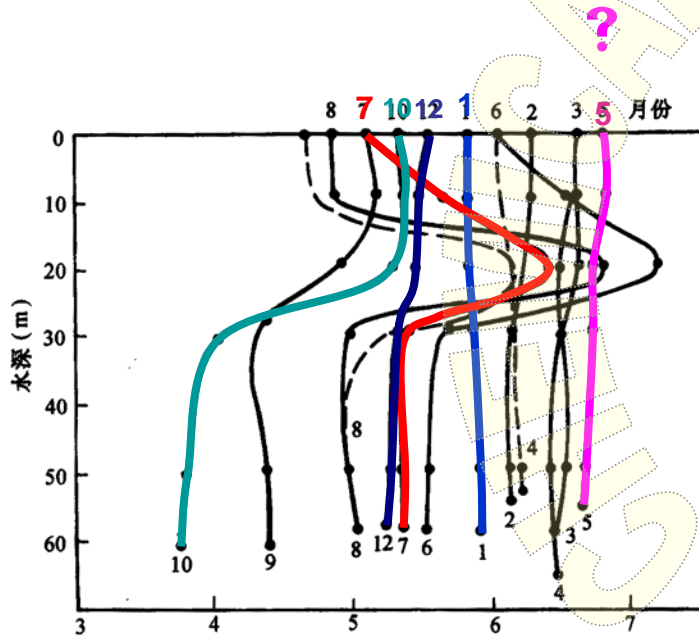
3. 大洋中氧的断面分布

三大洋海水AOU的分布 (4000 m)



五、海洋中氧的分布

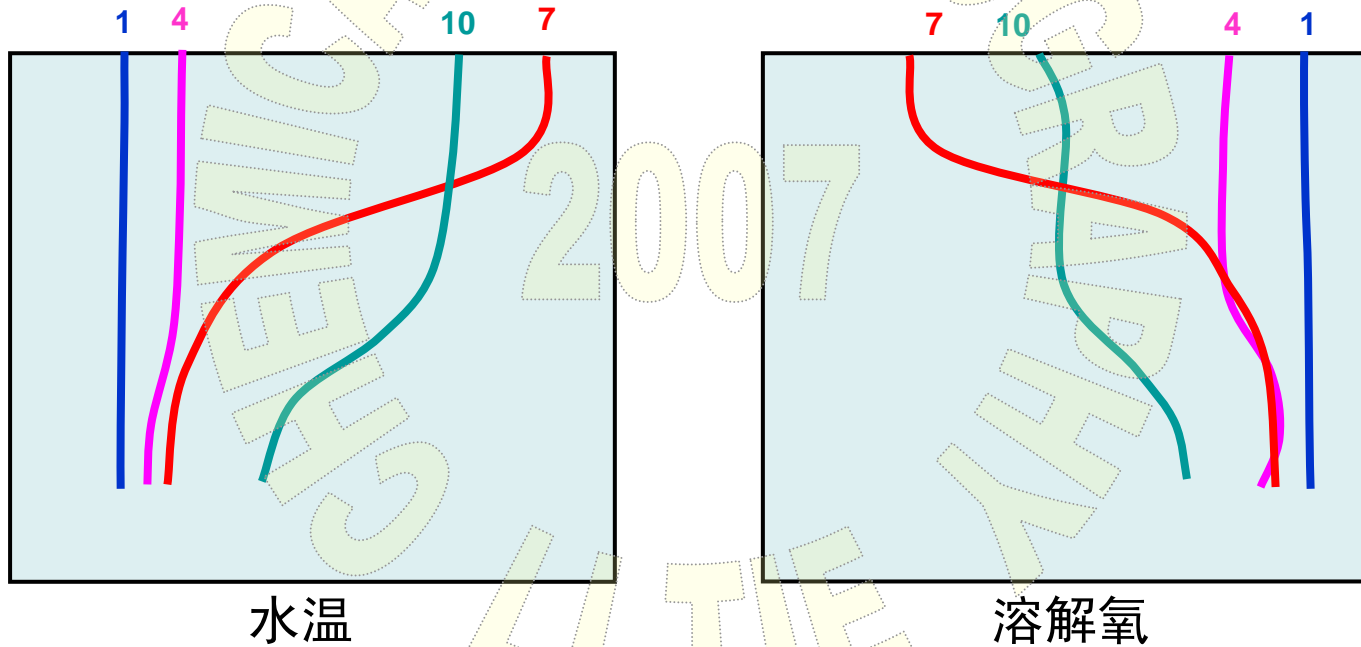
3. 中国近海氧分布与变化 (南黄海)



南黄海溶解氧垂直分布和季节变化 (教材P110 图4.5)

五、海洋中氧的分布

3. 中国近海氧分布与变化 (南黄海)



南黄海水温、溶解氧垂直分布和季节变化示意图

五、海洋中氧的分布

3. 中国近海氧分布与变化（南黄海）

12—2月，冬季

自秋季温度下降，垂直对流强。

温度、DO上下较均匀，几乎为直线。

温度较低，DO含量较高。

9—11月，秋季

水温开始下降，温跃层逐渐消失，

上下对流加强。

DO上下差异减小，饱和度降低。

3—5月，春季

气温回升，对流减弱。

温度升高，DO溶解度下降

（过饱和，5月份饱和度可104%）。

6—8月，夏季

气温高，表、底层温差大，

温跃层强、深。

光合作用强，氧饱和度可达110%。

§ 4-4 海洋中的氮和惰性气体(非活性气体)

- 一、海洋中非活性气体的现场浓度
- 二、非活性气体对海洋过程的指示作用
- 三、海洋中的溶解氮气

一、海洋中非活性气体的现场浓度

- 海洋中“非活性气体”或称“保守气体”：
惰性气体、氮气
- 化学性质比较稳定，在海洋中的分布变化主要受物理过程的影响。
- 可根据在海洋中的分布来了解水体的物理过程。

一、海洋中非活性气体的现场浓度

非活性气体（保守气体）在海洋中的含量、以及与大气的平衡情况常采用饱和度（ σ_G ）或饱和差（ Δ_G , Saturation anomaly）来反映：

$$\sigma_G = \frac{c_G}{c_G^*} \times 100\%$$
$$\Delta_G = \frac{c_G - c_G^*}{c_G^*} \times 100\%$$

引起保守气体的浓度偏离溶解度的因素有：

湿度和大气压力变化、空气气泡潜入溶解、气体交换及其热变化、水团混合、*He*的放射补充或原生补充等。

一、海洋中非活性气体的现场浓度

1. 湿度影响和大气压偏离1atm

水体在海面上与大气交换处于平衡时，当大气压力非1 atm，或相对湿度 $h\% \neq 100$ 时，会影响大气中各气体的分压。

$$p_D = p_T - \frac{h}{100} p_s$$

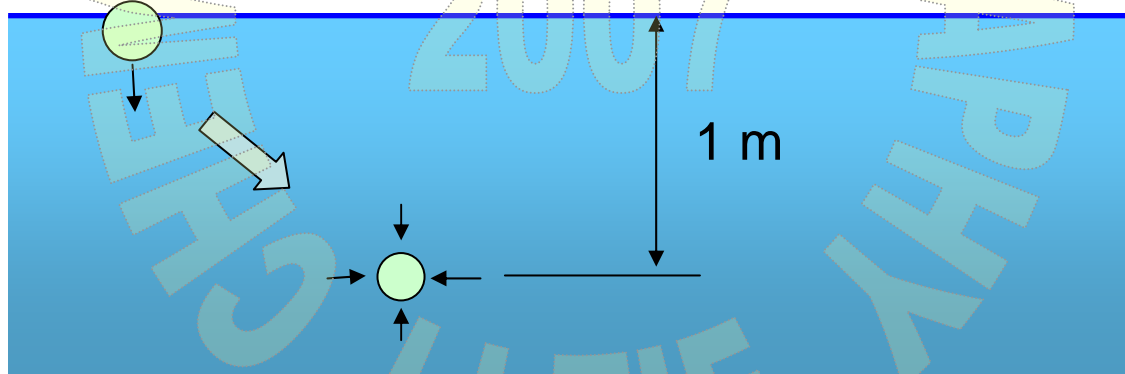
例 $p_T = 1 \text{ atm}$, $t = 30^\circ\text{C}$, $h\% = 80$ ($p_s = 31.8 \text{ mmHg}$) 时各种气体 Δ_G 均为 +0.9%。

湿度变化对所有气体分压影响的程度是一样的。

一、海洋中非活性气体的现场浓度

2. 空气气泡潜入海水部分溶解

即气泡一部分溶于海水后，剩余气泡又逸出了水面。这一过程相当于气体总压力增加，海水中各种气体的 σ_G 和 Δ_G 都以相同的百分数增加。

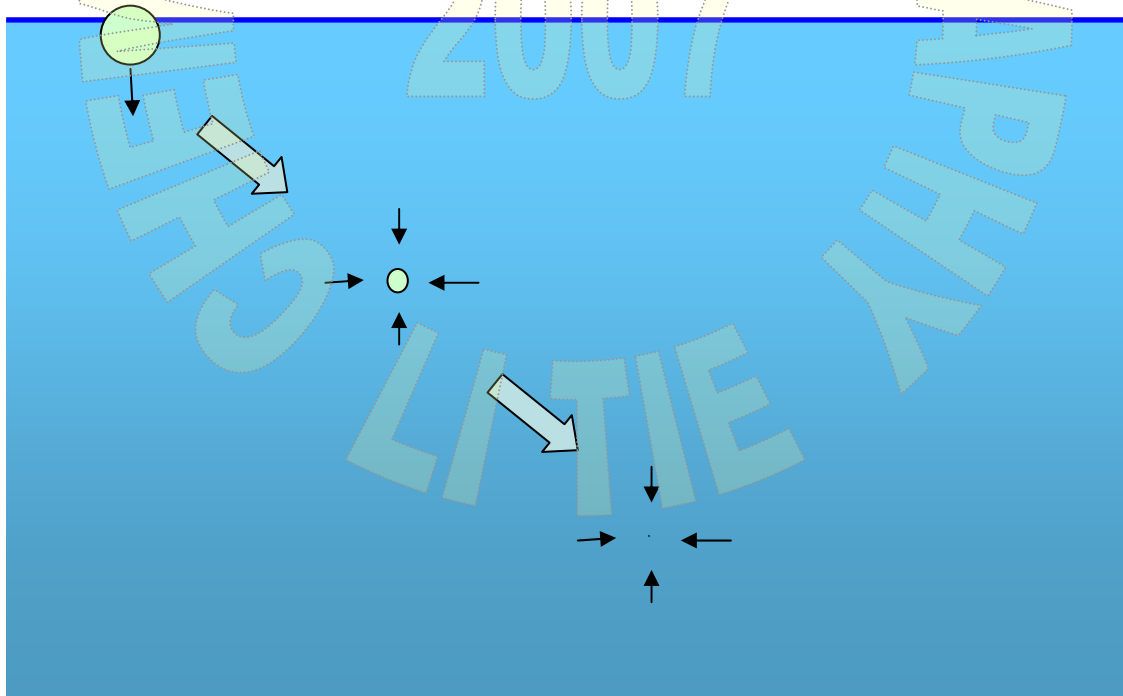


例 $p_T=1.1 \text{ atm}$ (1 米水深)，各种气体 Δ_G 均为+10%。

一、海洋中非活性气体的现场浓度

3. 空气气泡潜入海水完全溶解

即气泡来不及逸出，即被带入海水深处，静压力增大，气泡就会完全溶解。由于各种气体溶解度不同，完全溶解后所受到的影响的程度各不相同， Δ_G 的变化不等。



一、海洋中非活性气体的现场浓度

3. 空气气泡潜入海水完全溶解

1 cm³ air (NTP) in 1 kg saturated seawater (S=35, t=15°C)

Gas	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He	Kr	Xe
f_{air}	0.780	0.209	0.009	0.0003	1.82E-05	5.2E-06	1.1E-06	9E-08
f_{sw}	0.626	0.343	0.016	0.014	9.7E-06	2.3E-06	3.8E-06	5.4E-07
Δ	+7.7%	+3.8%	+3.5%	+0.1%	+11.6%	+13.8%	+1.8%	+1.0%

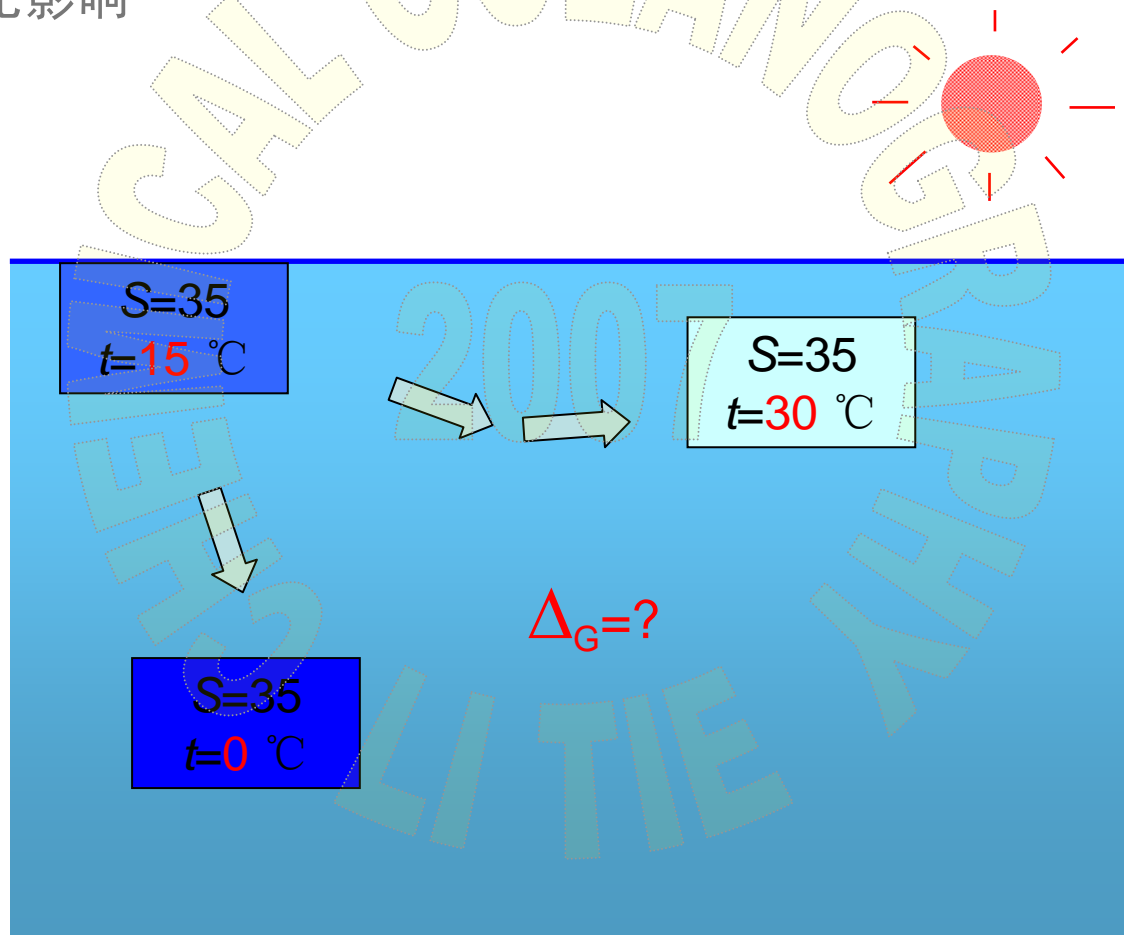
一、海洋中非活性气体的现场浓度

4. 温度变化影响

- 气温、地热等作用可影响海水的温度。
- 当海水温度变化很快时，溶解气体就有可能来不及与大气达到平衡，各种气体的 Δ_G 受到了影响。
- 气体在海水中的溶解度与温度不呈直线关系，各种气体的温度系数不同，因此海水温度的变化对不同气体的 Δ_G 的影响情况是不同的。

一、海洋中非活性气体的现场浓度

4. 温度变化影响



一、海洋中非活性气体的现场浓度

4. 温度变化影响

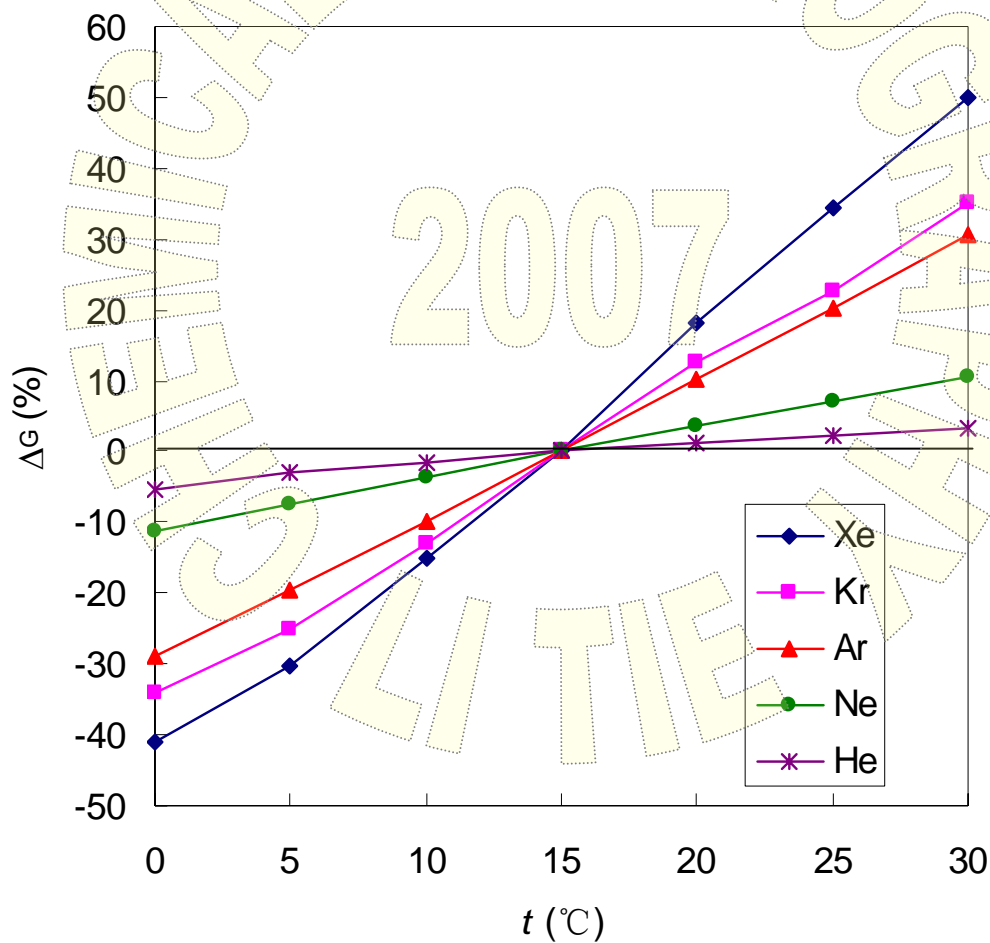
$S=35$, $t=15^{\circ}\text{C}$ 海水温度变化后的饱和差 (%)

$t(^{\circ}\text{C})$	Xe	Kr	Ar	Ne	He
0.0	-40.9	-34.1	-28.9	-11.3	-5.2
5.0	-30.4	-25.0	-19.5	-7.4	-3.1
10.0	-15.2	-12.9	-9.9	-3.6	-1.4
15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.0	18.2	12.5	10.0	3.5	1.2
25.0	34.5	22.7	20.2	7.0	2.2
30.0	50.0	35.0	30.5	10.6	3.2

c_G^* ($\text{cm}^3 \text{ dm}^{-3}$)	8.74E-06	6.05E-05	0.287	1.61E-04	3.76E-05
--	----------	----------	-------	----------	----------

一、海洋中非活性气体的现场浓度

4. 温度变化影响



一、海洋中非活性气体的现场浓度

5. 水团混合时的影响

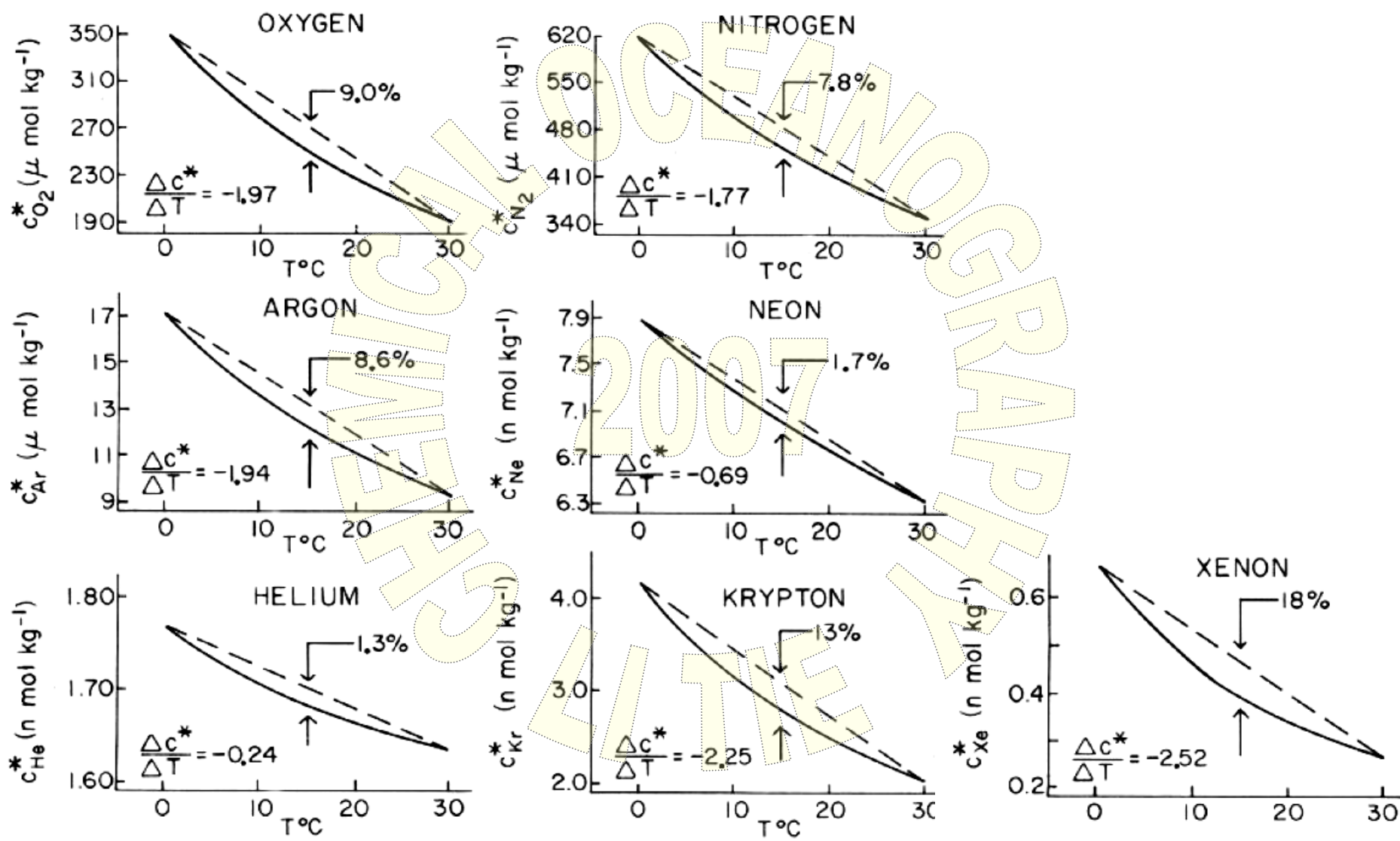
当两个温度或盐度不同的水团混合时，如果混合前各气体都处于溶解平衡（饱和），则混合后气体会呈过饱和。

不同气体的过饱和程度不同。温度系数大的气体，混合后 Δ_G 大。

Seawater ($S=35$, $t=0^\circ\text{C}$) mixed with that ($S=35$, $t=30^\circ\text{C}$)

Gas	N ₂	O ₂	Ar	Ne	He	Kr	Xe
Δ_G	+7.8%	+9.0%	+8.6%	+1.7%	+1.3%	+13%	+18%
$\Delta c^*/\Delta T$	-1.77	-1.97	-1.94	-0.69	-0.24	-2.25	-2.52

5. 水团混合时的影响



二、非活性气体对海洋过程的指示作用

将上述影响因素对非活性气体现场浓度的作用程度（即敏感性）可概括如下：

分子量（原子量）	气体	物理过程	
		气泡潜入	温度变化
大	e.g. Xe, Kr	不敏感	敏感
小	e.g. He, Ne	敏感	不敏感

大洋海水气体饱和差的分布

TABLE 8.10

Average saturation anomalies for Ne, Ar, and He expressed as percentages. The \pm values indicate one standard deviation; the number of data points is given in parentheses under each value.

Region	Surface waters (mixed layer)			Deep waters (greater than 1000 m)‡		
	Δ_{Ne}	Δ_{Ar}	Δ_{He}	Δ_{Ne}	Δ_{Ar}	Δ_{He}
Atlantic* (0–20° N)	+4.5 \pm 1.1 (9)	+2.0 \pm 2.2 (9)	+4.6 \pm 1.4 (9)	+5.2 \pm 2.7 (13)	+1.8 \pm 1.8 (13)	+6.0 \pm 1.4 (13)
Drake passage*	+4.4 \pm 1.0 (5)	+2.6 \pm 1.0 (5)	+5.7 \pm 2.0 (5)	+4.6 \pm 2.3 (6)	-0.3 \pm 3.3 (6)	+5.5 \pm 3.1 (6)
South Pacific† (25° S–60° S)	—	-0.5 \pm 1.2 (5)	—	—	-1.5 \pm 1.3 (5)	—
Equatorial Pacific† (10° N–13° S)	+4.6 \pm 2.1 (2)	-3.0 \pm 0.3 (2)	—	+6.2 \pm 1.4 (7)	-2.5 \pm 2.0 (8)	—
Equatorial Pacific* (10° N–13° S)	+2.4 \pm 1.6 (9)	+1.2 \pm 2.1 (9)	+2.9 \pm 1.0 (9)	+3.3 \pm 1.3 (20)	-2.0 \pm 1.6 (20)	+7.1 \pm 1.7 (20)
North Pacific* (25° N–35° N)	+1.8 \pm 0.8 (8)	-0.3 \pm 1.0 (8)	+3.2 \pm 0.6 (8)	+1.9 \pm 1.8 (14)	-3.9 \pm 1.6 (12)	+6.3 \pm 1.4 (14)

* Data from Bieri *et al.* (1968).

† Data from Craig *et al.* (1967).

‡ For the Drake Passage, greater than 100 m.

三、海洋中的溶解氮气

海洋中溶解氮气的保守性不很好（为什么？）

- 生物过程可将 N_2 转化为有机氮，最终成为 NO_3^- （生物固氮）；
 - 在缺氧条件下，有机物分解过程中可能产生 N_2 （反硝化作用）。
- 因此把 N_2 视为海洋中的非活性气体不一定恰当。

但是Benson and Parker（1961）测定大西洋海水中的 N_2/Ar ，发现 N_2 的不保守性约为1%左右，有57%水样的不保守性小于0.5%，由此看来，大洋水中的 N_2 基本上可以认为是非活性的；而对于缺氧水体来说， N_2 的确保守性不好，有机物氧化产生 N_2 ，使 ΔN_2 增高。

三、海洋中的溶解氮气

Rakestraw and Emmel (1938) 曾测定了北大西洋西部 0~4500 m 海水中 N_2 的含量, 发现 $\Delta N_2 = 1 \sim 8\%$ 。

Hamm and Thompson (1941) 测定了太平洋中除了 O_2 和 CO_2 之外大气气体的饱和度, 主要是由 N_2 和少量的 Ar 给出。

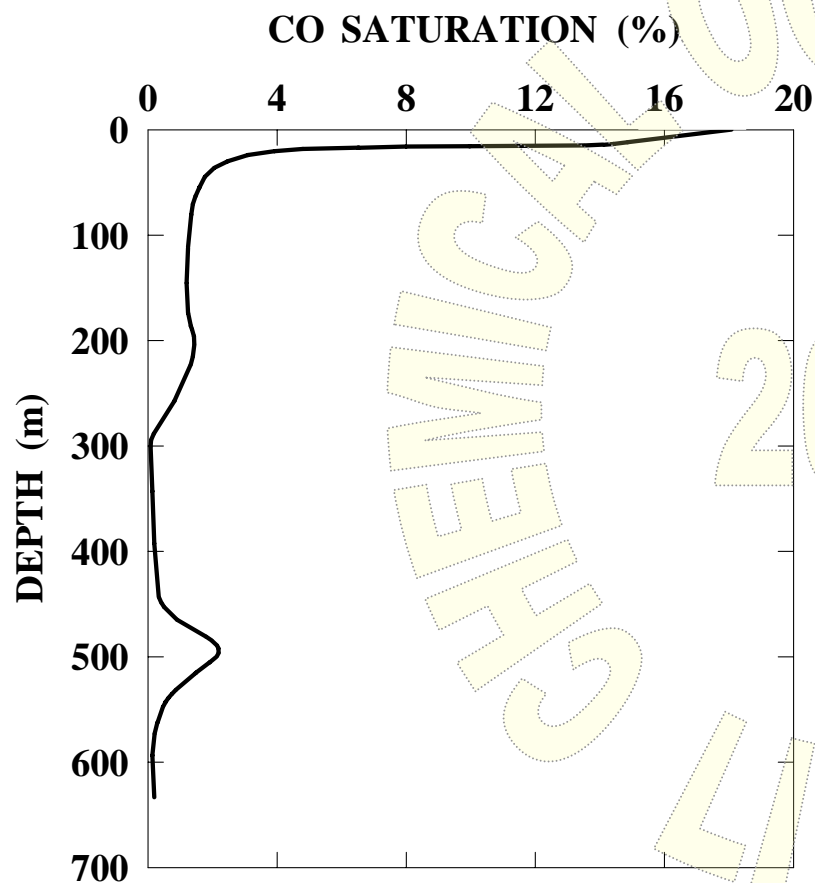
$$100 \sim 200\text{m} \quad \Delta (N_2 + \text{Ar}) = -3 \sim 2\%$$

$$0 \sim 100\text{m} \quad \Delta (N_2 + \text{Ar}) = -9 \sim 3\%$$

§ 4-5 海水中的微(痕)量活性气体

海水中的 H_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2O 和DMS（二甲基硫）等微（痕）量气体由生物或化学过程产生，一般称为“微（痕）量活性气体”或“非保守气体”。这些气体虽然含量非常少，但是在海洋科学研究中具有非常重要的意义。

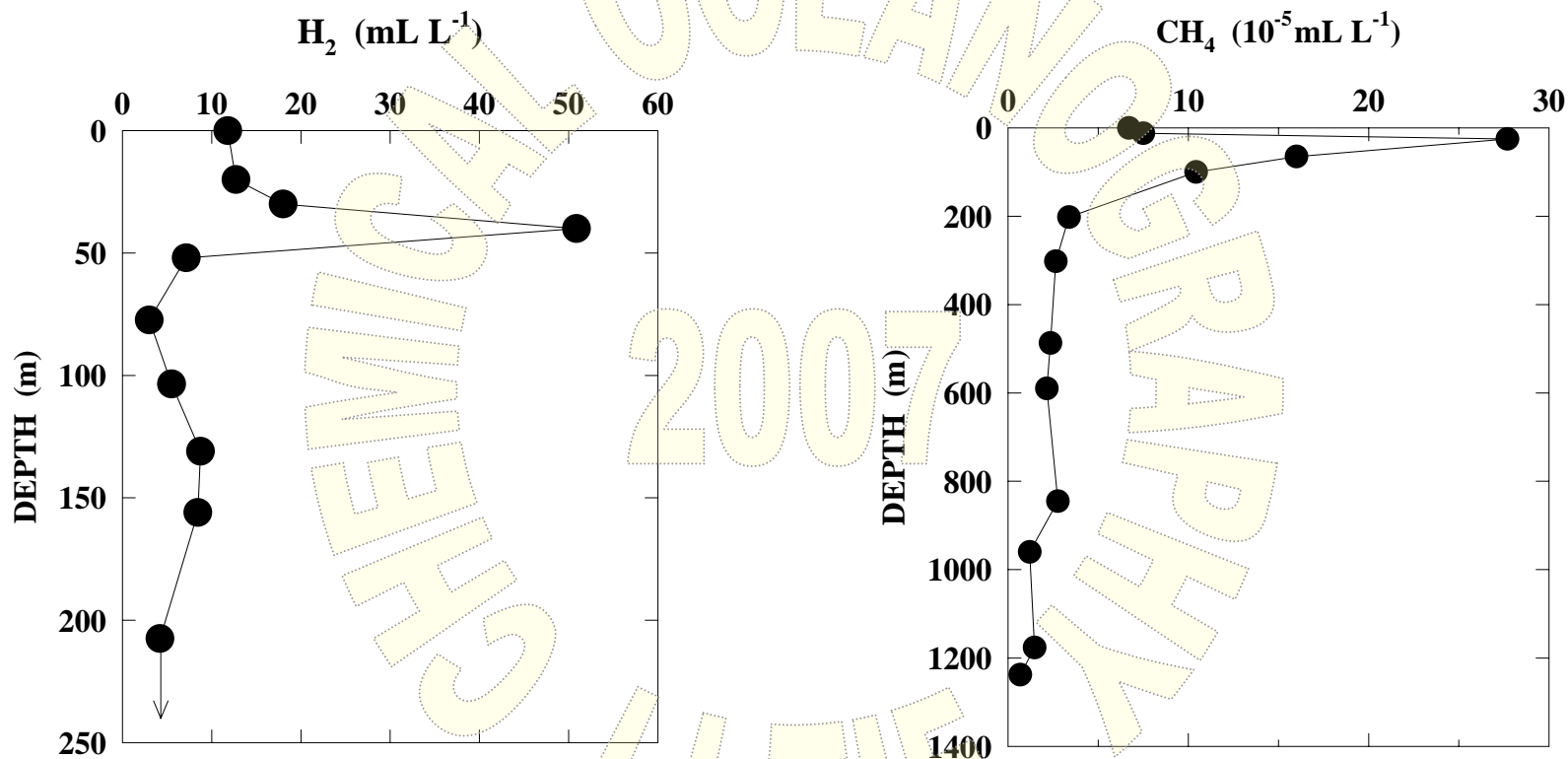
一氧化碳



—西北大西洋表层水中CO超过大气中的通常分压，因此海洋可能是CO的一种天然来源。

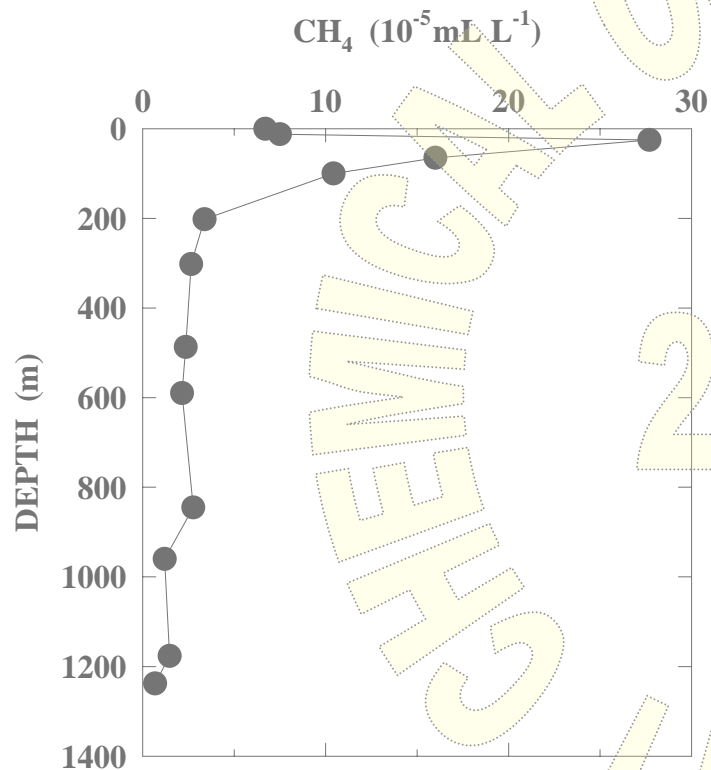
—海水溶解有机碳可通过光化学作用产生CO。生物化学产生的CO是更重要的，生物化学反应对光强度很灵敏。

氢气、甲烷

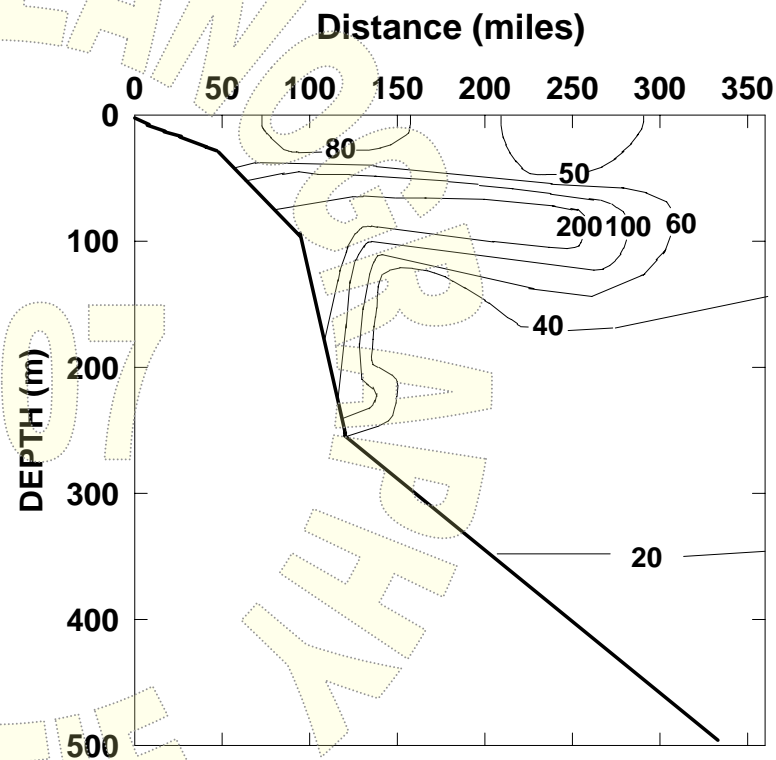


表层以下真光层内H₂和CH₄出现高值（接近温跃层）与生物活动有关。

氢气、甲烷

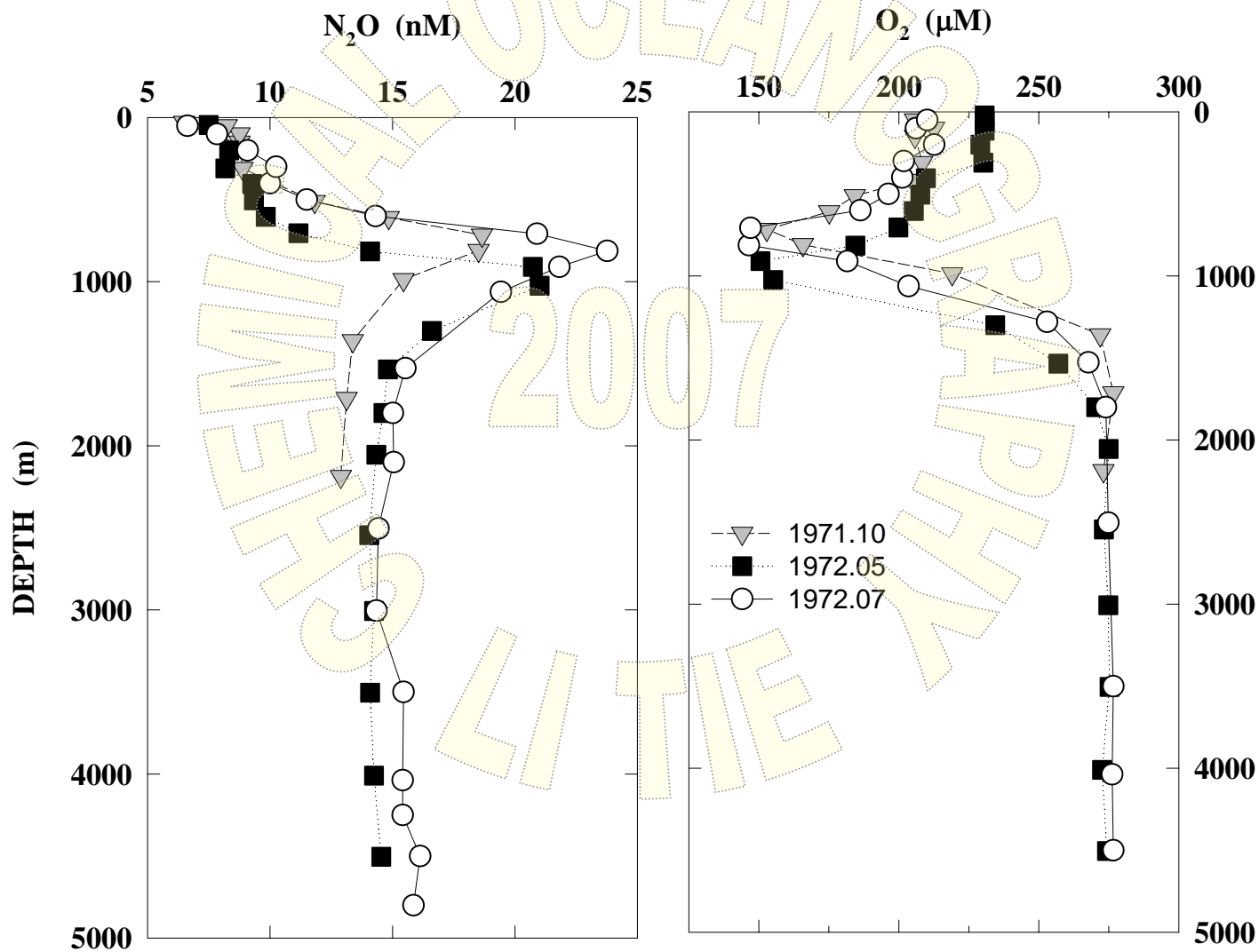


a. 与生物活动有关



b. 与沉积物释放有关（陆架沉积物）

氮氧化物



二甲基硫（DMS）

相关化合物

DMS（dimethyl sulfide, CH_3SCH_3 ）

DMSP（ β -二甲巯基丙酸内盐, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ）

DMSO（二甲亚砷）

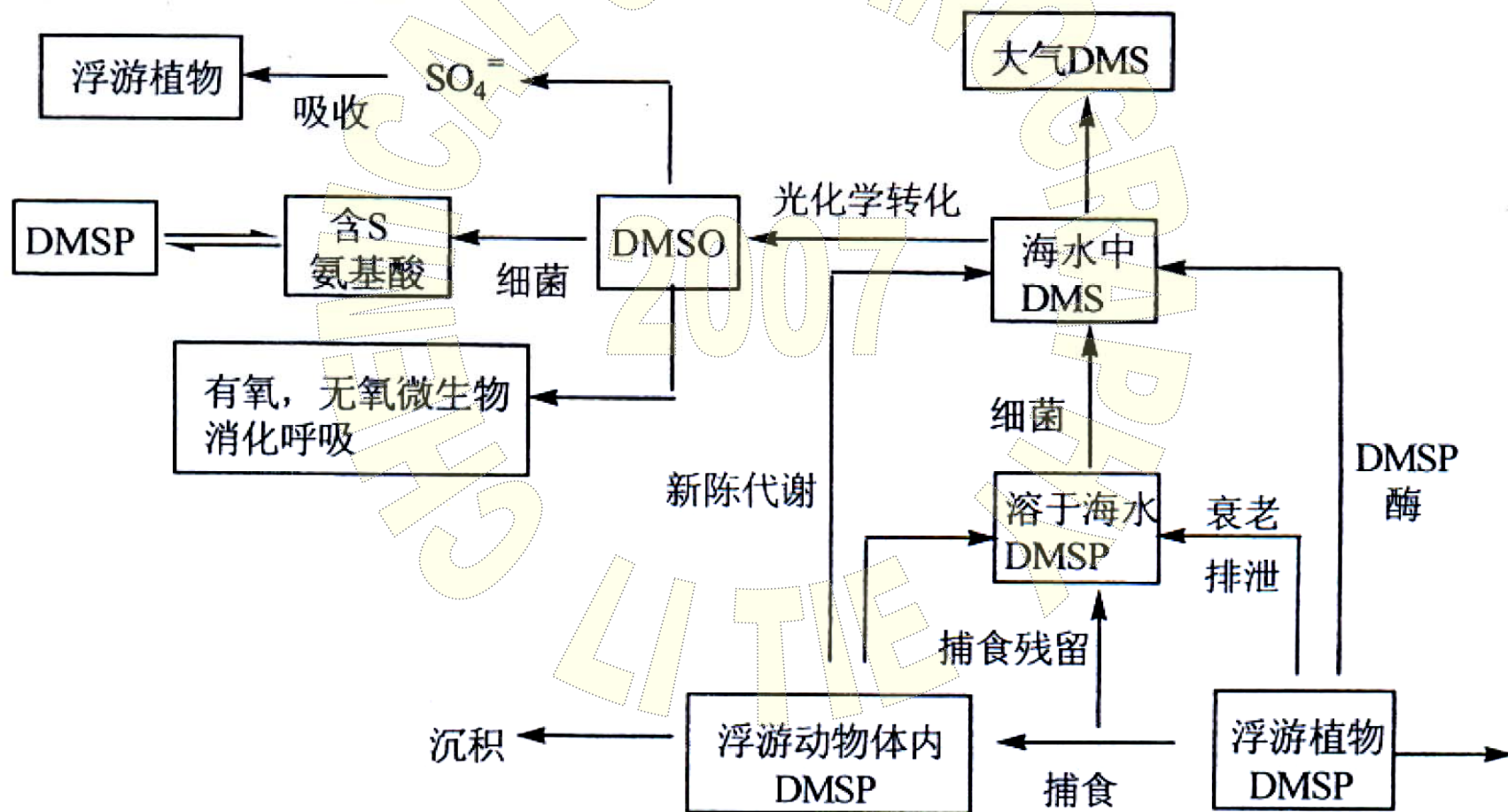
DMS的分布

表层水（近海>大洋）

高生产力区>低生产力区

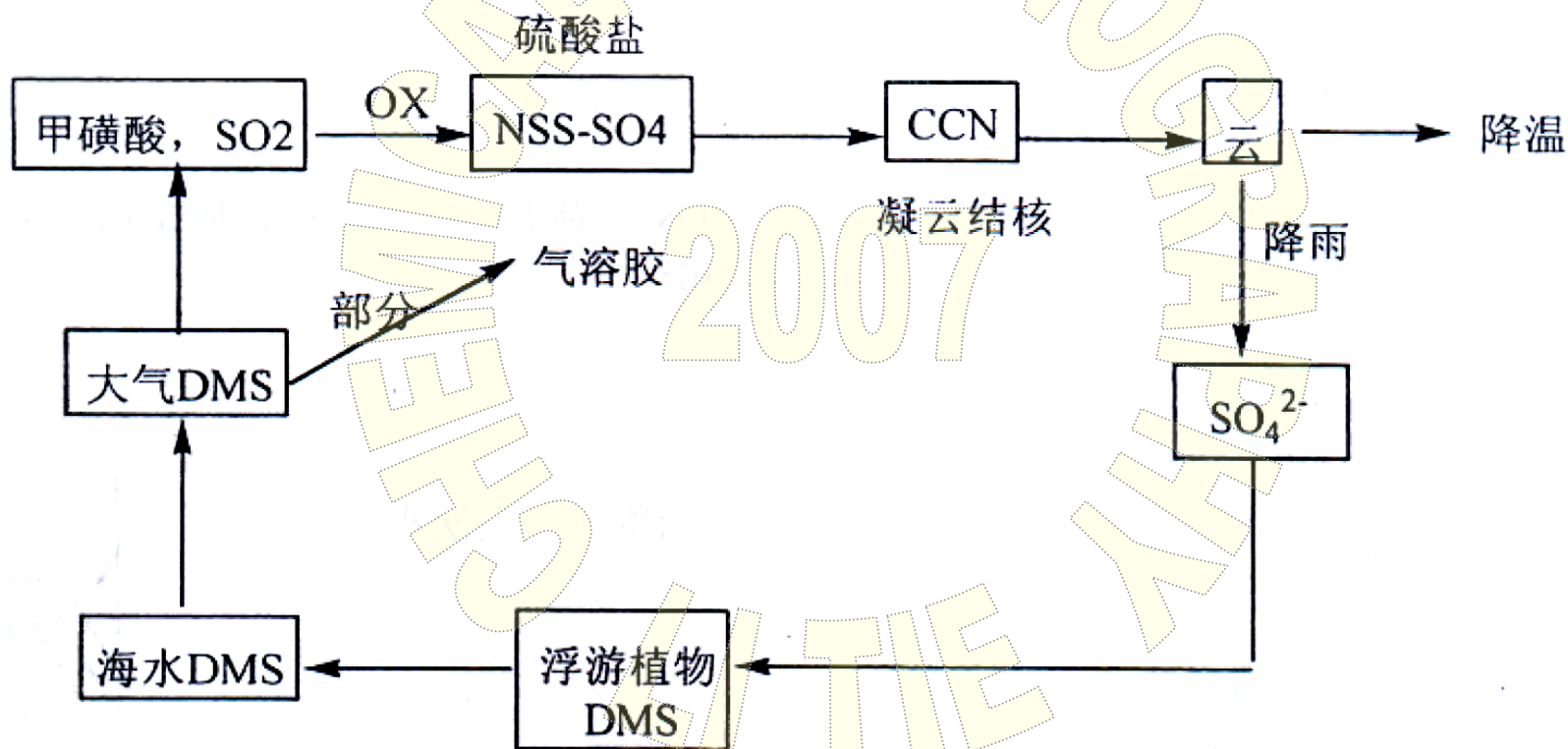
二甲基硫（DMS）

海水中 DMS 循环过程：



二甲基硫（DMS）

DMS 进入大气后的循环：

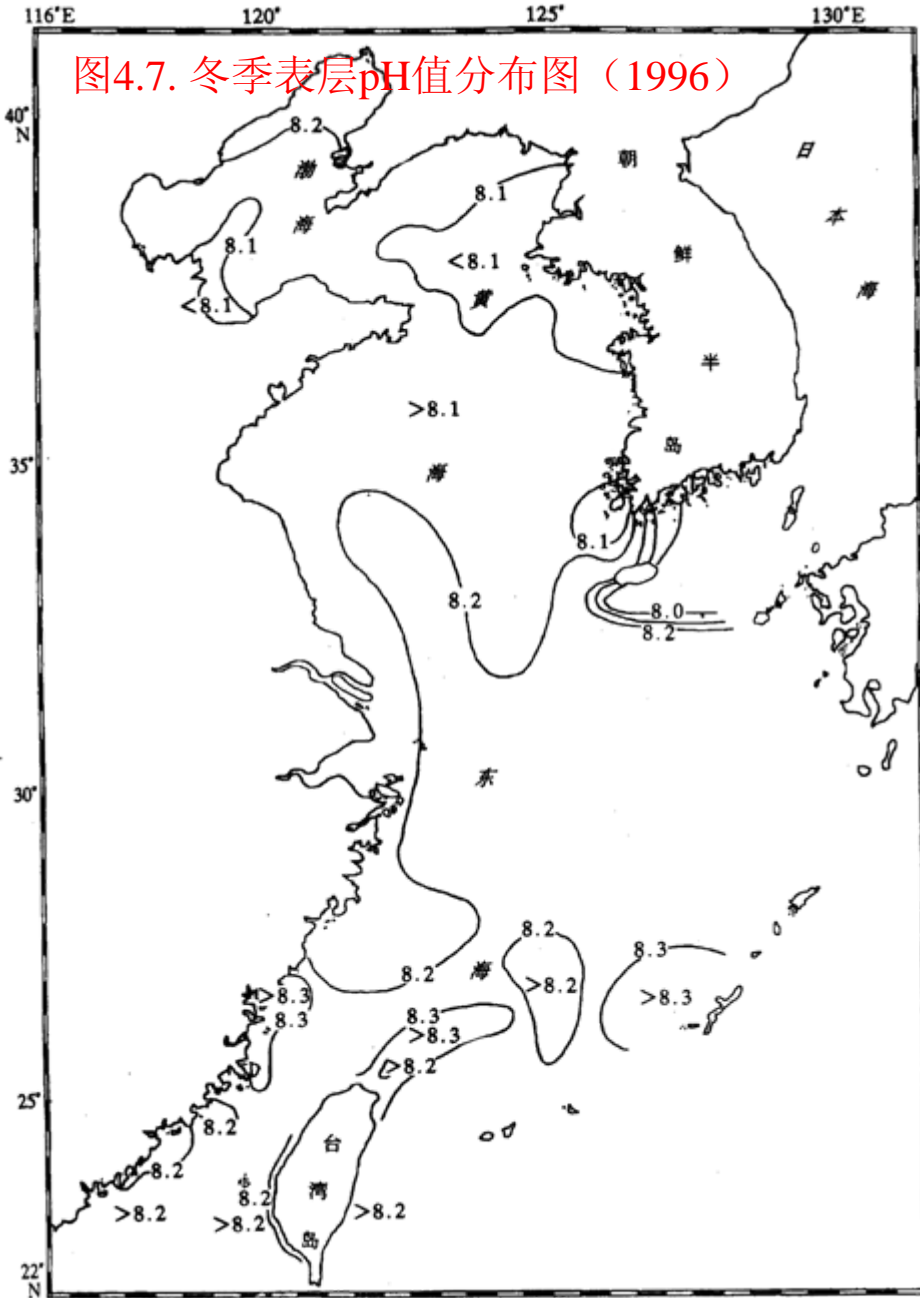
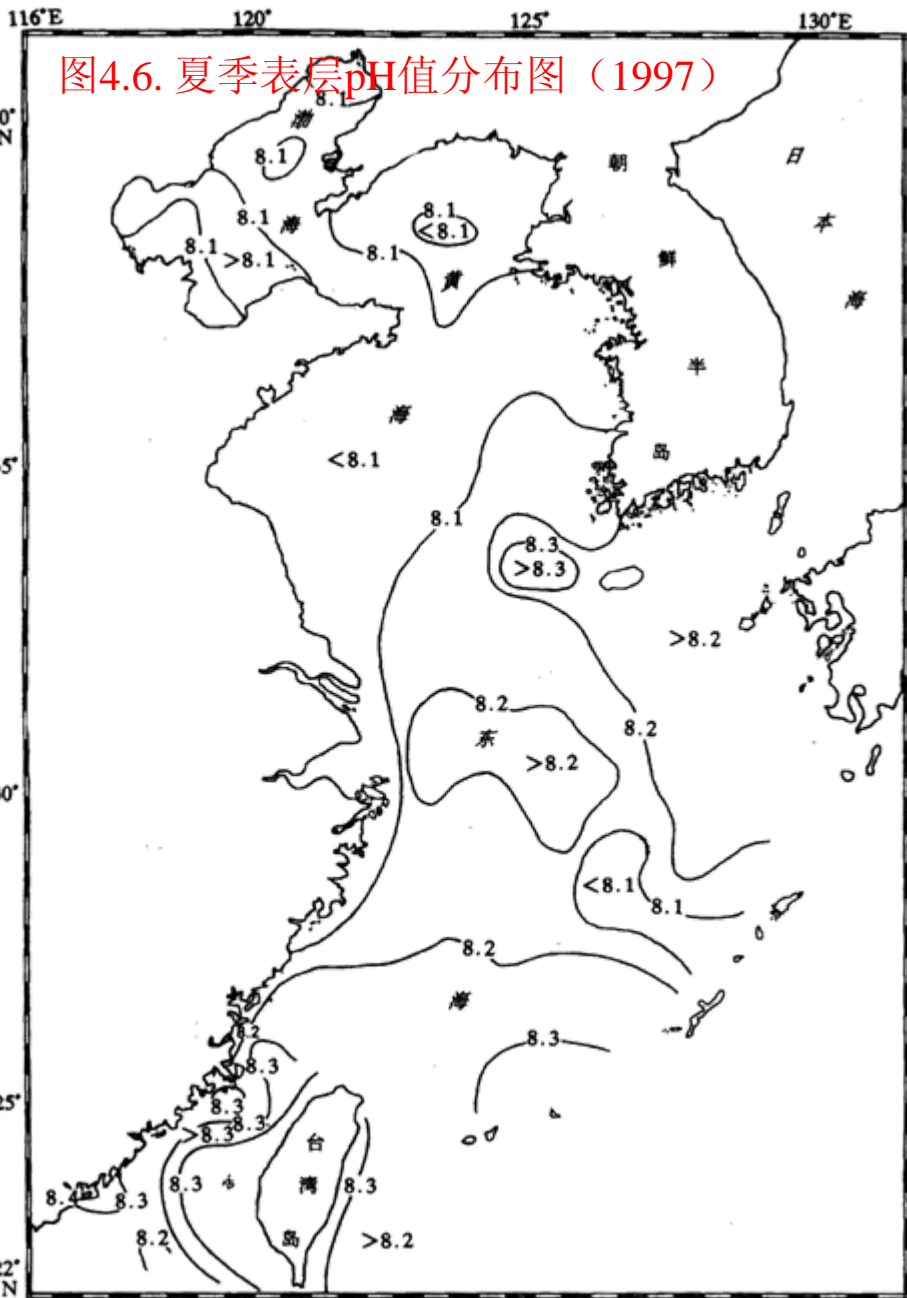


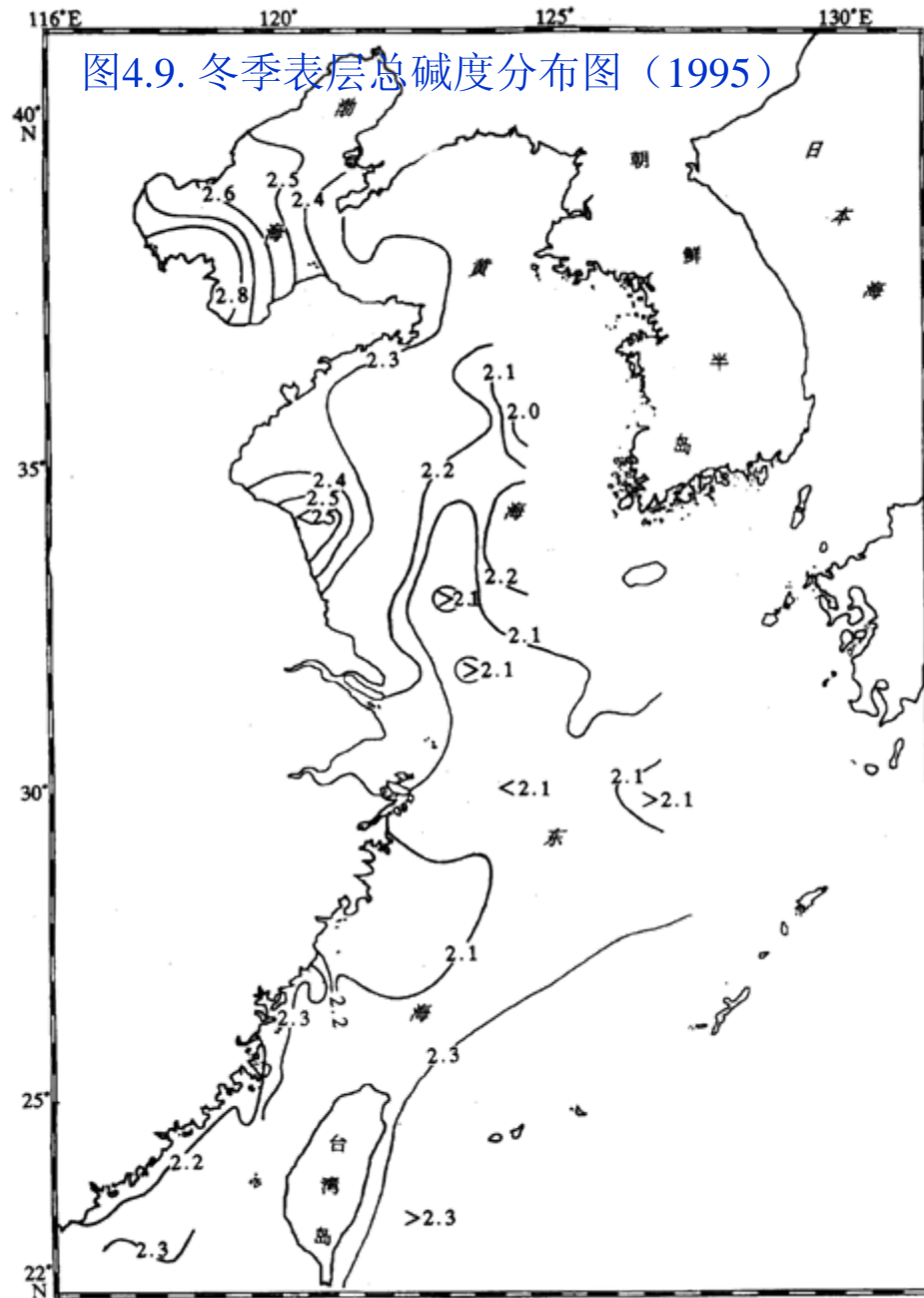
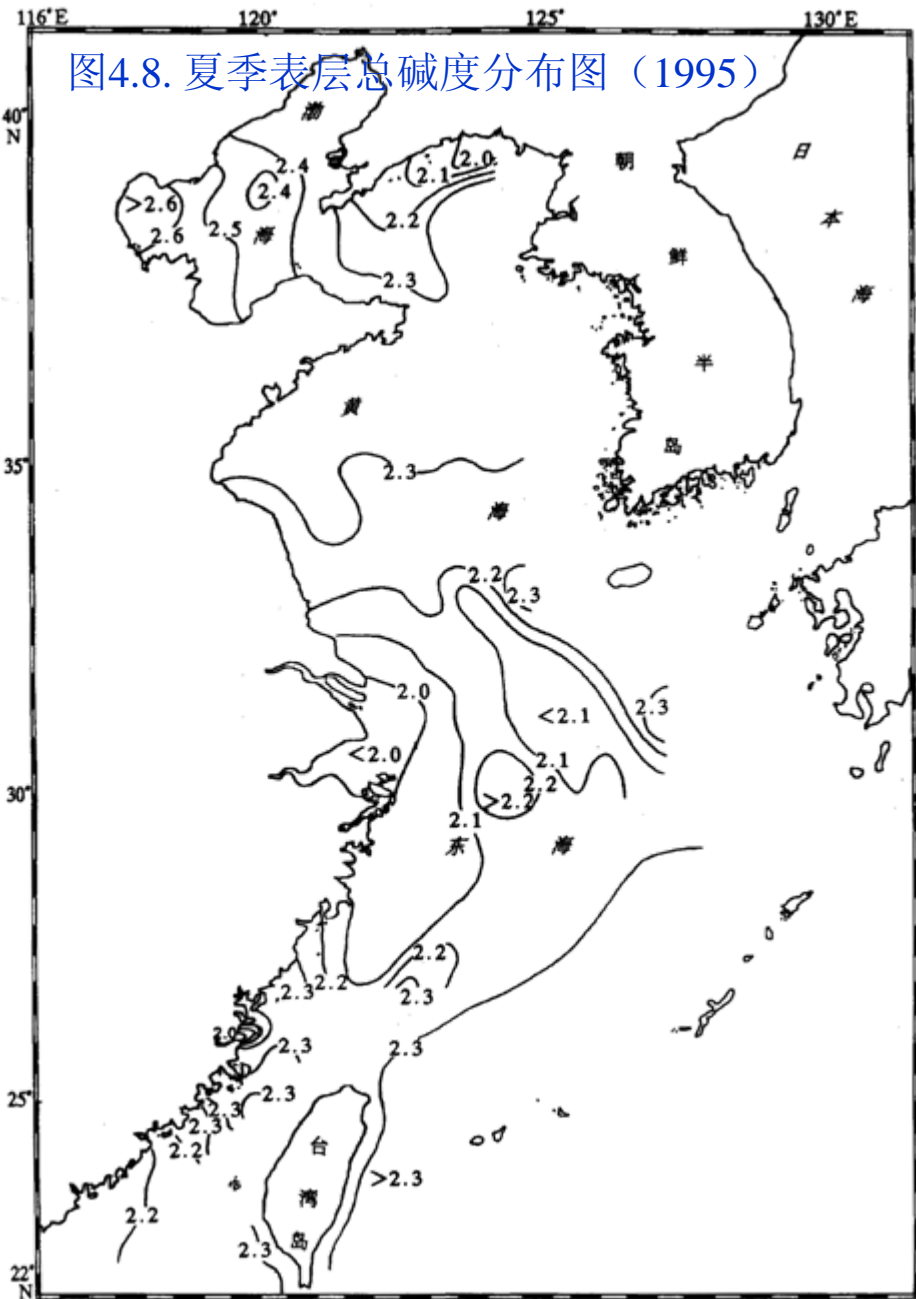
§ 4-6 中国近海的CO₂和碳化学

$$F = K_w \times S_{\text{CO}_2} (p\text{CO}_2^{(\text{气})} - p\text{CO}_2^{(\text{海})}) = K \times \Delta p\text{CO}_2$$

表4.7. 东海陆架区海—气CO₂通量

季 节	$\Delta p\text{CO}_2$ ($\times 0.1\text{Pa}$)	风速 (m/s)	K (mol/(m ² ·d))		F(通量) (g/(m ² ·a))	
			上限	下限	上限	下限
春	3.7	7	175	89	28.3	14.4
夏	3.7	6	131	49	21.2	7.9
秋	3.4*	8	219	99	32.6	14.8
冬	3.4*	9	263	156	47.2	27.9





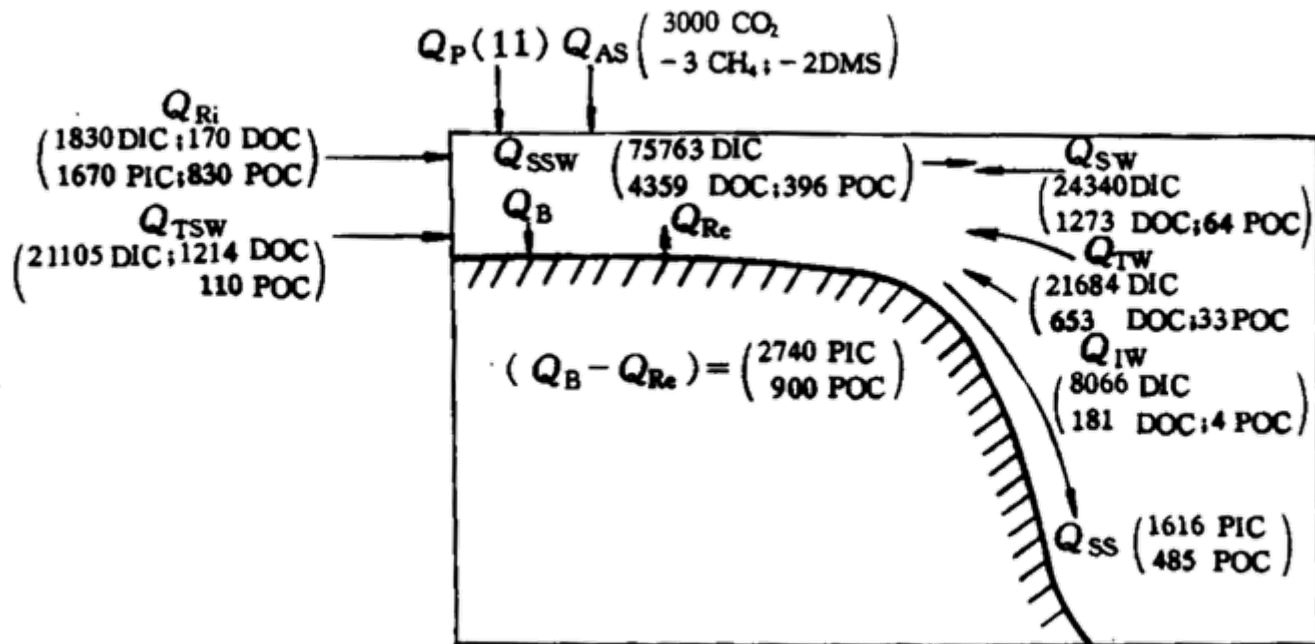


图4.10. 东海碳循环 (10^9 mol y^{-1})
(图中括号内是通量数值)

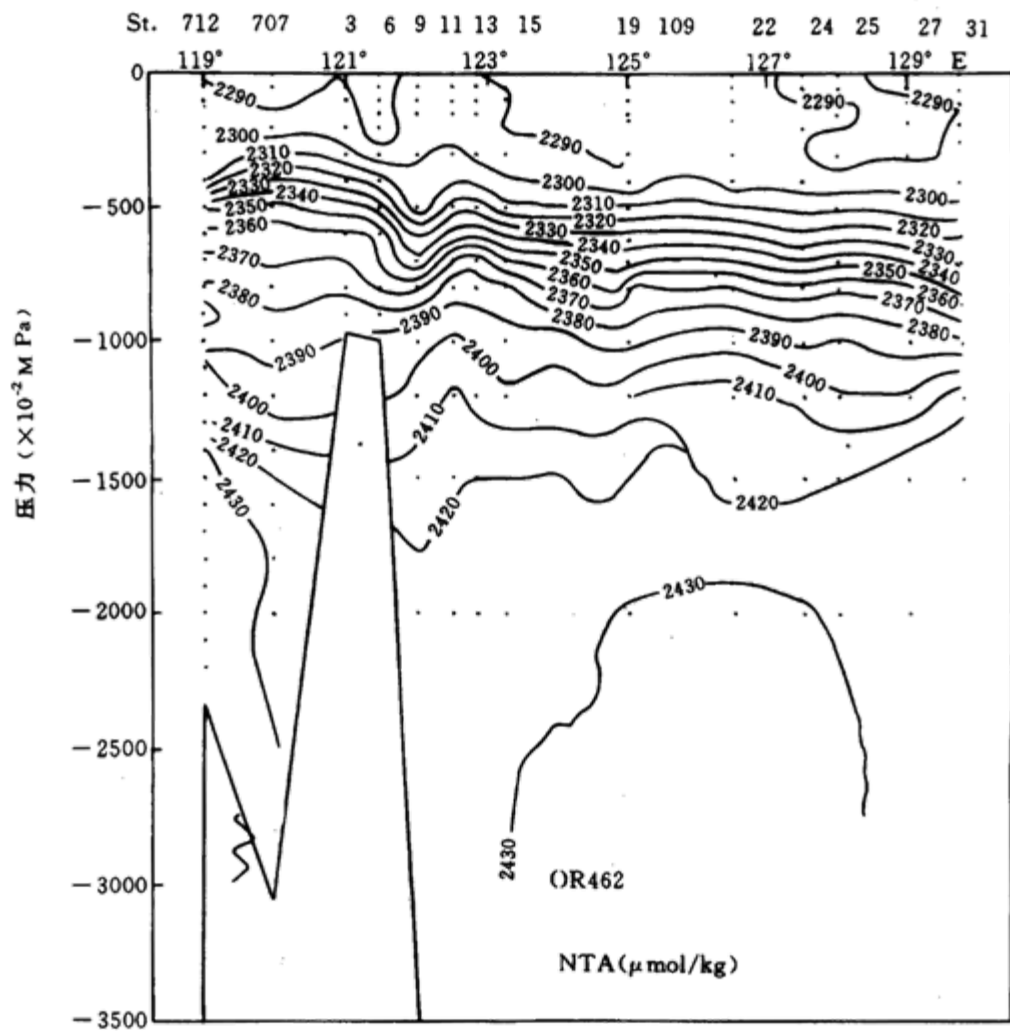


图4.11. 由西菲律宾至南海东北角沿
21° 45' N侧线之NTA

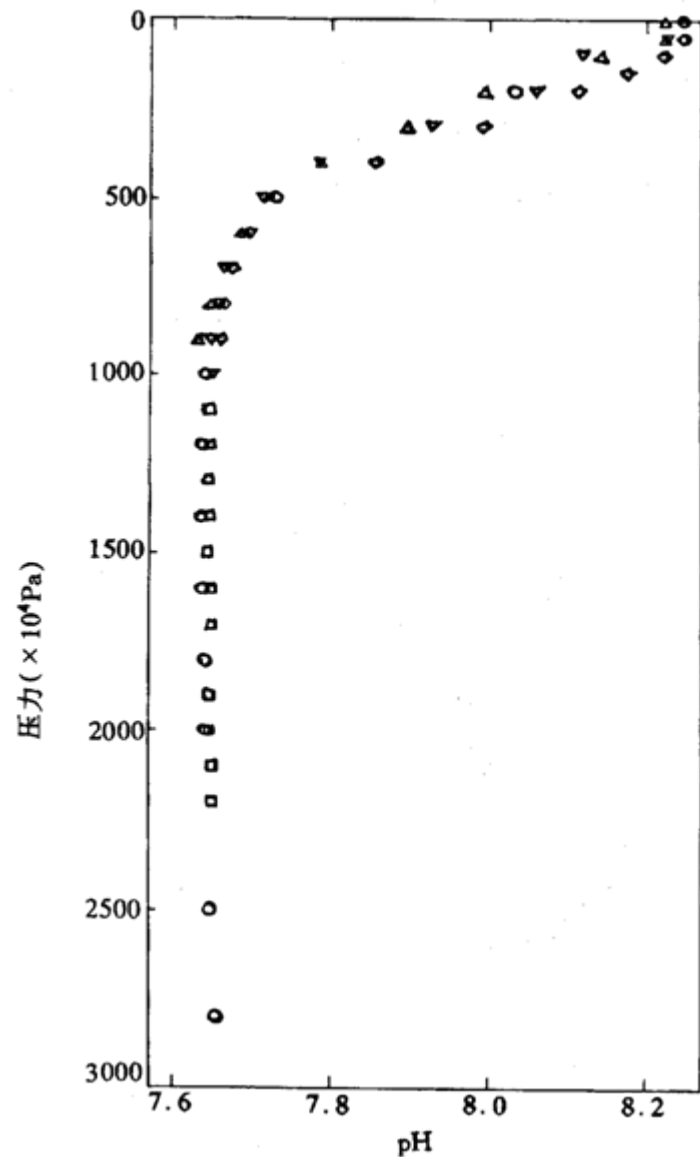


图4.11. 南海东北角pH垂直分布图

表4.8. 南海海气界面二氧化碳交换速率 ($\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

海区	最小值	最大值	平均值
北部	2.7×10^{-4}	2.6×10^{-2}	1.1×10^{-3}
中部	1.6×10^{-4}	-4.4×10^{-4}	-1.3×10^{-4}
南部	-0.64×10^{-5}	3.96×10^{-4}	1.88×10^{-4}