

# 第九章 海洋化学原理、模型理论和物质全球循环

- § 9-1 海洋学和海洋化学若干原理
- § 9-2 海洋化学模型和元素存在形式
- § 9-3 海洋化学中的界面作用
- § 9-4 海洋生物地球化学循环与全球变化

## § 9-1 海洋学和海洋化学若干原理

- 一、海水组成恒定比规律
- 二、海水状态方程
- 三、平流—扩散方程
- 四、海洋中的化学平衡
- 五、海洋稳态原理和元素逗留时间
- 六、海水活度系数
- 七、双箱模型

## 一、海水组成恒定比规律

如何对海水组成恒定性（或恒定比规律）进行描述（回顾第三章）？

— 什么是“海水组成恒定性”规律/原理？

— 海水组成恒定比规律是怎样建立和确认的？

— 海水主要成分组成恒定比关系一般如何表示？

— 海水组成恒定性的原因是什么？

— 影响海水组成恒定比规律的原因有哪些？

— 使用海水组成恒定比规律可研究哪些问题？

### 一、海水组成恒定比规律

#### 对海水组成恒定比的说明（P247—248）

1. 河口区往往不遵循海水组成恒定性。

2. 主要组分浓度对区域性生物和地球化学过程不敏感。

例外：①生物的影响。②结冰和融冰。③海底热泉。

3. 恒比规律不适用于少量（或微量或痕量）成分。

4. 恒比规律并非指海水之过去和未来都有相同的比值。

5. 恒比规律表明，即使海洋多处的化学、生物、地质和水文状况各不相同，但其主要成分含量变化很小。

这就是称海洋中主要成分的浓度为保守性质的原因（浓度大到足以掩蔽海洋过程效应而未产生动摇恒比定律的结果）。

## 二、海水状态方程 (P248-251, 结合海洋学、海洋物理化学)

UNESCO推荐使用的海水状态方程 ( $t-S-\rho$  关系)

$$\frac{PV_{\text{STO}}}{V_{\text{STO}} - V_{\text{STP}}} = K^0 + AP + BP^2 = K \quad (9.1)$$

$$\rho_{\text{STP}} = \rho_{\text{STO}} \left( 1 - \frac{P}{K^0 + AP + BP^2} \right) \quad (9.2)$$

式中  $P$  为压力,  $K$  和  $K^0$  为压力为  $P$  和 1 atm 时海水的正割体积弹性模量,

$\rho_{\text{STP}}$  和  $\rho_{\text{STO}}$  分别为  $P$  和 1 atm 时的海水密度。

$\rho_{\text{STO}}$  为纯水密度和盐度的函数,  $K^0$  为纯水  $K_w$  和盐度的函数:

$$\rho_{\text{STO}} = \rho_w + bS + cS^{3/2} + d_0 S^2 \quad (9.3)$$

$$\left. \begin{aligned} K^0 &= K_w + fS + gS^{3/2} \\ A &= A_w + iS + j_0 S^{3/2} \\ B &= B_w + mS \end{aligned} \right\} \quad (9.4)$$

各项系数是温度的函数:

$$K_W = e_0 + e_1 t + e_2 t^2 + e_3 t^3 + e_4 t^4$$

$$\left. \begin{aligned} e_0 &= 19\,652.21 \\ e_1 &= 148.420\,6 \\ e_2 &= -2.327\,105 \\ e_3 &= 1.360\,477 \times 10^{-2} \\ e_4 &= -5.155\,288 \times 10^{-5} \end{aligned} \right\}$$

(9.5)

$$A_W = h_0 + h_1 t + h_2 t^2 + h_3 t^3$$

$$\left. \begin{aligned} h_0 &= 3.239\,908 \\ h_1 &= 1.437\,13 \times 10^{-3} \\ h_2 &= 1.160\,92 \times 10^{-4} \\ h_3 &= -5.779\,05 \times 10^{-7} \end{aligned} \right\}$$

(9.6)

$$B_W = k_0 + k_1 t + k_2 t^2$$

$$\left. \begin{aligned} k_0 &= 8.509\,35 \times 10^{-5} \\ k_1 &= -6.122\,93 \times 10^{-6} \\ k_2 &= 5.278\,7 \times 10^{-8} \end{aligned} \right\}$$

(9.7)

$$\rho_W = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 + \alpha_4 t^4 + \alpha_5 t^5$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= 999.842\,594 \\ \alpha_1 &= 6.793\,952 \times 10^{-2} \\ \alpha_2 &= -9.095\,290 \times 10^{-3} \\ \alpha_3 &= 1.001\,685 \times 10^{-4} \\ \alpha_4 &= -1.120\,083 \times 10^{-6} \\ \alpha_5 &= 6.536\,332 \times 10^{-9} \end{aligned} \right\}$$

(9.8)

$$b = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4$$

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= 8.244\,93 \times 10^{-1} \\ b_1 &= -4.089\,9 \times 10^{-3} \\ b_2 &= 7.643\,8 \times 10^{-5} \\ b_3 &= -8.246\,7 \times 10^{-7} \\ b_4 &= 5.387\,5 \times 10^{-9} \end{aligned} \right\}$$

(9.9)

$$c = c_0 + c_1 t + c_2 t^2$$

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= -5.724\,66 \times 10^{-3} \\ c_1 &= 1.022\,7 \times 10^{-4} \\ c_2 &= -1.654\,6 \times 10^{-6} \end{aligned} \right\}$$

(9.10)

$$d_0 = 4.831\,4 \times 10^{-4}$$

(9.11)

$$f = f_0 + f_1 t + f_2 t^2 + f_3 t^3$$

$$\left. \begin{aligned} f_0 &= 54.674\,6 \\ f_1 &= -0.603\,459 \\ f_2 &= 1.099\,87 \times 10^{-2} \\ f_3 &= -6.167\,0 \times 10^{-5} \end{aligned} \right\}$$

(9.12)

$$g = g_0 + g_1 t + g_2 t^2$$

$$\left. \begin{aligned} g_0 &= 7.944 \times 10^{-2} \\ g_1 &= 1.648\,3 \times 10^{-2} \\ g_2 &= -5.300\,9 \times 10^{-4} \end{aligned} \right\}$$

(9.13)

$$i = i_0 + i_1 t + i_2 t^2$$

$$\left. \begin{aligned} i_0 &= 2.283\,8 \times 10^{-3} \\ i_1 &= -1.098\,1 \times 10^{-5} \\ i_2 &= -1.607\,8 \times 10^{-6} \end{aligned} \right\}$$

(9.14)

$$j_0 = 1.910\,75 \times 10^{-4}$$

(9.15)

$$m = m_0 + m_1 t + m_2 t^2$$

$$\left. \begin{aligned} m_0 &= -9.934\,8 \times 10^{-7} \\ m_1 &= 2.081\,6 \times 10^{-8} \\ m_2 &= 9.169\,7 \times 10^{-10} \end{aligned} \right\}$$

(9.16)

## 二、海水状态方程

UNESCO推荐使用的海水状态方程 ( $t-S-\rho$  关系)

- ①用1908个实验数据验证，标准误差为 $9 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ ；对大洋水计算的标准误差为 $5.0 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ 。结果很好。
- ②可应用于高压深海。
- ③方程式结构比较简明，能清晰地刻划出决定海水体积弹性模量的“纯水项”，“标准大气压项”，“压力项”、“盐度项”和“温度项”，给研究和计算带来很大方便。

### 三、平流—扩散方程

#### 要素变化与海流的关系

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

个别变化 = 局部变化 + 平流项

#### 平流—扩散方程

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

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

局部变化 = 涡动扩散作用 - 平流项 + 海洋内部作用



### 三、平流—扩散方程

#### 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  $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$   
河口区某元素的分布与转移（见第二章）  
溶解氧垂直分布（见第四章）
- ② 包含时间变量的解（P253—254，课下阅读）
- A. 只有垂直混合的情况
  - B. 通过水平扩散引起斑点扩展
- ③ 扩散和切变的综合效应（P254—256，课下阅读）

## 四、海洋中化学平衡

### 温度对平衡的影响

(P257—258)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

$$C_P^0 = a_i + b_i T + c_i T^2$$

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

$$\ln K = B - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2$$

## 四、海洋中化学平衡

## 压力对平衡的影响

$$(P258-259) \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}$$

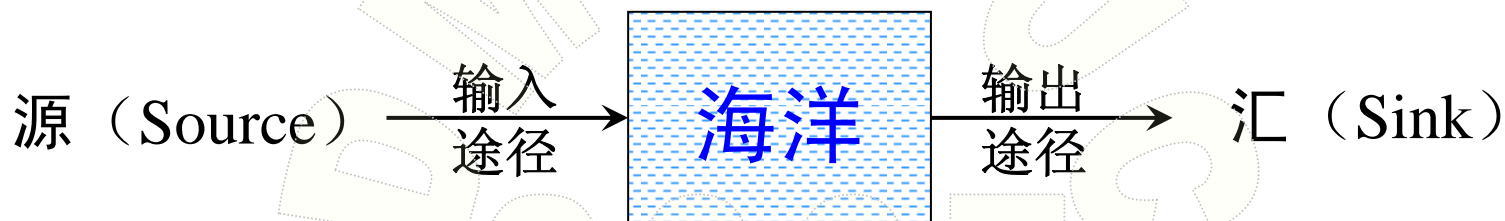
$$\left. \begin{aligned} \Delta V &= \sum_i \nu_i \bar{V}_i \\ \Delta V^0 &= \sum_i \nu_i \bar{V}_i^0 \end{aligned} \right\}$$

$$\ln \frac{K_P}{K_1} = \frac{1}{RT} [-\Delta V(P-1) + \Delta k^0(P-1)^2]$$

$$RT \ln \frac{K_P}{K_1} = -\Delta V^0(P-1) + \Delta k^0(B+1)(P-1) - (B+1)^2 \ln\left(\frac{B+P}{B+1}\right)$$

## 五、海洋稳态原理和元素逗留时间

### 海洋稳态原理



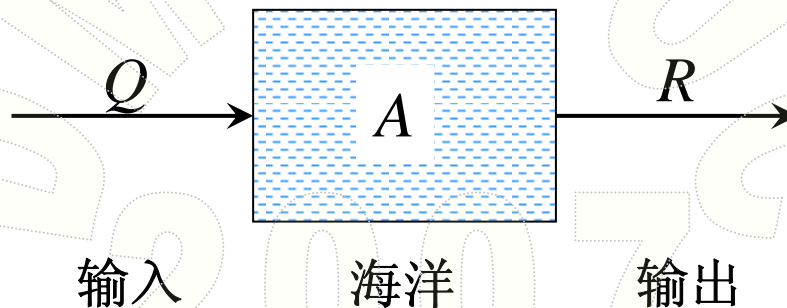
海洋“稳态”原理

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

—请举例（或回顾本课程章节中）与海洋稳态原理有关的问题？

## 五、海洋稳态原理和元素逗留时间

元素逗留时间



稳态条件下  $\frac{dA}{dt} = 0 = Q - R$  ,  $Q = R$ 。

逗留时间为  $\tau = \frac{A}{Q} = \frac{A}{R}$

“MORT (Mean Ocean Residence Time)”

## 五、海洋稳态原理和元素逗留时间

### 海洋中元素的逗留时间

| 元素<br>$\lg \tau$  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| H<br>4.5  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | He        |           |           |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Li<br>5.8   | Be<br>(2) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | B<br>7.0  | C<br>4.9  | N<br>6.3  | O<br>4.5  | F<br>5.7  | Ne        |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Na<br>7.9   | Mg<br>7.1 |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | Al<br>2.8 | Si<br>4.0 | P<br>4.8  | S<br>6.9  | Cl<br>7.9 | Ar        |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| K<br>7.1  | Ca<br>6.0 | Sc<br>4.6 | Ti<br>3.6 | V<br>4.7  | Cr<br>3.9 | Mn<br>3.1 | Fe<br>1.7 | Co<br>2.5 | Ni<br>3.9 | Cu<br>3.0 | Zn<br>2.7 | Ga<br>3.9 | Ge        | As<br>4.6 | Se<br>4.4 | Br<br>8.1 | Kr        |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Rb<br>6.5   | Sr<br>6.7 | Y<br>2.9  | Zr<br>5   | Nb        | Mo<br>5.9 | Tc        | Ru        | Rh        | Pd        | Ag<br>2.5 | Cd<br>4.7 | In        | Sn        | Sb<br>4   | Te        | I<br>5.5  | Xe        |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Cs<br>5.5   | Ba<br>3.9 | La<br>3.5 | Hf        | Ta        | W         | Re        | Os        | Ir        | Pt        | Au<br>5.0 | Hg<br>2.7 | Tl        | Pb<br>1.9 | Bi        | Po        | At        | Rn        |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fr  | Ra<br>6.6 | Ac        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Ce<br/>3.1</td> <td>Pr<br/>3.5</td> <td>Nd<br/>3.4</td> <td>Pm</td> <td>Sm<br/>3.5</td> <td>Eu<br/>3.7</td> <td>Gd<br/>2.7</td> <td>Tb<br/>3.7</td> <td>Dy<br/>2.9</td> <td>Ho<br/>4.1</td> <td>Er<br/>3.9</td> <td>Tm<br/>3.7</td> <td>Yb<br/>3.9</td> <td>Lu<br/>3.8</td> </tr> <tr> <td>Th<br/>(2)</td> <td>Pa</td> <td>U<br/>5.6</td> <td colspan="13"></td> </tr> </table> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | Ce<br>3.1 | Pr<br>3.5 | Nd<br>3.4 | Pm | Sm<br>3.5 | Eu<br>3.7 | Gd<br>2.7 | Tb<br>3.7 | Dy<br>2.9 | Ho<br>4.1 | Er<br>3.9 | Tm<br>3.7 | Yb<br>3.9 | Lu<br>3.8 | Th<br>(2) | Pa | U<br>5.6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ce<br>3.1   | Pr<br>3.5 | Nd<br>3.4 | Pm        | Sm<br>3.5 | Eu<br>3.7 | Gd<br>2.7 | Tb<br>3.7 | Dy<br>2.9 | Ho<br>4.1 | Er<br>3.9 | Tm<br>3.7 | Yb<br>3.9 | Lu<br>3.8 |           |           |           |           |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Th<br>(2)   | Pa        | U<br>5.6  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |    |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## 六、海水活度系数（P263—280，联系海洋物理化学）

### Debye-Hückel公式

$$\log f_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

$$A = \frac{1}{2.303} \frac{e_0^2}{2DkT} \left( \frac{8\pi N e_0^2}{1000 DkT} \right)^{1/2} = \frac{e_0^3}{2.303 k^{3/2}} \left( \frac{2\pi N}{1000} \right)^{1/2} \frac{1}{(DT)^{3/2}}$$

$$B = 10^{-8} \left( \frac{8\pi N e_0^2}{1000 k} \right)^{1/2} \frac{1}{(DT)^{1/2}}$$

### Davies公式

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + A |z_1 z_2| \mathcal{B} I$$

$\mathcal{B}$  为可调参数

## 六、海水活度系数

Bronsted-Guggenheim特殊相互作用模型 (P269—271)

Pitzer理论 (P271—272)

A. 单离子活度系数

$$\ln \gamma_M = \left( \frac{z_M}{z_X} \right) \ln \gamma'_{EL} + 2 \sum_a m_a x_a + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_M^2 B_{ca} + 2 z_M c_{ca})$$

$$\ln \gamma_X = \left( \frac{z_X}{z_M} \right) \ln \gamma'_{EL} + 2 \sum_c m_c x_c + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_X^2 B'_{ca} + 2 z_X c_{ca})$$

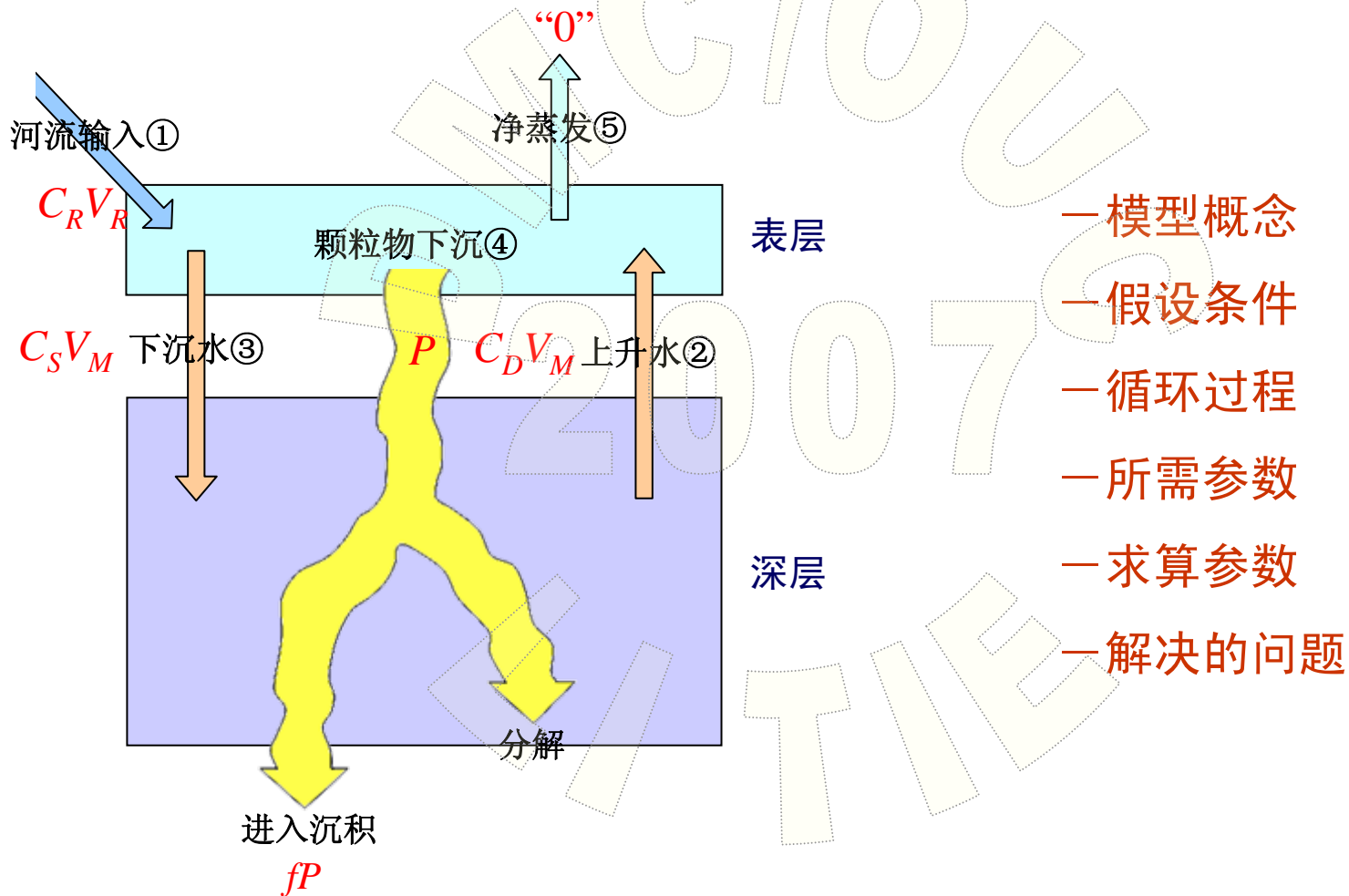
B. 电解质MA活度系数

$$\ln \gamma_{MX} = \ln \gamma'_{EL} + \left( \frac{2\nu_M}{\nu} \right) \sum_a m_a X_a + \left( \frac{2\nu_x}{\nu} \right) \sum_a m_c X_c + \sum_c \sum_a m_c m_a X_{ca}$$

C. 渗透系数 (略)



## 七、双箱模型（Broecker模型，详见第五章）



# 双箱模型

## 假设:

- 河流是向海洋输送营养元素的唯一途经。
- 营养元素随颗粒物下沉，部分转入沉积，是营养元素输出的唯一途经。
- 海洋处于稳态，即  $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$

## 参数:

- $V_R$  - 每年进入海洋的河水体积。
- $C_R$  - 河水中营养元素的平均浓度。
- $V_M$  - 每年由深层进入表层海水体积。
- $C_D$  - 深层水营养元素平均浓度。
- $C_S$  - 表层水营养元素平均浓度。
- $P$  - 每年由表层向深层下沉的颗粒态营养元素的质量(通量)。

问题: 营养元素有多少转移到沉积物中?

## 循环过程:

- ① 营养元素随河流入海。有多少营养元素可再生循环回到表层?
- ② 上升流挟带富含营养元素的深层海水进入表层。
- ③ 与上升流相均衡，下沉水向深层补充等量海水。
- ④ 被生物同化的营养元素随颗粒物下沉，部分溶解再生；其余转入沉积移除出海水。
- ⑤ 与河流输入相均衡，表层水蒸发(纯水)，营养元素浓度为0。

## 求算参数:

- A. 表层水颗粒态营养元素下沉量 ( $P$ )
- B. 下沉颗粒态营养元素占进入表层营养元素的分数 ( $g$ )
- C. 颗粒态营养元素转入沉积物中的分数 ( $f$ )
- D. 转入沉积物中的颗粒态营养元素占进入表层海水中营养元素的分数 ( $n$ )
- E. 计算逗留时间 ( $\tau$ )

### A. 表层水颗粒态营养元素下沉量 $P$

表层输入①河流 $C_R V_R$ ;

②上升水 $C_D V_M$ ;

输出③下沉水 $C_S V_M$ ;

④颗粒物下沉 $P$ ;

⑤净蒸发“0”。

$$C_R V_R + C_D V_M = C_S V_M + P$$

$$P = C_R V_R + C_D V_M - C_S V_M$$

即为由表层下沉到深层的颗粒态营养元素的量。  
 海洋每循环一次约1000年 (Broecker, 1974)。

B. 下沉颗粒态营养元素占进入表层营养元素的分数的 $g$

$$g = \frac{P}{C_R V_R + C_D V_M}$$

$$= \frac{C_R V_R + C_D V_M - C_S V_M}{C_R V_R + C_D V_M}$$

$$= 1 - \frac{C_S V_M}{C_R V_R + C_D V_M}$$

### C. 颗粒态营养元素转入沉积物中的分数 $f$

输入：河流 $C_R V_R$ ;

输出：转入沉积物 $fP$ ，海水蒸发“0”。

则  $fP = C_R V_R$

$$f = \frac{C_R V_R}{P}$$

$$= \frac{C_R V_R}{C_R V_R + C_D V_M - C_S V_M}$$

### E. 计算逗留时间 $\tau$

将全部营养元素更新一次需要 $\tau$ 年。则

$$1000 : n = \tau : 1$$

$$\tau = 1000/n$$

D. 转入沉积物中的颗粒态营养元素占进入表层海水中营养元素的分数的 $n$

$$n = f \cdot g$$

$$= \frac{C_R V_R}{C_R V_R + C_D V_M - C_S V_M} \times \frac{C_R V_R + C_D V_M - C_S V_M}{C_R V_R + C_D V_M}$$

$$= \frac{C_R V_R}{C_R V_R + C_D V_M} = \frac{1}{1 + \frac{C_D V_M}{C_R V_R}}$$

## 双箱模型部分计算结果

$V_M/V_R=20$  ( $^{14}\text{C}$ ; Broecker, 1974)

| 元素 | $C_S/C_R$ | $C_D/C_R$ | $g$  | $f$   | $n=f \times g$ | $\tau$ (year)     |
|----|-----------|-----------|------|-------|----------------|-------------------|
| P  | 0.25      | 5         | 0.95 | 0.01  | 1/100          | $1 \times 10^5$   |
| Si | 0.05      | 1.6       | 0.97 | 0.003 | 1/300          | $3 \times 10^5$   |
| Ba | 0.02      | 60        | 0.70 | 0.11  | 1/13           | $1.3 \times 10^4$ |
| Ca | 30.0      | 30.3      | 0.01 | 0.16  | 1/500          | $5 \times 10^5$   |
| S  | 500       | 500       | —    | —     | 1/10000        | $1 \times 10^7$   |
| Na | 5000      | 5000      | —    | —     | 1/100000       | $1 \times 10^8$   |

## § 9-2 海洋化学模型和元素存在形式

- 一、海水化学模型计算方法：化学平衡计算法
- 二、海水化学模型：海水中主要成分的存在形式
- 三、海水中氧化—还原平衡与变价元素存在形式
- 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式

## 一、海水化学模型计算方法：化学平衡算法

什么是海水化学模型？

... ..P287

—海水化学模型如何建立？

（如何定量了解海水中元素存在形式？）

... ..

## 一、海水化学模型计算方法：化学平衡算法

### 化学平衡算法

—影响元素存在形式的因素有哪些？

—这些因素对元素存在形式产生如何影响？

... ..P287—289

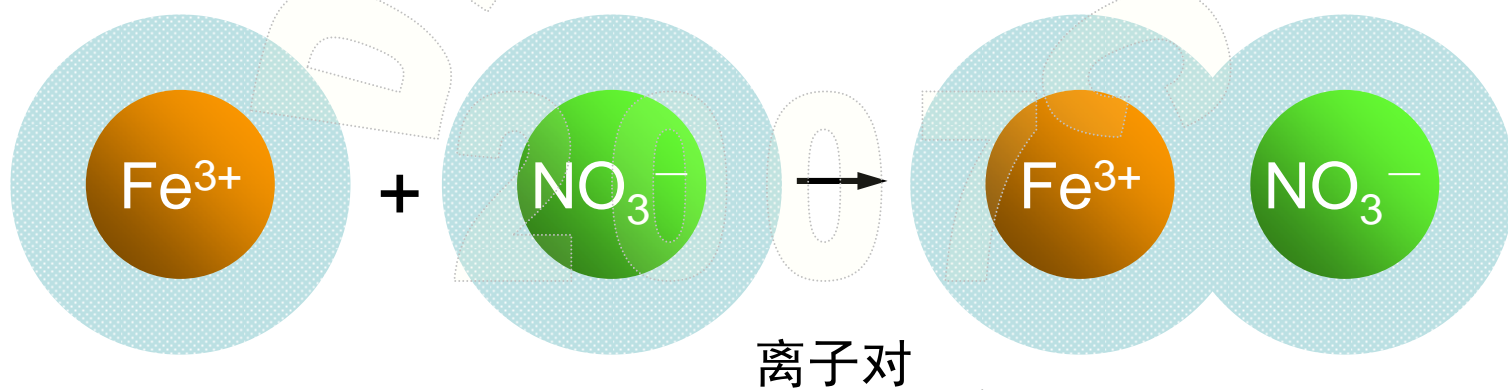
—进行化学平衡计算需要哪些条件和参数？如何计算？

... ..P289—290

缔合关系

稳定常数（表观稳定常数； P292—293表10.2）

二、海水化学模型：海水主要成分的存在形式（详见第三章）





## 二、海水化学模型：海水主要成分的存在形式（详见第三章）

|                                |                               |                               |                               |                  |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 阳离子                            | Na <sup>+</sup>               | Mg <sup>2+</sup>              | K <sup>+</sup>                | Ca <sup>2+</sup> |
| [M] <sub>T</sub>               | 0.4572                        | 0.0540                        | 0.0104                        | 0.0100           |
| 自由离子%                          | 99                            | 87                            | 99                            | 91               |
| M <sub>SO<sub>4</sub></sub> %  | 1.2                           | 11                            | 1                             | 8                |
| M <sub>HCO<sub>3</sub></sub> % | 0.01                          | 1                             | —                             | 1                |
| M <sub>CO<sub>3</sub></sub> %  | —                             | 0.3                           | —                             | 0.8              |
| 阴离子                            | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |                  |
| [X] <sub>T</sub>               | 0.0284                        | 0.00238                       | 0.000269                      |                  |
| 自由离子%                          | 54                            | 69                            | 9                             |                  |
| NaX%                           | 21                            | 8                             | 17                            |                  |
| MgX%                           | 21.5                          | 19                            | 67                            |                  |
| KX%                            | 3                             | 4                             | 7                             |                  |
| CaX%                           | 1                             | —                             | —                             |                  |

表10.3 海水化学模型(25℃, 1个大气压,  $Cl(\times 10^{-3}) = 19.00(\times 10^{-3})$ ,  $pH = 8.1$ )

| 物种存在形式       | Na               |       |      |                  | Mg               |       |       |                  | Ca               |       |       |                  | K                |       |                  |                  | Sr      |                  |
|--------------|------------------|-------|------|------------------|------------------|-------|-------|------------------|------------------|-------|-------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|---------|------------------|
|              | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等 | Pytkowicz-Hawley | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等  | Pytkowicz-Hawley | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等  | Pytkowicz-Hawley | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等             | Pytkowicz-Hawley | Kester等 |                  |
| % 游离离子       | 99               | 99    | 98.5 | 97.7             | 87               | 89.9  | 85.3  | 89.2             | 91               | 91.5  | 86.1  | 88.5             | 99               | 98.5  | 97.7             | 98.9             | 86      |                  |
| % $MSO_4$    | 1.0              | 1.2   | 1.4  | 2.2              | 11               | 9.2   | 13.6  | 10.3             | 8                | 7.6   | 12.9  | 10.8             | 1                | 1.5   | 2.2              | 1.1              | 12      |                  |
| % $MHCO_3$   | 0                | 0.01  | 0.01 | 0.1              | 1                | 0.6   | 0.6   | 0.1              | 1*               | 0.7   | 0.7   | 0.3              | —                | 0     | —                | —                | 0.4     |                  |
| % $MCO_3$    | 0                | —     | 0    | 0                | 0.3              | 0.3   | 0.4   | 0.1              | 0.2              | 0.2   | 0.3   | 0.3              | —                | 0     | —                | —                | —       |                  |
| % $MCl$      | —                | —     | —    | —                | —                | —     | —     | 0                | —                | —     | —     | —                | —                | —     | —                | —                | —       |                  |
| % $Mg_2CO_3$ | —                | —     | —    | —                | —                | —     | —     | 0                | —                | —     | —     | —                | —                | —     | —                | —                | —       |                  |
| % $MgCaCO_3$ | —                | —     | —    | —                | —                | —     | —     | 0                | —                | —     | —     | 0.1              | —                | —     | —                | —                | —       |                  |
| 物种存在形式       | $SO_4$           |       |      |                  | $HCO_3$          |       |       |                  | $CO_3$           |       |       |                  | Cl               |       |                  | F                |         |                  |
|              | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等 | Pytkowicz-Hawley | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等  | Pytkowicz-Hawley | Garrels-Thompson | Hanor | 尾方昇等  | Pytkowicz-Hawley | Kester等          | 张正斌等  | Pytkowicz-Hawley | Kester等          | 尾方昇等    | Pytkowicz-Hawley |
| % 游离离子       | 54               | 62.9  | 40.0 | 39.0             | 69               | 74.1  | 53.0* | 81.3             | 9                | 10.2  | 1.3*  | 8.0              | 100              | 78.7  | 83.19            | 48~50            | 50      | 51.0             |
| % $NaL$      | 21               | 16.4  | 22.9 | 37.1             | 8                | 8.3   | 10.2* | 10.7             | 17               | 19.4  | 2.6*  | 16.0             | —                | 18.0  | 11.45            | 1                | —       | —                |
| % $MgL$      | 21.5             | 17.4  | 25.9 | 19.5             | 19               | 14.4  | 6.3*  | 6.5              | 67               | 63.2  | 10.0* | 43.9             | —                | 1.70  | 4.16             | 47~49            | 49.4    | 47.0             |
| % $CaL$      | 3                | 2.8   | 4.7  | 4.0              | 4                | 3.2   | 3.6*  | 4.0              | 7                | 71.1  | 1.5*  | 21.0             | —                | 1.40  | 0.88             | 2                | —       | 2.0              |
| % $KL$       | 1                | 0.5   | 0.8  | 0.4              | —                | 0     | —     | 0.4              | —                | 0     | —     | —                | —                | 0.2   | 0.33             | —                | —       | —                |
| % $Mg_2CO_3$ | —                | —     | —    | —                | —                | —     | —     | —                | —                | —     | —     | 7.4              | —                | —     | —                | —                | —       | —                |
| % $MgCaCO_3$ | —                | —     | —    | —                | —                | —     | —     | —                | —                | —     | —     | 3.8              | —                | —     | —                | —                | —       | —                |

\* 尾方昇等把  $HCO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$  两者加在一起计算分配(%)

表10.4 温度和压力对海水化学模型的影响(离子对(%))

教材P297—298

| 温度(℃)                         |                                 | 273              |                               |                  |                  |                               | 298             |                  |                               |                  |                  | 333              |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 压力(0.1MPa)                    |                                 | 1                | 400                           | 1000             | 1                | 400                           | 1000            | 1                | 400                           | 1000             | 1                |                  |
| 化学模型                          |                                 | 张正斌<br>等*<br>[2] | Kester -<br>Pytkowicz<br>[78] | 张正斌<br>等*<br>[2] | 张正斌<br>等*<br>[2] | Kester -<br>Pytkowicz<br>[78] | Millero<br>[79] | 张正斌<br>等*<br>[2] | Kester -<br>Pytkowicz<br>[78] | 张正斌<br>等*<br>[2] | 张正斌<br>等*<br>[2] | 张正斌<br>等*<br>[2] |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 26.5             | 47                            | 20.9             | 14.5             | 32                            | 35              | 36.4             | 38                            | 30.5             | 22.3             | 48.4             |
|                               | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 0.4              | —                             | 0.3              | 0.2              | —                             | —               | 0.4              | —                             | 0.4              | 0.3              | 0.4              |
|                               | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 15.4             | 21                            | 15.3             | 14.5             | 24                            | 19              | 20.6             | 19                            | 21.1             | 21.0             | 26.2             |
|                               | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 3.0              | 4                             | 2.4              | 1.7              | 5                             | 4               | 2.7              | 4                             | 2.2              | 1.7              | 2.0              |
|                               | 游离的                             | 54.7             | 28                            | 61.1             | 69.1             | 39                            | 42              | 39.9             | 39                            | 45.8             | 54.7             | 23.0             |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 5.7              |                               | 5.2              | 4.7              |                               |                 | 17.5             |                               | 16.9             | 15.5             | 52.7             |
|                               | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 79.1             |                               | 75.9             | 69.0             |                               |                 | 67.1             |                               | 64.4             | 59.0             | 36.3             |
|                               | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 3.5              |                               | 3.4              | 3.1              |                               |                 | 4.8              |                               | 4.7              | 4.4              | 5.0              |
|                               | 游离的                             | 11.7             |                               | 15.5             | 23.2             |                               |                 | 10.6             |                               | 14.0             | 21.1             | 6.0              |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 8.3              |                               | 6.6              | 4.2              |                               |                 | 7.9              |                               | 6.1              | 4.0              | 4.9              |
|                               | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 2.6              |                               | 1.9              | 1.2              |                               |                 | 10.1             |                               | 7.7              | 5.0              | 41.8             |
|                               | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1.5              |                               | 1.1              | 0.7              |                               |                 | 3.3              |                               | 2.6              | 1.7              | 6.5              |
|                               | 游离的                             | 87.6             |                               | 90.2             | 93.7             |                               |                 | 78.7             |                               | 83.6             | 89.3             | 46.8             |

### 三、海水中氧化—还原平衡与变价元素存在形式（详见第六章）

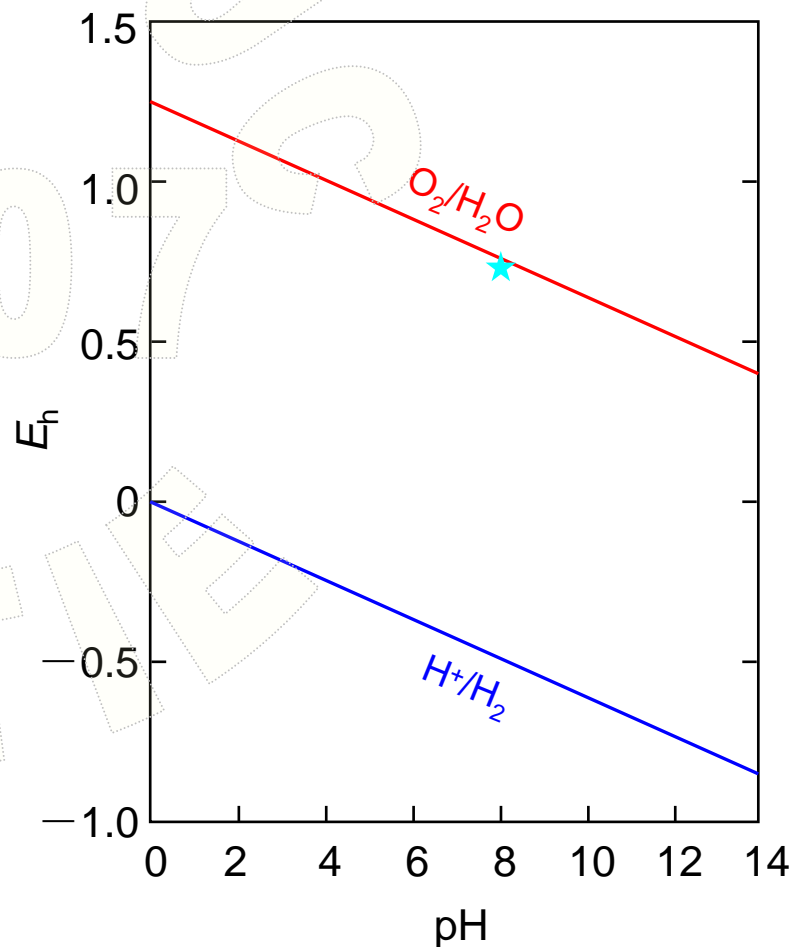
海水  $E_h$ （或  $pe$ ）、pH 对变价元素的价态和存在形式的影响



$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$pe = -\lg a_{e^-}$$

$$pe = \frac{E_h}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{E_h}{0.05916} \quad (25^\circ\text{C})$$



## 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式（详见第六章）

### 海水中的络合平衡

金属无机配位作用

金属有机配位作用

固体配位作用

“金属-有机物-固体粒子”三元络合物

## 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式

### 海水中微（痕）量元素的无机配位存在形式

海水中的无机配位体：

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等。

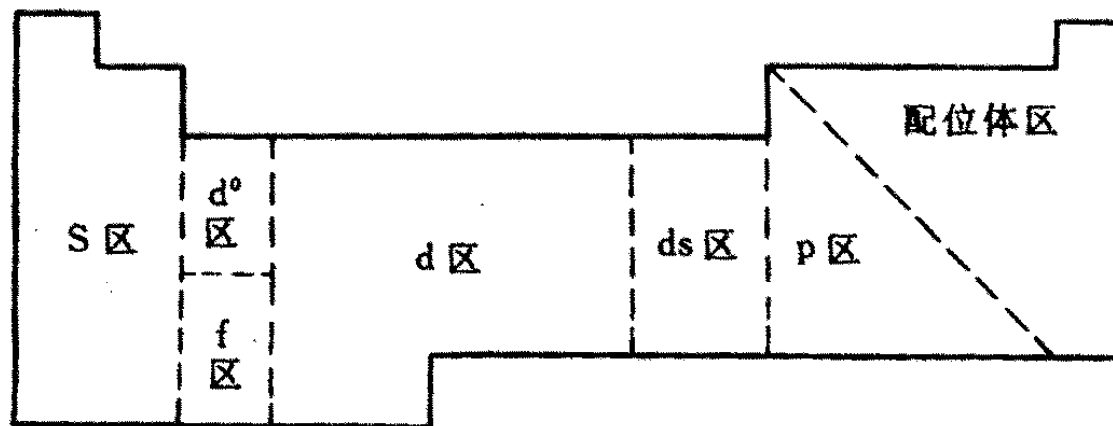


图10.3 形成络离子的元素在周期表中位置示意 (P299—300)

(阅读P299—312)

表10.7 海水中 Cu, Pb, Zn, Cd 的溶存形式(25℃, pH=8.1)

| 溶存形式                            | Cu <sup>2+</sup>  |                   |                   |         | Zn <sup>2+</sup>  |                   |                   |         |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
|                                 | Zirino - Yamamoto | Florence - Batley | Dyrssen - Wedborg | Ahrland | Zirino - Yamamoto | Florence - Batley | Dyrssen - Wedborg | Ahrland |
| M <sup>2+</sup>                 | 1.0%              | 0.3%              | 0.7%              | 17%     | 17.0%             | 22.1%             | 16.1%             | 55%     |
| MOH <sup>+</sup>                | 1.0               | 1.2               | 3.7               | 22      | —                 | —                 | —                 | —       |
| M(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> | 90                | 93.9              | —                 | —       | 62                | —                 | 44.3              | —       |
| MCl <sup>+</sup>                | —                 | 0.4               | 5.8               | 10      | 6.4               | 38.8              | 3.3               | 6       |
| MCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | —                 | 0.1               | 1.6               | —       | 4.0               | 21.2              | 12.5              | 31      |
| MCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | —                 | —                 | 0.7               | —       | —                 | —                 | —                 | —       |
| MCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | —                 | —                 | 0.5               | —       | —                 | 5.8               | —                 | —       |
| MCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 8.7               | 3.9               | 21.6              | 49      | 5.8               | —                 | 1.9               | —       |
| MOHCl <sup>0</sup>              | —                 | —                 | 65.2              | —       | —                 | —                 | —                 | —       |
| MSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | —                 | 0.1               | —                 | 2       | 4.0               | 7.8               | 1.9               | 6       |
| MHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | —                 | —                 | —                 | —       | —                 | 4.0               | —                 | —       |
| MBr <sup>+</sup>                | —                 | —                 | —                 | —       | —                 | —                 | —                 | —       |

| 溶存形式                            | Cd <sup>2+</sup>  |                   |                   |            |         | Pb <sup>2+</sup>  |                   |                   |         |                 |                       |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|-----------------|-----------------------|
|                                 | Zirino - Yamamoto | Florence - Batley | Dyrssen - Wedborg | Ahrla - nd | Sipos 等 | Zirino - Yamamoto | Florence - Batley | Dyrssen - Wedborg | Sipos 等 | Stumm - Brauner | Whitfie - ld - Turner |
| M <sup>2+</sup>                 | 2.5%              | 1.6%              | 1.7%              | 3.0%       | 1.89%   | 2.0%              | 1.0%              | 4.5%              | 1.77%   | 4%              | 2%                    |
| MOH <sup>+</sup>                | —                 | 4.0               | —                 | 0.1        | —       | —                 | 67.8              | 10.2              | 29.99   | 30              | 4                     |
| M(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> | —                 | —                 | —                 | —          | —       | —                 | —                 | —                 | —       | 2               | —                     |
| MCl <sup>+</sup>                | 39.0              | 27.7              | 27.2              | 34         | 29.11   | 11.0              | 8.8               | 18.9              | 8.57    | 13              | 7                     |
| MCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 51.0              | 30.3              | 35.1              | 51         | 37.9    | 3.0               | —                 | 42.3              | 7.645   | 8               | 10                    |
| MCl <sub>3</sub>                | 6.0               | 26                | 32.7              | 12         | —       | —                 | —                 | 9.2               | —       | 3               | 4                     |
| MCl <sub>4</sub>                | —                 | —                 | —                 | —          | —       | —                 | —                 | 3.6               | —       | —               | 2                     |
| MCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 1.0               | 0.7               | 0.2               | 0.4        | 0.087   | 80                | 12.2              | 0.4               | 42.99   | —               | —                     |
| MOHCl <sup>0</sup>              | —                 | —                 | 2.7               | —          | —       | —                 | —                 | 8.8               | —       | —               | —                     |
| MSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | —                 | 0.3               | 0.2               | 0.3        | 0.663   | —                 | —                 | 0.5               | —       | —               | —                     |
| MHCO <sub>3</sub>               | —                 | 0.1               | —                 | —          | —       | —                 | 1.3               | 1.4               | —       | —               | —                     |
| MBr                             | —                 | —                 | 0.1               | —          | —       | —                 | —                 | 0.1               | —       | —               | —                     |

## 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式

### 海水中微（痕）量元素的有机配位存在形式

海水中的有机配位体：

海洋痕量溶解有机物，主要有无氮有机物有机羧酸等，含氮有机物如各种氨基酸等，复杂的有机物例如HA，FA等。

（阅读P313—326）



表10.12 有机络合物生成对金属元素存在形式分配的影响\*

| 无机海水  |                     |           |                     |                   |                                   |      | 无机海水中加入可溶性有机物质(2.3 mg/dm <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup>   |                     |      |                                   |                        |                   |            |             |             |             |                 |             |
|---|---------------------|-----------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|------|---|---------------------|------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|
| 25°C, pH=8.0<br>自由配位体浓度: $p\text{SO}_4$ 1.95; $p\text{HCO}_3$ 2.76; $p\text{CO}_3$ 4.86;<br>$p\text{Cl}$ 0.25 |                     |           |                     |                   |                                   |      | 25°C, pH=8.0<br>自由配位体浓度: $p\text{SO}_4$ 1.95; $p\text{HCO}_3$ 2.76;<br>$p\text{CO}_3$ 4.86; $p\text{Cl}$ 0.25 |                     |      |                                   | 有机配位体络合物 <sup>2)</sup> |                   |            |             |             |             |                 |             |
| M   | $M_T$ <sup>3)</sup> | 游离金属<br>M | 主要存在形式              |                   |                                   |      | 游离金属<br>M   | 主要无机存在形式            |      |                                   |                        | 游离的<br>配位体        | 醋酸<br>5.21 | 柠檬酸<br>14.7 | 酒石酸<br>5.41 | 甘氨酸<br>6.96 | 谷氨酸<br>6.89     | 邻苯二酸<br>5.2 |
| Ca  | 1.97                | 2.03      | CaSO <sub>4</sub>   | 2.94              | CaCO <sub>3</sub>                 | 3.50 | 2.03  | CaSO <sub>4</sub>   | 2.94 | CaCO <sub>3</sub>                 | 3.50                   | 7.41              | 5.90       | 6.41        | 9.06        | 8.19        | 6.28            |             |
| Mg  | 1.26                | 1.31      | MgSO <sub>4</sub>   | 2.25              | MgCO <sub>3</sub>                 | 3.3  | 1.31  | MgSO <sub>4</sub>   | 2.25 | MgCO <sub>3</sub>                 | 3.3                    | 6.06              | 5.25       | 5.56        | 7.31        | 6.34        | - <sup>4)</sup> |             |
| Na  | 0.32                | 0.33      | NaSO <sub>4</sub>   | 1.97              | NaHCO <sub>3</sub>                | 3.3  | 0.33  | NaSO <sub>4</sub>   | 1.97 | NaHCO <sub>3</sub>                | 3.3                    | —                 | —          | —           | —           | —           | —               |             |
| K   | 1.97                | 1.98      | KSO <sub>4</sub>    | 3.93              | —                                 | —    | 1.98  | KSO <sub>4</sub>    | 3.93 | —                                 | —                      | —                 | —          | —           | —           | —           | —               |             |
| Fe(III)   | 8.0                 | 18.9      | Fe(OH) <sub>2</sub> | 8.3               | FeSO <sub>4</sub>                 | 18.5 | 18.9  | Fe(OH) <sub>2</sub> | 8.3  | FeSO <sub>4</sub>                 | 18.5                   | 20.7              | 8.6        | —           | 15.9        | 13.7        | —               |             |
| Mn(II)  | 7.5                 | 8.1       | MnCl                | 7.5 <sup>5)</sup> | MnCl <sub>2</sub>                 | 8.3  | 8.1   | MnCl                | 7.8  | MnCl <sub>2</sub>                 | 8.3                    | 12.8              | 11.4       | —           | 13.1        | 12.2        | —               |             |
| Cu(II)  | 7.7                 | 9.2       | CuCO <sub>3</sub>   | 7.7               | Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 9.1  | 10.8  | CuCO <sub>3</sub>   | 9.4  | Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 10.5                   | 14.3              | 7.7        | 16.7        | 9.6         | 10.6        | 13.0            |             |
| Cd  | 8.5                 | 10.9      | CdCl <sub>2</sub>   | 8.7               | CdCl                              | 9.2  | 10.9  | CdCl <sub>2</sub>   | 8.7  | CdCl                              | 8.7                    | 15.1              | 13.1       | 13.5        | 13.5        | 13.4        | 13.6            |             |
| Ni  | 7.7                 | 7.9       | NiCl                | 8.3               | NiSO <sub>4</sub>                 | 8.7  | 8.0   | NiCl                | 8.5  | NiSO <sub>4</sub>                 | 8.8                    | 12.5              | 8.4        | —           | 9.2         | 9.4         | 11.1            |             |
| Pb  | 8.2                 | 9.9       | PbCO <sub>3</sub>   | 8.6               | PbOH                              | 8.7  | 9.9   | PbCO <sub>3</sub>   | 8.6  | PbOH                              | 8.7                    | 13.2              | 11.34      | 11.5        | 11.8        | —           | 11.7            |             |
| Co(II)  | 8.3                 | 8.5       | CoCl                | 9.0               | CoSO <sub>4</sub>                 | 9.1  | 8.5   | CoCl                | 9.0  | CoSO <sub>4</sub>                 | 9.1                    | 12.7              | 26.5       | 11.9        | 10.8        | 10.8        | 14.9            |             |
| Ag  | 8.7                 | 13.1      | AgCl <sub>2</sub>   | 8.7               | AgCl                              | 10.0 | 8.7   | AgCl                | 8.7  | AgCl                              | 10.0                   | 17.9              | 26.5       | —           | 16.7        | —           | —               |             |
| Zn  | 7.2                 | 7.8       | ZnOH                | 7.4               | ZnOH                              | 8.0  | 7.8   | ZnON                | 7.4  | ZnCl                              | 8.0                    | 11.7              | 11.3       | 10.9        | 8.8         | 9.7         | 10.9            |             |
|   |                     |           |                     |                   |                                   |      |   |                     |      |                                   |                        | (%) <sup>6)</sup> | 13.0       | 98.6        | 44.9        | 0.7         | 6.6             | 7.5         |

\* 表中所有浓度是  $-\log(\text{mol}^{-1})$ , 存在形式的电荷略去不写

1) 有机物近似成分  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_{12}\text{N}$ , 由表中 6 种组成, 每种具有  $7 \times 10^{-6} \text{mol/dm}^3$ ; 2) 浓度指所有络合物的总和, 例如  $\text{CuCit}$ ,  $\text{CuHCit}$ ,  $\text{CuCit}_2$  等; 3) 金属的总浓度; 4) “—”表示此种络合物没有合适的稳定常数可采用; 5) 据其他计算, 亦有以  $\text{M}^{2+}$  为主要存在形式的, 这主要因  $\text{MnCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$  的稳定常数不甚可靠之故; 6) 与金属离子结合的总配位体的百分比

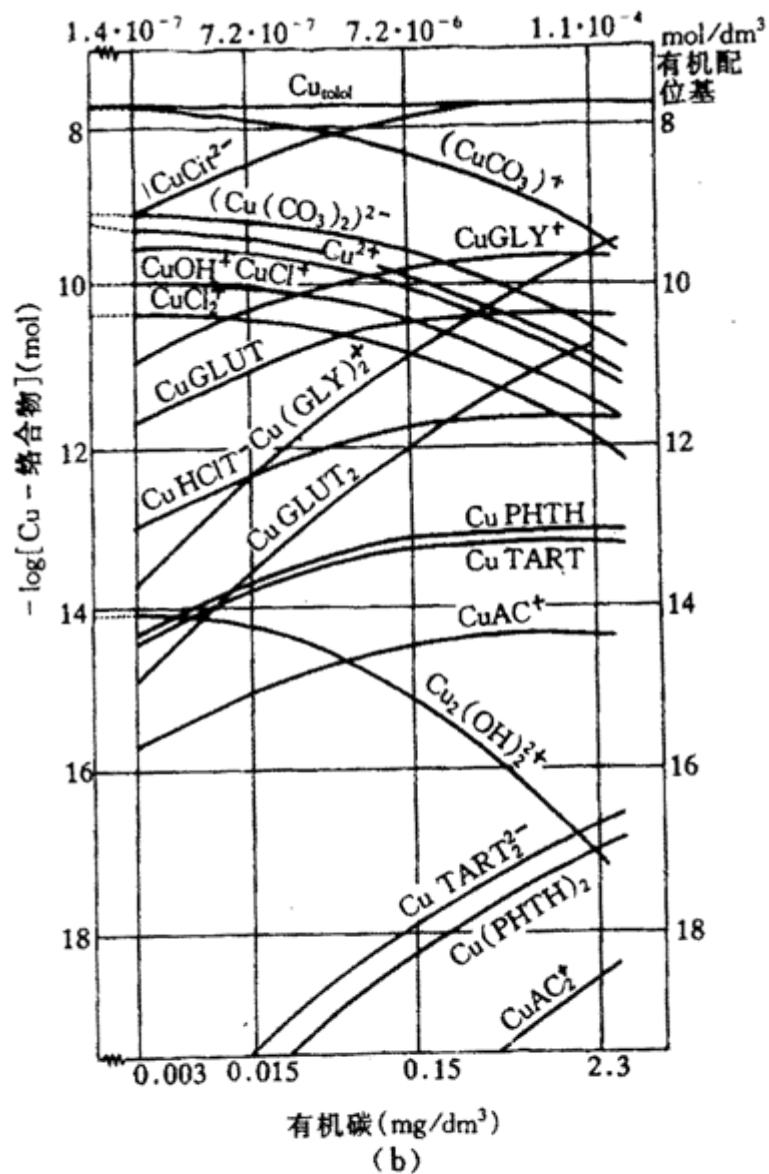
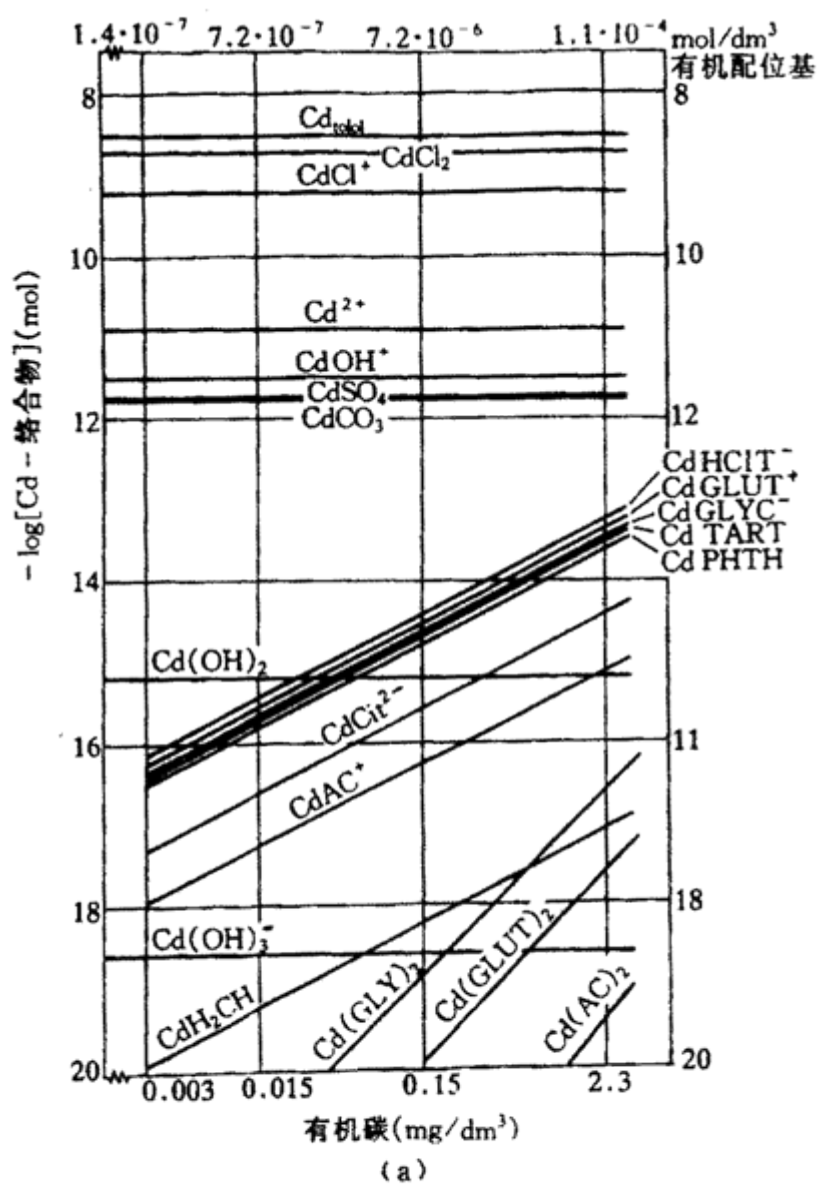


图10.15 Cd(II)和Cu(II)存在形式的分配与加入络合物形成的有机碳间函数关系

(a) 有机络合物的形成对Cd的无机存在形式的影响较小；(b) 有机络合物的形成对

Cu的无机存在形式的影响较大。两图横坐标为有机碳含量

## 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式

海水中固体配位体的存在形式 (P327—328)

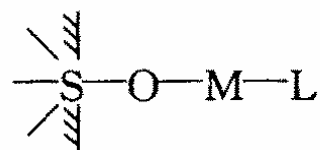
非生物固体配位体

悬浮物、沉积物：金属水合氧化物、黏土矿物

生物固体配位体

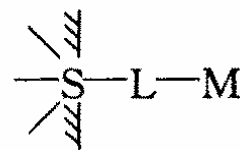
## 四、海水中的络合平衡与金属络合存在形式

### 海水中液-固界面三元络合物存在形式 (P329)

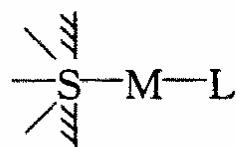


(I型)

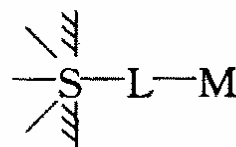
和



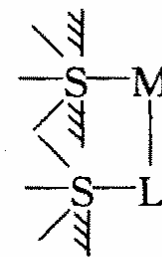
(II型)



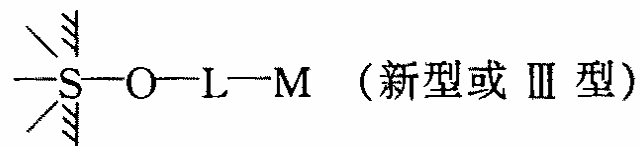
(A)



(B)



(C)



(新型或 III 型)

## § 9-3 海洋化学中的界面作用

海洋中的界面：类型和重要性

一、液—固界面

二、海—气界面和海洋表面微层

三、海—河界面

四、海—生界面

### 海洋中的界面：类型和重要性

“海洋里的化学反应……主要是由界面上发生的现象决定的……，海水被地球上两个最广泛的界面（一个是其上部与大气接触，另一个是其下部与沉积物混在一起）所限制。”（Kocay）

#### 海洋化学研究界面

- （1）液—固界面，如海水—沉积物、海水—悬浮颗粒物界面；
- （2）液—气界面，如海水—大气界面；
- （3）液—液界面，如海水—河水，海水—海底热泉等；
- （4）海水—生物界面。

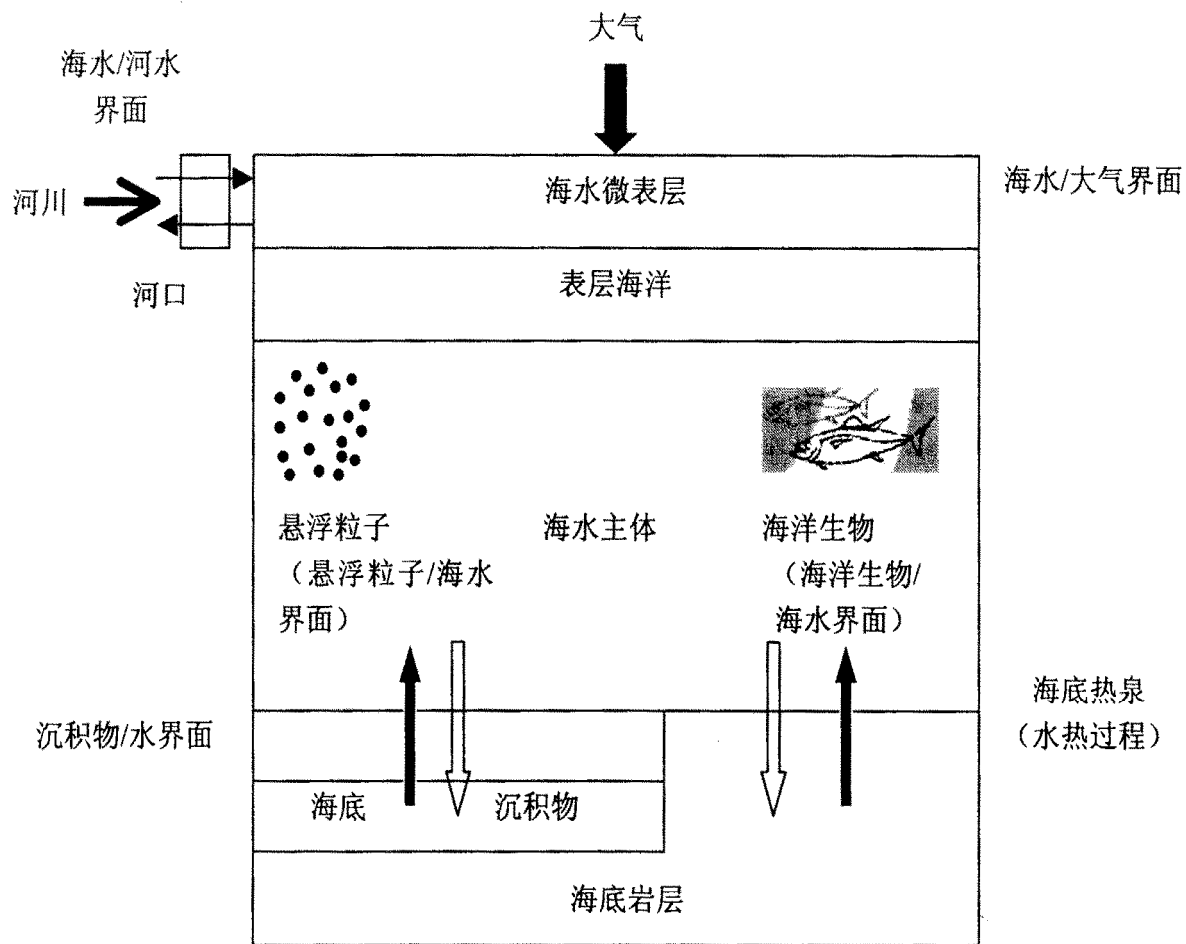


图 5.1 海洋中存在的主要界面示意图

(或参见P41图2.7)

### 一、液—固界面（P322—361，联系海洋物理化学）

#### 1. 海水中固体粒子基本特性（P334—336）

##### 种类

无机粒子：金属氧化物、黏土矿物、 $\text{CaCO}_3$ 等；

有机粒子：腐殖质，浮游生物、细菌等，及其分解物和排泄物等。

含量：0.01 — 500000  $\text{mg dm}^{-3}$

深海      河口

##### 粒度分布

$$n(r) = \frac{dN}{dr} = Ar^{-p}$$

$A$ 、 $p$ ：常数， $dN$ ：单位体积海水中的粒子数，粒径在 $r$ 至 $r+dr$ 之间。



### 一、液—固界面

#### 2. 海水中固体粒子的电荷性质（P336—338）

Neihof和Loeb实验首次报道海水中差不多的固体吸着剂粒子都带负电（电泳淌度结果）。

为什么固体粒子会带负电荷？

一般认为固体粒子吸着有机物所致。固体表面带负电与海水中溶解有机物密切相关，如氨基酸（Liss）、腐殖酸（张正斌等，目前已被普遍接受）。

### 一、液—固界面

#### 3. 吸附等温线和等温式

##### ●吸着、吸附和吸收 (P338)

吸附 (Adsorption) : 被吸附物与吸附剂之间作用发生在吸附剂表面。

吸收 (Absorption) : 被吸附物与吸附剂之间作用而进入吸收剂内。

吸着 (Sorption) : 不能确定界面过程是吸附或吸收时, 统称吸着。

##### ●吸着现象的本质 (P338)

物理吸附 (Van der Waals力, 是长程力)

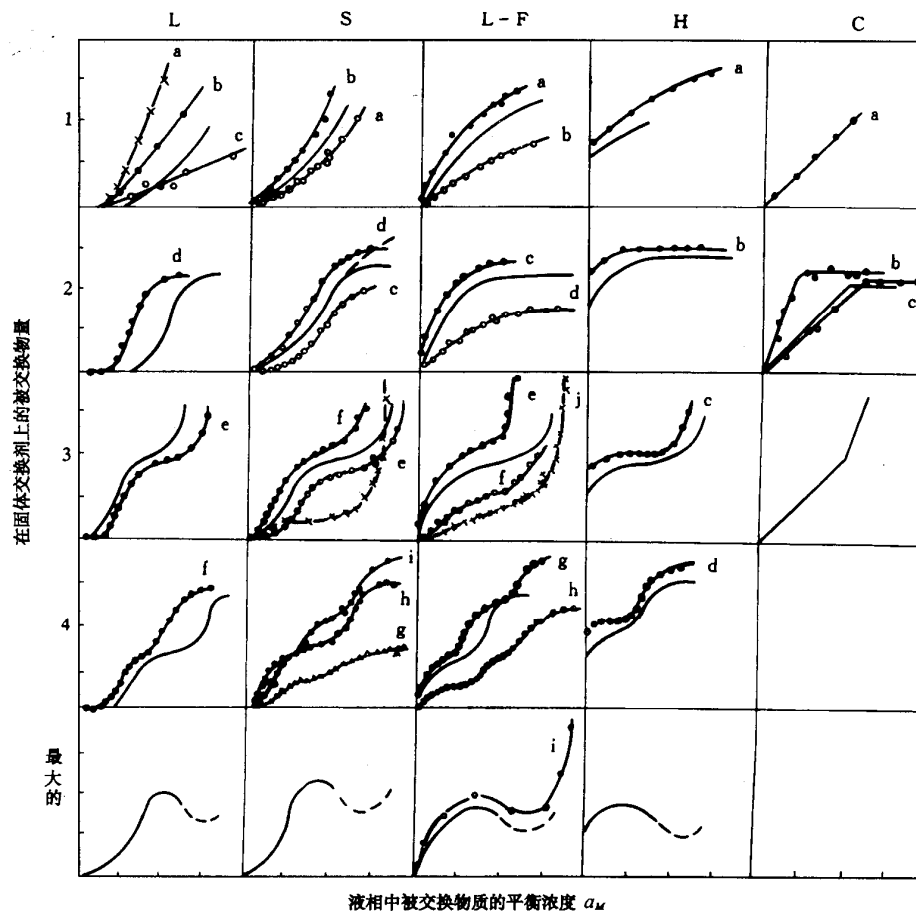
化学吸着 (相互作用能接近于化学键生成能, 近程力)

静电吸附 (带电表面库仑力作用, 是长程力)

# 一、液—固界面

## 3. 吸附等温线和等温式

### ● 吸附等温线和等温式类型 (略, 见P338—345)



## 一、液—固界面

### 4. 影响吸着作用的主要因素

#### ● pH (P345—351)

元素存在形式;

表面电荷;

吸附竞争 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 与微量元素竞争)。

#### ● 其他因素 (P351)

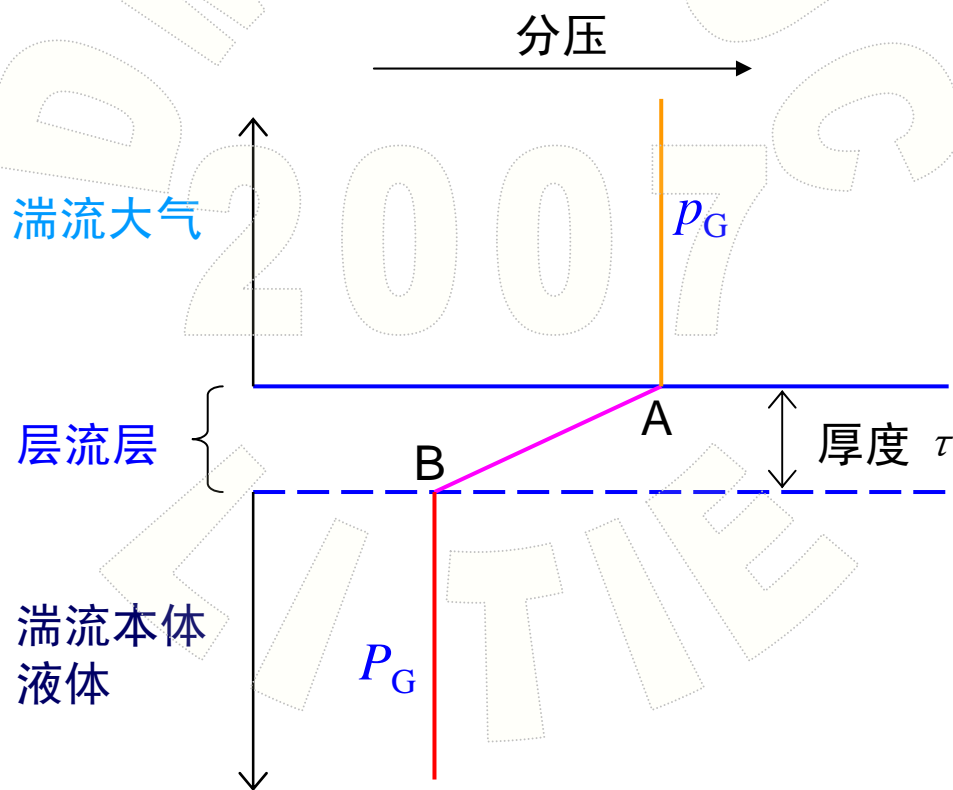
有机物络合效应;

盐度 (离子强度) 效应等。

(P351—361略)

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 1. 海—气交换作用 (见第四章)



## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

海洋表面微层 (Sea Surface Microlayer, SML)

通常被定义为海—气界面至100微米的极薄层 (c.f. 水分子直径  $3 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ , 典型表面活性分子厚度  $3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ; Liss, 1975)。

表面微层的厚度和采样方法有关。大多数取样装置实际上收集的是邻近并包括海—气界面本身的水的薄层。这类表层膜的样品被称为表面微层。

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

#### SML的环境效应 (Hunter, 1997)

- 化学物质和生物通过气泡破裂和气溶胶生成进行海—空 (sea-to-air) 输送;
- 影响海—气交换速率;
- 形成海洋光滑面 (slicks) 和泡沫 (foam);
- 对海洋漂浮生物 (neuston) 可能有害;
- 使毛细波衰减导致海洋平滑。

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

#### SML取样

筛网法（1965）：约150  $\mu\text{m}$ 。

转鼓法（1966）：60~100  $\mu\text{m}$ 。

薄板法（1972）：60~100  $\mu\text{m}$ 。

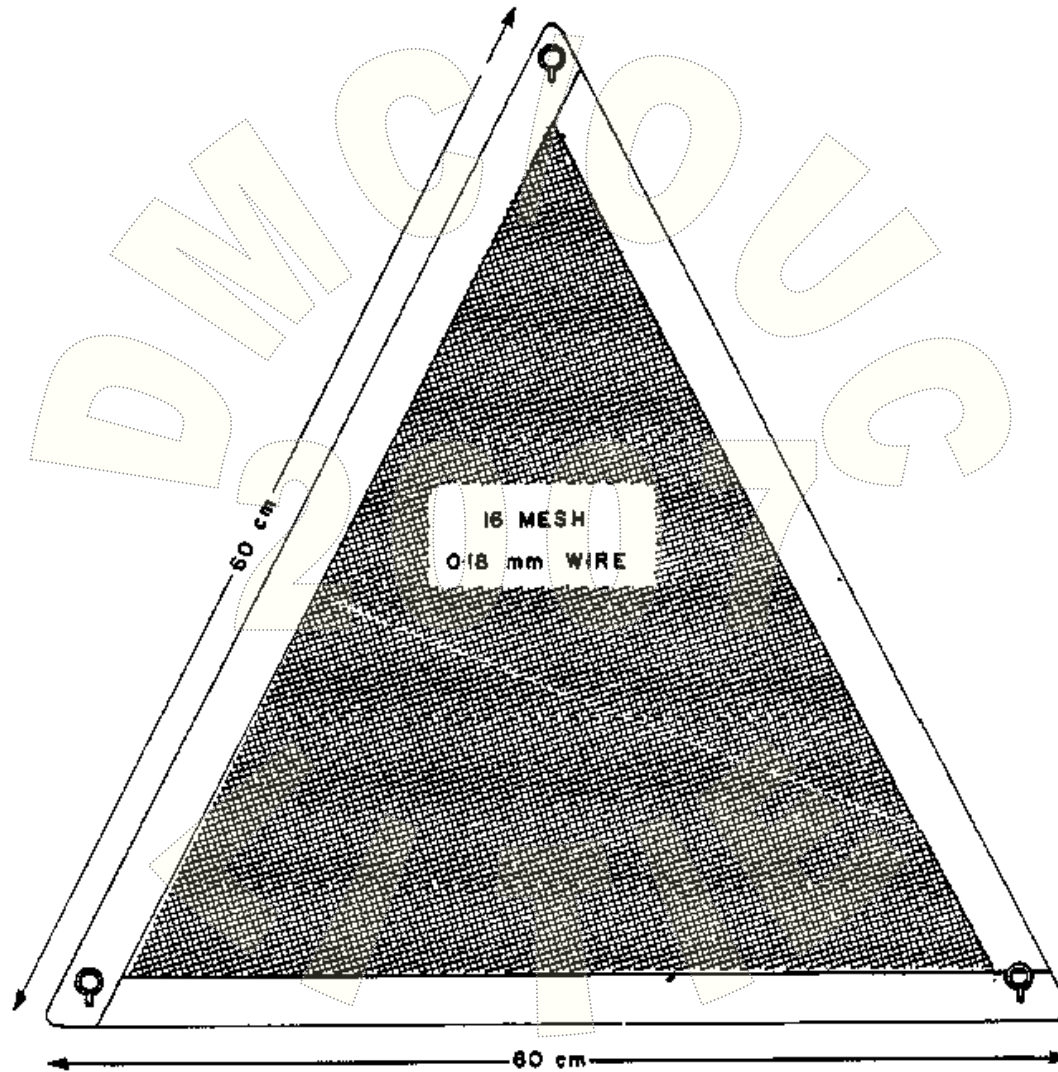
棱镜（1970）：约150  $\mu\text{m}$ 。

聚四氟乙烯钻孔板（1974）：50~100  $\mu\text{m}$ 。

鼓泡（1976）：水泡直径的0.05%。



# Sampling of Sea Surface Microlayer (SML)



Drawing of a triangular surface microlayer sampler for use from the bow of a slowly moving ship.

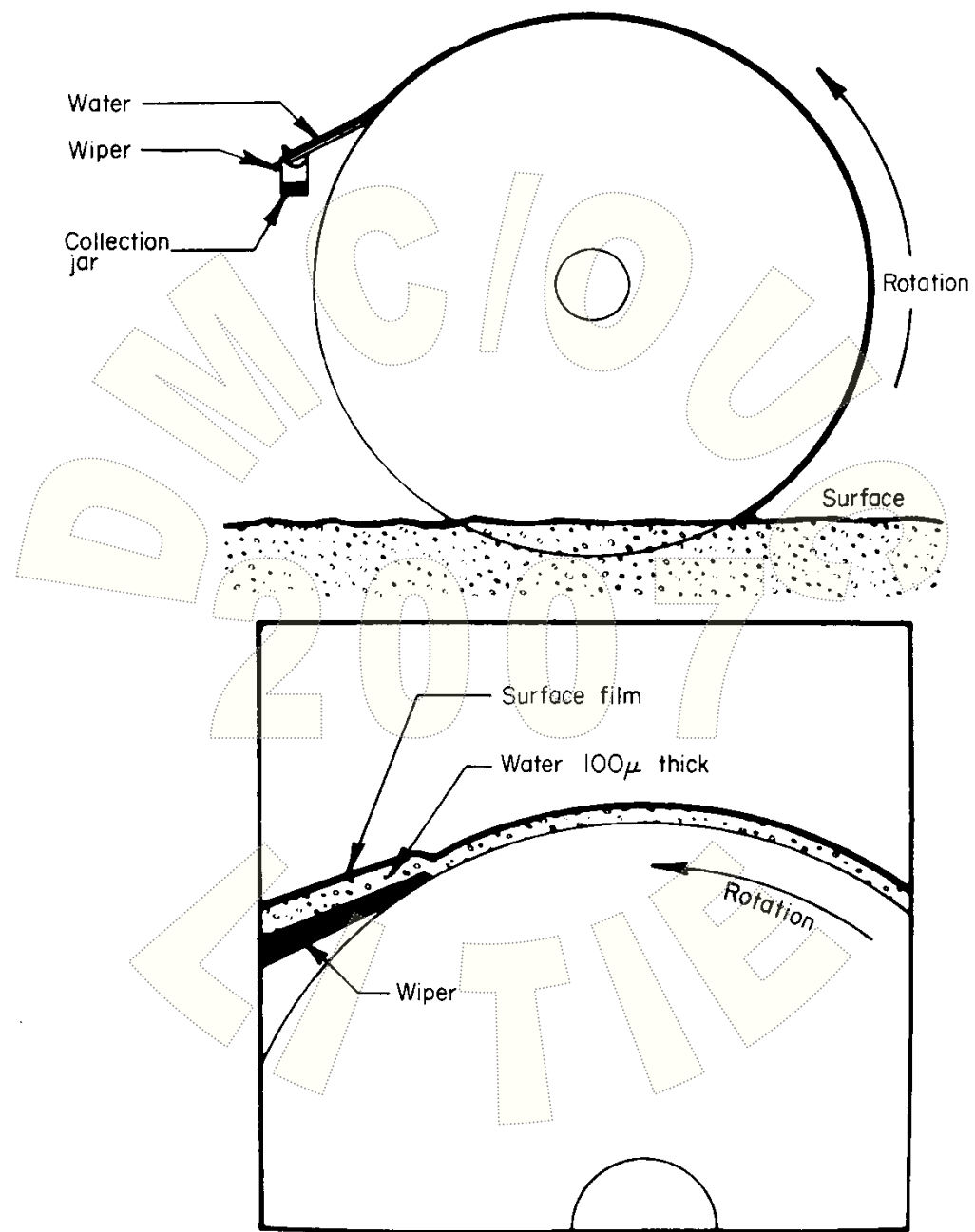


FIG. 10.2. Schematic diagram of the rotating drum microlayer sampler designed by Harvey (1966). (Reprinted with permission from American Society of Limnology and Oceanography).

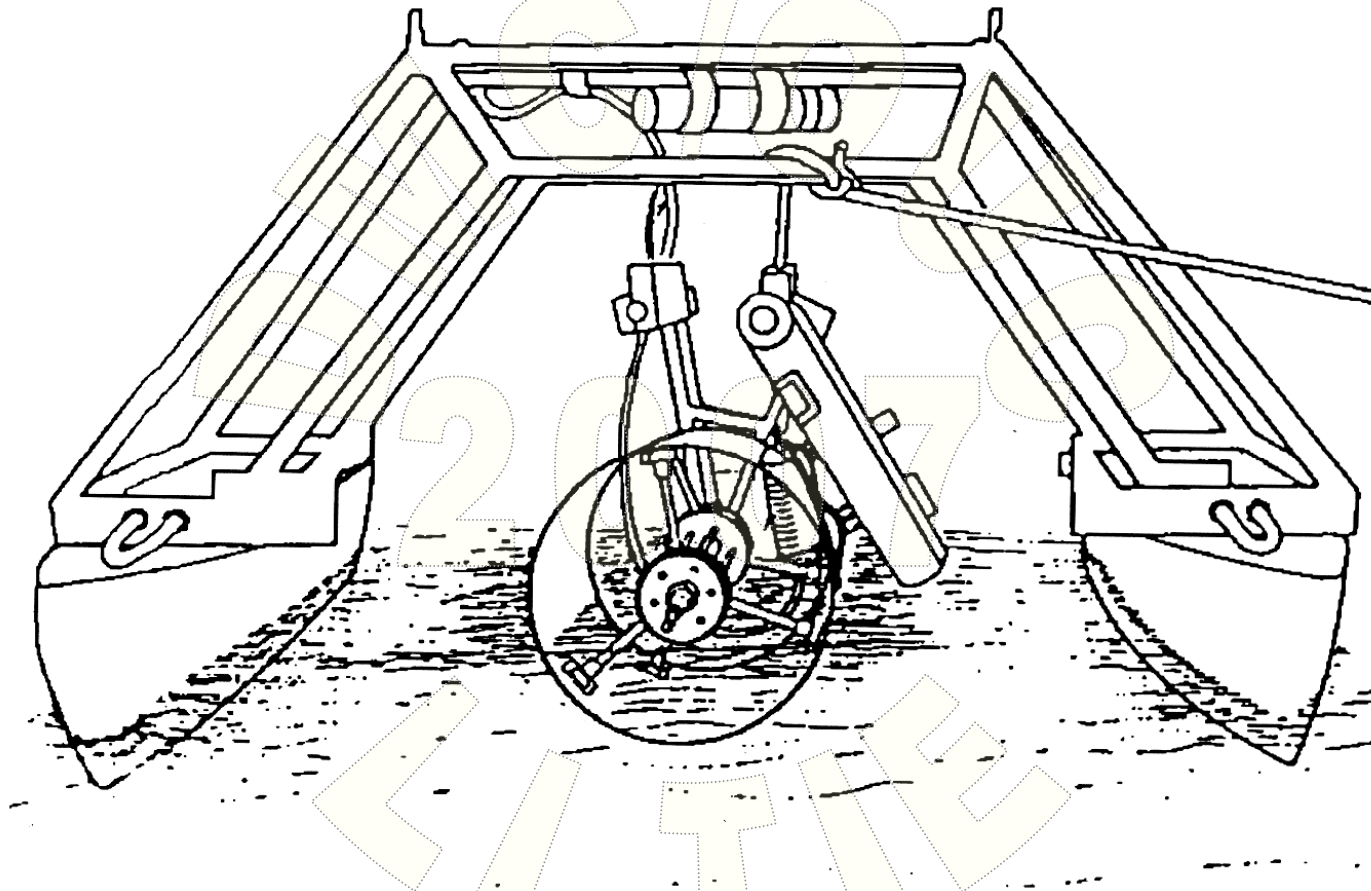
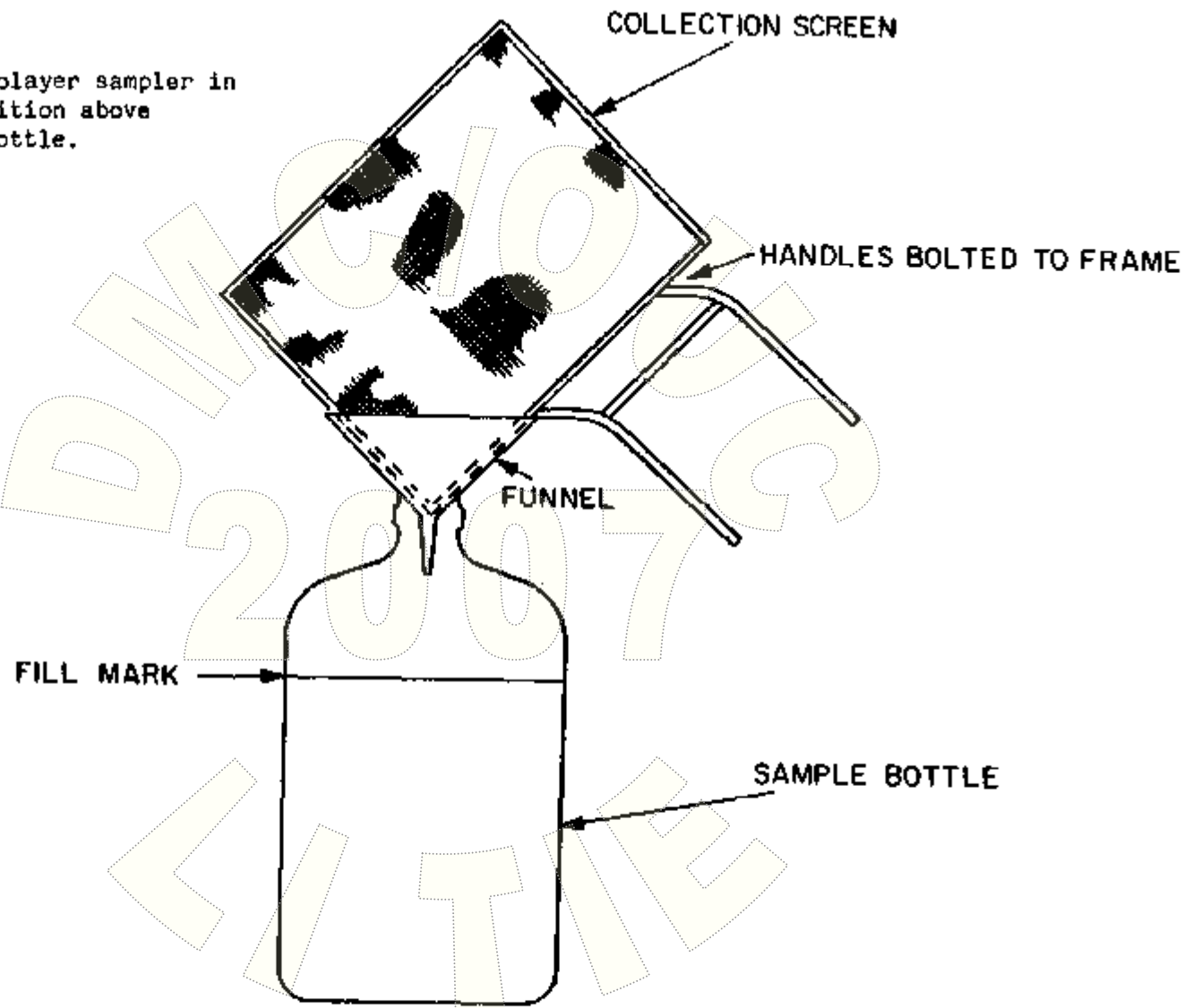


Figure 9.1. Schematic front-end view of the SCUMS microlayer sampling device (reproduced from Carlson *et al.*, 1988).

Figure 1. Surface microlayer sampler in draining position above collection bottle.



SEA - SURFACE COLLECTION ASSEMBLY  
IN DRAINING POSITION

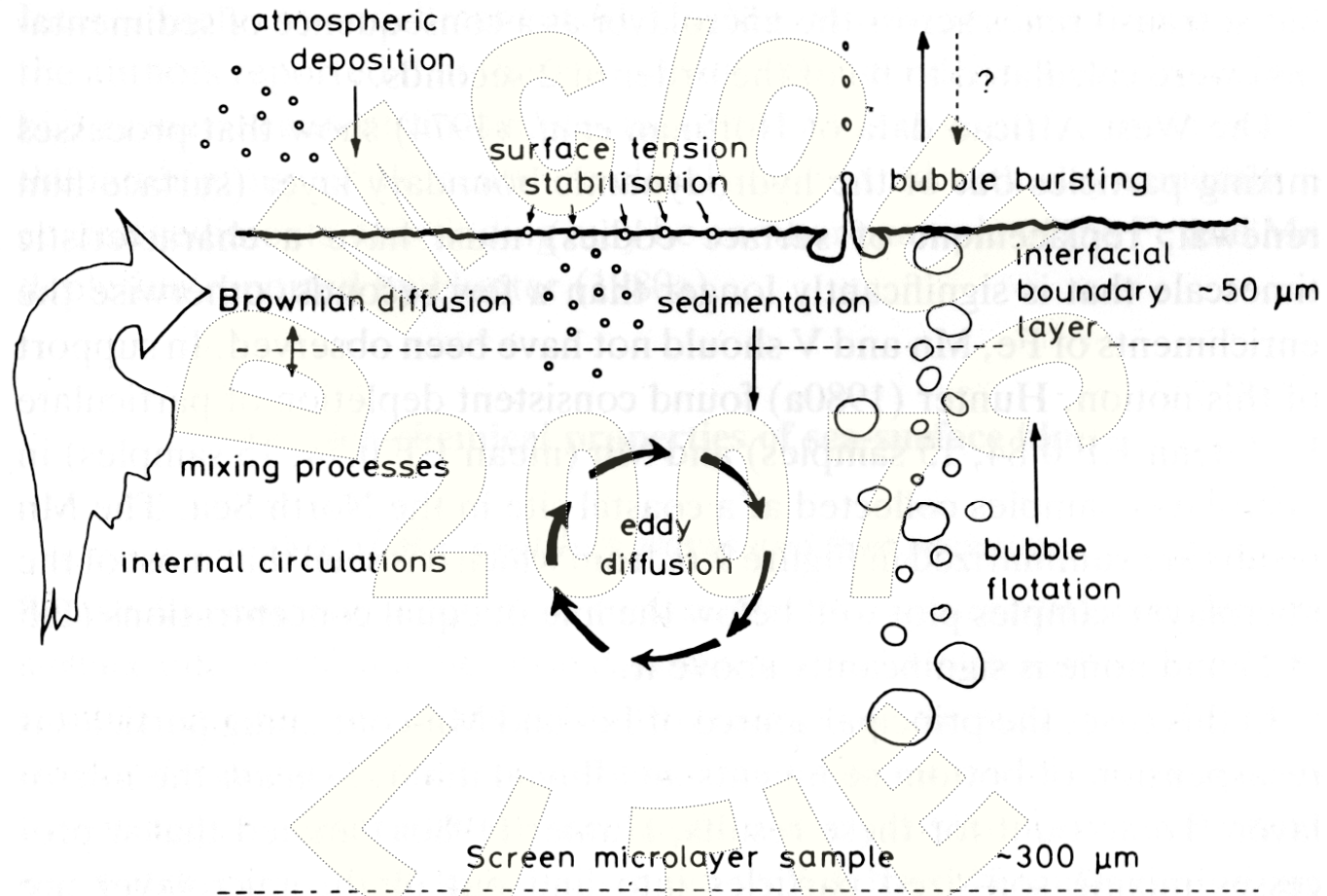


Figure 9.5. Conceptual model for processes affecting particulate material in the microlayer (reproduced from Hunter, 1980a).

### 二、海—气界面和海洋表面微层

#### 2. 海洋表面微层

##### 表面吸附现象

溶液表面浓度 ( $C_{\text{SML}}$ ) 与溶液本体浓度 ( $C_{\text{bulk}}$ ) 或SML以下浓度不同的现象即**表面吸附**。

有机物和叶绿素等在SML中的分布遵循Gibbs吸附定律，即

- 有机物和叶绿素等在SML中富集，发生表面正吸附；
- SML中有机物的  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_i}\right)$  是负值，与Gibbs溶液吸附定律一致。

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

表面吸附现象

#### ①有机物质：

- SML中DOC、DON和DOP平均富集1.1~2.9倍。
- SML中POC富集因数比DOC更大，表明固体微粒在有机物富集中起重要作用。
- 转鼓法和平板玻璃取样的富集因数比筛网法高（可能与取样厚度有关）。
- 类脂、氨基酸、蛋白质、烃类、糖类等有机物在SML中的富集因数与DOC一致。

#### ②叶绿素-*a*在SML中富集。机理较复杂，尚待研究。

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

表面吸附现象

Gibbs吸附定律 (Gibbs; 1876)

表面张力 $\gamma$ 、溶液本体活度 $a_i$ 和表面吸附量 $\Gamma_i^{(1)}$ 关系为

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^{(1)} RT d \ln a_i$$

$$\Gamma_i^{(1)} = - \frac{C_i}{2.303RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_i} \right)_T$$

$$\Gamma_i^{(1)} \begin{cases} +, \text{ 正吸附 (表面活性物质, 有机质、叶绿素)} \\ -, \text{ 负吸附 (非表面活性物质, 无机盐)} \end{cases}$$

海洋微表层中无机物Gibbs吸附的**反常现象** (P363—364)



## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

#### SML多层模型

“海水物理-化学性质突变层”

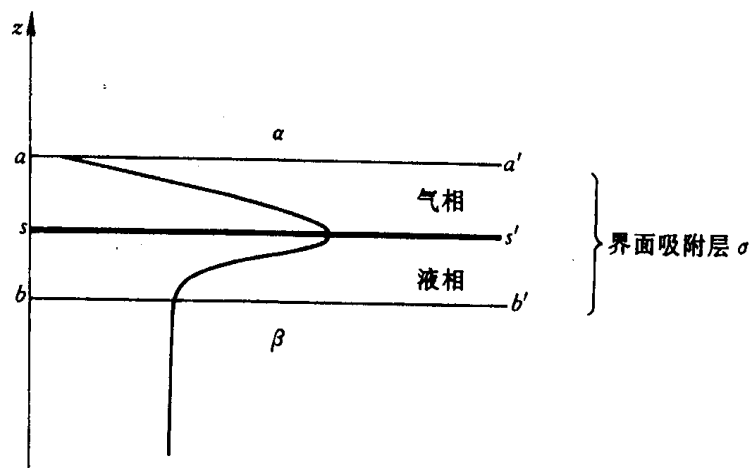


图11.17 Gibbs 吸附定理和三层模型

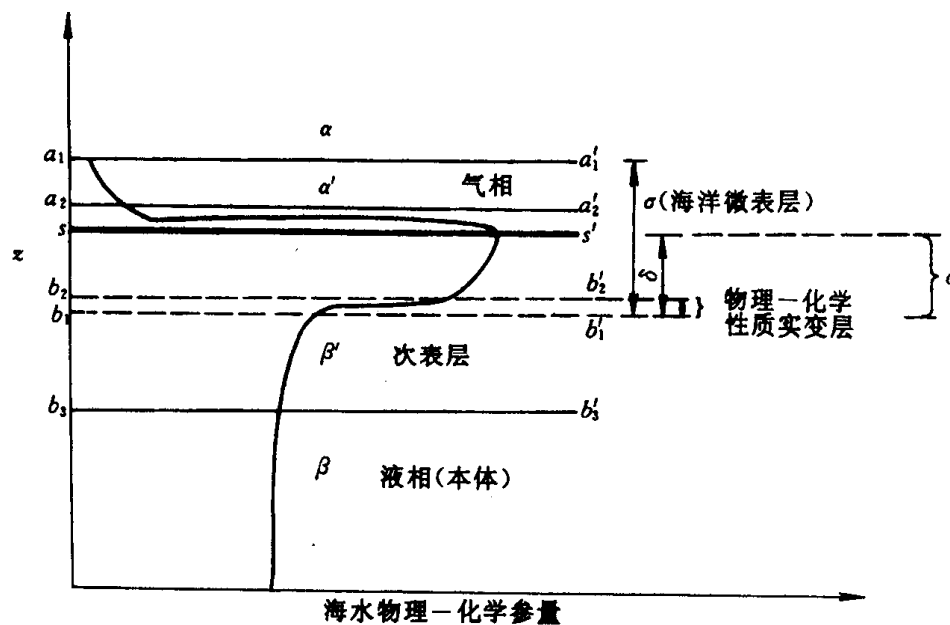


图11.18 Gibbs 吸附定理和多层模型

## 二、海—气界面和海洋表面微层

### 2. 海洋表面微层

#### SML厚度测定

**实验测定：**基于“海水物理-化学性质突变层”测定（P366）

异位法：

由采样厚度—海水物理-化学性质关系确定， $50 \pm 10 \mu\text{m}$ 。

原位法：以pH微电极/超微游标移动装置（步进 $2.5 \mu\text{m}$ ）测定。

自海水本体→次表层→物理-化学突变层→SML→海水-大气界面  
测定pH值。

以深度—pH关系确定在 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ 处存在“海水物理-化学性质突变层”，求得SML的厚度。

### 二、海—气界面和海洋表面微层

#### 2. 海洋表面微层

SML厚度测定

基于扩散定律和同位素法测定

$$F_g = D_g \frac{c_g(\text{top}) - c_g(\text{bottom})}{Z}$$

已知气体 $g$ 扩散系数 $D_g$ ，测得SML上下的气体浓度或同位素比值，求算扩散层厚度。如

$^{14}\text{C}$ 法（P366—367）：约 $40\ \mu\text{m}$ 。

Rn法（P367—368）：大西洋南北温带 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ ，赤道 $20\sim 80\ \mu\text{m}$ ，南极 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ （太平洋结果类似）。

## 三、液—液界面

### 1. 海—河界面

举例说明化学海洋中哪些作用或过程与海—河界面有关？

（回顾第二章“海洋中物质的来源”）

### 三、液—液界面

#### 2. 海水—热流界面

什么是洋中脊水热流（Hydrothermal vent; 热泉, hot spring）？

海底扩张中心附近岩浆房接近海底，海水沿岩石缝隙下渗至岩浆房被加热（约300—400℃）而引起对流，被加热的海水与玄武岩发生化学作用，溶解各种金属矿物，经对流被带出。热液从海底喷口喷出形成热泉。

热液与海水有何不同？

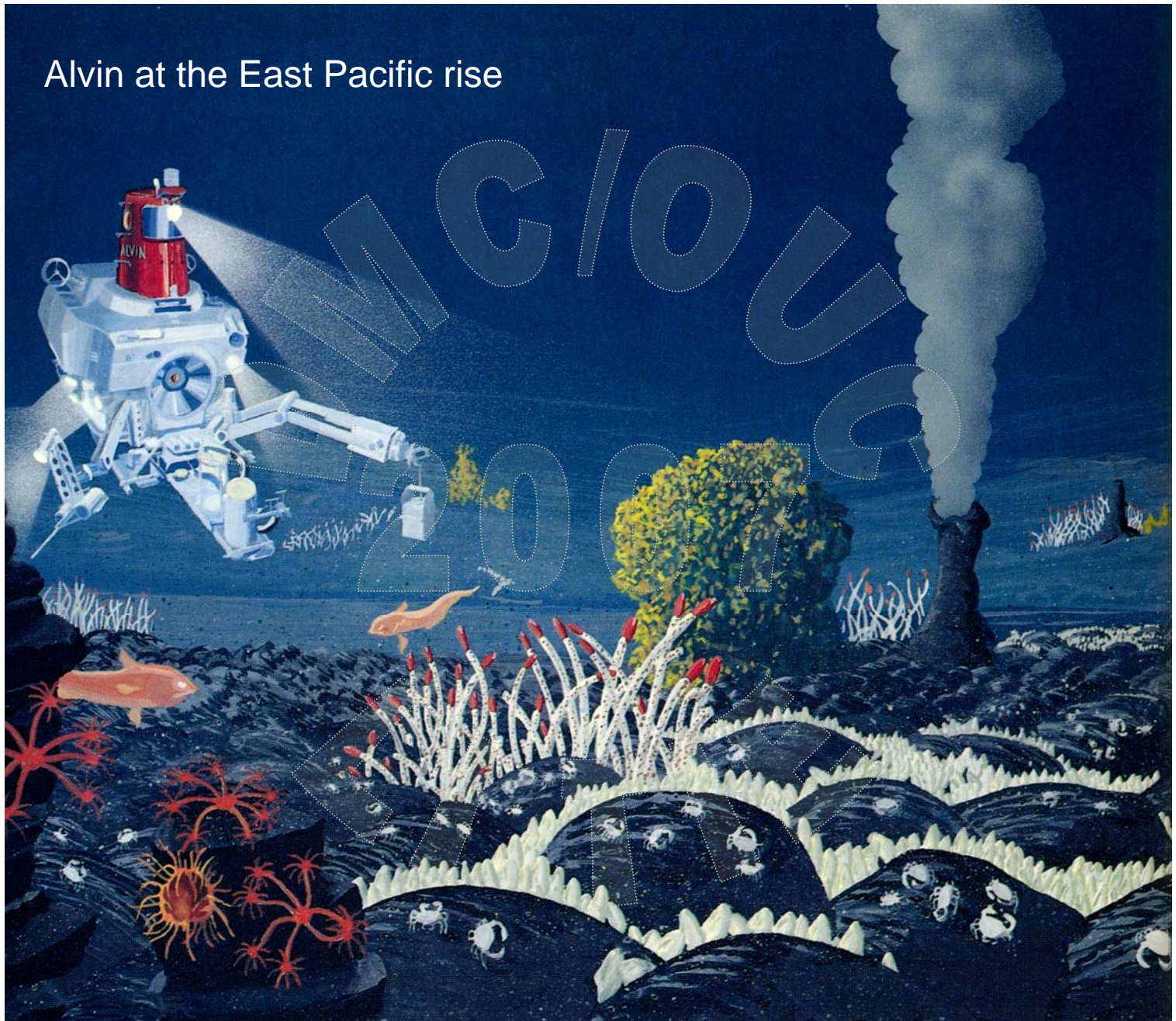
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ ；酸性；

富含Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Sn、Mn等元素；

与海水相遇冷却形成热液矿床（烟囱）；

有热液生物群落。

Alvin at the East Pacific rise



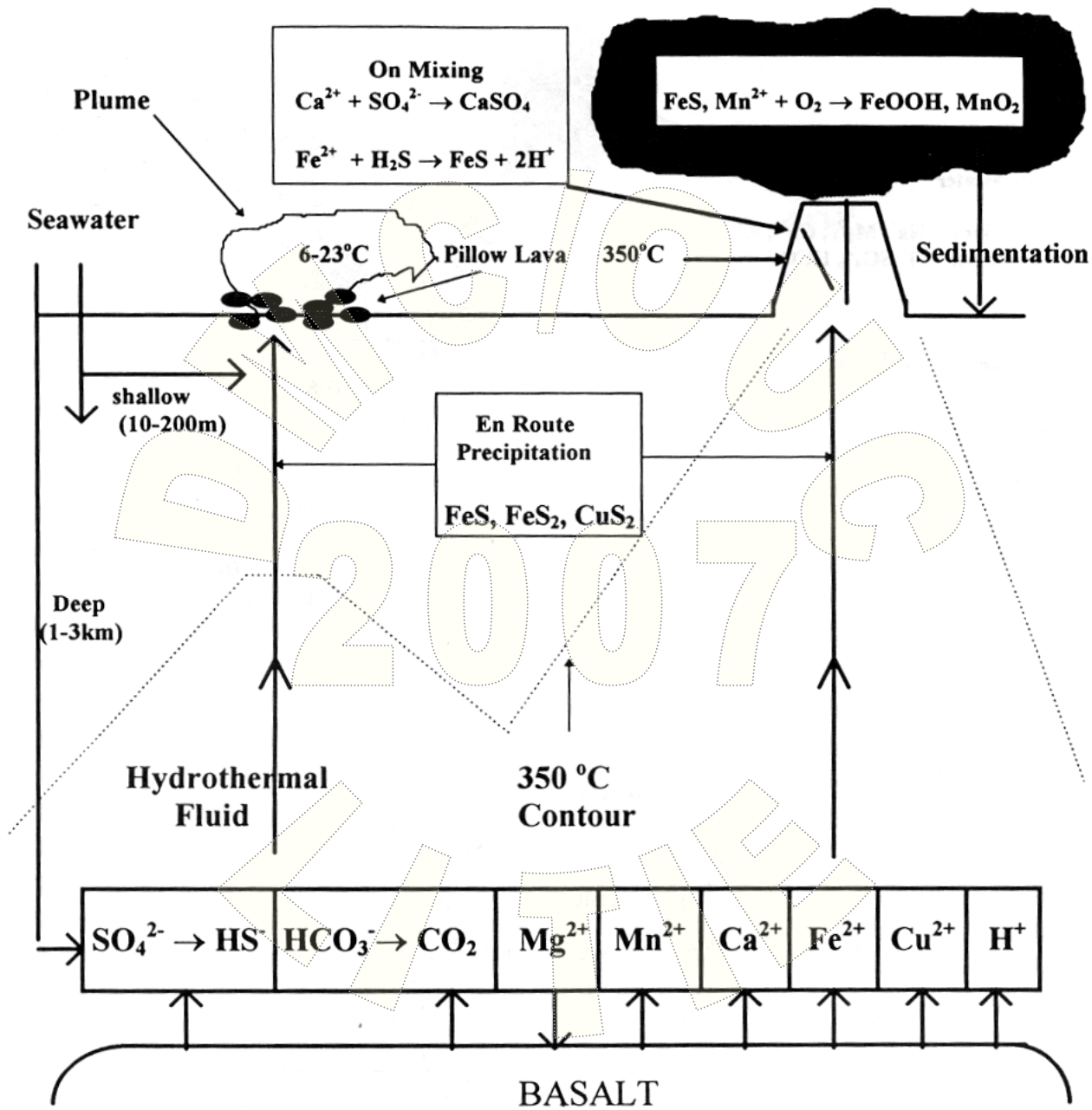


FIGURE 10.18. Schematic diagram showing the inorganic processes occurring at a vent site.

## 四、海水—生物界面

举例说明化学海洋学中哪些作用或过程与海水—生物界面有关？



## § 9-4 海洋生物地球化学循环与全球变化

全球环境变化  
中海洋的作用

- ① 海洋环境生态问题；
- ② 海洋在环境长期变化中的作用。

化学海洋学的  
作用

- ① 从元素全球生物地球循环的角度，了解元素在海洋、大陆岩石圈和沉积物圈，生物圈和大气圈四个储圈中的分布，以及各储圈之间的元素通量和迁移。
- ② 对全球变化进行模拟计算。

## § 9-4 海洋生物地球化学循环与全球变化

### 一、元素全球循环与海洋生物地球化学循环

碳循环

生物泵

氮循环

磷循环

硫循环

金属元素的循环

### 二、全球变化



# ● The global rock cycle

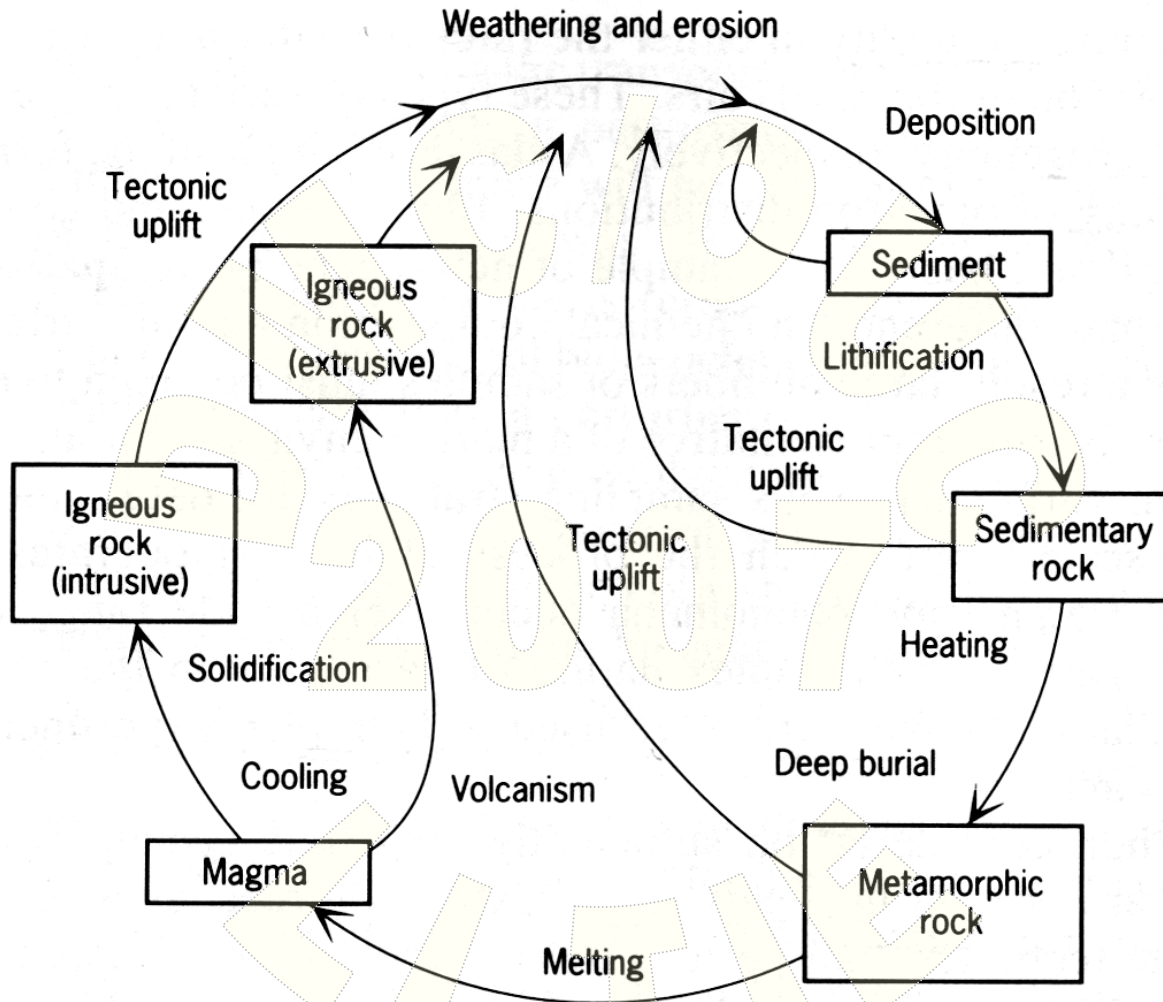
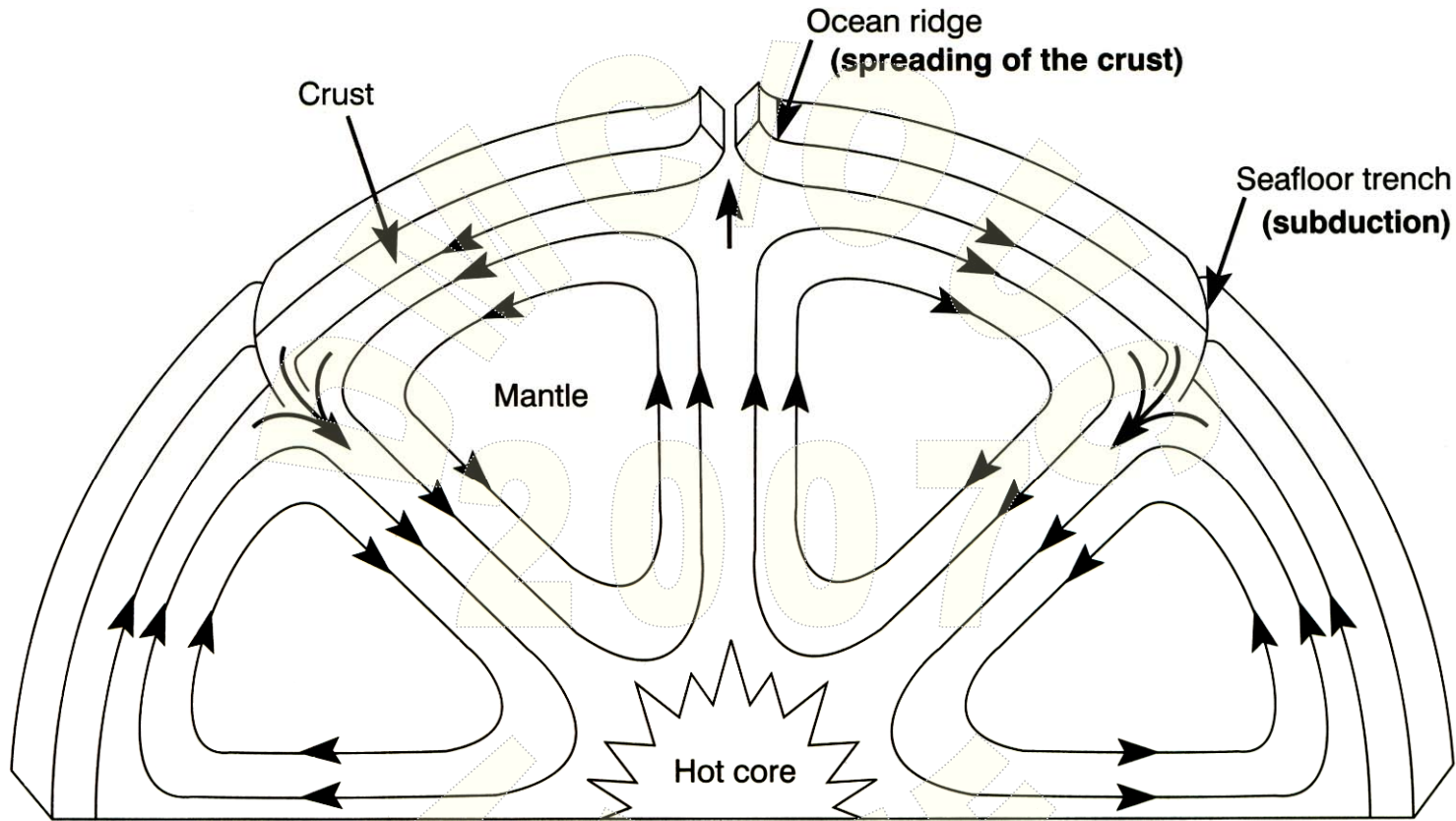
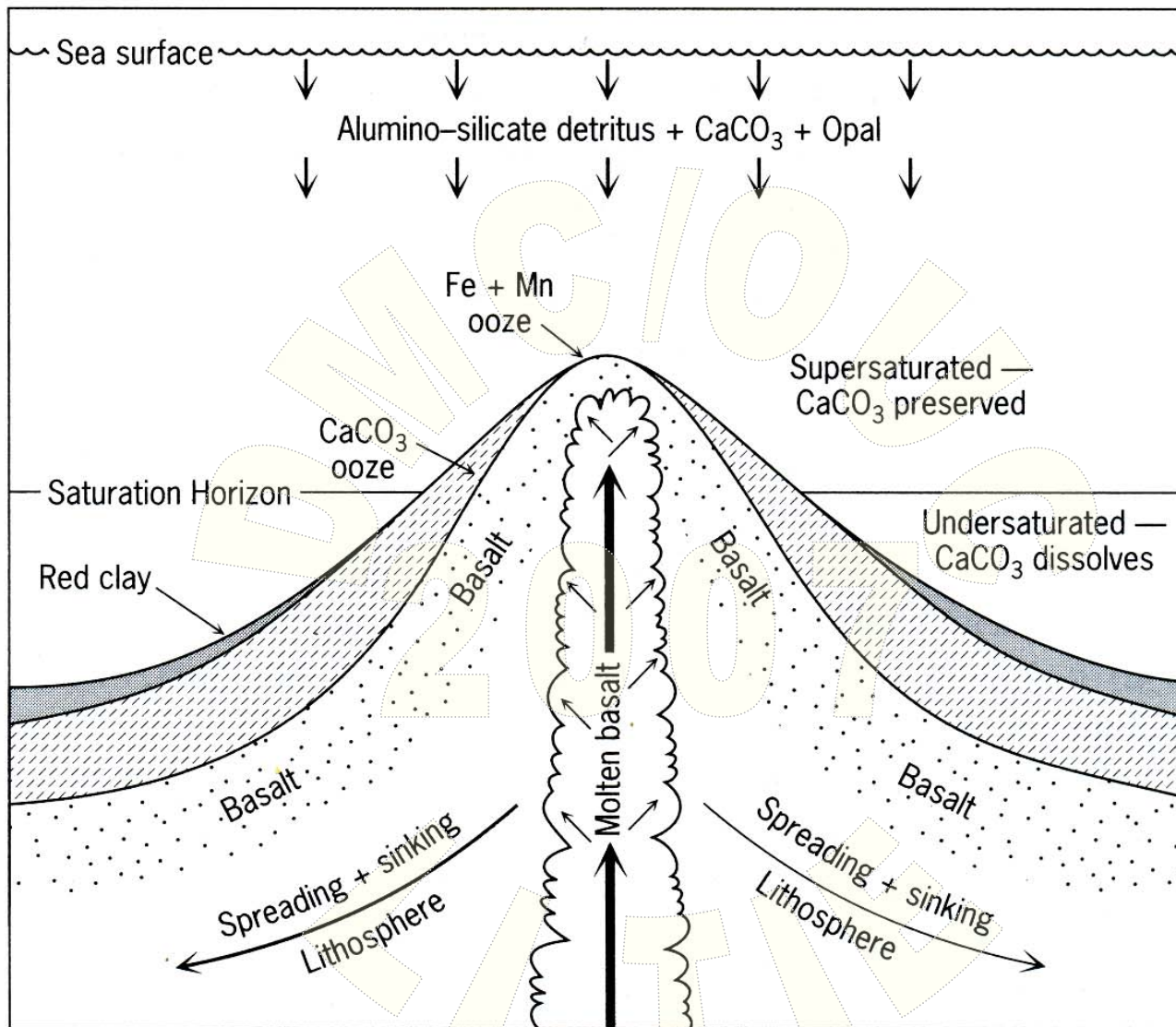


FIGURE 1.2. The global rock cycle.



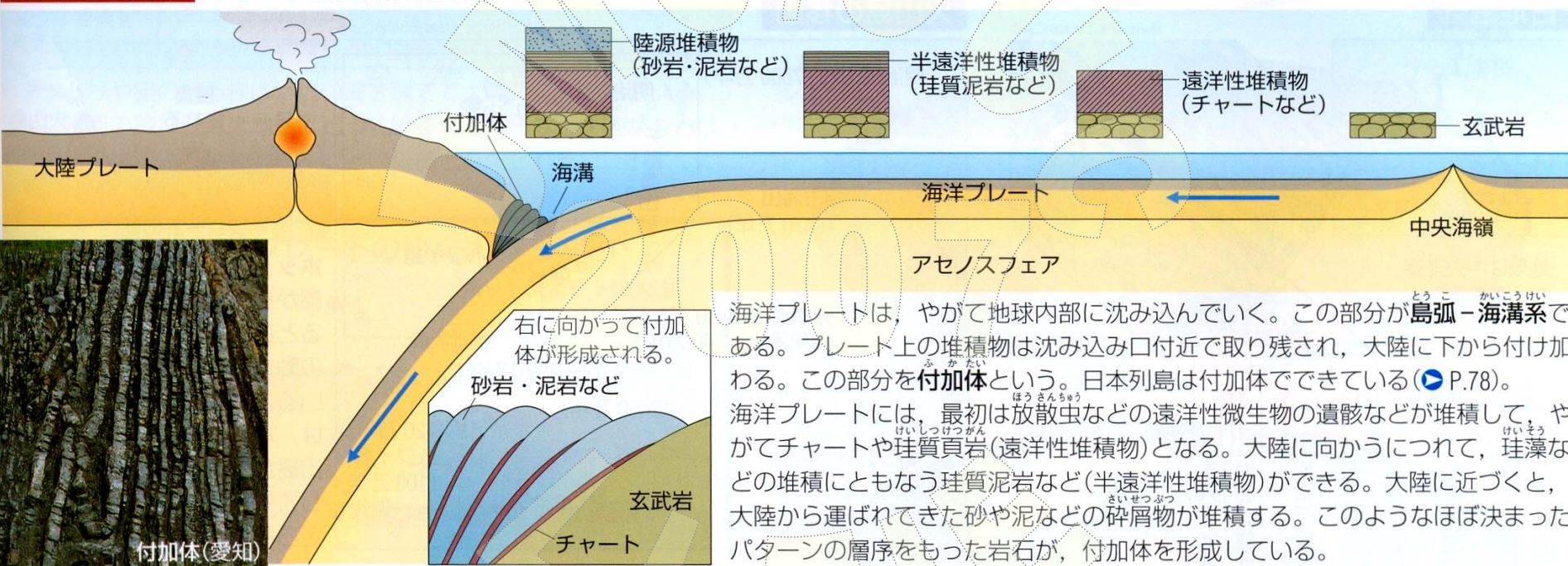
**FIGURE 2.4**

One scheme of convection cells postulated for the interior of Earth leading to upwelling currents below midocean ridges and downwelling currents at subduction zones (e.g., trenches).



**FIGURE 15.12.** Sequence of sediment types that accumulate as seafloor spreading causes the oceanic crust to subside over time. *Source:* From *Chemical Oceanography*, W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace and Jovanovich, Publishers, Orlando, FL, p. 52. Reprinted by permission.

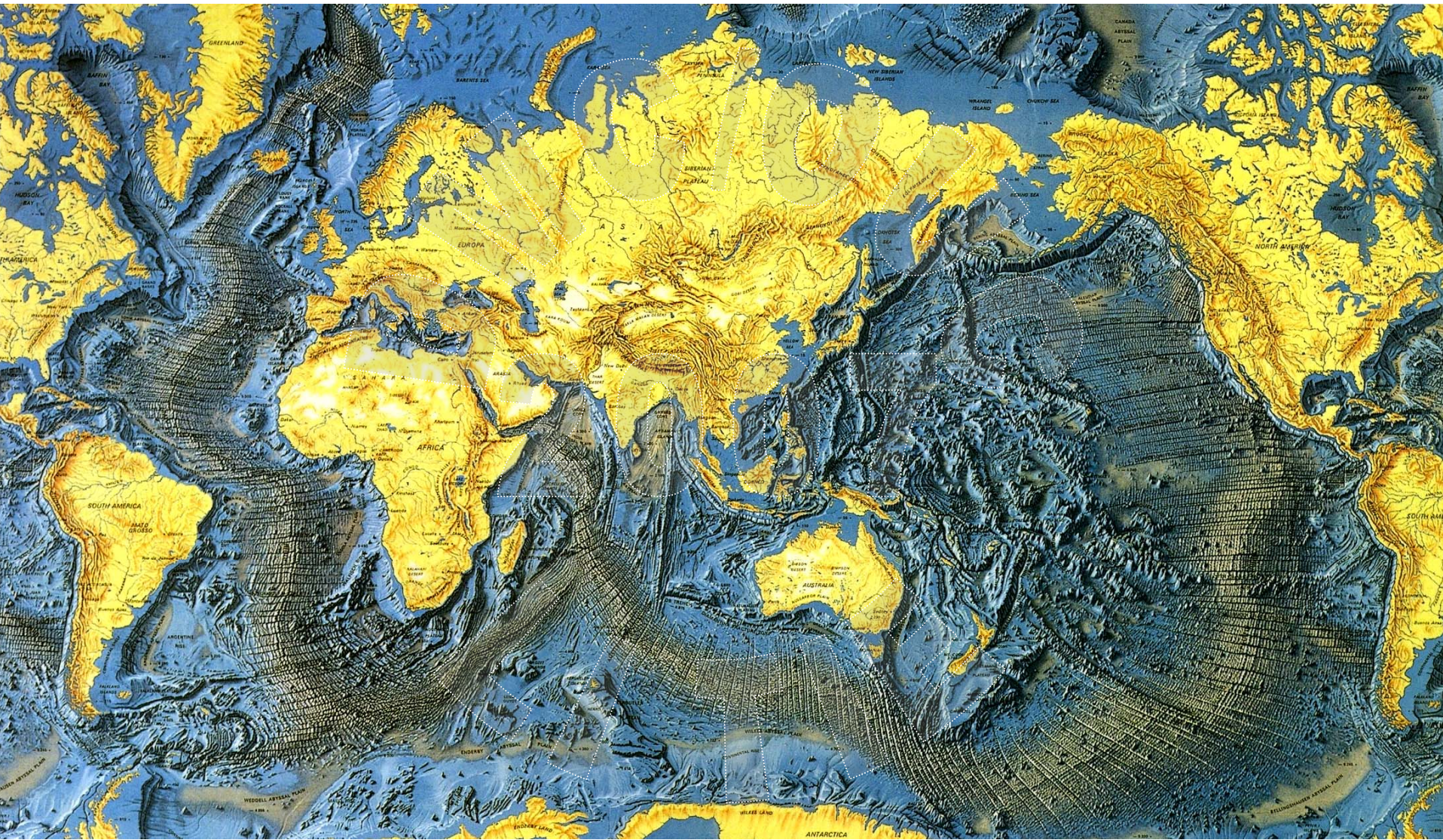
# 島弧-海溝系 プレートが沈み込むところ



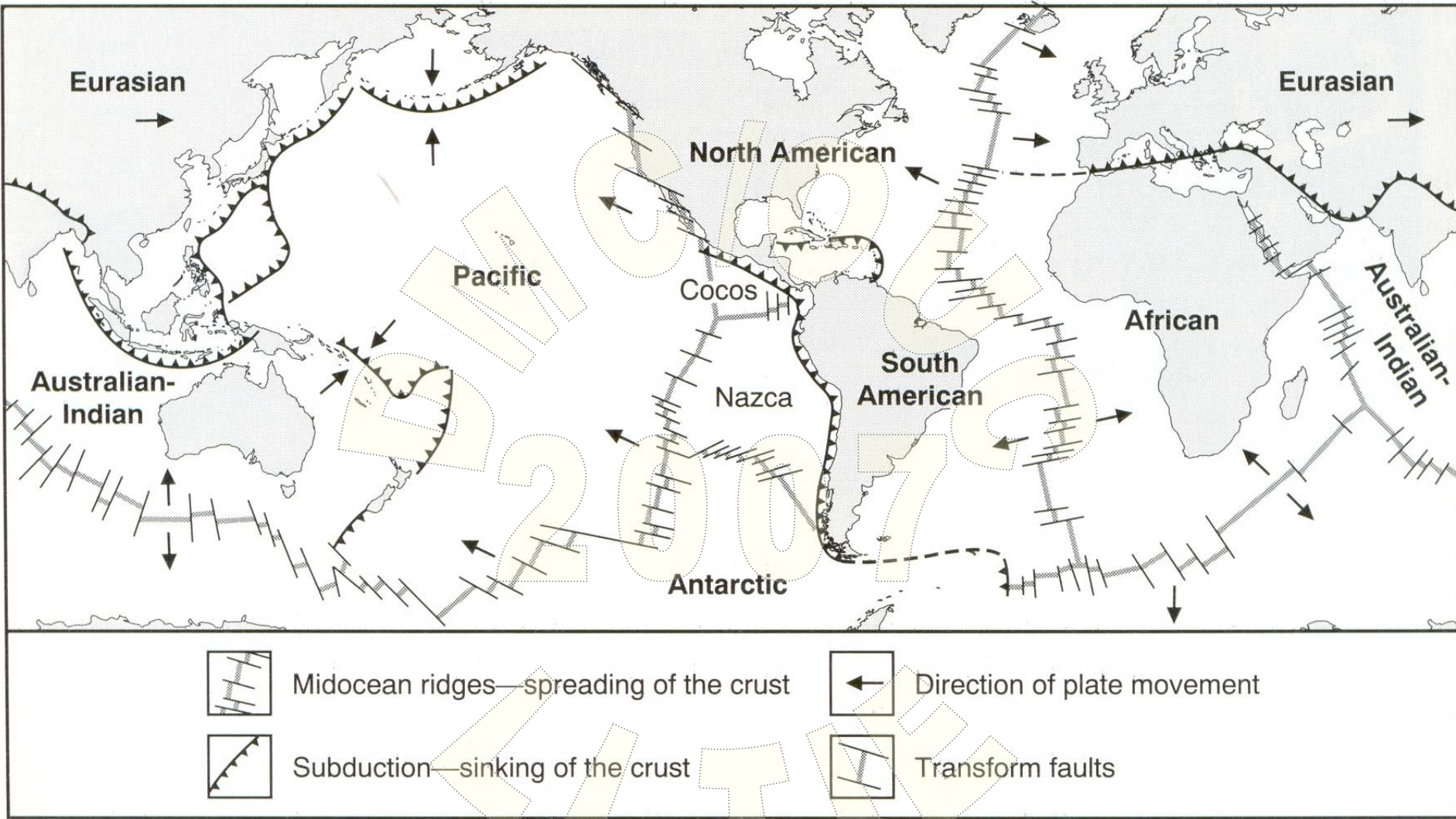
付加体(愛知)

右に向かって付加体  
が形成される。  
砂岩・泥岩など  
玄武岩  
チャート

海洋プレートは、やがて地球内部に沈み込んでいく。この部分が<sup>とうこ</sup>島弧-<sup>かいこうけい</sup>海溝系である。プレート上の堆積物は沈み込み口付近で取り残され、大陸に下から付け加わる。この部分を<sup>ふかたい</sup>付加体という。日本列島は付加体でできている (P.78)。海洋プレートには、最初は<sup>ほうさんちゅう</sup>放散虫などの遠洋性微生物の遺骸などが堆積して、やがてチャートや<sup>けいしつげつがん</sup>珪質頁岩(遠洋性堆積物)となる。大陸に向かうにつれて、珪藻などの堆積ともなう珪質泥岩など(半遠洋性堆積物)ができる。大陸に近づくと、大陸から運ばれてきた砂や泥などの<sup>さいせつぶつ</sup>碎屑物が堆積する。このようなほぼ決まったパターンの層序をもった岩石が、付加体を形成している。







**FIGURE 2.2**

Major lithospheric plates of Earth and regions of generation and spreading of crust (mid-ocean ridges) and destruction and sinking of crust (subduction zones).

(After Chiras, 1988.)

# ● The global water cycle

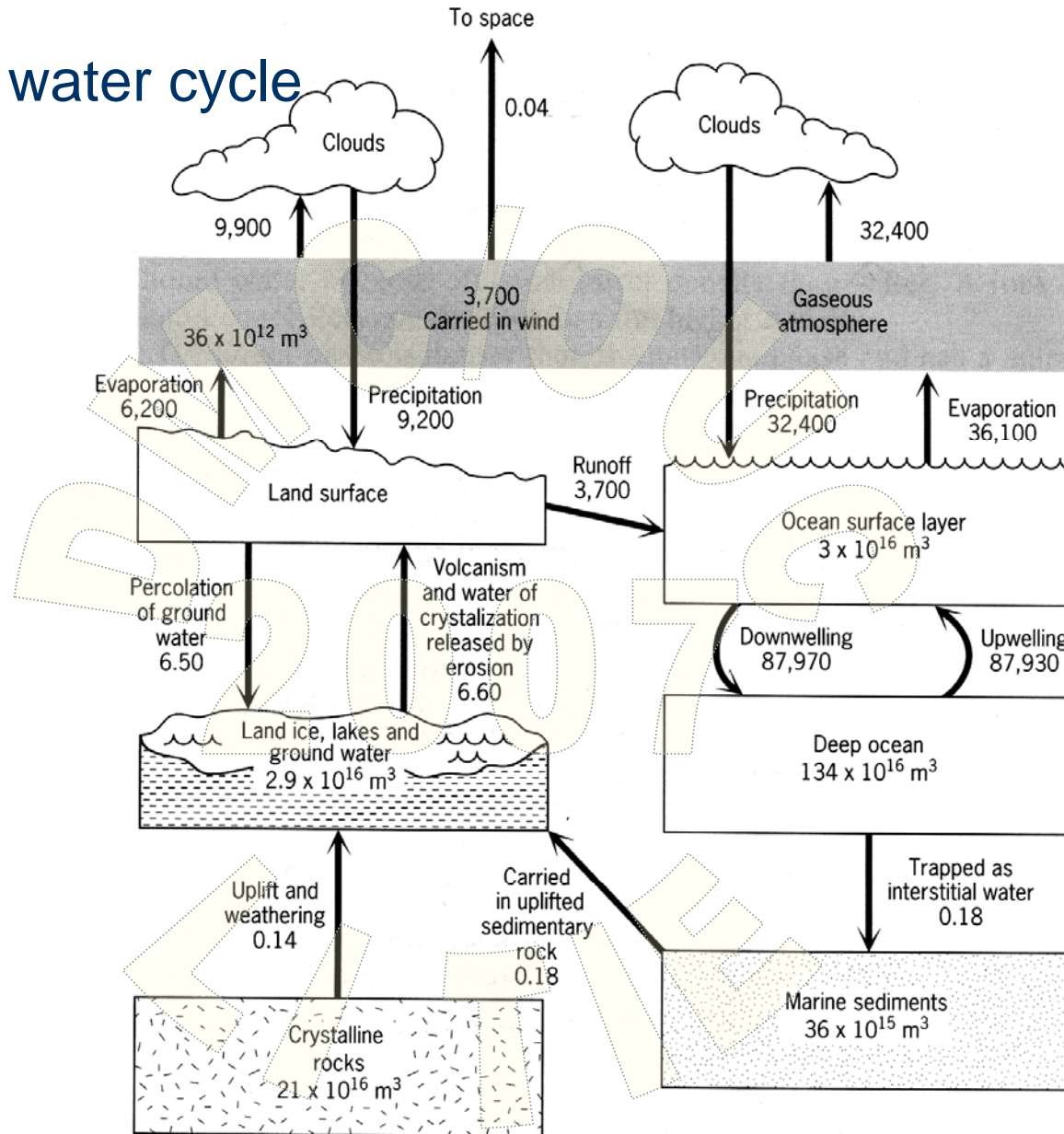
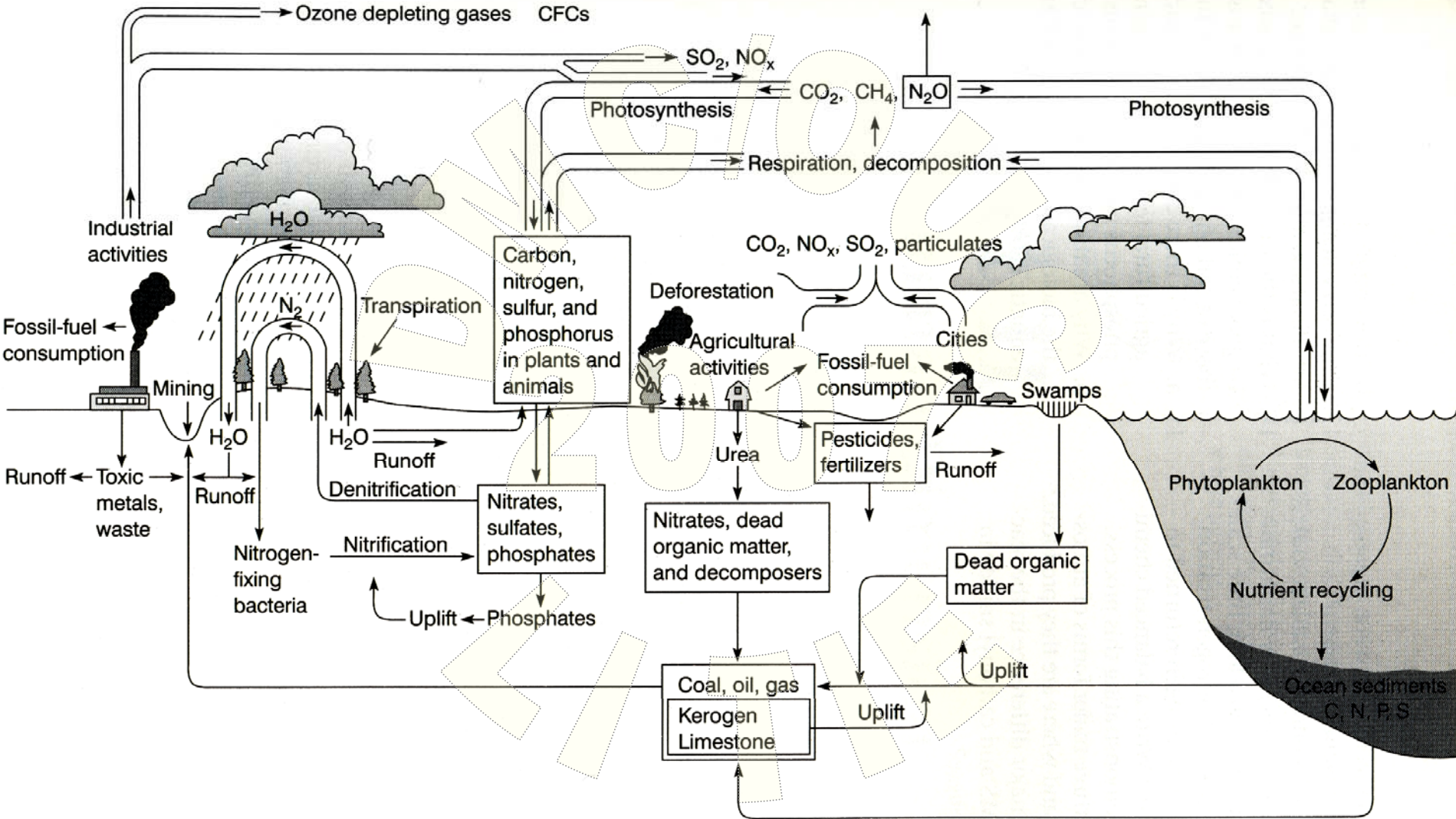


FIGURE 2.1. The hydrological cycle in  $10^{10} \text{ m}^3/\text{y}$ . Source: From *The World Ocean: An Introduction to Oceanography*, W. A. Anikouchine and R. W. Sternberg, copyright © 1981 by Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, p. 126. Reprinted by permission.

# ● The global element cycles: C, N, S and P



**FIGURE 5.10**

A summary diagram of the biogeochemical cycles of the key elements carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus. The cycling of these elements is critical to the maintenance of life.

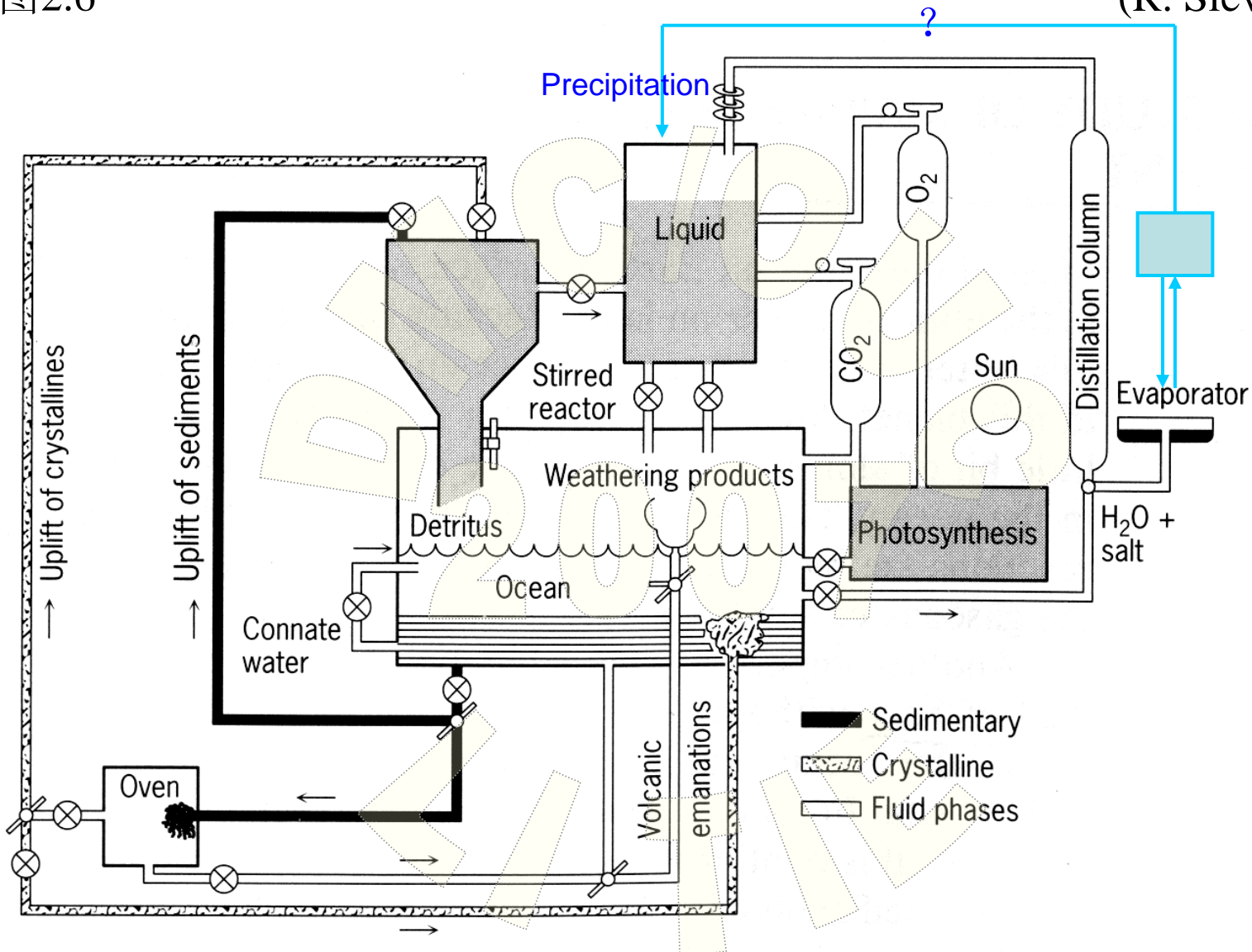


FIGURE 1.1. The crustal-ocean factory. Source: From R. Siever, reprinted with permission from *Sedimentology*, vol. 11, p. 21, copyright © 1968 by Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.

## 一、元素全球循环与海洋生物地球化学循环

### 1. 物质/元素循环

#### 海洋生物地球化学循环

贮库

元素存在形态/形式

循环/转移过程（有哪些重要过程？）

#### 元素全球循环与海洋生物地球化学循环

- 碳循环
- 氮循环
- 磷循环
- 硫循环
- 金属元素循环

# ● Processes: spatial and temporal scales

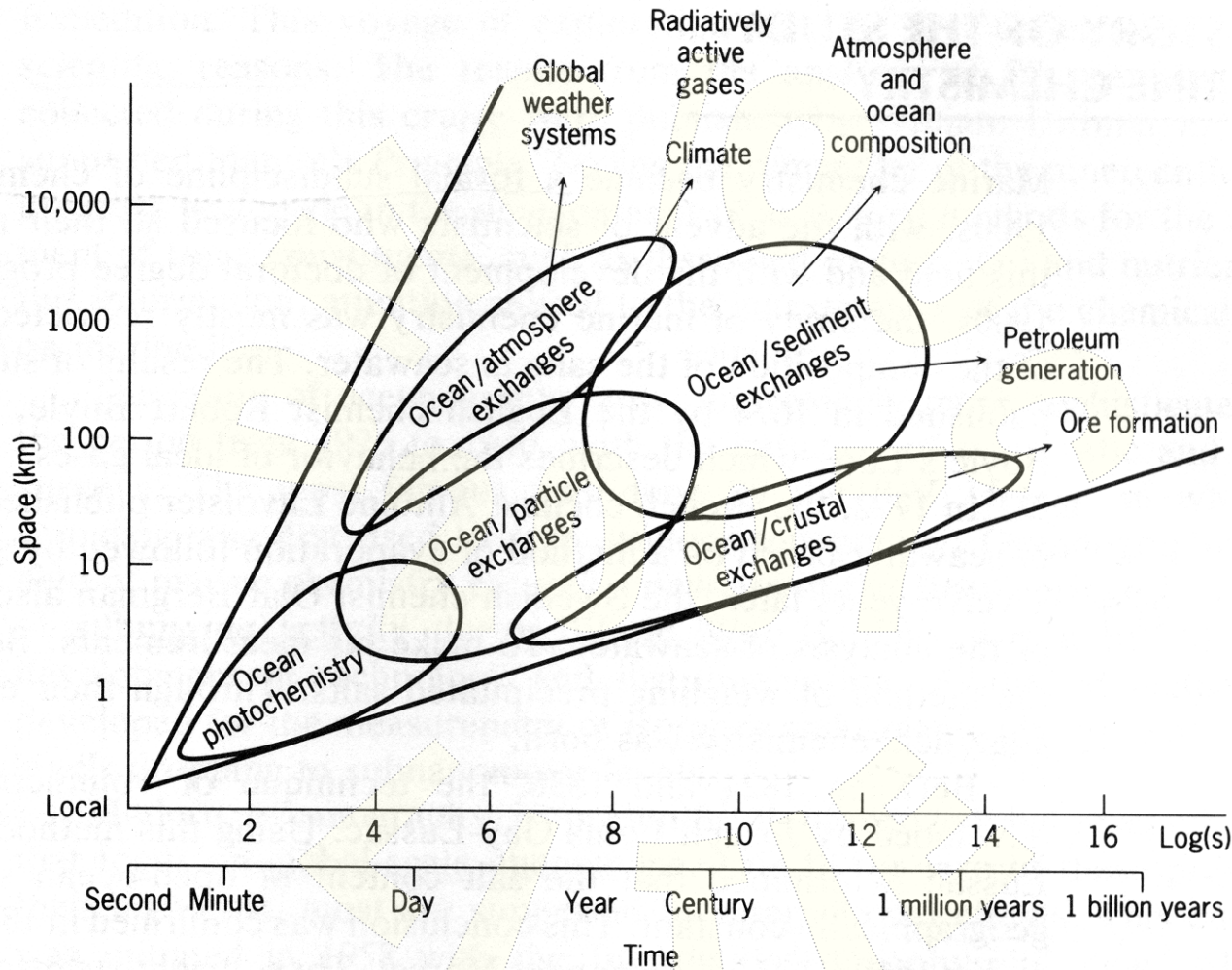


FIGURE 1.3. Time- and space-scale phenomena in the environment. *Source:* From A. Bard, E. D. Goldberg, and D. W. Spencer, reprinted with permission from *Applied Geochemistry*, vol. 3, p. 5, copyright © 1988 by Pergamon Press, Elmsford, NY.

## 一、元素全球循环与海洋生物地球化学循环

### 2. 碳循环

试对海洋碳循环进行描述。

海洋中碳的存在形态/形式

贮库/贮存量

迁移转化过程/通量

... ..

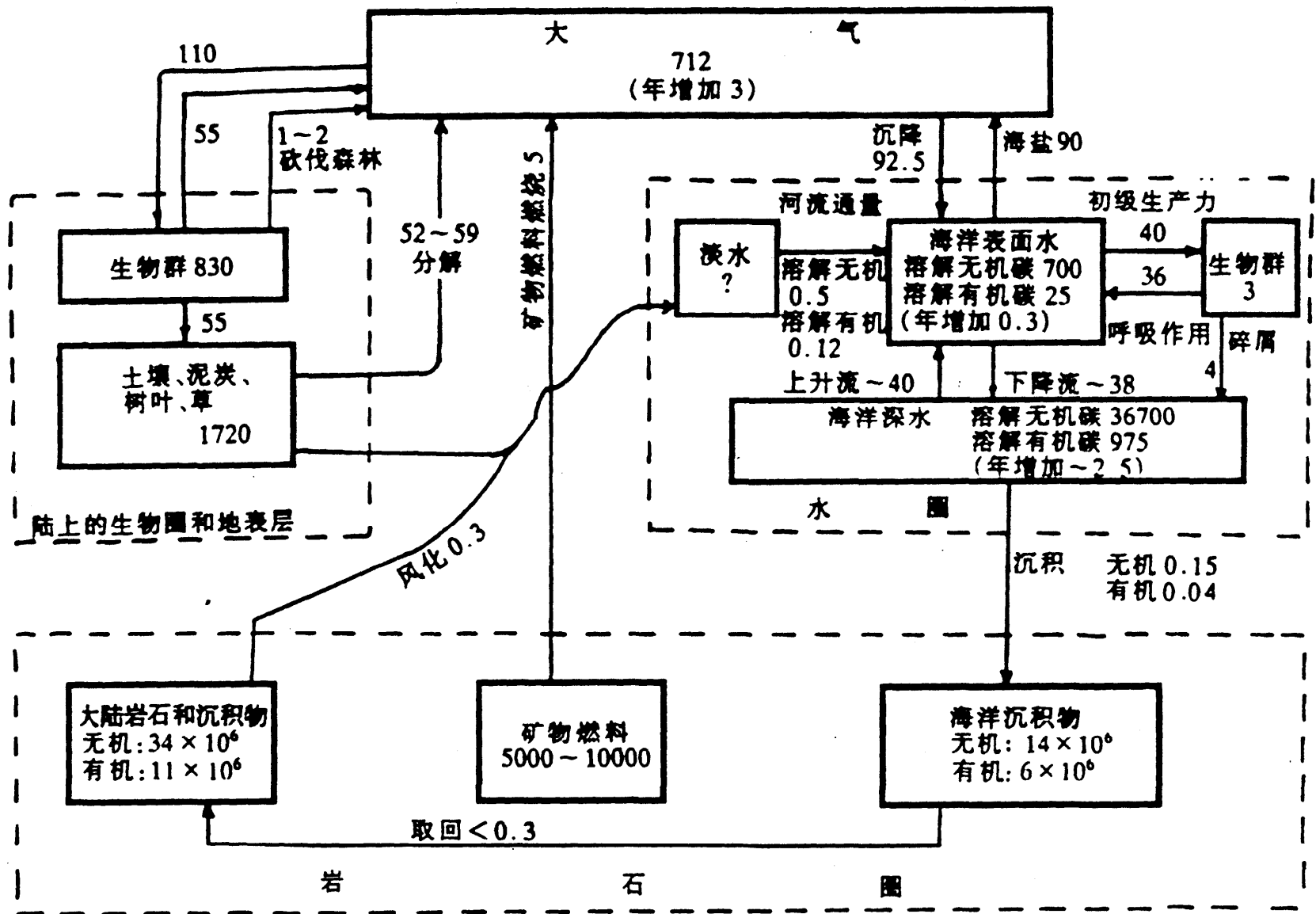


图6.25 C的全球生物地球化学循环示意<sup>[1, 47]</sup>

(图中:C以 $10^{15}$ g, 通量以 $10^{15}$ g/a表示, 图中问号表示具体数量目前尚未确定, 下同)



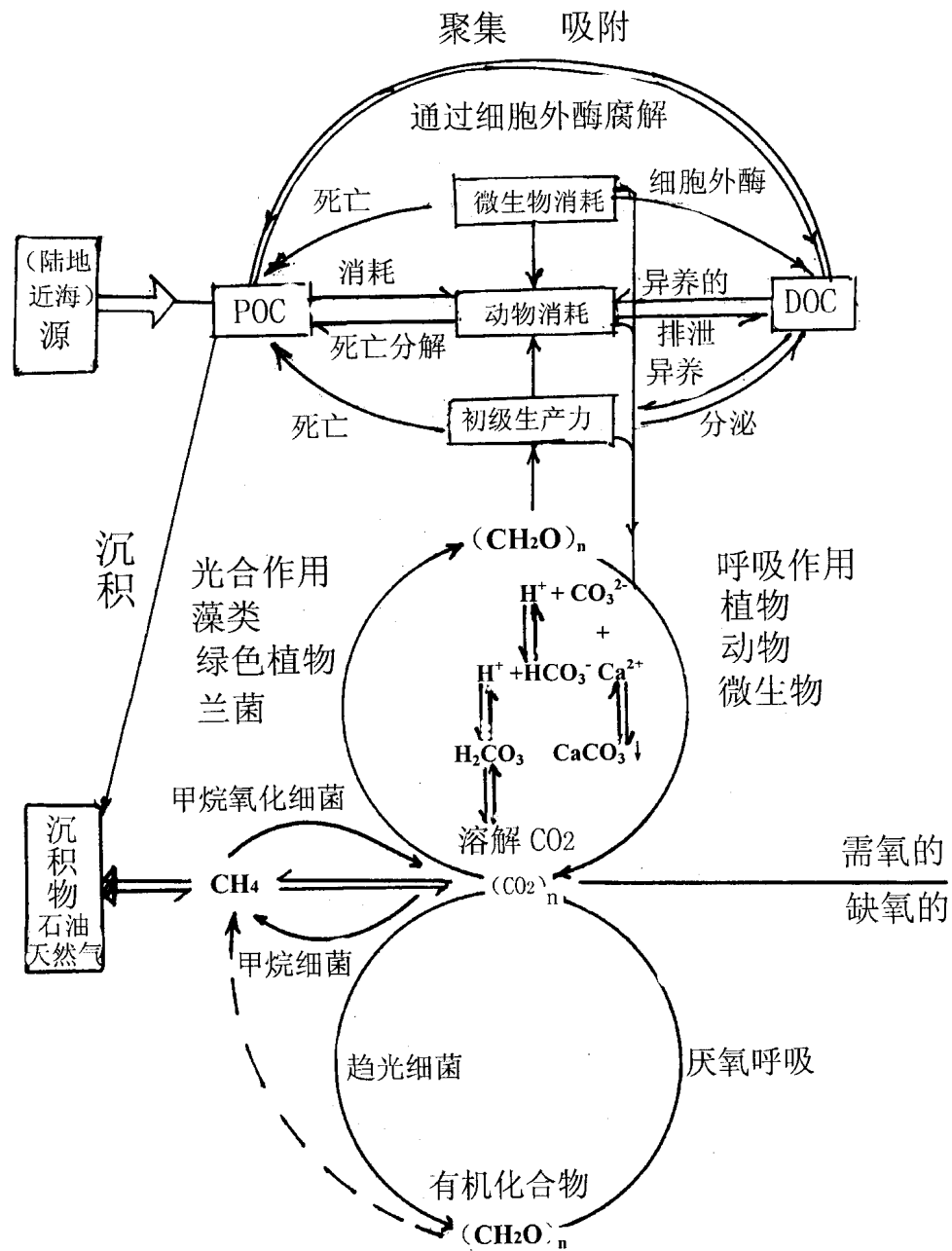


图 6.26 海洋碳循环示意图

### 一、元素全球循环与海洋生物地球化学循环

#### 2. 碳循环

##### “生物泵”的概念

在海洋垂直方向上，由上而下有三个泵，即

①溶解泵（solubility pump），是大气中 $\text{CO}_2$ 溶解在海水表面。

②物理泵（physical pump），是海水表层中物理混合作用，使 $\text{HCO}_3^-$ 向海洋中扩散和传递。

③生物泵，是海洋生物在表层和真光层中通过光合作用和呼吸作用，使无机碳与有机碳相互转化，在海洋生物作用下，经由有机物的生产和消费、传递、分解和沉降等一系列过程，碳由表层向深层转移。

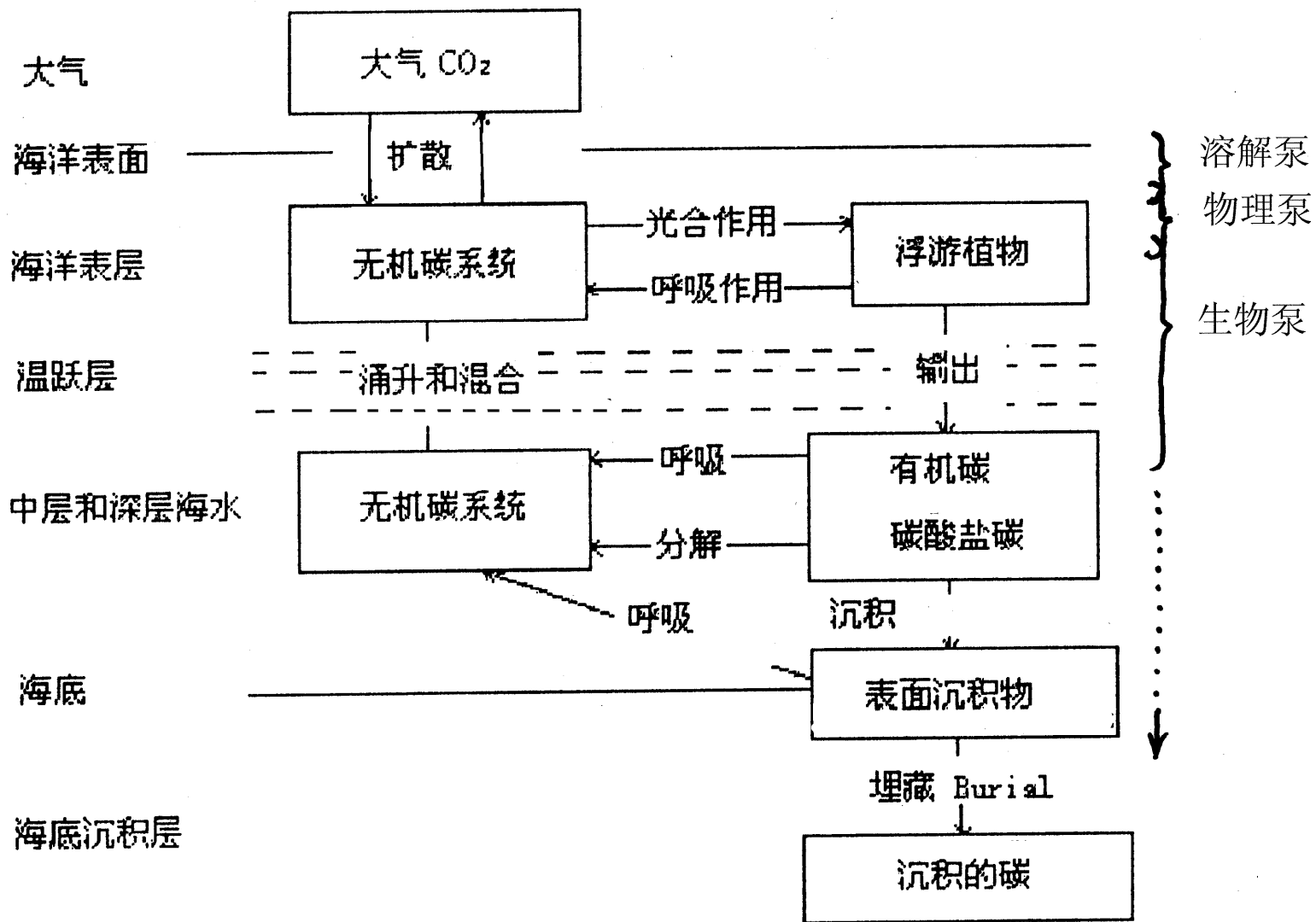


图 6.29 海洋生态系统的碳循环和“生物泵”示意图

## 一、元素全球循环与海洋生物地球化学循环

2. 碳循环 (P384—390)
3. 氮循环 (P391—394)
4. 磷循环 (P394—396)
5. 硫循环 (P386—398)
6. 金属元素循环 (P398—402)

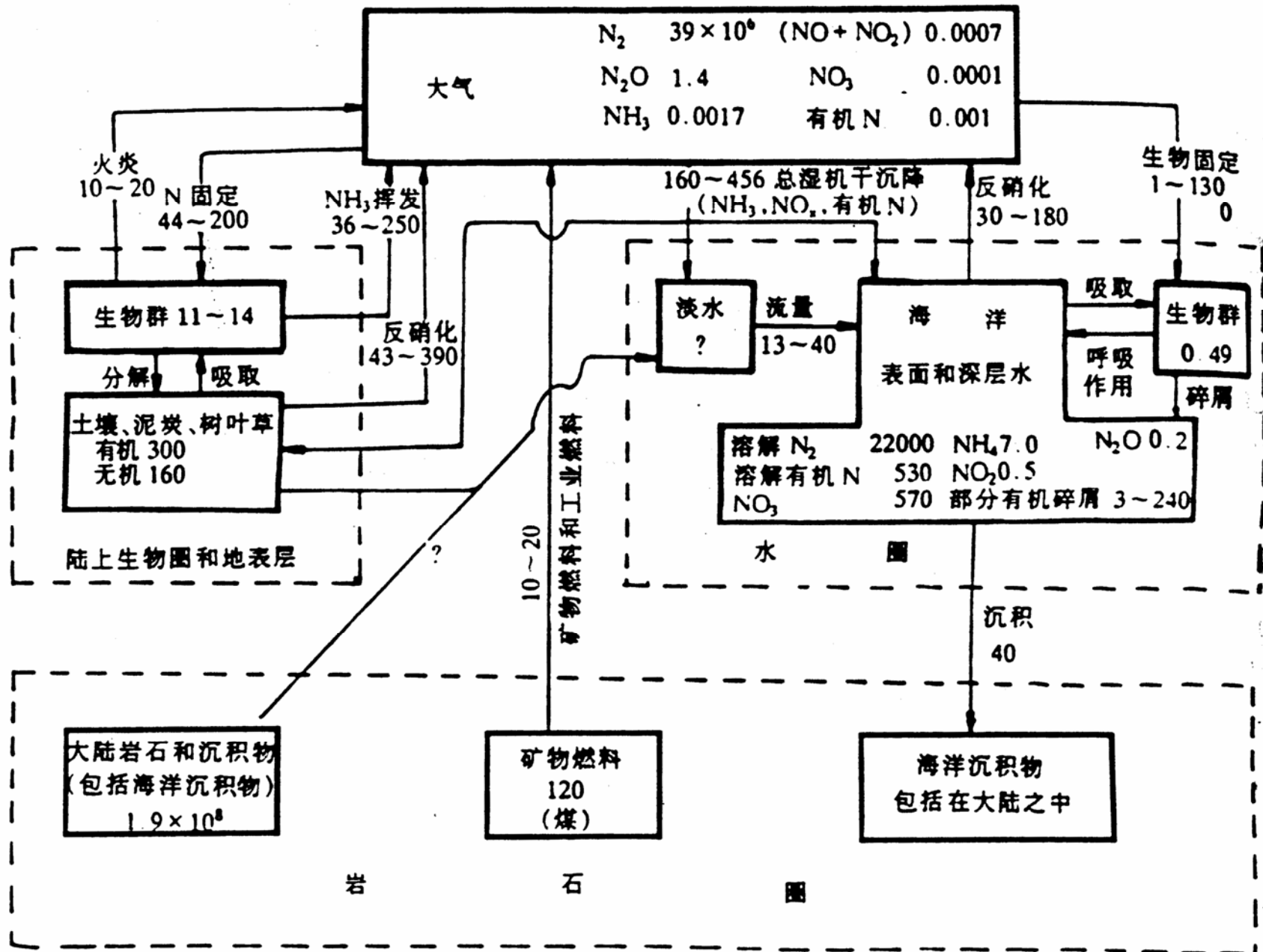


图6.30 氮的全球生物地球化学循环<sup>[1, 47]</sup>

(单位: N 通量  $10^{12}$  g/a, 图中 N 以  $10^{15}$  g 表示)

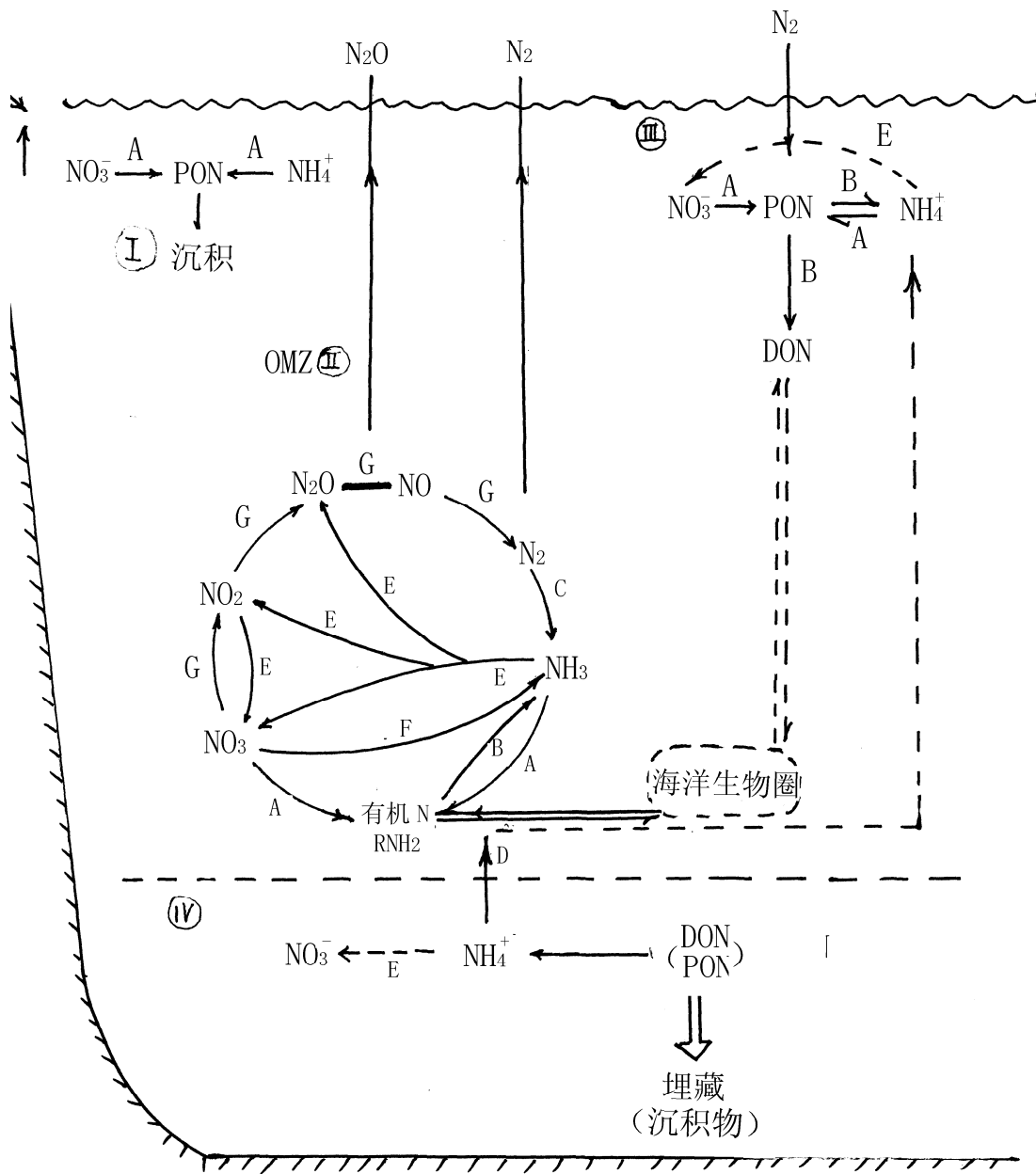


图12.9 海洋中氮循环示意图

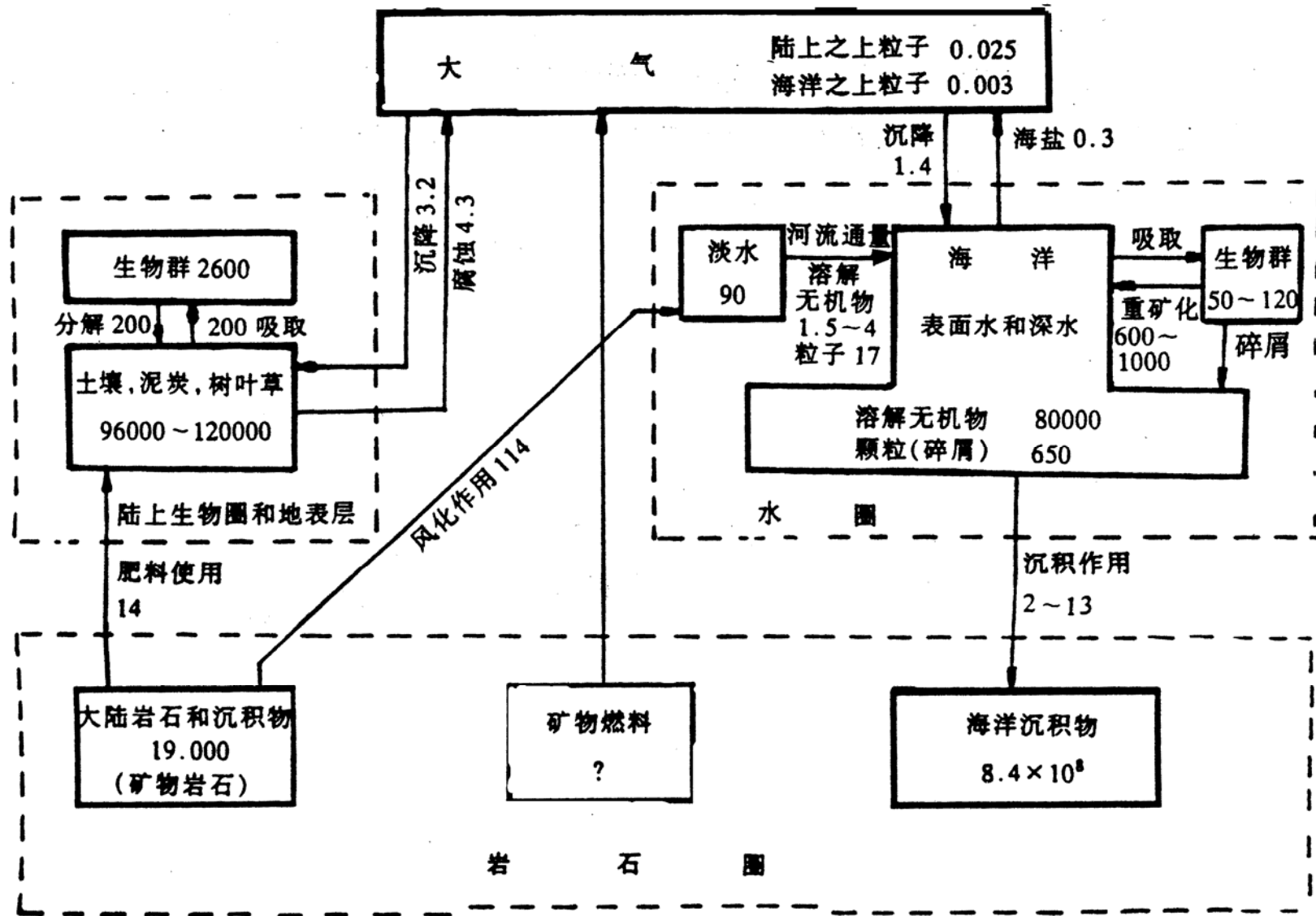


图 6.33 P 的全球生物地球化学循环<sup>[1, 47]</sup>

(P 通量以  $10^{12}$  g/a, 图中 P 以  $10^{12}$  g 计)

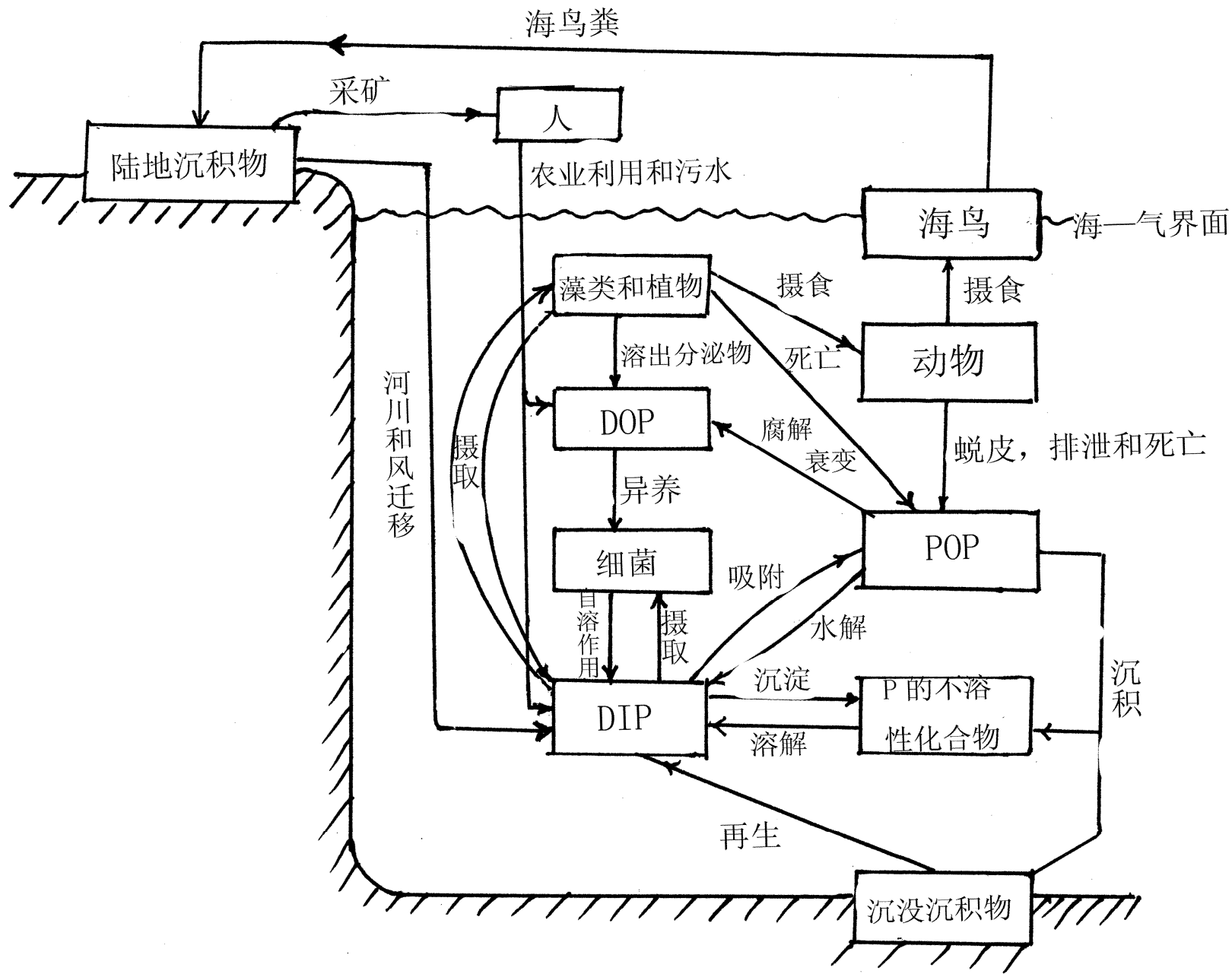


图 6.34 海洋磷循环



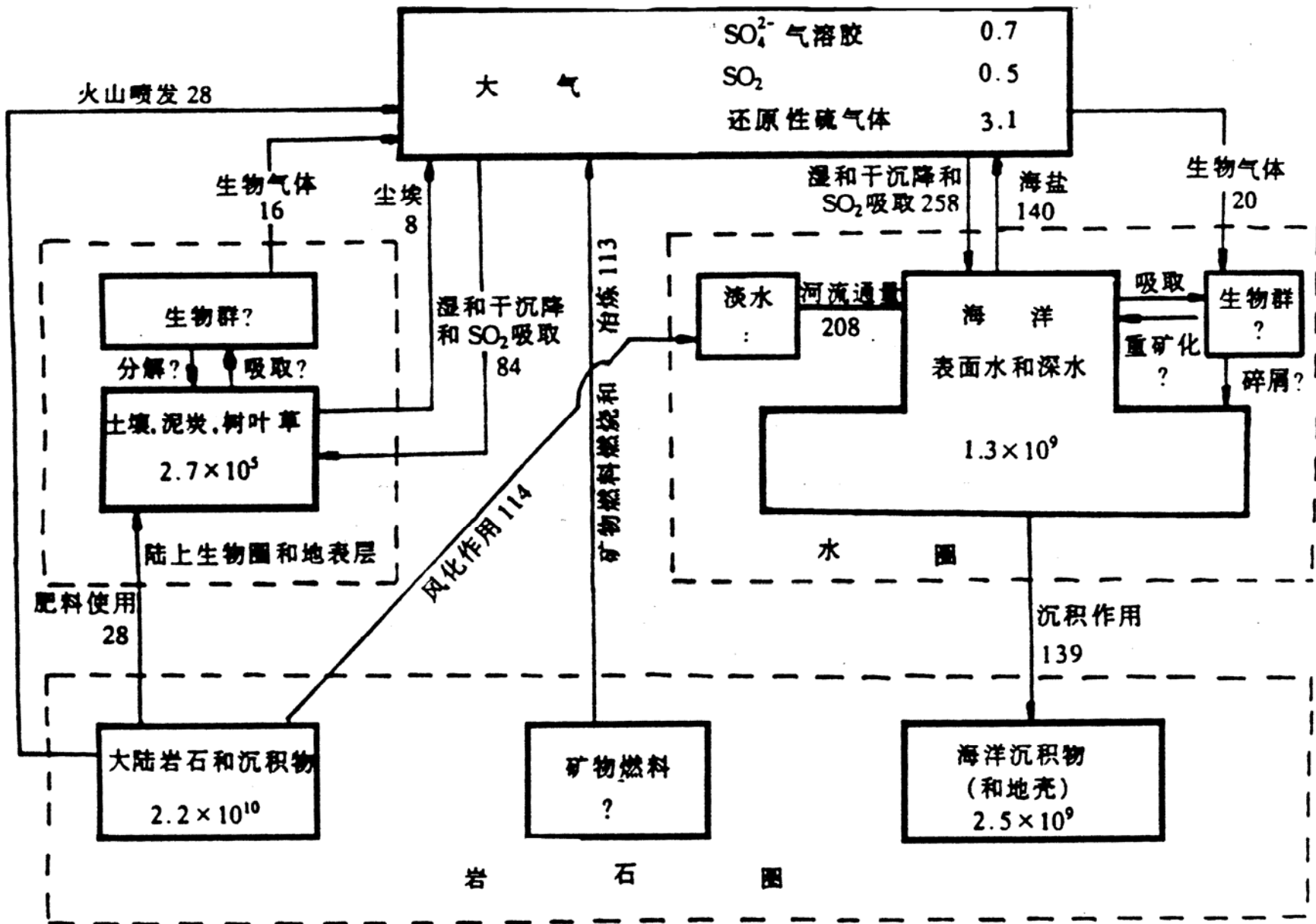


图6.35 S的全球生物地球化学循环<sup>[1, 47]</sup>

(S通量以  $10^{12}$ g/a, 图中S以  $10^{12}$ g计)

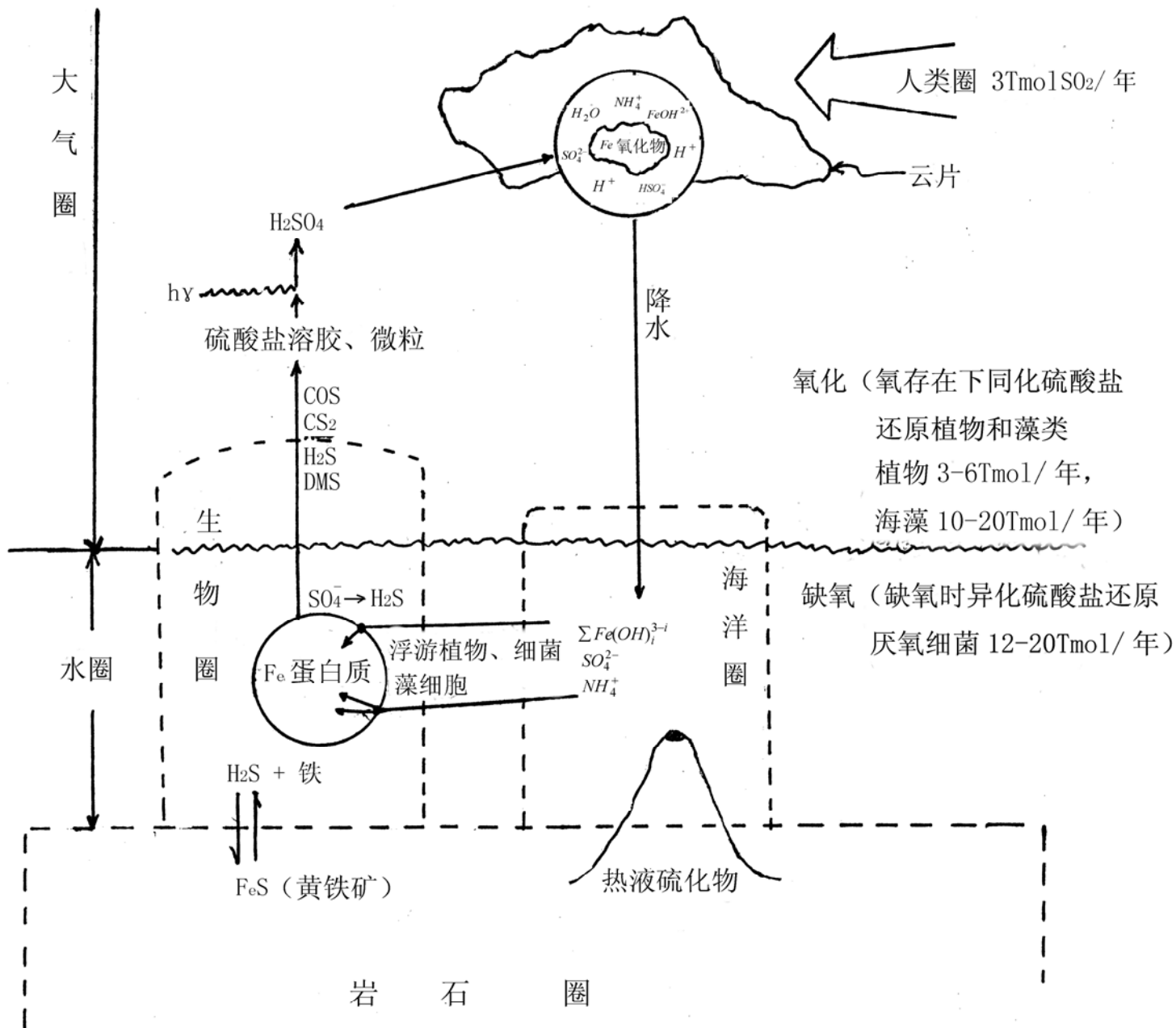


图6.36 海洋硫循环

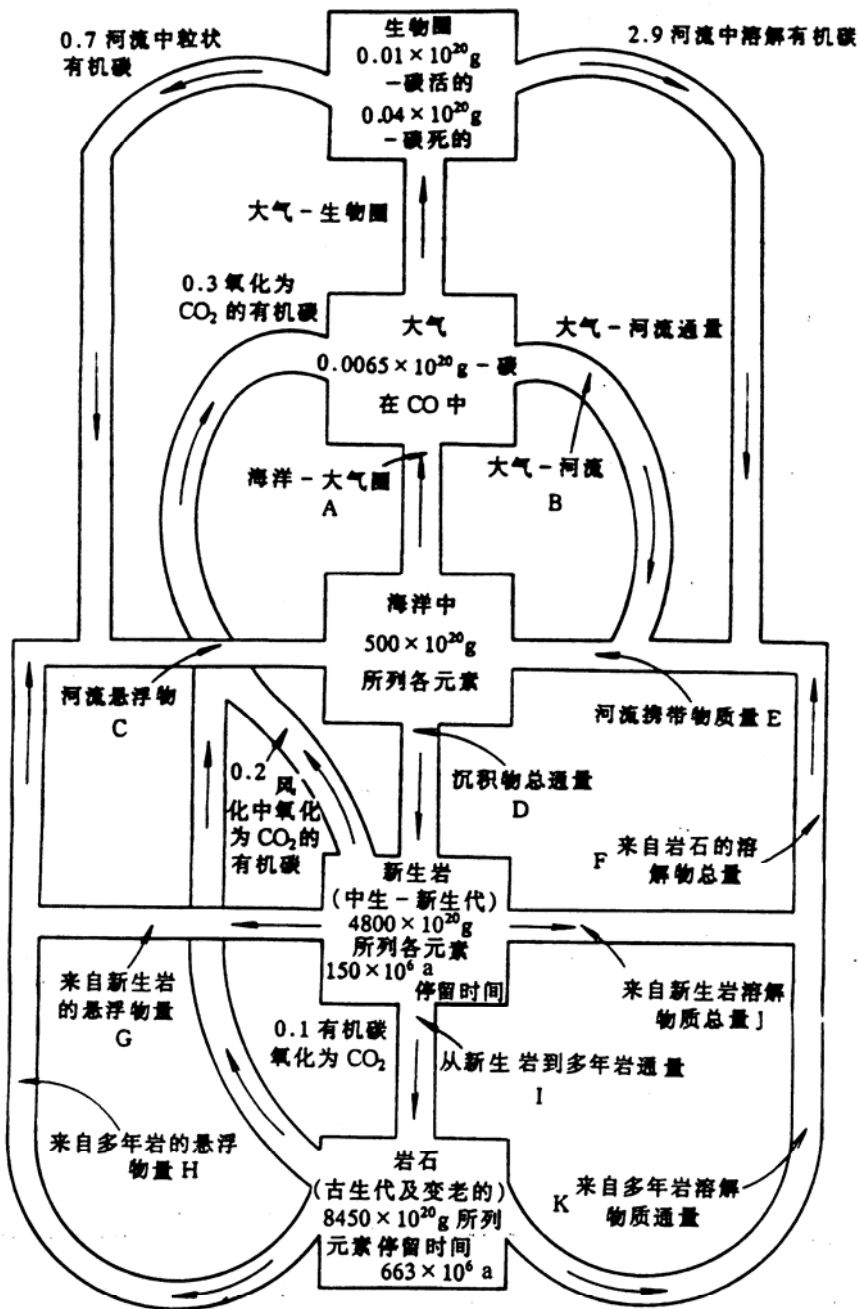


图6.37 元素的地球化学循环(Garrels and Mackenzies, 1972) [59]

(C为有机碳, 通量单位为  $10^{11}g/a$ )

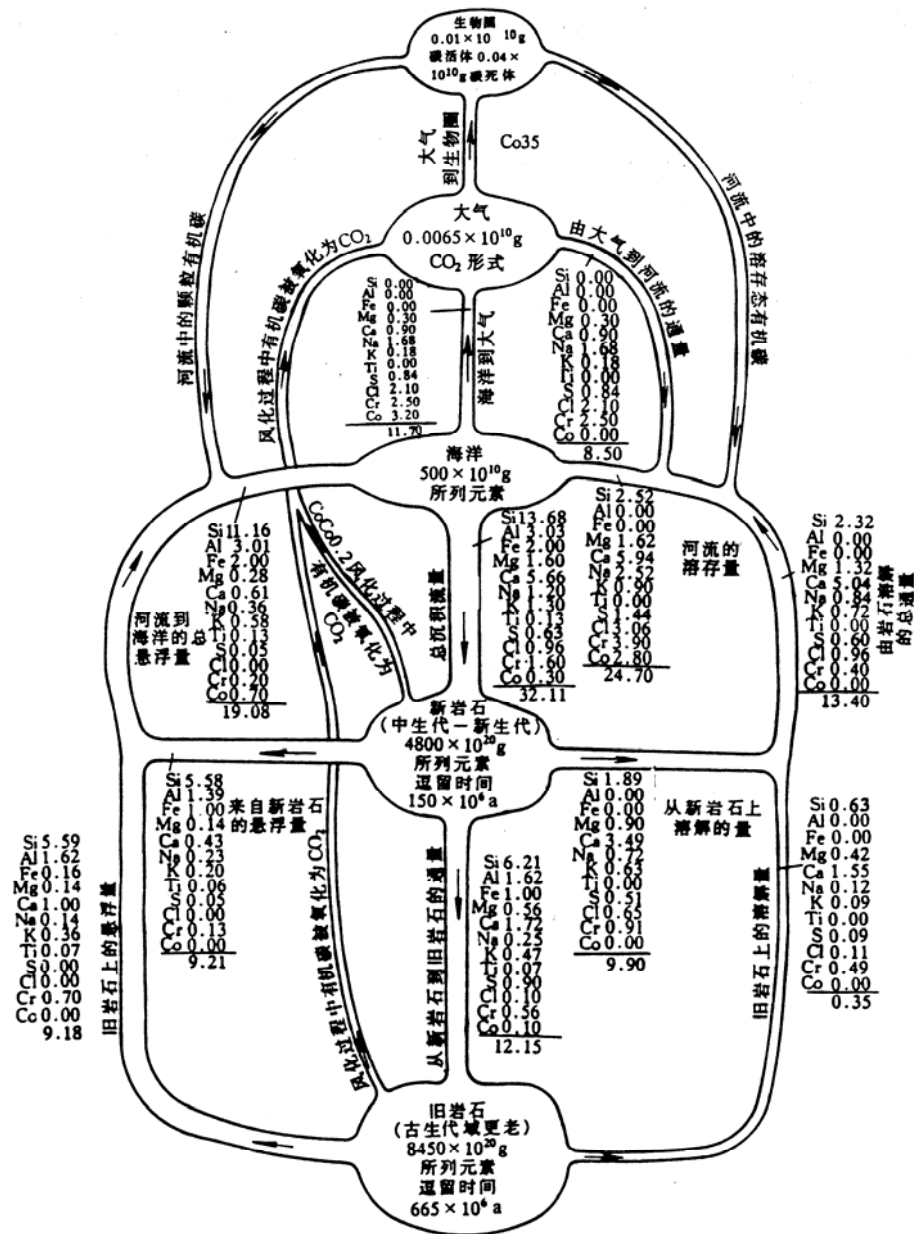


图6.38 元素的地球化学循环的主要途径和通量 [59]

(Garrels 和 Mackenzie, 1972)

## 二、全球变化

地球环境变化：自然变化+人类活动的影响

地球表面温度的变化：冰期和间冰期

厄尔尼诺现象

温室效应与全球变暖

大气CO<sub>2</sub>浓度的变化：化石燃料的燃烧

大气CO<sub>2</sub>浓度的变化与全球温度增加的对比

大气O<sub>3</sub>层的变化

酸雨

城市高温化

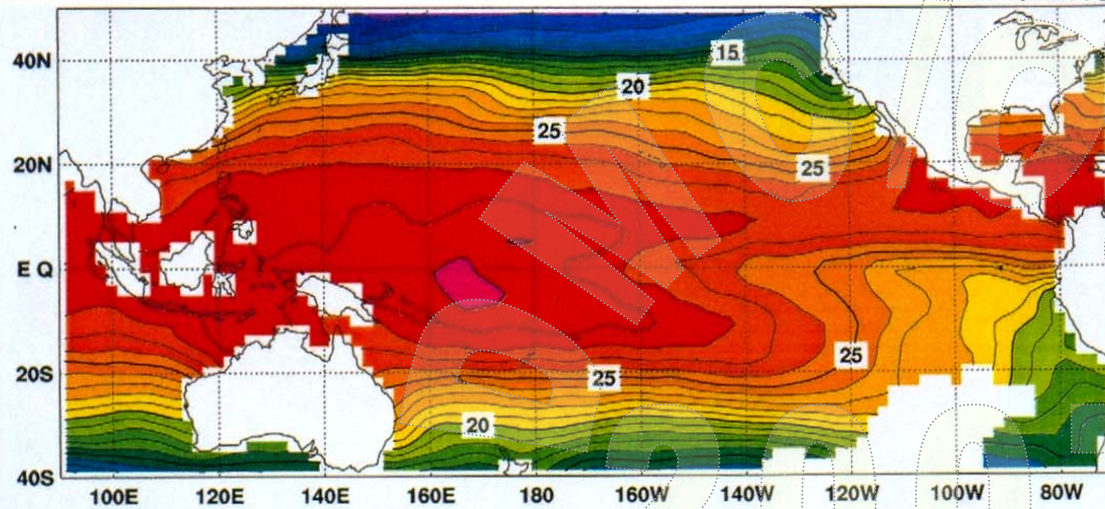
干燥区域扩大（森林减少、湖泊缩小、荒漠化）

... ..

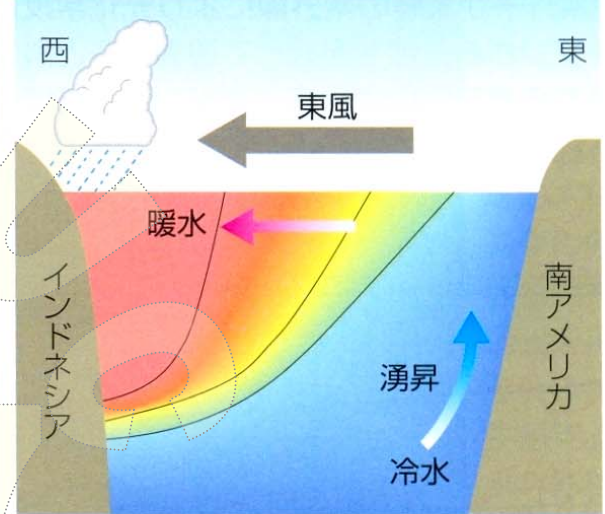
# 厄尔尼诺

気象庁資料による

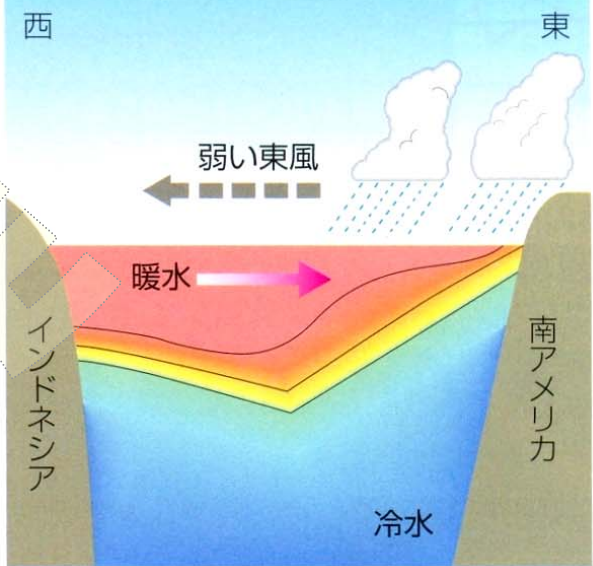
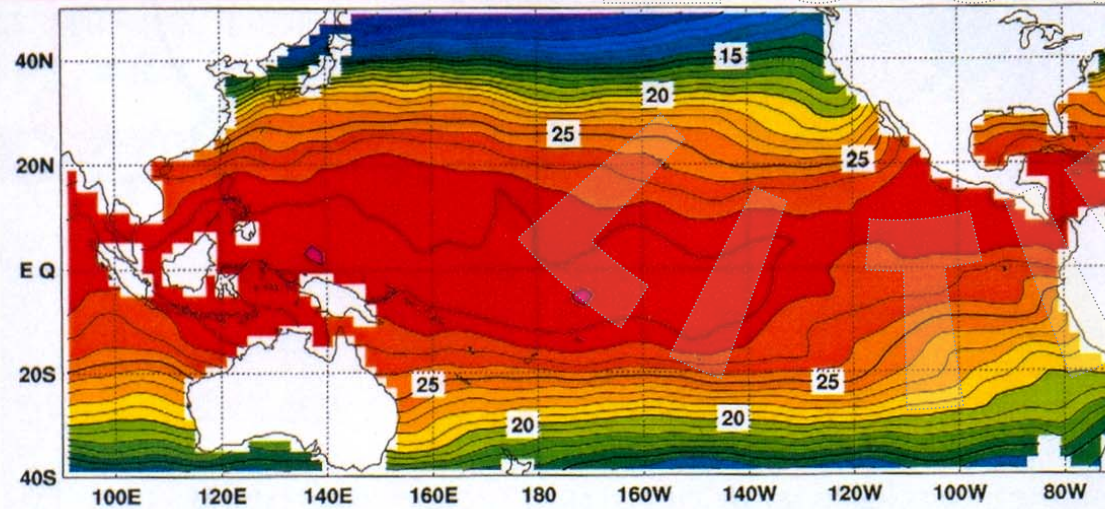
## 通常の年の海面温度 (°C)



## 赤道に沿う太平洋の断面

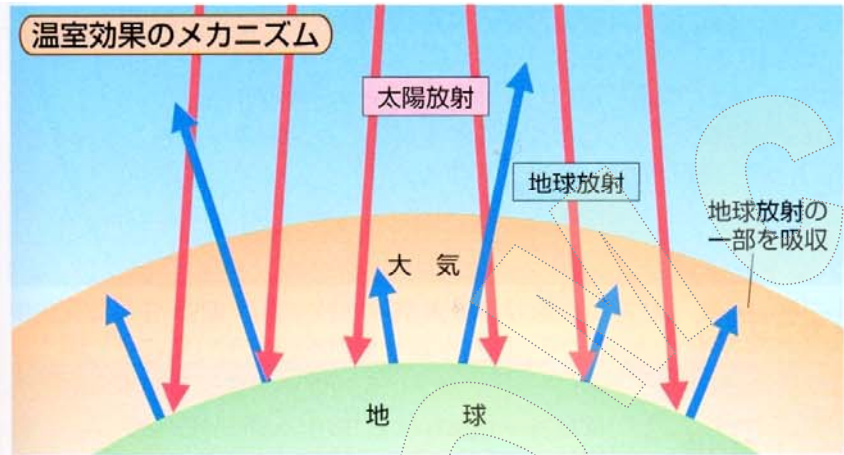


## エルニーニョの年の海面温度 (°C)



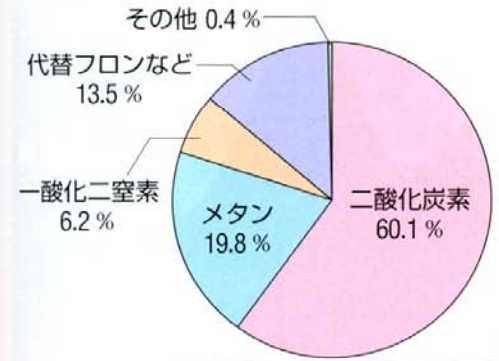
# 温室効果と全球温暖化

## 温室効果のメカニズム



太陽放射(おもに可視光線)を受けた地球からは、地球放射(赤外線)によりエネルギーが放出される。大気中の水蒸気や二酸化炭素は、可視光線をほとんど吸収しないが、赤外線はよく吸収するので、地球放射によって宇宙に放出するエネルギーが減り、地球を暖める(温室効果)。

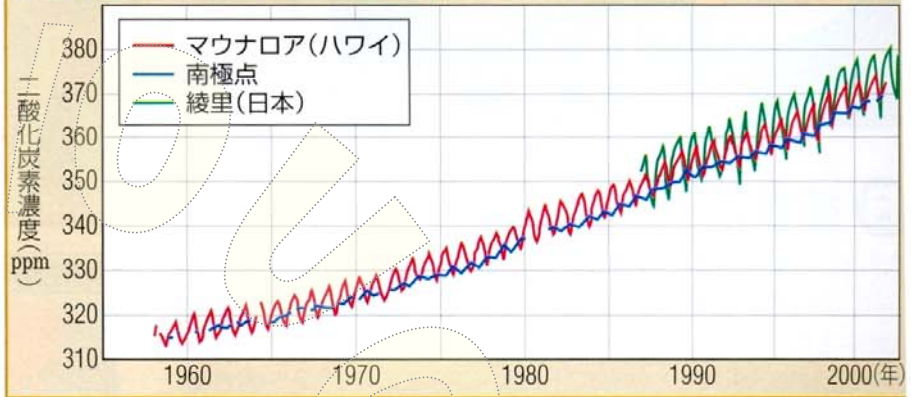
## 温室効果へのガスの寄与率



二酸化炭素は、ほかの温室効果ガスに比べて大気中に含まれる量が多く、大気中の寿命が長いので、温室効果への寄与が最も大きい。そのため、二酸化炭素の放出の抑制が進められている。

## 大気中の二酸化炭素濃度の変化

気候変動監視レポート(気象庁, 2002)による



## 全世界の地上気温の変化

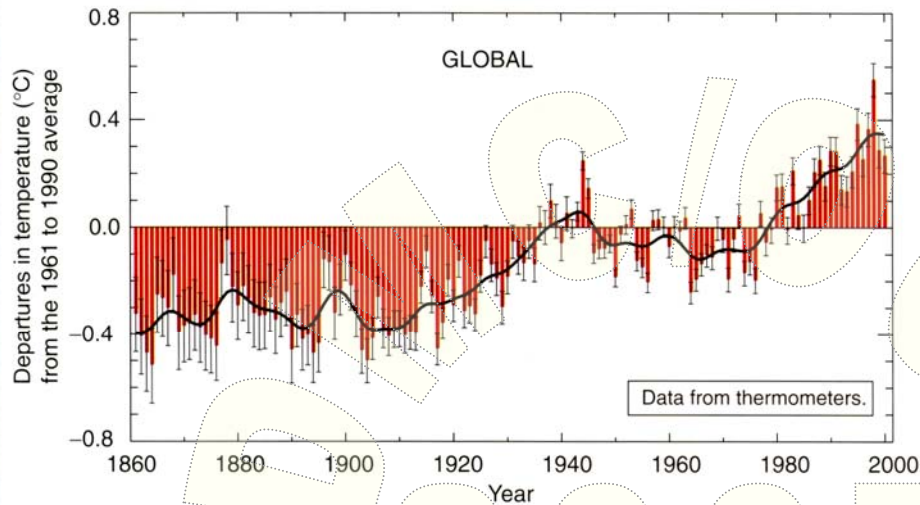
気候変動監視レポート(気象庁, 2002)による



大気中の二酸化炭素は、化石燃料の燃焼や森林破壊などの人間活動により、年々増加している。それにともない、世界全体で平均した地上気温は100年につき約0.6℃の割合で上昇している。

## Variations of the Earth's surface temperature for:

### (a) the past 140 years



### (b) the past 1,000 years

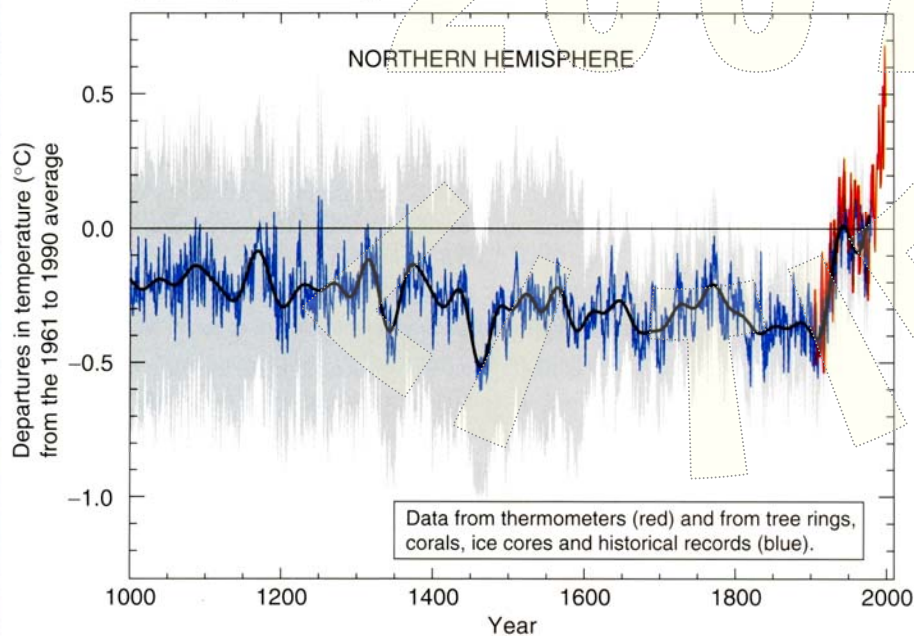


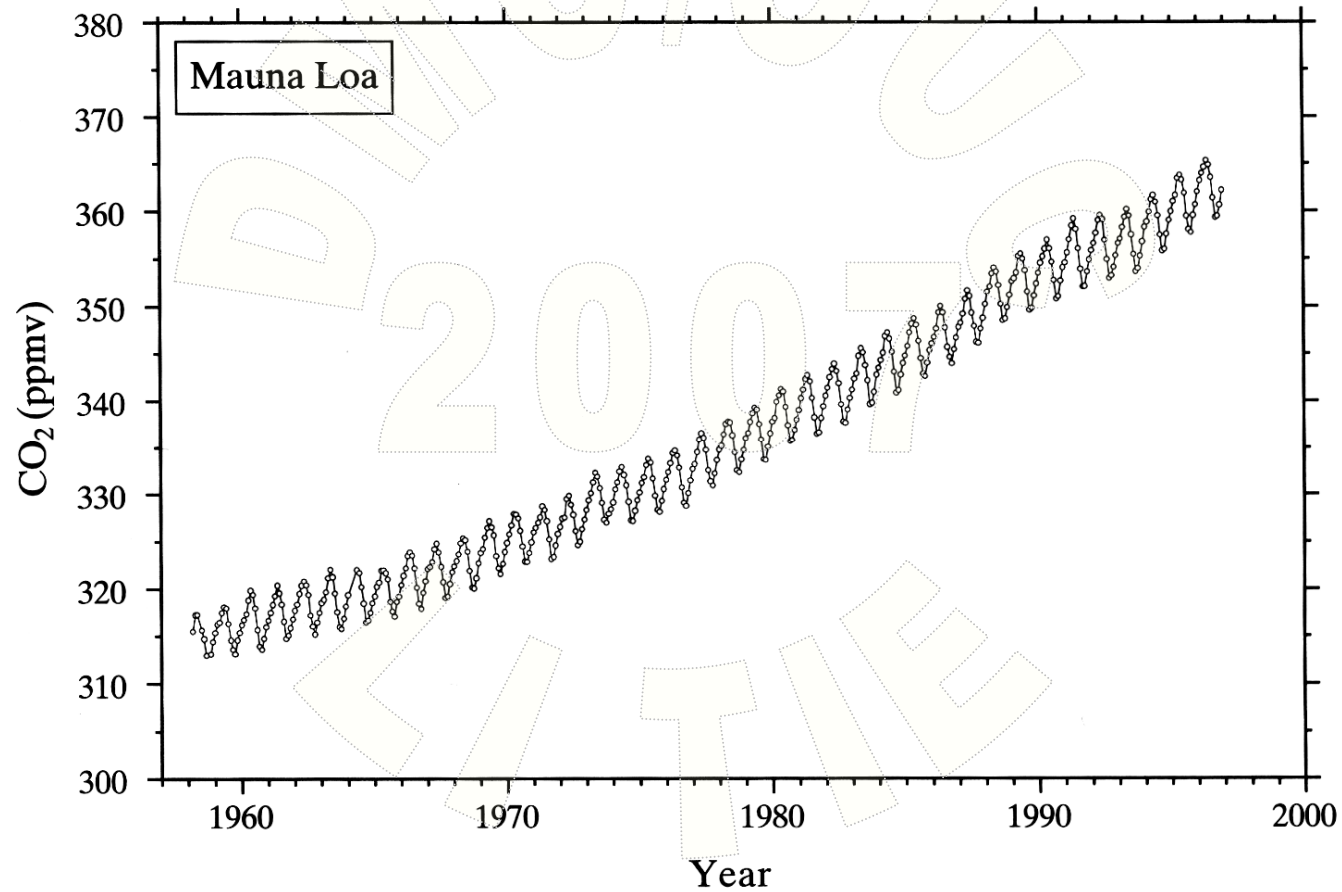
Figure 1: Variations of the Earth's surface temperature over the last 140 years and the last millennium.

(a) The Earth's surface temperature is shown year by year (red bars) and approximately decade by decade (black line, a filtered annual curve suppressing fluctuations below near decadal time-scales). There are uncertainties in the annual data (thin black whisker bars represent the 95% confidence range) due to data gaps, random instrumental errors and uncertainties, uncertainties in bias corrections in the ocean surface temperature data and also in adjustments for urbanisation over the land. Over both the last 140 years and 100 years, the best estimate is that the global average surface temperature has increased by  $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

(b) Additionally, the year by year (blue curve) and 50 year average (black curve) variations of the average surface temperature of the Northern Hemisphere for the past 1000 years have been reconstructed from "proxy" data calibrated against thermometer data (see list of the main proxy data in the diagram). The 95% confidence range in the annual data is represented by the grey region. These uncertainties increase in more distant times and are always much larger than in the instrumental record due to the use of relatively sparse proxy data. Nevertheless the rate and duration of warming of the 20th century has been much greater than in any of the previous nine centuries. Similarly, it is likely<sup>7</sup> that the 1990s have been the warmest decade and 1998 the warmest year of the millennium.

[Based upon (a) Chapter 2, Figure 2.7c and (b) Chapter 2, Figure 2.20]

### 三、CO<sub>2</sub>在大气和海洋间的交换





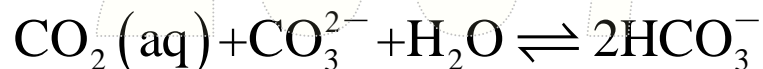
### 三、CO<sub>2</sub>在大气和海洋间的交换

#### 海水CO<sub>2</sub>分压及其分布

#### $P_{\text{CO}_2}$ 关系式

$$\frac{dG}{dt} = E(p_g - P_g) = E_g \cdot K_g^{-1} \cdot (p_g - P_g)$$

海水中CO<sub>2</sub>存在如下平衡



则

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\alpha_s \cdot K_r} \cdot \frac{(2\Sigma\text{CO}_2 - \text{CA})^2}{\text{CA} - \Sigma\text{CO}_2}$$

此为海水中 $p_{\text{CO}_2}$ 与海水化学参数之间的关系。

### 三、CO<sub>2</sub>在大气和海洋间的交换

海水CO<sub>2</sub>分压及其分布

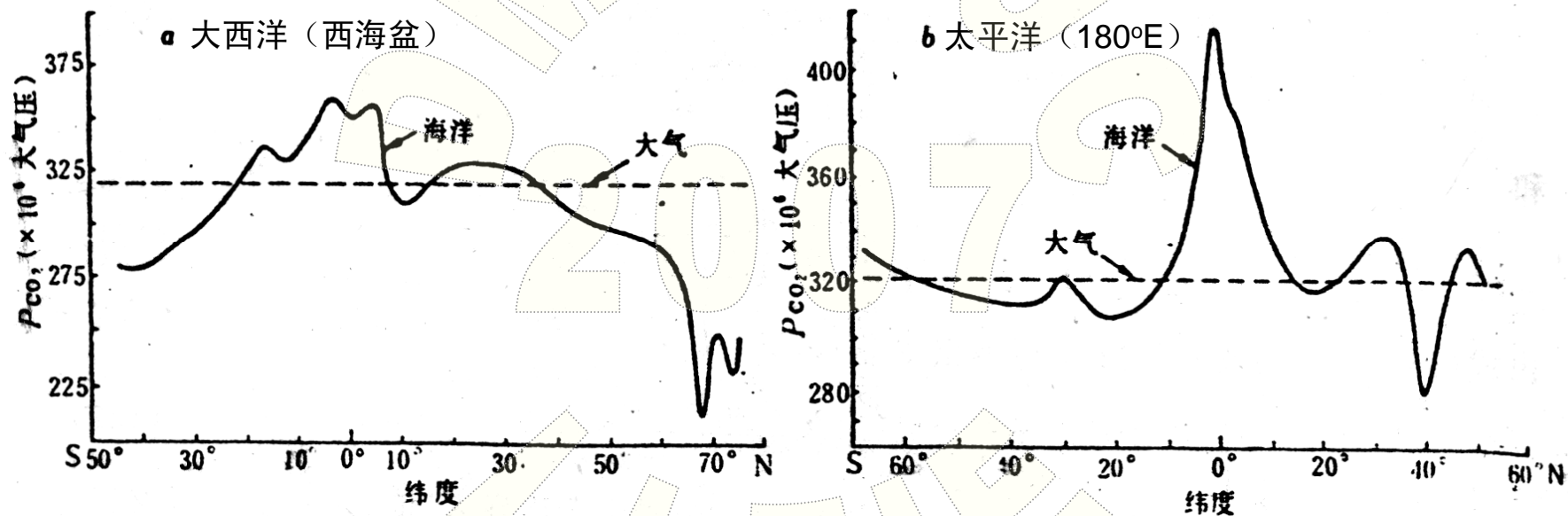
讨论

式中  $\alpha_s$  是CO<sub>2</sub>溶解度系数,  $K_r = K_1'/K_2'$ , 均为是温度和盐度的函数。因此  $p_{\text{CO}_2}$  也是温度和盐度的函数。

通常大洋表层水盐度变化幅度不大, 影响较小; 而温度变化幅度较大, 大洋表层水  $p_{\text{CO}_2}$  随纬度变化将有一定规律性。

- 低纬度表层水  $P_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2}$  CO<sub>2</sub>从海水向大气释放
- 高纬度表层水  $P_{\text{CO}_2} < p_{\text{CO}_2}$  CO<sub>2</sub>从大气向海洋输入

### 三、CO<sub>2</sub>在大气和海洋间的交换

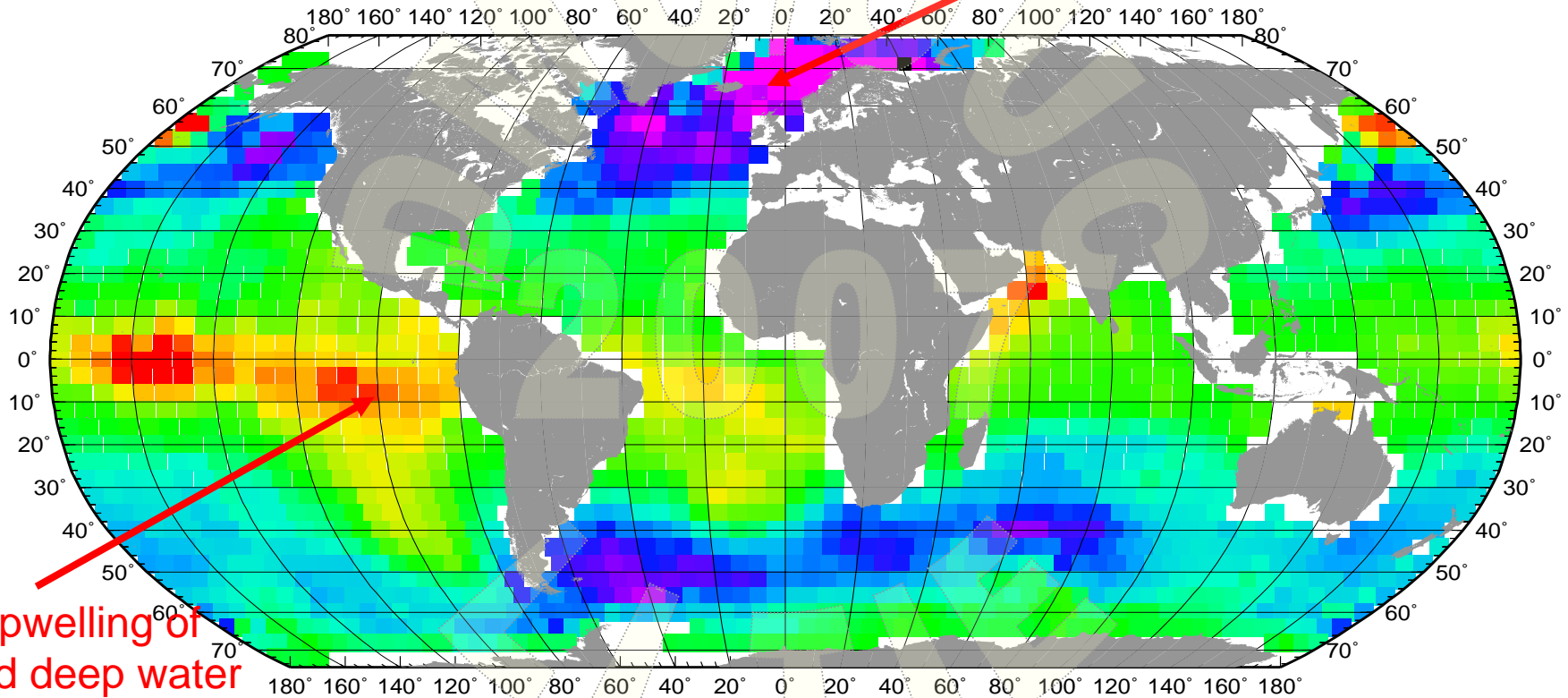


不同纬度表层海水 $P_{CO_2}$ 的分布 (Broeker et al., 1979)

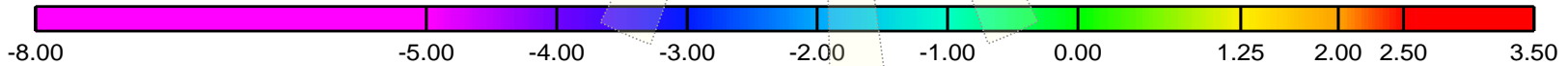
# Annual CO<sub>2</sub> exchange between atmosphere and ocean

Annual Flux per Sq Meter (Wanninkhof Gas Exchange) Full 1995 corr.

Spring Bloom and physical uptake



Upwelling of cold deep water



Net Flux (moles CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>)

GMT 16:15 Feb 22 1999