

海洋化学论文集

SELECTIVE WORKS ON MARINE CHEMISTRY

青岛海洋大学海洋化学系建系三十周年专集

IN MEMORY OF 30 YEARS ANNIVERSARY OF DEPARTMENT OF
MARINE CHEMISTRY, OCEAN UNIVERSITY OF QINGDAO

青岛海洋大学海洋化学系编

EDITOR, DEPARTMENT OF MARINE CHEMISTRY

海洋出版社

CHINA OCEAN PRESS



海洋化学论文集

SELECTIVE WORKS ON MARINE CHEMISTRY

青岛海洋大学海洋化学系建系三十周年专集

IN MEMORY OF 30 YEARS ANNIVERSARY OF DEPARTMENT OF
MARINE CHEMISTRY, OCEAN UNIVERSITY OF QINGDAO

青岛海洋大学海洋化学系编

EDITOR: DEPARTMENT OF MARINE CHEMISTRY

海洋出版社

CHINA OCEAN PRESS

1989年·北京

海洋化学论文集

青岛海洋大学海洋化学系编

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

海洋出版社发行处发行 胶州市印刷厂印刷

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 9.6 字数: 210千字

1989年3月第一版 1989年3月第一次印刷

印数: 1 - 1000

ISBN 7-5027-0591-0/O · 22 定价: 5.00元



青島海洋大學海洋化學系教職工合影

目 录

代前言 海洋化学系三十年	
..... 王庆仁 刘孔庆 张正斌 周迪颐 彭启强	(1)
海洋配位化学研究的若干新进展	刘蓬生 张正斌 (6)
若干化学概念及其在海洋资源开发中的应用	孙玉善 (25)
海洋环境化学三十年的进展	孙秉一 (36)
海水中氨基酸对铜(II)-碳酸盐之间离子交换作用的影响	
..... 张正斌 王修林 刘蓬生 郭庆昕	(48)
中国南海水络合容量的垂直分布	郭博书 张曼平 张正斌 刘蓬生 (60)
WDA型相对电导率仪	陈国华 吴葆仁 (71)
MCP-1型微机化极谱仪	王庆璋 王维新 姬光荣 (82)
海洋资源的化学 XV.	孙汉章 孙玉善 彭启强 宋彦彬 刘 燕 (90)
海洋资源的化学 XVI.	彭启强 孙汉章 孙玉善 解志海 张惠林 (99)
碱度在北大西洋中的保守性及其在海洋学上的意义	李继亮 (106)
海水营养盐自动测定研究 I.	陆贤昆 康代温 梁 滨 (113)
黄河口悬浮物质化学组分的研究	
..... 黄薇文 张 经 J.M.Martin P.Nirel A-J.Thomas	(124)
氧瓶燃烧比浊法测定植物叶片硫含量及吸硫能力的调查	
..... 夏宗凤 李佩暖 张 煊	(132)
胶州湾海水中硫的形态及其分布	史致丽 戴国胜 尤国平 (139)
海水中铀的提取方法——海洋动力的利用	谢式南 张继岭 王俊鹤 (147)
甲壳质接枝反应的研究 II.	杨靖先 辛修明 (151)
青岛近岸海水中碘含量的测定 III.	陈德昌 唐思齐 (157)

CONTENTS

Preface Thirty Years Anniversary of Department of Marine Chemistry.....	
---Wang Qingren Liu Kongqing Zhang Zhengbin Zhou Diyi Peng Qiqiang (1)	
Some New Progress in Marine Coordination Chemistry.....	
.....Liu Liansheng Zhang Zhengbin (6)	
Some Chemistry Concepts and Their Application in Marine Resource	
Exploitation.....Sun Yushan (25)	
Progress of Research in Marine Environmental Chemistry for 30 Years.....	
.....Sun Bingyi (36)	
Effect of Amino Acids on Cu(II) - Calciumcarbonate Ion Exchange in	
Seawater.....Zhang Zhengbin Wang Xiutun Liu Liansheng Guo qingxin (48)	
The Heavy Metal Complexation Capacity Profile of South China Sea Water	
.....Guo Boshu Zhang Manping Zhang Zhengbin Liu Liansheng (60)	
Model WDA Relative Conductivity Meter.....	
.....Chen Guohua Wu Baoren (71)	
Model MCP 1 Computerized Polarographic Analyzer.....	
.....Wang Qingzhang Wang Weixin Ji Guangrong (82)	
Chemistry of Marine Resources X V.....	
.....Sun Hanzhang Sun Yushan Peng Qiqiang Song Yanbin Liu Yan (90)	
Chemistry of Marine Resources X VI.....	
---Peng Qiqiang Sun Hanzhang Sun Yushan Xie Zhihai Zhang Huilin (99)	
The Conservation of Alkalinity in North Atlantic Ocean and the	
Consequent Significance in Oceanography..... Li Jiliang (106)	
Study on the Automatic Determination of Nutrient in Seawater I.....	
.....Lu Xiankun Kang Daiwen Liang Bin (113)	
Chemical Composition of Suspended Matter of the Huanghe Estuary.....	
.....Huang Weiwen Zhang Jing J-M.Martin P.Nirel A-J.Thomas (124)	
Oxygen Bottle Combustion Turbidimetry for Determination of Sulfur in	
Plant Leaves and Survey on Resistibility of Plants to Absorb	
Sulfuric Dioxide.....Xia Zongfeng Li Peinuan Zhang Xuan (132)	
The Forms and Distribution of Phosphorus in the Jiaozhou Bay.....	
.....Shi Zhili Dai Guosheng You Guoping (139)	
A Extraction Method of Uranium from Seawater--- Utilization of Ocean	
Power..... Xie Shinan Zhang Jiling Wang Junhe (147)	
A Study of Chitin Grafting Polymerization II.....	
.....Yang Jingxian Xin Xiuming (151)	
Determination of Iodine Content in Qingdao Nearshore Seawater II.....	
.....Cheng Dechang Tang Siqi (157)	

海洋化学系三十年

(代前言)

一九八九年，是建国四十周年，也是我国改革开放进入第二个历史阶段的第一年，在这个大好的春天里，我们迎来了海洋化学系三十周年系庆。三十年来，海洋化学系为国家培养了大批建设人才，取得了大量科研成果，为我国海洋事业的发展作出了卓著的贡献。

海洋化学系，是我校六个同龄的老系之一。

一九五八年，山东大学迁往济南后，只留下了一座空荡荡的化学馆和屈指可数的十几名师生员工，这就是建系之初的家底。

三十个春秋寒暑过去了，如今的海洋化学系已届而立之年。正如这个年龄所显示的份量，海洋化学系已经壮大成熟了。

海洋化学系的发展，是与我国海洋事业的发展直接相关又彼此促进的。

海洋化学是海洋学和化学所形成的一门边缘学科。其研究的内容非常广泛，诸如海水的组成，物理—化学性质及其运动规律，水和大气的作用，海水中元素的分布、存在形式及迁移变化的规律，海洋中各种化学资源的开发利用，海洋自然环境的监测保护，海洋中生物与化学因子的相互关系，等等。这些研究内容，对国防建设和经济建设都至关重要，与海洋科学的其他领域也极密切。所以，海洋化学在海洋科学中占有十分重要的地位，是海洋科学的一个重要分支。

然而，我国的海洋化学，却是海洋科学中较为薄弱的环节。海洋化学系就是在这样的历史背景下诞生的。

海洋化学系成立以后，首先抓了师资队伍的建设。短短的三、四年内，充实了一大批青年教师，构成了日后师资队伍的基础。

现在的教师队伍，大体由三部分组成。第一部分是开系元老，原有八位，而今已去之过半了。第二部分是六十年代扩充的一批，这批教师来自全国著名大学，现在都在50岁以上，肩负着教学、科研的重担。第三部分是八十年代以后陆续进系的一批新人，他们年轻有为，正在成长为骨干力量，有的已经成为拔尖人才。

全系现有教职工80余名，其中教师59名。教师中教授5名，副教授22名，讲师25名，助教7名。教师分属于无机、分析、有机、物化、水化5个教研室和一个海洋物化与腐蚀

研究室。

近十年来，全系先后有10名教师出国进修、访问、攻读学位。有的已经学成回系，正在逐步成为系的中坚力量和学科带头人。

化学系教职工，向以办事认真和齐心著称，大家也以有这样的系风为荣。

建系以来，曾有30多位教职工先后离退休或调动工作，离开化学馆。化学系的发展与成就，他们付出过辛勤的劳动。他们中的许多同志，现在仍然关心、支持系的发展。在校庆三十周年之际，我们向为化学系做出过贡献的同志们表示衷心的感谢。

自一九五九年本科第一届招生，中间“文革”十年动乱，停招6届，共招生24届，已毕业20届，毕业生919人。夜大毕业1届，毕业生40人。

自一九七九年开始招收硕士研究生，已招收7届，毕业硕士研究生15名。一九八六年开始招收博士研究生。

海洋化学系现有本科海洋化学和化学两个专业，为适应社会需要，还设置了大专、函大和夜大化学专业，实行多层次多规格办学，为山东省和青岛市厂矿企业培养各类应用型技术人才。

目前在系的博士研究生有3届6人；硕士研究生3届32人；本科生4届234人；大专班2届122人；夜大1届30人；函大1届40人；中专1届55人。在册学生总数519人。

遵照党的教育方针，三十年来，海洋化学系为国家培养输送了近千名合格的专业人才，分布在全国20多个省、市、自治区和国家海洋局、石油、化工、冶金、轻工等部委、地方的厂矿企业，以及中国科学院等研究机关、大专院校、中等学校，从事着科学研究，新产品的试制开发、分析检测、环境治理保护、教学或行政管理等工作。这些同志，在各自的工作岗位上取得了很大的成绩。不少同志成绩优异，获得了国家、部委、省市或部门单位的奖励或荣誉称号。还有不少有管理才能的同志担任了不同级别的领导工作。我们为有这些系友而感到自豪。

本科生和硕士研究生实行学分制。

本科生除公共课全校统一开设外，本系计开设基础课、专业基础课和专业课20余门，以及与之相应的实验课和实习课。学生可以按规定选修。海化专业和化学专业前两年的基础课相同，均为必修课程，以便强化基础，淡化专业，因材施教，分流培养。

硕士研究生的学位课程统一，不同的研究方向开设不同的选修课程。外校考入我系的研究生，还要补修海洋学，海洋化学和海洋实习方面的课程，因为这是海洋大学的特点。

海洋化学是一门新兴的边缘学科，专业课均需自编教材。建系以来，编写了许多专业教材。据不完全统计，正式出版的编、译著达20余种。有的专著受到了国内外的重视和好

评。不少被评为优秀教材。(详细书目见后)。

海洋化学和化学专业都是实验性较强的学科, 为了加强实验教学和为科学研究提供必要的条件, 我们对实验室进行了不断的改造, 特别是近十年来, 增添和更新了大批仪器设备, 现在我系实验室面积约1700 m^2 , 同时拥有海洋化学特点的162 m^2 的麦岛海滨实验室, 供临海现场实验用。全系约有220万元的仪器设备, 品种比较齐全, 使我系现在的实验条件, 已可满足教学科研工作的需要。

另外, 系图书室拥有中外文图书、期刊约5万册, 海洋化学专业方面的书籍、期刊比较齐全。

海洋化学系海洋化学专业的研究方向是海洋物理化学、海洋资源化学和海洋环境化学。

海洋物理化学的研究内容有: 海水中无机离子交换分级平衡理论, 海水中液-固界面分级离子/配位子交换理论及其在黄河口研究中的应用, 海洋化学微观研究, 海洋中化学过程的有机物效应, 海水中生态毒性重金属的物理化学测定方法研究, 黄河口的物理化学和界面化学研究及海洋电化学(含海洋腐蚀)的研究等。

海洋资源化学研究的方向有: 海水中提取钾, 溴, 碘等资源的新型吸附剂研究等。

海洋环境化学研究方向有: 浅海海洋环境化学研究, 黄河口及长江口环境化学研究和海洋生物地球化学研究。

此外, 尚从事金属腐蚀及防腐、工业废水处理、精细化工等方面的研究工作。自1978年以来, 我系以教学为主, 坚持教学和科研并举, 进行基础理论研究和为实现四化服务的应用研究, 取得了可喜的成果。十年来, 共获得39项成果奖励, 其中省级以上成果奖励有20项, 省级以上成果鉴定20项。主要获奖成果有:

1. 海洋中溶解离子和固体微粒相互作用规律及其应用(张正斌教授等, 获1987年国家自然科学奖三等奖);
2. AD-2型极谱仪(王庆璋副教授等, 获1984年全国环保科技成果证书);
3. 海洋中微量元素-有机物-固体粒子相互作用等温线的分级离子交换理论研究(张正斌教授等, 获1986年国家教委科技成果一等奖);
4. 中国标准海水实用盐度标准(陈国华教授等, 获1986年国家教委科技成果二等奖);
5. 红古豆醇酯的合成(孙玉善教授等, 获国家医药总局科技成果三等奖);
6. 胶州湾污染现状及其自净能力的研究(史致丽副教授等, 获山东省科技成果二等奖, 国家环保局科技成果三等奖);
7. MCP-1型微机化极谱仪(王庆璋副教授等, 获1987年山东省科技成果二等奖, 全国微机科技成果三等奖);
8. DF-1型电化学分析仪(王庆璋副教授等, 获1983年山东省科技成果三等奖);
9. 胶州湾东北部表层沉积物中Zn及Pb的研究(史致丽副教授等, 获1983年山东省科

技成果三等奖)；

10. 一步法生产五磷酸三甲酯(王庆璋副教授等, 获1986年山东省科技成果三等奖)；

11. S-型等温线左右摆动规律(张正斌教授等, 获1987年山东省教育厅自然科学理论成果二等奖)；

12. WD-1型盐度计(陈国华教授等, 获山东省科技成果二等奖)；

13. 海水中液-固界面分级离子交换理论(张正斌教授等, 获山东省1979-1982年自然科学《论文》二等奖)；

14. 海水中无机离子分级平衡理论(张正斌教授等, 获1978年全国科学大会奖)；

15. 斯梯黑克新合成工艺(孙玉善教授等, 获1978年全国科学大会奖)；

16. 用于海水直接提碘的新型吸着剂(孙玉善教授, 获1978年山东省科学大会奖)；

17. 轻油直接转化制氢中催化剂的物化性能研究(余敬曾教授等, 获1978年山东省科学大会奖)。

自1978以来, 发表在国外学术刊物及国内一级刊物上的论文总计约125篇; 专利发明2项; 译著及手册14本; 专著8本。主要著作有:

1. 张正斌等, 《Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary》, Spring Verlag Press, 1988年;

2. 张正斌等, 《海洋物理化学》, 科学出版社, 1988年;

3. 孙玉善, 《海洋资源化学》, 海洋出版社, 1988年;

4. 张正斌, 刘莲生, 《Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications》, China Ocean Press, 1985年;

5. 张正斌, 刘莲生, 周迪颐等, 《海洋化学》(上, 下册), 上海科技出版社, 1984年;

6. 孙秉一等, 《海洋学》, 高教出版社, 1981年;

7. 陈国华, 《海水电导》, 海水出版社, 1981年;

8. 王俊鹤, 李鸿瑞, 周迪颐, 彭启强, 《海水淡化》, 科学出版社, 1978年。

目前从事的科研工作中, 属于国家自然科学基金、国家教委优秀青年教师基金、七五项目等的计有12项:

1. 张正斌等, 黄河口的物理化学及界面化学研究;

2. 张正斌等, 海水中有有机质对微量元素和固体微粒相互作用影响的物理化学规律和机理研究;

3. 刘莲生等, 无机离子交换法测定海水络合容量的新方法的研究;

4. 张曼平等, 海水中生态毒性重金属的物理化学测定;

5. 陈国华, 长江口, 黄河口海水密度, 盐度和温度关系的研究;

6. 孙玉善等, 新的钾试剂和低浓钾离子高效富集剂的研究;

7. 杨靖先等, 甲壳质接枝聚合反应的研究;
8. 孙秉一等, 海水中重金属与浮游植物间相互作用的影响化学研究;
9. 孙秉一等, 胶州湾污水排放研究;
10. 黄薇文等, 黄河口痕量元素的地球化学;
11. 王恕昌等, 印染废水治理技术的研究;
12. 李继亮等, 南黄海局部水体中自生碳酸钙无机沉淀的来源。

我们还进行了国际交流研究与合作。海洋化学系除选派教师前往美国、英国、加拿大、西德、法国、澳大利亚等国进修外, 还和下列国家的研究机构及大学进行学术交流和科研合作共12人次:

1. Oregon State University, USA;
2. Institute of Ocean Sciences, Canada;
3. Centre National de Researches Scientifiques (CNRS), France;
4. Ecole Normale Supérieure, Institut de Biogéochimie Marine;
5. 日本国鹿儿岛大学。

为庆祝建校建系三十周年, 我们出版了这本论文集, 同时将建系以来的情况和现状作以上简单介绍, 献给支持、关心和为海洋化学系做出过贡献的校友、系友。

系党总支书记: 王庆仁, 刘孔庆

系 主 任: 张正斌, 周迪颐, 彭启强

一九八九年三月

主要获奖成果补遗

1. HD-2型海水电导盐度计(陈国华教授等, 获1983年全国科技发明四等奖)。
2. 海洋钾肥资源的化学研究(孙玉善教授等, 获1988年国家教委科技进步二等奖)。
3. 黄河口及邻近海域沉积物中重金属含量分布及其赋存形式(黄薇文副教授等, 获1988年国家教委科技进步二等奖)。
4. HD-1型实验室盐度计(陈国华教授等, 获1978年全国科学大会奖)。

海洋配位化学研究的若干新进展*

刘莲生 张正斌

(青岛海洋大学海洋化学系)

摘 要

本文对海洋配位化学的若干新进展作了总结, 主要包括下述五方面: (1)引言; (2)海洋中无机络合物—海水化学模型研究的新趋势; (3)海洋中的有机络合物; (4)海水中金属的络合容量和金属—天然有机配位体络合物的条件稳定常数; (5)海洋中液—固界面络合物。

关键词: 海洋配位化学; 海水化学模型; 络合容量; 条件稳定常数; 液—固界面络合物; 海洋物理化学

我系的海洋化学专业是培养博士研究生的学科点, 目前的专业方向是海洋物理化学。博士导师是张正斌教授, 主要成员包括刘莲生、郑士淮、周迪颐、张曼平等诸位副教授。现有在读博士研究生6名, 硕士研究生13名。近卅年来的主要研究方向是: (1)溶液络合物稳定性的研究; (2)海水提铀及其机理研究; (3)海洋化学微观研究; (4)海水中液—固界面分级离子/配位子交换理论及其应用; (5)海洋中化学过程的有机物效应研究; (6)海洋中无机离子/配位子交换的动力学研究; (7)黄河口和珠江口的河口—海洋化学研究等。以上成果已在一百多篇论文中发表, 并已总结在《海洋化学》(上、下册, 64万字, 上海科技出版社, 1984)、《Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications》(英文版, 55万字, China Ocean Press, 1985)、《Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary》(英文版, 约60万字, Springer-Verlag and China Ocean Press, 1988)、《海洋物理化学》(100万字, 科学出版社, 1989)⁽¹⁻⁴⁾。这些成果曾荣获国家自然科学基金3等奖(1988)、全国科学大会奖(1978)、国家教委1986

本文于1988年10月10日收到。

* 国家自然科学基金资助课题; 国家教委博士学科点基金资助项目。本文主要内容曾在1985年12月南京召开的中国化学会无机化学学术讨论会的大会上报告。本文又作了新的补充。

年科学技术进步一等奖、山东省科委优秀论文二等奖等十几种奖励。被国际著名海洋化学家Pytkowicz教授评为“在世界上任一大学中都是绝对第一流的”成果。因上述成果已在四本专著中详述,故本文不再以上述七个研究方向进行论述,而从“海洋配位化学”的角度,结合国际上发展的新动向,和我们近年来新的研究成果,作简要的综评,以强调海洋物理化学与海洋无机化学、海洋有机化学等分支学科之间的密切关系。

另一方面,近年来海洋有机化学发展很快,已有系列的专著或专集出版^[5-9],海洋中液-固界面络合物,金属-有机络合物等在海洋中已屡见不鲜,从海洋络合物的观点对它们进行总结,提高到海洋物理化学的高度,看来也许已属可能。

一、海水中的无机络合物—海水化学模型研究的新趋势

海水化学模型即是研究海水中元素的溶存形式^[1-4],早期的研究主要指海水中元素的无机溶存形式即海水中的无机络合物。Sillén(1959)^[10],Garrels和Thompson(1962)^[11]的开创性工作讨论了海水中常量元素的溶存形式,计算方法为化学平衡法。1972年Zirino-Yamamoto又将此法推广到海水中微量元素存在形式的研究上^[12]。目前计算方法已趋成熟,并已有若干较好的综述^[13-20]。近年来,随着海洋物理化学、海洋环境化学、海洋有机化学和海洋界面化学的发展,海水化学模型又有了以下新的进展。

1. 微观结构参数法计算海水中元素的溶存形式。1983年我们讨论了海水中化学过程的 $\Phi(Z/r, \chi)$ 规律和 HSAB 原理间的关系,建立了酸碱硬软度的 Φ_A 和 Φ_B 标度^[21]:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_A &= \frac{Z}{r} - 8(\chi_A - 1.70)^2 - 2.70 \\ \Phi_B &= \frac{|Z|}{3r} - 2.10\chi_B + 5.70 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

应用络合物匹配性原理和最小能量原理,并结合海水中元素存在形式的大量实验资料,提出估算海水中元素的化学模型的 Σ 最小原理^[21, 22]

$$\left. \begin{aligned} \Sigma &= |\sigma| + \alpha pX \\ \sigma &= \Phi_A + \Phi_B \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

按 Σ 最小原理,在复杂的海水体系中,不同的正离子 A 与种种负离子 B 可以有不同程度强度的结合,但 Σ 值较小的若干对 A-B 结合的稳定性较大,它们就是该元素 A 的主要存在形式。表 1 和表 2 分别是对常量元素和微量元素存在形式的计算结果,可见与化学平衡法的结果较好地一致。

2. 海水中元素的无机-有机配位体的化学模型。近年来因海洋有机化学的进展而海水中有有机络合物的生成对海水化学模型的贡献日益受到人们的重视^[1, 4, 5-9, 23, 24]。例如 Hirose 等认为^[25]海水中铜的主要溶存形式的 97% 是有有机络合物。对各种元素 A 不同作者

表1 海水中主要组份的化学模型与 Σ 最小原理

与A作用的B离子							
海水中主要正离子组份A	M^{n+}	$MC1^{n-1}$	MSO_4^{n-2}	$MHCO_3^{n-1}$	MCO_3^{n-2}	$MB(OH)_4^{n-1}$	
溶存形式(%)	98	> 0	> 2.24	—	—	—	
Na(I)	(82.97)**	(13.31)	(3.72)				
Σ 值及其预料的结果*	-0.80	> 2.29	> 2.77	> 3.77	> 5.59	> 6.37	
溶存形式(%)	98-99	> 0	> 1-2	—	—	—	
K(I)	(78.28)	(17.45)	(4.27)				
Σ 值及其预料的结果	0.28	> 2.81	> 3.29	> 4.29	> 6.11	> 6.89	
溶存形式(%)	87-92	> 0	> 7.9-12	> 0.1-0.5	> 0.15	> 0.02	
Mg(II)	(48.14)	(42.71)	(9.16)				
Σ 值及其预料的结果	-1.62	> 1.23	> 1.75	> 2.75	> 4.57	> 5.35	
溶存形式(%)	85-92	> 0	> 7.9-12	> 0.06-0.5	> 0.05	> 0.01	
Ca(II)	(43.54)	(46.90)	(9.53)				
Σ 值及其预料的结果	-1.29	> 0.90	> 2.08	> 3.08	> 4.90	> 5.68	
溶存形式(%)	86	>	> 12	> 0.4	—	—	
Sr(II)							
Σ 值及其预料的结果	-1.43	> 1.66	> 2.14	> 3.14	> 4.96	> 5.74	

与B作用的A离子						
海水中主要负离子组份B	X^{n-}	NaX^{1-n}	MgX^{2-n}	CaX^{2-n}	KX^{1-n}	
溶存形式(%)	100	> —	> —	—	—	
Cl ⁻	(83.31)	(13.34)	(4.14)	(0.88)	(0.33)	
Σ 值及其预料的结果	-0.64	> 2.36	≈ 2.27	> 2.65	> 4.56	
溶存形式(%)	39-46	> 26-40	> 15-22	> 3-5	> 0.42	
SO ₄ ²⁻	(15.93)	(61.75)	(17.30)	> (3.49)	> (1.56)	
Σ 值及其预料的结果	-1.74	> 1.26	> 1.39	> 2.45	> 3.46	
溶存形式(%)	8-9	≈ 3-16	< 44-50	> 21-38	—	
CO ₃ ²⁻						
Σ 值及其预料的结果	-1.67	> 1.33	< 1.32	> 2.38	> 3.3	
溶存形式(%)	68-81	> 11-20	> 6-14	> 1.5-3	—	
HCO ₃ ⁻						
Σ 值及其预料的结果	-1.71	> 1.29	> 1.36	> 2.42	> 3.49	
溶存形式(%)	56-76	> 15	< 22-24	> 7	—	
B(OH) ₄ ⁻						
Σ 值及其预料的结果	-1.64	> 1.36	< 1.29	> 2.35	> 2.56	

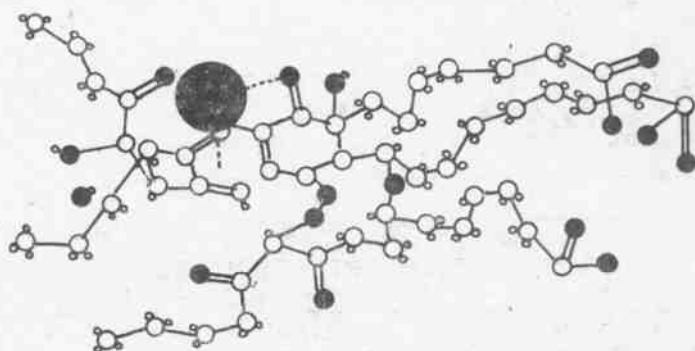
* “ Σ 值及其预料结果”栏指 Σ 值小者预料其溶存百分率较高。故其值小者>其值大者。

** ()中值引自文献[21], 它不同于一般的海水模型; 一般海水化学模型即为本表中非()中值所示, 为假定M-Cl类型离子对不生成。

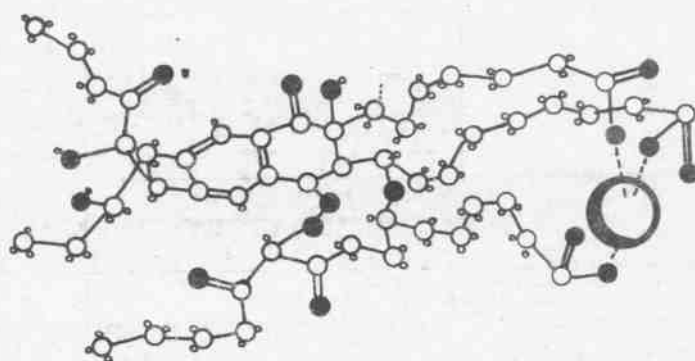
表 2
海水中微量元素化学模型

海水中原子序数元素的化学模型														文献结果(化学平衡法)													
元素	C _A	E _A	C _A E _A	Cl			Mg			Na			OH			CO ₂			SO ₂			文献结果(化学平衡法)					
				Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Mg ₂	Mg ₃	Mg ₄	OH ₂	OH ₃	OH ₄	CO ₂	CO ₃	CO ₄	SO ₂	SO ₃	SO ₄									
Au	-1.77	0.91	-1.95	14.0	0.16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	AgCl ₂ 2-24%, AgCl ₃ 1-17%						
Ag	-1.01	0.79	-1.22	3.0	-3.53	3.0	-4.87	3.0	-4.93	0.0	3.87	0.0	1.23	*	1.16	*	1.26	*	1.07	12.3	(1)PbCO ₃ 176%, PbCl ₃ 19%, PbOH ₁₀ %, PbOHCl ₁₁ 19%						
Pb	-0.54	0.57	-0.32	0.5	1.08	2.0	-2.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.72	*	-1.87						(2)CuOHCl ₁₆ %, CuCO ₃ 22%, CuCl ₁₆ %, HgCl ₁ 2-66%, HgCl ₂ 12%, HgCl ₃ 12%						
Hg	-0.47	0.82	0.25	*	0.91	*	-3.61	7.4	-3.07	2.3	1.22	0.3	0.0								(1)CdCl ₁ 5.0%, CdCl ₂ 4.0%, CdCl ₃ 6%, (2)CdCl ₁ 38%, CdCl ₂ 29%, CdCl ₃ 28%						
Gd	-0.32	0.66	0.15	*	-0.32	0.1	-3.49	2.1	-2.43	7.7	-0.41	0.1	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.20	1.7	(1)Cu(OH) ₂ 83%, CuCl ₃ 11%, (2)CuOHCl ₁₆ %, CuCO ₃ 22%, CuCl ₁₆ %, Co ²⁺ 54%, CoCl ₃ 1%, CoCl ₄ 3%, CoSO ₄ 3%						
Co	-0.02	2.75	0.004	*	0.37	0.9	-2.37	3.6	-0.33	1.0	-0.93	3.4	-0.26	0.8	-0.52	1.5	-0.08	0.4	0.38	1.0	Ni ²⁺ 53%, NiCl ₃ 1%, NiCO ₃ 9%, NiSO ₄ 46%						
Ni	-0.01	2.71	0.004	*	0.35	1.0	-2.31	4.9	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	(1)Zn(OH) ₂ 50%, Zn ²⁺ 22%, ZnCl ₂ 8%, ZnCO ₃ 6%						
Zn	-0.01	2.72	-0.004	*	0.36	1.0	-2.35	4.2	-0.24	2.4	-0.73	4.0	-0.00	0.0	1.03	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	(2)ZnCl ₄ 44%, Zn ²⁺ 18%, ZnCl ₂ 15%, ZnOHCl ₁₃ 3%						
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	Fe(OH) ₂ 84%, FeCl ₃ 7%, Fe ²⁺ 7%						
Mn	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	Mn ²⁺ 56%, MnCl ₃ 0%, MnSO ₄ 7%						
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.24	*	-1.34	*	-0.43	*	-0.74	*	Mn(OH) ₂						
Pb	-0.54	0.57	-0.32	0.5	1.08	2.0	-2.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.05	2.6	-0.33	1.0	-1.47	1.8	-0.71	1.0		-0.80	4.0	-0.69	4.3		
Na	-0.02	2.73	0.19	2.3	-0.15	3.1	0.32	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5		-0.06	0.5	-0.39	1.0		
Ca	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0		-0.30	0.4	-0.06	0.5		
Al	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0		-0.30	0.4	-0.06	0.5		
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Co	-0.02	2.75	0.004	*	0.37	0.9	-2.37	3.6	-0.33	1.0	-0.93	3.4	-0.26	0.8	-0.52	1.5	-0.08	0.4	0.38	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ni	-0.01	2.71	0.004	*	0.35	1.0	-2.31	4.9	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Zn	-0.01	2.72	-0.004	*	0.36	1.0	-2.35	4.2	-0.24	2.4	-0.73	4.0	-0.00	0.0	1.03	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Mn	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.24	*	-1.34	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	
Pb	-0.54	0.57	-0.32	0.5	1.08	2.0	-2.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.05	2.6	-0.33	1.0	-1.47	1.8	-0.71	1.0	-0.80	4.0	-0.69	4.3	-0.80	4.0	
Na	-0.02	2.73	0.19	2.3	-0.15	3.1	0.32	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ca	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Al	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Co	-0.02	2.75	0.004	*	0.37	0.9	-2.37	3.6	-0.33	1.0	-0.93	3.4	-0.26	0.8	-0.52	1.5	-0.08	0.4	0.38	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ni	-0.01	2.71	0.004	*	0.35	1.0	-2.31	4.9	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Zn	-0.01	2.72	-0.004	*	0.36	1.0	-2.35	4.2	-0.24	2.4	-0.73	4.0	-0.00	0.0	1.03	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Mn	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.24	*	-1.34	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	
Pb	-0.54	0.57	-0.32	0.5	1.08	2.0	-2.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.05	2.6	-0.33	1.0	-1.47	1.8	-0.71	1.0	-0.80	4.0	-0.69	4.3	-0.80	4.0	
Na	-0.02	2.73	0.19	2.3	-0.15	3.1	0.32	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ca	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Al	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Co	-0.02	2.75	0.004	*	0.37	0.9	-2.37	3.6	-0.33	1.0	-0.93	3.4	-0.26	0.8	-0.52	1.5	-0.08	0.4	0.38	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ni	-0.01	2.71	0.004	*	0.35	1.0	-2.31	4.9	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.29	0.9	-0.78	2.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Zn	-0.01	2.72	-0.004	*	0.36	1.0	-2.35	4.2	-0.24	2.4	-0.73	4.0	-0.00	0.0	1.03	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Mn	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.24	*	-1.34	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	-0.74	*	-0.43	*	
Pb	-0.54	0.57	-0.32	0.5	1.08	2.0	-2.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.05	2.6	-0.33	1.0	-1.47	1.8	-0.71	1.0	-0.80	4.0	-0.69	4.3	-0.80	4.0	
Na	-0.02	2.73	0.19	2.3	-0.15	3.1	0.32	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-0.15	0.1	-0.20	*	-7.90	1.00	-0.06	0.5	-0.06	0.5	-0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ca	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Al	-0.02	2.72	-0.004	*	0.1	*	0.92	8.0	0.00	0.0	-0.14	*	0.14	*	0.10	*	-3.04	0.9	-0.96	1.0	-0.30	0.4	-0.06	0.5	-0.06	0.5	
Fe	-0.00	2.72	0.00	7.1	0.34	5.6	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	0.10	8.6	-0.33	23.4	2.10	0.1	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	-0.04	0.7	
Cr	-0.02	2.56	0.016	19.3	0.30	8.0	0.0	0.0	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.32	2.4	-0.93	5.5	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	-0.67	*	-0.36	*	
Co	-0.02	2.75	0.004	*	0.37	0.9	-2.37	3.6	-0.33	1.0	-0.93	3.4	-0.26	0.8	-0.52	1.5	-0.08	0.4	0.38	1.0	-0.06	0.5	0.39	1.0	-0.06	0.5	
Ni	-0.01	2.71	0.004	*	0.35																						

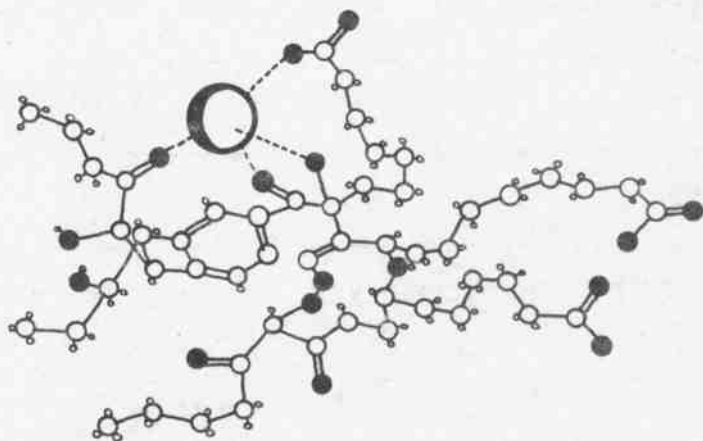
(A) 只通过内部氧作用



(B) 只通过羧基作用



(C) 通过内部氧和羧基联合作用



○—氧原子 ●—氧原子 ○—氢原子

图1 金属离子与海洋腐殖酸的作用

所得有机络合物的所占百分率可能各不相同，但有机络合物的重要意义已确证无疑^[4]，Motekaitis和Martell^[24]的论文用加入各种螯合剂的方法作了较仔细的研究。海水中元素存在形式研究的“第二代模型”——无机和有机配位体混合模型已经问世，并日益被海洋化学家们引用。虽然目前有机络合物的稳定常数在Martell等^[24]文后文献中已有较多的收集，但因目前实验水平所限，海水中有有机物的鉴定及其浓度测定，以及海水条件下有机金属络合物稳定常数的测定等，可靠的数据仍寥寥无几。因此，如何精确地计算各种各样有机络合物所占分配的百分比，将是今后海洋化学家们重点努力研究的方向之一。

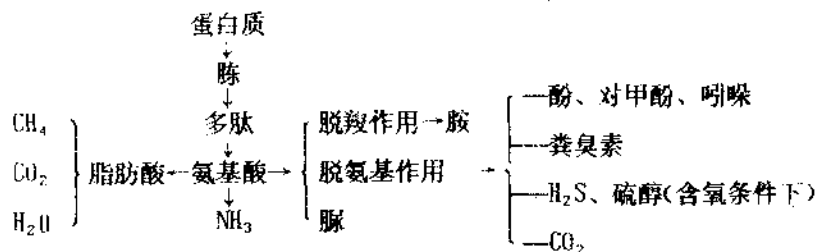
3. 海水中元素的无机-有机-固体配位体的综合化学模型。在研究海水中元素的形态(form)时，一般都把“不溶态”估计在内。但在研究海水中元素的化学存在形式(Chemical Speciation)时，因缺乏金属-固体配位体络合物的稳定常数数据，无法进行具体计算，故只局限于“溶存形式”。然而，“形态”研究与“化学存在形式”研究的这种不统一显然是不合理的。近年来，我们对海洋中近百个体系的液-固界面络合物的稳定常数作了较系统的实验测定^[25]，使“海水中元素的无机-有机-固体配位体络合物的综合化学模型”的计算成为可能，并具体对“黄河口水的综合化学模型”进行了计算^[23]，算得“铜-黄河口沉积物”络合物MS和MS₂是十分重要的，分别占总存在形式的75.2%和2.3%。但迄今液-固界面络合物的研究仅仅是开始，它们的稳定常数数据极少，尚难以应付天然水综合化学模型——第三代化学模型计算之需要。

二、海洋中的有机络合物

海洋重要溶解有机碳浓度约为 $0.4 \sim 0.8 \times 10^{-5} \text{M}$ ，其重要性已如上所述仅就海水化学模型的研究而言已是十分关键。海水中的溶解有机物主要有：(1)无氮有机物：

(海洋植物) → (木质素) → 纤维素 → 淀粉 → 葡萄糖 → 有机羧酸

(2)含氮有机物：



(3)类脂化合物：总量较少，但难分解，常可检出。(4)复杂有机物：例如FA，HA等，这是天然水重要比较主要的有机物，常与氨基酸相提并论。在海洋中，Harvey等提出^[26]由不饱和和甘油三脂肪被紫外光和过渡金属催化氧化交联而成海洋腐殖质：