

HAI YANG ZI YUAN HUA XUE

孙玉善 编著

海洋资源化学

海洋出版社

13.6
30

海洋资源化学

孙玉善 编著

海洋出版社

1991年·北京

内 容 简 介

本书着重从基础理论和新兴技术的研究与开拓方面论述近代海洋资源化学的一些重要领域，并努力反映我国在这些领域的研究成果。

近20多年来，液-固分配的理论 and 相应的吸着方法被援引到海洋无机资源化学领域，并取得了一系列的成就，特别是在对海洋中微量和痕量元素的富集、分离方面，有重要突破。全书用较多的篇幅介绍了这方面的内容。近代海洋资源化学发展的另一特点是，海洋天然有机物资源化学的兴起，且进展迅猛。书中特辟一章介绍论述了这方面的主要内容和最新成果。

本书可供从事海洋化学、海洋无机资源化学、海洋天然有机物资源化学、海洋生物化学、海洋药物化学以及海洋化工等方面的科技人员和有关专业的高校师生参考。

责任编辑 朱志军
责任校对 刘兴昌

海洋资源化学

孙玉善 编著

*

海洋出版社出版 (北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 通县电子外文印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 14 字数: 340 千字

1991年7月第一版 1991年7月第一次印刷

印数: 1—2000

*

ISBN 7-5027-0952-5/O·23 定价: 11.00元

序 言

20世纪60年代以来,海洋科学日益受到世界性的高度重视,且与核能科学、宇宙空间科学一起,并列为当代科学的三大前沿。目前,各国知识界正在热烈讨论的所谓世界新的技术革命,也把海洋开发视为正在兴起的四大关键产业之一。显然,海洋科学的历史任务,已不再局限于一般性的调查、监测、预报和对海洋自然环境的描述,而是更紧迫地要求海洋向人类和社会发展提供新的有用的能源和物质。因此,有充分的理由来提醒:海洋科学不仅使我们认识或理解海洋,而且能使我们开发和利用海洋中巨大的潜在资源。

海洋资源,按其属性和主要分布特征,似可分为生物资源、化学资源、矿物资源和动力资源。但是,严格区分海洋资源的类别是困难的,这是因为,凡是可供利用并再现社会财富的海洋物质、能量以及海上设施、活动等,都可称之为海洋资源,而海产生物、海洋矿产中的许多化学组分,亦可视为海洋化学资源。

海洋资源化学是海洋化学的重要分支之一。广义地讲,凡属开发海洋资源中的化学问题,均为海洋资源化学的研究内容。然而,如果按通常所理解的那样,把自然资源归结为可供人类利用的物质和能量,则可使资源化学的研究对象更加明确和具体化;另一方面,海洋的主体是海水,海洋水体本身就是地球上最大的淡水资源,海水中溶存着几乎是天文数字的无机化学物质(包括核能化学物质),而囿于其中的海洋生物圈,除了作为将太阳能转化为蛋白质的超巨型加工厂外,则日新月异合成出具有特异结构和生理活性的天然有机化学物质。因此,将与海洋水体紧密联系的水圈和生物圈中溶存或产生的化学物质,作为海洋资源化学的主要研究对象来展开讨论,看来是比较适宜的。基于这种看法,本书主要论述海洋无机资源化学(第二章至第七章)和海洋天然有机物资源化学(第八章),并在绪论(第一章)中综述了海洋资源化学发展概况和新近进展。至于海洋沉积相和海底矿藏中的自然资源,则未予涉及。这主要考虑到,作为海洋化学的一个分支,要求在论述上面面俱到,不仅是不可能的,甚至是不足取的。

本书另具的特色是,着重从基础理论和新兴技术的研究与开拓方面介绍和论述近代海洋资源化学的一些重要领域,并努力反映我国在这些领域的若干成果。后者包括近年来我们实验室发展的“离子-共价”吸着和“半络合给予体”等理论概念及其在海洋资源化学中的应用实验结果。

全书内容提纲的拟定、著写和最后定稿,均由孙玉善负责。第二章和第四章的部分内容由中国科学院海洋研究所孙铭一执笔,并由他协助整理原稿和绘图。

由于笔者水平有限,错误与不足之处难免,敬希批评指正。

在本书编著和撰改的过程中,化学界和海洋化学界的许多朋友,其中包括胡宏纹教授、陈念贻教授、陈邦林教授、张正斌教授、顾宏堪教授、吴欣然副教授、周仲怀副教授和谢式南同志,提供了许多意见、资料和帮助,并分别对本书初稿提出宝贵建议。值此,一併敬志谢忱。笔者还特别感谢我国海洋界前辈曾呈奎教授和薛廷耀教授,因为他们在十年前就鼓励我们编写此书。

山东海洋学院化学系 孙玉善

一九八六年十月于青岛

目 录

第一章 绪论

- 1.1 海洋资源化学是应用前景诱人的研究领域..... 1
- 1.2 海盐的生产导致了近代氯碱工业的建立..... 2
- 1.3 从盐田卤水到天然海水：研究重点的转移..... 3
- 1.4 海洋无机资源化学的新近进展..... 4
- 1.5 海洋天然有机物资源化学的兴起..... 6
- 1.6 展望..... 7

第二章 液态水的“闪动簇团”理论

- 2.1 水分子的结构..... 9
- 2.2 固态水（冰）的结构..... 12
- 2.3 液态水的特异性质..... 14
- 2.4 关于液态水结构的理论模型..... 16
- 2.5 Nemethy 和 Scheraga 理论..... 18
- 2.6 Hagler, Scheraga 和 Nemethy 理论..... 19
- 2.7 Lentz, Hagler 和 Scheraga 理论..... 21
- 2.8 展望..... 23

第三章 水的海洋资源化学

- 3.1 温度对水结构的影响..... 25
- 3.2 压力对水结构的影响..... 26
- 3.3 溶质对水结构的影响..... 28
- 3.4 研究发展中的海水淡化方法..... 34
- 3.5 展望..... 49

第四章 海水中无机物质的溶存形式

- 4.1 海水的元素组成..... 52
- 4.2 海水中无机物质的溶存形式..... 57
- 4.3 海水中化学物质形式及其平衡问题..... 60

第五章 卤素的海洋资源化学

- 5.1 卤素的性质..... 68
- 5.2 海水制盐..... 70
- 5.3 溴的海洋资源化学..... 76
- 5.4 碘的海洋资源化学..... 82
- 5.5 用于海水直接提取碘和溴的液-固分配方法..... 88

第六章 镁和钾的海洋资源化学

- 6.1 海水制镁..... 99

6.2	海水镁砂·····	101
6.3	钾的生化功能和在均衡农肥中的重要性·····	105
6.4	钾的海洋资源化学·····	107
第七章 铀的海洋资源化学		
7.1	作为能源物质的铀·····	137
7.2	铀在海洋中的存在和分布·····	139
7.3	海水中铀的化学形式·····	140
7.4	研究发展中的海水提铀方法·····	144
7.5	以HTO为基础的无机吸着剂·····	151
7.6	关于HTO吸着海水中铀的化学机理问题·····	161
7.7	其他的吸着剂及提铀方法·····	165
7.8	展望·····	167
第八章 海洋天然有机物资源化学		
8.1	抗菌活性物质·····	172
8.2	抗癌活性物质·····	178
8.3	抗心血管病的活性物质·····	192
8.4	“抗放”活性物质·····	196
8.5	海洋农药·····	200
8.6	海洋前列腺素·····	203
8.7	甲壳质与甲壳胺·····	208
8.8	结束语·····	214

第一章 绪 论

海洋资源化学主要研究存在于海洋水体、海洋生物体以及与海洋紧接的环境中物质的开发、改造和利用的化学问题。它的社会意义和经济意义在于：为人类提供新的、有用的海洋化学物质和能源；它的科学意义在于：开展海洋资源化学的基础研究，不仅可为认识、开发、改造和利用海洋化学资源提供理论根据，丰富一般海洋化学的学科内容，且可促进低浓物理化学、溶液吸着理论或液固界面化学、天然有机物化学等学科领域的发展。

本章着重论述海洋资源化学的新近进展，并拟从这一研究领域的应用前景和历史发展情况来命笔。

1.1 海洋资源化学是应用前景诱人的研究领域^[1,2,3]

13亿7千万立方公里的海洋水体构成了地球上最大的连续矿体，覆盖着地球表面的71%，其总重约为 1.413×10^9 亿吨，平均深度约为3700米，其中，水的储量为 1.318×10^9 亿吨左右，约为地球上总水量的97%；溶解的盐类，平均浓度可达35 000ppm，也就是说，每一立方公里的海水中即含有3500万吨无机盐类物质。如果将海水中所有的盐类都提取出来，平铺在全部海洋的表面（约3亿6千万平方公里）上，则此盐层的厚度将会超过60米；铺在地球的陆地表面（约1.49亿平方公里）上，可增高150米。各种天然存在的元素都已在海洋中被发现过，经监测并确认其主要溶存形式的元素已逾80种。表1-1中列出了47种元素在一立方公里海水中的含量，其中约有17种元素是陆地上所稀缺的。海洋中有的元素或盐类对提供人类能源和发展近代农业等方面，有着潜在的重大战略意义。例如，用于国防和原子能发电的核燃料铀，海洋中的储量约42亿吨，较陆地上的铀储量多2000倍；作为热核能源的锂和氘，海洋中分别含有2500亿吨和23万7千亿吨；作为农业用钾肥资源的钾，海洋中储量达500万亿吨以上。不久前，有人预言，目前许多国家正在致力研究的超高温核聚变炉心问题一旦解决，得以有效利用海水中巨额的氘为燃料，实现“海水燃烧”，人类则可获得实际上取之不尽的优质能源。

海洋生物圈产生着许多对人类有用的有机生理活性物质，这是一个人们尚未熟知但日益引起科学界关注的天然有机物资源化学的新领域。海洋沉积相产生着多金属结核和热液矿床，它们的巨额蕴量和拥有较高品位的锰、铁、铜、钴、镍、锌、银，特别是铜、钴、镍、锌和银，具有很大的经济吸引力，它们的大规模开采和有效益的冶金分离，需要海洋地质学家、海洋工程学家和化学家共同作出努力。

总之，海洋资源化学是应用前景明确和诱人的研究领域之一。深入研究、开发和利用海洋中的化学物质和与之相关联的核能源，对解决人类和社会发展日益感到的能源不足、原料匮乏和淡水供应失调等紧迫问题，均有其现实和深远的意义。

表 1 - 1 每一立方公里海水中 47 种元素的含量

元 素	吨/立方公里	元 素	吨/立方公里
氯	19 000 000	镍	2.0
钠	10 500 000	钒	2.0
镁	1 350 000	锰	2.0
硫	885 000	钛	1.0
钙	400 000	锡	0.8
钾	380 000	铈	0.5
溴	65 000	铯	0.5
碳	28 000	硒	0.4
锶	8 000	钇	0.3
硼	4 600	镉	0.11
锂	170	钨	0.10
铷	120	锆	0.06
磷	70	铬	0.05
碘	60	钽	0.05
钡	30	钿	0.05
铟	20	镓	0.04
锌	10	银	0.04
铁	10	铋	0.03
铝	10	镧	0.012
钼	10	铌	0.01
铜	3.0	钴	0.10
砷	3.0	铊	0.01
铀	3.0	铍	0.005
		金	0.004

1.2 海盐的生产导致了近代氯碱工业的建立^[1]

利用太阳能对海水进行浅池蒸发制盐，似可追溯到新石器时代。大规模盐田法制盐，亦有数千年的历史。我国春秋时期，管仲相齐时，专设盐官管理制盐，到战国时期，齐国的海盐生产已具相当规模。海盐的制取是人类实现的第一个物理化学过程；海盐的生产导致了近代氯碱工业的建立。这一工业构成了一系列重化工产品的核心，诸如氯气、盐酸、烧碱、纯碱、金属钠、漂白粉、氯酸盐、过氯酸盐以及氯代烃等基本化工原料，都是首先从海盐出发而达到了工业规模的生产。

近10年来，世界上海盐的平均产量约4千万吨左右，主要仍沿用盐田法生产。我国沿海各省都产海盐，1978年产量达1540万吨，居世界首位。为了提高单位蒸发面积，有的盐场采用了枝条型或垂网式立体蒸发工艺；在盐田蒸发池中添加旨在促进对太阳辐射能吸收的微量颜料，亦可使蒸发效率提高。例如，在盐池中加入5ppm的萘酚绿B，于同样的日晒条件下，即可使食盐增产15—20%。海水制盐方法在本世纪60年代的主要进展是，研究并实现了电渗析法（或称“膜法”）和冷冻法制盐，二者均为相应的海水淡化方法的逆过程，主要适用于某

些因地理和气象条件不利于盐田法制盐的沿海国家。日本目前主要用电渗析法生产海盐。

1.3 从盐田卤水到天然海水：研究重点的转移^[1, 2]

海水制盐后余下的盐田卤水，是含有多种组分的中等浓度的水盐体系。约在19世纪中期到本世纪20年代，研究并相继发展了盐田卤水综合利用的化学工艺和生产流程，成功地从卤水中分离、提得硫酸钠、硫酸镁、氯化钾、硫酸钾、氯化镁以及溴、碘等十多种产品。在这些经典工作中，较系统地研究了盐类溶解和结晶过程的平衡条件，广泛地应用了相图的方法和原理，对水盐体系状态和各相的数量特征有了进一步的了解。

然而，盐田卤水的数量有限，目前全世界海盐的总年产量（约4千万吨）还达不到2立方公里海水的含量（约5900万吨），晒盐后余下的卤水仅及原“纳潮”海水体积的1/62，且分散在世界沿海各国数以千计的盐场，难于集中。因此，单纯依据卤水资源化学的研究成果，尚不能真正导致海洋中巨大化学资源的工业规模开发和有效利用。

约在1930年前后，海洋资源化学的研究重点，开始转向直接从天然海水体系中提取众多的化学物质，而且在分离、提取手段方面，亦不再局限于蒸发结晶的经典方法。

1924年，研究并实现了海水提溴的三溴苯胺法，曾在大西洋巡航作业试产，为人类的第一个海上浮动工厂。

1931年，研究并改进了海水提溴的空气吹出法，相继投产，沿用至今。

1927年，在美国旧金山建立了世界上第一个海水制镁工厂。1935年前后，该厂采用的沉淀转化和电解冶炼的工艺相继被引进到英、法、意等国，从而在世界范围内实现了海水制镁的工业规模投产。稍后，为适应对耐高温炼钢炉衬材料即高纯度、高密度、高强度氧化镁晶粒的需要，各国相继建立并发展了海水镁砂工业。

1939年，挪威首先研究并实现了用于海水直接提钾的二苦基亚胺法。该法于1950年至1955年在荷兰用于中试产，后因环境污染等问题被迫停产。

1950年过后，相继研究并发展了包括相变化方法（蒸馏法、冷冻法）、半透膜方法（电渗析法、反渗透法）和化学平衡法（离子交换法、水合物法）等海水淡化方法。其中，多级闪急蒸馏和反渗透技术已广泛地分别应用到中东地区及世界各国的海水或苦咸水淡化装置。

总的来说，这一段时间（1930—1960年），工作比较活跃，且颇有生气，在短短的30年时间里，取得了较大的进展，带来了明显的社会效益和经济效益。目前，由海水本身生产化学物质

表 1 - 2 由海水生产的无机化学物质^[4]

产 品	世界年产总量 (万吨)	由海水年生产量 (万吨)	占 总 量 的 %	海水生产年产值 (百万美元)
食 盐	13 887.4	3 910.0	29	280.0
金属镁	20.1	12.1	60	77.0
淡 水	33 800.0	28 400.0	84	75.0
氧化镁	1 090.0	66.0	6	48.0
溴	13.2	3.6	27	20.7
总 计		32 400.0		500.7

质的规模是很可观的。每年由海水回收的物质，其量在3.24亿吨以上，产值超过5亿美元，如表1-2所示。

尽管如此，但在本世纪60年代以前，人类直接从天然海水中大量提取和利用的化学物质还只有局限于普通的食盐、淡水、镁和溴。而且，提取的方法，或是浅池蒸发（“晒盐”），或是蒸馏（获得淡水），或是将海水装入反应器，添加大量的化学试剂进行加工处理（例如，用优质石灰乳从海水中沉淀出镁离子；用氯气处理预经酸化的海水以制溴），均不适用于海水中微量或痕量物质的提取。正是由于这种情况，使得有的人在当时断言，从海水中提出痕量物质是没有希望的，甚至是徒劳无益的。这一显得有些悲观的论点，至今在海洋化学界还有一定影响，它妨碍着人们对海洋中微量或痕量元素去大胆地触动。

最近20多年来，一方面，很多来自一般化学领域的科学工作者投入了海洋化学家的队伍，提出了一些新的思想和概念；另一方面，出现了一些适应性较强、精密度较高的分析测定手段和富集分离的新技术、新方法，从而使人们能够接触一些早期不可能解决的问题。液固分配的理论 and 相应的吸着方法被援引到微量和痕量元素的海洋资源化学研究领域，就是在这种新的背景下展开的。

1.4 海洋无机资源化学的新近进展^[1,2,3,6,7]

人们一直在向往着这样的一种方法，即选用某些吸着剂，将其直接放在浩瀚的大海中或者装入柱内使其通流海水，通过吸着、富集从而分离、提取海水中某些宝贵的微量或痕量浓度的化学物质。早期的探索工作是用木炭、黄铁矿、沸石、硫溶胶等吸着剂从海水中提取金。这些工作都未见成功。于是，探索者们便被嘲弄为“贪婪的炼金术士”，而一些指责者，一些预言从海水中提取痕量物质是没有希望的人，恰好忽略了海洋环境中的两个基本事实，即：某些海洋生物对海水中痕量元素的富集倍数可高达几万甚至几十万倍；有些痕量物质，在海底沉积物中也非常富集。既然大自然提供了这样奇妙的模型和事例，由此而得到启示，则人工合成的高效能的吸着剂，终归也是要找到的。

1960年前后，出现了将水合金属氧化物直接用于天然海水体系吸着并提取痕量元素铀（在海水中的浓度仅及0.003ppm）的富有成效的工作，标志着近代海洋无机资源化学的开端。这一工作，一开始就引人注目。一方面，铀是高能量的核燃料，一公斤铀可供利用的能量即相当于一列车的优质煤（约2250吨），另一方面，从铀含量仅十亿分之三的海水中能成功地提得铀化合物，本身就意味着人类在超微量或痕量技术上的飞跃和巨大进步。由海水提铀所建立起来的富集方法，是有代表性或具有方向性的。这一被称为液固分配型的吸着方法的特点是，将选用的固相吸着剂¹⁾，直接置入液相体系即天然海水中，或是通过吸附，或是交换，或是络合，或是包结等吸着方式，有效地捕集海水中痕量元素或离子。这种新技术的优点是，与经典的海洋资源化学工艺不同，不需要把海水装入大容量的反应器进行化学加工，从而节省了设备、动力和大量的化学试剂。

从本世界60年代起，世界上约有10多个沿海国家相继用吸着剂的方法进行海水提铀的研究，先后共试用了水合氧化钛（在日本，称“钛酸”）、碱式碳酸锌、硫化铅、粘土矿、泥炭、氢氧化铝、有机螯合树脂等铀吸着剂和某些藻类即生物浓缩剂。至1978年前后，以水合氧化钛

1)本书采用“吸着”这一专用名词，系泛指吸附、交换、络合或包结等机理的富集作用，以下均同义。

(HTO) 吸着剂为基础的研究进展较快, 如果不考虑吸着剂的流失和损耗, 每克 HTO 已可平均富集 500—600 微克铀, 富集因数已达到 10^5 这样的数量级, 就是说, 一次通流海水, HTO 可将海水中的铀浓集 10 多万倍, 吸着相的铀分配浓度已接近陆地上某些贫矿的含铀品位。在此期间, 海洋化学家在海水提铀的工作中不仅致力于高效特性吸着剂的探索, 研究并实现了较有成效的解吸方法和程序, 且特别注意研讨了铀在海洋环境中的溶存形式或结构形态, 海水中铀在液固分配或吸着反应过程中的化学行为、吸着机理和价键特征。例如, 已初步明确了 HTO 链节上的羟基与吸铀容量之间的数量特征, 对海水中铀的可能溶存形式即碳酸铀酰离子和羟基铀酰离子进行了平衡计算和推测, 提出了离子交换型或配位化学型吸着机理, 等等。

1978 年至 1983 年期间, 海水提铀的研究步入了一个新的阶段。国际间加强了学术交流, 相继召开了有关的国际会议, 各国有关学者进行了互访、现场参观等活动。更为重要的是, 这五年中, 在高效有机吸着剂方面, 出现了重大突破。我国创制的 AHP 凝胶树脂(或称 508 A 型树脂) 和日本研制的偕胺肟型螯合树脂, 其吸铀容量分别为钛吸着剂 HTO 的 1.5 和 5.5 倍左右; 新近合成并加工制得的偕胺肟型纤维(例如, 经过碱处理的 AN—AO—F 型纤维), 其吸铀容量可高达 4300 微克/克—吸, 富集因数可达到 10^6 这样的数量级, 就是说, 可将海水中的痕量铀浓集至数百万倍, 吸着相的铀分配浓度已超过了陆地上富矿的含铀品位。如能克服这种特性纤维吸着剂的某些缺点(例如, 其稳定性和反复利用的周期尚待提高), 则是很有希望的一类开发性的海水提铀吸着剂。在这种形势下, 原先对海水提铀持观望态度的一些国家, 也开始行动起来了, 除组织力量进行考察、研究外, 还主动承担国际会议的义务。另一值得注意的动向是, 近年来日本、联邦德国、瑞典和美国都相继提出了商业开发性质的大型或连续提铀装置的方案, 如海上作业的吸着体(日本)、浮筒式生产单元(联邦德国)、海上提铀浮动装置(瑞典)、人造提铀海藻饲养场(美国)等。日本通产省提出 1984—1985 年开始运转年产 10 公斤铀的装置, 2000 年前建立年产 1000 吨的海水提铀工厂; 联邦德国计划于 1995 年建立年产 5 吨的海水提铀中间实验厂, 至 2005 年建立年产 130 吨铀化合物的工厂。

我国海水提铀的研究工作, 起步虽稍晚, 但至 1978 年日本海水提铀学术代表团来访时, 研究水平当时已跃居世界前列。据估算, 世界范围内, 陆地上的富矿即沥青铀矿, 至本世纪末将消耗殆尽; 我国今后要在十多年内使工农业总产值翻两番, 能源亦较紧张, 除节能和增产石油、煤和天然气外, 建立核电站亦势在必行。因此, 在原有的良好工作基础上, 努力进行开发海洋铀源的研究工作, 就显得更为必要的了。

液固分配等富集方法近几年来亦已被应用到从海水中直接提取碘和溴以及钾的海洋资源化学等方面, 并取得了较为重要的进展。1978 年前后, 我国首次在海洋化学领域中提出了键型过渡的吸着反应概念即“离子—共价”吸着概念, 并据此设计、研究出一种可直接用于海水提出碘和溴的新型无机吸着剂, 即 JA—2 型吸着剂。经过现场通流海水的实验证明, 每克 JA—2 型吸着剂可富集近岸海水中痕量碘(浓度仅及 0.05 ppm) 达 2000 微克, 浓集因数按海水中碘离子计可达到 10^5 这样的数量级, 同时还能大量富集海水中的溴, 溴的吸着容量高达 80—100 毫克/克—吸。

海水直接提钾的研究, 近 20 年来, 各国亦多侧重于吸着法, 包括天然及人工沸石法、有机及高分子吸着剂法、酸性磷酸盐法等。目前, 研究的主要方向是无机吸钾剂, 日本在这方面发表的工作较多, 研究了多种高价金属的多元酸盐, 其中酸性磷酸锆和酸性磷酸钛吸着剂, 其吸钾容量可达 20—30 毫克/克—吸。我国从 1972 年起, 研究了海绿石、蛭石、蒙托石、珍珠

岩、群青、活性白土和天然沸石等矿粉对海水中钾离子的吸着性能；约在1975年前后，国内许多省市都开展了天然沸石海水提钾的工作。这些工作是有成绩的，已经确证，天然产斜发沸石矿粉的吸钾容量可达16毫克/克-吸左右。在此基础上，建立了相应的中间规模试验厂，持续地进行开发性的研究。近年来，我国又研究用半结晶水的磷酸氢钛吸着剂进行海水提钾，吸钾容量可达38毫克/克-吸左右，已超过国外报道的同型吸着剂的吸着容量。从钛出发，研究钛型吸着剂，用于海洋资源化学，看来是适宜的，因为我国西南地区钛矿丰富，居世界首位。另外钛钢是现今唯一能耐受海水腐蚀的金属结构材料，从这个意义上来讲，我国今后发展海洋资源化学工程，将占有很大的优势。

大环多元醚在相转移催化反应和配位化学中的应用，是近代化学中的一项重要成就；已经确知，18-冠-6和二苯并-18-冠-6等冠醚对钾离子有特殊的络合能力。由此得到启发，于1983年在我国首次设计并合成出了某些价格低廉的“半冠醚”型有机分子，用于海水提钾并取得了进展。实验结果表明，这一类分子通过沉淀转化反应可有效地富集、分离海水中的钾离子，而且可排除海水中钠、镁等大量离子的干扰。目前，这一新方法正在改进和完善中。

1.5 海洋天然有机物资源化学的兴起^[5,8,9]

人类利用海产生物作为食品来源，已有悠久的历史。但在以往，对于海洋生物资源的精细部分，却很少注意和研究。本世纪60年代以来，许多研究者相继发现，海洋生物体内的某些天然有机化学成分拥有非常高的生理活性，有的活性物质的镇痛效果较之沿用已久的吗啡大数千倍，有的对随意肌和神经系统的生理活性较古柯碱高十多万倍。这些新发现，唤起了天然有机化学家和海洋化学家探索的激情，导致了对海洋天然有机资源化学的兴起。

自从1964年在东京国际天然产物学术讨论会上宣布河豚毒素的特异结构之后，近20年来，海洋天然有机物资源化学的进展很快，约每隔两年就召开一次国际学术交流会议，出版的会议论文集和专著已逾20册，研究的领域涉及萜类、甾醇、不饱和脂肪酸、大环多硫化物、含氮杂环化合物以及含有多卤素的天然产物。后者是海洋天然有机物所特有的，特别是多溴天然产物，至今尚未见于陆源天然有机物。

现已发现，来自河豚类的河豚毒素，可用于神经生理研究和某些癌症后期的缓解药；来自海绵类的阿糖核苷，对白血病有肯定的疗效，其人工合成的高活性类构物质阿糖胞苷，现已投产并临床应用；来自海产沙蚕类的沙蚕毒素，是一种无残毒农药，其人工合成的类构物质“杀螟丹”(Padan)，在日本已投产、应用，约占日本杀虫剂总消费量的20%，年产逾1500吨；来自褐藻类的海带淀粉，其硫酸酯对人体血脂的代谢有良好的促进作用，而价廉易得的褐藻酸钠，具有抑制人体胃肠道吸收放射性铯的特殊功效，是海洋提供给人类的优良的“抗放药物”。前列腺素(PG)是一类拥有广泛生理活性的天然物质，它不仅在药物学和临床医学上有其应用价值，可有效地用于避孕、降血压、助产以及畜牧业等方面，而且对于生命科学的有关研究，也有重要的理论意义。但在以往，前列腺素由于得来非常不易，它一度曾是实验室里的珍品。直到1972年前后，相继在一些海域中的某些种类的柳珊瑚中发现了含量颇高的15-(R)-PGA₂、15-(S)-PGE₂和15-(S)-PGA₂等海洋前列腺素(干品含量达1—2%，稍行加工即可转变为高活性的PGE₂等)，前列腺素才得以成为一种真正的天然资源。

显然，对海洋天然有机活性物质的提取、半合成、全合成以及改造结构等方面的研究，将会给古老的有机化学分支即天然有机化学带来完全新颖的成果。目前世界上的一些疑难病

症, 如癌症、心血管疾病和老年慢性支气管炎等, 其有效的防治, 今后也可能要求助于海洋天然有机物了, 而深入研究海洋天然有机物资源化学, 对阐明生命起源和进化等理论问题, 也是很重要的。1982年后的某些研究表明, 大部分的海洋天然有机物质在海洋生物的初级代谢中产生, 其代谢途径完全不同于陆地相对应的生物体, 从而又开拓了一个新的学科分支, 即海洋环境中天然有机产物的生源合成化学。

1.6 展 望

微量和痕量元素的海洋资源化学和海洋天然有机物资源化学现在还处于年青、成长的阶段, 人类有计划地在这方面作出努力, 才仅仅有20多年的时间。考虑到从新石器时代到本世纪60年代, 经历了几万年的历史, 人类直接从浩瀚的海洋水体中只不过拿到了食盐、淡水、镁和溴几种东西, 注意到世界上每年有效利用旨在提取化学物质的海水(不包括淡化), 充其量也只有2立方公里左右, 似可这样地提出问题, 即:

一、人类面临的开发海洋化学资源的任务还是很重的, 而不是所有最好的事情都已经发生。

二、人口的增长和社会工业化引起的对能源和各种原料的新需求, 将有力地促使人类面向海洋、开发海洋资源。要做到这一点, 首先应加强基础研究。据调查, 世界上不少国家在研究发展半导体和激光技术中的第一梯队均为理科队伍, 就是一个很好的见证。基础研究要有明确的应用前景, 也要讲究效益, 但不能只强调近期而不考虑长远的社会效益和经济效益。象超微量或痕量物质的海洋资源化学中的某些难度虽高但意义重大的研究课题, 更要踏踏实实地把基础工作做得充分一些。

三、科学海洋学提供的新知识, 近代发展起来的微量和痕量物质的富集分离新技术, 使人类达到和实现海洋中微量和痕量物质的开发、利用完全成为可能。当前的重要问题在于: 将海洋科研中的传统基础调查、基础资料和一般性的基础研究, 及时地转向现代开发利用的目标上来。

目前, 单项提取海洋中微量或痕量元素的费用还是比较高的, 但今后似可通过综合提取来解决。例如, 已有的实验结果表明, 用HTO作吸着剂, 每提取海水中的一吨铀, 在吸着相可同时捕集8.7吨锶、1.5吨钒、0.5吨锰和0.37吨镍。有人曾计算过, 如果仅按现有的研究成果和技术水平, 使一次通流海水, 经过不同吸着剂组联成的液固分配富集床, 同时捕集十多种稀有而宝贵的元素, 则获取的产品的价值将显著地超过生产过程中的经营费用。不久前, 有的国家还提出了发电-淡化-综合提取三者相结合的联合生产和经营方案, 以期使物质和能量均得以合理利用, 从而降低每种单项产品的成本。

总之, 微量和痕量物质的海洋资源化学, 现今仍处于由基础研究逐渐向技术研究和开发研究的过渡阶段; 海洋天然有机物资源化学方面, 我国亦已起步, 在有的单位已获准列入国家科学基金项目, 于山东青岛又成立了有关的研究所。目前的实际情况是, 海洋资源化学对国民经济的潜在重要性, 对发展有关学科的意义, 已为越来越多的人所认识, 但它的许多研究课题的高难度也确乎存在, 由基础研究转向开发性研究的某些规律性尚待进一步揭示。当我们回顾人类改造自然的历史时, 不只是感动多于沮丧的心情, 更重要的是对于从必然到自由的领略和体会。恩格斯说过, “自由不在于幻想中摆脱自然规律而独立, 而在于认识这些规律, 并根据这种认识能够有计划地使自然规律为一定的目的服务”。海洋资源化学是一门综

合性很强而又年青的分支学科，正经历着从必然到自由的历史性发展阶段，人们尽管可以从各种不同角度来议论，来表达自己的见地，但我们化学工作者，要用自己的行动和奋斗结果，来证明海洋资源化学在建设“四化”中的重要作用，要在物质、能源、新技术和新理论等方面作出积极的贡献。

参 考 文 献

- [1] 孙玉善 (1984) 近代海洋科学进展论文集, 67, 山东海洋学院出版。
- [2] 孙玉善 (1979) 山东化工, 3: 1.
- [3] 周仲怀 (1978) 海洋科学, 1: 37.
- [4] Rileg JP, et al (1975) Chemical Oceanography, 2nd Ed, Vol. 4, Academic Press, 156pp.
- [5] 纪明侯 (1977) 海洋科学, 1: 25.
- [6] 陈邦林、吴欣然、苏惠娟 (1982) 海水提铀国内外现状, 华东师范大学编印。
- [7] 孙玉善 (1980) 自然杂志, 3, 11: 876.
- [8] 孙玉善、薛廷赅 (1974) 山东医药工业, 3: 1.
- [9] 孙玉善 (1985) 海洋药物杂志, 4, 4: 32.

第二章 液态水的“闪动簇团”理论

海洋主要由液态水组成，阐明其液态水精细结构，将有助于建立近代海洋化学坚实而严密的理论基础，对于海洋水体中化学资源的开发，亦有原则上的指导意义。

人类的科学进步，宏观方面可以登天揽月，开发宇宙；微观方面可以分裂原子核，研究各种基本粒子。有些现代技术足以摸清十分复杂的生物分子（如脱氧核糖核酸即DNA，以及肌红朊等），但仍不能揭示液态水结构的秘密。这一点在提醒我们：液态水是一个极端复杂的体系。在很长的时间内，关于液态水结构的研究，一直是众说纷纭，无一定论。可喜的是，经过不断努力和百家争鸣，近20多年来终于提出并发展了某些比较切合实际的理论模型。其中，能较好地表征液态水的特异结构性能者便是“闪动簇团”理论〔1〕。

本章主要论述这一理论的要点、进展情况和应用前景，并拟从分子的结构谈起。

2.1 水分子的结构〔2-5〕

水蒸气在通常的情况下，其绝大多数分子呈单体状态，只是在罕见的场合，偶而会出现水分子的二聚体或三聚体。我们对水分子构形的知识，主要是建立在对气态水研究的基础上。

由水蒸气的分子量测定结果，得知水在气态时相应于最简单的分子式即 H_2O 。进一步的研究指出，由两个氢原子和一个氧原子组成的水分子的键角 $\angle HOH$ 为

$104^\circ 31'$ ，O—H键的键长为 0.9568A (图2-1)。与此构型相对应的电荷分布，致使水分子有一个很大的偶极矩， 1.84×10^{-18} 静电单位。

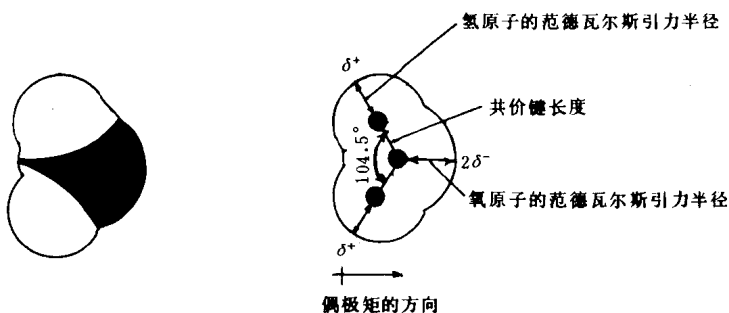


图2-1 水分子的实体模型

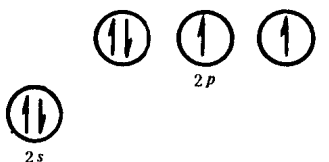


图2-2 基态氧原子的L层电子构型

为何水分子竟有这样的构型呢？这要从基态氧原子和氢原子的电子结构以及二者化合时即由原子轨道组成分子轨道的特点来讨论。我们知道，在基态时，氧原子之L层的电子构型是 $2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$ ，即如图2-2所示。其中， $2s^2$ 电子对的电荷密度是球形分布在最内层电子对 $1s^2$ 的外围，而 $2p_x^2$ 和 $2p_y$ 与 $2p_z$ 电子的电荷密度则是以旋转对称的形式分别分布在相互垂直的 x 、 y 和 z 轴周围。氧原子的两个未成对电子是 $2p_y$ 和 $2p_z$ ，前者的电荷密度在 y 轴上最大(p_y 轨道)，后者在 z 轴上最大(p_z 轨道)。按照电子云的最大重叠的键合原理，两个氢原子的 $1s$ 轨道电子云要和氧原子的 p 轨道

上的电子云发生最大重叠而形成比较稳定的化学键，则1s轨道的中心必须在p轨道的对称轴上，即两个氢原子各沿着以氧原子为坐标原点的相互垂直的y轴和z轴向氧原子靠近，如此所形成的水分子的键角 $\angle\text{HOH}$ ，理应是 90° ，如图2-3所示：

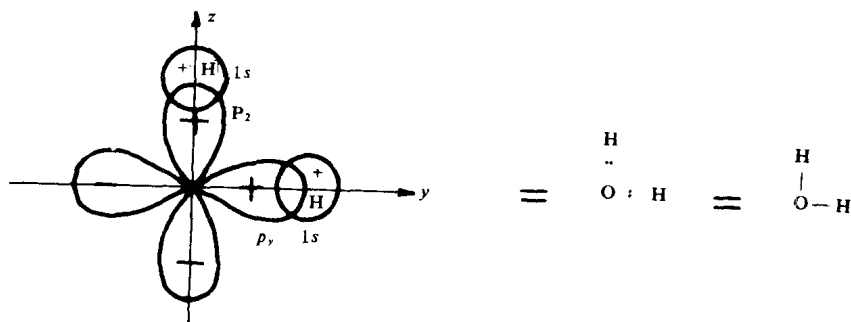


图 2 - 3 水分子轨道形成的一种描述

这种设想和描述，虽符合理论概念和逻辑，且可定性解释水分子的极性结构，但预计之键角值与实测值 ($\angle\text{HOH}: 104^\circ 31'$) 不符。关于水分子的键角大于 90° 的原因，在一段时间内，多认为是由于分子中氢原子间的互斥作用所致。但有人根据具体的计算指出，这种互斥作用只能使键角增加 5° ，而实验值却比 90° 大 14.5° 。显然，水分子键角的增大，还有其他更重要的原因。

为了阐明水分子中键角扩张的原因，引用了量子力学的迭位原理和微扰理论。按此迭位原理，简并状态的任何线性组合，也一定是可允许的状态。换言之，就是能量相同的原子轨道是可以“混合起来”组成新的杂化轨道。原子轨道进一步线性组合成新的原子轨道即杂化轨道，可提高其成键能力，使形成的化学键的强度更大，因而更有利于使生成的分子体系的能量降低并趋向稳定。均等性杂化概念的合理性和必要性，已由碳化合物（例如，甲烷： sp^3 杂化，正四面体构型）、硼化合物（例如， BF_3 ： sp^2 杂化，平面三角形）、铍化合物（例如， BeCl_2 ： sp 杂化，直线型）以及其他一系列化合物的价键有均等的空间取向和恰如所期的空间构型所确立。在孤立的氧原子的场合，s轨道的能量比主量子数相同的三个p轨道的能量稍低，因而不能“混合”组成新的轨道。但是，在结合成水分子时，情况就不同了。由于在价键的形成中，改变了原子的状态，即带来了某些扰动（在量子力学中称为“微扰”），且此种扰动作用的能量大于s轨道和p轨道之间的能差。在这种情况下，按照量子力学的“微扰理论”，本来不是简并的s和p轨道，也可以“混合”起来组成新的轨道，即氧原子的不等性杂化轨道。其中，两个杂化轨道是相同的，各含有s成分等于 a ，为成键轨道；另外两个杂化轨道各含有s成分等于 $(\frac{1}{2} - a)$ ，为两对孤电子所占据的非成键轨道（图2-4）。因为在四个杂化轨道中s成分的总和必须而且只能等于一（因属于 sp^3 杂化），故计算得到 $a = 0.206$ 。将此值代入我们所熟知的两个杂化轨道间夹角的余弦公式（2-1），并取值 $a_i = a_j$ （因两个成键轨道之s成分相等），则得出水分子的键角 $\angle\text{HOH}$ 即 θ 为 105° ，这与实验值 $104^\circ 31'$ 良好地符合，且可与上述所有的定性讨论相一致，因而可借此合理地阐明水分子键角的扩张及其其他的结构性能。例如，

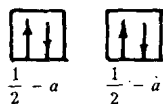


图 2-4 氧原子的不等性杂化状态

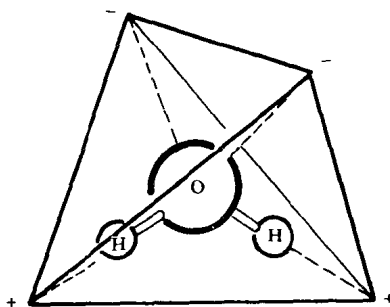


图 2-5 水分子的立体构型示意图

$$\cos \theta = - \sqrt{\frac{a_i a_j}{(1 - a_i)(1 - a_j)}} \quad (2-1)$$

正是由于这种不等性的 sp^3 杂化,不仅影响到水分子价键的方向性,且可使氧原子的两对非成键电子的电荷分布发生变化,即不对称地从氧核向两个质子相反的方向伸展,导致水分子表现为四面体(但不是正四面体)分布的电荷体系,如图2-5所示。

在水分子中,氧原子上的二孤对电子,因不参加成键作用,且受氧核的吸引,电子云应较密集于氧核的周围,这样便更有利于能量的降低。由于孤对电子所占据的杂化轨道含有较多的 s 轨道成分(图2-4),即形状更接近于 s 轨道而比较“胖”些,它们之间的斥力(孤电子对互斥)要比成键电子间大一些,故而孤对电子云对称轴之间的夹角大于 $109^\circ 28'$ 。成键的两对电子,同时受到氧核和氢核的吸引,尤因其杂化轨道含有较多的 p 轨道成分,故电子云比较“瘦”一些,它们之间的斥力(价电子对互斥)比较小一些,所以成键电子云对称轴之间的夹角则小于 $109^\circ 28'$ 。正是由于氧原子中的成键与非成键轨道的不等性杂化,氢核间和电子对间的互斥,造成了水分子中电荷的不等性分布,从而使水分子拥有特殊的不规则四面体的立体构型,而晚近的某些文献又倾向于,两个氢原子的互斥、价电子对的互斥和二孤对电子间的互斥,则可能是上述“微扰”作用并因而形成不等性杂化的原因。

从以上的讨论可以看出,一个氧原子和两个氢原子结合成水分子,由于化学键的形成,改变了原子的状态,从而实现了矛盾同一性的转化。对于含有两对孤对电子的氧原子来说,有两个对立面:为了使成键能力提高,原子轨道必须杂化;但为了避免 s 电子的激发,原子轨道最好不要杂化,即在成键轨道中 $a = 0$ 。这两个对立面在水分子的形成过程中相互作用。问题在于每个侧面在对立中占据着什么样的地位,即矛盾的两个方面哪一个是主要的?对此,氧原子和氢原子键合的过程似可表明,原子轨道实现杂化从而提高成键能力这一侧面,与其对立面相较,乃是起主要或决定作用的。当然,矛盾的主要方面,任何时候也不能成为统一的绝对方面。正是由于相对立的第二因素的存在和影响,水分子中的氧原子是既不同于饱和烃类中的碳原子,也不同于硼烷中的硼原子,在成键时“采用”了特殊的杂化轨道,即不等性的 sp^3 杂化轨道。

键合后形成的水分子,为新的统一体,表征了转化后新的同一性,但其中仍然包含着许多的内在矛盾。例如,两个氢核间的互斥,价电子受氧核的吸引,价电子对间的互斥,二孤对电子因受到氧核的吸引而紧缩以及它们之间的互斥,等等。但在气态条件下,这些影响电荷分布的各种因素得以共居,其同一性的重要特点是,表现为不对称分子独特的但确定的键角、键长和很大的偶极矩, 1.84×10^{-18} 静电单位。这一结构性能有多大的重要性呢?如果水分