

海洋环境化学的几个理论问题

吴 瑜 端

(厦 门 大 学)

海洋是人类赖以生存的地球自然环境的主要组成部分。海洋污染是地球污染的综合表现。七十年代以来,海洋环境保护,已成为当代人们所密切关注的问题之一。由于环境问题的重要性和迫切性,美国、日本等国家对环境研究的经费都优先给予保证。许多海洋化学家争相承担海洋环保研究的课题。其中,海洋各界面上的化学物质通量;各污染物质在海洋环境中的各种化学变化过程的平衡和动力学特征以及这些特征与结构化学本质间的关系等方面,已成为当前海洋化学研究的核心问题。它在很大程度上促进了海洋化学的发展。

所有的化学物质,几乎都与环境的质量有关。溶解氧是首先被用以衡量水质优劣的指标,至今,水体光合作用和呼吸作用的平衡与否仍是标志水质好坏的重要标度。无机氮、磷是水生生物的营养要素,但过多的氮和磷,形成富营养化将导致赤潮,因而大量生物死亡。微量的Cu、Fe、Mn、Mo也是水生生物的营养要素,但过量却造成海洋环境的污染。1973年在水环境中的重金属国际会议上,Wood提出把整个周期系的所有元素按其毒性大体分为三大类:(1)非关键性元素;(2)极毒和相对危害性较大元素;(3)有毒但难溶或在环境中分布甚微元素。通常人们的注意力都集中在第二类——Be、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、As、Se、Te、Pd、Ag、Cd、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Sb、Bi和Cr等廿几个元素,此外还有油和合成有机农药等。大家知道有毒物质的毒性不仅与该元素的总量多少有关,更重要的是取决于它的化合形式。1976年Bryan把影响水溶液中金属毒性的诸因素归纳成四个方面:(1)元素的存在形式;(2)共存毒物;(3)环境参数;(4)生物的特性等。其中

元素的存在形式是关键的实际性问题。关于这方面研究近十年来报道也较多。

海水是一种多电解质、中等浓度的复杂体系。在海洋化学理论研究上,人们多根据电解质溶液理论,利用现有的化学平衡的热力学常数,和各质点间的相互作用力(离子与离子、离子与分子、离子与固相和离子与气相之间)等的物化性质的数据,来处理海洋环境中的化学现象和化学本质间的关系问题,提出种种化学运动规律与影响因素之间的数量关系以及定量和半定量的模式。这些模式已成为海洋环境监测、海洋环境质量管理 and 海洋环境质量预测评价等实际工作的理论根据。

一、海水的化学结构模式

六十年代以来,一般公认的海水化学结构模式有:Carrels和Thompson(1962)、Horn(1969)、Pytkowicz和Hawley(1973)、Whitfield(1974)以及Pitzer(1975)的离子缔合模式和离子杂化模式。这些模式都是从海水的无机常量组分出发,利用离子间相互作用力的数据和热力学资料提出来的。从七十年代开始,由于海洋环境保护研究工作的进展,人们对海水化学模式陆续进行了深入研究。Zirino和Yamamoto(1972)、Meller(1977)、Ernat、David和Ernat(1977)等先后提出了重金属在天然水体系中的化学形式的热力学模式。他们进一步考虑到了离子和分子间的作用力,为海水热力学增添了新的内容。但这种考虑也只限于无机配位体和溶剂水分子间的作用力,至于对海水中含量不高,而与海洋中许多过程关系比较密切,有时甚至起着重要作用的有机成份,一般都把它暂时略去,这就给上述模式带来了一定的局限性。

海水中的有机物主要来自活的或死的生物质的代谢、分解的产物。这是一类含有N、O、S、等良电子给予体的配位基团，如 COO^- 、 -NH_2 、 $\text{-R}_2\text{NH}$ 、 -RS^- 、 ROH 和 RO^- 等。它们极易和各种无机离子等电子受体组成配位络合物和螯合物，改变了金属在海水中的存在形式，进而影响了金属物质在海洋环境中的迁移过程。但到目前为止，对海洋有机

组 分	醋 酸	柠 檬 酸	酒 石 酸
	CH_3COOH	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{COHCOOH}$	$(\text{CH}_2\text{OHCOOH})_2$
含 量 PL	5.21	14.7	5.41
组 分	甘 氨酸	谷 氨酸	邻 基 二 甲 酸
	$\text{HOOCCH}_2\text{NH}_2$	$\text{HOOCNH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
含 量 PL	6.96	6.89	5.2

这一模拟有机体系的人工海水与河口近岸水域的水体中有机物的组成和含量均有较大的不同。近陆水体中的有机物以腐殖酸和卟啉等有机大分子为主。Mantoura等(1978)曾利用Davies活度系数公式计算当腐植质存在时，不同盐度下的重金属存在形式。计算结果给出了重金属无机、有机(腐殖质)络合物的百分含量与盐度的关系。根据他们的报道：腐殖质存在时，在低盐度($S < 5\%$)下，有 $> 80\%$ 的可溶态汞和 $> 90\%$ 的可溶性铜与腐殖质结合成络合物存在于水体中；在高盐度($S > 20\%$)下，正好相反，水体中有 80% 的可溶性汞和铜以无机络合物—— HgCl_4^- 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式存在。实际上，在天然海水中调查所得出(Florences, 1975; Batty, 1976和杉村行勇1978等报道)的近海或大洋水体中， 80% 的可溶性铜是有机络合物。由此可见，即使考虑到有机组分，但如果还是采用化学热力学平衡状态来描绘海洋现场的化学结构模式的话，那么仍然是有局限性的。

二、海水体系的 化学反应过程

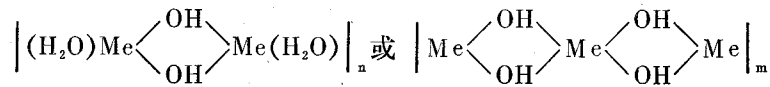
在天然海水体系中的化学反应过程，往往出现一些与理论推算的结果不一致的所谓异常

物的认识，仍处初级阶段。海水作为无机体系的人工模拟配方，早在1917年McCleudon等人就已提出。1967年Kester对人工海水的配方虽然作了一些有益的改进，但仍未考虑到有机组分。1975年Stumm和Brauner提出无机体系海水加溶解有机物的大洋海水模式，其中有机成份的配方如下：

现象。比如，沉淀 \rightleftharpoons 溶解平衡中的过饱和现象；氧化 \rightleftharpoons 还原平衡中低氧化态的出现；络合 \rightleftharpoons 离解平衡中弱络合态的产生等。这些异常现象给理论工作者敲了警钟，为实际工作者指出了方向：天然海水体系中的化学反应的机制和历程如何？反应的速度怎样？反应处在什么状态？不搞清这些理论问题，只靠现有的某些单元反应的数据去计算和外推，是不足以指导实践、解决实际问题的。

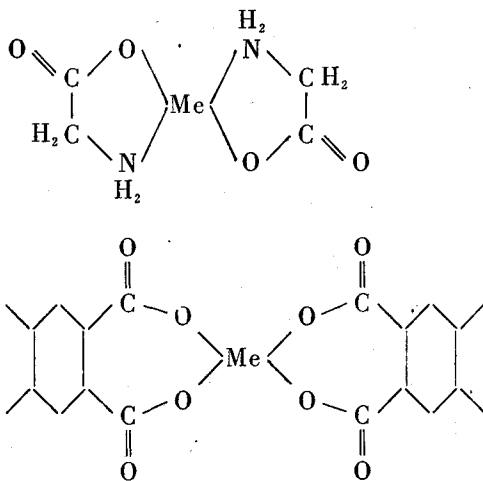
首先大量金属元素是属于 $(n-1)d^xns^y$ 型电子壳层结构的，其中 $y=1$ 或 2 ， $x=1 \rightarrow 10$ 。由于d电子未充满，因而这类金属离子结合电子的趋势很大，它们在极性介质中很少以单独的裸露的离子形式存在。它们与溶剂分子结合，形成配位数不同的配位化合物，如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 等等。这些水合离子中的配位水分子，容易被其他配位基团所置换，组成新的配位化合物。只有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等水合离子例外， $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中的 H_2O 分子置换反应的速率是缓慢的，如 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中配位体 H_2O 和体相中的水分子交换，其半反应期为40小时，而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 中的配位体 H_2O ，被体相水分子交换的半反应期只需24.5小时。然而 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中的水分子一旦被 OH^- 基团交换之后，经 OH^- 的桥联作用很快就

组成多核聚合物, 如 $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{20}^{4+}$ 等等, 这类反应的趋势是很大的。但是, 值得注意的是这类多聚物经缩合而后转化为氧化物或氢氧化物沉淀的过程又是很慢的, 这种转化时间有的长达几百小时。又如铁的多核羟基络



根据以上介绍, 我们不难解释为什么许多难溶性物质在天然水体系中会出现“异常”的过饱和现象。

其次, 金属和有机配位体之间的反应, 也有上述的类似现象。一般我们把下面几种类型的化合物统称为金属有机化合物: (1) 金属原子和有机物中的碳原子直接键合者; (2) 金属原子和有机物中的基结合生成有机酸的盐; (3) 金属原子与有机分子中的 O、N、S、P 等电子给予体配位结合者; (4) 金属原子与有机分子中的 π 电子重排结合者。目前, 这些在海水中的金属有机化合物已引起海洋化学工作者的密切重视。并发现了不论是链状还是环状的有机物都容易和金属组成多座配位体的螯合物, 如:



此外还有多核络合物、有机-无机混合配位体的多核络合物, 以及多核多配位体络合物等等。在自然界这些有机金属化合物形成过程中, 除了有反应的热力学和动力学问题之外, 往往还有各种生化催化的过程。并且许多反应

是在界面进行的, 这通常是现场条件下动力强制的产物(单元的或综合的)。因此这方面问题如单以热力学平衡状态来衡量, 则由于反应机理不清或过程的参数不足的限制是不可能得到符合实际的模式的。

第三, 根据热力学平衡数据建立起来的 pH-En 图解, 一般也不完全适应于自然界的热力学不平衡状态。通气海区的海水是温和的氧化环境, 但在海水中往往可以检出某些不稳定的低氧化态, 这与上述讨论的情况一样, 往往是由于动力学或生物化学的影响所造成的, 这里不再重复。当海水的 pH=8.1, pE=12.5 时, 根据氧化还原反应的热力学平衡常数可以算得 $(\text{IO}_3^-/\text{I}^- = 10^{13.5})$, 但实际上在海水中 IO_3^- 的含量平均为 $0.4 \mu\text{M}$, I^- 的含量平均为 $0.05 \mu\text{M}$ 左右, 二者只差一个数量级, 远远不是热力学所计算的那样相差十几个数量级。同样 $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 也有类似的现象, 这里不再赘述。因此正如澳大利亚 Farrar 和 Pickering 等于 1977 年所强调指出的, 在多相体系中对现有的热力学平衡数据和离子化学性质的数据, 必须慎重加以研究, 才可能把理论研究和现场实际统一起来。

三、海洋环境中的界面反应

Goldberg 曾反复强调海洋化学中界面反应的重要性。1976 年在联合国海洋考察十年组织和美国科学基金委员会联合召开的“海洋污染物迁移”会议上也强调了海洋中空/海、河/海、底/海和生物/海、颗粒/海等五个界面上的反应。其中除了前三个界面是污染物进入海洋的主要通道之外, 生物与海水, 固体颗粒物质与海水以及气泡与海水之间的界面反应, 对

