

海水的热力学状态*

顾宏堪 刘明星

(中国科学院海洋研究所)

天然海水,是个复杂的化学体系,是生物的活动环境,而又处在不断运动之中^[16,22]。研究天然海水的化学与物理化学性质,现场探索过于困难,而模拟研究则常过于简化,甚至离现场状况相去太远^[10,16,22,23]。

海水中各种元素的存在形式及其平衡,是研究海水化学与物理化学性质的根本问题。

本文的目的,为通过有关的现场观测资料及实验室的实验结果,讨论海水化学与物理化学平衡的热力学状态。

一、有关的资料

作为问题研究的根据,下面列出有关的某些资料,部分取自文献,部分取自作者的调查及实验。

资料分海水中的碘系统、氮系统、铁系统及海水的某些物理化学性质的电化学研究四部分,并分别列于表 1 至表 4。在表 2 中使用了作者等的海洋氮地球化学研究的某些资

表 1 海水中 I 的系统^[2]

海 区	形 态
北太平洋	IO_3^- 占总 I 1/3—2/3。(Barkley, R. A., 1960)
北 冰 洋	IO_3^- 随深度增加。近表层最小,500—1000 米最大,且 IO_3^- 占总 I 的全部。(Barkley, R. A., 1960)
沿岸海水	氧化态为 IO_3^- 而非热力学稳定的 IO_2^- 。原因为可还原有机质的存在及氧化速率小。(Shaw, T. I. et al., 1957, 1958)
沿岸海水	未鉴定出 IO_2^- 。(Sugawara, I. K. et al., 1958)
沿岸海水	$\text{I}^- - \text{I}_2 - \text{IO}_3^- - \text{IO}_2^-$ 系统,迅速达到 $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 平衡。并以 IO_3^- 及 I^- 为主,而 I^- 易氧化为 IO_3^- 。(Johannesson, J. K., 1958)

表 2 海水中 N 的系统^[3,22]

海 区	形 态
英吉利海峡	无机 N 冬季主要以 NO_3^- 存在。(Cooper, L. H. N., 1933)
长 岛 海 峡	无机 N 冬季大部以 NO_3^- 存在。(Harris, E., 1959)
黄海胶州湾	无机 N 冬季大部以 NH_4^+ 存在。 NH_4^+ 为 20—40 微克/升, NO_3^- 为 18 微克/升。(顾宏堪等, 调查研究资料, 1964)
东海长江口外	无机 N 冬季主要以 NO_3^- 及 NH_4^+ 存在。(1) NO_3^- 为 250 微克/升处 NH_4^+ 为 100 微克。 (2) NO_3^- 为 100 微克处 NH_4^+ 为 80 微克。(顾宏堪等, 调查研究资料, 1965)

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 363 号。本文曾于 1972 年 1 月在中国科学院分析化学学术交流会上宣读。

料。表4为作者的实验结果。实验所用的分析方法为单池示差反向极谱法^[4,5]。方法为用银丝汞膜电极反向极谱测定海水中的锌、铅、铜及镉离子的峰电流,并逐次加入锌等标准溶液进行测定,作出峰电流对离子浓度的分析标准曲线。同时,又测定了电极的电容电流。

表3 海水中Fe的系统^[6,18,19,21,22]

海 区	形 态
北 太 平 洋	0.5微米孔径滤膜过滤,滤液进行氧化。滤液中为“可溶性Fe”,平均3.4微克/升,滤膜上为“粒状Fe”,平均4.5微克/升。(Lewis, G. J. et al., 1954)
美国华盛顿州沿岸	方法大致同上。“可溶性Fe”, 5.5—32微克/升。“粒状Fe”, 约51—163微克/升。(Laevastu, T. et al., 1958)
马 尾 藻 海	方法大致同上。“可溶性Fe”, 约1.5—2.5微克/升。“粒状Fe”, 约1.5—2.5微克/升。(Menzel, D. W. et al., 1962)
黄 海 胶 州 湾	方法大致同上。“可溶性Fe”, 8月, 约6—30微克/升。2月, 约19—83微克/升。“粒状Fe”, 8月, 约320—460微克/升。2月, 约200—300微克/升。(马锡年等调查研究资料, 1964)
东 海 长 江 口 外	方法大致同上。“可溶性Fe”, 8月, 约10—200微克/升。2月, 约20—100微克/升。“粒状Fe”, 8月, 约200—3000微克/升。2月, 约200—3000微克/升。高含量在江口及其底部。大部海区“可溶性Fe”在20—50微克/升左右,“粒状Fe”在200—250微克/升左右。(马锡年等调查研究资料, 1965)

表4 海水的某些物理化学性质的电化学研究结果

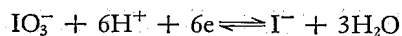
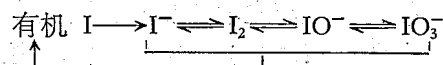
海水处理方法	观 察 现 象 及 对 分 析 的 干 扰 状 况	
	第 1—2 天	第 3—8 天
(1) 新水(青岛), 离岸100米, 6月, 旱季, 高潮, 清。装无色玻璃瓶中, 置于窗前光线下。	粗看水清, 在光线下细察水混。可以看到: 白色浮游动物游泳, 大的如小跳蚤, 小的极微小, 较多; 白色碎屑漂浮, 大小与浮游动物相当, 很多; 白色微小的絮状物, 成雾状分布, 其界限不明显; 黄色微细质点, 均匀分布, 极多。 锌等反向极谱分析标准曲线不通过0点, 下弯严重, 汞膜电极上有一层黄色膜。 电容电流 i_c , -0.5伏处为6.3微安, -0.7伏处为7微安, -1.2伏处为14微安。用 N_2 气流搅拌后依次为4.9微安, 5.6微安, 9.1微安。	黄色微细质点渐长大, 但仍悬浮在水中(到第12天才聚沉), 其它同第1—2天。
(2) 新水, 膜抽滤。 (a) 0.5微米孔径膜。	黄色微细质点仍在水中, 未滤去; 滤膜上带土黄色物及其它。标准曲线不通过0点, 下弯。	黄色微细质点已不见, 水清; 杯底出现极薄一层土黄色沉淀。标准曲线通过0点, 不弯。离子之分析浓度略有降低。
(b) 0.3微米孔径膜。	水中黄色微细质点少。标准曲线不过0点, 但约4点后(即测定第4号标准后)才下弯。离子之分析浓度不变。 i_c 同上。	同上。
(3) 新水, (a) 膜抽滤离心, 2000—6000转/分, 20分。	水清, 离心管底有极薄一层土黄色沉淀。标准曲线有时过0点, 3—4点后才下弯, 有时则不过0点, 且下弯。	同上。
(b) 超离心11000转/分, 20分。	水极清, 离心管底部有极薄一层土黄色沉淀。标准曲线通常通过0点, 约4点后才下弯。离子之分析浓度不变。 i_c 同上。	同上。

续表 4

海水处理方法	观察现象及对分析的干扰状况	
	第 1—2 天	第 3—8 天
(4) 新水,膜抽滤,加热, (a) 沸腾 1 分钟,冷却。 (b) 沸腾 2 分钟,冷却。	水清,标准曲线不过 0 点,下弯。 水清,杯底有土黄色沉淀。标准曲线过 0 点,约 3 点后才下弯。 离子分析浓度不变。 i_c 同上。	同上。 同上。
(c) 沸腾 5 分钟,冷却。	水清,但极谱图变形,离子浓度降低。	(以下未观测)
(5) 新水,膜抽滤,有机试剂处理, (a) 加 $(C_2H_5)_2O$ 3 滴。	黄色微细质点仍在水中。标准曲线有时过 0 点,4—5 点后才下弯,有时则不过 0 点。离子分析浓度不变。 i_c 同上。	
(b) 加 $CHCl_3$ 3 滴。	基本同上。	
(c) 加 C_2H_5OH 等。	标准曲线不通过 0 点,且下弯。离子分析浓度不变。 i_c 同上。	
(6) 陈水,25 毫升,加 1 滴离子交换水。	标准曲线原来不弯,现变得严重弯曲。	

二、讨 论

1. 按照热力学的计算,海水中碘 (I) 系统,

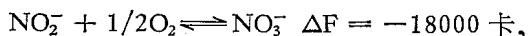
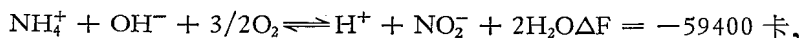
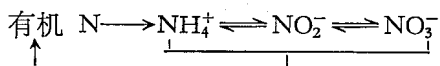


$$\log k = 110.1, \text{ pH} = 8.1, \text{ pE} = 12.5 \text{ 时}$$

$$\text{IO}_3^-/\text{I}^- = 10^{13.5}。$$

达到平衡时的主要稳定形式,应为 IO_3^- 。其它形式,都可忽略不计^[16,23]。然而,前述表 1 中所列碘的资料表明,海水中的碘,并非都主要以 IO_3^- 的形式存在。不同海区,不同深度,情形各有不同。显然,在天然海水中,特别是沿岸及表层水,碘的系统,常常没有达到热力学平衡状态。北冰洋 500—1,000 米深水中 IO_3^- 占总碘的全部,而表层及沿岸水则完全不同,是个明显的对照。

2. 按照热力学计算,海水中氮 (N) 系统,



$$\text{则 } a_{\text{NO}_3^-} = 3.1 \times 10^{12} a_{\text{NO}_2^-}。$$

达到平衡时的主要稳定形式,应为 NO_3^- ^[3,22]。然而,表 2 所列氮系统的资料表明,天然海水并非都如此。特别是沿岸生物大量繁殖的海区,如黄海、东海,热力学不稳定的 NH_4^+ ,占了三分之一到三分之二,远没有达到热力学平衡状态。浮游植物与 NH_4^+ 的季变图,互为相对的锯齿形关系,周期约 1—2 个月^[3]。说明 NH_4^+ 未转变为 NO_3^- 即已被浮游植物利用。因 NH_4^+ 转变为 NO_2^- 至 NO_3^- ,约需 3 个月的时间^[22]。当然,在大江河口,大陆水带

来的有机氮及 NH_4^+ , 对氮的平衡状态也有相当大的影响。

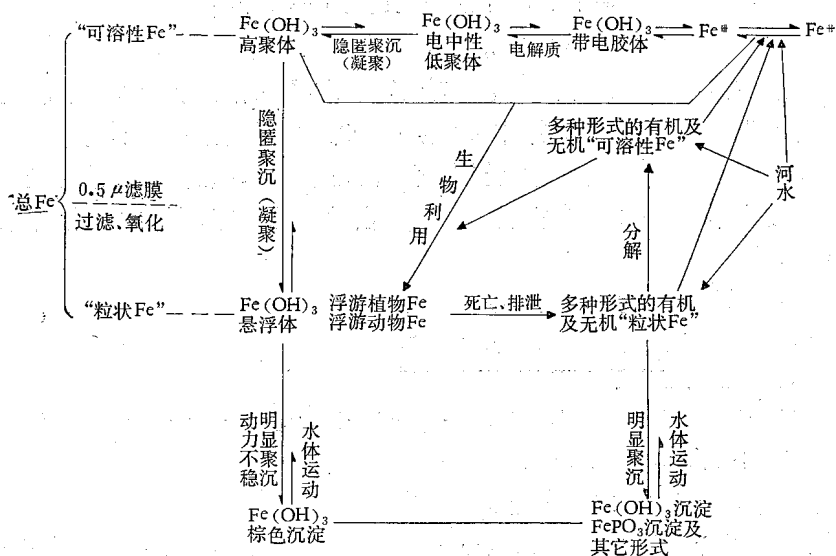
3. 海水中铁 (Fe) 的系统, 前述表 3 中所列的资料表明, 通过 0.5 微米滤膜并经氧化的溶液中的“可溶性铁”, 江河口可以达到很高的数值, 如东海长江口达 100—200 微克/升; 某些沿岸亦稍高, 如黄海胶州湾达 83 微克/升; 但其它海区, 一般都在 5—30 微克/升左右。5—30 微克/升相当于 $1-6 \times 10^{-7}M$ 。“粒状铁”, 则在江口及其底部, 有特别高的数值, 如东海长江口达 3000 微克/升。对于海水中铁的存在形式及循环过程, 仍然是不够清楚的^[6,23]。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 小至约为 $10^{-37.8}$ 或 10^{-42} , 在海水 $\text{pH} > 8$ 的条件下, Fe^{+++} 浓度约为 $10^{-19.8}M$ 或 $10^{-24}M$ ^[12]。作者由此认为, 任何已知的其它形式的铁化合物, 最终必将转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。这在化学理论上是毫无疑问的。在实验及现场调查方面, 事实也是如此。如 FeF_6^{3-} 络离子在海水中, 逐渐转变为黄色而分离出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 来^[13]。将 Fe 金属片挂于海水中, 则杯底生成大量的棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。海水反渗透淡化时, 膜上亦析出一层棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。在长江口及黄河口外海底, 有大量的棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。已知的任何有机络合的铁, 在微碱性溶液中最终析出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 等等。

既然已知生物利用铁^[3,12], 那末铁系统又处在不断循环之中。

在海水这个强电解质溶液中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的电荷必将被中和, 而成电中性低聚体。进而, 又必将聚沉。但因 Fe 系统在不断循环之中, 新的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不断在生成, 而且海水有一定的动力和密度, 因而, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在海水中, 就能以低聚体及悬浮等形式, 保持有一定的量。也因而, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — Fe^{+++} 体系, 在某一条条件海水中的总量将是一定的。

据此, 作者认为, 海水中铁的主要存在形式及其循环过程, 可以下图表示。



海水中铁的主要形式及其循环图

从图中可以看出, 海水通过 0.5 微米孔径滤膜过滤并氧化后, 滤液中的所谓“可溶性铁”, 主要包括粒度 < 0.5 微米的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 高聚体—— $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 电中性低聚体—— $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 带电胶体—— Fe^{+++} —— Fe^{++} 系统, 以及多种形式的有机及无机可溶性铁。而

“粒状铁”，包括粒度 > 0.5 微米的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬浮体，浮游植物及浮游动物铁及多种形式的有机及无机粒状铁。当“粒状铁”达到在动力上不稳定时，则沉向海底。沉降速度与海水流速及密度等有关。

当生物利用“可溶性铁”时，使“粒状铁”增加，而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬浮体将能迅速补充 Fe^{+++} 。这样，“可溶性铁”及“粒状铁”的量，特别是前者，不致有大的变动。因而除非是生物特别茂盛的海区，一般海区生物对铁の利用，将难以从“可溶性铁”含量的变动上看出。

为什么在一般海区“可溶性铁”的量，稳定在约 $10^{-7}M$ 量级。这可能是，在一定时间之内，能以低聚体及悬浮等形式保持在海水中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的量，其限度就在 $10^{-7}M$ 量级。这和有关的实验结果是一致的^[23]。微量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，尽管已成电中性，但因量微，粒子相互碰撞的机会少，没有相当长的时间或以其它微粒作为共沉淀剂，就难以聚结成重力不稳的大粒子而明显聚沉。

在河口，由于河水带来大量可溶的和粒状铁，并且流速大，因而在化学上和动力上，都是高度不稳定的。入海时，一方面流速不断下降，动力上不稳定的粒状铁逐渐下沉；一方面，河水中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体及 Fe^{+++} 、 Fe^{++} 新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，在海水电解质作用下失去电荷，而附着在悬浮体上聚沉，整个铁循环又在不断进行着，因而河口及其海底的铁含量，特别是“粒状铁”，就非常高。河口的情况，也就显得很特殊，很复杂。

由此可知，海水中 Fe 的系统，处在不断循环之中，亦处在热力学不稳定状态。

作者在进行海水反向极谱分析研究中^[4,5]，发现了一些海水化学及物理化学现象（见表 4）。这些现象表明，海水的许多组分或系统，处在热力学不稳定状态。

新鲜海水对反向极谱测定有干扰，使标准曲线下弯及不通过 0 点。已探明，影响标准曲线下弯的是表面活性物质，它吸附于汞膜电极表面，阻滞可还原离子在电极上的还原，而使电极过程的灵敏度下降；影响标准曲线不通过 0 点的是催化剂、氧化剂，它使还原到电极上去的金属（汞齐）部分氧化下来，金属含量愈微，影响愈大，使标准曲线与水平轴（浓度 C）相交^[5]。

由表中可见，新鲜海水，极为复杂。用肉眼能观察到的，就有包括浮游生物在内的一系列东西。在放置过程中，除较粗砂粒因海水失去动力而很快沉降外，到第 12 天，黄色微细质点才聚沉。而极谱的干扰表明，水中的表面活性物质及催化剂、氧化剂始终存在。

经 0.5 微米及 0.3 微米孔径滤膜抽滤的海水，在 3 天后，黄色微细质点即聚沉于杯底，而水非常清澈。极谱实验表明，水中表面活性剂及催化、氧化剂已基本除去。

说明在生物作用排除以后，新鲜海水易于陈化，即微细质点易于聚沉，表面活性物质及催化、氧化剂等易于清除。陈化过程即是一个自动净化过程，也是一个某些体系自热力学不稳定状态趋向于稳定状态的过程。这同时也说明，生物过程及海水的运动，是海水中出现某些体系热力学不稳定状态的原因。

新鲜海水经离心处理的结果表明，一般速度离心，能除去黄色微细质点，但清除效果不稳定。这说明吸附到汞膜电极上去的，除了黄色泥土质点外，还有胶粒大小的及可溶性的表面活性物质。在黄色微细质点被离心时，固然可能吸附并夹带部分胶粒大小的质点及可溶性表面活性剂，但难以完全清除。催化剂、氧化剂的情形也是类似的。而这些体系处在何种状态，其不稳定程度及有关组分的浓度，都不可能是一定的，因而每个水样离心

的清除效果也不同。超离心的清除效果是比较好的。它将细微质点及胶粒大小的质点的大部除去。而可溶性表面活性物质,势必被这些质点,特别是胶粒大小的质点,吸附及夹带而下。催化剂、氧化剂的除去,理应是同样的方式。悬浮微粒、胶粒、表面活性物质及离子之间的吸附作用,已经是证实了的^[1,8,9,11,15,17]。

新鲜海水的热处理表明,沸腾2分钟去催化剂、氧化剂的效果较好,去表面活性剂的效果不很大。沸腾是加速胶体聚沉的一种方法^[7]。然而不利于吸附作用的进行,甚至解吸。因而清除表面活性剂的效果不很大。那么为什么催化剂、氧化剂被清除了呢?可能是不同物质的吸附与温度的效应不同;或者可能是由于催化剂、氧化剂是酶,热沸失效;或者可能是某平衡系的中间产物,如 NH_2OH , 在热沸时氧化为 NO_3^- 。也可能这三种情况都存在,因海水中的酶及海水的催化性,是已被证实了的^[14,20]。

有机试剂处理时,清除的效果不稳定,因某些有机试剂对某些胶体有加速聚沉的作用,而对表面活性物的吸附等也是有影响的^[7]。但就象前面所提出的,海水中的一些体系的不稳定程度等,是多变的,因而,必然表现为对有机溶剂的效应也是不一的。

对极谱没有干扰的陈化了的海水,在其中加入微量超纯离子交换水后,极谱标准曲线即严重弯曲,这说明可溶性高分子有机物的表面活性及其吸附影响。这更加强了前面所述的具有可溶性表面活性物吸附影响的观念。

新鲜海水及各不同处理的海水,其电容电流均相同(见前表)。这说明,海水中悬浮质点、胶粒大小之质点及可溶性表面活性物均呈电中性。因如带电,则吸附势必明显影响汞膜电极的双电层,而电容电流 i_c 就不可能没有大的变化^[8,15]。另一方面,也说明电中性质点在汞膜电极上的吸附,并不引起 i_c 的改变,而证实对双电层没有明显的影响。这一点与某些文献记载是不一致的^[8]。也可能是由于电极面积大, i_c 大,而吸附影响相对减少。

证实了吸附在电极上的质点并不带电,这就进一步证实了 Fe 循环图中指出的, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在海水电解质溶液中必然失去电荷而成电中性低聚体。从而可知,胶体在海水中是处于热力学不稳定状态的。它是生物循环及河口化学过程的临时产物。如果海水脱离这个环境,胶体势必失去电荷而趋于聚沉。可以推知,河口及沿岸海区的海水的胶体性质,理应显著些。实验证实,鱼虾产卵胶体是个重要环境因子(根据戴钟道的研究)。鱼虾一般在河口区产卵,因素固然是综合性的,但胶体环境,可能也是个重要因子。

综合上述几个系统的海上现场资料、实验室实验结果及理论的探讨,可以得出以下结论:海水中的很多体系,常常处在热力学不稳定状态。其原因,主要是由于生物作用、水体的运动及河口的化学过程等。因此,其不稳定性,在沿岸海区最为显著。

当海水从海洋中取出,除去生物等以使其脱离自然环境的影响以后,则将自动地趋于热力学稳定状态。各化学体系趋于稳定的时间,将根据各该体系平衡速度而定。

参 考 文 献

- [1] 李法西、吴瑜端、王隆发、陈泽夏, 1964. 河口硅酸盐物理化学过程 I. 活性硅含量分布变化及其影响因素的初步探讨. 海洋与湖沼 6(4):311—321。
- [2] 顾宏堪, 1965. 元素海洋地球化学, 海洋与湖沼 7(1):73—83。
- [3] 顾宏堪, 1976. 海洋中氮循环的热力学平衡问题. 海洋科学集刊本期. 1—6。
- [4] 顾宏堪、刘明星, 1973. 单池示差反向极谱. 分析化学 1:15—22。
- [5] 顾宏堪、刘明星, 1974. 单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用. I. 海水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 及 Cu^{++} 的测

- 定。II. 海水中 Ca^{++} 的测定。分析化学 **3**:175—182。
- [6] Мокиевская, В. В., 1959. К вопросу о геохимии железа в морской воде. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* **33**:114—125.
- [7] Песков, Н. П. и Е. М., Александрова-Прейс, 1948. Курс коллоидной химии. (中译本, 高等教育出版社, 1956. 402 页。)
- [8] Фрумкин, А. Н. и П. Д., Луковцев, 1960. 双电层和电化学的某些理论问题, 科学出版社, 32 页。
- [9] Bien, G. S., Contois, D. E. and W. H. Thomas, 1958. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **14**, 35—54.
- [10] Carrels, R. M. and M. E. Thompson, 1962. A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. *J. Amer. Sci.* **260**:57—66.
- [11] Carritt, D. E. et al, 1954. Sorption reaction and some ecological implications. *Deep-sea Res.* **1**: 224—243.
- [12] Cooper, L. H. N., 1935. Iron in the sea and in marine plankton *Proc. Roy. Soc. B.* **118**(810): 419—438.
- [13] Cooper, L. H. N., 1948. Some chemical consideration on the distribution of iron in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **27**(2): 314—321.
- [14] Goldschmiedt, H., 1959. The importance of enzymes in sea water. *Chem. Ztg.* **83**:442—445.
- [15] Heyrovsky, J. and J. Kuta, 1962. *Zaklady polarografie*. Praha. (中译本, 科学出版社, 1966, 496 页。)
- [16] Hill, M. N., 1963. The sea. Interscience publishers. **2**:554.
- [17] Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **9**:1—32.
- [18] Laevastu, T. and T. G. Thompson, 1958. Soluble iron in coastal waters. *J. Mar. Res.* **16**(3): 192—198.
- [19] Lewis, G. J. and E. D. Goldberg, 1954. Iron in marine waters. *J. Mar. Res.* **13**(2):183—197.
- [20] Matsudaire, C., 1950—1952. Catalytic active of sea water. *Tohoku J. Agric. Res.* **1** **177**(1950): 2, 105(1951); 3, 135(1952).
- [21] Menzel, D. W. and J. P. Spaeth, 1962. Occurrence of iron in the Sargasso Sea off Bermuda. *Limn. Oceanogr.* **7**(2):155—158.
- [22] Riley, J. P. and G. Skirrow, 1965. Chemical oceanography. Academic Press, London and New York. **1**:710; **2**:508.
- [23] Sillen, L. G., 1961. The physical chemistry of sea water. In “Oceanography” (ed. by M. Sears) A.A.A.S., Washington, D. C. pp. 549—581.

THE THERMODYNAMIC STATE OF SEA WATER*

Gu Hongkan and Liu Mingxing

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

The thermodynamic state of sea water is discussed by the systems of I, N and Fe and some properties of physical chemistry of sea water.

It is concluded that the sea water is at thermodynamic unstable state in many systems in consequence of biological activity, water movement and chemical process of estuary.

If sea water leaves the nature, it tends to thermodynamic stable state automatically.

* Contribution No. 363 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.