

# 元素海洋地球化学\*

## MARINE GEOCHEMISTRY OF ELEMENTS

顾宏堪

(中国科学院海洋研究所)

H. K. Koo

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

自19世纪末,确定了世界大洋海水基本化学组成及其恒定性以来,对于化学元素在海洋中的含量、分布和转移的研究,其发展是比较迅速的。并且,逐渐地形成了“元素海洋地球化学”这一学科。特别是到了本世纪中,不仅广泛地研究了海洋中各种化学元素的含量和分布、存在状态和转移过程,而且还研究了过程中的机理。研究的元素,亦已由主要元素与生原元素,而扩大到各种微量元素,以及放射性与稳定性同位素。

### 一、海水主要元素的地球化学

存在于海水中的主要元素,自 Dittmar<sup>[65,104]</sup> 首先进行了分析以后,随着整个海洋学和分析化学技术的不断发展,对这些元素在不同海区的含量及其分布变化状况,已作了很多的研究。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{F}^-$  与  $\text{H}_3\text{BO}_3$  以及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{K}^+$  与  $\text{Sr}^{++}$  这些海水中的主要离子,其含量占海水中已知溶解固体物质的 99.9% 以上。其中  $\text{Cl}^-$  约占 55%, 而  $\text{Na}^+$  约占 30%。

在这些主要离子中, $\text{Cl}^-$  的含量为最高。 $\text{Cl}^-$  在海水中常以  $\text{Cl}^-$  离子形式存在,它常与其它卤素在氡度分析时一起被测定。 $\text{Cl}\%$  (常换算成  $\text{S}\%$ ) 在海水中的分布变化的资料是相当丰富的。在海洋学的观测中, $\text{Cl}\%$  作为一个基本项目,得到了广泛的研究,这不仅因为它是计算密度的重要基础,而且其它各主要成分的量,由于组成的恒定性,亦常以它为标准来计算。如著名的 Knudsen 公式  $\text{S}\% = 0.03 + 1.805 \times \text{Cl}\%$ , 表示了大洋水  $\text{S}\%$  与  $\text{Cl}\%$  的关系; 各主要离子之  $\text{Cl}\%$  比, Harvey<sup>[65]</sup> 及 Richards<sup>[100]</sup> 均作了总结。根据不同作者在不同海区所得的结果,  $\text{Na}^+$  的  $\text{Cl}\%$  比约自 0.5549—0.5559,  $\text{Mg}^{++}$  约自 0.06694—0.06814,

$\text{Ca}^{++}$  自 0.02090—0.02122,  $\text{K}^+$  为 0.0191—0.02029,  $\text{Sr}^{++}$  为 0.0005—0.00075,  $\text{SO}_4^{2-}$  为 0.1395—0.1414,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为 0.00136—0.00162, 而  $\text{Br}^-$  则为 0.00340—0.00347 (中国沿海测得之结果为  $0.00347 \pm 0.000007$ )。现代海洋学的研究可断定海洋中主要离子氡度比的变化是小的,一般接近于可以利用的方法的准确度。Gast 与 Thompson<sup>[62]</sup> 提出,  $\text{B}/\text{Cl}$  比的微小变化,是由于能与各种形态的 B 强有力地络合的多羟基有机化合物浓度的变化。Gast<sup>[63]</sup> 又发现,表面  $\text{B}/\text{Cl}$  比的微小变化,是水团蒸发大小、沉淀量或江河径流引入的结果。在一些江、河口等区域,则可能是存在某些差异的。因而,这方面尚需要作更广泛而深入的研究,不仅要注意对浅海中可能产生的差异,而且对目前通用的 Knudsen  $\text{Cl}\%$ 、 $\text{S}\%$ 、 $T^\circ\text{C}$  与  $\sigma_t$  关系表亦应考虑到其样品的选择是否具有在世界大洋中的代表性<sup>[3]</sup>而进行研究。

除此之外,对于某些离子在海洋中的存在状态及转移过程等,也进行了不少的研究。这首先是对与海洋生物、海洋底质有着密切关系的  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Sr}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  等的研究<sup>[65]</sup>。特别是  $\text{Ca}^{++}$ , 由于它是构成海洋沉积物中生物遗体的主要成分,因而对这一元素的研究,远比其他元素为彻底。在离开大陆水影响的大洋水中,  $\text{Ca}^{++}$  含量与  $\text{Cl}\%$  间有着简单的关系。在垂直分布上出现十分微小的差异,是由于上层水中有生物利用  $\text{Ca}^{++}$ , 而深层是由于受底质溶解等的影响; 当海水被江河水稀释时,则因江河水含有比海水多得多的  $\text{Ca}^{++}$ ,

\* 本文初稿曾在第二次全国海洋化学专题组会议上宣读;在撰写过程中得到纪明侯先生的帮助指导,并承李法西先生审阅初稿,作者一并致谢。

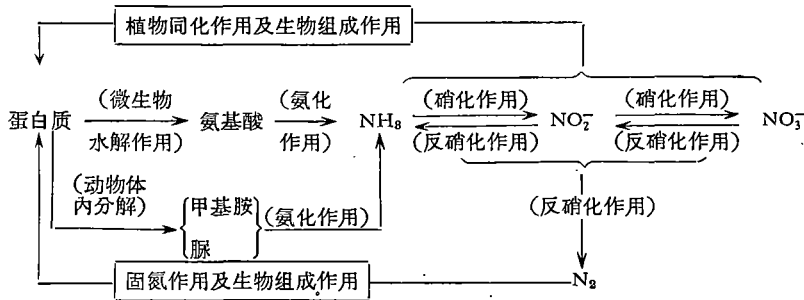
而使它的  $\text{Ca}^{++}$  与  $\text{Cl}\%$  之比值受到影响。在低盐度 ( $\text{Cl}\%$  1—7) 之波罗的海海水中, 常借其  $\text{Ca}^{++}/\text{Cl}\%$  之比值的不同而区别水团。存在于海水中的  $\text{Ca}^{++}$  的含量, 常受  $\text{CaCO}_3$  的溶解度所限制。 $\text{CaCO}_3$  的溶解度, 由于盐度的存在而大为增加。海水中  $\text{CaCO}_3$  的含量, 亦关系到海水中整个  $\text{CO}_2$  系统的研究, 因而显得更有意义。Park 等利用  $\text{Ca}^{45}$  作示踪原子的研究指出, 海水中大约有 3 毫克/升的 Ca 是以不透析状态存在, 以及海水中占总 Ca 0.8% 以上的 Ca 是与有机物相结合着的<sup>[6]</sup>。其次, 又如 Noakes<sup>[87]</sup> 研究了 B 在墨西哥湾海水中的各种无机及有机络合物。Gast 研究了 B 在大洋大气系统中的交换问题<sup>[6]</sup>。Волков<sup>[7]</sup> 研究了海洋沉积物中各种 S 化合物的测定等等。至于海洋底

质溶液化学的研究, 则是苏联海洋化学工作的特点。

## 二、海洋重要生原元素的地球化学

海洋中的重要生原元素, 特别是 N、P、Si 的地球化学, 是海洋地球化学领域中研究得比较早、比较多的一个方面, 这主要是由于海洋生物学的需要而发展起来的。

Cooper<sup>[40]</sup>、Бруевич<sup>[2]</sup> 及 Harvey<sup>[65]</sup> 先后总结了海洋中 N 循环的研究。指出 N 在海洋中主要以  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及有机 N 形态存在。有机 N 主要为从蛋白质到氨基酸、脲、甲基胺等一系列含 N 有机化合物。这些 N 化合物处在不断的相互转化和循环之中:



海洋中氮循环的主要过程

在这些转化和循环过程中, 受到了化学的、生物的及物理的各种因子的影响。如在  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}_2^-$  的反应中, 即有着光化学氧化作用、化学氧化作用及细菌氧化作用。并指出, 因海水吸收紫外线, 故在海表面以下光化学氧化作用将不显著; 化学氧化主要亦在表层条件下进行; 细菌氧化作用可由自养菌或异养菌来进行, 它们从溶解  $\text{CO}_2$  中获得 C, 而从  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}_3^-$  中获得其所需之能量。对  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}_2^-$  的反应历程, 亦作过比较深刻的研究, 指出具有中间体次硝酸根 (Hyponitrite  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) 的存在:  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_2$ 。而对某些反应中的平衡常数, 也有一定的研究。如通过对  $\text{NO}_2^-$  氧化至  $\text{NO}_3^-$  的反应:  $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_3^-$  的平衡常数的计算, 而得出两者在海水中的活度关系为  $a_{\text{NO}_3^-} = 3.1 \times 10^{12} a_{\text{NO}_2^-}$ , 因而在平衡条件下, 海水中  $\text{NO}_2^-$  浓度常极小。浮游生物对氮化合物的吸收利用与排泄、分解, 以及细菌的影响, 在整个氮循环过程中起着很大的作用。对于循环过程中各种机

理的研究, 亦在不断地深入。如 Von Brand<sup>[29]</sup> 及 Скопинцев<sup>[17-20]</sup> 等研究了海水中有有机氮的分解及再生, 并阐明了生物在其中的作用; ZoBell<sup>[129]</sup> 对 N、P 循环中各种细菌的作用作了详细的叙述; Rolando Cultrera 等<sup>[102]</sup> 系统地研究了在有机化合物存在下,  $\text{NO}_3^-$  的光化学还原, 等等。

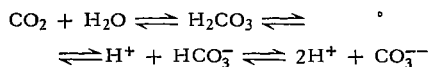
关于海洋中 P 的循环, Harvey<sup>[65]</sup> 曾指出, P 在海水中的无机和有机状态的转化过程与 N 相似。磷在海水中的无机磷酸根离子及粒状的与溶解的有机 P 存在。在整个循环中, 浮游生物及细菌亦起着重要作用。被浮游植物所利用的, 主要为磷酸根离子, 而有机磷常从生物的代谢作用及排泄物中得来。Sayed<sup>[118]</sup> 研究了白令海等海水中的总 P 及有机磷。指出有机磷含量在表层达到  $1.0 \times 10^{-6} \text{g-at}\cdot\text{P/L}$ , 而 200 米以上平均为  $0.27 \times 10^{-6}$ ; 表层水中有机磷达到总 P 的 47%, 而 200 米以下很少甚至没有有机磷。

关于海洋中 Si 的循环, Sverdrap<sup>[104]</sup> 曾指出 Si 在表层水中的消耗, 为生物活动以及生物或其遗体下沉的结果。海水中的硅藻及其它生物所摄

取的 Si, 在这些生物死亡以后, 可能仍然回到海水中, 但也不可能沉积到海底。Cooper<sup>[41]</sup> 对影响北大西洋中  $\text{SiO}_3^-$  分布的各种因素作了研究。Брыевич<sup>[1]</sup> 总结了 Si 在海洋中的地球化学。Bien 等<sup>[33]</sup> 又研究了可溶性 Si 自淡水进入海中的转移过程。Ginzburg<sup>[64]</sup> 则对天然水中 Si 的存在形态进行了详细的研究, 指出天然水中的  $\text{SiO}_2$  具有五种形态: (1) 离子及分子状态(溶液), (2) 聚集态(胶体、溶液及乳胶体), 当其用水稀释时, 变为前一种状态, (3) 吸附在 Fe、Al、Ca 及 Mg 的微粒上的  $\text{SiO}_2$ , (4) 粘土、生物体及浮游生物碎屑类的稳定  $\text{SiO}_2$ , 以及 (5) 有机  $\text{SiO}_2$ (humites)。CO<sub>2</sub> 存在时, 使  $\text{SiO}_2$  的溶解度及其在水中的含量增加。而 Ca 及 Mg 大量存在时, 可沉淀  $\text{SiO}_2$ , 因而使  $\text{SiO}_2$  在水中的含量降低。在  $\text{pH} < 8$  时,  $\text{SiO}_2$  成  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (未离解) 状态存在, 在  $\text{pH} = 8$  时, 有少量的离解状态存在, 而  $\text{pH} = 10$  时, 则几乎完全离解。

C-O 循环, 和海洋生物亦有着密切的关系。Harvey<sup>[65]</sup> 指出, 植物光合作用时要吸收海水中的 CO<sub>2</sub> 并放出 O<sub>2</sub>, 而动植物及细菌的呼吸作用要放出 CO<sub>2</sub>, 生物排泄的溶解有机物被氧化时, 则亦要放出 CO<sub>2</sub>, 但都要消耗 O<sub>2</sub>。

关于 CO<sub>2</sub> 在大气、海洋及底质之间的整个系统的研究, 则是更为深刻的<sup>[130, 131, 65, 55, 93, 38]</sup>。这不仅与海洋生物学有着密切的关系, 而且亦关系到气候等问题。这方面不仅完整地研究了 CO<sub>2</sub> 在大气、海洋及底质间无论是化学的、生物的及物理的交换过程, 而且测定了平衡常数, 对 CO<sub>2</sub> 在



平衡系统中的各个分量, 如 CO<sub>2</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及 pCO<sub>2</sub> 等, 作了定量的计算。Plass<sup>[93]</sup> 列出了现代 CO<sub>2</sub> 平衡中的主要影响因素, 并估算了各种因素每年所消耗或释出的 CO<sub>2</sub> 的量。Eriksson<sup>[55]</sup> 对自然界中的 C 循环列出了一个简单的模式, 并进行了数学的定量计算。Revelle 等<sup>[99]</sup> 则不仅研究了 CO<sub>2</sub> 在大气与海洋之间的交换, 而且研究了过去数十年来大气中的 CO<sub>2</sub> 增加的问题, 指出了年平均气温上升与大气中 CO<sub>2</sub> 含量的关系。

对于 N、P、Si、C、O 等其各种形态在不同海区中的空间分布及时间变化, 都已作过不少的调查研究, 并已掌握了这方面的基本特征。如不少海区 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 及 SiO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的季节变

化<sup>[39, 58, 90, 65, 97, 98, 66]</sup>, 都明显地具有冬季高值与夏季低值。这是化学的、生物的及物理的过程所综合形成的结果。这些生原要素, 常因被春花期丰富的浮游植物的不断消耗, 而至夏季达最低值; 秋后, 由于消耗少于再生和水体垂直对流等的补充而至冬季达最高值。它们的垂直变化<sup>[104, 65, 77, 24, 4, 5, 78]</sup>, 在某些浅海或深海的上层, 冬季常因强烈的水体垂直对流作用而含量呈上下一致的状态; 在夏季则因水体趋于垂直稳定, 及上层有浮游生物的消耗与下层因有机质的分解, 而生原要素含量常呈上层低下层高的趋势。

这些元素在生物循环中所形成的有机物, 无论是粒状的或溶解的, 也都已作过不少的测定。有机氮含量在生物丰富的上层常高于下层。它们存在的状态, 已知包括从蛋白质到氨基酸以及甲基胺及脲等的一系列含 N 有机化合物<sup>[40, 65, 28, 95, 53]</sup>。Tatsumoto<sup>[121]</sup> 用纸色谱及离子交换色谱法分析了亚热带表面海水中的氨基酸, 在鉴定的 18 种氨基酸中, 最丰富的有天门冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸及亮氨酸等; 有机磷的分布, 常与有机氮相似<sup>[72, 71, 53, 117]</sup>; 有机碳总量在 0.2—3.0 毫克/升之间<sup>[9, 10, 11, 91, 21, 53, 119, 116]</sup>, 如碳水化合物在近岸表面水的浓度最高达 100 毫克/升, 而远岸深水中的数值则要小得多<sup>[43, 123, 124, 80]</sup>; 脂肪酸和维生素, 也已进行了定量测定。Slowey 等<sup>[115]</sup> 发现 C-10、C-12、C-14 与 C-18 饱和脂肪酸及 C-14 与 C-16 一元不饱和脂肪酸存在于墨西哥湾深至 900 米的水中, 其总量以甲酯称重约为 0.5 毫克/升。Williams<sup>[126]</sup> 用气相色谱法及红外光谱法鉴定了达 3,000 米深的太平洋水中的 C-10、C-12、C-14、C-16、C-18、C-20 与 C-22 饱和脂肪酸及 C-16、C-18 一元不饱和脂肪酸以及 C-18 二元不饱和脂肪酸, 其总浓度在 0.014—0.12 毫克/升之间变化, 最大值在深 91—1,381 米之间。C-16 饱和酸是其中主要的部分, 其它饱和酸的浓度, 则随 C 原子数的增加或减少而下降。在维生素中, B<sub>12</sub> 是分析得最为广泛的<sup>[51, 79, 50, 52, 122]</sup>, 最高值可达 20 毫微克/升。B<sub>12</sub> 的垂直分布指出<sup>[52]</sup>, 较大的数值是在 190—2,110 米的深度, 这与观测到的脂肪酸及总溶解有机质<sup>[91]</sup> 的情形是相似的。在长岛海峡中, B<sub>12</sub> 的季节变化表明<sup>[122]</sup>, 它与 PO<sub>4</sub>-P 和 NO<sub>3</sub>-N 的一致。

### 三、微量元素海洋地球化学

海洋中的元素,绝大部分以微量状态存在。从表 1<sup>[61]</sup>中可见,海水中的元素,大都含量在每立方米数十毫克、数毫克以下,甚至更低。表中列出

的各元素的浓度,是 Cl% 为 19% 的海水的平均值。在这些微量元素中,除了上面已提出的重要生原元素 N、P、Si 以外,还有一些微量元素,也与生物有着重要关系。如 Fe、Mo、Mn、Cu 等。Мокиевская<sup>[13]</sup> 对铁在海水中的地球化学问题作

表 1 海水中元素的含量

元 素	浓 度 毫克/立方米	元 素	浓 度 毫克/立方米	元 素	浓 度 毫克/立方米
H	108,000,000	Mn	2	Te	
He	0.005	Fe	10	I	60
Li	200	Co	0.5	Xe	0.1
Be	0.0006	Ni	2	Cs	0.5
B	4,600	Cu	3	Ba	30
C	28,000	Zn	10	La	0.3
N	500	Ga	0.03	Ce	0.4
O	857,000,000	Ge	0.07	Pr-Ta	
F	1,300	As	3	W	0.1
Ne	0.1	Se	4	Re-Pt	
Na	10,500,000	Br	65,000	Au	0.004
Mg	1,350,000	Kr	0.3	Hg	0.03
Al	10	Rb	120	Tl	<0.01
Si	3,000	Sr	8,000	Pb	0.1
P	70	Y	0.3	Bi	0.2
S	885,000	Zr		Po At	
Cl	19,000,000	Nb	0.01	Rn	$0.6 \times 10^{-12}$
A	600	Mo	10	Fr	
K	380,000	Tc-Pd		Ra	$1.0 \times 10^{-7}$
Ca	400,000	Ag	0.3	Ac	
Sc	0.04	Cd	0.11	Th	0.7
Ti	1	In	<20	Pa	
V	2	Sn	3	U	3
Cr	0.05	Sb	0.5		

了总结性讨论。认为 Fe 和 N、P、Si 一样,是海洋生物生长的基本要素。Fe 在完成细胞的氧化还原过程中占有重要地位,它是血球朊的组成成分也是叶绿素生长所不可缺少的物质。海水中含 Fe 量的降低,会使浮游生物的生长减弱。对 Fe 在海水中的各种形态,Мокиевская 指出,Cooper 曾将其归纳为均匀分散状态的 Fe 及粒状的或凝聚状的 Fe 两大类。均匀分散的铁包括:以离子形式存在的铁  $Fe^{++}$ 、 $Fe^{+++}$  及  $FeOH^{++}$ ;以  $FeF_3$  形式存在的可溶络合物的铁;可溶的晶状或胶体状态的柠檬酸盐型的有机化合物,和细胞色素、血红朊等的分解产物;胶体状态的无机化合物,即三价铁的氢氧化物或磷酸盐。粒状或凝聚状的铁包

括:以凝聚状的有机和无机物形式沉淀出的铁;吸附在有机和无机物碎屑表面上的,以及吸附在活硅藻和其他浮游生物体上的  $Fe(OH)_3$  或磷酸盐铁;吸附在水表面的  $Fe(OH)_3$  薄膜;形成  $FePO_4$  化合物形式的动物粪渣中的铁。这种铁化合物在细菌分解粪渣时转化成可溶性铁而重新回到水中;在活的或死的有机体中的有机结合的铁;包括在悬浮矿物碎屑成分中的地壳原有的铁。从二价和三价铁离子与  $FeOH^{++}$  离子的活度积与溶度积出发,Cooper 得出结论:海水在达到平衡时,如 pH 为 8.5,则在真溶液中铁离子的可能含量大约为  $10^{-8}$  微克/升。其中最大部分是  $Fe^{++}$  和  $FeOH^{++}$ 。三价铁离子的量不超过  $10^{-12}$  微克/升,

这与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  非常小的溶解度是相适应的。因此,可以假设,铁是以可溶性有机物的形式出现于海水中,而它们接着进行一系列的反应,如水解作用、氧化作用等。这种有机物的含量不多,约 2 微克/升。海水中大量的铁呈悬浮状态(相当于上述第二类铁),估计悬浮物中铁的含量达到 60 微克/升以上。在浮游生物体中,亦发现有相当大量的铁。海水中 Fe 的主要来源为河流,因此,海水中铁的浓度亦以河口附近及一般海岸边为最大。在所有的海水中,Fe 都有富集在底层水中的特征。Мокиевская<sup>[14]</sup> 对黑海淤泥水中的 Fe,亦进行了研究。

Sugawara<sup>[109]</sup> 等研究了 Mo 在天然水中的地球化学。指出在北太平洋、印度洋及南极洋中,Mo 的含量为 8.9—12.2 毫克/米<sup>3</sup>;在中国东海由于沉淀作用而 Mo 含量较低;日本各海区中,则由于受富于 Mo 的江河水的影响而 Mo 含量较高。

Harvey<sup>[65]</sup> 及 Мокиевская<sup>[15]</sup> 等对海洋中的 Mn 进行了研究。Harvey 指出,在英吉利海峡中,pH 为 4.5 时,含可溶性 Mn 为 0.7—1.0 毫克/米<sup>3</sup>。Rona 等研究了 Mn 在含量丰富的深海沉积中的来源<sup>[6]</sup>。

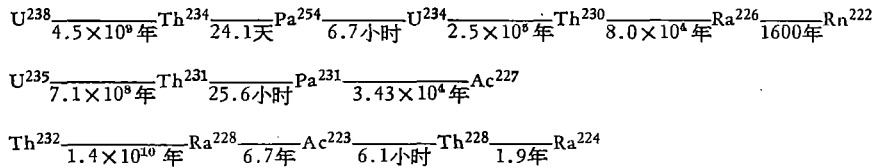
海水中 Cu 的研究是极为广泛的,Cu 在大西洋和太平洋表面水中的浓度,可差一个数量级。前者可达 10—20 毫克/米<sup>3</sup> 左右<sup>[26,84,103,127]</sup>,而后者每立方米大多为几毫克<sup>[44,45,82,67]</sup>。Cu 的深水资料是缺乏的,因而尚不明了其转移过程。Chow (周载华)等<sup>[44]</sup> 的分析又指出,密西西比河口外低盐水中 Cu 的含量约为 25 毫克/米<sup>3</sup>,而在其它区域中可小于 1 毫克。Atkins<sup>[26]</sup> 记录了英吉利海峡沿岸 20 哩外表面水中 Cu 含量的季节变化,其范围自冬季约 25 毫克/米<sup>3</sup> 至初秋为 1.5 毫克/米<sup>3</sup>。

除此之外,对海水中其它一些微量元素,特别是近年以来,亦进行了不少的研究。如 Ishibashi 等<sup>[68]</sup> 对溶解于海水中的 Cs 进行了研究。指出 Cs 在海水中的含量约为 0.4—1.3 毫克/米<sup>3</sup>,并研究了 Cs 与 Na、K、Rb 及 Ce 间的含量关系。Gorgy 等<sup>[59]</sup> 发现太平洋海水中含 As 15—35 毫克/米<sup>3</sup>,其 50—60% 为属于亚砷酸离子状态,Ishibashi 等<sup>[67]</sup> 得到 As 之含量为 3—5 毫克/米<sup>3</sup>。在英吉利海峡沿岸水中,Smales 等<sup>[105]</sup> 用放射性方法测得 As 之含量为 1.6—5 毫克/米<sup>3</sup>。Sugawara<sup>[107]</sup> 及 Barkley<sup>[37]</sup> 等研究了太平洋及北极洋中的 I。后

者指出,在深 250—4,000 米,两洋中 I/Cl% 之比为  $3.3 \times 10^{-6}$ 。在北太平洋,总 I 的 1/3—2/3 为以  $\text{IO}_3^-$  状态存在。在北极洋, $\text{IO}_3^-$  含量随深度而增加,自近表层的最小值到 500—1,000 米达最大值,并且全部 I 以  $\text{IO}_3^-$  状态存在。Shaw 及 Cooper<sup>[111,112]</sup> 曾指出,海水中 I 的氧化状态可能是次碘酸,而不是热力学稳定的碘酸根离子。他们指出,可还原有机质的存在,将阻止碘酸根离子的积累。并且,在海水中 pH 条件及次碘酸浓度低的情况下,次碘酸根形成碘酸根的三级反应的速率是十分小的。但 Sugawara<sup>[108]</sup> 及 Johannessen<sup>[69]</sup> 等不能从海水中鉴定出次碘酸根来,并观察到碘化物、碘、次碘酸根及碘酸根系统,十分迅速地达到碘化物及碘酸根两种状态的热力学平衡。显然,海水中热力学不稳定碘化合物的存在,暗示生物圈必包括在这一元素的循环之中。Chow (周载华)等<sup>[46]</sup> 研究了 Ba 的海洋地球化学。指出 Ba 在海水中的浓度随深度而增加。某些过程表明,海洋中 Ba 从表面到深层有转移。当有机碎屑氧化时,可产生过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  而生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀,后者下沉,并在  $\text{SO}_4^{2-}$  处于正常范围的较大深度内溶解。其次,有机物分解时可以直接释出  $\text{Ba}^{++}$  离子。已知有机体中  $\text{Ba}^{++}$  的含量要远超过于海水<sup>[31]</sup>。沉积物中的  $\text{Ba}^{++}$ ,可以想象又将会扩散到海水中去。此外,Simons 等<sup>[106]</sup> 测得海水中 Al 的含量范围为 0—7 毫克/米<sup>3</sup>,Mullin 等<sup>[83]</sup> 测得 Cd 之含量为 0.032—0.057 毫克,Black 等<sup>[30]</sup> 测得 Cr 为 1—2.5 毫克、Ni 为 1.5—6 毫克、V 为 2.4—7 毫克、Ti 为 6—9 毫克而 Sn 小于 5 毫克,Wardani<sup>[125]</sup> 则研究了 Ge 的海洋地球化学,等等。对于影响各种微量元素在海水中的浓度的因素及其机理,亦有了一定的研究,如 Harvey 探讨了生物富集稀有元素的过程,认为可分为离子吸附、离子与有机物化合及胶粒粘附等各种过程。Kranskopf<sup>[73]</sup> 则研究了海水中 Zn、Cu、Pb、Bi、Cd、Ni、Co、Hg、Ag、Cr、Mo、W 及 V 等 13 种微量金属元素浓度的控制因素,指出控制这些微量元素浓度的因素为沉淀作用及吸附作用,并证明海洋中的  $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、粘土、磷灰石及有机物的吸附,是控制海水中微量金属元素浓度的主要因素。

关于深水沉积中微量元素的地球化学,Wedepohl 在第一屆国际海洋学代表大会上提出了重要的报告<sup>[6]</sup>。研究结果指出,有可能根据地球化

学行为将元素分为三组：(1) Ti、V、Cr、He、Rb 与 Zr，其在沿岸粘土和深海粘土中的平均含量，在分析误差范围内是相同的；(2) Sc、Sr、Y、Ba 与 La，在大西洋沿岸粘土和深海粘土中的平均含量相同，但在太平洋深水沉积中较高；和(3) Zn、Ni、Pb、Cu、Co、Mn 与 Mo，其平均含量从大西洋沿岸向深水粘土中增加，并又由此向太平洋增加。



在  $\text{U}^{238}$  系中，Koczy<sup>[75]</sup> 及 Sackett<sup>[113]</sup> 等发现， $\text{Th}^{230}$  的平衡量小于 2%。但以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  形态存在的 U 是稳定的。因而 Th 同位素显然已被沉淀到海底沉积物中去了。Goldberg<sup>[60]</sup> 及 Старик<sup>[22]</sup> 指出，Th 同位素在沉积物中有高浓度的积累。Koczy<sup>[75]</sup> 又发现  $\text{Ra}^{226}$  六倍地超过了  $\text{Th}^{230}$  所能供给的量，显然，这是  $\text{Ra}^{226}$  由沉积物中的  $\text{Th}^{230}$  形成以后再扩散到海水中去的。在  $\text{U}^{235}$  系中，Sackett<sup>[114]</sup> 发现海水中  $\text{Pa}^{231}$  小于 3%，但在深海沉积物中有大量的积累。与  $\text{Th}^{230}$  相似，显然  $\text{Pa}^{231}$  已沉积到海底沉积物中去了。在  $\text{Th}^{232}$  系中，Koczy<sup>[75]</sup> 发现一沿岸表面水中  $\text{Th}^{228}$  超过了其与  $\text{Th}^{232}$  的平衡量。假定这是江河水带来了  $\text{Ra}^{228}$  的结果。

此外，Колядын<sup>[12]</sup> 研究了 U 在黑海海水中的状态，指出黑海中 0—2,000 米深处 U 成六价  $\text{CO}_3^{2-}$  络合物存在。它不能还原为四价，亦不能沉淀下来。Николаев<sup>[16]</sup> 用荧光法测得黑海海水中 U 的浓度为 1.5—2.8 毫克/米<sup>3</sup>，但没有随深度或区域作有规则的变化。Граценко<sup>[8]</sup> 测定了黑海海水中 Ra 的浓度，指出其平均浓度为  $(1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$  克/升。Старик<sup>[23]</sup> 则测定了黑海水中 Th 同位素的浓度。

由核爆炸等所带入海洋中的大量人工放射性同位素的测定，也已经被重视。如 Yagamata 等<sup>[128]</sup> 研究了日本沿岸水中的  $\text{Cs}^{137}$ 。Bowen 等<sup>[32]</sup> 研究了大西洋水中放射性同位素  $\text{Sr}^{90}$ 、 $\text{Ce}^{144}$  及  $\text{Pm}^{147}$  的地球化学。Suess<sup>[132]</sup> 及 Broecker<sup>[35,36]</sup> 等研究了太平洋及大西洋中  $\text{C}^{14}$  的分布，并测得在太平洋深水中具有最低的  $\text{C}^{14}/\text{C}^{12}$  比。大西洋表面水

#### 四、放射性及稳定性同位素海洋地球化学

海洋中放射性及稳定性同位素的研究，近年来的发展是异常迅速的。不仅详细地研究各种同位素的地球化学性质，而且研究它们在解决一系列海洋学问题中的应用。

在海水中，有三个独立的天然发生的 U 及 Th 的放射系：

中  $\text{C}^{14}/\text{C}^{12}$  比为从南到北增加，在北大西洋西部 1,200—2,400 米之间有一  $\text{C}^{14}$  的最大值层，并与海流有关。Broecker 等<sup>[36]</sup> 概述了由于核试验而增加的  $\text{C}^{14}$  及由于燃料燃烧而带入大气的  $\text{CO}_2$  中的  $\text{C}^{14}$  的量。Bien 等<sup>[34]</sup> 亦测定了太平洋水中放射性 C 的浓度，Craig<sup>[49]</sup> 则研究了放射性 C 的自然分布及  $\text{CO}_2$  在大气海洋间的交换时间。

放射性同位素应用在解决一系列海洋学问题中，其范围亦正日益扩大。如  $\text{C}^{14}$  被用来研究大气中  $\text{CO}_2$  的积累和它同大洋间的交换，并进一步研究气候变化问题，或用以研究大洋水团的年龄，以及通过光合作用对  $\text{CO}_2$  消耗率的测量而研究海洋初级生产力<sup>[96,70]</sup> 等等。 $\text{S}^{32}$ 、 $\text{Ra}^{226}$ 、 $\text{C}^{14}$ 、 $\text{Sr}^{90}$ 、 $\text{Cs}^{137}$ 、 $\text{Sb}^{125}$ 、 $\text{Ce}^{144}$  及  $\text{Pm}^{147}$ <sup>[81,76,32]</sup>，和  $\text{Y}^{91}$ 、 $\text{Ce}^{141}$ 、 $\text{Ru}^{106}$ 、 $\text{Ru}^{103}$ 、 $\text{Rh}^{106}$ 、 $\text{Zr}^{95}$  及  $\text{Sr}^{89}$ <sup>[85,86]</sup> 等在海水中分布，则均已应用于海流的研究。

在海洋中稳定性同位素方面，Friedman<sup>[56]</sup> 的研究指出，赤道表面水中的  $\text{H}^2$ ，要比高纬度处的为丰富。这是因为大量的水从赤道蒸发，并随之以雨水降至极地附近的结果。海洋表面水中的  $\text{H}^2$ ，有比深水为丰富的倾向，这乃是由于深水起源于极地。Craig<sup>[48]</sup> 指出， $\text{H}^2$  在天然水中约为 25%，在大陆水中较低，为 0—20%。Friedman<sup>[56]</sup> 又指出，水  $\text{H}_2\text{O}^{16}/\text{H}_2\text{O}^{18}$  及  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$  之比，等于各该蒸汽压之比。Dansgaard<sup>[54]</sup> 研究了菲律宾海沟水团中的  $\text{O}^{18}$ ，他比较了深度大于 3,830 米的 15 个海水样品中  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  的含量。Rakestraw 等<sup>[94]</sup> 测定了海水中溶解氧同位素的组成，发现  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  之比，其最大比值与  $\text{O}_2$  最小值层约略相一致。对于海水中  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  之比，已观测到的范围是在 21.75—

21.90 之间 [25, 120, 57, 110, 27, 89]。Трофимов<sup>[25]</sup> 提出平均  $S^{32}: S^{33}: S^{34} = 100:0.80:4.56$ 。Owen 等<sup>[88]</sup> 测得大西洋中  $Cl^{35}/Cl^{37}$  之比为 3.142。此外,  $C^{12}$  及  $C^{13}$ <sup>[47]</sup>、 $B^{10}$  及  $B^{11}$ <sup>[92]</sup> 和  $N_2^{29,28}/N_2^{28,28}$  之比<sup>[101]</sup>亦进行了测定。

最后,必须指出,元素海洋地球化学的研究,所涉及的问题是极为广泛的。它密切地联系着海洋地质学、海洋生物学、海洋物理学以至于大气化学,等等。要深入地掌握各个元素在海洋中的含量、分布和转移过程,并了解它们在各个转移过程中的机理,则必须充分地研究各种元素在海洋中的存在状态及其分布,以及它在海水本身、海水与底质、生物及大气间的各种有关过程,特别是化学过程中的平衡状态及其反应的动力学等;为此,又必须有效地发展方法学,而海水分析方法及船用自动化仪器的发展,是发展元素海洋地球化学的先决条件。

只有广泛而深入地研究各类元素在海洋中的地球化学,才能使这一学科进入到比较完整而成熟的阶段。而元素海洋地球化学是化学海洋学的核心,因此前者的发展,亦必将促使后者全面地发展起来。

### 参 考 文 献

- [1] Бруевич, С. В., 1953. К геохимии кремния в море *Изв. АН СССР Сер. геол.* 4: 67—79.
- [2] ———, 1954. Нитриты и нитрификация в море. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 8: 3—17.
- [3] ———, 1960. Ближайшие перспективы развития химической океанографии. *Тр. Океанографической Комиссии АН СССР* 10(2): 3—12.
- [4] ———, 1960. Гидрохимическая характеристика Охотского моря. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 42: 125—198.
- [5] ———, 1960. Гидрохимические исследования Белого моря. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 42: 199—254.
- [6] ——— et al., 1961. Отчёт о I международном океанографическом конгрессе. *Бюллетень Океанографической Комиссии АН СССР* 7.
- [7] Волков, И. И., 1959. Определение различных форм соединений серы в морских осадках. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 33: 194—208.
- [8] Граценко, С. М. et al., 1960. Концентрация радия в водах Черного моря. *Докл. АН СССР* 132: 1171.
- [9] Дацко, В. Г., 1951. О вертикальном распределении органического вещества в Черном море. *Докл. АН СССР* 77(6): 1059—1062.
- [10] ———, 1955. О содержании органического вещества в воде Азовского моря до зарегулирования стока реки Дон. *Гидрохим. Матер.* 23: 1—10.
- [11] ———, 1959. Органическое вещество в водах южных морей СССР. АН СССР, Москва, 266pp.
- [12] Колядын, Л. В. et al., 1960. Форма урана в водах Черного моря. *Докл. АН СССР* 132: 915—917.
- [13] Мокиевская, В. В., 1959. К вопросу о геохимии железа в морской воде. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 33: 114—125.
- [14] ———, 1960. К вопросу о существовании железа в морских и иловых водах Черного моря. *Тр. Океанографической Комиссии* 10(2): 21—29.
- [15] ———, 1961. Марганец в воде Черного моря. *Докл. АН СССР* 137: 1445.
- [16] Николаев, Д. С. et al., 1960. Концентрация урана в Черном море. *Докл. АН СССР* 132: 1411—1412.
- [17] Скопинцев, Б. А. 1938. О скоростях регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов. *Микробиология* 7(6): 755—765.
- [18] ——— et al., 1940. Исследование регенерации азота и фосфора при разложении отмершего фитопланктона. *Докл. АН СССР* 26(8): 814—817.
- [19] ———, 1941. Минерализация азота и фосфора органических веществ речных вод. *Микробиология*, 10(2): 222—231.
- [20] ———, 1948. Об изменении содержания азота и фосфора в террических взвешенных частицах в водной среде. *Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз.*, 12(2): 107—118.
- [21] ——— et al., 1960. Содержание органического углерода в Атлантическом океане. *Докл. АН СССР*, 133: 677—679.
- [22] Старик, И. Е. et al., 1958. К вопросу об иониевом методе определения возраста морских осадков. *Геохимия*, 1: 3—13.
- [23] ——— et al., 1959. Концентрация изотопов тория в водах Черного моря. *Докл. АН СССР*, 129(4): 919.
- [24] Сметанин, Д. А., 1959. Гидрохимия района Курило-Камчатской глубоководной впадины. *Тр. Ин-та океанол. АН СССР*, 33: 43—86.
- [25] Трофимов, А., 1949. Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах. *Докл.*

- AH CCCP, 66:(2): 181—184.
- [26] Atkins, W. R. G., 1953. The seasonal variation in the copper content of sea water. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 31:493—494.
- [27] Ault, W. U. et al., 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 16:201—235.
- [28] von Brand, T., 1937. Observations upon the nitrogen of the particulate matter in the sea. *Biol. Bull.* 72(1):1—6.
- [29] von Brand, T. et al., 1937—42. Decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water. *Biol. Bull.* 72:165; 77:285; 79:231; 81:63; 83:273.
- [30] Black, W. A. P. et al., 1952. Trace elements in the common brown algae and in sea water. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 30:575—584.
- [31] Bowen, H. J. M., 1956. Strontium and barium in sea water and marine organisms. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 35:451—460.
- [32] Bowen, V. T. et al., 1958. Marine geochemical studies with fallout radioisotopes. *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva* 18:434.
- [33] Bien, G. S. et al., 1958. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 14(1,2):35—54.
- [34] Bien, G. S. et al., 1960. Radiocarbon concentration in Pacific Ocean Water. *Tellus* 12(4):436—443.
- [35] Broecker, W. S. et al., 1959. Radiocarbon analysis of oceanic carbon dioxide. *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* 7:1—18.
- [36] Broecker, W. S. et al., 1959. Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 65:2903.
- [37] Barkley, R. A. et al., 1960. The total I and iodine I content of sea water. *Deep Sea Res.* 7:24.
- [38] Bolin, B., 1960. On the exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea. *Tellus* 12(3):274—281.
- [39] Cooper, L. H. N., 1933. Chemical constituents of biological importance in the English Channel, November, 1930, to January, 1932, I, II. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 18(2):677—782; 729—753.
- [40] Cooper, L. H. N., 1937. The nitrogen cycle in the sea. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 22:183—204.
- [41] Cooper, L. H. N. et al., 1952. Factors affecting the distribution of silicate in the North Atlantic Ocean. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 30:511—526.
- [42] Cooper, L. H. N. et al., 1958. Oxidized iodine in sea water. *Nature* 182:250.
- [43] Collier, A. et al., 1950. A preliminary note on naturally occurring organic substances in sea water affecting the feeding of oysters. *Science* 111(2876):151—152.
- [44] Chow, T. J. et al., 1952. The determination and distribution of copper in sea water. *J. Mar. Res.* 11:124—138.
- [45] Chow, T. J. et al., 1954. Seasonal variation in the concentration of copper in the surface waters of San Juan Channel, Washington. *J. Mar. Res.* 13:233—244.
- [46] Chow, T. J. et al., 1961. Marine geochemistry of barium. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 20:192.
- [47] Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 3:53—92.
- [48] Craig, H. et al., 1955. Isotopes. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 6:403—432.
- [49] Craig, H., 1957. The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea. *Tellus* 9:1—17.
- [50] Cowey, C. B., 1956. A preliminary investigation of the variation of vitamin B<sub>12</sub> in oceanic and coastal water. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 35:609—620.
- [51] Droop, M. R., 1954. Cobalamine requirement in Chrysophyceae. *Nature* 174:520—521.
- [52] Daisley, K. W., 1958. Vertical distribution of vitamin B<sub>12</sub> in the sea. *J. Mar. Biol. Asso. U. K.* 37:683—686.
- [53] Duursma, E. K., 1960. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea. *Netherlands J. Mar. Res.* 1:1—147.
- [54] Dansgaard, W., 1960. Heavy oxygen in the waters masses of the Philippine Trench. *Deep-Sea Res.* 6:346.
- [55] Eriksson, E. et al., 1956. On a mathematical model of the carbon cycle in natural. *Tellus* 8(2):155—175.
- [56] Friedman, I., 1953. Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 4:89—103.
- [57] Feely, H. W., 1957. Origin of gulf coast salt dome sulfur deposits. *Bull. Am. Asso. Petrol. Geologists.* 41:802—853.
- [58] Gilson, H. C., 1937. The nitrogen cycle. *Sci. Rept. John Murray Exped.* 1933—34, 2(8):21—81.
- [59] Gorgy, S. et al., 1948. Arsenic in the sea.



- J. Mar. Res.* 7:22—32.
- [60] Goldberg, E. D. et al., 1958. Ionium-thorium chronology in deep-sea sediments. *Science* 128:1003.
- [61] Goldberg, E. D., 1961. Marine geochemistry. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 12:29—48.
- [62] Gast, J. A. et al., 1958. Determination of the alkalinity and borate concentration of sea water. *Anal. Chem.* 30:1549—1551.
- [63]\* Gast, J. A., 1959. Some factors influencing the boron/chlorinity ratio of sea water. Doctoral thesis, Univ. of Washington, Seattle, Wash. 1959.
- [64] Ginzburg, I. I. et al., 1960. Silica content and its form in natural waters. *Kora Vyvetrivaniya, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geol. Rudnykh Mestorozhden. Petrog., Mineral. i Geokhim.* 3:313—341. (C. A. 55, 5815g).
- [65] Harvey, H. W., 1957. The chemistry and fertility of sea water. *Cambridge Univ. Press*, 234pp.
- [66] Harris, E., 1959. The nitrogen cycle in Long Island Sound. *Bull. Bingham Oceanogr. Coll.* 17(1):31—65.
- [67] Ishibashi, M. et al., 1951. The determination of arsenic in sea water. *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ.* 27:42—48.
- [68] Ishibashi, M. et al., 1959. Amount of cesium dissolved in sea water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 37:179.
- [69] Johannesson, J. K., 1958. Oxidized iodine in sea water. *Nature* 182:253—355.
- [70] Jitts, H. R. et al., 1958. Measurement by the  $C^{14}$ -methode of the photosynthetic activity of some water masses of the southwest Pacific in relation to the study of the fertility of those waters. *Radioisotopes Sci. Res. Proc. Intern. Conf., Paris* 4:607.
- [71] Ketchum, B. H. et al., 1955. The significance of organic phosphorus determination in ocean water. *Deep-sea Res.* 2:172—181.
- [72]\* Kawamoto, T., 1955. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 11:1—7.
- [73] Kranskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 9: 1—32.
- [74] Koczy, F. F., 1956. Geochemistry of the radioactive elements in the ocean. *Deep-sea Res.* 3:93—103.
- [75] Koczy, F. F. et al., 1957. Measurement of thorium isotopes in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 11:103—129.
- [76]\* Koczy, F. F., 1958. Natural radium as a tracer in the ocean. *Intern. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, 2nd, Geneva* 18:351.
- [77] Ketchum, B. H. et al., 1958. The annual cycle of P and N in New England coastal waters. *J. Mar. Res.* 17:282—301.
- [78] Kenji Kato, 1961. Oceanocemical studies on the Gulf of Cariaco, I. Chemical and hydrographic observations. *Boletin Del Instituto Oceanografico* 1(1):49—72.
- [79] Lewin, R. A., 1954. A marine *Stichococcus* sp. which requires vitamin B<sub>12</sub>. *J. Gen. Microbiol.* 10:93—96.
- [80] Lewis, G. J. et al., 1955. Carbohydrates in sea water. *J. Mar. Res.* 14:253—258.
- [81] Lal, D. E. D. et al., 1960. Cosmic-ray-produced silicon-32 in nature. *Science* 131: 332.
- [82] Morita, Y., 1950. Distribution copper and zinc. IV. Copper and zinc content of sea water. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 71:246—248.
- [83] Mullin, J. B. et al., 1954. Cadmium in sea water. *Nature* 174:42.
- [84] Mullin, J. B. et al., 1955. The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with particular reference to sea water. *Anal. Chim. Acta* 12:464—480.
- [85] Miyake, Y. et al., 1955. Distribution of the radioactivity in the sea around Bikini Atoll in June 1954. *Papers Meteorol. and Geophys., Tokyo* 5:253—262.
- [86] Miyake, Y. et al., 1955. Radiochemical analysis of radionuclides in sea water collected near Bikini Atoll. *Papers Meteorol. and Geophys., Tokyo* 6:33—37.
- [87] Noakes, J. E. et al., 1961. Boron-boric acid complexes in sea water. *Deep-sea Res.* 8(2): 121.
- [88] Owen, H. R. et al., 1955. The isotope abundance of chlorine from various sources. *J. Am. Chem. Soc.* 77:298—299.
- [89] Östlund, G., 1959. Isotopic composition of sulfur in precipitation and sea water. *Tellus* 11:478—480.
- [90] Phifer, L. D. et al., 1937. Seasonal variations in the surface waters of San Juan Channel during the five year period, January 1931 to December 30, 1935. *J. Mar. Res.* 1:34—59.
- [91] Plunkett, M. A. et al., 1955. Dissolved organic matter in the sea. *Deep-sea Res.* 3: 12—14.
- [92] Parwel, A. et al., 1956. On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10: 185—190.

- [93] Plass, G. N., 1956. The carbon dioxide theory of climatic change. *Tellus* 8(2):140—154.
- [94] Rakestraw, N. W. et al., 1951. Isotopic composition of oxygen in air dissolved in Pacific Ocean water as a function of depth. *J. Amer. Chem. Soc.* 73:2976.
- [95] Rakestraw, N. W., 1958. Particulate matter in the O<sub>2</sub>-minimum layer. *J. Mar. Res.* 17: 429—431.
- [96] Ryther, J. H. et al., 1954. A comparison of the oxygen and C<sup>14</sup> methods of measuring marine photosynthesis. *J. Cons. Int. Explor. Mer.* 20:25.
- [97] Riley, G. A. et al., 1956. Oceanography of Long Island Sound, 1952-1954. III. *Bull. Bingham. Oceanogr. Coll.* 15:47—61.
- [98] Riley, G. A., 1959. Oceanography of Long Island Sound 1954-1955. *Bull. Bingham. Oceanogr. Coll.* 17(1):9—28.
- [99] Revelle, R. et al., 1957. CO<sub>2</sub> exchange between atmosphere and ocean and questions of an increase of atmosphere CO<sub>2</sub> during the past decades. *Tellus* 9:18—27.
- [100] Richards, F. A., 1957. Some current aspects of chemical oceanography. *Progress in Physics and Chemistry of the Earth* 2:77—128.
- [101] Richards, F. A. et al., 1961. Nitrogen: argon and N isotopes ratios in two anaerobic environments, the Cariaco Trench in the Caribbean Sea and Dramsfjord, Norway. *Deep-Sea Res.* 7:254—264.
- [102] Rolando Cultrera et al., 1957 1958, 1959. Photochemical reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the presence of organic compounds, I-IV. *Ann. Chim. (Rome)* 47, 48, 49. (C. A. 52, 6949c; 53, 14716c, e).
- [103] Riley, J. P. et al., 1958. The determination of copper in sea water, silicate rocks and biological materials. *Analyst* 83:299—304.
- [104] Sverdrup, H. U. et al., 1946. *The Oceans*. New York.
- [105] Smales, A. A. et al., 1952. Determination of arsenic in sea water. *Analyst.* 77:188.
- [106] Simons, L. H. et al., 1953. Aluminum and iron in Atlantic and Gulf of Marine waters. *Analyt. Chem.* 25:989.
- [107]<sup>22</sup> Sugawara, I. K., et al., 1957. The distribution of iodine in the west Pacific Ocean. *J. Earth Sci. Univ. Nagoya*, 5:81.
- [108] Sugawara, I. K. et al., 1958. Oxidized iodine in sea water. *Nature* 182:250—252.
- [109] Sugawara, I. K. et al., 1960. Geochemistry of molybdenum in natural waters. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 8:86—92.
- [110] Sakai, H., 1957. Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 12:150—169.
- [111] Shaw, T. I. et al., 1957. State of iodine in sea water. *Nature* 180:250.
- [112] Shaw, T. I. et al., 1958. Oxidized iodine in sea water. *Nature* 182:255—256.
- [113] Sackett, W. M. et al., 1958. Thorium content of ocean water. *Science* 128:204—205.
- [114] Sackett, W. M., 1960. Protactinium-231 content of ocean water and sediments. *Science* 132:1761—1762.
- [115] Slowey, J. F. et al., 1959. Characterization of the ethyl acetate extractable organic material of sea water. Preprints, Intern. Oceanogr. Congr. N. Y. 935—937.
- [116] Skopintsev, B. A., 1959. Organic matter of sea water. Preprints, Intern. Oceanogr. Congr. N. Y. 953—955.
- [117] Strickland, J. D. H. et al., 1960. On the forms, balance and cycle of phosphorus observed in the coastal and oceanic waters of the Northeastern Pacific. *J. Fisheries Res. Board Can.* 17:337—345.
- [118] Sayed, A. et al., 1960. Total and organic phosphorus in waters of the Bering-Sea, Aleutian Trench and Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* 7:201.
- [119] Steele, J. H. et al., 1961. Relations between primary production, chlorophyll and particulate carbon. *Limno. Oceanogr.* 6(1):68—78.
- [120] Thode, H. G. et al., 1954. The origin of native sulfur deposits from isotope practimation studies. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 5:286—298.
- [121] Tatsumoto, M. et al., 1961. Amino acids in samples of surface sea water. *J. Mar. Res.* 19(2):89—95.
- [122] Vishniac, H. S. et al., 1961. Cobalamine and thiamine in Long Island Sound: Patterns of distribution and ecological significance. *Limno. Oceanogr.* 6(1):36—41.
- [123] Wangersky, P. J., 1952. Isolation of ascorbic acid and rhamnosides from sea water. *Science* 115:685.
- [124] Wangersky, P. J., 1959. Dissolved carbohydrates in Long Island Sound. 1956—1958.
- [125] Wardani, S. A., 1959. Marine geochemistry of germanium and the origin of Pacific pelagic clay minerals. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 15(3):237—254.
- [126]\* Williams, P. W., 1960. Organic acids found in Pacific Ocean waters. Doctoral thesis, Univ. California, La Jolla, Calif., 1960.
- [127] Young, E. G. et al., 1959. The chemical

- composition of sea water in the vicinity of the Atlantic Provinces of Canada. *J. Fisheries Res. Board Can.* **16**:7—12.
- [128] Yagamata, N. et al., 1959. Cesium-137 in coastal waters of Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**:497.
- [129] ZoBell, C. E., 1946. Marine microbiology. Waltham, Mass., U. S. A.
- [130] Buck, K. et al., 1932. Ueber das Kohlen-säuresystem in Meerwasser. *Rapp. Cons. Explor. Mer.* **79**:1—70.
- [131] Buck, K. 1951. Das Kohlensäure gleichgewichtssystem im Meerwasser. *Havsforskn Inst. Skr., Helsingf.* No. 151.
- [132] Suess, H. E. et al., 1959. Scheinbares Alter von Tiefsee-Wasser im Pazifischen Ozean. *Preprints Intern. Oceanogr. Cong.*, 441.
- (有\*号者, 仅间接看到该文内容, 未见原文。)