

# 海洋化学中的直线自由能关系

## II. 海水中元素的液-固分配\*

张正斌 刘莲生

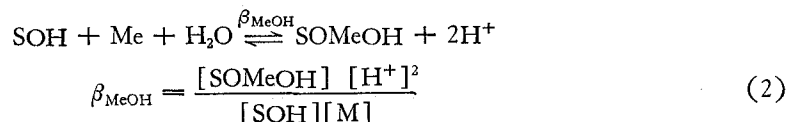
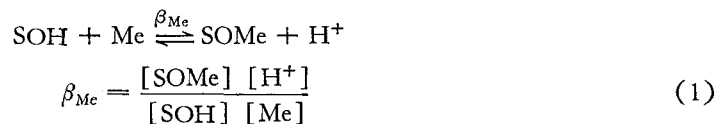
(山东海洋学院)

本文第 I 部分中<sup>[1]</sup>, 我们用一种比较简捷的方法, 导出了海洋化学中直线自由能关系。通过海洋化学中若干重要体系的实验数据, 验证了海洋化学中直线自由能关系的客观存在。它们是海水元素溶存形式(海水化学模型)中 A-Cl, A-OH, A-SO<sub>4</sub>, A-CO<sub>3</sub>, A-F 等离子对稳定常数之间的直线自由能关系, 海水中金属和有机物质 (hum) 相互作用的稳定常数与海水化学模型的稳定常数之间的直线自由能关系。本文中我们进一步研究海水中元素和固体粒子相互作用的稳定常数与液相中金属络合物稳定常数之间的直线自由能关系。

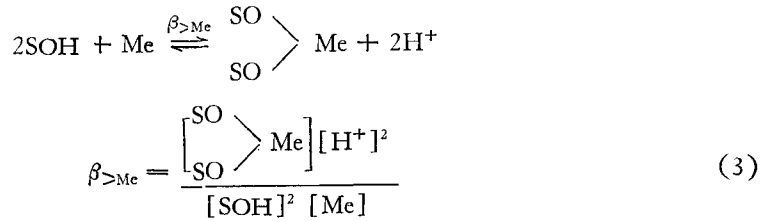
海洋中固体微粒与元素相互作用的研究, 对海洋化学的基本内容——海水中元素的存在形式、分布和迁移变化规律的探讨, 具有极其重要的意义。海洋中固体微粒的组成主要由粘土矿物、金属氧化物和有机物质三者组成。这三种物质都是典型的无机和有机离子交换剂<sup>[5,18,19]</sup>故可应用我们的微粒表面分级离子交换理论进行研究<sup>[7]</sup>。这三者也可以从表面络合作用的观点探讨<sup>[8,14,19]</sup>, 但其化学反应式往往与离子交换理论表达相类同。此外, 在许多论文中也常用比较含糊笼统的“化学吸附”观点对之探讨, 但因其物理概念含糊不清而尚无较大的突破。目前, 以上三种“吸着”理论往往瑕瑜互见, 各有千秋, 都在发展中<sup>[2]</sup>。一般认为, 粘土矿物虽是海洋中固体粒子的主体, 但对海水中金属的作用而言, 固体表面主要是水合氧化物和有机物质起关键作用<sup>[11,13]</sup>, 故在本文中主要研究与此两者有关的内容。

### 一、固体微粒表面分级离子交换模型

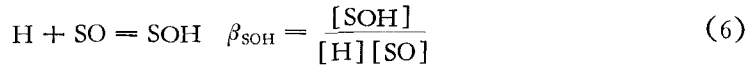
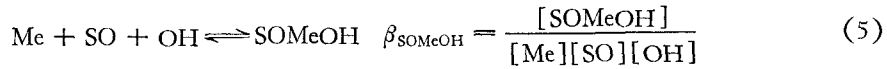
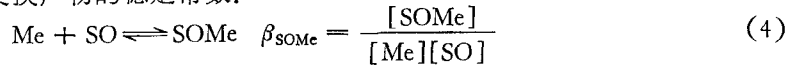
金属水合氧化物表面带有 (-OH) 基团, 在一级离子交换的简单情况下, 它们与金属的反应可表示为(下式中电荷略去不计, 以简洁): <sup>[7]</sup>



\* 本文由 1981 年先后在中国海洋湖沼学会化学会和中国海洋化学学会学术讨论会上报告的两篇论文组合而成。  
收稿日期: 1982 年 3 月 19 日。



它们与离子交换剂和交换产物的稳定常数:



之间的关系为:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{\text{Me}} &= \frac{\beta_{\text{SOMe}}}{\beta_{\text{SOH}}} \\ \beta_{\text{MeOH}} &= \frac{\beta_{\text{SOMeOH}} \beta_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta_{\text{SOH}}} \\ \beta_{>\text{Me}} &= \frac{\beta_{(\text{SO})_2\text{Me}}}{\beta_{\text{SOH}}^2} \end{aligned} \right\}$$
(7)

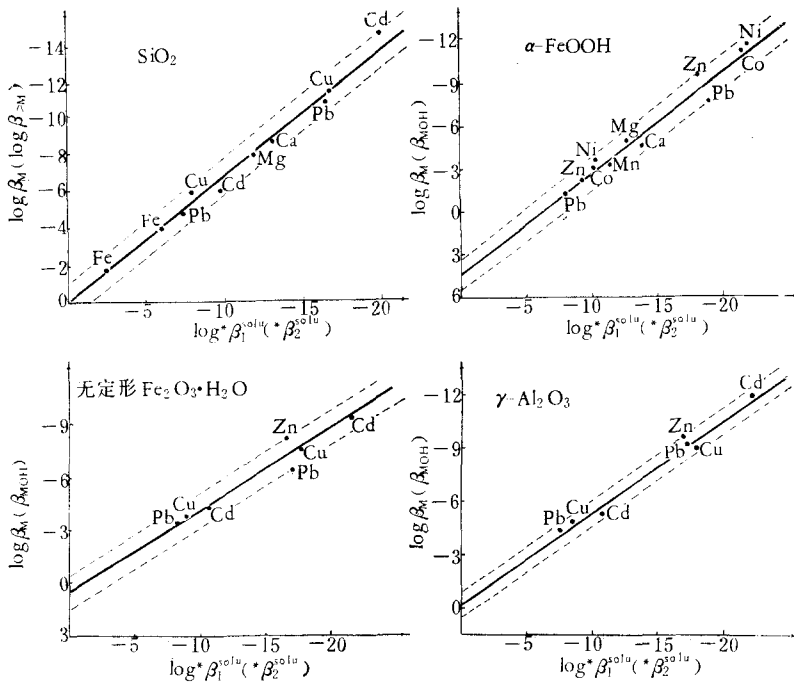
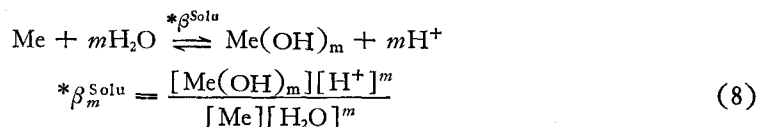


图 1—4 微粒表面稳定常数  $\beta_{\text{Me}}$  (或  $\beta_{\text{MeOH}}$ ) 与溶液中金属水解常数之间的直线关系(图序号从左至右)

Figs. 1—4 The linear relationship between the surface stability constants ( $\log\beta_{\text{Me}}$  or  $\log\beta_{\text{MeOH}}$  or  $\log\beta_{>\text{Me}}$ ) for the ion  $\beta_{>\text{Me}}$  exchange model and the metal hydrolysis constants (The left of the upper figure is No. 1; the right No. 2. The left of the lower figure is No. 3; the right No. 4.) (图中  $\log\beta_{\text{M}}$  应为  $\log\beta_{\text{Me}}$ ,  $\log\beta_{\text{MOH}}$  应为  $\beta_{\text{MeOH}}$ )

Dugger 等<sup>[8]</sup>和 Schindler<sup>[15]</sup>指出,水合氧化硅和金属之间的稳定常数与溶液中金属羟基络合物的稳定常数,两者之间有较好相关性,其中溶液中形成金属羟基络合物的水解常数之定义为(本文中,其值选自文献[12, 16, 17]):



对水合金属氧化物(无定形水合氧化铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、针铁矿  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、水合氧化硅、水合氧化铝  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )与金属(例如 Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Hg, Cu, Co, Ni 等)体系,反应(1)的  $\log \beta_{\text{Me}}$  与公式(8)中第一水解常数  $\log * \beta_1^{\text{solu}}$  呈直线关系,反应(2)的  $\log \beta_{\text{MeOH}}$  或反应(3)的  $\log \beta_{>\text{Me}}$  与第二水解常数  $\log * \beta_2^{\text{solu}}$  亦呈直线关系,如图 1—4 所示,即可表达成

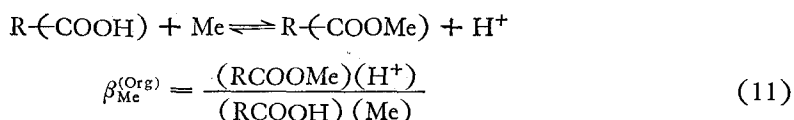
$$\log \beta_{\text{Me}} = \alpha \log * \beta_1^{\text{solu}} + b \quad (9)$$

或

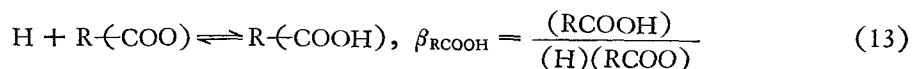
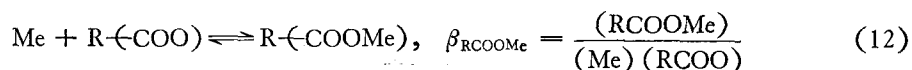
$$\log \beta_{\text{MeOH}} \text{ (或 } \log \beta_{>\text{Me}}) = \alpha' \log * \beta_2^{\text{solu}} + b' \quad (10)$$

## 二、固体微粒表面有机物涂盖模型

Neihof 和 Loeb<sup>[13]</sup> 首先提出海水中大多数微粒表面被涂盖了有机物质, Huinter 和 Liss<sup>[10]</sup> 实验证明,有机物与固体粒子相互作用结果可能在粒子表面形成有机膜,金属与固体粒子的作用主要是由于这一有机膜,而不是固体本身的直接作用。Huizenga 和 Kester<sup>[9]</sup> 认为在可溶有机物上主要的反应位置是  $(\text{COOH})$ 。本文中我们假定:(1)海洋中有机物质主要是氨基酸、腐殖酸、脂肪酸和糖等,其主要官能基团是  $(\text{COOH})$ ,  $(\text{OH})$ ,  $(\text{NH}_2)$  等,其中尤以  $(\text{COOH})$  为最重要;(2)有机物质与金属的作用,假设在微粒表面和在溶液中两者相似。结果得到金属与有机物作用的稳定常数 ( $\beta_{\text{Me}}^{(\text{Org})}$ )



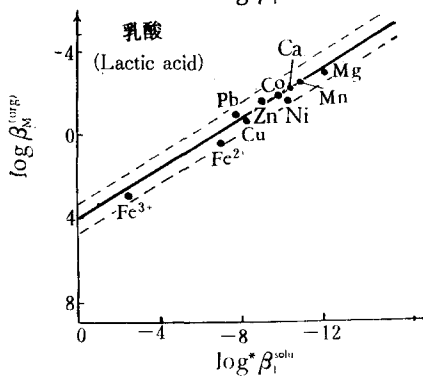
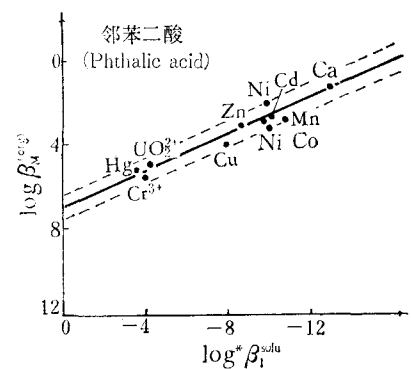
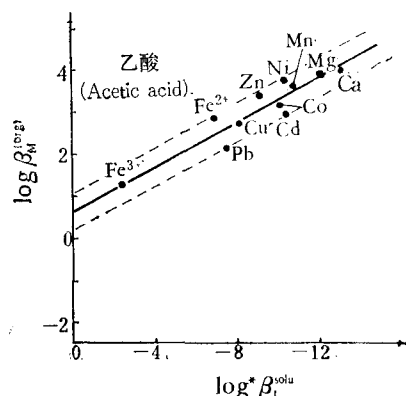
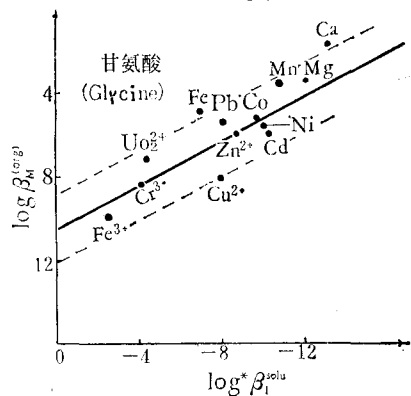
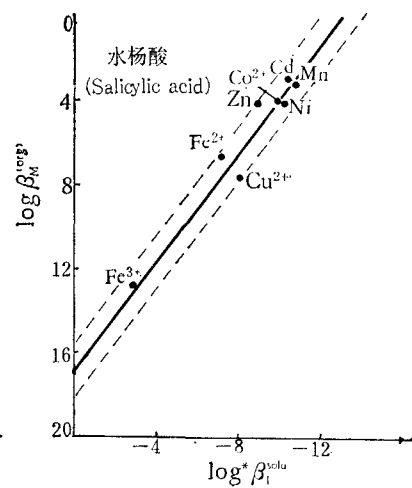
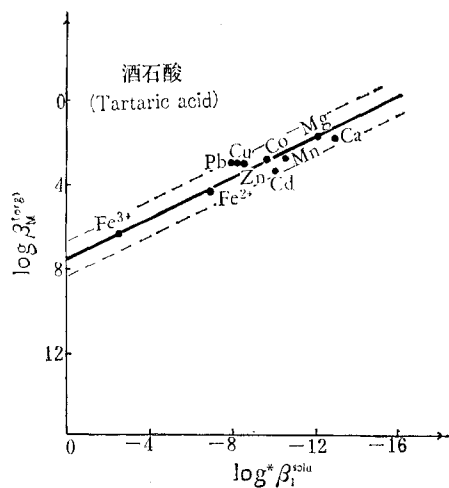
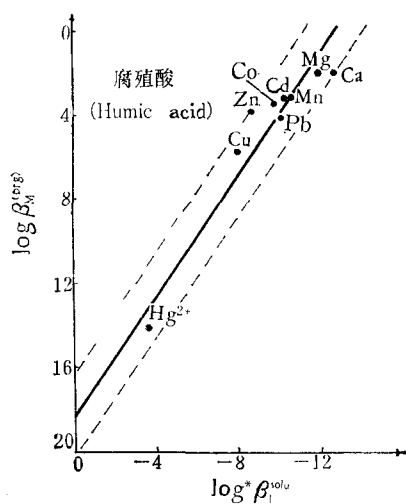
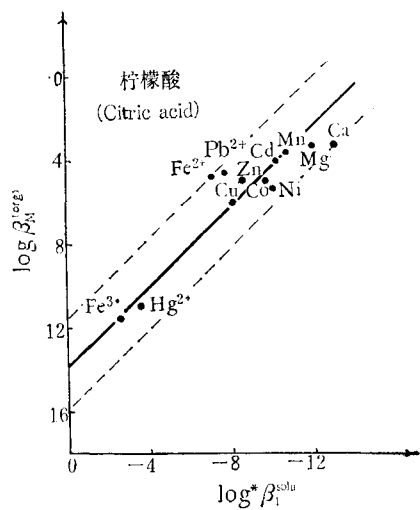
与溶液中形成金属羟基络合物的水解常数  $* \beta_m^{\text{solu}}$  之间有直线关系,如图 5—27 所示。又因

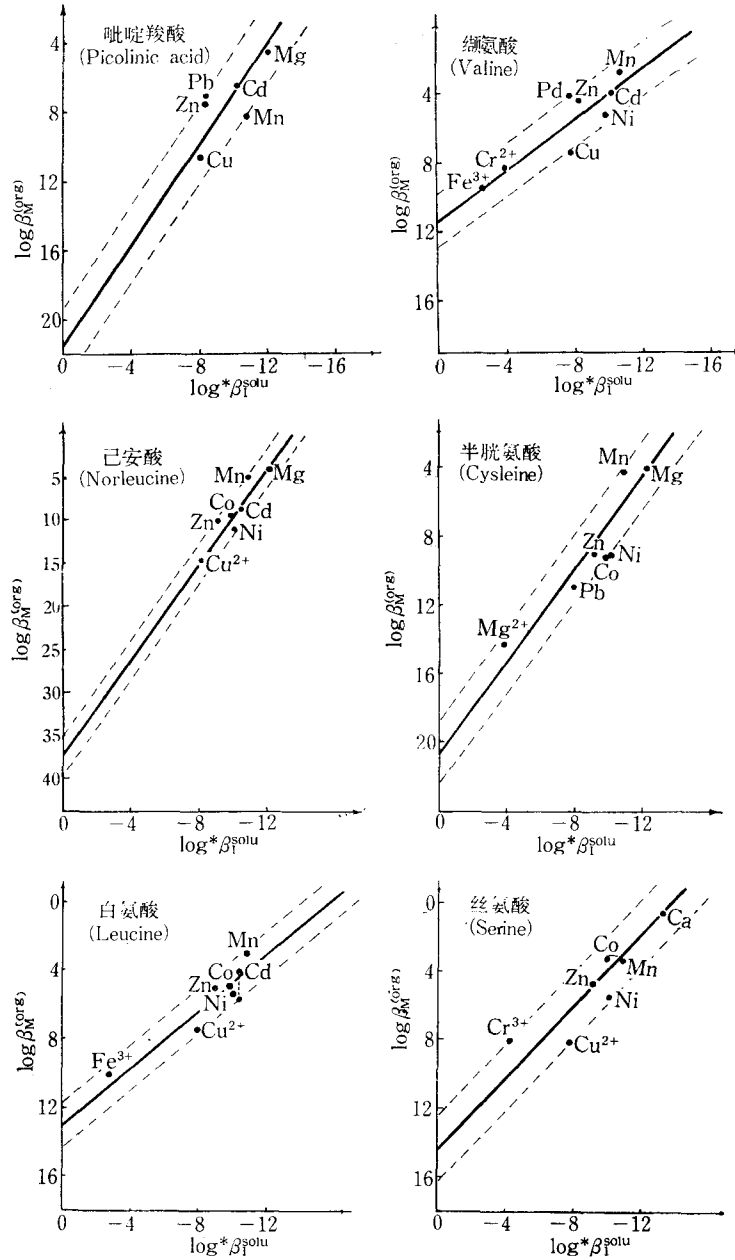


故得

$$\beta_{\text{Me}}^{(\text{Org})} = \frac{\beta_{\text{RCOOMe}}}{\beta_{\text{RCOOH}}} \quad (14)$$

由图 5—27 可知,  $\beta_{\text{Me}}^{(\text{Org})}$  与  $* \beta_m^{\text{solu}}$  的关系亦如方程(9)类似的公式所示。

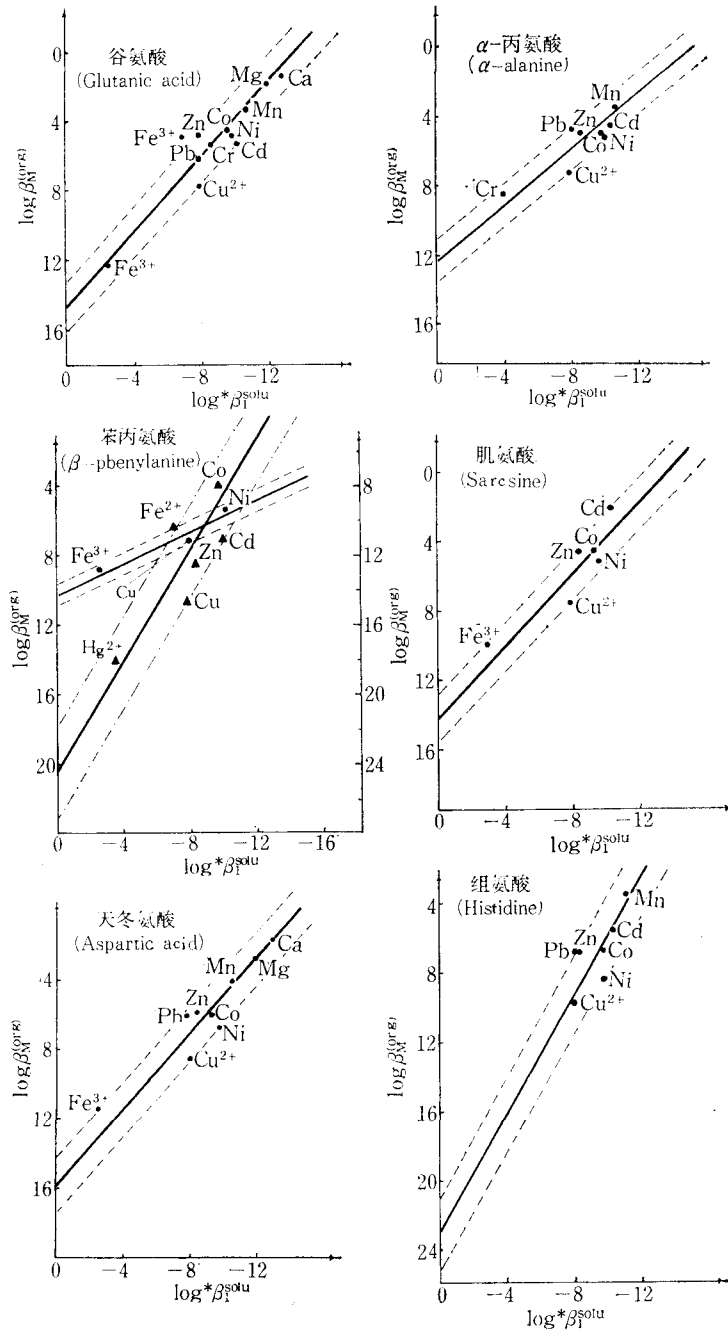




(续前页,图注说明见 111 页; 图 5—27)

(continued from previous page; all the legends of these figures are on page 111, Figs. 5—27.)

(图中“Cysleine”应为 Cysteine)



(图注说明与 109 页相同)

(The legends of figures are the same with page 109)

(图中“ $\beta$ -pbenylanine”应为  $\beta$ -phenylalanine; “Sarcosine”应为 Sarcosine)

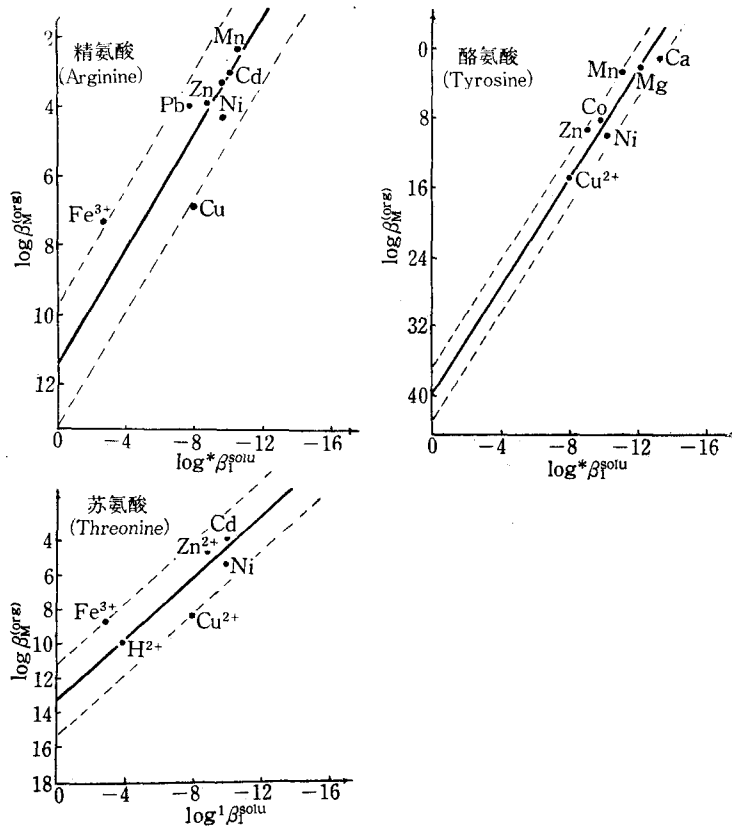


图 5—27 金属与有机物作用的稳定常数 ( $\beta_{Me}^{(org)}$ ) 与溶液中形成金属羟基络合物的水解常数  $\beta_m^{(org)}$  之间的直线关系(图序号从左至右)

Figs. 5—27 The linear relationship between complexation constants for metal interactions with organism  $\beta_{Me}^{(org)}$  and the metal hydrolysis constants (The left of the upper figure is No. 25; the right No. 26. The lower figure is No. 27.) (图中  $\beta_M^{(org)}$  应为  $\beta_m^{(org)}$ )

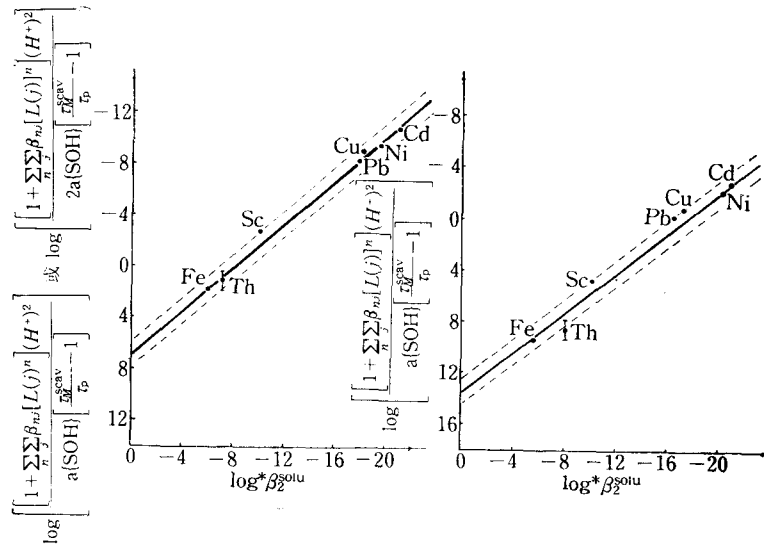


图 28 用金属水合氧化物表面的离子交换模型确定海洋微粒的  $m$  和  $b$  值(左)

Fig. 28 The determination of the  $m$  and  $b$  values for marine particles using ion exchange model of metal hydrated oxide surface (left)

图 29 用微粒表面的有机物涂盖模型确定海洋微粒的  $m$  和  $b$  值(右)

Fig. 29 The determination of  $m$  and  $b$  values for marine particles using organically coated surface model of marine particles (right)

### 三、海洋中微量元素在天然海洋固体粒子上作用与逗留时间

为通过表达天然海水中固体粒子与金属作用的一种常数或函数(它们常常与  $\beta_{Me}$  或  $\beta_{MeOH}$  有联系)与  $*\beta_m^{Solu}$  的直线关系,来判断上述两种理论模型何者更接近海洋中固体粒子对金属作用的实际情况。本文应用的函数是与  $\tau_{Mc}$  和  $\tau_P$  有关的函数,它与  $*\beta_m^{Solu}$  有直线关系。

Schindler<sup>[14]</sup> 曾提出海水中元素和微粒的作用(清除作用)与逗留时间的关系。逗留时间与元素在海水中是否被固体粒子所吸着密切相关,相应这两类情况,逗留时间可分别分成一般文献上所谓的逗留时间  $\tau_{Mc}$  和固体粒子逗留时间  $\tau_P$ ,两者定义的数学表达式分别是<sup>[4]</sup>:

$$\tau_{Mc} = \frac{[Me]_T}{\Delta Q_{Scav}} = \frac{[Me] + \sum_n \sum_i [MeL(j)_n] + [Me]_{\text{离子交换}}}{\Delta Q_{Scav}} \quad (15)$$

和

$$\tau_P = \frac{[Me]_{\text{离子交换}}}{\Delta Q_{Scav}} \quad (16)$$

其中  $\Delta Q_{Scav}$  是每年被清除掉而沉入洋底的金属量。由上两式得:

$$\frac{\tau_{Mc}}{\tau_P} = \frac{[Me] + \sum_n \sum_i [MeL(j)_n] + [Me]_{\text{离子交换}}}{[Me]_{\text{离子交换}}} \quad (17)$$

按溶液络合物稳定常数表示法<sup>[3]</sup>和公式(1),(2),(9)和(10)则得:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{Mc}}{\tau_P} &= \frac{1 + \sum_n \sum_i \beta_{nj} [L(j)]^n + \frac{\beta_{Me}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{MeOH}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]^2}}{\frac{\beta_{Me}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{MeOH}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]^2}} \\ &= \frac{1 + \sum_n \sum_i \beta_{nj} [L(j)]^n + \frac{a(*\beta_1^{Solu})^m 10^b \{\text{SOH}\}}{[\text{H}^+]} + \frac{a(*\beta_2^{Solu})^m 10^b \{\text{SOH}\}}{[\text{H}^+]^2}}{\frac{a(*\beta_1^{Solu})^m 10^b \{\text{SOH}\}}{[\text{H}^+]} + \frac{a(*\beta_2^{Solu})^m 10^b \{\text{SOH}\}}{[\text{H}^+]^2}} \quad (18) \end{aligned}$$

其中

$[\text{SOH}] = a\{\text{SOH}\}$ ;  $a$  是固体粒子浓度 (kg/l);  $\{\text{SOH}\}$  是表面活性点浓度 (moles/kg)。  
重排上式并取对数后得:

$$\log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_i \beta_{nj} [L(j)]^n \right] [\text{H}^+]^2}{a\{\text{SOH}\} \left[ \frac{\tau_{Mc}}{\tau_P} - 1 \right]} \right\} = \log \left[ [\text{H}^+] (*\beta_1^{Solu})^m + (*\beta_2^{Solu})^m \right] + b \quad (19)$$

1. 将公式(19)应用于固体粒子表面分级离子交换模型,则具体考虑  $*\beta_1^{Solu}$  和  $*\beta_2^{Solu}$  值大小<sup>[6,16]</sup>后,可分成两类:

(1) 对 Fe, Th, Sc 等元素,  $[\text{H}^+] (*\beta_1^{Solu})^m \ll (*\beta_2^{Solu})^m$ , 则



$$\log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_i \beta_{ni} [L(j)]^n \right] [H^+]^2}{a \{SOH\} \left[ \frac{\tau_{Mc}}{\tau_p} - 1 \right]} \right\} = m \log^* \beta_2^{solu} + b \quad (20)$$

(2) 对 Pb, Cu, Ni, Cd, 等元素,  $[H^+](\beta_1^{solu})^m \cong (\beta_2^{solu})^m$ , 则

$$\log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_i \beta_{ni} [L(j)]^n \right] [H^+]^2}{2a \{SOH\} \left[ \frac{\tau_{Mc}}{\tau_p} - 1 \right]} \right\} = m \log^* \beta_2^{solu} + b \quad (21)$$

作

$$\log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_i \beta_{ni} [L(j)]^n \right] [H^+]^2}{a \{SOH\} \left[ \frac{\tau_{Mc}}{\tau_p} - 1 \right]} \right\} \text{ 或 } \log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_i \beta_{ni} [L(j)]^n \right] [H^+]^2}{2a \{SOH\} \left[ \frac{\tau_{Mc}}{\tau_p} - 1 \right]} \right\}$$

对  $\log^* \beta_2^{solu}$  图 (参看图 28, 图中虚线分别表示  $\{SOH\}$  为 10 和 0.1mole/kg), 即可求得海洋中金属与固体粒子相互作用的  $m$  和  $b$  值。若在粒子表面分级离子交换模型的“金属-固体粒子”相互作用之稳定常数用  ${}^{(p)}\beta_{Mc}$  (或  ${}^{(p)}\beta_{McOH}$ ) 表示, 则由图 28 得:

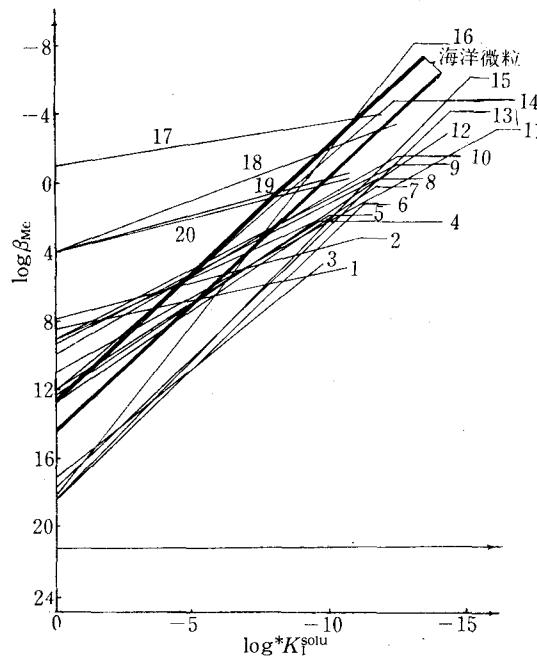


图 30 金属与海洋微粒相互作用与微粒表面有机物涂盖模型的比较

Fig. 30 A comparison of the interactions of "metal-marine particles" with the organically coated surface model of marine particles

1. 甘氨酸 (Glycine); 2. 苯丙氨酸 ( $\beta$ -phenylalanine); 3. 水杨酸 (Salicylic acid); 4. 缬氨酸 (Valine); 5. 肌氨酸 (Sarcosine); 6. 腐殖酸 (Humic acid); 7. 谷氨酸 (Glutamic acid); 8.  $\alpha$ -丙氨酸 ( $\alpha$ -alanine); 9. 柠檬酸 (Citric acid); 10. 天氨酸 (Aspartic acid); 11. 白氨酸 (Leucine), 精氨酸 (Arginine), 苏氨酸 (Threonine); 12. 丝氨酸 (Serine); 13. 吡啶羧酸 (Picolinic acid); 14. 半胱氨酸 (Cysteine); 15. 己氨酸 (Norleucine); 16. 组氨酸 (Histidine); 17. 乙酸 (Acetic acid); 18. 乳酸 (Lactic acid); 19. 邻苯二酸 (Phthalic acid); 20. 酒石酸 (Tartaric acid).

$$\left. \begin{aligned} \log^{(P)}\beta_{Me} \text{ (或 } ^{(P)}\beta_{MeOH}) &= 0.87 \log^* \beta_1^{Soln} \text{ (或 } ^*\beta_2^{Soln}) + b \\ \{\text{SOH}\} 10^b &= 10^{6.7} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

2. 将公式(19)应用于海洋粒子表面有机物涂盖模型, 则  $^*\beta_2^{Soln}$  项可被略去, 故

$$\text{作 } \log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_j \beta_{nj} [L(j)]^n \right] [H^+]}{a\{\text{SOH}\} \left[ \frac{\tau_{Me}}{\tau_P} - 1 \right]} \right\} = m \log^* \beta_1^{Soln} + b \quad (23)$$

$$\log \left\{ \frac{\left[ 1 + \sum_n \sum_j \beta_{nj} [L(j)]^n \right] [H^+]}{a\{\text{SOH}\} \left[ \frac{\tau_{Me}}{\tau_P} - 1 \right]} \right\}$$

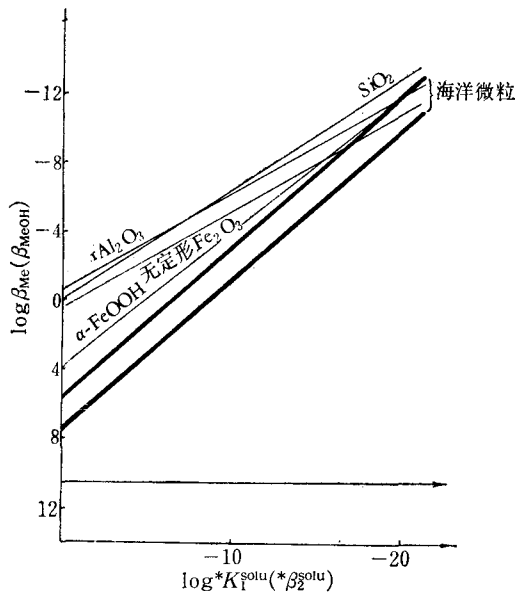


图 31 金属和海洋微粒相互作用与金属水合氧化物表面的离子交换模型比较

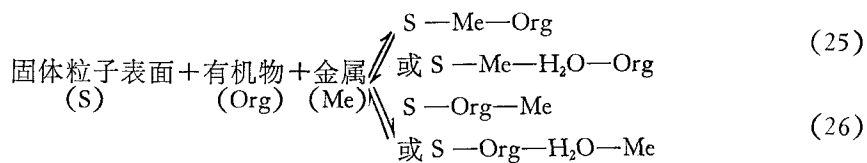
Fig. 31 A comparison of the interactions of "metal-marine particles" with the ion exchange model of metal hydrated oxide surface

对  $\log^* \beta_1^{Soln}$  图, 则得图 29, 由图中直线的斜率和截距可得  $m$  和  $b$ 。若在海洋粒子表面有机物涂层模型的“金属-固体粒子”相互作用的稳定常数用  $^{(P)}\beta_{Me}^{(Org)}$  表示, 则:

$$\left. \begin{aligned} \log^{(P)}\beta_{Me}^{(Org)} &= 1.61 \log^* \beta_1^{Soln} + b \\ \{\text{SOH}\} 10^b &= 10^{13.56} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

由上述的三类理论模型, 我们可把海水中金属与天然的固体粒子的相互作用之直线自由能关系, 与表面离子分级交换模型所得的直线自由能关系相比较(图 30), 或与粒子表面有机物涂盖模型的直线自由能关系相比较(图 31), 结果表明: (1) 海洋固体粒子与金属的作用, 比金属与典型金属氧化物的作用强得多。但图 31 中未列入与金属作用最强的水合氧化锰; (2)  $^{(P)}\beta_{Me}^{(Org)}$  的直线自由能范围位于金属与典型有机物相互作用之常数 ( $\beta_{Me}^{(Org)}$ ) 的直线自由能范围内, 这

说明海洋中金属与固体粒子的作用可能被海洋中有机物所控制。但是无一有机物的  $m$  和  $b$  之值与公式(24)都相同, 这可能因海洋有机物十分复杂, 不是某一有机物可模拟的。每种有机物中, 有的可能有助于金属-固体粒子的相互作用, 有的则起抑制作用, 两者可分别描述如下:



海洋中有机物何者起增进作用,何者起抑制作用,尚待大量细致和深入的实验来鉴定。

**后记** 本文是 1980 年完成的,初稿曾请同行交流和审阅。1981 年曾在两次全国性海洋化学学术会议上报告。近日在抄写此稿、准备投出时,看到 Balistrieri 等在 *Deep-Sea Research* **28**: 101—122 (1981) 上发表题为“Scavenging residence time of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean”的论文,其中某些内容与本文中公式(19)—(24)类同。鉴于两文完稿日期大体相近,是各自独立完成的,并有重大的不同:(1)该文没有从直线自由能关系出发研究问题;(2)作为基础的逗留时间定义的数学表达式不同;(3)本文有关这一方面内容的实例远比该文相应内容要多。所以本稿中仍保留初稿中这一方面的内容。

### 参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1984. 海洋化学中的直线自由能关系 I. 海水体系. *海洋与湖沼* **15**(1): 68—81.
- [2] 张正斌、刘莲生, 1977. 海洋中的若干化学问题. *科学通报* **22**(4—5): 164—181.
- [3] 张正斌、刘莲生, 1977. 络合物化学与海洋化学. *化学通报* **6**: 343—358.
- [4] 张正斌、刘莲生、陈念貽, 1978. 海洋中化学过程的  $\Phi(\frac{Z}{l}, \kappa)$  规律及其应用 VII. 海洋中元素迁移与失屏参数. *海洋与湖沼* **10**(3): 214—229.
- [5] Amphlett, C. B., 1964. *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, pp. 141.
- [6] Baes, C. F. and R. E. Mesmer, 1976. *Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, Inc. pp. 489.
- [7] Chang Chen-ping (张正斌) & Liu Lien-sen (刘莲生), 1974. A study of the theory of stepwise equilibrium of inorganic ion exchange in seawater. *Scientia Sinica* **17**(4): 486—503.
- [8] Dugger, D. L., J. H. Stanton, B. N. Irby et al., 1964. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* **68**: 757—760.
- [9] Huizenga, D. L. and D. R. Kester, 1979. Protonation equilibria marine dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* **24**: 145—150.
- [10] Hunter, K. A. and P. S. Liss, 1979. The surface charge of suspended particles in estuarine and Coastal water. *Nature London*.
- [11] Loeb, G. I. and R. A. Neihof, 1977. Adsorption of an organic film at the platinum-seawater interface. *J. Mar. Res.* **35**: 283—291.
- [12] Martell, A. E. and R. M. Smith, 1976. *Critical Stability Constants, Vol. 3, Other Organic Ligands*. Plenum Press. London, pp. 740.
- [13] Neihof, R. A. and G. I. Loeb, 1974. Dissolved organic matter in seawater and electric charge of immersed surface. *J. Mar. Res.* **32**: 5—12.
- [14] Schindler, P. W., 1975. Removal of trace metals from the Oceans: a zero order model. *Thalassia Jugoslavica* **11**(1—2): 101—111.
- [15] Schindler, P. W., W. B. Fürst, R. Dick et al., 1976. Ligand properties of surface silanol groups I. Surface complex formation with  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ . *J. Colloid Interface Sci.* **55**: 469—475.
- [16] Sillén, L. G. and A. E. Martell, 1964. *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. Chemical Society Special Publication 17, London, pp. 754.
- [17] Smith, R. M. and A. E. Martell, 1976. *Critical Stability Constants. Vol. 4. Inorganic Complexes*. Plenum Press, London, pp. 257.
- [18] Veselý, V. and V. Pelkárek, 1972. Synthetic Inorganic Ion-Exchangers I. *Talanta* **19**(3): 219—262.
- [19] ——— and ———, Synthetic Inorganic Ion-Exchangers II, *ibid.* **19**(11): 1245—1283.

**LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIPS IN  
MARINE CHEMISTRY  
II. THE LIQUID-SOLID DISTRIBUTION OF ELEMENTS  
IN SEA WATER**

Zhang Zhengbin (Chang Chen-ping) and Liu Liansheng  
(Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

This article deals with the linear free energy relationships between the stability constants of "trace metal-marine particles" and the solution hydroxo stability constants for the metals [ $*\beta_1^{\text{solu}}$  and  $*\beta_2^{\text{solu}}$ ]. The concrete systems are:

1. The stability constants for metals interactions with oxides [ $\beta_{\text{Me}}$  and  $\beta_{\text{MeOH}}$ ] are linearly related to the solution hydroxo stability constants for the metals [ $*\beta_1^{\text{solu}}$  and  $*\beta_2^{\text{solu}}$ ].
2. The stability constants for metals interactions with organic compounds [ $\beta_{\text{Me}}^{(\text{org})}$  and  $\beta_{\text{MeOH}}^{(\text{org})}$ ] are linearly related to the solution hydroxo stability constants for the metals [ $*\beta_1^{\text{solu}}$  and  $*\beta_2^{\text{solu}}$ ].
3. The stability constants for metal-marine particulate matter interactions are linearly related to the solution hydroxo stability constants for the metals.

In accordance with the linear free energy relationship, many physico-chemical constants that are very difficult to determine in ocean can be found from general solution complexes stability constants, so that establishment of linear free energy relationship in marine chemistry provides a new method to estimate physico-chemical constants of the liquid-solid distribution of elements in ocean.