

第六章 海洋中的微量元素

- § 6-1 微量元素的来源、含量和分布类型
- § 6-2 海洋中微量元素的存在形式
- § 6-3 海洋重金属污染与对策（选读）
- § 6-4 海洋中微量元素的生物地球化学

海洋中微（痕）量元素概述

微量元素（Minor elements; Brewer, 1975）

海洋中含量小于 1 mg kg^{-1} 的元素，不包括溶解气体、营养盐和放射性核素（in Chemical Oceanography, 2nd edition, vol 1）。

痕量元素（Trace elements; Bruland, 1983）

主要元素（Major elements）： $0.05 - 750 \text{ mmol dm}^{-3}$ （14个）

微量元素（Minor elements）： $0.05 - 50 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ （7个）

痕量元素（Trace elements）： $<0.05 - 50 \text{ nmol dm}^{-3}$ （57个）

（in Chemical Oceanography, 2nd edition, vol 8）

Bruland（1983）为什么要对微（痕）量元素的内容重新修订？

Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
3 Li I	4 Be II											5 B III	6 C IV	7 N V	8 O 0	9 F -I
11 Na I	12 Mg II											13 Al III	14 Si IV	15 P V	16 S VI	17 Cl -I
		IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb							
19 K I	20 Ca II	21 Sc III	22 Ti IV	23 V V	24 Cr VI	25 Mn II	26 Fe III	27 Co II	28 Ni II	29 Cu II	30 Zn II	31 Ga III	32 Ge IV	33 As V	34 Se VI	35 Br -I
			?													
37 Rb I	38 Sr II	39 Y III	40 Zr IV	41 Nb V	42 Mo VI	43 (Tc) VII	44 Ru IV	45 Rh III	46 Pd II	47 Ag I	48 Cd II	49 In III	50 Sn IV	51 Sb V	52 Te VI	53 I V
							?	?	?						?	
55 Cs I	56 Ba II	57 La III	72 Hf IV	73 Ta V	74 W VI	75 Re VII	76 Os (IV)	77 Ir III	78 Pt (IV,II)	79 Au I	80 Hg II	81 Tl (III,I)	82 Pb II	83 Bi III		
							?	?	?							

Trace Elements <math>< 50 \mu\text{mol kg}^{-1}</math>
 Trace Elements $0.05\text{--}50 \text{ nmol kg}^{-1}$
 Minor Elements $0.05\text{--}50 \mu\text{mol kg}^{-1}$
 Major Elements $0.05\text{--}50 \text{ mmol kg}^{-1}$
 Major Elements $> 50 \text{ mmol kg}^{-1}$

58 Ce III	59 Pr III	60 Nd III	61 (Pm)	62 Sm III	63 Eu III	64 Gd III	65 Tb III	66 Dy III	67 Ho III	68 Er III	69 Tm III	70 Yb III	71 Lu III

(Bruland, 1983)

§ 6-1 微量元素的来源、含量和分布类型

- 一、海洋中微量元素的来源（输入途径）
- 二、海洋中微量元素的特点
- 三、海洋中微量元素的含量和分布类型

二、海洋中微量元素的特点

1. 非保守性

海水微量元素的含量随地理位置、深度、季节等变化而变化（氯度比值不恒定）。因为

- 地球化学活性较大

海洋微量元素广泛参与元素地球化学循环；

- 区域性变化大

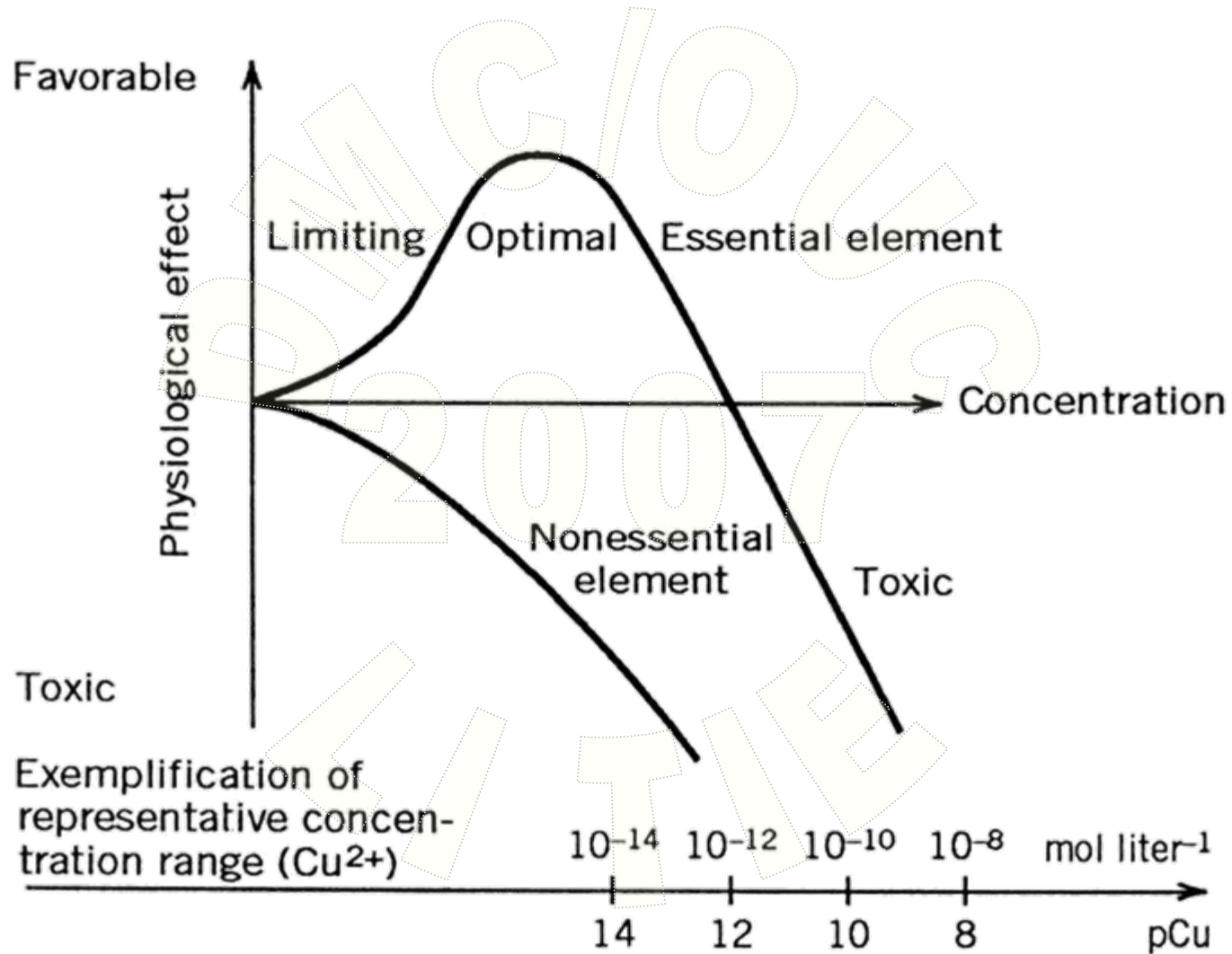
河口区（河流）、火山周围（火山活动）、表层（大气输入）等。

- 生物活性大

生物利用：如Fe、Cu、Zn、Mn、Co等正常浓度是生物体基本成分，

生物富集：如Fe富集倍数：硅藻 1×10^5 、贻贝 2×10^5 、鱼类 6×10^5 ）；

Bioavailability and toxicity



二、海洋中微量元素的特点

2. 含量低

海水中微量元素的含量小于 1mg kg^{-1} ，其总量小于总盐量的0.1%。

3. 循环和迁移变化复杂

● 水动力迁移

物理因素，如潮汐、海流和涡动扩散等多变量综合作用。

● 化学过程引起的迁移

物理（界面）化学、光化学、生物化学过程

● 生物迁移

二、海洋中微量元素的特点

4. 研究难度大

- 含量低

微量元素的含量 (10^{-9} — 10^{-12} , w/w) 小于测定方法或仪器检出限;

- 取样沾污问题严重

采水器需要使用具有TPFE衬里的或是由TPFE制作, ...;

- 样品贮存或固定难度大

样品贮存或固定不当, 会造成沾污或损失;

- 分析测定环境的要求较高。

海水微（痕）量元素研究的主要制约因素是什么？



NISKIN-X (1010X)
External Spring Water Sampler



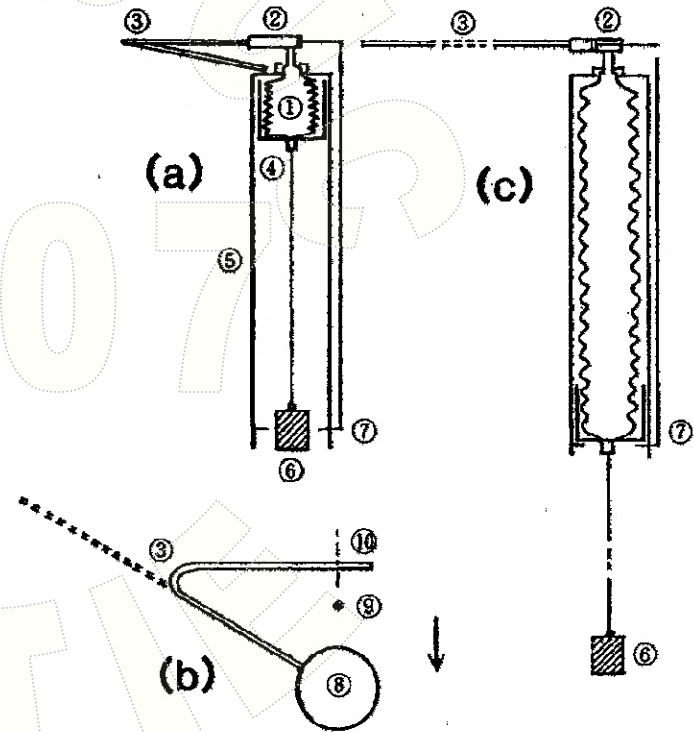
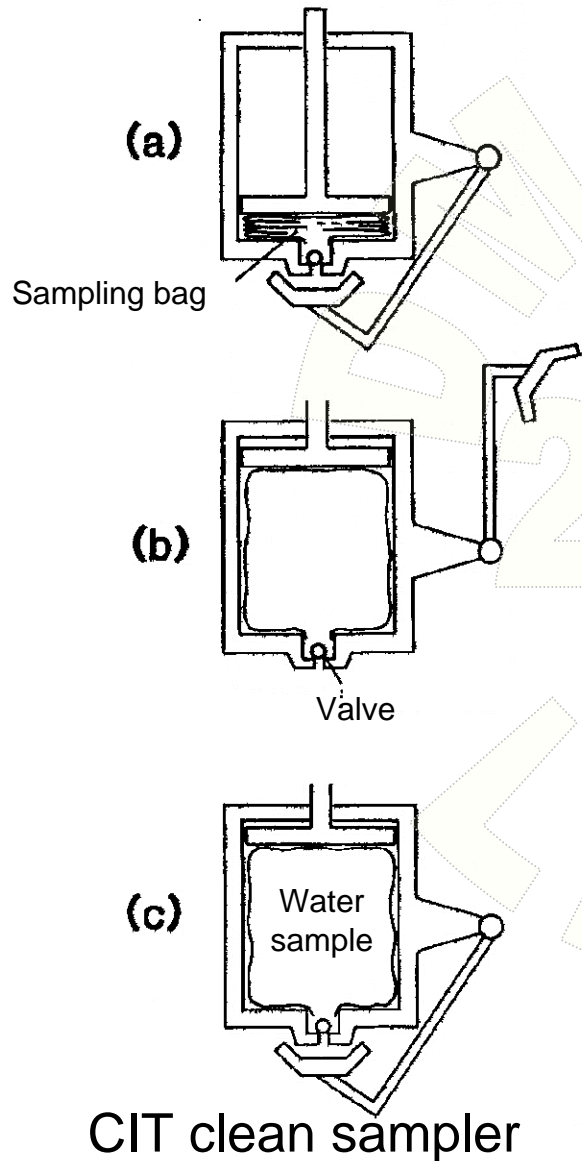
GO-FLO water sampling bottle (Model 1080)

(Berman and Yeats, 1985)



COC (close-open-close) principle

Clean samplers





口絵 16 坪田らが開発した無汚染採水器. 採水時に上部の採水パイプを約1 m 伸ばして、ワイヤーからの汚染を防ぐ. 低密度ポリエチレン製のベローズ型内筒に海水を吸引する. (a) 使用前のセッティング, (b) 採水後の回収作業. KH-85-4 航海にて.



三、海洋中微量元素的含量和分布类型

1. 海水微量元素的含量 (Bruland, 1983)

- 微量元素 (Minor elements) : $0.05-50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (7个)

Li^+ 、 Rb^+ 、 Ba^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{MoO}_4^{2-})$ 、 $\text{I}(\text{IO}_3^-)$;

$\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\text{P}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$

- 痕量元素 (Trace elements) : $<0.05-50 \text{ nmol dm}^{-3}$ (57个)

—22种元素平均浓度在 $0.05-50 \text{ nmol dm}^{-3}$ 之间 (大部分为第四周期元

素) : Al 、 (Ti) 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Ga 、 Tl 、

Ge 、 As 、 Sb 、 Se 、 Cs 、 Y 、 Zr 、 W

—35种元素平均浓度小于 $0.05 \text{ nmol}\cdot\text{dm}^{-3}$: Be 、 Sc 、 La 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、

Tc 、 Re 、 Co 、 Ag 、 Au 、 Hg 、 Sn 、 Pb 、 Bi 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、

Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Th 、 Pa 、 Ra 。

Table 11.1 A selection of 'new' data on the speciations, concentrations and types of vertical distributions of trace elements in sea water (from Bruland, 1983).

Element	Probable main species in oxygenated sea water	Range and average concentration at 35‰ salinity*	Type of distribution
Li	Li ⁺	25 μmol kg ⁻¹	Conservative
Be	BeOH ⁺ , Be(OH) ₂ ⁰	4–30 pmol kg ⁻¹ ; 20 pmol kg ⁻¹	Nutrient-type and scavenging
B	H ₃ BO ₃	0.416 mmol kg ⁻¹	Conservative
C	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	2.0–2.5 mmol kg ⁻¹ ; 2.3 mmol kg ⁻¹	Nutrient-type
N	NO ₃ ⁻ (also as N ₂)	<0.1–45 μmol kg ⁻¹ ; 30 μmol kg ⁻¹	Nutrient-type
O	O ₂ (also as H ₂ O)	0–300 μmol kg ⁻¹	Mirror image of nutrient-type
F	F ⁻ , MgF ⁺	68 μmol kg ⁻¹	Conservative
Na	Na ⁺	0.468 mol kg ⁻¹	Conservative
Mg	Mg ²⁺	53.2 mmol kg ⁻¹	Conservative
Al	Al(OH) ₄ ⁻ , Al(OH) ₃ ⁰	(5–40 nmol kg ⁻¹ ; 20 nmol kg ⁻¹)	Mid-depth minima
Si	H ₄ SiO ₄	<1–180 μmol kg ⁻¹ ; 100 μmol kg ⁻¹	Nutrient-type
P	HPO ₄ ²⁻ , NaHPO ₄ ⁻ , MgHPO ₄ ⁰	<1–3.5 μmol kg ⁻¹ ; 2.3 μmol kg ⁻¹	Nutrient-type
S	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻ , MgSO ₄ ⁰	28.2 mmol kg ⁻¹	Conservative
Cl	Cl ⁻	0.546 mol kg ⁻¹	Conservative
K	K ⁺	10.2 mmol kg ⁻¹	Conservative
Ca	Ca ²⁺	10.3 mmol kg ⁻¹	Slight surface depletion
Sc	Sc(OH) ₃ ⁰	8–20 pmol kg ⁻¹ ; 15 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Ti	Ti(OH) ₄ ⁰	(<20 nmol kg ⁻¹)	?
V	HVO ₄ ²⁻ , H ₂ VO ₄ ⁻ , NaHVO ₄ ⁻	20–35 nmol kg ⁻¹ ; 30 nmol kg ⁻¹	Slight surface depletion
Cr	CrO ₄ ²⁻ , NaCrO ₄ ⁻	2–5 nmol kg ⁻¹ ; 4 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type
Mn	Mn ²⁺ , MnCl ⁺	0.2–3 nmol kg ⁻¹ ; 0.5 nmol kg ⁻¹	Depletion at depth
Fe	Fe(OH) ₃ ⁰	0.1–2.5 nmol kg ⁻¹ ; 1 nmol kg ⁻¹	Surface depletion, depletion at depth
Co	Co ²⁺ , CoCO ₃ ⁰ , CoCl ⁺	(0.01–0.1 nmol kg ⁻¹ ; 0.02 nmol kg ⁻¹)	Surface depletion, depletion at depth
Ni	Ni ²⁺ , NiCO ₃ ⁰ , NiCl ⁺	2–12 nmol kg ⁻¹ ; 8 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type
Cu	CuCO ₃ ⁰ , CuOH ⁺ , Cu ²⁺	0.5–6 nmol kg ⁻¹ ; 4 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type and scavenging
Zn	Zn ²⁺ , ZnOH ⁺ , ZnCO ₃ ⁰ , ZnCl ⁺	0.05–9 nmol kg ⁻¹ ; 6 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type

Element	Probable main species in oxygenated sea water	Range and average concentration at 35‰ salinity*	Type of distribution
Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	(0.3 nmol kg ⁻¹)	?
Ge	H_4GeO_4 , H_3GeO_4^-	≤ 7 –115 pmol kg ⁻¹ ; 70 pmol kg ⁻¹	Nutrient-type
As	HAsO_4^{2-}	15–25 nmol kg ⁻¹ ; 23 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type
Se	SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , HSeO_3^-	0.5–2.3 nmol kg ⁻¹ ; 1.7 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type
Br	Br^-	0.84 mmol kg ⁻¹	Conservative
Rb	Rb^+	1.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Conservative
Sr	Sr^{2+}	90 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Slight surface depletion
Y	YCO_3^+ , YOH^{2+} , Y^{3+}	(0.15 nmol kg ⁻¹)	?
Zr	$\text{Zr}(\text{OH})_4^0$, $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$	(0.3 nmol kg ⁻¹)	?
Nb	$\text{Nb}(\text{OH})_6^-$, $\text{Nb}(\text{OH})_5^0$	(≤ 50 pmol kg ⁻¹)	?
Mo	MoO_4^{2-}	0.11 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Conservative
(Tc)	TcO_4^-	No stable isotope	—
Ru	?	?	?
Rh	?	?	?
Pd	?	?	?
Ag	AgCl_2^-	(0.5–35 pmol kg ⁻¹ ; 25 pmol kg ⁻¹)	Nutrient-type
Cd	CdCl_2^0	0.001–1.1 nmol kg ⁻¹ ; 0.7 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type
In	$\text{In}(\text{OH})_3^0$	(1 pmol kg ⁻¹)	?
Sn	$\text{SnO}(\text{OH})_3^-$	(1–12, ~ 4 pmol kg ⁻¹)	High in surface waters
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	(1.2 nmol kg ⁻¹)	?
Te	TeO_3^{2-} , HTeO_3^-	?	?
I	IO_3^-	0.2–0.5 $\mu\text{mol kg}^{-1}$; 0.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Nutrient-type
Cs	Cs^+	2.2 nmol kg ⁻¹	Conservative
Ba	Ba^{2+}	32–150 nmol kg ⁻¹ ; 100 nmol kg ⁻¹	Nutrient-type

Element	Probable main species in oxygenated sea-water	Range and average concentration at 35‰ salinity*	Type of distribution
La	La^{3+} , LaCO_3^+ , LaCl^{2+}	13–37 pmol kg ⁻¹ ; 30 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Ce	CeCO_3^+ , Ce^{3+} , CeCl^{2+}	16–26 pmol kg ⁻¹ ; 20 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Pr	PrCO_3^+ , Pr^{3+} , PrSO_4^+	(4 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Nd	NdCO_3^+ , Nd^{3+} , NdSO_4^+	12–25 pmol kg ⁻¹ ; 20 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Sm	SmCO_3^+ , Sm^{3+} , SmSO_4^+	2.7–4.8 pmol kg ⁻¹ ; 4 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Eu	EuCO_3^+ , Eu^{3+} , EuOH^{2+}	0.6–1.0 pmol kg ⁻¹ ; 0.9 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Gd	GdCO_3^+ , Gd^{3+}	3.4–7.2 pmol kg ⁻¹ ; 6 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Tb	TbCO_3^+ , Tb^{3+} , TbOH^{2+}	(0.9 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Dy	DyCO_3^+ , Dy^{3+} , DyOH^{2+}	(4.8–6.1 pmol kg ⁻¹ ; 6 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Ho	HoCO_3^+ , Ho^{3+} , HoOH^{2+}	(1.9 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Er	ErCO_3^+ , ErOH^{2+} , Er^{3+}	4.1–5.8 pmol kg ⁻¹ ; 5 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Tm	TmCO_3^+ , TmOH^{2+} , Tm^{3+}	(0.8 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Yb	YbCO_3^+ , YbOH^{2+}	3.5–5.4 pmol kg ⁻¹ ; 5 pmol kg ⁻¹	Surface depletion
Lu	LuCO_3^+ , LuOH^{2+}	(0.9 pmol kg ⁻¹)	Surface depletion
Hf	$\text{Hf}(\text{OH})_4^0$, $\text{Hf}(\text{OH})_5^-$	(<40 pmol kg ⁻¹)	?
Ta	$\text{Ta}(\text{OH})_5^0$	(<14 pmol kg ⁻¹)	?
W	WO_4^{2-}	0.5 nmol kg ⁻¹	?
Re	ReO_4^-	(14–30 pmol kg ⁻¹ ; 20 pmol kg ⁻¹)	?
Os	?	?	?
Ir	?	?	?
Pt	?	?	?
Au	AuCl_2^-	(25 pmol kg ⁻¹)	?
Hg	HgCl_4^{2-}	(2–10 pmol kg ⁻¹ ; 5 pmol kg ⁻¹)	?
Tl	Tl^+ , TlCl^0 ; or $\text{Tl}(\text{OH})_3^0$	60 pmol kg ⁻¹	Conservative
Pb	PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbCl^+	5–175 pmol kg ⁻¹ ; 10 pmol kg ⁻¹	High in surface waters, depleted at depth
Bi	BiO^+ , $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$	≤0.015–0.24 pmol kg ⁻¹	Depletion at depth

* Parentheses indicate uncertainty about the accuracy or range of concentration given.

三、海洋中微量元素的含量和分布类型

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

- (1) 保守型 (Conservative)
- (2) 营养盐型 (Nutrient-type)
- (3) 表层富集深层耗尽型
(surface enrichment and depletion at depth)
- (4) 中等深度最小值型 (Mid-depth minima)
- (5) 中等深度最大值型 (Mid-depth maxima)
- (6) 缺氧层中等深度最大或最小值型
(Mid-depth maxima or minima in the suboxic layer)
- (7) 无氧水中最大和最小值型
(Maxima and minima in anoxic waters)

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 保守型

如 Rb^+ 、 Cs^+ 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-}

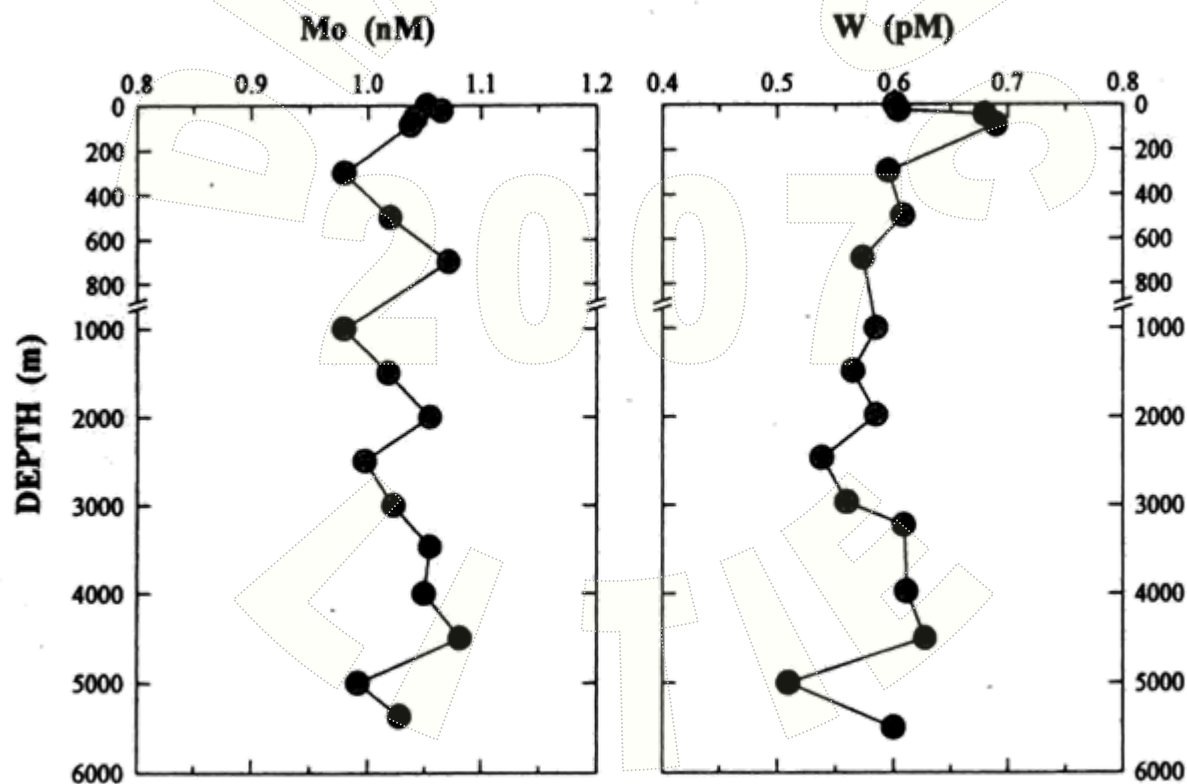


FIGURE 3.5. Profiles of molybdenum (Mo) and tungsten (W) in the Pacific Ocean.

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● **营养盐型**: 表层低 (生物利用产生颗粒物), 深水高 (细菌分解再生)

① 浅水再生 (1 km附近有最大值, 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 相似)

如 Cd^{2+} 、 As (V) 。

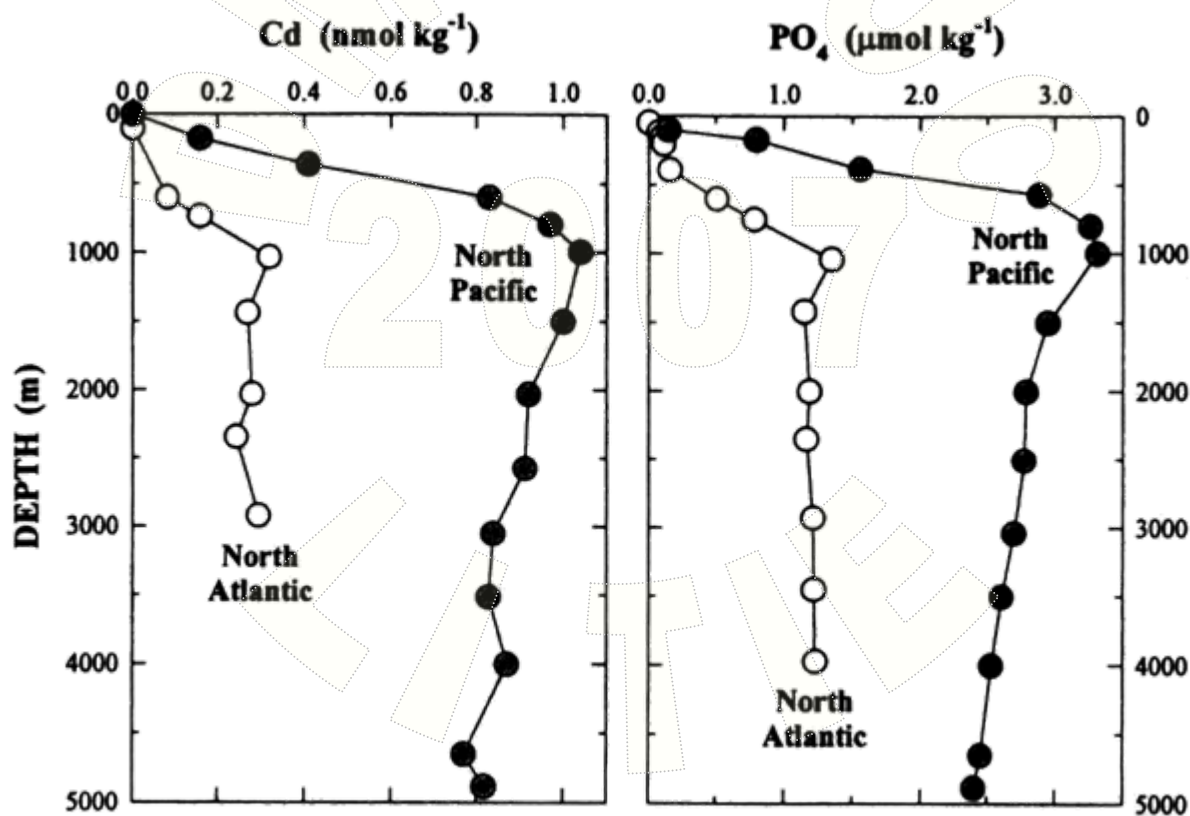


FIGURE 3.6. Profiles of cadmium (Cd) and phosphate (PO_4) in the Atlantic and Pacific Oceans.

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 营养盐型

② 深水再生循环 (深水有最大值与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、Alk相似)

如Ba、Zn、Ge。

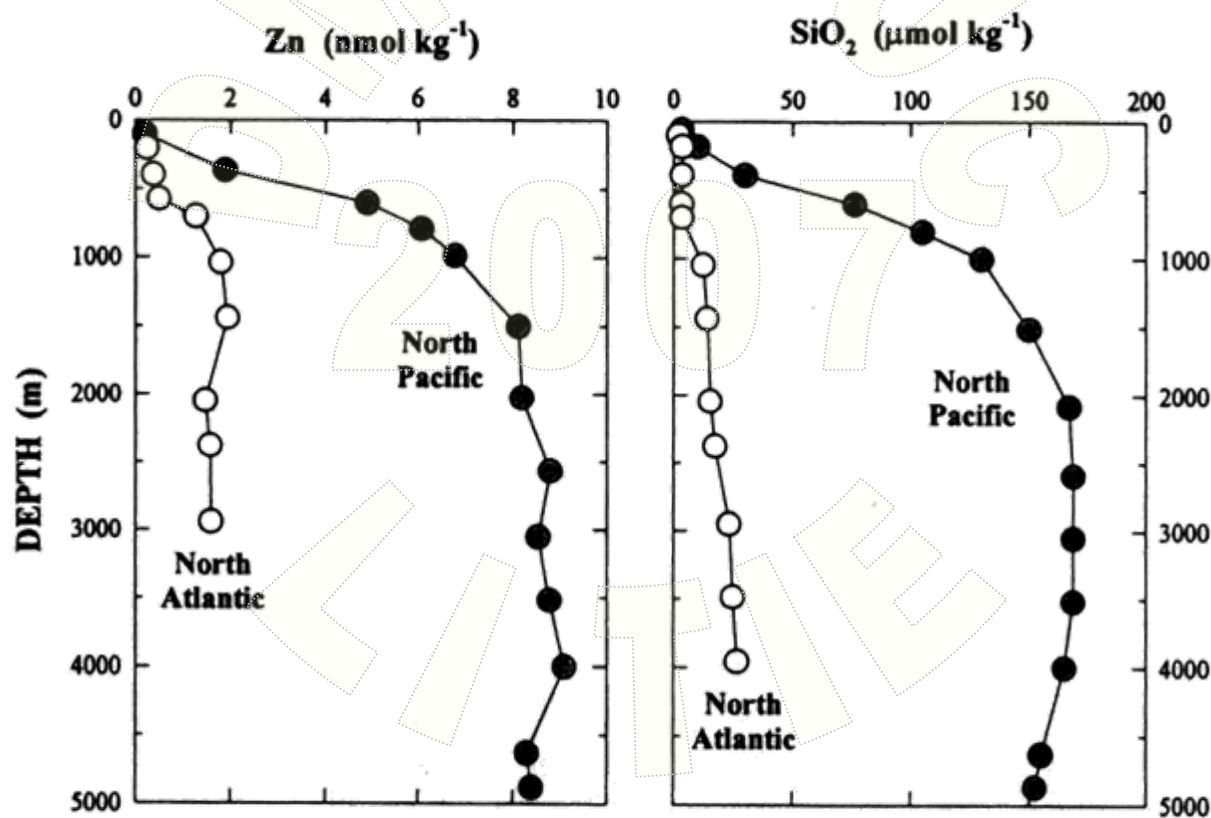


FIGURE 3.8. Profiles of zinc (Zn) and silicate (Si) in the Atlantic and Pacific Oceans.

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 营养盐型

③ 浅水与深水再生结合

如Ni、Se。

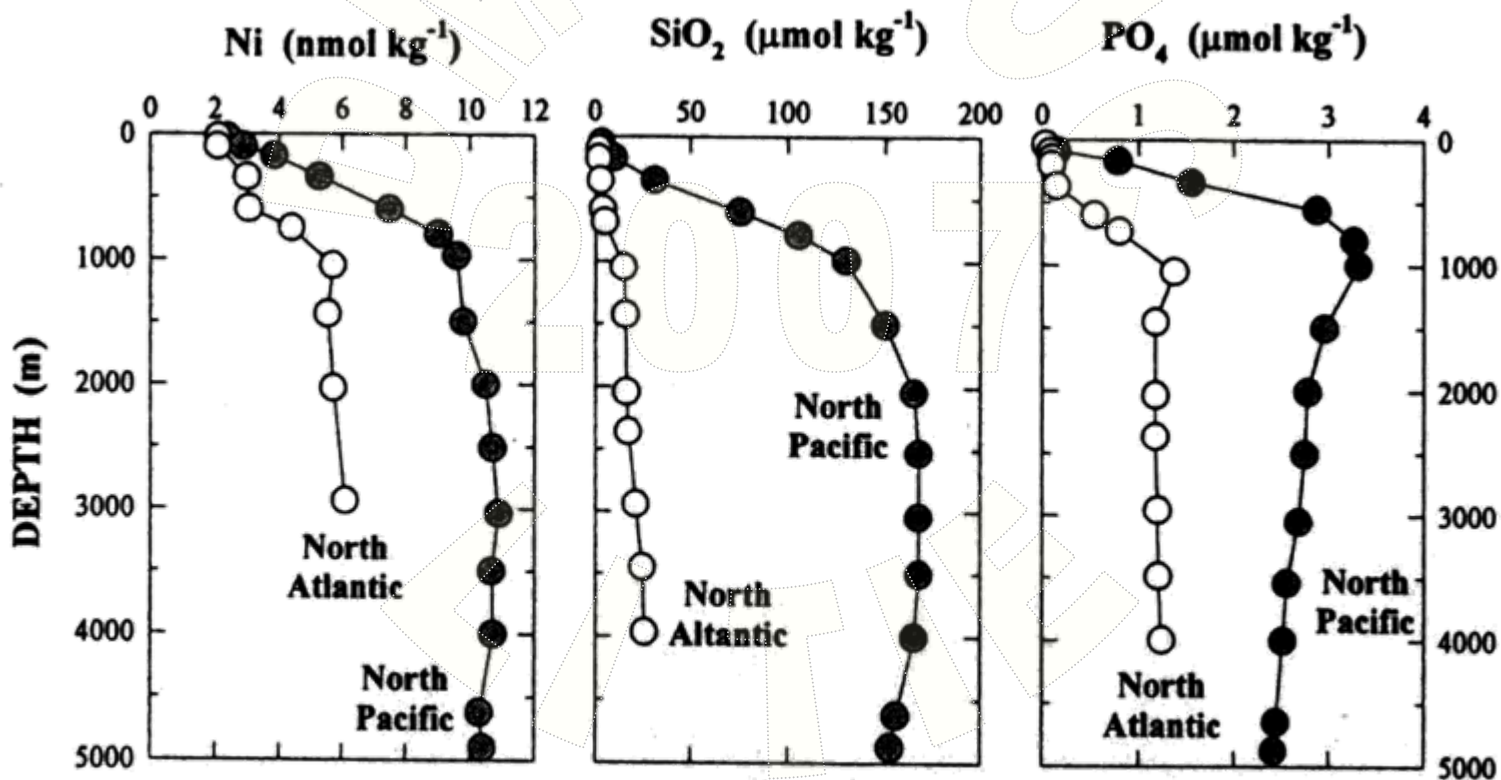


FIGURE 3.10. Comparison of the profiles of nickel (Ni) to silicate (Si) and phosphate (PO₄) in the Atlantic and Pacific Oceans.

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 表层富集深层耗尽型

元素进入表层水 → 从海水中快速移除 (逗留时间小于海洋混合时间) 。

表层富集原因:

① 大气输入, 如Pb、 ^{210}Pb ;

② 河流输入或陆架沉积物释放到海水中, 水平混合进入表层水中,
如Mn、 ^{228}Ra ;

③ 特殊情况: 元素不同氧化态,

生物或光化学过程引起的表层水金属还原,

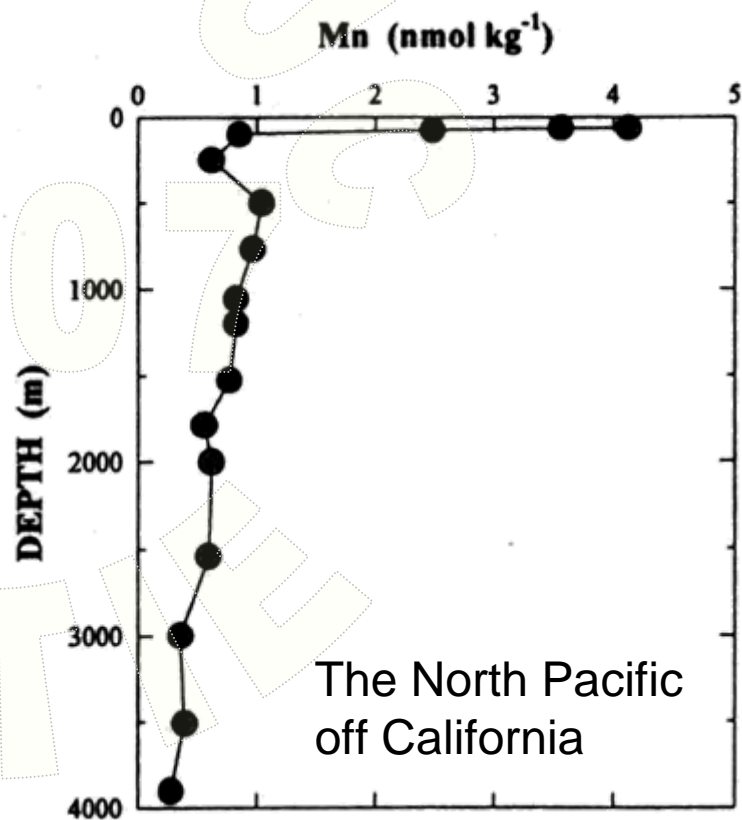
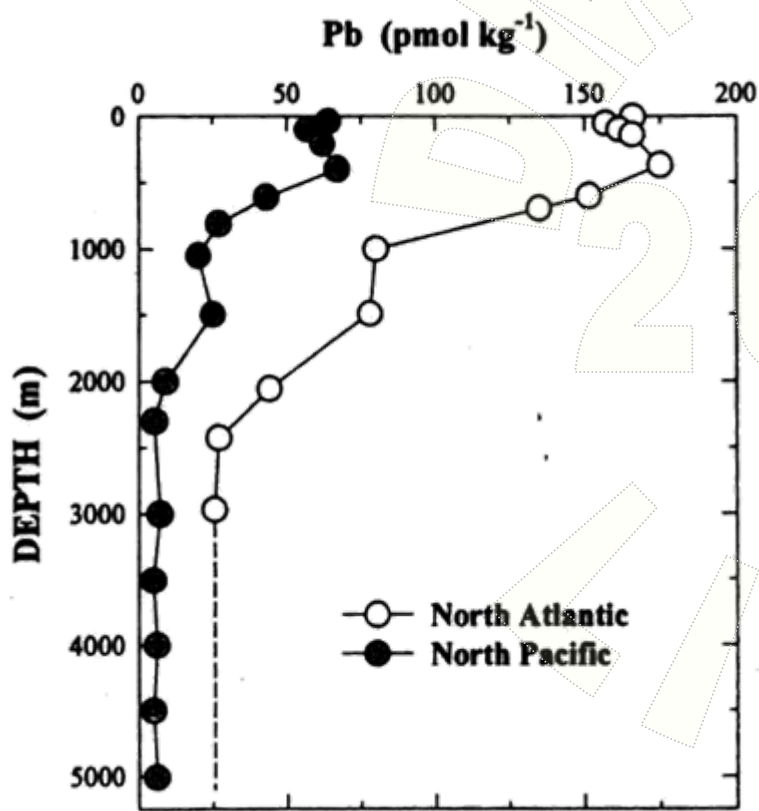
如Cr(III)、As(III)、I⁻。

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 表层富集深层耗尽型

① 大气输入 (Pb)

② 河流输入或陆架沉积物释放 (Mn)



2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 中等深度最小值型

表面输入并在海底或近海底再生，或在水柱中被清除。

如Al、Cu、Sn。

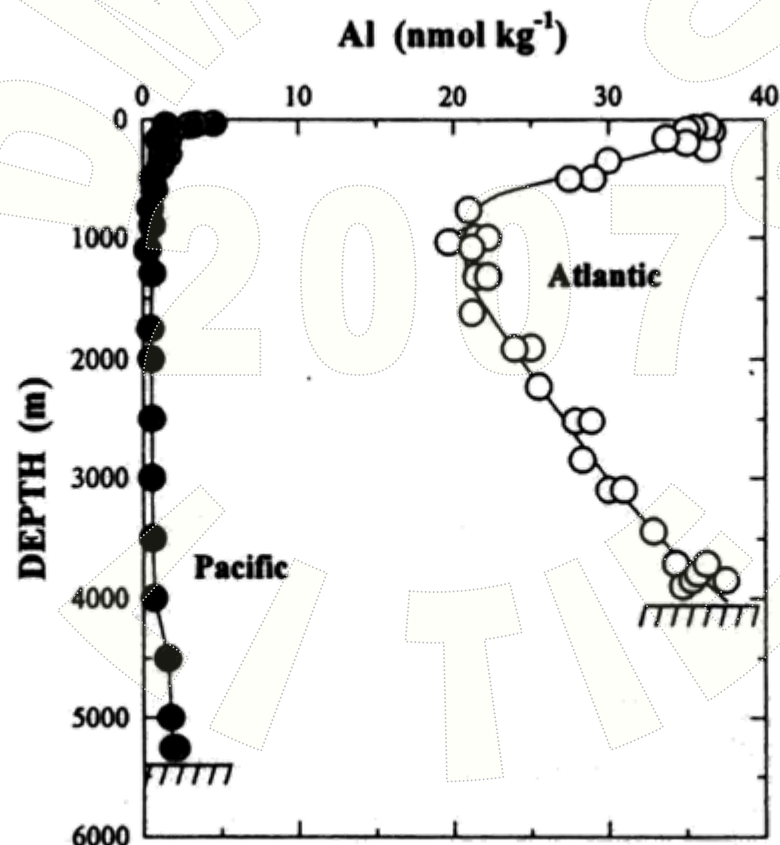
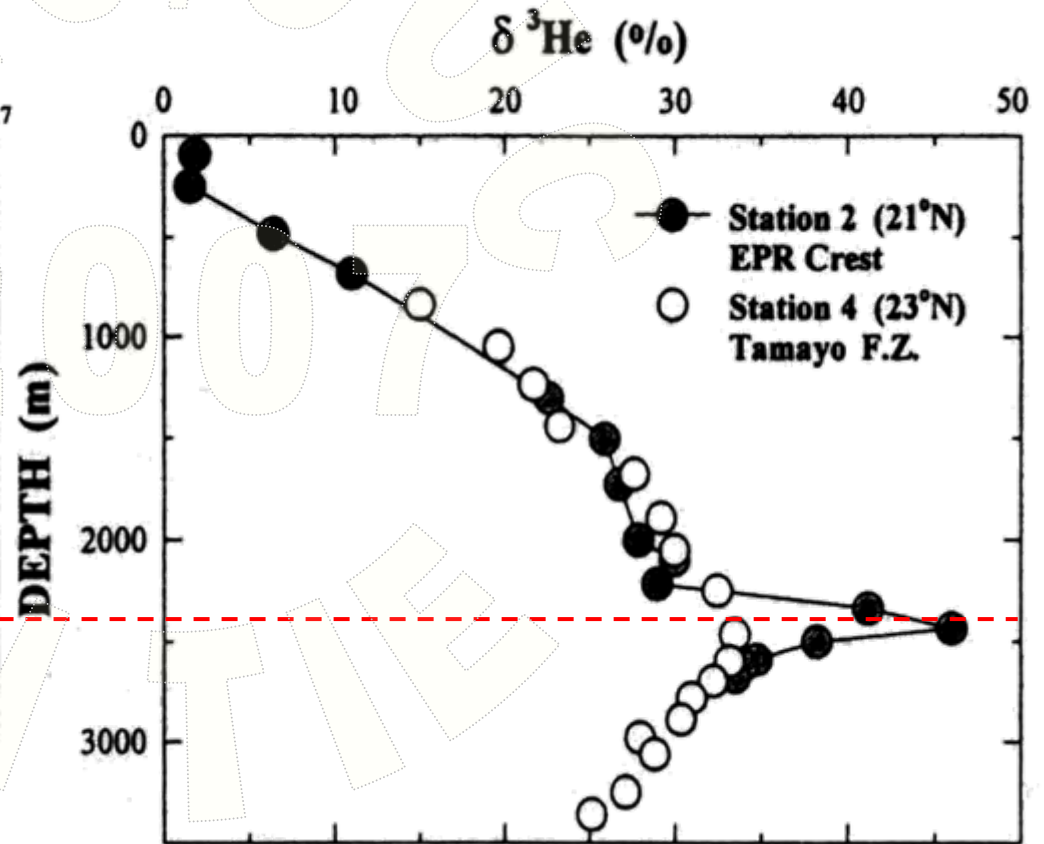
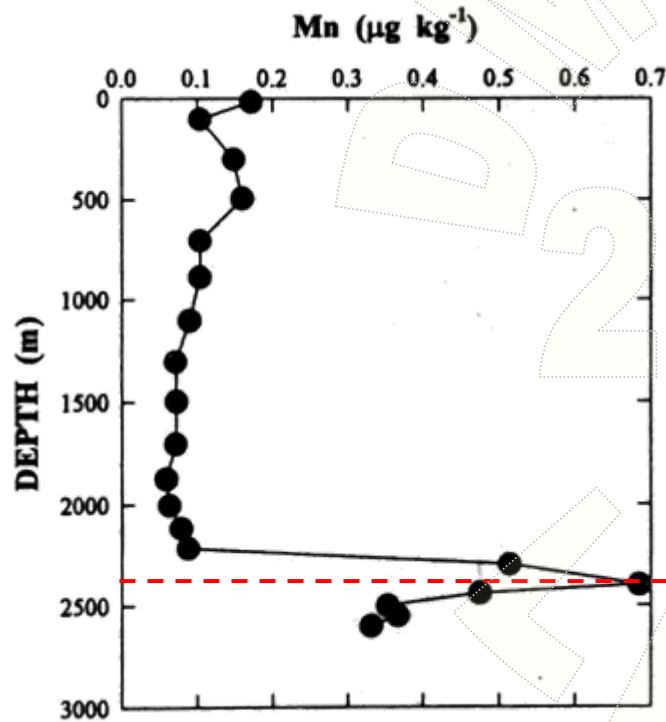


FIGURE 3.14. Profiles of aluminum (Al) in Atlantic and Pacific Ocean waters.

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 中等深度最大值型

由热液输入引起，如Mn、 ^3He 。



Mn and $\delta^3\text{He}$ in the Pacific show hydrothermal input from the Mid-Pacific Ridge

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 缺氧层中等深度最大或最小值型 (约1000 m)

太平洋和印度洋某些区域存在大面积缺氧层，水柱或邻近陆坡沉积物中还原过程存在，可产生

①还原形式 (易溶) 为最大值，如Mn (II) 和Fe (II)

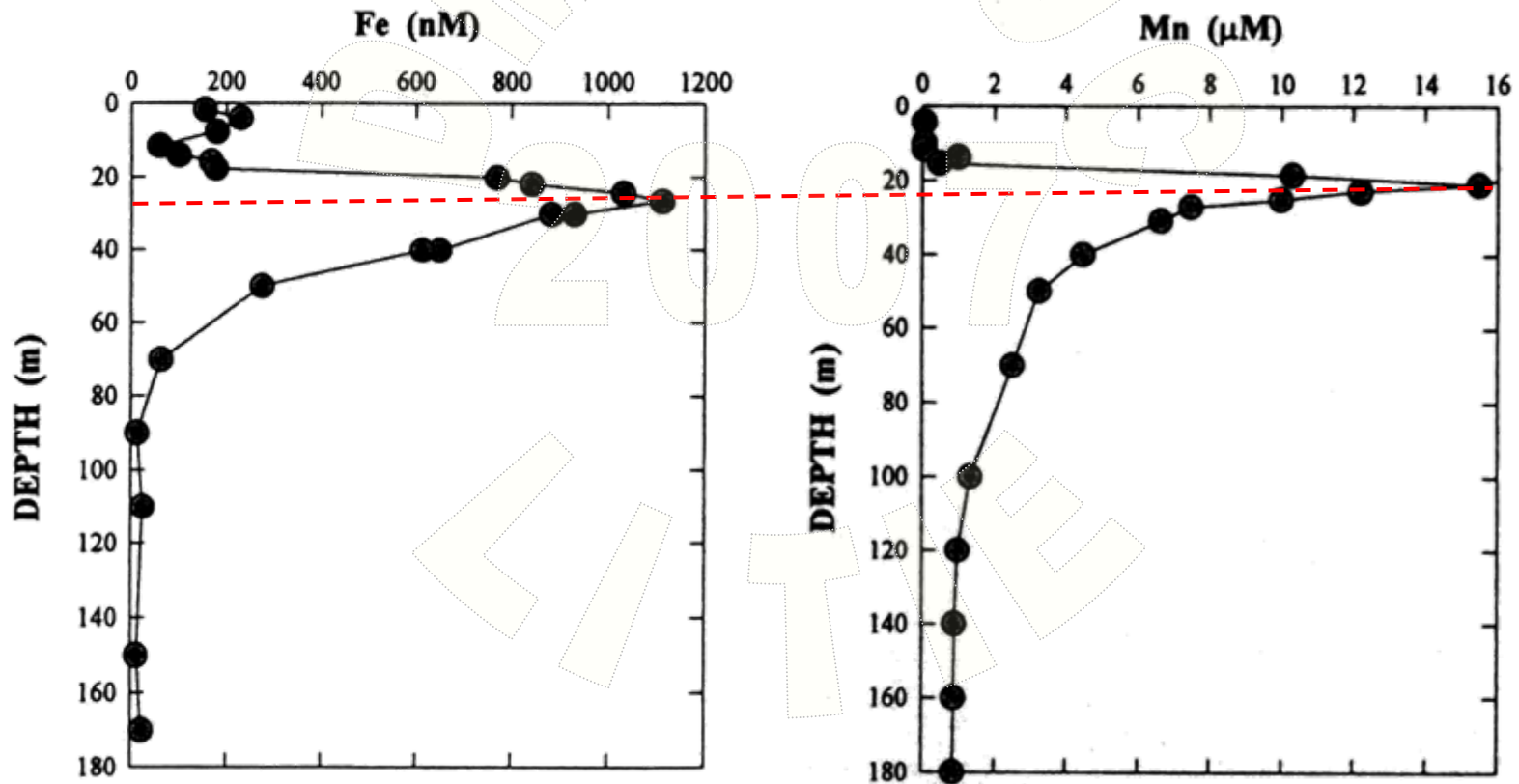
②还原形式 (难溶或易被固相清除) 为最小值，如Cr (III)。

2. 海水微量元素的垂直分布类型 (Bruland, 1983)

● 无氧水中最大和最小值型：循环受限区域如黑海水体无氧并产生 H_2S 。

还原态溶解度增加出现最大值，如Mn(II)和Fe(II)；

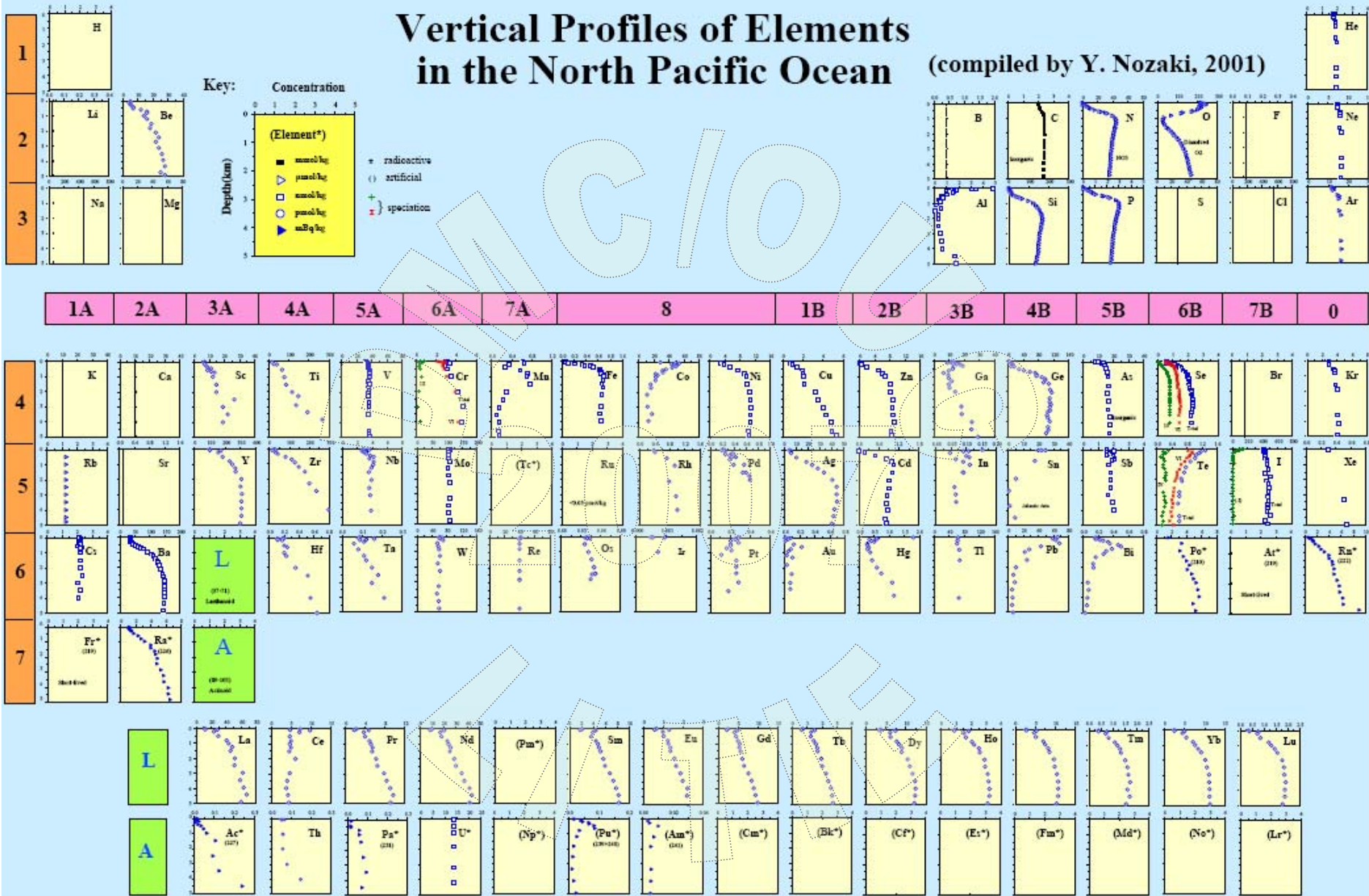
还原态溶解度降低出现最小值。



Mn(II) and Fe(II) In the Pramvaren Fjord, Norway

Vertical Profiles of Elements in the North Pacific Ocean

(compiled by Y. Nozaki, 2001)



北太平洋海水中元素的垂直分布 (Nozaki, 2001)

三、海洋中微量元素的含量和分布类型

3. 影响海水微量元素含量和分布的过程（教材P160—161）

- （1）生物过程
- （2）吸附过程
- （3）海—气交换过程
- （4）热液过程
- （5）海水—沉积物交换过程

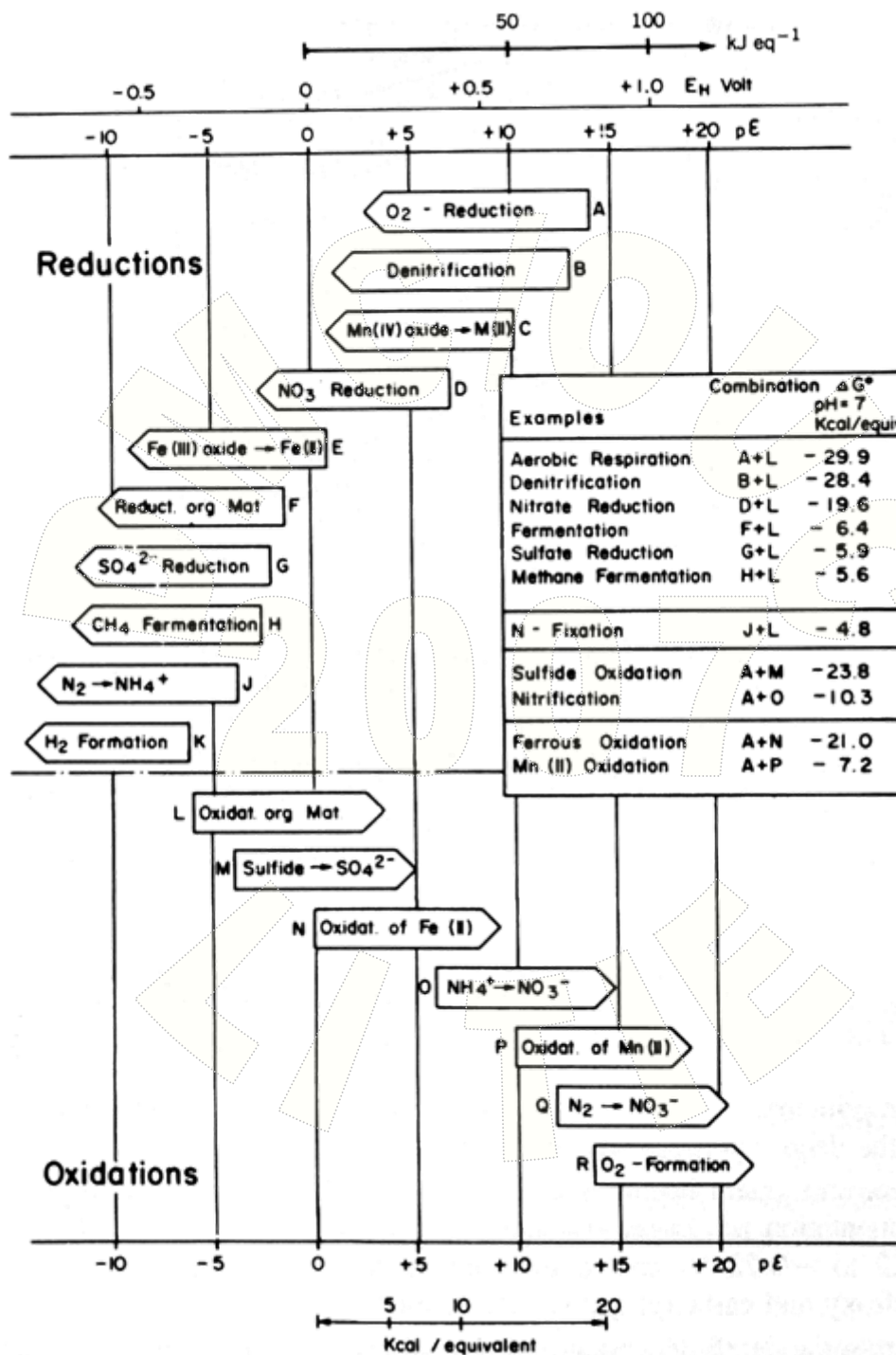
§ 6-2 海洋中微量元素的存在形式

- 一、海水中的氧化—还原平衡
- 二、海水中微量金属络合物
- 三、海水微量元素存在形式及形态

一、海水中的氧化—还原平衡

请考虑：

- 研究海洋中微量元素存在形式为什么涉及海水氧化还原电位？
- 海水中的氧化还原平衡在化学海洋学中的重要性有些？



一、海水中的氧化—还原平衡

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

● 海水氧化—还原电位 (E_h)

对于水体中某一氧化—还原电对，半电池反应为



平衡平衡时其电位即水体氧化—还原电位 E_h 为

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

或表示为

$$E_h = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

一、海水中的氧化—还原平衡

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和 pe 值

● pe 值

pe (又做 pE 、 $p\varepsilon$)，表示为电子活度的负对数。



则

$$pe = -\lg a_{e^-}$$

溶液中不存在自由电子，因此 pe 值反映的是电子转移的难易程度。

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

● pe值

pe值与氧化—还原电对平衡的关系



$$K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{e^-}^n}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - n \lg a_{e^-} = \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} + npe$$

$$pe = \frac{1}{n} \lg K - \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

当 $a_{\text{Red}} = a_{\text{Ox}}$ 时, pe 为 pe° , 则

$$pe^\circ = \frac{1}{n} \lg K$$

$$pe = pe^\circ - \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

● pe值

pe值与 E_h

由

$$\begin{aligned} -\Delta G^\circ &= nE^\circ F = RT \ln K \\ &= 2.303RT \lg K = -nRTpe^\circ \end{aligned}$$

则

$$pe^\circ = \frac{E^\circ}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{E^\circ}{0.05916} \quad (25^\circ\text{C})$$

代入

$$pe = pe^\circ - \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = \frac{E^\circ F}{2.303RT} - \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = \frac{E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}}{\frac{2.303RT}{F}}$$

得

$$pe = \frac{E_h}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{E_h}{0.05916} \quad (25^\circ\text{C})$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●pe值

pe值的意义

pe与 E_h 是一致的，是表征水体氧化—还原性质的参数。将 E_h 表示为pe表示较直观。

pe小， E_h 也小，则电子活度大，为还原环境。

pe大， E_h 也大，缺乏可利用的电子，为氧化环境。

一、海水中的氧化—还原平衡

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 与 pe 值

E_h 的测定:

指示电极: Pt电极

参比电极: 甘汞电极

(或 Ag—AgCl 电极)

} 测量电动势, 扣除参比电极电位
即得海水 E_h

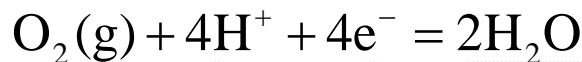
—海水 E_h 直接测定有何问题?

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

E_h 和pe值的计算:

正常海水 E_h 由 O_2/H_2O 控制, 半电池反应为



$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{P_{O_2} a_{H^+}^4}$$

展开为

$$E_h = E^\circ - \frac{2.303RT}{2F} \lg a_{H_2O} + \frac{2.303RT}{4F} \lg P_{O_2} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

25°C时 $E^\circ = 1.23 \text{ V}$, 取 $a_{H_2O} = 0.98$, $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$, $\text{pH} = 8.1$ 代入, 得

$$E_h = 0.74 \text{ V}$$

$$pe = E_h / 0.05916 = 12.5$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

E_h 和pe值的影响因素:

① P_{O_2} 的影响

25°C时, $E^\circ=1.23\text{ V}$, $\text{pH}=8.1$, E_h 的表达式为

$$E_h = 0.75 + 0.0151 \lg P_{O_2}$$

可知 P_{O_2} 升高, Eh (pe) 升高。

②pH的影响

25°C时, $E^\circ=1.23\text{ V}$, $P_{O_2}=0.21\text{ atm}$, Eh 的表达式为:

$$E_h = 1.22 - 0.05916\text{pH}$$

可知pH升高, Eh (pe) 降低。

正常大洋水 P_{O_2} 不会大幅度变化, pH变化也较小, 因此正常大洋水的 E_h 比较稳定。

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

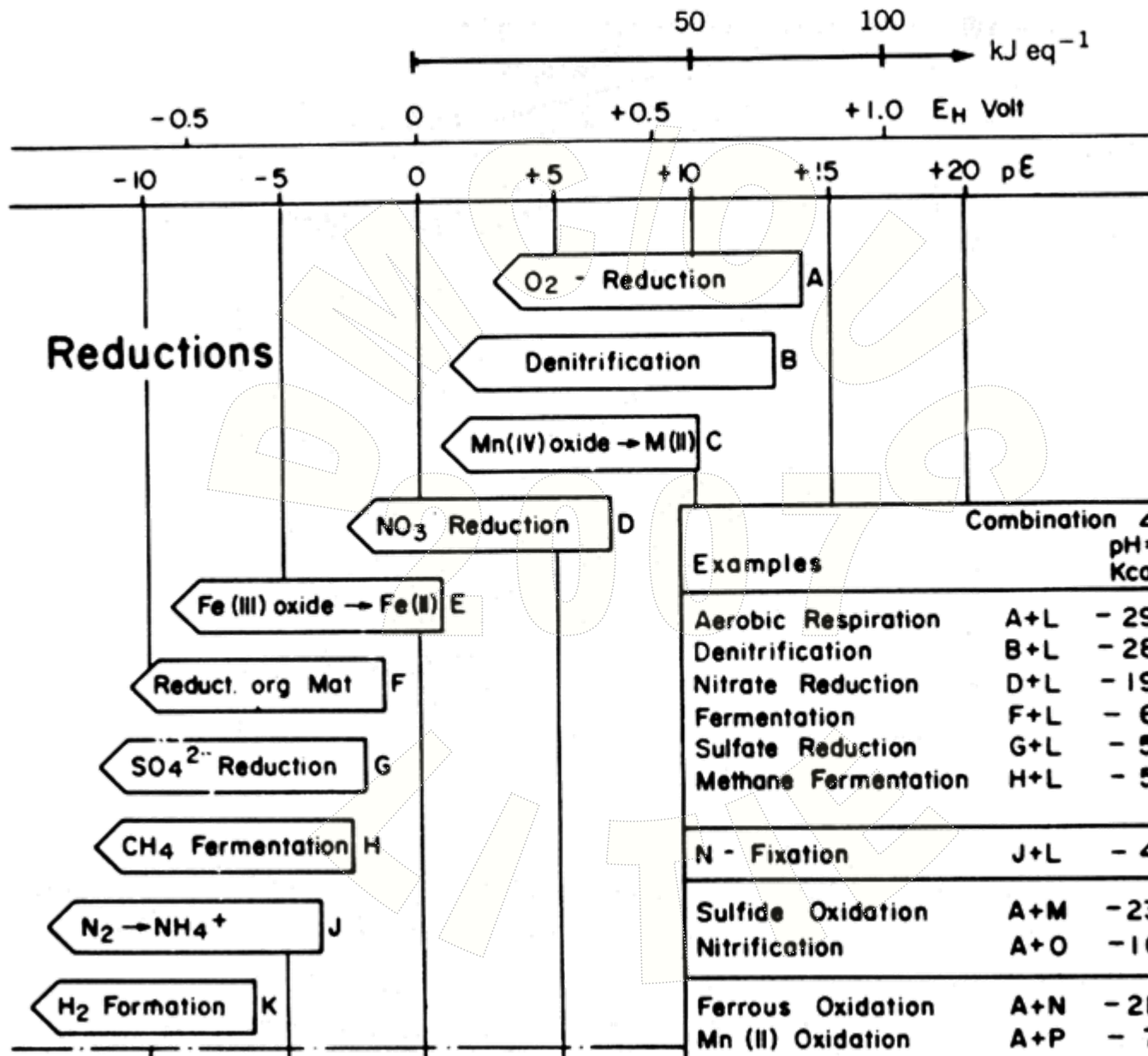
缺氧水体的 E_h :

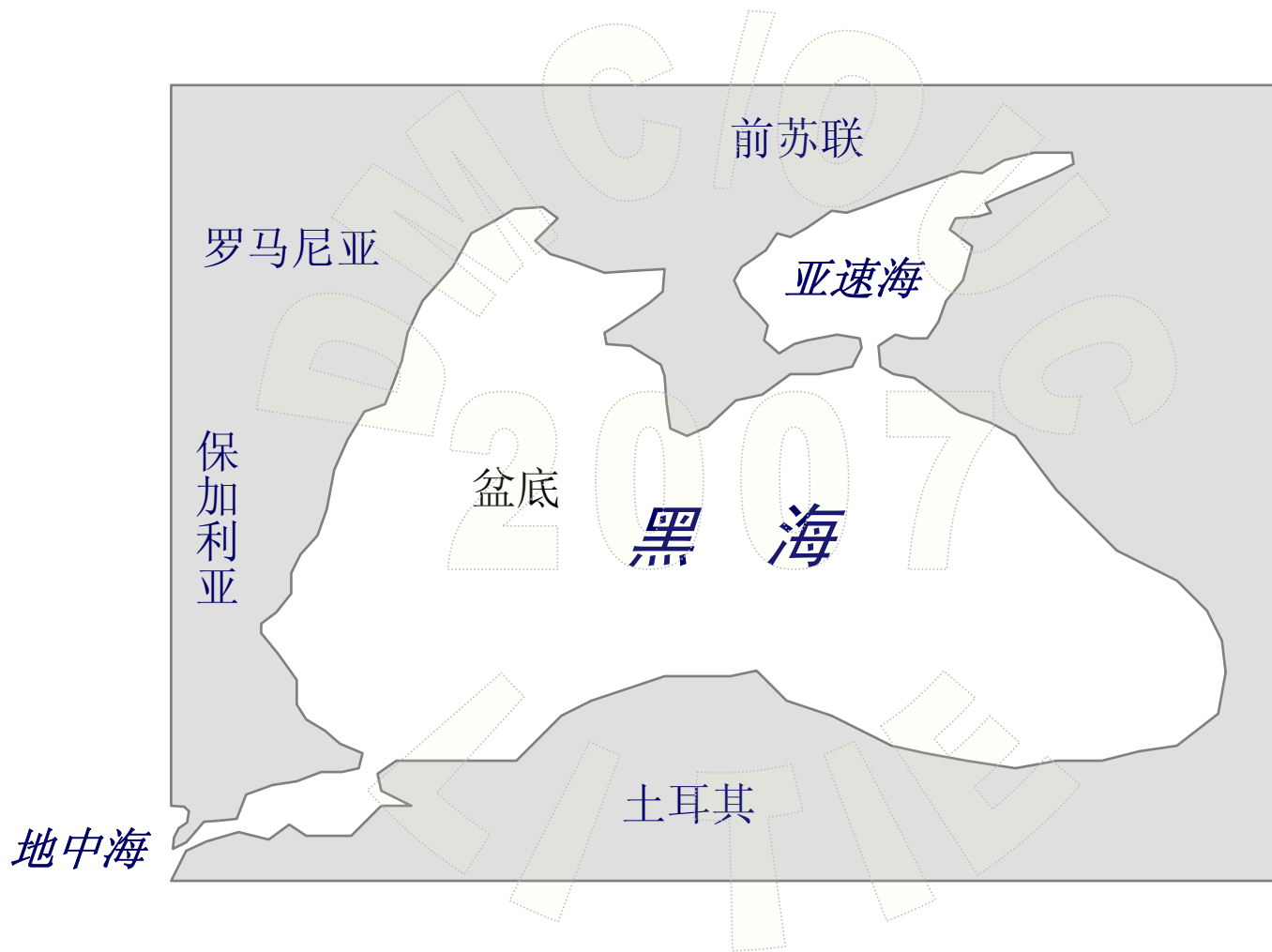
缺氧环境一般为半封闭海湾或海盆，且主要出现在深水区、有机物分解耗氧使补充量小于消耗量。

当海水中的氧被耗尽时，其他氧化物在微生物作用下作为电子受体，氧化水中的有机物等还原性物质，而它们本身被还原。

—继氧之后水体中的氧化剂依次是什么？

NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 。





1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

缺氧水体的 E_h :

当溶解氧降低到 $0.11\text{cm}^3\text{dm}^{-3}$ 时, SO_4^{2-} 氧化水中的有机物而被还原为 S^{-2} , 主要以 HS^- 形式存在。水体 E_h 由 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ 控制



根据黑海缺氧层测得的 SO_4^{2-} 和 HS^- 的浓度计算, 得:

$$E_h = -0.25\text{ V} \quad \text{pe} = -4.20$$

※海水中 S^{2-} 的存在形式



$$K_1' = \frac{a_{H^+} [HS^-]}{[H_2S]} \quad (pK_1' = 7.42), \quad K_2' = \frac{a_{H^+} [S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (pK_2' = 15.4)$$

$$\lg \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = pH + \lg K_1' = 8.1 - 7.42 = 0.68, \quad \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = 4.8$$

$$\lg \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = pH + \lg K_2' = 8.1 - 15.4 = -7.3, \quad \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = 2 \times 10^{-7}$$

在海水 $pH=8.1$ 时，硫化物主要以 HS^- 形式存在。

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

海水 E_h 的应用（及存在问题）：

例1 海水中的铊 (Tl^{3+} / Tl^+) : $Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$ ($E^\circ = -1.27 \text{ V}$)

$t=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.1$, 海水 $E_h=0.74 \text{ V}$

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Tl^{3+}}}{a_{Tl^+}}$$

则

$$\frac{a_{Tl^{3+}}}{a_{Tl^+}} = 10^{67.1}$$

结果表明：海水中 Tl^{3+} 为主要存在形式，与观测结果相符。

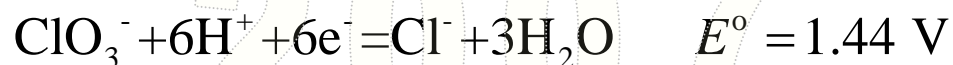
1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

海水 E_h 的应用（及存在问题）：

例2 海水中的氯（ $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ ）

$t=25^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}=8.1$ ，海水 $E_h=0.74\text{ V}$



$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{ClO}_3^-} a_{\text{H}^+}^6}$$

则

$$\frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{ClO}_3^-}} = 10^{22.4}$$

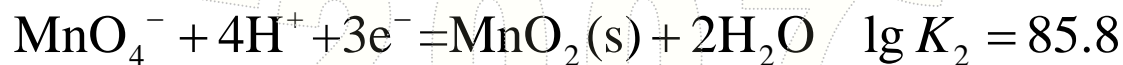
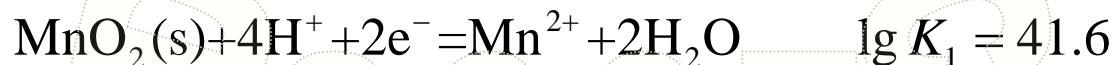
计算结果表明：海水中氯主要以 Cl^- 的形式存在，与实际观测相符合。

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

海水 E_h 的应用 (及存在问题):

例3 海水中的锰: Mn^{2+} 、 MnO_4^- 、 $\text{MnO}_2(\text{s})$



$$K_1 = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{e}^-}^2} \quad \lg a_{\text{Mn}^{2+}} = \lg K_1 - 4\text{pH} - 2\text{pe}$$

$$K_2 = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{e}^-}^3} \quad \lg a_{\text{MnO}_4^-} = -\lg K_2 + 4\text{pH} + 3\text{pe}$$

当pH=8.1, pe=12.5时

$$a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-15.8} \text{ mol dm}^{-3}$$

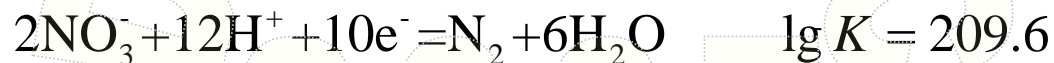
$$a_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-16.1} \text{ mol dm}^{-3}$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

海水 E_h 的应用（及存在问题）：

例4 海水中的无机氮：以 N_2 和 NO_3^- 之间的平衡，估算 N_2 的含量



$$K = \frac{P_{N_2}}{a_{NO_3^-}^2 \cdot a_{H^+}^{12} \cdot a_e^{10}}$$

$$\lg P_{N_2} = \lg K + 2\lg a_{NO_3^-} - 12\text{pH} - 10\text{pe}$$

当 $\text{pH}=8.1$ ， $\text{pe}=12.5$ ，并假定 $a_{NO_3^-}=10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 时

$$P_{N_2} = 10^{-20.6} \text{ atm} \rightarrow 0$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

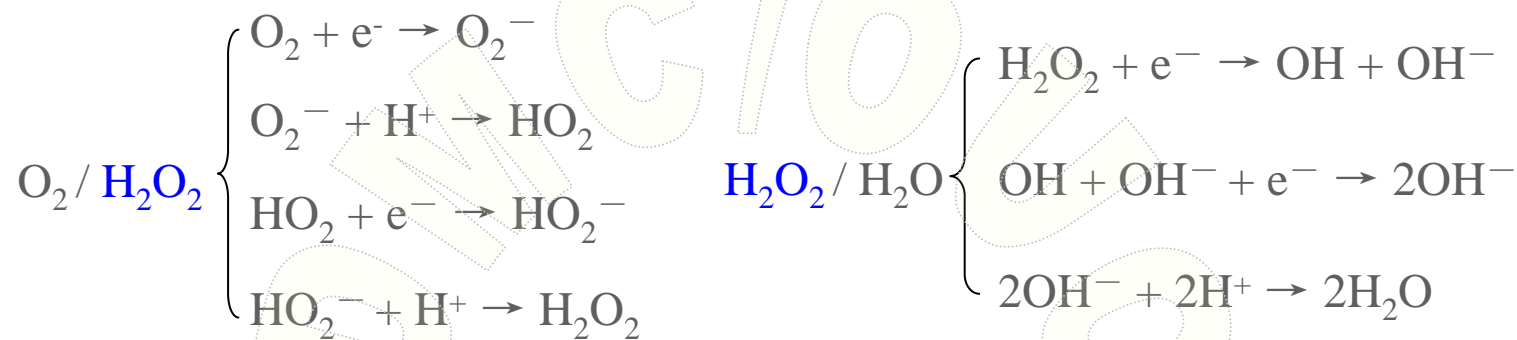
海水 E_h 的应用（及存在问题）：

例3、4计算结果与实际情况有很大差别，显然是由于使用的pe值不适合所致。pe=12.5是海水的高限值，而不是海水实际情况，这样人们提出了不同的 E_h 值。

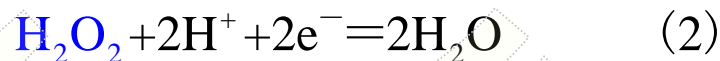
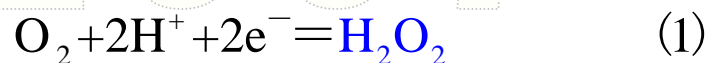
1972年Breck对海水 E_h 进行了讨论，重新设计了测定海水 E_h 的装置，以甘汞电极作为参比电极，以Pt电极作指示电极，用石墨的海水氧化还原电池达到平衡后测定，得到 $E_{h(B)} = 0.50 \text{ V}$ ，即 $pe_{(B)} = 8.5$ 。

※ Breck海水 E_h

Breck认为海水中控制 E_h 的电对不是 O_2/H_2O 。其反应可能是分步进行的：



全部过程中仅有 H_2O_2 是可以独立存在的（其它为瞬间反应），上述过程视为两步：



反应（1）缓慢，为控速反应，控制海水 E_h 。根据反应（1），取 $E_h=0.50$ V，pH=8.1， $P_{O_2}=0.21$ atm，计算海水中 H_2O_2 浓度：

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O_2}}{P_{O_2} \cdot a_{H^+}^2}, \quad a_{H_2O_2} = 10^{-10.78} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$$

1. 海水氧化—还原电位 (E_h) 和pe值

●海水的 E_h 值与 pe 值

海水 E_h 的应用（及存在问题）：

取 $E_h=0.50$ V ($pe=8.5$) 计算例3中的量，为

$$a_{\text{Mn}^{2+}}=10^{-7.8} \text{ mol dm}^{-3}, \quad a_{\text{MnO}_4^-}=10^{-21.8} \text{ mol dm}^{-3}。$$

与实际测定结果相符。

而例4中

$$P_{\text{N}_2}=10^{20.6} \text{ atm} > 1 \text{ atm}$$

明显是错误的。

因此有的电对用 $E_h=0.74$ V计算与实际相符，有的用 $E_h=0.50$ V相符。

有的都不符，反映了海水中氧化-还原平衡的复杂性。

一、海水中的氧化—还原平衡

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

水的稳定场

自然界中的水总是稳定的。但在一定pH条件下，水仅能在一定 E_h 范围内稳定。超出此范围水会分解，此范围被称为“水的稳定场”。其上限为“水稳上限”，下限则为“水稳下限”。

—水的不稳定即水的分解是怎样的情况？

一、海水中的氧化—还原平衡

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

水的稳定场

水稳上限 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \quad E^\circ = 1.23 \text{ V (25}^\circ\text{C)}$

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{P_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} = E^\circ - \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

取 $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, 25°C 时, $E_h = 1.23 - 0.0592\text{pH}$

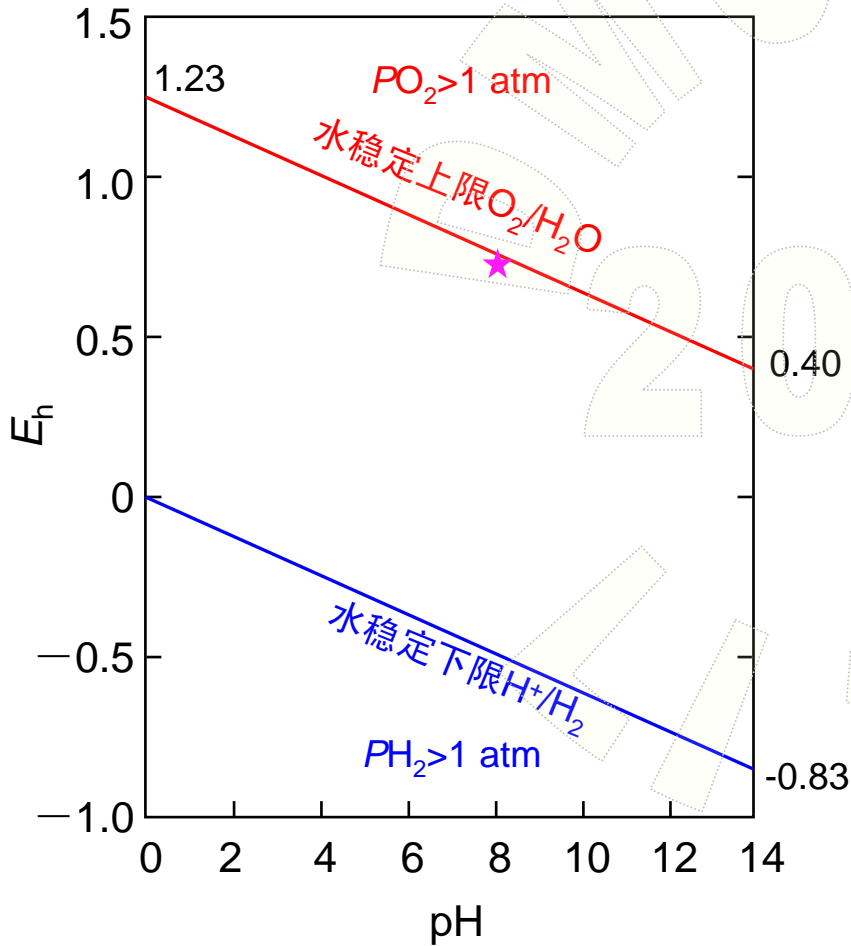
水稳下限 $2H^+ + 2e^- = H_2 \quad E^\circ = 0.00\text{V}$

$$E_h = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}^2}$$

取 $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, 25°C 时, $E_h = 0 - 0.0592\text{pH}$

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

水的稳定场



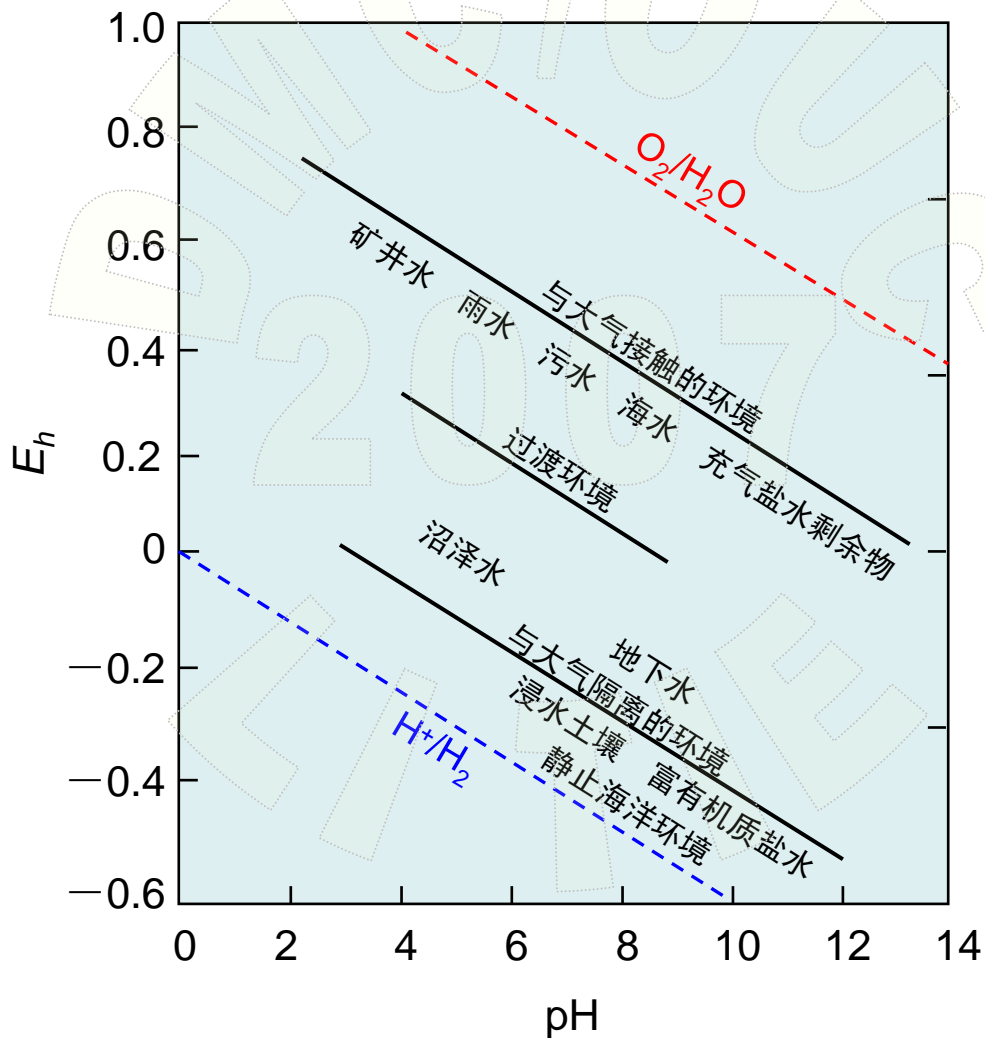
$$E_h = 1.23 - 0.0592 \text{pH}$$



$$E_h = 0 - 0.0592 \text{pH}$$

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

天然界水在 E_h -pH图中的相对位置



2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

例1 海水中As的 E_h -pH 图

● 价态 As^{+3}

形式 H_3AsO_3

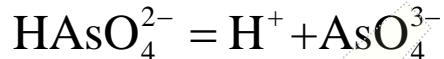
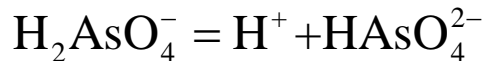
$H_2AsO_3^-$

As^{+5}

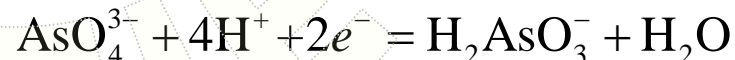
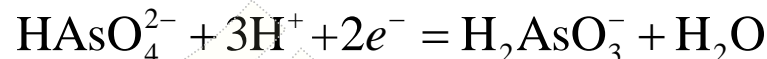
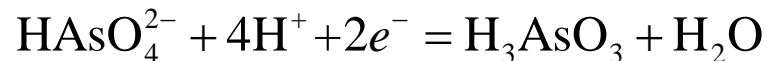
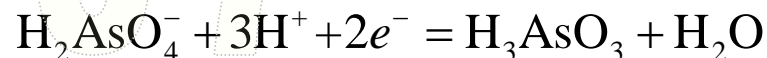
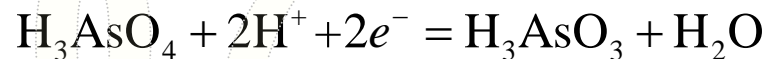
H_3AsO_4 、 $HAsO_4^{2-}$

$H_2AsO_4^-$ 、 AsO_4^{3-}

● 解离平衡



氧化—还原平衡

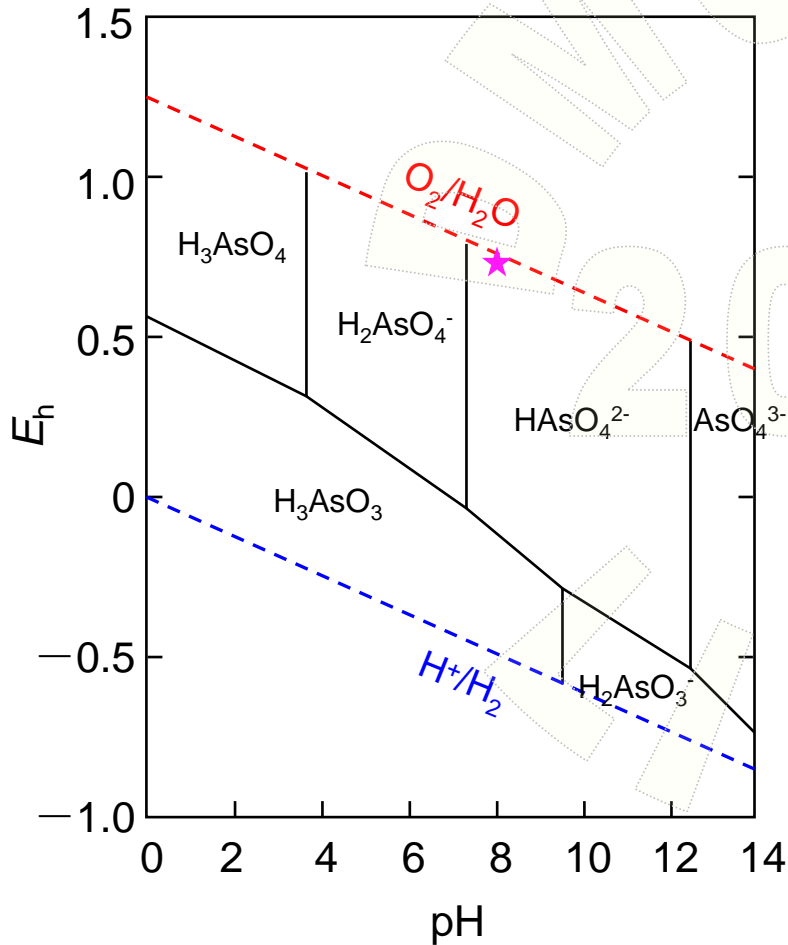


● As各种形式和 H_2O 的标准摩尔生成吉布斯自由能 (25°C)

形式	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	H_2O
$\Delta_f G_m$ (KJ·mol ⁻¹)	-768.7	-748.2	-706.8	-635.7	-639.4	-587.2	-237.2

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

例1 海水中As的 E_h -pH 图

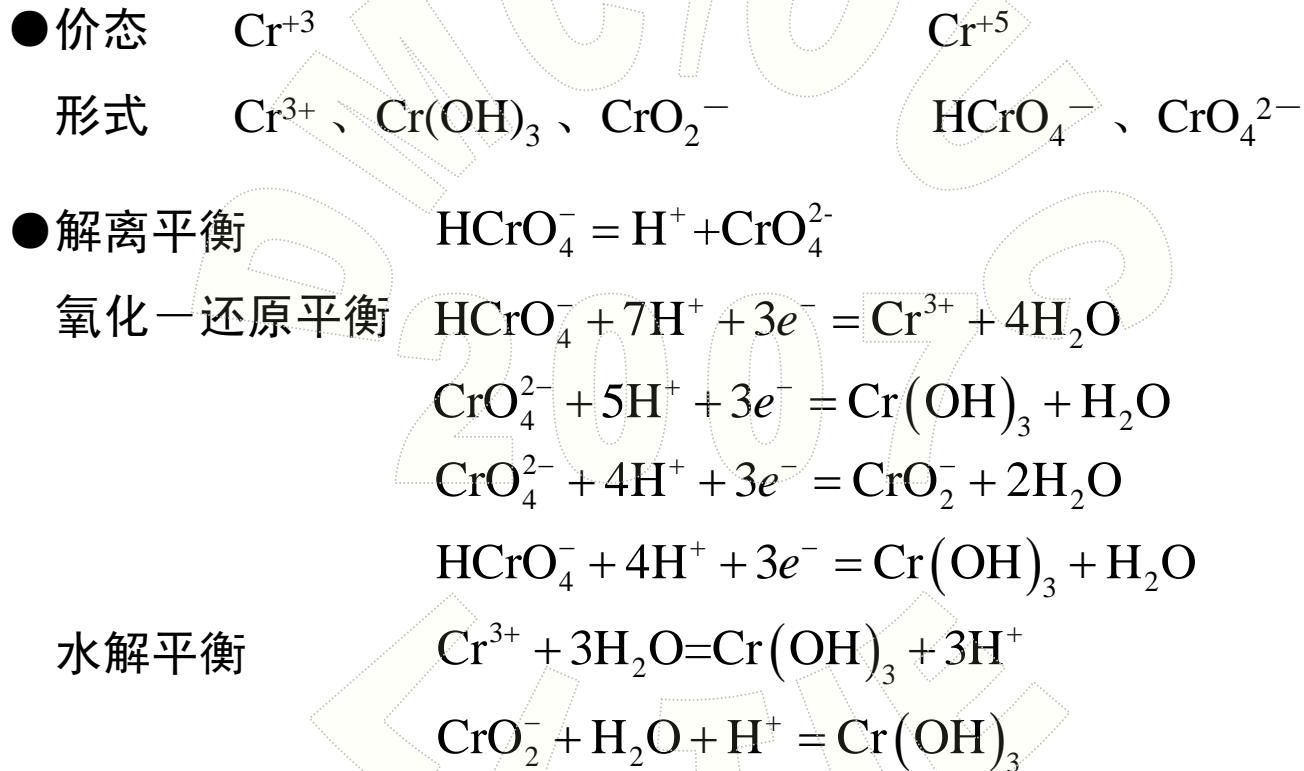


- E_h -pH图上各线为相邻两区稳定形式活度（浓度）相等时的界限，
三线交汇处为三种形式活度（浓度）相等的点。
- 海水pH=8.1, $E_h=0.74$ V时, As的主要存在形式为 $HAsO_4^{2-}$, 其次为 $H_2AsO_4^-$, 与实际情况是基本相符:

$$\frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 10^{4.4} = 2.5 \times 10^4$$

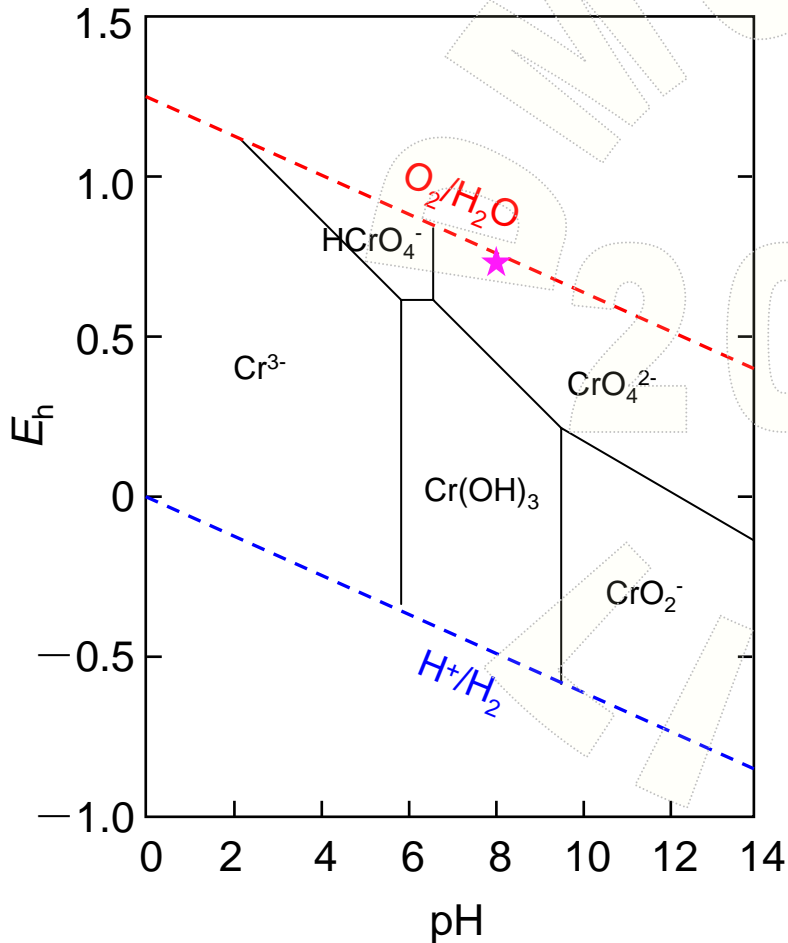
2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

例2 海水中Cr的 E_h -pH 图



2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

例2 海水中Cr的 E_h -pH 图



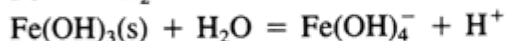
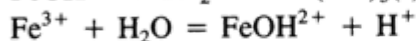
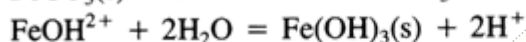
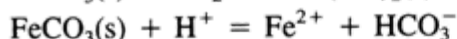
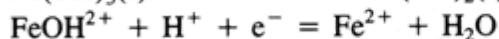
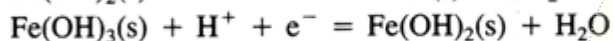
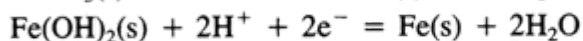
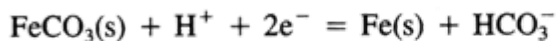
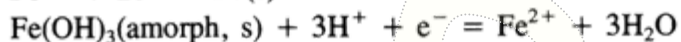
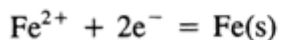
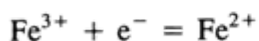
- 海水 $\text{pH}=8.1$, $E_h=0.74$ V 时, Cr 的主要存在形式为 CrO_4^{2-} , 其次也有 HCrO_4^- 。
- 没有考虑共存的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等 (形成络合物、离子对, 或沉淀)。

2. E_h - pH图在变价元素存在形式中的应用

例3 Fe-H₂O-CO₂系统 pe-pH图

Table 8.5. Equation Used for the Construction of Figure 8.8

Equations Used for the Construction of the pe-pH Diagram



Functions pe

$$\text{pe} = 13 + \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \quad \textcircled{1}^a$$

$$\text{pe} = -6.9 + \frac{1}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] \quad \textcircled{2}$$

$$\text{pe} = 16 - \log [\text{Fe}^{2+}] - 3 \text{pH} \quad \textcircled{3}$$

$$\text{pe} = 16 - 2 \text{pH} + \log [\text{HCO}_3^-] \quad \textcircled{4}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T \alpha_1$$

$$\text{pe} = -7.0 - \frac{1}{2} \text{pH} - \frac{1}{2} \log [\text{HCO}_3^-] \quad \textcircled{5}$$

$$\text{pe} = -1.1 - \text{pH} \quad \textcircled{6}$$

$$\text{pe} = 4.3 - \text{pH} \quad \textcircled{7}$$

$$\text{pe} = 15.2 - \text{pH} - \log ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{FeOH}^{2+}]) \quad \textcircled{8}$$

Functions pH

$$\text{pH} = 11.9 + \log [\text{HCO}_3^-] \quad \textcircled{a}$$

$$\text{pH} = 0.2 - \log [\text{Fe}^{2+}] - \log [\text{HCO}_3^-] \quad \textcircled{b}$$

$$\text{pH} = 0.4 - \frac{1}{2} \log [\text{FeOH}^{2+}] \quad \textcircled{c}$$

$$\text{pH} = 2.2 - \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{FeOH}^{2+}]) \quad \textcircled{d}$$

$$\text{pH} = 19.2 + \log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] \quad \textcircled{e}$$

^aThe numbers and letters refer to the equations given.

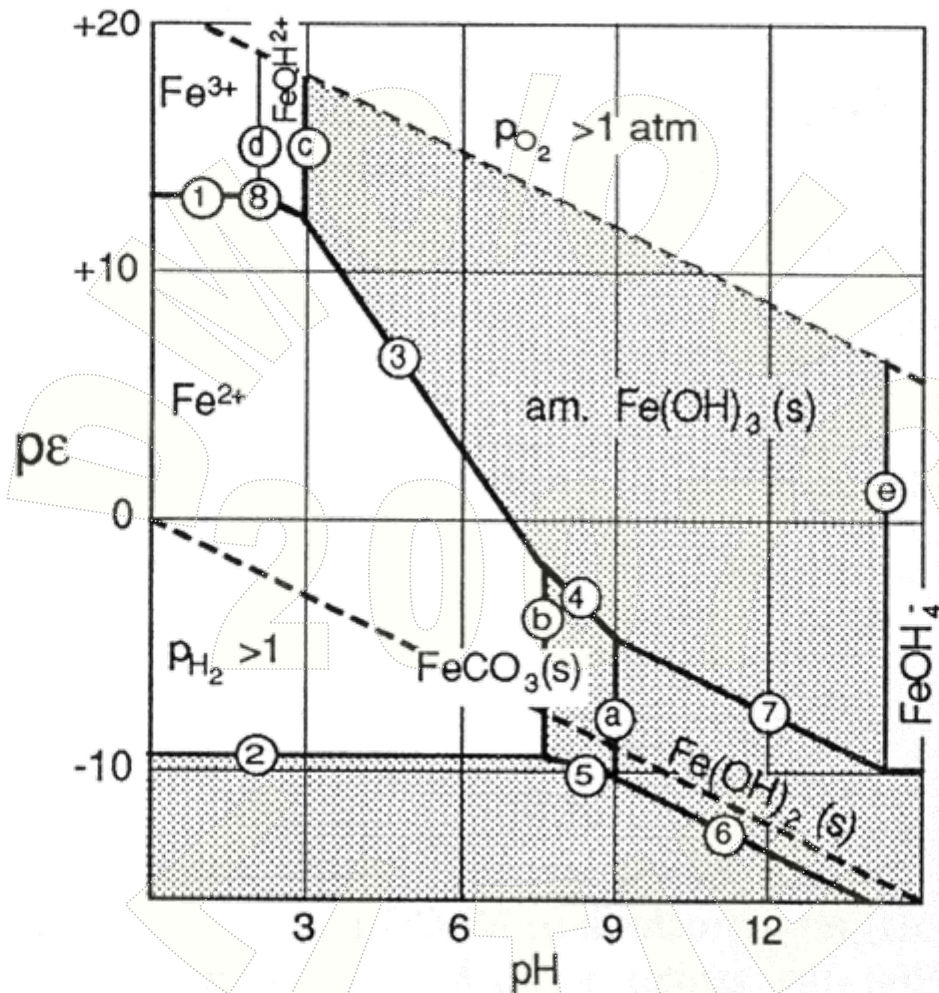


Figure 8.8. Diagram $p\epsilon$ versus pH for the system $Fe-CO_2-H_2O$. The solid phases are $Fe(OH)_3$ (amorphous), $FeCO_3$ (siderite), $Fe(OH)_2(s)$, and $Fe(s)$; $C_T = 10^{-3} \text{ M}$. Lines are calculated for $Fe(II)$ and $Fe(III) = 10^{-5} \text{ M}$ (25°C). The possible conversion of carbonate to methane at low $p\epsilon$ values is ignored.

一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

① 砷

浓度： $\sim 2 \mu\text{g dm}^{-3}$

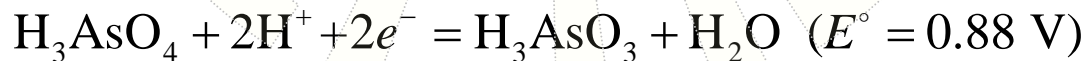
分布：大致为近岸高，外海低；底层高，表层低。

As的 E_h -pH图信息：

价 态—As (V)

存在形式—海水pH条件下 HAsO_4^{2-} 为主，其次为 H_2AsO_4^- 。

Redox平衡计算As (III)几乎不存在：



$$25^\circ \text{C}, E_h = 0.74 \text{ V}, \text{pH} = 8.1, \frac{a_{\text{HAsO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_3\text{AsO}_3}} = 10^{27.7}$$

一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

① 砷

—实际上海水中也能检测出 H_3AsO_3 （至少在表层）。

—表层As (III)和As (V)相差不十分悬殊。

可能由于：

- E_h 选用可能不当；
- 海水中实际上未达到Redox平衡，**生物化学过程**会影响As的形态。
（生物摄取磷同时会摄取 HAsO_4^{2-} ，并将As (V)还原为As (III)。）
- 深层水中As (V) 含量大于表层水，是有机质分解释放的结果。
（与 $\text{PO}_4\text{-P}$ 相似。）

一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

② 铬

浓度范围：0.1—0.5 $\mu\text{g dm}^{-3}$ 。

Cr的 E_h -pH图信息：主要存在形式为 CrO_4^{2-} 。



$$25^\circ\text{C}, pe_h = 12.5, \text{pH} = 8.1, \frac{a_{\text{CrO}_4^{2-}}}{a_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+}} = 10^{21.1}$$

—实际上海水中Cr (III)和Cr (VI)都能检测出

—二者含量非如此悬殊，在有的海域Cr (III) > Cr (VI)。

取Breck测得海水 $pe=8.5$ ，海水中Cr形式仍以 CrO_4^{2-} 为主。

(只能认为其它化学或生物过程参与了该Redox反应，未达平衡。)

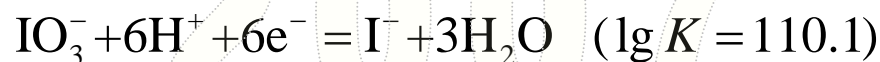
一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

③ 碘

含量：平均 $\sim 60 \mu\text{g dm}^{-3}$ 。

价态： I^{+5} 、 I^{-1} ，存在形式： IO_3^- 或 I^- 。



$$25^\circ\text{C}, pe = 12.5, \text{pH} = 8.1, \frac{a_{\text{IO}_3^-}}{a_{\text{I}^-}} = 10^{13.5}$$

—实际上不仅 I^- 可检出，而且二者的含量非如此悬殊。

—如果用实测海水中 IO_3^-/I^- 计算 E_h ，结果为： $E_h = 0.63 \text{ V}$ ， $pe = 10.6$ 。

（用该 E_h 值计算海水中 P_{N_2} 近于实测值。）

因此讨论变价元素存在形式，除电子转移外还要考虑其它过程的影响和偏离热力学平衡的情况。

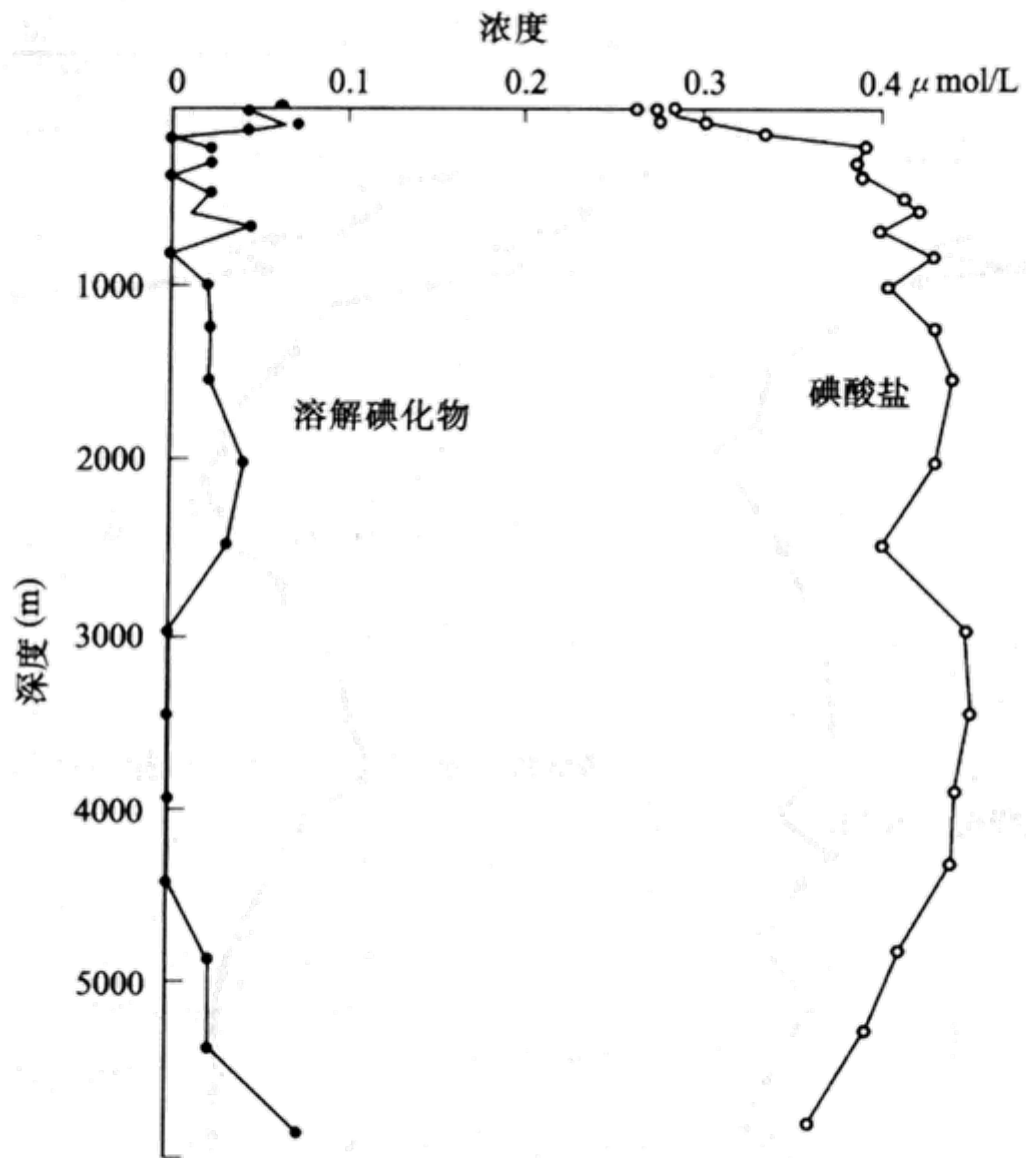


图 2-4-21(A) 北太平洋(12°01'N, 158°02'E)中溶解碘化物和碘酸盐的垂直分布(Tsunogai, 1971)

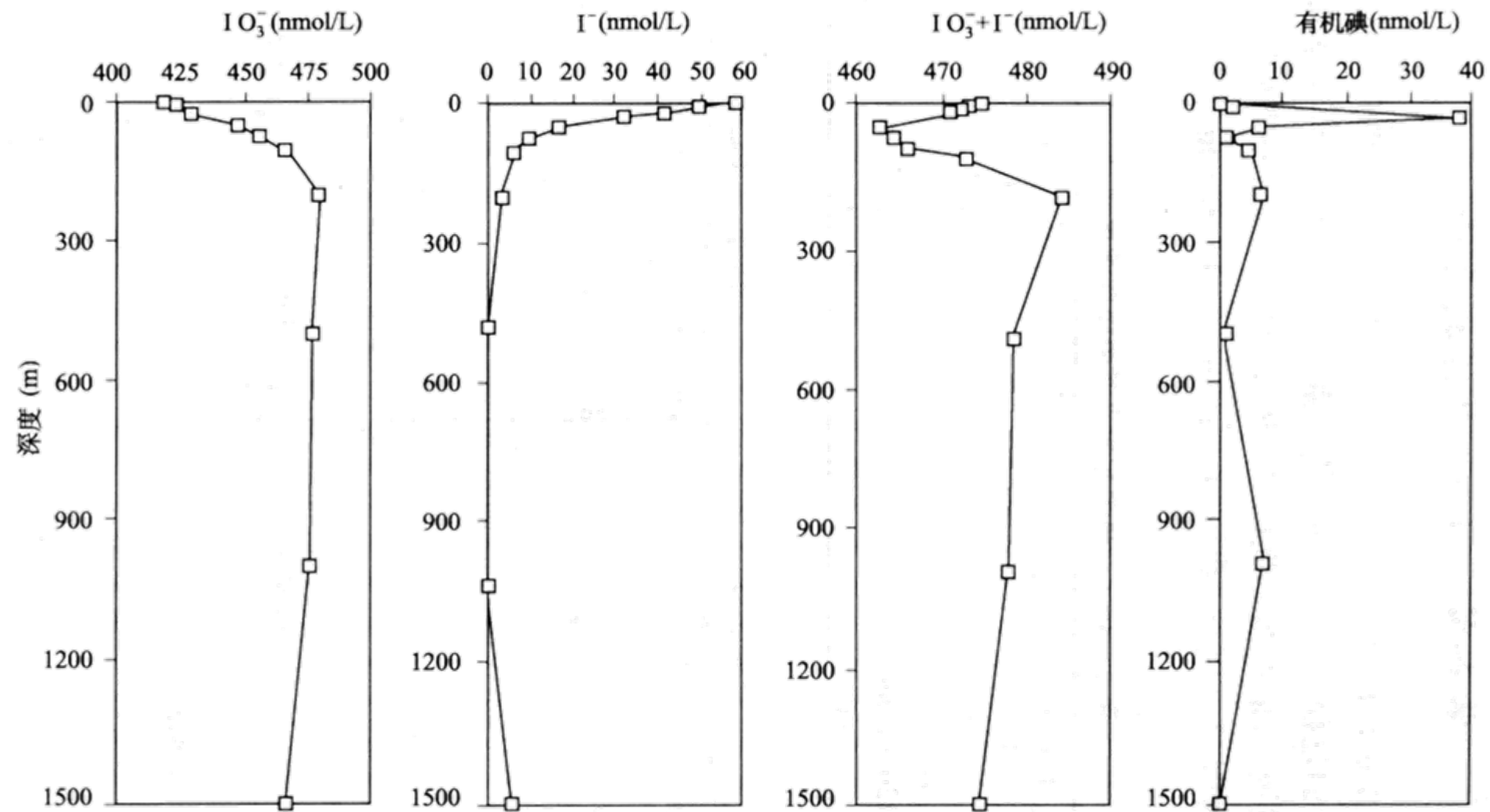


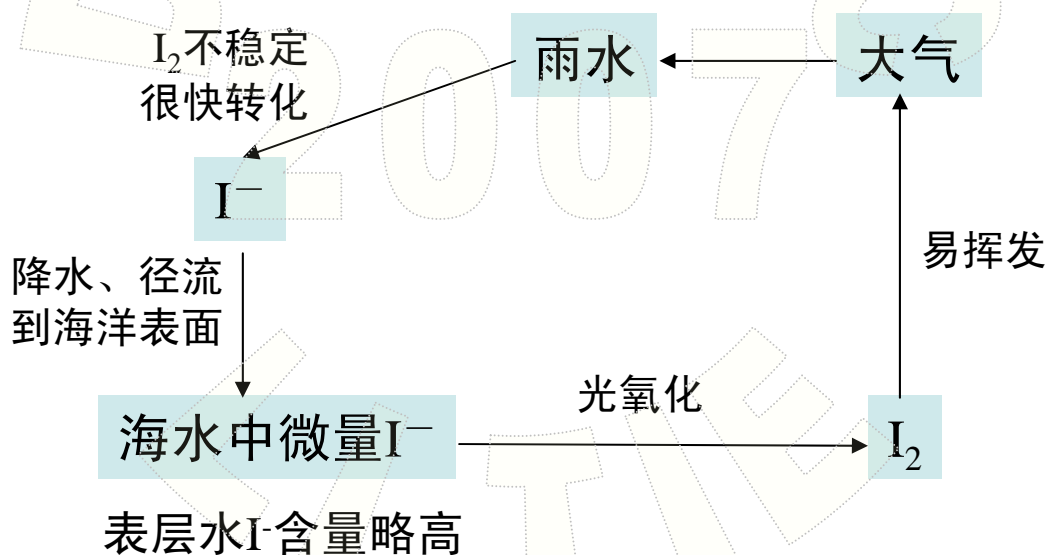
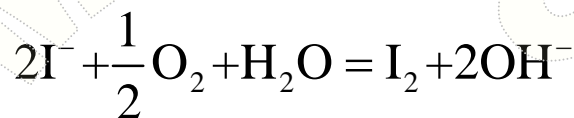
图2-4-21(B) 西北地中海 (43°25' N, 7°52' E) 站位碘的不同物种存在形式的垂直分布^[46]

一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

③ 碘

● I⁻的光氧化



● IO₃⁻参与生物过程

一些生物（大型藻如海带）能富集碘，导致IO₃⁻含量降低。

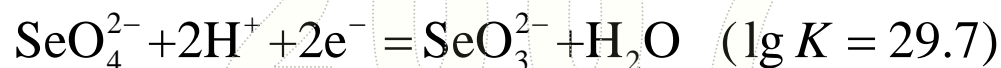
一、海水中的氧化—还原平衡

3. 海水中某些变价元素的存在形式及分布

④ 硒

含量：平均 $\sim 0.1 \mu\text{g dm}^{-3}$

价态：Se (IV)、Se (VI)，存在形式： SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 。



$$25^\circ\text{C}, \text{pH}=8.1, \text{pE}=12.5, \frac{a_{\text{SeO}_4^{2-}}}{a_{\text{SeO}_3^{2-}}} = 10^{11.5}$$

实际结果是：

—表层海水中 SeO_3^{2-} 含量往往超过 SeO_4^{2-} ；

—深水层中二者含量基本相近。

表层水中生物吸收致硒含量低于底层，并使Se (IV) 和Se (VI) 未达热力学平衡。

一、海水中的氧化—还原平衡

总结

E_h 、 pe 值和 $E_h(pe)$ -pH图是讨论变价元素存在形式的有效手段。但

- 海水中含有多种变价元素，理论上应有统一 E_h ，而实际上无法给出。
- 按Redox平衡处理和用统一的 $E_h(pe)$ 计算结果与实际情况经常不符。

（为什么？）

偏离热力学平衡的因素：

生物过程参与Redox反应：如I、As、Se。

动力学因素：速率缓慢的过程将偏离Redox平衡。

其它过程：如光氧化。

分析测量技术问题。

§ 6-2 海洋中微量元素的存在形式

- 一、海水中的氧化—还原平衡
- 二、海水中微量金属络合物
- 三、海水微量元素存在形式及形态

二、海水中微量金属络合物

1. 金属离子和配位体：Ahrland分类

Ahrland分类

根据金属离子与周期表中第IVA、VA、VIA、VIIA除C以外的第一个元素还是之后的其他元素配位形成稳定络合物进行分类（三类）。

IVA	VA	VIA	VIIA
C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
		Te	I

二、海水中微量金属络合物

1. 金属离子和配位体：Ahrland分类

①A类金属离子

与周期表第IVA、VA、VIA、VIIA的第一个元素（N、O、F）配位形成稳定络合物的阳离子。

包括（H⁺、）Li⁺、Na⁺、K⁺、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Al³⁺、Sc³⁺、La³⁺、Si⁴⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Th⁴⁺。

A类金属离子的特点:

- A类金属的阳离子具有惰性气体电子结构 (d^0) ;
- 离子可看作球形对称, 电子壳层在相邻的带电离子的电场中不易变形, 可近似视为坚硬 (刚性) 球体;
- 优先与 F^- 、含氧基团 (OH^- 、 H_2O 等) 配位, 其次为 NH_3 、 CN^- 等, 顺序 $F^- > O (OH^-, H_2O) > NH_3, CN^-$;
- 不易与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等配位 (作用较弱), 只有在酸性条件下因 OH^- 竞争能力减弱, 才发生配位作用;
- 水溶液中 OH^- 易取代 S^{2-} 或 HS^- , 因此不易形成硫化物或含硫络合物;
- 络合物稳定性随阳离子电荷增加而快速增加, 顺序为
 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Be^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Al^{3+} < Sc^{3+} < La^{3+} < Si^{4+} < Ti^{4+} < Zr^{4+} < Th^{4+}$ 。
- 络合物一般为无色。

二、海水中微量金属络合物

1. 金属离子和配位体：Ahrland分类

②B类金属离子

凡能与周期表第IVA、VA、VIA、VIIA的第一个元素之后的其它元素，如I、S、P等配位形成稳定络合物的阳离子。

包括 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Tl^+ 、 Ga^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Tl^{3+} 、 Au^{3+} 、 In^{3+} 、 Bi^{3+} 。

B类金属离子的特点:

- 非惰性气体电子构型，一般10-12个外层电子 (nd^{10} 或 $nd^{10}(n+1)s^2$) ；
- 极化率较高，其电子壳层易变型（软球体）；
- 优先与I、S、N的基团配位，顺序为



- 与 S^{2-} 、 HS^- 易形成难溶化合物或易溶络合物；
- 络合物稳定性随阳离子夺取电子能力增加而增加，随配位体电负性减小而增加：



- 形成的络合物常有色。

二、海水中微量金属络合物

1. 金属离子和配位体：Ahrland分类

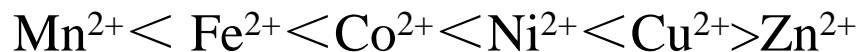
③过渡元素

包括 V^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 。

特点：

- 外层电子结构为1~9个电子 (nd^q , $0 < q < 10$) ;
- 电子层非球形对称;
- 易形成络合物, 且稳定性较大。络合物的稳定性顺序符合

Irving-Williams规则:



Irving-Williams顺序

二价阳离子与草酸、甘氨酸、乙二胺形成络合物的稳定常数，以及
与 S^{2-} 形成难溶沉积物的溶解度。

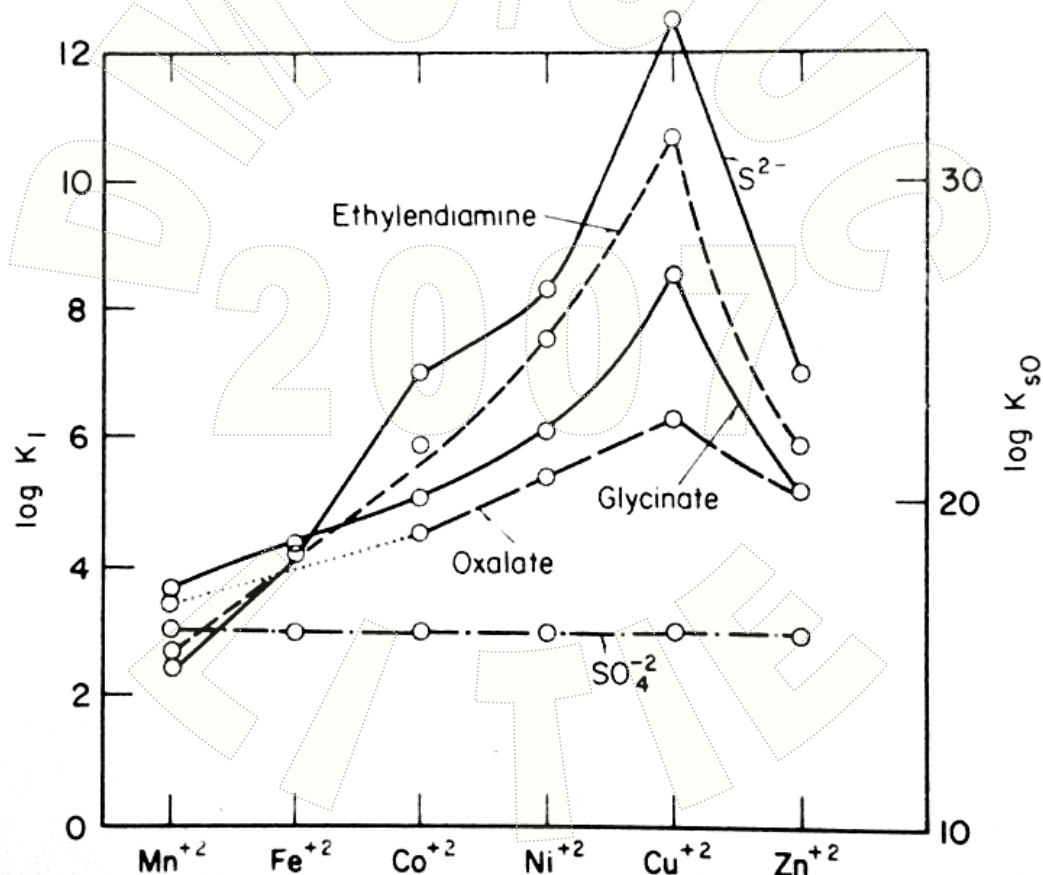


FIG. 3.9. Stability constants of 1:1 complexes of transition metals and solubility products of their sulphides (Irving-Williams series).

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属无机络合物

● 络合生成、稳定常数，类型、含量或分数



...

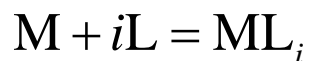


二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属无机络合物

- 络合生成、稳定常数、含量或分数

单金属单种配位体



$$[M]_T = [M]_F + \sum_i [ML_i] = [M]_F (1 + \sum_i \beta_i [L]^i)$$

$$fr[M]_F = \frac{[M]_F}{[M]_T} = \frac{1}{1 + \sum_i \beta_i [L]^i}$$

$$fr_{[ML_i]} = \frac{[ML_i]}{[M]_T} = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_i \beta_i [L]^i}$$

2. 海水中金属无机络合物

● 络合生成、稳定常数、含量或分数

单金属多种配位体



...



$$[M]_T = [M]_F (1 + \sum_j \sum_i \beta_{j,i} [L_j]^i)$$

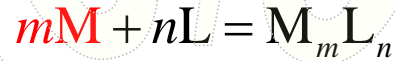
$$fr_{[M]_F} = \frac{[M]_F}{[M]_T} = \frac{1}{1 + \sum_j \sum_i \beta_{j,i} [L_j]^i}$$

$$fr_{[M(L_j)_i]} = \frac{[M(L_j)_i]}{[M]_T} = \frac{\beta_{j,i} [L_j]^i}{1 + \sum_j \sum_i \beta_{j,i} [L_j]^i}$$

2. 海水中金属无机络合物

● 络合生成、稳定常数、含量或分数

多核络合物



$$\beta_{mn} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$

混合配位体络合物（简称“混配络合物”）



$$\beta_{ab} = \frac{[MA_b B_b]}{[M][A]^a [B]^b}$$

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属无机络合物

● 海水中的无机配位体

海水中的无机配位体有哪些？

Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 、 HPO_4^{2-} 等。

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属无机络合物

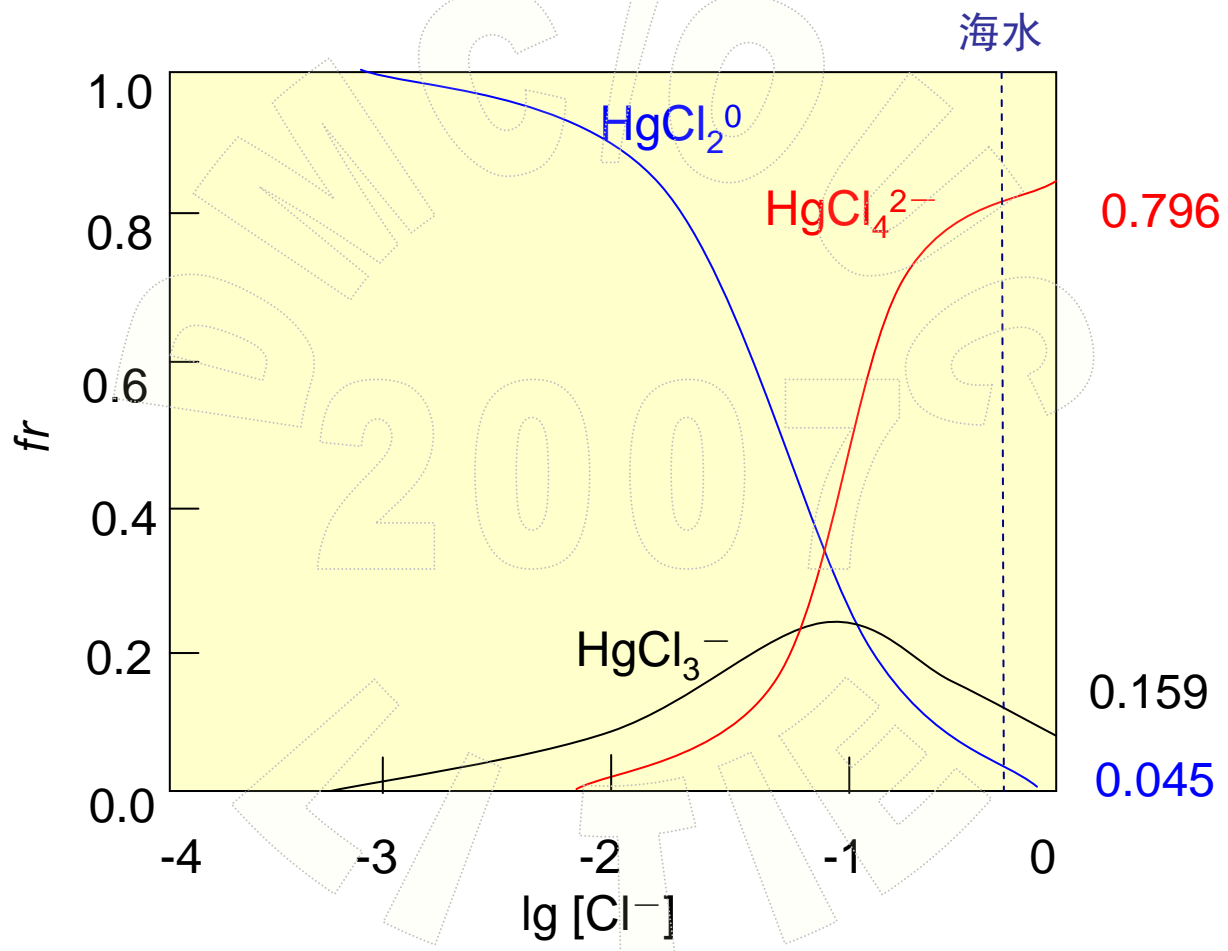
● 金属元素的无机络合存在形式

例 Hg^{2+} 与 Cl^- 形成配位数为1—4的络合物。

	HgCl^+	HgCl_2^0	HgCl_3^-	HgCl_4^{2-}
Lg β	6.07	13.32	14.07	15.07

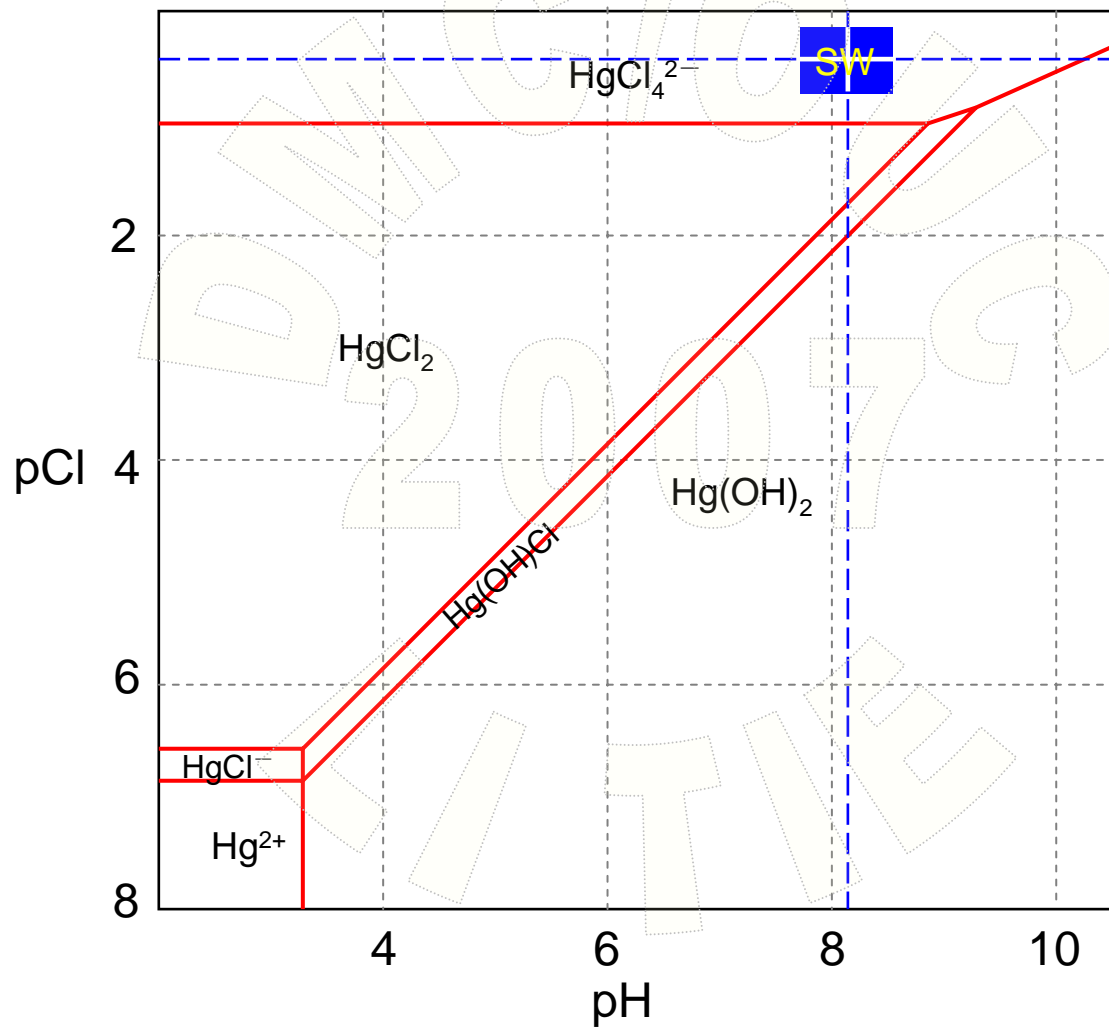
lg[Cl ⁻]	-4	-3	-2	-1	-0.3	0
$fr[\text{Hg}]_F$	6×10^{-6}	6×10^{-8}	6×10^{-10}	2.5×10^{-12}	1.1×10^{-14}	7.6×10^{-16}
$fr[\text{HgCl}^+]$	7×10^{-4}	7×10^{-5}	6.6×10^{-6}	2.9×10^{-7}	6.3×10^{-9}	6×10^{-16}
$fr[\text{HgCl}_2^0]$	0.9986	0.9928	0.9277	0.4139	0.0448	0.0127
$fr[\text{HgCl}_3^-]$	7×10^{-4}	7×10^{-3}	0.0657	0.2930	0.1589	0.0898
$fr[\text{HgCl}_4^{2-}]$	7×10^{-7}	7×10^{-5}	0.0066	0.2930	0.7963	0.8976

(Cl⁻的浓度取mol dm⁻³)



海水中汞的主要存在形式为： HgCl_4^{2-} 、 HgCl_3^- 、 HgCl_2^0

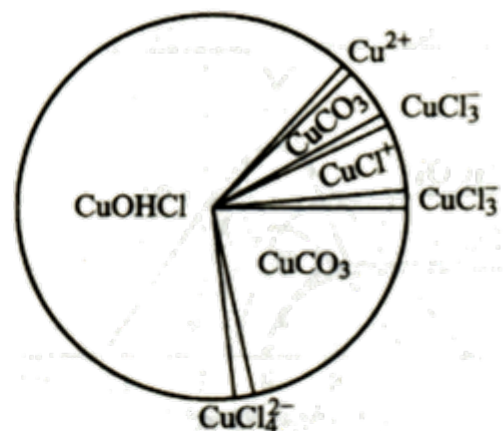
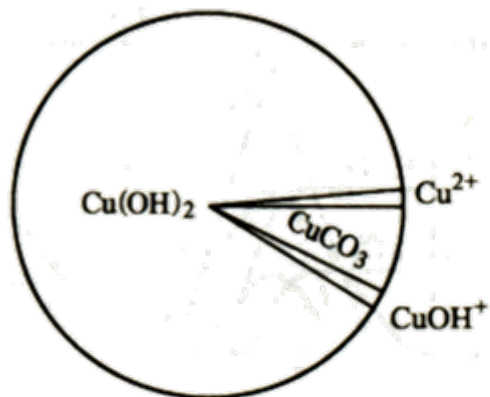
多种配位体竞争 (Hg: $\text{Cl}^- / \text{OH}^-$)



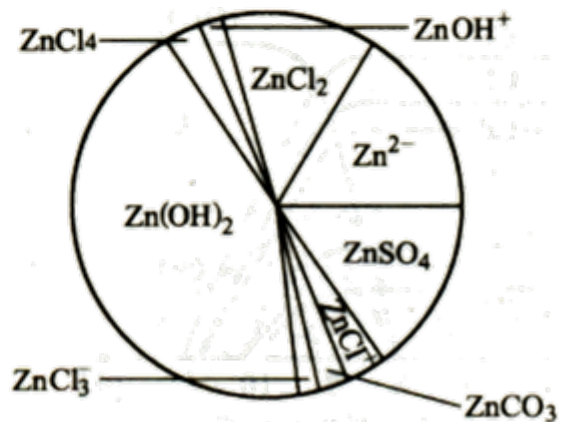
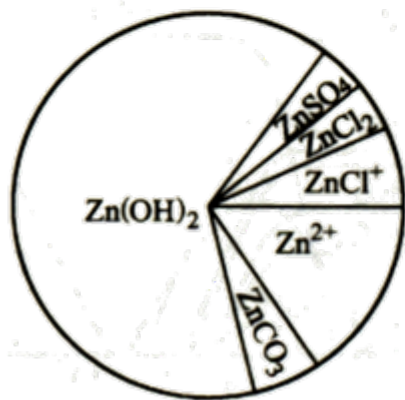
Zirion-Yamamoto

Dyrssen-Wedberg

Cu



Zn

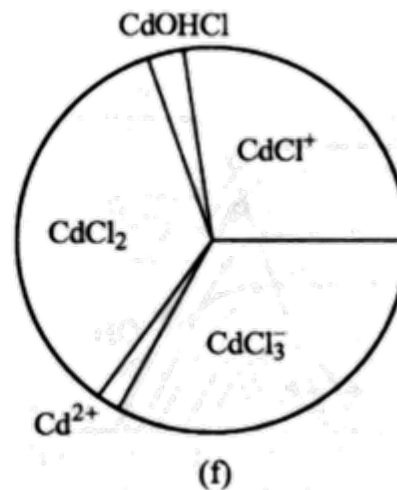
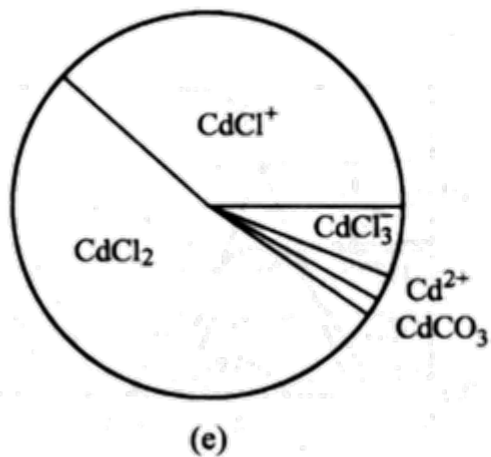


P306 图10.6 海水中Cu、Zn、Pb、Cd的存在形式 (25°C, pH=8.1)

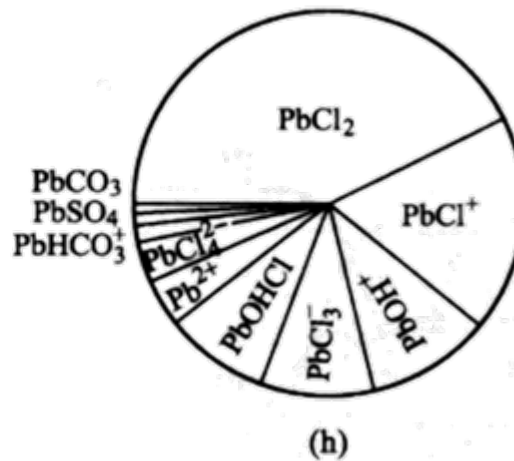
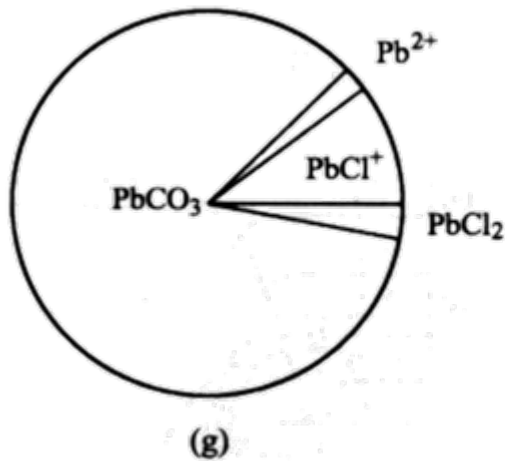
Zirion-Yamamoto

Dyrssen-Wedberg

Cd

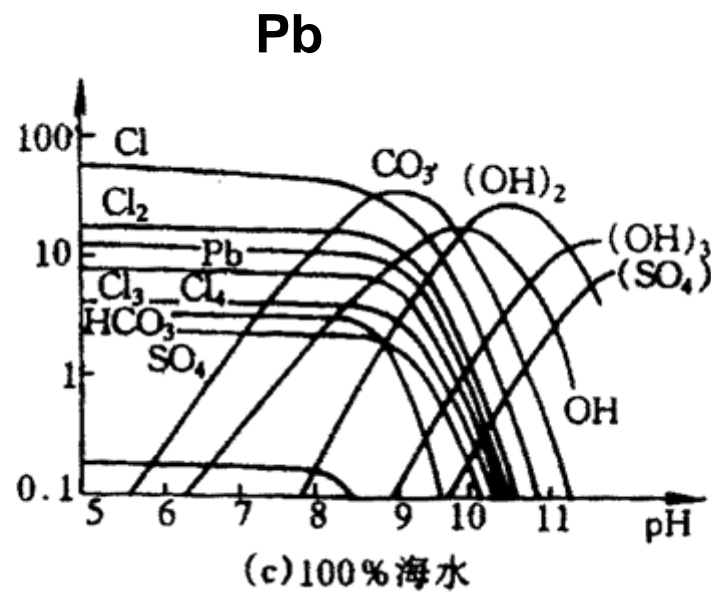
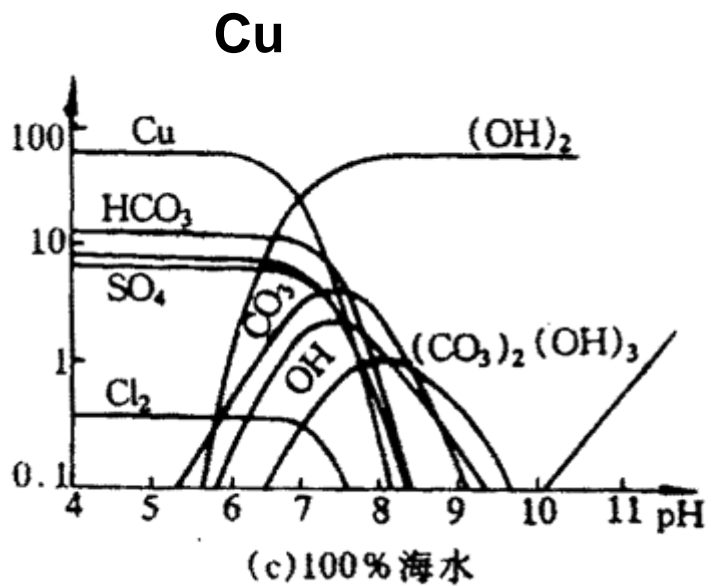


Pb



P306 图10.6 海水中Cu、Zn、Pb、Cd的存在形式 (25°C, pH=8.1)

pH的影响



盐度的影响

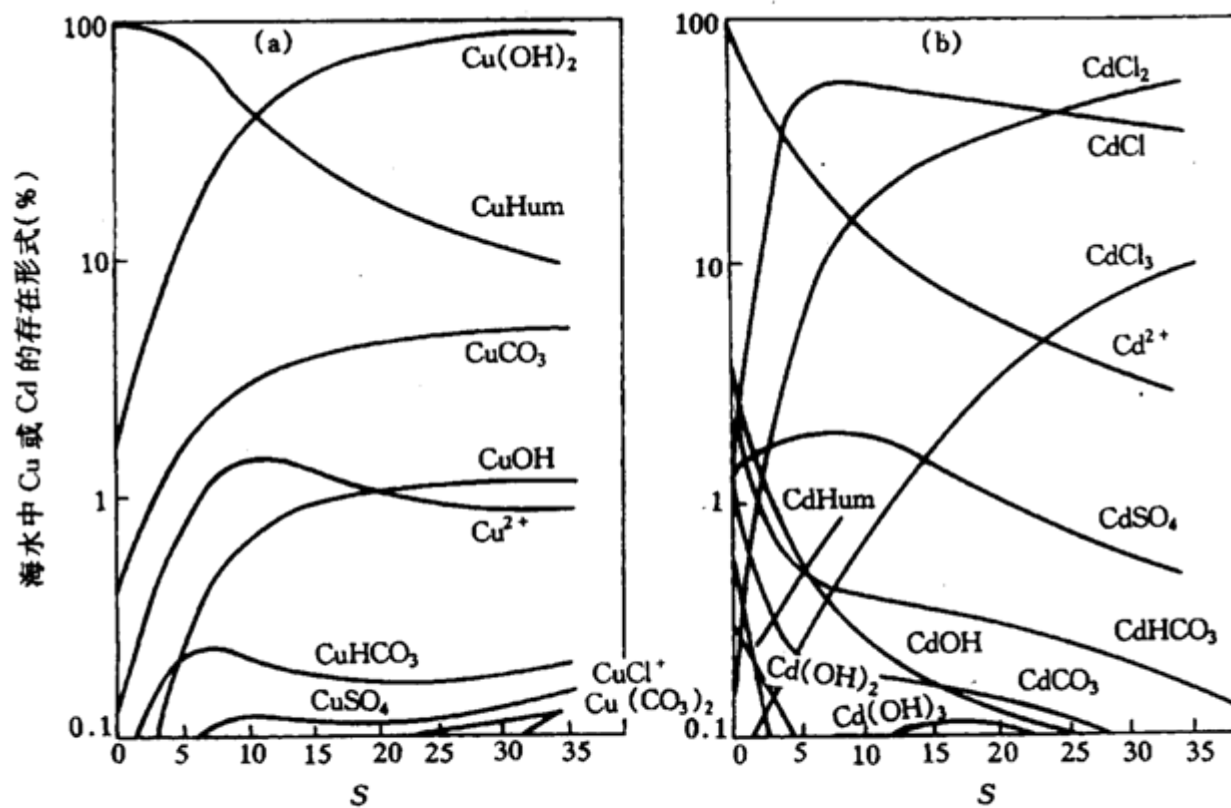


图10.8 海水中重金属的存在形式与盐度的函数关系

(a) Cu (b) Cd

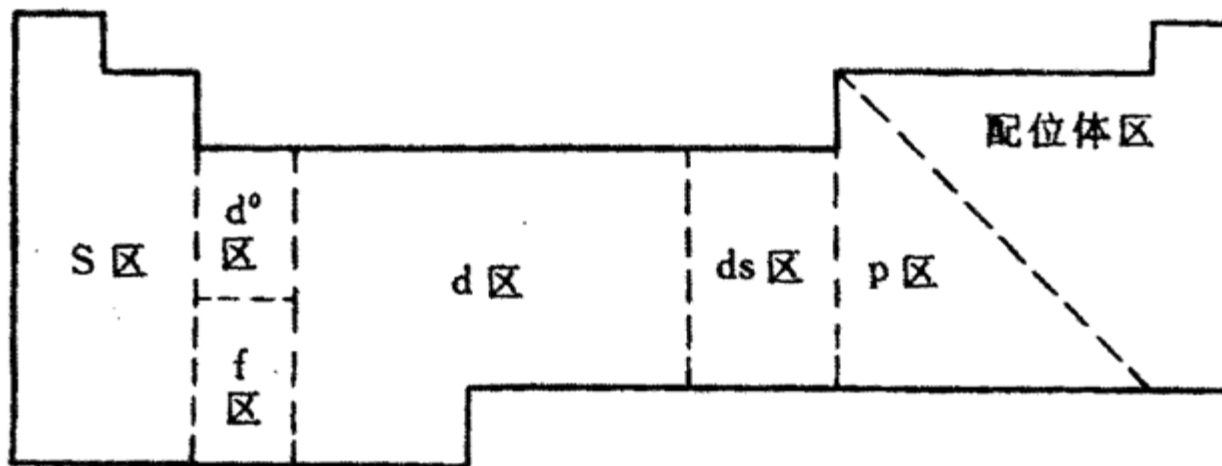


图10.3 形成络离子的元素在周期表中位置示意

- s区:** 碱金属在天然水（包括天然海水）中，基本上不络合。碱土金属形成络离子不超过15%，主要与 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等形成络离子。
- d区:** Sc和Y可能与 OH^- 形成络离子。IVB—VIII过渡元素主要与羧基形成络离子。
- f区:** 稀土元素主要与 SO_4^{2-} 形成络离子，此外可能与 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HPO_4^{2-} 等形成络合物。
- ds区:** 主要与卤素形成络合物。如IB的 AgCl_3^{2-} 、 AgCl_2^- 、 AuCl^- ，IIB的 CdCl^+ 、 CdCl_4^{2-} 、 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 等，也可能形成硫酸根络合物，如 CuSO_4 、 ZnSO_4 等。
- p区:** Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等，可能与羟基形成络离子；Pb等主要与碳酸根形成络离子。

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属有机络合物

大部分海洋有机物含有**羧基**、**羟基**和**氨基**等官能团，带有孤对电子，可以与金属形成络合物。

海水金属有机络合物尚难以定量描述或给出络合平衡。通常采用**模型**研究。

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属有机络合物

●海水中的有机配位体（P313—322）

- ①无氮有机物：碳水化合物及其分解产物，和芳香族低分子量酚和酮类。
（海洋植物）→（木质素）→纤维素→淀粉→葡萄糖→有机羧酸。
- ②含氮有机物：海洋植物和动物蛋白质及其分解产物。
- ③类脂化合物：常为脂肪酸的酯。水解产生的酸和甘油、脂族醇，含氮碱及固醇（总量较小，较难分解，常能在海水中检出）。
- ④复杂有机物：主要为腐殖质（腐殖酸和富里酸）等。

占DOC百分数较大的有机物或与金属作用的有机配位体是：

氨基酸、单糖、脂肪酸等，未鉴定化合物主要包括FA，HA，...

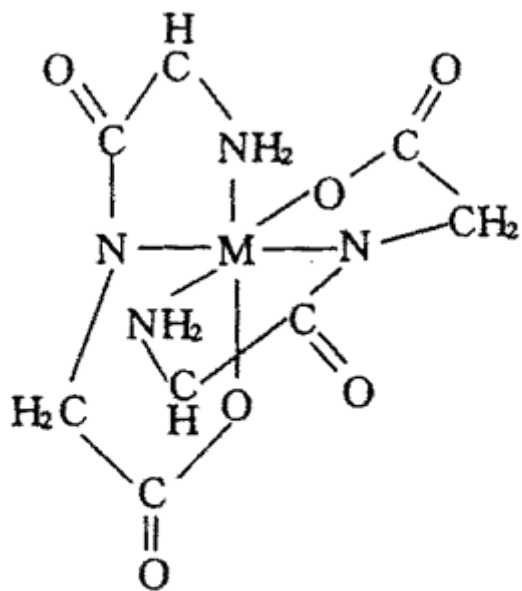
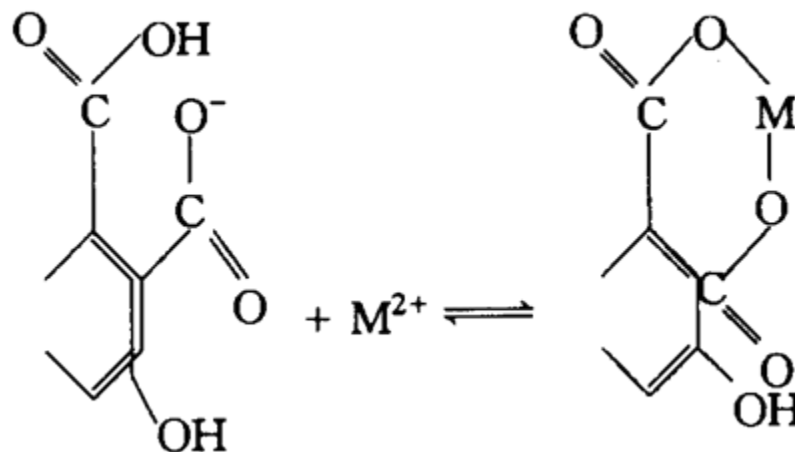


图10.10 甘氨酸络合物



腐殖质的络合作用

二、海水中微量金属络合物

2. 海水中金属有机络合物

● 金属元素有机存在形式 (P322—324)

假想实验：用有机物滴定海水 (Stumm et al., 1975, 1996)

① 有机物 (近似组成为 $C_{13}H_{17}O_{12}$) :

等摩尔数的醋酸、柠檬酸、酒石酸、甘氨酸、谷氨酸和邻苯二酸
($7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, 总量为 2.3 mg dm^{-3}) 混合而成;

含有羟基、羧基, 氨基等官能团。

② 人工海水: $pSO_4=1.95$, $pHCO_3=2.76$, $pCO_3=4.86$, $pCl=0.25$;

金属离子相当于海水的浓度; $pH=8.0$, $t=25^\circ\text{C}$ 。

向海水中加入有机物质 → 根据平衡关系计算各种络合形式的分布
(多金属配位体模型/网络模型)

表10.12 有机络合物生成对金属元素存在形式分配的影响*

无机海水							无机海水中加入可溶性有机物质(2.3 mg/dm ³) ¹⁾											
25℃, pH=8.0 自由配位体浓度: $p\text{SO}_4$ 1.95; $p\text{HCO}_3$ 2.76; $p\text{CO}_3$ 4.86; $p\text{Cl}$ 0.25							25℃, pH=8.0 自由配位体浓度: $p\text{SO}_4$ 1.95; $p\text{HCO}_3$ 2.76; $p\text{CO}_3$ 4.86; $p\text{Cl}$ 0.25				有机配位体络合物 ²⁾							
M	$M_T^{3)}$	游离金属 M	主要存在形式				游离金属 M	主要无机存在形式				游离的 配位体	醋酸 5.21	柠檬酸 14.7	酒石酸 5.41	甘氨酸 6.96	谷氨酸 6.89	邻苯二酸 5.2
Ca	1.97	2.03	CaSO ₄	2.94	CaCO ₃	3.50	2.03	CaSO ₄	2.94	CaCO ₃	3.50	7.41	5.90	6.41	9.06	8.19	6.28	
Mg	1.26	1.31	MgSO ₄	2.25	MgCO ₃	3.3	1.31	MgSO ₄	2.25	MgCO ₃	3.3	6.06	5.25	5.56	7.31	6.34	- ⁴⁾	
Na	0.32	0.33	NaSO ₄	1.97	NaHCO ₃	3.3	0.33	NaSO ₄	1.97	NaHCO ₃	3.3	—	—	—	—	—	—	
K	1.97	1.98	KSO ₄	3.93	—	—	1.98	KSO ₄	3.93	—	—	—	—	—	—	—	—	
Fe(Ⅲ)	8.0	18.9	Fe(OH) ₂	8.3	FeSO ₄	18.5	18.9	Fe(OH) ₂	8.3	FeSO ₄	18.5	20.7	8.6	—	15.9	13.7	—	
Mn(Ⅱ)	7.5	8.1	MnCl	7.5 ⁵⁾	MnCl ₂	8.3	8.1	MnCl	7.8	MnCl ₂	8.3	12.8	11.4	—	13.1	12.2	—	
Cu(Ⅱ)	7.7	9.2	CuCO ₃	7.7	Cu(CO ₃) ₂	9.1	10.8	CuCO ₃	9.4	Cu(CO ₃) ₂	10.5	14.3	7.7	16.7	9.6	10.6	13.0	
Cd	8.5	10.9	CdCl ₂	8.7	CdCl	9.2	10.9	CdCl ₂	8.7	CdCl	8.7	15.1	13.1	13.5	13.5	13.4	13.6	
Ni	7.7	7.9	NiCl	8.3	NiSO ₄	8.7	8.0	NiCl	8.5	NiSO ₄	8.8	12.5	8.4	—	9.2	9.4	11.1	
Pb	8.2	9.9	PbCO ₃	8.6	PbOH	8.7	9.9	PbCO ₃	8.6	PbOH	8.7	13.2	11.34	11.5	11.8	—	11.7	
Co(Ⅱ)	8.3	8.5	CoCl	9.0	CoSO ₄	9.1	8.5	CoCl	9.0	CoSO ₄	9.1	12.7	26.5	11.9	10.8	10.8	14.9	
Ag	8.7	13.1	AgCl ₂	8.7	AgCl	10.0	8.7	AgCl	8.7	AgCl	10.0	17.9	26.5	—	16.7	—	—	
Zn	7.2	7.8	ZnOH	7.4	ZnOH	8.0	7.8	ZnON	7.4	ZnCl	8.0	11.7	11.3	10.9	8.8	9.7	10.9	
												(%) ⁶⁾	13.0	98.6	44.9	0.7	6.6	7.5

* 表中所有浓度是 $-\log(\text{mol}^{-1})$, 存在形式的电荷略去不写

1) 有机物近似成分 C₁₃H₁₇O₁₂N, 由表中 6 种组成, 每种具有 $7 \times 10^{-6} \text{mol/dm}^3$; 2) 浓度指所有络合物的总和, 例如 CuCit, CuHCit, CuCit₂ 等; 3) 金属的总浓度; 4) “—”表示此种络合物没有合适的稳定常数可采用; 5) 据其他计算, 亦有以 M²⁺ 为主要存在形式的, 这主要因 MnCl, MnCl₂ 的稳定常数不甚可靠之故; 6) 与金属离子结合的总配位体的百分比

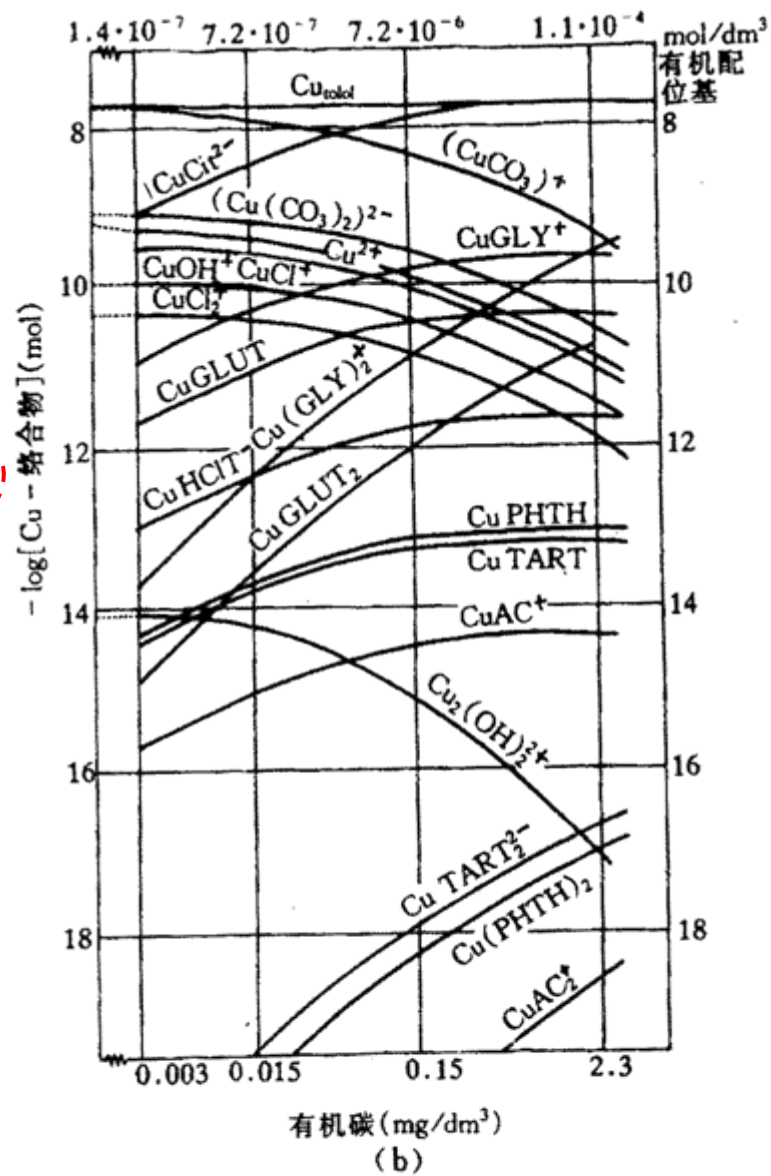
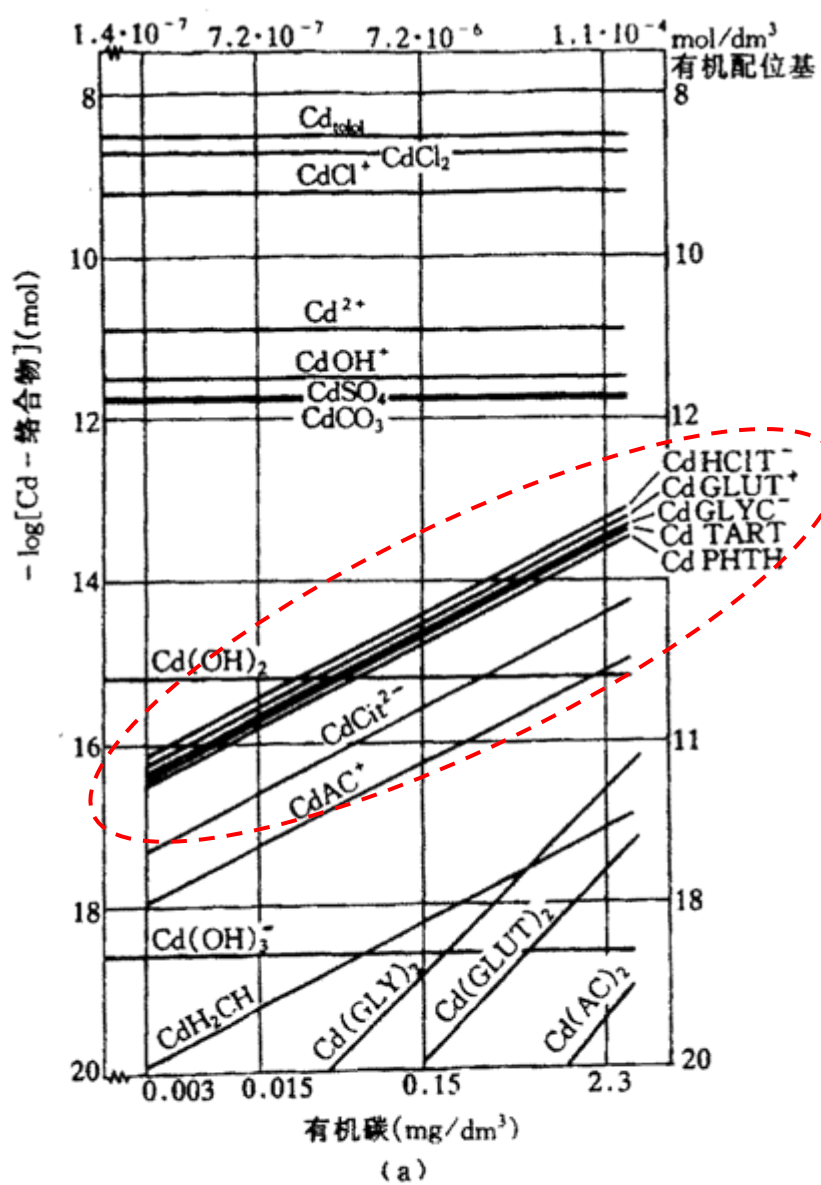


图10.15 Cd(II)和Cu(II)存在形式的分配与加入络合物形成的有机碳间函数关系

(a) 有机络合物的形成对Cd的无机存在形式的影响较小；(b) 有机络合物的形成对

Cu的无机存在形式的影响较大。两图横坐标为有机碳含量

假想实验：用有机物滴定海水 **主要结论**

● 常见有机配位体其浓度大于大洋水时仅在一定程度上影响痕量金属存在形式。有机配位体络合生成的影响可分成两类：

① 有机配体对Cd等元素存在形式影响不大（P324图10.15a）；

② 对Cu等元素存在形式有明显影响（图10.15b）。

● 约1/3的有机配体与阳离子，主要是Ca和Mg形成有机络合物。

● 大洋水中许多溶解微量元素主要以无机络合形式存在。只有当金属离子和有机配位体浓度较高或存在选择性强的配体时有机络合较明显。

● 海水中无机和有机配体络合物的生成互相依赖和制约的。总体上由络合竞争原理控制。

二、海水中微量金属络合物

3. 金属有机络合生成的环境效应

● 溶存与迁移效应

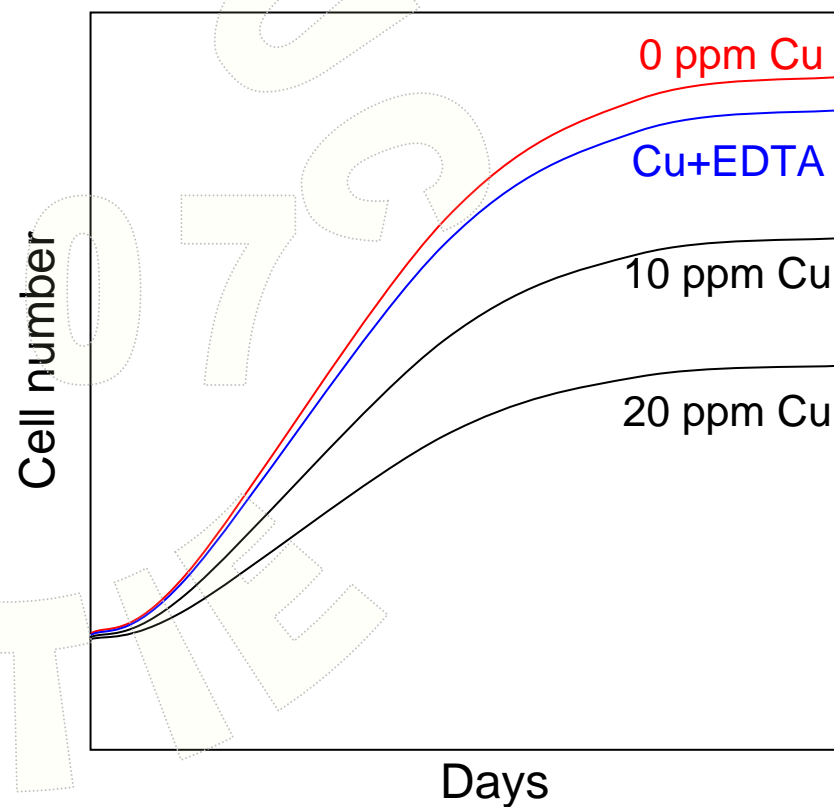
- 低分子量金属有机络合物：亲水性较强，分散度大，在海水中以真溶液的形式存在，使金属元素保持溶解态而随水迁移。
- 具有足够数量亲水基团的金属有机络合物：水合度高，稳定性大，在海水中以亲水胶体形式存在，易被生物体表吸收。
- 大分子有机缩聚物的金属有机络合物：亲水性差，分散度低，大部分吸着在其它悬浮颗粒物表面上，在海水中以悬浮态存在，容易沉降容易沉降到水底。

二、海水中微量金属络合物

3. 金属有机络合生成的环境效应

● 改变金属的生物毒性

如 Cu^{2+} 与EDTA络合可
降低生物毒性。



二、海水中微量金属络合物

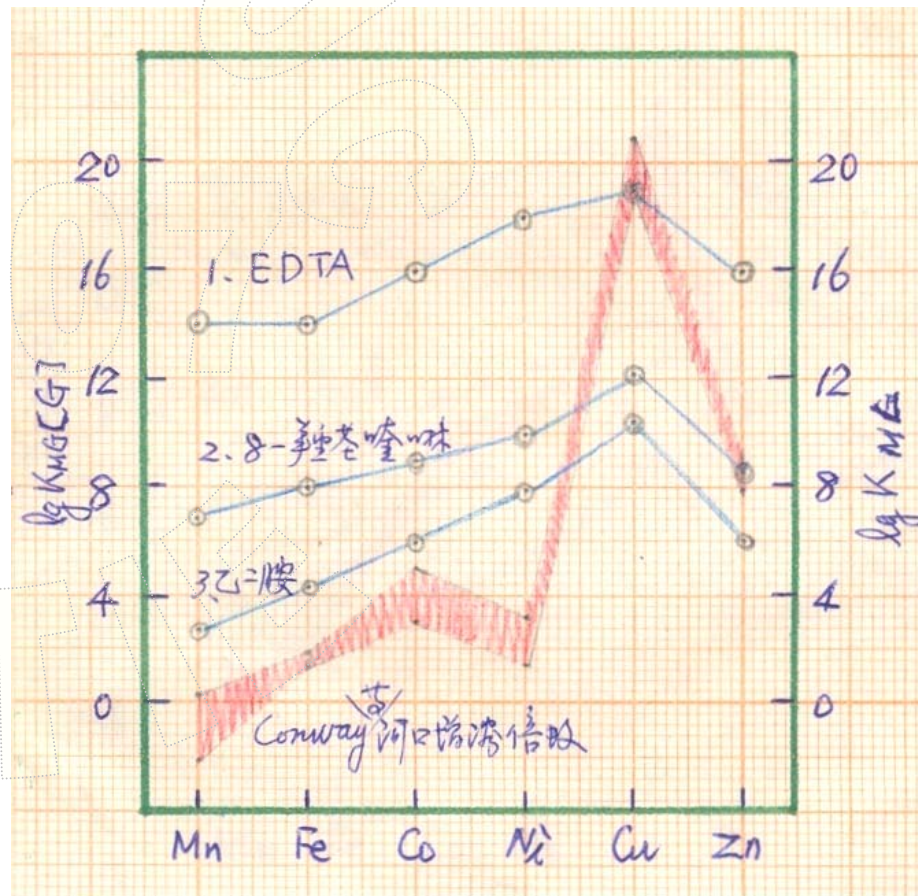
3. 金属有机络合生成的环境效应

● 增溶作用

络合生成提高了海水中金属溶存量。

海水中有有机物与金属离子络合导致了溶解态金属总量增加，推迟了难溶化合物的形成。

Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn的增溶作用与Irving-Williams顺序一致（如Convey等河口）。



二、海水中微量金属络合物

3. 金属有机络合生成的环境效应

● 络合容量

络合单位体积天然水体所能络合某种微量重金属元素的最大量。

络合容量不考虑配位体的种类，只考虑金属产生络合作用的配位体的总量。络合容量反映了水环境对重金属的自然净化能力。

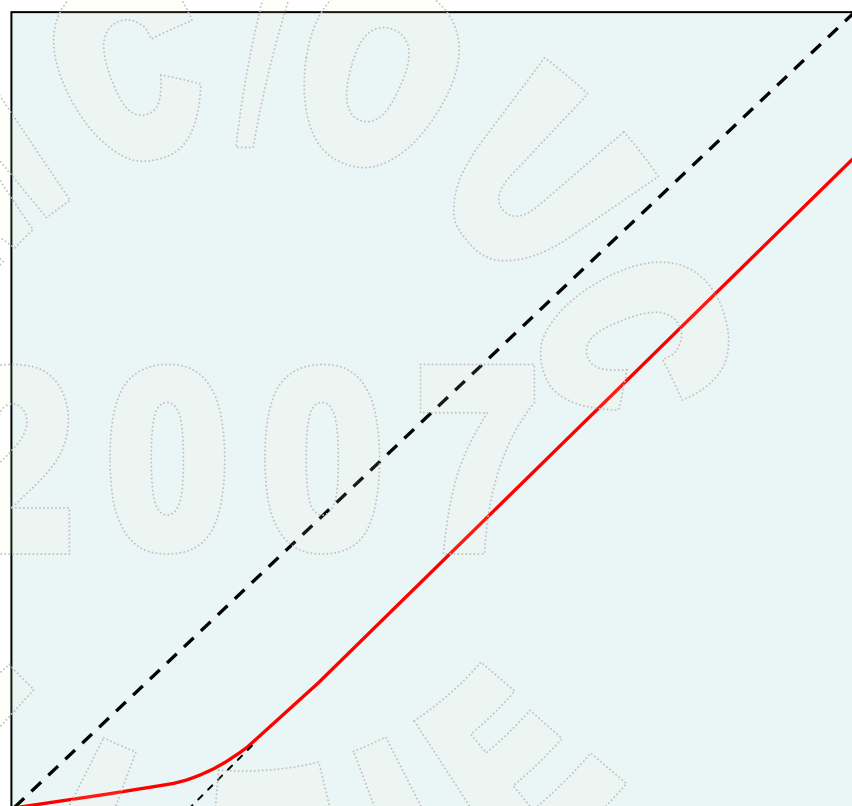
络合容量的测定

化学法（化学海洋学实验）

生物法

ISE 或
ASV等

$[M]_F$



C.C.

$[M]_T$

滴入量

§ 6-2 海洋中微量元素的存在形式

- 一、海水中的氧化—还原平衡
- 二、海水中微量金属络合物
- 三、海水微量元素存在形式及形态

三、海水微量元素存在形式及形态

请考虑：

1. 微量元素存在形式和形态研究的意义是什么？
2. “形式”和“形态”有何不同？

化学形式（Chemical species），如溶液中的自由离子、络合形式等：

如 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 HgCl_2 、 HgCl_4^{2-} 、 CH_3Hg^+ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

化学形态（Chemical form），指状态，如溶解态，颗粒态等。

三、海水微量元素存在形式及形态

例 海水中溶解（分散）金属形态（Florence and Batley, 1976）

①自由离子（M）、不稳定有机化合物（ ML_1 ）、不稳定无机化合物（ MA_1 ）、
（ $M+ML_1+MA_1$ ）

ASV直接测定。

②吸附在有机胶体上的不稳定金属化合物
（ ML_2 ）

不被螯合树脂吸着，保留在溶液中。
弱酸性介质中用ASV测定。

③吸附在无机胶体上的不稳定金属化合物
（ MA_2 ）

④结合的有机金属络合物
（ ML_3 ）

可被螯合树脂吸着，从溶液中分离掉。

⑤结合的无机金属络合物
（ MA_3 ）

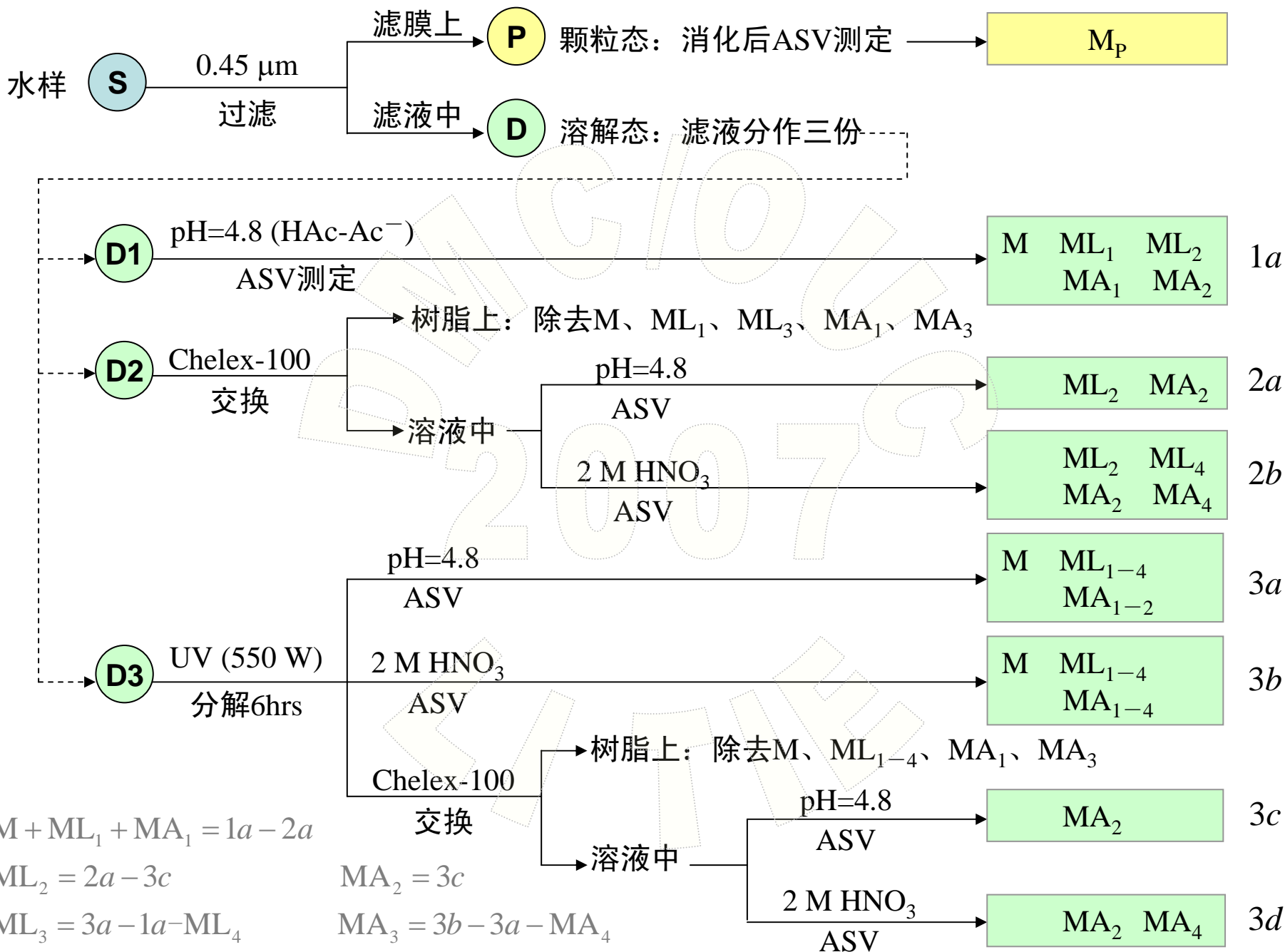
⑥吸附在有机胶体上的结合态金属
（ ML_4 ）

不被螯合树脂吸着，保留在溶液中。
在 HNO_3 介质中分解，用ASV法测定。

⑦吸附在无机胶体上的结合态金属
（ MA_4 ）

样品处理方法、效果和测定

处理方法	分离效果	pH=4.8介质中 ASV测定	2N HNO ₃ 消化 ASV测金属总量
0.45 μm膜过滤	除去 颗粒态 金属化合物	M、ML ₁ 、MA ₁ 、 ML ₂ 、MA ₂	M、 ML ₁₋₄ MA ₁₋₄
Chelex-100 交换吸附	除去M、 ML ₁ 、MA ₁ 、 ML ₃ 、MA ₃	ML ₂ 、MA ₂	ML ₂ 、MA ₂ 、 ML ₄ 、MA ₄
UV照射	分解有机物，释放 ML ₁ 、ML ₂ 、 ML ₃ 、ML ₄	ML ₁₋₄ MA ₁₋₂	ML ₁₋₄ MA ₁₋₄
UV照射后通过 Chelex-100	除去照射释放的 ML ₁₋₄ 、M、 MA ₁ 、MA ₃	MA ₂	MA ₂ 、MA ₄



$$M + ML_1 + MA_1 = 1a - 2a$$

$$ML_2 = 2a - 3c$$

$$ML_3 = 3a - 1a - ML_4$$

$$ML_4 = 2b - 2a - MA_4$$

$$MA_2 = 3c$$

$$MA_3 = 3b - 3a - MA_4$$

$$MA_4 = 3d - 3c$$

第六章 海洋中的微量元素

§ 6-1 微量元素的来源、含量和分布类型

§ 6-2 海洋中微量元素的存在形式

§ 6-3 海洋重金属污染与对策（选读）

§ 6-4 海洋中微量元素的生物地球化学

§ 6-4 海洋中微量元素的生物地球化学

一、海洋中某些微量元素

二、微量元素的生物地球化学

一、海洋中某些微量元素

1. 铅

地壳中铅的平均丰度为 $16 \mu\text{g g}^{-1}$ 。海水中含量很低，约 $0.01 \mu\text{g dm}^{-3}$ 。

每年约有 $2 \times 10^{10} - 3 \times 10^{11} \text{g}$ 铅由自然途径进入大气圈，其中约4%为人类排放。大气中气溶胶铅最终通过降水或沉降到达地表。

由河流进入海洋的铅约99%随悬浮颗粒物在陆架区沉降。海水中溶解铅的主要形式中 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 。约75%溶解铅越过陆架进入深海。

海水中铅的存在形式有：自由离子及铅的无机络合物、有机络合物，颗粒态铅等。

海水中铅分布一般为近岸高、外海低，表层高、深层低。

—铅是生物生长必须的元素吗？

一、海洋中某些微量元素

1. 铅

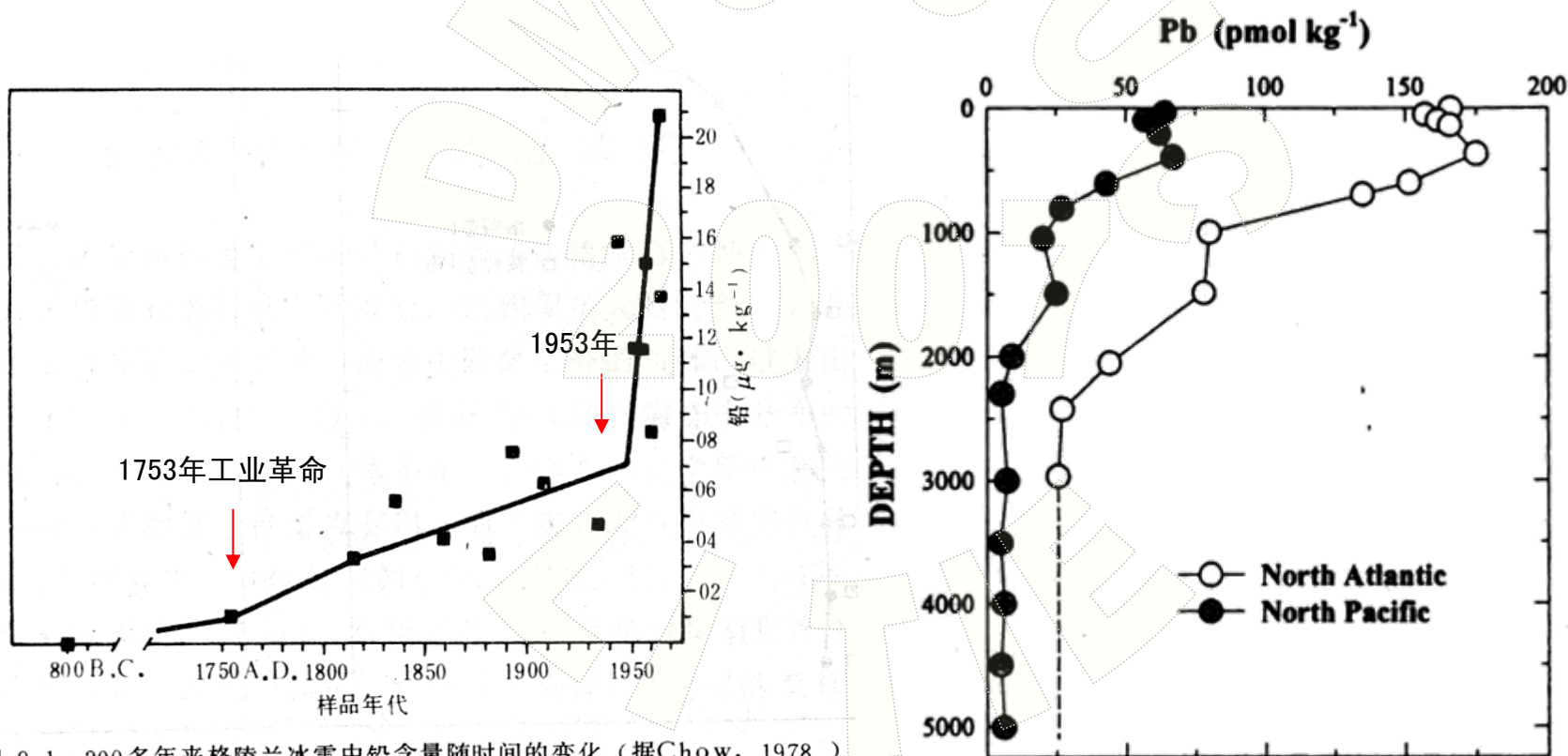


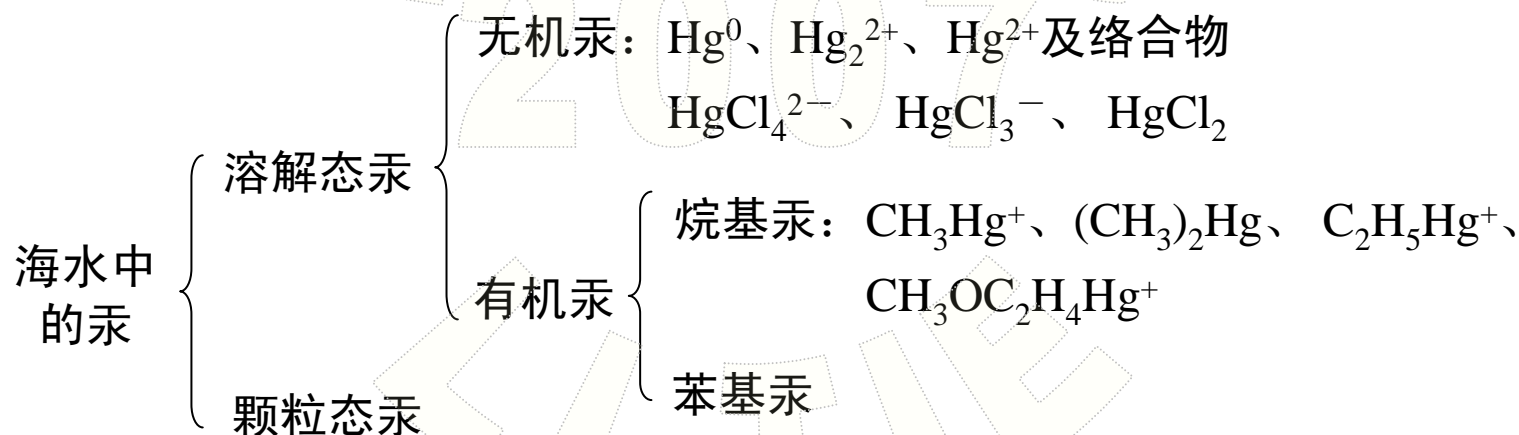
图 9.1 200 多年来格陵兰冰雪中铅含量随时间的变化 (据Chow, 1978.)

一、海洋中某些微量元素

2. 汞

大洋海水中含量很低，约 $0.02 \mu\text{g dm}^{-3}$ ，不会有生态危害。

近岸区域可达 $0.1 \mu\text{g dm}^{-3}$ 甚至更高，形成汞污染。



一、海洋中某些微量元素

2. 汞

海水中汞的存在形式

- 氧化条件良好的水体中，溶解态汞主要以正二价存在，形成多种络合物及自由离子。
- 缺氧水中有 Hg^0 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 存在。
- 在无氧还原条件下，主要是 Hg^0 和 HgS_2^{2-} 存在。

一、海洋中某些微量元素

2. 汞

汞的生物甲基化作用

在微生物或生物作用下，汞能转化为甲基汞或二甲基汞的作用称作“汞的生物甲基化作用”。

汞的甲基化作用多在沉积物界面上发生。

在厌氧和充氧条件下都可以发生，无氧条件下速度快些。

汞的甲基化速率与有机物含量、汞的浓度、温度、 E_h 、pH有关。

一、海洋中某些微量元素

2. 汞

汞的生物甲基化作用

- 充氧条件

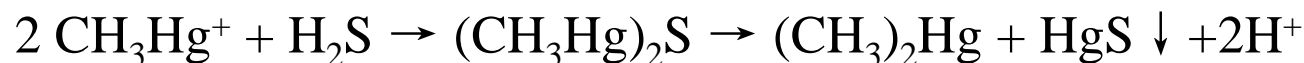
低pH: $\text{Hg} \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+$ (易溶于水, 易被生物吸收进入食物链。)

高pH: $\text{CH}_3\text{Hg} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

- 缺氧条件: 在厌氧菌作用下易转化成二甲基汞

$\text{Hg} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (难溶于水, 易挥发进入大气。)

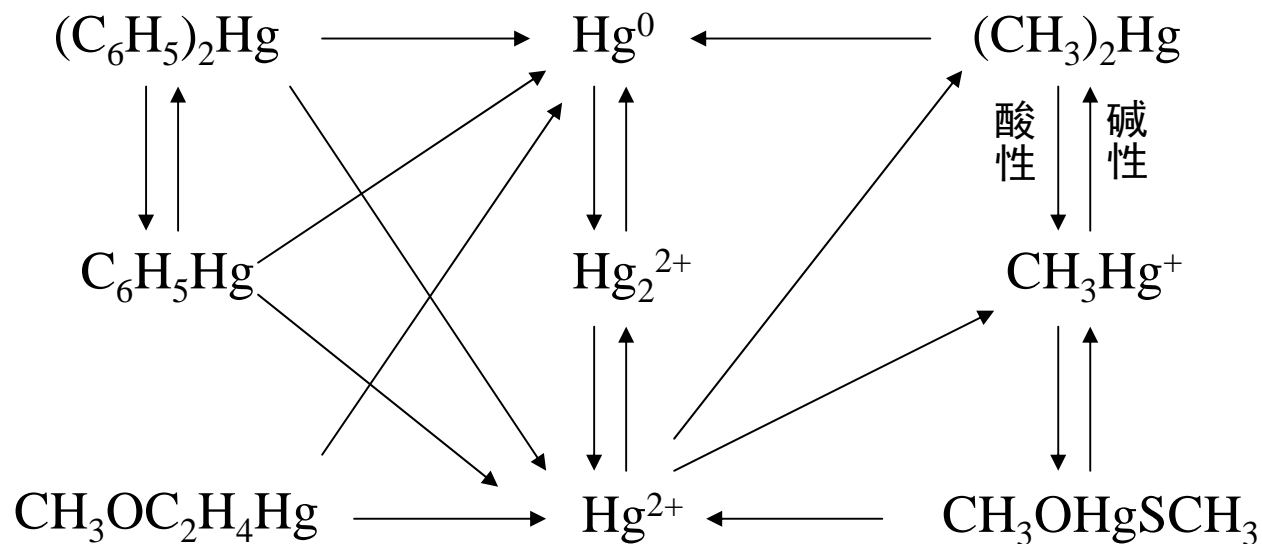
S^{2-} 可使 CH_3Hg^+ 转化为 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$:



一、海洋中某些微量元素

2. 汞

汞的转化



一、海洋中某些微量元素

2. 汞

汞的毒性

● 无机汞 毒性 $\text{Hg}^{2+} > \text{Hg}^0$

● 有机汞

毒性较轻的：苯基汞和甲氧基乙基汞

剧毒的：烷基汞，其中又以甲基汞和乙基汞毒性最大。

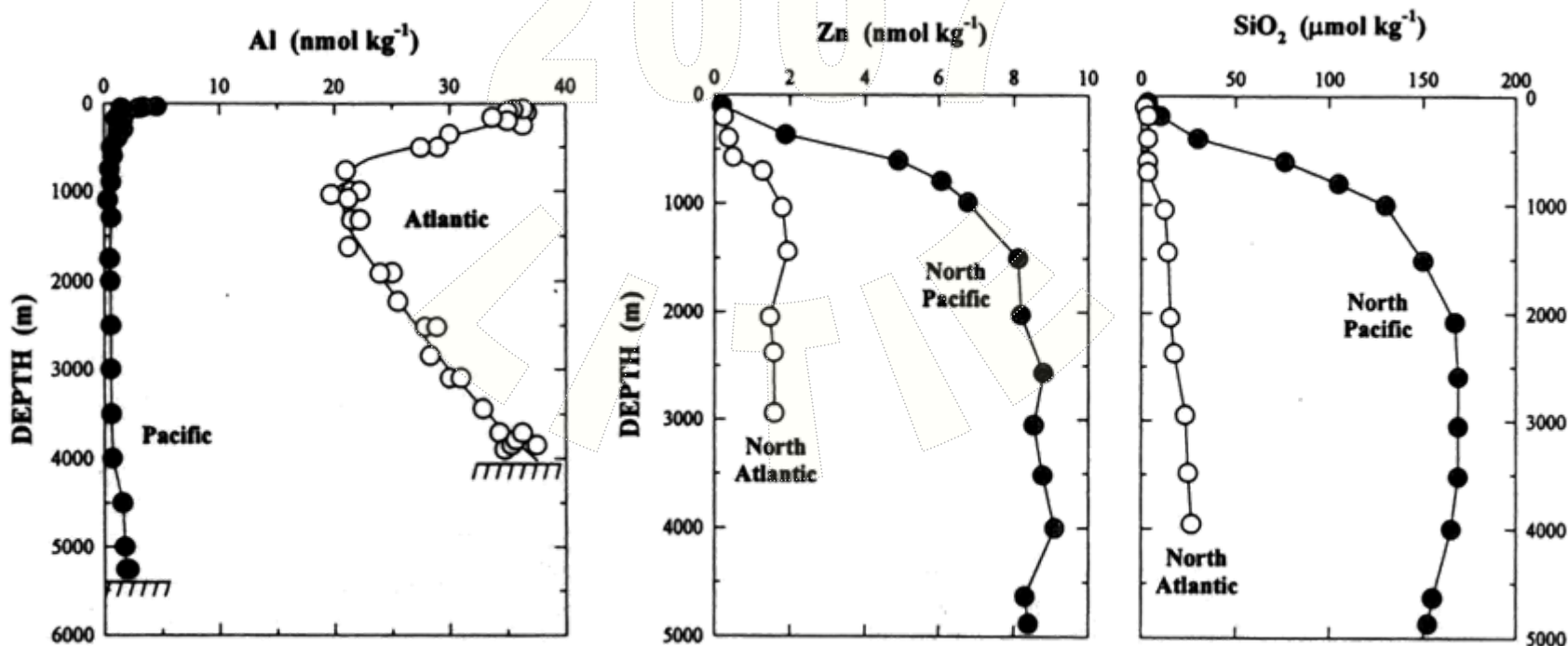
（水俣病）

一、海洋中某些微量元素

3. 其它微量元素

- 铝
- 类营养元素 (Se、Zn、Cd、Ni等)

与生物生长有关，是生物生长必需元素。垂直分布类似于营养盐。



二、微量元素的生物地球化学

1. 生物地球化学过程的控制因素 (p170-172)

海洋中痕量元素的地球化学过程是相当复杂的。其地球化学平衡过程主要由下面四个过程控制：

- (1) 与颗粒物质的作用；
- (2) 在水合氧化物胶体上的吸附作用；
- (3) 与生物体的相互作用；
- (4) 与有机物配位体的相互作用——形成金属有机络合物。

二、微量元素的生物地球化学

2. 微量元素的再循环 (p172-173)

- (1) 颗粒的再生作用
- (2) 海底通量及再生过程
- (3) 清除和再循环模型

3. 我国近海微量元素的生物地球化学研究 (p173-174)

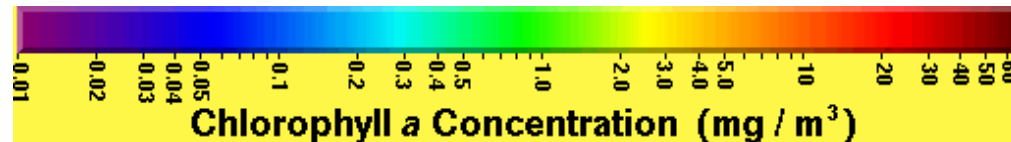
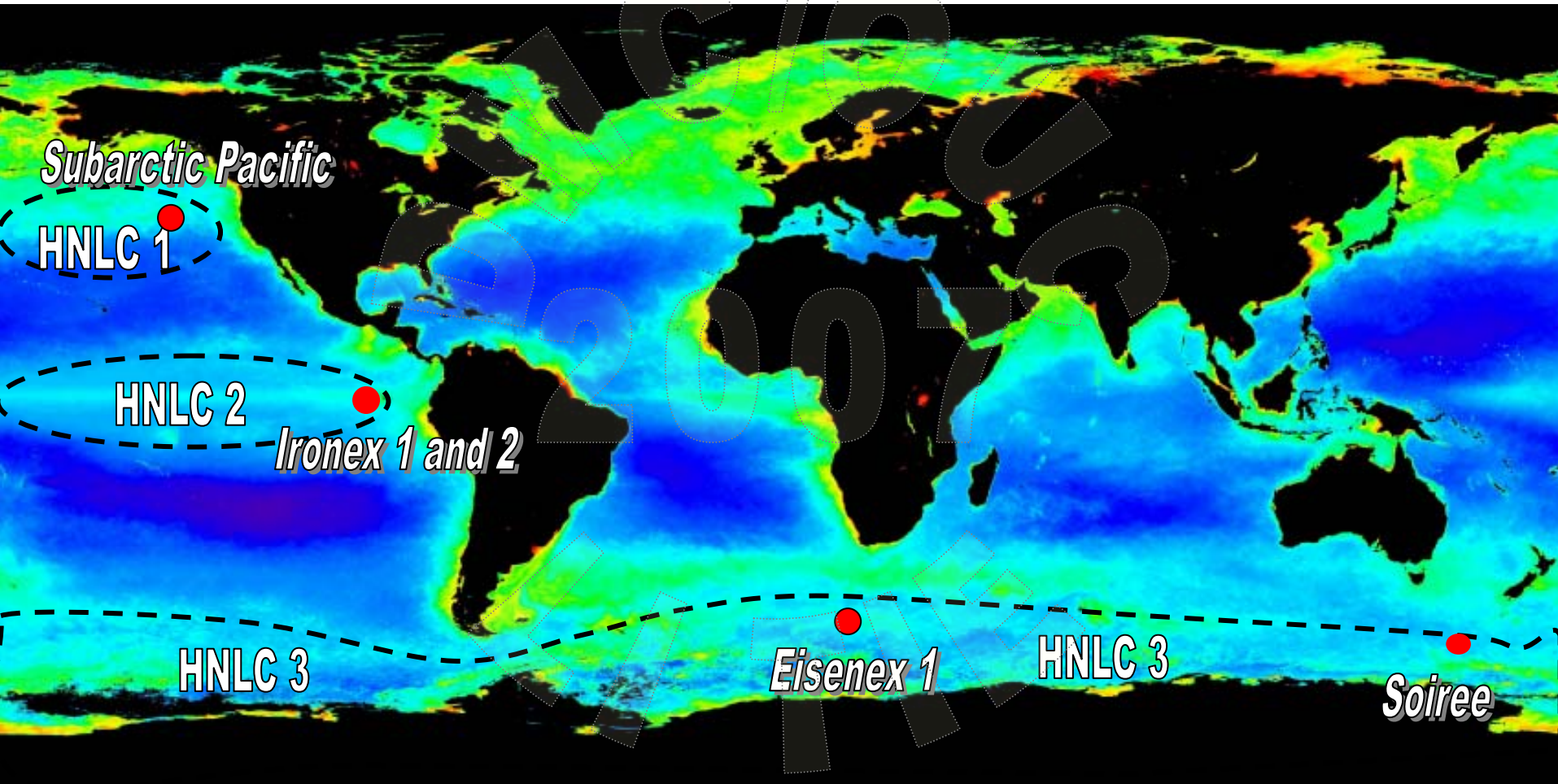
二、微量元素的生物地球化学

4. 铁的生物地球化学

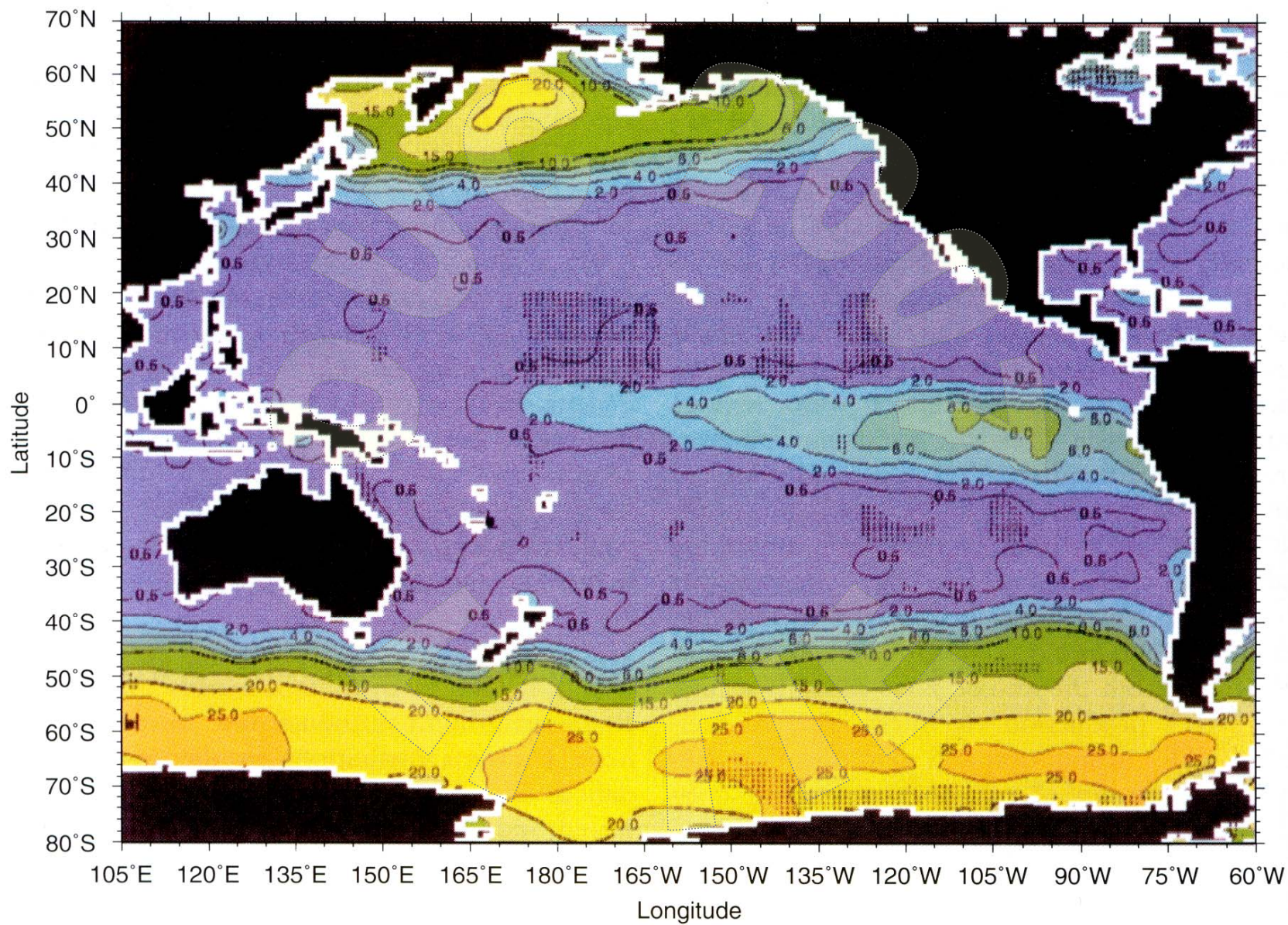
● HNLC海区

超过10%的世界海洋表面海水，包括北太平洋、赤道太平洋和南极附近太平洋的表面海水，主要的植物生长营养盐（硝酸盐、磷酸盐和硅酸盐）以及光是充足的；但浮游植物却是低的，呈现“高营养盐—低生产力”现象。低生产力也显示在低叶绿素上，故这样的海区也成为“高营养盐—低叶绿素”（简写“HNLC”）海区。

High Nutrient – Low Chlorophyll Regions (HNLC)



太平洋年平均硝酸盐浓度 ($\mu\text{mol l}^{-1}$; Conkright et al., 1998)



二、微量元素的生物地球化学

4. 铁的生物地球化学 (P175—176)

● 铁假说 (the iron hypothesis)

铁是电子迁移和酶体系中基本的痕量元素，Martin提出铁假设：“在世界海洋‘高营养盐—低叶绿素（生产力）’的海区，铁的可利用性限制浮游植物生长的比率（单位生长率）。”

铁假说有两个必然结果：

- (1) 铁的可利用性限制了浮游植物对营养盐和碳酸盐的摄入。
- (2) 因为铁限制控制了浮游植物的生长，而从大气中移出 CO_2 ；大气 CO_2 的水平则随铁输送到海表面而变化。

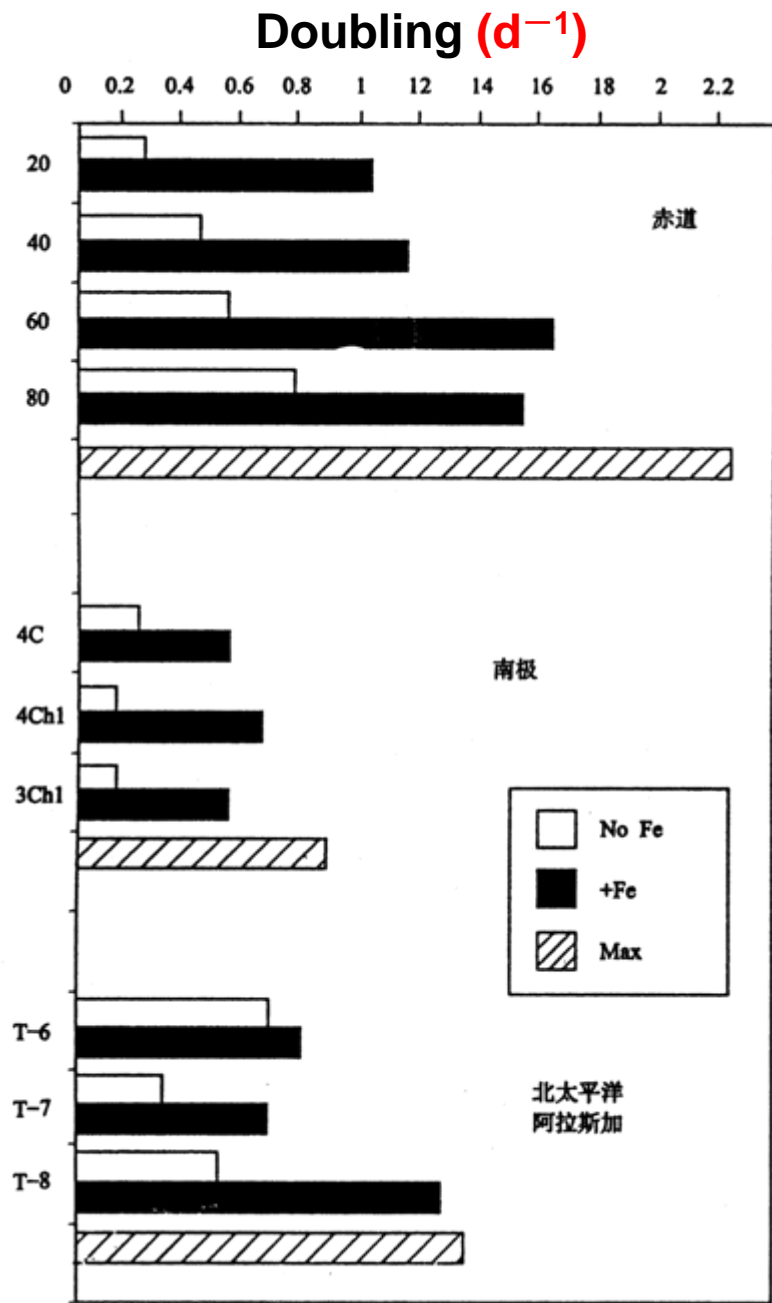
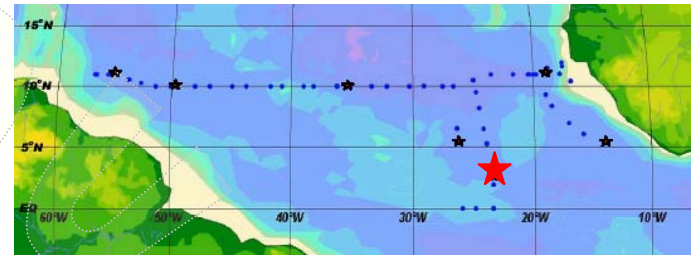
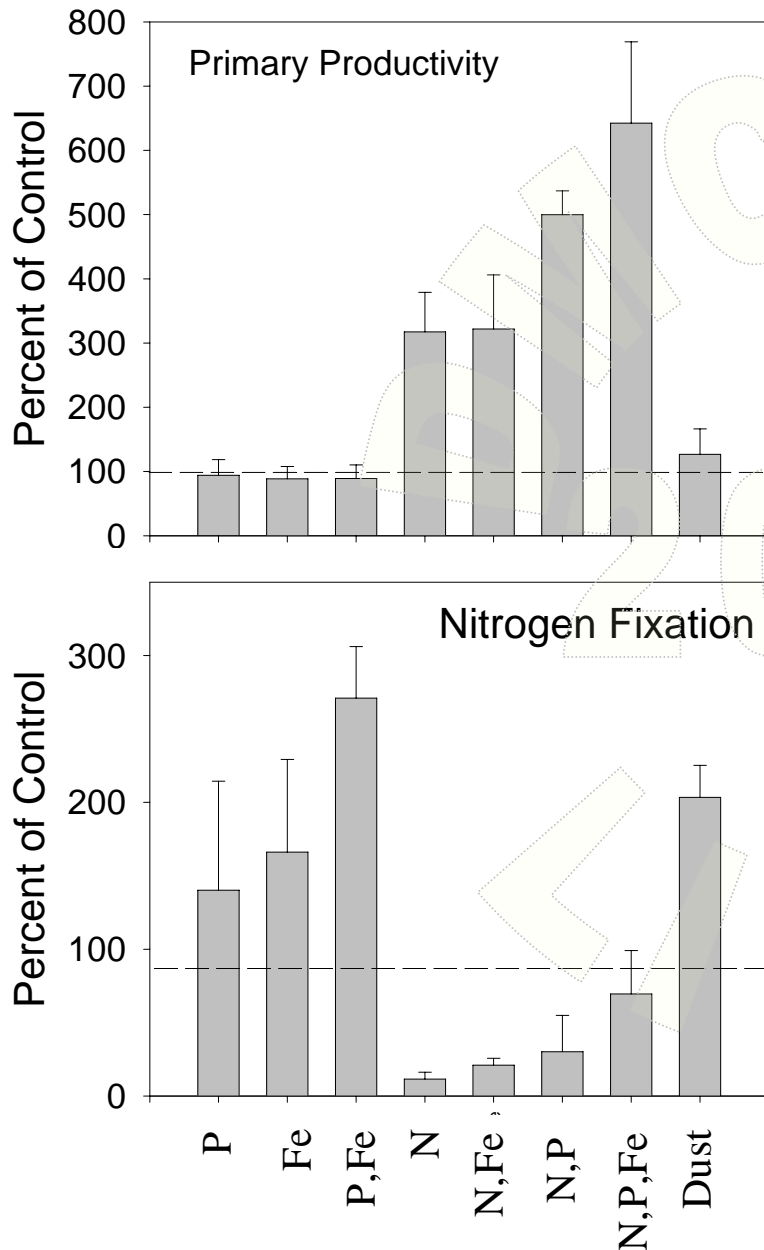


图6.2 北太平洋、赤道太平洋和南太平洋中加入Fe对浮游植物生长的增代时间的影响 (P177)

Effect Saharan dust on Primary Production and Nitrogen Fixation in Tropical Atlantic



Saharan dust can stimulate N₂ fixation

(C. Ridame, M. Mills, M. Davey, J. La Roche, R. Geider)

实验证明：

- ①铁的可利用性。提出了补充和调整HNLC海区中海洋生产力不足的方法；
- ②图6.3再次证明：CO₂历史记录、尘土沉积和Vostok冰核中非海盐大气沉积物等历史记录支持低水平铁加入到海洋可引起海洋生产力的增加和减低大气中CO₂的浓度。

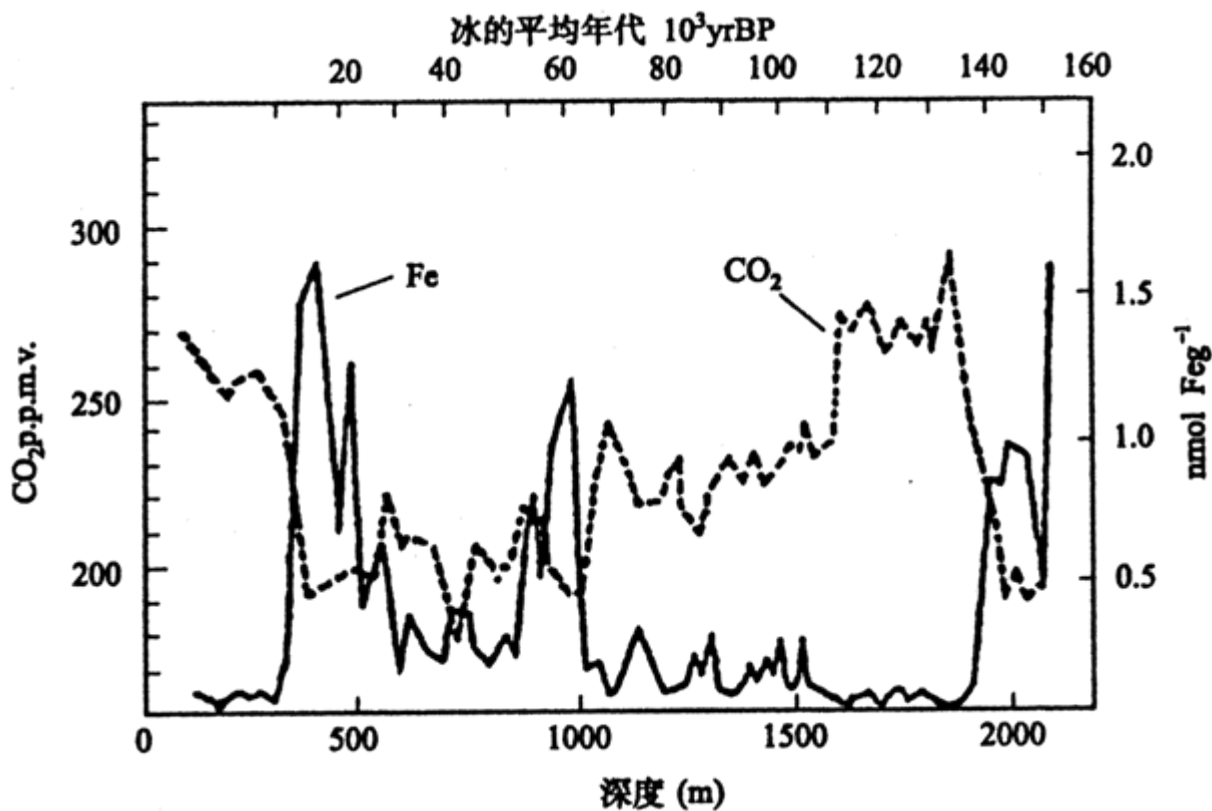
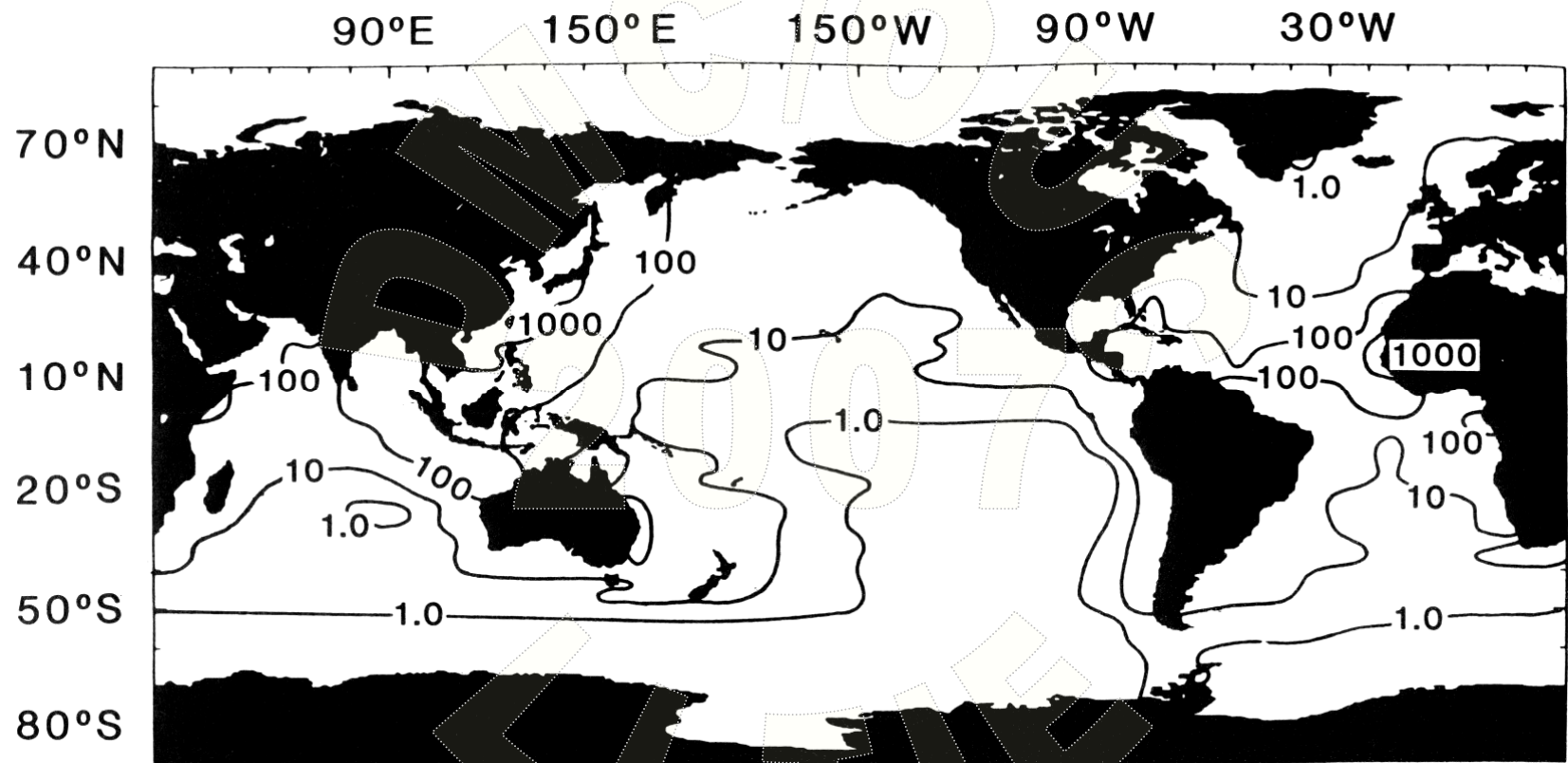


图6.3 大气CO₂、尘土沉积和非海盐大气悬浮物的历史纪录

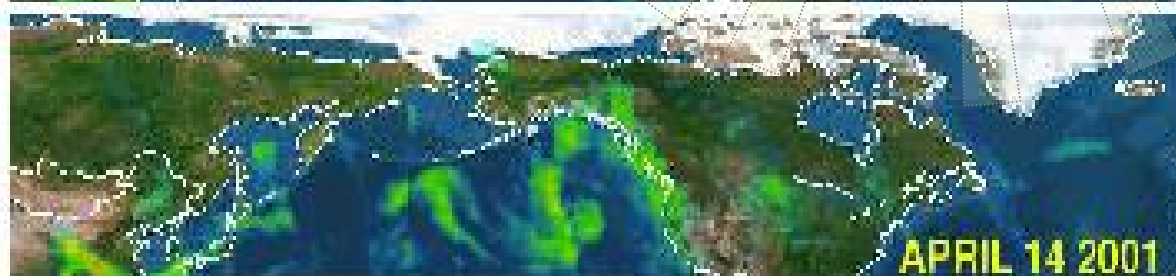
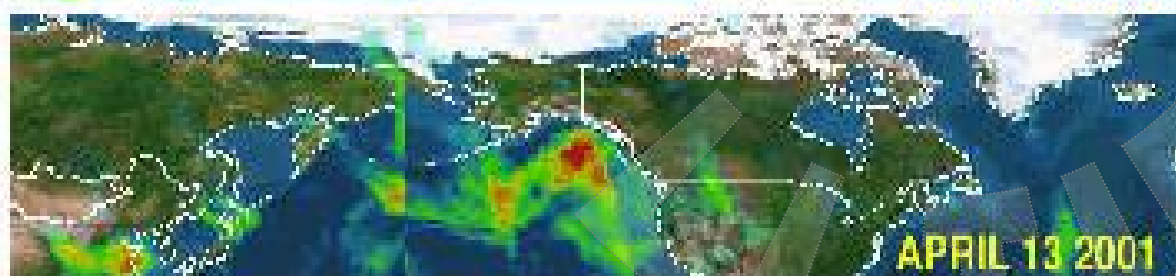
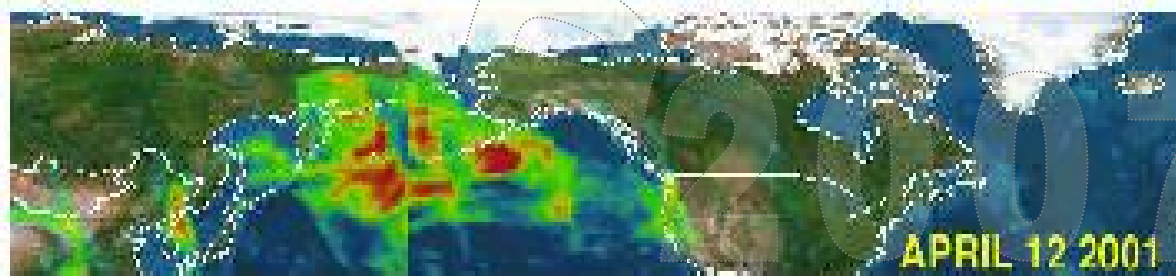
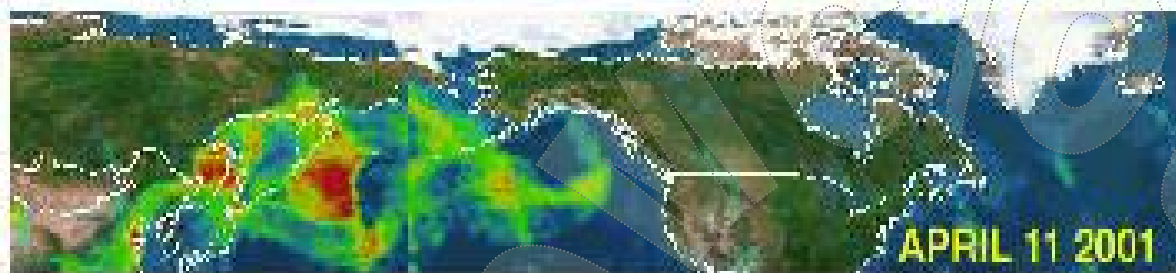
Supply of *iron*



Total **Fe flux** from the atmosphere to the ocean ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$)

(Duce and Tindale, 1991)

Earth Probe TOMS Aerosol Index



Iron rich dust from the Gobi desert fertilized a rapid algae bloom in the North Pacific Ocean in spring 2001.

Two robotic Carbon Explorer floats recorded the rapid growth of phytoplankton in the upper layers after a passing storm had deposited dust from the Gobi Desert.

(Jim Bishop, Berkley)

§ 6.2 海洋重金属污染与对策 (p163—170)

§ 6.4 金属的腐蚀和防腐 (p176—182)