

于炳海

(青岛市教师进修学院)

研究海水化学元素的组成及其分布规律是化学海洋学和地球化学的主要任务之一。V·M·戈德施密特早在1937年提出：“地球化学的任务，一方面是确定组成地球化学成份的数量，另一方面是探寻各种元素分布的规律。”因此，解决这个问题，不但在理论上具有重大意义，而且在实践上也是非常重要的。

一、海水中化学元素组成

关于海水的化学元素组成，W·载特曼^[4]远在1884年就研究过了，J·赖曼和R·弗莱明^[5]所做出的海水主要成份表，直到今天还是化学海洋学的相当可靠的资料。但是他们所研究的只是海水中主要的几种化学元素。1924年F·W·克拉克^[6]也研究了这方面的问题。根据他的分析资料，并经其他学者(B·H·维尔纳斯基，V·M·戈德施密特等)修订和补充后，得到目前公认的海水的主要化学成份表。表中包括化学元素不过40种^[1]。C·B·布鲁也维奇也提出了海水化学元素的组成表和海水基本盐份组成表^[8]，其化学元素总数也不过50种。由于海洋调查事业的蓬勃发展和分析技术的迅速提高，逐渐发现了海水中更多的化学元素。1971年E·D·戈尔德别尔格和W·S·布洛克等人发表了海水的化学元素组成表，其中包括79种化学元素^[7]。1975年报道坪田博行^[3]测出钌(Ru)，维诺格拉多夫^[2]测出锕(Ac)，这样共达81种化学元素。但还有近十

种天然化学元素尚未直接从海水中测出。为此，我们根据上述有关资料和海水中化学元素分布的规律，做出了包括所有天然化学元素的海水组成表(表6)，以供参考。毫无疑问，随着科学技术的飞速发展，将会更多地发现存在于海水里面的化学元素。

二、化学元素在海水中的分布规律

(一) 化学元素分布的半对数曲线

根据前述文献^[1-6]的海水化学元素组成表的数据，以化学元素的原子序数作为横座标，以化学元素在海水中的重量百分比浓度或者摩尔原子/千克(即所谓的分布量或克拉克值)的对数作为纵座标，并且把它们按原子序数为奇数元素和偶数元素的分布量各点分别依次联结起来，便得到化学元素在海水中的分布的半对数曲线，如图1、2所示。这种半对数曲线跟化学元素的地壳克拉克值(据A·E·费尔斯曼)和岩石圈克拉克值(据A·H·维诺格拉多夫)的半对数曲线相似，并且跟地壳同位素分布(据B·B·契尔定采夫)和陆地生物克拉克值(据A·H·维诺格拉多夫)的半对数曲线也相似^[1]。这表明海水中化学元素的组成和分布与地壳、岩石、同位素的变化和生物的活动有着密切的联系。

(二) 化学元素分布的各种规律

从前述文献的图表和有关的资料中，使我们得出一些规律，虽然部分是带有经验性和局限性(限于大洋表层水)，但是随着资料的丰富和精确，将进一步得到补充、修订和证实。

1. 化学元素分布随原子序数的递增而减少的规则

早在19世纪，H·M·门捷列夫就已经发现了自然界里轻元素比重元素占优势的客观现象。

* 承周仲怀、孙秉一老师的帮助，特此感谢。

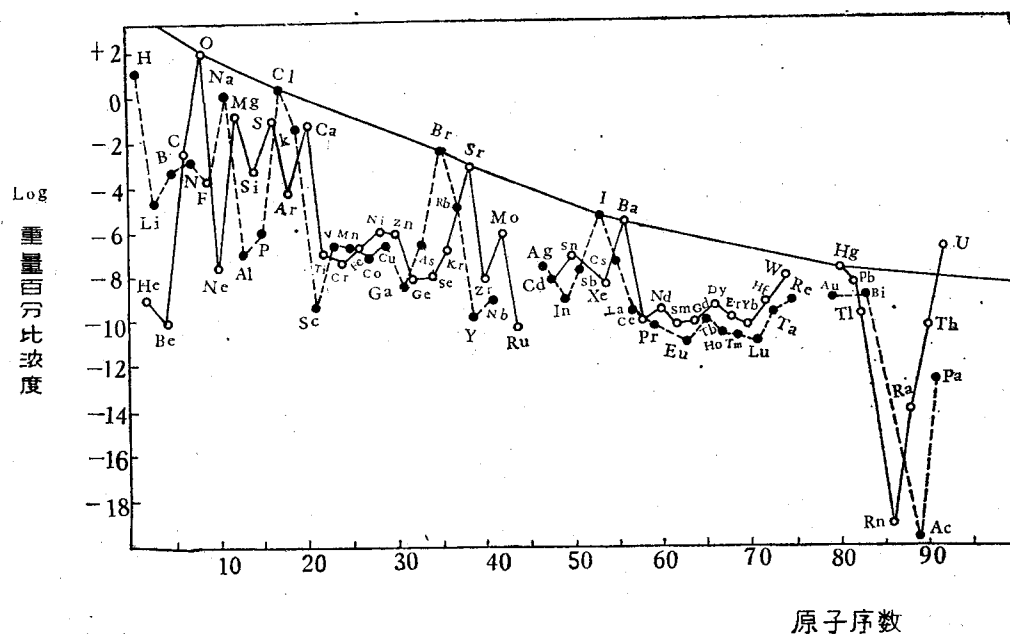


图1 海水中化学元素的重量克拉克值与其原子序数的关系
—○—偶数元素 —·—奇数元素

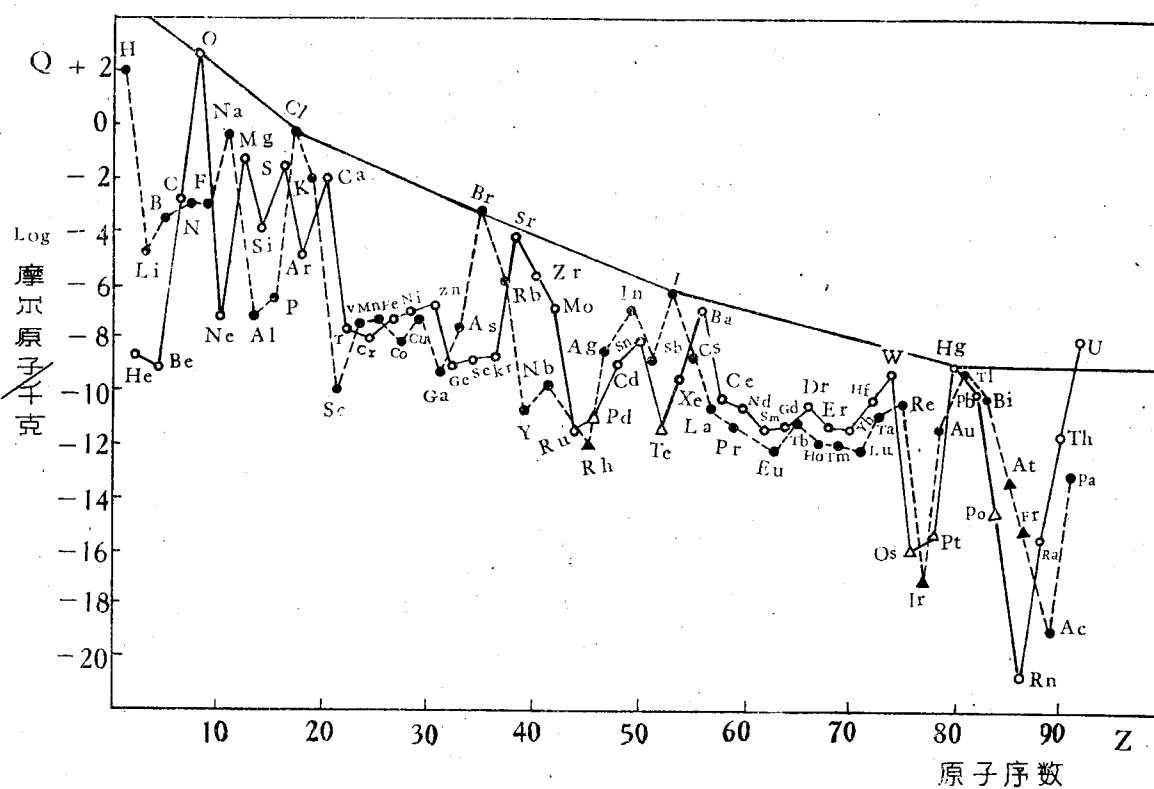


图2 海水中化学元素的原子克拉克值与其原子序数的关系
△ 预测偶数元素 ▲ 预测奇数元素

在27种分布较高的元素中(图1),只有9种元素的原子序数大于27,而小于或者等于27的元素也只有9种,其排列情况见表1。

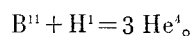
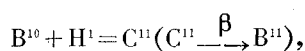
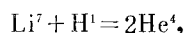
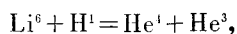
表1

原子序 Z	元 素								
>27	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Br ³⁵	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Mo ⁴²	I ⁵³	Ba ⁵⁶
≤27	He ²	Be ⁴	Ne ¹⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Co ²⁷

由化学元素分布量计算出来的海水平均原子量约为14.87。这个数值相当小,明显地表明海水中轻元素占有极大的部分。若以原子克拉克值来计算,则轻元素更占优势。

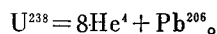
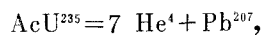
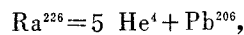
从化学元素分布半对数曲线的变化可以清楚地看出,曲线是由左向右逐渐往下倾斜,这正表明了海水中化学元素的分布是随原子序数的递增而减少。

应该指出,化学元素的分布曲线(图1、2)事实上被许多偏差所破坏,何况尚有不少元素的分布还未知或测定不准确。其中最明显的是锂、铍、硼等化学元素,虽然它们的原子序数和原子量很小,而在海水内的分布量却较低,这可能是由于这些元素的原子核不稳定,早期在星球内部热核反应时损耗的结果。例如:



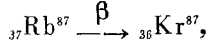
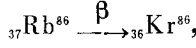
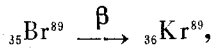
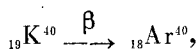
此外,某些重元素在分布曲线上陷落,其结果也

是由于这些元素的原子核不稳定所致,因为放射性蜕变引起它们在海水中分布的异常。例如:



铂系元素或是由于很强的化学惰性和在地壳中含量很少而又分散,它们的密度也非常大(表2),在稍偏碱性(pH=8—8.2)的海水里易沉积于海底等原因,导致它们的分布甚少。

氩和氡两种元素的分布显著的高。其原因,很明显是跟它们的原子结构、化学性质、核反应以及在大气接触海洋表层中的溶解度等有关。由表3看出,氩虽然在水中的溶解度适中,但该元素在大气里的含量却最高(对惰气而言);氡虽然在大气内的含量少,可是在水中的溶解度却较大,根据亨利定律和分配定律的原理,再加上有如下的蜕变反应:



故氩的分布很高,氡的分布也较高。

2. 周期系族元素的分布与其原子序数基本成一定线性关系的变化规律

根据上述有关资料^[1-8],我们如同绘制图2一样选取座标,而按照周期系各主族和副族分别做出周期系族元素分布量的半对数曲线,见图3。从图3明显地看出各主族和副族的化

表2

性 质	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
外层电子构型	4s ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
共价半径 Å	1.32	1.34	1.37	1.33	1.35	1.38
电离势 e·v	7.5	7.7	8.33	8.7	9.2	8.96
密 度	12.30	12.42	12.03	22.7	22.65	27.45
地壳中含量 (%)	5×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶

表 3

性 质	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
最外层电子结构	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶	6s ² 6p ⁶
原子半径 Å	—	1.60	1.91	2.00	2.20	—
密度 (g ^{QS} -g/L) (N. T. P)	0.1785	0.9002	1.7809	3.708	5.851	9.73
电离势 e·v	24.58	21.559	15.775	13.996	12.127	10.743
溶解度 ml/lH ₂ O 20°C	13.8	14.7	37.9	73	110.9	—
干空气中的 平均含量	重量(%) 7×10 ⁻⁵ 体积(%) 5×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³ 1.8×10 ⁻³	1.286 0.932	3×10 ⁻⁴ 1×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁵ 9×10 ⁻⁶	— —

学元素以及惰性气体，它们的分布与其原子序数基本上都成一定线性关系：

$$Q = kZ + b \quad (1)$$

式中， Q 为海水化学元素分布（摩尔原子/千克）的对数； k 为斜率（负值）； Z 为化学元素的原子序数； b 为纵截距。

若以各族在周期表的位置看，直线的倾斜呈现一定的规律性：主族有自左向右其斜率增大的趋势；副族也有这种趋势，而且倾斜程度更加明显，这从表 4 的斜率 k 值也看得出来。其中硼族、碳族和氮族元素的分布曲线均为一折线（图 3-Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ）；硼铝镓、碳硅锗和氮磷砷各线段都为一直线，与碱金属、碱土金属和卤素等主族元素的分布曲线相似（图 3-I、II、VII），它们的斜率也接近。可是镓、铟、铊、锡、铅和铋各线段都与其相应副族元素的分布曲线相似，它们的斜率也接近，这种相似性表明了这些化学元素有相似的性质——“两性”特征，这些元素是在周期表（长表）里自左下往右上由金属性元素向非金属性元素过渡的“中间地带”。因此，这几族化学元素的分布曲线产生了“拐点”——镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)等。

3. 元素分布与其原子核“壳层结构理论”的关系

从图 1 和图 2 看出海水中化学元素的分布还有一个大致依碱土金属元素为“转折点”的高低起伏变化，在碱土金属元素原子序位置以前出现高分布（如钠、氯、钾、铷、碘等），以

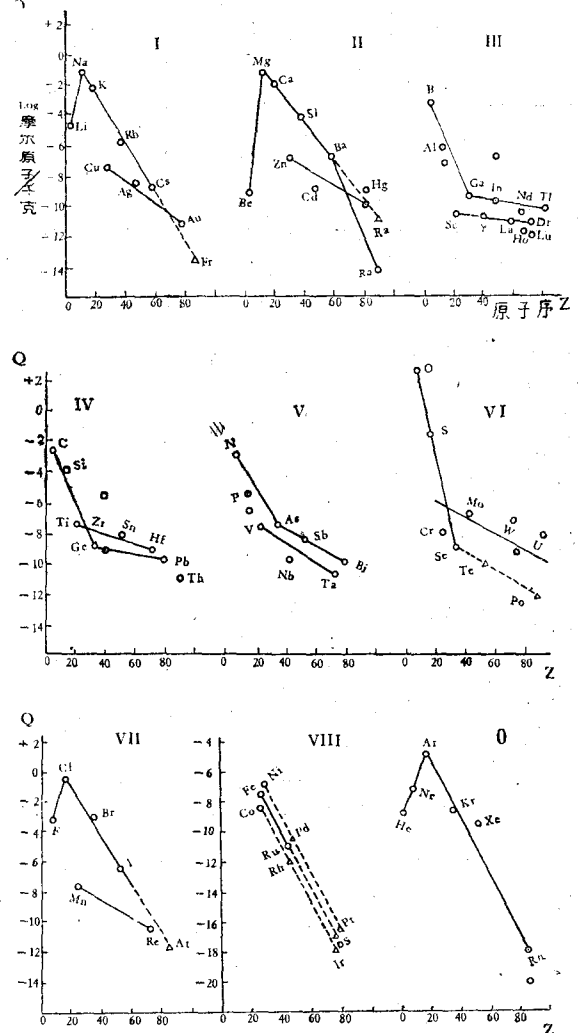


图 3 周期系族元素分布规律

.....△..... 预测元素的分布

—○— 维诺格拉多夫的数据

后出现低分布（如硅、磷、钪、钇、镧等）。

表 4

主 族	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	0
k 值	-0.17	-0.13	-0.23	-0.22	-0.16	-0.44	-0.17	-0.19
b 值	+0.6	+0.4	-2.4	-1.6	-1.8	+5.2	+2.6	-1.5
k 值			-0.011	-0.02	-0.053	-0.071		
b 值			-9.0	-8.4	-5.7	-6.9		
副 族	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	I _B	II _B	VIII
k 值	-0.01	-0.036	-0.065	-0.053	-0.061	-0.08	-0.05	-0.19
b 值	-10.4	-6.8	-6.2	-4.8	-6.2	-5.2	-5.4	-2.2 -3.4 -1.6 Fe Co Ni

表 5

“转点”元素	Mg	Ca	Sr	Ba	Hg
核内中子数	12	20	50	82	120
质子数 Z	12	20	38	56	80
ΔZ	2×3 6×3 6×3 8×3				

这些“转点”元素反映了“差三规则”（表 5），这跟矿物学家 R·松德尔和 P·尼格里所指出的“差六规则”恰似，也反映了地球化学家 A·E·费尔斯曼的“四倍规则”^[1]。高分布元素氧和碱土金属属于 4q 类型，碱金属和卤素属于 4q+3 类型；低分布元素多半属于 4q+1 或者 4q+2 类型。另外，这些“转点”元素加上氧元素（质子数=中子数=8），它们各自的质子数或中子数恰好符合原子核“壳层结构理论”，形成最稳定原子核的质子数或者中子数：2，8，20，50，82，126。这证明海水中化学元素的分布与其原子核的结构有着密切关系，这种关系有待深入研究。

三、海水中化学元素

分布的应用

海水中化学元素的分布除了用来计算海洋化学资源和鉴别水团研究海洋变化之外，还可以做如下应用的尝试：

（一）预知未测到的海水中化学元素及其

含量

由于海水中化学元素的分布曲线跟地壳、岩石等克拉克曲线十分相似，完全可以断定陆地上存在的所有化学元素在海水里也都存在，而且还可以推算出在海水里目前尚未测到的化学元素分布的含量范围。如在图 3—I 中把主族直线延伸（虚线），则钫(Fr)的含量可知不超过 10^{-14} （摩尔原子/千克）。同理可推算出砹(At)的含量在 1.4×10^{-12} 以下。根据化学元素的性质和分布变化规律的分析，在图 3-VI 中主族直线不应延伸，而应从硒(Se)开始“转折”，跟砷锑铋和锰镉铟的线段相似，于是作出硒碲钋线（虚线），这便可以推算出海水里碲(Te)和钋(Po)的可能含量分别为 $\sim 10^{-11}$ 和 $< 10^{-13}$ 。实际上因钋的放射蜕变其含量会更低一些。同理可以推知铂系元素的含量可能分别为：

钌(Ru) $\sim 7 \times 10^{-12}$ ；铑(Rh) $\sim 4 \times 10^{-13}$ ；
钯(Pd) $\sim 3 \times 10^{-11}$ ；

锇(Os) $\sim 1 \times 10^{-17}$ ；铱(Ir) $\sim 2 \times 10^{-18}$ ；铂(Pt) $\sim 3 \times 10^{-17}$ 。以此为依据，我们做出了包括所有天然化学元素的海水组成表（表 6）。

（二）计算海水年龄

根据图 1 和表 6 海水中化学元素的分布和海水中同位素组成的稳定性，若测得某元素同位素的相对丰度，便可按照核子地质年代学有关的公式计算出海洋（或者海水、水团）的年龄。例如，我们根据同位素氩(Ar^{40})是惰性气体，并且在海水中含量较高；同位素钾(K^{40})是碱

表 6

海水化学元素组成表

(单位: 摩尔原子/千克 C 1‰ = 19.00)

元 素	规律推算	实验测定	元 素	规律推算	实验测定	元 素	规律推算	实验测定
H	1.1×10^2	1.1×10^2	Ge	2.3×10^{-9}	9.4×10^{-10}	Eu	8.1×10^{-12}	6.3×10^{-13}
He	2.0×10^{-9}	1.7×10^{-9}	As	8.3×10^{-8}	3.4×10^{-8}	Gd	8.1×10^{-12}	4.3×10^{-12}
Li	2.0×10^{-5}	2.1×10^{-5}	Se	1.8×10^{-10}	1.1×10^{-10}	Tb	7.8×10^{-12}	8.6×10^{-12}
Be	6.0×10^{-10}	6.5×10^{-10}	Br	8.0×10^{-4}	8.2×10^{-4}	Dy	7.4×10^{-12}	5.4×10^{-11}
B	2.8×10^{-4}	4.1×10^{-4}	Kr	4.6×10^{-9}	2.3×10^{-9}	Ho	7.2×10^{-12}	5.3×10^{-12}
C	1.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	Rb	2.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}	Er	7.1×10^{-12}	5.2×10^{-12}
N	1.3×10^{-3}	1.0×10^{-3}	Sr	4.0×10^{-5}	8.9×10^{-5}	Tm	6.9×10^{-12}	3.2×10^{-12}
O	5.0×10^2	5.4×10^2	Y	1.6×10^{-11}	1.1×10^{-11}	Yb	6.7×10^{-12}	4.5×10^{-12}
F	7.0×10^{-4}	6.7×10^{-4}	Zr	5.8×10^{-9}	5.3×10^{-10}	Lu	6.6×10^{-12}	5.6×10^{-13}
Ne	5.0×10^{-8}	5.8×10^{-8}	Nb	1.7×10^{-9}	1.0×10^{-10}	Hf	4.1×10^{-10}	$< 4.4 \times 10^{-11}$
Na	1.6×10^{-1}	4.7×10^{-1}	Mo	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	Ta	1.2×10^{-11}	1.6×10^{-11}
Mg	6.9×10^{-2}	5.2×10^{-2}	Tc			W	1.9×10^{-9}	5.3×10^{-10}
Al	5.4×10^{-6}	3.6×10^{-7}	Ru	$\sim 7.0 \times 10^{-12}$	6.9×10^{-12}	Re	1.7×10^{-11}	4.2×10^{-11}
Si	2.1×10^{-5}	1.0×10^{-4}	Rh	$\sim 4 \times 10^{-13}$		Os	$\sim 1 \times 10^{-17}$	
P	6.3×10^{-5}	2.8×10^{-7}	Pd	$\sim 3 \times 10^{-11}$		Ir	$\sim 2 \times 10^{-18}$	
S	1.4×10^{-2}	2.7×10^{-2}	Ag	1.4×10^{-9}	2.7×10^{-9}	Pt	$\sim 3 \times 10^{-17}$	
Cl	2.0×10^{-1}	5.3×10^{-1}	Cd	1.6×10^{-8}	8.7×10^{-10}	Au	3.0×10^{-12}	4.9×10^{-11}
Ar	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-5}	In	1.6×10^{-10}	2.4×10^{-11}	Hg	4.0×10^{-10}	9.7×10^{-10}
K	3.5×10^{-3}	9.8×10^{-3}	Sn	4.0×10^{-10}	6.6×10^{-9}	Tl	6.3×10^{-11}	4.8×10^{-10}
Ca	9.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	Sb	4.0×10^{-9}	2.4×10^{-9}	Pb	1.0×10^{-10}	1.4×10^{-10}
Sc	2.5×10^{-11}	8.7×10^{-11}	Te	$\sim 2.6 \times 10^{-11}$		Bi	7.9×10^{-11}	9.3×10^{-11}
Ti	2.5×10^{-8}	2.0×10^{-8}	I	4.0×10^{-7}	4.6×10^{-7}	Po	$< 1.4 \times 10^{-13}$	
V	2.1×10^{-8}	3.8×10^{-8}	Xe	1.7×10^{-12}	3.7×10^{-10}	At	$< 1.4 \times 10^{-12}$	
Cr	1.2×10^{-9}	9.4×10^{-9}	Cs	1.6×10^{-4}	2.2×10^{-4}	Rn	1.4×10^{-18}	2.6×10^{-21}
Mn	1.9×10^{-8}	3.5×10^{-8}	Ba	1.3×10^{-7}	1.4×10^{-7}	Fr	$< 6.5 \times 10^{-15}$	
Fe	7.2×10^{-8}	5.2×10^{-8}	La	1.1×10^{-11}	2.1×10^{-11}	Ra	9.1×10^{-12}	4.3×10^{-16}
Co	3.0×10^{-9}	6.6×10^{-9}	Ce	1.3×10^{-11}	7.0×10^{-11}	Ac	3.2×10^{-11}	9.3×10^{-22}
Ni	1.2×10^{-7}	1.2×10^{-7}	Pr	3.2×10^{-12}	4.2×10^{-12}	Th	2.7×10^{-12}	2.1×10^{-12}
Cu	3.0×10^{-8}	4.6×10^{-8}	Nd	8.7×10^{-12}	2.0×10^{-11}	Pa	2.4×10^{-12}	8.4×10^{-14}
Zn	1.3×10^{-7}	1.5×10^{-7}	Pm			U	2.1×10^{-12}	1.2×10^{-8}
Ga	3.0×10^{-10}	4.2×10^{-10}	Sm	8.3×10^{-12}	3.2×10^{-12}			

金属, 其离子不易在海水里沉淀, 而且半衰期很长, 故使用氩钾法^[2]。该法的年龄计算公式如下:

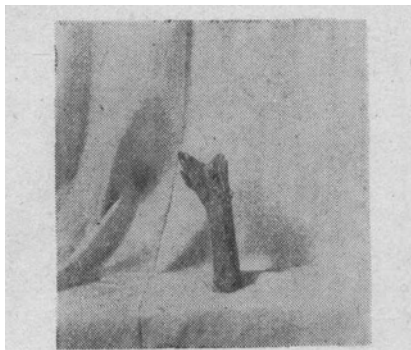
$$\frac{\text{Ar}^{40}}{\text{K}^{40}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda\beta} [e^{(\lambda_e + \lambda\beta)t} - 1] \quad (2)$$

式中, λ_e 为 K^{40} 的电子捕获常数 $= 0.557 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$; $\lambda\beta$ 为 K^{40} 的 β 衰变常数 $= 4.72 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$; e 为自然对数的底; t 为地质年龄 (对于海洋即海水年龄); $\text{Ar}^{40}/\text{K}^{40}$ 为相应

同位素的原子比 (或重量比)。我们使用的是重量比。

从 Г·弗里德林哲尔、ДЖ·肯涅迪和 ДЖ·米列尔的自然界同位素表^[2] 查得相对丰度: Ar^{40} ——99.6%, K^{40} ——0.0118%, 由图 1 或表 6 可知 Ar 的含量为 4.386×10^{-1} 毫克/千克, K 的总含量为 3.802×10^2 毫克/千克。于是求得:

(下转35页)



照片 1



照片 2

个较长时期的剥蚀作用，在山麓部位可以看到黄土台地地形。钻孔揭露，全新世海相地层以下普遍下覆黄土层。这套地层在距市区 5 公里的海岛——刘公岛上可以看到。第二，全新世海相地层与下覆黄土之间，普遍发育有 2 米至 3 米的砾石层。这说明晚全新世初海侵幅度

大，进程快，之后渐趋于稳定状态。第三，双岛港埋藏古树与陶器的层位，大致与砾石层的层位相当，是在海侵进度较快的条件下被淹埋的，其时代大约在 6,000—7,000 年前。第四，就胶东半岛新石器时代遗址的分布来看，大部分集中在滨海地区，这除了说明滨海易于采集食物之外，也存在这样一种可能：古人类生活的广大滨海区被海水淹没而被迫内迁，使居住点相对集中。

近代海岸线相对稳定，并略有下降的趋势。由于植被破坏，水土流失，海侵形成的港湾沟汊被淤，海岸明显退缩，所以近岸岛屿与陆地相连接。资料是：1. 丁家港 200 年前港深水阔，可容大船，曾于杨郡集开设商埠……，近因海口退缩，大船不能近岸，交通梗阻。

2. 乳山口旧址在安家西港，名泊船湖¹⁾，水很浅，大潮船才能出入，后移于旗杆石，再移于乳山西口英石山下²⁾。

3. 据传说威海双岛港 40 年前最大高潮线在鹿道口，今已后退一公里。

4. 据顾炎武《山东考古录》附图载称：荣城县馍邹岛、褚岛均为近海岛屿，而今二岛均与陆地相连，并有公路可通。

1) 据《莱阳县志》清康熙十七年本，民国廿四年纂修。

2) 据《宁海州志》清同治本。

(上接 29 页)

$$\frac{Ar^{40}}{K^{40}} = \frac{4.386 \times 10^{-1} \times 99.6\%}{3.802 \times 10^2 \times 0.0118\%}$$

$$\approx 0.9734$$

代入年龄公式 (2) (或者根据此值查有关图表^[2]) 便计算出海水年龄:

$$t = 4.4 \times 10^9 \text{ 年}$$

即 44 亿年。此值恰好与 C·C·帕特森等人和增田彰正等人计算的地球年龄都十分相近^[2]。

参 考 文 献

[1] 南京大学地质系编, 1961. 地球化学. 科学出版社。

[2] 中国科学院贵阳地球化学研究所编译, 1977. 简明地球化学手册. 科学出版社。

[3] 坪田博行, 1975. 海洋における微量元素の分布. 海洋讲座(6)海洋无机化学. p. 59—60。

[4] Dittmar, W., 1884. Physics and Chemistry. Vol. 1.

[5] Lyman, J. and R. Fleming, 1940. J. Mar. Res. III, IV. 2.

[6] Clarke, F. W. 1924. U. S. Geol. Survey. Bull. № 770, 841pp.

[7] Goldberg, E. D., Broecker, W. S., Gross, M. G. and K. K. Turekin, 1971. Chapter. Five Marine Chemistry. p. 139—140.

[8] Бруевич, С. В. 1948. Элементарный Состав Воды Мирового Океана. Труды Института Океанологии АН СССР. Том. 11, 21.