

海洋中液-固界面作用的分形研究*

II. 混合交换剂表面分维的加和性规律 和非加和性规律研究

刘莲生 张正斌 杨长春 管清录 王超英
(青岛海洋大学化学系, 266003)

郭 国 霖
(北京大学化学系, 100871)

摘要 用 SAXS 方法验证了海洋化学液-固界面研究中一些混合交换剂体系的分维分别具有加和性和非加和性规律。实验测得: 针铁矿/蒙脱石、水锰矿/无定形氧化铁、 $\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ /无定形氧化铁等混合交换剂体系的表面分维对混合百分率具有线性加和性; 而高岭石/无定形氧化铁、无定形氧化铁/蒙脱石、 $\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石、 $\delta\text{-MnO}_2$ /氧化铁凝胶等混合交换剂具有非线性加和性。上述诸体系在海水介质中平衡一年后, SAXS 测定的表面分维皆具有非线性加和性, 或非线的程度有所增加。

关键词 海洋液-固界面 混合交换剂表面分维 加和性规律

目前有关海水中微量元素与固体粒子液-固界面交换作用的热力学研究, 绝大多数是单一交换剂体系, 但人们已重视对混合交换剂体系的研究, 并尝试建立混合交换剂体系的理论, 特别是有关混合交换剂体系线性加和性和非线性加和性的研究更为人们所注目^[2,4-9,11-13]。但迄今有关这方面的工作大多数比较零散, 本文试图作较系统的“固-液分配系数(D)与质量百分比(%)之间线性加和性”问题的实验研究, 设计了二十几个体系进行了大量验证, 并作了定量的理论探讨。将“SAXS 法测定固体交换剂的分维”的研究成果^[3]推广到混合交换剂体系, 研究其混合百分率对表面分维是否具有线性加和性, 进而将“表面分形法”与“液-固分配系数(D)法”作对比, 观察它们是否一致。此种对比研究文献上未见有报道。

本文将报道上述两类方法的较大量的实验结果, 以及它们的对比结果。

一、“固-液分配系数-质量百分比”作图法

交换率 E (%)、交换量(\bar{n})和固-液分配系数(D)的定义参见文献[1], 例如固-液分配

* 国家自然科学基金资助项目, 49176271 号。本文实验部分主要取自两篇论文: (1) 管清录, 1990, 分形在海洋化学上应用, 青岛海洋大学海洋化学硕士论文, 导师张正斌教授等; (2) 杨长春, 1990, 海水中微量金属固/液界面作用台阶型 pH 曲线及混合交换剂的加和性与非加和性研究, 青岛海洋大学海洋化学博士论文, 导师张正斌教授等。

接受日期: 1991 年 6 月 28 日。

系数(D)定义为:

$$D = \frac{\text{已被交换在交换剂上的金属离子的量}}{\text{未被交换遗留在溶液中的金属离子的量}} \quad (1)$$

最后由文献[2]中公式(5)或文献[1]中公式(10—344),在 $K'_i \ll a_H^m$ 时得:

$$D_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{\mathcal{K}_{(j)i} T_{R(j)} a_M^{i-1}}{a_H^m}}{S_i} \quad (2)$$

式中, S_i 代表 M 的溶解形式^[1], 由已知的溶液络合物的稳定常数和活度系数算得; $\mathcal{K}_{(j)i}$ 为混合交换剂体系的平衡常数^[2]:

$$\begin{aligned} iM + R_{(j)}H_m &\rightleftharpoons R_{(j)m}M_i + mH \\ \mathcal{K}_{(j)i} &= \frac{[R_{(j)m}M_i]a_H^m}{a_M^i [R_{(j)}H_m]} \end{aligned} \quad (3)$$

假若(1)研究体系为二元混合交换剂体系,(2) $m = 1$, (3)当研究元素为海水中微量元素时,交换量小,则有 $T_{R(j)} \approx [R_{(j)}H_m]$, $i = 1$, 那么由式(2)得:

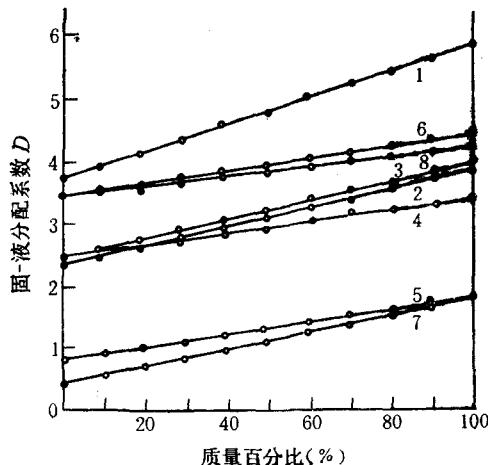


图 1 一些体系的 D -质量百分比(%)
的线性加和性

Fig. 1 Relationship between D and mass percentage (%) on several system—the linear additivity

1. 针铁矿/蒙脱石体系(横坐标前一组分为变量, Zn: 2mg/L, pH = 5.30); 2. 水锰矿/针铁矿体系(Zn: 2mg/L, pH = 5.30); 3. δ -MnO₂/针铁矿体系(Zn: 2mg/L, pH = 5.30); 4. γ -MnOOH/针铁矿体系(Zn: 2mg/L, pH = 5.30); 5. 蒙脱石/伊利石体系(Zn: 2mg/L, pH = 7.30); 6. δ -MnO₂/am·氧化铁体系(Zn: 2mg/L, pH = 6.40); 7. γ -MnOOH/am·氧化铁体系(Zn: 2mg/L, pH = 6.40); 8. 水锰矿/am·氧化铁体系(Zn: 2mg/L, pH = 6.40)。

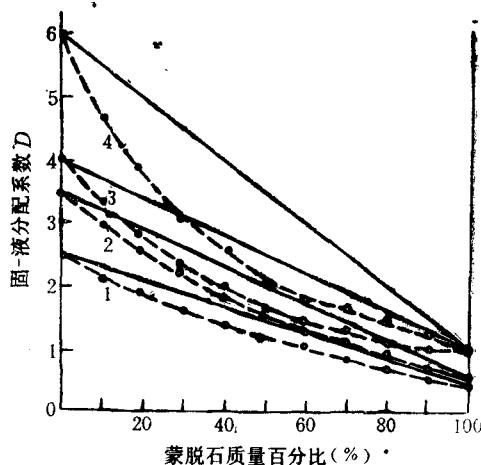


图 2 蒙脱石/无定形氧化铁体系的 D -质量
百分比(%)
的非线性加和性, 下弯型

Fig. 2 The non-linear additivity for the relation between D and mass percentage (%) on montmorillonite/amorphous ferric oxide (Zn: 2mg/L, pH = 7.30), Downturn type
海水浸泡时间: 1.30 天; 2.3 个月; 3.半年; 4.一年。

$$D_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^I \mathcal{K}_{(1)i} a_M^{i-1} T_{R(1)} / a_H + \sum_{i=1}^I \mathcal{K}_{(2)i} a_M^{i-1} T_{R(2)} / a_H}{S_i} \quad (4)$$

再设总交换量为 T_R 的体系中 j 种交换剂量的百分数为 f_j ;

$$f_j = T_{R(j)} / T_R \quad (5)$$

则得^[10]:

$$D_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^J f_j D_j \quad (6)$$

因此，“ $D_{\text{mix}}-f_j$ ”关系是线性的。同理可证得交换率 $E(\%)-f_j$ 关系并非线性。所以用“固-液分配系数(D)-质量百分比(f_j)关系图”来研究实验体系是否具有线性加和性是比较科学的。

实验方法与文献[2]类同。主要实验结果参见图 1—图 4。

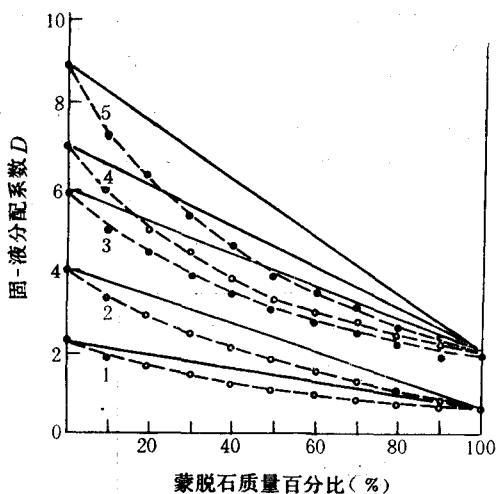


图 3 蒙脱石/ δ -MnO₂ 体系的 D -质量百分比(%) 的非线性加和性 ($Zn: 2\text{mg/L}$, $pH = 6.30$), 下弯型

Fig. 3 The non-linear additivity for the relation between D and mass percentage (%) on montmorillonite/ δ -MnO₂ ($Zn: 2\text{mg/L}$, $pH = 6.30$), downturn type
海水浸泡时间: 1.30 天; 2.2 个月;
3.3 个月; 4.半年; 5.一年。

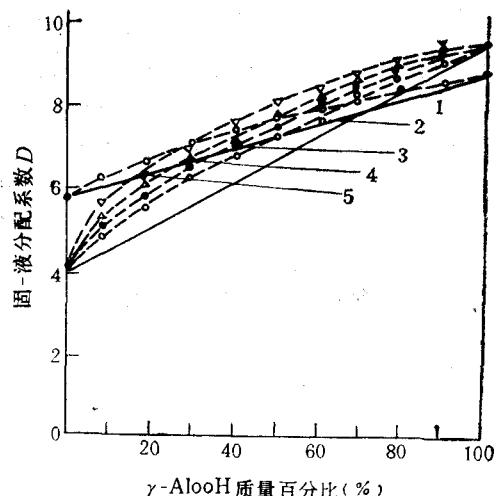


图 4 γ -AlOOH/蒙脱石体系的非线性加和性 ($Zn: 2\text{mg/L}$, $pH = 6.60$), 上弯型

Fig. 4 The non-linear additivity for the relation between D and mass percentage (%) on γ -AlOOH/ montmorillonite ($Zn: 2\text{mg/L}$, $pH = 6.60$), upturn type
海水浸泡时间: 1.30 天; 2.2 个月;
3.3 个月; 4.半年; 5.一年。

1. 图 1 所示对一些体系的固-液分配系数 D -质量百分比关系图具有很好的线性加和性, 与文献[2]中图 2 所示的结果一致。可见线性加和性在较多的一些体系中客观存在。

2. 图 2 和图 3 指出蒙脱石/无定形氧化铁、蒙脱石/ δ -MnO₂ 两混合交换剂体系的 D -质量百分比关系呈非线性(下弯型)关系, 且下弯程度随在海水中浸泡时间的增长而增大。这是本文较前文[2, 4—6]有所进展之点。

3. 图 4 是 γ -AlOOH/蒙脱石混合交换剂体系的 D -质量百分比关系的另一类型线性

加和性即上弯型关系，上弯程度亦随在海水浸泡时间的增长而增大。这说明两类交换剂混合时出现了协同效应(上弯型)和反协效应(下弯型)。这在文献[2]乃至国际文献上均未见报道。

4. 上述“2”和“3”的“弯曲程度随在海水中浸泡时间增长而增大”的规律与文献[2]中图6的结果一致。出现协同效应上弯型与反协效应的下弯型两者在这一点上类同。都说明混合交换剂之间不是简单的理想混合，两交换剂之间产生了新的较强的化学作用，致使结果为非线性加和。这一结论与“理想溶液”混合时的结果类同。

5. 本文以上结果可归纳为三类，(1)线性加和性；(2)下弯型非线性加和性；(3)上弯型非线性加和性。即发生理想混合，协同效应和反协效应三种情况，这是目前文献报道的最系统和规律性最完整的实验结果。比文献[2]又发展了一大步。

二、“表面分维 \mathcal{D} -质量百分比”作图法

用 SAXS 法测定固体交换剂的分维已在本系列研究 I 中报道^[3]。故原理、实验方法和步骤不再重复。文中所述“干样”指用我们正常的通用方法制备的交换剂^[14]；“湿样”指在海水介质中浸泡一定时间(例如一年)，之后过滤，自然干燥，粉碎到一定粒径后备用。

本文测量了高岭石/无定形氧化铁、针铁矿/蒙脱石、水锰矿/无定形氧化铁、 $\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿、蒙脱石/无定形氧化铁等混合交换剂体系的干样和湿样， $\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石混合交換剂体系干样的表面分维 \mathcal{D} ，实验测得的“ \mathcal{D} -质量百分比”关系图如图 5—7 所示。

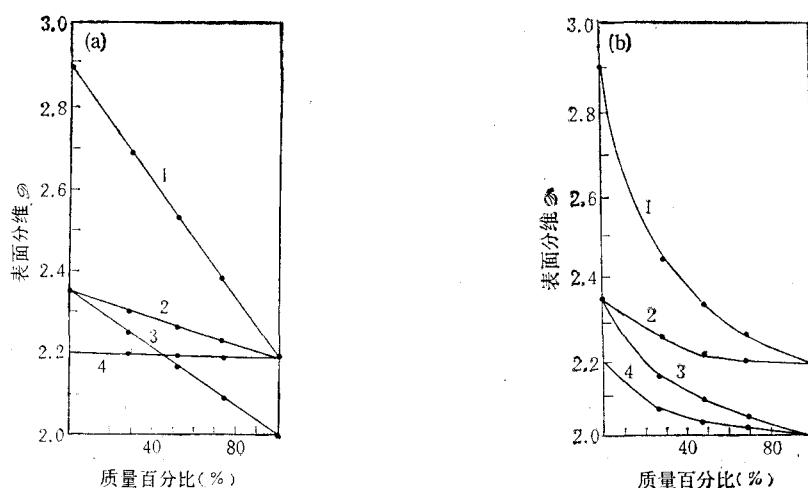


图 5 一些混合交换剂体系的 \mathcal{D} -质量百分比(%)的线性加和性(a)和非线性加和性(b)(下弯型)

Fig. 5 The linear additivity for relation between \mathcal{D} and mass percentage (%) on several exchanger mixtures

(a) 1. 无定形氧化铁/水锰矿体系，干样，以前者计百分比(下同)；2. $\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿体系；3. 蒙脱石/针铁矿体系；4. 无定形氧化铁/ $\delta\text{-MnO}_2$ 体系。(b) 1. 无定形氧化铁/水锰矿体系；2. $\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿体系；3. 蒙脱石/针铁矿体系；4. 蒙脱石/ $\delta\text{-MnO}_2$ (或无定形氧化铁)体系。
(1,2,3 皆在海水中平衡一年)

表1 一些二元混合交换剂的表面分维 θ 与固-液分配系数 D 的比较Tab. 1 A comparison between θ and D on several binary exchanger mixtures

体 系			表面分形性质		界面热力学性质	
			表面分维 θ	加和性	固-液分配系数 D	加和性
高岭石/无定形氧化铁(干样)	百分比 高岭石所占	100	2.08±0.01	非线性加和性		
		70	2.16±0.01			
		50	2.17±0.01			
		30	2.18±0.01			
		0	2.19±0.01			
针铁矿/蒙脱石(干样)	百分比 针铁矿所占	100	2.35±0.03	线性加和性		
		70	2.25±0.02			
		50	2.18±0.02			
		30	0.11±0.02			
		0	2.0±0.02			
水锰矿/无定形氧化铁(干样)	百分比 水锰矿所占	100	2.88±0.02	线性加和性	4.6	
		70	2.68±0.01		4.0	
		50	2.54±0.01		3.5	
		30	2.38±0.01		3.1	
		0	2.19±0.02		2.6	
$\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿(干样)	占百分比 $\delta\text{-MnO}_2$ 所占	100	2.2±0.01	线性加和性	4.0	
		70	2.24±0.01		3.7	
		50	2.27±0.01		3.2	
		30	2.31±0.01		2.8	
		0	2.35±0.01		2.5	
$\delta\text{-MnO}_2$ /无定形氧化铁(干样)	占百分比 $\delta\text{-MnO}_2$ 所占	100	2.2±0.01	线性加和性		
		70	2.2±0.01			
		50	2.19±0.01			
		30	2.19±0.02			
		0	2.19±0.02			
$\delta\text{-MnO}_2$ /蒙脱石(干样)	占百分比 $\delta\text{-MnO}_2$ 所占	100	2.2±0.01	非线性加和		
		70	2.07±0.01			
		50	2.04±0.01			
		30	2.02±0.01			
		0	2.00±0.02			
蒙脱石/无定形氧化铁凝胶($\delta\text{-MnO}_2$ 干样)	占百分比 蒙脱石所占	100	2.00±0.02	非线性加和性		
		70	2.03±0.01			
		50	2.06±0.01			
		30	2.09±0.01			
		0	2.19±0.02			
氧化铁凝胶/ $\delta\text{-MnO}_2$ (干样)	所占比 氧化铁凝胶	100	2.90±0.04	非线性加和性		
		80	2.93±0.03			
		60	2.87±0.03			
		40	2.78±0.02			
		20	2.60±0.02			
		0	2.20±0.01			

续表

体 系			表面分形性质		界面热力学性质	
			表面分维 \mathcal{D}	加和性	固-液分配系数 D	加和性
高岭石/无定形氧化铁(湿样)	占百分比	100	2.08±0.01	非线性加和性		
		70	2.18±0.01			
		50	2.21±0.01			
		30	2.20±0.01			
		0	2.19±0.01			
针铁矿/蒙脱石(湿样)	占百分比	100	2.35±0.03	非线性加和性		
		70	2.13±0.02			
		50	2.10±0.02			
		30	2.05±0.02			
		0	2.00±0.02			
水锰矿/无定形氧化铁(湿样)	占百分比	100	2.88±0.02	非线性加和性		
		70	2.44±0.02			
		50	2.32±0.02			
		30	2.26±0.02			
		0	2.19±0.02			
$\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿(湿样)	占百分比	100	2.20±0.01	非线性加和性		
		70	2.19±0.01			
		50	2.20±0.01			
		30	2.23±0.01			
		0	2.35±0.03			
$\delta\text{-MnO}_2$ /无定形氧化铁(湿样)	占百分比	100	2.20±0.01	非线性加和性		
		70	2.16±0.01			
		50	2.15±0.01			
		30	2.14±0.01			
		0	2.19±0.04			
蒙脱石/无定形氧化铁(湿样)	占百分比	100	2.00±0.02	非线性加和性	0.7	
		70	2.02±0.02		1.4	
		50	2.04±0.01		2.3	
		30	2.07±0.01		1.5	
		0	2.19±0.02		2.6	
蒙脱石/无定形氧化铁(半干样)	占百分比	100	2.00±0.02	非线性加和性	4.5	
		80	2.02±0.01		4.4	
		60	2.04±0.01		4.1	
		40	2.07±0.01		3.9	
		20	2.12±0.02		3.7	
		0	2.19±0.02		3.5	

上述诸体系的 $\log I - \log h$ 图可参阅管清录硕士论文¹⁾的图 15—52(共 37 幅图), 由这些图的高角度直线部分求得表面分维 \mathcal{D} 值列于表 1 之中。表中还将混合交换剂体系

1) 见本文第 581 页脚注。

的表面分维性质与界面交换性质(即固-液分配系数 D , 亦即界面热力学性质)作了比较。

I 与 h 的关系式为^[3]:

$$I(h) = \pi I_e N_0 (\Delta\rho)^2 T (5 - D) \sin \left[(D - 1) \frac{\pi}{2} \right] h^{-6+D} \quad (7)$$

式中符号意义见文献[3], 表 1 所得表面分维 \mathcal{D} 值亦与文献[3]自洽。

三、结果讨论

1. 本文首次提出用表面分形方法研究混合交换剂的线性和非线性加和性规律, 并较系统地设计了一系列实验作了验证。结果为:

(1) 针铁矿/蒙脱石、水锰矿/无定形氧化铁、 $\delta\text{-MnO}_2$ /针铁矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ /无定形氧化铁等混合交换剂体系的表面分维 \mathcal{D} -质量百分比(%) 的关系具有线性加和性规律。

(2) 高岭石/无定形氧化铁、蒙脱石/无定形氧化铁、蒙脱石/ $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ /氧化铁凝胶等混合交换剂体系则具有非线性加和性规律。

(3) 上述诸体系在海水中平衡一年后, 表面分维 \mathcal{D} -质量百分比关系皆具非线性的规律, 非线性的上弯或下弯程度随在海水中浸泡时间而增长。

2. 以上用 SAXS 法测定表面分维的结果, 与用热力学的“固-液分配系数 D -质量百分比(%)”作图法所得结果完全一致, 结果如图 1—7 和表 1 所示。因此, “表面分维 \mathcal{D} -质量百分比(%)”作图法与“固-液分配系数 D -质量百分比(%)”作图法是自洽一致和相辅相成的。两种本性属于不同学科领域的办法, 所得的结果完全一致, 证明用 SAXS 法研究混合交换剂的分形性质是成功的, 从而为海水中液-固界面作用研究提供了一种新的、准确度高的、可靠和有效的方法, 也是一种与等温线、交换百分率-pH 关系曲线和电泳性质之外的又一种新的表面特性研究方法。

3. 在混合交换剂加和性和非加和性的研究方面, 将文献[2, 4—6]的结果更加完善和系统化了。得到三类结果: (1) 直线加和性; (2) 上弯型非线性加和性, 表征了体系的协同效应; (3) 下弯型非线性加和性, 表征了体系的反协同效应。具体例子见图 1—图 6。由图 2—图 4 和图 7 可见, 在海水中平衡一段时间后, 一些体系会由线性加和性转变成非线性加和性, 并且随平衡时间的增长而呈现的非线性加和性质也增强。为何有上述的变化? 原因可能比较复杂: (1) 当两种界面性质不同或分维(\mathcal{D})不同的界面相互接近时, 存在着相互作用, 主要体现在表面活性点之间的作用。若这种相互作用的结果使表面活性点或有效表面积增大或 \mathcal{D} 增大, 则结果表现为“协同效应”; 反之, 若使表面活性质或有效表面积或 \mathcal{D} 减少, 则结果表现为“反协同效应”。(2) 一种比较不稳定的交换剂, 若被交换(吸附)在另一种较为稳定的交换剂上, 从而改变了交换剂的界面性质^[2, 11]。一般说来这一过程需要较长的时间。图 2—图 4 说明, 经一年浸泡平衡, 界面性质还在变化之

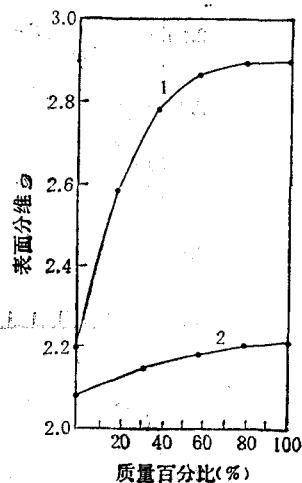


图 6 一些交换剂混合物的 \mathcal{D} -质量百分比(%) 的非线性加和性(上弯型)

Fig. 6 The non-linear additivity for relation between \mathcal{D} and mass percentage (%) on several exchanger mixtures

1. 氧化铁凝胶/ $\delta\text{-MnO}_2$ 体系 (海水中平衡后); 2. 无定形氧化铁/高岭石体系。

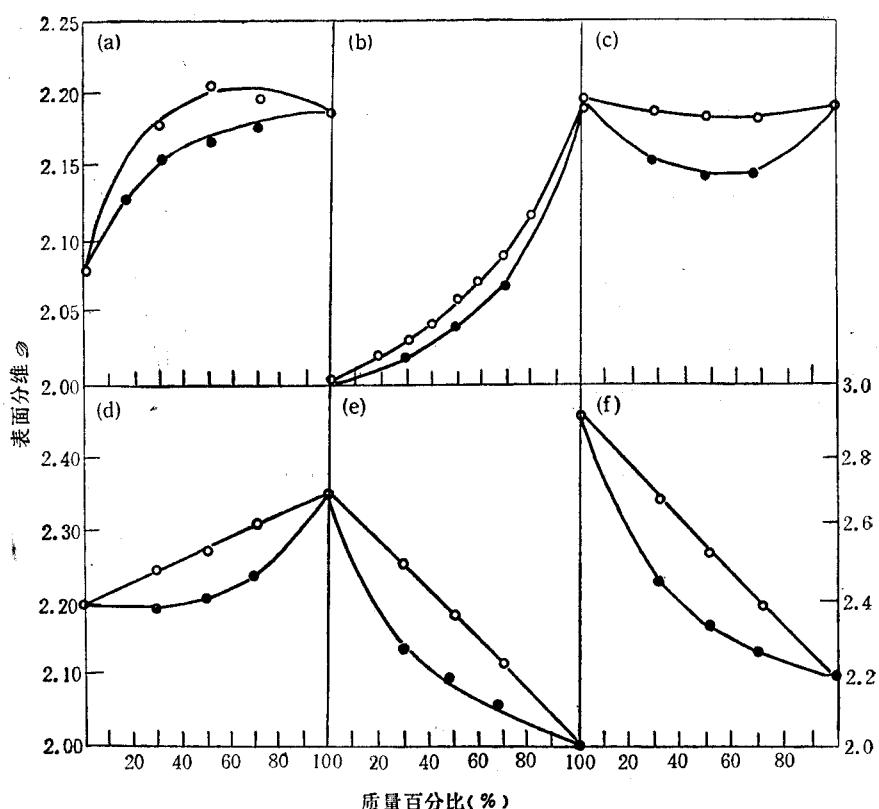


图 7 一些体系的“干样”和“湿样”的 \mathcal{D} -质量百分比(%)图的比较

Fig. 7 A comparison of \mathcal{D} -mass percentage (%) graph between the “dry sample” and “wet sample” on several exchanger mixtures

A. 无定形氧化铁/高岭石；B. 无定形氧化铁/蒙脱石；C. 无定形氧化铁/ δ - MnO_2 ；D. 针铁矿/ δ - MnO_2 ；E. 蒙脱石/针铁矿；F. 无定形氧化铁/水锰矿。(质量百分比以前者计)

中。(3) 生成了某种新的化合物^[10]。因此情况十分复杂, 尚待进一步深入的研究。

4. 本文进一步实验证明混合交换剂体系出现非线性加和性的条件是: (1) 在非稀溶液的条件下, 公式(3)到(4)推导中的条件 $T_{R(i)} = [R_{(i)}H_m]$ 不满足时, 或产生分级交换时, 就得不到线性加和性的关系图。(2) 两交换剂的混合并非简单的“理想混合”, 两者之间产生较强的作用或有新的化合物生成, 结果混合交换剂体系的 \mathcal{D} 或 D 对质量百分率的关系图也将呈非线性加和性。这一结果亦与文献[1,2]的结论一致。混合交换剂体系的表面特性(包括表面分形性质)的线性和非线性加和性质竟然与理想和非理想溶液的热力学性质, 两者的条件十分类似, 这是引人发省的。

参 考 文 献

- [1] 张正斌, 刘莲生, 1989, 海洋物理化学, 科学出版社, 811 页。
- [2] 张正斌等, 1989, 海水中微量元素与固体粒子液-固界面离子/配位子交换的研究 XII. 混合交换剂体系加和性研究, 海洋与湖沼, 20(4): 354—364。
- [3] 张正斌等, 1992, 海洋中液-固界面作用的分形研究 I. SAXS 法测定固体交换剂的分维, 海洋与湖沼, 23(2): 138—143。

- [4] 孟晓光等, 1987, 海水中混合交换剂加和性研究 I. 混合交换剂加和性的判断, 海洋学报, 9(4): 443—449。
- [5] 孟晓光, 张正斌, 1987, 海水中混合交换剂加和性研究 II. 蒙脱石混合物对 Zn(II) 的分步交换, 海洋学报, 9(5): 576—580。
- [6] 孟晓光等, 1987, 海水中混合交换剂加和性研究 III. 分级交换等温线研究, 海洋学报, 9(6): 709—717。
- [7] Balistrieri, L. S., and Murray J. M., 1983, Metal-solid interaction in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants, *Geochem. Cosmochim. Acta*, 47: 1091—1098.
- [8] Davies-Colley, R. J., et al., 1984, Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases, *Environ. Sci. Technol.*, 18: 491—499.
- [9] Honeyman, B. D., and Leckie J. O., 1986, Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface, In *Geochemical Processes at mineral Surface*, ACS symposium series 323, pp. 162—190.
- [10] Keren, R., 1980, The effect of hydroxy-aluminum precipitation on the exchange properties of montmorillonite, *Clay and Clay Minerals*, 27(4): 309—315.
- [11] Luoman, S. N., and Davis J. A., 1983, Requirement for modeling trace metal partitioning in marine sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 15(4): 474—480.
- [12] Oakley, S. M. et al., 1981, Model of trace metal partitioning in marine sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 15(4): 474—480.
- [13] Palmer, D. A. et al., 1981, Adsorption of nuclides on mixtures of minerals, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43: 3317—3322.
- [14] Zhang Zhengbin and Liu Liansheng, 1985, Theory of interfacial stepwise ion/coordination particle exchange and its applications, China Ocean press, Beijing, 356pp.

FRACTAL STUDY OF LIQUID-SOLID INTERFACIAL INTERACTION IN SEAWATER

II. LINEAR ADDITIVITY AND NON-LINEAR ADDITIVITY FOR THE SURFACE FRACTAL DIMENSION OF MIXED EXCHANGER SYSTEM

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Yang Changchun, Guan Qinglu,
Wang Chaoying

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, 266003)

Guo Guolin

(Department of Chemistry, Beijing University, 100871)

ABSTRACT

1. Study of the linear additivity and non-linear additivity for the exchange of Zn(II) on mixtures of various clay minerals and hydrous metal oxides by using the solid-liquid distribution coefficients (D)-weight percentage(%) graphic method showed that when clay minerals, hydrous metal oxides etc., solid particles are mixed, the “ D -weight percentage(%) graph” of the mixed exchanger system is characterized by linear additivity. After long time pre-equilibrium in seawater for the mixture of α -FeOOH-montmorillonite, the distribution coefficients for Zn(II) distribution between the exchanger mixture and salution were lower than that predicted from the case of linear additivity—non linear additivity (rule I). However, the distribution coefficient of the γ -AlOOH-Montmorillonite mixed exchanger system is just opposite, higher than predicted from the case of linear additivity rule—non-linear additivity(rule

II).

2. The linear additivity and non-linear additivity for the surface fractal dimension of mixed exchanger systems are confirmed with the SAXS method (see Table 1).

(1) The linear additivity of some mixed exchanger systems e.g. α -FeOOH/Montm., Manganite/amorphous ferric oxide, α -FeOOH/ δ -MnO₂, etc. can be obtained from SAXS experimental data.

(2) The non-linear additivity for the surface fractal dimensions of some mixed exchanger systems e.g. Kaolinite/amorphous ferric oxide, δ -MnO₂/Montm., amorphous ferric oxide/Montm., δ -MnO₂/ferric oxide gel, etc. can be obtained by the D -weight percentage(%) graphic method.

(3) The non-linear additivity for the surface fractal dimensions of some mixed exchange systems after long time pre-equilibrium in seawater are as follows: Kaolinite/amorphous ferric oxide, Montm./ α -FeOOH, δ -MnO₂/amorphous ferric oxide, amorphous ferric oxide/Montm., etc.

Results by the surface fractal dimension (D)-weight percentage(%) graphic method and the solid-liquid distribution coefficients (D)-weight percentage(%) graphic method coincide obviously.

Key words Liquid-solid interface in ocean, Surface fractal dimension of mixed exchanger system, Linear additivity.