

论太平洋水体中元素行为的周期性

于升松

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

William J. Green

(School of interdisciplinary Studies, Miami University, Oxford, Ohio 45056, U.S.A.)

Keith E. Chave

(Department of Oceanography, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822)

摘 要 尽管海洋水及自生矿物相的复杂性,但我们仍发现了:1. 周期表中的绝大多数元素在海洋铁锰结核氧化物中的富集程度 K_p 、在海水中的滞留时间 τ ,以及在氧化物相中的晶格能 u 三参数间存在非常好的相关性;2. 该三参数各自随元素原子序数的增加而展示出了好的化学周期性;3. 晶格能 u 是控制化学元素在海洋中的行为和迁移等性质的一极其重要参数。

关键词 太平洋水 元素行为 晶格能 滞留时间

地球表面水指分布于地球表面海洋、江河、湖泊、冰川、空气及地下中的水。地球上绝大部分水都汇集在海洋中,海洋水占地球总水量的 97% 以上,余者仅 3%。海洋水中含有周期表上所有元素。因此对海洋水中化学元素行为的研究就成为当今海洋化学研究的焦点。

近 20 多年来,为研究海洋化学中元素行为,国内外许多学者都进行了大量的、卓有成效的研究工作。1973 年,张正斌、顾宏堪、刘莲生等,在海水无机离子交换分级平衡理论研究中认为:海水中元素行为与离子电荷(Z)、半径(r)及电负性(x)有关,提出了海洋化学过程中的 Φ ($Z/r, X$) 规律。1975 年, P. G. Brewer^[1] 研究了元素在海水中的平均滞留时间的周期性。我们的研究则着重讨论晶格能 u 对元素在海水中的行为周期性所起的作用。

该讨论是基于所提出的如下三个参数:1. 各元素在海洋铁锰结核氧化物中的富集程度 K_p ; 2. 各元素在海水中的滞留时间 τ ; 3. 各元素在其氧化物相中的晶格能 u 。文中阐述了三参数各自随元素原子序数的增加而变化的周期性以及它们间的关系。

元素滞留时间和在铁锰相中的富集

每种元素在海水中的滞留时间 τ 是研究每种元素在海水中的行为、迁移、相对活度及水下沉积矿物的一极好物化参数^[2]。在目前的海洋化学书中,元素滞留平均时间定义为海水中每种元素的现有总量(A)与单位时间内河水补充的总量或沉淀为沉积物总量(dA/dt)之比,即:

$$\tau = \frac{A}{dA/dt} (\text{年})$$

地球上海洋水及河水中元素的平均浓度引自李元辉^[4]。

K_p 是每一种元素在太平洋铁锰结核中的浓度与它在海水中的浓度之比值。太平洋铁锰结核中元素的浓度引自 Haynes 等^[3]。

1975 年以来,分析化学及电子计算机飞速发展,允许我们更精确地去测定海水中微量或痕量元素的浓度及它们在固-液相中的分配,去计算这些元素在海水中的平均滞留时间,去解释这些元素行为的周期性及其原因。

我们分别绘制出了 $\lg K_p$ 及 $\lg \tau$ 随原子序数增加的变化图(图 1a、b)。

从图 1a、b 中看出如下规律:

1. 宏观上总趋势: $\lg K_p$ 随原子序数增加而增加; $\lg \tau$ 相反,它随原子序数增加而减小。
2. $\lg K_p$ 及 $\lg \tau$ 皆随原子序数增加而表现出明显的周期性变化,该周期性与元素周期表上元素的周期排列基本吻合(二、三周期尤为明显)。在元素周期表上,从左→右, $\lg K_p$ 的周期性:
第 2 周期:Li(低)→Be(高)→B、F(低);
第 3 周期:Na(低)→Mg→Al(高)→Si、P→S→Cl(高);
第 4 周期:K(低)→Ca→Sc→Ti(高)→(V、Cr)→Mn(高)→(Fe)→Co(高)→Ni→Cu→Zn→Ga→Ge→As→Se→Br(低);
第 5 周期(两个亚周期):(1)Rb、Sr(低)→Y(高)→Mo→Ag(低);(2)Ag(低)→Cd、Sn(高)→Sb→I(低);
第六周期(一个半亚周期):(1)Cs(低)→Ba、La 系(高)→Au(低);(2)Au(低)→Hg→Tl→Pb、Bi、Th(高)。

$\lg \tau$ 的周期性变化与 $\lg K_p$ 呈对应性的相反关系。

3. 碱金属(主要指 Li、Na、K、Rb、Cs)和卤族元素(主要指 F、Cl、Br、I)的 K_p 值低,相应地 τ 值高。这意味着,这些元素不易成为铁锰氧化物结核的固相,因而,它们在海水中的滞留时间最长。
4. 碱土金属(尤其 Mg、Ca、Sr、Ba)比同一周期的碱金属的 K_p 值高;I_A、II_A 族(第 1、2 周期除外)金属,从上→下, $\lg K_p$ 随周期(或原子序数)增加而增加; $\lg \tau$ 值变化与 $\lg K_p$ 相反。值得指出的是:Be(II_A)在铁锰结核中有一异常高的富集和在海水中的滞留时间,它在海水中的行为极相似于邻近族(III_A)的 Al,保持一“对角线关系”,就此,我们断定:第二周期元素(Li、Be、B)在海水中的行为类似于第三周期高一族的那些元素(分别为 Mg、Al、Si)。
5. III_A、III_B(B 除外)和 La 系元素的 K_p 值高,而 τ 值低。
6. 稳定的 +IV 价氧化态元素,如 Ti;或由海水中沉淀成氧化物固相的元素,如 Mn、Co、Pb、Ce、Fe,这些元素易富集在锰沉积物中,且在海水中具最短的滞留时间。
7. 在海水中与氧离子一起缔合的、具 V、VI、VII 价氧化态的元素,如 V、P、Cr、Se、I,它们的行为特征是:在固相中属中等富集,在海水中也属中等滞留时间(10^4-10^6 a)。
8. 第一、二过渡元素(Cu、Ni 除外)在固相中的富集和在海水中的滞留时间均比 La 系元素的变化大,而 La 系元素则变化小。
9. 相同电荷和半径的阳离子元素较软金属, K_p 较大、 τ 较小,如, K^+-Ag^+ 、 $Ca^{2+}-Cd^{2+}$,在每一对元素中,后者具有大的固相分离系数 K_p 和较短的滞留时间 τ 。
10. 各元素的 $\lg \tau$ 随原子序数增加的变化与 $\lg K_p$ 的变化一一相反对应。

我们绘制了 $\lg \tau - \lg K_p$ 的关系图(图 2)。由图 2 看出: $\lg \tau$ 随 $\lg K_p$ 的增加而减小,两者间具非常好的负相关,相关系数 $R = -0.882$,直线相关方程式为: $\lg \tau = 7.64 - 0.56 \lg K_p$ 。

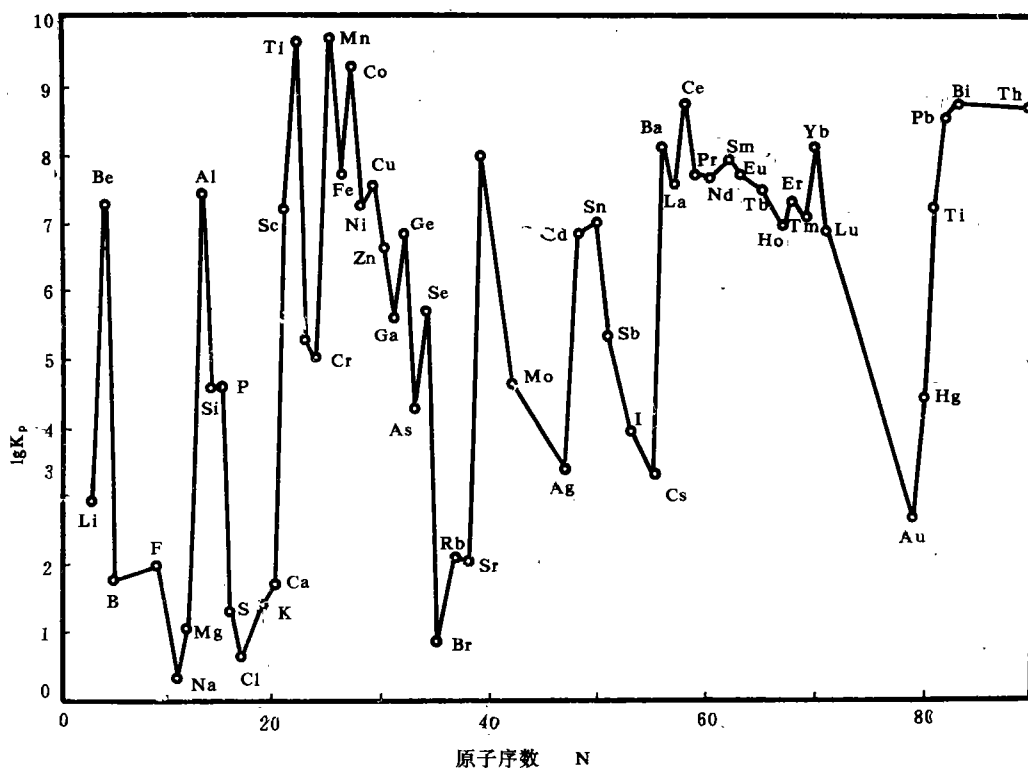


图 1a $\lg K_p - N$

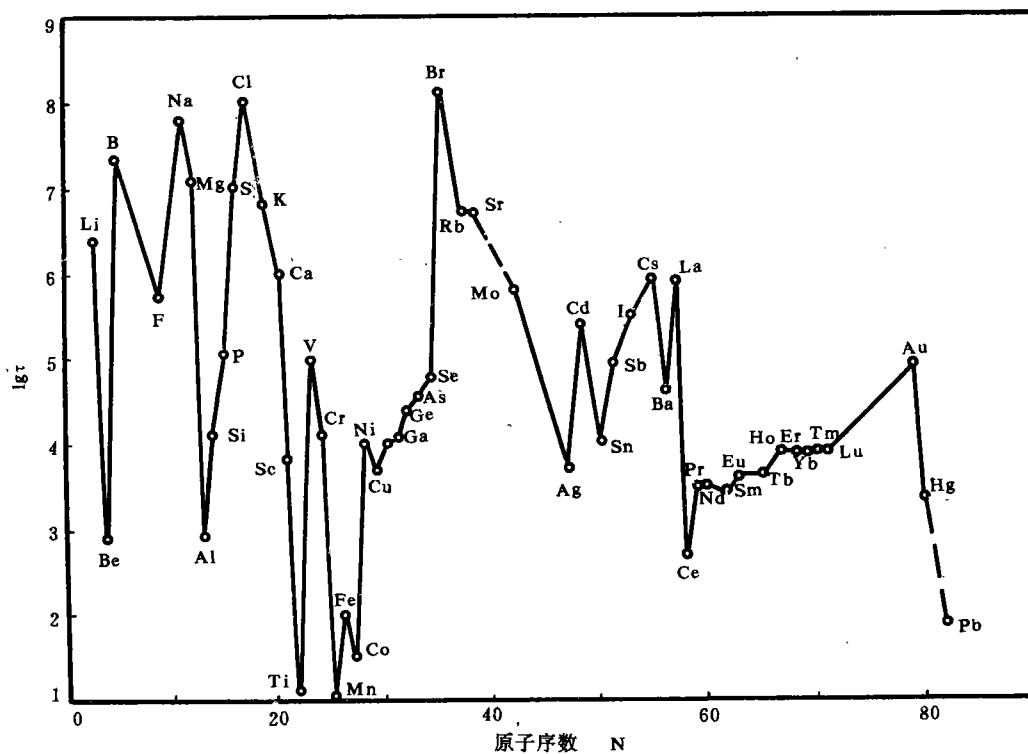


图 1b $\lg r - N$

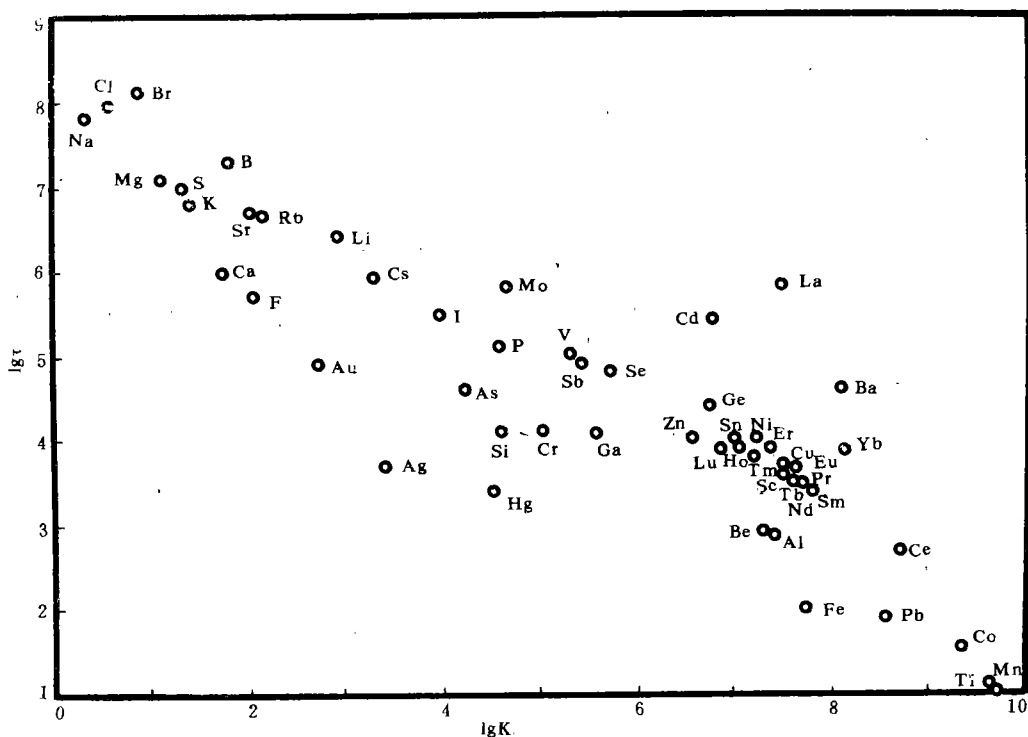
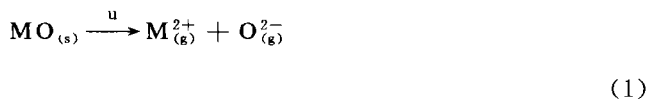


图2 $lg \tau - lg K$

晶格能和元素行为

Fredrich 认为“晶格力学稳定性的能量特点为正比于电价,而反比于离子半径.”;*Born - Haber* 根据热力学第一定律,认为晶格能为各种热效应的总和;他们循环计算出的数据对硅酸盐误差较大。*Kapustinski* 为弥补上述不足,提出了计算晶格能的较完整的公式。*A. E. Fersman* 认为晶格能不仅仅是结晶体的能,同时也是化学过程本身的能,是由电子壳结构决定的,因此,同种离子在各种不同化合物中所贡献的能量可近似为一常数,他提出的能量常数(3_k)定义为“由位于无穷远的离子,形成异极性化合物时,每一离子所释放出的能量”,对二元化合物: $u = 256.1(a3_k + b3_a)$ (a, b —分子中阳、阴离子数目);对多元化合物: $u = 256.1(a3_{k1} + b3_{k2} + c3_{k3} + \dots)$ 。1979年,Turner 和 Whitfield 提出了每一元素的固态化学控制着它在海水中的行为的观点。那么,固态的一主要参数—晶格能将如何作为各元素在海水和固相间的分配及它们在海水中滞留时间的灵敏度指标,这是我们的主要研究课题。

我们认为,晶格能 u 是分离一克分子晶体成为一无限远离的气体离子所需要的能量^[6],其方程式为:



从(1)式看出,由水溶离子而形成一假设的氧化物,其反应式: $M_{(aq)}^{n+} + XO_{(aq)}^{2-} \rightarrow MO_x, \Delta H_r =$

$-\Delta H_{\text{Hyd}}M^{n+} - X\Delta H_{\text{Hyd}}O^{2-} + u$. 这就是说, 当一个金属氧化物是由气相离子形成时, 水溶液相反应的热量应是使金属离子、氧化物离子脱水的能量及晶格能 u 的总和.

晶格能 u 不能直接测量, 但可根据 Born-Mayer 及 Kapustinski 的晶体热化学计算. 我们使用后者计算方法:

$$u = 287.2 \frac{vZ_cZ_a}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0.345}{r_c + r_a}\right) \tag{2}$$

式中, r_c, r_a —分别为阳、阴离子半径.
 Z_a, Z_c —分别为阳、阴离子电荷.
 v —分子中总离子数.

在自然界中, 因为氧可与绝大多数元素结合, 为模拟目的, 阳离子是以天然最高氧化态的氧化物处理, 也就是 Co 用 III 价, Mn IV 价, Ce IV 价, Pb IV 价; 碱金属和碱土金属易水化成固相, 我们使用它们的水化半径较合理; 在海水中形成阴离子或络阴离子的元素以 III 价 Fe 盐模拟 ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 和 MoO_4^{2-} 除外, 因为它们是与 Mn 一起化合的形式存在于铁锰结核中, 为此, 我们分别由 Kapustinski 方程式计算出 $\text{Mn}_{1/4}\text{Sb}(\text{OH})_6$ 及 $\text{Mn}_{1/2}\text{MoO}_4$ 的晶格能).

我们绘制出了 $\lg u$ 随原子序数增加的变化图(图 3).

该图与图 1a 中的 $\lg K_p$ 随原子序数增加的变化周期非常吻合; 另外, 从 $\lg K_p - \lg u$ 的关系图(图 4)看出: $\lg K_p$ 随 $\lg u$ 的增加而增加, 两者间具非常好的正相关, 相关系数 $R = 0.845$, 直线相关方程式为: $\lg K_p = -14.2 + 6.75 \lg u$. 这些充分说明, 晶格能 u 控制了海水中的元素在铁锰结核中的富集度; 图 4 中的 $\lg u$ 随原子序数增加的变化周期与图 1b 中的 $\lg \tau$ 随原子序数增加的

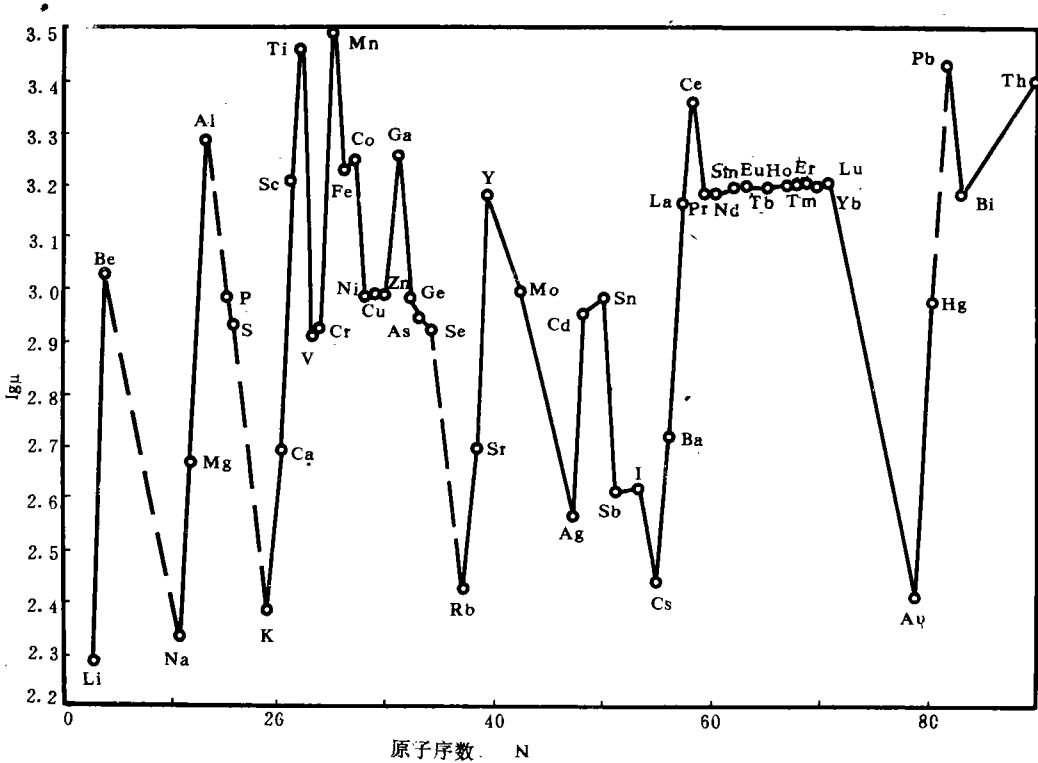


图 3 $\lg u - N$

变化周期刚好相反,另外,从 $\lg\tau - \lg u$ 的关系图(图 5)看出: $\lg\tau$ 随 $\lg u$ 的增加而减小,两者间相关性较好,相关系数 $R = 0.786$,直线相关方程式为: $\lg\tau = 16.0 - 3.93\lg u$;我们根据 A. E. Fersman 的晶格能系数(3_k)数据绘制出了它们随原子序数增加的变化曲线^[6](图 6),图 6 与图 3 的变化曲线基本一致,这说明我们计算出的晶格能^{[7][8]}与前人计算出的晶格能系数随原子序数的变化周期基本一致(P、V、Mo、Ge 等例外)。

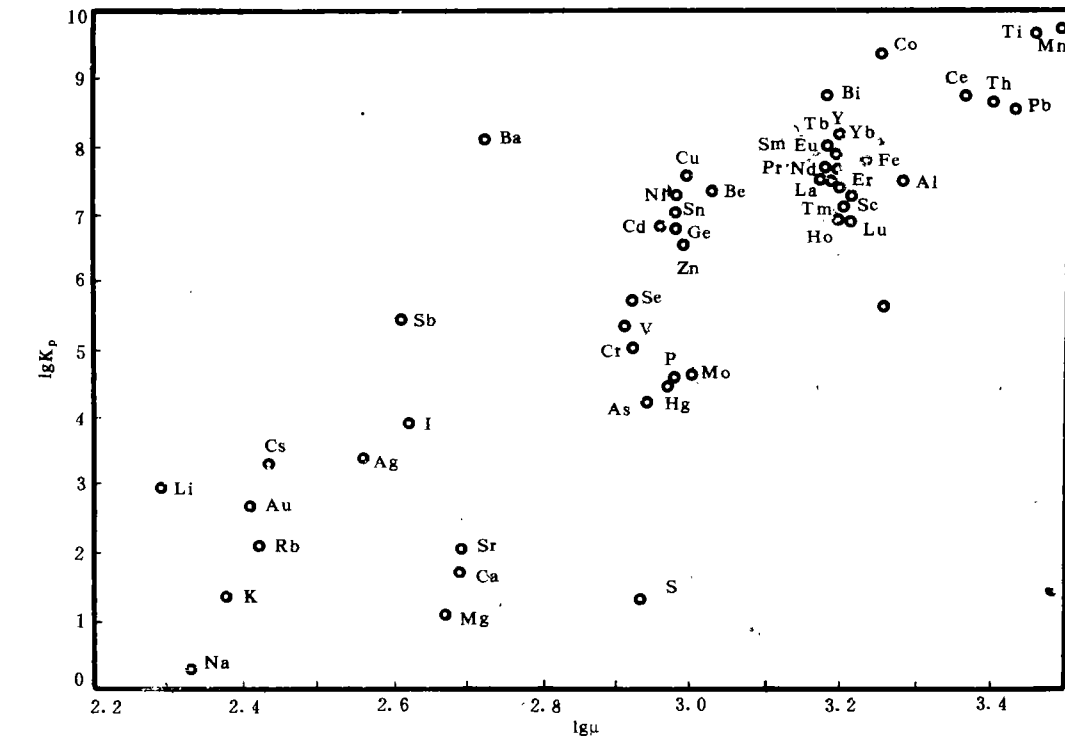


图 4 $\lg K_p - \lg u$

晶格能的周期性

晶格能是控制海水中元素行为的主要因素. 而由公式(2)看出,晶格能又与离子半径、电荷(w_1, w_2)及离子总数有关,即:

$$u \propto \frac{r_c + r_a - 0.345}{(r_c + r_a)^2}, u \propto V W_1 W_2$$

由此可知,当 $(r_c + r_a) > 1$ 时, u 随 $(r_c + r_a)$ 的增加而减小;当 $(r_c + r_a) < 1$ 时, u 随 $(r_c + r_a)$ 的增加而略增大. 因为 O^{2-} 离子半径 $R_0 = 1.32 > 1$, 所以,与它结合的化合物中的 $(r_c + r_a) > 1$, 第二种情况不存在. 结论: u 随 r 的增大而减小,随 v, w_1, w_2 的增大而增大,或者说, u 随离子电位 $\pi (\pi = w/r)$ 的增加而增大. 如:



其 r 按顺序减小,电荷按顺序增加,晶格能 u 按顺序增加(u 的顺序比为 $3 : 8 : 15 : 24$),这说明高电荷元素晶格能大,易被分离成固相,在水中滞留时间 τ 短;对那些大的氧化物的元

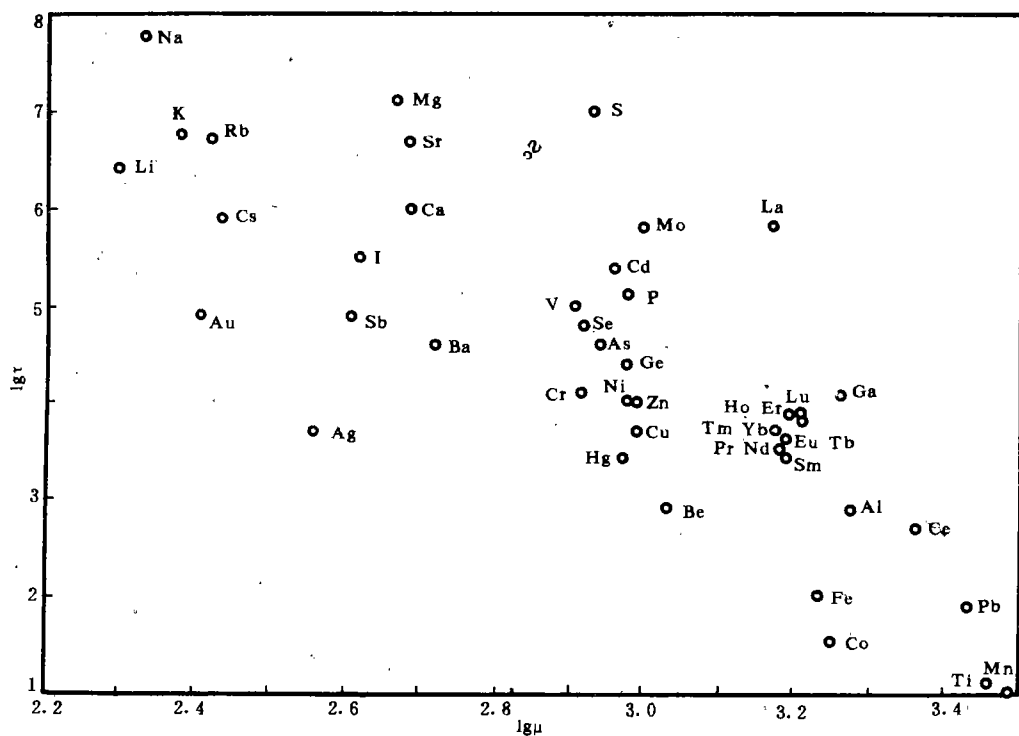


图 5 $\lg T - \lg \mu$

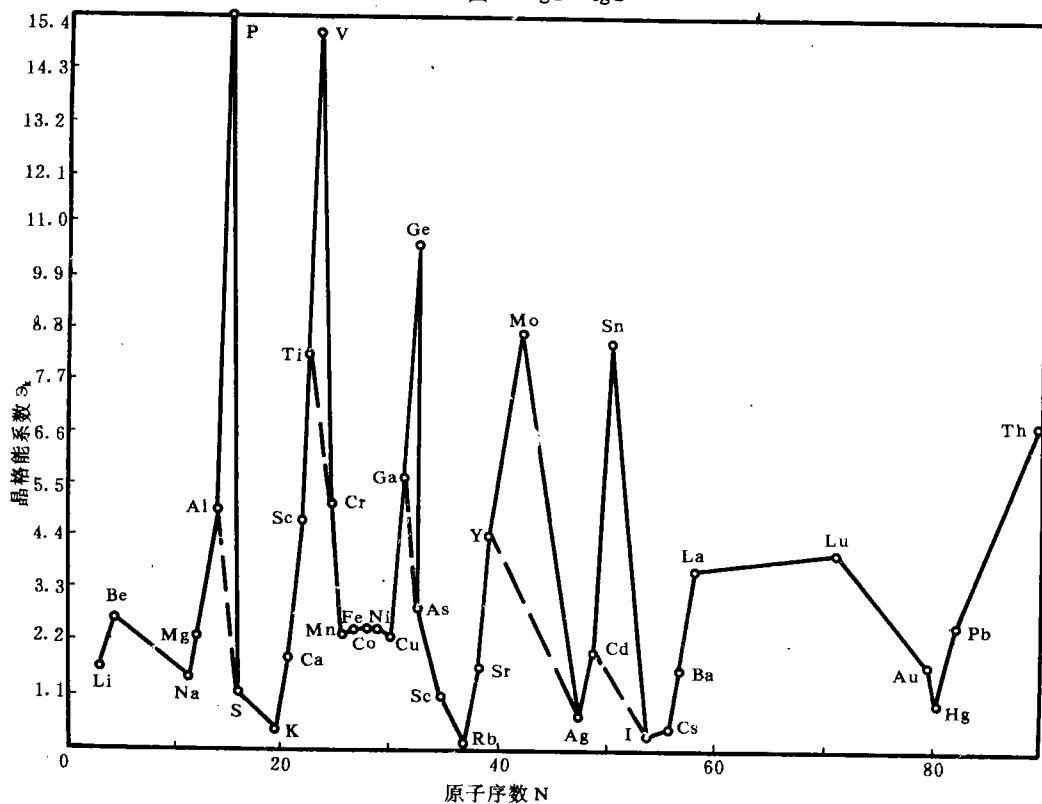


图 6 $3_k - N$

素,如副族及 V_A 族元素,Cr、Mo、P、As、V、Se、Sb等,虽它们 π 值较大($\pi = 8.0 - 19.0$),但它们易形成络离子,因而它们的 $\lg u$ 、 $\lg K_p$ 及 $\lg \tau(4-6)$ 处于中等;过渡元素的 K_p 值变化较La系的大,是因为前者元素是以+2价(Ni^{2+}),+3价(Co^{3+}),+4价(Ti^{4+})及氧化物(HVO_4^{2-})等结合成固态的,而后者仅为+3价电荷(Ce除外)、且离子半径又相同,因而晶格能也是相似的;具有相同离子半径和电荷阳离子的软金属较硬金属有利于晶格能,因此,具有大的 K_p 值及短的滞留时间 τ 。

盐湖卤水

在东非断裂谷、青藏高原、北美洲西部及澳大利亚的封闭盆地盐湖卤水中,高浓度富集(或者说,元素在水中滞留时间较长)的化学组分的行为如同上述的海水,也是那些低电荷(通常I、II价)、大半径(或者说,离子电位 Π 值小,通常 $\Pi=0.60-2.50$)、低晶格能 u 的元素,如K、Na、Ca、Mg、Li、Rb、Cs、Sr、Ba、B、Cl、Br、F、S等,它们大多是位于周期表中 I_A 、 II_A 、 VI_A 、 VII_A 的元素,在图3中,这些元素都聚集在曲线的左上角^[9]。

在地球的高纬度区,如加拿大和南美洲,分布着约120多个分层盐湖^[10],这种类型盐湖由上而下分为互不相混合的两层水(如南极洲干谷区的万达盐湖^[11],上层水为氧化环境水,下层滞水层为缺氧水或还原环境水。对一些变价元素,如Fe、Mn,原在上层氧化环境水中,呈高价态($Fe(III)$ 、 $Mn(IV)$),到了下层水中,(尤其在上、下两层水的分界面处),有一非常高的浓度富集,且 $Fe(III)$ 、 $Mn(IV)$ 被还原成低价态的 $Fe(II)$ 、 $Mn(II)$,离子电荷减小、半径增大: $Fe(III)(r, 0.67) \rightarrow Fe(II)(r, 0.83)$; $Mn(IV)(r, 0.52) \rightarrow Mn(II)(r, 0.91)$,据公式(1)知,晶格能 u 减小,由图6知,元素在水中滞留时间 τ 增加,所以,下层水中浓度增加,这与上述的晶格能对海水中元素行为的控制作用是一致的。

参 考 文 献

- 1 P. G. Brewer, Chemical Oceanography, 2nd ed. Academic press, New York, 1975, 415—496
- 2 张正斌,顾宏堪,刘涟生等,海洋化学(下),上海科学技术出版社,1984,290—299
- 3 B. W. Haynes, S. L. law and D. C. Barron, Bureau of Mines Inf. Circular, 1982, 8906, 60
- 4 Y. H. Li, Geochim Cosmochim Acta, 46(1982), 2671
- 5 B. Mason, Principles of Geochemistry, 3rd ed, John Wiley and Sons, New York, 1966
- 6 曹添,於崇文,张本仁等,地球化学,北京:中国工业出版社,1963,26—40
- 7 W. J. Green & K. E. Chave, Marine Chemistry, 1987
- 8 Y. H. Li, Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46:1053
- 9 于升松,海洋与湖沼,1986, 4:383
- 10 R. M. Hand & H. R. Burton, Hydrobiologia, 1981, 82:363
- 11 于升松,中国科学(B), 1991, 10:1102—1108

Discussion of the Periodicity of Chemical Element Behavior in Pacific Ocean Waters

Yu Shengson

(Qinghai Institute of salt lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

William J. Green

(Scholl of Interdisciplinary Studies, Miami University, Oxford, Ohio 45056, U.S.A.)

Keith E. Chave

(Department of Oceanography, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822)

ABSTRACT

1. Most of elements in chemical element periodic table have high correlation among three parameters which are enrichment degree (K_p) in oxide of ferromanganese nodule, residence times (T) in ocean and lattice energy (U) in oxide phase. 2. three paramaters can respectively show good chemical periodicity as the atomic number of element increases. 3. Lattice energy (U) is an important paramater that controls character of behavior and movement ect. of chemical elements in ocean.

Keywords Pacific Ocean waters, Element Behavior, Lattice energy, Residence times