

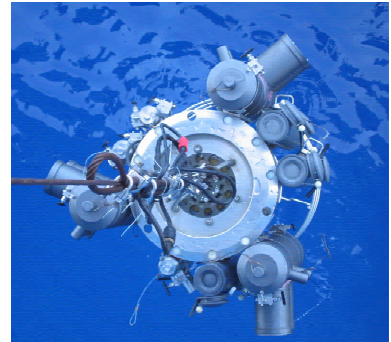
文章编号: 0254-5357(2013)06-0850-10

我国海洋地质分析测试技术

陈道华^{1,2}, 刁少波³, 张欣^{1,2}

1. 广州海洋地质调查局实验测试所, 广东 广州 510075;
2. 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广东 广州 510075;
3. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 21世纪是海洋开发和利用的新世纪,随着国家对海洋地质调查工作的日益重视,海洋地质分析测试技术迎来了快速发展时期。本文对我国海洋地质分析测试技术的最新进展进行了简要评述:为满足海洋区域调查、海岸带地质调查的需要,建立了以大型分析仪器为主的多元素同时分析海洋地质样品的快速高效的技术方法体系;针对新能源天然气水合物样品,开展了异常识别测试技术和应用测试技术研究,建立了离子色谱快速测定孔隙水中阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的方法,开发出了以声学、电阻、时域反射(Time Domain Reflectometry, 简称为TDR)三种探测技术为主的适用于天然气水合物模拟实验的探测新技术;



对于海洋沉积物中有机污染物样品,采用复合固相萃取净化柱,对海洋沉积物萃取液样品进行净化分离,依次选用正己烷和正己烷-二氯甲烷混合液淋洗固相萃取净化柱,可有效保留基体杂质,实现了海洋环境地质调查中基质复杂沉积物样品的同时净化、分离与测试,可显著提高实验效率;同时在大洋矿产样品分析技术、海洋地质标准物质研制、船载与原位化学探测技术等方面也取得了重要进展。本文还提出在海洋调查和监测的应用中,船载及原位测试技术愈趋重要,加强海洋化学传感器的性能和检测集成化技术是今后的一个重要发展方向。

关键词: 海洋地质; 分析测试技术; 沉积物; 结核; 结壳; 天然气水合物

中图分类号: P734.4; TE122 **文献标识码:** A

海洋蕴藏着丰富的矿产资源,是人类社会实现可持续发展的重要基地。进入21世纪,为了全面增强地质勘查的资源保障能力和服务功能,促进海洋地质工作更好地满足经济社会发展的需要,我国海洋地质工作以“国家权益、矿产资源、地质环境”为中心,坚持资源与环境并重,积极开展新能源和后备矿产资源基地的调查与评价,在近海油气资源调查、国际海底矿产资源勘探开发、天然气水合物勘探开发等方面都取得了令人瞩目的成果。例如,我国作为国际上第五个海底开发先驱投资者,通过大洋地质科考工作者的开拓性工作,在国际海底区域获得了 $7.5 \times 10^4 \text{ km}^2$ 拥有

勘探权和开采权的合同矿区;预计到2020年初步建成深海采矿业,可形成年产多金属结核 $300 \times 10^4 \text{ t}$ 的能力^[1-2]。自1999年开始对海洋天然气水合物开展实质性的调查和研究以来,以广州海洋地质调查局为主的勘探调查队伍通过消化吸收国外先进经验,不断增强自主创新能力,勇于开拓实践,初步探明了我国南海天然气水合物富集区,并于2007年5月首次成功钻获天然气水合物实物样品,成为继美国、日本、印度之后的第四个通过国家级研发计划采集到实物样品的国家,研究证实我国海域蕴藏着丰富天然气水合物资源,实现了接替能源研究和勘查的重大突破^[3]。

收稿日期: 2012-12-18; 接受日期: 2013-03-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA092502)

作者简介: 陈道华,教授级高级工程师,分析化学专业,主要从事海洋地质测试分析与海洋地球化学研究。

E-mail: chendh@163.com。

在取得这些重要成果的过程中,地质分析测试工作发挥了不可或缺的作用,为地质科学研究、矿产资源勘查及地质环境评价提供了重要依据。随着国家地质工作新体制框架的形成,新世纪地质工作思路也发生了根本转变,区域性、基础性、公益性和战略性成为海洋地质工作新的特色和属性,与之相适应的海洋地质测试工作也发生了较大的变化,从传统的无机分析向有机分析扩展,从固态分析发展到固、液、气并重,从单元素化学分析向以大型分析仪器为主的多元素同时分析拓展,从实验室内分析向野外现场分析拓展,新领域、新矿种、新项目给海洋地质测试分析技术提出了新的挑战,同时也带来了前所未有的迅速发展。现已建立了快速高效的海洋沉积物、大洋结核、富钴结壳分析技术;针对新能源天然气水合物样品,开展了异常识别测试技术和应用测试技术研究,并建立了相应的创新性技术和方法;对于海洋沉积物中有机污染物样品,通过探索和研究,建立了适用于海洋环境地质调查中基质复杂沉积物样品的同时净化、分离与测试的技术和方法;在标准物质研制方面,研制形成了相对完整的海洋沉积物、大洋多金属结核及富钴锰结壳3个海洋地质标准物质系列;在现场分析技术方面,开展了以车载流动注射技术分析五项营养盐和以传感器进行原位探测的测试技术为主的研究。这些发展不仅丰富了海洋地质调查手段,而且拓宽了海洋资源勘探的思路,对于加强海洋地质调查能力、提高海洋资源勘探和开发能力、保护海洋生态环境都将起到重要的促进作用。

1 快速高效的海洋沉积物分析测试技术

海洋沉积物是多种来源的混积物,通过对其元素含量、元素组合、分布及其赋存状态的测定分析,可以有效地开展海洋沉积物的化学组成、化学作用和化学演化研究,对于了解元素的迁移运动方式、元素的分散与富集规律、沉积物的物质来源、认识海洋的形成和演变具有重要意义;可以对寻找和评价海洋沉积矿产有指导作用;还可以对海洋环境保护提供科学依据。21世纪以来,为了更好地为海洋资源开发利用、海洋基础地质研究、海洋划界和国防建设提供基础地质资料,海洋区域地质调查工作已成为新时期海洋地质工作的一项重要任务。由于海洋区域地质调查具有调查海域广、样品量大、检测项目多、分析精度高等特点,传统的以手工方法为主的海洋沉积物样品分析测试方法已经很难满足海洋地质工作发展的需要。

海洋沉积物样品具有盐分含量高、吸水性强、基体干扰效应显著等特点,无论是样品前处理还是分析测试都存在许多难题,以广州海洋地质调查局、青岛海洋地质研究所为主的分析测试人员,开展了有针对性的相关测试方法研究工作。例如,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定海洋沉积物中的微量元素,样品的前处理非常关键,如果选择的混合酸消解体系不合适,就有可能导致消解不完全或者消解过程中造成部分元素损失,同样,采用敞口消解法或密闭消解法其结果也不尽相同^[4-8]。采用电热板加热法对海洋沉积物进行样品预处理时,使用的试剂消耗量较大、容易被污染。另外,开放系统的加热消解会引起某些元素的挥发损失,如采用硝酸、氢氟酸、高氯酸溶解样品并加热至冒烟时,会出现Se、Cr和V等元素的挥发损失,且蒸发次数越多,损失越大,其中Cr的损失是由于高氯酸中存在氯化物时,Cr会以铬酰氯的形式挥发。科研人员经过大量的实践和试验,对微波消解酸体系和微波程序进行优化,选择由硝酸-氢氟酸混合酸对海洋沉积物采用阶段升温进行消解,取得了满意的消解效果,可用于海洋沉积物样品中多元素同时准确测定^[9]。

海洋沉积物样品的有机质含量较高,采用X射线荧光光谱法(XRF)测定海洋沉积物中主次量组分,在用熔融法制样时,容易产生大量气泡,且很难赶净。通过试验,选择合适的熔样比例,另在熔样过程中加入NH₄I粉末,可改善熔融物流动性,有效驱赶气泡,取得了较佳的测定结果^[10]。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素,一些常量元素会对测定元素产生谱线干扰,较明显的是Fe、Mn、Ti对Lu、Sm、Tm和Dy产生谱线干扰,通过采用多谱线拟合技术(MSF)进行校正可以较好地消除这部分干扰,校正后其相对标准偏差从百分之二十几降低到百分之几,结果得到较好的改善^[11]。利用元素分析仪测定海洋沉积物中的有机碳或无机碳,首先需要进行有机碳和无机碳的有效定量分离:测定无机碳时,先将样品高温(350~500℃)灼烧除去有机碳,然后测得的碳就是无机碳。有机碳的测定方法相对复杂,一般是通过对样品加酸分解无机碳,先将无机碳(碳酸盐)去除,然后测定剩余的碳就是有机碳。目前,通常是通过酸化去除无机碳,之后进行洗酸或烘干,再采用元素分析仪进行沉积物有机碳含量的测定,该方法快速简便,但存在一定的误差。实验研究表明采用冷冻真空干燥法进行有机碳的测定具有更好的效果^[12-15]。

对于海洋沉积物中的砷、汞、锆、硒和硫化物等的测定也进行了有益的研究^[16-19]。另外,为了满足新时期海洋地质调查工作对实验测试的要求,由青岛海洋地质研究所及广州海洋地质调查局共同承担了海洋沉积物分析测试方法标准的研究工作,制定了系统规范的海洋沉积物标准方法^[20],已于2006年申请成为国家标准。通过海洋地调查实验和研究,最终建立了以现代大型分析仪器 ICP-MS、XRF、ICP-AES 为主,以原子荧光光谱法(AFS)、容量法、重量法为辅的海洋沉积物分析测试体系,可对海洋沉积物中的主量、微量、重金属、稀土元素以及有机碳、碳酸钙等70多个项目进行快速高效的分析测定,解决了我国当前和今后一个时期内海洋地质、矿产资源调查研究及海洋环境评价对海洋沉积物测试的需求。

2 大洋结核和富钴结壳快速分析测试技术

大洋多金属结核、富钴结壳是重要的深海矿产资源,并已成为新世纪初大洋地质调查工作的主要对象,通过调查了解其分布状况,进一步查明资源量,可作为我国经济持续发展的后备战略金属新资源,具有重大的现实意义和长远的战略意义。

在大洋多金属结核和富钴结壳调查、评价与开发研究中,XRF技术不仅具有较好的分析精度、准确度和较高的自动化程度,而且因其是非破坏性分析技术,具有较好的洁净环保性,一直是大洋多金属结核和富钴结壳主量、次量和许多痕量元素分析的主要方法。我国自20世纪80年代开展大洋矿产资源调查与研究以来,通过调研、试验和实践,开展了多种测定结核、结壳中主量、次量和痕量元素的XRF方法研究,主要包括硼酸盐熔融法、粉末压片法和便携式X射线荧光光谱法,从样品制备、标准样品的选用、谱线重叠校正和吸收-增强效应校正等方面进行了深入研究^[21-26]。硼酸盐熔融法制样是实验室用来为结核标准物质定值时采用的有效手段,它克服了粒度(或矿物学)效应造成的影响,对于以轻元素为主的样品的精确分析非常有必要。由于调查船上试验工作条件和工作环境受到一定限制,结合船上测试分析要求速度快、精度相对低一些的情况,通过长期反复的海上工作试验,目前,以粉末直接压片制样的XRF分析方法已成为大洋结核和富钴结壳调查的常规船载分析方法,它具有简单、快速和环保、痕量元素的检出限更低的特点。近年来,由于能量色散型X射线荧光光谱仪(EDXRF)光源使用的X射线管功率低,不需要高压发生器和冷

却系统,不需光学聚集,对样品形状也无特殊要求,具有体积小、携带方便、操作简单等特点,也逐渐成为一种大洋结核和富钴结壳调查的常用船载测试分析方法。

3 天然气水合物分析测试技术

地球化学勘探方法是天然气水合物调查研究工作的主要技术手段之一。在水合物成藏区,由于天然气水合物极易受温度压力的变化而分解,分解后的烃类气体将从深部动态运移至表层,使得浅表层沉积物、孔隙水和底层水等介质中的地球化学特征发生变化,形成地球化学异常。这些异常不仅可指示天然气水合物存在的可能性,而且还可判断其水合物类型、结构和成因^[27-30]。因此通过对沉积物、孔隙水、海水中的化学组分(包括有机组分和无机组分)和同位素组成以及对水合物样品进行各种测试分析,可为天然气水合物的勘探开发和研究提供最直接的依据。根据天然气水合物调查研究的不同阶段和样品的不同类型,目前我国天然气水合物分析技术主要包括天然气水合物异常识别测试技术和天然气水合物应用测试技术两部分。

3.1 天然气水合物异常识别分析测试技术

流体地球化学方法是进行天然气水合物研究的重要方法,其中海洋沉积物孔隙水中阴阳离子(包括 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等)浓度异常已成为重要的天然气水合物勘查识别技术。对于孔隙水中阴阳离子的测定一般参照海水中阴阳离子的测定方法进行,选用的方法包括容量法、光度法、重量法、AAS、ICP-AES或ICP-MS等方法。近些年来,采用离子色谱技术进行孔隙水中阴阳离子的测定得到越来越多的研究和应用。

由于孔隙水富含溶解性盐类,基体复杂,水样中阴阳离子种类较多,彼此之间的浓度差较大,其中氯、钠离子含量高,其他阴阳离子含量相对较低,有时甚至可相差数万倍,使得样品前处理较复杂,给分析测试带来一定的困难。近十几年来离子色谱技术得到飞速发展,已经在海水中阴阳离子的测定领域得到广泛的应用,如对孔隙水中硫酸根离子的测定过去通常采用重量法、滴定法,现在离子色谱法、ICP-AES也得到越来越多的应用^[31-32]。尤其是电化学技术的不断应用发展,如自再生抑制器的出现使其应用日趋成熟;淋洗液在线发生器的研制成功和商品化,可以根据施加电流的大小和水的流速的大小得到浓度不同的淋洗液,实现梯度淋洗,这些技术

的发展全面提高了离子色谱的效率,提高了分析的准确度。

对于海水或孔隙水中阴阳离子的离子色谱法测定,重点是改善其分离度,其方法主要有:①样品前处理;②稀释样品;③改变分离和检测方式;④选择适当的淋洗液。例如文献[33]提出一种采用电解银电极降低海水中大量 Cl^- 浓度的前处理方法,采用离子色谱法对海水中微量的 Br^- 、 NO_3^- 以及 SO_4^{2-} 进行检测,前处理方法简单、快速,检测灵敏,结果比较理想。通过采用新型柱填料的阳离子色谱柱,改善铵离子与钾离子、钠离子的分离度,消除大量钾离子和钠离子对铵离子测定的干扰,可以较好地实现海水中铵离子的测定^[34]。用离子色谱法同时测定 Cl^- 、 NO_2^- 时,由于它们的保留时间十分接近,氯离子的色谱峰会掩盖 NO_2^- 的色谱峰,通过选择高容量的 AG18 + AS18 (2 mm) 的色谱柱,以 KOH 溶液 (5 mmol/L) 为流动相,可以使 Cl^- 、 NO_2^- 得到很好的分离,获得较好的准确性、精密度^[35]。通过采用抑制电导可以降低淋洗液的背景电导,还可以增加被测离子的电导值,改善信噪比;选用电化学自身再生抑制器,用于大容量分离柱所用的淋洗液等度和梯度淋洗,在实验条件下,利用阴离子和阳离子分离柱,配合抑制电导检测,对海水中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 I^- 等 7 种阴离子和 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等 6 种阳离子同时分离和测定进行了相关实验研究,可得到较好的线性和较低的检出限^[36-37]。由于阳离子交换树脂对 Na^+ 和 NH_4^+ 的选择性相近, Na^+ 的大量存在对 NH_4^+ 影响较大,将孔隙水经 0.45 μm 微膜过滤后稀释,同时控制溶液的 pH 值,选用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 和酒石酸 + 吡啶二羧酸为阴阳离子淋洗液,用离子色谱法对海洋沉积物孔隙水中阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行测定,可以取得满意的结果^[38],这些方法研究为孔隙水中阴阳离子的应用测定提供了重要的科学依据。

3.2 天然气水合物分析测试技术

通过模拟自然界中沉积物赋存天然气水合物的条件,进行天然气水合物的模拟实验研究,对天然气水合物的形成、勘探指导和储量评价具有十分重要的意义。为满足海洋天然气水合物的研究需要,经过不断的探索试验,青岛海洋地质研究所建立了天然气水合物模拟实验室。由于在沉积物水合物的研究中,水合物的形成和分解是在沉积物中进行的,不能直接观察到沉积物中水合物的变化,因此需要采

用特定的技术方法来测量水合物生成和分解过程中的变化。根据海洋天然气水合物的亚稳态特点,在反复实践中,开发出了以声学、电阻、时域反射 (Time Domain Reflectometry, 简称为 TDR) 三种探测技术为主的适用于天然气水合物模拟实验的探测新技术,为水合物研究各种物性参数和水合物饱和度之间的定量关系等提供了技术支持^[39-41]。

随着天然气水合物研究的深入,为了对水合物进行准确地表征,利用各种先进的现代仪器测试技术开展了水合物的应用测试研究,并取得了一系列创新性成果^[42-43]。例如,利用激光拉曼光谱 (LRS) 确定了南海和祁连山水合物的结构,计算了水合指数,确定了原位观测水合物生成/分解的微观过程等。利用 X 射线断层扫描系统 (XRCT) 进行沉积物样品的孔隙度、渗透率、内部空间分布等物性参数的测量,对水合物的习性和形成机理进行研究。将核磁共振技术 (NMR) 应用于水合物的结构鉴定、化学组成的确定、笼占有率计算以及水合物中水分子迁移等方面。核磁成像主要应用在沉积物及多孔介质中水合物的生成分解过程的原位监测、气体与冰的界面作用、甲烷产气速率及其在混合气体体系中的分布等。X 射线衍射 (XRD) 可以精确地测定水合物的结构类型,确定水合物中的各种气体分子及含量 (百分比),还可以用来测量水合物的晶粒大小及晶格参数等,对水合物进行准确地表征,为水合物的形成机理、热动力学、自保护效应机理等方面的研究提供了有力的技术支持。如实验室使用 XRD 技术确定了祁连山水合物为 II 型水合物。利用高压差示扫描量热仪 (高压 DSC) 开展了南海沉积物中水合物相平衡研究,对海洋天然气水合物的勘探和资源评价具有重要意义。

4 有机污染物分析测试技术

随着中国经济的高速发展,环境污染问题越来越成为人们关注的焦点,由于原油泄漏、农用有机氯农药等的使用、工业污水的排放和矿场废液的排放等因素,使得中国近海海域的生态环境受到不同程度的污染。海洋中的有机污染物种类多而复杂,主要有油类、多氯联苯、多环芳烃、有机氯农药和酚类化合物等。为了获得近海海域受污染的相关信息,对于上述有机污染物的准确测定就显得十分迫切和重要。近十年来,不少学者对海岸带、重要河口区域环境有机污染问题进行了研究^[44-52]。随着地质调查研究工作的不断深入,对海洋沉积物中有机污染

物的相关测试方法也进行了不断的研究和探索。

海洋沉积物中多氯联苯(PCBs)的标准测定方法是采用索氏提取法,所用时间较长,不利于大批量样品的处理。文献[53]利用微波萃取法提取海洋沉积物中的多氯联苯,选用丙酮-正己烷为萃取剂,用正交实验对微波萃取条件进行了优化,提取液经净化与浓缩之后采用气相色谱法测定多氯联苯,获得了理想的结果。样品的净化是沉积物样品中PCBs残留分析的关键,由于单一的净化方式不能完全去除实际样品中干扰分析的杂质,采用加速溶剂萃取,萃取液依次经复合硅胶和石墨化炭黑柱净化,再经石墨化炭黑柱分离提纯,能有效去除沉积物样品中的脂类、色素及其他干扰物质,之后采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定PCBs残留,可以得到较好的净化效果^[54],能满足快速分析海洋沉积物中PCBs等持久性有机污染物残留的监测要求。

青岛海洋地质研究所应用快速溶剂萃取(ASE)-GC-MS技术建立了一种适用于海洋沉积物中28种PCBs、16种多环芳烃(PAHs)和21种有机氯农药(OCPs)同时净化与分离的测试技术。即通过复合固相萃取净化柱对海洋沉积物萃取液样品进行净化分离,先后采用正己烷和正己烷-二氯甲烷混合液淋洗固相萃取净化柱,有效保留了基体杂质,实现了28种PCBs、16种PAHs和21种OCPs化合物的同时净化、分离与有效回收,该方法具有较强的实用性,避免了传统方法分别提取、分别净化等大量重复性实验操作的缺点,节省了试剂用量,可显著提高实验效率,适用于海洋环境地质调查中基质复杂沉积物样品的同时净化、分离与测试^[55-57]。

5 海洋标准物质的研制

随着现代科学测试分析仪器在海洋地质样品中的广泛应用,众多测量结果的可比性、可靠性在很大程度上取决于是否有合适的标准物质。海洋地质标准物质是海洋地质调查与深海矿产资源勘探和开发研究过程中所必需的化学分析计量标准,它对样品测试的质量监控、仪器校准、实验室间比对等,在量值传递和保证测量一致性方面起着重要作用。海洋地质标准物质的研制与应用是海洋基础地质调查、海洋地质矿产资源勘探研究工作走向标准化计量的重要环节。与国外海洋发达国家研制的标准物质相比,我国海洋标准物质研制比较滞后。在20世纪80年代初美国地质调查局就研制了Nod-A-1和Nod-P-1两个锰结核标准物质,随后前苏联也发

布了首批大洋锰结核标准物质(SDO-4~SDO-6);在海洋沉积物方面,美国和英国等一些国家,已在不同的海洋功能区域内研制出不同种类的海洋沉积物标准物质^[58-65]。

20世纪末,在国家地质实验测试中心、国家海洋局第二海洋研究所、广州海洋地质调查局、青岛海洋地质研究所等单位的不懈努力下,已经研制定值了GBW 07313(海底沉积物成分分析标准物质)、GBW 07314(近海海洋沉积物成分分析标准物质)、GBW 07315(深海沉积物成分分析标准物质)、GBW 07316(深海沉积物成分分析标准物质)、GBW 07249(多金属结核成分分析标准物质)、GBW 07295(多金属结核成分标准物质)、GBW 07296(多金属结核成分标准物质)共7个海洋地质国家标准物质。进入21世纪,又研制定值了GBW 07333(黄海海洋沉积物成分分析标准物质)、GBW 07334(南海海洋沉积物成分分析标准物质)、GBW 07335(海洋沉积物成分分析标准物质)、GBW 07336(海洋沉积物成分分析标准物质)、GBW 07337(富钴结壳成分分析标准物质)、GBW 07338(富钴结壳成分分析标准物质)、GBW 07339(富钴结壳成分分析标准物质)、GBW 07357(南极海洋沉积物成分分析标准物质)共8个海洋地质国家标准物质;另MSCS-1~MSCS-5(分别取自西沙群岛附近海域、南海的东部和南部海域、东海的东部和南部海域的沉积物标准物质)5个海洋沉积物标准物质正在国标定值审批中。目前已形成了海洋沉积物、大洋多金属结核及富钴锰结壳三个海洋地质标准物质系列,为我国海域及专属经济区调查、资源环境调查和维护海洋权益等提供了有力的技术支撑^[66-77]。

随着我国海洋地质调查的不断深入,海洋矿产资源勘探与开发、海洋环境监控、海洋地质科学研究等方面对标准物质的要求将越来越高,无论是在数量上还是定值元素上,相关海洋标准物质的研制都需要进一步补充、完善,沉积物形态分析等特殊用途的标准物质、新海域的沉积物标准物质和矿产资源的标准物质等的研制将是完善海洋地质标准物质系列的一项重要工作。

6 船载与原位化学探测技术

6.1 海水的主要探测项目

(1) 五项营养盐。海水中的五项营养盐通常是指海水中的无机磷-活性正磷酸盐(PO_4^{3-})、可溶性硅酸盐(SiO_4^{2-})和无机氮,包括硝酸盐氮(NO_3^-)、亚

硝酸盐氮(NO_2^-)、氨氮(NH_4^+),它们是海洋浮游植物生长繁殖所必需的成分,对海洋浮游生物的生存、繁殖、海洋生物食物链结构和新陈代谢,以及海洋中物质的循环都具有重要的意义,一直是海洋调查与研究的重要内容之一。由于海水中营养盐随温度、时间等变化而发生改变,根据海洋监测规范的要求,海水中的营养盐测定均需要在较短的时间内完成,一般都是车载现场进行测定。规范中海水中营养盐的测定方法为分光光度法,该分析方法比较耗时、费力、占空间,难于满足现场连续大批样品检测的需要。随着现代科技的发展,采用离子色谱法、流动注射法对海水中营养盐的测定进行了较多的研究,目前已取得了较好的进展^[78-88],尤其是通过研制和开发自动化程度较高的营养盐分析仪和测量方法以代替传统的化学方法,可以通过连续流动自动测定单项或两项营养盐,也可以多项营养盐同时测定,其中以顺序流动注射吸光光度法效果较佳,可以实现海水中五项营养盐的快速同时测量^[89]。

(2)溶解氧含量。海水中溶解氧含量是评估水质生物状态的重要参数,是现场海水监测的一项重要指标,它反映了水体受污染的程度,对海洋环境保护和海水产养殖都具有重要的作用。测定溶解氧常用的经典方法是碘量法、氧电极法、光度法、荧光猝灭法和流动注射分析法^[90-92]。基于荧光猝灭原理的光纤氧传感器,它克服了碘量法溶氧电极法等不足,具有较强的抗干扰能力与测量精度,可用在各种复杂的环境中,在线连续监测气态氧或溶解氧,具有较好的应用前景^[93]。

(3)二氧化碳分压。海洋碳循环是全球碳循环的重要组成部分,是影响全球气候变化的关键因素。海洋作为大气 CO_2 重要的汇区,对全球气候的变化具有关键性的调控作用,而海-气界面 CO_2 通量是评估海洋在全球气候变化中作用的前提和基础,二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)的直接测定对于海-气交换、海洋生物过程和全球气候变化的研究具有重要意义。在 $p\text{CO}_2$ 的直接测定中,通常采用的是红外光谱法和气相色谱法,这两种方法均需利用海气交换平衡器进行样品前处理,设计的平衡器内气体与海水平衡效率不同、平衡时技术上的差异,均可能影响测定结果的准确性^[94-98]。王峰等^[99-100]设计了喷淋-鼓泡式平衡器,并与层流式平衡器进行了互校,对海水中二氧化碳分压的测定取得了较好的应用效果。

6.2 海洋自动监测系统

用船作观测平台组成可移动的海洋自动监测系统,这是海洋监测技术的重要发展方向。海洋环境的复杂性往往要求对某些组分进行实时(real time)、现场(in situ)或较长时间的连续检测,海洋化学传感器以其相对廉价、简便、低能耗、高精度和高稳定性成为能满足以上要求的首选测量设备,这些传感器或分析器通常以系留浮标(或系留潜标)、海底三角架、水下自治机器人(AUV)和远程操纵潜水器(ROV)等为承载体,直接在海洋样品采集点对样品进行测定,分析信号通过无线或有线系统进行实时传送。目前,海洋原位化学探测技术迎来了较好的发展机遇,利用原位探测器可以监测海水中的溶解气体、各种离子、微量金属元素、营养盐和有机物等一批化学物质^[101-105],有助于实现调查区大范围的高效快速探测。

传感器是海洋自动监测系统的核心部件,也是制约我国海洋监测技术水平的主要因素之一,海洋化学传感器的研制在提高其自身性能和检测集成化、自动化程度的同时,应当重视相配套的载体技术的发展,使传感器能够满足陆基、车载、CTD、锚泊、AUV、浮标等不同检测的需要,这也是未来海洋化学传感器发展所应着重解决的问题。

7 结语

进入21世纪以来,随着海洋地质调查工作的不断推进,我国的海洋地质测试分析技术得到了较大的发展。建立了以大型分析仪器为主的多元素同时分析海洋沉积物、大洋结核、富钴结壳样品的快速高效分析方法体系;尤其是针对新能源天然气水合物样品,开展了异常识别测试技术和应用测试技术研究,取得了一批创新性成果;同时在海洋沉积物中有机污染物的测试技术以及海洋地质标准物质研制方面也取得了骄人佳绩。尽管近十年来海洋测试地质技术取得了可喜的进展,但是广大海洋地质测试工作者的任务依然非常艰巨。新时期要实现海洋地质找矿突破,提高海洋地球化学勘探能力是重要途径,车载及原位测试技术将愈趋重要,其中相关的海洋原位化学探测技术提升是亟待解决的关键难点,加强海洋化学传感器的性能和检测集成化技术是今后的一个重要发展方向。新的挑战、新的起点,赋予了海洋地质测试科技工作者新的历史使命。

8 参考文献

- [1] 刘中民. 国际海底先驱投资[J]. 海洋世界, 2007, 390: 24-27.
- [2] 寿嘉华. 我国海洋地质工作发展战略[J]. 地质通报, 2002, 21(12): 803-806.
- [3] 2007年地质调查十大进展[J]. 地质装备, 2008, 9(2): 6-7.
- [4] Bettinelli M, Beone G M, Spezia S, Baffi C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 424: 289-296.
- [5] Laren J W M, Beauchemin D, Berman S S. Analysis of the marine sediment reference material PACS-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta*, 1988, 43: 413-420.
- [6] McLaren J W, Berman S S, Boyko V J, Russell D S. Simultaneous determination of major, minor, and trace elements in marine sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Analytical Chemistry Section*, 1981, 53: 1802-1806.
- [7] Diegor W, Longerich H, Abrajano T, Horn I. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431: 195-207.
- [8] Sandroni V, Smith C M M, Donovan A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis [J]. *Talanta*, 2003, 60: 715-723.
- [9] 王彦美, 张欣, 陈道华, 郑凯清. 微波消解 ICP-MS 测定海洋沉积物中微量元素[J]. 化学分析计量, 2010, 19(6): 25-28.
- [10] 徐婷婷, 夏宁, 张波. 熔片制样-X射线荧光光谱法测定海洋沉积物样品中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 74-76.
- [11] 陈道华, 张欣. 等离子体发射光谱法直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 61-63.
- [12] 程思海, 陈道华. 海洋沉积物中碳酸盐测定方法的研究[J]. 分析实验室, 2010, 29(1): 424-426.
- [13] Leong L S, Tanner P A. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(10): 875-879.
- [14] Joanne W T, Peter A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 80: 161-170.
- [15] 于雯泉, 钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 861-867.
- [16] 高焱, 杨海霞, 于卫荣. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定海洋沉积物中的砷和汞[J]. 海洋水产研究, 2005, 26(4): 53-59.
- [17] 郑凯清, 张学华, 王彦美, 陈道华. 原子荧光光谱法测定海洋沉积物中的微量锆[J]. 现代科学仪器, 2011(4): 39-42.
- [18] 刘昌岭, 宋苏顷, 李学刚, 夏宁, 张红. 海洋沉积物中硒的分析方法研究[J]. 海洋科学, 2002, 26(11): 47-49.
- [19] 程思海, 陈道华, 雷知生. 使用元素分析仪测定海洋沉积物中的硫化物[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 63-66.
- [20] 夏宁, 宋苏顷, 刘昌岭, 张红, 林学辉. 海底沉积物分析测试方法标准的研究[J]. 海洋科学, 2002, 26(11): 53-56.
- [21] 才书林, 李洁, 郭玉林. 大洋底多金属结核样品中主、次、微量元素的 X 射线荧光光谱测定[J]. 分析实验室, 1991, 10(5): 11-14.
- [22] 王毅民. 深海矿产资源研究与开发中的分析技术[J]. 岩矿测试, 1992, 11(1): 179-185.
- [23] 李国会, 王晓红, 王毅民. X 射线荧光光谱法测定大洋多金属结核中多种元素[J]. 岩矿测试, 1998, 17(3): 39-44.
- [24] 王毅民, 王晓红, 张学华. 富钴锰结壳分析技术评价[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4): 68-73.
- [25] 王晓红, 卜赛斌, 高新华, 郝贡章, 张淑英, 王毅民. 大洋多金属结核中 27 个元素的快速分析[J]. 分析测试学报, 2000, 19(5): 1-4.
- [26] 吴小勇, 陈永君, 王毅民. Si-PIN 探测器便携式 X 荧光分析仪在海洋多金属结核结壳分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 33-36.
- [27] Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep water, continental margin sediments; sensitivity to underlying methane and gas hydrates [J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1-4): 131-154.
- [28] Kvenvolden K, Ginsburg G, Solovyev V. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates [J]. *Geo-Marine Letters*, 1993, 13: 32-40.
- [29] Suess E, Torres M E, Bohrmann G, Collier R W, Greinert J, Linke P, Rehder G, Trehu A, Wallmann K, Winckler G, Zuleger E. Gas hydrate destabilization: Enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 170: 1-15.
- [30] Gornitz V, Fung I. Potential distribution of methane hydrates in the world's ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(3): 335-347.
- [31] Cassella I G, Guascito M R, Desimoni E. Sulfide measurements by flow injection analysis and ion

- chromatography with electrochemical detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 409(1/2): 27-34.
- [32] Bak F, Scheff G U N, Jansen K. A rapid and sensitive ion chromatographic technique for the determination of sulfate and sulfate reduction rates in freshwater lake sediments [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1991, 85(1): 23-30.
- [33] 郭磊,杨薇,胡荣宗. 离子色谱法检测海水中常见阴离子的前处理法研究——电解银电极法[J]. 电化学, 2000, 6(4): 458-462.
- [34] 齐竹华,刘克纳,牟世芬. 离子色谱法测定海水中的铵离子[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 79-83.
- [35] 方敏,郭夔茹. 离子色谱法测定海水中的 Cl^- 和 NO_2^- [J]. 现代科学仪器, 2004(6): 53-54.
- [36] 郭莹莹,叶明立,施青红,朱岩. 离子色谱-抑制电导法分别测定海水中阴离子和阳离子[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(3): 185-188.
- [37] 李国兴,施青红,郭莹莹,周瑾,朱岩. 离子色谱-抑制电导法分别测定海水中阴离子和阳离子[J]. 分析科学学报, 2006, 22(2): 153-156.
- [38] 葛璐,杨涛,杨競红,蒋少涌. 海洋沉积物孔隙水中阴阳离子含量的离子色谱法分析方法[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26(4): 125-130.
- [39] 业渝光,张剑,刁少波,刘昌岭,任思鸿,隋卫东. 海洋天然气水合物模拟实验技术[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(1): 119-123.
- [40] 业渝光. 天然气水合物实验探测和测试技术[J]. 海洋地质前沿, 2011, 27(6): 37-43.
- [41] 业渝光,张剑,胡高伟,刁少波,刘昌岭. 天然气水合物超声和时域反射联合探测技术[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(5): 101-107.
- [42] 刘昌岭,业渝光,孟庆国,卢振权,祝有海,刘坚,杨胜雄. 南海神狐海域及祁连山冻土区天然气水合物的拉曼光谱特征[J]. 化学学报, 2010, 68(18): 1881-1886.
- [43] 刘昌岭,业渝光. 海洋天然气水合物实验分析技术[J]. 海洋地质动态, 2008, 24(11): 13-16.
- [44] 马健生,胡璟珂,沈加林,魏峰,沈小明. 长江入海口浅层沉积物中典型有机氯农药分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 606-610.
- [45] 秦延文,张雷,郑丙辉,曹伟. 渤海湾主要入海河流入海口沉积物有机氯农药污染特征及其来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1900-1906.
- [46] 曹启民,陈桂珠,缪绅裕. 多环芳烃的分布特征及其与有机碳和黑碳的相关性研究——以汕头国际湿地示范区三种红树林湿地表层沉积物为例[J]. 环境科学学报, 2009, 29(4): 861-868.
- [47] 杨东方,高振会,黄宏,郭军辉,张友簏. 胶州湾水域有机农药六六六的污染源及分布[J]. 海岸工程, 2009, 28(4): 69-78.
- [48] 方杰. 浙江沿海沉积物和海洋生物中持久性有机污染物及重金属的分析与研究[D]. 杭州:浙江大学, 2007.
- [49] 张宗雁,郭志刚,张干,李军,池继松. 东海泥质区表层沉积物中有机氯农药的分布[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 724-728.
- [50] 康跃惠,麦碧娟,盛国英,傅家谟. 珠江三角洲河口及邻近海区沉积物中含氯有机污染物的分布特征[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 245-249.
- [51] 程远梅,祝凌燕,田胜艳,梁贤伟. 海河及渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与来源[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2420-2426.
- [52] 潘静,陈大舟,杨永亮,汤桦,刘晓端. 长江口东滩湿地柱状沉积物中多氯联苯的分布和变化趋势[J]. 环境科学研究, 2009, 22(11): 1282-1287.
- [53] 宋喜红,宋吉德,曾艳霞,李晓敏,张学超. 海洋沉积物中多氯联苯微波萃取优化条件的选择[J]. 淮海工学院学报:自然科学版, 2009, 18(4): 88-91.
- [54] 贺玉林,刘泽伟,邹潍力,卢伟华,胡浩光. 加速溶剂萃取-气相色谱质谱法测定海洋沉积物中多氯联苯残留[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(2): 250-253.
- [55] 贺行良,夏宁,王江涛,张媛媛. 海洋沉积物中多氯联苯、多环芳烃和有机氯农药的同时净化与分离[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 251-258.
- [56] 贺行良,夏宁,张媛媛,王江涛. ASE/GC-MS 法同时测定海洋沉积物中 65 种多氯联苯、多环芳烃与有机氯农药[J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 152-160.
- [57] 贺行良,张媛媛,夏宁,王江涛. 快速、同时测定海洋沉积物中 21 种有机氯农药和 7 种多氯联苯[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(3): 418-423.
- [58] 王毅民,王晓红,高玉淑,张学华,樊兴涛. 世界大洋地质与矿产标准物质评介[J]. 中国地质, 2010, 37(1): 229-243.
- [59] 高爱国. 海洋沉积物标准物质体系建设[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(3): 113-117.
- [60] 王毅民,高玉淑,王晓红. 世界大洋锰结核及沉积物标准物质评介[J]. 岩矿测试, 1997, 16(3): 26-38.
- [61] Roelands I. Geological reference materials [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1989, 44(1): 5-29.
- [62] Flanagan F J. Reference samples in geology and geochemistry [J]. *Geostandards Newsletter*, 1986, 10(2): 195-264.
- [63] Chen G F, Wang J W. The preparation of marine geological certified reference materials—Polymetallic nodule GSPN-1 and marine sediment GSMS-1 from the Central Pacific Ocean [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(1): 119-125.
- [64] Flanagan F J. Reference samples for the earth sciences [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(12): 1731-1744.

- [65] Wang Y M, Luo D H, Gao Y S, Song H W, Li J X, Chen W Y, Teng Y Y, Zhou S G. A preliminary study on the preparation of four Pacific Ocean polymetallic nodule and sediment reference materials: GSPN-2, GSPN-3, GSMS-2 and GSMS-3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(2): 247-254.
- [66] 杨丹,沈奕红,姚龙奎,夏平. 我国海洋标准物质的发展状况与对策[J]. *海洋科学进展*, 2011, 29(4): 554-563.
- [67] 王晓红,高玉淑,樊兴涛,王毅民. 中国地质标准物质文献索引(1980—2010)[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 770-798.
- [68] 王毅民,高玉淑,王晓红,黄永祥,王振宇,石学法. 中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J]. *分析化学*, 2009, 37(11): 1700-1705.
- [69] 王毅民,王晓红,高玉淑,吕海燕,张学华. 中国海及大陆架沉积物标准物质系列评介[J]. *中国地质*, 2009, 26(5): 1145-1153.
- [70] 王毅民,高玉淑,王晓红,张学华,赵宏樵,刘淑琴, Andreev S I. 海山富钴结壳标准物质研制[J]. *海洋学报*, 2007, 29(2): 82-91.
- [71] 王毅民,高玉淑,王晓红,沈恒培,王振宇. 中国陆架沉积物标准物质研制[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(1): 1-7.
- [72] 吕海燕,王正方,陈维岳,高爱国. 黄海沉积物标准物质研制[J]. *海洋通报*, 2004, 23(5): 71-76.
- [73] 姚勇,雷富. 海洋标准物质体系的研究与进展[J]. *海洋通报*, 2002, 21(4): 79-84.
- [74] 高玉淑,王晓红,王毅民. 中国地质标准物质的研制与应用[J]. *地球学报*, 2000, 21(1): 104-109.
- [75] 王毅民,陈维岳. 太平洋多金属结核及沉积物标准物质研制[J]. *地球学报*, 1998, 19(3): 298-307.
- [76] 王毅民,王晓红,宋浩威,高玉淑. 中国的大洋多金属结核及沉积物标准物质系列[J]. *地球科学进展*, 1998, 13(6): 24-32.
- [77] 王毅民,滕云业,罗代洪,高玉淑. 大洋多金属结核及深海沉积物标准物质研制工作简述[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(3): 4-12.
- [78] Bruno P, Caselli M, Gennaro G, Tommaso B, Lastella G, Mastrolitti S. Determination of nutrients in the presence of high chloride concentrations by column-switching ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1003: 133-141.
- [79] Wang R Q, Wang N N, Ye M L, Zhu Y. Determination of low-level anions in seawater by ion chromatography with cycling-column-switching [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1265: 186-190.
- [80] Carrozzino S, Righini F. Ion chromatographic determination of nutrients in sea water [J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 706: 277-280.
- [81] Ito K, Takayama Y, Makabe N, Mitsui R, Hirokawa T. Ion chromatography for determination of nitrite and nitrate in seawater using monolithic ODS columns [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1083(1): 63-67.
- [82] Singh R P, Abbas N M, Smesko S A. Suppressed ion chromatographic analysis of anions in environmental waters containing high salt concentrations [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 733(1): 73-91.
- [83] 杜军兰,邹常胜,袁钟才,夏冬. 海水营养盐现场自动分析技术[J]. *海洋技术*, 2003, 22(3): 37-42.
- [84] 邹常胜. 海水营养盐现场监测[J]. *海洋技术*, 2001, 20(4): 33-37.
- [85] 黄勇明,袁东星,彭园珍,柳程予. 海水中活性硅酸盐的流动注射-分光光度快速测定法及其应用[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(5): 935-940.
- [86] 韩彬,曹磊,郑立,宋转玲,蒋凤华,臧家业,王小如. 夹管电磁阀定量-流动注射分析系统测定海水中亚硝酸盐和硝酸盐氮[J]. *分析化学*, 2010, 32(12): 1832-1837.
- [87] 宣肇菲,于瀛瀛,房贤文,杨青. 连续流动分析法测定海水中磷酸盐[J]. *化学工程师*, 2009, 23(7): 51-52.
- [88] 徐继荣,王友绍,王清吉,何磊. AA II 流动分析仪与色谱工作站联机测定海水中营养盐[J]. *海洋通报*, 2004, 23(6): 93-96.
- [89] 邱进坤,张树刚,姚炜民,郜钧璋,蔡圣伟. QuAAtrO 连续流动分析仪测定海水中营养盐[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(12H): 187-189.
- [90] 夏强,李潇潇,任立,郝欢,刘智峰. 水中溶解氧的测定方法进展[J]. *化工技术与开发*, 2012, 41(7): 47-49.
- [91] 刘彬,张缓缓,金庆辉,刘咏松. 溶解氧的测定[J]. *化学传感器*, 2011, 31(4): 39-43.
- [92] 袁东,付大友,张新申,邹玉权,涂杰,李翔. 溶解氧的测定方法研究进展[J]. *皮革科学与工程*, 2006, 16(3): 42-46.
- [93] 李伟,陈曦,庄峙厦,孙大海,王小如. 基于荧光猝灭原理的光纤化学传感器在线监测水中溶解氧[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2001, 37(2): 226-270.
- [94] Rehder G, Suess E. Methane and $p\text{CO}_2$ in the Kuroshio and the South China Sea during maximum summer surface temperatures [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(1/2): 89-108.
- [95] Faure K, Greinert J, von Deimling J S, Deimling V, McGinnis D F, Kipfer R, Linke P. Methane seepage along the Hikurangi Margin of New Zealand: Geochemical and physical data from the water column, sea surface and atmosphere [J]. *Marine Geology*, 2010, 272(1): 170-188.

- [96] 刘凯,蒋凯,汤亚伟.海水与大气 CO₂分压全自动连续监测系统[J].传感器与微系统,2011,30(10):84-86.
- [97] 张龙军,郭朝,薛亮.秋季北黄海表层海水 CO₂分压分布及其影响因素探讨[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2009,39(4):587-591.
- [98] 谭燕,张龙军,王凡,胡敦欣.夏季东海西部表层海水中的 pCO₂及海-气界面通量[J].海洋与湖沼,2004,35(3):239-245.
- [99] 王峰,张龙军,王彬宇,张经.海水 pCO₂测定中喷淋-鼓泡式平衡器与层流式平衡器互校[J].青岛海洋大学学报(自然科学版),2001,31(4):573-578.
- [100] 王峰,张龙军,王彬宇,张经.改进的喷淋-鼓泡式平衡器 GC 法测定海水中的 pCO₂[J].分析科学学报,2002,18(1):66-69.
- [101] 赵卫东,宋金明.海洋化学传感器研制的动态评述[J].海洋与湖沼,2000,31(4):453-459.
- [102] Glud R N, Gundersen J K, Revsbech N P. Calibration and performance of the stirred flux chamber from the benthic lander Elinor [J]. *Deep Sea Research*, 1995, 46: 171-183.
- [103] Archer K, Emerson S, Reimers C. Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O₂ micro-electrode results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 2831-2845.
- [104] Bris N L, Sarradin P M, Birot D. A new chemical analyzer for in situ measurement of nitrate and sulfides over hydrothermal vent biological communities [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 72: 1-15.
- [105] 周怀阳,彭晓彤.海洋原位化学探测核心技术的研究应用[J].海洋环境科学,2002,21(4):70-76.

The Latest Progress of Geological Marine Testing Technology in China

CHEN Dao-hua^{1,2}, DIAO Shao-bo³, ZHANG Xin^{1,2}

(1. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China;

2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510075, China;

3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The twenty-first century is a new century in ocean development and utilization. With increasing attention paid by the government, geological marine surveys, in particular geological marine analysis and testing technology has gained significant progress. The latest progresses on China's geological marine analysis and testing technology is briefly summarized in this paper. Progress is listed as follows: establishing a fast and efficient systematic method for simultaneous multi-element analysis of geological marine samples by large analytical instruments, in order to meet the demand of regional geological marine surveys and geological coastal surveys; establishing and expanding test technology of anomaly identification and application for gas hydrate samples, including the methods of rapid qualitative tests on anions (Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻) and cations (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) in pore water by ion chromatography, and new detection technologies on natural gas hydrate simulated experiments based on ultrasonic, resistance and time domain reflectometry (TDR). Establishing an integrated method for organic pollutant samples in marine sediments to simultaneously purify, separate and test, which mainly applies a composite SPE column to separate and uses C₆H₁₄ and C₆H₁₄/CH₂Cl₂ solution to leach, so as to effectively retain the substrate impurity and thus significantly improve the test efficiency is also summarized. In addition, other progresses are also introduced, such as ocean mineral sample analysis technology, geological marine reference material development and ship-carried and in-situ chemical detection technology. It is speculated that the ship-carried and in-situ testing technology in the marine investigation and monitoring will become more and more important, and that strengthening the performance of marine chemical sensors and detection of integrated technology is an important development direction in the future.

Key words: marine geology; analytical and testing technology; sediment; nodules; crust; gas hydrate