

楚科奇海与白令海沉积物中碘的纬向分布*

高爱国^{①②**} 刘焱光^{①②} 张道建^① 孙海清^①

(国家海洋局^①第一海洋研究所^②海洋沉积与环境地质重点实验室, 青岛 266061)

摘要 碘是一种重要的微量元素, 与人类关系密切, 缺碘将影响人的正常生长. 碘又是一种重要的催化剂, 在大气化学研究中有重要意义. 在自然界中碘主要富集在海洋生物和海洋沉积物中, 海洋沉积物是碘的最大储库. 中国首次北极科学考察所采沉积物样品分析表明, 楚科奇海及白令海沉积物中碘的含量为 98.1×10^{-6} , 73.8×10^{-6} , 高于中国边缘海、南太平洋沉积物中碘的含量, 显示出碘含量由低纬度向高纬度增加的趋势. 在探讨楚科奇海与白令海沉积物中碘分布特征及其机理的基础上, 提出了碘的纬向分布模式.

关键词 碘 楚科奇海 白令海 沉积物 纬向分布

碘是一种与生命活动有关的微量元素, 在生物的生命活动中起着重要作用. 碘是人体甲状腺的重要微量元素之一, 缺碘或碘过量不仅会影响人的身体健康, 而且还会导致智力低下, 因此关于碘与人类健康的关系已引起人们的高度重视. 而且碘在医药及工农业上也有广泛的应用, 与人们的生活息息相关. 碘是易挥发元素, 容易从土壤、沉积物、或水体向大气中迁移; 它还是光化学作用中的一种重要的反应物, 甚至是催化剂, 碘在光化学反应中的行为甚至会影响到大气中臭氧的含量变化. 因此碘的大气化学行为是近年来大气化学研究中的一重要课题^[1~5].

自然界中碘主要以碘酸盐、碘化物或有机碘(如甲基碘)等形式存在^[6~8], 其在大气或水体中的含量均低于沉积物, 各种岩浆岩中的含量也低于沉积物, 而陆相沉积物中的含量又低于海相沉积物, 所以海相沉积物是自然界中碘的最大储库. 因此了解碘在海相沉积物中的分布及影响因素, 对科学利用自然资源、保障人类身体健康及人类赖以生存的环境有积极意义.

早在 1939 年维诺格拉多夫就指出海洋沉积物富碘, 其富碘机理与有机质有关, 而后有关学者从不同角度进行了这方面研究^[9~14]. 碘具有较大的离子半径, 易吸附, 所以常为粘土矿物、有机质、铁锰氧化物、硫化物, 或碳酸盐所吸附, 因而表现出与这些要素具有较好的相关关系, 然而除这些联系或影响因素外, 是否存在其他未知的控制因素呢? 随着我国首次北极科学考察的实施, 使我们有可能从宏观上进行研究, 探讨碘的全球分布特征.

本文首次报道了楚科奇海与白令海沉积物中碘的分布特征. 在分析了碘与各影响因素间的关系、以及与其他海域沉积物中碘含量对比后, 提出了碘的纬向分布模式, 并对其机理作了简要探讨.

2002-08-04 收稿, 2002-11-18 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49873015, 40176017)与中国首次北极科学考察专项国家经费资助(编号: 98406)

** E-mail: aggao@public.qingdao.cngb.com, aggao@fio.org.cn

1 材料与方 法

在 1999 年 7 月到 9 月的中国首次北极科学考察期间, 在楚科奇海与白令海采集了 39 个站位的表层样和 7 个站位的柱状样(图 1). 表层样采样用箱式取样器采集, 在船上取最上部的 5cm 样品作为表层样, 并封装于塑料袋中. 柱状样用重力取样器或重力活塞取样器采集^[15], 柱状样在带回陆地实验室后以 4 cm 间隔分样. 样品分析前先在<60℃下烘干, 置于玛瑙研钵中研磨, 直至全部通过 200 目筛.

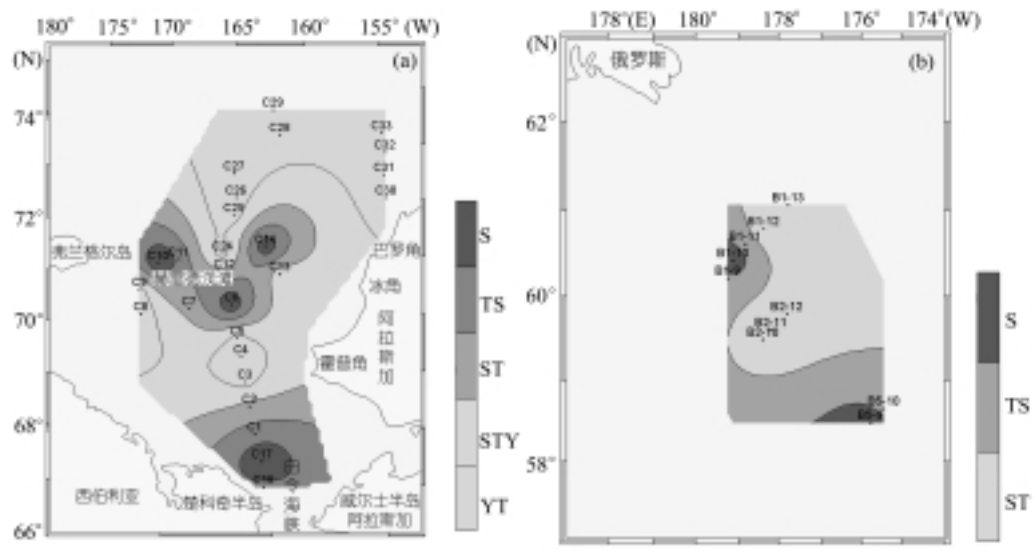


图 1 楚科奇海与白令海取样站位及沉积物类型示意图

根据研究需要, 在楚科奇海选取 26 个站位的表层样品及 C5 站位的 69 个柱状样品, 在白令海选取 10 个站位的表层样品, 共计 105 个样品, 并进行碘含量测定. 碘的测试是将样品在与碳酸钠、氧化锌焙烧后, 用催化色谱法测试, 方法的检出限为 1×10^{-6} .

在样品测试过程中采用外控与实验室内部质控两级质量监控, 采用了 2 个国家一级沉积物标准物质, 分别是 GBW07408、GBW07309, 进行分析质量控制; 同时进行了密码样测定, 结果表明(表 1), 平行误差小于 14%, 分析数据的质量准确可靠. 样品的测试由国土资源部物探与化探研究所中心实验室承担.

表 1 碘的密码样测定结果

序号	第 1 次	第 2 次	平均值	平行误差/%
1	96.0	93.5	94.8	2.63
2	68.5	65.0	66.8	5.24
3	65.0	63.5	64.2	2.33
4	80.0	72.0	76.0	10.5
5	93.5	99.5	96.5	6.22
6	124.0	127.5	125.8	2.78
7	16.5	17.0	16.8	2.99
8	85.0	91.0	88.0	6.82
9	70.5	67.0	68.8	5.09
10	65.5	72.0	68.8	9.45
11	68.0	77.0	72.5	12.4
12	63.5	58.5	61.0	8.2
13	56.0	53.5	54.8	4.57
14	57.5	50.0	53.8	13.9

2 结果与讨论

2.1 碘在表层沉积物中的分布

楚科奇海表层沉积物由粘土、粉砂质泥、泥质粉砂、含泥细砂、细砂及含粉砂砾石组成；白令海表层沉积物为粉砂质泥、泥质粉砂及细砂，沉积物类型见图 1。样品分析表明：楚科奇海表层沉积物中碘的含量为 $42.5 \times 10^{-6} \sim 139.5 \times 10^{-6}$ ；白令海表层沉积物碘的含量范围为 $50.0 \times 10^{-6} \sim 105.0 \times 10^{-6}$ (表 2)。

表 2 表层沉积物中碘的含量($\times 10^{-6}$)

海 区	样品数	最小值	最大值	平均值	资料来源
楚科奇海	26	42.5	139.5	98.1	本文
白令海	10	50.0	105.0	73.8	本文
渤海	44			14	文献[16]
黄海	61			22	文献[16]
东海	83			14	文献[16]
南海	85			17	文献[16]
南海	5	25.7	35.6	31.5	文献[17]
赤道太平洋	5	19.9	40.8	26.0	文献[17]
南太平洋	27	21.3	65.2	46.4	文献[17]

从碘的平面分布(图 2, 3)看, 两海区均表现为北高南低的趋势。在楚科奇海宽阔的陆架上, 由白令海峡沿 170°W 经线往北碘含量呈升高趋势。在 71°N 附近因受赫雷德浅滩(Herald shoal)影响, 水深变浅, 是本次测定的最低值: 42.5×10^{-6} ; 而到 $73^{\circ}27'\text{N}$, 水深 92 m 处, 沉积物为软泥, 碘含量高达 139.5×10^{-6} 。在靠波弗特海一侧沿西经 160° 由低纬度到高纬度, 随着纬度的增高, 水深增加, 碘含量也呈增加趋势(图 2, 3)。楚科奇海沉积物中碘含量的分布为, 在细粒沉积物中富集, 粗粒沉积物中分散; 同时与水深变化或纬度变化存在一定的相关性。图 3(a)为由楚科奇海西经 170° 附近 15 个站位组成的一条断面。从 $66^{\circ}30'\text{N}$ 到 $73^{\circ}27'\text{N}$, 碘含量由 58.5×10^{-6} 增加到 139.5×10^{-6} 。根据趋势线计算, 碘的变化梯度为纬度增加 1 度, 碘含量增加 8.20×10^{-6} 。

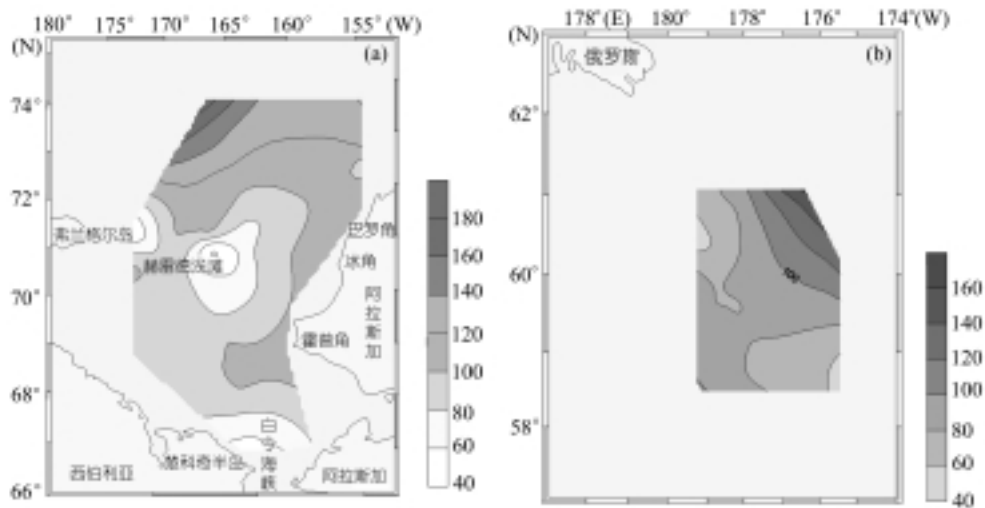


图 2 楚科奇海与白令海沉积物中碘的平面分布

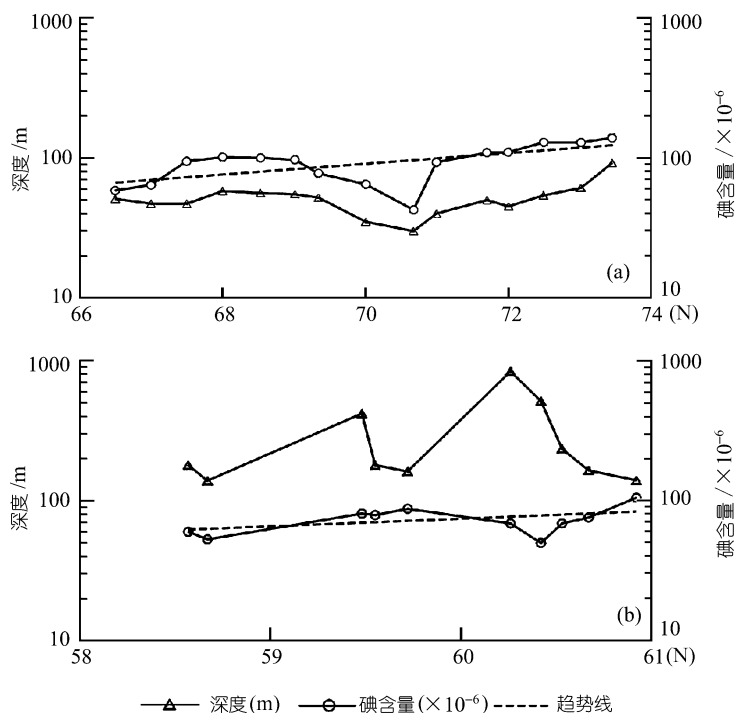


图 3 楚科奇海与白令海表层沉积物中的碘的纬向分布

图 3(b)为白令海的断面图,由于 10 个表层站位处于陆坡附近,沉积物分布受水力条件控制,在 $60^{\circ}25'N$ 附近,水深为 516 m 处沉积物主要由细砂组成,是 10 个站位中碘含量最低处,而在 $60^{\circ}55'N$ 附近,水深 140 m 处的沉积物为粉砂质泥,碘含量是 10 站中最高值.将这 10 个站位按纬度由低到高排列(图 3(b)),可以发现在白令海碘含量与水深之间没有对应的相关关系,有时甚至是负相关,然而却表现出一种随纬度增高,碘含量增加的趋势.碘的变化梯度为纬度增加 1 度,碘含量增加 8.51×10^{-6} .

2.2 碘在柱状沉积物中的分布

对楚科奇海 C5 站柱状样(柱长 274 cm)分析表明,柱状沉积物中碘的含量范围为 $48.0 \times 10^{-6} \sim 113.0 \times 10^{-6}$,平均为 71.4×10^{-6} .由表层向下,碘含量呈降低趋势,从 100 cm 向下变化幅度减小.在 0 ~ 82 cm 段,碘含量由 113.0×10^{-6} 降到 63.5×10^{-6} ,梯度为 $0.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$,呈现出碘的表层富集的垂直分布趋势(图 4).

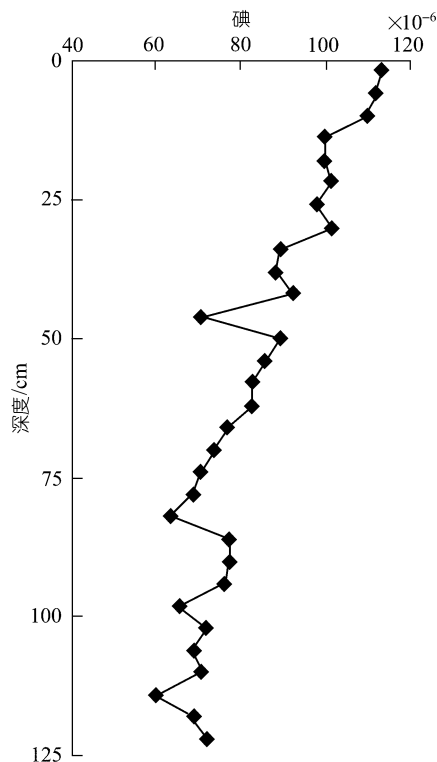


图 4 C5 岩芯中碘的垂直分布

2.3 影响表层沉积物中碘分布的因素

碘作为一个大离子半径、易挥发、又具有化学活性的生命元素, 具有亲海洋、亲气相、亲生物的特性, 其分布受到物源及各种物理化学过程及生物过程的制约, 影响因素多. 郑宝山等在研究大气与植物中碘的地球化学时指出, 碘在大气和植物间可能存在第 3 个循环. 碘分布循环的复杂性, 使碘成为在与人类健康关系密切的微量元素中, 最早被人类认识, 又是至今认识最不充分的一个元素^[18].

海洋作为一个处于微碱性环境的巨大水体, 具有保存碘的极大优势, 在地球演化过程中, 使碘得到了大量的聚集. 海洋及其海洋沉积物中碘的分布一直是人们研究的重点之一. 维诺格拉多夫(Vinogradov)(1939, 1959)曾指出近代沉积物中碘的含量与沉积物的粒度和有机质含量相关. 即富含粘土和有机质的沉积物所含碘较高^[13].

Price 等指出表层沉积物中碘的含量与沉积物的矿物成分及常量元素组成无关, 而仅与有机碳含量呈协变关系. 他认为在表层沉积环境中, 碘与沉积物中的有机质有关, 而与粒度的关系不明显^[13]. Malcolm 等甚至指出沉积物中碘的含量是与“海相”有机质含量直接相关^[9]. 但是在对巴伦支海沉积物中与有机质有关的高碘含量与藻类物质量进行对比后, Price 指出通过藻类物质散落而进入沉积物的碘量非常少^[13]. 显然仅用有机质对碘的富集不足以解释表层沉积物富碘.

考虑到某一区域沉积物中碘与有机质间的一定的区域关系, 及动植物区系的高分散性和易变性, Zenkevitch(1963)曾假设海洋沉积物有机质中碘含量是取决于其他因子, 而并非简单的藻类物质含量等有机质因子^[13].

沉积物间隙水中的碘常相对于上覆海水呈现明显富集现象, 间隙水中的碘因其所处环境不同而呈现不同的含量特征. 在对巴拿马海盆、赤道太平洋等沉积物岩芯的间隙水研究中, Pedersen 等发现 C, I, Br 在深度剖面上峰值的一致性, 以及在时间上与威斯康星冰盛期有关. 在威斯康星冰期内有 0.3% 的碘从水体向沉积物迁移^[12]. 这结果给我们两点启迪: (i) 低温环境下, 碘的化学活性减弱, 有利于碘的保存, 即碘的分布受气候影响, 也即存在着碘分布的气候效应. (ii) 鉴于碘的气候效应特征, 若能较好地滤去成岩作用对碘气候效应的影响, 碘的垂直分布也可以作为研究过去气候变化的依据, 使碘成为古海洋研究中一个新的地球化学代用指标.

碘作为大离子、易吸附元素, 在沉积物中的含量与吸附作用有很大的关系. 碘在被吸附过程中常与吸附剂(如有机质、粘土矿物、铁锰氧化物等)的多少有关, 同时与吸附环境(如 pH, Eh, 温度、渗透性等)及吸附时间有关. 现代海洋沉积物一般具有近岸粗、远岸细的特点, 而沉积物中的吸附剂含量或吸附作用也相应地发生变化. 因此碘的分布常表现出随着离岸距离增加, 水深变大, 碘含量增高的趋势, 非常典型的例子如巴伦支海表层沉积物(0~1 cm)中碘的分布^[13].

为了探讨影响楚科奇海与白令海表层沉积物中碘的分布因素, 主要考虑了 6 方面的因素: 有机质、粒度、粘土矿物、铁锰氧化物、水深及纬度(这里纬度是气候及其他相关因素的综合). 有机质对沉积物中碘分布的影响, 前人已做了较多的工作. 在巴伦支海表层沉积物中碘与有机质含量几乎成线性相关的关系^[13]. 但是在本海区根据现场观察及前人的有机碳资料^[19]; 有机质含量在 $(1.21 \sim 15.74) \times 10^{-6}$ 之间, 有机质高值区主要出现在楚科奇半岛、霍普角、冰角附近海域, 主要为河流输入物质. 对照碘的分布状况, 这些区域并没出现碘的高值(图 2(a)).

碘与水深的关系,在楚科奇海较为一致,随着水深增加、碘的含量也呈增加趋势,但在白令海情况就大不一样,水深的增加并不出现碘含量的增加,甚至出现水深增加,碘含量降低的现象(图 3(b)),这表明水深与碘含量变化之间并没有必然的内在联系,即使相互间有这些形式上的相似,也仅是水深对其它因素的影响,从而带来的表面现象。

碘含量与沉积物粒度、粘土矿物及铁锰氧化物等之间的联系,其实质是碘作为大离子元素被吸附程度的差异,通过计算碘与各要素之间的相关系数,可显示碘与这些要素间具有某种内在联系.对两海区 36 个表层沉积物而言,碘与纬度,粉砂,粘土, Al_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , Cl 成正相关,相关系数分别是: 0.568, 0.595, 0.771, 0.796, 0.651, 0.819, 0.800; 而与砂、 SiO_2 为负相关,相关系数分别是: -0.714, -0.845; 与水深不相关(置信度为 99%时的判别值为 0.4238)。

Price 等曾指出仅靠有机质供给的碘还难以解释海相表层沉积物中的富碘现象^[13].程先豪等指出碘在早期成岩作用中的活化迁移不仅受有机质控制,而且还受其存在状态控制.在南太平洋陆架和半深海沉积物中,在吸附相及氧化物相中的碘分别占碘总量的 23%和 32%,碘从深部往浅部的迁移导致表层沉积物中碘的富集^[20].这在楚科奇海 C5 岩芯中也有很明显的表现(图 4),元素在表层富集,这也可作为沉积物成岩作用导致深部的碘向表层迁移的证据。

2.4 碘的纬向分布模式

由楚科奇海及白令海表层沉积物中碘的分布可看出,两海区的碘有着随着纬度增高,碘含量呈增高趋势(图 2, 3),而这种现象在巴伦支海也非常明显^[13].从低纬度海区(70°N 附近)向高纬度海区(75°N 附近),西南巴伦支海表层沉积物(0~1 cm)中碘含量呈增加趋势,含量范围为 $(60\sim 828) \times 10^{-6}$ 。

由于沉积物中碘的分布具有表层富集的趋势,表层沉积物的取样厚度不同,采样及分析方法不同时,所得的结果也将不同,国外学者常常将表层以下 1 或 2 cm(即 0~1 cm 或 0~2 cm)样作为表层沉积物分析,而我国学者通常将 0~5 cm 作为表层样研究.考虑到碘的表层富集效应、在沉积物采样及分析方法的不同、以及资料的来源等因素,我们选择了我国学者从南极到北极所做的沉积物碘分析结果(表 2)。

由表 2 可知,楚科奇海及白令海沉积物中碘的含量高于中国边缘海沉积物中碘的含量,同时也高于南太平洋沉积物中碘的含量.从宏观上显示出由低纬度地区向高纬度地区,碘含量呈增加趋势,即碘的纬向分布特征.因此我们认为碘的纬向分布是元素分布的又一种模式。

根据楚科奇海及白令海表层沉积物中碘的分布特征,结合前人的工作成果,我们认为对碘的分布有多种影响因素,除了上述因素外,还可能存在着一种宏观因素,其表现便是通过气候影响、及大气或大洋环流等过程,使中、低纬度的碘向两极运移,并在两极沉降,继而在沉积物中得到保存,我们将此称为碘的纬向分布.两极地区,有可能是碘的一个汇。

碘是一种具有多种环境分布模式和特性的生物地球化学元素.在海洋沉积物中,碘最初与植物或其他有机质有关,在有机质分解时被释放或成岩再分布,最终其主要的溶解形式为 IO_3^- 和 I^- .而 IO_3^- 和 I^- 可相互转化,其反应方程式如下:



此过程受温度、酸度及氧化还原电位控制,在沉积物氧化-还原电位的自然范围内可自发进行,并影响沉积物与海水之间碘的迁移。

海水中碘主要以碘酸盐或碘化物形式存在,此外还有少量甲基碘.甲基碘主要是由大洋

表层海水中的生物作用或光化学作用产生, Moor 和 Zafiriou 认为在开阔大洋中以光化学作用产生的碘化物的方式非常重要^[3]。

近海地区大气碘含量高于内陆, 表明海洋是向大气输送碘的一个重要来源^[21], 对大气中的 I/Cl 比值测定表明, 大气中 I/Cl 比海水中同一比值高 1000 倍, 因此存在着某种优先机制, 可以把碘优先引入大气^[22]。光化学氧化可使海水中的碘化物转化为元素碘继而挥发进入大气^[23]。由海洋输入大气的碘是大气圈中碘的主要来源, Solomon 等提出在热带地区, 由于大气圈的快速对流, 可使短寿命的甲基碘到达对流层的顶部或平流层的底部, 导致臭氧的消耗^[4]。Happel 等指出甲基碘的饱和量主要取决于到达海洋表面的太阳辐射量, 高纬地区的秋冬季可能是大气甲基碘的主要沉降区^[5]。

所以我们假设沉积物中的碘含量主要受有机质等因素控制, 而沉积物中的早期成岩作用, 又使深部早期沉降的碘向表层迁移, 导致表层沉积物中的碘进一步富集。在低纬度地区, 由于强烈的太阳辐射及高温环境, 使早期成岩作用、水团的垂直对流、沉积物和海水中的化学及生物化学过程活跃、反应速率快, 进而使碘循环速率较快, 由海洋沉积物向海水、大气迁移, 然后通过海水交换、大气循环向两极移动, 并在高纬海区沉降, 高纬度的低温环境有利于碘的保存, 从而在表层沉积物中显示出碘含量的纬向分布趋势。

3 结论

楚科奇海及白令海表层沉积物中碘的含量为 98.1×10^{-6} , 73.8×10^{-6} , 高于中国边缘海、南太平洋沉积物中碘的含量, 而且碘含量由低纬度到高纬度呈增加趋势。显示出碘的纬向分布特征。柱状沉积物中碘的含量范围为 $(48.0 \sim 113.0) \times 10^{-6}$, 呈现出碘的表层富集的垂直分布格局。

沉积物中碘的含量主要受有机质含量及沉积物粒度等影响, 在早期成岩过程中碘从深部向表层迁移, 使得碘在表层沉积物中富集。太阳辐射是另一个重要因素, 它通过影响温度的纬向分布及早期成岩过程、水团循环、化学及生物化学作用过程等的强度及速率, 从而影响碘的分布, 使得碘的分布具有的纬向分布特征。

由于碘的纬向分布特征, 两极地区有可能成为碘的汇。

气候因素对碘分布影响的研究, 可使碘成为古海洋研究中的一个地球化学指标。

致谢 感谢国家海洋局极地考察办公室及“雪龙”号极地考察船为本次科学考察所作的协调及条件保障工作, 使作者能取得研究区珍贵的沉积物样品。

参 考 文 献

- 1 Alicke B, Hebestreit K, Stutz J, et al. Iodine oxide in the marine boundary layer. *Nature*, 1999, 397: 572~573
- 2 Yokouchi Y, Mukai H, Yamamoto H, et al. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the west Pacific). *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(D7): 8805~8809
- 3 Moore R M, Zafiriou O C. Photochemical production of methyl iodide in seawater. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 16415~16420
- 4 Solomon S, Garcia R R, Ravishankara A R. On the role of iodine in ozone depletion. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 20491~20499

- 5 Happell J D, Wallace D W R. Methyl iodide in the Greenland/Norwegian Seas and the tropical Atlantic Ocean: Evidence for photochemical production. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(16): 2105~2108
- 6 Campos M L A M, Farrenkopf A M, Jickells T D, et al. A comparison of dissolved iodine cycling at the Bermuda Atlantic Time-series Station and Hawaii Ocean Time-series Station. *Deep-Sea Research II*, 1996, 43(2~3): 455~466
- 7 McTaggart A R, Dutler E C V, Haddad R R, et al. Iodide and iodate concentrations in eastern Australian subtropical waters, with iodide by ion chromatography. *Marine Chemistry*, 1994, 47(2): 159~172
- 8 Harvey G R. A study of the chemistry of iodine and bromine in marine sediments. *Marine Chemistry*, 1980, 8: 327~332
- 9 Malcolm S J, Price N B. The behaviour of iodine and bromine in estuarine surface sediments. *Marine Chemistry*, 1984, 15: 263~271
- 10 Wakefield S J, Elderfield H. Interstitial water iodine enrichments in sediments from the eastern Pacific. *Journal of Marine Research*, 1985, 43: 951~961
- 11 Ullman W J, Aller R C. Rates of iodine remineralization in terrigenous near-shore sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 1423~1432
- 12 Pedersen T F, Price N B. The geochemistry of iodine and Bromine in sediments of the Panama Basin. *Journal of Marine Research*, 1980, 38(3): 397~411
- 13 Price N B, Calvert S E, Jones P G W. The Distribution of iodine and bromine in the sediments of the southwest Barents Sea. *Journal of Marine Research*, 1970, 28(1): 22~34
- 14 希什金娜 O B, 著. 海洋软泥水地球化学. 王成厚, 译. 北京: 地质出版社, 1980. 27~213
- 15 高爱国, 陈荣华, 程振波, 等. 楚科奇海与白令海海洋地质研究进展. *海洋科学*, 2001, 25(12): 41~45
- 16 赵一阳, 鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学. 北京: 科学出版社, 1994. 174~199
- 17 程先豪, 夏卫平, 张海生, 等. 西南极海碘的早期成岩作用和生物地球化学. *海洋与湖沼*, 1992, 23(2): 115~123
- 18 郑宝山, 王滨滨, 朱广伟, 等. 大气与植物中碘的环境地球化学, *地学前缘*, 2001, 8(2): 359~365.
- 19 Naidu A S, Blanchard A, Kelley J J, et al. Heavy Metals in Chukchi Sea Sediments as Compared to Selected Circum-arctic Shelves. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 35(7-12): 260~269
- 20 程先豪. 海洋沉积物中碘的早期成岩再迁移. *海洋学报*, 1993, 15(4): 56~63
- 21 Whitehead D C. The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment International*, 1984, (10): 321~339
- 22 Mason B, Morre C B. *Principles of Geochemistry*. 4th ed. New York, USA: John Wiley and Sons, 1982
- 23 Mixake Y, Tsunogai S J. Evaporation of I from the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1963(68): 3989~3993