

西南极海碘的早期成岩作用和 生物地球化学*

程先豪 夏卫平 张海生

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012)

陆毅伦

(中国科学院地理研究所, 北京 100012)

提要 于1984—1985年南极夏季(12—2月), 对南极半岛西部海域进行了多学科综合考察, 获得27个表层(抓斗)沉积物和两个剖面样(箱式)的地球化学资料。从测区碘的成岩分布中, 我们追索到某些与碘的早期成岩和生物地球化学有关的双向过程记录。碘的含量分布依赖于生源物质, 生源碘的再生产主要发生在成岩早期, 其再生产过程与沉积有机氮的释放密切相关。测区两个剖面样20cm以浅, 碘含量降低幅度可达50%(M1)和36%(R2), M1站的平均再生产速率估算为 $2.3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{a})$ 。间隙水碘含量对埋藏时间作图的表现线性性, 提出了上述沉积剖面早期成岩生源碘再生产中扩散释放的零级动力学方程:

$$I^- = 180 + 21T(\text{M1}), \quad I^- = 142 + 28T(\text{R2})$$

它们回归海水生物地球化学循环体系的通量分别为:

$$F_{\text{M1}} = -5.8 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}), \quad F_{\text{R2}} = -8.3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

早期成岩环境的酸碱度、碳酸盐平衡体系和氧化还原条件对生源碘的再生产释放有较大影响, 碱性和还原条件有利于碘的释放。

关键词 南极海 沉积物 碘

南大洋是全球大洋环流的主要发源地, 由南大洋发源的世界最大洋流——南极绕极流所提供的化学物质无疑在相当程度上影响着全球海洋物质循环。碘是大多数海洋生物所必需的微量生命元素, 南大洋广泛分布的藻类物质中可富集大量的碘^[1]。本文讨论了南大洋西部测区沉积体系中由生物过程等所富集碘的规模及其储入沉积物后在随之发生的早期成岩作用中海水-沉积物界面间的交换和所发生的有关生物地球化学过程, 为建立碘在南大洋中的生物地球化学循环模式提供必要的依据。

一、材料与方 法

样品采于1985年1—2月间的南极夏季(图1)。沉积物抓斗样取其表层0—10cm; 箱式样剖面按一定层次分层。样品采得后立即装入经酸泡洗净的特制聚丙烯容样器, 部分离心(4000r/min)20min; 将上清液过0.45 μm 孔径聚碳酸酯滤膜, 取得间隙水, 立即

* 本工作由国家自然科学基金委员会资助, 基金号: 0487013。
接受日期: 1989年7月24日。

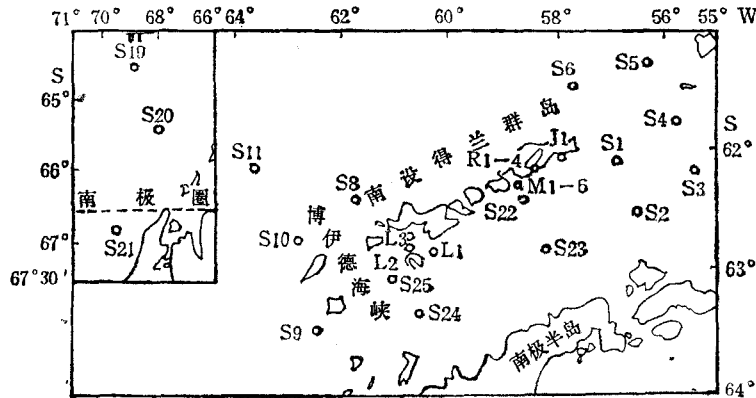


图1 取样站位

Fig. 1 Sampling stations

测定碱度和 pH 值。间隙水用超纯盐酸酸化至 $\text{pH} \approx 2$, 沉积物样充入氮气, 样品均密封冷冻保存。

沉积物 pH 和 Eh 值用 821 型数字式离子计测定, 碱度以美国产精密微量滴定管用电位法滴定, (精度 2‰), $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值按海洋调查规范用 EDTA 络合容量法滴定。上述操作均在海上现场取样后 2h 内完成。

沉积物有机碳用硫酸-重铬酸钾氧化还原容量法测定; 有机氮则是在催化剂参与下, 以 H_2SO_4 消煮加碱蒸馏, 再以硼酸吸收, 最后用标准 HCl 滴定的容量法测定, 两者相对偏差均 $< 1\%$; 间隙水钙、镁离子用 Y-2 型火焰原子吸收分光光度计测定; 碘含量用 As-Ce 催化比色法按文献[11]测定。

二、结果和讨论

1. 成岩分布和生物地球化学意义

测区表层沉积物碘含量的分布形式近似于正态分布, 均值和方差为 $45.6 \pm 13.4 \mu\text{g/g}$ (干样, 表 1)。

作者对南极测区的地球化学研究曾经证实, 沉积物中主要造岩元素和氟的分布主要受周围岛屿风化基岩的控制^[3,4]。这表明, 这些元素在早期成岩过程中外源(主要为生物)积累的比例并不大, 但这种结论对碘似乎不合适。各类岩石中碘含量通常仅达 $0.x-x \mu\text{g/g}$ ^[2,14], 因此周围岛屿的风化基岩所可能直接提供的碘远不足以和测区沉积物中的碘含量相比。

海洋沉积物中碘含量的差别较大, 研究区沉积物中的含碘量一般高于文献[7]总结的数据, 而远低于文献[10]在西南白令海所测得的含量。但根据本研究同时平行测定的含量结果, 研究区碘的早期成岩分布量平均高于浙东沿海、南海及北太平洋赤道附近区域(表 2)。排除因不同处理方法所可能导致的误差, 笔者认为, 研究区碘的早期成岩分布反映了相当程度的外源积累。文献[13]表明, 碘在沉积物表层中的分布受到生物活动的强烈影响。注意到研究区碘含量高值大多出现在生物量较丰富的海湾和浅海边缘地区, 因

表 1 测区碘和有机碳的含量分布

Tab. 1 Distribution of iodine and organic carbon

海 区	南 设 得 兰 群 岛 附 近														
站 位	M1	M2	M3	M5	M6	R1	R2	R4	J1	L1	L3	L5	S8	S10	S25
沉积物碘 ($\mu\text{g/g}$)	57.2	49.0	48.1	39.0	33.5	50.0	47.6	55.0	63.6	57.8	31.0	65.5	43.1	55.0	63.9
间隙水碘 ($\times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$)	358	450	230	250	188	200	269	230	170	220	230	360	180	150	230
有机碳含量(%)	0.81	0.59	0.56	0.24	0.54	0.54	0.56	0.75	0.55	0.36	0.32	0.59	0.47	0.70	0.62
$I/C \times 10^{-3}$	7.1	8.3	8.6	16.3	6.2	9.3	8.5	7.3	11.6	16.1	15.5	11.1	9.2	7.9	10.3
水 深 (m)	106	218	406	326	504	522	430	402	470	851	155	200	190	1669	780
海 区	南 极 半 岛 陆 架 区						东 北 部 海 区				深 海 区				
站 位	S2	S23	S24	S9	S20	S21	S3	S4	S5	S6	S11	S19			
沉积物碘 ($\mu\text{g/g}$)	21.3	65.2	56.5	24.8	33.8	51.5	43.5	47.1	26.1	32.1	50.5	41.5			
间隙水碘 ($\times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$)	160	220	240			260	160	120	170	110	160	<50			
有机碳含量(%)	0.38	0.66	0.85	0.26	0.33	0.45	0.33	0.34	0.34	0.26	0.39	0.34			
$I/C \times 10^{-3}$	5.6	9.9	6.6	9.5	10.2	11.4	13.2	13.7	7.7	12.3	13.0	12.2			
水深 (m)	260	510	479	176	300	330	450	1834	478	451	4105	3026			

表 2 不同海区沉积物碘含量 ($\mu\text{g/g}$)

Tab. 2 Iodine contents of sediments in different areas

	站 位	MN1	MN36	MN17	MN39	MN42	平均含量
赤道太平洋 (抓斗样)	含量	40.8	23.9	22.5	19.9	22.9	26.0
	柱状样深度 (m)	0—0.2	0.3—0.4	0.5—0.6	0.7—0.8	0.9—1.0	
浙东沿海 ch; 柱状样	含量	12.5	12.2	9.8	13.9	12.0	12.1
	站 位	8361	8366	8357	8352	8355	
南海 (表层0—10cm)	含量	29.8	25.7	31.1	35.2	35.6	31.5

而从上述提出的外源积累中我们追索到与碘的早期成岩和生物地球化学有关的某些双向过程记录。

2. 生源碘的成岩再生产

沉积物表层碘含量对有机质的依赖关系,已在不同的海区得到了广泛证实^[10,13]。测区表层沉积物碘与有机质含量的制约关系如图2。据文献[14],海水中的碘主要通过有机化合物的反应而被清除。文献[9]则报道了沉积物中的碘主要以 N-胺基碘 (Iodoamide) 的形式存在。笔者在对测区有关剖面有机质早期成岩研究中也发现,早期成岩过程中较具活性的含氮化合物首先分解^[9]。实验数据得出,测区沉积物剖面 20cm 以浅,碘含量降低幅度可达 50% (M1) 和 36% (R2)。注意到同一剖面中有机氮含量的同步下降

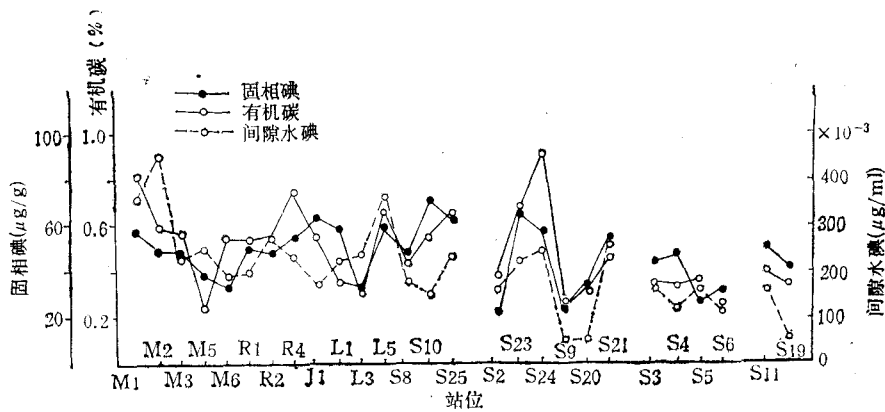


图2 沉积有机质和固液相碘含量的二维分布

Fig. 2 Two-dimensional distribution of organic matter of sediment and solid-liquid iodine in sediments

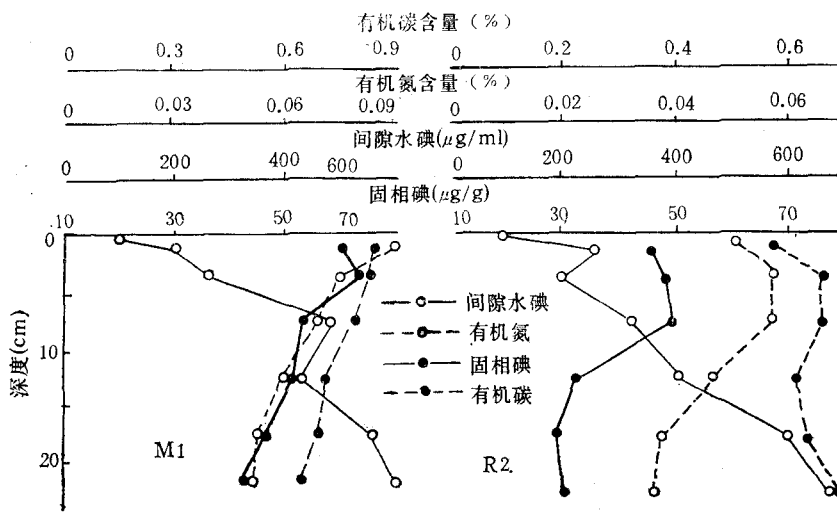


图3 沉积剖面中有机质与碘的制约关系

Fig. 3 Relation between organic matter and iodine in sediment profiles

(图 3), (有机碳稍有例外, R2), 在上述讨论的基础上, 我们可获得两条重要信息: (1) 测区沉积物中碘的外源积累主要为生物来源, 这种生源碘在早期成岩的再生产过程中随有机质的分解被大量释放。由于碘的无机化合物极易溶解, 这些被释放的碘不易被固相捕获, 因而形成了随深度含量降低的特征剖面。沉积岩中碘含量的低值也是我们上述推断的有力证据。这种早期成岩中的再生产正是碘在海洋中生物地球化学循环的一个重要环节。(2) 测区碘的成岩再生产与含氮有机化合物的关系密切, 而大多处于官能团位置的含氮基团所具有的较大活性, 也可能正是测区碘早期成岩再生产活动激烈的主要原因。

利用测区相关的沉积速率资料 ($M1 = 124 \pm 17 \text{ a/cm}$) 初步估测南极马克斯韦尔湾沉积剖面中生源碘的早期成岩再生产速率, 以对测区碘的再生产速率作一管窥。由表 3 还可发现, 生源碘的沉积应有一定的随机性, 因此剖面的平均值也许估测的更为真实。此外还有诸多因子将会影响有机质(生源碘)的早期成岩, 进而影响生源碘的再生产速率。

表 3 马克斯韦尔湾沉积剖面生源碘再生产速率的估测

Tab. 3 Regeneration rate of biogenic iodine in sediment profile of Maxwell Bay

深度 (cm)	0—2	2—5	5—10	10—15	15—20	20—22
含量 ($\mu\text{g/g}$)	60	63	53	52	46	30
$-\Delta I (\mu\text{g/g})$	—	-3	10	1	6	16
$\Delta T (\text{a})$	247	371	619	619	619	247
$-\Delta I / \Delta T [\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{a})]$	—	—	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-3}	9.7×10^{-3}	6.5×10^{-2}
平均	$2.3 \times 10^{-2} \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{a})$					

有意义的是, 将间隙水中的碘含量对生源碘的埋藏时间(深度)作图的表现直线性, 提出了碘的早期成岩再生产中扩散过程的零级动力学方程(图 4)。鉴于碘化合物在沉积柱中沉淀的可能性极小, 这种零级动力学方程颇可反映生源碘在早期成岩再生产中吸附与扩散的动力学状态。由于化学元素的吸附平衡受到环境条件的制约, 这种线性变化关系还可能揭示了测区早期成岩过程中生物地球化学环境变化的规律。由图 4 所指示的由沉积物指向上覆海水 (0m 处) 的强烈浓度梯度中我们获悉: 经由间隙水的扩散是生源碘在早期成岩过程分解后回归海水生物地球化学体系的主要途径。根据 Fick 第一定律, 用梯度法估算出测区马克斯韦尔湾(M1 站)和阿得米拉达湾(R2 站)生源碘回归上覆海水通量:

$$F_{M1} = -\phi D_i^i (\partial C_i / \partial x) \approx -\phi^2 D_0 \Delta C_i / \Delta x = -5.8 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$F_{R2} = -8.3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

式中, D_i^i 为碘在表层沉积物中的扩散系数, 等于 $D_0 \cdot \phi^{m-1}$, 当 $\phi \leq 0.7$ 时 $m = 2$ ^[22]; D_0 为碘离子扩散系数 ($10.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 0°C , 海水)^[8]; ϕ 为沉积物孔隙度; $\Delta C_i / \Delta x$ 为沉积物与上覆海水界面的浓度梯度, 正向朝下。

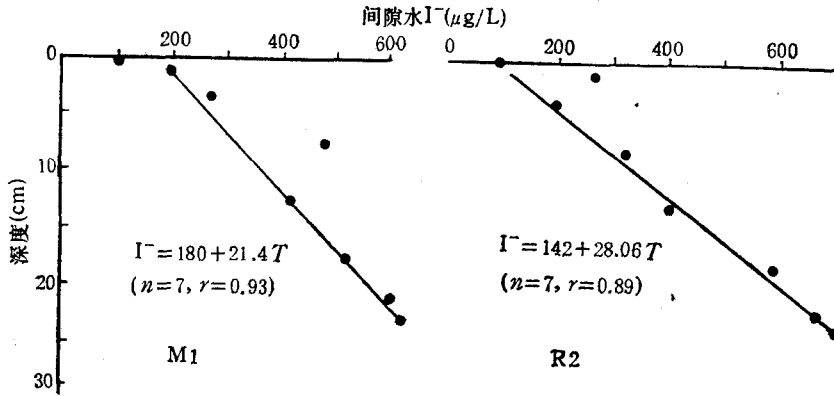


图4 间隙水碘扩散的动力学模式

Fig. 4 Dynamic model of iodine diffusion in pore water

3. 再生产过程中的环境制约因子

从图3表示的沉积剖面固-液相碘与有机质关系中,我们发现了,随剖面有机质的分解所形成的液相碘含量增加,固相碘含量降低的反相关趋势。研究体系中,固液相碘含量差别悬殊(表1),因而我们认为液相碘的变化几乎与固相碘含量的差别无关,上述现象主要由环境的生物地球化学条件变化改变了颗粒物质对液相碘的吸附性能所致。笔者在测区现场分析了一些生物地球化学参数(图5),可初步探讨这些动力学环境因子对沉积体系中碘生物地球化学循环作用的制约。

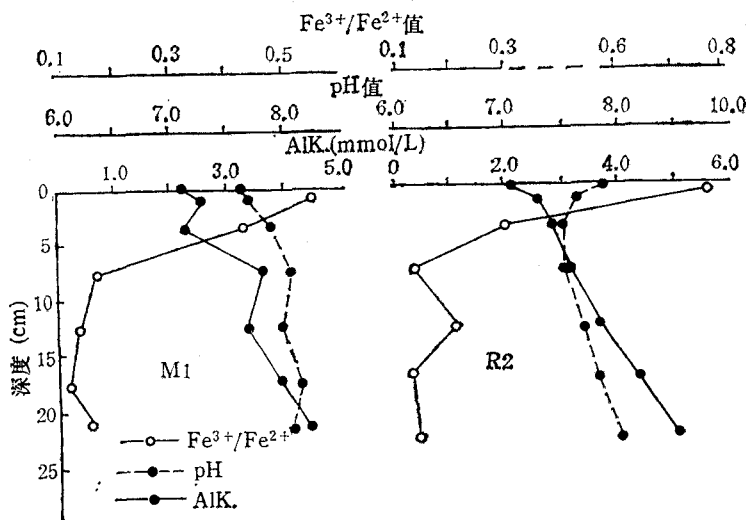


图5 环境条件的剖面变化

Fig. 5 Environmental change in the profiles

(1) 碱度 沉积物间隙水中的碱度,包括与沉积物固相处于动力学平衡状态的所有弱酸根阴离子。由于这种阴离子在海洋沉积物条件下应以碳酸氢根为主,因此碱度实

实际上反映了环境的碳酸盐平衡体系。据研究, 碘被吸附的能力受到参与吸附的伴生离子的影响; 由于镁与钙离子等对碘离子吸附的活化影响, 碘离子在溶液中的被吸附量与这些离子的浓度有关^[2]。根据反应方程:



碱度的增加, 将促进体系的平衡向生成 CO_3^{2-} 方向进行。我们的分析资料表明, 测区间隙水剖面中, 随着碱度的递增, 伴随着明显的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 递减趋势(图 6)。这反映了随沉积体系中碳酸根离子的增长, 发生了钙、镁碳酸盐的沉淀, 从而降低了间隙水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的浓度。而这种作用的结果同时也降低了碘离子的被吸附量, 使得间隙水中碘含量增加。

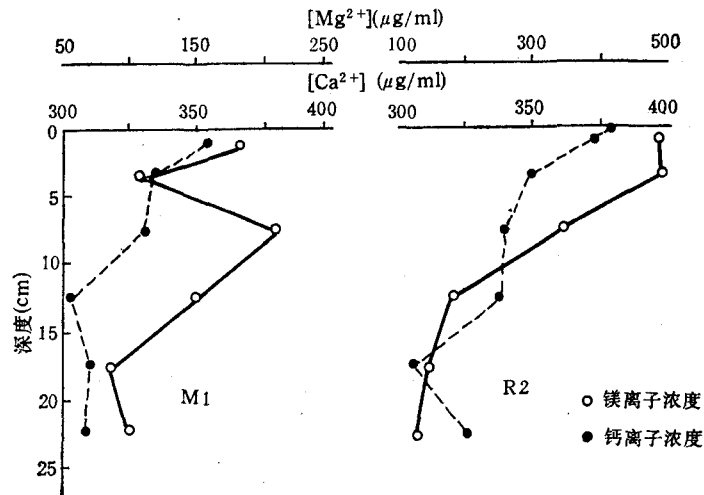


图 6 测区剖面间隙水中钙、镁离子的分布

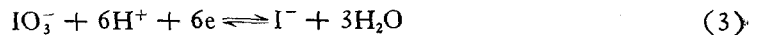
Fig. 6 Distribution of calcium and magnesium concentrations in pore water of the profiles

(2) 体系的酸碱平衡 方程(1)给出的平衡条件也可由下式表示:

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}, \text{ 即 } [\text{H}^+] = K \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (2)$$

现场测定资料给出, 沉积物 pH 值随剖面深度增长(图 5), 也即有利于反应平衡向形成 CO_3^{2-} 方向移动, 因此测区条件下的沉积物中 pH 的适度增长也将有利于碘在液相中的存在。

(3) 氧化还原条件 碘是可变价元素, 其氧化态(主要为 IO_3^-)和还原态(主要为 I^-)的生物地球化学行为有较大差异。现场测定表明, 测区表层沉积物 Eh 值绝大多数在 300mV 以下, 因此其氧化性较弱^[3]。鉴于电极法测定 Eh 值的局限性^[6], 笔者且以测区 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值来讨论这种条件的影响。由图 5 可见, 沉积物剖面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值进入 2cm 以下次表层后显著降低。这证实了研究深度内随剖面深度的增长, 早期成岩环境还原性增强。考虑下述半反应:



还原性增强有利于反应向右进行。据文献[8], 0°C 时 IO_3^- 和 I^- 的扩散系数 (D_0) 分别

为 5.05×10^{-6} 和 $10.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。因而沉积剖面的还原性有利于碘的释放。

但从方程(3)我们似乎还可得出 $[\text{H}^+] = [\text{I}^-]/K[\text{IO}_3^-]$, 从而推出与前述间隙水中 pH 值增加有利于碘离子存在相矛盾的结果。然而文献[6]的研究已表明, 这些剖面表层就有大量的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 存在。 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的还原电位大大低于 IO_3^-/I^- , 因而实际上在测区剖面表层, 式(3)的反应已进行完全, 间隙水中不存在有可测的 IO_3^- 。

参 考 文 献

- [1] 王五一、朱文郁, 1983, 土壤及人发中微量碘的测定, 中华预防医学杂志, 7(4): 243—245。
- [2] 刘英俊等, 1984, 元素地球化学, 科学出版社, p. 496。
- [3] 程先豪等, 1987, 中国首次南大洋考察报告——沉积地球化学, 海洋出版社, 282—293。
- [4] 程先豪等, 1990, 西南极海沉积体系中的氟异常, 南极研究, 2(4): 36—43。
- [5] 程先豪、张健, 1989, 南极 Maxwell 湾有机质的早期成岩, 东海海洋, 7(1): 72—78。
- [6] 程先豪、王成厚, 1988, 南极 Maxwell 湾有机质分解的主要氧化剂及环境信息, 中国第一届南大洋考察学术讨论会论文专集, 上海科技出版社, 88—93。
- [7] 希什金娜, O.B. 著(王成厚译), 1980, 海洋软泥水地球化学, 地质出版社, 211。
- [8] Harvey, G. R., 1980, A Study of the chemistry of iodine and Bromine in marine sediments, *Mar. Chem.*, 8: 327—332。
- [9] Lerman, A., 1978, *Geochemical Processes—Water and Sediment Environments*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Dond, New York, p. 81。
- [10] Price, N. B., 1970, The distribution of indine and bromine in the sediments of the southwestern Barents Sea, *J. Mar. Res.*, 28(1): 22—34。
- [11] SHAW, T. I., 1962, Halogens in Algae, *In Physiology and Biochemistry of Algae*. Academic Press, N. Y., pp. 247—253。
- [12] Ullman, W. J. and Aller, R. C., 1982, Diffusion coefficients in nearshore marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 27(3): 552—556。
- [13] Vinogradov, A. P., 1930, Iodine in marine muds—to the problem of the origin of iodine-bromine waters in petroloferous regions, *Trudy biogokhim. Lab. Akd. Nauk, SSSR*, 5: 19—32。
- [14] Wong, G. T. F., 1991, The marine geochemistry of iodine, *Rev. Aqua. Sci.*, 4(1): 45—73。

EARLY DIAGENESIS AND BIOGEOCHEMISTRY OF IODINE IN WEST ANTARCTIC OCEAN

Cheng Xianhao, Xia Weiping, Zhang Haisheng
(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012)

and Lu Yilun

(Institute of Geography, Academia Sinica, Beijing 100012)

ABSTRACT

During the First Chinese Antarctic Ocean Exploration from December 1984 to February 1985, 27 grab samples and 2 box samples were obtained. With tracing to the diagenetic distribution of iodine, some records relative to the reversible processes of early diagenesis and biogeochemistry of iodine are obtained in this paper. The distribution of iodine depends on biogenic materials, and thus the regeneration of bioiodine mainly occurs in early diagenesis. Furthermore, its regeneration process is closely correlated with the release of sedimentary organic nitrogen. The decrease of iodine contents can be down to 50% (M1) and 36% (R2) within the depth of the two twenty centimeter sediment cores. The estimated rate of iodine regeneration is $2.3 \times 10^{-2} \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{a})$ in average (M1). Linearity of iodine contents vs. buried time suggested the zero order dynamic equation which reveals the diffusion and release process of bioiodine in the regeneration during early diagenesis:

$$I^- = 180 + 21T(\text{M1}), I^- = 142 + 28T(\text{R2})$$

The diffusion fluxes of iodine returned to the aquatic biogeochemical system are:

$$F_{\text{M1}} = 5.8 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}), F_{\text{R2}} = 8.3 \times 10^{-7} \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

It shows potential significant effects of pH, carbonate balance and redox conditions on the regeneration release of bioiodine; both basic or reductive condition will facilitated the release of iodine from sediments in early diagenetic environment.

Key words: Antarctic, Sediments, Iodine.