

我国主要土壤类型中溴和碘的分布特性

吴世汉 邢光熹

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

关键词: 土壤类型; 溴; 碘; 分布

地壳中溴、碘均属低丰度元素。二者都有较活泼的化学性质,易于同其他元素及有机物形成多种形式的化合物及络合物。这些生成物大多数在很宽 pH 范围内具有可溶性,使它们易于以多种形式参与地球化学迁移,属强流失型元素。碘离子的易氧化性,还可以单质形式升华于大气而在自然界中迁移。

溴、碘对植物的作用还不清楚。尚未见因溴、碘之丰缺而影响植物生长的报道。但二者皆为生物活性强的元素,易为植物大量吸收,海生藻类、湖生植物尤胜于陆生植物。碘对人及动物的生命活动影响甚大,碘的丰缺皆可使人罹病。甲状腺肿大和一种终身痴愚矮小的克汀病是缺碘地区常见的地方病。缺碘还影响牲畜的生长发育和存活率,危及畜牧业的正常发展。碘缺乏症是土壤和水的地区性差异造成的。溴在人和其他动物体中均有检出,脑中溴的含量(以干重计)高于自然状态之地球化学平均值,所起的作用还不清楚。猪的甲状腺中溴的含量较高,据称,可能是以碘的同型替代物而存在的。许多天然抗菌素中都含有溴、碘,如从嗜溴假单胞菌中发现抗菌素 I 按重量计含溴达 70%。研究溴、碘在生物链中的作用,有潜在的积极意义,也许会逐渐引起学者们的注意。

地幔去气作用形成的原始水圈中就已有足够的溴、碘。土壤中的溴、碘主要来自海洋的大气降水过程、火山喷发物以及地下潜水(其中以地下卤水为最),智利硝石(鸟粪石)富含碘(以碘酸盐形式存在)。某些地区溴(可能还有碘)的含量还和燃煤及汽车排放物有关,并表现出明显的季节性变化差异,这使对溴、碘的自然分布研究复杂化。

1 材料和方法

供试土壤取自全国各地区,包括红壤、砖红壤、黄壤、棕壤、紫色土、森林土壤、水稻土、栗钙土等共计 52 个剖面(其中 20 多个全剖面),200 多个土壤样品。土壤经研磨烘干过 60 目筛,以镍坩锅、碳酸钠—氧化锌混合融剂分步升温至 680℃ 烧灼,去离子水提取后,以银基汞膜电极阴极溶出伏安法同时测定溴和碘。

2 结果和讨论

已有的资料表明,地表各类土壤的母岩中溴、碘含量非常低。陆生植物体内的溴、碘含量(以干重计)均低于表土中的含量,这说明土壤中溴、碘并非源于植物的富集作用,而肯定有其他的来源。我国土壤中溴、碘的分布呈现出很强的地区性差异。随着陆地距离海洋之远近,表现出一定规律性的变化趋势。此变化的主要影响因素为气候所制约。确切地说,是来

自海洋大气的降水过程造成的。溴、碘由海水中飞沫、海水蒸发过程以及深海释出的溴甲烷、碘甲烷等气体形式进入大气，吸附于大气悬浮物胶粒上。随大气的降水过程迁之于陆地土壤。研究证明，滨海及海岛上空大气中的碘含量比内陆深处上空大气中碘含量高出一个数量级以上。我国大陆降水过程的气象特征是以东南季风为主导风向控制的。据此，我们选择东海边的浙江温州为起点，按东南季风向西北运移之走向，连浙江、江西、湖北、陕西、甘肃、新疆等地于一直线，考察了近四千公里范围内土壤 A 层中碘之分布。

表 1 由东南向西北走向 A 层土中碘分布*

地区	温州	浙江	江西	湖北	陕西	甘肃	新疆
距离 (km)	10	150	500	800	1200	1800	3800
碘值 (mg/kg)	9.5	7.4	5.3	3.0	1.7	1.8	1.6

* 数据引自“中国土壤元素背景值”一书。

观测结果(表 1)表明，沿东南季风走向，随着与海洋距离的增加，土壤中含碘量的顺序递减，与降水量递减的趋势相对应。

然而，上述规律在一些局部地区，因其特殊的地球化学环境而多有例外。如采自广东徐闻和安的近海沉积物硫酸盐盐土，其虽近临南海，而表土中含碘量仅 0.4mg/kg，较其它滨海地区如厦门(6.5mg/kg)、温州(9.5mg/kg)、深圳(10mg/kg)相去甚远，其原因是该地的硫酸盐盐土(pH2—3)为一强酸性氧化型环境。这样的条件下，碘离子极易氧化成单质碘而逸失于大气，以致土壤中碘量甚低。另一例是气候极其干燥之内陆腹地新疆，取自吐鲁番火焰山和艾丁湖的棕漠土和残余盐土，含盐量极高，其土壤中溴、碘之值异乎寻常地高于同气候类型的其他土壤。而且两元素沿剖面垂直方向分布较为均匀，亚表层以下各层之含量还稍高于表层(表 2)。

表 2 蒸发屏障形成的溴、碘累积

新疆吐鲁番						甘 肃		
火焰山			艾丁湖			西 峰		
第三纪红色泥岩堆积物			黄土堆积物			黄土		
棕漠土			残余盐土			黑垆土		
层次 (cm)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)	层次 (cm)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)	层次 (cm)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)
0—10	14.7	5.6	0—1	16.5	11.9	0—20	4.6	1.5
10—26	18.9	8.8	1—13	18.9	14.5	—	—	—
26—36	21.0	22.2	13—27	15.1	12.5	—	—	—
36—67	18.9	14.9	27—38	12.6	13.2	—	—	—
67—85	17.6	8.6	60—75	13.9	9.9	—	—	—

形成这种状态的原因，可能是由于每当天山冰雪融化后形成的地下潜水，沿土壤毛孔向上运移过程中，溶液携带之卤化物、硫酸盐、碳酸盐等无机盐类向地表扩散时，周围极端高

热、干旱使水分迅速、大量蒸发、遂使溴化物、碘化物随各种盐类聚积于各土层里。该地区气候极其干旱,终年少雨雪,年降水量仅几十毫米,而年蒸发量近两千毫米。这使各土层的无机盐类几无径向横流迁移、扩散之可能。漫长年代的累积、造成此地土壤中溴、碘的高浓度积集。此类现象即称之为化学屏障。本例为地球化学屏障中蒸发屏障之典型实例。

本研究中选用的 52 个剖面的表土中溴、碘含量的中值分别为 8.4 和 3.8mg/kg, 均低于世界土壤中溴、碘含的中值(分别为 10 和 5mg/kg)。这种差异的原因,一是我国陆地中西部向西、向北的广大地区为干旱、半干旱地带,不少地区为极干旱区,几乎不受海洋暖湿气流的影响。二是我国乃多山、多丘的国家。溴、碘易于随水之运移而流失,故而偏低。

表 3 土壤有机质和溴、碘含量的关系

四川峨嵋山				内蒙扎兰屯				内蒙锡林浩特			
黄壤(林)				暗棕壤				栗钙土			
层次 (cm)	有机质 (g/kg)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)	层次 (cm)	有机质 (g/kg)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)	层次 (cm)	有机质 (g/kg)	Br (mg/kg)	I (mg/kg)
0-16	39.3	5.5	3.5	0-1	94.7	8.8	4.2	0-20	24.3	5.8	3.6
16-60	20.5	3.0	2.4	1-9	27.2	4.7	3.0	20-44	17.0	4.7	3.3
60-100	14.0	2.2	2.2	9-26	10.0	4.3	2.3	44-77	15.0	4.5	3.0
				26-34	7.6	3.5	2.1	77-100	11.9	3.0	3.6

对 200 多个土样中溴、碘的分析和比较后发现,土壤中溴、碘值与有机质的含量有很大的关系。由表 3 可见,无论是不同地区,不同的土壤类型,还是同一剖面垂直方向相比较,溴、碘含量一般随土壤中的有机质含量之增减而相应的变化。曾有人猜测,土壤中溴、碘的 85—100%可能是与土壤有机质相结合的。但尚未见可兹证明之实验资料。然而,更大的可能是溴、碘是与土壤有机质分解的某些产物相结合的。除在化学中已探知碘原子是排列在直链淀粉多糖分子的螺旋槽中,与淀粉形成一种兰色络合物外,溴、碘与土壤中有机物的哪些官能团以何种形式相结合,目前还未见报道。土壤有机质的降解是个复杂的变化过程,分解产物的赋存状态及数量关系受环境因素影响甚大。尽管溴、碘在土壤中的含量与有机质之间有直接的联系,但二者之间并不存在线性关系。对 52 个表土中的含溴量与有机质含量间的统计分析表明,其相关系数未达显著水平,这可能除了与有机质分解的复杂性外,还与气候、土壤质地、pH、Eh 等诸多因素相互交错的综合影响均有关系。

对我国一些主要土壤类型的溴、碘的初步研究表明,溴与碘是相关元素。对 52 个土样(表土)中溴、碘作相关性统计,得方程如下:

$$y = 0.79 + 0.4x \quad (r = 0.926^{**}, n = 52)$$

式中 y 为碘含量, x 为溴含量。

以 22 个全剖面亚表层以下各层的平均值作相应的统计亦可得类似的方程,其相关系数为 0.793^{**}(n=22)。陕西杨陵的塿土剖面,其 8 个层面中的溴、碘含量(表 4)亦呈现良好的相关性(r=0.881^{**}, n=8)。

不同类型的 52 个土壤表土中溴与碘含量的平均值(算术平均)的比值(Br/I)为 2.1。

(下转第 33 页)

壤离子吸附动力学的一种较为理想的方法,只是对象磷酸根这种与土壤初始反应速度较快的离子吸持此种方法难以跟踪。

本文研究表明, 土壤吸持磷量均是时间与浓度的指数函数, 因此能够很好地符合改进的 Freundlich 方程。支持电解质的增加降低了溶液体系的 pH 值, 增加了土壤吸磷量。

参考文献

- [1] 王光火, 朱祖祥, pH 对土壤吸附磷酸根的影响及其原因. 土壤学报, 1991, 28: 1-6.
- [2] Haynes, R. J. and Swift, R. S., J. Soil Sci., 1989, 40: 773-781.
- [3] Barrow, N. J., Fertilizer Research 1983a, 4: 51-61.
- [4] Borggaard, O. K. et al., J. Soil Sci. 1990, 41: 443-449.
- [5] Enfield, Carl G., et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40: 243-249.
- [6] Bolan, N. S. et al., J. Soil Sci. 1985, 36: 187-197.
- [7] 林玉锁、薛家华, 几种动力学方程用于描述土壤中锌吸收动力学特性的比较. 南京农业大学学报, 1989, 12: 112-117.

(上接第 23 頁)

表 4 陝西楊陵墾土各層中溴、碘含量(mg/kg)

层次 (cm)	0-18	18-26	26-68	68-108	108-128	128-185	185-225	225-275
浪	8.4	7.6	6.8	6.8	5.9	5.5	5.5	5.1
礁	4.8	4.8	3.8	3.0	2.5	2.2	2.0	2.0

我国少数几种土壤及母质的溴、碘含量较高。火山喷发物中溴为 12.6mg/kg ，最高达到 33.1mg/kg ；溴 9.27mg/kg ，最高 57.5mg/kg ($n=21$)。海相沉积母质中溴为 13.64mg/kg ，碘 6.47mg/kg ($n=41$)，磷质石灰土中溴 30mg/kg ，碘 10.5mg/kg ($n=9$)，皆地处海域。另一些土壤中的溴、碘含量极低。如含砂量较高的紫色土、潮土等，其亚表层以下，溴约为 3.5mg/kg ，而碘仅 2.0mg/kg 。这类土中水分运移通畅，溴、碘易随水流失，故此呈现低值。从 22 个较完整的剖面看，B 层以下，各类土壤中溴的含量范围在 $3.0\text{--}6.5\text{mg/kg}$ ，碘为 $2.0\text{--}3.5\text{mg/kg}$ ，变幅不大。底土中两元素各自差异不大，排除其他的影响因素，此两元素与土类、母质间不存在某种直接的关系。

参考文献

- [1] B·A·柯夫达, 土壤学原理(下册), 科学出版社, 1981.
- [2] 鲍恩, 元素的环境化学, 科学出版社, 1980.
- [3] 国家环保局主持、中国环境监测总站主编, 中国土壤元素背景值, 中国环境科学出版社, 1990.
- [4] 吴世汉, 阴极溶出伏安法同时测定土壤中溴和碘, 土壤, 1993, 25(2): 108-111.