

溴和碘的地球化学

Б. Я. 罗津 著

地 质 出 版 社

56.6
349

溴和碘的地球化学

〔苏联〕Б. Я. 罗津 著

中国地质科学院

水文地质工程地质研究所科情组译

地质出版社

Б. Я. Розен
ГЕОХИМИЯ БРОМА И ЙОДА
Издательство «Недра»
Москва 1970

溴和碘的地球化学
〔苏联〕Б. Я. 罗津 著
中国地质科学院水文地质工程地质研究所科情组译
汪熊麟 校
(内部发行)

国家地质总局书刊编辑室编辑
地质出版社出版
地质印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

1977年7月北京第一版·1977年7月北京第一次印刷
印数1—3,000册·定价0.50元
统一书号: 15038·新216

前 言

溴和碘的化合物在植物、动物和人类生命活动中起着重要作用。各种不同的溴和碘的化合物广泛应用于国民经济的各个部门、医学以及科学和技术方面。

许多国家研究溴、碘及其化合物已有一百多年的历史了。在定期的科学技术文献中有许多论文阐述有关溴和碘在自然界中的起源和循环的个别问题。但是，还没有一本著作能够系统地整理和综合过分散的文献资料。

在本书中利用了文献资料和本人的多年实验研究的结果。书中详细地研究了溴和碘在气圈、生物圈、水圈和岩石圈中的性状。不仅从地球化学，而且从物理化学观点研究了溴和碘的聚集和分散情况。

目 录

引言	1
第一章 有机吸着剂和矿物吸着剂对溴和碘的吸着作用	5
一、淀粉对溴和碘的吸着作用	5
二、胶原对溴和碘的吸着作用	9
三、腐殖质对溴和碘的吸着作用	11
四、伴生矿物的离子对矿物吸附剂吸附溴和碘的影响	14
五、相对吸附作用	22
第二章 岩石圈中的溴和碘	28
一、火成岩和沉积岩中的溴和碘	28
二、盐内的溴和碘	32
三、土壤中的溴和碘	39
四、淤泥中的溴和碘	48
第三章 大气降水及空气中的溴和碘	58
第四章 水圈中的溴和碘	66
一、水圈中离子-盐综合体的特征	66
二、海洋水中的溴	70
三、海洋水中的碘	75
四、地下水及地表水中的溴和碘	79
五、淡水中的溴和碘	90
六、矿化水中的溴和碘	98
第五章 生物圈中的溴和碘	124
一、陆生植物和淡水植物中的溴	124
二、海生植物中的溴	126
三、生命物质中的溴	128
四、陆生植物中的碘	129

五、海生植物中的碘	129
六、生命物质中的碘	135
结论	138

引 言

溴和碘属于地壳的分散元素，然而这两种卤素却以不大的数量广泛分布在大气圈、水圈和岩石圈中（表1）。

表 1

介 质	Br(%)	I (%)	资 料 来 源
沿海地区的空气*	3×10^{-6}	2×10^{-7}	A. П. 维诺格拉多夫 (1939)
大陆地区的空气*	2×10^{-7}	2×10^{-8}	
河水	2×10^{-6}	$n \times 10^{-7}$	
海水	6.6×10^{-3}	$n \times 10^{-6}$	A. П. 维诺格拉多夫 (1939)
大气水	4.48×10^{-7}	8.5×10^{-8}	Л. С. 谢里万诺夫 (1946)
油田水	$n \times 10^{-2}$	1.5×10^{-3}	B. И. 伊列英斯基 (1948) M. Г. 瓦利亚什科 (1956)
盐湖卤水	$n \times 10^{-2}$ — $n \times 10^{-1}$	—	
陆地植物	1.9×10^{-3} — 9.5×10^{-4}	5×10^{-6}	
海生植物	5.35×10^{-2}	2×10^{-1} — 5×10^{-1}	Л. С. 谢里万诺夫 (1944)
泥炭	3.63×10^{-3}	3.38×10^{-4}	
土壤	3.25×10^{-4}	1.76×10^{-4}	
淤泥	2.5×10^{-4} — 6.6×10^{-5}	1.10^{-3} — 1.10^{-2}	A. П. 维诺格拉多夫 (1950)
结晶岩	1.7×10^{-4} — 5×10^{-4}	3.10^{-5} — 4.10^{-5}	费连别尔格 (1926) A. П. 维诺格拉多夫 (1950)
沉积岩	$n \times 10^{-4}$ — $n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4}$ — $n \times 10^{-5}$	E. C. 伊特基娜 (1958) A. П. 维诺格拉多夫 (1950)
盐类 (光卤石)	2.2×10^{-1} — 3.4×10^{-1}	2.10^{-3}	C. K. 奇尔科夫 (1936) Ю. B. 莫拉切夫斯基 (1930)

* 平均数据

虽然考埃 尔 (Cauer, 1938) 认为在沿海地区空气内可能有游离的气态溴，但是在自然界中并没有见到游离状态的溴。溴在盐湖卤水、海水及因海水蒸发而形成的矿物盐类中呈化合物存在。

最大数量的溴呈分散状态存在于结晶岩、沉积岩和土壤中。

当溴与钠、钾和镁化合时形成可溶于水的盐类；溴与银化合产生不被水淋滤的化合物——溴银矿 (AgBr) 和溴角银矿 ($\text{Ag}'\text{-ClBr}$)。从从煤气厂氨水中获取的氯化铵中发现有溴，这就证明在煤中有溴存在。从表 1 可以看出，溴也含于陆生植物、淡水植物和海生植物以及动物有机体内。在人和动物的血液垂体、脑液和甲状腺内发现有溴。地壳内溴的总量超过 10^{16} 吨，占地壳重量的 $10^{-4}\%$ 。

和氯一样，溴也主要聚集在海水内。水圈中溴的含量几乎占其在地壳内总量的 75% 。因此，海水蒸发在溴的聚集起着重要作用。浓度最高的溴是在盐的母液——海水和洋水蒸发的最终产物内。

和溴一样，碘形成了一系列渗流矿物*。Вадозный минерал 但是这类矿物很少见并且数量也很少。目前还未发现一种在地壳的岩浆源内形成的碘(和溴)矿物。与碘在地壳内的总量 (10^{15} 吨) 相比，碘在矿物中的含量极少。碘在自然界中的聚集与生命物质有密切关系。碘是人和许多动物的正常生命活动所必需的。食物中缺少碘往往会引起严重的疾病。

与溴不同，碘当海水蒸发时无论在液相或者固相中都不形成聚集体。碘在海水中的浓度比溴低一百倍以上。这是由于两者的物理化学性质不同造成的 (表 2)。

对电子的亲合性随着元素原子序的增加，特别是随着内能级上非价电子数目的增加而减小，这样会引起外层电子(价电子)与原子核联系的减弱。这也就决定了碘离子能够较容易地放出它的电子并氧化成元素碘。低的电离势和标准氧化电势是碘在海水中所以呈几种形式 ($\text{I}_2, \text{I}^-, \text{IO}_3^-, \text{IO}_2^-$) 存在的原因，而溴仅呈离子存在。

* 碘银矿 AgI ，黄碘银矿 CuI_4AgI ，碘溴银矿 (氯碘银矿) $\text{Ag}(\text{BrI}\text{Cl})$ ，铜碘银矿 ($\text{AgCu})\text{I}$ ，汞碘银矿 ($\text{Ag}, \text{Hg})\text{I}$ ，碘铜矿 CuI ，碘汞矿 HgI_2 ，碘化铵 NH_4I ，碘钙石 CaI_2O_8 ，碘化钠 NaIO_3 ，氯碘铅矿 $\text{Pb}_5(\text{IO}_3)\text{Cl}_3\text{O}_3$ ，碘铬钙石 $\text{CaI}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCrO}_4$ (维尔纳茨基 1934)。

表 2

序 号	原子量	原子半径 (Å)	离子半径 (Å)	电 离 势 (电子伏)	标准氧化 还原电势	电子亲合势 (千卡/克原子)**
35 (Br)	79.91	1.13	1.96	11.8*	1.08	83
53 (I)	126.92	1.35	2.20	10.4	0.58	76

* 原文误为11.18.

** 原文误为K/кал.

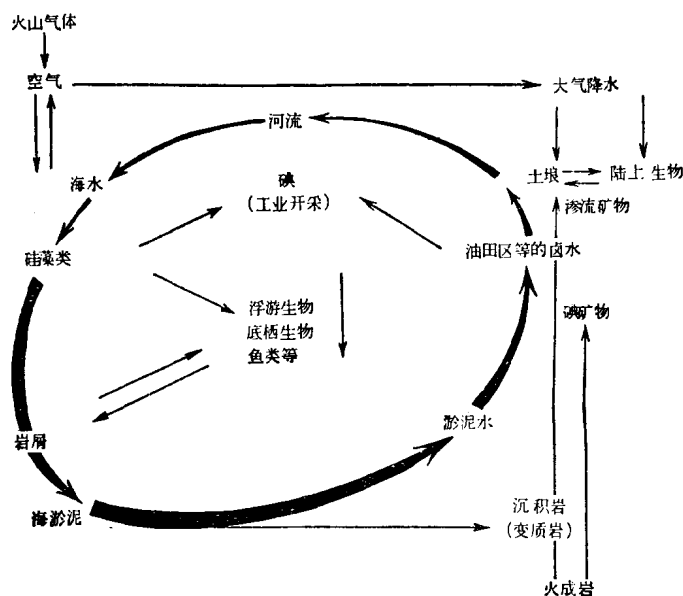


图 1 碘在自然界中的循环
(根据维诺格拉多夫的资料, 1939)

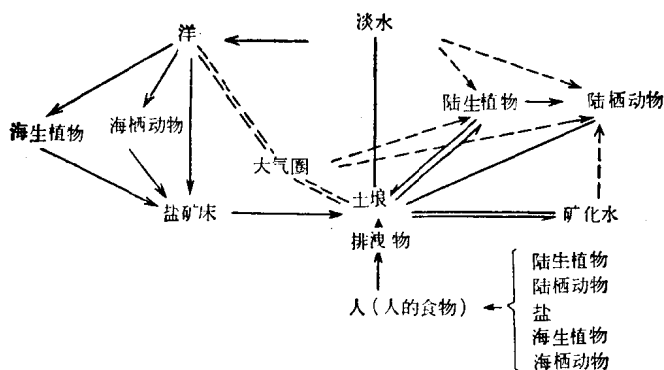


图 2 溴在自然界中的循环
(根据 A. 纽费尔兹的资料, 1936)

在本著作中用很大篇幅阐述了有机矿物吸着剂吸着溴和碘的问题。而后在论述溴和碘在自然界中聚集和分散的几章中详细地研究了地球化学和物理化学因素对这些卤素在岩石圈、大气圈、水圈和生物圈中循环的影响。从示意图（图 1 和 2）中能够得出碘和溴在自然界中循环的一般概念。

第一章 有机吸着剂和矿物吸着剂

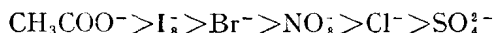
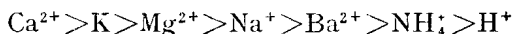
对溴和碘的吸着作用

在决定溴和碘在自然界中运移的许多因素中起主导作用的无疑是吸着作用。我们就来研究一下各种有机和矿物吸着剂吸着和吸附溴和碘的某些规律。

一、淀粉对溴和碘的吸着作用

和许多植物和动物起源的含碳物质（纤维素、糖原、胶原、腐殖质）一样，淀粉也吸着大量的碘（以及溴）。根据C. B. 戈尔巴切夫和E. M. 维诺格拉多娃（1927）的资料，淀粉吸收0.1—0.507毫克当量（12.7—64毫克或1—6重量%）的碘。利用淀粉从水溶剂或有机溶剂的溶液中吸着碘的试验表明，从稀释的碘溶液中比从浓缩的碘溶液中吸收的要多。将溴和碘施入土壤中和测定这两种卤素在植物中的含量的试验也证实了淀粉对碘和溴的吸着能力是很高的。在马铃薯和禾谷类（黑麦、燕麦、小麦）中，即在含大量淀粉的植物中，这些卤素的含量急剧增高。

在有盐类和某些酸类参与时淀粉对碘的吸着（和吸附）作用便增强。对各种阳离子和阴离子对吸着性质影响的研究工作确定，这些离子按刺激作用的排列顺序如下：



离子的排列顺序与其吸附能力相符合。

根据C. B. 戈尔巴切夫和E. M. 维诺格拉多娃的资料（1927），从镁、钙和钠的氯化物溶液中，淀粉吸着碘的作用的增强具有特

别重要的意义（表3）。

表 3

原始溶液 NaCl	水	一克淀粉吸收的 I_2 数量 (毫克当量)	原始溶液 NaCl	水	一克淀粉吸收的 I_2 数量 (毫克当量)
0	50	0.0392	25	25	0.132
5	45	0.0755	30	20	0.135
10	40	0.105	35	15	0.137
15	35	0.113	40	10	0.138
20	30	0.129			

注：将0.25克淀粉称样在100毫升含不同浓度NaCl溶液的 I_2 溶液中振荡35分钟。这种溶液是由50毫升0.00154当量浓度的 I_2 水溶液与50毫升浓度递增的NaCl溶液混合而得的。

从表3中可以看出，吸着作用只是在浓度增长的一定界限之前增强。

淀粉吸收碘的机理又如何呢？在上世纪初化学家斯特罗麦耶尔发现，在与碘溶液相互作用时淀粉变成蓝色。从那时候起便开始大力研究淀粉吸收碘的性质及这一反应进行过程中的特征（图3）。上世纪末本世纪初，研究人员当中展开了关于淀粉吸收碘

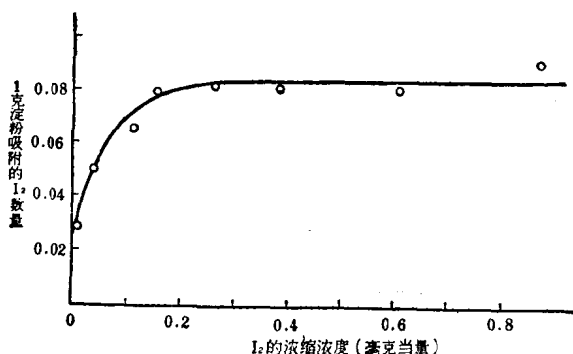


图 3 从 $I_2 + KI$ 水溶液中吸附碘的等温线
(根据C. B. 戈尔巴切夫, E. И. 维诺格拉多娃的资料, 1927)

的机理的热烈争论。一些研究者(鲁维,1844; 迈利厄斯,1887年)证明, 多糖的显色反应是真正的化学反应, 并且是按严格的化学计算法进行的; 另一些研究者(库斯特,1844; 比尔茨, 1904) 引用了令人信服的证据维护碘-淀粉生成的吸附学说, 把碘-淀粉看作固体溶液或者吸附化合物。

A. 洛特 尔莫 塞尔

和A. 奥托 (1930) 根据对游离离子系统(碘-碘化物) 内电位的测量得出了完全符合弗列因德利赫经验公式的标准吸附曲线(图4)。洛特 尔莫 塞尔的实验表明, 除 I_2 外还吸收 I_3^- , 但其数量比 I_2 小(表4)。这些实验证实了迈利厄斯关于淀粉是在碘离子参与下变成蓝色的观点。

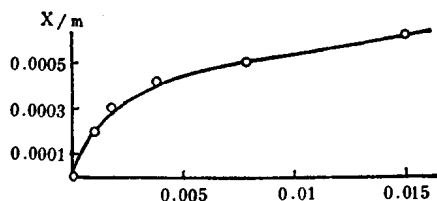


图 4 从 $I_2 + KI$ 水溶液中吸附碘的等温线

(根据洛特 尔莫 塞尔、奥托的资料,1930)

表 4

吸附前 (毫克分子)					吸附后 (毫克分子)				
I_2	KI	I^-	KI_3	I_3^-	I_2	KI	I^-	KI_3	I_3^-
0.180	25.02	22.95	2.04	1.98	0.06	25.06	22.93	1.12	1.09
0.206	33.99	30.84	5.15	4.95	0.16	34.03	30.87	4.01	3.90
0.344	23.56	21.66	5.98	5.73	0.27	23.54	21.63	4.84	4.66
0.452	33.07	30.04	10.90	10.30	0.40	33.08	30.04	9.74	9.18

在二十年代某些研究者(戈尔巴切夫和维诺格拉多夫,1927)提出了有关碘与多糖反应实质的新观点。根据他们的意见(经过其他研究者证实了的意见), 当碘与淀粉相互作用时首先生成分子复合体, 而后发生碘的吸附。

吉尔伯特和马里奥特 (1948) 通过用碘对淀粉进行准确的电

势滴定的方法研究了在稀释的碘化钾溶液中由链淀粉和碘形成的复合体的性质。当 I_2 和 I^- 的活度在一定限度之内并且吸附百分比不大时，链淀粉便结合在由于 $3I_2-2I^-$ 的吸附而形成的离子分子复合体 (I_3^-) 中。对于给定的 I^- 浓度而言，复合体中 I_2 分子的数目随着碘的活度的增高而由 2 增高到 3、4 等。如果 I^- 浓度增高，那么复合体就趋向于 $[I_3^-]_n$ 。碘迅速被淀粉颗粒内部所吸附。当淀粉颗粒部分损伤时，碘被吸收的作用便增强。伦琴射线分析表明，由于形成复合体而破坏了淀粉的内部结构。

根据所积累的新的事例可更深入地查清碘与淀粉相互作用时复合体生成的机理。赫因斯根据对 α -淀粉酶作用时获得的糊精分子量的测定结果提出了关于淀粉及形成的复合体的结构为螺旋状的假说。在分子内有六个以下葡萄糖基的糊精中没有见到碘溶液产生的染色作用，他便得出结论认为，这类糊精不能形成完整的螺旋旋转。已经发现环链淀粉与碘生成了结晶产物，然而同样分子量的线型淀粉糊精与碘不生成染色的复合体。根据弗罗依登具格 (1939) 的意见，此种事实是碘-淀粉复合体只在有环形或螺旋形分子存在时才生成的令人信服的证据。

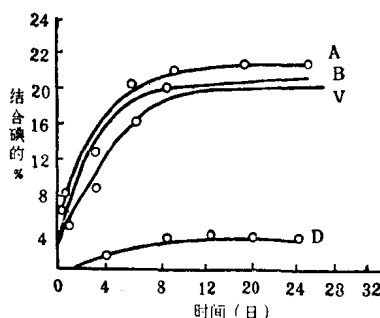


图 5 木薯、玉米和马铃薯的V淀粉和A、B、D形链淀粉对碘的吸着作用

按照迈耶 (1941) 的意见，碘被淀粉吸收主要是碘在晶体的间隙内被吸附。不久前获得了有利于“螺旋形”观点的新资料。螺旋形的葡萄糖基链围绕着碘分子，碘分子沿着这些螺旋的轴线分布。此外，碘被多糖巨型分子吸附。螺旋形淀粉酶能吸附大量的碘（达重量的20%，图5）。不同形的淀粉酶吸收不同数量的碘。

A形和B形不与碘生成复合体且不溶于水。V形（螺旋形）

当掺入酒精时从溶液中沉淀出来且可溶于水。V形与碘相互作用并形成复合体。D形是无定形的。可溶于水的无定形。吸收4%的碘，而V形吸收约20%的碘。

淀粉吸收碘的机理研究程度差得多。根据文献资料，溴与多糖作用时主要伴随产生氧化反应。

二、胶原对溴和碘的吸着作用

对胶原从水溶液中吸着溴和碘的作用性质的研究表明，这种作用符合弗列因德利赫公式（见图6—9）。

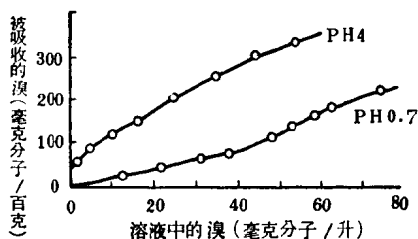


图 6 pH = 4，温度为20°C时胶原对溴的吸着作用
(根据埃尔兰德、雷文的资料，1964)

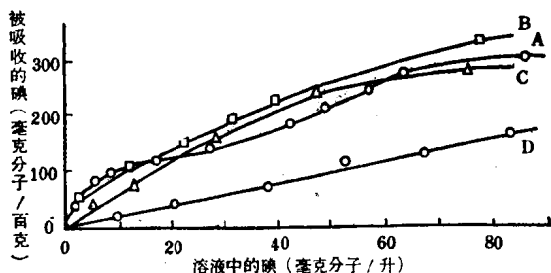


图 7 当温度为20°C时从pH不同的溶液中吸着碘的作用
(根据埃尔兰德、雷文的资料，1964 A - pH = 0.7, B - pH = 4, C - pH = 7, D - pH = 9.2)

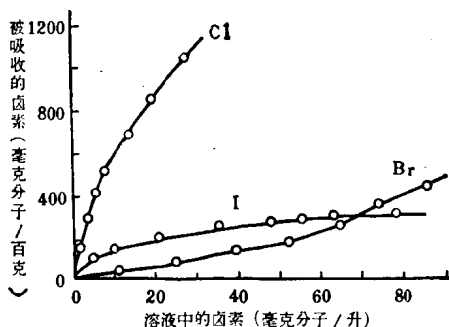


图 8 当 $\text{pH} = 0.7$, 温度为 30°C 时胶原对卤素的吸着作用
(根据埃尔兰德、雷文的资料, 1964)

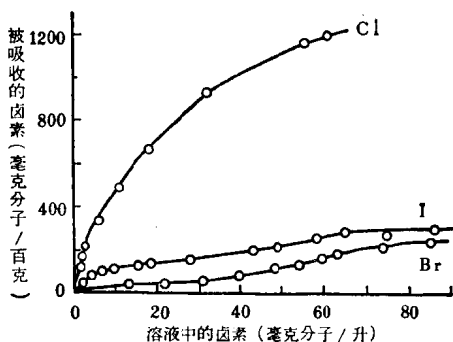
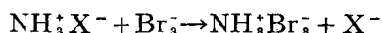


图 9 当 $\text{pH} = 0.7$, 温度为 20°C 时胶原对卤素的吸着作用
(根据埃尔兰德、雷文的资料, 1964)

氯和溴被游离状态的胶原吸收, 然而碘仅仅呈离子 I_2^- 。在有氯和溴阴离子存在时(当添加 KCl 和 KBr 时)吸着氯和溴的试验证实了这种情况。当阴离子 Br^- 过量时也局部生成 Br_2^- , 这就大大降低了分子溴的吸着作用。所有三种卤素的吸着作用进行的 pH 范围很广, 但是当 pH 高于 4 时除吸附作用外, 还发生化学反应。

吸着作用的机理按下式进行:



勃列克鲍尔恩和菲利普斯对绒毛吸着碘的作用提出了类似的机理。胶原吸收大量的碘（达20毫克/克）是不足为奇的，因为众所周知，许多有机吸着剂不经任何离子交换就从碘化钾溶液中吸收更大量的碘（见前），胶原对所有三种卤素相当大量的吸收不能只用吸附作用本身来解释；毫无疑问很广的范围内也产生化学吸着作用。

三、腐殖质对溴和碘的吸着作用

Л. С. 谢里万诺夫 (1944, 1946) А. И. 维诺格拉多夫 (1950) 及其他许多学者的研究确定，土壤中的溴和碘的含量随着其中腐殖质的含量而增高（见表27, 30, 31）。

Е. И. 加庞 (1947) 研究了不同土壤的吸附能力之后指出，在土壤比面积和吸附作用之间存在着相关关系（表5）。

土壤中有腐殖酸时，其吸附能力更高。А. Е. 科契尔金 (1938) 研究了添加腐殖酸的煅烧黑钙土的吸附能力（表6）。

从表6可以看出，腐殖酸几乎使土壤的吸附能力增高一倍。

土壤腐殖质的比面积取决于土壤的类型（加庞，1947），并比腐殖酸比面积低几倍（表7）。

母岩腐殖质的比面积最小。土壤腐殖质比面积的平均值约为1900米²/克，约比腐殖酸比面积（6000米²/克）低二倍。

土壤腐殖质的吸附能力也相应地比纯腐殖酸低二倍。吸附能力值的差别如此之大的原因是，当有机矿物化合物在土壤中生成时，腐殖酸的大部分阴电荷为矿物化合物带阳电的离子（此种离子不能交换一价和二价阳离子）所中和。

为了了解溴（和碘）在腐殖质化土壤中聚集时进行的作用的性质，研究落叶和枯枝落叶层对溴的吸收作用具有很大意义。Л. С. 谢里万诺夫 (1944) 所进行的利用植物残余物从溴化钾溶液中吸着溴的实验确定，大约在六小时内（至出现平衡时止）吸