

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.564>



华北平原原生富碘地下水系统中碘的迁移富集规律： 以石家庄—衡水—沧州剖面为例

薛肖斌^{1,2}, 李俊霞^{1,2,3*}, 钱 坤^{1,2}, 谢先军^{1,2,3}

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学盆地水文学与湿地生态恢复实验室, 湖北武汉 430074

摘要:高碘地下水是继高砷、高氟地下水之后的又一全球性饮水安全问题,但对地下水系统中碘的赋存形态及迁移富集机理研究尚显不足。为了解华北平原地下水系统中碘的空间分布特征及迁移富集规律,选取石家庄—衡水—沧州典型水文地质剖面,完成地下水样品采集,分析其水化学组成、总碘含量及碘形态组成特征,同时运用 phreeqc 完成水文地质剖面地球化学反向模拟及相关矿物饱和指数计算,定性定量表征水流场内所发生的水文地球化学过程,进而深入探讨上述过程对地下水系统碘迁移富集的影响。结果表明,区域内地下水中碘含量变化范围为 3.35~1 106.00 $\mu\text{g/L}$,其中,41.86% 样品碘含量超过《水源性高碘地区和地方性高碘甲状腺肿病区的规定(GB/T19380-2003)》所界定的 150 $\mu\text{g/L}$ 国家标准;空间上,高碘地下水主要分布于渤海湾区;地下水中碘的主要赋存形态为碘离子及碘酸根离子,其分布受氧化还原环境控制,碘酸根离子主要出现于氧化环境中;沿地下水流向,地下水环境朝利于液相碘迁移富集的方向演变;渤海湾区,海水入侵影响下形成的偏碱性、(弱)还原环境,利于碘从沉积物中迁移释放至地下水中;碘在不同铁矿物相上的搭载能力及氧化还原环境演化导致的铁矿物相转化,是造成华北平原地下水系统中碘迁移富集的主要水文地球化学过程。

关键词:碘;迁移富集;地下水;华北平原。

中图分类号: P641.1

文章编号: 1000-2383(2018)03-0910-12

收稿日期: 2017-12-03

Spatial Distribution and Mobilization of Iodine in Groundwater System of North China Plain: Taking Hydrogeological Section from Shijiazhuang, Hengshui to Cangzhou as an Example

Xue Xiaobin^{1,2}, Li Junxia^{1,2,3*}, Qian Kun^{1,2}, Xie Xianjun^{1,2,3}

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Laboratory of Basin Hydrology and Wetland Eco-Restoration, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: High iodine groundwater is another global drinking water safety problem in addition to after high arsenic and high fluorine groundwater. However, the research on the existing forms of iodine and the mechanisms of migration and enrichment of iodine in groundwater system is still insufficient research on the existing forms of iodine and the mechanisms of migration and enrichment of iodine in groundwater system. To understand spatial distribution and mobilization of iodine in groundwater system of North China plain(NCP), a hydrochemical study was conducted. The results show that iodine concentration in groundwater from NCP ranged from 3.35 to 1 106 $\mu\text{g/L}$, and 41.86% of groundwater samples has iodine concentration exceeding drink-

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41502230)。

作者简介:薛肖斌(1992—),男,硕士研究生,主要从事地下水污染与防治方面的研究工作,ORCID:0000-0003-3248-8963,E-mail:xb_xue@163.com

*** 通信作者:**李俊霞,ORCID:0000-0001-5191-3166,E-mail:jxli@cug.edu.cn

引用格式:薛肖斌,李俊霞,钱坤,等,2018.华北平原原生富碘地下水系统中碘的迁移富集规律:以石家庄—衡水—沧州剖面为例.地球科学,43(3):910-921.

ing water level ($150\text{ }\mu\text{g/L}$) recommended by Chinese government. High iodine groundwater ($>150\text{ }\mu\text{g/L}$) is mainly distributed in deep aquifers of Bohai bay area. The main species of groundwater iodine include mainly diiodide and iodate, the distribution of which is controlled by redox environment of groundwater, and iodate mainly occurs in oxidizing condition. Along the groundwater flow path from Shijiazhuang, Hengshui to Cangzhou, hydrochemical evolution and inverse modeling were performed to understand the groundwater environment favoring iodine enrichment in groundwater. The results of hydrochemical evolution showed that at Bohai bay area, the weak-alkalinity and (sub)reducing environment influenced by seawater intrusion favor the iodine release and enrichment in groundwater. The adsorption equilibration of iodine among metal oxyhydroxides under various environments is the primary hydrogeochemical process controlling iodine mobilization in the groundwater system of the North China plain.

Key words: iodine; mobilization; groundwater; North China Plain.

碘是维持生物生长发育的微量元素,在人体中含量甚微但作用巨大.人体 $2/3$ 的碘存在于甲状腺中,机体长期碘摄入不足或过量均可导致各种疾病(Fordyce *et al.*, 2000; 夏敏, 2003). 1995 年我国开始实行全民食盐加碘防治地方性甲状腺国策,对于低碘病的发生起到了很好的抑制效果.而高碘问题却日益凸显,其中,由水源性高碘引起的地方性甲状腺肿最为常见,这使高碘地下水成为继高砷、高氟地下水之后一个全球性饮水安全问题.我国划定居民饮用水碘含量超过 $150\text{ }\mu\text{g/L}$ 为高碘地区,其在区域上主要位于黄淮海平原、干旱内陆盆地、沿海地区等,其中黄淮海平原是中国高碘地下水的主要分布区(申红梅等, 2007; 张二勇等, 2010).

我国自 1978 年发现首例高碘地下水以来,诸多学者对碘的(生物)地球化学行为研究已取得许多重要进展.诸多专家学者对高碘地下水做了大量研究工作(孙大鹏, 2006; 徐清等, 2010; 周海玲等, 2017),均认为高碘地下水与海、湖、河相沉积环境有直接密切联系.张媛静等(2014)对沧州地区地下水碘分布及配碘情况进行调查,分析认为自第四纪以来发生的 6 次海侵运动导致地层中大量存在富碘的海生动植物,受环境条件变化的影响,碘逐渐由分子态转为离子态进入地下水中,使深层地下水中碘化物浓度升高.水体中碘的存在形态与其赋存环境有关(Otosaka *et al.*, 2011),同时也是研究碘在地下水系统中迁移转化规律的基础所在.前人研究均集中关注高碘地下水的来源及成因问题(Qian *et al.*, 2013),而对地下水系统中碘的赋存形态及迁移富集机理研究尚显不足.

华北平原分区与典型剖面的研究(邢丽娜等, 2012; Zhan *et al.*, 2015)揭示了从山前到滨海区的地下水水流场中氟离子的演化规律和高氟水成因,而有关地下水中碘的存在形态及演化特征尚不多见. 20 世纪 70 年代以来,华北平原深层地下水开采引

起的地面沉降、咸水移动等环境地质问题(Guo *et al.*, 2015)日益凸显,查明地下水系统中碘的迁移富集规律是研究环境地质问题影响地下水水质机理的基础.因此,本文采集华北平原东西向典型剖面石家庄—衡水—沧州的地下水样品,对碘含量与相关水化学组分进行测试,分析了地下水碘的空间分布特征和水化学特征,进一步论证了高碘地下水的来源问题,揭示了地下水中碘的存在形态及主控因素,提取出了影响地下水中碘迁移富集的水文地球化学过程,为当地饮水安全和水资源管理提供了科学依据.

1 研究区概况

华北平原位于中国东部,是一个大型中、新生代盆地,基底由太古界和下元古界经过褶皱变质形成的一套复杂变质岩组成,盖层由中、上元古界、下元古界和新生界两套沉积层组成,前者为海相碳酸盐岩,后者为陆相碎屑岩.区内下奥陶至下石炭统普遍缺失.新生界在该区地层广泛分布,第三系沉积较厚,为华北平原基底,第四系拗陷区最大厚度可达 600 m 以上,在隆起区及平原南部厚度变小,约为 200 m .第四系由老至新划分为下更新统、中更新统、上更新统、全新统(张宗祜等, 2000)(表 1).下更新统(Q1)主要为一套冲积与冲积湖积及冰水沉积为主的堆积物;中更新统(Q2)为一套冲洪积为主的堆积物;上更新统(Q3)为一套冲洪积—湖积堆积物;全新统(Q4)为以冲积为主,夹湖海相沉积的堆积物(邢丽娜, 2012).

根据华北平原第四纪地质地貌、地下水动力特征及地下水化学特征,华北平原地下水在平面分布上呈现明显的分带规律,从山前到滨海形成一个完整的、统一的地下水系统.从西部山麓至东部渤海海岸,华北平原可划分为山前冲洪积倾斜平原补给区

表 1 华北平原第四系地层、岩性、含水层组和海侵划分

Table 1 Events of Quaternary marine transgressions at North China Plain (NCP)

	符号	岩性描述	底界埋深	总厚度	含水层组	海侵
全新统	Q4	含淤泥质粉土、粉质粘土夹细砂粉砂	15~30 m, 局部为 60~70 m	20~30 m	第 1 含水层组	天津海侵
上更新统	Q3	粉土、粉质粘土、粉细砂、中细砂、卵石	10~170 m	50~150 m	第 2 含水层组	白洋淀、沧州海侵
中更新统	Q2	粉质粘土夹砂、砾石	250~350 m	80~180 m	第 3 含水层组	海兴、黄骅海侵
下更新统	Q1	厚层粘土、粉质粘土夹砂	350~550 m	100~200 m	第 4 含水层组	渤海海侵

(I 区)、中部冲积湖积平原缓慢径流区(II 区)和东部冲积海积滨海平原排泄区(III 区),其地下水主要赋存于第四系孔隙地下含水岩系中,根据其埋藏特征和水力性质自上而下划分为 4 个含水层组:第 1 含水层组底界面埋深 10~50 m,是地下水积极循环交替层;第 2 含水层组底界面埋深 120~210 m,属于微承压、半承压地下水,地下水循环交替能力较强,是该区农业用水主要的地下水开采层;第 3 含水层组底界面埋深 250~310 m,是目前深层承压地下水主要开采层;第 4 含水层组底界为第四系基底(Xu *et al.*,1996;邢丽娜,2012).浅层地下水以大气降水、河流季节性补给为主,西部接受上游侧向补给,地下水从西流向东或东北东部径流滞缓,水力坡

度为 1/750~1/2 600 以人工开采和蒸发排泄为主(张宗祜等,2000).

华北平原属大陆性半干旱季风型气候,四季分明,区内年平均气温 10~15℃,一般自南向北逐渐降低,但变化幅度较小.华北平原多年平均降水量为 500~600 mm,由南向北逐渐减少,东部滨海区降水量较多,约为 600~650 mm.研究区年平均蒸发量在 1 100~2 000 mm 之间,随气温的上升而不断增加,随纬度的增加而不断递减.

2 样品采集与分析

为明确华北平原地下水系统碘的空间变化特

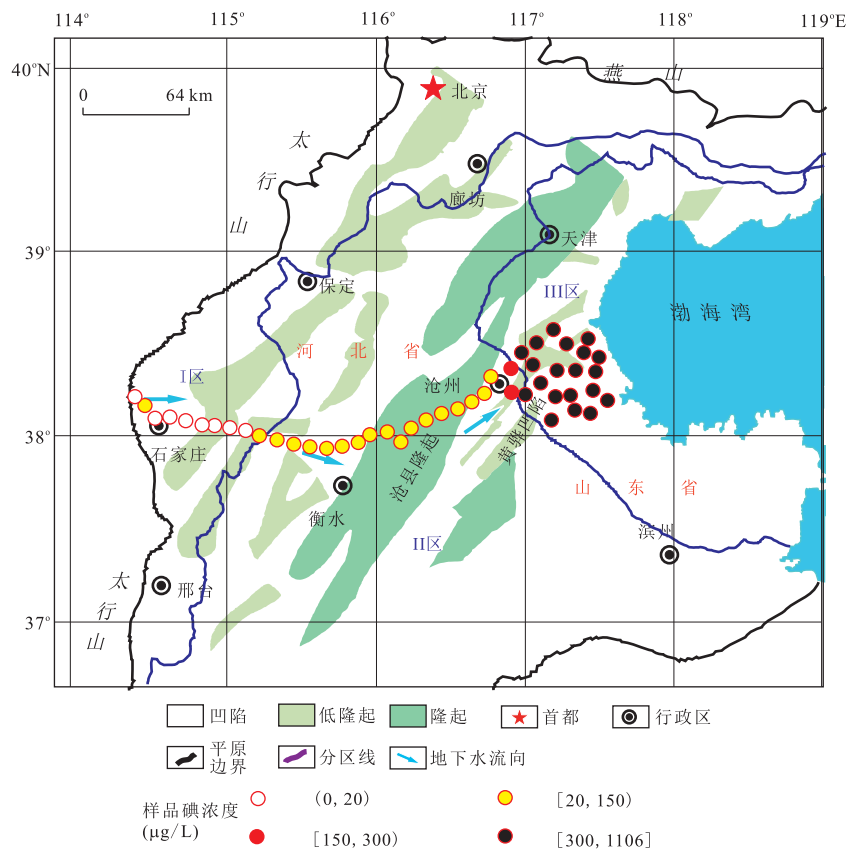


图 1 研究区采样点位置与地下水碘含量概况
Fig.1 Sampling location of groundwater samples from NCP

征,于2016年8月对研究区典型剖面石家庄—衡水—沧州地下水进行了系统采样分析,共采集地下水样43件、海水样1件,地下水采样位置分布见图1。采样瓶为500 mL聚乙烯瓶,在取样前先用去离子水清洗3次,再用待采水样润洗3次。采样时确保采集的水样充满整个取样瓶,每个采样点采集3瓶样品。水温(T)、pH值、氧化还原电位(Eh)、电导(EC)在现场测定,碱度采用滴定法在24 h内测定。其中2瓶样品用0.45 μm 滤膜过滤,其中用于金属元素分析的样品加入1:1的 HNO_3 至pH值小于2。阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等用瑞士万通761 Compact IC进行测定; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等元素采用IRIS Intrepid II XSP型ICP-AES进行分析;总碘、Br浓度采用Aglient 7700 ICP-MS进行测定, I^- 、 IO_3^- 通过离子色谱与ICP-MS联用进行测定;室内分析指标在测试时均加10%重复样,重复样误差在5%以内,所有样品分析结果均符合质量要求,误差小于5%,合格率达100%;以上分析中ICP-AES在教育部长江三峡库区地质灾害研究中心完成,总碘及碘形态在中国地质大学(武汉)学术创新基地完成,其余均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 碘的空间分布特征

所有地下水样品水化学组分统计见表2。结果表明,华北平原地下水样品中碘含量变化范围为3.35~1 106.00 $\mu\text{g/L}$,中间值为87.33 $\mu\text{g/L}$,其中,43件地下水样品中有18件含量超过《水源性高碘地区和地方性高碘甲状腺肿病区的规定(GB/T19380-2003)》所界定的150 $\mu\text{g/L}$ 国家标准,超过300 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样有16件,分别占到所取样品的41.86%和37.21%。从图1可看出,地下水中碘空间分布呈现明显的分带性,沿地下水流向,从I区(均值为8.82 $\mu\text{g/L}$)到II区(均值为69.17 $\mu\text{g/L}$),再到III区(均值647.5 $\mu\text{g/L}$),地下水中碘含量呈明显上升趋势。特别是,在滨海区,可观测到地下水中碘含量的突升。垂向上,I区采样于第一、二含水层组,由于第一含水层受人干扰较大,当地居民在打井时采用钢管将第一含水层水予以封闭,故地下水样大多为第二含水层组,II区采集地下水样为第二、三含水层组的混合水,III区采集地下水样为第二、三、四含水层组的混合水,高碘地下水($>150 \mu\text{g/L}$)

主要分布于III区,采样井深大于350 m,其均值可达到647.5 $\mu\text{g/L}$ 。本文论述主要基于第二、三含水层组。

地下水中碘的存在形态主要有3种: IO_3^- 、 I^- 、有机碘(OI),其分布情况如图3所示。地下水中 IO_3^- 含量变化范围为 $<0.1 \sim 694.6 \mu\text{g/L}$,中位数为1.56 $\mu\text{g/L}$; I^- 含量变化范围为 $<0.1 \sim 854.0 \mu\text{g/L}$,中值为40.1 $\mu\text{g/L}$;有机碘形态含量变化范围为 $<0.1 \sim 296.1 \mu\text{g/L}$,中位数为4.33 $\mu\text{g/L}$ 。20.93%的地下水样 $\text{IO}_3^-/\text{I}_{\text{总}}$ 超过50%,51.16%的地下水样中 $\text{I}^-/\text{I}_{\text{总}}$ 超过50%,表明, IO_3^- 、 I^- 均可作为主要赋存形态存在于天然地下水中,主要赋存态主要受含水层氧化还原条件影响与控制,氧化条件中利于 IO_3^- 的赋存,而还原条件下地下水样品均以 I^- 为主(Li *et al.*, 2013)。地下水中有有机碘含量无明显规律性,其赋存状态可能是受含水层中有机质影响与控制。同时,从图3可看出,77.78%高碘地下水($>150 \mu\text{g/L}$)分布于右下角,表明研究区高碘地下水中碘的主要赋存态为 I^- 。前人研究表明, IO_3^- 在不同矿物表面的吸附能力明显强于 I^- (Shimamoto *et al.*, 2010),即以 I^- 为主的赋存态更利于碘在地下水中富集。

3.2 地下水演化规律

地下水水文地球化学特征对于研究地下水组分迁移富集有明显的指示意义(郎旭娟等, 2016),从表2可得,I区阳离子以 Ca^{2+} 为主,其含量变化范围为35.61~189.30 mg/L ,平均值为96.65 mg/L ,阴离子以 HCO_3^- 为主,其含量变化范围为188.5~400.8 mg/L ; II区阳离子以 Na^+ 为主,其含量变化范围为81.88~349.90 mg/L ,平均值为236.2 mg/L ,阴离子以 HCO_3^- 为主,其含量变化范围为91.5~477.6 mg/L ,平均值为280.1 mg/L ; III区阳离子以 Na^+ 为主,其含量变化范围为352.9~832.0 mg/L ,平均值为529.1 mg/L ,阴离子以 Cl^- 为主,其含量变化范围为110.1~705.0 mg/L ,平均值为381.5 mg/L 。从piper三线图(图4)可看出,从I区到II区、再到III区,阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对含量减少, Na^+ 相对含量增加,阴离子 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 相对含量减少, Cl^- 相对含量增加,水化学类型从 Ca-HCO_3 向 Na-HCO_3 、再到 Na-Cl 转化,地下水化学演化呈明显的分带性。TDS在I、II、III的平均值分别为461.9 mg/L 、671.2 mg/L 、1 480.0 mg/L ,呈逐渐增加的趋势,高碘地下水的水化学类型主要为 Na-Cl 型,且其TDS值都在1 000 mg/L 以上,推测其与海水和海相沉积有关。

表 2 样品数据统计
Table 2 Statistical description of chemical composition of groundwater samples from NCP

	I 区					II 区					III 区				
	最小值	最大值	平均值	中位数	标准差	最小值	最大值	平均值	中位数	标准差	最小值	最大值	平均值	中位数	标准差
总碘(μg/L)	3.35	20.99	8.82	7.23	5.03	7.66	138.00	54.12	37.74	41.82	197.80	1 106.00	598.00	546.40	282.20
碘酸根(μg/L)	ND	17.63	3.26	2.18	5.21	ND	115.50	16.24	ND	32.42	ND	694.60	134.80	3.88	228.50
碘离子(μg/L)	0.87	11.56	2.24	1.11	3.30	0.70	91.21	29.50	16.12	29.80	34.47	854.00	424.80	358.30	259.80
有机碘(μg/L)	2.07	5.91	3.32	2.83	1.16	ND	20.2	8.65	7.01	6.92	-17.19	296.10	43.63	4.98	85.14
pH	7.25	8.36	7.62	7.49	0.38	7.64	8.55	8.16	8.16	0.21	7.80	8.34	8.048	8.10	0.15
TDS(mg/L)	269.5	817.7	461.9	309.2	222.3	391.1	866.4	671.2	702.8	158.4	892.0	2 400.0	1 480.0	1 498.0	373.4
Eh(mV)	122.00	170.00	145.60	148.00	17.08	86.00	135.00	113.70	115.00	15.96	-214.00	126.00	-2.221	51.55	132.60
F(mg/L)	0.19	0.67	0.41	0.42	0.14	0.43	3.37	1.51	1.31	1.01	1.93	4.89	3.03	2.74	0.75
Cl/Br (摩尔比)	132.5	3 677.0	938.0	706.4	1 069.0	381.2	2 937.0	1 305.0	1 270.0	570.0	582.3	2 465.0	1 391.0	1 348.0	548.6
Cl(mg/L)	7.16	64.33	33.16	32.99	25.00	11.90	263.00	107.20	113.20	60.91	110.10	705.00	381.50	388.00	153.30
NO ₃ (mg/L)	2.000	139.500	31.150	8.050	43.450	ND	7.050	0.900	ND	1.870	ND	5.580	1.074	ND	1.970
SO ₄ (mg/L)	23.12	200.80	90.60	53.95	72.90	67.47	273.80	152.40	146.00	44.74	87.26	277.70	170.00	158.00	55.48
HCO ₃ (mg/L)	188.50	400.80	293.00	289.70	64.57	91.50	477.60	280.10	283.70	125.40	280.70	550.80	428.50	418.00	80.53
K(mg/L)	1.74	5.09	2.93	2.78	0.88	0.72	2.89	1.57	1.26	0.79	0.61	4.70	2.11	1.94	0.95
Na(mg/L)	13.56	66.90	39.58	41.17	16.23	81.88	349.90	236.20	244.30	91.53	352.90	832.00	529.10	525.30	121.10
Ca(mg/L)	35.61	189.30	96.65	70.48	60.68	ND	50.57	21.27	14.45	16.15	13.26	34.45	18.94	17.08	5.62
Mg(mg/L)	12.070	30.920	20.940	20.560	7.200	3.119	19.920	10.040	8.270	6.080	7.110	57.890	15.380	11.690	11.900
Fe(μg/L)	6.80	31.20	15.68	16.65	77.95	9.8	57.10	24.21	16.00	16.14	20.00	77.83	17.34	19.04	20.36
矿物饱和指数 方解石	-0.37	0.35	-0.08	-0.24	0.29	-0.29	0.66	0.17	0.13	0.34	0.58	0.89	0.72	0.74	0.11
矿物饱和指数 钠长石	-3.5	-1.45	-2.24	-2.06	0.69	-4.93	-1.42	-2.49	-2.43	0.94	-7.56	-4.72	-6.49	-6.59	0.73
矿物饱和指数 钙长石	-4.63	-0.59	-2.41	-2.21	1.13	-5.33	-0.56	-1.41	-1.11	1.28	-5.7	-2.63	-4.19	-4.16	0.82
矿物饱和指数 萤石	-2.25	-1.36	-1.84	-1.86	0.25	-1.73	0.34	-0.67	-0.52	0.77	0.09	0.86	0.51	0.49	0.19
矿物饱和指数 岩盐	-8.2	-7.14	-7.66	-7.80	0.39	-7.90	-6.72	-7.42	-7.56	0.38	-7.46	-6.28	-6.90	-6.84	0.33
矿物饱和指数 石膏	-2.42	-1.14	-1.80	-1.88	0.56	-1.72	-0.95	-1.15	-1.12	0.23	-1.13	-0.63	-0.92	-0.95	0.13
矿物饱和指数 钾盐	-8.81	-7.65	-8.32	-8.35	0.43	-8.65	-7.39	-8.11	-8.10	0.33	-8.09	-6.71	-7.45	-7.35	0.38
矿物饱和指数 绿泥石	-9.07	-4.50	-6.73	-6.8	1.24	-14.54	-5.13	-8.49	-8.00	2.61	-15.00	-7.65	-12.02	-12.08	1.64
矿物饱和指数 高岭石	2.17	6.27	4.70	4.86	1.20	1.29	6.48	5.33	5.66	1.33	0.66	3.93	2.23	2.17	0.82

注:ND, 未检出.

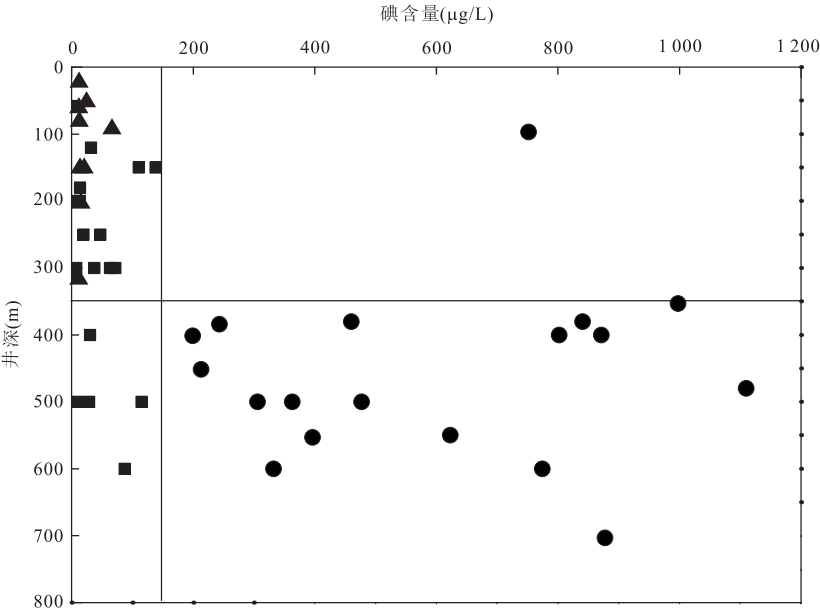


图 2 地下水中碘含量与井深关系

Fig.2 Depth profile of iodine concentrations in groundwater samples from NCP

▲: I 区补给区; ■: II 区径流区; ●: III 区排泄及海水入侵区

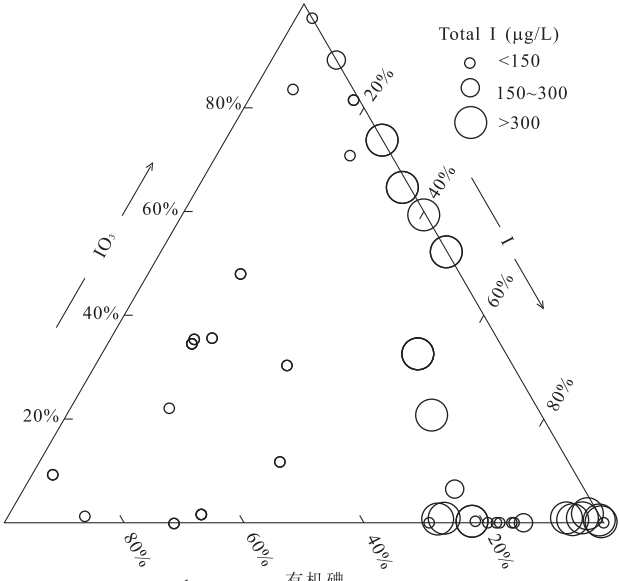


图 3 碘形态相对含量图

Fig.3 Ternary diagram of iodine species in groundwater

为对地下水演化特征进行分析,以地下水流向为路径,选取 I、II 和 III 区的起始地下水水样和终止地下水水样,利用 phreeqc 进行地球化学反向模拟(Li *et al.*, 2010, 2014).根据前人研究成果(Mao *et al.*, 2002;邢丽娜, 2012),可能矿物相为方解石、白云石、钠长石、钙长石、萤石、石膏、钾盐、CO₂ 气体、岩盐(III 区存在海相入侵,可提供 Na 和 Cl,故岩盐也代表海相)、阳离子交换、绿泥石、高岭石,最

终模拟结果见表 3.

I 区方解石、钠长石、钙长石、萤石、岩盐、石膏、钾盐、绿泥石均处于未饱和状态,高岭石处于过饱和状态.地球化学反向模拟结果表明 I 区经历了钠长石、萤石、绿泥石、CO₂ 和高岭石的溶解过程,方解石、岩盐、石膏、钾盐、钙长石的沉淀过程,以及阳离子交换作用.阳离子交换作用导致地下水化学类型从 Ca-HCO₃ 向 Na-HCO₃ 转变.I 区地下水中碘含量变化范围为 3.35 ~ 20.99 μg/L,平均值为 8.82 μg/L,普遍较低,推测 I 区地层主要为河流冲积物,缺乏碘的来源,且不存在利于碘迁移释放的条件.Cl/Br 摩尔比变化范围为 132.5 ~ 3 678.0,波动较大(趋势 a),Cl/(Cl+HCO₃)质量比较小,Cl 的相对含量较低.有研究表明,Cl/Br 摩尔比可区分岩盐溶解过程与其他过程如海水混合对研究区地下水化学的影响(Cartwright *et al.*, 2006).因岩盐溶解会阻止 Br 进入其矿物晶格,所以岩盐的 Cl/Br 值可达到 10⁴ ~ 10⁵ (Kloppmann *et al.*, 2001).地下水对岩盐的溶滤作用越强,则其 Cl/Br 摩尔比越大,地下水对岩盐的溶滤作用越弱,则其 Cl/Br 摩尔比越小,而地下水在岩盐溶解作用的控制下 Cl/Br 摩尔比的变化范围会很大.I 区 pH 平均值为 7.62,普遍较低,但从 I 区至 II 区, pH 值呈明显升高趋势.方解石的大量溶解,产生了较多碳酸根,此为 pH 的缓冲剂,从而造成了 pH 的升高.

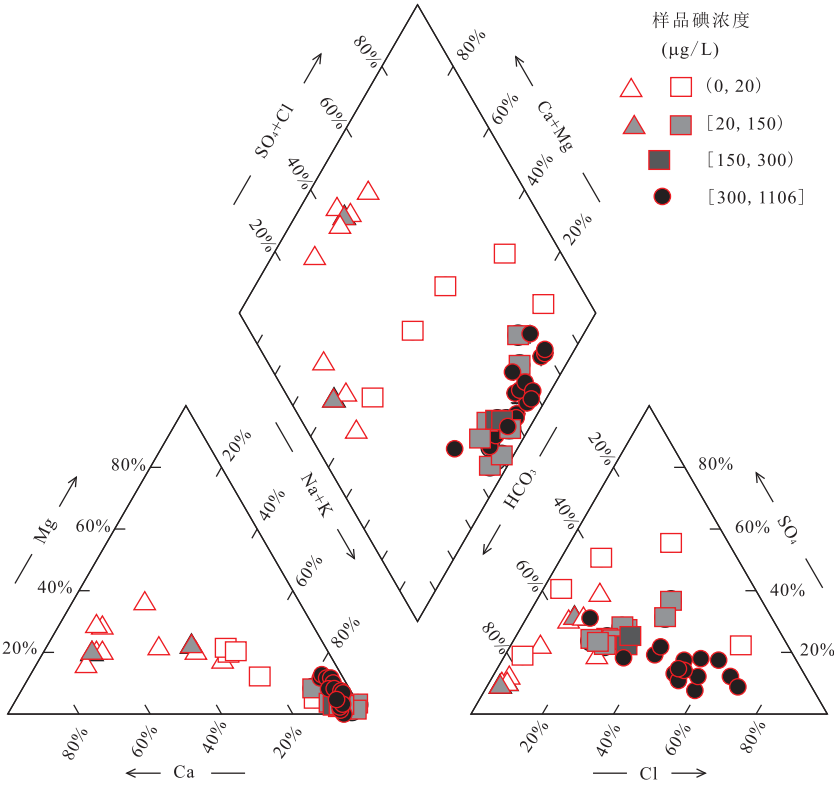


图 4 Piper 三线图

Fig.4 Piper diagram of groundwater samples from NCP

△代表 I 区补给区;□代表 II 区径流区;○代表 III 区排泄及海水入侵区

II 区钙长石、钾盐、绿泥石处于未饱和状态,方解石、萤石、岩盐、石膏和高岭石处于过饱和状态.地球化学反向模拟结果表明 II 区经历了萤石、岩盐、石膏、绿泥石和高岭石的溶解过程,钠长石、钙长石和钾盐的沉淀过程, CO_2 的溶解和较强烈的阳离子交换过程.地下水中碘含量变化范围为 $7.66 \sim 138.00 \mu\text{g/L}$,平均值为 $54.12 \mu\text{g/L}$,较 I 区有所升高,可能原因为地下水环境向利于碘迁移释放的方向发展. Cl/Br 摩尔比变化范围为 $381.2 \sim 2\,936.0$,波动较 I 区减缓, $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$ 质量比较 I 区有所增大, Cl 的相对含量升高.因海水中 Cl/Br 值较稳定 (Alcalá and Custodio, 2008; Katz *et al.*, 2011),测得渤海水的 Cl/Br 摩尔比为 1 280,而 II 区 Cl/Br 摩尔比变化范围为 $381.2 \sim 2\,937.0$,较 I 区波动变缓,所以 II 区在发生岩盐溶解过程的同时,发生了一定程度的海相混合过程.II 区 pH 变化范围为 $7.64 \sim 8.55$,整体较大,但从 II 区至 III 区, pH 值呈缓慢降低趋势,原因为方解石溶解过程的消失和 CO_2 的溶解过程变强.

III 区钠长石、钙长石、岩盐、石膏、钾盐、绿泥石处于未饱和状态,方解石、萤石和高岭石处于过饱和

状态.地球化学反向模拟结果表明 III 区经历了方解石、大量岩盐、钾盐、绿泥石和高岭石的溶解过程,钙长石和石膏的沉淀过程,以及阳离子交换作用.地下水中碘含量变化范围为 $197.8 \sim 1\,106.0 \mu\text{g/L}$,平均值为 $598 \mu\text{g/L}$,较 II 区有突升.III 区地下水主要赋存于海陆交互相沉积地层 (Wu *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 2016),据记载,华北平原自第四纪以来经历了 6 次海侵,每次海侵都会沉积大量海相介虫和有孔虫群化石,古代地貌中边滩潮浦地带存在大量淡水或半咸水有孔虫和介形虫,浅海型地带带有海相软体动物化石 (田文法和赵振宏, 1997).由于部分原生矿物及有机质对碘有较强的吸附能力,伴随着多次海水入侵,使得海相碘搭载至滨海沉积物中,这也是该区域地下水中碘的主要来源 (Zhang *et al.*, 2013).同时,III 区是地下水流场中的汇集排泄区,地下水流速相对减缓,水岩相互作用强烈,利于碘在该区大量富集 (张媛静等, 2014).该区 Cl/Br 摩尔比变化范围为 $582.3 \sim 2\,464.0$,波动较 II 区减缓,呈现出更加稳定的趋势 (趋势 b), $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$ 质量比较 II 区增大, Cl 的相对含量升高,均说明 III 区海相影响过程较 II 区更为强烈,进一步证明地下水中

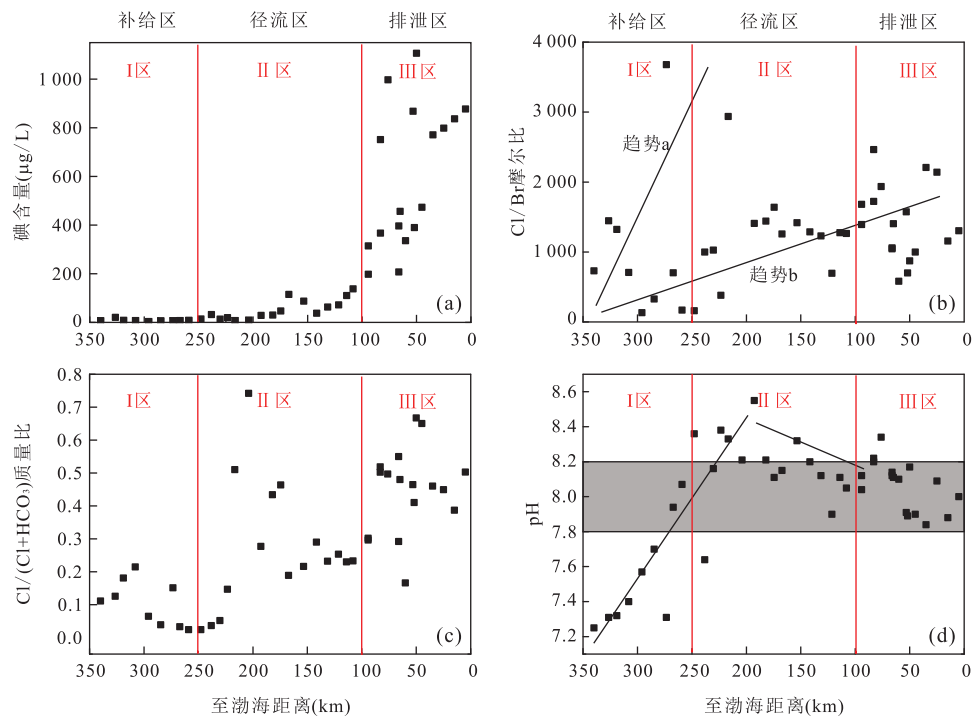


图 5 剖面总碘含量、Cl/Br 摩尔比、Cl/(Cl+HCO₃) 质量比和 pH 演化图

Fig.5 The variations of groundwater iodine, Cl/Br molar ratio, Cl/(Cl+HCO₃) weight ratio and pH along groundwater flow path from Shijiazhuang/Hengshui to Cangzhou

表 3 Phreeqc 反向地球化学模拟结果

Table 3 The result of inverse modeling of phreeqc along groundwater flow path

矿物相	化学式	转移量(mmol/L)		
		I 区	II 区	III 区
方解石	CaCO ₃	−1.480 0	2.500 0	1.380 0
钠长石	NaAlSi ₃ O ₈	0.008 4	−3.350 0	—
钙长石	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	−0.004 2	—	−0.250 0
萤石	CaF ₂	0.006 0	0.075 0	—
岩盐	NaCl	−1.20	4.76	8.94
石膏	CaSO ₄ · 2H ₂ O	−1.48	1.81	−1.06
钾盐	KCl	0.017	−0.040	0.025
CO ₂ (g)	CO ₂ (g)	−1.68	−2.60	—
CaX ₂	CaX ₂	−0.43	−1.81	—
MgX ₂	MgX ₂	−0.42	−2.55	−0.19
NaX	NaX	1.69	8.73	0.37
绿泥石	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	—	0.045	0.038
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	—	3.40	0.21

注:正值表示迁入溶液(溶解),负值表示迁出溶液(沉淀),“—”表示无相关结果。

碘的来源为海相.pH 值变化范围为 7.80~8.34,表明弱碱性环境有利于地下水中碘的富集.

3.3 影响碘迁移富集的水文地球化学过程

从 I 区到 II 区,再到 III 区,沿着采样剖面的地下水中发生的水文地球化学过程在发生变化,同时,地下水中碘含量也发生了明显的变化,表明地下水

环境逐步向有利于碘富集的方向变化,尤其是 pH 的变化与碘含量有着明显关联.除此之外,氧化还原条件控制碘的赋存形态也影响着碘的迁移富集,海相入侵积累的有机质对碘的富集也有贡献.

研究区地下水呈中至弱碱性,pH 为 7.25~8.58,而高碘地下水 pH 范围大约在 7.8~8.2 之间(图 6a),为弱碱性.前述已表明,高碘地下水中碘的赋存形态主要为 I⁻.据有关研究结果(Nagata *et al.*, 2009),I⁻ 在水铁矿表面上的零电荷点是 pH=7.9 处,当 pH 大于 7.9 时,水铁矿表面吸附的 I⁻ 会全部解吸,当 pH 低于 7.9 时,吸附量随 pH 降低而增加.与此类似,针铁矿的零电荷点为 pH=8.0±0.2 处(Machevsky and Anderson, 1986),赤铁矿的零电荷点为 pH=8.0 处(Ledin *et al.*, 1993),即主要铁矿物的零电荷点皆在 pH=7.8~8.2 之间.在海相沉积存在的情况下,铁矿物表面吸附有大量的 I⁻,而当 pH 大于 7.8 时,会将大半甚至全部释放进入地下水,使地下水中碘含量升高.另外,随着 pH 的增加,黏土矿物带来更多的负电荷,降低了对以阴离子形式存在的 I⁻ 和 IO₃⁻ 的吸附,或高的 pH 阻止了碘的吸附,增强了碘的解吸作用(Dai *et al.*, 2009; 徐芬等, 2012).这就说明,在高 pH 环境中,沉积物吸附的碘会向地下水中迁移释放.

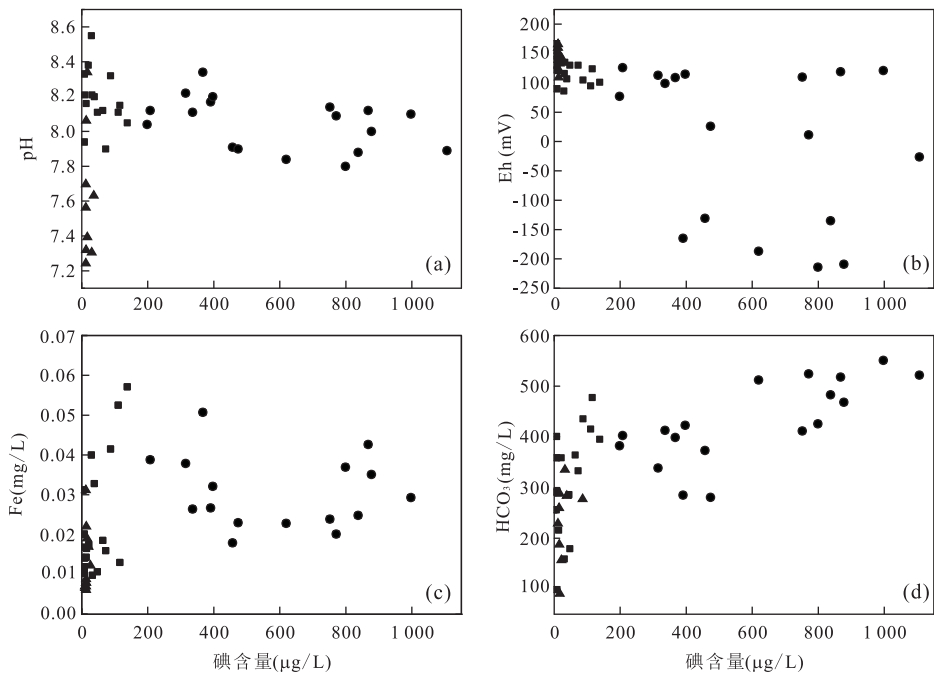


图 6 碘含量与 pH(a)、Eh(b)、Fe(c)、HCO₃(d)的关系图

Fig.6 The plots of groundwater iodine vs. pH (a), Eh (b), Fe (c) and HCO₃ (d)

▲: I 区补给区; ■: II 区径流区; ●: III 区排泄及海水入侵区

从图 6b 可看出, Eh 值低于 50 mV 时, 地下水中碘含量均大于 300 $\mu\text{g/L}$, 表明偏还原环境利于碘在地下水中富集. 从图 6c 可看出, 地下水中碘含量高时, 其铁含量普遍较高. 土壤中广泛存在铁氧化物矿物, 其具有较大的比表面积(方继敏, 2008), 可吸附碘. 在氧化环境中, 地下水中的铁被氧化进而形成沉淀, 脱离出水相, 在此过程中, 碘被吸附从水相进入固相, 地下水中的碘含量减少; 在还原环境中, 黏土矿物中的铁氧化物被还原, 发生溶解, 而吸附在铁氧化物上的碘从固相迁移至水相中, 提高了地下水中碘的含量(戴九兰, 2004; 李洪伟, 2009). Phreeqc 模拟结果表明, 研究区矿物相中, 绿泥石的饱和指数平均值在 I、II、III 区分别为 -6.73、-8.49、-12.02, 高岭石的饱和指数平均值在 I、II、III 区分别为 4.70、5.33、2.23, 说明黏土矿物的溶解和沉淀均有发生, 相比而言, 溶解过程在 III 区发生较强烈, 促进了碘的富集. 另外, 在还原条件下, I 含量相对 IO_3^- 含量较多, 地下水和沉积物中以 I 为主要赋存形态, 有利于碘的迁移释放. 铁氧化物表面吸附碘, 使其可作为地下水中碘的迁移富集的媒介. 从图 6d 可以看出, 碘含量较少时, 碘与 HCO_3^- 呈明显正相关, 碘含量较高时, 正相关关系明显减弱. 研究表明, 微生物分解有机质会释放二氧化碳, 从而增加含水层中 HCO_3^- 的含量; 另一方面, HCO_3^- 和 I 在沉积

物上有竞争吸附作用(郭华明等, 2003; 王焰新等, 2010), 进而影响含水层中 I 的含量. 综合来看, 高 pH 条件下铁矿物表面吸附碘释放过程、铁氧化物还原性溶解、微生物活动、 HCO_3^- 竞争吸附均有利于沉积物上的碘迁移释放进入地下水中.

4 结论

本文重点分析了华北平原石家庄—衡水—沧州典型剖面的地下水碘含量的空间分布、水化学演化特征、影响碘迁移释放的水文地球化学过程, 研究表明: (1) 根据采样点碘含量得其分布特征, 水平向从 I 区至 II 区, 地下水中的碘含量呈缓慢上升趋势, 从 II 区到 III 区, 地下水中碘含量迅速增加, 而 III 区是高碘地下水的分布区, 垂向上高碘地下水主要分布于深层含水层, 地下水中碘的 3 种赋存形态分别为 I、 IO_3^- 、有机碘, 有机碘含量较少, I 和 IO_3^- 含量的主控因素为氧化还原条件; (2) 从水化学特征和 phreeqc 地球化学反向模拟结果可得出, 沿地下水流向, 地下水演化具有明显的分带性, 地下水环境向有利于海相来源碘迁移释放的方向发展; (3) 综合分析表明, 在地下水中, 以碘离子为主赋存形态有利于碘的迁移释放, 高 pH 条件、还原环境中、微生物降解有机质与竞争吸附作用可促进碘的迁移富集.

References

- Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br Ratio as a Tracer to Identify the Origin of Salinity in Aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359(1/2): 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
- Cartwright, I., Weaver, T.R., Fifield, L.K., 2006. Cl/Br Ratios and Environmental Isotopes as Indicators of Recharge Variability and Groundwater Flow: An Example from the Southeast Murray Basin, Australia. *Chemical Geology*, 231(1/2): 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.12.009>
- Dai, J.L., 2004. Bioavailability of Iodine in Soil-Plant System (Dissertation). Shandong Agricultural University, Qingdao, 26–29 (in Chinese with English abstract).
- Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., et al., 2009. Adsorption and Desorption of Iodine by Various Chinese Soils. II. Iodide and Iodate. *Geoderma*, 153(1/2): 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.020>
- Fang, J.M., 2008. Research on Iron (Hydr)oxide Preparation and Loading and Adsorption of HIOCs Pollutants (Dissertation). Wuhan University of Technology, Wuhan, 15–17 (in Chinese with English abstract).
- Fordyce, F. M., Johnson, C. C., Navaratna, U. R. B., et al., 2000. Selenium and Iodine in Soil, Rice and Drinking Water in Relation to Endemic Goitre in Sri Lanka. *Science of the Total Environment*, 263(1/2/3): 127–141. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(00\)00684-7](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00684-7)
- Guo, H.M., Wang, Y.X., Li, Y.M., 2003. Analysis of Factors Resulting in Anomalous Arsenic Concentration in Groundwaters of Shanyin, Shanxi Province. *Environmental Science*, 24(4): 60–67 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H.P., Zhang, Z.C., Cheng, G.M., et al., 2015. Groundwater-Derived Land Subsidence in the North China Plain. *Environmental Earth Sciences*, 74(2): 1415–1427. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4131-2>
- Katz, B.G., Eberts, S.M., Kauffman, L.J., 2011. Using Cl/Br Ratios and Other Indicators to Assess Potential Impacts on Groundwater Quality from Septic Systems: A Review and Examples from Principal Aquifers in the United States. *Journal of Hydrology*, 397(3/4): 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.017>
- Kloppmann, W., Négrel, P., Casanova, J., et al., 2001. Halite Dissolution Derived Brines in the Vicinity of a Permian Salt Dome (N German Basin): Evidence from Boron, Strontium, Oxygen, and Hydrogen Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(22): 4087–4101. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(01\)00640-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00640-8)
- Lang, X.J., Lin, W.J., Liu, Z.M., et al., 2016. Hydrochemical Characteristics of Geothermal Water in Guide Basin. *Earth Science*, 41(10): 1723–1734 (in Chinese with English abstract).
- Ledin, A., Karlsson, S., Allard, B., 1993. Effects of pH, Ionic Strength and a Fulvic Acid on Size Distribution and Surface Charge of Colloidal Quartz and Hematite. *Applied Geochemistry*, 8(4): 409–414. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90009-6](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90009-6)
- Li, H.W., 2009. Separation Determination and Application of Different Iodine Speciation in Groundwater and Soil Samples of the Lower Reaches of the Yellow River (Dissertation). Beijing University of Chemical Industry, Beijing, 26–32 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.X., Wang, Y.X., Guo, W., et al., 2013. Factors Controlling Spatial Variation of Iodine Species in Groundwater of the Datong Basin, Northern China. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 483–486. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.054>
- Li, J.X., Wang, Y.X., Guo, W., et al., 2014. Iodine Mobilization in Groundwater System at Datong Basin, China: Evidence from Hydrochemistry and Fluorescence Characteristics. *Science of the Total Environment*, 468–469: 738–745. <https://doi.org/10.13039/501100001809>
- Li, P., Qian, H., Wu, J., et al., 2010. Geochemical Modeling of Groundwater in Southern Plain Area of Pengyang County, Ningxia, China. *Water Science and Engineering*, 3(3): 282–291.
- Machevsky, M.L., Anderson, M.A., 1986. Calorimetric Acid-Base Titrations of Aqueous Goethite and Rutile Suspensions. *Langmuir*, 2(5): 583–587. <https://doi.org/10.1021/la00071a009>
- Mao, R.Z., Fitzpatrick, R.W., Liu, X.J., et al., 2002. Chemical Properties of Selected Soils from the North China Plain. *Ochrona Srodowiska I Zasobów Naturalnych*, 27(2): 173–186.
- Nagata, T., Fukushima, K., Takahashi, Y., 2009. Prediction of Iodide Adsorption on Oxides by Surface Complexation Modeling with Spectroscopic Confirmation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(2): 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.037>
- Otosaka, S., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., et al., 2011. Factors Controlling Mobility of ^{127}I and ^{129}I Species in an Acidic Groundwater Plume at the Savannah River Site. *Science of the Total Environment*, 409(19): 3857–3865. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.018>
- Qian, Y., Zhang, Z., Fei, Y., et al., 2013. Preliminary Study on Distribution and Iodine's Origin of Iodine-Rich Groundwater in North China Plain. International Conference on Digital

- Manufacturing & Automation, Qingdao, 940—943.
- Shen, H.M., Zhang, S.B., Liu, S.J., et al., 2007. Study on the Geographic Distribution of National High Water Iodine Areas and the Contours of Water Iodine in High Iodine Areas. *Chinese Journal of Endemiology*, 26(6): 658—661 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3760/cma.j.issn.1000-4955.2007.06.021>
- Shimamoto, Y. S., Itai, T., Takahashi, Y., 2010. Soil Column Experiments for Iodate and Iodide Using K-Edge XANES and HPLC-ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(2): 117—123. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.11.001>
- Sun, D. P., 2006. Distribution and Evolution Characteristics of China's Iodine-Rich Brines. *Journal of Salt Lake Research*, 14(2): 7—16 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-858X.2006.02.002>
- Tian, W.F., Zhao, Z.H., 1997. Underground Iodine Formation Mechanism of Water Resources and Its Development Significance in Eastern Hebei Plain. *Hydrogeology & Engineering Geology*, (5): 33—36 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.X., Su, C.L., Xie, X.J., et al., 2010. The Genesis of High Arsenic Groundwater: A Case Study in Datong Basin. *Geology in China*, 37(3): 771—780 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3657.2010.03.033>
- Wu, C., Xu, Q. H., Zhang, X. Q., et al., 1996. Palaeochannels on the North China Plain: Types and Distributions. *Geomorphology*, 18(1): 5—14. [https://doi.org/10.1016/0169-555x\(95\)00147-w](https://doi.org/10.1016/0169-555x(95)00147-w)
- Xia, M., 2003. The Essential Trace Elements and Human Health. *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*, (1): 11—16 (in Chinese with English abstract).
- Xing, L. N., 2012. Groundwater Hydrochemical Characteristics and Hydrogeochemical Processes Approximately along Flow Paths in the North China Plain (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 19—28 (in Chinese with English abstract).
- Xing, L.N., Guo, H. M., Wei, L., et al., 2012. Evolution Feature and Genesis of Fluoride Groundwater in Shallow Aquifer from North China Plain. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 34(4): 57—67 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-6561.2012.04.008>
- Xu, F., Ma, T., Shi, L., et al., 2012. The Hydrogeochemical Characteristics of the High Iodine Groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 39(5): 8—15 (in Chinese with English abstract).
- Xu, L. Q., Li, S. Z., Cao, X. Z., et al., 2016. Holocene Intracontinental Deformation of the Northern North China Plain: Evidence of Tectonic Ground Fissures. *Journal of Asian Earth Sciences*, 119: 49—64. <https://doi.org/10.103039/501100001809>
- Xu, Q., Liu, X. D., Tang, Q. F., et al., 2010. High Iodic Geochemical Characteristics of the Groundwater in Central Shanxi Province. *Geology in China*, 37(3): 809—815 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3657.2010.03.038>
- Xu, Q. H., Wu, C., Zhu, X. Q., et al., 1996. Palaeochannels on the North China Plain: Stage Division and Palaeoenvironments. *Geomorphology*, 18(1): 15—25. [https://doi.org/10.1016/0169-555x\(95\)00148-x](https://doi.org/10.1016/0169-555x(95)00148-x)
- Zhan, Y., Teng, Y., Zuo, R., 2015. Chemical Characteristics and Geochemical Evolution of Groundwater in the North China Plain. EGU General Assembly Conference, Vienna, 17.
- Zhang, E. Y., Wang, Y. Y., Qian, Y., et al., 2013. Iodine in Groundwater of the North China Plain: Spatial Patterns and Hydrogeochemical Processes of Enrichment. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 40—53. <https://doi.org/10.103039/501100004613>
- Zhang, E. Y., Zhang, F. C., Qian, Y., et al., 2010. The Distribution of High Iodine Groundwater in Typical Areas of China and Its Inspiration. *Geology in China*, 37(3): 797—802 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3657.2010.03.036>
- Zhang, Y. J., Zhang, Y. X., Xiang, X. P., et al., 2014. Distribution Characteristics and Cause Analysis of Iodine in Groundwater of Cangzhou Region. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 59—65 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. H., Shen, Z. L., Xue, Y. Q., et al., 2000. The Environmental Evolution of Groundwater in the North China Plain. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Zhou, H. L., Su, C. L., Li, J. X., et al., 2017. Characteristics of Rare Earth Elements in the Sediments of the Datong Basin and Its Indication to Iodine Enrichment. *Earth Science*, 42(2): 298—306 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 戴九兰, 2004. 碘在土壤—植物系统中的生物有效性 (博士学位论文). 青岛: 山东农业大学, 26—29.
- 方继敏, 2008. 铁(氢)氧化物的制备、负载及对 HIOCs 类污染物的吸附研究 (博士学位论文). 武汉: 武汉理工大学, 15—17.
- 郭华明, 王焰新, 李永敏, 2003. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析. 环境科学, 24(4): 60—67.

郎旭娟, 蔺文静, 刘志明, 等, 2016. 贵德盆地地下热水水文地球化学特征. 地球科学, 41(10): 1723—1734.

李洪伟, 2009. 黄河下游流域地下水和土壤中不同形态碘的分离测定及应用研究(硕士学位论文). 北京: 北京化工大学, 26—32.

申红梅, 张树彬, 刘守军, 等, 2007. 全国高水碘地区地理分布及高碘地区水碘等值线研究. 中国地方病学杂志, 26(6): 658—661.

孙大鹏, 2006. 我国高碘卤水分布规律及其形成. 盐湖研究, 14(2): 7—16.

田文法, 赵振宏, 1997. 河北平原东部地下碘水资源形成机理及其开发意义. 水文地质工程地质, (5): 33—36.

王焰新, 苏春利, 谢先军, 等, 2010. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究. 中国地质, 37(3): 771—780.

夏敏, 2003. 必需微量元素与人体健康. 广东微量元素科学, (1): 11—16.

邢丽娜, 2012. 华北平原典型剖面上地下水化学特征和水文地球化学过程(硕士学位论文). 北京: 中国地质大学(北京), 19—28.

邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等, 2012. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因. 地球科学与环境学报, 34(4): 57—67.

徐芬, 马腾, 石柳, 等, 2012. 内蒙古河套平原高碘地下水的水文地球化学特征. 水文地质工程地质, 39(5): 8—15.

徐清, 刘晓端, 汤奇峰, 等, 2010. 山西晋中地区地下水高碘的地球化学特征研究. 中国地质, 37(3): 809—815.

张二勇, 张福存, 钱永, 等, 2010. 中国典型地区高碘地下水分布特征及启示. 中国地质, 37(3): 797—802.

张媛静, 张玉玺, 向小平, 等, 2014. 沧州地区地下水碘分布特征及其成因浅析. 地学前缘, 21(4): 59—65.

张宗祜, 沈照理, 薛禹群, 等, 2000. 华北平原地下水环境演化. 北京: 地质出版社.

周海玲, 苏春利, 李俊霞, 等, 2017. 大同盆地沉积物 REE 分布特征及其对碘富集的指示. 地球科学, 42(2): 298—306.