https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.090



# 大同盆地地下水中碳硫同位素组成特征及其对碘迁 移富集的指示

朱沉静<sup>1</sup>,李俊霞<sup>1,2\*</sup>,谢先军<sup>1,2</sup>

1. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430078

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 430078

摘 要:为深入探究地下水系统中影响碘迁移转化的主控水文生物地球化学过程,对大同盆地典型高碘地下水区完成样品采 集,分析地下水样品基础理化性质及碳硫同位素组成特征.结果表明,大同盆地地下水碘含量变化范围为14.40~1030.00 µg/L, 高碘地下水(I>100 µg/L)主要分布在盆地中心排泄区.地下水中溶解性无机碳的<sup>313</sup>C<sub>DIC</sub>值变化范围为-12.11‰~-9.79‰, 硫酸盐 δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>值介于4.04‰~16.63‰.δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>和DOC之间存在较明显的正相关关系,表明有机质的微生物降解过程是区域地 下水无机碳的重要来源之一.同时,δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>与 δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>一定的负相关关系表明硫酸盐是有机质微生物降解过程中潜在电子受体 之一,且地下水水环境以偏还原环境为主.高碘地下水表现出低 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>、高 δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>的同位素特征,表明有机质的微生物降解过 程是控制地下水中碘迁移释放的主要过程之一,与该过程相伴而生的碘形态转化进一步促使碘以碘离子的形式在偏还原的地 下水环境中发生富集.

关键词:碘;地下水;大同盆地;碳硫同位素;迁移释放;水文地质学. 中图分类号: P641 文章编号: 1000-2383(2021)12-4480-12 收稿日期:2021-04-08

# Carbon and Sulfur Isotopic Features and Its Implications for Iodine Mobilization in Groundwater System at Datong Basin, Northern China

Zhu Chenjing<sup>1</sup>, Li Junxia<sup>1,2\*</sup>, Xie Xianjun<sup>1,2</sup>

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

**Abstract:** In order to understand the dominant hydro-biogeochemical processes affecting the migration and transformation of iodine in groundwater system, in this study it analyzed the chemistry and carbon/sulfur isotope signatures of groundwater samples from typical high iodine area in Datong basin. Results show that the iodine concentrations of groundwater range from 14.40 to 1 030.00  $\mu$ g/L and high iodine groundwater (I>100  $\mu$ g/L) is mainly distributed in the discharge area near the center of the basin. The  $\delta^{34}S_{SO_4}$  and  $\delta^{13}C_{DIC}$  signatures of groundwater have the ranges of (-12.11%)-(-9.79%) and 4.04% -16.63%, respectively. The positive correlation between the  $\delta^{13}C_{DIC}$  values and DOC concentrations in groundwater suggests that microbial degradation of organic matter is one of the important sources of DIC in the Datong basin. The correlation between the low  $\delta^{13}C_{DIC}$  values and the high  $\delta^{34}S_{SO_4}$  values indicates that groundwater SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> serves as one of the electron accepters during the biodegradation of organic

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.42020104005,41502230).

作者简介:朱沉静(1997-),硕士研究生,主要从事地下水污染与防治等方面的研究工作.ORCID:0000-0002-3234-4153. E-mail: chenj\_zhu@cug.edu.cn

<sup>\*</sup>通讯作者:李俊霞,ORCID: 0000-0001-5191-3166. E-mail:jxli@cug.edu.cn

引用格式:朱沉静,李俊霞,谢先军,2021.大同盆地地下水中碳硫同位素组成特征及其对碘迁移富集的指示.地球科学,46(12):4480-4491.

第12期

matter, and groundwater environment was dominant by the weak reducing conditions. High iodine groundwater is characterized by lower  $\delta^{13}C_{DIC}$  and higher  $\delta^{34}S_{SO_4}$ , indicating that microbial degradation of organic matter, which acts as a dominate host of sediment iodine, promotes the release of iodine into groundwater. Moreover, the transformation among iodine species, for instance, from organic iodine/iodate to iodide, also favors the enrichment of groundwater iodine under the reducing conditions. **Key words:** iodine; groundwater; Datong basin; C/S isotopes; mobilization; hydrogeology.

碘是人体必需的微量元素之一,缺乏和过量均 可以对人体造成不同程度的影响(王明远,1983; Wang et al., 2020). 自我国实施普遍食盐加碘 20多 年来,碘缺乏病得到了有效预防,但碘过量摄入作 为部分区域居民甲状腺疾病的主要诱因,逐渐成为 公众关注的热点问题《水源性高碘地区和高碘病区 (GB/T19380-2016)》划定居民饮用水碘中位数 >100 µg/L的地区为水源性高碘地区,其在区域上 主要位于干旱一半干旱内陆盆地、黄淮海平原和沿 海地区(周海玲,2018;薛江凯等,2021).大同盆地是 我国北方典型的干旱一半干旱内陆盆地高碘地下 水分布区.其地形主要由西北侧的洪涛山以及东南 侧的恒山控制(Qian et al., 2017). 盆地边缘地带广 泛分布着冲积扇群构成的洪积倾斜平原,中心则为 向东微倾斜的冲湖积平原.地下水是该区重要的供 水水源,水体中碘的富集给当地居民的饮水安全造 成严重威胁.

前期研究发现,地下水径流条件会影响碘的迁 移富集.冲湖积平原地形平缓、蒸发强烈、含水层介 质颗粒较细,利于地下水中碘的富集,而洪积倾斜 平原区地势较高,地下水交替强烈,利于碘的迁移 (Duan et al., 2020; Zhang et al., 2021). 此外, 有研究 发现高碘地下水的成因与冲湖积相富有机质的沉 积环境有直接密切联系.沉积相中含有的较多粘土 和动植物残骸会导致地下水中有机质含量升高,为 碘的富集创造条件(Xu et al., 2012). Xue et al. (2019)对华北平原高碘地下水无机/有机碳同位素 和沉积物样品进行研究,结果表明有机质作为微生 物活动的营养物质和电子供体,对碘有较强的吸附 能力.还原条件下,厌氧微生物代谢活性增强,与有 机质络合的碘会随着有机质的降解而被释放到地 下水中(Li et al., 2017).近年来,碳硫稳定同位素因 其在不同物质来源中的差异性和微生物过程中的 敏感性,被广泛用于示踪地下水C、S循环和生物地 球化学演化(Wang et al., 2014; Kao et al., 2015; Li et al., 2019). 通过将碳硫同位素与地下水有机质矿 化等微生物作用过程相结合,有助于深入探究碘在 含水层中的迁移富集机理.

因此,本研究在查明区域水文地球化学条件的 基础上,对大同盆地典型高碘地下水完成样品采 集,借用无机碳碳同位素和硫酸盐硫同位素组成特 征,提取影响地下水系统碘迁移转化的主控水文生 物地球化学过程,以期丰富对大同盆地高碘地下水 成因机理的认识,为当地饮水安全和高碘地下水防 治提供科学依据.

### 1 研究区概况

大同盆地位于中国北部,是典型的原生高碘地 下水分布区.区域面积约6000km<sup>2</sup>,东西长约 250km,南北宽约300km,山脉分布于盆地的东南和 西北两侧.区内有桑干河和南洋河两条主干河流,其 中桑干河为主要河流,大致流向是自西南向东北(图 1).大同盆地是山西断陷系新生界断陷盆地之一,其 形成在早第三纪以后.区域内沉积了厚度不等的第 四系松散岩类,且第四系沉积物的厚度从盆地周边 至中心不断增加,在中部地区可达200~2700m (Guo and Wang,2005).盆地中心地带地层从下至上 依次为早更新统(Q1)、中更新统(Q2)、晚更新统 (Q3)和全新统(Q4)(苏春利等,2008).

大同盆地经历了第四纪以来的新构造运动和 气候环境变迁,形成了水文地质结构复杂而又相互 联系的地下水系统.盆地内地下水的类型主要为第 四系松散岩类孔隙水,由盆地边缘经洪积倾斜平原 向盆地中心运动(李俊霞等,2010).地下水依次经历 了山前冲洪积平原补给区(I区),洪积倾斜平原径 流区(Ⅲ区)和中部的冲湖积平原排泄区(Ⅲ区).Ⅰ 区分布于边山地带,地势较平缓,由粗颗粒的卵石、 砾石和砂土组成,地下水补给条件好,水量充沛. [] 区沿盆地边山分布于山前一带,主要由冲洪积成因 夹砂或含砂的浅黄色亚砂土和粉土组成,含水层颗 粒较粗,水力坡度大,地下水径流条件较好,水位埋 藏较深,水循环交替充分.Ⅲ区沿盆地轴向分布于桑 干河两岸地区,在低洼区和盆地中心的中下部多为 富含有机质的淤泥质粘土、粉质粘土和亚砂土,含 水层颗粒较细,水力坡度小,地下水径流滞缓,水位





埋深交浅,水循环交替不充分.按照埋藏条件和埋 藏深度,从上至下可分为3个部分连通的含水岩组: 浅层半承压含水岩组(5~50 m),中部承压含水岩组 (50~160 m),深层承压含水岩组(>160 m)(王雨 婷等,2021).浅层含水岩组分布于整个盆地,主要接 受山前裂隙水的侧向补给和大气降雨、地表径流、 农田灌溉的垂直入渗.从山前冲洪积平原区到盆地 中心,其厚度逐渐减小,岩性由倾斜平原区的中粗 砂变为冲湖积平原区富含有机质的粉细砂.中部承 压含水岩组富水性最好,含水介质的厚度和粒度与 浅层含水层有相同的变化趋势.主要补给方式为山 区裂隙水的侧向补给和其他含水层的垂向补给.深 层承压含水岩组主要由冲洪积形成的砂砾石组成, 补给条件较差,但由于水头较高可以形成自流井.

大同盆地属东亚季风区,年平均气温6.5℃,夏季高温多雨,冬季低温干燥.多年平均降雨量为225~400 mm,且具有明显的季节性,降雨主要集中分布在7—8月.由于盆地干燥的气候条件,蒸发强烈,年蒸发量可达2000 mm(Xie *et al.*,2009).

# 2 材料与方法

#### 2.1 样品采集和室内分析

为明确大同盆地碳硫同位素的组成特征以及 其对碘迁移富集的指示作用,研究小组于2013年8 月在研究区采集地下水样 21件,采样深度为16~ 75 m.除浅层水样外,其余样品多为采样深度范围 内多个含水层的混合水.采样点的分布见图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.所有待测样品均用 0.45 μm滤纸过滤.在用于阳离子和微量元素分析 的样品中加入1:1的HNO<sub>3</sub>至pH<2.用于阴离子、 溶解性有机碳(DOC)、总碘和碳硫同位素分析的水 样则直接贮存于采样瓶中待后续分析.使用便携式 测定仪(HACH DR2800)现场测定总溶解固体 (TDS)、氧化还原电位(Eh)、温度(T)和pH,并在采 样后 24 h内使用滴定法测定碱度.

在后续室内分析中,主要阳离子浓度采用 IRIS Intrepid II XSP型 ICP-AES 进行分析,阴离子浓度 采用瑞士万通 761 Compact IC 进行分析.经稀 HCl (2 mol/L)去除无机碳后,采用高温催化燃烧法 (Multi N/C 3100 TOC)测定 DOC 浓度.总碘浓度 采用电感耦合等离子体质谱仪(Aglient 7700 ICP-MS)进行测定.所有样品分析误差均控制在±5% 以内.

#### 2.2 碳硫同位素分析方法

通过一系列样品前处理过程,在90℃下将溶解 性无机碳(DIC)充分反应为CO₂气体,运用气相色 谱一稳定同位素质谱法(Finnigan MAT-253质谱 仪)测定水样的溶解性无机碳稳定同位素值.测试 结果利用公式  $\delta = (R_{sample}/R_{standard} - 1) \times 1000(其中 R=^{13}C/^{12}C)$  换算成相对于国际标准(Vienna Pee Dee Belemnite, VPDB)的千分偏差值, 用‰表示.对于溶解的硫酸盐同位素样品, 用 BaCl<sub>2</sub>将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>转化为 BaSO<sub>4</sub>沉淀, 并在高温下燃烧生成 SO<sub>2</sub>气体, 最后送入同位素比质谱仪(Thermoquest Finnigan Delta PlusXL)测定.  $\delta^{34}S$ 的计算公式同上, 其中  $R=^{34}S/^{32}S$ .以上测试工作均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成.分析误差均控制在±0.2‰ 以内.

3 结果与讨论

#### 3.1 水化学特征分析

本文涉及的地下水主要包括浅层半承压地下 水(<50 m)及中层承压地下水(>50 m).地下水样 品的主要水化学组成见表 1.pH范围为 7.26~8.93,

整体偏弱碱性.研究区具有复杂的氧化还原环境, Eh范围为一138.4~72.5 mV,且沿流动方向Eh值 总体呈下降趋势, Ⅱ区Eh中位数为1.40 mV, 而Ⅱ 区和Ⅲ区Eh中位数则分别为一13.70mV 和-19.15 mV,地下水从偏氧化环境转为偏还原环 境.TDS由盆地边缘向中心逐渐上升,范围为 334.0~10 152 mg/L(中位数为1 113 mg/L). 根据 地下水 TDS 分类(Robinove et al., 1958),淡水 (TDS<1 000 mg/L)、微咸水(1 000<TDS< 3 000 mg/L)和中等咸度水(3 000<TDS< 10 000 mg/L)分别占所测样品的47.62%、38.10% 和9.52%.由图2可知,山前补给区水化学类型主要 为 Ca-HCO<sub>3</sub>型,盆地中心水化学类型主要为 Na-HCO<sub>3</sub>型,少部分为Na-SO<sub>4</sub>型.从I区到II区的 过程中,阳离子Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>相对含量减少,Na<sup>+</sup>相对 含量增加, 阴离子大多以 HCO₃<sup>-</sup> 为主.Ⅲ区

表1 研究区地下水主要水化学组分统计

Table 1 S	statistics of	groundwater	chemistry	compositions	in the study	area
-----------	---------------	-------------	-----------	--------------	--------------	------

	样品 编号	深 度 (m)	总碘 (µg/ L)	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> (‰)	$\delta^{34}S_{SO_4}$ (%)	рН	Eh (mV)	方 解 石 SI	白 云 石 SI	石膏 SI	DOC (mg/ L)	Fe <sub>tot</sub> (mg /L)	$K^+ + Na^+$ (mg/ L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/ L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/ L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO4 <sup>2-</sup> (mg/ L)	Cl <sup>-</sup> (mg/ L)	EC (μS/ cm)
	DT13-01	_	17.50	-9.79	4.41	8.59	37.70	1.19	2.19	-1.61	3.15	2.17	13.57	68.22	13.39	221.2	110.7	11.46	537
Ι	DT13-02	_	75.90	-10.75	10.12	7.30	-34.60	0.65	1.09	-0.83	2.67	1.59	30.59	221.5	61.62	543.2	404.4	123.4	1 542
X	DT13-22	30	21.10	-12.11	4.30	7.81	12.90	0.46	1.02	-1.53	3.09	0.04	35.12	104.5	53.51	316.3	137.8	170.8	1 046
	DT13-23	60	14.40	-11.77	4.04	7.75	-10.10	0.55	1.13	-2.13	1.53	0.04	22.29	58.21	27.14	456.3	44.32	18.14	540
	DT13-08	60	1 030	-7.59	9.42	7.44	-16.40	0.51	2.09	-1.07	15.6	0.07	1 016	124.8	633.9	878.7	1 677	2 398	9 231
	DT13-13	48	201.0	-14.20	11.21	7.88	-53.00	0.68	1.82	-1.91	4.52	0.48	400.8	30.13	39.27	1 014	246.3	178.0	2 151
	DT13-14	50	96.10	-13.13	11.15	7.76	-11.00	0.64	1.63	-1.74	3.43	0.22	185.9	49.66	48.65	755.8	191.3	104.4	1 340
Π	DT13-15	70	637.0	-12.36	11.09	8.01	-138.4	0.73	2.15	-1.64	4.36	0.90	516.3	37.11	80.01	804.2	514.2	501.5	3 117
X	DT13-16	18	50.10	-10.37	8.96	8.13	-33.40	0.56	1.92	-2.07	7.29	0.17	561.6	14.30	39.27	1 093	447.9	313.2	3 009
	DT13-21	25	151.0	-13.26	6.89	8.03	29.30	0.63	1.89	-2.33	2.79	0.48	156.1	26.94	51.37	641.7	86.41	105.0	1 200
	DT13-24	30	17.40	-9.70	12.09	7.26	46.30	0.32	1.26	-1.41	4.43	0.02	190.2	95.42	177.4	654.8	383.9	358.9	2 649
	DT13-25	_	158.0	-8.61	16.63	8.93	16.50	0.95	2.54	-1.55	2.02	0.07	545.0	25.82	49.55	298.9	783.8	566.1	3 034

续表1

	样品 编号	深 度 (m)	总碘 (µg/ L)	δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> (‰)	$\delta^{34}S_{SO_4}$ (%)	рН	Eh (mV)	方 解 石 SI	白 云 石 SI	石膏 SI	DOC (mg/ L)	Fe <sub>tot</sub> (mg /L)	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> (mg/ L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/ L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/ L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO4 <sup>2-</sup> (mg/ L)	Cl <sup>-</sup> (mg/ L)	EC (μS/ cm)
	DT13-04	75	934.0	-16.93	_	8.30	-102.0	0.20	1.43	-4.11	38.1	0.36	366.7	3.30	15.11	1 305	12.01	170.8	1 689
	DT13-10	19	479.0	-13.60	13.28	8.28	-2.70	0.52	1.71	-2.58	7.56	0.03	418.7	8.23	16.57	1 230	178.8	173.0	1 940
	DT13-12	52	151.0	-9.09	_	8.53	-38.50	0.28	1.66	-4.06	27.0	0.28	297.6	2.86	14.81	1 080	13.22	112.6	1 505
Ⅲ 区	DT13-17	20	143.0	-10.77	13.01	7.28	28.10	0.66	1.71	-0.13	12.9	0.09	1 066	453.6	514.9	570.7	4 206	1 142	8 812
	DT13-19	35	31.10	-13.90	11.35	7.70	72.50	0.44	1.66	-2.13	3.70	0.02	106.5	48.97	131.7	513.9	113.7	194.9	1 715
	DT13-26	16	125.0	-8.42	11.66	8.10	3.80	0.45	1.53	-2.15	2.22	0.05	152.0	23.08	43.70	383.1	148.4	114.7	1 164
	DT13-27	30	439.0	-12.97	15.48	7.63	-88.70	0.87	2.61	-0.56	17.2	_	1 974	227.9	750.9	755.4	3 521	3 301	10 339
	DT13-29	_	18.80	-7.36	_	8.29	_	0.42	1.68	-2.48	2.71	_	75.53	13.58	41.22	409.3	101.7	24.07	838
	DT13-30	28	30.90	-7.85	_	7.91	-35.60	0.31	1.15	-2.51	2.19	0.06	156.8	33.71	50.45	301.5	47.72	144.1	1 409

注:一.水样的浓度低于检测限;SI.正值表示处于过饱和状态,负值表示处于未饱和状态.

Na-HCO<sub>3</sub>型地下水主要是铝硅酸盐(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)水 解的产物(Wang *et al.*,2009).铝硅酸盐水解会产生 大量的Ca<sup>2+</sup>和OH<sup>-</sup>,OH<sup>-</sup>常与土壤系统中的CO<sub>2</sub>或 有机酸相互作用,形成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,高的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量反 过来又抑制地下水中Ca<sup>2+</sup>的含量.另一方面,由于 II 区和III 区粘土矿物含量增加,Ca/Mg-Na阳离子 交换作用促使地下水中Na<sup>+</sup>相对含量逐渐升高.

研究区内SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度范围为12.01~ 4 206.00 mg/L(表1),其中I区SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>范围为 44.32~404.40 mg/L(中值124.30 mg/L),Ⅱ区 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>范围为86.41~1677.00 mg/L(中值 415.90 mg/L),Ⅲ区SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>范围为12.01~ 4 206.00 mg/L(中值113.70 mg/L),呈现出较为 明显的波动性.浅层含水层中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的质量浓度普 遍高于中层含水层,但后者则具有较高的Fe<sub>tot</sub>质量 浓度.浅层地下水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe<sub>tot</sub>质量浓度分别为 47.72~4206.00 mg/L(中值178.80 mg/L)、0.02~ 0.48 mg/L(中值0.06 mg/L).而中层承压水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、 Fe<sub>tot</sub>质量浓度分别为12.01~1677.00 mg/L(中值 117.80 mg/L)、0.04~0.90 mg/L(中值0.25 mg/L). 观测结果表明,随着深度的增加,含水层处于较强 的还原环境中,厌氧微生物介导的呼吸作用增强, 最终导致铁矿物溶解, Fe<sub>tot</sub>浓度升高, Fe<sup>3+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作 为主要的电子受体分别被微生物还原成Fe<sup>2+</sup>、HS<sup>-</sup>. DOC 浓度自 I 区 (1.53~3.15 mg/L, 中位数为 2.88 mg/L) 至 II 区 (2.02~15.53 mg/L, 中位数为 4.39 mg/L), 再到 III 区 (2.19~38.08 mg/L, 中位数 为 7.56 mg/L)逐渐升高. 垂向上 DOC 浓度随深度 的增加而增加, 浅层地下水 DOC 浓度为 2.19~ 17.23 mg/L, 中值为 4.43 mg/L; 而中层承压水中 DOC 浓度为 1.53~38.08 mg/L, 中值为 9.97 mg/L. 浅层地下水和中层承压水中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度分别为 301.5~1 230.0 mg/L (中值为 641.7 mg/L) 和 456.3~1 305.0 mg/L (中值为 841.5 mg/L),亦随深 度呈增加趋势.

大同盆地地下水样品中碘浓度变化范围为 14.40~1 030.00 µg/L(中位数为125.00 µg/L),其 中52.38%的样品超出《水源性高碘地区和高碘病 区(GB/T19380-2016)》划定的100 µg/L,水平方向 上,主要分布在靠近盆地中心的地带,特别是桑干 河沿岸.I区(I范围为:14.40~75.90 µg/L,中位数 19.30 µg/L)碘浓度偏低, II区(I范围为:17.40~ 1 030.00 µg/L,中位数154.50 µg/L)和III区(I范围 为:18.80~934.00 µg/L,中位数143.10 µg/L)碘浓



Fig.2 Piper diagram of groundwater samples from Datong basin



Fig.3 Depth profile of iodine concentrations in groundwater samples

度相比 I 区呈明显上升趋势.说明由盆地边缘经洪积倾斜平原到盆地中心,水文地球化学过程发生变化,含水层环境向有利于碘迁移富集的方向转变. 高碘地下水(I >100 μg/L)的水化学类型为 NaHCO<sub>3</sub>和Na-SO<sub>4</sub>型.垂向上看,盆地的浅层半承压 含水层和中部承压含水层均存在高碘地下水(图3).

#### 3.2 稳定同位素地球化学

3.2.1 地下水δ<sup>13</sup>C<sub>pic</sub>特征 开放地下水系统中DIC 主要有4种来源(Aucour et al., 1999; Barth et al., 2003; Wachniew, 2006): 水一气 CO<sub>2</sub>交换; 土壤 CO<sub>2</sub> 溶解;沉积物中有机质降解和碳酸盐矿物的溶滤作 用. 大同盆地地表水的δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>=-7.75‰与大气 CO<sub>2</sub>的δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>=-7‰(Yang et al., 2020)相近,表明 水一气之间 CO<sub>2</sub>的交换是 DIC 的最主要来源. 但随 着含水层深度的增加,与其他来源相比,大气CO2的 贡献逐渐减弱.土壤CO2和方解石的δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>分别约 为-25%和0%(Truesdell and Hulston, 1980; Xie et al., 2013; Wang et al., 2014). 土壤 CO。溶解扩散 过程可导致+4.4%的同位素分馏(Cerling et al., 1991).在方解石溶解过程中CO<sub>2</sub>和方解石的贡献比 例相同,因而溶解所导致的δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值约为-11‰,相 较地表水重同位素更贫化.若地下水δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值接 近-11‰,说明碳酸盐岩溶解是地下水无机碳的主 控过程.当地下水δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值远低于-11‰时,表明可 能存在其他过程影响着地下水无机碳同位素组成. 已有相关研究证实有机质的生物降解活动会使 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值负向移动(Clark and Fritz, 1997). 微生物分

解有机质释放的 DIC,其 $\delta^{13}$ C 值范围为-25‰~ -18‰(Truesdell and Hulston,1980).在地下水系 统中微生物首先利用O<sub>2</sub>降解有机质,当O<sub>2</sub>耗尽后厌 氧菌会利用其他电子受体如Fe<sup>3+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等继 续氧化有机质生成碳酸氢盐,甚至发生产甲烷反应.

分样品分布在δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>=-11% 附近,即研究区内普 遍存在碳酸盐岩矿物溶滤作用.在δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值相对较 低时(δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub><-11‰),可能与区域微生物介导的 有机质分解有关; $\delta^{13}C_{DIC}$ 高值点( $\delta^{13}C_{DIC}$ >-11‰), 则可能与大气 CO<sub>2</sub>入渗补给有关.大同盆地地下 水<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区的范围分别为-12.11‰~ -9.79%(中值-11.26%)、-13.26%~-7.59%(中 值-11.37‰)、-16.93‰~-7.36‰(中值-10.77‰). I 区含水层中 DIC 的最主要来源是碳酸盐岩的溶 滤作用.而处于偏还原环境下的Ⅱ区和Ⅲ区,δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 值较 I 区有所下降,含水层中微生物介导的有机质 降解作用增强,有机质的氧化分解成为DIC的另一 重要来源(图4b).在垂直方向上,浅层半承压含水 层 δ <sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 范 围 为 -14.20‰~-7.36‰ (中 值 -11.44‰), 中部承压含水层δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>范围为 -16.93‰~-7.59‰(中值-12.07‰),呈逐渐降低 的趋势,推测这是由于浅层地下水与地表水交换强 烈,容易受到大气沉降和地表灌溉等外源输入的影 响.而承压水则处于相对封闭的还原环境中,其富 含有机质的湖积地层使得DIC受微生物活动的影 响较强.

**3.2.2** 地下水δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>特征 地下水δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>值通常受 生物地球化学过程和不同SO4<sup>2-</sup>来源汇入的影响. 前人研究结果指出地下水中硫酸盐主要有以下4种 来源:大气输入、地质成因、有机硫的矿化和还原性 无机硫(RIS)氧化形成的硫酸盐(Li et al., 2011: Wen et al., 2020). 大气沉降是研究区 SO<sup>2-</sup>来源之 一,  $SO_4^{2-}$ 可通过干湿沉降进入土壤, Yuan et al. (2012)测得大同盆地土壤中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>,平均值 约为3.7%.相关研究表明,陆地蒸发硫酸盐(如石 膏、硬石膏)通常是地下水 SO<sup>2-</sup>的最重要来源,其 δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>值常小于10‰(Clark and Fritz, 1997). 为评价 大同盆地水一岩相互作用对地下水 SO42-含量的影 响,利用PHREEQC地球化学模拟软件计算了地下 水各矿物的饱和指数SI(表1).研究区石膏饱和指 数的平均值在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区分别为一1.53、一1.72、 -2.30,呈逐渐下降趋势.石膏的溶解在盆地内均有 发生,相较而言,溶解过程在Ш区发生较强烈.大同 盆地含水层中还存在微生物参与的有机硫矿化作 用 ( $\delta^{34}S_{so}$ =8‰) (Tuttle *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2013). 此外,研究区偏碱性的还原环境对RIS氧化  $(\delta^{34}S_{so_4} < 0\%)$ 具有抑制作用,该过程对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的 影响不显著.由于上述过程之间的δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>值范围差 异较大,通过分析采样点δ<sup>34</sup>Sso.值大小可反应出不 同来源对SO42-含量的贡献程度.

I 区  $\delta^{34}S_{so_4}$ 变化范围为 4.04‰~10.12‰(中值 4.36‰), 普遍低于其他区域.SI<sub>4章</sub>变化范围 为 -2.13~-0.83,处于未饱和状态.除DT13-02 外,该区其他采样点  $\delta^{34}S_{so_4}$ 值(4.04‰~4.41‰)均相 对接近土壤  $\delta^{34}S_{so_4}$ 平均值(3.7‰),表明山前地下水 主要受大气降水补给以及石膏溶解的共同作用.I



Fig.4 The plots of groundwater DOC vs.  $\delta^{13}C_{DIC}(a)$ , DOC vs.  $HCO_3^{-}(b)$ 

区 SI<sub>元#</sub> 变化范围为-1.72~-1.07,相较 [ 区更负, 说明石膏在该区发生水-岩相互作用时更易溶解.  $\delta^{34}S_{so}$ 变化范围为 6.89‰~16.63‰(中值 11.12‰), 较↓区有明显上升,可能与山前相比Ⅱ区地下水径 流滞缓、水位较浅有关,利于有机硫化合物积累.随 着微生物作用逐渐增强,有机硫被矿化成硫酸盐, δ<sup>34</sup>S<sub>s0</sub>值相对升高.所以 [] 区在发生大气沉降、石膏 溶解的同时,发生了一定程度的有机硫矿化过程.Ⅲ 区 δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub> 变 化 范 围 为 11.35‰~15.48‰ (中 值 13.01‰),较Ⅱ区略有升高,但无明显波动.由此推 测,Ⅲ区具有与Ⅱ区相似的硫酸盐来源.同时,值得 注意的是,在Ⅲ区部分样品SO42-含量非常低(表 1), 难以形成足够的 BaSO<sub>4</sub> 沉淀满足 δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub> 测试需 求.为消除稀释和蒸发所造成的SO4<sup>2-</sup>浓度改变,完 成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> vs. δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>, 关系图(图 5), 可看出 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup>较低的样品通常具有较高δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>,值,可能与微生 物硫酸盐还原作用(MSR)有关.SO42~还原过程可 促使重同位素在液相中发生富集,因此,地下水 SO₄<sup>2-</sup>含量减少和δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>值升高.MSR主要发生在Ⅱ 区和Ⅲ区,该区地下水较小的SO₄<sup>2-</sup>浓度和较高的 δ<sup>34</sup>S<sub>sot</sub>值反映了相对微生物活动较活跃(图 5a),部 分 δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>,高值样品表现出 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> 比值较低的特征也 可对上述过程进一步加以佐证(图5b).

#### 3.3 碳硫同位素对碘迁移富集的指示

地下水中碘的存在形态主要有3种:IO<sub>3</sub>、I<sup>-</sup>、 有机碘(OI).氧化条件利于IO<sub>3</sub>的赋存,而还原条 件下碘则主要以I<sup>-</sup>形态存在(Hou *et al.*,2009;Li *et al.*,2013).除氧化还原作用外,碘的赋存形态还 受到物理化学作用(包括吸附、解吸附、沉淀作用 等)和生物作用的影响(Otosaka et al., 2011; Shimamoto et al., 2011).多项研究证实(Dai et al., 2009; Hansen et al., 2011),沉积物中有机质和铁氧 化物/氢氧化物是碘的主要赋存载体.大同盆地沉 积物提取实验(Li et al., 2013)表明,该区沉积物中 碘含量约为0.18~1.46 mg/kg,平均值为0.57 mg/ kg,其中粘土层具有较高的I和OC含量,粘土沉积 物TOC含量最高可达5.22%,总铁含量范围则为 2.87%~5.73%.

C、S和I的生物地球化学行为密切相关,通过 研究C、S同位素特征能够揭示地下水中I的迁移富 集机制.前述已表明,地下水δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>、δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>值大小在 一定程度上反映了相对微生物活动强度.如图6a和 6b 所示,高碘地下水均具有相对较低的<sup>13</sup>Cpc 值和较 大的 δ<sup>34</sup>S<sub>so</sub>,值,说明微生物参与下的各种代谢过程 对地下水中碘的富集起着关键性作用,且碘的富集 主要发生于盆地Ⅱ区和Ⅲ区.相较Ⅰ区,Ⅱ、Ⅲ区地 下水径流滞缓且以偏还原环境为主,富有机质和金 属氧化物在微生物作用下,可促使赋存于其上的碘 迁移释放至地下水中,因而有利于高碘地下水形成. 在封闭的偏还原环境下,粘土沉积物中的有机质作 为厌氧微生物代谢所需的碳源被逐渐分解,在导致 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值贫化的同时会将表面吸附的碘释放至地下 水,使地下水中I含量升高(图 6a).除有机质生物降 解外,沉积物表面还发生了铁氧化物/氢氧化物的 还原溶解.微生物利用Fe(Ⅲ)氧化物/氢氧化物作 为电子受体,通过氧化有机质将Fe(Ⅲ)还原为Fe (Ⅱ),进而造成碘在含水层中发生迁移,高碘地下



Fig.5 The plots of groundwater  $\delta^{34}S_{SO_4}$  vs.  $SO_4^{2-}/Cl^{-}(a)$ ,  $\delta^{34}S_{SO_4}$  vs.  $\delta^{13}C_{DIC}$  (b)



Fig.6 The plots of groundwater iodine I vs.  $\delta^{13}C_{DIC}(a)$ , I vs.  $\delta^{34}S_{SO_4}(b)$ 

水富集<sup>34</sup>S重同位素也为上述生物地球化学过程提 供了进一步佐证(图 6b).此外,相关研究表明沉积 物中碘的主要赋存形态为 $IO_3^-$ 、OI(Li et al.,2020). 在上述过程中,沉积物表面吸附的 $IO_3^-$ 和OI亦可作 为微生物活动的电子受体,经还原作用转变为 $I^-$ , 由于 $I^-$ 与有机质和金属(氢)氧化物结合能力较弱, 将进一步促进沉积物中碘的释放(Schwehr et al., 2009; Nagata and Fukushi,2010).综合来看,微生物 介导下的有机质矿化和铁氧化物/氢氧化物还原溶 解均对地下水碘浓度的升高具有贡献.二者共同作 用,使地下水演化过程中 $\delta^{I3}C_{DC}$ 值与 $\delta^{34}S_{So_4}$ 值、I浓度 呈相反的变化趋势.

## 4 结论

本文重点分析了大同盆地地下水碘含量的空间分布、δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>和δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>特征.研究表明:(1)研究区 52.38%的样品超出《水源性高碘地区和高碘病区 (GB/T19380-2016)》划定的100 µg/L.地下水碘含 量具有较强的分带性,高碘地下水(I>100 µg/L)主 要分布在 II 区和 III 区.沿地下水径流方向,碘含量 整体呈上升趋势;(2)微生物作用下的有机质降解、 碳酸盐岩溶滤和水-气CO<sub>2</sub>交换是大同盆地地下水 溶解性无机碳的重要来源.DOC 含量和δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>的相 关性指示了微生物活动的强度,地下水δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>值随 深度向下逐渐减小,而DOC则逐渐上升,表明盆地 承压含水层富含有机质的还原水化学条件使微生 物作用更活跃;(3)大同盆地地下水溶解性硫酸盐 的来源是大气沉降、有机硫矿化和蒸发硫酸盐溶解. δ<sup>34</sup>S<sub>so4</sub>值与SO4<sup>2-</sup>含量具有较显著的负相关关系,表 明微生物硫酸盐还原作用是导致 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>贫化的重要 过程.冲湖积平原形成的富含有机质湖积地层为微 生物作用提供了良好的环境条件;(4)δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>与 δ<sup>34</sup>S<sub>so<sub>4</sub></sub>、I含量的负相关性表明,影响地下水碘迁移富 集的生物地球化学过程为:高pH、还原环境中微生 物介导下的有机质矿化和铁氧化物/氢氧化物还原 溶解.

#### References

- Aucour, A.M., Sheppard, S.M.F., Guyomar, O., et al., 1999. Use of <sup>13</sup>C to Trace Origin and Cycling of Inorganic Carbon in the Rhône River System. *Chemical Geology*, 159 (1-4): 87-105. https://doi. org/10.1016/s0009 - 2541 (99)00035-2
- Barth, J.A.C., Cronin, A.A., Dunlop, J., et al., 2003. Influence of Carbonates on the Riverine Carbon Cycle in an Anthropogenically Dominated Catchment Basin: Evidence from Major Elements and Stable Carbon Isotopes in the Lagan River (N. Ireland). *Chemical Geology*, 200(3-4): 203-216. https://doi. org/10.1016/s0009-2541(03) 00193-1
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., et al., 1991.On the Isotopic Composition of Carbon in Soil Carbon Dioxide. Pergamon, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403-3405. https://doi. org/10.1016/0016-7037(91) 90498-t
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997.Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York. https://doi.org/ 10.1201/9781482242911
- 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

- Duan, L., Wang., W.K., Sun, Y.B., et al., 2020. Hydrogeochemical Characteristics and Health Effects of Iodine in Groundwater in Wei River Basin. *Exposure and Health*, 12(3): 369-383. https://doi.org/10.1007/s12403-020-00348-7
- Guo, H.M., Wang, Y.X., 2005.Geochemical Characteristics of Shallow Groundwater in Datong Basin, Northwestern China.Journal of Geochemical Exploration, 87(3):109– 120.https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.002
- Hou, X.L., Hansen, V., Aldahan, A., et al., 2009. A Review on Speciation of Iodine-129 in the Environmental and Biological Samples. *Analytica Chimica Acta*, 632(2):181– 196.https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.013
- Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., et al., 2011. Partition of Iodine (<sup>129</sup>I and <sup>127</sup>I) Isotopes in Soils and Marine Sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(12):1096— 1104.https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.005
- Kao, Y.H., Liu, C.W., Wang, P.L., et al., 2015. Effect of Sulfidogenesis Cycling on the Biogeochemical Process in Arsenic-Enriched Aquifers in the Lanyang Plain of Taiwan: Evidence from a Sulfur Isotope Study. *Journal of Hydrology*, 528: 523-536. https://doi.org/10.1016/j. jhydrol.2015.06.033
- Li, J.X., Su, C.L., Xie, X.J., et al., 2010. Application of Multivariate Statistical Analysis to Research the Environment of Groundwater: A Case Study at Datong Basin, Northern China. *Bulletin of Geological Science and Technolo*gy, 29(6):94-100(in Chinese with English abstract).
- Li, J.X., Wang, Y.X., Xie, X.J., et al., 2013. Hydrogeochemistry of High Iodine Groundwater: A Case Study at the Datong Basin, Northern China. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 15(4): 848-859. https://doi.org/10.1039/c3em30841c
- Li, J.X., Wang, Y.T., Xue, X.B., et al., 2020. Mechanistic Insights into Iodine Enrichment in Groundwater during the Transformation of Iron Minerals in Aquifer Sediments. *Science of the Total Environment*, 745: 140922. https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140922
- Li, J.X., Zhou, H.L., Wang, Y.X., et al., 2017. Sorption and Speciation of Iodine in Groundwater System: The Roles of Organic Matter and Organic-Mineral Complexes. *Jour*-

nal of Contaminant Hydrology, 201:39-47.https://doi. org/10.1016/j.jconhyd.2017.04.008

- Li, X., Tang, C.Y., Cao, Y.J., et al., 2019. Carbon, Nitrogen and Sulfur Isotopic Features and the Associated Geochemical Processes in a Coastal Aquifer System of the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology*, 575: 986-998. https://doi. org/10.1016/j. jhydrol.2019.05.092
- Li, X.Q., Zhou, A.G., Gan, Y.Q., et al., 2011. Controls on the δ<sup>34</sup>S and δ<sup>18</sup>O of Dissolved Sulfate in the Quaternary Aquifers of the North China Plain. *Journal of Hydrolo*gy, 400(3-4): 312-322. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.01.034
- Nagata, T., Fukushi, K., 2010. Prediction of Iodate Adsorption and Surface Speciation on Oxides by Surface Complexation Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (21): 6000-6013. https://doi. org/10.1016/j. gca.2010.08.002
- Otosaka, S., Schwehr, K.A., Kaplan, D.L., et al., 2011. Factors Controlling Mobility of <sup>127</sup>I and <sup>129</sup>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, K., Li, J.X., Xie, X.J., et al., 2017.Organic and Inorganic Colloids Impacting Total Iodine Behavior in Groundwater from the Datong Basin, China. Science of the Total Environment, 601-602: 380-390. https://doi. org/ 10.1016/j.scitotenv.2017.05.127
- Robinove, C.J., Langford, R.H., Brookhart, J.W., 1958. Saline-Water Resources of North Dakota. U. S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1428. https://doi.org/ 10.3133/wsp1428
- Su, C.L., Wang, Y.X., 2008. A Study of Zonality of Hydrochemistry of Groundwater in Unconsolidated Sediments in Datong Basin.*Hydrogeology & Engineering Geology*, 35(1):83-89(in Chinese with English abstract).
- Schwehr, K.A., Santschi, P.H., Kaplan, D.I., et al., 2009.Organo-Iodine Formation in Soils and Aquifer Sediments at Ambient Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 43(19): 7258-7264. https://doi. org/ 10.1021/es900795k
- Shimamoto, Y.S., Takahashi, Y., Terada, Y., et al., 2011.Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan.*Environmental Science* &

*Technology*, 45(6): 2086-2092. https://doi. org/ 10.1021/es1032162

- Truesdell, A.H., Hulston, J.R., 1980. Isotopic Evidence on Environments of Geothermal Systems, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, *The Terrestrial Environment*, A.1:179-226. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41780-0.50011-0
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., 2009. Processes Affecting  $\delta^{34}$ S and  $\delta^{18}$ O Values of Dissolved Sulfate in Alluvium along the Canadian River, Central Oklahoma, USA. *Chemical Geology*, 265(3–4): 455–467. https:// doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.05.009
- Wachniew, P., 2006. Isotopic Composition of Dissolved Inorganic Carbon in a Large Polluted River: The Vistula, Poland. *Chemical Geology*, 233(3-4): 293-308. https:// doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.03.012
- Wang, M.Y., Zhang, S., Li, X.Z., 1983. Iodine in Environment and Endemic Goiter. Acta Scientiae Circumstantiae, (4): 283-288(in Chinese with English abstract).
- Wang, Y.X., Li, J.X., Ma, T., et al., 2020. Genesis of Geogenic Contaminated Groundwater: As, F and I. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807452
- Wang, Y.X., Shvartsev, S.L., Su, C.L., 2009.Genesis of Arsenic/Fluoride-Enriched Soda Water: A Case Study at Datong, Northern China. *Applied Geochemistry*, 24(4): 641-649. https://doi. org/10.1016/j. apgeochem.2008.12.015
- Wang, Y.X., Xie, X.J., Johnson, T.M., et al., 2014. Coupled Iron, Sulfur and Carbon Isotope Evidences for Arsenic Enrichment in Groundwater. *Journal of Hydrology*, 519: 414-422. https://doi. org/10.1016/j. jhydrol.2014.07.028
- Wang, Y.T., Li, J.X., Xue, X.B., et al., 2021. Similarities and Differences of Main Controlling Factors of Natural High Iodine Groundwater between North China Plain and Datong Basin. *Earth Science*, 46(1): 308-320(in Chinese with English abstract).
- Wen, J., Tang, C. Y., Cao, Y. J., et al., 2020. Understanding the Inorganic Carbon Transport and Carbon Dioxide Evasion in Groundwater with Multiple Sulfate Sources during Different Seasons Using Isotope Records. *Science* of the Total Environment, 710:134480. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2019.134480

- Xie, X.J., Ellis, A., Wang, Y.X., et al., 2009.Geochemistry of Redox-Sensitive Elements and Sulfur Isotopes in the High Arsenic Groundwater System of Datong Basin, China.Science of the Total Environment, 407(12):3823 – 3835.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.041
- Xie, X.J., Wang, Y.X., Ellis, A., et al., 2013. Multiple Isotope (O, S and C) Approach Elucidates the Enrichment of Arsenic in the Groundwater from the Datong Basin, Northern China. *Journal of Hydrology*, 498:103-112. https:// doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.024
- Xu, C., Zhong, J.Y., Hatcher, P.G., et al., 2012. Molecular Environment of Stable Iodine and Radioiodine(I 129) in Natural Organic Matter: Evidence Inferred from NMR and Binding Experiments at Environmentally Relevant Concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 166-182.https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.030
- Xue, X.B., Li, J.X., Xie, X.J., et al., 2019. Effects of Depositional Environment and Organic Matter Degradation on the Enrichment and Mobilization of Iodine in the Groundwater of the North China Plain. Science of the Total Environment, 686: 50-62. https://doi.org/10.1016/j. scitotenv.2019.05.391
- Xue, J.K., Deng, Y.M., Du, Y., et al., 2021. Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM) in Shallow Aquifer along the Middle Reaches of Yangtze River and Its Implications for Iodine Enrichment. *Earth Science*, 42(2):298-306(in Chinese with English abstract).
- Yuan, F. S., Mayer, B., 2012. Chemical and Isotopic Evaluation of Sulfur Sources and Cycling in the Pecos River, New Mexico, USA. *Chemical Geology*, 291: 13-22. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.014
- Yang, Y.J., Yuan, X.F., Deng, Y.M., et al., 2020. Seasonal Dynamics of Dissolved Organic Matter in High Arsenic Shallow Groundwater Systems. *Journal of Hydrology*, 589: 125120. https://doi. org/10.1016/j. jhydrol.2020.125120
- Zhou, H.L., 2018. Study on the Migration and Enrichment of Iodine and the Impact of Exogenous Organic Carbon in the Groundwater System of Datong Basin, China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y.J., Chen, L.N., Cao, S.W., et al., 2021. Iodine Enrichment and the Underlying Mechanism in Deep Groundwater in the Cangzhou Region, North China. En-

vironmental Science and Pollution Research, 28(9): 10552-10563. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11159-3

## 附中文参考文献

- 李俊霞,苏春利,谢先军,等,2010.多元统计方法在地下水环 境研究中的应用:以山西大同盆地为例.地质科技情报, 29(6):94-100.
- 苏春利,王焰新,2008.大同盆地孔隙地下水化学场的分带规 律性研究.水文地质工程地质,35(1):83-89.

王明远,章申,李象志,1983.环境中的碘与地方性甲状腺肿.

环境科学学报,3(4):283-288.

- 王雨婷,李俊霞,薛肖斌,等,2021.华北平原与大同盆地原生 高碘地下水赋存主控因素的异同.地球科学,46(1): 308-320.
- 薛江凯,邓娅敏,杜尧,等,2021.长江中游沿岸地下水中有机 质分子组成特征及其对碘富集的指示.地球科学,42 (2):298-306.
- 周海玲,2018.大同盆地地下水系统中碘的迁移富集过程和 外源有机碳输入的影响(硕士学位论文).武汉:中国地质 大学.