

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.076>



# 晚更新世以来古气候变化对长江中游故道区冲湖积含水层中碘富集的控制作用

薛伟广<sup>1</sup>, 邓娅敏<sup>1\*</sup>, 薛江凯<sup>2</sup>, 杜尧<sup>1</sup>, 徐雨潇<sup>1</sup>, 范瑞宇<sup>1</sup>

1. 地下水质与健康教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 长江中游故道区冲湖积含水层中存在原生高碘地下水, 对区域供水安全构成严重威胁。含水层沉积物中的铁矿物和有机质是碘的主要载体, 从宏观地质背景和沉积演化的角度揭示晚更新世以来的气候变化对含水层中碘富集的控制机制是科学认识高碘地下水成因和保障供水安全的前提。选取长江中游故道区的第四纪沉积物作为研究对象, 系统分析沉积物地球化学特征, 识别含水层沉积物中碘赋存的主要载体, 揭示古气候变化驱动的化学风化与沉积过程对含水层碘富集的控制机理。研究表明: 沉积物中碘的主要赋存形态是铁氧化物结合态( $I_{Fe-ox}$ )和有机结合态( $I_{org}$ ), 而且沉积物的化学风化指数 CIA、K/Na 比值与  $I_{Fe-ox}$ 、 $I_{org}$  呈显著正相关。无定型铁氧化物( $Fe_{oxl}$ )、粘土矿物及有机质是碘赋存的主要载体。晚更新世—全新世以来气候从寒冷干燥转为温暖潮湿, 化学风化增强促使更多无定型铁氧化物形成, 全新世以后广泛扩张的湖泊导致碘、有机质与铁氧化物在湖相沉积物中共埋藏。古气候变化对长江中游故道区含水层中碘的富集起重要控制作用。

**关键词:** 碘; 沉积物; 铁形态; 古气候; 化学风化; 水文地质学。

中图分类号: P641; P595

文章编号: 1000-2383(2024)10-3749-12

收稿日期: 2023-03-04

## Controlling Mechanism of Paleoclimate Change on Iodine Enrichment in Alluvial Aquifers of Middle Reach of Yangtze River since Late Pleistocene

Xue Weiguang<sup>1</sup>, Deng Yamin<sup>1\*</sup>, Xue Jiangkai<sup>2</sup>, Du Yao<sup>1</sup>, Xu Yuxiao<sup>1</sup>, Fan Ruiyu<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Groundwater Quality and Health of Ministry of Education, Wuhan 430074, China

2. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The presence of geogenic high iodine groundwater in alluvial aquifers in the middle reach of the Yangtze River poses a serious threat to regional water supply security. Iron minerals and organic matter in aquifer sediments are the main carriers of iodine, and revealing the control mechanism of climate change on iodine enrichment in aquifers since the Late Pleistocene from the perspective of regional-geological background and sedimentary evolution is a prerequisite for scientific understanding of the causes of high iodine groundwater and ensuring water supply security. In this study, Quaternary sediments in the distribution area of high iodine groundwater in the middle reach of the Yangtze River were collected, and sediment geochemistry was systematically

**基金项目:** 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(No.42020104005).

**作者简介:** 薛伟广(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事地下水污染与防治、碘的水文地球化学等方面的研究工作. ORCID: 0009-0002-3188-1034, E-mail: weigxue@163.com

\* **通讯作者:** 邓娅敏, ORCID: 0000-0002-4815-7176, E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

**引用格式:** 薛伟广, 邓娅敏, 薛江凯, 杜尧, 徐雨潇, 范瑞宇, 2024. 晚更新世以来古气候变化对长江中游故道区冲湖积含水层中碘富集的控制作用. 地球科学, 49(10): 3749–3760.

**Citation:** Xue Weiguang, Deng Yamin, Xue Jiangkai, Du Yao, Xu Yuxiao, Fan Ruiyu, 2024. Controlling Mechanism of Paleoclimate Change on Iodine Enrichment in Alluvial Aquifers of Middle Reach of Yangtze River since Late Pleistocene. *Earth Science*, 49(10): 3749–3760.

characterized to identify the main carriers of iodine enrichment in aquifer sediments and to reveal the controlling mechanisms of iodine enrichment in aquifers by weathering and deposition processes driven by paleoclimatic changes. The results show that the main iodine speciation in sediments are iron oxide-bounded ( $I_{\text{Fe-ox}}$ ) and organic matter bounded ( $I_{\text{org}}$ ), and the chemical weathering index CIA and K/Na ratio of sediments are significantly positively correlated with  $I_{\text{Fe-ox}}$  and  $I_{\text{org}}$ . Amorphous iron oxides ( $\text{Fe}_{\text{oxl}}$ ), clay minerals and organic matter are the main carriers of iodine. Climate changed from cold and arid to warm and humid since the Late Pleistocene and Holocene, enhanced chemical weathering, which contributed to the formation of more amorphous iron oxides, and the expansion of lakes after the Holocene led to the co-burial of iodine, organic matter and iron oxides in the lacustrine sediments. Paleoclimatic changes play an important role in controlling iodine enrichment in the middle Yangtze River aquifer.

**Key words:** iodine; sediment; iron speciation; paleoclimate; chemical weathering; hydrogeology.

## 0 引言

全球超过 20 亿人靠饮用地下水为生,长期摄入高碘地下水(碘浓度  $>100 \mu\text{g/L}$ )会导致甲状腺机能亢进或减退,甚至诱发甲状腺癌等严重疾病造成人体甲状腺机能损伤.(Andersen *et al.*, 2009; Dal Maso *et al.*, 2009; Henjum *et al.*, 2010).全球有多个国家(如瑞士、丹麦、智利、日本等)先后报道有水源性高碘甲状腺疾病(Wang *et al.*, 2021).我国是水源性高碘病分布面积最广的国家,约有 4 000 万人的健康受到高碘地下水威胁(孙殿军等, 2019),主要分布在干旱内陆盆地和沿海地区,近年来在长江中游河湖平原也发现了高碘地下水的分布(薛肖斌等, 2018; 罗义鹏等, 2022).同时,长江中游河湖平原也是典型的高碘地下水富集区,高碘和高碘地下水主要赋存于第四纪冲湖积含水层中(金戈等, 2022; Xue *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022).研究者发现在恒河洪泛平原砷的空间分布与不同沉积环境的地形地貌存在联系,地下水中的砷富集与裁弯取直形成的牛轭湖具有关联(Donselaar *et al.*, 2017).长江中游流域细粒粘土层中富含有机质,在微生物活动参与下有机质降解会促进含水层中铁(氢)氧化物还原性溶解,从而使砷得以释放(Gao *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2023),在相似的沉积环境中研究碘富集的控制机理具有非常大的借鉴意义.

碘酸盐和有机碘是含水层沉积物中碘的主要形态,通常以吸附或共沉淀的形式与铁(Fe)、铝(Al)等金属氧化物结合(Eusterhues *et al.*, 2011; Mikutta *et al.*, 2014),现有研究普遍认为微生物介导下沉积物有机质降解和铁的氢氧化物还原性溶解是高碘地下水形成的主要水文地球化学过程(Li *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2022).此外沉积物中的有机质对碘有很强的亲和力,在碘活化过程中也扮演

着至关重要的角色(Wang *et al.*, 2021).沉积物中有机质和铁矿物的埋藏受到古气候变化的影响,由于古气候变化是环境中温度、降雨以及化学风化强度变化的关键驱动力,所以在不同的气候条件下可以形成差异显著的沉积环境.温度和降雨通过影响沉积环境中的微生物活性和群落结构,从而影响酶的活性和有机质的降解过程,使得沉积物有机质的分子组成和丰度发生改变(Jansson and Hofmockel, 2020; Amini Tabrizi *et al.*, 2022).寒冷干燥的气候条件和较弱的化学风化作用会导致硅酸盐结合态铁的累积,而温暖潮湿的气候条件和强烈的化学风化作用促进了铁矿物的转变,有利于氢(氧)化物结合态铁的富集(Gabet *et al.*, 2006; Holmkvist *et al.*, 2011; März *et al.*, 2012).长江中游故道区在第四纪时期经历了多次干冷—湿热交替的气候变化(Shen *et al.*, 2022),形成不同的沉积环境,古气候变化驱动的铁矿物转化和有机质的埋藏,对高碘含水层的形成起到重要的控制作用.

课题组在长江中游河湖平原地下水水质调查中发现,高碘地下水主要分布在长江中游故道区粘土填充的浅层 10~20 m 的承压含水层中,地下水中碘浓度最高可达  $1\,590 \mu\text{g/L}$ ,具有高  $\text{Fe}^{2+}$ 、高  $\text{NH}_4^+$  和高 DOC 的特征,沉积物中铁的氢氧化物还原性溶解和有机质的微生物降解是长江中游故道区高碘地下水形成的主要水文地球化学过程(薛江凯等, 2021; 罗义鹏等, 2022; Xue *et al.*, 2022).与国内沿海、干旱内陆盆地等高碘地下水分布地区相比,长江中游故道区在地质背景和水文气候特征等方面存在明显差异(Wang *et al.*, 2021),而目前气候变化影响下含水层碘富集的成因模式研究还十分匮乏.笔者拟以长江中游故道高碘地下水分布区的第四纪沉积物为研究对象,通过对钻孔沉积物地球化学特征的系统分析,识别沉积物中碘赋存的主要

载体,揭示古气候变化对长江中游故道区冲湖积含水层碘富集的控制机制,丰富和完善高碘地下水成因机制的认识。

## 1 研究区概况

研究区所处的江汉平原位于两湖盆地的中西部,由长江和汉江冲湖积而成,是我国海拔最低的平原之一。江汉平原地形平坦,平均海拔在 27 m 左右,河流湖泊纵横密布。其四面环山,北有大洪山、西临鄂西山地、东接大别山系、南为孤山丘陵(图 1a)。江汉平原位于亚热带季风区,气候温暖湿润,降雨充沛。全年气温相差悬殊,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,平均气温在 16 °C,年均降水量在 1 200 mm 以上,属于湿润地区,化学风化强烈。长江是区内地表水、地下水的重要补给来源。江汉平原第四纪沉积物主要由粘土、亚粘土、粉砂、细砂及砂砾石组成。

长江中游故道区的第四系地层厚度大、岩性多变、成因复杂。全新统露出地表、更新统埋藏于地下,地层由老至新分布有厚度 40~100 m 的下更新

统东荆河组( $Q_p d$ )、厚度 20~120 m 的中更新统江汉组( $Q_p j$ )、厚度 20~30 m 的上更新统沙湖组( $Q_p s$ )和厚度 5~25 m 的全新统郭河组( $Q_h g$ )。长江中游故道区孔隙潜水含水层主要由全新统( $Q_h g$ )灰褐色粘土、粉质粘土和夹杂的灰绿色细砂构成;孔隙承压含水层主要由上更新统( $Q_p s$ )灰绿色细、中砂构成,局部夹有粘土,该层含水量充沛且易开采,为研究区重要的饮用水来源(Du *et al.*, 2018)。

长江中游故道区位于江汉平原的南缘,长江中游下荆江河段处,该区河道九曲回肠,冲刷量大,河道横向摆动幅度大,是长江曲流最为发育的地方,长江在凹岸侵蚀凸岸堆积过程中不断地裁弯取直,从而形成众多的长江故道。长江中游故道区有天鹅洲和黑瓦屋两个湿地生态系统,洲滩纵横,动植物资源极为丰富(图 1a)。其中,天鹅洲故道自然裁弯且与长江基本隔断;黑瓦屋故道由人为裁弯所致且下口与长江主河道连通。由于经常受到洪涝灾害,并且长江经过多次改道,天鹅洲、黑瓦屋等长江故道内的河湖相沉积物中通常埋藏有大量动植物残骸,有机质十分丰富。

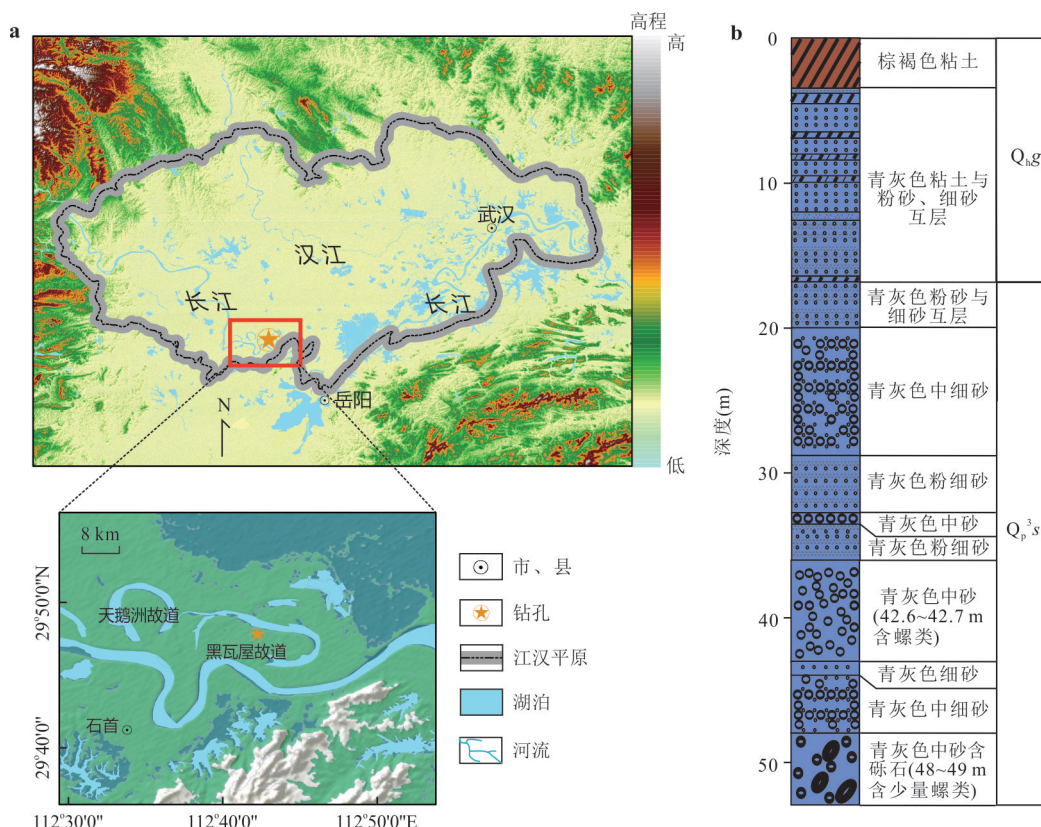


图 1 长江中游故道 HWW 钻孔位置及岩性柱状图

Fig. 1 Location and lithology of the borehole HWW

## 2 样品采集与分析测试

### 2.1 样品采集及预处理

黑瓦屋(HWW)钻孔位于长江中游黑瓦屋故道,经纬度坐标为 112°42'14.63"E, 29°47'47.71"N (图 1a). 样品采集深度为 53 m 左右, 钻孔沉积物样品采集密度约 2 m/个, 共采集样品 25 个. 为了保证样品测试结果的真实可靠, 在相应的采样位置选取约 10 cm 岩芯, 在去除沉积物表面杂质后, 用锡箔纸包裹后装入无菌聚乙烯管中抽真空后密封, 4℃下避光保存, 并详细记录采样深度、岩性和内含的生物残体特征. 沉积物样品冷冻干燥后研磨, 过 200 目筛, 用于沉积物主、微量元素和总有机碳、总碘、总铁、铁形态、碘形态的分析.

### 2.2 样品分析与测试

所有样品分析测试均在中国地质大学(武汉)地下水质和健康教育部重点实验室和生物地质与环境地质国家重点实验室完成. 沉积物样品的主量组分( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ )运用 X 射线荧光光谱(XRF)法测定, 微量元素(V、Ni 等)含量测定采用标准方法( $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ )混酸消解(彭杨等, 2017), ICP-MS 检测, 分析误差均优于 5%. 其中, 化学蚀变指数  $\text{CIA} = n(\text{Al}_2\text{O}_3) / [n(\text{Al}_2\text{O}_3) + n(\text{CaO}^*) + n(\text{Na}_2\text{O}) + n(\text{K}_2\text{O})] \times 100$ , 所有的分析数据均换算成物质的量进行计算,  $n(\text{CaO}^*)$  代表硅酸盐矿物中的  $\text{CaO}$  组分. 由于实际研究中难以排除非硅酸盐矿物中的  $\text{Ca}$ , 采用 McLennan 的方法校正(Pan *et al.*, 2017); 风化淋滤系数  $\text{ba} = (\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

沉积物中碘形态的提取采用顺序提取(Xu *et al.*, 2015), 分别为可交换态碘、碳酸盐结合态碘、铁锰氧化物结合态碘, 剩余碘含量通过总碘与其他形态总和的差值计算得来, 提取液碘浓度运用电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定. 其中, 总碘在消解罐中 190℃加热 12 h 的碱性环境提取, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定. 铁形态逐级提取 5 种铁形态(Poulton and Canfield, 2005), 分别为可吸附态铁( $\text{Fe}_s$ )、碳酸盐结合态铁( $\text{Fe}_{\text{carb}}$ )、无定型铁氧化物( $\text{Fe}_{\text{ox1}}$ )、结晶型铁氧化物( $\text{Fe}_{\text{ox2}}$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_{\text{mag}}$ ), 总铁和各形态铁之和的差值为残留硅酸盐铁( $\text{Fe}_{\text{sil}}$ ), 提取液铁浓度运用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试, 分析测试

误差均在 5% 以内. 沉积物总有机碳采用德国 TOC 分析仪测定.

## 3 结果

### 3.1 钻孔沉积物地球化学特征

根据沉积物岩性特征及研究区地层序列, 将黑瓦屋(HWW)钻孔地层自上而下划分为全新统郭河组(0~16.7 m)和上更新统沙湖组(16.7~53.0 m) (图 1b). 全新统郭河组沉积物以粘土和粉砂为主, 其中深度 0~3.5 m 为棕褐色粘土, 深度 3.5~16.7 m 为青灰色粘土、粉砂和细砂互层, 指示沉积环境较为稳定, 水动力条件较弱. 上更新统沙湖组以中细砂构成, 下段夹有砾石和白色螺类等动物残体, 整体颗粒较粗, 沉积环境复杂, 说明自下而上水动力条件从强到弱变化, 沉积环境从河流相逐渐向湖相沉积转变; 其中, 深度 16.7~20.0 m 为青灰色粉砂与细砂互层, 深度 20.0~28.9 m 为青灰色中细砂, 深度 28.9~32.5 m 为青灰色粉细砂, 深度 32.5~33.5 m 为青灰色中砂, 深度 33.5~36.5 m 为青灰色粉细砂, 深度 36.5~43 m 为青灰色中砂(42.6~42.7 m 夹有少量白色螺类), 深度 43~44 m 为青灰色细砂, 深度 44~48 m 为青灰色中细砂, 深度 48~53 m 为青灰色中砂含砾石(48~49 m 夹有少量白色螺类).

对 HWW 钻孔沉积物主量成分进行地球化学分析, 如表 1 所示. 钻孔沉积物中  $\text{SiO}_2$  含量为 67.2%~77.0% (平均值为 72.4%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 9.0%~14.5% (平均值为 11.4%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 3.54%~6.19% (平均值为 4.99%)、 $\text{CaO}$  含量为 3.21%~7.28% (平均值为 4.86%)、 $\text{K}_2\text{O}$  含量为 1.80%~2.95% (平均值为 2.24%)、 $\text{MgO}$  含量为 1.72%~2.43% (平均值为 2.05%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1.00%~1.75% (平均值为 1.35%)、 $\text{TiO}_2$  含量为 0.52%~0.95% (平均值为 0.75%)、 $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 0.11%~0.19% (平均值为 0.15%). 沉积物中主要成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 两者平均含量之和占化学组成的 80% 左右, 其次是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ , 平均含量占比约为 5%, 其他组分平均含量均小于 3%. 沉积物中的钙含量主要来源于白云石和方解石等矿物, 表明存在较多的碳酸盐矿物, 是沉积物中钙含量较北美页岩标准值(NASC)偏高的主要原因. 碎屑沉积物一般的风化过程依次表现为早期 Na 和 Ca 去除阶段、中期 K 去除阶段和后期的 Si 去除阶段(Xie *et al.*, 2014), 与北美页岩标准值(NASC)相比较,

表 1 黑瓦屋钻孔沉积物样品主要地球化学组成(%)  
Table 1 Main element data of sediments in the borehole HWW

化学组分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
NASC	64.80	16.90	5.65	3.63	3.97	2.86	1.14	0.70	0.13
最大值	77.0	14.5	6.19	7.28	2.95	2.43	1.75	0.95	0.19
最小值	67.2	9.0	3.54	3.21	1.80	1.72	1.00	0.52	0.11
平均值	72.4	11.4	4.99	4.86	2.24	2.05	1.35	0.75	0.15

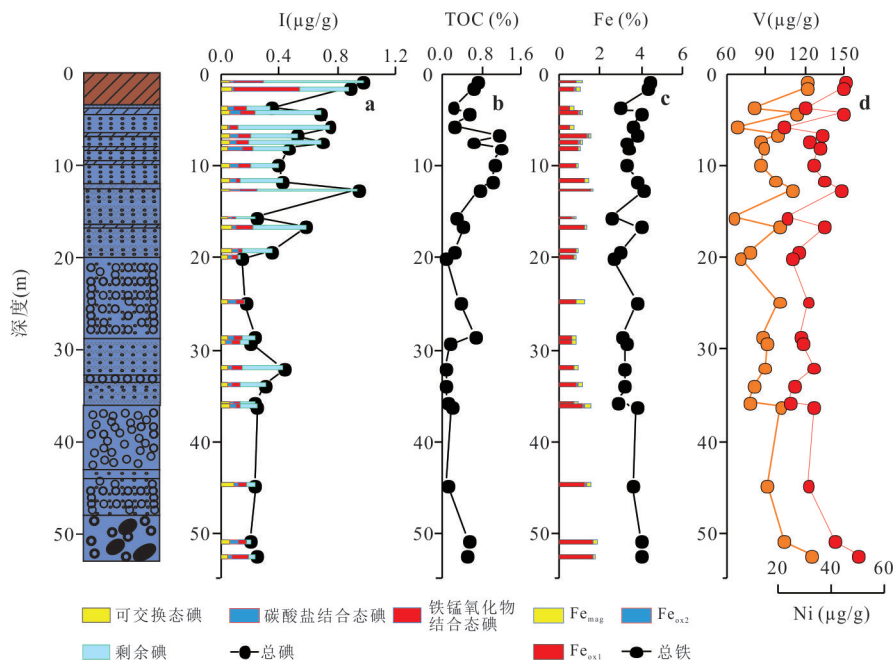


图 2 HWW 钻孔沉积物中总碘、碘形态(a),有机质(b),总铁、铁形态(c)及钒镍含量(d)垂向分布  
Fig. 2 Vertical profiles of total iodine and different iodine speciation (a), TOC (b), total Fe and different Fe speciation (c) and V、Ni contents in the sediments of the HWW borehole (d)

研究区钻孔沉积物中的 Si 含量显著高于标准值, Al、K 相对含量偏低,说明研究区沉积物样品处于化学风化的中期。

3.2 沉积物中碘和铁的赋存形态

HWW 钻孔沉积物总碘在 0.13~0.98 µg/g 范围内,平均值为 0.43 µg/g。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 3.54%~6.19% 范围内,平均值为 4.99%。浅层沉积物(0~17 m)中碘、铁和有机质含量更高,(17~53 m)深部沉积物中的含量相对较低。颗粒越细、粘粒含量越多的沉积物中碘含量越高,而砂层中碘的含量一般较低(图 2)。

整体而言,铁锰氧化物结合态碘在可提取碘形态中占据着主导地位(图 2a),是碘重要的赋存形态。另外,钻孔沉积物中残余碘平均占到总碘的 51% 左右,这部分碘形态认为是与沉积物中有机质

结合的碘。由于有机质对碘具有较强的吸附能力,即使 TOC 含量小于 0.2%,对碘的吸附都有很大影响,沉积物中 57%~90% 的剩余碘以有机碘的形式存在(Kaplan *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2015);研究学者在调查 26 个 TOC 含量为 0.046%~0.5% 的土壤和沉积物样品中发现,土壤总碘中的 90% 以有机碘的形式存在,只有在 TOC 含量较低的沉积物中无机碘含量才有所升高(Hu *et al.*, 2009)。因此沉积物中有机碘也是重要的碘赋存形态。未反应或者低活性硅酸盐铁(Fe<sub>sil</sub>)是沉积物中主要的铁赋存形态,铁的氧化物矿物是最主要的活性铁矿物组分,其中无定型铁氧化物(Fe<sub>ox1</sub>)是最重要的铁形态(图 2c)。12.6 m 深处的沉积物碘含量最高,无定型铁氧化物(Fe<sub>ox1</sub>)占有可提取铁组分的 41.03%。结晶型铁氧化物(Fe<sub>ox2</sub>)在总铁中所占比例相对较低。

## 4 讨论

### 4.1 含水层沉积物中碘的主要载体

对沉积物中的主要组成成分进行了相关分析(图3),由图3a可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与(I)存在良好的正相关关系( $r_s=0.60, p<0.05$ ),沉积物中存在大量风化的次生铁矿物,例如铁的碳酸盐矿物、氢(氧)化铁,碘与不同结晶程度的铁氧化物具有良好的正相关(图6),表明铁氧化物矿物是沉积物中碘的重要载体。由于Al元素在沉积物风化后期性质稳定不易被迁移带走,所以Al/Si比值可作为反映沉积物粒度的指标(Bouchez *et al.*, 2011),比值越大,说明沉积物粒度越细,粘土矿物含量越高。I与Al/Si比值(图2d)呈显著正相关( $r_s=0.71, p<0.05$ ), $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与Al/Si(图2c)之间存在显著的正相关( $r_s=0.90, p<0.05$ ),由于粘土矿物边缘拥有与氧化物类似的特性,吸附能力强,表明粘土矿物也是沉积物中碘的重要载体。沉积物风化过程中,钠、钙、钾等性质较活泼的元素被不断地淋滤带走,从而导致沉积物中的铁铝等氧化物矿物在细粒的粘土矿物中更加富集(Xie *et al.*, 2014)。有研究发现恒河三角洲平原沉积物中存在被氢(氧)化铁包裹覆盖的粘土矿物(Selim Reza *et al.*, 2010),可为碘的吸附提供更多潜在的结合点位,有利于碘的富集。

由图2b可知,TOC与I也存在明显正相关关系

( $r_s=0.51, p<0.05$ ),有机质对碘具有很强的亲和力,是碘富集的另一重要载体。碘主要通过与芳香环中的碳结合并保留在富含有机质的沉积物中(Kellerman *et al.*, 2018; McDonough *et al.*, 2020)。沉积物中的有机质也会影响金属(氢)氧化物吸附能力,在有机质存在的情况下,往往会形成一些晶格间距增大、结晶较差的无定型铁氧化物,能优先吸附碘(Eusterhues *et al.*, 2008)。有学者认为有机质与碘之间可能通过金属桥形成三元复合物,尤其是Fe、Al等金属阳离子(Xue *et al.*, 2022)。沉积物中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与碘呈良好的正相关关系,此外TOC与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $r_s=0.47, p<0.05$ )和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $r_s=0.59, p<0.05$ )之间也有良好的正相关关系(图2e, 2f),推断在含水层沉积物中可能形成了I-C-Fe(Al)三元复合物。

### 4.2 气候变化驱动的化学风化与沉积过程对碘富集的控制

气候变化控制沉积物中有机质、粘土矿物和铁矿物的分布与含量,所以古气候重建对沉积物中碘富集过程研究至关重要。地球化学元素的分布和富集程度可以在一定程度上反映沉积的古气候特征(Boulter *et al.*, 2004)。CIA、K/Na和ba值都是指示沉积物风化强度的良好指标,并在一定程度上指示气候变化(Nesbitt and Young, 1982, 1989; McLennan, 1993)。其中,K/Na值可指示斜长石的化学风

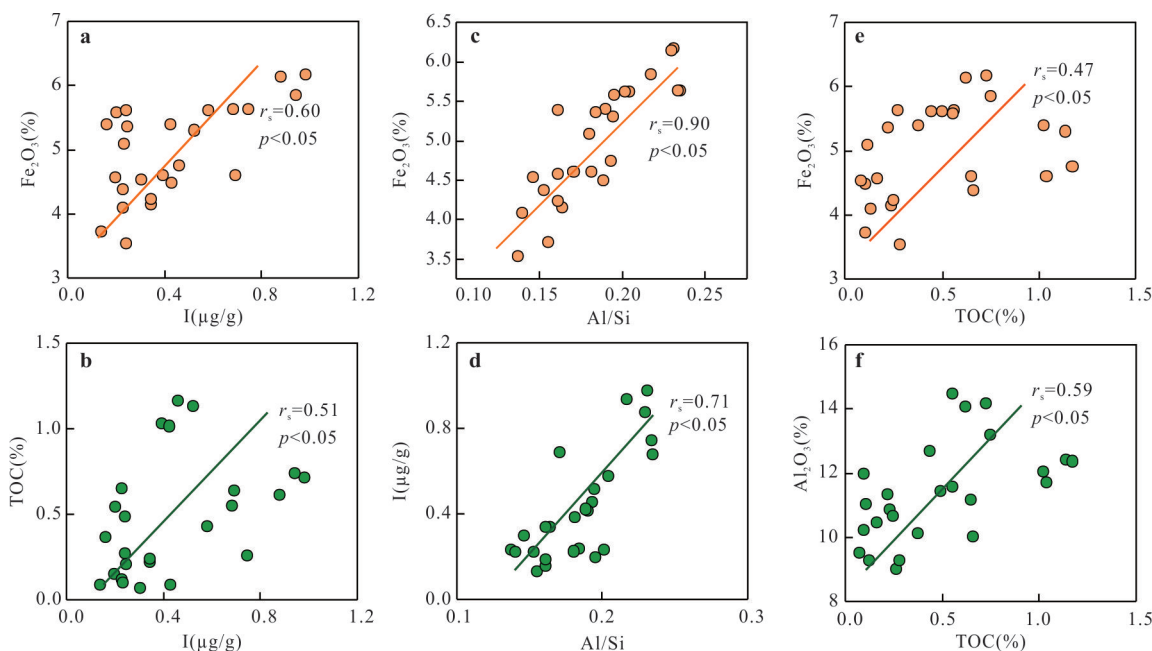


图3 沉积物中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、I与Si/Al比值、TOC之间的相互关系

Fig. 3 Relation between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , I and Si/Al, TOC in the sediments

化程度,斜长石中钠相比于钾长石中的钾更易被风化迁移带走,CIA 值越大,K/Na 值也越大;风化淋滤系数 ba 值反映沉积物中盐基离子的淋滤和迁移程度,风化越强,CIA 值越大,盐基离子淋失的越多,ba 的数值也就越小。此外,V 和 Ni 被认为是可靠的氧化还原敏感元素,氧化还原条件的变化可以促进沉积物的化学风化,并在沉积物沉积后改变氧化还原敏感元素的含量(Xie *et al.*, 2014)。钻孔沉积物中碘、铁、有机质含量和氧化还原敏感元素 V、Ni 具有非常一致的变化趋势(图 2),根据前人进行的研究,V 和 Ni 通常与有机质密切相关,因为这两种元素都可与高分子量有机质之间的强键结合(Lewan and Maynard, 1982),说明碘的吸附和溶解过程受到氧化还原环境的控制影响。

前人在长江中游冲湖积平原选取的钻孔沉积物测年数据显示,晚更新统与全新统的分层界限约为 20 m,并且结合沉积物 CIA 值、特征元素比值以及董哥洞石笋和格陵兰岛冰芯  $\delta^{18}\text{O}$  值重建了晚更新世以来的两个古气候演化阶段:晚更新世至全新世之前的寒冷干燥期和全新世以来的温暖湿润期(Shen *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022)。在温暖湿润的气候下,化学风化作用更强,沉积物颗粒越细,硅酸盐矿物中的 Na、K 和 Ca 流失越多,这可以从沉积物较高的粘土矿物含量(Al/Si)、CIA 和低 ba 值得到佐证,结合气候变化特征将研究区地层划分为 2 层,自上而下分别为 I 层和 II 层(图 4),每一阶段的沉积物风化参数与特征元素含量范围见表 2。I

层整体岩性较细,为粘土和粉砂互层,浅层为粘土层覆盖,呈现出湖相沉积,说明该层整体温暖湿润的气候条件,与全新世以来的气候特点相吻合;II 层整体岩性较粗,为中细砂,局部夹砾石,呈现出河流相沉积,各风化参数与碘含量整体偏低,变化波动不大,反映出整体寒冷干燥的气候条件,可对应晚更新世至全新世之前的寒冷干燥期,当时的气候环境不利于碘和其载体的埋藏与堆积。当 CIA、K/Na 值向增大的方向波动和 ba 值向降低的方向波动时,TOC、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Si/Al 也表现出一致的变化规律,反映出整体气候变化对碘富集的控制作用。这 2 层各参数值和碘含量都能大致对应,少量点位存在略微错位,可能与沉积物埋藏堆积后发生的垂向迁移有关。总体来看,暖湿环境下埋藏的碘含量约为干冷环境下的 2.5 倍,富碘载体含量都显著提高(表 2),这可能与暖湿气候下化学风化强度增强有关,从而促进了沉积物中碘的埋藏与富集。

气候变化引起沉积物埋藏环境的改变,化学风化强度是其中重要的体现。化学风化增强促进碘载体的富集,由于钛(Ti)元素迁移性差,不易溶解,因此可以用其他元素与 Ti 的比值来分析不同元素在风化过程中的富集或流失(Wei *et al.*, 2006)。钻孔沉积物中的 I、Al、TOC 与 Ti 的比值和 CIA、K/Na 和 ba 值均存在良好的相关关系,如图 5 所示。结果表明,随着化学风化作用的增强会促进沉积物颗粒朝着更细粒的粘土矿物沉积,形成富含 Al、Fe 的次生矿物,此外全新世前后广泛兴盛的湖泊也有利于

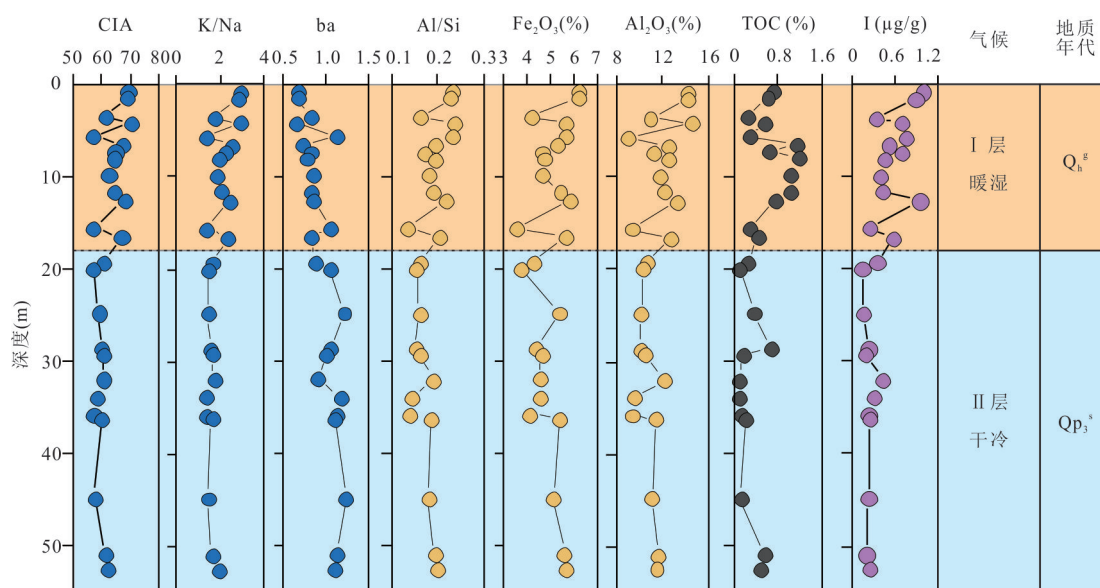


图 4 HWW 钻孔沉积物中风化指数及特征元素含量随深度分布曲线

Fig. 4 Depth distribution of weathering index and characteristic element content in the sediments of the HWW borehole

表 2 HWW 钻孔不同深度沉积物的风化参数及部分特征元素数据  
Table 2 Weathering index and characteristic element data of sediments in the borehole HWW

层位	深度(m)		CIA	K/Na	ba	Al/Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TOC	I(μg/g)
I	0~17	最大值	70.24	2.96	1.14	0.23	14.51	6.19	1.17	0.98
		最小值	56.94	1.35	0.64	0.14	9.03	3.54	0.23	0.24
		平均值	64.74	2.19	0.82	0.20	12.14	5.19	0.68	0.60
II	17~53	最大值	62.04	1.92	1.24	0.20	12.01	5.63	0.66	0.43
		最小值	56.86	1.32	0.87	0.14	9.31	3.75	0.07	0.13
		平均值	59.45	1.56	1.08	0.17	10.66	4.76	0.26	0.24

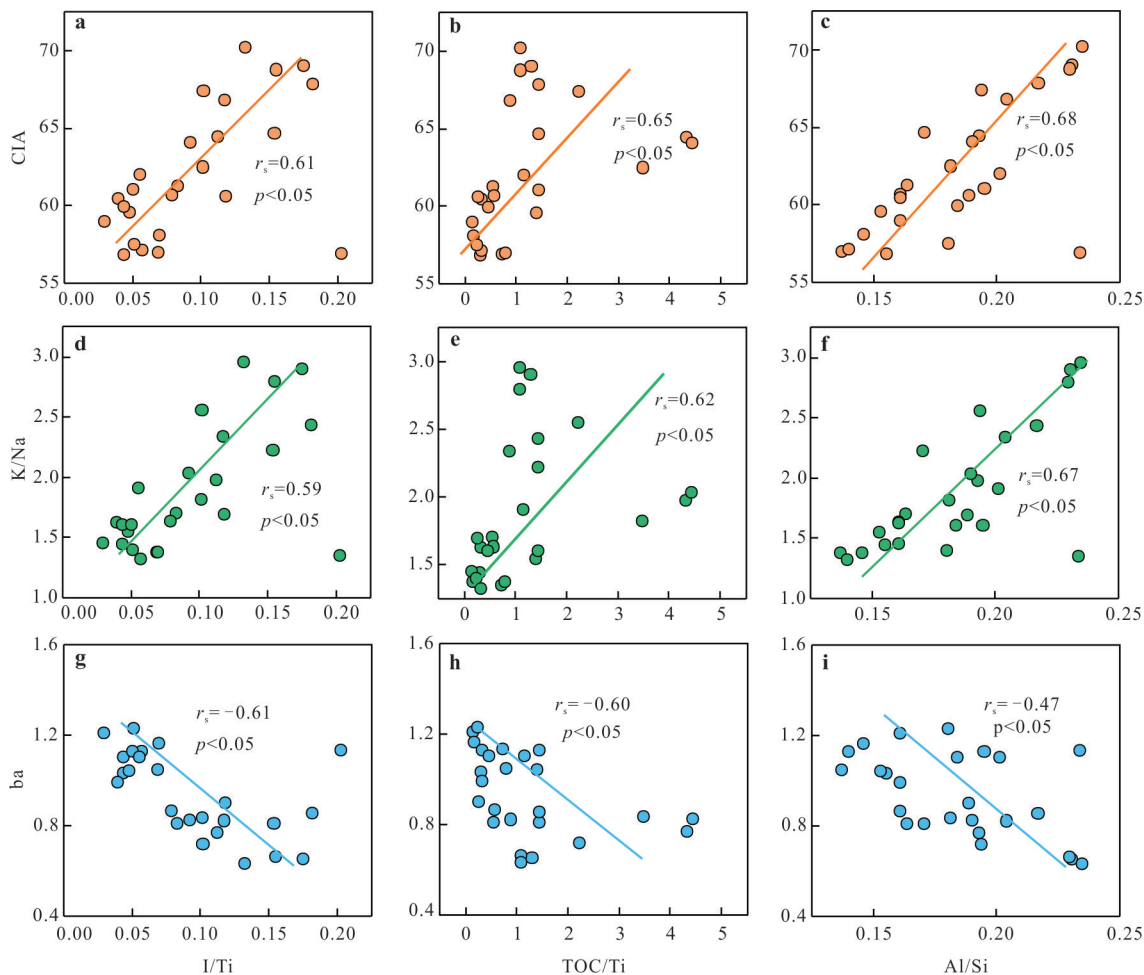


图 5 沉积物中的 I/Ti、TOC/Ti、Al/Si 与 CIA、K/Na、ba 相关图  
Fig. 5 Relation between I/Ti, TOC/Ti, Al/Si and CIA, K/Na, ba in the sediments

有机质的埋藏积累,而且沉积物中的碘可以直接或间接通过等金属桥与有机质形成三元复合物,因此气候变化驱动的化学风化作用控制着碘的富集。

为进一步识别气候变化和风化强度变化对各种碘、铁形态的影响,从图 6 的相关热图可以看出,CIA、K/Na 和 ba 值与铁氧化物结合态态碘、有机碘呈显著相关,对这两种形态的碘影响最大;CIA、K/

Na 和 ba 值与硅酸盐铁(Fe<sub>sil</sub>)和氢(氧)化物铁显著相关,这表明在寒冷时期导致硅酸盐铁的累积,而在暖湿时期则有利于氢(氧)化物铁的富集,并朝着有利于碘富集的无定型铁矿物相(Fe<sub>ox1</sub>)转变(Holmkvist *et al.*, 2011; März *et al.*, 2012),提供更多点位与碘结合。相对较高的温度和间歇性降雨有利于形成赤铁矿(Fe<sub>ox2</sub>),持续湿润的氧化条件促进水铁

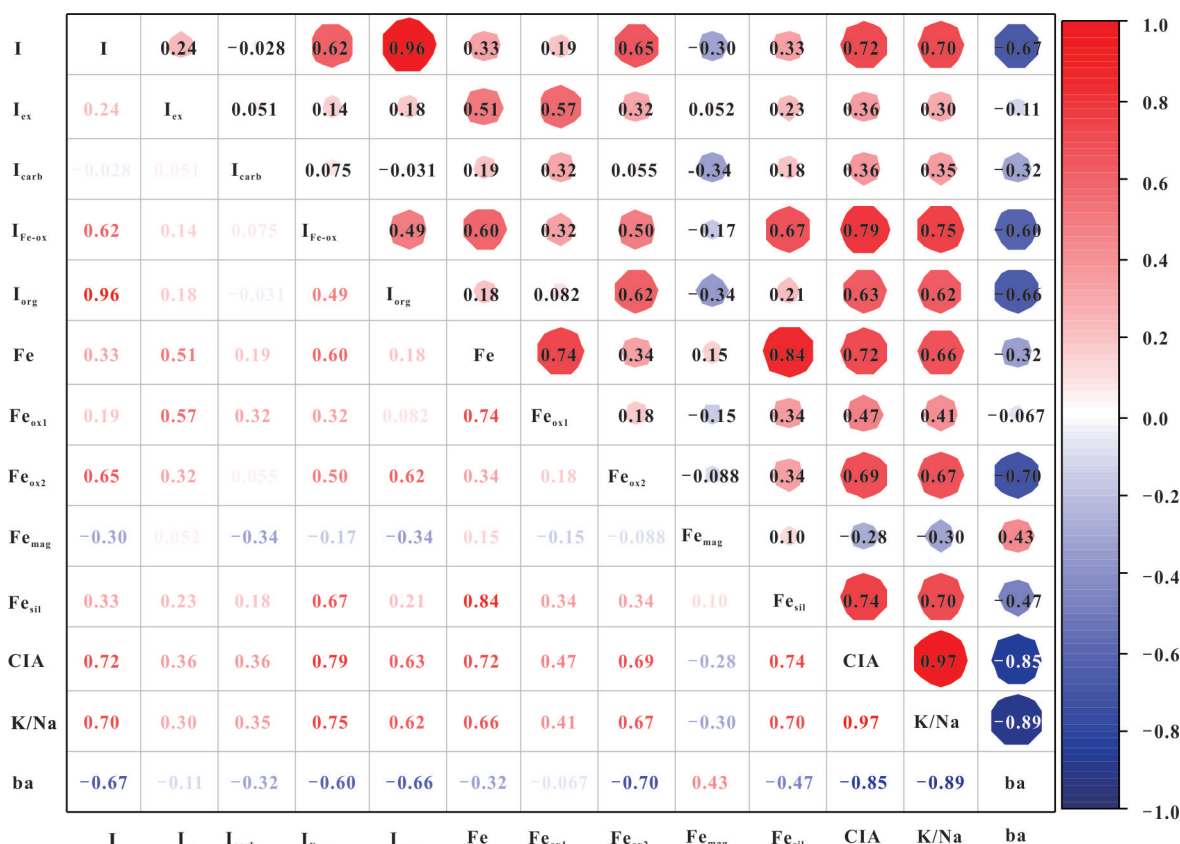


图 6 HWW 钻孔沉积物中碘、铁各形态含量与风化指数相关图

Fig. 6 Relation between Iodine species, Iron species content and weathering index in the sediments of the HWW borehole

矿(Fe<sub>ox1</sub>)的沉淀(Ji *et al.*, 2001; Long *et al.*, 2016). 因此,在有利的气候和风化条件下可造成铁氧化物矿物的堆积与埋藏,从而促进碘的富集.

### 4.3 长江中游高碘含水层的形成机制

我国的高碘地下水主要分布在沿海地区、内陆干旱半干旱盆地和黄淮海平原(薛肖斌等, 2018). Wang *et al.* (2021)将世界范围内高碘地下水的形成机制归结于4种成因模式:淋滤—汇聚型、埋藏—溶解型、压密—释放型和蒸发—浓缩型.我国大同盆地强烈蒸发作用导致浅层地下水中碘的富集(Li *et al.*, 2016),深层地下水中埋藏富集的碘在氧化还原环境的变化下溶解进入地下水(Li *et al.*, 2020);华北平原长期超采地下水引起地面沉降导致深层含水层中碘的富集(Xue *et al.*, 2019).而本研究区长江中游故道区,与其他高碘地区在气候条件和地质背景存在明显差异,富碘模式为埋藏—溶解型.富集溶解过程如下:

晚更新世以来尤其是末次冰盛期前后,海平面下降至最低,河流沉积缓慢,以粗粒河流沉积相为主,寒冷干燥的环境有利于低活性硅酸盐铁的堆积

埋藏,随着气候变暖直至全新世前后,全球海平面迅速上升并趋于稳定(Li *et al.*, 2014),温暖湿润的气候环境使得化学风化强度增加,大量的铁氧化物矿物形成,在此期间广泛扩张的湖沼(Zhang *et al.*, 2022)埋藏了大量动植物残骸,富含有机质的湖相粘土提供了碘源、有机质和稳定的还原沉积环境,铁氧化物结合态碘和有机碘在有利的沉积环境下进行富集.微生物介导下的有机质降解促进沉积物中负载碘的铁氢(氧)化物的还原性溶解,形成高碘地下水(Li *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2022).

## 5 结论

(1)长江中游黑瓦屋故道钻孔沉积物全新世沉积厚度约为17 m,自下到上由粗粒河流相过渡到细粒湖相的沉积.铁氢(氧)化物结合碘和有机碘是沉积物中碘的主要结合形态,沉积物中铁矿物(Fe<sub>ox1</sub>)、粘土矿物及有机质是碘富集的重要载体,铁和碘的赋存形态受到各阶段的气候变化驱动的风化强度差异控制.

(2)研究区古气候可重建为两个阶段,由于冷

(偏还原)向暖湿(偏氧化)环境演化.相较于干冷期低活性硅酸盐铁的沉积,暖湿期更强的风化作用促使更多无定型铁形成,提供更多点位吸附碘,富含有机质的湖相沉积物中可能存在有机质-铁氧化物-碘三元复合物.古气候变化对长江中游故道区沉积物中碘的富集起到了至关重要的作用.

(3)与国内沿海、干旱内陆盆地等高碘地区不同,长江中游故道区高碘地下水成因模式属于埋藏-溶解型.晚更新世-全新世以来气候变暖,使得长江中游故道区发生快速地溯源堆积和湖泊扩张,沉积物中碘、有机质与铁氧化物得以共埋藏,强还原环境下微生物参与的有机质降解促进沉积物中负载碘的铁氢(氧)化物的还原性溶解,形成高碘地下水.

## References

- Amini Tabrizi, R., Dontsova, K., Graf Grachet, N., et al., 2022. Elevated Temperatures Drive Abiotic and Biotic Degradation of Organic Matter in a Peat Bog under Oxic Conditions. *The Science of the Total Environment*, 804: 150045. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150045>
- Andersen, S., Guan, H. X., Teng, W. P., et al., 2009. Speciation of Iodine in High Iodine Groundwater in China Associated with Goitre and Hypothyroidism. *Biological Trace Element Research*, 128(2): 95–103. <https://doi.org/10.1007/s12011-008-8257-x>
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., et al., 2011. Grain Size Control of River Suspended Sediment Geochemistry: Clues from Amazon River Depth Profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3): Q03008. <https://doi.org/10.1029/2010GC003380>
- Boulter, C. A., Hopkinson, L. J., Ineson, M. G., et al., 2004. Provenance and Geochemistry of Sedimentary Components in the Volcano-Sedimentary Complex, Iberian Pyrite Belt: Discrimination between the Sill-Sediment-Complex and Volcanic-Pile Models. *Journal of the Geological Society*, 161(1): 103–115. <https://doi.org/10.1144/0016-764902-159>
- Dal Maso, L., Bosetti, C., La Vecchia, C., et al., 2009. Risk Factors for Thyroid Cancer: An Epidemiological Review Focused on Nutritional Factors. *Cancer Causes & Control*, 20(1): 75–86. <https://doi.org/10.1007/s10552-008-9219-5>
- Donselaar, M. E., Bhatt, A. G., Ghosh, A. K., et al., 2017. On the Relation between Fluvio-Deltaic Flood Basin Geomorphology and the Wide-Spread Occurrence of Arsenic Pollution in Shallow Aquifers. *The Science of the Total Environment*, 574: 901–913. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.074>
- Du, Y., Deng, Y. M., Ma, T., et al., 2018. Hydrogeochemical Evidences for Targeting Sources of Safe Groundwater Supply in Arsenic-Affected Multi-Level Aquifer Systems. *Science of the Total Environment*, 645: 1159–1171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.173>
- Eusterhues, K., Rennert, T., Knicker, H., et al., 2011. Fractionation of Organic Matter Due to Reaction with Ferrihydrite: Coprecipitation versus Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 45(2): 527–533. <https://doi.org/10.1021/es1023898>
- Eusterhues, K., Wagner, F. E., Häusler, W., et al., 2008. Characterization of Ferrihydrite-Soil Organic Matter Coprecipitates by X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 42(21): 7891–7897. <https://doi.org/10.1021/es800881w>
- Gabet, E. J., Edelman, R., Langner, H., 2006. Hydrological Controls on Chemical Weathering Rates at the Soil-Bedrock Interface. *Geology*, 34(12): 1065. <https://doi.org/10.1130/g23085a.1>
- Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2021. Microbially Mediated Mobilization of Arsenic from Aquifer Sediments under Bacterial Sulfate Reduction. *The Science of the Total Environment*, 768: 144709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144709>
- Henjum, S., Barikmo, I., Gjerlaug, A. K., et al., 2010. Endemic Goitre and Excessive Iodine in Urine and Drinking Water among Saharawi Refugee Children. *Public Health Nutrition*, 13(9): 1472–1477. <https://doi.org/10.1017/S1368980010000650>
- Holmkvist, L., Ferdelman, T. G., Jørgensen, B. B., 2011. A Cryptic Sulfur Cycle Driven by Iron in the Methane Zone of Marine Sediment (Aarhus Bay, Denmark). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12): 3581–3599. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.033>
- Hu, Q., Moran, J. E., Blackwood, V., 2009. Geochemical Cycling of Iodine Species in Soils. *The Comprehensive Handbook on Iodine, Geochemical Cycling of Iodine Species in Soils*, Academic Press, New York, 95–107. <https://www.osti.gov/biblio/946950>
- Jansson, J. K., Hofmockel, K. S., 2020. Soil Microbiomes and Climate Change. *Nature Reviews Microbiology*, 18: 35–46. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0265-7>
- Ji, J. F., Balsam, W., Chen, J., 2001. Mineralogic and Climatic Interpretations of the Luochuan Loess Section

- (China) Based on Diffuse Reflectance Spectrophotometry. *Quaternary Research*, 56(1): 23–30. <https://doi.org/10.1006/qres.2001.2238>
- Jin, G., Deng, Y.M., Du, Y., et al., 2022. Spatial-Temporal Distribution of Arsenic in Groundwater System in Tian-E-Zhou Wetland of the Yangtze River and Its Controlling Mechanism. *Earth Science*, 47(11): 4161–4175(in Chinese with English abstract).
- Kaplan, D. I., Denham, M. E., Zhang, S., et al., 2014. Radioiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(20): 2287–2335. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.828273>
- Kellerman, A. M., Guillemette, F., Podgorski, D. C., et al., 2018. Unifying Concepts Linking Dissolved Organic Matter Composition to Persistence in Aquatic Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 52(5): 2538–2548. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05513>
- Lewan, M. D., Maynard, J. B., 1982. Factors Controlling Enrichment of Vanadium and Nickel in the Bitumen of Organic Sedimentary Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12): 2547–2560. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90377-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90377-5)
- Li, G. X., Li, P., Liu, Y., et al., 2014. Sedimentary System Response to the Global Sea Level Change in the East China Seas since the Last Glacial Maximum. *Earth-Science Reviews*, 139: 390–405. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.09.007>
- 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. *The Science of the Total Environment*, 745: 140922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140922>
- Li, J. X., Wang, Y. X., Xie, X. J., 2016. Cl/Br Ratios and Chlorine Isotope Evidences for Groundwater Salinization and Its Impact on Groundwater Arsenic, Fluoride and Iodine Enrichment in the Datong Basin, China. *The Science of the Total Environment*, 544: 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.144>
- Li, J. X., Zhou, H. L., Qian, K., et al., 2017. Fluoride and Iodine Enrichment in Groundwater of North China Plain: Evidences from Speciation Analysis and Geochemical Modeling. *The Science of the Total Environment*, 598: 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.158>
- Long, X. Y., Ji, J. F., Barrón, V., et al., 2016. Climatic Thresholds for Pedogenic Iron Oxides under Aerobic Conditions: Processes and Their Significance in Paleoclimate Reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 150: 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.08.031>
- Luo, Y.P., Deng, Y.M., Du, Y., et al., 2022. Occurrence and Formation of High Iodine Groundwater in oxbows of the Middle Reach of the Yangtze River. *Earth Science*, 47(2): 662–673(in Chinese with English abstract).
- März, C., Poulton, S. W., Brumsack, H. J., et al., 2012. Climate-Controlled Variability of Iron Deposition in the Central Arctic Ocean (Southern Mendeleev Ridge) over the Last 130 000 Years. *Chemical Geology*, 330/331: 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.015>
- McDonough, L. K., O'Carroll, D. M., Meredith, K., et al., 2020. Changes in Groundwater Dissolved Organic Matter Character in a Coastal Sand Aquifer Due to Rainfall Recharge. *Water Research*, 169: 115201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115201>
- McLennan, S. M., 1993. Weathering and Global Denudation. *The Journal of Geology*, 101(2): 295–303. <https://doi.org/10.1086/648222>
- Mikutta, R., Lorenz, D., Guggenberger, G., et al., 2014. Properties and Reactivity of Fe-Organic Matter Associations Formed by Coprecipitation versus Adsorption: Clues from Arsenate Batch Adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144: 258–276. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.08.026>
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites. *Nature*, 299: 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1989. Formation and Diagenesis of Weathering Profiles. *The Journal of Geology*, 97(2): 129–147. <https://doi.org/10.1086/629290>
- Pan, H. W., Yu, H. B., Song, Y. H., et al., 2017. Tracking Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter from Soils in Large-Scale Irrigated Area. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7): 6563–6571. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8378-x>
- Peng, Y., Wu, J., Chao, J.B., et al., 2017. A Method for the Accurate Determination of 14 Metal Elements in Soils/Sediments by ICP-MS. *Environmental Chemistry*, 36(1): 175–182 (in Chinese with English abstract).
- Poulton, S. W., Canfield, D. E., 2005. Development of a Sequential Extraction Procedure for Iron: Implications for Iron Partitioning in Continentally Derived Particulates. *Chemical Geology*, 214(3/4): 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>
- Selim Reza, A. H. M., Jean, J. S., Yang, H. J., et al.,

2010. Occurrence of Arsenic in Core Sediments and Groundwater in the Chapai-Nawabganj District, North-Western Bangladesh. *Water Research*, 44(6): 2021–2037. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.006>
- Shen, S., Luo, K. W., Ma, T., et al., 2022. Nitrogen Burial Characteristics of Quaternary Sediments and Its Controls on High Ammonium Groundwater in the Central Yangtze River Basin. *The Science of the Total Environment*, 842: 156659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156659>
- Sun, D. J., Gao, Y. H., Liu, H., 2019. Achievements and Prospects of Endemic Disease Prevention and Control in China in Past 70 Years. *Chinese Journal of Public Health*, 35(7): 793–796(in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. X., Li, J. X., Ma, T., et al., 2021. Genesis of Geogenic Contaminated Groundwater: As, F and I. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(24): 2895–2933. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807452>
- Wei, G. J., Li, X. H., Liu, Y., et al., 2006. Geochemical Record of Chemical Weathering and Monsoon Climate Change since the Early Miocene in the South China Sea. *Paleoceanography*, 21(4): PA4214. <https://doi.org/10.1029/2006PA001300>
- Xie, X. J., Wang, Y. X., Ellis, A., et al., 2014. Impact of Sedimentary Provenance and Weathering on Arsenic Distribution in Aquifers of the Datong Basin, China: Constraints from Elemental Geochemistry. *Journal of Hydrology*, 519: 3541–3549. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.10.044>
- Xu, C., Kaplan, D. I., Zhang, S. J., et al., 2015. Radioiodine Sorption/Desorption and Speciation Transformation by Subsurface Sediments from the Hanford Site. *Journal of Environmental Radioactivity*, 139: 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.09.012>
- Xue, J. K., Deng, Y. M., Du, Y., et al., 2021. Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM) in Shallow Aquifer along Middle Reach of Yangtze River and Its Implications for Iodine Enrichment. *Earth Science*, 46(11): 4140–4149(in Chinese with English abstract).
- Xue, J. K., Deng, Y. M., Luo, Y. P., et al., 2022. Unraveling the Impact of Iron Oxides–Organic Matter Complexes on Iodine Mobilization in Alluvial–Lacustrine Aquifers from Central Yangtze River Basin. *The Science of the Total Environment*, 814: 151930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151930>
- Xue, X. B., Li, J. X., Qian, K., et al., 2018. Spatial Distribution and Mobilization of Iodine in Groundwater System of North China Plain: Taking Hydrogeological Section from Shijiazhuang, Hengshui to Cangzhou as an Example. *Earth Science*, 43(3): 910–921(in Chinese with English abstract).
- Xue, X. B., Li, J. X., Xie, X. J., et al., 2019. Impacts of Sediment Compaction on Iodine Enrichment in Deep Aquifers of the North China Plain. *Water Research*, 159: 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.036>
- Zhang, J. W., Liang, X., Jin, M. G., et al., 2022. Evolution of the Groundwater Flow System Driven by the Sedimentary Environment since the Last Glacial Maximum in the Central Yangtze River Basin. *Journal of Hydrology*, 610: 127997. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127997>
- Zhang, Y., Yu, Q., Shi, C. W., et al., 2023. Environmental Isotopes and Cl/Br Ratios Evidences for Delineating Arsenic Mobilization in Aquifer System of the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Earth Science*, 34(2): 571–579. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1096-1>
- Zhao, Q., Gan, Y. Q., Deng, Y. M., et al., 2022. Identifying Carbon Processing Based on Molecular Differences between Groundwater and Water-Extractable Aquifer Sediment Dissolved Organic Matter in a Quaternary Alluvial–Lacustrine Aquifer. *Applied Geochemistry*, 137: 105199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105199>

## 中文参考文献

- 金戈, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2022. 天鹅洲长江故道湿地地下水砷的时空分布特征及控制机理. *地球科学*, 47(11): 4161–4175.
- 罗义鹏, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2022. 长江中游故道区高碘地下水分布与形成机理. *地球科学*, 47(2): 662–673.
- 彭杨, 吴婧, 巢静波, 等, 2017. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法. *环境化学*, 36(1): 175–182.
- 孙殿军, 高彦辉, 刘辉, 2019. 中国 70 年地方病防治成效及展望. *中国公共卫生*, 35(7): 793–796.
- 薛江凯, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2021. 长江中游沿岸地下水中有有机质分子组成特征及其对碘富集的指示. *地球科学*, 46(11): 4140–4149.
- 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.