

吴光伟, 李浩林, 王庆兵, 等. 鲁西北平原地下水高氟与高碘成因分析[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 793-808. doi: 10.15898/j.ykcs.202207190134.

WU Guangwei, LI Haolin, WANG Qingbing, et al. Mobilization Mechanisms of High Fluorine and Iodine Groundwater in the Northwest Shandong Plain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 793-808. doi: 10.15898/j.ykcs.202207190134.

鲁西北平原地下水高氟与高碘成因分析

吴光伟¹, 李浩林², 王庆兵¹, 顾莎³, 郭梓烽⁴, 刘中业⁵

- (1. 山东省国土空间生态修复中心, 山东 济南 250014;
2. 中南民族大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430074;
3. 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 山东 济南 250014;
4. 山东昊润自动化技术有限公司, 山东 滨州 256209;
5. 山东省地质调查院, 山东 济南 250014)

摘要: 地下水作为鲁西北平原的主要水源, 查明高氟、高碘地下水的成因和联系十分必要, 可为当地的饮用水安全及解决地方病的研究提供借鉴。目前中国对鲁西北地区浅层高氟地下水的研究较多, 但对深层高氟地下水的成因、高氟地下水和高碘地下水的联系有待加强。本文旨在揭示鲁西北平原地下水中氟与碘的空间分布特征, 推测高氟地下水的形成机制, 查清碘在地下水系统中富集的关键水文地球化学过程, 探讨地下水中高氟与高碘的关系。采集浅层(0~55m)、中层(55~225m)、深层(>225m)地下水样品 326 件, 并对 18 个水化学参数进行层次聚类分析, 将地下水样品划分为高氟地下水、高碘地下水和高氟高碘地下水。再结合常规水化学指标和沉积物组分特征进行相关性分析, 探讨高氟、高碘地下水的成因及联系。结果表明: 高氟地下水与高碘地下水通常伴生出现, 且高氟地下水和高碘地下水分布区水化学环境类似, 高氟地下水主要集中在地面以下 0~40m、50~110m 以及 225~305m 深度内, 其最大值(13.71mg/L)出现在地面以下 110m 深度处; 高碘地下水主要集中在地面以下 0~10m、55~65m 以及 225~285m 深度内, 其最大值(4.601mg/L)出现在 234m 深度处。含氟矿物萤石(CaF₂)的溶解、强烈的蒸发浓缩作用、离子交换可能是高氟地下水的主要形成机制; 地下水中的碘主要来自鲁西北平原沉积物中海洋生物和有机质, 地下水受强烈的蒸发作用, 水走盐留, 水中碘浓度不断增加, 沉积物淋溶以及氨氮和硫化物的还原溶解可能是导致地下水高碘的主要过程, 弱碱性的水环境、还原条件和有机质的存在都是高碘水形成的重要因素。研究区强烈的蒸发浓缩作用、弱碱性的还原条件同时促进了氟和碘的富集。

关键词: 鲁西北平原; 地下水; 氟; 碘; 电感耦合等离子体质谱法; 层次聚类分析

要点:

- (1)高氟地下水与高碘地下水通常伴生出现, 具有类似的分布, 前者主要集中在地面以下 0~40m、50~110m 以及 225~305m 深度内; 后者主要集中在地面以下 0~10m、55~65m 以及 225~285m 深度内。
- (2)溶滤作用和离子交换作用是高氟高碘地下水的主要成因。
- (3)研究区强烈的蒸发浓缩作用、弱碱性的还原条件同时促进了氟和碘的富集。

中图分类号: P66; P345

文献标识码: A

收稿日期: 2022-07-19; 修回日期: 2022-11-03; 接受日期: 2023-05-16

基金项目: 山东省自然资源厅委托项目“地质灾害调查监测与治理”(37000021P140003100625)

作者简介: 吴光伟, 高级工程师, 主要从事地下水动态监测、地质灾害防治工作。E-mail: 15069181661@163.com。

根据《全国重点地方病防治规划》(2002—2010年), 4194万人居住于中国饮用水型氟中毒(氟含量大于1mg/L, 见GB/T 14848—2017《地下水质量标准》)地区。另根据《中国水源性高碘地区划分标准》(GB/T 19380—2016)饮用水碘中位数限值为100 μ g/L, 以此值为碘含量标准值, 则目前中国有9个省份3000多万人饮用水存在碘过量问题, 山东省同时被划分为全国饮用水型氟中毒地区和饮用水碘过量地区^[1-2]。鲁西北平原是山东省水源性高碘典型地区之一^[3], 地处黄河冲积平原, 地下水中氟与碘含量普遍偏高。地下水作为当地居民的主要生活饮用水来源, 人们长期饮用高氟高碘地下水会导致氟中毒与碘中毒, 氟斑牙、甲状腺肿大已成为鲁西北平原的地方病^[4-6]。避免鲁西北平原居民受到高氟高碘地下水危害, 是亟待解决的问题。

2010年以来, 许多学者对鲁西北及其他地区开展氟中毒流行病学调查^[7-9], 查清了浅层高氟地下水化学特征、分布规律及成因分析^[9-11], 开展健康风险评估^[12], 但对高碘地下水以及其与高氟地下水之间关系的研究较少。已有研究表明: ①弱碱性环境、HCO₃⁻含量高的区域、较浅的埋深、较平缓的地势和强烈的蒸发浓缩作用利于高氟地下水的形成。当地下水以垂直交替为主时, 水解和阳离子吸附交替作用明显, 此时方解石、萤石和石膏的溶解与沉淀平衡以及阴阳离子交替吸附作用主要影响浅层高氟地下水的形成和分布^[9, 13-14]; ②土壤类型和人类过度开采也影响高氟地下水的形成和分布^[15]。例如黏土中氟离子含量高于粉砂中氟离子含量^[16]; ③沉积环境和地下径流条件是影响中国高碘地下水分布的主要因素^[17]; ④一个地区的环境地质状况、是否有咸水入侵、大气降水状况以及是否有频繁人类活动如地下水的开采是影响该地区高碘地下水分布的重要因素^[18]。总之, 浅层地下水的蒸发作用和深部富含有机质的、偏还原的地下水环境中的微生物作用是形成高碘地下水的重要机制^[19-21]。地下水作为鲁西北平原的主要水源, 查明高氟、高碘地下水的成因和联系十分必要, 可为当地的饮用水安全及解决地方病的研究提供借鉴。

多元统计技术已被广泛应用于分析水文地球化学数据^[22-24], 该方法不仅有助于理解各因素间的因果关系, 还可以提供有关水化学过程的信息^[25]。因此, 本文采用层次聚类分析(HCA)方法, 划分出高氟高碘地区, 再结合常规水化学指标和沉积物组分特征, 探讨控制鲁西北平原地下水中氟与碘富集的

主要地球化学过程。本研究的主要目的是: ①揭示鲁西北平原地下水中氟与碘的空间分布特征; ②推测高氟地下水的形成机制; ③查清碘在地下水系统中富集的关键水文地球化学过程; ④探讨地下水中高氟与高碘的关系。

1 研究区概况

鲁西北平原属于华北平原的一部分, 在国家水文地质分区中位于东部大平原半湿润气候季风带水文地质分区的黄淮海平原亚区, 鲁西北平原松散盐类水文地质区。鲁西北平原来源于华北地台渤海凹陷, 由于晚第三纪的新构造运动, 渤海凹陷加剧, 海水入侵到凹陷至海平面以下的区域^[16]。以黄河为主的多泥沙河流不断冲填, 使地面不断升高, 海水不断东退, 逐渐形成了广阔的黄泛大平原和深厚的第四纪沉积层^[19](图1), 厚度在200~900余米。鲁西北平原岩浆活动剧烈, 岩浆岩广泛发育, 岩浆活动后期形成萤石。岩浆活动形成的岩浆岩主要有两类: 侵入岩和和火山岩。侵入岩分布最广泛, 岩石类型复杂, 中生代印支期和燕山期侵入岩以花岗岩为主, 由更长石、钠长石、钾长石石英、黑云母或白云母组成。鲁西北地区自西南向东北地势逐渐降低。由于黄河多次改道, 地面略有起伏, 地表以粉砂、黏质砂土为主。

鲁西北平原位于黄河下游以北, 属半干旱大陆性气候, 海拔3~70m, 地形平坦, 地下水资源丰富。年平均降水量为600mm(70%集中在夏季), 年平均蒸发量为1800~2000mm。区域内流经的较大河流有马颊河、京杭大运河、徒骇河等。潜水水位的变化过程与降水的变化过程一致, 时间上略有延迟, 在一个水文年内呈现下降—上升—下降的规律。鲁西北平原潜水平运动缓慢, 蒸发为其主要排泄方式。黄河等地上河流经鲁西北平原, 经常性补给地下水。地下水水平运动条件差, 在强烈蒸发作用下, 原有的水盐均衡被改变, 经常发生土壤盐渍化。

鲁西北平原地区的地下水类型主要为第四系孔隙水, 鲁西北平原从山前到平原、从平原到滨海, 水文地质条件具有明显的变化规律, 松散岩类含水岩组富水程度从东北向西南从极弱到强, 滨海区域存在咸水层(矿化度大于2g/L)。浅层地下水山前倾斜平原区地下水径流较快为全淡水区, 黄泛平原区地下水流速滞缓变为淡水—咸水—淡水的三层水质结构区, 滨海平原区成为咸水—淡水的双层水质结构以至全咸水区。

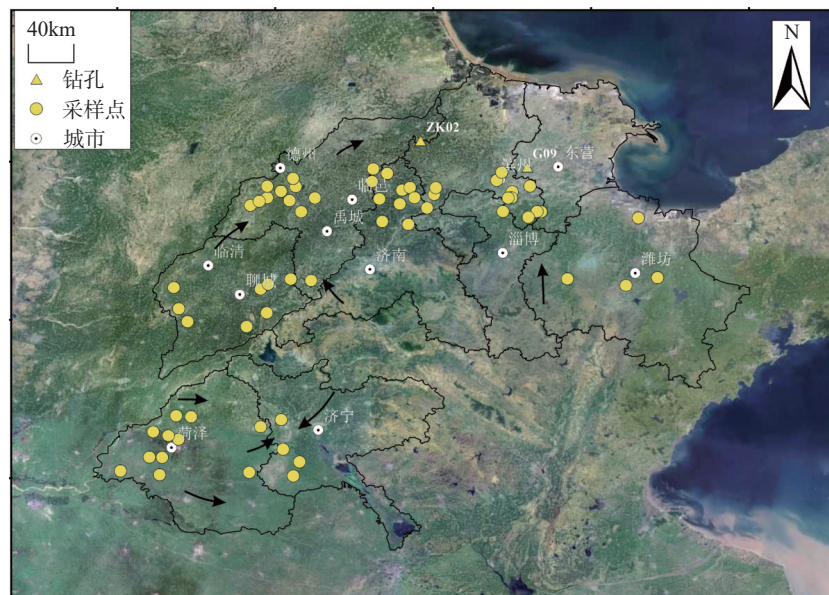


图1 研究区域与采样点分布图(图中黑色箭头指向为地下水流向)

Fig. 1 The study area and distribution of sampling points.

2 实验部分

2.1 研究方法

2.1.1 样品采集

项目组分别于2019年5~7月和2020年4~6月在163个采样点共采集地下水样品326件,包括浅层地下水(地下水埋深<55m)样品132件、中层地下水(地下水埋深范围为55~225m)样品64件以及深层地下水(地下水埋深>225m)样品130件。采用便携式水质多参数分析仪现场测定地下水样品的温度(T)和pH值;采用便携式水质分析仪现场测定地下水中氧化还原敏感指标(HS^- 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$)。所有仪器在使用前均进行校正。样品均现场通过0.45 μm 微孔滤膜,过滤后水样分成三份:一份装入100mL干净的棕色塑料瓶中,用于地下水中碘元素的分析;两份装入100mL干净的聚乙烯瓶中,其中一份加入优级纯硝酸进行酸化至 $\text{pH}<2$,用于主要阳离子和微量金属元素的分析;另一份不酸化,用于主要阴离子的分析。所有地下水样品在检测之前均在4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷藏保存。另于2020年12月在研究区内钻取两个钻孔(G09、ZK02)采集沉积物样品。根据沉积物岩性变化每隔1~3m截取一段15cm长的沉积物样品,立即用保鲜膜包裹,再用锡箔纸包裹严实,置于30cm高的塑料罐中,拧紧盖子,-18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

2.1.2 样品分析

地下水样品测定指标均按照《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)规定的具体要求执行。总硬度、

钠、铁、锰、铜、锌、铝、铅及其他阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行测定;溶解性固体总量(TDS)采用105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥重量法测定;挥发性酚采用分光光度法测定;微量元素如砷、镉等和碘化物采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行测定;氟化物、氨氮及部分阴离子采用离子色谱法(IC)进行测定。采样后24h内采用酸碱中和滴定法测定总碱度。采用波长散射型X射线荧光光谱仪(XRF)及X射线衍射仪(XRD)分别测定沉积物化学元素组成及其矿物组成。样品分析各指标的测定方法及其检出限见表1。

2.1.3 多元统计分析的数据准备

本文用平方欧几里德距离将参数划分为初始簇,利用组间连接方法连接产生的初始簇^[21,23-24]。然后,利用SPSS软件(V26.0)进行层次聚类分析(HCA)。

对于浓度低于检测限的组分,在进行多元统计分析之前,用检测限值表示浓度。为了达到正态分布和均匀性的目的,将数据标准化为相应的Z分数,该分数是通过从每个数据中(X_i)减去正态分布的平均值,再除以分布的标准差(s)得到的,即 $Z_i=(X_i-\text{平均值})/s$ ^[26]。进行多元统计分析时,为了避免欧氏距离的计算受方差最大参数的影响,必须要进行数据标准化处理^[22-23]。

对于采集的数据进行合理性检验,选取8大离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})进行阴阳离子电荷守恒平衡的检验,先计算出阴阳离

子的毫克当量浓度(meq/L)分别为 Σm_c 和 Σm_a , 再利用公式 $E=(\Sigma m_c-\Sigma m_a)/(\Sigma m_c+\Sigma m_a)\times 100\%$ 计算出相对误差 E 。数据为实测值时, E 一般应小于 $\pm 5\%$ 。计算结果表明相对误差在 $\pm 5\%$ 以内的样品占 80% 以上, 相对误差在 $\pm 10\%$ 以内的样品占 90%, 由于部分样品在人类聚集区域采集, 考虑误差较大的样品出现的

原因是人类活动造成的地下水污染。

3 结果

3.1 地下水及沉积物组分特征

从表 2 地下水样品测试结果可看出, 研究区不同深度的地下水样品 pH 集中在 6.25 ~ 10.42 之间,

表 1 样品分析指标的测定方法、仪器、检出限和精密度

Table 1 Measurement method, instrument, detection limit and precision of analysis indicators for samples.

分析指标	测定方法和仪器	方法检出限	方法精密度(RSD)
pH	现场测定(雷磁 DZB-712 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司)	0.01	1.0%
HS ⁻ 、NH ₄ ⁺ -N	现场测定(DR2010 型, 美国 HACA 公司)	0.0001mg/L	1.0%
钠	电感耦合等离子体发射光谱法 (Optima 8300 型, 美国 PerkinElmer 公司)	0.001mg/L	0.5%
铁、锰、铜、锌、铝、铅	电感耦合等离子体发射光谱法 (Optima 8300 型, 美国 PerkinElmer 公司)	0.00001mg/L	0.5%
砷、镉	电感耦合等离子体质谱法 (NexION 300X 型, 美国 PerkinElmer 公司)	0.00001mg/L	1.0%
碘化物	电感耦合等离子体质谱法 (NexION 300X 型, 美国 PerkinElmer 公司)	0.001mg/L	1.0%
氟化物、氨氮	离子色谱法(ICS-900 型, 美国 ThermoFisher 公司)	0.01mg/L	1.0%
挥发性酚	分光光度法(722G 型可见分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司)	0.0003mg/L	0.5%

表 2 地下水水化学组分特征

Table 2 Hydrochemistry indicators in groundwater at different depths.

水样	参数	pH	总硬度 (mg/L)	TDS (mg/L)	铁 (mg/L)	锰 (mg/L)	铜 (mg/L)	锌 (mg/L)	铝 (mg/L)	挥发性酚类 (mg/L)
浅层	最大值	9.55	25414	91017	0.20272	3.84536	0.34050	0.37555	32.94465	0.0146
	最小值	6.83	60	333	-	0.00069	-	-	-	-
	平均值	7.66	2537	8746	0.00243	0.89456	0.00832	0.02864	1.87106	0.0018
中层	最大值	9.91	25324	106387	0.01386	6.08105	21.49463	1.19925	18.97229	0.0626
	最小值	6.25	18	417	-	0.00293	-	-	-	-
	平均值	8.04	2219	8112	0.00103	0.65594	0.18282	0.06215	1.47228	0.0032
深层	最大值	10.42	9359	39360	2.41837	7.38455	0.23792	0.93538	7.20163	0.0278
	最小值	7.25	5	372	-	0.01223	-	-	-	-
	平均值	8.75	1300	5080	0.05886	0.70026	0.00834	0.06693	0.60395	0.0038
水样	参数	氨氮 (mg/L)	氟化物 (mg/L)	碘化物 (mg/L)	汞 (mg/L)	砷 (mg/L)	铅 (mg/L)	钙离子 (mg/L)	镁离子 (mg/L)	钾离子 (mg/L)
浅层	最大值	8.10	3.78	1.920	0.07320	0.03789	0.04437	1078.67	5872.91	969.98
	最小值	-	0.13	-	-	-	-	2.75	12.21	0.32
	平均值	0.29	1.25	0.332	0.00146	0.00140	0.00260	204.95	488.41	23.84
中层	最大值	9.14	13.71	1.708	0.09990	0.01193	0.67751	1117.98	5628.00	771.97
	最小值	-	-	-	-	-	-	1.40	3.31	0.24
	平均值	0.25	1.35	0.396	0.00127	0.00060	0.00779	188.22	421.61	20.49
深层	最大值	14.26	5.28	4.601	0.29170	0.01309	0.07461	1679.83	1830.37	50.69
	最小值	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.57
	平均值	0.44	1.92	0.581	0.00464	0.00107	0.00248	159.83	217.25	6.71
水样	参数	类型	硫酸根 (mg/L)	硝酸根 (mg/L)	重碳酸根 (mg/L)	类型	硫酸根 (mg/L)	硝酸根 (mg/L)	重碳酸根 (mg/L)	
浅层	平均值	正常	1342.48	12.94	598.50	高碘	2055.44	1.42	670.43	
	平均值	正常	-	-	-	高碘	1513.44	1.25	381.24	
	平均值	正常	543.98	4.57	229.15	高碘	780.41	1.65	351.70	

属弱碱性环境, TDS 含量差异大, 部分区域铁、锰、铜、铝含量异常高, 汞、砷、铅也有不同程度的超标。沉积物分析结果显示, 研究区岩性浅层主要为粉质黏土和粉土, 夹杂少量粉砂和细砂, 中层转向粉质黏土、粉土和黏土为主, 夹杂少量粉砂和细砂, 深层以黏土和粉质黏土为主, 夹杂少量粉砂和细砂。沉积物 pH 值为 7.23 ~ 9.44, 均值为 8.05; 浅层、中层、深层的氟含量均值分别为 0.00672mg/L、0.01033mg/L、0.01099mg/L; 与中层和深层地下水相比, 浅层地下水具有更高浓度的 Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻(表 3)。研究区矿物

主要由石英组成, 占比达 50% 以上, 其次为黏土矿物和长石, 占比在 10% ~ 20%, 有少量方解石、白云石等, 占比小于 10%。研究区地水平均流速分别为: 浅层 0.0137cm/d, 中层 0.0133cm/d, 深层 0.0127cm/d。

3.2 高氟高碘地下水划分及其特征

3.2.1 浅层地下水

本文对 132 个浅层地下水样品进行了 18 个水化学参数(pH、溶解性总固体、硫酸根、氯、铁、挥发性酚、碘、氟、砷、铅、钙、镁、钾、重碳酸根)的层次聚类分析(HCA)(图 2)。按照如下步骤对地下水样

表 3 钻孔沉积物组分特征

Table 3 The content of each component in sediments at different depths in the two holes.

钻孔编号	深度	参数	pH	氨氮 (mg/L)	氟 (mg/L)	氯 (mg/L)	硫酸根 (mg/L)	钾 (mg/L)	镁 (mg/L)	钠 (mg/L)	碳酸根 (mg/L)	重碳酸根 (mg/L)
G09	浅层	最大值	8.07	0.00272	0.02896	2.02	1.65	0.03649	0.20337	1.84	0.12	0.51
		最小值	7.40	-	0.00078	0.01	0.01	0.00417	0.00471	0.02	-	0.33
		平均值	7.62	0.00095	0.00599	0.80	0.57	0.01428	0.08170	0.73	-	0.42
	浅层	最大值	9.00	0.00077	0.01616	1.04	1.26	0.07529	0.07982	1.03	0.29	0.92
		最小值	7.60	-	0.00280	0.09	-	0.00159	0.00457	0.20	-	0.21
		平均值	8.19	0.00043	0.00745	0.46	0.56	0.00857	0.02838	0.57	0.09	0.41
ZK02	中层	最大值	9.44	0.00042	0.0226	0.96	0.96	0.02731	0.04673	1.06	0.32	0.67
		最小值	7.40	-	0.00187	0.11	0.10	0.00007	0.00427	0.21	-	0.15
		平均值	8.49	0.00028	0.01033	0.39	0.26	0.00563	0.01391	0.47	0.13	0.40
	深层	最大值	8.83	0.0006	0.02946	0.29	0.21	0.03516	0.03258	0.43	0.21	0.90
		最小值	7.23	-	0.00122	0.01	0.02	0.00181	0.00239	0.07	-	0.19
		平均值	7.89	0.00037	0.01099	0.09	0.07	0.00928	0.01271	0.27	0.06	0.60

注: 最小值标注“-”表示低于检出限, 相应的平均值也标注为“-”。

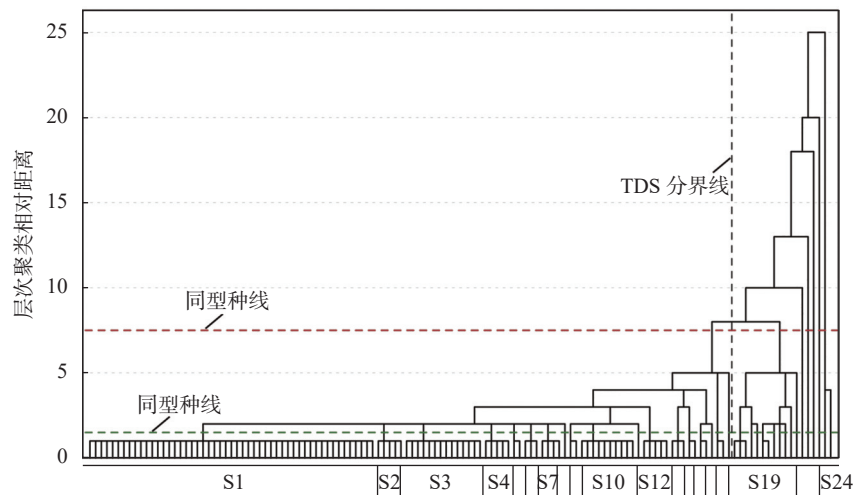


图2 浅层地下水样本的树状图。聚类分析时使用平均连接(组间), 红色与绿色虚线为同型种线, 对应 Y 分别为 7.5 和 1.5。浅层地下水可分为高 TDS 区和低 TDS 区, 具有高氟高碘特征的簇数目最多, 其中 S2、S3、S4、S6、S8、S13、S17、S18 为低 TDS 组中的高氟高碘簇

Fig. 2 The tree map of shallow groundwater samples (the red dashed line Y=7.5 and green dashed line Y=1.5 are phenon lines). Shallow groundwater can be divided into high TDS area and low TDS area, and the number of clusters with high fluoride and high iodine characteristics is the largest, among which S2, S3, S4, S6, S8, S13, S17, S18 are high fluoride and high iodine clusters in the low TDS group.

品进行分类:①对相似性较大的样品进行分组;②使用2.2连接规则连接样本组;③重复步骤①和②,直到对所有观察结果进行分类。通过在树状图中向上或向下移动Y轴指标线的位置,可以确定较少或更多的组。在本次研究中,组簇数目并不是由单一同型种线直接确定的。例如,考虑到样品矿化度(TDS)含量差异大,将高TDS($TDS \geq 20\text{g/L}$)与低TDS($TDS < 20\text{g/L}$)的分界线也定义为同型种线($Y=7.5$,红色虚线,图2),故样本可大致分为高TDS组与低TDS组。

位于TDS分界线左边的样本被认为是同一个组,即高TDS组。因此,高TDS组中的样本可分为6个簇(S19~S24)。其中,S19具有异常高的碘含量,S20、S23、S24具有异常高的氟含量。同时,S20、S23、S24还分别具有较高的硝酸盐、硫化物及钾含量;S21具有较高的砷含量,S22具有较高的铁含量。以上浓度异常指标可能与生活污水和工业污染的增加有关^[27]。

在低TDS组中,为划分出更多的组,便于分析具有最大相似性样本的特征,同型种线被定义为 $Y=1.5$ (绿色虚线,图2),共产生18个簇(S1~S18)。S2、

S3、S4、S6、S8、S13、S17、S18为低TDS组中的高氟、碘区;S15、S9为高氟区;S5、S7、S10、S14为高碘区。其中,S2与S3具有相同的高氟、碘特征,但S2由于锰含量较高($>2\text{mg/L}$)而被区分为不同的簇。同理,S12因具有较高的硝酸盐含量而被单独划分。

此外,为清晰刻画最大聚类的特征,本文绘制了S1聚类的树状图(图3),根据氟含量标准值(1.0mg/L ,GB/T 14848—2017《地下水质量标准》),由同型种线($Y=5.5$,红色虚线,图3)共构成12个簇,分别命名为S1-1~S1-12。其中S1-2、S1-3、S1-8、S1-10和S1-12为高氟、高碘区;S1-9仅为高碘区。

3.2.2 中层地下水

中层地下水的HCA为划分出最多簇(19个簇),同型种线定义为 $Y=1.5$ 。据此,中层地下水样本主要分为四大聚类:高氟样本(M7、M13),高碘样本(M12、M15、M16、M17),高氟和碘样本(M1、M2、M3、M4、M5、M9、M10、M11、M13、M14、M18、M19)以及正常样本(M6、M8)。中层地下水中F最大浓度高达 13.71mg/L (M18),平均值 1.35mg/L ;碘浓度最大达 1.708mg/L ,平均值 0.396mg/L 。

中层地下水最大聚类特征见图4。为了划分最

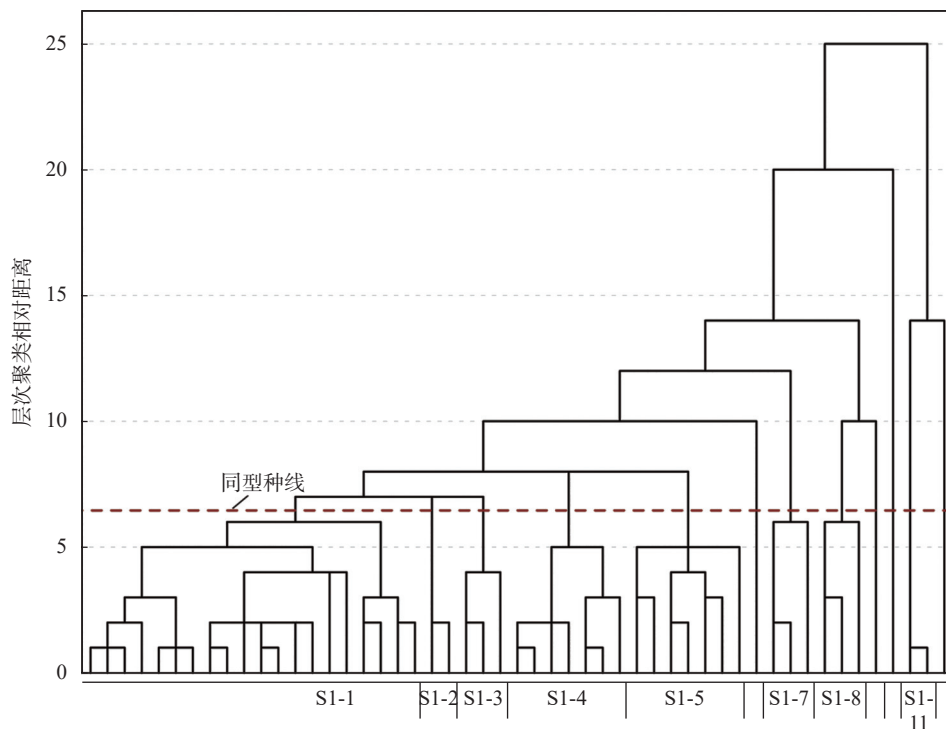


图3 S1聚类树状图(红色虚线为同型种线,对应 Y 为5.5),浅层地下水最大聚类S1聚类结果显示S1-2、S1-3、S1-8、S1-10和S1-12为高氟高碘簇

Fig. 3 The tree diagram of S1 clusters (the red dashed line $Y=5.5$ is phenon line), the results of the maximum cluster S1 cluster of shallow groundwater showed that S1-2, S1-3, S1-8, S1-10 and S1-12 are high fluorine and high iodine clusters.

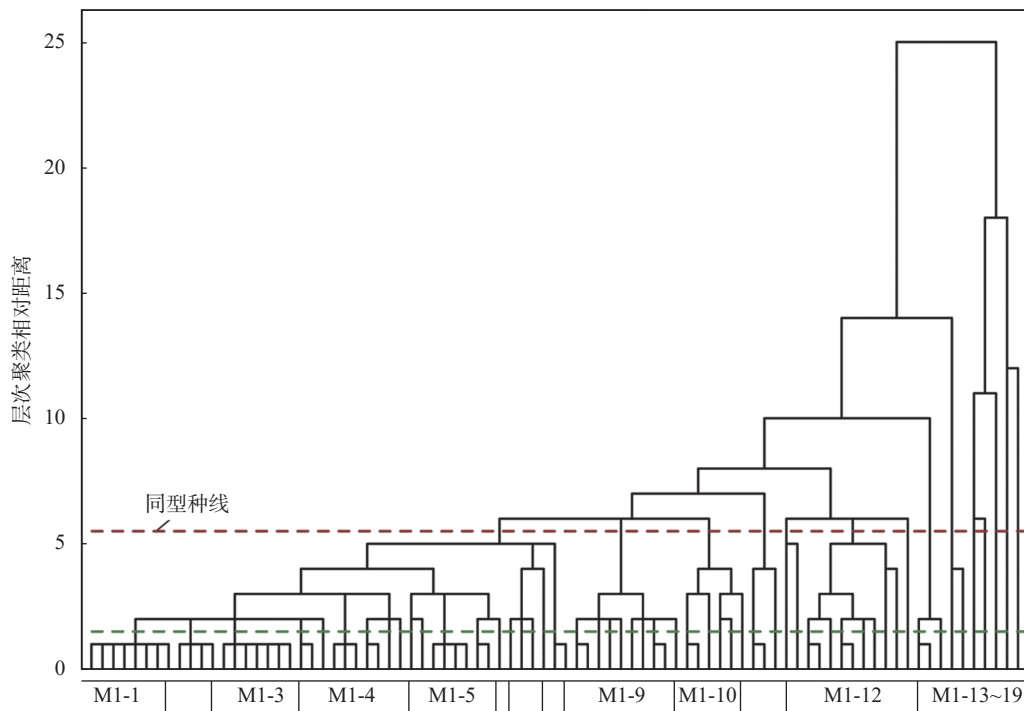


图4 M1 聚类树状图(红色与绿色虚线为同型种线, 对应 Y 分别为 5.5 和 1.5), 中层地下水最大聚类 M1 中高氟高碘簇数目最多(M1-2、M1-3、M1-4、M1-5、M1-6、M1-7、M1-8、M1-9、M1-10、M1-12、M1-14、M1-15、M1-16、M1-17)

Fig. 4 The tree diagram of M1 clusters (the red dashed line $Y=5.5$ and green dashed line $Y=1.5$ are phenon lines). The largest cluster of mesopelagic groundwater M1 has the largest number of high-fluoride and high-iodine clusters (M1-2, M1-3, M1-4, M1-5, M1-6, M1-7, M1-8, M1-9, M1-10, M1-12, M1-14, M1-15, M1-16, M1-17).

多簇数, 同型种线分别定义为 $Y=1.5$ (绿色虚线, 图 4) 以及 $Y=5.5$ (氟分界线, 据氟含量为 1.0mg/L 确定, 红色虚线, 图 4), 中层地下水最大聚类 M1 可再划分为 19 个簇, 包括三大聚类: 高碘样本(M1-11、M1-13、M1-18、M1-19), 高氟和碘样本(M1-2、M1-3、M1-4、M1-5、M1-6、M1-7、M1-8、M1-9、M1-10、M1-12、M1-14、M1-15、M1-16、M1-17), 以及正常样本(M1-1)。

3.2.3 深层地下水

图 5 显示了深层地下水的 HCA 结果, 同型种线分别定义为 $Y=1.5$ (绿色虚线, 图 5) 和 $Y=5.5$ (据氟含量为 2.0mg/L 确定, 红色虚线, 图 5)。据此, 所有深层地下水样本可划分为 10 个簇, 主要分为三大聚类: 高氟样本(D9); 高碘样本(D3、D8); 高氟和碘样本(D1、D2、D4、D5、D6、D7、D10)。深层地下水中, 氟浓度平均值为 1.92mg/L , 最大值为 5.28mg/L (D7); 碘浓度平均值为 0.581mg/L , 最大值达 4.601mg/L (D1)。

4 讨论

4.1 高氟地下水的成因

HCA 结果显示: 35 个浅层地下水群中有 19 个

高氟地下水群, 占比达 54.3%; 37 个中层地下水群中具有 28 个高氟地下水群, 占比达 75.6%; 10 个深层地下水群中具有 8 个高氟地下水群, 占比达 80%。说明鲁西北平原地下水系统中高氟地下水比例高达 67.1%。浅层高氟地下水中, 氟浓度为 $0.1 \sim 3.8\text{mg/L}$, 平均值为 1.8mg/L ; 中层高氟地下水中, 氟浓度为 $0.2 \sim 13.7\text{mg/L}$, 平均值为 1.4mg/L ; 深层高氟地下水中, 氟浓度为 $0.4 \sim 5.3\text{mg/L}$, 平均值为 1.9mg/L 。

白云母、黑云母、磷灰石等羟基矿物中富含氟, 矿物风化(例如含氟矿物萤石 CaF_2 的溶解)被认为是地下水中高浓度氟的主要来源^[28]。鲁西北平原第四纪沉积层的岩土结构松散, 厚度大, 黄河冲积而下携带的大量黄土和其他物质构成了沉积层, 黄土中含有大量的萤石矿物。因此, 第四纪黄河沉积物是鲁西北平原地下水中氟的主要来源。

此外, 地球化学过程也是控制地下水高氟的重要因素。鲁西北平原降水相对较少, 蒸发量大, 地势平坦, 海拔基本在 100m 以下, 水力梯度小, 地下水流动速度(平均为 0.013cm/d)相对较慢, 水循环交替时间较长, 而且平原区地下水位埋深较浅(平均值为 4.95m), 岩性较细, 有利于毛细水上升, 这些特征都

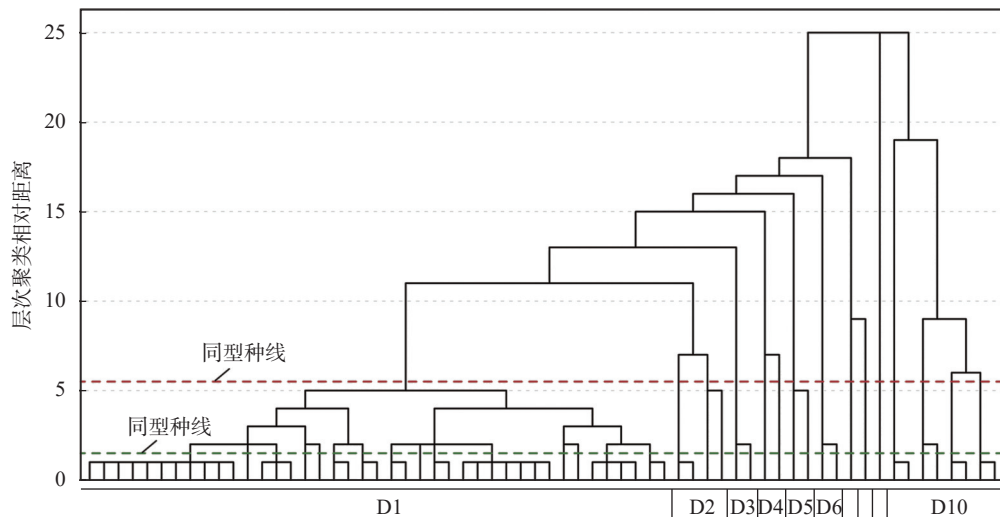


图5 深层地下水样本树状图(红色与绿色虚线为同型种线, 对应 Y 分别为 5.5 和 1.5), 深层地下水高氟高碘簇数目最多(D1、D2、D4、D5、D6、D7、D8、D9、D10), 最大氟浓度 5.3mg/L(D7), 最大碘浓度 4.6mg/L(D1)

Fig. 5 The tree map of medium groundwater samples (the red dashed line $Y=5.5$ and green dashed line $Y=1.5$ are phenon lines). Deep groundwater has the largest number of clusters of high fluoride and high iodine (D1, D2, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10); the maximum fluoride concentration is 5.3 mg/L (D7), and the maximum iodine concentration is 4.6 mg/L (D1).

暗示研究区存在强烈的蒸发浓缩作用,使得地下水中氟含量不断升高。当含水层接受周围地表和地下水的补给时,周围山区广泛氟源所带来的含氟物质会随着地下水流运移而不断聚集。此外,萤石矿物风化后产生的氟也会随降雨进入土壤和地下水中。利用 PHREEQC 计算萤石饱和指数(图 6a),结果表明所有地下水样品均对萤石未饱和。而且通过地下水中氟与钙的关系(图 6b),计算地下水中氟与钙的相关系数为-0.178,其中深层地下水中氟与钙的相关系数为-0.694,说明地下水中氟与钙呈现弱负相关的关系,尤其是深层地下水。萤石作为一种同时含有钙与氟元素的矿物,在天然条件下的水体中会同时存在着以下两种反应^[29]:



通过这两个反应式可以看出,氟离子的分布受水文地球化学作用的影响十分显著。碱性且钙浓度低的重碳酸盐型水对含氟矿物的溶解起促进作用。随着地下水中 pH 值升高, HCO_3^- 浓度增加,式(1)向右进行, Ca^{2+} 减少,使得式(2)中的反应向萤石溶解的方向进行移动,导致氟的富集^[30-31]。因此,研究区高氟地下水往往赋存在低钙环境中^[32-34],这侧面印证萤石溶解度制约了地下水中的氟浓度。从鲁西北平原高氟 piper 三线图(图 7)可看出,浅层、中层、深

层高氟地下水的水化学类型分别为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型水。 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型地下水可为地下水中氟的富集提供有利条件^[5,34]。这是因为一方面,较高浓度的 HCO_3^- 促使方解石沉淀,在较弱的萤石溶解度极限下能促进富氟矿物的溶解;另一方面, $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型地下水通常呈碱性,在高 pH 条件下,氟可以与黏土矿物或云母(如白云母和黑云母)中的 OH 交换^[35-38],有利于氟的富集,这是中深层地下水高氟的原因之一。

与深层高氟地下水相比,浅层高氟地下水具有更高浓度的 Na 和 Cl,研究区深层高氟地下水 Na 和 Cl 含量均值分别为 1466.87mg/L 和 2567.40mg/L,浅层高氟地下水 Na 和 Cl 含量均值分别为 2556.14mg/L 和 4156.57mg/L,这可能与蒸散发和岩盐溶解有关。对于浅层地下水,蒸发蒸腾作用较强,在萤石未饱和和情况下, Ca 和 F 的浓度略有增加^[39]。当方解石饱和时,会生成碳酸钙沉淀,降低钙的活性,这有利于含氟矿物的溶解,使得浅层地下水中萤石和氟的浓度逐渐增加,直至与萤石达到饱和^[40]。因此,蒸散发是浅层地下水中高浓度氟的重要影响因素。地下水中的盐分在强烈蒸发作用下不断浓缩,氟化物因溶解度不同先后在土壤表层析出。当发生降雨时,降雨穿过包气带垂直入渗补给至地下水,水土之间发生溶滤、溶解、水化、水解、离子吸附等一系列(水

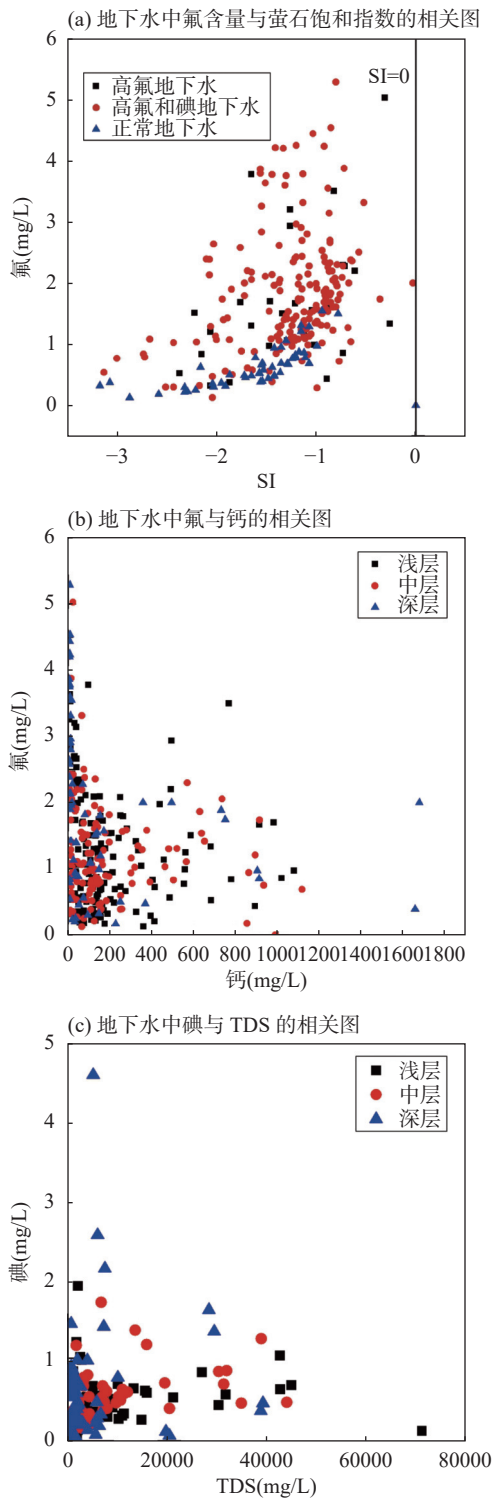


图6 地下水氟、碘与其他元素相关图, 地下水对萤石均未饱和, 氟、钙含量呈弱负相关特别是深层地下水, 碘含量随 TDS 的增加而增加

Fig. 6 Correlation diagram of fluorine, iodine and other elements in groundwater. The groundwater was unsaturated with fluorite; fluorine and calcium were weakly negatively correlated especially in deep groundwater; iodine content increased with the increase of TDS.

文)地球化学过程, 将蒸发沉淀在土壤中的氟盐以及土壤中本身含有的氟盐溶解或淋滤至地下水中, 导致氟在地下水系统中的富集 [9]。

4.2 高碘地下水的成因

高碘地下水样品 HCA 结果表明: 35 个浅层地下水群中有 26 个高碘地下水群, 占比 74.3%; 85% 以上的深层地下水样品中碘含量超过 0.1mg/L。浅层、中层和深层地下水中碘的最大浓度分别为 1.920mg/L、1.708mg/L 和 4.601mg/L。深层高碘地下水中呈片状分布, 碘含量较浅层和中层高。鲁西北平原高碘区通常分布在河流两岸, 如山东聊城市高碘地下水分布在京杭运河两岸, 德州市高碘地下水大多数分布在马颊河以北 [41]。

蒸发浓缩及沉积物淋溶是浅层高碘地下水的主要成因, 海侵现象也可引起地下水高碘现象 [17, 42]。鲁西北平原沉积物中含有大量的海洋生物及有机质, 在风化、雨水侵蚀作用下, 沉积物中的碘进入地下水中, 构成深层地下水碘的重要来源。鲁西北平原经历过数次黄河冲刷, 表层土壤中的碘被带走, 进入浅层地下水中的碘含量降低, 这是浅层地下水碘含量低于深层地下水的原因。据鲁西北平原高碘地下水 piper 三线图结果可知(图 7), 高碘地下水中主要阳离子为 Na^+ 和 Ca^{2+} , 主要阴离子为 Cl^- 和 HCO_3^- , 呈弱碱性 [43], 符合蒸发强烈地带的特征, 地下水中的 TDS 关系图显示(图 6c), 在浅层和深层地下水中, 随 TDS 的增加, 碘的含量表现出增加的趋势 [21], 印证了浅层高碘地下水形成的蒸发浓缩机制。鲁西北平原地下水埋深浅, 地下水蒸发强烈, 蒸发作用只带走水分, 盐分仍保留在地下水中, 水中各种组分在蒸发过程中不断浓缩, 浓度不断增加, 导致表层土壤盐渍化严重, 潜水中碘浓度也随之增加。因此, 潜水中碘富集受蒸发浓缩作用影响较大。此外, 鲁西北平原地势平坦, 深层含水层系统连通性差, 地下水径流条件弱, 导致碘在地下水中富集 [17]; 并且高碘地下水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度普遍较低, 浅层和深层高碘地下水 NO_3^- 浓度均值分别为 1.42mg/L、1.65mg/L, 低于研究区正常地下水 NO_3^- 浓度(12.94mg/L, 4.57mg/L)。 HCO_3^- 浓度较高, 浅层和深层高碘地下水 HCO_3^- 浓度均值分别为 670.43mg/L 和 351.70mg/L, 高于浅层和深层高碘地下水 HCO_3^- 浓度均值(598.50mg/L, 229.15mg/L)。 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ 可作为氧化还原环境敏感因子判断水环境的性质 [36], 由于地下水 CO_3^{2-} 含量极低, 该因子可简化为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, 该比值

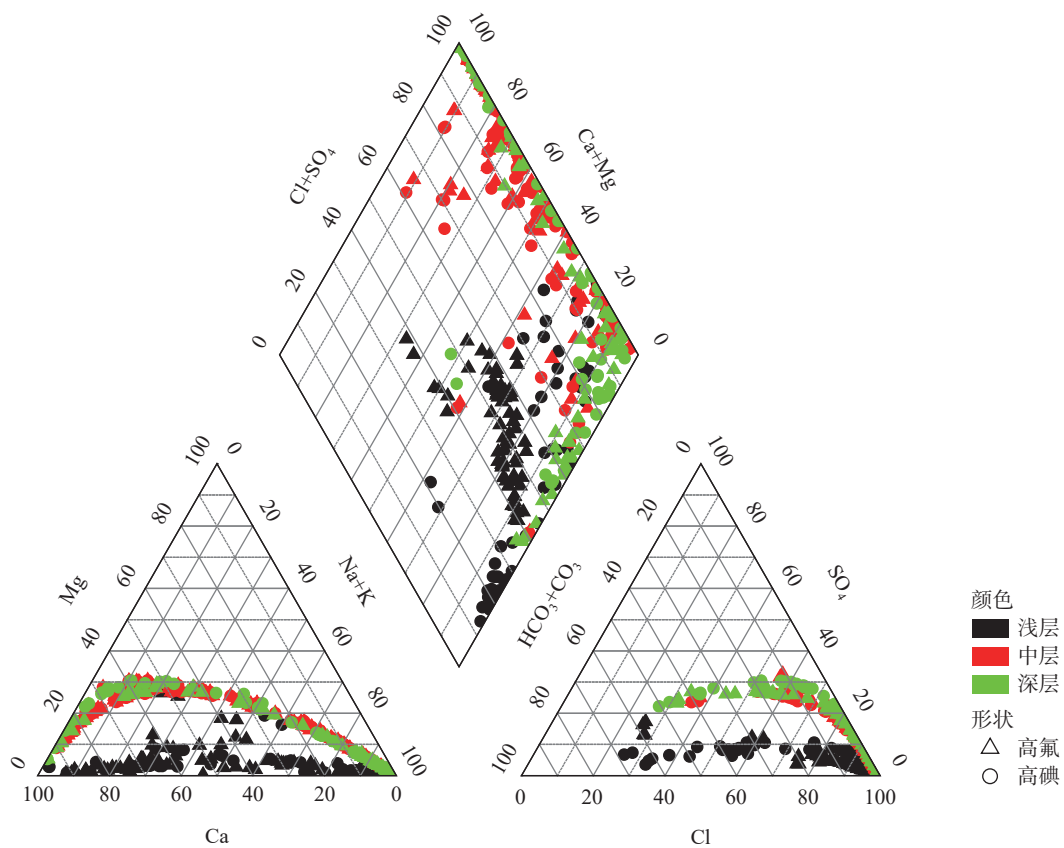


图7 高氟、高碘地下水 piper 三线图, 浅层、中层、深层高氟地下水的水化学类型分别为 HCO₃-SO₄-Cl-Na-Mg 型、SO₄-Cl-Na-Mg 型和 HCO₃-Na 型, 高碘地下水中主要阳离子为 Na⁺和 Ca²⁺, 主要阴离子为 Cl⁻和 HCO₃⁻

Fig. 7 Piper diagram of high F and high I groundwater. The hydrochemical types of shallow, middle and deep high-fluoride groundwater are HCO₃⁻·SO₄²⁻·Cl⁻·Na⁺·Mg²⁺ type, SO₄²⁻·Cl⁻·Na⁺·Mg²⁺ type, and HCO₃⁻·Na⁺ type, respectively. The main cations in high-iodine groundwater are Na⁺ and Ca²⁺, and the main anions are Cl⁻ and HCO₃⁻.

越小指示水环境还原性越强。据此计算得到研究区地下水尤其是深层地下水处于强还原环境中(图 8)。大量研究表明, 还原条件有利于地下水中碘的富

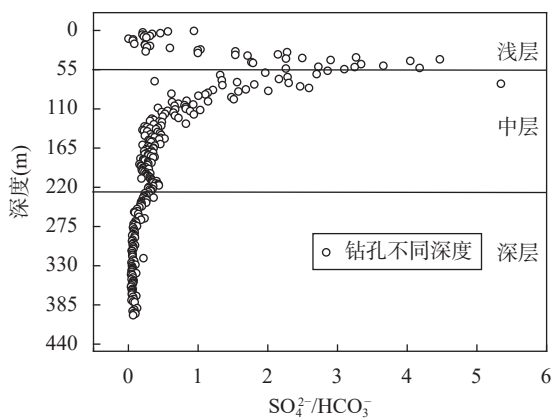


图8 SO₄²⁻/HCO₃⁻随深度变化关系图, 地下水尤其是深层地下水处于强还原环境中

Fig. 8 SO₄²⁻/HCO₃⁻ versus depth. With the increase of depth, the groundwater is more reductive.

集^[21,44]。这是深层地下水中碘富集的主要原因。

4.3 高氟地下水与高碘地下水之间的关系

地下水氟与碘含量的空间分布图与垂向分布图分别见图 9 和图 10。从图 9 可看出, 地下水氟含量高的区域碘的含量通常也很高, 高氟、碘区主要位于鲁西北的滨海平原地区。对于浅层和深层地下水, 随深度增加, 氟与碘浓度逐渐减小(图 10)。高氟地下水主要集中在地面以下 0~40m 与 50~110m 深度内, 氟含量最大值(13.7mg/L)出现在 110m 深度处; 高碘地下水主要集中在地面以下 0~10m 与 55~65m 深度内, 碘含量最大值(4.6mg/L)出现在 234m 深度处。深层高氟地下水主要集中在地面以下 225~305m 范围内; 深层地下水碘含量普遍较高, 主要集中在地面以下 225~285m 范围内。

以上结果表明地下水中氟与碘通常伴生出现, 即高氟地下水中, 碘含量也较高。这是因为利于二者的富集环境条件较为相似。强烈的蒸发浓缩及淋

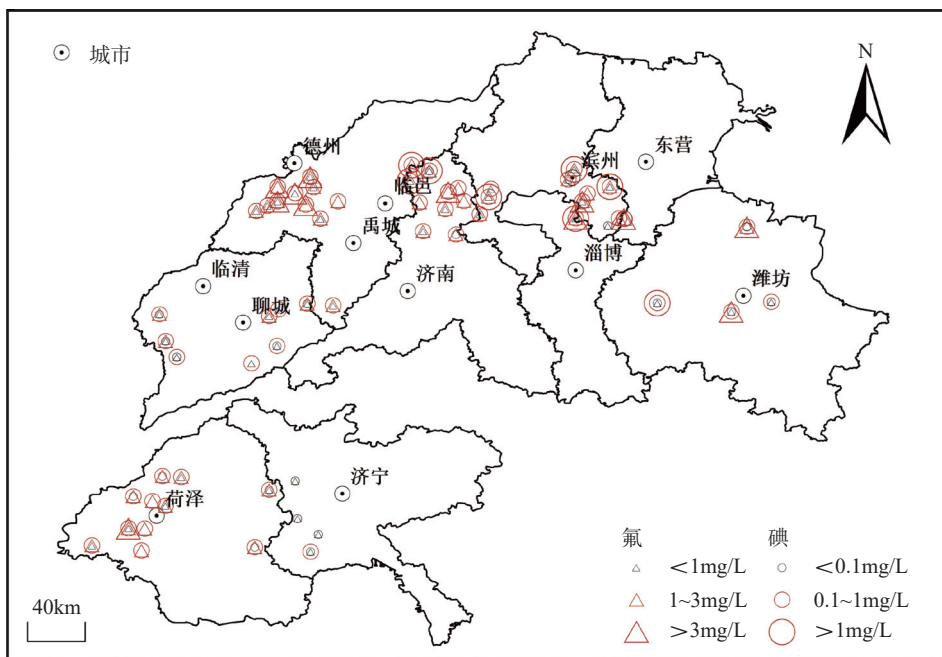


图9 地下水氟和碘含量空间分布图, 高氟、碘区主要位于鲁西北的滨海平原地区

Fig. 9 Spatial distribution of F and I in groundwater. The high fluoride and iodine areas are mainly located in the coastal plain area of Northwest Shandong.

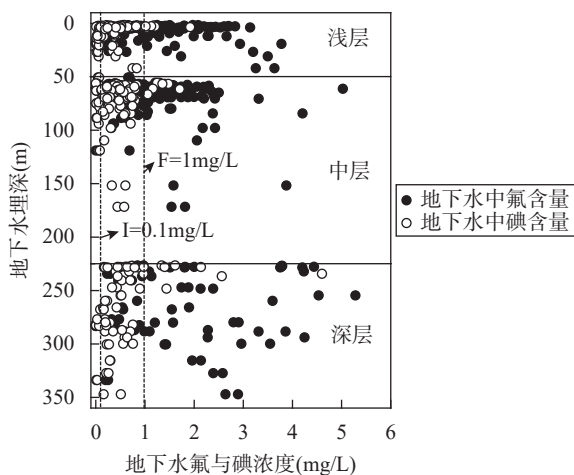


图10 地下水氟和碘含量垂向分布图, 浅层、中层、深层高氟高碘地下水分别主要集中在地面以下 0~40m、50~110m、225~305m

Fig. 10 Vertical distribution of F and I in groundwater of Northwest Shandong Plain. The groundwater with high fluoride and iodine in shallow, mediate and deep aquifers is mainly concentrated in 0-40m, 50-110m and 225-305m below the ground surface, respectively.

溶作用是导致鲁西北平原高氟、碘地下水的主要过程。研究区蒸发浓缩作用强烈, 埋深浅的浅层地下水中的含氟矿物和含碘沉积物不断溶解, 使地下水中氟、碘含量升高; 发生降雨时, 土壤中的氟、碘溶解

或淋滤至地下水中, 导致其富集。另外研究区呈现出碱性、高 HCO_3^- 的特征, 是促进含氟矿物溶解和碘富集的良好背景条件。研究区深层地下水流动速度慢, 利于氟富集, 深层地下水还处于还原环境中, 存在 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 HS^- 的还原溶解, 利于碘富集。高氟地下水与高碘地下水水化学类型近似, 主要阴离子为 HCO_3^- 、 Cl^- , 主要阳离子为 Na^+ , 且均呈弱碱性 ($\text{pH}=7\sim 10$)。在弱碱性环境下, 通过溶滤作用、离子交换作用形成高氟、碘地下水。

5 结论

本文运用层次聚类分析方法将采集到的地下水样本进行分类, 探讨鲁西北平原高氟、高碘地下水的分布特征及形成机理。研究结果表明: ①高氟地下水主要集中在地面以下 0~40m、50~110m 以及 225~305m 深度内, 氟含量最大值 (13.71mg/L) 出现在 110m 深度处; 高碘地下水主要集中在地面以下 0~10m、55~65m 以及 225~285m 深度内, 碘含量最大值 (4.601mg/L) 出现在 234m 深度处。②含氟矿物萤石 (CaF_2) 的溶解、强烈的蒸发浓缩作用、离子交换可能是鲁西北平原高氟地下水的主要形成机制; 蒸发浓缩、沉积物淋溶以及氨氮和硫化物的还原溶解是可能导致鲁西北平原地下水高碘的主要过程。③高氟地下水与高碘地下水均呈弱碱性 ($\text{pH}=7\sim 10$),

还原环境,且水化学类型类似,主要阳离子为 Na^+ , 主要阴离子为 HCO_3^- 、 Cl^- 。高氟地下水与高碘地下水通常伴生出现,这是由于两者富集所需的环境条件相似。

本文主要探究了高氟地下水与高碘地下水由于

具有相似的利于富集的水化学环境而在鲁西北平原存在的伴生情况,为中国其他同类型地区的研究提供一定借鉴作用。下一步可进一步探索其他地区高氟地下水和高碘地下水形成不同形态之间时是否存在相互促进的关系及其机制。

Mobilization Mechanisms of High Fluorine and Iodine Groundwater in the Northwest Shandong Plain

WU Guangwei¹, LI Haolin², WANG Qingbing¹, GU Sha³, GUO Zifeng⁴, LIU Zhongye⁵

(1. Shandong Provincial Space Ecological Restoration Center, Jinan 250014, China;

2. College of Resource and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China;

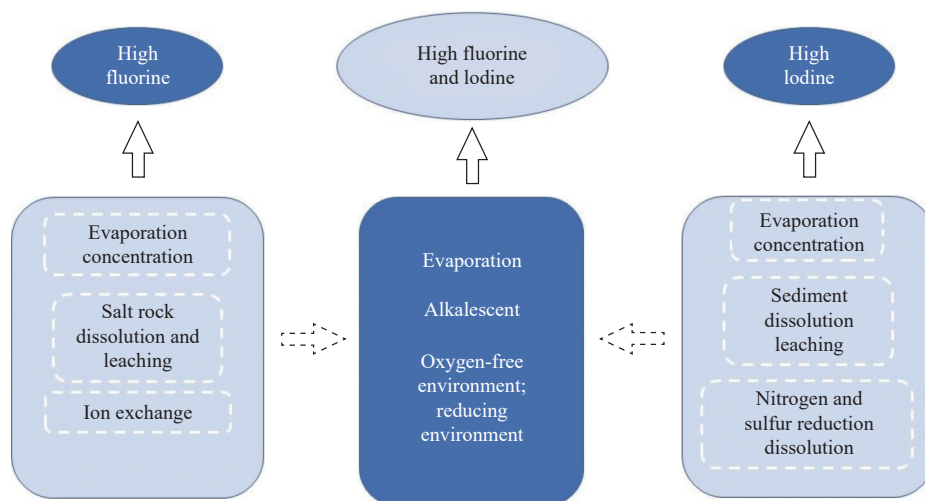
3. 801 Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan 250014, China;

4. Shandong Haorun Automation Technology Co., LTD., Binzhou 256209, China;

5. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250014, China)

HIGHLIGHTS

- (1) High fluorine groundwater and high iodine groundwater are usually associated with each other and have a similar distribution. The former is mainly concentrated in the depth of 0-40m, 50-110m and 225-305m below the ground, and the latter is mainly concentrated in the depth of 0-10m, 55-65m and 225-285m below the ground.
- (2) Leaching and ion exchange are the main causes of high fluorine and high iodine groundwater.
- (3) The favorable conditions for fluorine and iodine enrichment are strong evaporation concentration and a weak alkaline reduction environment.



ABSTRACT

BACKGROUND: Groundwater is the main water source in the Northwest Shandong Plain Province. It is necessary to find out the causes and connections of high fluorine and high iodine groundwater, which can provide reference for local drinking water safety and solving endemic diseases. At present, there is a lot of research on shallow high fluorine ground water in northwest Shandong, but little research focuses on the cause of deep high fluorine ground water, and the relationship between high fluorine groundwater and high iodine groundwater.

OBJECTIVES: (1) To reveal the spatial distribution characteristics of fluorine and iodine in groundwater in the Northwest Shandong Plain; (2) To speculate the formation mechanism of high fluorine groundwater; (3) To identify the key hydrogeochemical processes of iodine enrichment in the groundwater system; (4) To explore the relationship between high fluorine and high iodine in groundwater.

METHODS: Sediment samples were collected to investigate the lithology, mineral composition and elementary composition of the Northwest Shandong Plain. A total of 326 shallow (0-55m), middle (55-225m) and deep (>225m) groundwater samples were also collected. Hierarchical clustering analysis was applied to classify groundwater based on 18 water chemical parameters (pH, dissolved total solids, sulfate, chlorine, iron, volatile phenols, iodine, fluorine, arsenic, lead, calcium, magnesium, potassium, bicarbonate). The correlation analysis of water chemical parameters and sediment compositions was executed to investigate the causes of high fluorine and iodine groundwater. Furthermore, the calculation of the saturation index of fluorite further helped to determine the main formation mechanism of high fluorine groundwater. The water chemistry type of groundwater was obtained by drawing the piper three-line diagram, and combined with pH and other indicators, the main mechanism of the enrichment of deep high fluorine groundwater was studied. The piper three-line diagram and TDS relationship diagram were drawn to confirm the evaporation concentration mechanism of shallow high iodine groundwater. In addition, the hydrogeological conditions of the study area were analyzed, and the strong reducing environment of deep groundwater in the study area was judged by combining redox environmental sensitive factors, and the main reason for iodine enrichment in deep groundwater was obtained.

RESULTS: The groundwater samples are divided into high fluorine groundwater, high iodine groundwater, and high fluorine and high iodine groundwater by hierarchical clustering analysis. High fluorine groundwater and high iodine groundwater have great similarities, and they are primarily the largest cluster. The high fluorine groundwater is mainly distributed at a depth of 0-40m, 50-110m and 225-305m below the ground surface, with the maximum value (13.7mg/L) occurring at a depth of 110m underground. The high iodine groundwater enriches at 0-10m, 55-65m and 225-285m deep, with the maximum value (4.6mg/L) appearing at 234m underground. Fluorine and iodine in groundwater are often associated, i.e., high fluorine groundwater also has higher iodine content. This is because the enrichment environmental conditions conducive to the two are similar. Strong evaporation concentration and leaching are the main processes leading to high fluorine and high iodine groundwater in the Northwest Shandong Plain. The fluorine-containing minerals and iodine-containing sediments in the shallow groundwater were continuously dissolved, which increased the content of fluorine and iodine in the groundwater. When rainfall occurs, fluorine and iodine in the soil dissolve or leach into the groundwater, resulting in its enrichment. In addition, the alkaline groundwater environment and high HCO_3^- content can promote the dissolution of fluorine-containing minerals and the enrichment of iodine. The strong reducing groundwater environment and slow flow rate of deep groundwater can be conducive to fluorine enrichment. High fluorine groundwater and high iodine groundwater have similar chemical types, with the main anions of HCO_3^- and Cl^- , and the main cation of Na^+ . In a weakly alkaline

environment (pH=7-10), high fluorine and high iodine groundwater is formed through leaching and ion exchange.

CONCLUSIONS: The dissolution of fluorine-rich minerals such as fluorite (CaF_2), evaporation and ion exchange might be the dominant processes controlling fluorine mobilization in groundwater. The iodine in groundwater mainly comes from marine organisms and organic matter in sediments in the Northwest Shandong Plain. Evaporation, leaching and the reduction dissolution of ammonia nitrogen and sulfide are likely the primary processes leading to iodine enrichment. The weakly alkaline and reducing groundwater environment and the presence of organic matter are all important factors in the formation of high iodine groundwater. Generally, high fluorine groundwater also has high iodine content due to the similar formation mechanisms.

KEY WORDS: Northwest Shandong Plain; groundwater; fluorine; iodine; inductively coupled plasma-mass spectrometry; hierarchical clustering analysis

参考文献

- [1] 黄金明, 马玉琴, 任颖, 等. 2019年山东省饮水型地方性氟中毒病区监测结果分析[J]. 中华地方病学杂志, 2021, 40(2): 114-117.
Huang J M, Ma Y Q, Ren Y, et al. Analysis of surveillance results of drinking water-type endemic fluorosis in Shandong Province in 2019[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2021, 40(2): 114-117.
- [2] 梁娜, 王小明, 张曼, 等. 2017年山东省水源性高碘地区碘营养状况分析[J]. 中华地方病学杂志, 2019(3): 203-206.
Liang N, Wang X M, Zhang M, et al. Analysis of iodine nutrition status in water-borne high iodine area of Shandong Province in 2017[J]. Chinese Journal of Endemic Diseases, 2019(3): 203-206.
- [3] 高红旭, 张本政, 尹玉岩, 等. 基于空间地理加权回归分析的山东省居民饮用水水碘的影响因素分析[J]. 中华地方病学杂志, 2018, 37(12): 948-953.
Gao H X, Zhang B Z, Yin Y Y, et al. Analysis of influencing factors of iodine in drinking water of residents in Shandong Province based on spatial geographic weighted regression analysis[J]. Chinese Journal of Endemic Diseases, 2018, 37(12): 948-953.
- [4] Azevedo F M, Machamba A A, Candido A C, et al. Correlation between drinking water and iodine status: A systematic review and meta-analysis[J]. *Biological Trace Element Research*, 2023, 201(1): 129-138.
- [5] 梁娜, 崔茹, 马冬梅, 等. 2018年山东省水源性高碘地区重点人群碘营养水平调查结果分析[J]. 中华地方病学杂志, 2020, 39(2): 108-111.
Liang N, Cui R, Ma D M, et al. Analysis of iodine nutrition level of key population in waterborne high iodine area of Shandong Province in 2018[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2020, 39(2): 108-111.
- [6] 钞虹, 李喜春, 刘军, 等. 水源性高碘、高氟及高砷环境的学龄儿童尿中碘、氟、砷水平及甲状腺肿患病情况[J]. 环境与职业医学, 2020, 37(7): 685-689.
Chao H, Li X C, Liu J, et al. Levels of iodine, fluorine and arsenic in the urine of school-age children in waterborne high-iodine, high-fluoride and arsenic environments and the prevalence of goiter[J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2020, 37(7): 685-689.
- [7] Wang Y, Shvartsev S, Su C L. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, Northern China[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(4): 641-649.
- [8] 邵苏日嘎拉, 李永春, 周文辉, 等. 宁夏固原市原州区高氟地区氟对人体健康的影响[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 919-929.
Tai Surigala, Li Y C, Zhou W H, et al. Effects of fluorine on human health in high-fluorine areas of Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 919-929.
- [9] 郝启勇, 徐晓天, 张心彬, 等. 鲁西北阳谷地区浅层高氟地下水化学特征及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2020, 42(5): 668-677.
Hao Q Y, Xu X T, Zhang X B, et al. Chemical characteristics and genesis of shallow high-fluorine groundwater in Yanggu area of Northwest Lubei[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2020, 42(5): 668-677.
- [10] 李清彩, 赵庆令, 安茂国, 等. 山东单县浅层高氟高碘地下水的水化学特征及成因分析[J]. 中国环境监测, 2022, 38(5): 134-143.
Li Q C, Zhao Q L, An M G, et al. Hydrochemical characteristics and genesis analysis of shallow high fluoride and high iodine groundwater in Shandong County[J]. *China Environmental Monitoring*, 2022, 38(5): 134-143.
- [11] 董维红, 孟莹, 王雨山, 等. 三江平原富锦地区浅层地

- 下水水化学特征及其形成作用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2017, 47(2): 542-553.
- Dong W H, Meng Y, Wang Y S, et al. Chemical characteristics and formation of shallow groundwater in Fujin area of Sanjiang Plain[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2017, 47(2): 542-553.
- [12] 李凤嫣, 蒋天宇, 余涛, 等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 793-807.
- Li F Y, Jiang T Y, Yu T, et al. Research progress on source and health risk assessment of fluorine in the environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 793-807.
- [13] 栾风娇, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆南部典型地区地下水中氟的分布特征及其富集因素分析[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1203-1211.
- Luan F J, Zhou J L, Zeng Y Y, et al. Distribution characteristics of fluorine in groundwater and analysis of enrichment factors in typical areas of Southern Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1203-1211.
- [14] 刘春华, 王威, 杨丽芝, 等. 山东省地下水氟富集规律及其驱动机制[J]. 地质学报, 2021, 95(6): 1962-1972.
- Liu C H, Wang W, Yang L Z, et al. Fluorine enrichment law and driving mechanism of groundwater in Shandong Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2021, 95(6): 1962-1972.
- [15] 吴艳飞, 李和学, 孙丹阳, 等. 华北平原超采区高氟地下水形成机理探究[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(3): 127-135.
- Wu Y F, Li H X, Sun D Y, et al. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29(3): 127-135.
- [16] 刘帅, 马雪梅, 刘志涛, 等. 鲁北平原高氟深层地下水的探究[J]. 山东国土资源, 2017, 33(6): 30-37.
- Liu S, Ma X M, Liu Z T, et al. Exploration of high fluorine deep groundwater in Lubei Plain[J]. Shandong Land and Resources, 2017, 33(6): 30-37.
- [17] 吴飞, 王曾祺, 童秀娟, 等. 我国典型地区浅层高碘地下水分布特征及其赋存环境[J]. 水资源与水工程学报, 2017, 28(2): 99-104.
- Wu F, Wang Z Q, Tong X J, et al. Distribution characteristics of shallow high-iodine groundwater and its storage environment in typical areas of China[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2017, 28(2): 99-104.
- [18] 韩术鑫, 张冲, 栾玲玉, 等. 东营市地下水碘化物的空间分布特征及影响分析[J]. 中国环境监测, 2018, 34(5): 68-74.
- Han S X, Zhang C, Luan L Y, et al. Spatial distribution characteristics and impact analysis of iodide in groundwater in Dongying City[J]. China Environmental Monitoring, 2018, 34(5): 68-74.
- [19] Li J X, Wang Y X, Xie X J, et al. Hydrogeochemistry of high iodine groundwater: A case study at the Datong Basin, Northern China[J]. Environmental Science-Processes & Impacts, 2013, 15(4): 848-859.
- [20] 薛肖斌, 李俊霞, 钱坤, 等. 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[J]. 地球科学, 2018, 43(3): 910-921.
- Xue X B, Li J X, Qian K, et al. Migration and enrichment of iodine in the primary iodine-rich groundwater system of North China Plain: A case study of Shijiazhuang—Hengshui—Cangzhou profile[J]. Geoscience, 2018, 43(3): 910-921.
- [21] 徐芬, 马腾, 石柳, 等. 内蒙古河套平原高碘地下水的水文地球化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(5): 8-15.
- Xu F, Ma T, Shi L, et al. Hydrogeochemical characteristics of high-iodine groundwater in Hetao Plain of Inner Mongolia[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2012, 39(5): 8-15.
- [22] Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. Journal of Hydrology, 2008, 353(3): 294-313.
- [23] Güler C, Thyne G, Mccray J, et al. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data[J]. Hydrogeology Journal, 2002, 10: 455-474.
- [24] Yidana S. Groundwater classification using multivariate statistical methods, Southern Ghana[J]. Journal of African Earth Sciences, 2010, 57(5): 455-469.
- [25] Yidana S, Yakubo B, Akabzaa T. Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Keta Basin, Ghana[J]. Journal of African Earth Sciences, 2010, 58(2): 220-234.
- [26] Davis J, Kent D. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1990, 23: 177-260.
- [27] Guo H, Wang Y. Hydrogeochemical processes in shallow Quaternary aquifers from the northern part of Datong Basin, China[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(1): 19-27.
- [28] Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, et al. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwater in India[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 221-228.
- [29] 刘圣锋, 高柏, 张海阳, 等. 海拉尔盆地地下水氟的分布特征及富集机理[J]. 干旱区资源与环境, 2021, 35(10): 169-177.
- Liu S F, Gao B, Zhang H Y, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of

- groundwater fluorine in Hailaer Basin[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021, 35(10): 169–177.
- [30] 吕晓力, 刘景涛, 朱亮, 等. 甘肃省秦王川盆地地下水氟富集特征及影响因素[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(3): 188–195.
Lyu X L, Liu J T, Zhu L, et al. Characteristics and influencing factors of fluorine enrichment in groundwater in Qinwangchuan Basin, Gansu Province[J]. *Journal of Arid Areas Resources and Environment*, 2020, 34(3): 188–195.
- [31] 张茂增. 黄土的活性氟与黄土中地下水含氟量[J]. *第四纪研究*, 1986(1): 28–32.
Zhang M Z. Active fluoride in loess and fluoride content in groundwater in loess[J]. *Quaternary Sciences*, 1986(1): 28–32.
- [32] 潘欢迎, 邹常健, 毕俊攀, 等. 新疆阿克苏典型山前洪积扇内高氟地下水的化学特征及氟富集机制[J]. *地质科技通报*, 2021, 40(3): 194–203.
Pan H Y, Zou C J, Bi J Q, et al. Chemical characteristics and fluorine enrichment mechanism of high-fluorine groundwater in a typical pre-mountain flood fan in Aksu, Xinjiang[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(3): 194–203.
- [33] Li J X, Wang Y X, Xie X J, et al. Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong Basin, Northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118: 77–89.
- [34] Wang Z, Guo H M, Xing S P, et al. Hydrogeochemical and geothermal controls on the formation of high fluoride groundwater[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126372.
- [35] 任宇, 曹文庚, 潘登, 等. 2010—2020年黄河下游河南典型灌区浅层地下水中砷和氟的演化特征及变化机制[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 846–859.
Ren Y, Cao W G, Pan D, et al. Evolutionary characteristics and change mechanism of arsenic and fluorine in shallow groundwater in typical irrigation areas of Henan in the lower reaches of the Yellow River from 2010 to 2020[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 846–859.
- [36] Guo Q, Wang Y, Ma T, et al. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 93(1): 1–12.
- [37] 张卓, 柳富田, 陈社明, 等. 滦河三角洲高氟地下水分布特征、形成机理及其开发利用建议[J/OL]. *中国地质* (2021-07-14) [2021-11-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210714.1640.002.html>.
- Zhang Z, Liu F T, Chen S M, et al. Distribution characteristics, formation mechanism and development and utilization suggestions of high fluoride groundwater in Luanhe River Delta[J/OL]. *Geology of China*: (2021-07-14) [2021-11-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210714.1640.002.html>.
- [38] 张杰, 周金龙, 乃尉华, 等. 叶尔羌河流域平原区高氟地下水成因分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(4): 100–106.
Zhang J, Zhou J L, Nai W H, et al. Analysis of the genesis of high fluoride groundwater in the plain area of Yarkand River Basin[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(4): 100–106.
- [39] Handa B. Geochemistry and genesis of fluoride containing groundwaters in India[J]. *Ground Water*, 1975, 13: 275–281.
- [40] 郭晓尉, 黄居梅, 翟丽屏, 等. 鲁西北平原高碘地区分布特征及碘盐覆盖率现状[J]. *中国地方病学杂志*, 2005, 24(5): 543–543.
Guo X W, Huang J M, Zhai L P, et al. Distribution characteristics and iodized salt coverage in the northwestern plain of Lubei[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2005, 24(5): 543–543.
- [41] 王焰新, 李俊霞, 谢先军. 高碘地下水成因与分布规律研究[J]. *地学前缘*, 2022, 29(3): 1–10.
Wang Y X, Li J X, Xie X J. Study on the origin and distribution of high iodine groundwater[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(3): 1–10.
- [42] Schlegel M L, Reiller P, Mercier-Bion F, et al. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy[J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(22): 5536–5551.
- [43] 王雨婷, 李俊霞, 薛肖斌, 等. 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[J]. *地球科学*, 2021, 46(1): 308–320.
Wang Y T, Li J X, Xue X B, et al. Similarities and differences between the main controlling factors of native high iodine groundwater in the North China Plain and the Datong Basin[J]. *Earth Science*, 2021, 46(1): 308–320.
- [44] Cao W G, Guo H M, Zhang Y L, et al. Controls of paleochannels on groundwater arsenic distribution in aquifers of alluvial plain in the Hetao Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 613-614(1): 958–968.