

李小盼, 聂国权, 苏春田, 等. 湖南新田岩溶地下水碘分布特征及其控制因素分析[J]. 中国岩溶, 2023, 42(4): 742-752.

DOI: 10.11932/karst2023y024

# 湖南新田岩溶地下水碘分布特征及其控制因素分析

李小盼<sup>1,2</sup>, 聂国权<sup>1,2</sup>, 苏春田<sup>1,2</sup>, 潘晓东<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西 桂林 541004; 2. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西 平果 531406)

**摘 要:** 在湖南新田县部分岩溶区发现高碘地下水, 威胁着周边居民的饮水安全, 查明该区域地下水中碘的分布特征及其控制因素具有重要意义。采集新田县 66 组泉水样和 45 组井水样, 采用水化学图解法、主成分分析法和 GIS 技术, 分析了泉水和井水的水化学特征, 查明了地下水中碘的空间分布特征, 剖析了碘富集的主要控制因素。研究发现泉水与井水中碘含量分别为  $2.7\sim 92.8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $4.15\sim 3\ 861\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中, 53.3% 井水样品碘含量超过《水源性高碘地区和高碘病区的划定》(GB 19380-2016) 标准中的界定值  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。受沉积环境、pH、Eh 和地下水径流条件影响, 高碘地下水主要沿着一条 NE-SW 向的河谷分布, 从峰林谷地地区到地势低洼的河谷平原地带, 地下水碘含量整体随着径流条件变差呈现逐渐增加的趋势。海相沉积所形成的富碘富有机质地层是高碘地下水形成的地质基础, 发生有机质降解和竞争吸附的弱碱性偏还原环境是导致碘被释放到地下水中的主要因素; 此外, 水流滞缓的封闭地下水环境也是控制高碘地下水形成的重要因素。

**关键词:** 岩溶地下水; 碘; 空间分布; 主成分分析; 控制因素

中图分类号: P641.2 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2023)04-0742-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 0 引 言

碘是人体必需的微量元素之一, 缺乏与过量均会对人体造成影响<sup>[1-3]</sup>。自 1995 年国家实施食盐加碘国策以来, 碘缺乏问题已得到有效改善, 但部分地区碘摄入量过高的问题逐渐凸显。其中, 由水源性高碘引起的地方性甲状腺肿逐渐成为公众关注的热点。到 21 世纪初, 我国有 13 个省市的不同地区存在高碘地下水<sup>[4-5]</sup>, 从沿海地区到中部平原, 再到西北干旱内陆盆地, 均有高碘地下水分布<sup>[6]</sup>。高碘地下水的分布特征和成因广受关注。

碘多以痕量分散于岩石或者土壤中, 易与有机

质结合形成络合物, 富有机质的沉积环境可为高碘地下水的形成创造基础条件<sup>[7]</sup>。众多研究发现, 偏碱性、偏还原的地下水环境可以促进有机质上的碘被释放进入地下水中<sup>[8-9]</sup>。也有研究发现, 地下水径流条件对碘含量影响较大, 地形坡度平缓地区, 地下水流动缓慢, 蒸发浓缩作用强烈, 利于碘在地下水中的富集<sup>[10-11]</sup>。此外, 铁铝氧化物的还原性溶解<sup>[12]</sup>、有机质降解作用<sup>[13]</sup>、海侵作用<sup>[14]</sup>等也是控制高碘地下水形成的重要因素。但不同地区影响地下水碘含量的因素却不尽相同。与干旱内陆盆地、沿海地区等典型高碘地下水分布区相比, 气候特征和水文地质条件差异显著的西南岩溶区地下水中碘的空间分布特

基金项目: 广西自然科学基金项目(2022GXNSFBA035454); 中国地质调查项目(DD20160303、DD20190326)

第一作者简介: 李小盼(1989—), 女, 助理研究员, 从事岩溶水文地质环境地质研究。E-mail: lixiaopan@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 聂国权(1991—), 男, 助理研究员, 从事地质构造研究。E-mail: nieguoquan@mail.cgs.gov.cn。

收稿日期: 2022-10-12

征及其控制因素的研究比较匮乏。湖南新田县岩溶面积占全县总面积的 70% 以上<sup>[15-16]</sup>, 部分岩溶区域出现碘含量超出摄入量安全上限的高碘地下水, 危及居民饮水安全。本文选择该地区开展地下水碘的分布特征及其影响因素研究, 以期丰富对岩溶区高碘地下水成因机理的认识, 为安全饮水工程的实施和地方性碘病的预防提供科学依据。

## 1 研究区概况

新田县位于湖南省永州市东南部, 属于亚热带湿润季风气候, 气候温和, 多年平均降水量为 1 427.5 mm, 降雨多集中在 4—8 月; 多年平均蒸发量 1 471.8 mm, 与降水量相当。县内河流以新田河为主, 由日西河、日东河在县城南门外汇流而成。

研究区地势总体呈现北西高、南东低, 向东南倾斜的趋势, 以新田河河谷地带为地势最低区域。从北西至南东地貌类型分布大致为, 由 NE-SW 走向的浅变质岩中低山地貌、SN 走向的岩溶峰林谷地地貌逐渐过渡到岩溶丘陵-垄岗地貌, 最终变为岩溶河谷平原地貌。

研究区地层除下泥盆统、二叠系、三叠系、第三系普遍缺失外, 从寒武系到第四系均有出露。中上寒武统一志留系以浅变质的海相碎屑及泥质沉积为主, 主要分布于区内北部中低山区; 泥盆系—石炭系以浅海相碳酸盐类沉积为主, 次为陆相及滨海相碎屑沉积, 区内泥盆系分布广泛且相变大; 侏罗系—白垩系为陆相红色碎屑沉积。区内构造为东西向、南北向构造与新华夏系构造、北东向构造等多期构造的复合, 控制着研究区的水文地质条件以及岩溶的发育与分布。

研究区主要含水岩组为碳酸盐岩裂隙溶洞含水岩组、碳酸盐岩夹碎屑岩溶洞裂隙含水岩组、碎屑岩类含水岩组、浅变质岩和岩浆岩风化裂隙含水岩组(图 1)。受地层岩性、地质构造以及地形地貌影响, 不同类型地下水的径流排泄条件不同。西部碳酸盐岩溶洞裂隙水因地形和水力坡度变化较大, 表层岩溶带水流易形成近源排泄, 相当部分水会再次入渗进入下部岩溶含水层。碳酸盐岩夹碎屑岩溶洞裂隙水分布于县城北东至南东一带, 主要出露地层为泥盆系余田桥组(D<sub>3s</sub>), 地下水因地势平缓而水流缓慢, 以局部近源排泄为主。北部裂隙水在径流途

中同时接受降水的补给, 于溪沟或低洼地带排泄, 泉水出露较少。

## 2 样品采集与测试分析

为了查明新田岩溶地下水碘的空间分布特征及其控制因素, 在新田县岩溶地区开展了野外调查和系统的采样工作, 共采集地下水样品 111 组, 其中, 泉水样 66 组, 井水样 45 组, 井水及部分泉水均为当地村民家庭饮用水, 采样点位置分布见图 1。采样瓶为洗净的聚乙烯瓶, 取样前需用待取水冲洗三遍。每组样品包含两瓶 500 mL 和一瓶 100 mL, 分别用于水化学常规阴阳离子分析与碘的测定。

水温、pH、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)等指标利用美国的 In-suit 仪器现场测试, 碱度在取样 24 小时内通过酸碱中和滴定法测得。阴离子 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等用离子色谱法测定(IC); 阳离子 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等用 IRIS Intrepid II XSP 型 ICP-AES 测定; 碘离子(I<sup>-</sup>)采用 ICAPQ 型 ICP-MS 测定。以上分析均在自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。

## 3 地下水碘的分布特征

### 3.1 区域水化学组成特征

新田县 111 组岩溶地下水样品的各项水化学指标统计分析表见表 1, 结果显示: 地下水 pH 值为 6.74~8.91, 均值为 7.25, 属近中性偏弱碱性水; TDS 含量为 136.91~732.81 mg·L<sup>-1</sup>, 均值 334.20 mg·L<sup>-1</sup>, 总硬度为 65.56~612.20 mg·L<sup>-1</sup>, 均值 271.70 mg·L<sup>-1</sup>, 为低矿化淡水。地下水中除 pH 变异系数小于 0.1 外, 其他离子变异系数均大于 0.1, 尤其 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等离子浓度变异系数大于 1, 具有强变异性。岩溶地下水氧化还原电位(Eh)变化范围为 -96.2~123.9 mV, 均值为 47.8 mV, 部分地下水呈偏还原环境。

从 Piper 三线图可知(图 2), 地下水主要阳离子为 Ca<sup>2+</sup>, 含量为 14.85~159.42 mg·L<sup>-1</sup>, 均值为 89.99 mg·L<sup>-1</sup>, 占阳离子总量的 74.0%, 其次是 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>; 主要阴离子为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 含量为 132.50~630.30 mg·L<sup>-1</sup>, 均值为 316.55 mg·L<sup>-1</sup>, 占阴离子总量的 85.8%, Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量较低。泉水与井水水化学组成差异较大, 泉水

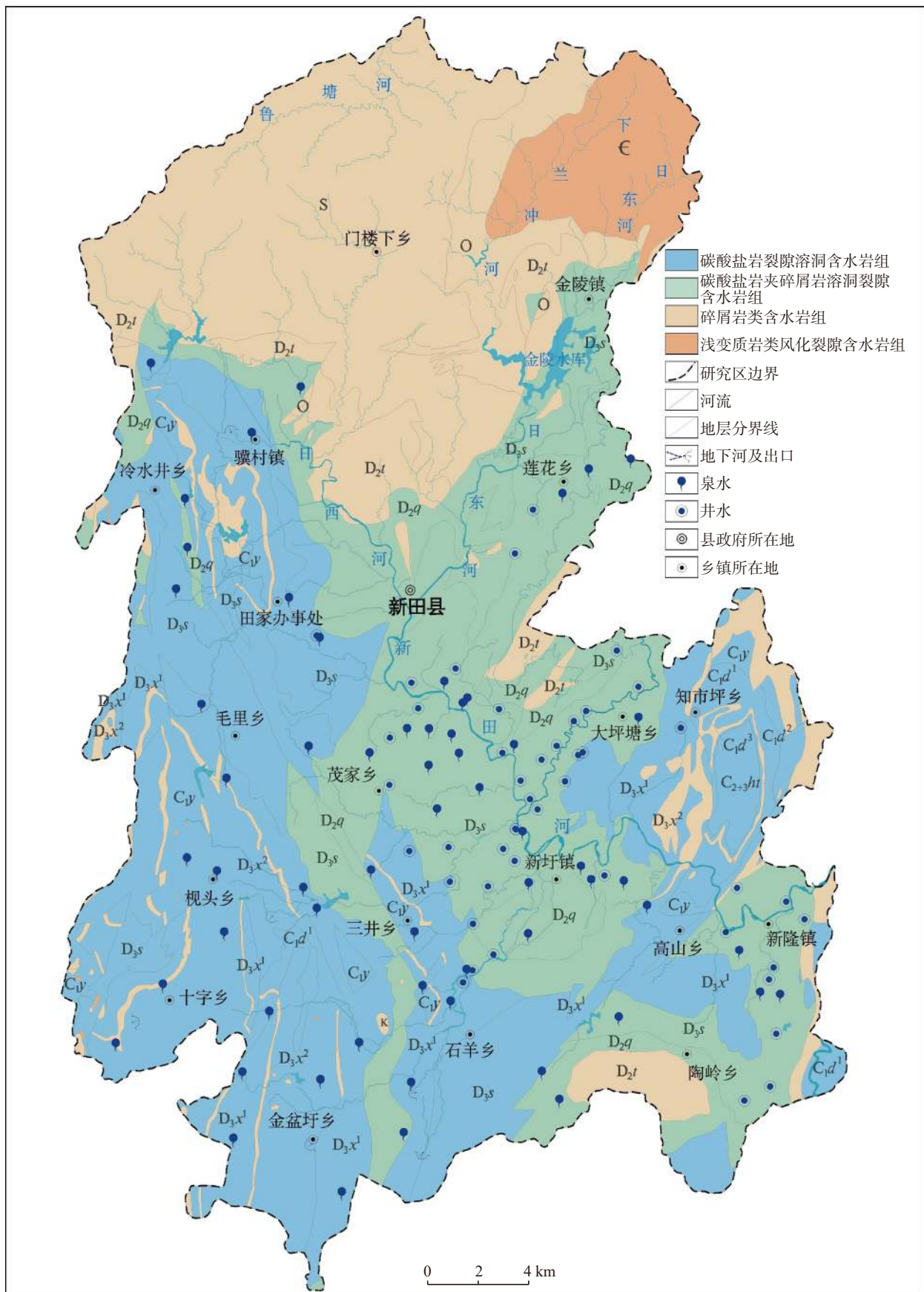


图 1 新田含水岩组与取样点分布图

Fig. 1 Distribution of the Xintian water-bearing rock formation and sampling points



表 1 研究区地下水样品水化学分析统计表  
Table 1 Hydrochemical analysis of groundwater samples in the study area

参数	单位	最小值	最大值	平均值	中间值	标准差	变异系数
TDS	mg·L <sup>-1</sup>	136.91	732.81	334.20	322.52	118.05	0.35
总硬度	mg·L <sup>-1</sup>	65.56	612.20	271.70	254.13	88.49	0.33
Eh	mV	-96.2	123.9	47.8	64.5	50.13	1.05
pH		6.74	8.91	7.25	7.23	0.29	0.04
K <sup>+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.06	24.00	2.11	1.13	3.44	1.63
Na <sup>+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.28	219.72	15.61	2.29	34.76	2.23
Ca <sup>2+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	14.85	159.42	89.99	85.23	28.09	0.31
Mg <sup>2+</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.94	59.05	11.40	4.94	13.39	1.17
Cl <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	1.30	93.32	11.69	6.36	14.95	1.28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	4.89	236.34	25.48	16.17	27.02	1.06
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	132.50	630.30	316.55	297.19	97.99	0.31
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	1.78	91.12	11.76	5.51	17.02	1.45
NO <sub>2</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	<0.002	8.650	0.290	<0.002	1.31	4.58
F <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.04	3.50	0.35	0.16	0.55	1.58
TFe	mg·L <sup>-1</sup>	<0.003	1.260	0.140	0.061	0.22	1.62
Γ	ug·L <sup>-1</sup>	2.7	3 861.0	116.7	12.5	401.83	3.44
COD <sub>Mn</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	<0.50	2.29	0.53	0.54	0.53	1.00
游离CO <sub>2</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	1.06	12.67	4.73	4.51	2.51	0.53
Sr <sup>2+</sup>	ug·L <sup>-1</sup>	2.9	8 465.0	1 002.2	195.0	1 811.83	1.81

中 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 占绝对优势, 水化学类型以 HCO<sub>3</sub>-Ca 为主, 井水中 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量随着地下水中碘浓度的增加明显增加, 水化学类型变得复杂, 在 Piper 三线图中分布比较分散。说明泉水和井水在径流过程中发生了不同的水文地球化学过程。

根据表 1 可知, 研究区地下水样品的 Γ 浓度变化很大, 为 2.7~3 861.0 μg·L<sup>-1</sup>, 平均值为 116.7 μg·L<sup>-1</sup>, 中间值为 12.5 μg·L<sup>-1</sup>, 111 组地下水样品中有 24 组碘含量超过我国饮用水的标准限定值 100 μg·L<sup>-1</sup>, 且全部为井水样品, 超过 50% 的井水样品为高碘地下水, 其中 9 组样品碘含量超过 300 μg·L<sup>-1</sup>, 为超高碘地下水。与井水相比, 66 组泉水样品碘含量相对较低, 变化范围为 2.7~92.8 μg·L<sup>-1</sup>, 平均值为 11.9 μg·L<sup>-1</sup>, 中间值为 5.4 μg·L<sup>-1</sup> (图 3), 普遍为缺碘地下水, 以泉水为饮用水源居民需注意补碘, 食用加碘食盐。从图 2 可看出地下水样品中碘含量与主要阴阳离子的关系, 从低 Na<sup>+</sup>、高 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 地下水到高 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 地下水区域, 整体对应地下水碘含量为 <100 μg·L<sup>-1</sup>、100~300 μg·L<sup>-1</sup>、>300 μg·L<sup>-1</sup>。

### 3.2 地下水中碘分布特征

根据新田岩溶地下水中碘浓度(单位: μg·L<sup>-1</sup>), 将

其分为四个等级: [0, 10](缺碘地下水)、(10, 100](适碘地下水)、(100, 300](高碘地下水)、>300(超高碘地下水)。从地下水碘含量分布图(图 3)可看出, 地下水碘含量空间分布呈现一定分带性, 从峰林谷地区到丘陵-垄岗区, 再到地势平坦低洼的河谷平原地带, 地下水中碘含量整体呈现逐渐增大的趋势。缺碘地下水主要分布在研究区西北部、西部、以及南部的峰林山区及其与岩溶谷地的过渡地带, 占取样点总量的 48.7%, 且以泉水取样点为主; 适碘地下水主要分布于研究区中部至中南部丘陵-垄岗区以及新田河河谷附近, 占取样点总量 29.7%。高碘地下水、超高碘地下水大部分集中分布在一条 NE-SW 向河流的河谷地带, 占取样点总量的 21.6%, 且全部为井水。

### 3.3 水化学影响因子分析

因子分析是通过对变量降维处理, 提取几个主因子来反映变量或样品数据所反映的信息, 明确每个水化学主因子与碘离子的关系和识别主要的水文地球化学过程<sup>[17]</sup>。选择研究区 14 项指标对泉水、井水水样进行因子分析, 采用主成分分析法, 按照特征值大于 1 的原则分别提取 3 个公因子(F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub>)和 4 个公因子(F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub>、F<sub>4</sub>)。泉水、井水的累积方差

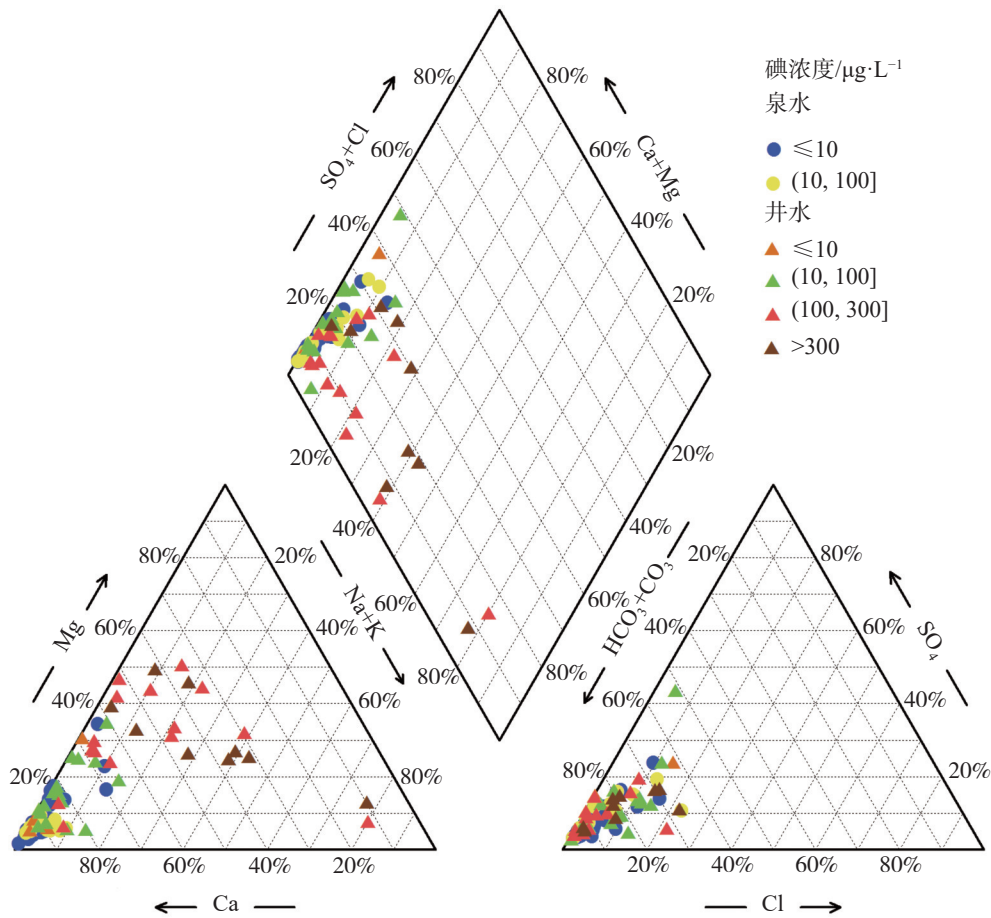


图2 新田地下水 Piper 三线图

Fig. 2 Three-line diagram of the Xintian groundwater pipeline

贡献率分别为 77.5%、80.9%，能够反映原始数据的主体信息。

泉水中  $F_1$  贡献率为 48.2%，因子载荷较高的指标为 TDS、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ，且与  $F_1$  呈正相关，指示人类活动对泉水的影响。

$F_2$  贡献率为 20.1%，因子载荷较高的指标为 TDS、TH、pH、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ，指示水-岩相互作用。其中，除了 pH 外，其他指标均与  $F_2$  呈正相关，反映了碳酸盐岩溶解对岩溶地下水化学组分的影响。

$F_3$  贡献率为 9.2%，因子载荷较高的指标为  $\text{F}^-$ 、 $\text{I}^-$ ，与其他水化学指标的相关性较小，在前人研究结果的基础上<sup>[18]</sup>，推测泉水中碘含量可能受地下水动力条件控制。

与泉水不同，井水中  $F_1$  贡献率为 33.4%，因子载荷较高的指标为 pH、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{I}^-$ ， $\text{I}^-$  含量除与  $\text{Ca}^{2+}$  含量呈显著负相关外，与其他离子含量均呈显著正相关关系，认为因子  $F_1$  指示影响高碘地下水形成的主要因素。

$F_2$  贡献率为 25.7%，因子载荷较高的指标为 TDS、TH、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ，均与  $F_2$  呈正相关关系，指示水-岩相互作用。

$F_3$  贡献率为 13.5%，因子载荷较高的指标为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ，反映二者可能具有相似的物质来源； $F_4$  贡献率为 8.3%，因子载荷较高的指标为  $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ ，指示农业活动亦对井水造成污染。

## 4 地下水碘富集的控制因素

### 4.1 沉积环境对碘富集的控制作用

研究区泥盆系上统余田桥组( $D_3s$ )为一套浅海相碳酸盐类沉积夹陆相及滨海相碎屑沉积，岩性以泥灰岩为主，夹泥(页)岩、泥岩、泥质灰岩，局部地段呈薄层互层状分布；石炭系岩关阶组( $C_1y$ )、泥盆系锡矿山组下段( $D_3x^1$ )、泥盆系棋子桥组( $D_2q$ )等均以浅海相碳酸盐类沉积为主，岩性主要为灰岩、白云岩、白云质灰岩<sup>[19]</sup>。通过分析不同地层岩石矿物成分发

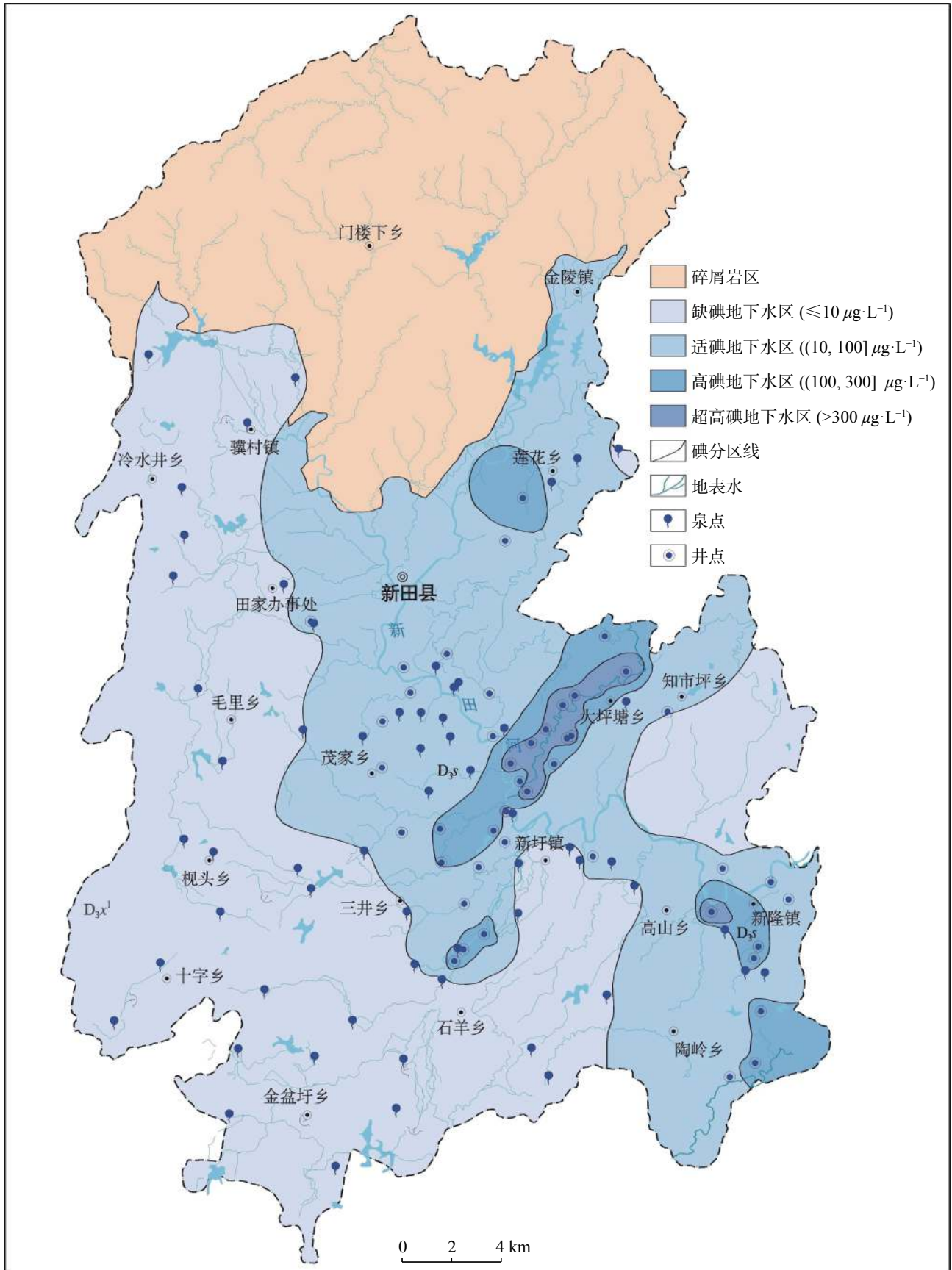


图 3 地下水碘含量分布图

Fig. 3 Distribution of the groundwater iodine content

现,灰岩、白云岩中成分以方解石、白云石为主,黏土矿物与生物屑含量均是微量;D<sub>3s</sub>泥灰岩中黏土矿物含量较高,生物屑含量大于18%。这些生物体死亡前,受生物化学作用影响体内富集碘,后随着黏土一起沉积于地层中,逐渐形成富碘富有机质的泥灰岩地层。从图3可看出,研究区24组高碘地下水样全部分布于D<sub>3s</sub>地层中,C<sub>1y</sub>、D<sub>3x</sub><sup>1</sup>、D<sub>2q</sub>等地层则以缺碘水、适碘水为主。初步分析认为,高碘地下水中的碘主要来源于余田桥组富碘有机质的泥灰岩地层,其它地层中碘含量相对较低。

相关研究表明,高碘地下水的形成与富含有机质

的地层密切相关<sup>[20]</sup>。有机质吸附碘的能力较强<sup>[8]</sup>,微生物降解作用使得赋存于有机质上的碘被释放迁移进入到地下水中,促进碘在地下水中的富集<sup>[13]</sup>。微生物降解有机质产生的CO<sub>2</sub>最终以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主要存在形式,因而地下水中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度可以反映有机质的生物降解程度<sup>[21-22]</sup>。由主成分分析(表2)和图4可知,地下水中的I<sup>-</sup>与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>呈显著正相关关系,碘含量整体随着HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的增加而增大,表明泥灰岩地层中的有机质发生了生物降解作用,随着地下水中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量增加,有机质的生物降解作用也在增强,且HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>会与I<sup>-</sup>产生竞争吸附,导致地下水中碘含量增加。

表2 新田岩溶地下水旋转因子载荷矩阵

Table 2 Rotation factor loading matrix of Xintian karst groundwater

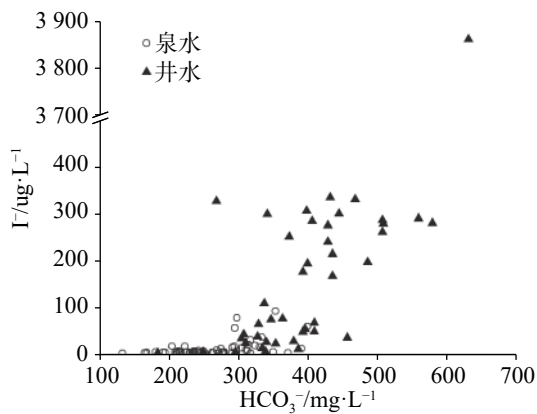
因子	泉水			井水			
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>
TDS	<b>0.648</b>	<b>0.729</b>	0.180	0.348	<b>0.855</b>	0.261	0.237
TH	0.444	<b>0.857</b>	0.085	-0.647	<b>0.697</b>	0.228	0.010
pH	-0.062	<b>-0.723</b>	-0.119	<b>0.764</b>	-0.092	0.102	-0.047
K <sup>+</sup>	<b>0.821</b>	0.011	0.179	-0.025	0.136	-0.001	<b>0.887</b>
Na <sup>+</sup>	<b>0.689</b>	0.282	0.450	<b>0.950</b>	0.139	0.084	0.026
Ca <sup>2+</sup>	0.291	<b>0.901</b>	0.130	<b>-0.739</b>	<b>0.527</b>	-0.364	0.075
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.545</b>	0.116	-0.100	-0.004	0.381	<b>0.880</b>	-0.091
Cl <sup>-</sup>	<b>0.842</b>	0.171	0.194	-0.071	<b>0.747</b>	0.022	0.117
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.740</b>	0.277	0.435	-0.039	<b>0.545</b>	0.335	0.373
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.071	<b>0.960</b>	0.023	<b>0.534</b>	<b>0.606</b>	0.321	-0.260
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.904</b>	-0.010	-0.031	-0.121	0.114	-0.170	<b>0.882</b>
F <sup>-</sup>	0.380	-0.017	<b>0.809</b>	<b>0.844</b>	-0.015	0.169	-0.034
I <sup>-</sup>	-0.043	0.466	<b>0.789</b>	<b>0.829</b>	0.191	-0.116	-0.135
Sr <sup>2+</sup>	-0.263	<b>0.695</b>	0.409	0.217	0.064	<b>0.908</b>	-0.077
特征值	6.749	2.813	1.292	4.675	3.603	1.892	1.156
贡献率/%	48.2	20.1	9.2	33.4	25.7	13.5	8.3
累计方差贡献率/%	48.2	68.3	77.5	33.4	59.1	72.6	80.9

#### 4.2 地下水径流条件对碘富集的影响

从前述地下水碘含量分布特征可看出,碘的分布在一定程度上受地下水径流条件控制<sup>[7,23]</sup>。地下水的径流强度与地形坡度呈正相关,地形坡度越大,地下水径流条件越好,碘越容易流失,反之,碘易在地下水中富集。从图3可看出:①缺碘地下水分布区为地下水补给—径流区,地形起伏较大,水力坡度也大,表层岩溶带地下水流迅速,接受降雨入渗补给后近源排泄,地下水循环交替能力较强,利于碘的迁移,且地下水流经地层中碘含量较低,导致地下水中碘

含量较贫乏;②地下水碘适宜区为地下水径流—排泄区,地形起伏相对较小,水力坡度变小,地下水径流速度变缓,从灰岩地层流经部分富碘泥灰岩地层,使得碘含量相对升高,但由于地下水排泄条件较通畅,多形成局部循环的小系统,循环路径较短,不利于碘的富集,因而地下水中碘含量升高但并未超标;③高碘地下水分布区位于地下水排泄区,也是富碘富有机质地层分布区,地势平坦,地下水径流滞缓,水循环交替极其缓慢,利于碘的富集,另一方面,呈互层状分布的富碘地层创造了相对封闭的地下水环境,



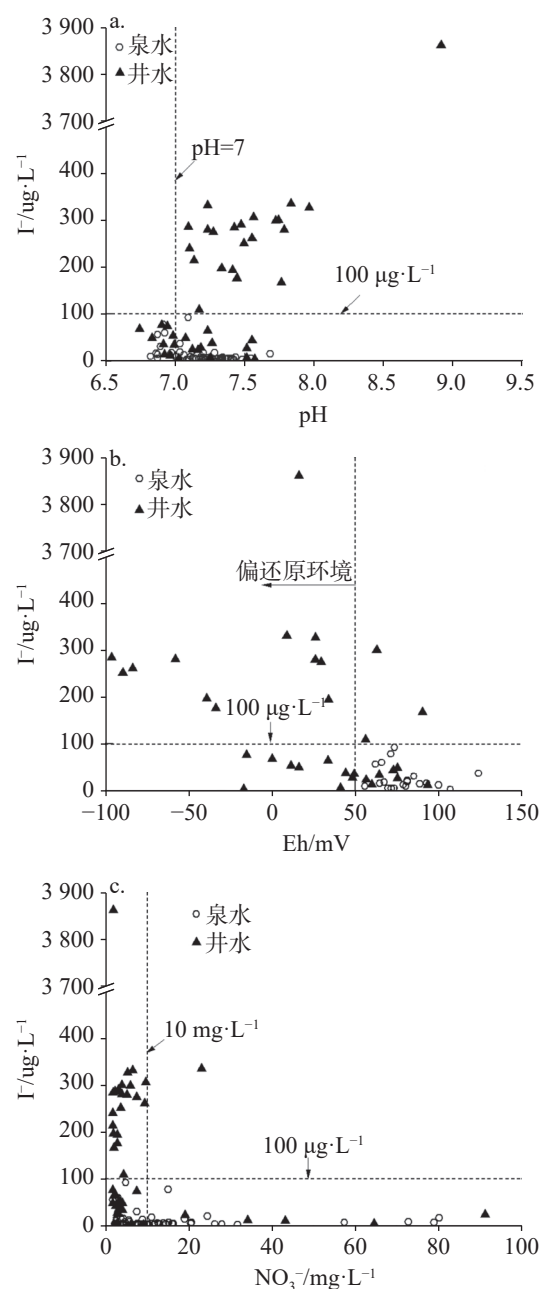
图4 地下水中碘含量与 $\text{HCO}_3^-$ 关系图Fig. 4 Relationship between the iodine content in groundwater and  $\text{HCO}_3^-$ 

地下水滞留于此,也是高碘地下水形成的重要原因。综合也说明从补给区、径流区到排泄区,沿地下水径流方向水文地球化学过程发生变化,含水层环境向着利于碘迁移富集的方向转变。

#### 4.3 水化学环境对碘富集的影响

地下水碘含量与其赋存的水文地球化学环境密切相关<sup>[13,24]</sup>。据研究区水化学成分分析,高碘水与超高碘水的 pH 值为 7.09~8.91,均值为 7.52,具有岩溶区典型的偏弱碱性特点;缺碘水与适碘水的 pH 值为 6.74~7.68,均值为 7.18,明显小于高碘水与超高碘水。由地下水中碘含量与 pH 的关系(图 5(a))可看出,井水中碘含量具有随着 pH 值升高逐渐增加的趋势,表明岩溶区弱碱性的地下水环境有利于碘的迁移富集。一方面,在弱碱性的岩溶地下水环境中,有机质优先吸附  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  与  $\text{I}^-$  竞争吸附导致碘被释放至地下水中<sup>[25]</sup>,另一方面,碱性环境会增强有机质表面电负性,降低有机质对碘离子的吸附,进一步促进碘在地下水中的富集<sup>[26]</sup>。

研究区泉水 Eh 值为 55.8~123.9 mV,井水中缺碘水与适碘水的 Eh 值为 -16.9~96.3 mV,二者均为偏氧化的地下水环境;高碘水、超高碘水的 Eh 值范围为 -96.2~90.3 mV,均值为 -6.4 mV,为偏还原的地下水环境(图 5(b))。低浓度  $\text{NO}_3^-$  可以指示地下水处于还原环境<sup>[27]</sup>。通过图 5(c)可看出,相较于缺碘水与适碘水,高碘地下水的  $\text{NO}_3^-$  浓度较低,普遍小于  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,进一步说明高碘地下水处于还原环境。图 5(b)显示井水碘含量与 Eh 值整体呈负相关关系,表明还原条件有利于碘的富集,与前人研究结果一

图5 地下水中碘含量与pH(a)、Eh(b)、 $\text{NO}_3^-$ (c)关系图Fig. 5 Relationship between the iodine content in groundwater and pH (a), Eh (b) and  $\text{NO}_3^-$  (c)

致<sup>[28]</sup>。在封闭的偏还原环境中,泥灰岩地层中的有机质优先被微生物利用降解<sup>[6,29]</sup>,同时会将赋存其上的碘释放至地下水中,导致地下水中碘含量升高,形成高碘地下水。

## 5 结论

(1)湖南新田岩溶地下水包括井水与泉水,泉水中碘含量范围为  $2.7\sim 92.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,井水碘含量范围为



4.2~3 861.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 碘浓度超过 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的高碘地下水全部为井水;

(2) 地下水中碘含量的空间分布呈现一定的分带性, 高碘地下水主要沿一条北东—南西向的河谷分布, 从峰林谷地到地势低洼的河谷平原地带, 地下水中碘含量整体呈现逐渐增大的趋势。缺碘水与适碘水的水化学类型以  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型水为主, 高碘水与超高碘水以  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$  型水为主;

(3) 地下水中碘含量主要受沉积环境、弱碱性偏还原的地下水环境以及地下水径流条件等因素影响。海相沉积形成的富碘富有机质泥灰岩含水层, 在弱碱性封闭偏还原环境中, 发生有机质微生物降解和  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$  与  $\text{I}^-$  的竞争吸附作用, 伴随着有机质吸附碘能力的降低, 使得吸附态碘被释放进入地下水中, 增加地下水中碘含量; 在河谷地带, 受地下水径流滞缓影响, 进一步促进高碘地下水的形成。

## 参考文献

- [1] Velasco I, Bath SC, Rayman MP. Iodine as essential nutrient during the first 1,000 days of life[J]. *Nutrients*, 2018, 10(3): 290.
- [2] 崔生. 碘过量来源及非甲状腺损伤作用研究进展[J]. 中国地方病防治杂志, 2021, 36(1): 23-25.  
CUI Sheng. Research progress on sources of iodine excess and non-thyroid injury effects[J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Diseases*, 2021, 36(1): 23-25.
- [3] 张万起, 陈艳婷. 碘过量对人体健康的影响[J]. *中华地方病学杂志*, 2016, 35(6): 449-455.  
ZHANG Wanqi, CHEN Yanting. Iodine excess and its effects on human health[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2016, 35(6): 449-455.
- [4] 申红梅. 中国水源性高碘危害防治与实践[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2019.
- [5] 张二勇, 张福存, 钱永, 叶念军, 龚建师, 王雨山. 中国典型地区高碘地下水分布特征及启示[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 797-802.  
ZHANG Eryong, ZHANG Fucun, QIAN Yong, YE Nianjun, GONG Jianshi, WANG Yushan. The distribution of high iodine groundwater in typical areas of China and its inspiration[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 797-802.
- [6] 薛江凯, 邓娅敏, 杜尧, 罗义鹏, 程一涵. 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[J]. *地球科学*, 2021, 46(11): 4140-4149.  
XUE Jiangkai, DENG Yamin, DU Yao, LUO Yipeng, CHENG Yihan. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) in shallow aquifer along middle reach of Yangtze River and its implications for iodine enrichment[J]. *Earth Science*, 2021, 46(11): 4140-4149.
- [7] Zhang Y, Chen L, Cao S, Tian X, Hu S, Mi X, Wu Y. Iodine enrichment and the underlying mechanism in deep groundwater in the Cangzhou region, North China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 28(9): 10552-10563.
- [8] 吴飞, 王曾祺, 童秀娟, 段磊. 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 Fei, WANG Zengqi, TONG Xiujuan, DUAN Lei. The distribution characteristics and storage environments of rich iodine in shallow groundwater of typical areas in China[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2017, 28(2): 99-104.
- [9] Xue X, Li J, Xie X, Wang Y, Tian X, Chi X, Wang Y. Effects of depositional environment and organic matter degradation on the enrichment and mobilization of iodine in the groundwater of the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 50-62.
- [10] Duan L, Wang W, Sun Y, Zhang C, Sun Y. Hydrogeochemical characteristics and health effects of iodine in groundwater in Wei river basin[J]. *Exposure and Health*, 2020, 12(3): 369-383.
- [11] 徐芬, 马腾, 石柳, 董一慧, 刘林, 钟秀, 王妍妍. 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 Fen, MA Teng, SHI Liu, DONG Yihui, LIU Lin, ZHONG Xiu, WANG Yanyan. Hydrogeochemical characteristics of high iodine groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2012, 39(5): 8-15.
- [12] 王妍妍, 马腾, 董一慧, 徐芬, 闫雅妮, 刘林. 内陆盆地区高碘地下水的成因分析: 以内蒙古河套平原杭锦后旗为例[J]. *地学前缘*, 2014, 21(4): 66-73.  
WANG Yanyan, MA Teng, DONG Yihui, XU Fen, YAN Yani, LIU Lin. The formation of inland-high-iodine groundwater: A case study in Hangjinhouqi, Hetao Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(4): 66-73.
- [13] Li J X, Zhou H, Wang Y, Xie X, Qian K. Sorption and speciation of iodine in groundwater system: The roles of organic matter and organic-mineral complexes[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 201: 39-47.
- [14] 张媛静, 张玉玺, 向小平, 孙继朝, 李亚松. 沧州地区地下水碘分布特征及其成因浅析[J]. *地学前缘*, 2014, 21(4): 59-65.  
ZHANG Yuanjing, ZHANG Yuxi, XIANG Xiaoping, SUN Jichao, LI Yasong. Distribution characteristics and cause analysis of iodine in groundwater of Cangzhou region[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(4): 59-65.
- [15] 苏春田, 黄晨晖, 邹胜章, 谢代兴, 赵光帅, 唐建生, 罗飞, 杨杨. 新田县地下水镉富集环境及来源分析[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 678-683.  
SU Chuntian, HUANG Chenhui, ZOU Shengzhang, XIE Daixing, ZHAO Guangshuai, TANG Jiansheng, LUO Fei, YANG

- Yang. Enrichment environment and sources of strontium of groundwater in Xintian county, Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 678-683.
- [16] 赵光帅, 苏春田, 潘晓东, 谢代兴, 罗飞, 杨杨, 巴俊杰, 李小盼, 毕奔腾. 湖南新田锶矿泉水地球化学分带特征分析[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(6): 858-866.
- ZHAO Guangshuai, SU Chuntian, PAN Xiaodong, XIE Daixing, LUO Fei, YANG Yang, BA Junjie, LI Xiaopan, BI Benteng. Hydrogeochemical zoning characteristics of the strontium mineral spring in Xintian county, Hunan Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(6): 858-866.
- [17] 卢丽, 王喆, 裴建国, 杜毓超, 林永生, 樊连杰. 红水河中上游流域岩溶地下水水质影响因素的R型因子分析[J]. *中国岩溶*, 2015, 34(4): 415-419.
- LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo, DU Yuchao, LIN Yongsheng, FAN Lianjie. R-mode analysis for influencing factors of karst groundwater quality in middle and upper reaches of the Hongshuihe river[J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(4): 415-419.
- [18] Duan L, Wang W, Sun Y, Zhang C. Iodine in groundwater of the Guanzhong Basin, China: Sources and hydrogeochemical controls on its distribution[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(11): 970.
- [19] 周鑫, 王璨, 郑鹏飞, 姚腾飞, 巫政卿, 米茂生, 覃佐辉, 李杨. 湘南泥盆系碳酸盐岩区富锶饮用天然矿泉水成矿规律: 以新田县新圩矿泉水为例[J]. *中国岩溶*, 2022, 41(2): 197-209.
- ZHOU Xin, WANG Can, ZHENG Pengfei, YAO Tengfei, WU Zhengqing, MI Maosheng, QIN Zuohui, LI Yang. Metallogenic regularity of strontium-rich drinking natural mineral water in Devonian carbonate area in southern Hunan: Taking strontium-rich drinking mineral water in Xinxu town, Xintian county as an example[J]. *Carsologica Sinica*, 2022, 41(2): 197-209.
- [20] Hu Q H, Moran J E, Blackwood V. Geochemical cycling of iodine species in soils[M]//Preedy RV, Burrow NG, Watson R. *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, biochemical, pathological and therapeutic aspects*. Oxford: Academic Press, 2009: 93-95.
- [21] 孙英, 周金龙, 梁杏, 周殷竹, 曾妍妍, 林丽. 塔里木盆地南缘浅层高碘地下水的分布及成因: 以新疆民丰县平原区为例[J]. *地球科学*, 2021, 46(8): 2999-3011.
- SUN Ying, ZHOU Jinlong, LIANG Xing, ZHOU Yinzhuzhu, ZENG Yanyan, LIN Li. Distribution and genesis of shallow high-iodine groundwater in southern margin of Tarim Basin: A case study of plain area in Minfeng county, Xinjiang[J]. *Earth Science*, 2021, 46(8): 2999-3011.
- [22] 薛肖斌, 李俊霞, 钱坤, 谢先军. 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 Xiaobin, LI Junxia, QIAN Kun, XIE Xianjun. Spatial distribution and mobilization of iodine in groundwater system of North China Plain: Taking hydrogeological section from Shijiazhuang, Hengshui to Cangzhou as an example[J]. *Earth Science*, 2018, 43(3): 910-921.
- [23] 钱永, 张兆吉, 费宇红, 陈京生, 李亚松. 华北平原饮用地下水碘分布及碘盐分区供应探讨[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(1): 9-14.
- QIAN Yong, ZHANG Zhaoji, FEI Yuhong, CHEN Jingsheng, LI Yasong. Spatial distribution of iodine in underground drinking water and discussion on region-specific supply of iodized salt in the North China Plain[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, 30(1): 9-14.
- [24] 王雨婷, 李俊霞, 薛肖斌, 田小伟, 迟秀成. 华北平原与大同盆地原生高碘地下水赋存主控因素的同异[J]. *地球科学*, 2021, 46(1): 308-320.
- WANG Yuting, LI Junxia, XUE Xiaobin, TIAN Xiaowei, CHI Xiucheng. Similarities and differences of main controlling factors of natural high iodine groundwater between North China Plain and Datong basin[J]. *Earth Science*, 2021, 46(1): 308-320.
- [25] 周海玲, 苏春利, 李俊霞, 谢先军. 大同盆地沉积物REE分布特征及其对碘富集的指示[J]. *地球科学*, 2017, 42(2): 298-306.
- ZHOU Hailing, SU Chunli, LI Junxia, XIE Xianjun. Characteristics of rare earth elements in the sediments of the Datong basin and its indication to the iodine enrichment[J]. *Earth Science*, 2017, 42(2): 298-306.
- [26] 关林瑞, 钱坤, 李俊霞, 谢先军. 大同盆地地下水系统中碘迁移富集的生物标志物证据[J]. *地质科技情报*, 2019, 38(1): 235-242.
- GUAN Linrui, QIAN Kun, LI Junxia, XIE Xianjun. Mobilization and enrichment of iodine in groundwater from the Datong basin: Evidences from biomarker study[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(1): 235-242.
- [27] 韩颖, 张宏民, 张永峰, 张欣. 大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J]. *中国地质调查*, 2017, 4(1): 57-68.
- HAN Ying, ZHANG Hongmin, ZHANG Yongfeng, ZHANG Xin. Distribution regularity, origin and quality division of high arsenic, fluorine and iodine contents in groundwater in Datong basin[J]. *Geological Survey of China*, 2017, 4(1): 57-68.
- [28] Yuanjing Zhang, Yaoguo Wu, Jichao Sun, Sihai Hu, Yuxi Zhang, Xiaoping Xiang. Controls on the spatial distribution of iodine in groundwater in the Hebei Plain, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(17): 16702-16709.
- [29] 朱沉静, 李俊霞, 谢先军. 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[J]. *地球科学*, 2021, 46(12): 4480-4491.
- ZHU Chenjing, LI Junxia, XIE Xianjun. Carbon and sulfur isotopic features and its implications for iodine mobilization in groundwater system at Datong basin, Northern China[J]. *Earth Science*, 2021, 46(12): 4480-4491.

## Distribution characteristics of iodine in karst groundwater in Xintian county, Hunan Province and the analysis on the causes of high iodine

LI Xiaopan<sup>1,2</sup>, NIE Guoquan<sup>1,2</sup>, SU Chuntian<sup>1,2</sup>, PAN Xiaodong<sup>1,2</sup>

( 1. Institute of Karst Geology, CAGS/ Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR/International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Pingguo Guangxi, Karst Ecosystem, National Observation and Research Station, Pingguo, Guangxi 531406, China )

**Abstract** Iodine is one of the essential trace elements for human body, which maintains the growth and normal metabolism of the organism. Iodine deficiency or excess will have different degrees of impact on human health. A large field of strontium-rich mineral water was discovered in Xintian county, Hunan Province. However, the iodine content in some strontium-rich groundwater is abnormal, threatening the drinking water safety of local residents. Therefore, it is important to find out the distribution characteristics of iodine in groundwater and the controlling factors of the formation of high iodine groundwater so as to implement the project for the safety of drinking water and to prevent endemic iodine diseases in the study area.

In a hydrogeological survey, 66 groups of spring water samples and 45 groups of well water samples were collected in Xintian county to analyze their hydrochemical characteristics, identify the spatial distribution characteristics of iodine in groundwater and analyze the main factors controlling iodine content in groundwater by means of hydrochemical graphical method, principal component analysis and GIS technology. The results showed that the iodine concentration in spring water and well water ranged from 2.7 to 92.8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and 4.15 to 3,861  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively, with the respective median value of 5.4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and 168  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . It can be seen that all the groundwater with high iodine was well water, and 53.3% of well water samples had iodine concentration exceeding the permitted national standard of 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (GB 19380-2016). In contrast, the iodine content in spring water was relatively low, and the overall iodine-deficient groundwater was predominant. High iodine groundwater was mainly distributed along a river valley in the northeast-southwest direction. The iodine content in groundwater showed a gradual increase from the peak-forest valley to the plain area of low-lying river valley, and the hydrochemical type also changed from water with single  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  type to water with complex  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$  type, etc.

The marl stratum formed by marine sedimentation of Shetianqiao Formation is rich in iodine and organic matter, which provides good geological conditions for the enrichment of iodine in groundwater. The microbial degradation of organic matter occurs in the closed and partially reducible groundwater environment of the marl aquifer.  $\text{CO}_2$  generated by organic matter decomposition exists in groundwater mainly in the form of  $\text{HCO}_3^-$ , which will compete with  $\text{I}^-$  for adsorption. Meanwhile, the process of organic matter decomposition to form  $\text{HCO}_3^-$  is accompanied by the release and migration of iodine deposited on it, making the iodine content in the groundwater increases with the increase of  $\text{HCO}_3^-$  content. At the same time, the alkaline karst water environment can increase the electronegativity of organic matter surface to reduce the adsorption of iodine ions by organic matter.  $\text{OH}^-$  in groundwater also competes with  $\text{I}^-$  for adsorption, which accelerates the release and migration of adsorbed iodine into groundwater, and hence increases the iodine content. The distribution area of high iodine groundwater is located in a groundwater discharge area. It is also an area distributed with strata rich in iodine and organic matter. In this area, the sluggish groundwater flow due to flat topography, together with a relatively closed groundwater environment, further facilitates the enrichment of iodine. The strata rich in iodine and organic matter formed by marine sediments, closed and partial reduction chemical environment with karst water of weak alkalinity and sluggish groundwater runoff are the main factors controlling the formation of high iodine groundwater in the study area.

**Key words** karst groundwater, iodine, spatial distribution, principal component analysis, controlling factors

(编辑 张玲 杨杨)