

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 Yu, CAO Wen-geng, PAN Deng, et al. Evolution Characteristics and Change Mechanism of Arsenic and Fluorine in Shallow Groundwater from a Typical Irrigation Area in the Lower Reaches of the Yellow River (Henan) in 2010—2020[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 846 - 859.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110090143】

## 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

任宇<sup>1,2</sup>, 曹文庚<sup>1,2\*</sup>, 潘登<sup>3</sup>, 王帅<sup>3</sup>, 李泽岩<sup>1,2</sup>, 李谨丞<sup>1,4</sup>

1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;
2. 河北沧州平原区地下水与地面沉降国家野外科学观测研究站, 河北 石家庄 050061;
3. 河南省自然资源监测院, 河南 郑州 450016;
4. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

**摘要:**黄河下游典型灌区河南段是豫北平原重要的农业种植区。该地区浅层水质整体较差,因常用于作物灌溉或家畜饮用,会对人体健康产生风险,因此对该地区地下水中砷与氟浓度变化特征和机制的研究将有助于提高对该地区地下水污染的认识水平。本文基于2010年和2020年在灌区范围内采集的327组浅层地下水样品,研究区内地下水砷和氟分布情况,并在此基础上对比研究十年间灌区浅层地下水中砷、氟的演化特征,探索分析砷与氟浓度及空间变化机制。研究结果表明:该地区浅层地下水中存在砷与氟超标问题,2020年浅层地下水中高砷(砷浓度大于 $10\mu\text{g/L}$ )和高氟(氟浓度大于 $1\text{mg/L}$ )的样品数量分别占总数的26.1%和26.06%。高砷水分布在太行山前洼地与黄河冲积平原等泥沙互层结构的沉积环境中,还原性较强,同时地下水径流不畅,较强的阳离子交换作用使得其所处环境中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度较高。近十年间砷浓度增加的水样占总数31.8%,砷浓度减少的水样占36.7%。砷浓度的增长(减少)是地下水还原性增强(减弱)使得锰氧化物溶解释放(吸附)导致。近十年间不同地区农业灌溉和水源置换等用水方式导致水位变化是引起砷浓度变化的潜在因素。高氟水主要分布在河南新乡与濮阳的黄河沿线,氟离子浓度受到沉积物中萤石等钙质矿物溶解影响,使得高氟地下水出现在低钙环境中。近十年间研究区中氟离子浓度减少的占总数60.2%,氟离子浓度增加的占32.1%,整体变化趋势向好,但是高氟区中氟离子浓度继续增加。氟浓度的变化同样受到 $\text{Ca}^{2+}$ 变化影响,在 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度降低(升高)时氟浓度进一步升高(降低)。地下水中氟升高地区分布在黄河沿线,因此受到黄河水补给影响较大,地下水径流条件较好,阳离子交换作用减弱,使得 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度降低,此时地下水中砷浓度受到环境影响而降低,因此研究区氟增加地区中砷与氟的分布和演化呈现反向关系。

**关键词:**黄河下游; 浅层地下水; 砷; 氟; 原子荧光光谱法; 离子色谱法; 水质演化

**要点:**

- (1) 高砷地下水中还原性较强,同时阳离子交换作用造成 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增加。
- (2) 氟浓度变化主要受到萤石等矿物溶解限制,氟增加主要分布于 $\text{Ca}^{2+}$ 减少地下水中。
- (3) 地下水中氟增加地区受到黄河地表水补给影响径流条件较好,促进砷在水中的浓度减少。

**中图分类号:** O657.31; X820.4 **文献标识码:** A

收稿日期: 2021-10-09; 修回日期: 2021-11-06; 接受日期: 2021-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972262); 河北自然科学基金优秀青年科学基金项目(D2020504032); 中央环保项目“黄河中下游流域地下水污染防治”(H2020419900S1-00001)

第一作者: 任宇, 硕士, 研究实习员, 主要从事水文地质研究。E-mail: 925666311@qq.com。

通信作者: 曹文庚, 博士, 副研究员, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn。

长期饮用高砷、高氟水会引发人体慢性中毒,对皮肤与神经系统造成损害,导致神经性中毒、皮肤病、贫血等多种疾病,严重者会导致癌症,威胁人体健康<sup>[1-4]</sup>。国际癌症研究机构(IARC)已将As列为一类致癌物质<sup>[5-6]</sup>。世界卫生组织(WHO)将饮用水中As与F离子允许上限分别规定为 $10\mu\text{g/L}$ 和 $1.5\text{mg/L}$ ,中国饮用水标准中也将两者浓度上限分别规定为 $10\mu\text{g/L}$ 和 $1\text{mg/L}$ 。因此,结合饮用水标准与地下水质量标准,通常将As浓度 $>10\mu\text{g/L}$ 和F浓度 $>1\text{mg/L}$ 作为高砷与高氟的界限<sup>[7]</sup>。As、F浓度过高的地下水广泛分布于孟加拉国、印度、美国等全球各地<sup>[5,8-9]</sup>。孟加拉国与印度饮用水中As浓度最高超过 $2\text{mg/L}$ ,美国肯塔基州部分地下水F浓度超过 $50\text{mg/L}$ <sup>[10-11]</sup>。在中国高砷与高氟地下水分布于大同盆地、河套平原、松嫩平原等多地<sup>[12-14]</sup>。据统计,河套盆地与大同盆地地下水中As浓度最高超过 $1\text{mg/L}$ ,F离子浓度超过 $5\text{mg/L}$ ,松嫩平原地下水As浓度最高也超过 $300\mu\text{g/L}$ <sup>[15-17]</sup>,这些地区地下水中As与F浓度都远超饮用水限值。地下水的As与F超标问题已成为影响地下水利用的重要因素,所以针对地下水中As与F的来源与演化引起了学者们的广泛关注和研究。

张怀胜等<sup>[18]</sup>对河北衡水高氟水研究表明,水中氟离子主要受萤石溶解与离子交换作用的影响,而天津武清高氟地下水中具有低钠高钙的水化学特征<sup>[19]</sup>。黄冠星等<sup>[20]</sup>研究表明珠江三角洲高砷地下水来源受到原生与人为灌溉的共同影响。地下水中氟离子主要来源于含氟原生沉积地层,并通过蒸发浓缩等水化学作用其浓度升高<sup>[21]</sup>。Guo等<sup>[22]</sup>和曹文庚等<sup>[23]</sup>发现河套平原地下水受到黄河改道的影响,高砷主要来源于有机物作用下铁氧化物的还原溶解作用。而王喜宽等<sup>[24]</sup>和赵锁志等<sup>[25]</sup>分析了河套地区地下水中高氟是气候因素、地质因素和人类活动共同影响导致。韩双宝等<sup>[26]</sup>认为黄河流域中As、F、碘等原生组分超标是部分地区地下水饮水安全的主要威胁,且在河南新乡地区零星分布着高砷地下水。通过前人研究可以看出,地下水中As、F等离子浓度升高是受到当地气象条件、水文地质条件与人为活动等多方面因素共同影响<sup>[27-29]</sup>。在很多地区,地下水会同时出现高砷与高氟并存的结果,但两者赋存机制之间的关系仍需进一步研究。

黄河下游典型灌区(河南)为河南重要的农业产地,该地区的农业灌溉重要水源之一为浅层地下水,同时地下水还用于当地养殖与村民家庭用水。

前期已有研究发现,该地区浅层地下水整体水质较差,虽然随着地下水位的下降,浅层地下水逐渐发生淡化<sup>[30-31]</sup>,但是As、F等离子超标问题较为严重,如新乡市延津县氟水受害人口占全县总人口的33.25%,而在封丘县高砷村暴露人口中病人以皮肤色素脱失伴随色素沉着。这表明高砷、高氟地下水已经对当地用水安全和人体健康造成潜在风险<sup>[32-33]</sup>。由于黄河下游典型灌区(河南)同时受到山前冲积与黄河冲积双重影响,且该地区人类活动影响较多,地下水中As、F在该地区的分布及演化特征会受到多重环境的影响,As、F两种元素在该地区的富集机制仍无明确结论。

本文基于2010年与2020年对黄河下游典型灌区(河南)进行的两次地下水水质调查,分析了2020年地下水中As、F的整体分布情况,通过两次水质数据分析工作区浅层地下水中As、F离子整体浓度与空间分布上的变化情况,揭示研究区内地下水中As、F离子在近十年间的演化特征,探究近十年间导致As、F变化过程的形成机理。研究成果拟为该地区后续的地下水合理利用提供科学依据。

## 1 研究区概况

黄河下游典型灌区(河南)位于河南省东部,行政区包括新乡市、鹤壁市、安阳市与濮阳市。该地区西靠太行山,南边以黄河作为边界,北侧和东侧则分别与河北与鲁西平原相连。地区地势总体由西南向东北倾斜。黄河下游典型灌区(河南)为历史上黄河决口、改道最频繁的地区之一,地表仍可见河道变迁的历史遗迹,整体普遍分布为平地与洼地,黄河故道上有沙丘、沙地地貌分布。

研究区属暖温带半湿润、半干旱气候,多年平均气温介于 $13\sim 15^{\circ}\text{C}$ 之间,降水量 $600\sim 800\text{mm}$ ,且多集中于夏季的七月份至九月份。研究区总的气候特征为冬季寒冷降雪偏少,春季干旱风沙较多,夏热雨水多且丰沛,秋季日照时间较长。研究区内河流以黄河干流及其支流沁河、天然文岩渠、金堤河、洛河、伊河、涧河、廛河、金水河为主。该地区地下水主要赋存于第四系多层交互的砂与粉土的孔隙含水层中。地下水系统在该地区可划分为山前倾斜平原含水层系统与黄河冲积平原含水层系统。

黄河下游典型灌区(河南)总体径流方向与地势变化基本一致,由西南向东北方向,由西部山前的补给源区向东部径流,由南部黄河补给源区向东北方向径流。该灌区(河南)自20世纪80年代以来,

由于需水量快速增加,而补给量相对减少,工农业大量开采利用地下水,使得人工开采地下水成为主要的排泄方式,向下游区的径流排泄位居其次。

工作区2010年调查数据表明,高砷地下水主要分布在新乡北部与中西部大部分地区,濮阳市也偶有高砷地下水出现。As平均浓度为 $9.9\mu\text{g/L}$ ,As最大浓度地下水位置位于新乡市延津县胙城乡,浓度达到 $190\mu\text{g/L}$ 。高氟地下水主要分布在黄河沿线和濮阳市,最大浓度为 $4.94\text{mg/L}$ ,位于濮阳市濮阳县八公桥镇。

## 2 实验部分

在2010年项目组对研究区内地下水进行采样,共计327组,并于2020年10~11月在原水井位置327组上进行复采并添加3组共计330组。后续为了对比演化特征和形成机制,只选取两期对应的327组样品进行对比分析。本次研究中所有样品均来自于机民井与压水井,井深均不超过100米,从含水层划分上均定义为浅层含水层地下水。

采集水样均通过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜在现场进行过滤,采样时现场测定水温、pH值、氧化还原电位值(Eh)、电导率、溶解氧(DO)等。对于微量元素(Fe、Mn、As、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、Al、Zn)分析的水样通过50%的硝酸酸化进行保护。样品在野外取样后置于 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 保温箱中保存,转移到室内后置于冰柜冷藏保存。

2010年和2020年两期水质数据分别由中国地质科学院水文地质环境地质研究所与河南自然环境监测院进行测试。实验结果中阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、

$\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )采用电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP6300型,美国ThermoFisher公司)进行测定;锰元素采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000型,美国PerkinElmer公司)测定;阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ )采用离子色谱仪(CIC-D160型,美国ThermoFisher公司)测定;As元素采用原子荧光光谱仪(AFS-3100型,北京海光仪器有限公司)测定;阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )采用离子色谱仪(ICS-1500型,美国Dionex公司)测定;铵根采用紫外分光光度计(UV-2550型,日本岛津公司)测定;碱度采用酸碱滴定法测定。

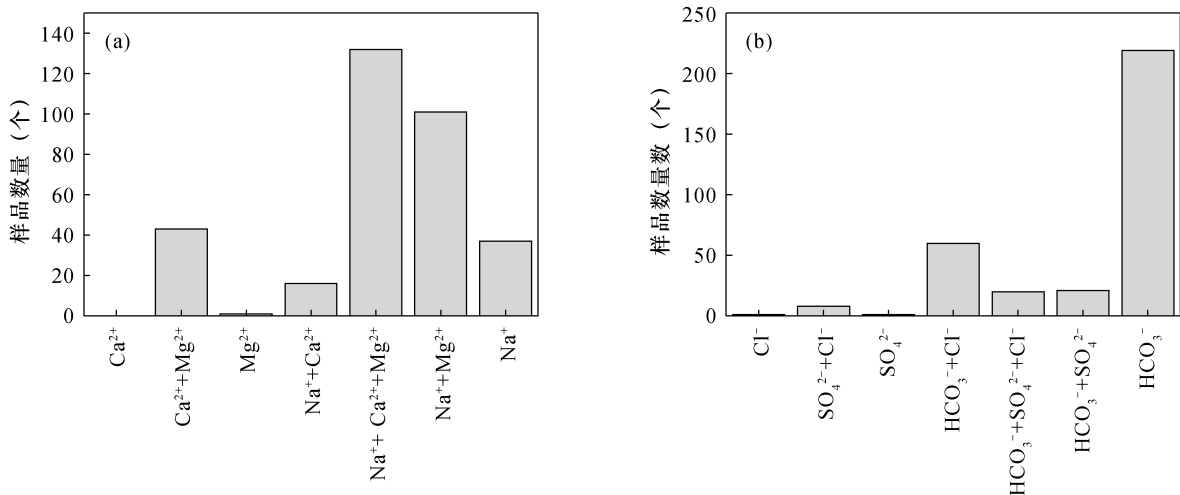
在地下水样品测试中,采用加5%的重复样品进行质量控制,所有重复样品的误差小于5%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 2010—2020年研究区地下水化学特征

通过2020年主要阴阳离子类型在数量的分布看出,研究区阳离子水化学类型是 $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 等以钠离子为主的类型(图1a),只有在新乡北部与安阳交界的冲洪积平原洼地处,阳离子以 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 为主。而研究区内阴离子水化学类型普遍以 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$ 等类型为主,重碳酸盐都是主要阴离子(图1b)。

研究区主要阴阳离子浓度( $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )分布列于表1。研究区内浅层地下水溶解性总固体(TDS)平均值均超过 $1\text{g/L}$ ,说明典型灌区内浅层地下水属于微咸水。根据近十年间主要阴阳离子浓度的变化情况(表1),



a—阳离子类型; b—阴离子类型。

图1 2020年研究区水化学阴阳离子类型分布统计

Fig. 1 Distribution statistics of water chemical anion and anion types in the study area in 2020 (a—cationic type; b—anion type)

表1 2010年和2020年研究区主要离子浓度分布

Table 1 Main ions concentration distribution of the study area in 2010 and 2020

离子类型	2010年测试值			2020年测试值		
	最大值 (mg/L)	最小值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	最大值 (mg/L)	最小值 (mg/L)	平均值 (mg/L)
K <sup>+</sup>	225	0.02	4.11	226	0.380	5.89
Ca <sup>2+</sup>	680	15.1	95.7	470	2.40	95.1
Na <sup>+</sup>	1.97 × 10 <sup>3</sup>	16.8	203	894	17.6	188
Mg <sup>2+</sup>	834	15.9	76.7	417	5.95	72.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.48 × 10 <sup>3</sup>	209	626	1.21 × 10 <sup>3</sup>	252	617
Cl <sup>-</sup>	2.49 × 10 <sup>3</sup>	10.1	195	1.38 × 10 <sup>3</sup>	8.51	165
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.43 × 10 <sup>3</sup>	5.82	200	1.58 × 10 <sup>3</sup>	5.76	182
TDS	9.37 × 10 <sup>3</sup>	326	1.10 × 10 <sup>3</sup>	4.73 × 10 <sup>3</sup>	374	1.04 × 10 <sup>3</sup>

除了 K<sup>+</sup> 平均浓度略有增加,其余离子与 TDS 浓度最大值与平均值都出现降低,这表明研究区内浅层地下水在近十年有所淡化。

### 3.2 2010—2020年地下水砷和氟分布特征

为了展示 As 与 F 元素在研究区内空间的分布特征及两种元素在 2010—2020 期间整体浓度与空间变化,依据地下水质量标准及饮用水标准对两种元素浓度的划分,利用 Arcgis 将地下水中 As 与 F 元素按照不同浓度标准 (As: ≤10μg/L, 10~50μg/L, >50μg/L; F: ≤1mg/L, 1~2mg/L, >2mg/L) 投影至研究区范围内。

2020 年研究区 As 浓度分布介于 0~128μg/L 之间,平均浓度为 10.5μg/L。根据 As 在研究区内的分布 (图 2a) 可以看出,研究区内地下水中高砷点

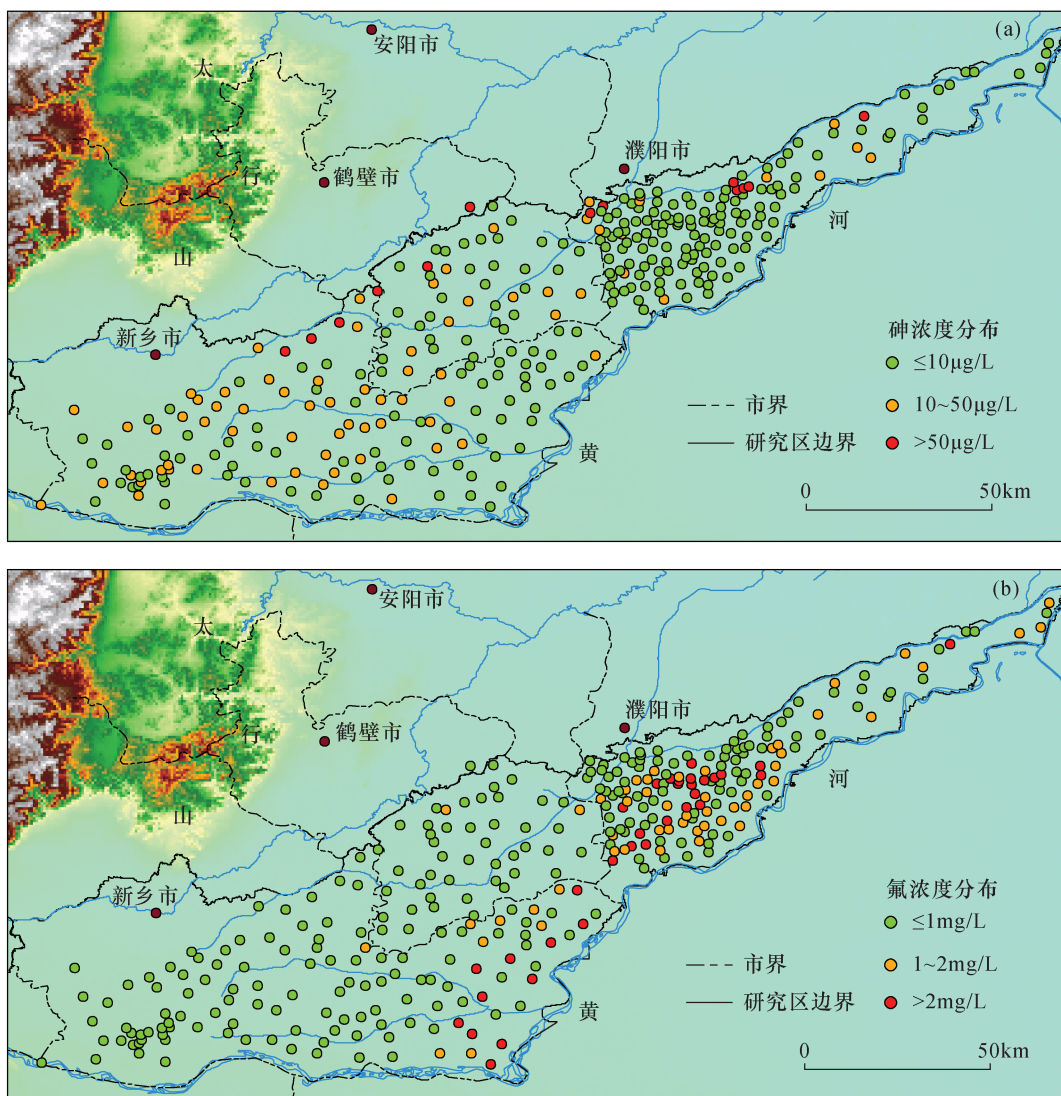


图2 2020年(a)砷与(b)氟元素空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution of (a) arsenic and (b) fluorine in 2020

(浓度大于  $10\mu\text{g/L}$ ) 的分布呈现明显的空间差异性。As 浓度高于  $10\mu\text{g/L}$  的地下水普遍分布于新乡地区的延津县、原阳县、封丘县,新乡与安阳北部滑县交界处地下水 As 浓度超过  $50\mu\text{g/L}$ ,个别高砷点位于濮阳市北部濮阳县、范县等地。取样结果中最大 As 浓度点位于新乡市延津县胙城乡,该点位与 2010 年最高值点位一致,这表明该处地下水长期稳定地保持高砷状态。在新乡大部分中部平原地区,黄河的多次改道在该地区形成了砂与土互层的沉积环境。新乡北部与滑县交界处于冲洪积洼地地带,地下水在此区域径流不畅。该地区为山前冲洪积扇裙的前缘部位,砂层的厚度逐渐变薄,黏土的厚度开始增加,总体上同样呈现“下粗上细”的砂、泥互层特征<sup>[34]</sup>。研究表明在砂土互层与弱径流条件下,地下水会保持强还原环境,随着土砂比越高,地下水还原性越强,因此有利于高砷地下水的形成<sup>[35]</sup>。

而 F 元素在研究区的空间分布(图 2b)表明高氟地下水(浓度大于  $1\text{mg/L}$ )主要分布于新乡市东南部的封丘县与长垣县的黄河沿线地区,以及濮阳市的濮阳县、范县和台前县等黄河冲积平原。研究区整体 F 离子浓度介于  $0.06\sim 6\text{mg/L}$ ,平均浓度为  $0.88\text{mg/L}$ 。F 离子最高浓度点位于新乡市长垣县芦岗镇,地处黄河沿线附近。

Gibbs<sup>[36]</sup>根据全球不同类型地表水中 TDS 与不同离子之间毫克当量比的分布,判断地表水的来源。而学者们发现同样可利用 Gibbs 图识别地下水化学的主要来源<sup>[37-38]</sup>。通过 2020 年不同浓度 As 与 F 的数据点在 Gibbs 图中的分布(图 3)可以明显看出,黄河典型灌区(河南)农业区地下水主要受到岩石风化作用与蒸发浓缩作用的共同影响。高砷与高

氟地下水的分布更靠近岩石风化区,表明该地区中地下水中的高砷(图 3a)与高氟(图 3b)是受到原生地层中矿物风化溶解作用所导致。已有研究表明黄土中具有大量云母、角闪石等含氟矿物,因此黄河影响区内黄土等含氟土壤是高氟地下水的直接来源<sup>[7,21]</sup>。在灌溉、降雨等作用的影响下,土壤矿物中 F 通过淋滤、溶解等作用进入地下水中。

### 3.3 2010—2020 年砷和氟浓度变化特征

#### 3.3.1 研究区砷浓度变化特征

通过 As、F 元素在研究区近十年浓度的变化,可以反映出该地区地下水环境在此阶段的演化。为了消除测试中检出限对区域内 As、F 元素演化的影响,将 As、F 元素分别在  $0\pm 1\mu\text{g/L}$  与  $0\pm 0.05\text{mg/L}$  之间浓度变化视为未发生改变。对 As 元素浓度两期的数据进行对比,并通过研究区各点浓度在近十年的改变情况(图 4a)可以看出,As 浓度升高点与 2020 年高砷点具有良好的对应性,除在新乡冲积平原西南至东北方向高砷区范围浅层地下水中 As 浓度有所减少,个别点 As 浓度减少达到  $50\mu\text{g/L}$  以上,其余高砷地下水中在近十年都出现不同程度升高。而 As 浓度减少的范围则集中在平原的低砷区中,安阳市与濮阳市低砷区整体浓度以保持稳定和略有降低为主,新乡市低砷区有所减小。以 As 浓度大于  $10\mu\text{g/L}$  作为分界线,发现研究区内 As 超标率从 23.9% 升高至 26.1%,说明研究区高砷分布范围有所扩大。近十年水样点中 As 浓度增加的占 31.8%,As 浓度减少的水样占总数的 36.7%。这表明在黄河下游典型灌区(河南)地下水中 As 元素浓度受到不同环境因素影响呈现两种变化趋势,高砷区 As 的浓度除新乡北部地区外逐渐增加,低砷区 As 的浓度变化不大或逐渐减少。

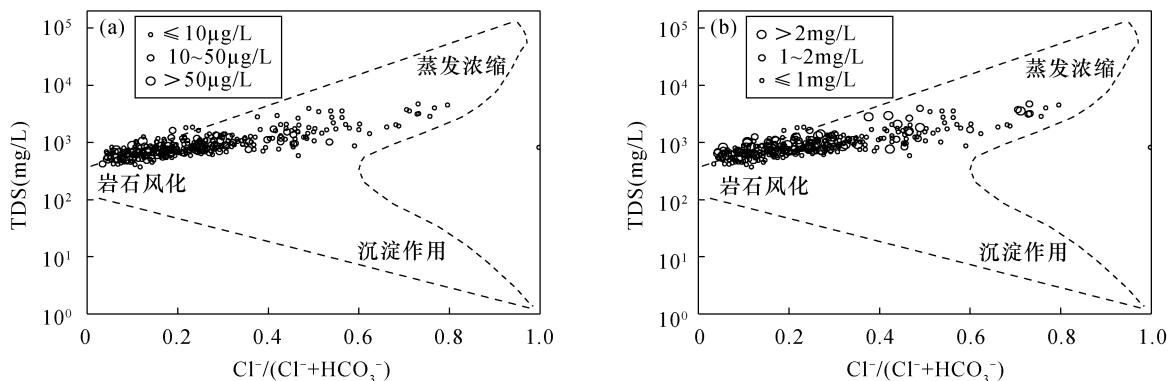
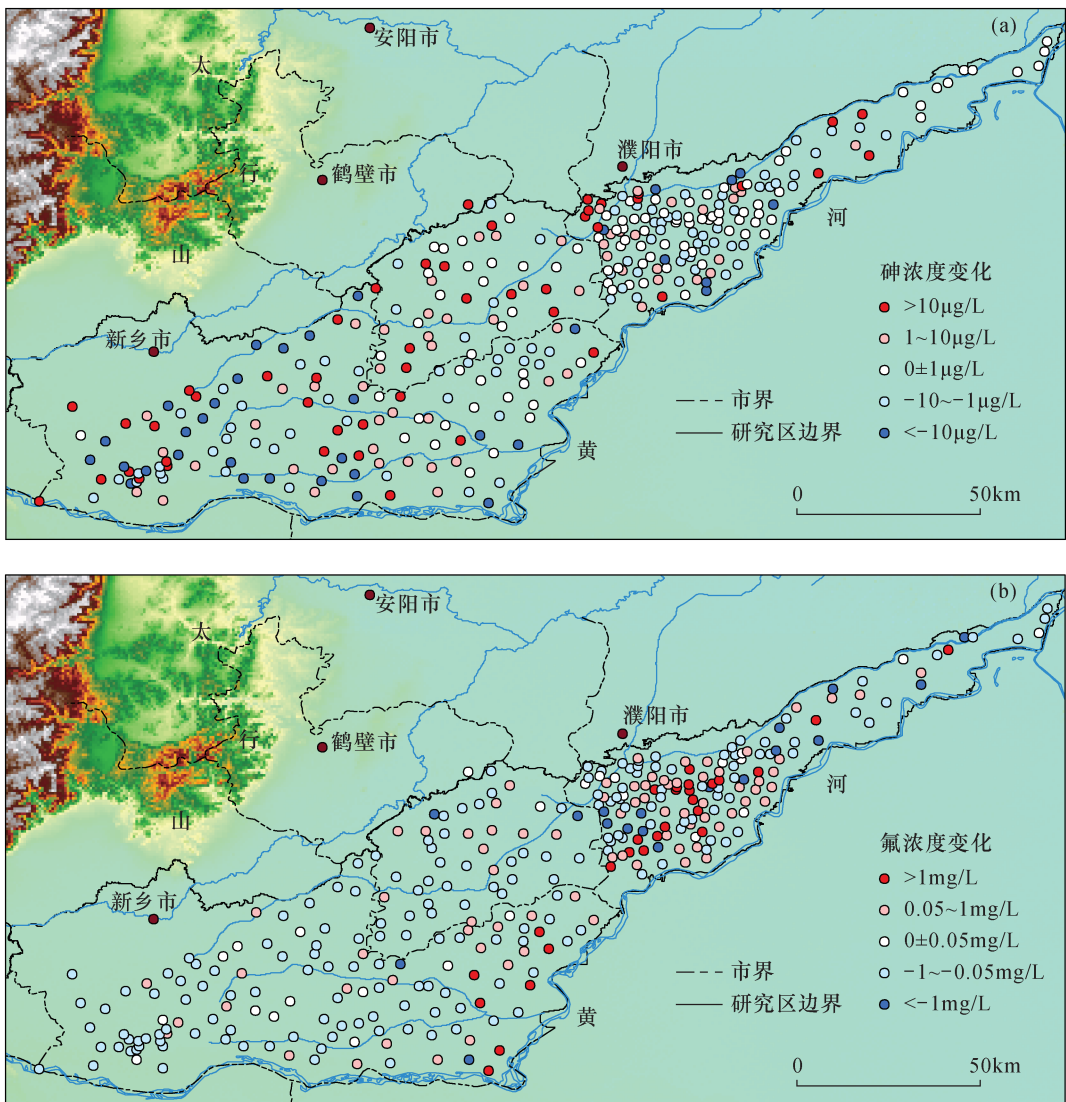


图 3 2020 年 Gibbs 图中不同浓度(a)砷与(b)氟分布

Fig. 3 Distribution of (a) arsenic and (b) fluorine in different concentrations in Gibbs diagram in 2020





变化值大于零代表浓度增加,变化值小于零代表浓度降低。

图4 2010—2020年(a)砷与(b)氟浓度变化图

Fig. 4 Arsenic and fluorine concentration variation in 2010—2020 (a—arsenic, b—fluorine; A change value greater than zero represents an increase in concentration, and a change value less than zero represents a decrease)

### 3.3.2 研究区氟浓度变化特征

近十年间氟元素在研究区内浓度整体降低(图4b),大多数水样浓度降低幅度在 $0.05 \sim 1 \text{ mg/L}$ 之间,这表明研究区地下水环境不利于氟元素的富集。但是在新乡南部黄河沿线附近与濮阳市的高氟区中,浅层地下水中的F元素浓度得到进一步增加,F离子浓度范围从2010年的 $0.13 \sim 4.94 \text{ mg/L}$ 变化至2020年的 $0 \sim 6 \text{ mg/L}$ ,这说明高氟区的地下水环境对F元素的进一步富集起到促进作用。而2010—2020年期间高氟水占比从25.69%变化至26.06%,地下水F浓度减少的占总数60.2%,F浓度增加的占总数32.1%。高氟地下水比例变化不大,整个地区F离子浓度有下降的趋势。

## 4 2010—2020年砷和氟演化过程机制

### 4.1 近十年地下水中砷演化机制

影响As离子浓度变化的因素较多,氧化还原环境变化、水文地球化学作用等因素均会导致地下水中As元素向不同方向发生改变<sup>[39]</sup>。利用地下水中不同类型离子比可以反映地下水环境的变化情况。

#### 4.1.1 氧化还原条件影响作用

为了进一步探究研究区内As浓度不同变化方向的作用机理,通过As与不同离子比之间关系和2010—2020As与其他离子成分的变化值之间的关系来判断As演化机制。在还原条件下, $\text{SO}_4^{2-}$ 还原成 $\text{S}^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ 在微生物作用下逐渐增加, $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值升高,比值越大,地下水还原性越强<sup>[35]</sup>。

因此 $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/\text{SO}_4^{2-}$ 可作为氧化还原条件的敏感因子来判断地下水还原性的强弱。结果表明2010年与2020年两期数据中As与 $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/\text{SO}_4^{2-}$ 比值呈现正相关性(图5a)。随着地下水中As元素浓度增加, $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/\text{SO}_4^{2-}$ 比值变大,地下水还原性增加,氧化性逐渐减弱。

利用2020年与2010年地下水As浓度之间差值与环境敏感元素近十年间的差值进行对比,可以判断不同因素对As近十年间发生演化的影响作用。氨氮的变化受地下水中氧化还原条件的影响较大,不同氧化还原条件造成各类型氮素之间相互转化,因此氨氮也可作为氧化还原环境的敏感指标。根据

近十年间As-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N变化量之间关系(图5b)可以看出,样品主要分布在第一、第三象限。在As浓度减少的过程中,氨氮同样发生降低且降低量有所增加(第三象限)。在As浓度发生恶化的区域,氨氮浓度相应增加且增加量变大(第一象限)。可以看出在地下水As改善与恶化的两种环境中,氨氮浓度与其均具有良好的相关关系。在厌氧环境中,在微生物的作用下,氮素之间会发生反硝化作用,氨氮浓度逐渐增加;而在好氧环境中,地下水中的氨氮通过硝化作用发生减少<sup>[40]</sup>。这表明在地下水As浓度发生明显变化的过程中,氧化还原条件的改变是其中的重要因素。而在As-Mn两者变化量之间关系

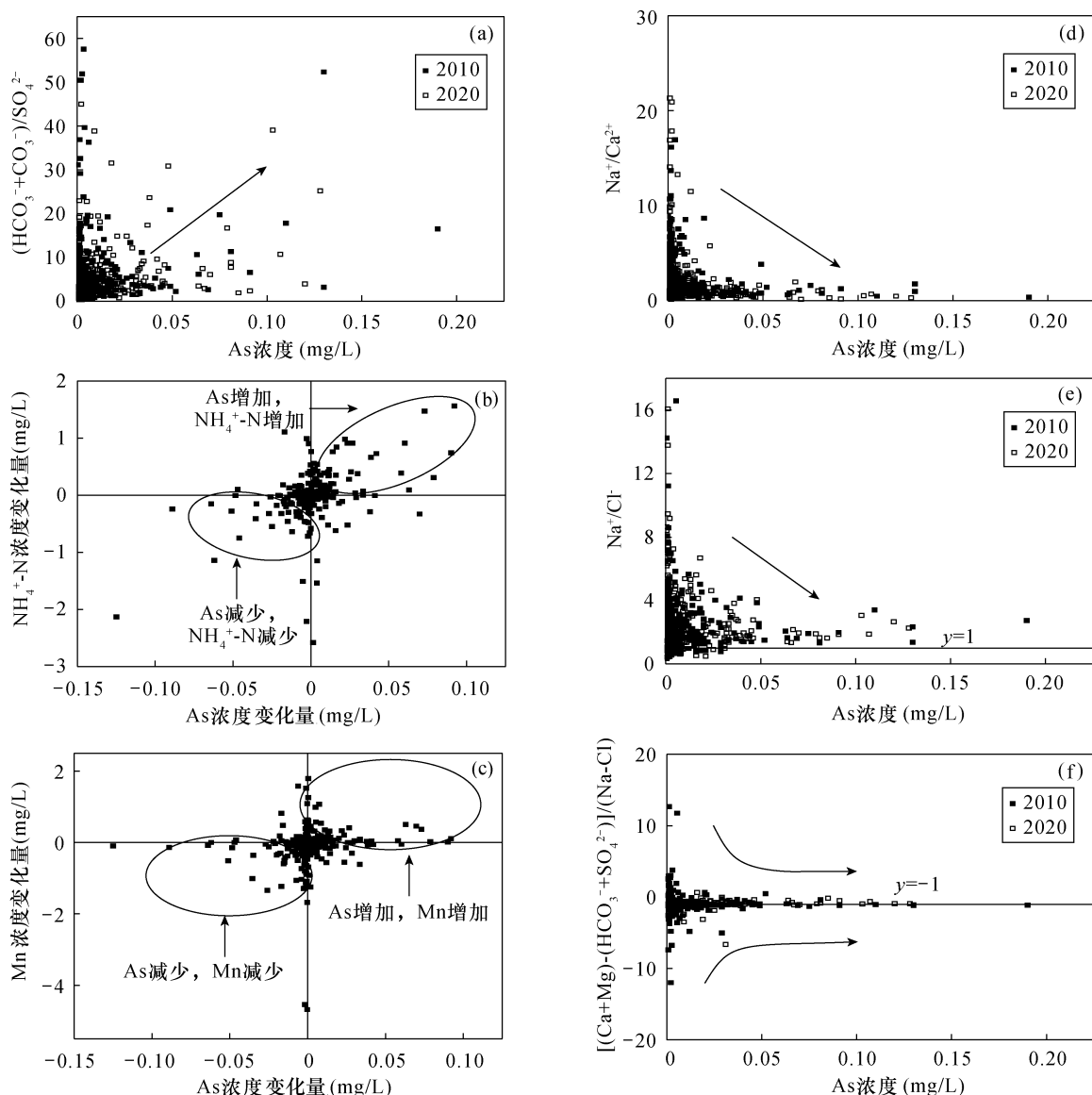


图5 2010—2020年砷元素变化与各离子比变化之间关系

Fig. 5 Relationship between the change of arsenic and the change of ion ratios in 2010—2020

图(图5c)可以看出,在As浓度变化明显的地下水中,Mn浓度同样随之变化。随着As浓度进一步增加,其所在地下水中的锰浓度也出现增加(第一象限),而Mn浓度也随着地下水As浓度减少而降低(第三象限)。两者虽然相关性相对不高,但两者变化量之间相似的变化趋势表明锰氧化物等氧化物的吸附或释放会导致地下水中As的改善或恶化<sup>[41]</sup>。近十年间黄河下游河南段范围内地下水由于受到不同因素影响使得水位发生波动,封丘等部分地区地下水受到农业灌溉的影响造成水位呈现下降<sup>[26]</sup>。水位的下降会导致地下水中的含氧量上升,进而使得地下水中As在氧化环境中被吸附于固相中而使其浓度降低<sup>[42]</sup>。另外,部分水源置换区地下水的开采量减少引起水位回升<sup>[26]</sup>,使得地下水环境还原性增加,会促进As释放进入水体。

#### 4.1.2 水文地球化学影响作用

$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 可以指示地下水中阳离子的主要类型,从图5d中可以看出As在不同水化学类型地下水中同样存在差异。 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 与As之间存在负相关关系。随着地下水中As浓度的增加, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值快速降低。表明高砷地下水中的水文地球化学作用导致 $\text{Na}^+$ 的相对含量减少, $\text{Ca}^{2+}$ 的相对含量增加。 $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 比值可以指示水盐机制,当该比值接近于1:1时,表明地下水钠盐主要源于岩盐溶解<sup>[43]</sup>。在As- $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 图(图5e)中可以看出,地下水中大部分点位于 $y=1$ 线上,这说明地下水中还存在硅酸盐等矿物溶解作用。而随着地下水中As浓度增加, $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 比值也在迅速降低,这说明地下水中 $\text{Na}^+$ 会通过水岩作用浓度发生降低。

为了进一步明确地下水中影响高砷变化的水文地球化学作用,利用As与 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]/(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 比值之间的相关关系来判断阳离子交换作用强弱。分析结果(图5f)表明随着地下水中As浓度增加, $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]/(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 比值逐渐趋近于-1,这表明地下水中Na会与含水层中Ca发生阳离子交换作用,使得水中Na浓度降低,Ca浓度增加。研究表明在高砷地下水中径流不畅,阳离子交换作用会发生充分反应<sup>[44]</sup>。

### 4.2 2010—2020年地下水中氟演化机制

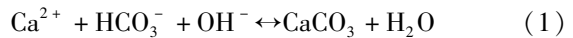
#### 4.2.1 阳离子类型影响作用

氟离子变化值与研究区内不同主要指标变化情况之间的相关性结果表明,F离子浓度变化整体与井深( $R^2 = -0.102$ )和 $\text{K}^+$ ( $R^2 = -0.130$ )、

$\text{Mn}$ ( $R^2 = -0.284$ )、 $\text{NO}_3^-$ ( $R^2 = -0.235$ )、As( $R^2 = -0.145$ )、 $\text{Ca}^{2+}$ ( $R^2 = -0.307$ )等六种指标变化之间存在弱负相关关系,F离子的变化与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 之间的负相关程度较强,表明这几种离子表现出地下水环境对F离子变化的影响较大。而F与 $\text{SO}_4^{2-}$ ( $R^2 = 0.103$ )、 $\text{HCO}_3^-$ ( $R^2 = 0.118$ )、 $\text{Na}^+$ ( $R^2 = 0.169$ )之间存在弱正相关关系。F离子变化和各指标变化之间的关系说明,F离子浓度的变化受到地下水主要阴阳离子浓度、氮素变化和含水层介质的影响。

根据2010年与2020年水质中F与 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 之间关系(图6a)看出, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 与F之间呈现正相关关系。在F浓度较高的地区, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值也较高,表明高氟地下水地区地下水径流条件较好,阳离子交换作用较弱。结合3.2节分析表明了高砷点分布于黄河沿线,由于阳离子含量受到黄河水影响,使得F离子浓度得到增加<sup>[45]</sup>。而进一步判断F在2010—2020之间变化所受影响,则通过2020年与2010年地下水F浓度之间差值与Ca差值之间关系(图6b)能够发现两者差值之间具有良好的负相关关系。随着地下水中F离子逐渐升高,所处地下水中Ca浓度随之减少(第四象限),而F浓度改善的地下水中Ca浓度出现增加(第二象限)。两者变化值之间良好的相关关系,表明地下水中钙离子浓度是影响F离子变化的重要因素。

萤石( $\text{CaF}_2$ )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<sup>[46]</sup>:



通过上述反应式可以看出,水文地球化学作用显著影响F离子的分布。低钙的碱性重碳酸盐型水中有利于含氟矿物产生溶解作用。随着地下水中pH值升高,重碳酸根离子浓度增加,反应式(1)向生成碳酸钙的方向进行移动,使得 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度降低,这就会引起反应式(2)中的反应向萤石溶解的方向进行移动,使得F离子浓度得到增加<sup>[47-48]</sup>。所以,研究区中高氟地下水同样主要赋存于低钙的环境中<sup>[45,49]</sup>。F离子主要来源于含氟矿物,但在黄河冲积平原内沉积物中钙质矿物较多,受到地下水中钙离子浓度较高的影响,使得F离子在萤石溶解平衡的反应中其浓度显著减小,且随着时间增加,钙离子浓度逐渐增加,F离子浓度减少。而在黄河沿线附近,地下水阳离子受到黄河地表水的影响,以钠离子为主,造成地下水F离子浓度显著增加。



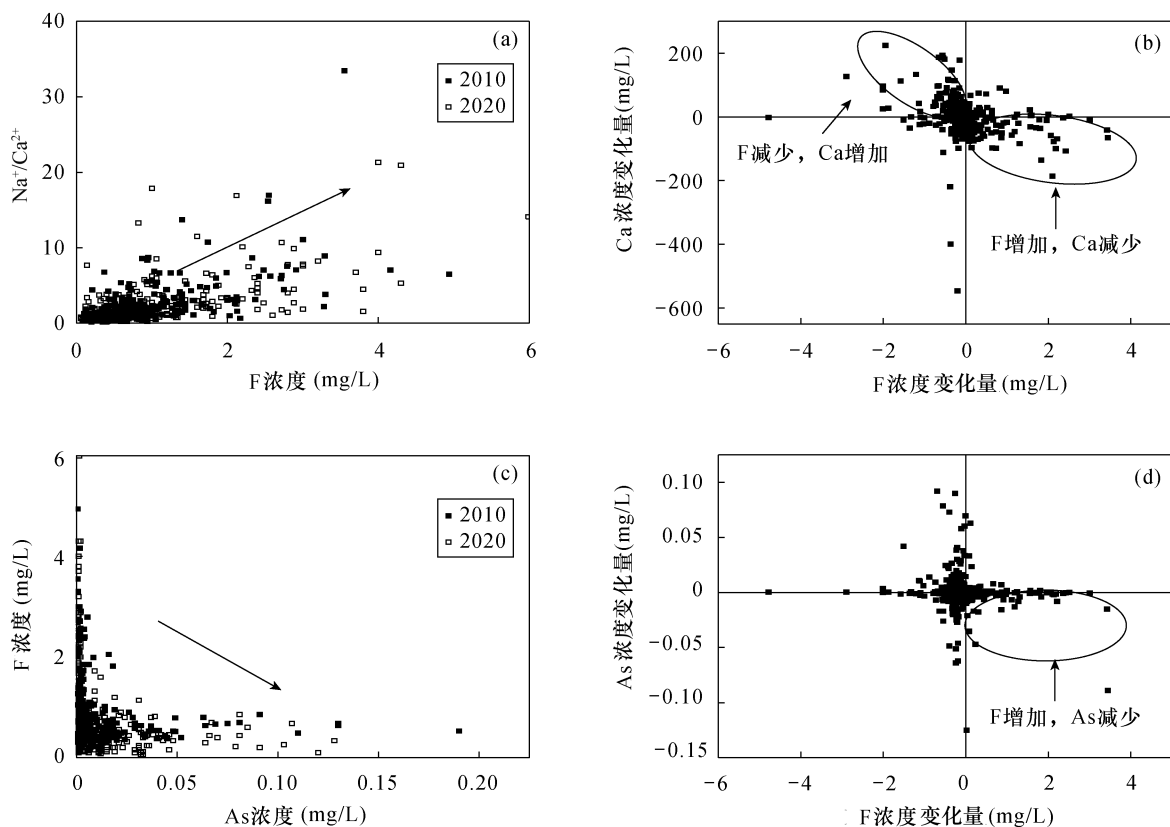


图6 2010年和2020年氟离子变化与不同离子比变化之间关系

Fig. 6 Relationship between the change of fluorine ion and the change of different ion ratios in 2010 and 2020

#### 4.2.2 氟与砷之间演化关系

根据研究区内 As - F 之间的关系可以看出 (图 6c), 两者分布具有负相关关系, 高砷水环境不利于 F 离子的富集, 高氟水环境中也不利于 As 的赋存。研究表明河套平原中干旱 - 半干旱地区的气候等因素使得 As、F 两者之间具有正相关关系<sup>[50]</sup>, 说明在本研究区中 As 与 F 富集机制与其有所不同。结合相关性关系图和 As、F 分布演化机制, 在径流条件较差的环境中, As 在锰氧化物等固相上通过还原溶解释放进入地下水中, 但地下水中阳离子交换作用较强, 地下水中钙离子的升高使得 F 离子无法存在于其中, 因此造成在 As 浓度增加的地区 F 离子浓度出现降低。同样, 高氟地区普遍分布于黄河沿线, 受到黄河补给影响作用较大, 径流条件较好, 此时 As 容易被吸附于固相上, 造成在水中浓度较低。而 As - F 近十年间变化之间相关关系中 (图 6d), 在 F 浓度增加地区中地下水 As 浓度降低 (第四象限)。由上述关系可知, F 增加地区 Ca<sup>2+</sup> 减少, 表明该地区中地下水径流较好, 该环境中 As 逐渐吸附于固相, 在液相中浓度降低。而在 F 浓度减少的地区, As 浓度变化无明显规律, 表明在 F 减少地区 As 与 F 之间演化关系还受其他因素影响。

## 5 结论

本文在黄河下游灌区 (河南) 取地下水样品 327 组, 发现 2020 年研究区浅层地下水中钠离子与重碳酸根离子为主要阴阳离子。浅层地下水平均 TDS 超过 1g/L, 属于微咸水。高砷区主要分布于太行山山前洼地与黄河冲积平原内, 而高氟区主要分布于新乡南部与濮阳等黄河沿线附近。通过分析研究区 2010—2020 年 As、F 离子浓度的变化可以看出, As 与 F 增加区与高砷、高氟区具有良好的对应关系。区域内 As 浓度变化出现两种趋势, 近十年间 As 浓度增加数量占总数 31.8%, As 浓度减少数量占 36.7%。在 As 浓度增加区 (增加超过 1μg/L), 除在新乡冲积平原西南至东北方向高砷区浅层地下水中 As 浓度减少, 其余高砷地下水中在近十年间都出现升高。F 离子升高区 (增加超过 0.05mg/L) 则主要分布在新乡与濮阳沿黄河一带, 研究区中 F 离子浓度减少数量占总数 60.2%, F 离子浓度增加数量占 32.1%, 整体出现向好趋势。

高砷水主要赋存在还原性较强的环境中。同时高砷地下水环境由于径流不畅, 使得水中 Na<sup>+</sup> 与含水层矿物中 Ca<sup>2+</sup> 之间发生较强的阳离子交换作用,

高砷水中  $\text{Na}^+$  浓度降低,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度升高。而 2010—2020 年 As 浓度的变化受到氧化还原条件的影响较大, 氨氮浓度增加的地区中还原性增强, 可溶性 Mn 浓度变高, 同时水中 As 浓度在近十年间出现增长, 表明锰氧化物等在该条件下释放 As, 而在氨氮降低地区氧化性增加, As 与 Mn 浓度都出现减少, 表明锰氧化物在该条件下会吸附 As。F 离子分布与  $\text{Ca}^{2+}$  呈反比, 高氟地区地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度明显低于其余地区。而近十年间氟离子变化与  $\text{Ca}^{2+}$  的变化同样呈明显的反向关系。在地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  升高地区, F 离子浓度受到萤石矿物溶解平衡影响其浓度降低, 而在黄河沿线地下水钠离子浓度升高地区, F 离子浓度升高。地下水中 As 与 F 受到阳离子类型影响, 使得两者之间分布具有负相关性。在地下水中氟增加地区, 钙离子浓度普遍降低, 表明此时径流条件较好, 阳离子交换作用减弱, 造成氟增加的演化过程中 As 浓度出现降低。本研究阐明了黄河下游灌区(河南)浅层地下水中 As 和 F 在 2020 年的分布特征, 揭示了 2010—2020 近十年 As 和 F 在研究区中的演化情况与变化机制, 该成果将为研究区中浅层地下水的合理开发利用和健康风险评估提供依据。

**致谢:** 感谢中国地质科学院水文地质环境地质研究所和河南自然资源监测院有关同志在样品野外取样和分析测试中提供的帮助。

## 6 参考文献

- [1] 沈照理, 郭华明, 徐刚, 等. 地下水化学异常与地方病[J]. 自然杂志, 2010, 32(2): 83–89.  
Shen Z L, Guo H Y, Xu G, et al. Abnormal groundwater chemistry and endemic disease[J]. Chinese Journal of Nature, 2010, 32(2): 83–89.
- [2] 邓安琪, 董兆敏, 高群, 等. 中国地下水砷健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2017(9): 3556–3565.  
Deng A Q, Dong Z M, Gao Q, et al. Health risk assessment of arsenic in groundwater across China[J]. China Environmental Science, 2017(9): 3556–3565.
- [3] Senthil R B, Senthil K P. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic arsenic from water system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126299.
- [4] 吴功建, 李家熙, 黄怀曾, 等. 砷氟的地球化学特征与人体健康[J]. 岩矿测试, 1996, 15(4): 241–250.  
Wu G J, Li J X, Huang H Z, et al. Geochemical

characteristics of selenium and fluorine and human health [J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(4): 241–250.

- [5] Manish K, Ritusmita G, Arbind K P, et al. Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride Co-occurrence in the groundwater: A review [J]. Chemosphere, 2020, 249: 126126.
- [6] Kumar Y M, Saidulu B D, Kumar G A, et al. Status and management of arsenic pollution in groundwater: A comprehensive appraisal of recent global scenario, human health impacts, sustainable field-scale treatment technologies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105203.
- [7] 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 621–626.  
He J, Zhang F C, Han S B, et al. The distribution and genetic types of high-fluoride groundwater in northern China [J]. Geology in China, 2010, 37(3): 621–626.
- [8] 郭华明, 杨素珍, 沈照理. 富砷地下水研究进展[J]. 地球科学进展, 2007, 22(11): 1109–1117.  
Guo H M, Yang S Z, Shen Z L. High arsenic groundwater in the world: Overview and research perspectives [J]. Advances in Earth Science, 2007, 22(11): 1109–1117.
- [9] Ruohan W, Podgorski J, Berg M, et al. Geostatistical model of the spatial distribution of arsenic in groundwaters in Gujarat State, India [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 43(7): 2649–2664.
- [10] Janardhana R N. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies [J]. Environmental Research, 2022, 203: 111782.
- [11] Shakir A, Sachin T, Aditya S, et al. Worldwide contamination of water by fluoride [J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 291–315.
- [12] 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 771–780.  
Wang Y X, Su C L, Xie X J, et al. The genesis of high arsenic groundwater: A case study in Datong Basin [J]. Geology in China, 2010, 37(3): 771–780.
- [13] 高存荣. 河套平原地下水砷污染机理的探讨[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1999, 10(2): 25–32.  
Gao C R. Research on the mechanism of arsenic pollution in groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia, China [J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 1999, 10(2): 25–32.
- [14] 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 吉林省饮水型砷中毒区地下水砷的分布规律与成因研究[J]. 地学前缘, 2014,

- 21(4):30-36.
- Tang J, Bian J M, Li Z Y, et al. A study of the distribution and causes of groundwater arsenic in the arsenism area of drinking water type in Jilin Province [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(4):30-36.
- [15] Guo H M, Wen D G, Liu Z Y. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China: Distribution, characteristics and geochemical processes [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 41:196-217.
- [16] 毛若愚, 郭华明, 贾永锋, 等. 内蒙古河套盆地含氟地下水分布特点及成因 [J]. *地学前缘*, 2016, 23(2):260-268.
- Mao R Y, Guo H M, Jia Y F, et al. Distribution characteristics and genesis of fluoride groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Earth Science Frontier*, 2016, 23(2):260-268.
- [17] 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 等. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程 [J]. *地球科学与环境学报*, 2013, 35(3):83-96.
- Guo H M, Guo Q, Jia Y F, et al. Chemical characteristics and geochemical processes of high arsenic groundwater in different regions of China [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2013, 35(3):83-96.
- [18] 张怀胜, 蔡五田, 边超, 等. 衡水市桃城区浅层高氟地下水水化学特征与成因分析 [J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(24):10191-10198.
- Zhang H S, Cai W T, Bian C, et al. Hydrochemical characteristics and genetic analysis of shallow high-fluorine groundwater in Taocheng District, Hengshui City [J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(24):10191-10198.
- [19] 申月芳, 马晗宇, 杨耀栋, 等. 武清凹陷浅层含氟地下水演化特点及成因分析 [J]. *物探与化探*, 2021, 45(2):528-535.
- Shen Y F, Ma H Y, Yang Y D, et al. Evolution characteristics and genesis of shallow fluorine-bearing groundwater in Wuqing Sag [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2021, 45(2):528-535.
- [20] 黄冠星, 孙继朝, 荆继红, 等. 珠江三角洲典型区水土中砷的分布 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2010, 49(1):131-137.
- Huang G X, Sun J C, Jing J H, et al. Distribution of arsenic in water and soil in the representative area of the Pearl River Delta [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2010, 49(1):131-137.
- [21] 朱其顺, 许光泉. 中国地下水氟污染的现状与研究进展 [J]. *环境科学与管理*, 2009(1):42-44, 51.
- Zhu Q X, Xu G Q. The current situation and research progress of ground water fluorine pollution, in China [J]. *Environmental Science and Management*, 2009(1):42-44, 51.
- [22] Guo H M, Yang S Z, Tang X H, et al. Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 393(1):131-144.
- [23] 曹文庚, 董秋瑶, 谭俊, 等. 河套盆地晚更新世以来黄河改道对高砷地下水分布的控制机制 [J]. *南水北调与水利科技*, 2021, 19(1):140-150.
- Cao W G, Dong Q Y, Tan J, et al. Mechanism of Yellow River diversion in controlling high arsenic groundwater distribution since Late Pleistocene [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2021, 19(1):140-150.
- [24] 王喜宽, 黄增芳, 赵锁志, 等. 河套地区盐碱化和砷氟中毒问题探讨 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(4):328-330.
- Wang X K, Huang Z F, Zhao S Z, et al. A preliminary study on soil salification and arseniasis-fluorosis in Hetao area [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4):328-330.
- [25] 赵锁志, 王喜宽, 黄增芳, 等. 内蒙古河套地区高氟水成因分析 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(4):320-324.
- Zhao S Z, Wang X K, Huang Z F, et al. Study on formation causes of high fluorine groundwater in Hetao area of Inner Mongolia [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(4):320-324.
- [26] 韩双宝, 李甫成, 王赛, 等. 黄河流域地下水资源状况及其生态环境问题 [J]. *中国地质*, 2021, 48(4):1001-1019.
- Han S B, Li F C, Wang S, et al. Groundwater resource and eco-environmental problem of the Yellow River Basin [J]. *Geology in China*, 2021, 48(4):1001-1019.
- [27] Banning A. Geogenic arsenic and uranium in Germany: Large-scale distribution control in sediments and groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405:124186.
- [28] 杨文蕾, 沈亚婷. 水稻对砷吸收的机理及控制砷吸收的农艺途径研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4):475-492.
- Yang W L, Shen Y T. A review of research progress on the absorption mechanism of arsenic and agronomic pathways to control arsenic absorption [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4):475-492.
- [29] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1):32-39.

- Wu K M, Guo H M, Wei C J. Chemical modification of natural magnetite and its application in arsenic removal from a water environment [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 32–39.
- [30] 王继华, 朱洪生, 潘登. 豫北平原地下水水化学和水质分布特征[J]. *水电能源科学*, 2020, 38(12): 49–52.
- Wang J H, Zhu H S, Pan D. Hydrochemistry characteristics and water quality distribution of groundwater in North Henan Plain [J]. *Water Resources and Power*, 2020, 38(12): 49–52.
- [31] 全长水, 吴继臣, 苗晋祥, 等. 豫北平原地下水开发利用与水质演化规律[J]. *水文地质工程地质*, 2005(5): 13–16.
- Tong C S, Wu J C, Miao J X, et al. A study of the development and water quality evolution of groundwater in the Northern Henan Plain [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2005(5): 13–16.
- [32] 左奎孟. 延津县氟(苦)水区状况及治理[J]. *灌溉排水学报*, 2007, 26(4): 164–165.
- Zuo K M. Status and management of fluoride (bitter) water area in Yanjin County [J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2007, 26(4): 164–165.
- [33] 芦天成, 何光星, 张明俊. 新乡市地方性砷中毒流行病学调查[J]. *河南预防医学杂志*, 2010, 25(5): 290–291.
- Lu T C, He G X, Zhang M J. Epidemiological survey of endemic arsenism in Xinxiang City [J]. *Henan Journal of Preventive Medicine*, 2010, 25(5): 290–291.
- [34] 胡冰殊, 柳西亚, 王宁, 等. 河南省东部平原浅层地下水水质特征分析[J]. *地下水*, 2021, 43(2): 33–36.
- Hu B S, Liu X Y, Wang N, et al. Analysis of groundwater quality in the shallow aquifers of the east plain in Henan [J]. *Ground Water*, 2021, 43(2): 33–36.
- [35] Cao W G, Guo H M, Zhang Y L, et al. Controls of paleo-channels on groundwater arsenic distribution in shallow aquifers of alluvial plain in the Hetao Basin, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 613–614(1): 958–968.
- [36] Gibbs R J. Mechanisms of controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, 170: 1088–1090.
- [37] 柳凤霞, 史紫薇, 钱会, 等. 银川地区地下水水化学特征演化规律及水质评价[J]. *环境化学*, 2019, 38(9): 2055–2066.
- Liu F X, Shi Z W, Qian H, et al. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and water quality evaluation in Yinchuan area [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(9): 2055–2066.
- [38] 吴丁丁, 姚震, 贾凤超, 等. 新疆哈密盆地地下水水化学特征及成因分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(7): 133–141.
- Wu D D, Yao Z, Jia F C, et al. Hydro-geochemical characteristics and genetic analysis of groundwater in Hami Basin, Xinjiang [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(7): 133–141.
- [39] Huq M E, Su C L, Fahad S, et al. Distribution and hydrogeochemical behavior of arsenic enriched groundwater in the sedimentary aquifer comparison between Datong Basin (China) and Kushtia District (Bangladesh) [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(16): 15830–15843.
- [40] 李巧, 周金龙, 曾妍妍. 奎屯河及玛纳斯河流域平原区地下水中氮素对砷迁移富集的影响[J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2227–2234.
- Li Q, Zhou J L, Zeng Y Y. Effects of nitrogens on the migration and enrichment of arsenic in the groundwater in the plain area of Kuitun River and Manas River Basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2227–2234.
- [41] Omolola A A, Reda M A, Jeffrey S H, et al. Pleistocene sands of the Mississippi River Alluvial Aquifer produce the highest groundwater arsenic concentrations in southern Louisiana, USA [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 595: 125995.
- [42] Haugen E A, Jurgens B C, Arroyo-Lopez J A, et al. Groundwater development leads to decreasing arsenic concentrations in the San Joaquin Valley, California [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 771: 145223.
- [43] 张景涛, 史浙明, 王广才, 等. 柴达木盆地大柴旦地区地下水水化学特征及演化规律[J]. *地学前缘*, 2021, 28(4): 194–205.
- Zhang J T, Shi Z M, Wang G C, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Dachaidan area, Qaidam Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(4): 194–205.
- [44] 宋晨, 马斌, 梁杏, 等. 玛纳斯河流域山前平原地下水水化学特征与补给来源[J]. *干旱区资源与环境*, 2021, 35(1): 160–168.
- Song C, Ma B, Liang X, et al. Hydrochemical characteristics and recharge of groundwater in piedmont plain in the Manas River Basin [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021, 35(1): 160–168.
- [45] Wang Y X, Li J X, Ma T, et al. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020. doi.org/10.1080/10643389.2020.1807452.

- [46] 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.
- [47] 吕晓立,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.  
Lv X L, Liu J T, Zhu L, et al. Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from Qin Wangchuan Basin [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(3): 188-195.
- [48] 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 fluorine in loess and fluoride content in groundwater of loess [J]. Quaternary Sciences, 1986(1): 28-32.
- [49] 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.
- [50] 刘文波.河套平原地下水化学特征研究[D].北京:中国地质大学(北京),2015.  
Liu W B. Groundwater hydro-chemical characteristic study in Hetao Plain [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.

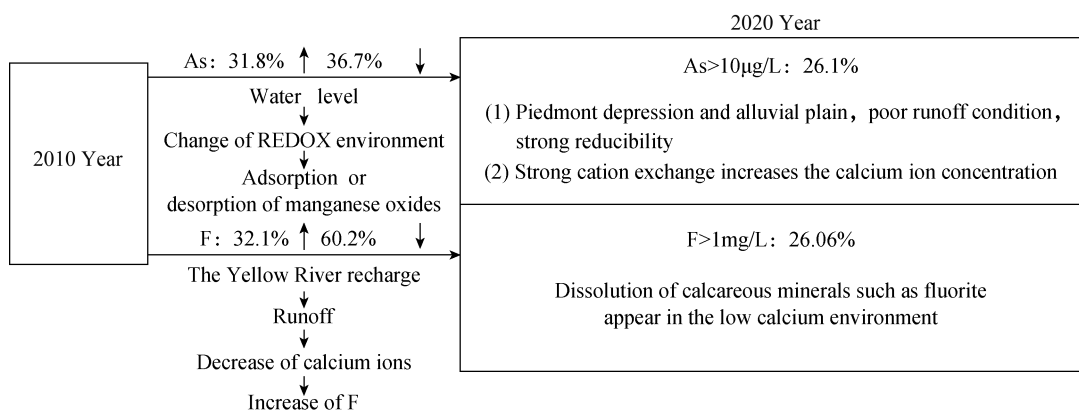
## Evolution Characteristics and Change Mechanism of Arsenic and Fluorine in Shallow Groundwater from a Typical Irrigation Area in the Lower Reaches of the Yellow River (Henan) in 2010—2020

REN Yu<sup>1,2</sup>, CAO Wen-geng<sup>1,2\*</sup>, PAN Deng<sup>3</sup>, WANG Shuai<sup>3</sup>, LI Ze-yan<sup>1,2</sup>, LI Jin-cheng<sup>1,4</sup>

- (1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China;  
2. Cangzhou Groundwater and Land Subsidence National Observation and Research Station of Hebei Province, Shijiazhuang 050061, China;  
3. Institute of Natural Resource Monitoring of Henan Province, Zhengzhou 450016, China;  
4. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) In high arsenic groundwater, the reducibility was strong, and cation exchange resulted in the increase of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration.
- (2) The change of fluorine concentration was mainly controlled by the dissolution of fluorite and other minerals, and the increase of fluorine concentration was mainly distributed in the groundwater with  $\text{Ca}^{2+}$  reduction.
- (3) The area with increased fluoride in groundwater was affected by the recharge of the Yellow River surface water, and the runoff conditions were better, which promoted the reduction of arsenic in water.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** A typical irrigation area of the downstream Yellow River (Henan) is an important agricultural planting area in the northern Henan Plain. The shallow water quality in this area is generally poor, which is often used for crop irrigation or livestock drinking, posing a risk to human health. Therefore, the study on the variation characteristics and mechanism of arsenic and fluorine content in groundwater in this area will help to improve the level of understanding of pollution in this area.

**OBJECTIVES:** To investigate the spatial variation characteristics and mechanism of arsenic and fluorine concentration.

**METHODS:** Based on 327 groups of shallow groundwater samples collected in 2010 and 2020 in the irrigated area, the distribution of arsenic and fluorine in the groundwater of the irrigated area was analyzed, and compared to the evolution characteristics of arsenic and fluorine in the shallow groundwater of the irrigated area in the last ten years.

**RESULTS:** In 2020, the number of samples with high arsenic concentration ( $> 10 \mu\text{g/L}$ ) and high fluorine concentration ( $> 1 \text{mg/L}$ ) in shallow groundwater accounted for 26.1% and 26.06%, respectively. The high-arsenic groundwater was distributed in the sedimentary environments with interbedding structure of sediment, such as the Taihang Mountain depression and the Yellow River alluvial plain, with strong reducibility, poor groundwater runoff and strong cation exchange, resulting in high concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in the environment. Arsenic concentration increased in 31.8% of water samples and decreased in 36.7% of water samples in the last ten years. The increase of arsenic content was caused by the dissolution and release of manganese oxide due to the enhanced reducibility of groundwater. The variation of water level caused by agricultural irrigation and water replacement in different areas during the last ten years was a potential factor of arsenic concentration change. The high-fluorine groundwater was mainly distributed along the Yellow River in Xinxiang and Puyang, Henan Province. The concentration of fluorine ion was affected by the dissolution of calcareous minerals such as fluorite in the sediments, which made the high-fluorine groundwater appear in the low-calcium environment. In the last ten years, the study area with decreased fluorine ion concentration accounted for 60.2%, whereas areas with increased fluorine ion concentration accounted for 32.1%. The overall change trend was good, but the fluorine ion concentration in the high fluorine area continued to increase. Changes in fluorine concentration were also affected by changes in  $\text{Ca}^{2+}$ , with further increases (decreases) as  $\text{Ca}^{2+}$  concentration decreased (increased). Elevated fluorine in groundwater was distributed along the Yellow River, affected greatly by the Yellow River water supply. So, the groundwater flow condition was good and the cation exchange was weakened, reducing the  $\text{Ca}^{2+}$  content. At this time, the arsenic content in the groundwater was less affected by the environment, so the study area with fluorine increase showed an inverse relationship between arsenic and fluorine in terms of regional distribution and evolution.

**CONCLUSIONS:** This study will provide support for rational utilization of groundwater in the study area.

**KEY WORDS:** downstream of the Yellow River; shallow groundwater; arsenic; fluorine; atomic fluorescence spectrometry; ion chromatography; water quality evolution