

王妍妍, 曹文庚, 潘登, 等. 豫北平原地下水高砷和高氟分布规律与成因[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 1095–1109.
WANG Yanyan, CAO Wengeng, PAN Deng, et al. Distribution and Origin of High Arsenic and Fluoride in Groundwater of the North Henan Plain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 1095–1109. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110090141】

豫北平原地下水高砷和高氟分布规律与成因

王妍妍^{1,2}, 曹文庚^{1,3*}, 潘登⁴, 王帅⁴, 任宇^{1,3}, 李泽岩^{1,3}

- (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. 河北省/中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061;
3. 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;
4. 河南省自然资源监测院, 河南 郑州 450016)

摘要: 豫北平原地处黄河中下游, 同时存在着高砷和高氟地下水, 但目前这种零星分布区砷和氟的共存机制尚不明确。本文采集了豫北平原 332 组浅层地下水样品, 采用原子荧光光谱法测定砷含量, 离子色谱和电感耦合等离子体发射光谱等方法测定氟及其他阴阳离子含量, 探讨地下水中砷和氟的空间分布规律, 并结合水化学图解和因子分析法提取出影响该区地下水演化的主要因子, 以此为思路对该区高砷和高氟地下水的成因机制进行探讨。结果表明: 该平原地下水中砷和氟的浓度范围分别为 0.0001~0.1900mg/L 和 0.13~4.94mg/L。高砷地下水主要分布在太行山前冲洪积洼地和黄河决口扇垂向 15~80m; 高氟地下水分布于黄河沿岸的黄河现代河道影响带垂向 7~100m。蒸发浓缩作用、矿物的溶解/解吸附作用和氧化还原环境是控制该区地下水演化的主要因子。氟在因子 F1(蒸发浓缩作用)和 F2(矿物的溶解/解吸附作用)中分别占有 0.214 和 0.743 的载荷, 氟浓度与 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 呈正相关, 高浓度氟出现在 Ca^{2+} 浓度较低的地下水中。黄河现代河道影响带强烈的蒸发浓缩作用有助于含氟矿物的溶解, 黄河水的灌溉增加了地下水中 Na^+ 浓度, 进一步增强了其溶解作用, 在这种环境下氟会浓缩并富集在地下水中。砷在因子 F3(氧化还原环境)中占有 0.728 的载荷, 与 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 呈正相关, 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 呈负相关, Eh 越低, 砷浓度越高。太行山前冲洪积洼地和黄河决口扇的还原环境有利于含砷的铁氧化物/氢氧化物发生还原性溶解, 从而形成高砷地下水。pH 值升高引起的以阴离子形式存在的砷酸根/亚砷酸根/氟化物在矿物表面的解吸附作用有利于该区砷和氟在地下水中共存。然而, 该区地下水中砷和氟的相关性并不十分显著, 这是由于高砷区高浓度的钙离子不利于氟的富集, 而高氟区的弱还原条件不利于含砷铁氧化物/氢氧化物的溶解。本文研究结果探讨了豫北平原地下水中砷和氟的共存机制, 进一步丰富了高砷高氟地下水共污染的理论体系。

关键词: 豫北平原; 高砷; 高氟; 原子荧光光谱法; 离子色谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 成因要点:

- (1) 豫北平原地下水砷浓度为 0.0001~0.1900mg/L, 含砷矿物的还原溶解促进了砷的富集。
(2) 豫北平原地下水氟的浓度为 0.13~4.94mg/L, 蒸发浓缩有助于含氟矿物的溶解。
(3) pH 升高引起的阴离子在矿物表面的解吸附有利于研究区砷和氟的共存。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

砷(As)和氟(F)被认为是地下水中两种较危险的无机污染物, 结合世界卫生组织饮用水标准和地下水质量标准, 通常将 0.01mg/L 和 1mg/L 作为高砷和高氟的界限^[1-2]。自 1983 年新疆奎屯天然高砷地下水($\text{As} \geq 0.01\text{mg/L}$)被报道以来^[3], 中国发现越来越多砷浓度超过 0.01mg/L 的地下水, 目前研

收稿日期: 2021-10-09; 修回日期: 2021-12-19; 接受日期: 2022-02-23
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41972262); 河北自然科学基金优秀青年科学基金项目(D2020504032)
第一作者: 王妍妍, 硕士, 助理研究员, 研究方向为水污染机理与防治。E-mail: yanyanwang25@126.com。
通信作者: 曹文庚, 博士, 副研究员, 主要从事水文地质、水文地球化学方面研究。E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn。

究主要集中在北方地区砷分布范围广且浓度高的大型盆地,如大同盆地、河套平原、银川平原、松嫩盆地、运城盆地和新疆盆地等^[4]。高砷地下水的分布与古黄河改道、泛流平原的浅湖相、沼泽相和洼地相的沉积环境相关^[5-6],豫北平原恰好处于黄河中下游和古黄河河道密集区,且该区域同时存在着与 As 类似具有高健康风险的高氟水(F 含量 $\geq 1\text{mg/L}$),砷、氟异常引发的饮水问题严重影响着豫北平原地下水的开发利用和当地的国民经济发展^[7-8],然而由于该平原高砷水分布较为分散且超标倍数不多,目前对其关注较少。

在印度、中国和其他国家/地区都有庞大的人口同时暴露在高砷和高氟的地下水环境中^[9]。阿根廷和加利福尼亚等区域地下水中砷和氟浓度的相关性很强($r^2>0.9$),pH 值升高造成的铁氧化物/氢氧化物的解吸附是地下水中砷和氟浓度增加的主要机制^[10]。在中国河套平原、大同盆地和美国蒙大拿州也被报道同时存在着高浓度的砷和氟,但砷和氟的多种释放途径导致二者之间没有相关性或相关性很弱^[11]。在拉丁美洲干旱和半干旱地区进行的几项研究表明,饮用水中 As 和 F 的共存与黄土或冲积层中的火山碎屑颗粒、碱性 pH 值和有限的补给有关,As 和 F 的污染来自水岩相互作用,可能通过地热、采矿活动以及含水层的过量开采而富集^[12]。Kumar 等^[13]指出印度东北部阿萨姆邦迪普市的地下水中 As 和 F 由于相邻地区丰富的石灰石储量而存在于富 Ca-HCO_3 的水中,高浓度的 PO_4^{3-} 和 H_4SiO_4 增强了 As 和 F 的迁移行为并有利于含水层中砷氟共污染。韩颖等^[14]指出,大同盆地周边高砷、高氟岩层是地下水砷、氟的原生来源,特定的河湖相沉积环境则为砷的富集提供了原生地质条件,北部地区氟增高与地下水位下降致使黏性土中的氟离子进入含水层有关,中部地区高氟与土壤盐渍化有关;干旱气候条件下强烈的蒸发浓缩作用是高氟地下水形成的重要因素。Chen 等^[15]指出在弱碱性条件下,松嫩平原大武口区域地下水中砷和氟的浓度主要受钙砷酸盐和萤石的溶解-沉淀作用控制。总体来说,As 和 F 共存的主要影响因素是季节性、环境和气候条件,地下水中的某些离子和溶解性有机物以及采矿、灌溉等人类活动也会对二者共存产生影响^[16],但是目前有许多区域尤其是零星分布区的砷氟共存问题尚未开展相关研究。

本文以豫北平原地下水中的砷和氟为研究对象,对 332 组地下水样品采用原子荧光光谱法测定

砷含量,离子色谱和电感耦合等离子体发射光谱等方法进行氟含量及其他阴阳离子的测定,运用水化学图解、因子分析等方法,综合研究豫北平原浅层地下水中砷和氟的空间分布规律和演化特点,探讨该地区高砷高氟地下水的成因机制。研究成果拟对豫北平原地下水中砷和氟的空间分布规律提高认识,进一步丰富高砷高氟地下水的理论体系,有效地支撑豫北平原地下水的合理开发利用。

1 研究区概况

1.1 自然地理及地质背景

豫北平原(即华北平原河南部分)位于河南省北部,太行山东麓,黄河以北,行政区下辖焦作市、新乡市、鹤壁市、安阳市和濮阳市,总面积约 $2.0\times 10^4\text{ km}^2$ 。

研究区的地形地貌受地质构造控制显著,西部邻区为太行山山地、残丘和岗地,东部为广阔坦荡的平原,构成西高东低的地势,并具体细分为 7 个地貌亚单元(图 1)。

1.2 水文地质条件

该区域地层除缺失上奥陶系、志留系、泥盆系和下石炭系外,其他各系均有分布。尤其第四系广泛分布且大面积出露地表,岩性以河流和湖泊相沉积为主,主要为黏土、粉质黏土、粉土、砂、砂砾石。西部倾斜平原区底界面一般埋藏深度为 40~180m,平原区底界面一般埋藏深度为 160~400m。

该区浅层含水系统是指埋藏在 160m 深度内的含水介质及其中的潜水和半承压水系统,其含水介质以松散的中细-粉细砂为主,下界为相对稳定的区域性黏土和粉质黏土。该区地下水接受大气降水、引黄灌溉水、河渠渗漏、侧向径流等补给后,沿地势减缓方向径流,然后以蒸发、人工开采及向下游径流等方式排泄。

2 实验部分

2.1 样品采集

2015 年 6 月对豫北平原的地下水进行了系统的取样调查,共采集 332 组地下水样品。由于此次调查的分析测试指标是近年来较为全面的一次,且常规监测孔的水质数据显示,该区水质变化不大,因此可用于探讨豫北平原地下水的高砷高氟问题。本次研究中所有样品取自机民井或压水井,井深在 5~100m(深度以采样井滤水管中间位置为准),虽然深度跨度大,但由于该区浅层含水系统从下至

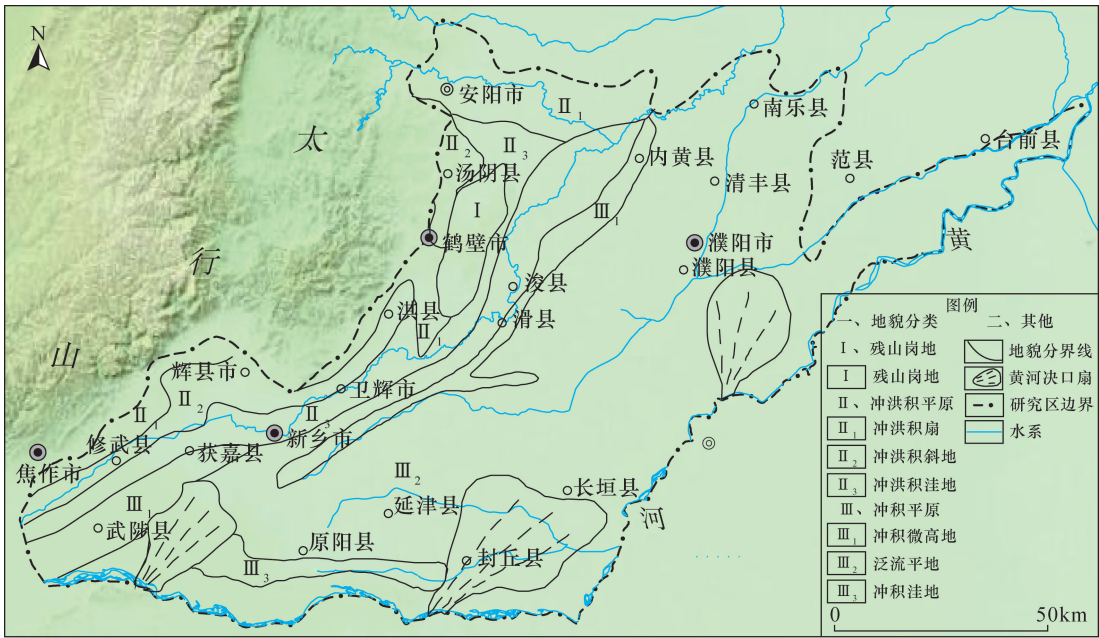


图 1 豫北平原地貌图

Fig. 1 Geomorphic map of the North Henan Plain

上没有稳定的隔水层,水力联系密切,为一完整的水循环系统,仍可以认为是同一个含水层,均定义为浅层地下水。采样点分布见图 2。

2.2 样品分析测试

水样的检测指标主要根据高砷和高氟地下水的

特点确定。

水温、pH、电导率、氧化还原电位(Eh)、总溶解性固体(TDS)等现场指标采用 Hana HI98194 测定(GB/T 5750.4—2006),NH₄⁺-N 浓度采用紫外分光光度计(DR2800)现场测定。在采样当天采用酸碱中和滴定法测定总碱度(HZ-HJ-SZ-0130)。

氟等主要阴离子(F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)由 DX-120 型离子色谱仪测定(GB/T 5750.5—2006);主要阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)由 IRIS Interpid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定(GB/T 5750.6—2006)。

砷(As)含量的测定采用 AFS830 氢化物发生双道原子荧光光度计(HJ 694—2014,检出限为 0.3μg/L,测定下限为 1.2μg/L)。

现场测试指标(水温、pH、电导率、Eh、TDS 和 NH₄⁺-N)和总碱度为本研究项目组自行测定,其余指标由自然资源部地下水矿泉水及环境监测中心完成,测试环境温度 23℃,湿度 50%。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 研究区地下水的水化学特征及砷和氟的空间分布规律

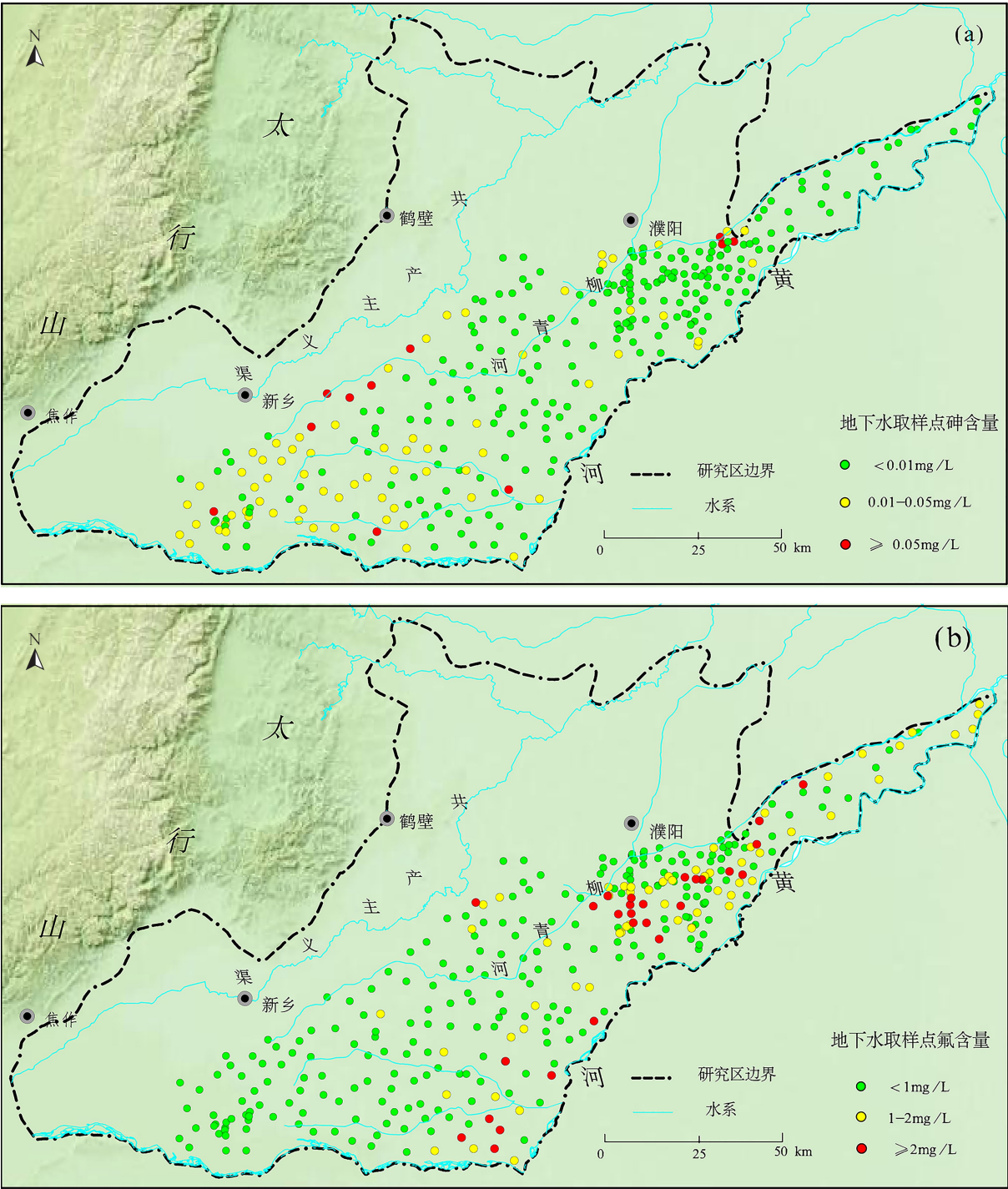
3.1 研究区地下水的水化学特征

根据《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017),研究区主要化学组分的浓度变化(平均值、最大值、最小值和质量分类占比)见表 1。该区地下水样品

表 1 豫北平原浅层地下水水化学特征

Table 1 Summary of hydrogeochemical parameters of groundwater in the North Henan Plain

水化学组分指标	含量平均值 (mg/L)	含量最大值 (mg/L)	含量最小值 (mg/L)	地下水质量分类占比(%)		
				I ~ III	IV	V
总溶解固体(TDS)	1099.05	9374.00	326.00	65.06	27.41	7.53
硫酸根(SO ₄ ²⁻)	199.86	4431.00	5.82	81.33	6.93	11.75
亚铁离子(Fe ²⁺)	1.82	13.95	0.01	18.37	49.40	32.23
NH ₄ ⁺ (以 N 计)	0.19	2.70	0.01	90.96	7.23	1.81
NO ₃ ⁻ (以 N 计)	0.689	17.570	0.010	100.00	0.00	0.00
As	0.0101	0.1900	0.0001	75.60	21.09	3.31
F	0.88	4.94	0.13	74.40	17.47	8.13



a—As 浓度分布图；b—F 浓度分布图。

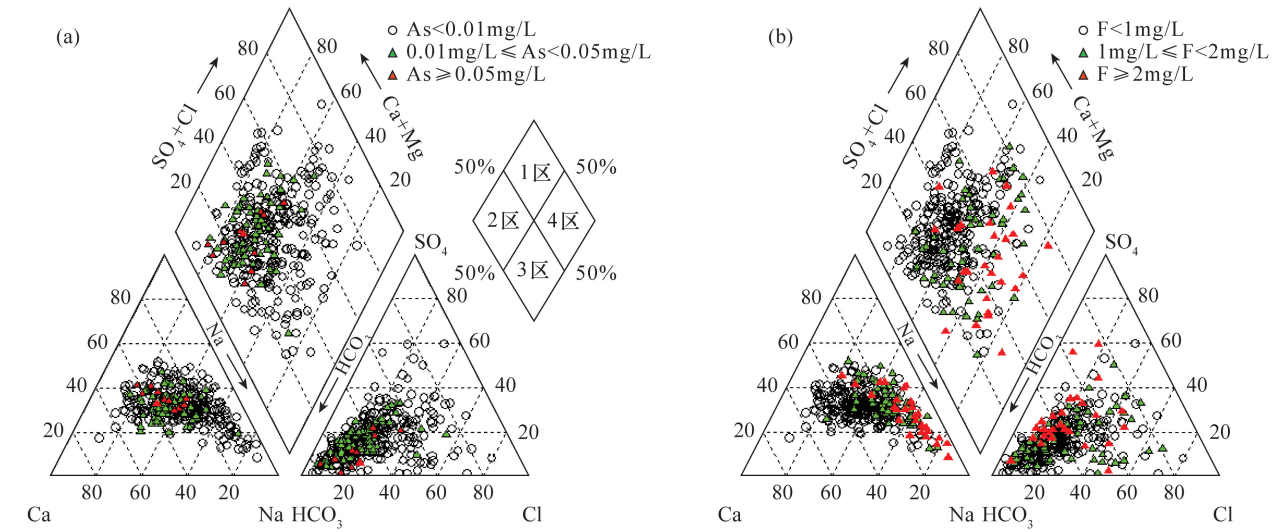
图2 豫北平原地下水中砷和氟浓度分布图

Fig. 2 Horizontal distribution map of arsenic and fluoride concentrations in groundwater of the North Henan Plain

中砷浓度的范围为 0.0001 ~ 0.1900mg/L, 其中 24.4% 的样品超过地下水质量标准Ⅲ类标准限值 (0.01mg/L); 氟浓度的范围为 0.13 ~ 4.94mg/L, 其中 25.6% 的地下水样品中氟浓度超过了地下水质量标准Ⅲ类标准限值 (1mg/L)。

从 Piper 三线图 (图 3) 可以看出, 研究区地下水

的水化学特征比较多样。地下水中主要阳离子为 Na^+ , 其次是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 但 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 单一成分均不构成该区地下水中的主要离子; HCO_3^- 是主要的阴离子, 其次是 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 二者均没有分类优势。Ca-Mg-Na 型水主要分布于太行山前、现代黄河决口扇和引黄渠周边, 淋滤作用和黄河水对地下水中



a—高砷水在 Piper 三线图中的分布; b—高氟水在 Piper 三线图中的分布。

图 3 豫北平原浅层地下水的 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagrams of shallow groundwater of the North Henan Plain

盐分的长期稀释作用影响较大,而 Na-Mg 型水需要经过长期的水岩相互作用,一般处于地下水的径流滞缓区,主要分布于泛流平地。

从全区来看,高砷水 ($As \geq 0.01\text{mg/L}$) 的水化学类型主要为 Na-Mg- HCO_3 型和 Ca-Mg-Na- HCO_3 -Cl 型。而高氟水 ($F \geq 1\text{mg/L}$) 的水化学类型比较分散,在各个区间均有分布。

3.2 砷和氟的空间分布特征

地下水中的砷浓度在垂向上的分布如图 4a 所示,高砷地下水(浓度 $\geq 0.01\text{mg/L}$) 主要分布在 15~80m 以内,而浓度 $\geq 0.05\text{mg/L}$ 的高砷地下水则集中在 20~40m,砷浓度最高点出现在 27m。平面上(图 2a),高砷地下水主要分布在太行山前冲洪积洼地和黄河决口扇上,其中新乡市延津县胖城乡东辛庄村的地下水砷浓度异常高(0.1900mg/L), Fe^{2+} 和 NH_4^+-N 浓度也较高(6.00mg/L 和 0.97mg/L)。其他地区地下水中砷浓度一般低于 0.01mg/L。

从氟浓度与采样深度的关系来看(图 4b),在 7~100m 深度范围内均存在高氟地下水,氟浓度最高点出现在 15m。平面上(图 2b),高氟水主要分布在黄河沿岸的黄河现代河道影响带,表现为条带状分布。其中最高点位于濮阳县八公桥镇刘湾村,浓度高达 4.94mg/L,同时其 TDS 和 Fe^{2+} 的浓度也较高,分别为 4438.00mg/L 和 4.54mg/L。其他地区地下水中氟浓度普遍较低,均小于 1mg/L。

整体来说,研究区地下水中同时存在着高砷和高氟,但二者的水化学特征和空间分布规律并不一致。

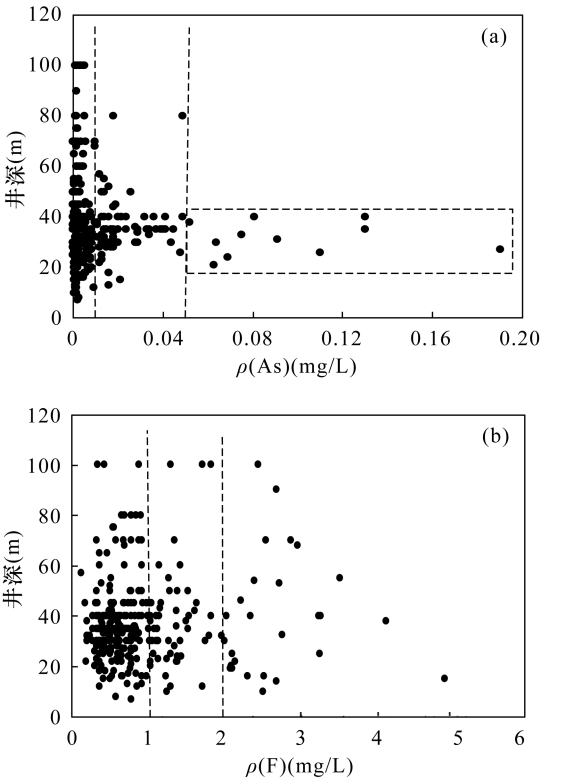


图 4 豫北平原地下水砷(a)、氟(b)浓度与井深的关系图
Fig. 4 Relationship between well depth and contents of (a) arsenic and (b) fluoride concentration in groundwater of the North Henan Plain

4 研究区高砷和高氟地下水的成因分析和机制探讨

为进一步分析研究区地下水的形成演化过程,

选取 332 组地下水样品中的 12 项指标(即 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、TDS、 NH_4^+ 、pH、Eh、As、F)作为评价指标。利用 SPSS20.0 软件进行主成分提取,采用 Kaiser 标准化正交旋转法迭代。因子载荷值表示某一变量在对应主因子上的负荷,反映了其对于主因子的相对重要性,本次因子分析提取出 3 个主因子,其累计方差贡献率达到了 70.43%,所得到的因子载荷列于表 2。

F1 解释了总方差的 42.23%,其中 TDS (0.987)、 Mg^{2+} (0.924)、 Na^+ (0.886)、 Cl^- (0.877)、 SO_4^{2-} (0.873)、 Ca^{2+} (0.732)、 HCO_3^- (0.553) 在 F1 上具有较高的正载荷,说明 F1 与地下水的盐度有关,主要受到蒸发浓缩作用的影响,因此 F1 代表了地下水的蒸发浓缩作用^[17]。

F2 解释了总方差的 14.19%,其中 HCO_3^- (0.527)、F (0.743)、pH (0.640) 在 F2 上具有较高的正载荷,而 Ca^{2+} (-0.524) 具有较高的负载荷,说明相关矿物(含氟矿物、碳酸盐岩)的溶解/沉淀控制着地下水中 Ca^{2+} 和 F^- 的浓度,pH 则通过影响矿物的吸附/解吸附行为间接地影响元素的浓度,因此 F2 代表了矿物的溶解/解吸附作用^[18]。

F3 解释了总方差的 14.01%,其中 NH_4^+ (0.762) 和 As (0.728) 具有较高的正载荷,Eh (-0.692) 具有较高的负载荷。F3 在一定程度上揭示了还原环境下 As 和 NH_4^+ 的迁移机理,因此 F3 代表了地下水的氧化还原环境^[13]。

表 2 水化学指标的因子载荷

水化学指标	因子载荷值		
	F1	F2	F3
TDS	0.987 [△]	0.073	-0.078
Mg^{2+}	0.924 [△]	-0.043	-0.059
Na^+	0.886 [△]	0.295	-0.106
Cl^-	0.877 [△]	-0.117	-0.114
SO_4^{2-}	0.873 [△]	0.049	-0.044
Ca^{2+}	0.732 [△]	-0.524 [△]	0.010
HCO_3^-	0.553 [△]	0.527 [△]	0.002
F	0.214	0.743 [△]	-0.230
pH	-0.161	0.640 [△]	0.054
NH_4^+	-0.043	-0.153	0.762 [△]
As	-0.068	-0.143	0.728 [△]
Eh	0.053	-0.185	-0.692 [△]

注:标注“△”的数据表示某变量对该主因子的载荷绝对值大于 0.5,为相对重要的变量。

由于研究区 As 和 F 的空间变异程度高,以上 3 个因子基本反映了该区地下水的形成演化过程,也

是影响该区地下水中砷和氟富集的重要因素。因此,以下内容将从这 3 个方面分析地下水中砷和氟富集的影响因素及机理。

4.1 蒸发浓缩作用对砷和氟富集的影响

上述因子分析中(表 2),F 和 As 在因子 F1 中分别占有 0.214 和-0.068 的载荷,说明蒸发浓缩作用对豫北平原氟的富集具有促进作用,而对砷富集的影响不大。

Gibbs 图通常用来判断地表水的自然演化和离子来源,近年来它在地下水化学研究中也得到了广泛应用^[19]。由图 5a 可以看出,豫北平原浅层地下水分布在 Gibbs 图的中上方,高氟地下水相对高砷地下水更靠近右上角,说明该区地下水受蒸发浓缩作用和岩石风化作用的共同影响,其中蒸发浓缩作用对高氟地下水影响更大。蒸发会使地下水中各组分的浓度、矿化度升高,从而使 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 升高^[20],图 5b 中豫北平原 F 浓度与 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 呈正相关,而 As 浓度与 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 无显著的相关关系(图 5c),As 超标点位对应的 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$ 比值在 0.2~1.0 范围内均有分布,As 的最大浓度(0.1900mg/L)对应的比值为 0.28,进一步说明蒸发浓缩作用是导致豫北平原氟富集的主要原因之一,而对砷富集的影响不大。这与上述因子分析的结果相一致。

黄河现代河道影响带地形平坦,为大面积的农业灌溉区,地下水的补给来源主要为大气降水和引黄灌溉水,矿物中的氟通过淋滤、溶解等作用进入地下水中。由于地下水径流条件缓慢、水位埋深浅,地面蒸发强烈,矿化度不断增大,溶解度较小的方解石和白云石在水中相继达到饱和而沉淀,促进了含氟矿物的溶解,在这种环境下氟会浓缩并富集在地下水中。蒸发浓缩作用会导致地下水中氟随着 TDS 的增长而增长^[21-22],但该区地下水中氟随着 TDS 的增长先增大后减少(图 5d),表明该区高氟地下水除蒸发浓缩作用外,还发生了其他水文地球化学过程,例如岩石的溶解,或者因地面沉降引起的孔隙水释放。

4.2 矿物的溶解/解吸附对砷和氟富集的影响

上述因子分析中,F 和 As 在因子 F2 中分别占有 0.743 和-0.143 的载荷,说明矿物的溶解/解吸附对豫北平原氟的富集具有显著的促进作用,而对砷富集的影响并不显著。

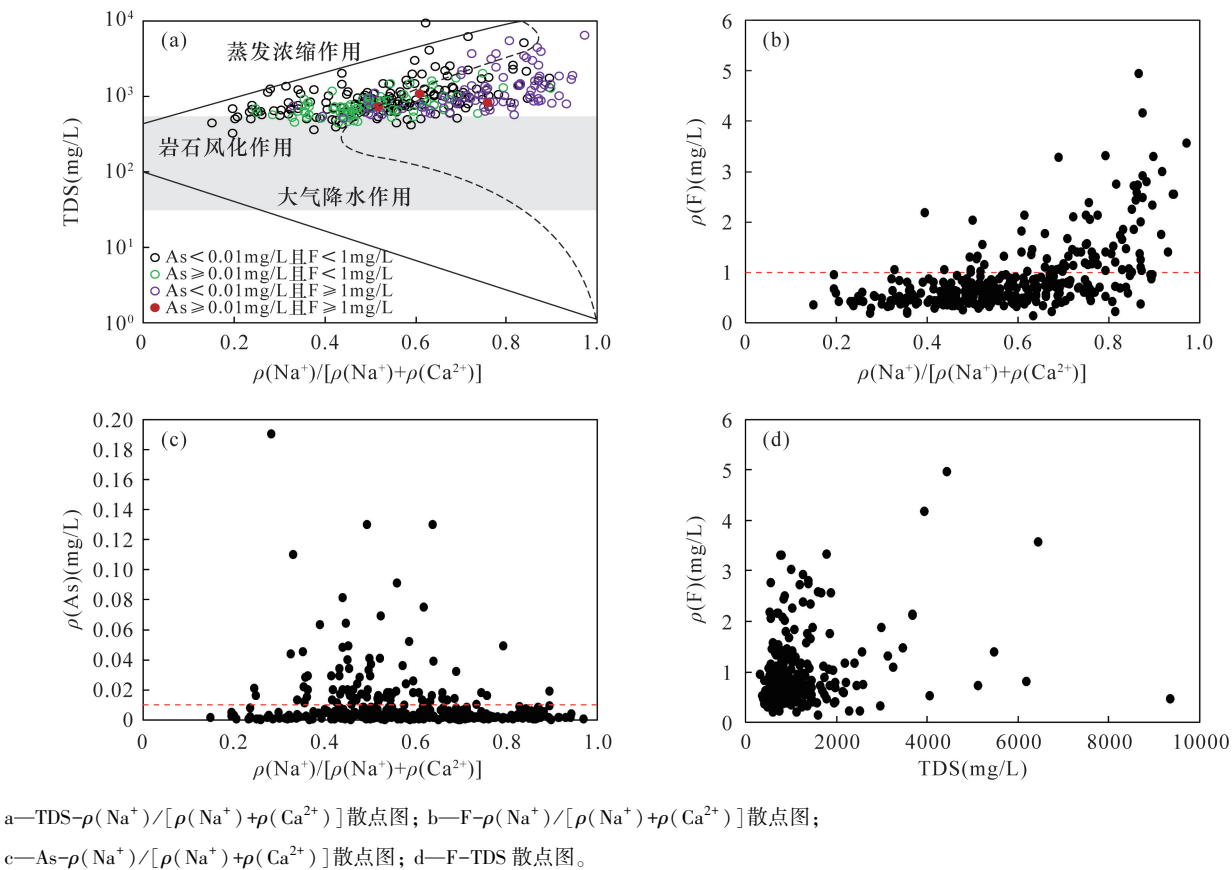


图 5 蒸发浓缩作用对砷和氟富集的影响

Fig. 5 Effect of evaporation concentration on arsenic and fluoride enrichment

(1) 含氟矿物的溶解对氟富集的影响

华北平原(包括豫北平原)萤石(CaF_2)含量在 14~1690mg/kg 之间^[23],黄河现代河道影响带内黄土含有大量云母、电气石、角闪石及磷灰石等含氟矿物^[24],是豫北平原地下水中氟的主要来源。如图 6 中 a~c 所示,高浓度氟出现在 Ca^{2+} 浓度较低的地下水中,且与 HCO_3^- 、 Na^+ 的浓度呈正相关。黄土中铝硅酸盐等黏土矿物如钙长石和钠长石的非全等溶解产生了 Ca^{2+} 和 Na^+ 。 Ca^{2+} 和 CO_2 会在碱性条件下沉淀为方解石/白云石,引起地下水中 Ca^{2+} 浓度降低,从而含氟矿物的溶解作用增强,形成富氟和缺钙的地下水^[25]。 Na^+ 不参与其他矿物的沉淀反应,也不会像 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 被沉淀的碳酸盐和黏土矿物捕获^[26],其在地下水中浓度增加不会受到限制,因此 Na^+ 和 Ca^{2+} 随氟浓度增长的变化趋势相反。Nickson 等^[27]发现地表灌溉水富含易于生物降解的有机质成分,而黄河沿线的黄河现代河道影响带为广泛的黄河水灌溉区,地下水阳离子受到引黄灌溉水的影响以 Na^+ 为主,造成地下水氟浓度显著增加;豫北平原其他地区沉积物中钙质矿物较多,地下水中 Ca^{2+}

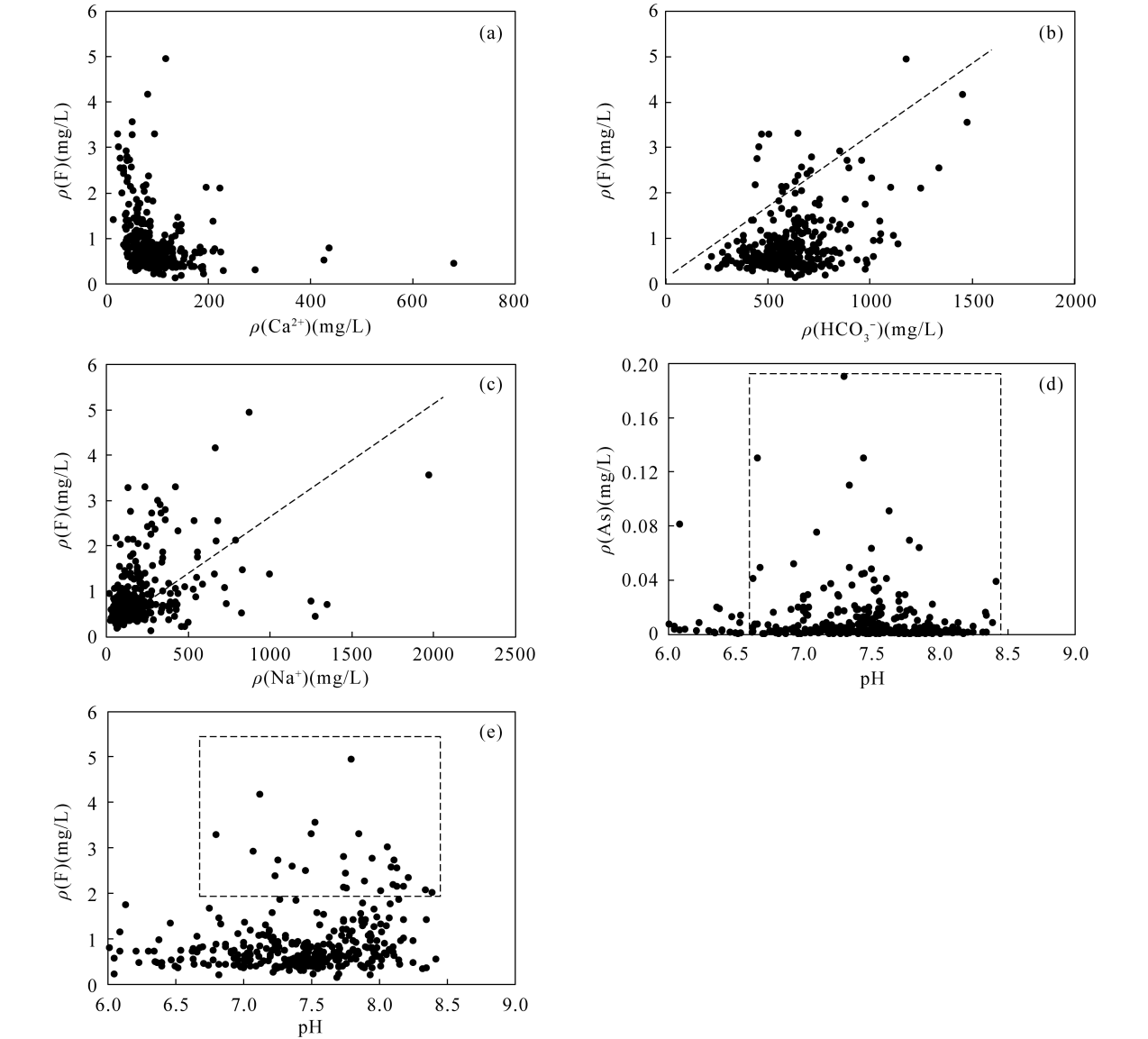
浓度较高,因此地下水中不会富集氟^[2]。

(2) 矿物的解吸附对砷和氟富集的影响

pH 对于地下水中物质的离子形态和迁移具有决定性作用。从图 6d 中可以看出,本研究区砷含量高的地下水基本处于 $\text{pH}=6.7\sim 8.4$ 的中性弱碱性环境,pH 过高或过低都不利于砷的富集^[28]。这是由于地下水中的砷主要以砷酸根和亚砷酸根的形式存在^[29-30],随着 pH 值的升高,黏土矿物所带的负电荷量增多,对以阴离子形式存在的砷酸根和亚砷酸根的吸附性能下降,而且高的 pH 值在一定程度上强化了砷的解吸效果^[31],为地下水中砷的富集创造了条件。

研究区 F 浓度高于 2.0mg/L 的地下水 pH 处于 6.8~8.5 范围内(图 6e)。(弱)碱性条件促进了 OH^- 取代黏土矿物表面的氟化物,而且在碱性条件下含水层中天然存在的铁矿物通常带负电荷,这也阻碍了氟被进一步吸附,从而有利于氟在地下水中的富集^[32-33]。

As、F 与 pH 的相关性较好,说明矿物对 As 和 F 的解吸附作用在高砷和高氟地下水的形成过程中起



a: F- Ca^{2+} 散点图; b: F- HCO_3^- 散点图; c: F- Na^+ 散点图; d: As-pH 散点图; e: F-pH 散点图。

图6 矿物的溶解/解吸附对砷和氟的影响

Fig. 6 Effects of mineral dissolution/desorption on arsenic and fluoride enrichment

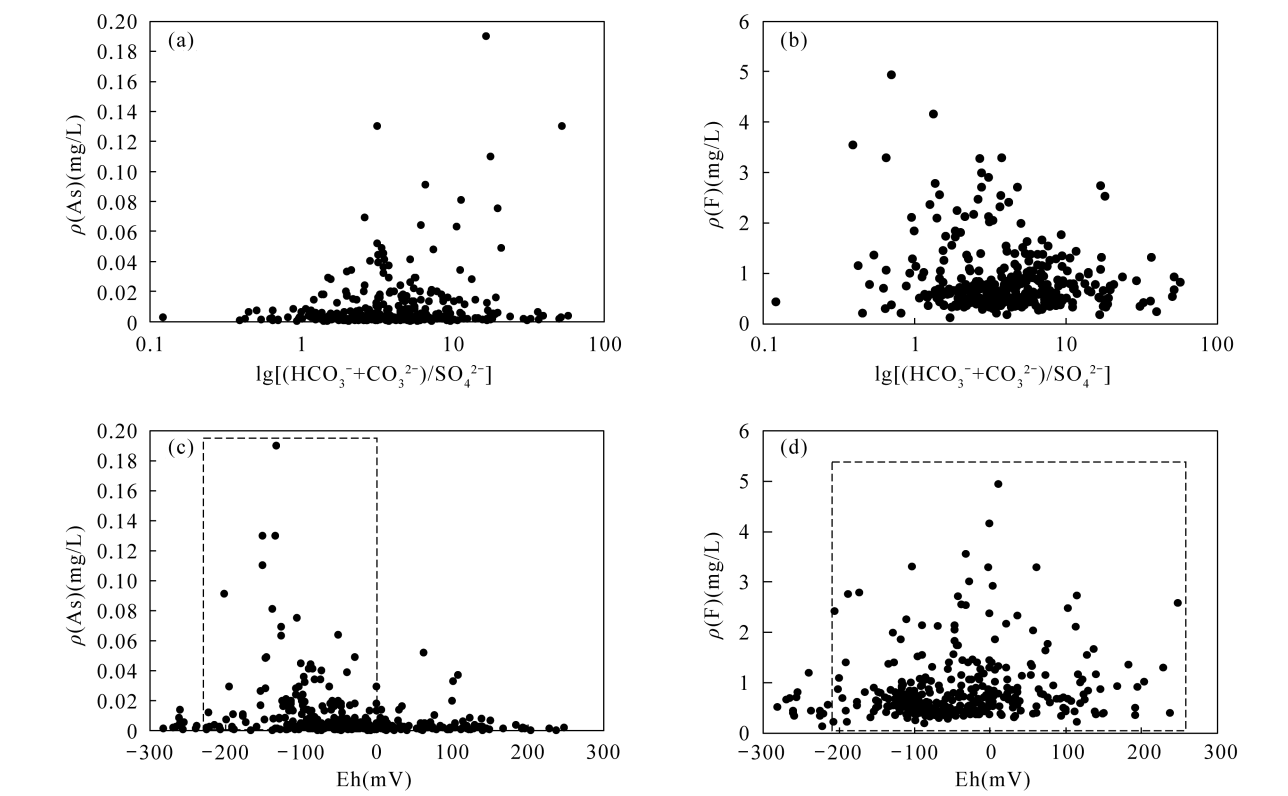
到了一定的作用。pH 值升高造成以阴离子形式存在的砷酸根/亚砷酸根/氟化物从矿物表面解吸附下来,有利于地下水中砷和氟的共存。

4.3 氧化还原环境对砷和氟富集的影响

上述因子分析中,F 和 As 在 F3 中分别占有 -0.230 和 0.728 的载荷,说明还原环境对豫北平原砷的富集具有显著的促进作用,而氧化偏中性环境更有利于氟的富集。

(1)氧化还原环境对砷和氟富集的影响对比
在还原条件下, SO_4^{2-} 会被还原成 S^{2-} , HCO_3^- 在微生物作用下逐渐增加, HCO_3^-/SO_4^{2-} 比值越高,地下水还原性越强^[5]。因此, $(HCO_3^-+CO_3^{2-})/SO_4^{2-}$ 可

作为判断地下水还原性强弱的重要指标。如图 7a 所示,随着地下水中 As 浓度增加, $(HCO_3^-+CO_3^{2-})/SO_4^{2-}$ 比值变大,地下水还原性增加,说明还原环境有利于含水层中砷的运移和富集^[34]。而该区地下水中氟浓度增加时 $(HCO_3^-+CO_3^{2-})/SO_4^{2-}$ 比值先增大后减小,对应的地下水还原性先增强后减弱,说明该区地下水中氟在氧化和还原环境中均可存在,但在氧化偏中性的环境中更易富集(图 7b)。结合 As 与 Eh 值的散点图(图 7c),发现该区高砷地下水主要出现在 -240~0mV 范围内,高氟地下水在 -200~250mV 范围内均有出现(图 7d)。这与上述分析结果相一致。



a: As- $\lg[(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/\text{SO}_4^{2-}]$ 散点图; b: F- $\lg[(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/\text{SO}_4^{2-}]$ 散点图; c: As-Eh 散点图; d: F-Eh 散点图。

图 7 氧化还原环境对砷和氟富集的影响

Fig. 7 Effects of redox environment on arsenic and fluoride enrichment

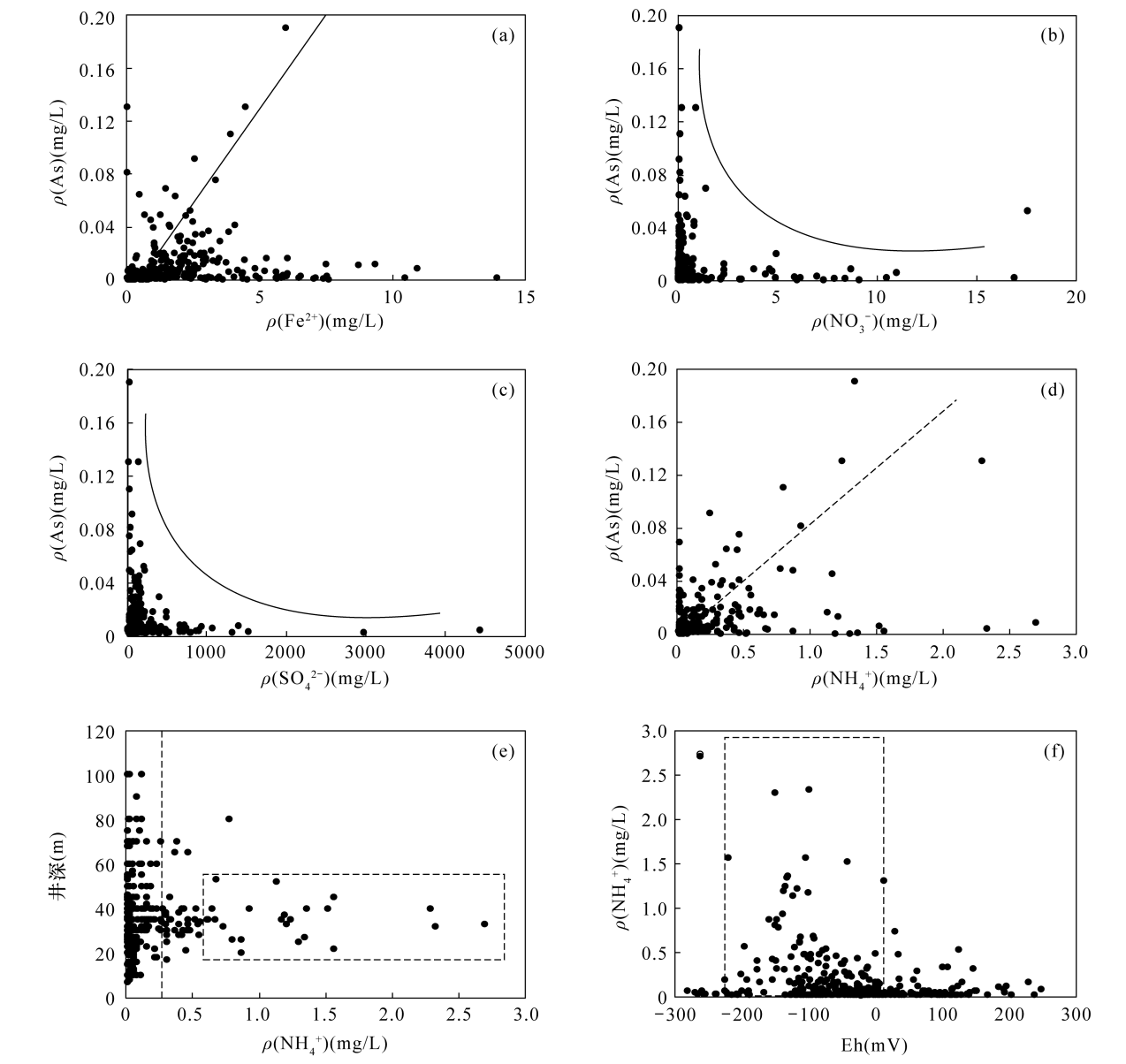
(2) 还原环境对高砷地下水形成的影响

研究区地下水中 As 浓度随着 Fe^{2+} 浓度的升高而增长 (图 8a), 这是由于高价铁的氧化物/氢氧化物在地下水中作为电子受体, 在强还原环境中会被还原, 因此生成反应性更强的 Fe^{2+} 并进入地下水中, 吸附在其表面的砷酸根或亚砷酸根也被释放到地下水中, 造成地下水中的 As 浓度升高^[35]。该区地下水样品中 As 浓度随 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度的增加而减少 (图 8 中 b~c), 这与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 存在于氧化环境中, 不利于沉积物中砷的释放有关^[36]。

该区地下水中 As 浓度与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度呈正相关 (图 8d), 对于井深小于 15m 的地下水样品, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度小于 0.20mg/L; 而井深在 15~80m 的地下水样品, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度普遍大于 0.25mg/L, 特别是 20~40m 范围内的地下水样品中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 值均高于地下水质量Ⅲ类标准限值 (0.50mg/L), 而 20~40m 同时是该区地下水中 As 浓度最高的层位, 说明 NH_4^+ 随井深的变化情况与 As 基本一致 (图 8e 和图 4a)。结合 NH_4^+ 与 Eh 值、As 与 Eh 值的散点图 (图 8f 和图 7c), 发现研究区地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度

和 As 浓度随 Eh 值的变化情况一致, 即 Eh 值越低, 砷浓度越高, 对应的 NH_4^+ 浓度也越大。当地下水中 NH_4^+ 浓度增加时, 高浓度的 NH_4^+ 为微生物活动提供了丰富氮源, 导致地下水中的氧气被消耗, 地下水趋向于强还原环境, Eh 值降低, 含砷的铁氧化物/氢氧化物发生还原性溶解, 大量的 As 被释放到地下水中, 更利于含水层中 As 的运移和富集。

根据李瑾丞等^[37]对黄河冲积扇平原沉积环境的分区, 太行山前冲洪积洼地含水介质为粗细相间的细砂、粉细砂、粉土和粉质黏土, 多含淤泥层, 该区封闭性较好, 径流条件差, 富含有机质及黏土矿物; 而对于黄河决口扇地区, 黄河的频繁决口泛滥为该区域提供了大量的有机质及低氧-缺氧条件。上述两个区域均处于较强的还原环境, 含 As 的铁氧化物/氢氧化物在此区域易发生还原性溶解, 大量的 As 被释放到地下水中, 从而形成高砷地下水。而高氟地下水所在的黄河现代河道影响带为大面积的农业灌溉区, 该区浅层地下水开采强烈, 属弱还原条件, 不利于含砷氧化铁的溶解, 因此地下水中 As 浓度较低。



a: As-Fe²⁺ 散点图; b: As-NO₃⁻ 散点图; c: As-SO₄²⁻ 散点图; d: As-NH₄⁺ 散点图; e: 井深- NH₄⁺ 散点图; f: NH₄⁺-Eh 散点图。

图 8 还原环境对高砷地下水形成的影响

Fig. 8 Effects of reduction environment on high-arsenic groundwater formation

4.4 高砷和高氟地下水的成因机制

(1) 三个因子对砷和氟富集的贡献

研究区地下水的演化过程主要受蒸发浓缩作用、矿物的溶解/解吸附作用和氧化还原环境的影响。蒸发浓缩作用有助于地下水中氟的富集,其中含氟矿物的溶解是地下水中氟的初始来源;地下水中砷的富集主要由还原环境中含砷的铁氧化物/氢氧化物的还原性溶解导致。而高 pH 条件下,矿物的解吸附是导致地下水中砷和氟共存的主要原因。

(2) 豫北平原高砷和高氟地下水的成因机制

萤石、云母、电气石、角闪石及磷灰石等含氟矿物是黄河现代河道影响带地下水中氟化物的主要来源,随着黄河的改道,周边沉积了较厚的河流相沉积层,与此同时地层中的砷逐渐富集,这与曹文庚等^[38]提出的“黄河古河道带和决口扇裙带与高砷地下水在空间上具有良好的对应关系”相一致,因此晚更新世的黄河冲积相及河道带相沉积物是研究区地下水中砷的主要来源。在黄河沿线的黄河现代河道影响带附近,由于径流条件缓慢、地下水位埋深

浅,地面蒸发强烈,矿化度不断增大,溶解度较小的方解石/白云石在水中相继达到饱和而沉淀,促进了含氟矿物的溶解,黄河水的灌溉增加了地下水中 Na^+ 浓度,进一步增强了其溶解作用,在这种环境下氟会浓缩并富集在地下水中。该区高砷地下水主要分布在太行山前冲洪积洼地和黄河决口扇,这两个区域均富含有机质且为还原环境,含砷的铁氧化物/氢氧化物发生还原性溶解,大量的 As 被释放到地下水中,从而形成高砷地下水。pH 值升高造成以阴离子形式存在的砷酸根/亚砷酸根/氟化物从矿物表面解吸附下来,有利于地下水中 As 和 F 的共存。

然而,研究区地下水中 As 和 F 的相关性并不十分显著。这是由于该区高砷地下水中阳离子交换作用较强,高浓度 Ca^{2+} 会与氟发生矿物沉淀,因此高砷区地下水中氟浓度并不高。而高氟地下水所在的黄河现代河道影响带为大面积农业灌溉区,该区浅层地下水开采强烈,属弱还原条件,不利于含砷铁氧化物/氢氧化物的溶解,因此地下水中砷浓度较低。

5 结论

本文基于豫北平原 332 组浅层地下水样品的测试结果,通过水化学图解和因子分析法对研究区的地下水演化特征及高砷和高氟地下水的成因进行分析。结果表明,研究区地下水的演化过程主要受蒸发浓缩作用、矿物的溶解/解吸附作用和氧化还原环境的影响。强烈的蒸发浓缩作用有助于含氟矿物的溶解,而含砷的铁氧化物/氢氧化物的还原溶解则是促进该区地下水中砷富集的主要过程。pH 值升高引起的以阴离子形式存在的砷酸根/亚砷酸根/氟化物在矿物表面的解吸附作用,有利于该区砷和氟在地下水中共存。

本研究提出了黄河中下游和古黄河河道密集区高砷高氟地下水的共存理论,进一步丰富了高砷高氟地下水的理论体系,可以有效地支撑豫北平原地下水的合理开发利用。但本研究主要针对区域尺度,下一步应采集沉积物样品开展室内矿物的解吸附和铁氧化物/氢氧化物的还原性溶解实验的研究工作,以丰富该理论的具体内容。

6 参考文献

[1] Raju N J. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal

technologies [J]. *Environmental Research*, 2022, 203: 111782.

[2] 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. 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.

[3] 袁翰卿,李巧,陶洪飞,等. 新疆奎屯河流域地下水砷富集因素[J]. *环境化学*, 2020, 39(2): 524–530.

Yuan H Q, Li Q, Tao H F, et al. Groundwater arsenic enrichment factors of Kuitun River Basin, Xinjiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(2): 524–530.

[4] 张文凯,于坤,李勇志,等. 河套平原地下水环境质量研究综述及展望[J]. *环境化学*, 2020, 39(2): 489–499.

Zhang W K, Yu K, Li Y Z, et al. Research progress of groundwater environment in Hetao Plain [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(2): 489–499.

[5] Cao W G, Guo H M, Zhang Y L, et al. Controls of paleochannels on groundwater arsenic distribution in shallow aquifers of alluvial plain in the Hetao Basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613–614: 958–968.

[6] Podgorski J, Berg M. Global threat of arsenic in groundwater [J]. *Science*, 2020, 368: 845–850.

[7] Parrone D, Ghergo S, Frollini E, et al. Arsenic-fluoride co-contamination in groundwater: Background and anomalies in a volcanic-sedimentary aquifer in central Italy [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, 217: 106590.

[8] 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.

[9] Wu R, 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: 2649–2664.

[10] Bhattacharya P, Claesson M, Bundschuh J, et al. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 358: 97–120.

[11] 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, 2021, 51(24): 2895–2933.

[12] María T A, Jochen B, Bibhash N, et al. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 960–969.

[13] Kumar M, Das A, Das N, et al. Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, northeastern India [J]. Chemosphere, 2016, 150: 227–238.

[14] 韩颖, 张宏民, 张永峰, 等. 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 Y, Zhang H M, Zhang Y F, et al. 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.

[15] Chen J, Qian H, Wu H, et al. Assessment of arsenic and fluoride pollution in groundwater in Dawukou area, northwest China, and the associated health risk for inhabitants [J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76: 314.

[16] Kumar M, Goswami R, Patel A K, et al. Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride co-occurrence in the groundwater: A review [J]. Chemosphere, 2020, 249: 126126.

[17] Duan L, Wang W K, Sun Y B, et al. Hydrogeochemical characteristics and health effects of iodine in groundwater in Wei River Basin [J]. Exposure Health, 2020, 12: 369–383.

[18] Bondu R, Cloutier V, Rosa E, et al. An exploratory data analysis approach for assessing the sources and distribution of naturally occurring contaminants (F, Ba, Mn, As) in groundwater from southern Quebec (Canada) [J]. Applied Geochemistry, 2020, 114: 104500.

[19] He X D, Li P Y, Ji Y J, et al. Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: Occurrence, distribution and management [J]. Exposure and Health, 2020, 12: 355–368.

[20] Zhang Y J, Li J F, Hao Q C, et al. Sources and hydrogeological conditions that cause high iodine concentrations in deep groundwater in the Zhangwei Watershed, North China Plain [J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80: 174.

[21] Guo H M, Zhang Y, Xing L N, et al. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27: 2187–2196.

[22] Kwong H T, Jiao J J, Liu K, et al. Geochemical signature of pore water from core samples and its implications on the origin of saline pore water in Cangzhou, North China Plain [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 157: 143–152.

[23] Li J X, Wang Y T, Zhu C J, et al. Hydrogeochemical processes controlling the mobilization and enrichment of fluoride in groundwater of the North China Plain [J]. Science of the Total Environment, 2020, 730: 138877.

[24] 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 中国北方高氟地下水分布特征与成因分析 [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.

[25] Pant N, Rai S P, Singh R, et al. Impact of geology and anthropogenic activities over the water quality with emphasis on fluoride in water scarce Lalitpur district of Bundelkhand region, India [J]. Chemosphere, 2021, 279: 130496.

[26] Ren X F, Li P Y, He X D, et al. Hydrogeochemical processes affecting groundwater chemistry in the central part of the Guanzhong Basin, China [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 80: 74–91.

[27] Nickson R, McArthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. Nature, 1998, 395: 338.

[28] 董会军, 董建芳, 王昕洲, 等. pH 值对 HPLC-ICP-MS 测定水体中不同形态砷化合物的影响 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 510–517.
Dong H J, Dong J F, Wang X Z, et al. Effect of pH on determination of various arsenic species in water by HPLC-ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 510–517.

[29] 余倩, 张宇, 邬建勋, 等. 江汉平原沉积物中磷酸盐与砷的竞争吸附机制 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2020, 39(4): 337–342.
Yu Q, Zhang Y, Wu J X, et al. Competitive adsorption mechanism of phosphate and arsenic in sediments from Jiangnan Plain [J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2020, 39(4): 337–342.

[30] 潘敖然, 单慧媚, 彭三曦, 等. 基于热力学模拟河套平原高砷地下水中硫代砷形态分布特征 [J]. 地球科学

进展,2018,33(11):1169–1180.

Pan A R, Shan H M, Peng S X, et al. Thermodynamic modeling of thioarsenic species distribution in high As groundwater in Hetao Plain [J]. *Advances in Earth Science*, 2018, 33(11): 1169–1180.

[31] Deng Y M, Zheng T L, Wang Y X, et al. Effect of microbially mediated iron mineral transformation on temporal variation of arsenic in the Pleistocene aquifers of the central Yangtze River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619–620: 1247–1258.

[32] 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.

Lyu 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.

[33] Li J X, Zhou H L, Qian K, et al. Fluoride and iodine enrichment in groundwater of North China Plain: Evidences from speciation analysis and geochemical modeling [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 239–248.

[34] Shen M M, Guo H M, Jia Y F, et al. Partitioning and reactivity of iron oxide minerals in aquifer sediments hosting high arsenic groundwater from the Hetao Basin, P. R. China [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 89: 190–201.

[35] 吴昆明,郭华明,魏朝俊. 改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 624–632.

Wu K M, Guo H M, Wei C J. Adsorption characteristics of arsenic in water by modified magnetite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 624–632.

[36] Smith R L, Kent D B, Repert D A, et al. Anoxic nitrate reduction coupled with iron oxidation and attenuation of dissolved arsenic and phosphate in a sand and gravel aquifer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 102–120.

[37] 李谨丞,曹文庚,潘登,等. 黄河冲积扇平原浅层地下水中氮循环对砷迁移富集的影响[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 120–132.

Li J C, Cao W G, Pan D, et al. Influences of nitrogen cycle on arsenic enrichment in shallow groundwater from the Yellow River Alluvial Fan Plain [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 120–132.

[38] 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.

Distribution and Origin of High Arsenic and Fluoride in Groundwater of the North Henan Plain

WANG Yanyan^{1,2}, CAO Wengeng^{1,3*}, PAN Deng⁴, WANG Shuai⁴, REN Yu^{1,3}, LI Zeyan^{1,3}

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China;

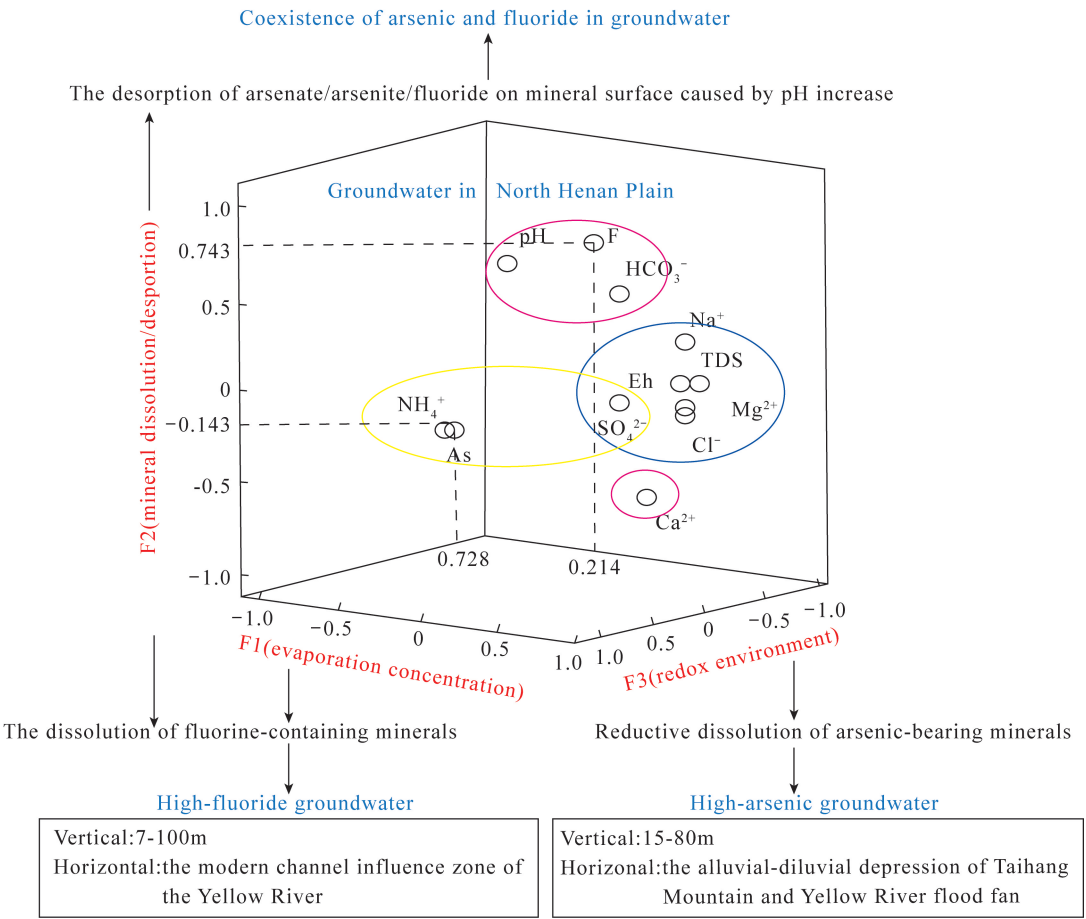
2. Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, China;

3. National Observation and Research Station on Groundwater and Land Subsidence in Cangzhou Plain, Shijiazhuang 050061, China;

4. Institute of Natural Resource Monitoring of Henan Province, Zhengzhou 450016, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The concentration of arsenic in the North Henan Plain was 0.0001–0.1900mg/L, and the reduction and dissolution of arsenic-bearing minerals promoted the enrichment of arsenic.
- (2) The fluoride concentration in the North Henan Plain was 0.13–4.94mg/L, and evaporation concentration was helpful to the dissolution of fluorine-containing minerals.
- (3) The desorption of arsenate/arsenite/fluoride on the mineral surfaces caused by pH increase was favorable for the coexistence of arsenic and fluoride in this region.



ABSTRACT

BACKGROUND: The North Henan Plain is located in the middle and lower reaches of the Yellow River, and both high arsenic and fluoride groundwater exist. However, the coexistence mechanism of arsenic and fluoride in this sporadic distribution area is unclear.

OBJECTIVES: To investigate the spatial distribution characteristics and formation mechanism of arsenic and fluoride in shallow groundwater in the North Henan Plain.

METHODS: 332 groups of shallow groundwater samples were collected and analyzed in the North Henan Plain. Atomic fluorescence spectrometry was used to determine arsenic content, and ion chromatography and inductively coupled plasma emission spectroscopy were used to determine the content of fluoride and other cation-anions. Based on the spatial distribution of arsenic and fluoride, combined with hydrochemical diagrams and factor analysis, three main factors affecting the evolution of groundwater in this area were extracted, and the formation mechanism of high arsenic and high fluoride groundwater in this area was discussed.

RESULTS: The concentrations of arsenic and fluoride in groundwater were 0.0001–0.1900mg/L and 0.13–4.94mg/L, respectively. The high-arsenic groundwater was mainly distributed in the vertical depth of 15–80m in the front alluvial-diluvial depression of Taihang Mountain and the Yellow River flood fan. The high-fluoride groundwater was mainly distributed in the vertical depth of 7–100m in the modern channel influence zone of the Yellow River. Evaporation and concentration, mineral dissolution/desorption, and redox environment were the main factors controlling the evolution of groundwater in this area. Fluoride had loads of 0.214 and 0.743 in factor F1 (evaporation and concentration) and F2 (mineral dissolution/desorption), respectively. High concentration of

F appeared in groundwater with low concentration of Ca^{2+} , and the concentration of F was positively correlated with $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+})]$. The strong evaporation and concentration in the modern channel influence zone of the Yellow River contributed to the dissolution of fluorine-containing minerals, and the irrigation of the Yellow River water increased the concentration of Na^+ in groundwater, which further enhanced the dissolution. Arsenic had a load of 0.728 in factor F3 (redox environment). Arsenic was positively correlated with Fe^{2+} and NH_4^+ , and negatively correlated with NO_3^- and SO_4^{2-} . The lower Eh corresponds to the higher arsenic concentration. The reductive environment in the front alluvial-diluvial depression of Taihang Mountain and the Yellow River flood fan was favorable for the reductive dissolution of arsenic containing iron oxides/hydroxides, resulting in the formation of the high-arsenic groundwater. The desorption of arsenate/arsenite/fluoride in the form of anions on the mineral surface caused by the increase of pH value was favorable for the coexistence of arsenic and fluoride in groundwater. However, the correlation between arsenic and fluoride in groundwater in this area was not significant. The high concentration of calcium ions in the high arsenic region was not conducive to the enrichment of fluoride. In contrast, the weak reducing conditions in the high fluoride region were not conducive to the dissolution of arsenic-containing iron oxides/hydroxides.

CONCLUSIONS: The results clarify the coexistence mechanism of arsenic and fluoride in the North Henan Plain, and enrich the theoretical system of co-contamination of groundwater with high arsenic and fluoride.

KEY WORDS: North Henan Plain; high arsenic; high fluoride; atomic fluorescence spectrometry; ion chromatography; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; formation mechanism