

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2021.0016

王慧群, 胡斌, 滕彦国, 等. 拉林河流域地下水中稀土元素质量浓度及分异特征[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2021, 19(1): 158-167. WANG H Q, HU B, TENG Y G, et al. Mass concentrations and patterns of rare earth elements in groundwater of Lalin River basin[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2021, 19(1): 158-167. (in Chinese)

拉林河流域地下水中稀土元素质量浓度及分异特征

王慧群^{1,2}, 胡斌^{3,4}, 滕彦国^{1,2}, 詹燕红^{1,2}, 翟远征^{1,2}

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875; 3. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了解拉林河流域地下水中稀土元素(REE)的地球化学特征, 通过稀土元素质量浓度测试和北美页岩(NASC)归一化分析研究区域地下水系统中稀土元素的质量浓度和分异特征, 利用软件 PHREEQC 模拟计算研究稀土元素沿流向的形态分布特征。结果表明: 拉林河流域地下水中稀土元素总质量浓度(Σ REE)较低, 范围为 0.030~2.649 $\mu\text{g/L}$ (均值 0.328 $\mu\text{g/L}$); 轻稀土元素(LREE)相对亏损, 而重稀土元素(HREE)相对富集, 具有显著 Eu 正异常和轻度 Ce 负异常; 地下水中稀土元素主要以 LnCO_3^+ 和 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形态存在; 随径流距离增加, 地下水中 Σ REE 质量浓度明显下降, Eu 正异常程度增大, LnCO_3^+ 和 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形态质量浓度分别呈下降和上升趋势, 稀土元素形成二碳酸配合物是造成重稀土元素相对富集的主要原因。

关键词: 拉林河; 地下水; 稀土元素; 配分模式; Eu/Ce 异常; 稀土元素形态

中图分类号: X142 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



地下水中的稀土元素(rare earth elements, REE)与它流经的岩石、土壤性质有关^[1]。由于稀土元素具有相似的地球化学行为^[2], 通常被认为是研究水岩相互作用的有效工具^[3]和天然的地球化学示踪剂^[4,5]。稀土元素对氧化还原条件、pH 值、吸附及络合作用等因素较为敏感, 因此, 其在水岩作用过程中产生元素的分异、富集或亏损等现象^[6], 可以反映地下水和含水层矿物之间的溶解沉淀和离子交换等地球化学过程^[7]。尤其是 Eu 和 Ce 的异常现象, 可以指示特定的氧化还原环境, 并与铁锰矿物的行为有一定联系^[8]。稀土元素的赋存形态受地下水中离子组成和氧化还原等条件的影响, 反映了溶液中络合作用的差异^[9]。天然状态下稀土元素的质量浓度和分布特征对研究地下水的成因和污染来源等具有一定的指示意义, 在识别与示踪地下水污染物的来源^[10], 揭示高砷地下水的成因^[11,12], 指示矿井水的稀土特征和

识别水源^[13,14]等方面有广泛的应用。拉林河作为松花江的重要支流, 对流域内农业和经济发展具有重要意义。目前, 关于拉林河流域的研究多集中于水质评价、动态分析和水土污染特征^[15]等方面, 尚未开展地下水稀土元素地球化学特征方面的研究。本文针对拉林河流域, 对比探究地表水和浅层地下水中稀土特征和沿流向上稀土元素的形态分布, 有助于揭示稀土元素在区域地下水系统中的示踪功能, 反映地下水环境。同时, 稀土元素的质量浓度范围可为监测地下水污染以及水资源保护与利用提供理论依据。

1 研究区概况

拉林河位于黑龙江省中南部、吉林省北部, 属于松花江干流右岸的一级支流。拉林河从东南流向西北, 经过黑龙江五常、尚志、双城和吉林省舒兰、榆树、扶余等 6 市, 干流河长 450 km, 流域面积

收稿日期: 2020-01-03 修回日期: 2020-07-15 网络出版时间: 2020-09-10

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20200909.0913.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金(41877355); 北京高精尖学科“陆地表层学”资助

作者简介: 王慧群(1995—), 女, 湖北随州人, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: wanghq21@163.com

通信作者: 滕彦国(1974—), 男, 黑龙江巴彦人, 教授, 博士, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: teng1974@163.com

19 215 km²。拉林河流域属中温带大陆性季风气候,年平均气温 2.4~3.6℃,年均降雨量 481~691 mm。拉林河水系呈树枝状分布,主要的支流有牯牛河、溪浪河、大荒沟以及卡岔河。拉林河流域内山区面积占 36.4%,丘陵区占 26.4%,平原区占 37.2%。拉林河可划分为上游、中游以及下游 3 段。拉林河上游段为磨盘山至五常市向阳镇,地处中低山丘陵区;拉林河中游为向阳镇至牯牛河河口,为丘陵高平原及河谷平原区,地势变缓;拉林河下游为牯牛河河口以下,为平原区,地势平坦。

研究区地下水含水层埋藏浅,大部分在 30 m 以下,极少部分在 50 m 左右,属于第四系松散沉积层中浅层地下水,可划分为以下 4 种类型:拉林河河漫滩砂砾石孔隙潜水-微承压水;拉林河一级阶地砂砾石孔隙承压水;高平原区黄土状粉质黏土微裂隙孔隙潜水;丘陵区基岩裂隙水。拉林河流域地下水的补给主要来源于大气降水,其次是侧向潜流补给。受地形控制,拉林河流域地下水总体由东南流向西北,地下水与地表水流向基本吻合。研究区地下水等水位线见图 1。

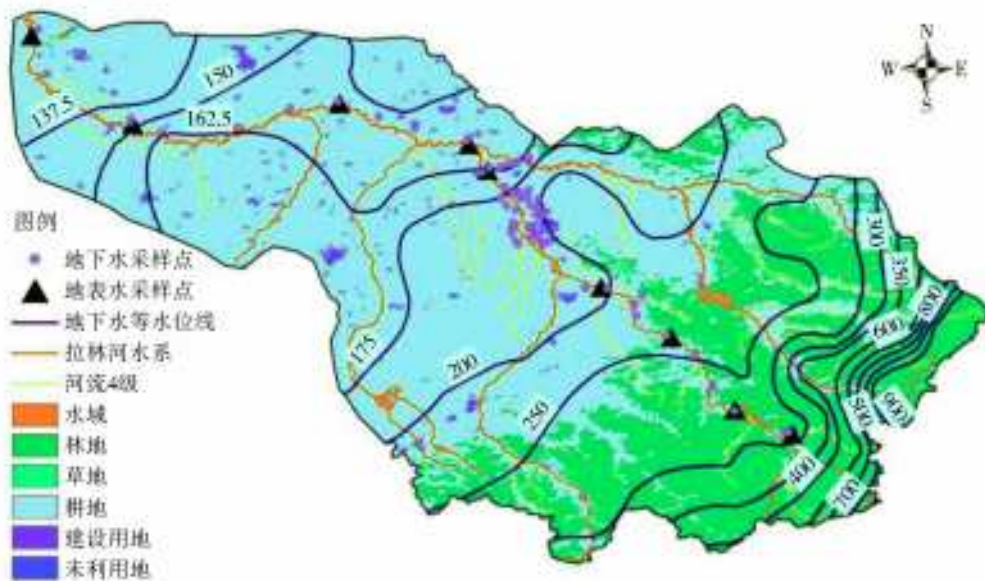


图 1 采样点分布和地下水等水位线

Fig. 1 Location of sampling sites and groundwater contour map

2 研究方法

2.1 样品采集与分析

沿拉林河地下水的流向,于 2016 年 4 月在上、中、下游 3 段共采集了 10 组地表水和 83 组地下水样品,地下水取样点布置情况见图 1,研究区上、中、下游范围划分和采样情况见表 1。地下水样品采自生活和农业浇灌机井,取样深度为 7~55 m,取水层位为河谷平原砂砾石层孔隙潜水及微承压水。现场采样时,水温、pH 值、氧化还原电位(Eh)、总溶解固体(TDS)、电导率(EC)等水质指标通过便携多参数快速水质分析仪(HANNA-HI9828)测定,碱度利用数字滴定器(HACH 16900)采用滴定法测定。采集的样品通过 0.22 μm 的微孔滤膜进行过滤;阴离子分析样品不需酸化处理,主量及微量金属元素分析样品加入 6 mol/L 的 HNO₃ 酸化至 pH < 2,在 4℃低温下保存。通过离子色谱仪(IC)(Dionex 600)测定 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻等;采用电感耦合等离子

体原子发射光谱仪(ICP-AES)(ICAP 6300, Thermo)测定 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn 等;稀土元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent, 7500C)分析测定。以上测试均在北京师范大学分析测试中心完成,指标测试时的分析误差在 ±5% 以内。

2.2 地下水稀土元素形态模拟计算

地下水中稀土元素的络合行为受到 HCO₃⁻、OH⁻、PO₄³⁻、F⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 等无机络合阴离子的影响。根据样品分析测试结果,在水文地球化学模拟软件 PHREEQC 的“solution”模块中,设置溶液的水化学组分(F⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、铁锰)和各稀土元素质量浓度等初始参数。基于 Lawrence Livermore National Library(LLNL)数据库,软件 PHREEQC 利用内置的溶液离子缔合模型得出稀土元素的各种化学形态及其分布,模拟地下水中溶解态稀土的无机络合物。

表 1 拉林河上、中、下游范围及样品数

Tab. 1 Range of upper, middle and lower reaches of Lalin River and sample number

河段	范围	河长/km	地貌	含水层厚度/m	地表水/个	地下水/个
上游	磨盘山至向阳镇	126.1	山区	10~20	3	9
中游	向阳镇至牦牛河河口	121.4	丘陵	5~30	3	50
下游	牦牛河河口以下	202.5	平原	15~40	3	12

3 结果与讨论

3.1 地下水稀土元素质量浓度特征

拉林河流域稀土元素分析统计结果见表 2, 地下水中稀土元素质量浓度(Σ REE) 总体较低, 范围在 0.030~2.649 $\mu\text{g/L}$ (均值 0.328 $\mu\text{g/L}$), 结合地下水稀土元素质量浓度平面分布(图 2), 上、中、下游地下水中稀土元素质量浓度沿流向呈明显降低的趋势。

拉林河流域浅层地下水阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主, 其次是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。拉林河上游, 磨盘山至向阳镇一带, 地下水主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型, 地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 平均质量浓度分别为 102.9、44.7、48.5、50.2 mg/L , 阴离子 HCO_3^- 质量浓度高, 阳离子 Ca^{2+} 和 Na^+ 相对较高。上游地下水中 Σ REE 范围是 0.078~2.645 $\mu\text{g/L}$ (均值 0.735 $\mu\text{g/L}$), 相对中、下游较高。

表 2 拉林河地表水和地下水中稀土元素质量浓度统计

Tab. 2 Rare earth element mass concentrations in surface water and groundwater samples of Lalin River basin

水样	范围	Σ REE/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	LREE/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	HREE/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	[La/Yb] _N	[Er/Nd] _N	Eu/Eu*	Ce/Ce*
地表水	上游	0.492	0.418	0.073	1.022	0.932	2.534	0.513
	中游	0.815	0.712	0.104	1.224	0.819	3.088	0.755
	下游	0.387	0.335	0.052	1.105	0.957	6.520	0.751
地下水	上游	0.735	0.623	0.112	1.234	1.212	19.992	0.279
	中游	0.351	0.259	0.052	0.510	3.181	34.008	0.557
	下游	0.090	0.080	0.010	2.087	2.023	82.135	0.300

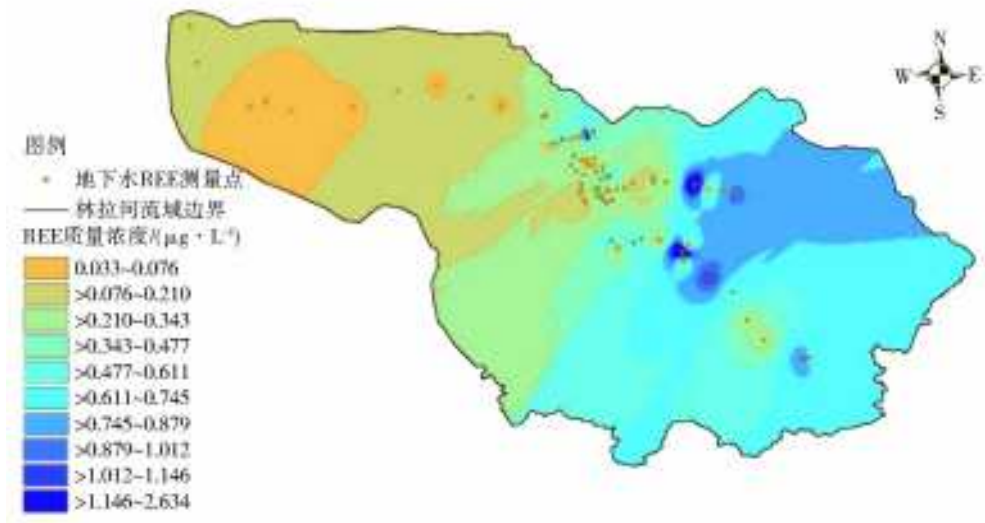


图 2 地下水稀土元素质量浓度平面分布

Fig. 2 Distribution of rare earth element mass concentrations in the groundwater

拉林河中游为五常一带, 向阳镇至牦牛河河口, 地下水主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型和 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 型, 地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 平均质量浓度分别为 94.1、59.6、24.6、46.8 mg/L , 阴离子 SO_4^{2-} 质量浓度较高, 阳离子 Ca^{2+} 和 Na^+ 相对较高。中游地下水中 Σ REE 范围 0.030~2.238 $\mu\text{g/L}$

(均值 0.351 $\mu\text{g/L}$), 相对上游 Σ REE 质量浓度降低了一半。

拉林河下游, 牦牛河河口以下, 地下水主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 平均质量浓度分别为 293.1、321.6、3.28、1 mg/L , 其中 HCO_3^- 质量浓

度普遍高于上游和中游, 而 SO_4^{2-} 质量浓度相对偏低。下游地下水中 ΣREE 范围 0.037~0.188 $\mu\text{g/L}$ (均值 0.090 $\mu\text{g/L}$), 远低于上游和中游。

拉林河地表水中 ΣREE 范围在 0.082~1.289 $\mu\text{g/L}$ (均值 0.590 $\mu\text{g/L}$), 上、中、下游地表水中 ΣREE 均值分别为 0.492、0.815、0.387 $\mu\text{g/L}$, 沿流向上具有递减趋势, 且中、下游地表水中 ΣREE 均高于地下水。

如图 3(a), 拉林河地下水中 ΣREE 与 HCO_3^-

相关性不明显, 由于下游地下水中 HCO_3^- 质量浓度普遍较高而 ΣREE 较低, 表明 HCO_3^- 对稀土总质量浓度有一定程度影响。在氧化环境中, 含水介质中的铁氢氧化物可以与地下水中溶解的 REE 发生吸附或络合作用, 可以使稀土元素的质量浓度降低。而图 3(b) 和 3(c) 中, ΣREE 与 Fe 和 Mn 质量浓度及氧化还原电位 Eh 的相关性并不明显, 说明氧化还原条件并不是控制该地区地下水 REE 释放的关键。

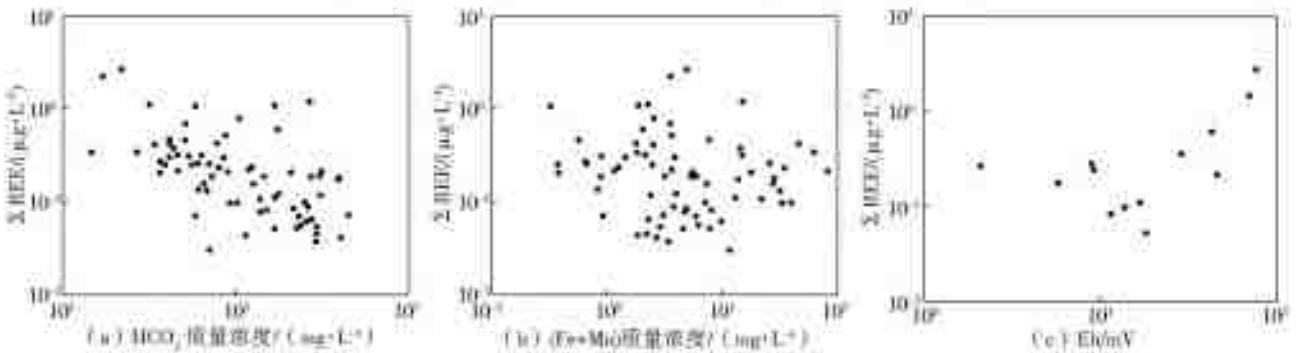


图 3 地下水中 ΣREE 与 HCO_3^- (a)、Fe+Mn (b) 和 Eh (c) 关系

Fig. 3 Relationship between ΣREE and HCO_3^- (a), Fe+Mn (b) and Eh (c)

3.2 地下水稀土元素分异特征

3.2.1 地下水稀土元素配分模式

如图 4 所示, 通过北美页岩 (north american shale composite, NASC) 平均组分归一化处理^[16], 拉林河流域地表水的配分曲线相对较平坦, 地下水

的配分模式表现轻稀土元素 (light rare earth elements, LREE) 相对亏损, 而重稀土元素 (heavy rare earth elements, HREE) 相对富集的特征。同时, 所有水样均呈现明显的 Eu 正异常, 大部分水样呈现中等程度的 Ce 负异常。

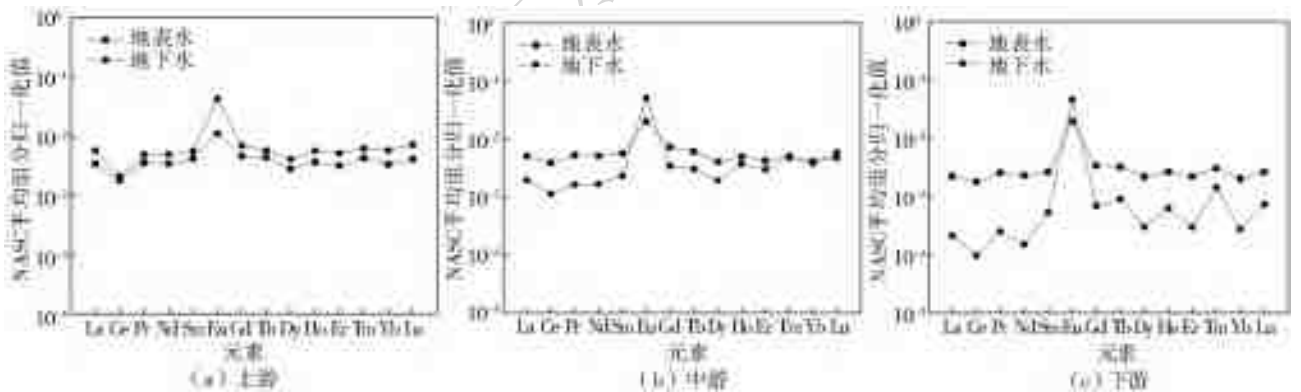


图 4 拉林河流域上、中、下游地表水与地下水稀土元素配分模式对比 (NASC)

Fig. 4 Comparison of NASC-normalized rare earth elements patterns between the surface water and groundwater in the upper (a), middle (b) and lower (c) reaches from Lalin River basin

拉林河上游段地下水中 REE 配分模式与地表水类似, 均为平坦型, 轻重稀土元素分异特征不明显; 中游段地下水中 REE 配分曲线开始向左倾斜, 体现轻稀土元素相对亏损、重稀土元素相对富集特征; 随着下游地下水化学组分中 HCO_3^- 质量浓度的升高, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 质量浓度的下降, 下游段地下水中 REE 的配分曲线呈左倾分布, 轻重稀土元素的分异程度进一步增加, 地下水与地表水稀土

元素的质量浓度和配分模式差异也逐渐增大。自然环境地下水中稀土元素的质量浓度和分馏模式受到岩石矿物的化学风化、溶液中表面络合反应等条件的影响^[17-18]。在长期水岩相互作用过程中, 岩石不断释放稀土元素进入地下水, 沿径流路径上稀土元素配分模式的变化特征反映了地下水流经围岩的特征。

对上、中、下游地表水和地下水中的稀土元素均以 La 的绝对质量浓度为标准进行标准化 (图 5)。

该配分模式均呈右倾模式,轻稀土元素中 La、Ce、Nd 的质量浓度相对较高,重稀土的质量浓度相对较低。从上游到下游变化过程中,地下水中

重稀土质量浓度相对轻稀土逐渐增加,地下水与地表水中重稀土分布差异逐渐增大。中、下游地下水中 Eu 异常较明显,异常程度总体大于地表水。

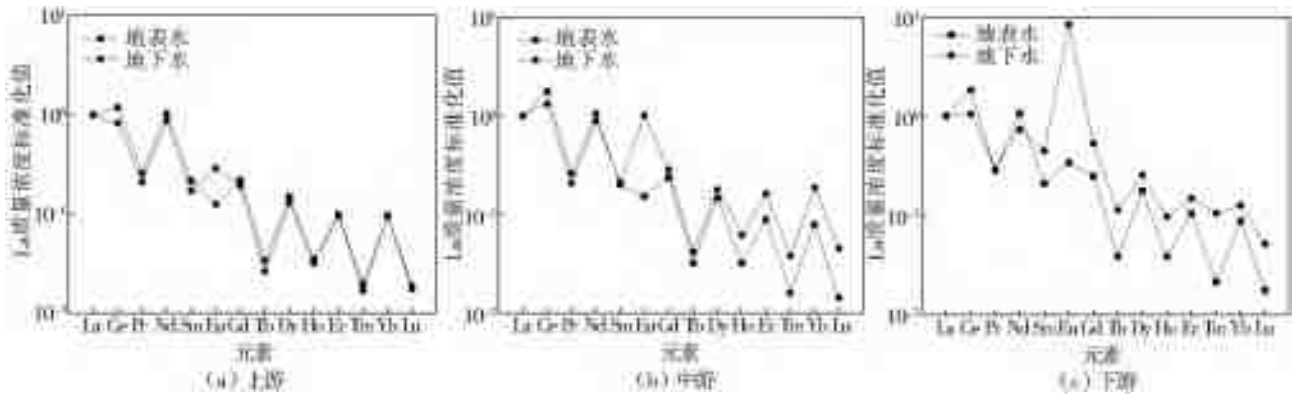


图 5 拉林河流域上、中、下游地表水和地下水稀土元素 La 标准化的配分模式对比

Fig. 5 Comparison of La-normalized rare earth elements patterns between the surface water and groundwater in the upper (a), middle (b) and lower (c) reaches from Lalin River basin

3.2.2 轻/重稀土元素分异特征

拉林河流域地下水中, $[La/Yb]_N$ 范围为 0.062~9.124 (均值 0.852), $[Er/Nd]_N$ 范围为 0.619~8.912 (均值 2.262), 反映了地下水中重稀土富集轻稀土亏损的特征。La 与 Lu 标准化的比值可以反映轻重稀土元素的分异程度^[19]。重稀土元素的相对富集可能受到吸附解吸、表面络合等条件的影响^[11]。富含 HCO_3^- 的地下水中, 重稀土元素与碳酸盐等配体的优先络合因而具有较高的溶解度^[20], 同时轻稀土元素易被胶体和矿物等吸附也增加了重稀土的富集^[21]。

地下水中, $[La/Sm]_N$ 范围为 0.161~1.632, 上、中、下游均值分别为 0.817、0.649 和 0.369, 沿地下水流向呈降低趋势, 反映了轻稀土元素之间的分馏程度增大、轻稀土亏损程度增大的特征; $[Gd/Yb]_N$ 范围为 0.308~34.705, 上、中、下游均值分别为 2.728、1.017 和 7.642, 说明重稀土元素之间的分异不明显, 轻稀土元素的分馏程度高于重稀土元素。 $[La/Sm]_N$ 和 $[Gd/Yb]_N$ 分别反映了轻稀土元素和重稀土元素内部的分异程度。

3.3 地下水中的 Eu/Ce 异常

拉林河流域地表水和地下水中稀土元素经北美页岩(NASC)标准化处理后(图4), 所有水样表现出明显的 Eu 正异常, 大部分水样表现轻微的 Ce 负异常(计算方法见式(1)和(2))。上、中、下游河段地下水中 Eu 异常的均值分别为 25.221、36.340 和 82.285, 远高于地表水均值 2.534、3.088 和 6.520; 地表水和地下水 Eu 正异常程度沿流向均表现明显增大的趋势, 且地下水中 Eu 正异常程度远且高于

地表水。因此, Eu 正异常现象与水岩相互作用密切相关, 地下水可能继承了沉积物中的 Eu 正异常特征^[22]。研究表明, 含水层中富含 Eu 的长石矿物优先溶解可造成地下水呈现 Eu 正异常现象^[23]。拉林河流域地下水中的 Sr 质量浓度范围是 0.070~1.185 mg/L (均值 0.368 mg/L), 相对 Eu 较高。还原环境中 Eu^{2+} 与 Sr^{2+} 易在长石相发生类质同象替换现象, 使 Sr 发生沉淀, 同时造成了地下水一定程度的 Eu 正异常现象^[12]。如图 6 所示, 地下水高 Eu 异常值分布 Fe+Mn 高质量浓度区, 拉林河流域地下水中 Eu 正异常现象可能是氧化还原条件与水岩作用共同造成。

Ce 异常情况较为复杂, 总体而言, 地下水中 Ce 异常的程度较轻(0.006~1.554, 均值 0.498), 主要以 Ce 负异常为主, 少部分水样出现 Ce 正异常现象。地表水的 Ce 负异常范围是 0.415~0.804 (均值 0.647), 小于地下水 Ce 负异常程度。造成地下水中 Ce 异常的因素有 pH、氧化还原条件和围岩岩性等。Ce 存在+3 和+4 两个价态, 在氧化条件下, 地下水中溶解的 Ce^{3+} 可被氧化成 Ce^{4+} 而形成 CeO_2 沉淀, 导致地下水的 Ce 负异常^[24]。PHREEQC 模拟结果显示, Ce 主要以三价络合态存在, 故氧化还原条件不是造成地下水中 Ce 负异常的主要原因。虽然铁锰矿物与 Ce 的地球化学循环有密切的联系^[25], 其还原溶解会增加径流途径上的 Ce 正异常^[26]。但图 7 显示 Ce 异常与 Fe、Mn 之间的相关性并不明显, 这可能与包括络合作用和再吸附作用等其他过程有关。Ce 的行为受 pH 控制, 拉林河流域地下水 Ce 负异常现象可能与中性偏碱性的水化

学环境有关。有研究^[27]表明, Ce 负异常现象可能与地下水流经的含水层岩石有关, 如碳酸盐岩的溶解。因此, 地下水继承流经母岩的稀土元素特征是造成 Ce 负异常的可能原因。

$$Eu/Eu^* = [Eu]_{NASC} / ([Sm]_{NASC} \cdot [Gd]_{NASC})^{0.5} \quad (1)$$

$$Ce/Ce^* = [Ce]_{NASC} / ([La]_{NASC} \cdot [Pr]_{NASC})^{0.5} \quad (2)$$

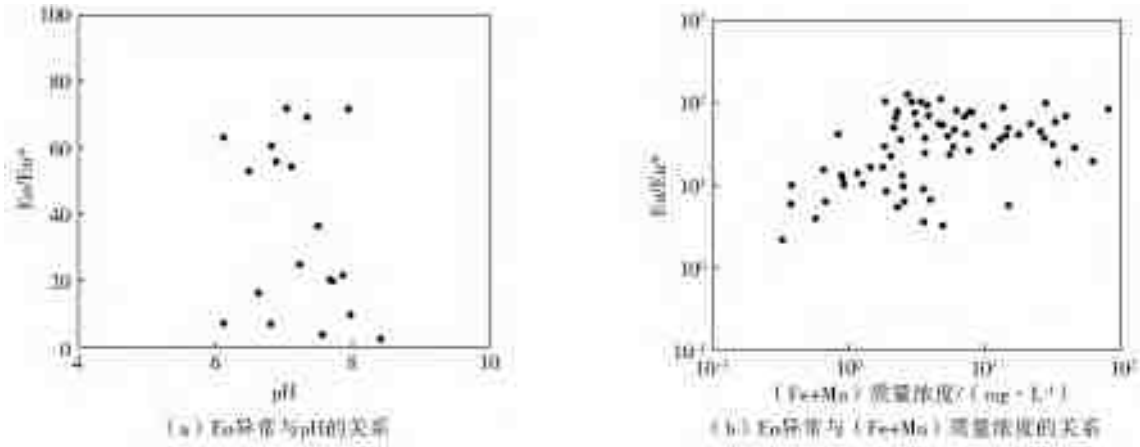


图 6 地下水中 Eu 异常与 pH(a) 和 (Fe+ Mn) 质量浓度(b) 的关系

Fig. 6 Relationship between Eu anomaly with pH(a) and (Fe+ Mn) (b) in groundwater from Lalin river basin

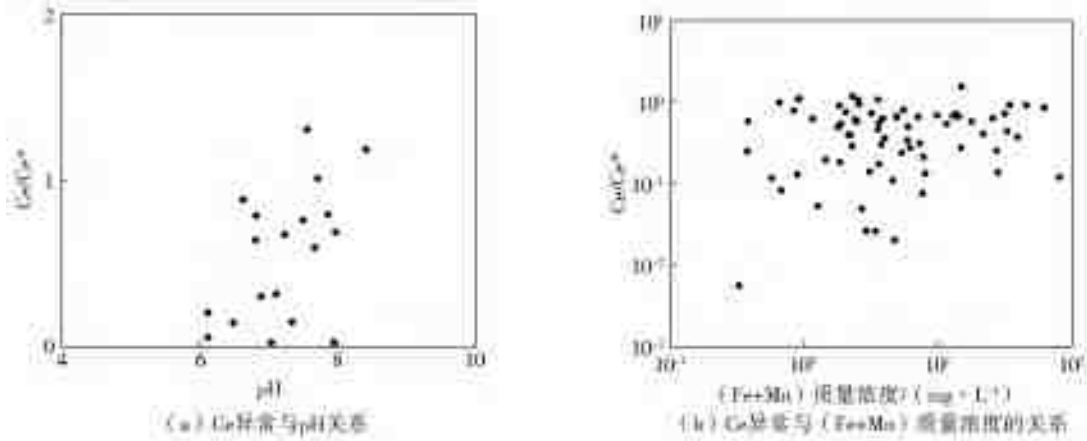


图 7 地下水中 Ce 异常与 pH(a) 和 (Fe+ Mn) 质量浓度(b) 的关系

Fig. 7 Relationship between Ce anomaly with pH(a) and (Fe+ Mn) (b) in groundwater from Lalin river basin

3.4 沿地下水流向 REE 形态分布特征

利用软件 PHREEQC 模拟计算地表水及其附近地下水中 REE 形态特征(以 Nd、Gd 和 Er 的形态模拟结果为例), 发现水样中稀土元素主要以 $LnCO_3^+$ 、 $Ln(CO_3)_2^-$ 和 Ln^{3+} (Ln 代表稀土元素) 的形式存在, 沿地下水流向变化 REE 的形态分布具有一定的规律。如图 8, 地表水中 REE 形态分布规律比较明显, $LnCO_3^+$ 为溶液中稀土元素的主要存在形态, 占其无机形态总质量浓度的 65%~93%, 其次 $Ln(CO_3)_2^-$ 及 Ln^{3+} 形态比例稍低, 分别占 2%~11% 和 1%~7%。如图 9, 地下水中 REE 主要存在形态 $LnCO_3^+$ 占 71%~93%, 其次形态 $Ln(CO_3)_2^-$ 及 Ln^{3+} 变化范围相对较大, 分别占 1%~27% 和 1%~34%; 而 $LnHCO_3^{2+}$ 均占极小部分(小于 1%), 基本可忽略。研究表明, 在以

HCO_3^- 为主的偏碱性水环境中, 碳酸根络合物是无机络合态是地下水中可溶态 REE 的主要存在形式^[11]。碳酸盐离子质量浓度或初始稀土质量浓度影响 REE 被含水层介质吸附过程。拉林河流域的地下水化学特征中 HCO_3^- 质量浓度较高, 为 14.64~451.40 mg/L(平均 134.98 mg/L), 变化趋势是从上游至中游逐渐减小, 从中游至下游逐渐增大, 地下水中稀土元素可以与 HCO_3^- 结合形成 $LnCO_3^+$ 、 $Ln(CO_3)_2^-$ 等形态的络合物。

随着采样点到上游的距离增加, 稀土元素 $LnCO_3^+$ 和 Ln^{3+} 形态的比例总体呈下降趋势。如图 10: 地下水中 $LnCO_3^+$ 降低幅度最高可达 19%, 而地表水仅下降 4% 左右; $Ln(CO_3)_2^-$ 形态比例总体呈上升趋势。pH 值是控制 3 价 REE 络合物形态的重要因素, 随 pH 值增加, 带负电荷的矿物表面

会吸附带正电的 LnCO_3^+ 离子使其在地下水中的质量浓度降低, 而 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 的比例上升^[28]。其中, 距离上游 115 m 的中游段地下水样, LnCO_3^+ 比例

大幅减少而 Ln^{3+} 比例偏高, 该采样点位于中游两支流汇合地带, 水动力条件较为复杂, 同时可能受五常地区人为活动影响所致。

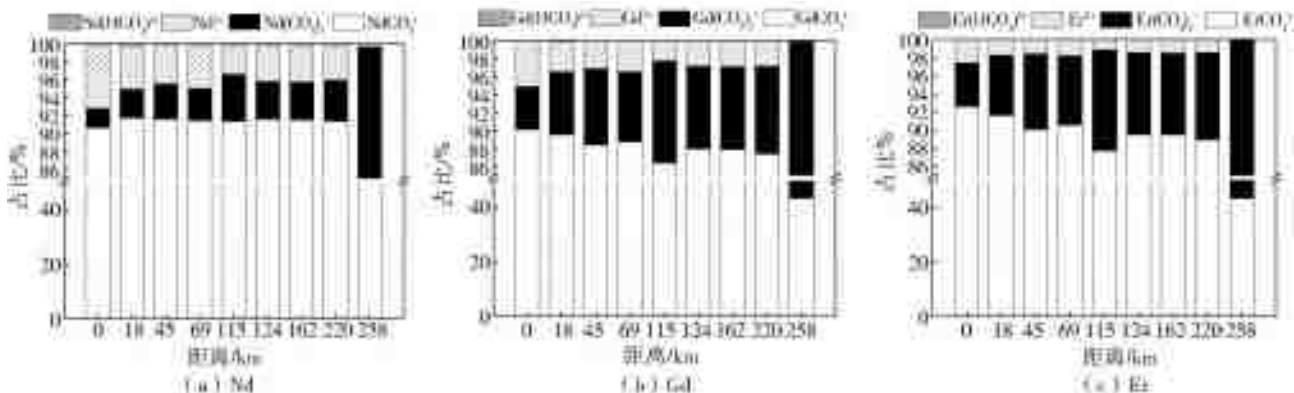


图 8 地表水中 REE 形态分布(以 Nd、Gd 和 Er 为例)
Fig. 8 Comparison of REE speciation in surface water (Nd, Gd and Er)

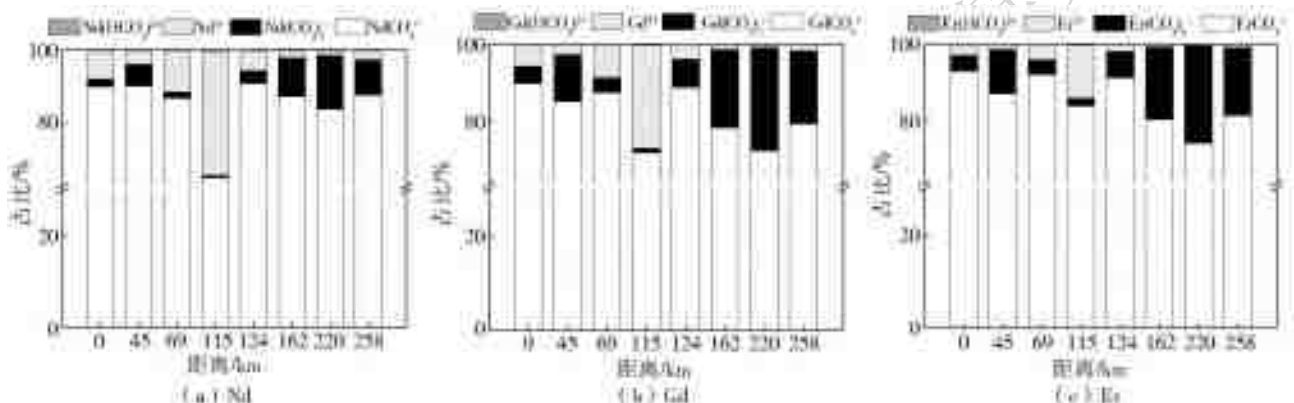


图 9 沿地下水流向 REE 形态分布(以 Nd、Gd 和 Er 为例)
Fig. 9 Comparison of REE speciation in groundwater (Nd, Gd and Er)

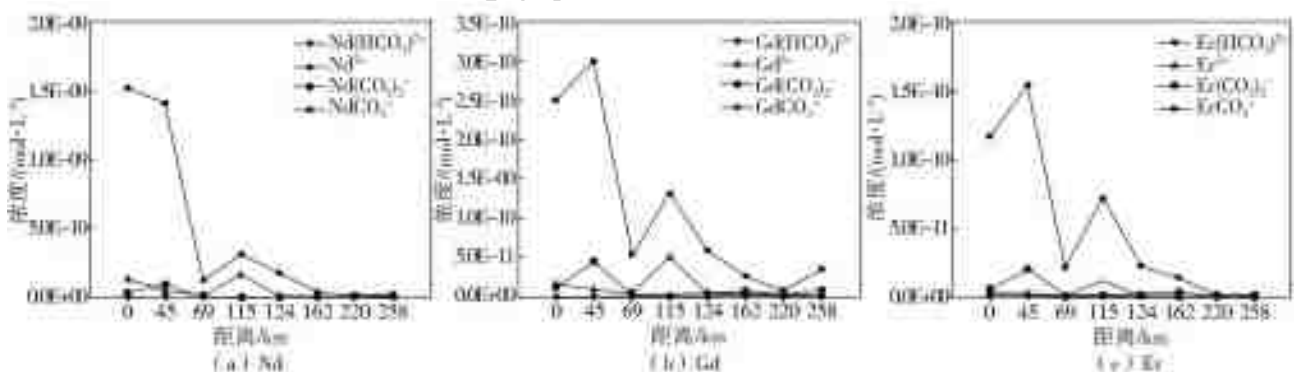


图 10 沿地下水流向 REE 形态分布剖面线(以 Nd、Gd 和 Er 为例)
Fig. 10 Profile line of REE shape distribution along groundwater flow direction (Nd, Gd and Er)

Nd、Gd 和 Er 分别代表轻稀土、中稀土和重稀土, 对比三者的形态分布可知, 重稀土元素的 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形态比例高于轻稀土, 而 LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 的比例相比轻稀土有所降低。碳酸配合物 (LnCO_3^+) 是轻稀土元素的主要络合形态, 而随着原子序数的增加, 重稀土元素络合物中二碳酸配合物 ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$) 比重增加^[29]。重稀土与碳酸盐离子形成的双碳酸根络合物带负电, 降低了与黏土矿物

的亲水性, 因此造成地下水中优先富集重稀土元素^[30-31]。

4 结 论

(1) 拉林河流域地下水中稀土元素总质量浓度总体较低, 范围在 0.030~2.649 $\mu\text{g}/\text{L}$ (均值 0.328 $\mu\text{g}/\text{L}$), 沿径流路径呈下降趋势, 地表水稀土元素质量浓度总体略高于地下水。

(2) 拉林河流域地下水北美页岩归一化的稀土元素配分模式,反映轻稀土元素相对亏损、重稀土元素相对富集的特征,具有明显 Eu 正异常和轻度 Ce 负异常特征,异常程度均沿径流路径呈增大趋势。长石溶解的水岩作用是控制地下水 Eu 正异常的重要因素,Ce 负异常与 pH 值和流经母岩性质有关。地下水中 Eu 和 Ce 异常的机理仍然有待于进一步深入研究。

(3) 拉林河流域地下水中稀土元素主要以 LnCO_3^+ 和 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形态存在,随径流距离增加, LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 呈下降趋势, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 呈上升趋势,pH 值是控制 3 价 REE 络合物形态的重要因素,稀土元素与碳酸根离子形成二碳酸配合物是造成下游重稀土元素相对富集的主要原因。

参考文献(References):

- [1] JOHANNESSON K H, STETZENBACH K J, HODGE V F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3605-3618. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00177-4.
- [2] DOŁYGOWSKA S, MIGASZEWSKI Z M. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss soil system from southern Poland[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 33-40. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.02.024.
- [3] KHARITONOVA N A, CHELNOKOV G A, CHUDAEOV O V, et al. The fate of rare earth elements and Yttrium in groundwater and bedrocks from Sikhotealin Ridge, Primorye[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017(17): 412-415. DOI: 10.1016/j.proeps.2016.12.104.
- [4] VERPLANCK P L, NORDSTROM D K, TAYLOR H E, et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(8): 1339-1354. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.01.016.
- [5] WANG L, HAN X, LIANG T, et al. Discrimination of rare earth element geochemistry and occurrence in sediment from Poyang lake, the largest freshwater lake in China[J]. *Chemosphere*, 2019(217): 851-857. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.060.
- [6] GRUAU G, DIAZ A, OLIVIERO LAUQUET G, et al. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters[J]. *Water Research*, 2004, 38(16): 3576-3586. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.056.
- [7] CHEVIS D A, JOHANNESSON K H, BURDIGE D J, et al. Submarine groundwater discharge of rare earth elements to a tidally mixed estuary in southern Rhode Island[J]. *Chemical Geology*, 2015(397): 128-142. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.01.013.
- [8] 周海玲, 苏春利, 李俊霞, 等. 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 H L, SU C L, LI J X, et al. 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. (in Chinese)) DOI: 10.3799/dqkx.2017.022.
- [9] 吴梅贤, 李献华, 刘颖, 等. 广东英德白沙佛冈花岗岩风化壳地下水中的稀土元素[J]. *地球化学*, 2003, 32(4): 335-342. (WU M X, LI X H, LIU Y, et al. Rare earth elements in groundwaters from Fogang granitoid weathering crust of Beisha, Yingde, Guangdong Province, China[J]. *Geochimica*, 2003, 32(4): 335-342. (in Chinese)) DOI: 10.19700/j.0379-1726.2003.04.005.
- [10] 周迅, 刘林, 叶永红. 南通市沿江地区潜水稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. *地质科技情报*, 2018, 37(3): 210-218. (ZHOU X, LIU L, YE Y H. Contents and distribution pattern of rare earth elements in phreatic water from Nantong area along the Yangtze River and their hydrochemical indication significance[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(3): 210-218. (in Chinese)) DOI: 10.19509/j.cnki.dzkg.2018.0328.
- [11] 谢先军, 王焰新, 李俊霞, 等. 大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指示意义[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2012, 37(2): 381-390. (XIE X J, WANG Y X, LI J X, et al. Characteristics and implications of rare earth elements in high arsenic groundwater from the Datong basin[J]. *Earth Science*, 2012, 37(2): 381-390. (in Chinese)) DOI: 10.3799/dqkx.2012.046.
- [12] 郑天亮, 邓娅敏, 鲁宗杰, 等. 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义[J]. *地球科学*, 2017, 42(5): 693-706. (ZHENG T L, DENG Y M, LU Z J, et al. Geochemistry and implications of rare earth elements in arsenic affected shallow aquifer from Jianghan plain, central China[J]. *Earth Science*, 2017, 42(5): 693-706. (in Chinese)) DOI: 10.3799/dqkx.2017.057.
- [13] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A, DOŁYGOWSKA S. Extreme enrichment of arsenic and rare earth elements in acid mine drainage: Case study of Wiśniwka mining area (southern Poland)[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 898-906. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.106.
- [14] OLÍAS M, CÁNOVAS C R, BASALLOTE M D, et

- al. Geochemical behaviour of rare earth elements (REE) along a river reach receiving inputs of acid mine drainage[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 468-477. DOI: 10. 1016/j. chemgeo. 2018. 06. 029.
- [15] 李娇, 陈海洋, 滕彦国, 等. 拉林河流域土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(19): 226-233. (LI J, CHEN H Y, TENG Y G, et al. Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Lalin River basin[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(19): 226-233. (in Chinese)) DOI: 10. 11975/j. issn. 1002-6819. 2016. 19. 031.
- [16] GUO H, ZHANG B, WANG G, et al. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. *Chemical Geology*, 2010, 270(1-4): 117-125. DOI: 10. 1016/j. chemgeo. 2009. 11. 010.
- [17] LEYBOURNE M I, GOODFELLOW W D, BOYLE D R, et al. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zr-Pb massive sulphide deposits[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(6): 695-723. DOI: 10. 1016/S0883-2927(99)00096-7.
- [18] TANG J, JOHANNESSON K H. Rare earth elements adsorption onto Carrizo sand: Influence of strong sorption complexation[J]. *Chemical Geology*, 2010, 279(3-4): 120-133. DOI: 10. 1016/j. chemgeo. 2010. 10. 011.
- [19] LAVEUF C, CORNU S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes[J]. *Geoderma*, 2009, 154(1-2): 1-12. DOI: 10. 1016/j. geoderma. 2009. 10. 002.
- [20] NELSON B J, WOOD S A, OSIENSKY J L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1-2): 51-56. DOI: 10. 1016/S0022-4596(2)00145-7.
- [21] 陈松, 桂和荣, 孙林华, 等. 皖北卧龙湖煤矿多含水层地下水稀土元素特征及其意义[J]. *稀土*, 2014, 35(3): 94-100. (CHEN S, GUI H R, SUN L H, et al. Rare earth element characteristics and its significance of multiple aquifers groundwater from Wolonghu coal mine, northern Anhui Province [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(3): 94-100. (in Chinese)) DOI: 10. 16533/j. cnki. 15-1099/xf. 2014. 03. 005.
- [22] CHEN L, MA T, DU Y, et al. Dissolved rare earth elements of different waters in Qaidam basin, northwestern China[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 61-64. DOI: 10. 1016/j. proeps. 2016. 12. 031.
- [23] 陈松, 桂和荣. 煤矿区地下水稀土元素地球化学特征——以皖北许疃矿为例[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(2): 294-300. (CHEN S, GUI H R. Rare earth elements characteristics of groundwater in coalfield: A case from Xutuan coal mine in northern Anhui Province [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35(2): 294-300. (in Chinese)) DOI: 10. 11785/S1000-4343. 20170217.
- [24] PÉDROT M, DIA A, DAVRANCHE M, et al. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater[J]. *Geoderma*, 2015, 239-240: 84-96. DOI: 10. 1016/j. geoderma. 2014. 09. 023.
- [25] YU C, DRAKE H, MATHURIN F A, et al. Cerium sequestration and accumulation in fractured crystalline bedrock: The role of Mn-Fe (hydr) oxides and clay minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 199: 370-389. DOI: 10. 1016/j. gca. 2016. 11. 044.
- [26] LIU H, GUO H, XING L, et al. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the north China plain[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 117: 33-51. DOI: 10. 1016/j. jseaes. 2015. 11. 021.
- [27] JOHANNESSON K H, FARNHAM I M, GUO C, et al. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin fill aquifer, southern Nevada, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2697-2708. DOI: [https://doi.org/10. 1016/S0016-7037\(99\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00184-2).
- [28] 孙林华, 桂和荣, 陈松. 深层地下水稀土元素无机形态及其对稀土特征的影响——以皖北任楼矿煤系含水层为例[J]. *煤田地质与勘探*, 2011, 39(3): 38-43. (SUN L H, GUI H R, CHEN S. Inorganic speciation of deep groundwater and its effect on the characteristics of rare earth elements: with aquifers in coal bearing measures in Renlou Coal Mine in the north of Anhui Province as example[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2011, 39(3): 38-43. (in Chinese))
- [29] NIGRO A, SAPPÀ G, BARBIERI M. Boron isotopes and rare earth elements in the groundwater of a landfill site [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190: 200-206. DOI: 10. 1016/j. gexplo. 2018. 02. 019.
- [30] JOHANNESSON K H, HENDRY M J, OLD DOMINION UNIV. N V U. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay rich aquifer

tard sequence, Saskatchewan, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (9): 1493-1509. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00402-0.

[31] YUSOFF Z M, NGWENYA B T, PARSONS I. Mobil-

ility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia [J]. *Chemical Geology*, 2013, 349: 71-86. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.04.016.

Mass concentrations and patterns of rare earth elements in groundwater of Lalin River basin

WANG Huiqun^{1,2}, HU Bin^{3,4}, TENG Yanguo^{1,2}, ZHAN Yanhong^{1,2}, ZHAI Yuanzheng^{1,2}

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China; 3. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To understand the geochemical characteristics of rare earth elements (REE) in groundwater of Lalin River basin, the rare earth elements in the regional groundwater system were studied through rare earth element mass concentration testing and North American Shale Composite (NASC) normalized analysis. The distribution characteristics of REE speciation along the groundwater flow path were studied using PHREEQC software modeling. The results showed that: the total amount of rare earth elements (Σ REE) in the groundwater of the Lalin River basin ranged from 0.030 to 2.649 $\mu\text{g/L}$ (mean value 0.328 $\mu\text{g/L}$); Light Rare Earth Elements (LREE) is quite depleted, while Heavy Rare Earth Elements (HREE) are relatively enriched, with significant positive Eu anomalies and mild Ce negative anomalies; the REE in the groundwater mainly existed in the form of LnCO_3^+ and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$; along the regional groundwater flow path, the groundwater in Lalin River basin demonstrated the decline of Σ REE concentration and the increase of positive Eu anomalies. Furthermore, LnCO_3^+ concentrations decreased and $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ increased respectively along the groundwater flow path; the formation of dicarbonate complexes of rare earth elements was the main reason for the relative enrichment of HREE.

Key words: Lalin River; groundwater; REE; distribution pattern; Eu/Ce anomaly; REE speciation

(上接第 110 页)

Quantitative analysis of runoff evolution and driving factors in the upper reaches of Datong River

BAI Yanling, WANG Fang, LIU Yang

(State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin,
China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: In the past 60 years, temperature, precipitation, and potential evapotranspiration in the upper reaches of Datong River, which is located in the Qilian Mountain area, the northwest edge of Qinghai Tibetan Plateau, have increased significantly, with the synthetic effect of 50% glacial ablation, permafrost degradation, and 797 km^2 marsh degradation in the source area, annual runoff depth increased with a trend of 6.0 $\text{mm}/(10 \text{ a})$; the base flow segmentation indicates that the total baseflow and its proportion have both increased since the runoff abrupt change, The base flow in August changed from the valley value between July and September to the peak; a quantitative analysis of the driving factors of the increase in runoff is carried out by the climate elasticity method based on the Budyko assumption. Compared with the base period, the annual runoff depth changes by +33.6 mm after the sudden change of runoff, and the increase in precipitation affects +18.3 mm . The effect of evapotranspiration change is -3.0 mm , the effect of glacier melting on runoff increment is at most +10.0 mm , and the remaining term +8.3 mm is the combined effect of frozen soil degradation and error terms. Due to the different influence mechanism and duration of each element, the future hydrological situation is still unclear.

Key words: Qinghai Tibetan Plateau; Qilian Mountain area; Datong River; cryosphere hydrological process; climate change; runoff