

doi:10.3799/dqkx.2017.057

# 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义

郑天亮<sup>1</sup>, 邓娅敏<sup>1\*</sup>, 鲁宗杰<sup>1</sup>, 甘义群<sup>2</sup>

1. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 江汉平原被确认为我国南方新的饮水型砷中毒病区, 目前对于江汉平原高砷地下水的成因机理研究还有待完善. 综合运用水文地球化学分析与 PHREEQC 地球化学模拟计算, 分析了地下水和沉积物中 REE 分异特征及其沿地下水流向形态变化规律. 江汉平原地下水 REE 含量为 0.032~0.843 μg/L, 富集 LREE, 具显著 Eu 正异常, 且地下水中 Eu 异常与 As 含量呈正相关关系. 地下水中 REE 形态主要以  $\text{LnCO}_3^+$  及  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  为主, 沿地下水流向  $\text{LnCO}_3^+$  降低、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  升高. 地下水 REE 浓度分布受到  $\text{HCO}_3^-$  的络合作用及 Fe 氧化物矿物的还原性解吸附过程控制, 径流途径中继承沉积物矿物的 REE 配分模式及 Fe 氧化物矿物对 LREE 的优先解吸附可能是地下水富集 LREE 的原因, 并且沿流向上 REE 形态分布受到 pH 控制. 研究区中 Eu 含量及 Eu 正异常对地下水 As 富集程度具有一定的指示意义.

**关键词:** 砷; 地下水; 稀土元素形态; Eu 异常; 稀土配分模式; 江汉平原; 水文地质.

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2017)05-0693-14

收稿日期: 2017-01-10

## Geochemistry and Implications of Rare Earth Elements in Arsenic-Affected Shallow Aquifer from Jianghan Plain, Central China

Zheng Tianliang<sup>1</sup>, Deng Yamin<sup>1\*</sup>, Lu Zongjie<sup>1</sup>, Gan Yiqun<sup>2</sup>

1. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Jianghan plain has been determined as a new endemic arsenic-poisoning area in the southern China. In order to understand the role of rare earth elements (REE) on arsenic mobilization in groundwater from the Jianghan plain, REE concentrations were measured in 114 groundwater samples and 9 sediment samples from the shallow arsenic-affected aquifer system and the REE speciations along the groundwater flow path were calculated by the hydrogeochemical PHREEQC simulation. The results indicate that the REE concentrations range from 0.032 to 0.843 μg/L. The groundwater exhibit the enrichment of LREE and dramatically positive Eu anomalies, and the Eu anomalies are positively correlated with As concentration. The REE speciation mainly exists as  $\text{LnCO}_3^+$  and  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ , meanwhile the  $\text{LnCO}_3^+$  concentrations decrease and  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  concentrations increased along the regional groundwater flow path. The distribution of REE concentrations was mainly affected by the complexation with  $\text{HCO}_3^-$  and the reductive dissolution of iron oxide minerals. The enrichment of LREE in the groundwater was affected by the REE distribution patterns of minerals in the aquifer and the preferential desorption with LREE of iron oxide minerals, and the REE speciation was controlled by the pH along the groundwater flow path. The Eu concentrations and positive Eu anomalies could indicate the enrichment of arsenic in the groundwater.

**Key words:** arsenic; groundwater; REE speciation; Eu anomaly; REE distribution pattern; Jianghan plain; hydrogeology.

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(No.41572226); 中央高校基本科研业务费专项基金“摇篮计划”项目(No.CUGL140412); 中国地质调查局项目(No.12120114069301).

**作者简介:** 郑天亮(1990-), 男, 博士研究生, 主要从事地下水污染与防治、地质微生物学等方面的研究. ORCID: 0000-0001-7853-6719. E-mail: tinyshiny@126.com

\* **通讯作者:** 邓娅敏, ORCID: 0000-0002-4815-7176. E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

**引用格式:** 郑天亮, 邓娅敏, 鲁宗杰, 等, 2017. 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义. 地球科学, 42(5): 693-706.

## 0 引言

原生高砷地下水在世界范围内广泛分布,造成了严重的环境健康危机.高砷地下水引起的地方性砷中毒已成为当今国际社会面临的最严峻的环境地质问题之一.中国是除了孟加拉国以外,地方性砷中毒最严重的国家之一(Nickson *et al.*, 1998; Smedley *et al.*, 2002; Poly *et al.*, 2005; Postma *et al.*, 2007; Verplanck *et al.*, 2008),高砷地下水主要分布在山西、内蒙古、新疆、青海等(Smedley *et al.*, 2003; 郭华明等, 2007)气候干旱、水资源匮乏的北方地区,位于长江中游的江汉平原于 2006 年被确认为我国南方新的饮水型砷中毒病区(汪爱华和赵淑军, 2007).

高砷地下水形成机理一直是水文地球化学领域研究的重要问题,迄今为止前人针对不同地域的高砷地下水已经提出了多种高砷地下水成因机制(Acharyya *et al.*, 2000; Appelo *et al.*, 2002; Harvey *et al.*, 2003),其中铁氧化物矿物的还原性溶解导致吸附态砷转变为游离态砷进入地下水这一机制得到了广泛的认同(Xie *et al.*, 2008; 罗婷和景传勇, 2011; Handley *et al.*, 2013).目前对于江汉平原高砷地下水的成因机理研究还有待丰富完善(Gan *et al.*, 2014),关于砷在水-岩相互作用下的迁移转化过程还有很多问题亟待解答.

微量元素作为水文地球化学过程的示踪剂包含着大量的信息,其中的 U、Mo、V、W 等氧化还原敏感组分可以对地下水的氧化还原环境起到一定的指示作用(郭华明等, 2003; Seiler *et al.*, 2005; 邓娅敏, 2008);微量元素中的稀土元素(rare earth elements, 简称 REE)可作为沉积物溯源(蓝先洪等, 2016)及研究水岩相互作用的潜在示踪剂(Johannesson *et al.*, 1997),但我国针对高砷地下水中稀土元素地球化学特征的研究较少,主要集中在内蒙古河套平原与山西大同盆地的高砷地下水分布区.内蒙古河套平原高砷地下水中 REE 分异特征的 Eu 异常值大小指示了地下水的富砷程度(郭华明等, 2010);山西大同盆地高砷地下水中 REE 分异特征的 Ce 异常及 Eu 含量有效指示了地下水中 As 的含量和 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的还原程度,但是 Eu 异常却没有和地下水中的砷表现出明显的关系(谢先军等, 2012),由此可见不同地域高砷地下水的稀土元素地球化学特征有差异,研究 REE 在地下水中的分异特征以及示踪作用为揭示高砷地下水的成因

提供了新的研究手段.

江汉平原位于湖北省中南部长江中游地区,由长江与汉江冲积而成.该区地处亚热带季风区,降水充沛,地形低洼平坦,河流湖泊众多,沟渠密布.江汉平原浅层含水岩组可划分为全新统孔隙潜水含水层 [ $Q_h^k$ ] 与上、中更新统孔隙承压水含水层 [ $Q_{p3}^s + Q_{p2}^j$ ](赵德君, 2005).全新统孔隙潜水含水层岩性主要为亚砂土、砂、淤泥质粘土及淤泥等,透水性很弱.全新统孔隙潜水与地表水相互作用强烈,其水质受地表水及人类工农业活动、污染排放输入影响较大,空间变异性较强.上中更新统孔隙承压含水层主要岩性为粉砂、砂、砂砾石,普遍含有淤泥,水量丰富、易于开采,为区内地下水主要开发利用的层位.大部分分散开采的民井井深在 15~45 m.江汉平原广泛分布的原生劣质水主要集中在中层承压水上段,地下水中铁、锰、氨氮及砷含量普遍较高,最高值分别达到 32.20 mg/L、4.55 mg/L、19.70 mg/L 及 2 320.00  $\mu\text{g/L}$ .局部地区如仙桃市沙湖原种场及洪湖市黄家口镇姚河村均发现有饮水型砷中毒患者.

本文分析了江汉平原区域浅层含砷地下水中稀土元素水文地球化学及分异特征,同时将高砷区地下水与含水层沉积物中的稀土 REE 分异特征进行对比,以揭示江汉平原高砷地下水的形成机理及相关的水文地球化学过程.

## 1 样品采集及测试分析

### 1.1 样品采集与预处理

江汉平原地下水砷污染较严重( $\text{As} > 50 \mu\text{g/L}$ )的地区集中分布在仙桃和洪湖北部地区(Gan *et al.*, 2014; 邓娅敏等, 2015),主要在东荆河和通顺河的南北两岸,潜江和监利地区局部有零星分布,部分水井砷含量超过 100  $\mu\text{g/L}$ .本次研究在江汉平原腹地仙桃、潜江、洪湖等地沿汉江、通顺河、东荆河布设地下水采样点,共采集民用手压井、小口径机井中地下水样 114 组(图 1),主要成井深度集中在 10~45 m.

利用 Geopump 真空泵抽取地下水后,现场使用双通道多参数水质分析仪(HACH HQ40D)测定地下水的水温、pH、电导率(Ec),使用便携式分光光度计(HACH 2800)测定地下水中的亚铁(测试范围 0.02~3.00 mg/L)、氨氮(测试范围 0.02~2.5 mg/L)、硫化物(测试范围 5~800  $\mu\text{g/L}$ )与亚硝酸态氮(测试范围 0.002~0.300 mg/L).水样经过

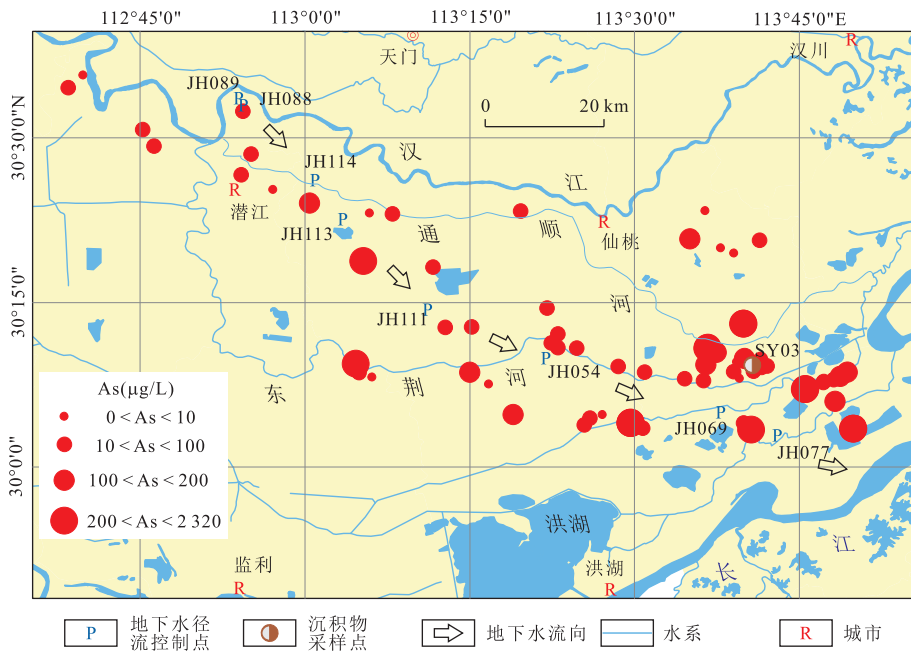


图 1 研究区位置以及地下水采样点 As 浓度分布

Fig.1 Sampling sites and the distribution of As concentration in groundwater from Jiangnan plain

0.45 μm微孔滤膜过滤器进行过滤处理,用于主量及微量金属元素分析的样品用优级纯 HNO<sub>3</sub> 酸化至 pH<2;用于阴离子分析的样品不酸化。

于砷中毒病区仙桃市沙湖原种场南洪村三组布设了一个深 50 m 的钻孔(编号 SY03),将长 18 cm 的不锈钢管放入标贯器内通过百米泥浆钻探取样。样品管两端用聚四氟乙烯盖子盖紧后,先用石蜡密封,然后装入真空袋抽真空,再放入厌氧盒内冷藏保存。根据钻孔沉积物岩性,分别选取了浅层含水层的上覆粘土层(1.5 m、2.5 m、7.1 m、7.9 m)、中部砂层(18.7 m、20.1 m、23.3 m、30.9 m)以及底部粘土层(43.5 m)共 9 个不同深度的沉积物样品进行稀土元素含量分析。

### 1.2 样品分析与测试

水样中的 Ca、Mg、Na、K、Fe、Mn 等主量元素用 ICP-AES 进行测定(美国热电公司的 IRIS Intrepid II XSP 型);F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等阴离子采用离子色谱仪(Dionex 2500)进行测定;水样碱度分析采用滴定法于水样采集后 24 h 内完成。As 浓度采用原子荧光光度计(北京吉天公司的 AFS-930 型)进行测定;微量元素如 Mo、Ni、Pb、V、U、W、Rb、REE 等采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent7500a)测定。水样的主量元素、砷及阴离子分析均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,水样微量元素在中

国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行,沉积物的稀土元素含量测试采用混酸消解 ICP-MS 检测,在国土资源部武汉综合岩矿测试中心完成。样品主量与微量化学组分分析误差均优于 5%。

### 1.3 地下水稀土元素形态模拟计算过程

采用 PHREEQC 软件(2.11 版本)对地下水中稀土元素的形态分布进行模拟。基于 Lawrence Livermore National Library(LLNL)数据库,使用“Solution”模块,在初始溶液条件中设置地下水样品各化学组分含量后,PHREEQC 软件根据内置的溶液离子缔合模型计算得出稀土元素的形态分布(Parkhurst *et al.*, 1999)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究区地下水化学特征

研究区地下水多处于中性 pH 环境,具有高 Fe (0.01~22.40 mg/L,均值为 5.44 mg/L)、低 U (0.001~7.300 μg/L,均值为 0.42 μg/L)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.01~100.80 mg/L,均值为 6.30 mg/L)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0.01~95.86 mg/L,均值为 3.19 mg/L)、Cl<sup>-</sup> (0.01~107.96 mg/L,均值为 10.04 mg/L)的特征(表 1),较低的 Eh 值(-238~-77 mV,均值为 -136 mV)(Gan *et al.*, 2014) 指示着区内地下水处

表 1 江汉平原高砷地下水水化学及微量元素含量特征

Table 1 Water chemistry and concentrations of trace elements of high arsenic groundwater from Jiangnan plain

采样点编号	经度	纬度	pH	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	As <sup>Total</sup> (μg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	U (μg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
JH001	113°40'39.37"	30°09'24.70"	7.15	6.15	0.00	1.00	0.80	1.55	2.51	4.034	592
JH002	113°40'40.76"	30°09'24.39"	7.12	4.38	0.03	155	5.76	2.28	2.43	0.028	581
JH003	113°40'41.41"	30°09'24.01"	7.09	4.28	0.09	108	5.68	2.45	2.29	0.006	567
JH004	113°40'38.41"	30°09'24.13"	7.13	3.59	0.00	532	9.65	4.60	2.55	0.004	543
JH005	113°40'40.22"	30°09'23.80"	7.22	4.13	0.00	18.6	0.02	2.35	2.56	1.177	597
JH006	113°40'36.39"	30°09'24.24"	7.03	3.58	0.11	64.2	7.41	0.83	2.33	0.006	510
JH007	113°40'37.66"	30°09'24.21"	7.05	3.69	0.02	75.1	9.16	1.25	2.43	0.003	509
JH012	113°40'53.73"	30°08'40.38"	7.07	3.69	0.11	54.1	7.64	1.06	2.44	0.001	516
JH014	113°41'07.89"	30°08'20.89"	7.11	0.46	0.14	6.40	3.96	0.31	2.30	0.008	472
JH016	113°39'17.79"	30°08'17.84"	6.91	7.66	0.09	83.8	9.04	0.69	2.59	0.003	563
JH018	113°36'40.87"	30°10'51.08"	7.03	3.16	0.04	632	11.76	2.32	0.03	0.003	675
JH021	113°37'26.65"	30°10'25.08"	6.97	5.52	0.00	110	4.57	2.00	0.16	0.005	631
JH024	113°36'25.87"	30°23'19.85"	6.56	40.7	57.8	1.10	ND	2.56	7.71	4.654	415
JH031	113°24'45.79"	30°10'49.19"	6.77	9.73	2.45	44.8	9.01	0.24	0.03	0.005	435
JH038	113°29'38.80"	30°04'02.70"	7.48	4.80	0.06	2320	1.34	1.54	6.83	0.006	553
JH044	113°29'38.45"	30°04'00.60"	7.51	1.20	0.05	1510	4.82	0.91	4.05	0.002	439
JH045	113°29'41.40"	30°04'00.58"	7.06	1.16	0.02	323	0.75	1.47	0.08	0.005	517
JH047	113°29'50.84"	30°03'58.42"	7.24	1.60	0.08	24.9	3.31	1.19	0.22	0.004	462
JH051	113°30'28.89"	30°03'33.40"	7.25	0.97	0.06	8.43	1.81	0.12	0.20	0.002	486
JH056	113°22'28.04"	30°11'17.01"	6.87	7.70	0.07	51.3	12.95	0.12	0.26	0.006	469
JH057	113°45'35.10"	30°07'05.95"	7.15	4.94	0.09	387	1.08	0.35	0.13	0.004	532
JH058	113°45'33.65"	30°07'06.40"	7.27	6.25	0.08	188	2.39	0.07	0.08	0.007	530
JH061	113°45'29.86"	30°07'04.41"	7.25	0.48	0.05	111	3.40	0.08	0.02	0.012	530
JH067	113°45'33.67"	30°07'02.92"	7.33	4.45	0.06	95.8	3.96	0.08	0.10	0.005	531
JH068	113°45'33.00"	30°07'02.42"	7.33	4.90	0.07	122	4.17	0.10	0.18	0.009	519
JH072	113°27'05.38"	30°04'46.52"	6.95	71.7	0.02	9.80	8.46	0.30	0.24	0.002	521
JH076	113°50'08.88"	30°03'43.47"	7.24	1.45	0.03	180	2.45	0.09	0.22	0.002	613
JH080	113°47'14.32"	30°07'47.75"	7.34	10.9	0.11	47.5	1.85	0.08	0.39	0.002	552
JH088	112°51'47.54"	30°28'8.42"	6.70	39.3	101	8.55	0.64	0.80	0.06	4.920	769
JH089	112°57'10.89"	30°25'18.19"	6.64	70.8	34.2	0.57	0.34	0.47	0.01	0.851	799
JH091	112°45'14"	30°30'44.3"	6.75	6.29	2.45	22.1	12.3	0.18	0.07	0.096	783
JH111	113°36'38.39"	30°10'50.71"	6.99	4.51	0.04	21.6	3.09	2.68	0.03	0.012	638
JH113	113°37'26.65"	30°10'25.08"	6.97	5.52	0.00	1.28	6.87	8.45	0.09	5.795	631
JH114	113°39'10.18"	30°10'11.83"	7.11	3.95	0.07	71.6	12.4	11.39	0.01	0.149	511

注：“ND”表示 not detected, 即未测出结果。

于还原环境.大部分样品的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量低于 1 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量低于 3 mg/L, 而个别样品硫酸盐和硝酸盐浓度较高是由于人类活动工、农业污染排放的输入,同时根据 Piper 三线图(图 2)可知,阳离子以 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 为主,阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主,主要水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca·(Mg)型,随着地下水中砷浓度增加,阴离子中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 毫克当量百分比逐渐增加。

## 2.2 地下水稀土元素含量及分异特征

研究区浅层地下水中稀土元素含量总体较低,∑REE 含量在 0.032~0.843 μg/L.总体上高于山西大同盆地高砷地下水中 ∑REE (0.072~0.334 μg/L),但低于内蒙古河套盆地高砷地下水中

的 ∑REE 含量 (0.019~3.447 μg/L) (郭华明等, 2010; 谢先军等, 2012). 前人研究表明,氧化还原环境是地下水中稀土元素以及砷含量的重要影响因素 (Johannesson *et al.*, 1997; Tang and Johannesson, 2006).

研究区地下水的负 Eh 值以及低浓度的 U、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 均指示地下水处于还原环境中,有利于 REE 与 As 从铁的氢氧化物矿物中解吸附释放,因此强还原环境中的 REE 与 As 浓度一般更高 (郭华明等, 2010). 图 3 中 ∑REE 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 并未显示明显的相关性,但是高砷以及高 ∑REE 样品均落在了低 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、低 Cl<sup>-</sup> 的区域,说明区域地下水受到蒸发浓缩作用的影响较小,未形成盐分积累.研究区地下

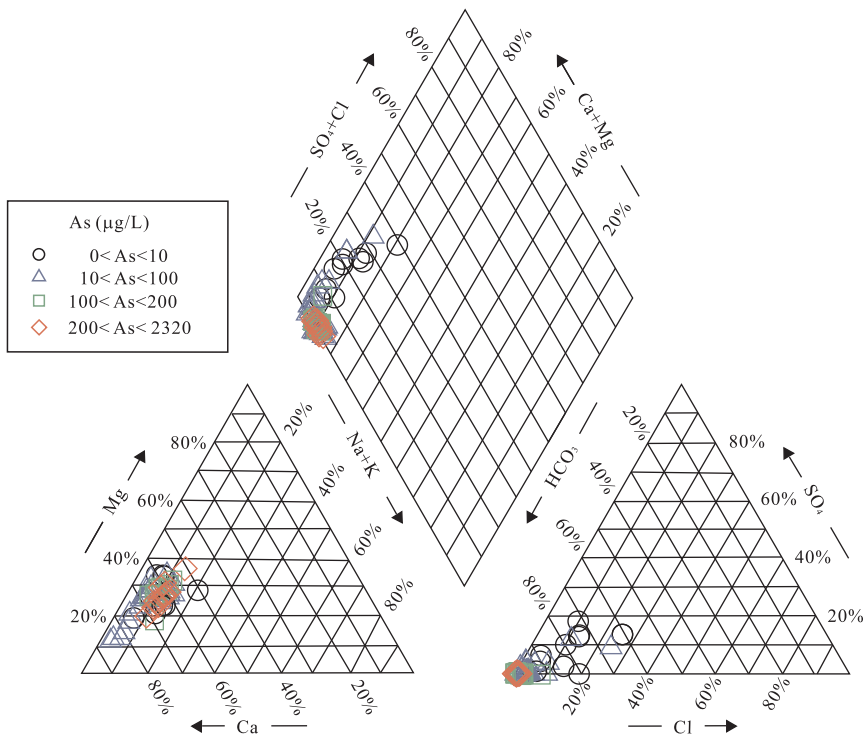


图 2 研究区地下水 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of groundwater in Jiangnan plain

水中的  $\text{NO}_3^-$  同 REE、As 之间没有明显的相关性。U 作为一种氧化还原敏感元素,在还原环境下以活动性低的  $\text{UO}_2$  形式沉淀,往往会通过吸附作用被金属氧化物固定(Tang and Johannesson, 2006),因此高砷与高 REE 的样品均落在低 U 的区域(图 3)。

地下水中 REE 与 Fe 含量没有明显的相关性(图 3)。两个  $\Sigma\text{REE}$  浓度最高的样品( $0.843 \mu\text{g/L}$  与  $0.796 \mu\text{g/L}$ )以及其余大部分样品均落在了高 Fe ( $>5 \text{ mg/L}$ )的区域,指示地下水中 REE 的含量分布可能不仅受到铁氧化物矿物的还原性解吸附影响(Wood, 1990; Kuhn *et al.*, 1998),还受其他因素控制。当地下水  $\text{HCO}_3^-$  含量增加时,REE 含量表现出递增趋势,表明  $\text{HCO}_3^-$  也是控制区域地下水 REE 含量的因素之一。这可能是由于以三价存在的 REE 与水中大量的  $\text{HCO}_3^-$  离子与发生络合,从而导致地下水中 REE 含量上升(Johannesson and Hendry, 2000)。因此  $\text{HCO}_3^-$  与 REE 络合作用以及 Fe 氧化物与氢氧化物矿物还原性解吸附释放 REE 可能是区域 REE 含量变化的主要影响因素。

研究区内地下水中的稀土元素表现出显著的 LREE 富集,其中轻稀土富集的 LREE/HREE 范围为  $0.62 \sim 15.99$ ,中间值为 4.96,  $[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{NASC}}$  范围为  $0.24 \sim 49.17$ ,均值为 4.51,  $[\text{Er}/\text{Nd}]_{\text{NASC}}$  范围为

$0.07 \sim 6.54$ ,均值为 0.91(表 2)。地下水中稀土元素的分异主要受到径流途径中岩石矿物的配分模式、水-岩相互作用以及不同来源地下水的混合作用影响(Smedley, 1991; Johannesson *et al.*, 2000)。由于沉积物也表现出强烈的轻稀土富集(表 3),表明地下水中的稀土配分模式可能受到流经沉积物中矿物的影响。同时在区域地下水的强还原条件下,铁氧化物(氢氧化物)矿物的还原性解吸附也会导致 LREE 优先释放到地下水中(Willis and Johannesson, 2011)形成富集,区域地下水的低  $[\text{Er}/\text{Nd}]_{\text{NASC}}$  值(均值为 0.91)也证明了这一点(Tang and Johannesson, 2006)。因此径流途径中沉积物富集 LREE 的配分模式以及铁氧化物矿物还原性解吸附对 LREE 的优先释放可能是地下水中富集 LREE 的主要因素。

### 2.3 沿地下水流向 REE 形态分布特征

沿江汉平原区域地下水流向,自汉江往东荆河选取 8 个浅层地下水样(井深约 25 m,图 1),研究地下水中 REE 形态分布沿地下水流向的变化规律。采用 PHREEQC 对地下水样品的模拟计算结果表明,沿地下水流向 REE 主要以  $\text{REE}^{3+}$  的形态分布,同时地下水含有大量的自由  $\text{HCO}_3^-$  离子,它与 REE 的络合作用对于地下水中 REE 的形态分布有着重要的影响(Rönback *et al.*, 2008),且随着地下

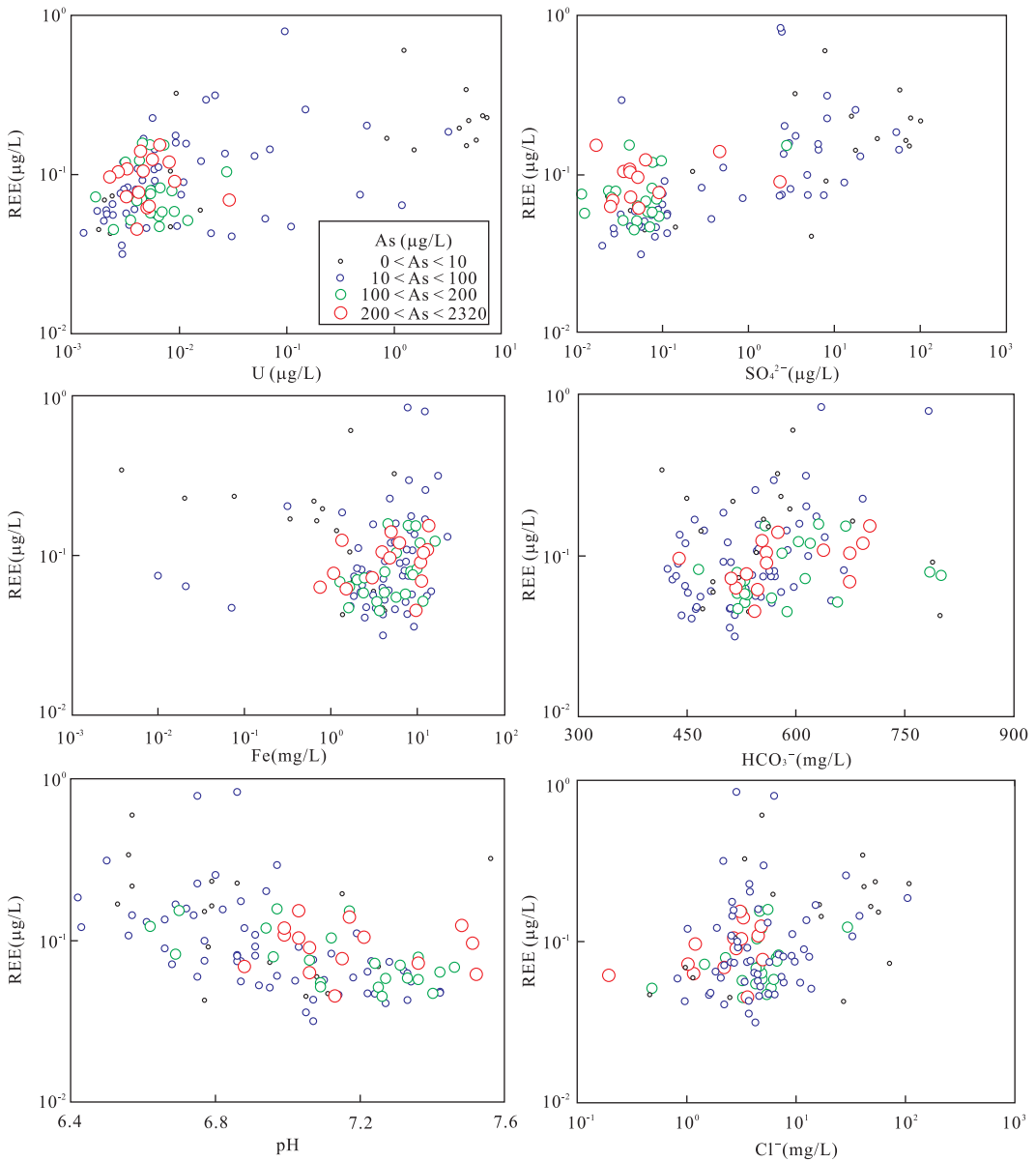


图 3 地下水中 REE 与主要水化学参数之间的关系

Fig.3 Relationship between REE and pH, As, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  in groundwater from Jiangnan plain

水径流距离的增加表现出明显的规律。

地下水中 REE 在靠近汉江补给区时主要以  $\text{LnCO}_3^+$  形态存在,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  形态比例较低, 随着地下水的径流距离增加,  $\text{LnCO}_3^+$  形态逐渐降低. 此外  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  在地下水中的含量逐渐升高, 达到接近通顺河排泄区的 JH077 号样品中, Gd 与 Er 的  $\text{LnCO}_3^+$ 、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  含量几乎相同(图 4). 沿江江至东荆河地下水流向上, pH 也具有明显的递增规律(6.53~7.22), 但均保持在中性范围. Tang *et al.* (2006) 研究表明中性 pH 条件下地下水 REE 主要以  $\text{LnCO}_3^+$  的形式存在, 这与笔者观察到的规律并不一致, 在中性范围内 REE 形态分布仍然会有波动。

随着径流距离的增加, pH 值(图 4)是控制  $\text{REE}^{3+}$  络合物形态分布的重要因素. 这可能是由于随着 pH 值的上升, 含水介质中的矿物表面负电荷含量会上升(Yan *et al.*, 2013). 带负电荷的矿物表面会吸附带正电的  $\text{LnCO}_3^+$  离子使其在地下水中的含量降低, 因此随着径流距离的增加在整个  $\text{REE}^{3+}$  的络合物中  $\text{LnCO}_3^+$  的比例会下降,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  的比例会上升. 随着 REE 中元素原子序数的上升,  $\text{LnCO}_3^+$  与  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  在地下水中的含量降低(图 4), 表明 LREE 与  $\text{HCO}_3^-$  络合的能力要强于 HREE, 因而 LREE 在高  $\text{HCO}_3^-$  地下水中的迁移能力更强, 从而也会导致地下水中 REE 的富集。

表 2 江汉平原高砷地下水稀土元素含量 ( $\mu\text{g/L}$ ) 特征

Table 2 Concentrations of REEs ( $\mu\text{g/L}$ ) in high arsenic groundwater from Jianghan plain

采样点编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{REE}$	$[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{N}}$	$[\text{Er}/\text{Nd}]_{\text{N}}$	$\text{Eu}/\text{Eu}^*$	$\text{Ce}/\text{Ce}^*$
JH001	0.033 6	0.072 8	0.007 2	0.023 2	0.008 9	0.007 7	0.005 9	0.001 3	0.008 9	0.001 7	0.014 1	0.001 2	0.007 5	0.001 9	0.195 9	3.04	0.61	3.24	1.10
JH002	0.016 2	0.033 8	0.003 2	0.011 2	0.001 8	0.024 6	0.002 9	0.000 7	0.002 5	0.000 6	0.003 6	0.000 2	0.002 1	0.000 4	0.103 8	5.19	0.32	33.21	1.09
JH003	0.008 4	0.010 6	0.000 7	0.003 4	0.003 3	0.022 0	0.000 9	0.000 4	0.000 9	0.000 4	0.001 7	0.000 3	0.001 5	0.000 2	0.054 7	3.84	0.49	39.07	1.01
JH004	0.005 8	0.007 9	0.001 5	0.003 9	0.001 8	0.017 9	0.000 5	0.000 3	0.002 0	0.000 4	0.001 1	0.000 1	0.001 6	0.000 4	0.045 2	2.37	0.29	56.81	0.63
JH005	0.010 4	0.018 0	0.001 7	0.009 5	0.005 3	0.005 9	0.003 8	0.000 5	0.003 4	0.000 6	0.002 1	0.000 4	0.002 1	0.000 5	0.064 2	3.36	0.22	4.02	1.02
JH006	0.014 5	0.023 4	0.002 4	0.009 3	0.010 1	0.018 4	0.003 3	0.000 7	0.001 9	0.001 0	0.001 9	0.001 1	0.003 1	0.000 3	0.091 4	3.17	0.20	9.65	0.93
JH007	0.004 9	0.008 8	0.000 4	0.000 7	0.001 8	0.014 0	0.000 5	0.000 2	0.000 5	0.000 2	0.001 1	0.000 4	0.002 1	0.000 1	0.035 7	1.59	1.46	46.27	1.49
JH012	0.005 8	0.010 0	0.000 6	0.001 5	0.001 8	0.019 1	0.001 0	0.000 4	0.001 0	0.000 1	0.000 7	0.000 2	0.000 5	0.000 2	0.042 9	7.54	0.48	44.94	1.21
JH014	0.007 3	0.017 0	0.001 2	0.002 3	0.001 8	0.010 4	0.001 5	0.000 3	0.002 0	0.000 7	0.000 4	0.000 2	0.001 6	0.000 2	0.046 9	3.09	0.16	19.49	1.36
JH016	0.187 6	0.336 6	0.032 2	0.135 8	0.032 5	0.019 8	0.030 9	0.005 0	0.026 3	0.005 7	0.011 3	0.003 3	0.013 6	0.002 0	0.842 6	13.05	0.08	24.41	1.33
JH018	0.014 5	0.031 3	0.001 6	0.012 9	0.001 0	0.034 4	0.002 2	0.000 1	0.001 1	0.001 1	0.001 6	0.000 3	0.001 2	0.000 6	0.103 9	8.27	0.13	69.88	1.50
JH021	0.026 3	0.063 9	0.005 8	0.016 7	0.005 8	0.017 6	0.005 1	0.000 9	0.007 0	0.001 2	0.002 8	0.000 6	0.003 4	0.000 3	0.157 4	5.18	0.17	9.93	1.21
JH024	0.075 7	0.106 8	0.019 6	0.060 7	0.018 4	0.010 4	0.014 4	0.001 9	0.008 4	0.003 2	0.011 2	0.001 6	0.009 0	0.000 8	0.342 1	5.68	0.18	1.96	0.65
JH031	0.009 5	0.029 1	0.001 9	0.006 6	0.001 3	0.013 9	0.002 8	0.000 3	0.001 4	0.000 9	0.004 7	0.000 4	0.002 3	0.000 2	0.075 3	2.85	0.71	22.30	1.61
JH038	0.014 6	0.021 1	0.001 1	0.004 9	0.002 9	0.072 5	0.001 6	0.000 5	0.000 8	0.000 2	0.003 5	0.000 2	0.000 2	0.000 4	0.124 5	49.17	0.70	103.52	1.26
JH044	0.007 7	0.009 6	0.001 0	0.007 7	0.005 8	0.057 6	0.000 5	0.000 4	0.000 6	0.000 9	0.002 7	0.000 3	0.001 3	0.000 5	0.096 6	3.88	0.35	103.40	0.79
JH045	0.006 0	0.020 3	0.002 0	0.007 9	0.004 8	0.016 6	0.002 5	0.000 5	0.001 3	0.000 2	0.000 2	0.000 5	0.000 7	0.000 2	0.063 7	5.79	0.07	14.46	1.54
JH047	0.002 9	0.007 7	0.001 0	0.002 9	0.004 6	0.018 0	0.002 4	0.000 4	0.001 3	0.000 5	0.003 2	0.000 1	0.002 0	0.000 5	0.047 3	0.96	3.17	16.48	1.49
JH051	0.005 0	0.020 9	0.001 0	0.005 1	0.006 0	0.013 9	0.004 6	0.000 3	0.005 3	0.000 8	0.002 3	0.000 6	0.002 1	0.000 6	0.068 6	1.63	1.31	8.13	1.82
JH056	0.006 6	0.011 5	0.001 7	0.002 1	0.001 2	0.023 0	0.002 7	0.000 5	0.001 4	0.000 5	0.001 0	0.000 6	0.002 8	0.000 3	0.055 8	1.56	1.33	38.57	0.81
JH057	0.007 9	0.029 9	0.002 7	0.011 3	0.003 7	0.005 9	0.004 6	0.000 5	0.004 0	0.001 0	0.000 5	0.001 1	0.002 8	0.001 5	0.077 3	1.90	0.12	4.38	1.51
JH058	0.005 5	0.020 7	0.001 5	0.006 3	0.002 5	0.008 2	0.000 7	0.000 4	0.002 7	0.001 3	0.001 5	0.000 6	0.005 0	0.000 8	0.058 1	0.75	0.23	20.21	1.69
JH061	0.003 8	0.013 7	0.001 3	0.008 5	0.002 6	0.014 2	0.006 3	0.000 8	0.002 1	0.000 7	0.001 2	0.002 9	0.000 8	0.000 7	0.051 3	3.49	0.99	7.77	1.43
JH067	0.007 1	0.013 7	0.001 4	0.010 9	0.002 6	0.018 2	0.006 3	0.000 8	0.002 1	0.000 7	0.001 0	0.000 6	0.000 8	0.000 7	0.062 9	6.36	0.09	10.74	1.04
JH068	0.004 2	0.015 4	0.001 4	0.008 9	0.005 3	0.009 6	0.003 6	0.000 8	0.004 3	0.000 3	0.000 5	0.000 5	0.003 1	0.000 7	0.058 6	0.91	0.06	6.79	1.50
JH072	0.007 4	0.018 6	0.002 3	0.005 8	0.006 9	0.020 7	0.002 2	0.000 5	0.001 5	0.000 4	0.001 1	0.000 5	0.004 0	0.001 3	0.073 2	1.24	0.18	16.10	1.06
JH076	0.003 8	0.010 9	0.000 7	0.012 3	0.005 9	0.024 6	0.002 3	0.000 9	0.001 6	0.000 4	0.003 9	0.000 6	0.004 2	0.000 4	0.072 5	0.62	0.32	20.53	1.61
JH080	0.006 2	0.011 2	0.001 6	0.011 3	0.003 0	0.006 5	0.001 6	0.000 9	0.003 3	0.000 6	0.003 4	0.001 1	0.004 3	0.000 6	0.055 6	0.97	0.31	9.17	0.84
JH088	0.036 7	0.073 1	0.010 3	0.040 3	0.011 9	0.010 5	0.008 0	0.001 6	0.008 0	0.002 2	0.006 4	0.001 1	0.006 8	0.001 5	0.2183	3.67	0.45	3.29	0.88
JH089	0.029 8	0.060 9	0.005 6	0.029 9	0.008 7	0.006 1	0.007 2	0.001 5	0.007 5	0.002 1	0.003 3	0.001 0	0.004 7	0.001 0	0.169 2	4.30	0.32	2.35	1.11
JH091	0.183 5	0.315 3	0.033 0	0.128 1	0.030 5	0.018 3	0.024 0	0.003 8	0.022 7	0.004 4	0.014 1	0.002 6	0.013 5	0.002 2	0.796 0	9.15	0.31	2.07	0.95
JH111	0.026 5	0.054 1	0.005 9	0.026 1	0.008 3	0.010 7	0.005 4	0.001 5	0.005 1	0.001 2	0.005 3	0.001 1	0.004 1	0.001 2	0.1566	4.36	0.58	4.88	1.01
JH113	0.028 5	0.050 3	0.006 5	0.029 8	0.011 8	0.010 1	0.006 9	0.001 4	0.006 6	0.001 9	0.004 4	0.001 7	0.003 6	0.001 2	0.164 7	5.40	0.42	3.41	0.87
JH114	0.048 4	0.089 8	0.009 3	0.038 0	0.015 6	0.013 5	0.010 2	0.001 6	0.011 6	0.002 1	0.007 9	0.001 4	0.006 4	0.000 9	0.256 8	5.09	0.59	3.28	0.99

注:下标 N 表示北美页岩标准化值;  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}} = (\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}})$ ;  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{NASC}}/([\text{Sm}]_{\text{NASC}} * [\text{Gd}]_{\text{NASC}})^{0.5}$ ;  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{NASC}} = \text{Ce}_{\text{NASC}}/([\text{La}]_{\text{NASC}} * [\text{Pr}]_{\text{NASC}})^{0.5}$ .

表 3 江汉平原典型高砷钻孔沉积物岩性、砷及稀土元素含量特征

Table 3 Lithology, arsenic and REEs contents in high arsenic sediments from borehole SY03 in Jiangnan plain

样品编号	深度(m)	岩性	As (mg/kg)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	稀土元素含量(mg/kg)													
					La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
SY03-01	1.5	淤泥质粘土	12.2	7.03	46.48	87.93	11.08	40.64	8.14	1.67	7.53	1.31	7.58	1.50	4.22	0.70	4.40	0.59
SY03-02	2.5	粘土	19.2	8.75	44.16	84.81	10.36	37.38	7.29	1.59	6.41	1.04	5.90	1.19	3.17	0.52	3.19	0.46
SY03-03	7.1	粘质粉土	11.3	6.67	42.63	82.51	10.07	36.40	7.07	1.47	6.27	1.18	6.23	1.24	3.45	0.55	3.33	0.48
SY03-04	17.9	粘土	20.0	7.91	46.00	88.52	10.94	39.47	7.86	1.63	6.89	1.18	6.91	1.39	3.82	0.63	3.88	0.54
SY03-05	18.7	粉砂	88.2	6.16	41.33	79.26	9.82	35.59	7.03	1.47	6.31	1.06	6.08	1.21	3.37	0.53	3.19	0.44
SY03-06	20.1	细砂	107.5	5.08	35.68	67.92	8.49	30.87	5.89	1.28	5.27	0.87	4.94	1.00	2.74	0.43	2.50	0.35
SY03-07	23.3	中—粗砂	24.2	5.42	31.39	59.81	7.40	26.72	5.14	1.17	4.41	0.73	3.96	0.80	2.17	0.35	2.03	0.28
SY03-08	30.9	中—细砂	25.6	4.44	26.94	50.56	6.17	22.86	4.47	1.03	3.84	0.62	3.43	0.67	1.81	0.29	1.65	0.23
SY03-09	43.5	粘土	15.5	7.72	36.02	68.23	8.34	30.32	5.90	1.25	5.18	0.85	4.92	0.98	2.72	0.44	2.61	0.39

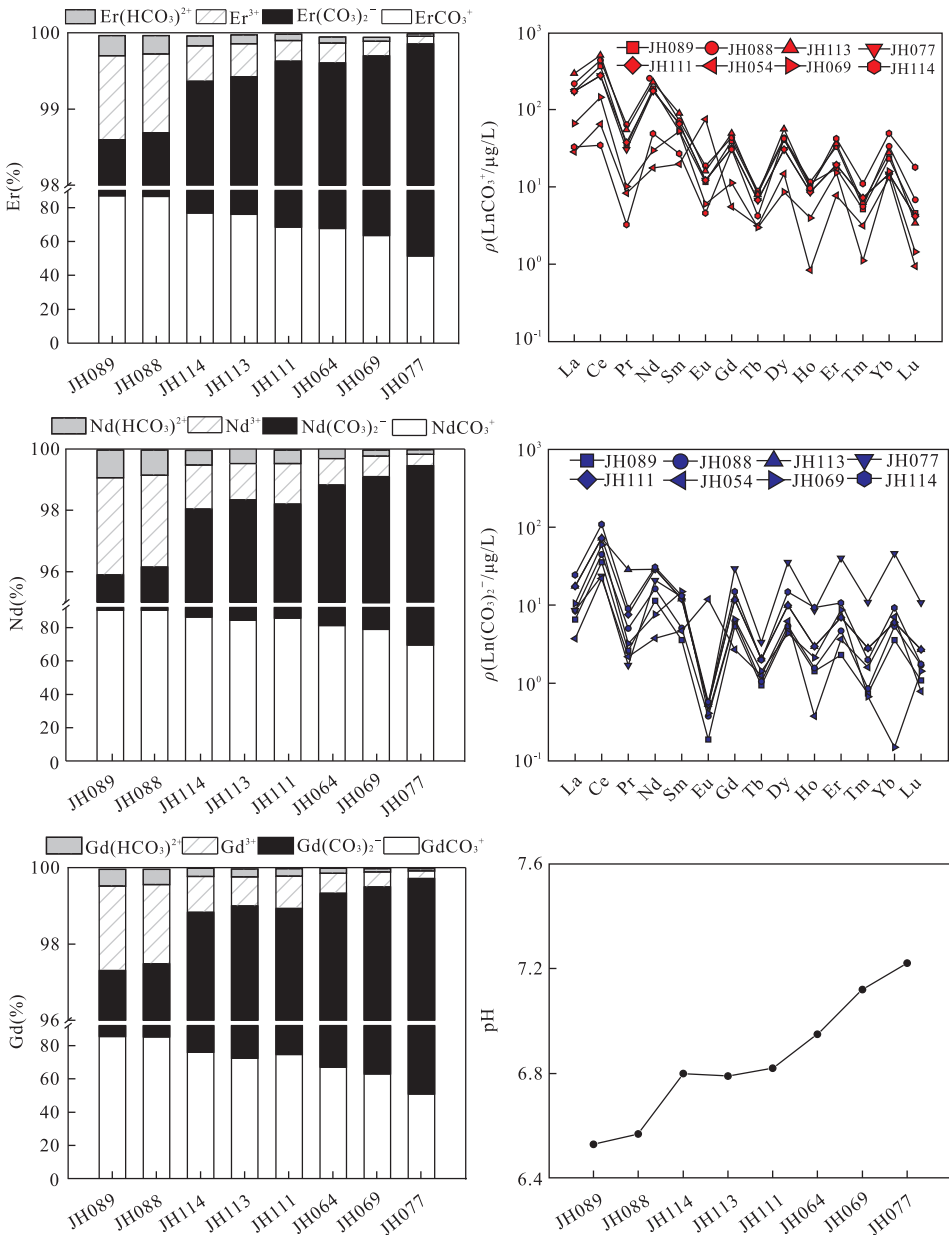


图 4 沿地下水流向 REE 形态(以 Nd,Gd 和 Er 为例)及 REE 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 络合作用的变化规律

Fig.4 Comparison of REE speciation(Nd, Gd and Er)and complexation with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> along the flow path



### 2.4 地下水中的 Eu 异常

北美页岩标准化后的 REE 具有明显的的  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  正异常. 研究区地下水中的  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  异常整体与 Fe 含量的关系并不明显(图 5), 指示着 Fe 氧化物与氢氧化物的吸附/解吸并不是控制区域  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  异常的主要因素. 地下水中 Sr 相较于 Eu 而言含量很高(157~891  $\mu\text{g/L}$ ). 地下水中 Eu 主要以  $\text{Eu}^{3+}$  以及  $\text{Eu}^{2+}$  的形态存在, 其中  $\text{Eu}^{3+}$  主要存在于氧化条件下, 在还原条件下 Eu 主要以  $\text{Eu}^{2+}$  的形态存在, 并且由于  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  化学性质的相似, 二者在地下水中会发生交换反应(Yan *et al.*, 2013). 根据 PHREEQC 的模拟计算结果,  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  的交换反应可能是导致  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  正异常的原因之一.

研究区中无论是  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  异常值还是 Eu 在地下水中的含量都表现出随 As 含量增加而增加的规律(图 5), 还原环境下 Fe 氧化物(氢氧化物)的溶解导致的解吸附过程均会控制地下水 REE 与 As 含量, 并且 Eu 在还原条件下相较于其他稀土元素更为活跃, 易于从含 Fe 氧化物/氢氧化物的矿物中解吸附至地下水中, As 亦是如此. 因此  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  异常对于区域地下水的 As 富集程度具有一定的指示意义.

### 2.5 地下水中的 Ce 异常

研究区地下水中  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  异常情况较为复杂, 78 个样品表现出  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  正异常(1.00~3.22), 36 个水样表现出  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  负异常(0.60~0.99). 大量研究表明, 随 pH 值上升,  $\text{Ce}^{3+}$  在氧化条件下转变为  $\text{Ce}^{4+}$  再形成次生方铈矿以及吸附在 Fe 氧化物/氢氧化物表面均可以导致  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  负异常(Bau, 1999; Dia *et al.*, 2000; Tang and Johannesson, 2005). 由于研究区主要处于还原环境, PHREEQC 模拟结果表明地下水中 Ce 主要以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式与  $\text{HCO}_3^-$  产生络合, 以  $\text{Ce}^{4+}$  形态存在的含量很低, 同时 pH 与  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  异常程度没有明显相关性. 因此负异常的产生并不是上述原因导致的.

通过与研究区采集的沉积物样品中 REE 配分模式的对比发现, 沉积物中的稀土配分模式中具有微弱的  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  负异常. 因此地下水中的  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$  负异常可能与历史时期沉积物的形成环境有关. 通过溶解与沉淀, 氧化还原过程以及流经岩石的风化与淋滤等一系列地质-地球化学过程从而导致地下水中的 REE 继承了沉积物中的  $(Ce/Ce^*)_{NASC}$

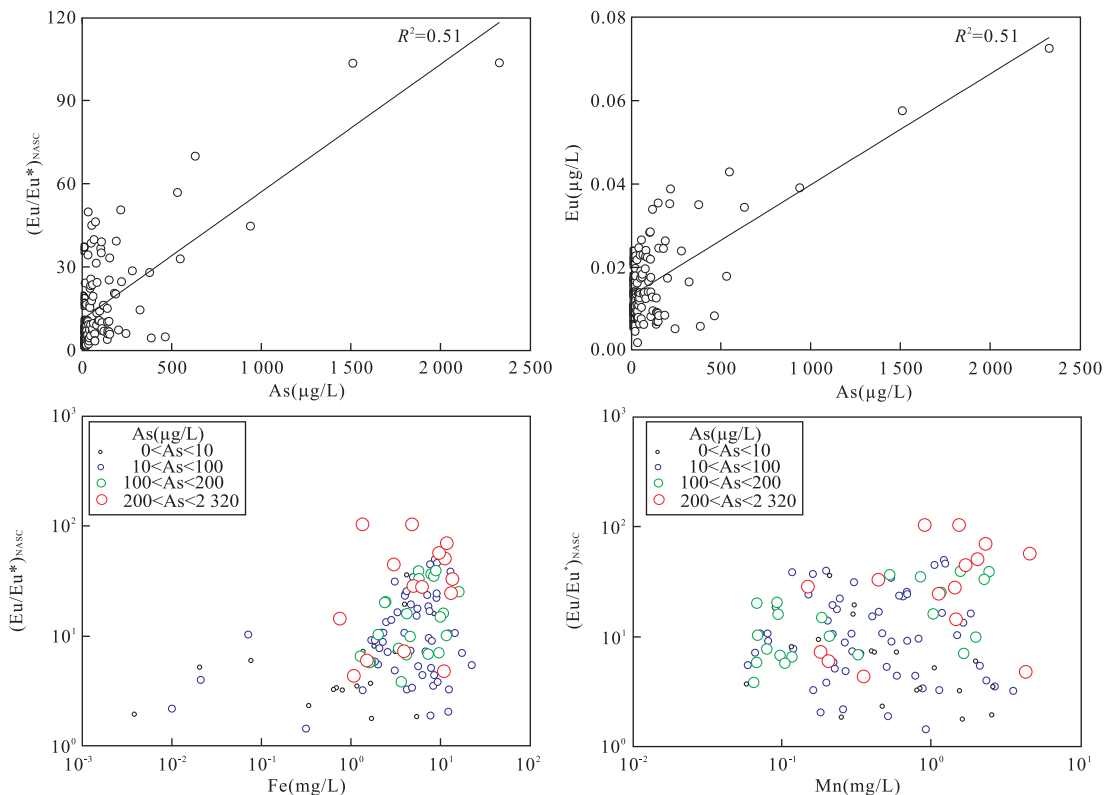


图 5 Eu 异常的控制因素以及与 As 含量的变化规律

Fig.5 Controlling factors of Eu anomalies and the relationship between Eu anomalies and As

负异常.与此同时,地下水中 $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 正异常的形成可能是由于还原环境下含铁矿物中铁氧化物/氢氧化物溶解后所吸附的 Ce 再释放所导致的.地下水中 $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 只有部分样品表现出随 Fe 含量增加而上升的趋势(图 6),这说明地下水中的 Ce 正异常除了受到铁氧化物/氢氧化物的还原溶解影响以外还受到其他过程的控制.

研究区地下水中 $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 与 Ce 并没有表现出与 As 的明显规律,并且 114 个样品中 Ce 异常的成因也不完全一致,因此研究区的 $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 与 Ce 含量对于地下水中 As 的富集规律没有明显的指示意义.

## 2.6 沉积物与地下水中稀土配分模式对比

根据不同含水层岩性,笔者共采集 SY03 钻孔的 9 个原位沉积物样品(SY03-01~SY03-09,表 3)以对比不同深度含水层沉积物与地下水中 REE 的配分模式的差异.从地表到地下 10 m 左右均为黄褐色粘土或者灰色粉质粘土,10~20 m 为灰褐色细砂,且在 17.5~18.2 m 夹有一层粘土,在 21~36 m 为灰黑色中粗砂.民用手压井的主要取水层位是 10~20 m 灰褐色细砂含水层和 21~36 m 的灰黑色

中粗砂含水层.灰褐色细砂及灰黑色中粗砂有浓烈的腐臭味,有机质含量较高.18.6 m 的粉砂中砷含量为 88.0 mg/kg,20.1 m 的细砂中砷含量最高,可达 107.5 mg/kg.

北美页岩标准化后沉积物 REE 含量具有相似的配分模式(图 7),表明它们经历了相似的沉积过程,而沉积岩的 REE 含量则主要受控于它的来源区岩石成分(Fleet, 1984; McLennan, 1989).沉积物的 REE 配分模式十分平缓,富集 LREE( $La_N/Yb_N$  范围 1.00~1.54),同时具有轻微的 $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 负异常(0.92~0.94),无 $(Eu/Eu^*)_{NASC}$ 异常或微弱的 $(Eu/Eu^*)_{NASC}$ 正异常(1.00~1.17),这表明在沉积过程中原位沉积物没有再受到风化作用与成岩作用对稀土分异的改造.

在南洪村三组采集的 7 个民井地下水 REE 与沉积物 REE 的配分模式有较大不同(图 7).地下水中的 REE 配分模式表现出更强烈的 LREE 富集(LREE/HREE 范围 1.58~5.18),同时均具有较大的 $(Eu/Eu^*)_{NASC}$ 异常,最高可达 56.83(该样品的 As 含量同样也是 7 个样品中最高的,为 532  $\mu\text{g/L}$ ). $(Ce/Ce^*)_{NASC}$ 异常的变化较为复杂,2 个水样负异

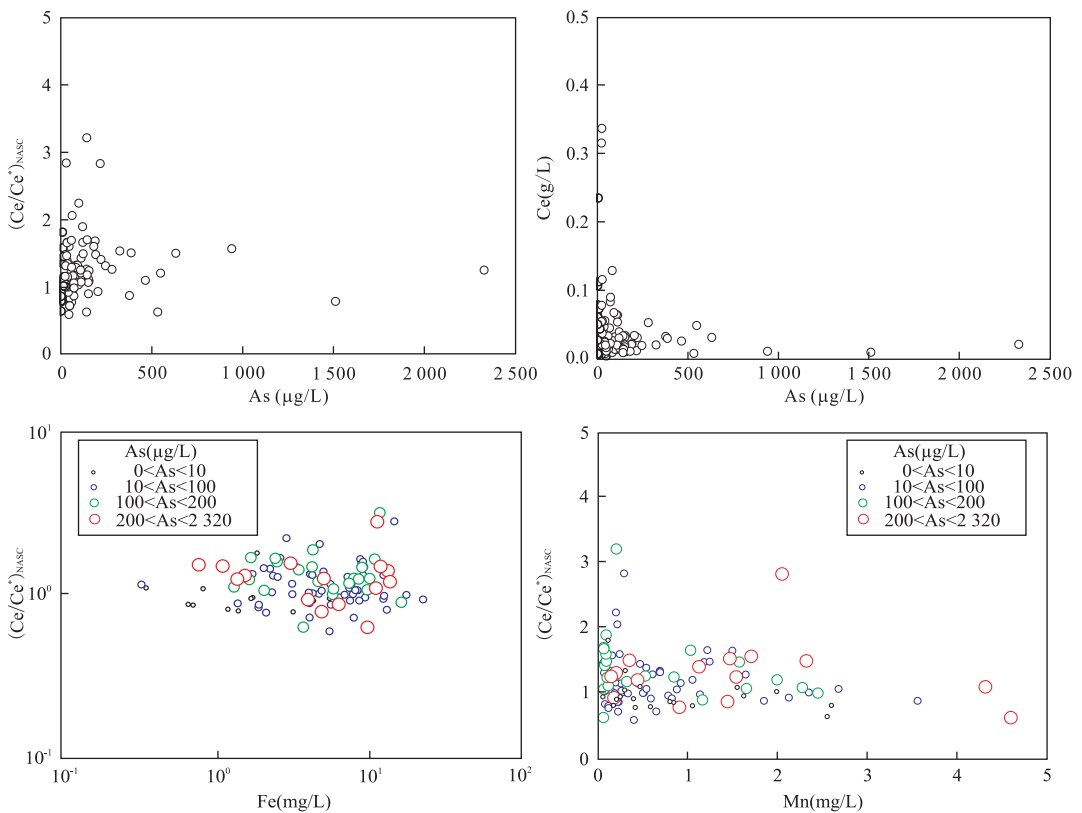


图 6 Ce 异常的控制因素以及与 As 含量的变化规律

Fig.6 Controlling factors of Ce anomalies and the relationship between Ce anomalies and As

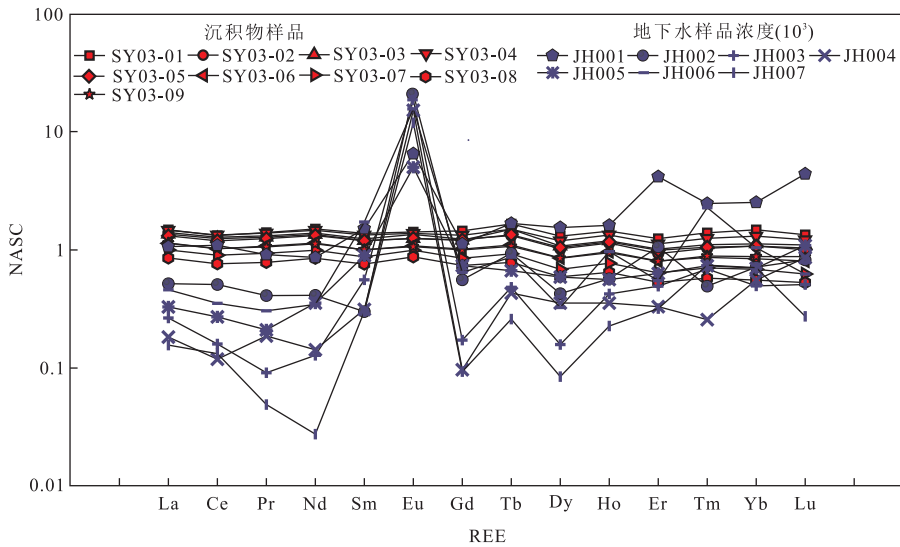


图 7 江汉平原高砷钻孔沉积物与地下水中稀土配分模式的对比

Fig.7 Comparison of NASC-normalized REE patterns between the groundwater and the sediments in high-arsenic area from Jianghan plain

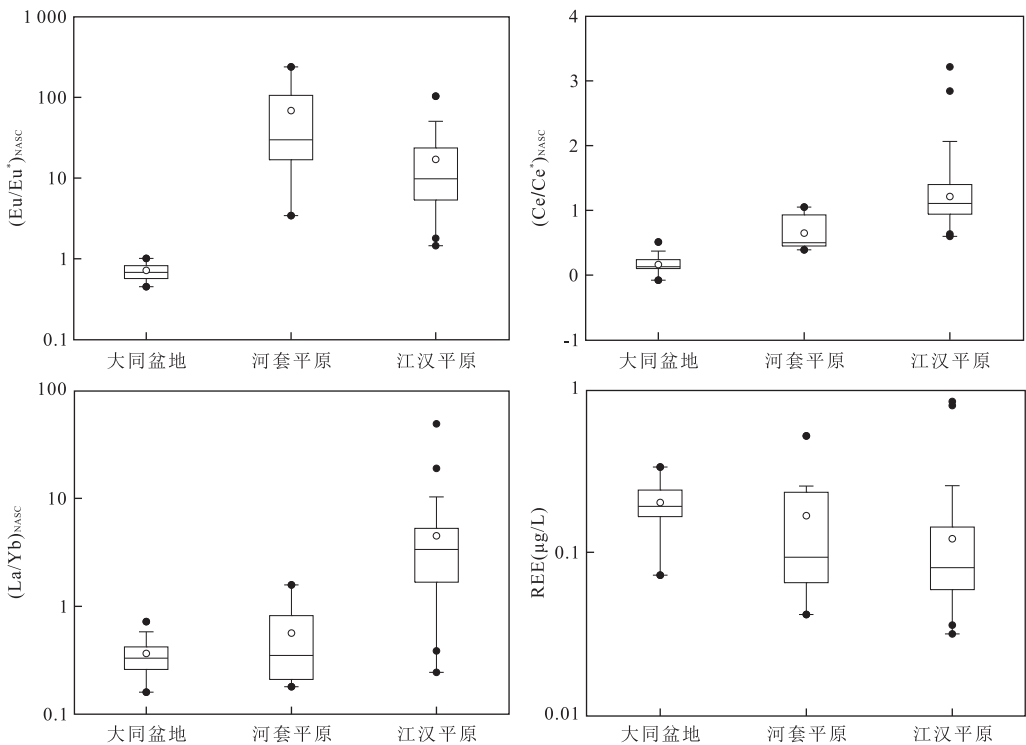


图 8 中国典型高砷区含砷地下水中稀土元素特征的对比

Fig.8 Comparison of different groundwater REE characteristics in Datong basin, Hetao basin and Jianghan plain

常(0.65,0.95),5 个水样正异常(1.04~1.53).

地下水与沉积物中稀土配分模式的差异表明,该区地下水可能不是原位生成,而是由具有水力联系的其他含水系统或地表水体补给而来,且由于具有不一致的稀土配分模式,不同的地下水样品可能具有不同的补给来源,受到了流经的岩石以及一系

列水文地球化学过程的强烈改造(Whitney and Olmsted,1998),从而导致 LREE 富集以及强烈的  $(Eu/Eu^*)_{NASC}$  异常.由于长石类矿物的风化蚀变可以释放出 Eu(Probst *et al.*,2000),因此地下水在流动过程中可能受到了长石类矿物,诸如斜长石与正长石的影响.结合之前分析可知,还原环境下长石矿

物相中  $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{Eu}^{2+}$  的交换反应可能是 Eu 富集的主要原因。

## 2.7 我国主要典型高砷地下水的赋存环境及其稀土元素特征对比

内蒙古河套及呼包平原、山西大同盆地是我国北方典型的高砷地下水分布区,高砷暴露人口多(郭华明等,2007)。江汉平原是近年来新发现的高砷地下水区,高砷暴露人口相对较少,其气候条件、地质背景、地下水赋存环境等与北方地区有明显的差异。

与内蒙古河套平原与山西大同盆地高砷地下水的 REE 地球化学特征相比,江汉平原的地下水具有“低 REE 含量, LREE 富集”的特征。同时 3 个典型高砷区的 Eu 异常与 Ce 异常程度不同,江汉平原的 Ce 正异常程度最高,而河套平原的 Eu 正异常程度最高(图 8)。其中山西大同盆地高砷地下水主要表现为 Eu、Ce 正异常,内蒙古河套平原表现为 Eu 正异常, Ce 负异常。对比 3 个典型高砷地区的 Ce 异常后发现, Ce 异常的控制因素非常复杂,可能与盆地沉积物所经历的不同沉积环境有关,还原环境与氧化环境下的沉积会对 Ce 的吸附/解吸造成影响,从而改变地下水中的 Ce 异常。而 Eu 异常一方面受到氧化还原条件变化的控制,另一方面也和长石矿物的非全等替换相关,同时 Eu 对于地下水中 As 的含量具有一定的指示意义。

## 3 结论

(1) 地下水中稀土含量范围为  $0.026 \sim 0.843 \mu\text{g/L}$ , 其分布主要受与  $\text{HCO}_3^-$  的络合作用以及铁氧化物/氢氧化物矿物的还原性解吸附过程控制。地下水对径流途径中沉积物矿物配分模式的继承以及铁氧化物/氢氧化物矿物还原性溶解对 LREE 的优先释放可能是地下水富集 LREE 的原因。

(2) 地下水中 REE 形态分布主要以  $\text{LnCO}_3^+$  以及  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  为主。沿区域地下水流向,  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  含量下降,  $\text{LnCO}_3^+$  含量上升, 这种形态变化可能是由地下水中 pH 值上升所导致。并且 LREE 在地下水中同  $\text{HCO}_3^-$  的络合能力更强, 因此 LREE 在高  $\text{HCO}_3^-$  含量的地下水中运移能力强于 HREE, 这也可能是本区地下水富集 LREE 的原因。

(3) 区域地下水具有明显的  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{NASC}}$  正异常, 可能是由于地下水中高含量的  $\text{Sr}^{2+}$  与  $\text{Eu}^{2+}$  产生交换反应以及 Fe 氧化物/氢氧化物还原性解吸附所导致, 同时 Eu 与  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{NASC}}$  异常均与地下水

中的 As 含量正相关, 因此 Eu 含量与  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{NASC}}$  正异常均对地下水中砷的富集具有指示意义。

(4) 高砷含水层钻孔中沉积物与地下水均富集轻稀土, 但地下水具有更强烈的  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{NASC}}$  异常。二者稀土配分模式差异较大, 表明研究区地下水并非原位生成, 在径流途径中受到了流经矿物以及其他地球化学过程的强烈改造。

## References

- Acharyya, S. K., Lahiri, S., Raymahashay, B. C., et al., 2000. Arsenic Toxicity of Groundwater in Parts of the Bengal Basin in India and Bangladesh: The Role of Quaternary Stratigraphy and Holocene Sea-Level Fluctuation. *Environmental Geology*, 39(10): 1127–1137. doi: 10.1007/s002540000107
- Appelo, C. A. J., van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C., et al., 2002. Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environmental Science & Technology*, 36(14): 3096–3103. doi: 10.1021/es010130n
- Bau, M., 1999. Scavenging of Dissolved Yttrium and Rare Earths by Precipitating Iron Oxyhydroxide: Experimental Evidence for Ce Oxidation, Y-Ho Fractionation, and Lanthanide Tetrad Effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 67–77. doi: 10.1016/s0016-7037(99)00014-9
- Deng, Y. M., 2008. Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater System at Western Hetao Basin (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y. M., Wang, Y. X., Li, H. J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876–1886 (in Chinese with English abstract).
- Dia, A., Gruau, G., Olivé-Lauquet, G., et al., 2000. The Distribution of Rare Earth Elements in Groundwaters: Assessing the Role of Source-Rock Composition, Redox Changes and Colloidal Particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4131–4151. doi: 10.1016/s0016-7037(00)00494-4
- Fleet, G. H., Lafon-Lafourcade, S., Ribéreau-Gayon, P., 1984. Evolution of Yeasts and Lactic Acid Bacteria during Fermentation and Storage of Bordeaux Wines. *Applied and Environmental Microbiology*, 48(5): 1034–1038.
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater

- in the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 81–93. doi: 10.1016/j.gexplo.2013.12.013
- Guo, H. M., Wang, Y. X., Li, Y. M., 2003. Analysis of Factors Resulting in Anomalous Arsenic Concentration in Groundwaters of Shanyin, Shanxi Province. *Environmental Science*, 24(4): 60–67 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Yang, S. Z., Shen, Z. L., 2007. High Arsenic Groundwater in the World; Overview and Research Perspectives. *Advances in Earth Science*, 22(11): 1109–1117 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Zhang, B., Li, Y., et al., 2010. Concentrations and Patterns of Rare Earth Elements in High Arsenic Groundwaters from the Hetao Plain, Inner Mongolia. *Earth Science Frontiers*, 17(6): 59–66 (in Chinese with English abstract).
- Handley, K. M., McBeth, J. M., Charnock, J. M., et al., 2013. Effect of Iron Redox Transformations on Arsenic Solid-Phase Associations in an Arsenic-Rich, Ferruginous Hydrothermal Sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102: 124–142. doi: 10.1016/j.gca.2012.10.024
- Harvey, C. F., Swartz, C., Badruzzaman, A. B. M., et al., 2003. Response to Comments on “Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh”. *Science*, 300(5619): 584. doi: 10.1126/science.1082685
- Johannesson, K. H., Hendry, M. J., 2000. Rare Earth Element Geochemistry of Groundwaters from a Thick Till and Clay-Rich Aquitard Sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1493–1509. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00402-0
- Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F., 1997. Rare Earth Elements as Geochemical Tracers of Regional Groundwater Mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17): 3605–3618. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00177-4
- Johannesson, K. H., Zhou, X. P., Guo, C. X., et al., 2000. Origin of Rare Earth Element Signatures in Groundwaters of Circumneutral pH from Southern Nevada and Eastern California, USA. *Chemical Geology*, 164(3–4): 239–257. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00152-7
- Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., et al., 1998. Origin of Negative Ce Anomalies in Mixed Hydrothermal-Hydrogenetic Fe-Mn Crusts from the Central Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1–4): 207–220. doi: 10.1016/S0012-821X(98)00188-5
- Lan, X. H., Li, R. H., Mi, B. B., et al., 2016. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Surface Sediment and Their Provenance Discrimination in the Eastern Bohai and Northern Yellow Seas. *Earth Science*, 41(3): 463–474 (in Chinese with English abstract).
- Luo, T., Jing, C. Y., 2011. Research Progress on Mechanisms of Arsenic Mobilization in Groundwater. *Environmental Chemistry*, 30(1): 77–83 (in Chinese with English abstract).
- McLennan, S. M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Mineralogical Society of America*, 21(1): 169–200.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., et al., 1998. Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater. *Nature*, 395(6700): 338. doi: 10.1038/26387
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. USGS Water-Resources Investigations Report, 99–4259, Denver.
- Polya, D. A., Gault, A. G., Diebe, N., et al., 2005. Arsenic Hazard in Shallow Cambodian Groundwaters. *Mineralogical Magazine*, 69(5): 807–823. doi: 10.1180/0026461056950290
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N. T. M., et al., 2007. Arsenic in Groundwater of the Red River Floodplain, Vietnam: Controlling Geochemical Processes and Reactive Transport Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5054–5071. doi: 10.1016/j.gca.2007.08.020
- Probst, A., Gh'mari, A. E., Aubert, D., et al., 2000. Strontium as a Tracer of Weathering Processes in a Silicate Catchment Polluted by Acid Atmospheric Inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, 170(1–4): 203–219. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00248-X
- Rönnback, P., Åström, M., Gustafsson, J. P., 2008. Comparison of the Behaviour of Rare Earth Elements in Surface Waters, Overburden Groundwaters and Bedrock Groundwaters in Two Granitoidic Settings, Eastern Sweden. *Applied Geochemistry*, 23(7): 1862–1880. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.02.008
- Seiler, R. L., Stollenwerk, K. G., Garbarino, J. R., 2005. Factors Controlling Tungsten Concentrations in Ground Water, Carson Desert, Nevada. *Applied Geochemistry*, 20(2): 423–441. doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.09.002
- Smedley, P. L., 1991. The Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwater from the Carnmenellis Area, Southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10): 2767–2779. doi: 10.1016/0016-7037(91)90443-9
- Smedley, P. L., Zhang, M., Zhang, G., et al., 2003. Mobilisati-

- on of Arsenic and Other Trace Elements in Fluvio-lacustrine Aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry*, 18(9): 1453–1477. doi: 10.1016/s0883-2927(03)00062-3
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517–568. doi: 10.1016/s0883-2927(02)00018-5
- Tang, J. W., Johannesson, K. H., 2005. Rare Earth Element Concentrations, Speciation, and Fractionation along Groundwater Flow Paths: The Carrizo Sand (Texas) and Upper Floridan Aquifers. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*, 51: 223–251.
- Tang, J. W., Johannesson, K. H., 2006. Controls on the Geochemistry of Rare Earth Elements along a Groundwater Flow Path in the Carrizo Sand Aquifer, Texas, USA. *Chemical Geology*, 225(1–2): 156–171. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.007
- Verplanck, P. L., Mueller, S. H., Goldfarb, R. J., et al., 2008. Geochemical Controls of Elevated Arsenic Concentrations in Groundwater, Ester Dome, Fairbanks District, Alaska. *Chemical Geology*, 255(1–2): 160–172. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.06.020
- Wang, A. H., Zhao, S. J., 2007. Survey of Endemic Arsenic Poisoning Areas in Xiantao City, Hubei Province. *China Tropical Medicine*, 7(8): 1486–1487 (in Chinese).
- Whitney, P. R., Olmsted, J. F., 1998. Rare Earth Element Metasomatism in Hydrothermal Systems: The Willsboro-Lewis Wollastonite Ores, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2965–2977. doi: 10.1016/s0016-7037(98)00230-0
- Willis, S. S., Johannesson, K. H., 2011. Controls on the Geochemistry of Rare Earth Elements in Sediments and Groundwaters of the Aquia Aquifer, Maryland, USA. *Chemical Geology*, 285(1–4): 32–49. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.02.020
- Wood, S. A., 1990. The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth Elements and Yttrium: 1. Review of Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexes and the Inorganic REE Speciation of Natural Waters. *Chemical Geology*, 82(1–2): 159–186. doi: 10.1016/0009-2541(90)90080-Q
- Xie, X. J., Wang, Y. X., Su, C. L., et al., 2008. Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers of Datong Basin: Hydrochemical and Mineralogical Evidences. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(3): 107–115. doi: 10.1016/j.gexplo.2008.01.002
- Xie, X. J., Wang, Y. X., Li, J. X., et al., 2012. Characteristics and Implications of Rare Earth Elements in High Arsenic Groundwater from the Datong Basin. *Earth Science*, 37(2): 381–390 (in Chinese with English abstract).
- Yan, Z. C., Liu, G. J., Sun, R. Y., et al., 2013. Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwater from the Taiyuan Formation Limestone Aquifer in the Wolonghu Coal Mine, Anhui Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 54–62. doi: 10.1016/j.gexplo.2012.11.011
- Zhao, D. J., 2005. The Three-Dimensional Numerical Simulation for Groundwater System in Jiangnan Plain (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 邓娅敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原中中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876–1886.
- 邓娅敏, 2008. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究 (博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 郭华明, 王焰新, 李永敏, 2003. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析. *环境科学*, 24(4): 60–67.
- 郭华明, 杨素珍, 沈照理, 2007. 富砷地下水研究进展. *地球科学进展*, 22(11): 1109–1117.
- 郭华明, 张波, 李媛, 等, 2010. 内蒙古河套平原高砷地下水中稀土元素含量及分异特征. *地学前缘*, 17(6): 59–66.
- 蓝先洪, 李日辉, 密蓓蓓, 等, 2016. 渤海东部和黄海北部表层沉积物稀土元素的分布特征与物源判别. *地球科学*, 41(3): 463–474.
- 罗婷, 景传勇, 2011. 地下水砷污染形成机制研究进展. *环境化学*, 30(1): 77–83.
- 汪爱华, 赵淑军, 2007. 湖北省仙桃市地方性砷中毒病区水砷调查与分析. *中国热带医学*, 7(8): 1486–1487.
- 谢先军, 王焰新, 李俊霞, 等, 2012. 大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指示意义. *地球科学*, 37(2): 381–390.
- 赵德君, 2005. 江汉平原地下水系统三维数值模拟 (硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.