doi:10.3799/dqkx.2012.046

大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指示意义

谢先军1,2,王焰新1,2,李俊霞1,2,苏春利1,2,吴 亚1,2,余 倩1,2,李梦娣1,2

1. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉 430074

摘要:对大同盆地典型高砷地下水开展了稀土元素地球化学研究.研究表明:高砷地下水具有低∑REE 含量及富集重稀土(HREEs)特征.地下水中低含量∑REE 与含水层沉积物中 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 REEs 的吸附有关.地下水中重稀土元素相对于轻稀土元素的富集可能是吸附作用和碳酸根离子同 REEs 发生络合作用的共同结果.采用平均大陆上地壳标准化的地下水稀土元素分布表现出显著的 Ce 及 Eu 正异常.地下水 Ce/Ce* 值及 Eu 含量与 Fe+Mn 具有显著相关性,表明铁锰氧化物还原性溶解是控制 Ce/Ce* 值及 Eu 含量特征的主要因素.Ce/Ce* 值及 Eu 含量与 As 浓度的关系表明,Ce 异常及 Eu 含量特征能对地下水中 As 的富集进行有效指示.

关键词:水污染;砷;稀土元素;氧化还原反应;水文地质;大同盆地. 中图分类号:X523 文章编号:1000-2383(2012)02-0381-10 收稿日期:2010-08-12

Characteristics and Implications of Rare Earth Elements in High Arsenic Groundwater from the Datong Basin

XIE Xian-jun^{1,2}, WANG Yan-xin^{1,2}, LI Jun-xia^{1,2}, Su Chun-li^{1,2}, WU Ya^{1,2}, YU Qian^{1,2}, Li Meng-di^{1,2}

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

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: In order to better understand the occurrence of high arsenic groundwater, rare earth elements (REEs) analyses were conducted for groundwater from the Datong basin. The results indicate that high arsenic groundwater usually has low Σ REE concentration and enriches in HREEs relative to LREEs. The low concentration of Σ REE in groundwater samples could be due to the scavenging of REEs onto the surface of solid phase Fe-Mn oxides/hydroxides within aquifer sediment. The enrichment of HREEs can be attributed to the combined result of complexation, and desorption and readsorption. The average up crust normalized REEs patterns clearly exhibit significant positive Ce and Eu anomalies in high arsenic groundwater. The observed good correlation between Ce/Ce^{*} values and Eu and Fe+Mn could be related to the reductive dissolution of Fe and Mn oxides/hydroxides. The relationship between As and Ce/Ce^{*} value and Eu suggests that Ce/Ce^{*} value and Eu concentration are useful indicators of arsenic mobilization in groundwater system.

Key words: water pollution; arsenic; rare earth elements; redox reactions; hydrogeology; Datong basin.

原生高砷地下水在世界范围内广泛分布,并对数亿人口的饮水安全构成了严重威胁.目前,受高砷地下水影响的国家主要有:印度、孟加拉国、越南、缅甸、智利、阿根廷、匈牙利、美国及中国(Nickson et al., 2000; Nordstrom, 2002; Smedley et al., 2005; Postma et al., 2007; Verplanck et al., 2008;

Wang et al., 2009). 我国原生高砷地下水主要分布 在山西大同盆地、内蒙古河套盆地、新疆及台湾(罗 艳丽等, 2006; Guo et al., 2008; Nath et al., 2008; Xie et al., 2008). 前人对世界范围内原生高 砷地下水的研究表明,含砷 Fe-Mn 氧化物/氢氧化 物的还原溶解及 HCO₃⁻、PO₄³⁻等在高 pH 水环境 条件下与砷的竞争吸附是控制原生高砷地下水形成 的主要地球化学过程(Nickson *et al.*, 2000; Appelo *et al.*, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Oremland and Stolz, 2005).

稀土元素具有一致的地球化学行为,被广泛应 用于地下水一含水岩层相互作用及水文地质过程的 示踪研究(Johannesson et al., 1997; Dia et al., 2000; Tweed et al., 2006; 桂和荣和孙林华, 2011). 稀土元素特有的地球化学性质及其对水环境 pH、氧化还原条件和吸附与络合过程的敏感性 (Wood, 1990; Tang and Johannesson, 2006), 使得 通过对地下水稀土元素含量及其分布特征研究获取 大量水文地球化学过程信息成为可能.此外,地下水 中砷与稀土元素的地球化学行为具有显著的相似 性,因此,地下水中稀土元素含量及其分布特征为解 释高砷地下水的成因提供了重要的研究手段.目前, 国内外有关高砷地下水中稀土元素的研究报道很 少,仅郭华明等(2010)、Guo et al. (2010)对内蒙古 河套盆地高砷地下水稀土元素含量特征进行了研 究,认为应用稀土元素研究地下水中砷的地球化学 行为的有效性需开展进一步的研究工作.本文对山 西大同盆地高砷地下水稀土元素地球化学特征进行 了探讨,研究了影响地下水中稀土元素分布的主要 因素,在此基础上对控制大同盆地高砷地下水形成 的地球化学过程进行了分析.

1 样品采集与分析

大同盆地高砷地下水主要呈条带状分布于区内 山阴县及应县与朔州市部分地区.沿高砷地下水延 伸方向共采集高砷地下水样品 21 件(图 1),并进行



图 1 研究区及采样点位置示意 Fig. 1 Study area and sampling sites

了现场水温、pH、电导率(Ec)等水质参数的测定及 水样采集.水样采用 0.45 µm 滤膜进行过滤处理;用 于主量及微量金属元素分析的样品用高纯 HNO₃ 酸化至 pH<2;用于阴离子分析的样品不酸化.水 样中 K、Na、Ca、Mg 等主量元素采用电感耦合等离 子体光谱仪(ICP-AES)(Thermo IRIS Intrepid II XSP)进行分析;稀土元素(REEs)及其他微量元素 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent 7500a)进行测定;Cl⁻、SO4²⁻等主要阴离子采用离 子色谱(IC)(Metrohm 761 Compact IC)进行分析; 水样碱度分析采用滴定法于水样采集后 24 h 内完 成.水样主量金属元素及阴离子分析在中国地质大 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,水样主量与微量 化学组分分析误差均优于 5%.

2 结果与讨论

2.1 地下水水化学特征

本区地下水主要为 Na-HCO₃ 及 Na-Cl-HCO₃ 型水,具有高 HCO3⁻(222~1010 mg/L)含量特征; 地下水呈弱碱性, pH 变化范围为 7.64~8.34 (表 1). 地下水样品中砷含量为 1.55~585.10 µg/L (表 1),21件地下水样品中有 19件样品砷含量超过 世界卫生组织(WHO)规定的 10 µg/L 的饮用水标 准. 总体而言, 高砷地下水具有典型的低 U(0.02~ 44.88 μ g/L)、Mo(0.38~148.90 μ g/L)及SO₄²⁻ (1.2~613.0 µg/L)含量特征. U和 Mo 均为氧化还 原敏感组分,在氧化环境下U主要以稳定的U(VI) 形态存在于水中,U(VI)活动性较强(Hsi and Langmuir, 1985), 而在还原环境下 U(VI) 被迅速 还原,以UO2形式沉淀下来(Gorby and Lovley, 1992). 与 U 一样, 在还原性地下水环境中, 溶解态 Mo 会以 MoO_x 或 MoO_xS_{4-x}²⁻ 形态沉淀下来 (Tossell, 2005). 因此, 高砷地下水具有的低 U 和 Mo含量特征,表明氧化还原环境是控制高砷地下 水形成的重要因素.本区含水层系统中 Fe-Mn 氧化 物/氢氧化物被认为是砷的主要载体(Xie et al., 2008),强还原条件下,Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的 还原溶解会导致与之共存的砷被释放到地下水中. 但通常高砷地下水中,Fe、Mn含量较低(表 1),这可 能与 SO4²⁻的还原有关.强还原条件下, SO4²⁻被还 原为S²⁻,高浓度Fe²⁺会与S²⁻生成FeS沉淀而大

			Table 1	Chemistry of	high arsen	iic groundw	ater from	the Datong	; basin					
样号	点位 pH	Cl ⁻ (mg/L	.) SO4 ²⁻ (mg/L)	$HCO_3^{-}(mg/L)$	K(mg/L)	Na(mg/L)	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	Ba(mg/L)	$Mn(\mu g/L)$	$Fe(\mu g/L)$	$A_{s(\mu g/L)}$	Mo(µg/L)	$U(\mu g/L)$
SHY-29 112°39.	. 77'E 39°16.80'N 8.18	3 21.6	1.2	436	0.45	78.69	10.65	12.18	0.73	69.68	348.48	179.10	12.10	0.07
SHY-33 112°38.	: 83'E 39°17.89'N 7.75	5 100.9	204.7	495	0.72	136.53	33.65	56.91	1.44	53.03	229.52	1.55	50.21	24.72
SHY-34 112°41.	.37'E 39°18.29'N 8.24	4 105.3	71.2	328	1.58	82.87	22.18	26.44	0.80	82.65	187.82	73.07	10.41	0.34
SHY-35 112°42.	.85'E 39°18.62'N 8.15	3 44.4	49.6	473	0.71	88. 37	16.43	29.93		89.44	158.25	585.10	22.04	3.19
SHY-37 112°45.	. 32'E 39°19.11'N 7.65	5 497.4	515.3	825	32.09	357.73	95.78	182.79	0.47	78.10	455.97	3.70	20.03	44.88
SHY-45 112°47.	.14'E 39°19.74'N 8.05	5 44.9	24.8	416	0.43	79.80	12.12	25.86	0.91	36.49	146.99	572.00	3.80	4.41
SHY-46 112°48.	: 46'E 39°20.19'N 8.18	3 21.1	1.4	341	1.47	57.50	16.35	20.91	1.84	127.52	250.04	119.90	12.14	7.66
SHY-47 112°49.	72'E 39°20. 57'N 8	19.8	1.9	303	0.20	40.21	13.88	21.66	0.61	83.12	134.35	284.90	10.66	0.66
SHY-55 112°51.	.22'E 39°21.10'N 7.97	7 13.2	1.4	289	0.12	34.44	13.66	18.67	1.10	78.12	125.07	348.50	0.38	0.03
SHY-57 112°51.	.06'E 39°20.48'N 7.64	4 6.6	7.8	222	0.90	17.82	34.37	6.35	1.05	279.85	218.23	14.01	9.64	2.25
SHY-58 112°51.	.94'E 39°22.21'N 7.85	2 55.7	3.6	362	0.37	52.09	16.85	27.50	0.41	156.86	1 791.48	565.80	0.38	0.02
SHY-59 112°52.	.90'E 39°22.45'N 7.75	3 658.4	613.7	750	1.89	521.16	27.47	91.54	0.32	198.3	182.03	499.70	9.85	6.64
SHY-60 112°54.	.13'E 39°22.54'N 7.88	3 13.5	2.0	359	0.43	31. 30	17.19	33.02	0.56	5.82	196.57	417.10	0.74	0.06
SHY-61 112°54.	.27'E 39°23.20'N 7.95	3 12.0	<0. 1	317	0.24	38. 35	14.00	16.78	1.20	4.02	187.35	135.20	0.64	0.02
SHY-63 112°54.	.61'E 39°24.21'N 7.8	492.3	516.6	847	3. 55	416.29	32.07	122.59	0.58	14.48	202.25	83.48	12.57	3.09
SHY-70 112°56.	: 30'E 39°26. 34'N 8. 15	3 15.9	1.3	364	0.29	48.41	11.41	23.55	0.42	18.32	140.27	280.80	0.59	0.04
SHY-71 112°58.	:.66'E 39°26.48'N 8.1	14.4	2.9	303	0.42	31.83	22.98	19.45	0.25	2.86	222.97	2.21	16.77	15.3
SHY-72 112°59.	.40'E 39°27.11'N 7.96	5 17.5	1.3	275	0.29	38.48	13.60	14.20		2.93	168.77	274.80	4.37	0.04
SHY-73 112°59.	. 23'E 39°28.42'N 8.34	4 17.9	1.5	398	0.22	58.88	13.39	22.27	0.82	3.02	168.14	247.80	1.15	0.06
SHY-74 113°0.	24'E 39°29.03'N 7.8	229.4	255.2	$1 \ 012$	3.17	334.45	13.52	40.37	0.21	59.76	122.54	43.33	148.96	12.99
SHY-76 112°57.	.89'E 39°28.04'N 8.05	2 16.7	1.6	393	0.25	61.37	11.91	21.58		4.17	91.09	434.90	0.87	0.02

表1 大同盆地高砷地下水水化学组成特征

第2期

量吸附地下水中的砷(Lowers *et al.*, 2007). 尽管 未对溶解态 S²⁻浓度进行测定,但研究区高砷地下 水普遍出现的强烈 H₂S 气味,表明 SO₄²⁻ 被还原生 成大量 H₂S. 值得注意的是在 HCO₃⁻ 含量小于 800 mg/L的地下水中 HCO₃⁻ 与 As 之间表现出显 著的正相关性(表 1),地下水系统中有机质(OM)氧 化被认为是地下水中 HCO₃⁻ 与 As 的正相关性表 明,在强还原条件下,Fe(III)、SO₄²⁻ 的还原及 OM 的氧化是控制地下水中砷富集的重要地球化学过 程. 此外,在高 pH 条件下,HCO₃⁻ 会与 As 发生竞 争吸附导致地下水中 As 含量升高(Appelo *et al.*, 2002).

2.2 地下水稀土元素含量特征

地下水中稀土元素含量总体较低, Σ REE 在 0.072~0.334 µg/L 之间变化(表 2),总体上低于内 蒙古河套盆地高砷地下水中 Σ REE 的含量. 地下水 环境中 pH、氧化还原条件及吸附/解吸附直接或间 接影响到地下水中 REEs 含量特征(Wood, 1990; Tang and Johannesson, 2006). 氧化条件下,地下水 中溶解态 REEs 会被含水介质中 Fe-Mn 氧化物/氢 氧化物吸附(Bau et al., 1998),而在强还原环境 下,随着 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的还原溶解 REEs 会被释放到地下水中. 由图 2a 和 2b 可知,高 Σ REE 含量地下水通常具有较低的 U 和 Mo 含量,表明还 原条件有利于地下水中 REEs 的富集.水环境中 REEs 形成的络合物也会影响到地下水中 REEs 含 量,如:REEs 同 HCO3⁻形成的络合物(Ln(CO3)2⁻ 和 LnCO₃⁺)(Johannesson *et al.*, 1997; Johannesson et al., 2000). REEs 与 HCO3⁻发生络合反应 过程中轻稀土元素(LREEs)主要以 LnCO₃⁺形式存 在,而重稀土元素(HREEs)主要以 $Ln(CO_3)_2$ 一形式 存在.由于以2种不同形态存在的稀土元素络合物 所带电荷性质不同,因此,其与含水介质的吸附作用 会导致 LREEs 与 HREEs 的分异,且吸附作用通常 导致 HREEs 在地下水中富集. 尽管地下水中 Σ REE和HCO₃⁻之间无显著相关性(图 2c),但高 HCO_3^- 含量地下水具有高的 Σ REE 含量特征,表 明高 HCO3⁻浓度是稀土元素在地下水中富集的有 利因素. 由图 2d 可看出, 地下水中 HCO3⁻含量与 (La/Yb)_N 值表现出负相关性. 如前所述当地下水 中出现高含量的 HCO₃⁻ 时, HCO₃⁻ 会优先与 HREEs 形成稳定的络合物 Ln(CO₃)₂⁻(Sholkovitz et al., 1994; Johannesson et al., 1997),从而导致 HREEs 与 LREEs 之间的分异. 因此, HCO_3^- 与 $(La/Yb)_N$ 的负相关性与 HCO_3^- 同 HREEs 优先形 成稳定的络合物有关.

Xie et al. (2008)研究表明,尽管研究区地下水 处于强还原环境,但含水层中普遍存在的 Fe(III)氧 化物/氢氧化物矿物.Fe(III)氧化物/氢氧化物对 REEs 具有强烈的吸附作用(Tang and Johannesson, 2006),这可能是地下水中 REEs 含量较低的 重要原因. 然而,与 REEs 同 HCO3⁻的络合作用过 程不同,在吸附过程中 Fe(III)氧化物/氢氧化物优 先吸附 LREEs(Tang and Johannesson, 2006).因 此,Fe(III)氧化物/氢氧化物对 LREEs 的优先吸附 可能是地下水中 HREEs 相对 LREEs 富集的重要 原因,同时也是导致本区地下水中∑REE 较河套盆 地低的原因. 尽管 pH 条件对 REEs 含量分布具有 重要影响(Tang and Johannesson, 2006),但研究区 地下水 Σ REE 与 pH 并无明显相关性,因此,pH 条 件并不是控制本区地下水中 REEs 含量的主要 因素.

2.3 稀土元素分布模式及 Ce、Eu 异常

地下水稀土元素采用平均大陆上地壳稀土元素 含量标准化后的配分模式为左倾分布,总体呈现轻 微的 HREEs 富集(图 3),(La/Yb)_N 值变化范围为 0.16~0.72(表 2).如上所述, HREEs 相对于 LREEs 富集可能是吸附/解吸附及络合作用等因素 共同作用的结果.但值得注意的是,在稀土元素配分 模式图上,几乎所有样品均出现了明显的 Ce 及 Eu 的正异常(图 3). 采用 ICP-MS 进行稀土元素含量 分析过程中,由于 Ba 对 Eu 的干扰(Dulski, 1994), 会导致 Ba/Sm 和 Eu/Eu* 之间表现出显著的线性 关系(Jiang et al., 2007). 但大同盆地地下水样品 中,Ba/Sm和Eu/Eu*之间无明显相关性(图 4),表 明样品 Eu 异常真实反应了地下水样品的地球化学 特征.本区地下水除样品 SHY-71、72 和 76 外其他 所有样品 Ce/Ce* 值均大于零,其变化范围为 0.07~0.51(表 2). 所有样品 Eu/Eu* 值均为正,变 化范围为 0.45~1.01(表 2).

地下水中 Ce 正异常可能与历史时期含水介质 的形成过程有关.高砷含水沉积物中大量存在的 Fe(III)氧化物/氢氧化物,说明其形成于氧化环境 (Xie et al., 2008).在氧化条件下,Ce(III)易被氧 化生成 Ce(IV),从而与其他 LREEs 发生分离.氧化 形成的 Ce(IV)会以 CeO₂ 形态沉淀下来(Braun et al., 1998;Bankset al., 1999)或吸附在固相的

								-		1								
样号	La	Ce	$\mathbf{P}_{\mathbf{r}}$	ΡN	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	T_{m}	$\mathbf{Y}\mathbf{b}$	Lu	SREE	Ce/Ce*	E_{u}/E_{u}^{*}	$(La/Yb)_N$
SHY-29	0.0176	0.0801	0.0035	0.0221	0.0105	0.0151	0.0055	0.0016	0.0059	0.0019	0.0069	0.0010	0.0045	0.0008	0.1770	0.37	0.95	0.29
SHY-33	0.0270	0.0737	0.0057	0.0351	0.0177	0.0111	0.0063	0.0016	0.0073	0.0023	0.0060	0.0015	0.0076	0.0015	0.2045	0.13	0.65	0.26
SHY-34	0.0235	0.0700	0.0067	0.0260	0.0124	0.0191	0.0075	0.0009	0.0046	0.0022	0.0069	0.0009	0.0030	0.0011	0. 184 8	0.10	0.96	0.58
SHY-35	0.0188	0.0637	0.0049	0.0214	0.0145	0.0062	0.0035	0.0007	0.0050	0.0015	0.0086	0.0010	0.0042	0.0011	0.1552	0.18	0.54	0.33
SHY-37	0.0288	0.1208	0.0077	0.0359	0.0151	0.0132	0.0073	0.0027	0.0109	0.0033	0.0156	0.0021	0.0079	0.0009	0.2722	0.27	0.76	0.27
SHY-45	0.0258	0.0775	0.0065	0.0207	0.0084	0.0065	0.0047	0.0014	0.0055	0.0011	0.0088	0.0011	0.0055	0.0005	0.1739	0.14	0.68	0.34
SHY-46	0.0272	0.1967	0.0071	0.0243	0.0059	0.0097	0.0094	0.0011	0.0050	0.0013	0.0189	0.0009	0.0072	0.0012	0.3159	0.51	0.76	0.28
SHY-47	0.0156	0.0468	0.0043	0.0132	0.0056	0.0048	0.0065	0.0009	0.0040	0.0012	0.0051	0.0008	0.0034	0.0014	0.1137	0.11	0.56	0.34
SHY-55	0.0182	0.0455	0.0041	0.0217	0.0106	0.0099	0.0107	0.0008	0.0033	0.0010	0.0071	0.0011	0.0025	0.0004	0.1367	0.08	0.64	0.54
SHY-57	0.0182	0.0545	0.0039	0.0137	0.0087	0.0121	0.0087	0.0008	0.0077	0.0006	0.0057	0.0009	0.0046	0.0007	0.1408	0.17	0.82	0.29
SHY-58	0.0322	0.0877	0.0089	0.0236	0.0148	0.0149	0.0078	0.0010	0.0071	0.0017	0.0106	0.0012	0.0036	0.0010	0.2161	0.07	0.80	0.66
SHY-59	0.0203	0.0583	0.0060	0.0236	0.0118	0.0100	0.0107	0.0015	0.0127	0.0054	0.0078	0.0022	0.0094	0.0022	0.1819	0.08	0.62	0.16
SHY-60	0.0370	0.1502	0.0102	0.0348	0.0167	0.0126	0.0167	0.0024	0.0101	0.0021	0.0322	0.0012	0.0064	0.0011	0.3337	0.25	0.55	0.42
SHY-61	0.0408	0.1184	0.0098	0.0453	0.0148	0.0104	0.0088	0.0020	0.0066	0.0023	0.0178	0.0005	0.0089	0.0011	0.2875	0.13	0.62	0.34
SHY-63	0.0283	0.0968	0.0084	0.0275	0.0084	0.0207	0.0104	0.0019	0.0120	0.0051	0.0142	0.0016	0.0082	0.0014	0.2450	0.15	1.01	0. 25
07-YHS	0.0266	0.0674	0.0055	0.0239	0.0065	0.0101	0.0056	0.0020	0.0049	0.0011	0.0074	0.0009	0.0036	0.0004	0.1658	0.10	0.90	0.54
SHY-71	0.0403	0.0810	0.0084	0.0353	0.0164	0.0093	0.0148	0.0009	0.0064	0.0017	0.0095	0.0015	0.0070	0.0019	0.2344	0.00	0.45	0.42
SHY-72	0.0321	0.0737	0.0087	0.0287	0.0098	0.0099	0.0149	0.0009	0.0103	0.0018	0.0087	0.0012	0.0033	0.0015	0.2053	0.00	0.57	0.72
SHY-73	0.0329	0.0802	0.0056	0.0386	0.0155	0.0115	0.0168	0.0021	0.0111	0.0023	0.0125	0. 000 7	0.010	0.0011	0.2411	0.12	0.52	0.24
SHY-74	0.0206	0.0772	0.0049	0.0222	0.0105	0.0137	0.0098	0.0013	0.0065	0.0029	0.0124	0.0011	0.0076	0.0007	0.1913	0.24	0.80	0.20
SHY-76	0.0113	0.0170	0.0019	0.0111	0.0028	0.0073	0.0049	0.0007	0.0053	0.0011	0.0041	0. 000 6	0.0035	0.0009	0.0724	-0.08	0.94	0. 23

表2 大同盆地高砷地下水稀土元素含量特征(单位:µg/I)

Table 2 Concentration of REEs (ug/L) in high arsenic groundwater from the Datong basin

第2期

注:下标N表示上地壳标准化值;(La/Yb)N=(LaN/YbN);Ce/Ce*=log[CeN/(LaN+PrN)];Eu/Eu*=log[EuN/(SmN+GdN)].



Yig 2 人內益地地下外中乙KEE 与 U(a)、Mo(b)和 HCO₃ (c) 天永函及(La/16)_N和 HCO₃ (d) 天永
Fig. 2 Relationship between ∑REE and U (a), Mo (b), HCO₃⁻(c) and (La/Yb)_N and HCO₃⁻(d) in groundwater from Datong basin





Fe(III)氧化物/氢氧化物矿物表面(Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001).因此,当含水系统演化为 强还原性环境时,CeO₂和Fe(III)的氧化物/氢氧化 物矿物还原溶解会导致地下水中 Ce的正异常.地 下水中 Fe+Mn 与 Ce/Ce*之间的正相关关系(图 5b)也表明,Fe、Mn 氧化物矿物的还原溶解是地下 水中 Ce 正异常的主要原因.本区地下水中 Ce 的上 述特征与河套盆地高砷地下水具有明显差异.郭华 明等(2010)研究发现,河套盆地地下水中 Ce 主要



图 4 大同盆地地下水中 Eu/Eu* 与 Ba/Sm 比值关系

Fig. 4 Correlation between Eu/Eu* and Ba/Sm of the groundwater from Datong basin

表现为负异常,且 Ce/Ce* 与 Fe+Mn 无显著相关 性.本区地下水与河套盆地高砷地下水中 Ce 特征 的差异可能有以下 2 个原因:(1)大同盆地与河套盆 地经历的沉积环境的差异.大同盆地沉积物形成于 氧化环境,而河套盆地沉积物则形成于相对还原环 境.如上所述,在氧化条件下,Fe(III)氧化物/氢氧 化物矿物会大量生成而吸附大量 CeO₂,当环境演化 为还原环境时,Fe(III)氧化物/氢氧化物矿物的还 原溶解导致了大同盆地地下水出现Ce的正异常,



图 5 地下水中 Fe+Mn 与 Eu 及 Ce/Ce*关系 Fig. 5 The relationship between Fe+Mn and Eu and Ce/ Ce* values in groundwater from Datong basin

而河套盆地则未见 Ce 的正异常现象;(2)大同盆地 与河套盆地地下水氧化还原条件不同.相对而言,大 同盆地地下水处于更强的还原环境.强还原条件下, 部分 Fe(III)氧化物/氢氧化物矿物的还原溶解释放 出 Ce,有利于形成地下水 Ce 正异常.而河套盆地地 下水则未能通过还原 Fe(III)的矿物来大量释放 Ce,因此,河套盆地地下水主要表现为 Ce 的负异常 (郭华明等,2010;Guo *et al.*, 2010).

在强还原环境下, Eu 是镧系元素中唯一能以 +2价形态存在的元素(Lee et al., 2003), 因此,强 还原环境下, Eu(II)会与其他 REEs 分离.地下水中 低 U、Mo 和 SO²⁺ 含量特征及出现的强烈的 H₂S 气味, 表明研究区地下水处于强还原环境. 而 Eu 含 量与 Fe+Mn 的正相关性也说明, 强还原环境有利 于 Eu 在地下水中富集. 尽管 Eu 和 Fe+Mn 表现出 良好的正相关性,但 Eu/Eu* 同 Fe+Mn 及其他氧 化还原敏感组分之间并未表现出显著的相关性, 表 明还原环境不是导致 Eu 正异常的主要原因. 在还 原环境下, Eu(II)与 Sr(II)具有相似的地球化学性 质, Eu(II)相对于其他稀土元素极易与 Sr(II)在菱 锶矿和长石相中发生类质同像替换, 这种替换在长 石矿物相中表现更显著(Banks et al., 1999). 因



图 6 地下水中 As 与 Eu 含量及 Ce/Ce* 值之间的关系 Fig. 6 The relationship between As and Eu concentration and Ce/Ce* values in groundwater from Datong basin

此,地下水中 Eu 正异常可能与含水介质中长石矿物的溶解有关,长石矿物的非全等溶解会导致 Eu 富集及方解石的沉淀(Lee et al., 2003).含水层沉积物矿物分析表明,沉积物中长石矿物普遍存在,且地下水中方解石正的饱和指数值(Wang et al., 2009)证实了方解石处于过饱和.因此,含水层沉积物中长石矿物的非全等溶解可能是控制地下水中Eu 正异常的重要原因.此外,上述的吸附与解吸附过程可能对 Eu 的正异常具有一定的影响.

2.4 稀土元素对高砷地下水形成环境的指示

含砷 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的还原溶解被认 为是高砷地下水形成的主要原因(Nickson *et al.*, 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002; Oremland and Stolz, 2005). 如前所述,地下水中 Ce/Ce* 与 Eu 浓度主要受到 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物还原溶 解过程的控制,Ce/Ce* 值及 Eu 含量特征能指示含 水层系统中 Fe(III)氧化物/氢氧化物矿物的还原程 度.尽管地下水中 As 含量与 Ce/Ce* 及 Eu 含量之 间没有显著相关性,但高 As 含量主要出现在 Ce/ Ce* =0.1 或 Eu 含量约为 0.01 μ g/L 的地下水中 (图 6). 由图 5 可知,当 Ce/Ce* = 0.1 或 Eu ≈ 0.01 μ g/L时,地下水中还原溶解的 Fe+Mn 含量约 为 200 mg/L,如 Fe 氧化物对 As 的最大吸附能力为 2 000 mg/kg(Smedley and Kinniburgh, 2002),则 释放的最大 As 含量约为 570 μ g/L,与本区地下水 中测得的最大 As 含量一致.随着还原程度的加强, 地下水中 Ce/Ce*与 Eu 含量增加,而 As 含量出现 了下降趋势(图 6).这一现象可能与强还原条件下 SO²⁻ 的还原有关,在强还原环境下,伴随着 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物矿物大量还原溶解生成 Fe²⁺,地 下水中 SO²⁻ 的还原将产生大量的 S²⁻,高浓度的 S²⁻ 会与 Fe²⁺反应生成 FeS 沉淀. 生成的 FeS 大量 吸附 As,使得地下水中 As 含量降低(Lowers *et al.*, 2007).因此,通过 Ce/Ce*与 Eu 浓度可有效 指示 Fe、Mn 氧化物/氢氧化物的还原程度及地下水 中 As 的含量水平.

3 结论

本区地下水中砷含量普遍较高,高砷地下水具 有低 Σ REE 含量及富集 HREEs 特征, Σ REE 变化 范围为 0.072~0.334 µg/L,(La/Yb)_N 值变化范围 为 0.16~0.72. 低∑REE 含量特征可能与含水层中 存在的 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 REEs 的吸附有 关,而 HREEs 的富集可能是吸附作用及碳酸根与 REEs 的络合作用的结果. 此外,高砷地下水具有显 著的 Ce 及 Eu 的正异常, Ce/Ce* 及 Eu 含量主要受 氧化还原条件的控制,而含水层沉积物中长石矿物 的非全等溶解则是控制地下水 Eu/Eu* 值的重要因 素. Ce/Ce*及Eu含量与Fe+Mn及As含量的关 系表明,研究区高砷地下水的形成与强还原环境密 切相关,Ce/Ce*及Eu浓度可有效指示Fe-Mn氧化 物/氢氧化物的还原程度及地下水中 As 的含量.因 此,结合其他主量及微量水化学组分,REEs 是研究 高砷地下水形成过程的有效工具.

References

- Appelo, C. A. J., Weiden, M. J. J. V. D., 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
- Banks, D., Hall, G., Reimann, C., et al., 1999. Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: oslo and Bergen regions, Norway. Applied Geochemistry, 14(1): 27-39. doi: 10. 1016/S0883-2927

- 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
- Bau, M., Usui, A., Pracejus, B., et al., 1998. Geochemistry of low-temperature water-rock interaaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan. Chemical Geology, 151(1-4): 293-307. doi:10. 1016/S0009-2541(98)00086-2
- Braun, J. J., Viers, J., Dupré, B., et al., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(1): 273-299. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00344X
- Dia, A., Gruau, G., Olivié-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 Ac*ta, 64 (24): 4131 – 4151. doi: 10. 1016/S0016 – 7037 (00)004944-1
- Dulski, P. , 1994. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(4-5): 194-203. doi:10.1007/ BF00322470
- Gorby, Y. A., Lovley, D. R., 1992. Enzymatic uranium precipitation. Environmental Science & Technology, 26 (1): 205-207. doi:10.1021/es00025a026
- Gui, H. R., Sun, L. H. ,2011. Rare earth element geochemical characteristics of the deep underground water from Renlou coal mine, northern Anhui Province. *Journal of China Coal Society*, 36(2): 210-216 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Yang, S. Z., Tang, X. H., et al., 2008. Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao basin, Inner Mongolia. Science of the Total Environment, 393 (1): 131-144. doi:10.1016/j. scitotenv. 2007. 12.025
- 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

^{(98)00037 - 7}

with English abstract).

- Guo, H. M., Zhang, B., Wang, G. C., et al., 2010. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the Hetao basin, Inner Mongolia. *Chemical Geology*, 270(1-4): 117-125. doi:10.1016/j. chemgeo. 2009. 11.010
- Hsi, C. K. D. , Langmuir, D. , 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation sitebinding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1931 – 1941. doi: 10. 1016/0016 – 7037 (85)90088–2
- Jiang, S. Y., Zhao, H. X., Chen, Y. Q., et al., 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chemical Geology*, 244(3-4): 584-604. doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2007. 07. 010
- Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Ac*ta, 61(1): 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
- Lee, S. G., Lee, D. H., Kim, Y., et al., 2003. Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Applied Geochemistry*, 18 (1): 135 143. doi:10.1016/S0883.2927(02)00071-9
- Lowers, H. A., Breit, G. N., Foster, A. L., et al., 2007. Arsenic incorporation into authigenic pyrite, Bengal basin sediment, Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (11): 2699-2717. doi: 10.1016/j.gca.2007.03.022
- Luo, Y. L., Jiang, P. A., Yu, Y. H., et al., 2006. Investigation and assessment on arsenic pollution of soil and groungwater in Kuitun No. 123 State Farm. Arid Land Geography, 29(5): 705-709 (in Chinese with English abstract).
- Nath, B., Jean, J. S., Lee, M. K., et al., 2008. Geochemistry of high arsenic groundwater in Chia-Nan plain, southwestern Taiwan: possible sources and reactive transport of arsenic. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99 (1-4): 85-96. doi:10.1016/j. jconhyd. 2008. 04. 005
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., et al., 2000.

Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15(4): 403 – 413. doi:10.1016/S0883-2927(99)00086-4

- Nordstrom, D. K. ,2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296 (5576): 2143 – 2145. doi: 10.1126/science.1072375
- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (&-MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by &-MnO₂. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(5): 695– 703. doi:10.1016/S0016-7037(00)00578-0
- Oremland, R. S., Stolz, J. F., 2005. Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in Microbiology*, 13(2): 45-49. doi:10.1016/j. tim. 2004. 12.002
- 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., Minh Hue, N. T., 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
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., et al., 2003. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9): 1399-1416. doi:10.1016/S0883-2927(03)00059-3
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., Lewis, B. L., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6): 1567-1579. doi:10.1016/0016-7037(94)90559-2
- 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
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., et al., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3): 259-284. doi:10. 1016/S0883-2927(01)00082-8
- Tang, J., 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
- Tossell, J. A., 2005. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69

(12): 2981-2993. doi:10.1016/j. gca. 2005. 01.016

- Tweed, S. O., Weaver, T. R., Cartwright, I., et al., 2006. Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: an example from the Dandenong Ranges, Southeast Australia. *Chemical Geology*, 234 (3 - 4): 291 - 307. doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2006. 05. 006
- 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, Y. X., Shvartsev, S. L., Su, C. L., 2009. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: a case study at Datong, northern China. *Applied Geochemistry*, 24(4): 641-649. doi:10.1016/j. apgeochem. 2008. 12.015
- Wood, S. A., 1990. The aqueous geochemistry of the rareearth elements and yttrium: 1. review of available lowtemperature data for inorganic complexes and the inor-

ganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82: 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

附中文参考文献

- 桂和荣,孙林华,2011.皖北任楼煤矿深层地下水稀土元素地 球化学特征.煤炭学报,36(2):210-216.
- 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.
- 罗艳丽,蒋平安,余艳华,等,2006. 土壤及地下水砷污染现状 调查与评价——以新疆奎屯 123 团为例. 干旱区地理, 29(5):705-709.