

粤北南雄红砂岭区域地表水稀土元素地球化学

朱春林¹, 陈炳辉^{1,2*}, 符加方³, 于波⁴, 司凤霞¹, 李文俊¹

- (1. 中山大学 地球科学与工程学院, 广东 珠海 519082;
2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275;
3. 南雄市自然资源局, 广东 南雄 512400;
4. 广东省环境地质勘查院, 广东 广州 510080)

摘 要:以粤北南雄红砂岭区域地表水为研究对象,共采集16个地表水样品,分别采用ICP-MS、ICP-AES和离子色谱法测定样品中稀土元素和主要离子的含量,分析了水中稀土元素的含量及分布特征,并讨论了影响稀土元素分布的因素。结果表明:南雄红砂岭区域地表水样品呈弱碱性,pH范围为7.02~9.46,阳离子以 Ca^{2+} 为主;稀土元素总量平均值为0.6014 ng/mL,与中国主要河流及地表水体相比,含量偏高。页岩(PAAS)标准化的La/Sm比值大部分小于1,均值为0.74,PAAS标准化稀土配分曲线轻微右倾,中部凸起,水体呈现中稀土元素富集的特征;Ce、Eu表现为负异常而Gd表现正异常;稀土元素总量与pH值具有弱的负相关性,与Fe、Mn元素的含量具有明显的正相关性,推测Fe-Mn胶体或悬浮颗粒的解吸或溶解作用是控制稀土元素行为的主要因子之一。

关键词:稀土元素;地球化学;地表水;红砂岭;南雄

中图分类号:P595

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2025)06-0095-11

稀土元素具有非常相似的地球化学性质,其迁移和组合规律能够反映一定的地质和物理化学条件。了解稀土元素在地表水中含量及分布特征,可示踪各类地球化学体系的物质来源与演化过程^[1],为研究地质演化与物质溯源提供科学依据^[2]。同时,稀土元素对地表环境的水文-地球化学变化十分敏感,地表水稀土元素地球化学能够很好地揭示地表水中溶质的环境信息^[3],也能够一定程度上反映空气和土壤中的稀土元素组成^[4]以及判定人

为输入来源的稀土元素污染^[5]。Merschel 等对 Paranao 湖中稀土元素地球化学特征研究发现,湖中有明显的人为源 Gd 的输入^[6]。

近些年,农用稀土产品的使用以及稀土矿的开采越来越频繁,大量的稀土元素及其化合物进入环境^[7],可能对暴露人群的健康产生影响^[8]。包美田等通过研究某市稀土矿周边居民区生活用水中 La、Ce、Nd 的含量发现,矿区居民存在通过饮水摄入稀土元素造成的潜在健康风险^[8]。目前对地表水稀

收稿日期:2023-03-12

基金项目:国家基金联合基金项目(U1911202);南雄市红砂岭综合治理工程监测分析与评价项目(ZPSG2020ZB010)

作者简介:朱春林(1998-),男,江西赣州人,硕士研究生,主要从事环境地球化学研究,E-mail:1090613054@qq.com

*通信作者:陈炳辉,教授,E-mail:eescbh@mail.sysu.edu.cn

DOI:10.3724/S1004-0277.202506010

土元素的研究多集中于珠江^[3]、长江^[9]和黄河^[10]等一些大流域,以及赣江^[11]、湘江^[12]等小流域,对滇江流域特别是南雄地区地表水的稀土元素地球化学研究相对较少。

粤北地区稀土资源丰富,而南雄盆地广泛发育劣地式红砂岭,水土流失严重,因此对该地区地表水稀土元素地球化学的研究能够明确红砂岭区域地表水水环境地球化学特征对水土流失等生态问题的响应,进而为南雄市红砂岭生态环境治理修复工程提供理论支持。本文以南雄红砂岭区域为研究区,讨论地表水中溶解态稀土元素含量、特征和影响因素,为该地区环境方面的研究作一个有益的补充。

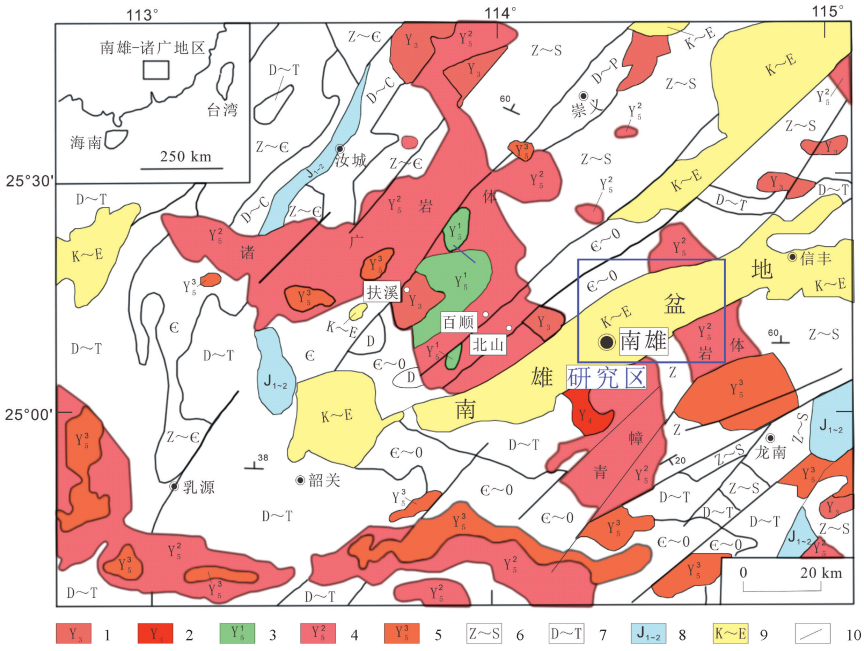
1 材料和方法

1.1 研究区概况

南雄市位于广东省东北部,北靠大庾岭,南北两侧山峰连绵,中部盆地丘陵起伏。丘陵自东北向西南

沿滇江两岸伸展,滇江斜贯其中,形成一狭长大盆地,地质学称之为“南雄盆地”。区域内最大的河流为滇江,全长 96.3 km,流域面积 1765 km²,年均流量 43.53 m³/s,属珠江流域。盆地内人口密集,土地利用强度大,人类生产生活活动频繁,导致植被退化、水土流失等一系列生态问题,红砂岭地貌广泛发育。南雄盆地内红砂岭多分布在海拔 150 m~250 m 的岗地,属新生代第三纪紫色页岩夹薄层砂岩的半风化物^[13],表土被冲刷殆尽导致母岩裸露,之后在降水的长期侵蚀下,随处可见不完整、沟壑交错的小山丘,故称之为“红色荒漠”,或称之为“红砂岭”^[13]。

南雄盆地发育在诸广山和青嶂山两大花岗岩山体之间(图 1),盖层主要为白垩纪——古近纪期间河流相和湖泊相沉积的碎屑岩,岩性主要为砂岩、粉砂岩和泥岩,这类岩石在漫长时期的风化作用下逐渐形成大面积的红层^[14]。红层土壤中黏土矿物含量高,容易吸附稀土元素特别是轻稀土元素,因此红层土壤稀土总量较高^[15]。



1:加里东期花岗岩类;2:华力西期花岗岩类;3:印支期花岗岩类;4:燕山早期花岗岩类;5:燕山晚期花岗岩类;6:震旦系-志留系;7:泥盆系-三叠系;8:下-中侏罗统;9:白垩系-古近系盆地沉积盖层;10:断层

图 1 南雄-诸广地区区域地质简图(据文献[16]修改)

1:Caledonian granitoids; 2:Variscan granitoids; 3:Indosinian granitoids; 4:Early Yanshanian granitoids; 5:Late Yanshanian granitoids; 6:Sinian to Silurian; 7:Devonian to Triassic; 8:Lower Middle Jurassic; 9:Covers of sedimentary basins from Cretaceous to Paleogene; 10:Faults

Fig. 1 Simplified regional geological map of the Nankong-Zhuguang area (Modified after reference [16])

1.2 样品采集

为了解南雄红砂岭区域地表水稀土元素分布,挑选红砂岭治理区内外的地表水以及南雄段浚江的上、

中、下游作为样品采集点(图 2),共采集 16 个水样(表 1)。在采样过程中,使用便携式的多参数测定仪(HANNA, HI9125)现场测定水温、pH 值和 Eh 值。

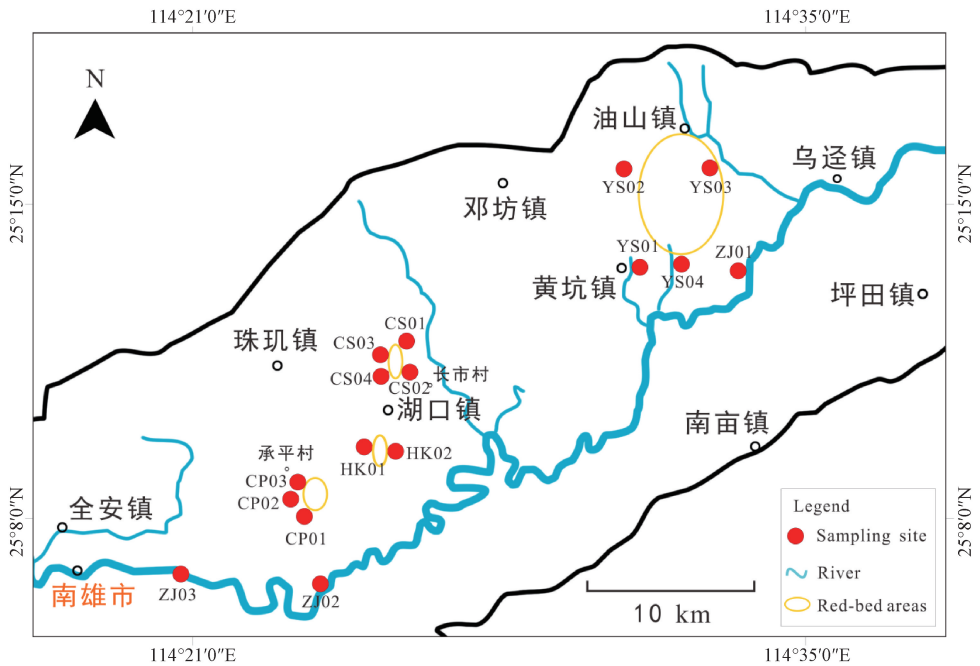


图 2 采样点位置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the sampling point location

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

Sample	Water type	Note
YS01	Stream	Upstream of Huangkeng Town
YS02	Pond	Inside the Red-bed area, near the forest
YS03	Pond	Inside the Red-bed area, near Youshan Town
YS04	Stream	Downstream of Huangkeng Town
CP01	Lake	Surrounded by forest and Red-bed area
CP02	Pond	Surrounded by farmlands
CP03	Pond	Near the Provincial Road
CS01	Pond	Fish pond beside the village
CS02	Pond	Surrounded by farmlands
CS03	Stream	Upstream of Hukou Town
CS04	Lake	Near the Red-bed area
HK01	Pond	Near a village
HK02	Pond	Surrounded by farmlands
ZJ01	River	Upper reaches of Zhenjiang River
ZJ02	River	Middle reaches of Zhenjiang River
ZJ03	River	Lower reaches of Zhenjiang River

在野外,采集的样品按不同测试项目的要求置于不同的保存条件。用于分析稀土元素、Fe、Mn 和主要阳离子的样品使用 0.45 μm 的滤膜对水样进行过滤后,加入 6 mol · L⁻¹ HNO₃ 使之 pH 值小于 2;用于分析主要阴离子的样品使用 0.45 μm 的滤膜后,不酸化,并置于 4 ℃ 环境中保存。

1.3 样品测试与分析

样品测试均在中山大学测试中心完成。溶解态稀土元素、Fe 元素和 Mn 元素的浓度测定采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法进行,使用仪器型号为 iCAP Q。主要阴离子 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 按 GB/T 5750. 5-2006 使用离子色谱法测定,使用仪器型号为 Dionex ICS-5000。主要阳离子 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺采用全谱直读等离子体发射光谱仪测定,使用仪器型号为 Optima 8300(美国 PerkinElmer)。

本文用到的有关稀土元素的特征指数描述如

下所示^[11]: $Ce/Ce^* = [Ce]_{PAAS}/([La]_{PAAS} \times [Pr]_{PAAS})_{0.5}$, $Ce/Ce^* > 1$, 正异常; $Ce/Ce^* < 1$, 负异常。 $Eu/Eu^* = [Eu]_{PAAS}/([Sm]_{PAAS} \times [Gd]_{PAAS})_{0.5}$, $Eu/Eu^* > 1$, 正异常; $Eu/Eu^* < 1$, 负异常。 $Gd/Gd^* = [Gd]_{PAAS}/([Sm]_{PAAS})_{0.33} \times ([Gd]_{PAAS})_{0.67}$, $Gd/Gd^* > 1$, 正异常; $Gd/Gd^* < 1$, 负异常。

2 结果与分析

2.1 水化学特征

地表水样品水化学组分如表 2 所示。pH 变化范围为 7.02~9.46, 平均值为 7.96, 总体呈弱碱性。Eh 变化范围为-135.90 mV~14.50 mV, 平均值为-39.18 mV。所测的 4 种阴离子当中, Cl^- (1.77 mg/L~18.70 mg/L) 和 SO_4^{2-} (1.94 mg/L~17.80 mg/L)

含量相近, 且都大于 F^- (0.10 mg/L~0.65 mg/L) 和 NO_3^- (0.04 mg/L~4.73 mg/L); 阳离子以 Ca^{2+} 为主 (6.48 mg/L~50.30 mg/L), 均值为 31.77 mg/L, 其他三种阳离子按均值从大到小分别为 K^+ (5.65 mg/L)、 Na^+ (3.75 mg/L) 和 Mg^{2+} (2.69 mg/L)。

ZJ01、ZJ02 和 ZJ03 分别采自于湟江上、中、下游, 由表 2 中数据对比三个样品的水化学性质发现变化如下: 从上游到下游, pH 升高, Eh 降低, 阴离子含量除 NO_3^- 外均有所增加, 阳离子含量除 Mg^{2+} 外均有所增加。由于河流中离子化学组成主要受大气降水、水岩相互作用及人为因素的影响^[17], 而小范围尺度内降水和岩性差异较小, 因此造成湟江上、中、下游水化学特征变化的主要因素应为废水排放等人类生产和生活活动。

表 2 研究区地表水 pH、Eh 及常量元素含量/(mg/L)

Table 2 pH、Eh and concentrations of macro-element in surface water from the study area/(mg/L)

Sample	pH	Eh/mV	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}
YS01	7.02	14.50	0.27	7.76	3.15	6.86	5.22	20.00	3.93	2.46
YS02	7.55	-20.10	0.14	3.06	0.04	4.76	3.13	46.50	1.42	1.94
YS03	8.99	-105.90	0.34	3.76	0.12	5.22	3.75	31.00	3.35	2.35
YS04	7.69	-23.80	0.41	11.60	4.73	11.10	6.30	41.30	4.87	2.65
CP01	7.83	-35.90	0.14	4.13	0.08	4.90	4.73	35.50	2.44	2.91
CP02	7.69	-25.50	0.24	7.16	0.09	6.21	4.88	39.50	3.20	2.61
CP03	8.05	-53.70	0.18	7.99	0.07	11.50	9.78	36.10	6.03	3.69
CS01	9.46	-135.90	0.10	7.22	0.08	5.27	5.06	14.00	4.61	1.64
CS02	7.84	-16.20	0.32	10.50	0.08	17.80	7.28	47.00	2.60	3.31
CS03	7.55	-1.90	0.65	18.70	2.39	13.30	13.20	46.20	5.96	4.03
CS04	7.96	-44.30	0.17	1.77	0.04	8.35	3.16	50.30	2.00	2.96
HK01	7.45	12.00	0.11	4.80	0.10	4.79	4.58	6.48	3.44	1.61
HK02	8.06	-54.30	0.18	5.70	0.11	1.94	5.78	42.90	3.47	4.47
ZJ01	7.57	-12.90	0.23	5.52	3.66	5.50	3.88	13.60	4.07	1.73
ZJ02	8.20	-55.30	0.28	6.40	2.89	6.24	4.71	18.90	4.17	2.38
ZJ03	8.39	-67.70	0.28	6.83	2.25	6.45	4.97	19.00	4.44	2.36
Maximum	9.46	14.50	0.65	18.70	4.73	17.80	13.20	50.30	6.03	4.47
Minimum	7.02	-135.90	0.10	1.77	0.04	1.94	3.13	6.48	1.42	1.61
Average	7.96	-39.18	0.25	7.06	1.24	7.51	5.65	31.77	3.75	2.69

2.2 稀土元素含量特征

研究区地表水体中溶解态稀土元素含量为 0.0585 ng/mL ~ 2.8514 ng/mL, 平均值为 0.6014 ng/mL(表 3)。ΣREEs 含量最高的采样点为 ZJ02, 为 2.8514 ng/mL, 远远大于均值, 此外含量较高的还有样品 HK02(1.4553 ng/mL) 和 YS01(1.0429 ng/mL)。采样记录显示, 采样点 ZJ02、HK02 和 YS01 均位于村镇附近, 周围人口密集, 农田众多, 容

易受到土壤施肥、灌溉排水等农业生产活动的人为干扰影响^[18], 从而导致含量偏高。ZJ02 采样于浈江河流中游, 与下游 ZJ03(0.4082 ng/mL) 相比, 中游 ZJ02(2.8514 ng/mL) 和上游 ZJ01(0.9693 ng/mL) 溶解态稀土元素含量更高, 可能是由于上游和中游河水中的 REEs 大多以溶解态的形式存在, 而下游河水中的 REEs 大多以悬浮态的形式存在^[19], 也可能与河流的自净能力有关^[10]。

表 3 研究区稀土元素的特征参数
Table 3 Characteristic parameter values for REEs in the study area

Sample	ΣREEs /(ng/mL)	LREEs /(ng/mL)	MREEs /(ng/mL)	HREEs /(ng/mL)	(La/Sm) _p	(La/Yb) _p	Ce/Ce [*]	Eu/Eu [*]	Gd/Gd [*]
YS01	1.0429	0.8640	0.1344	0.0445	0.73	0.93	0.91	0.84	1.36
YS02	0.2660	0.2334	0.0230	0.0092	2.03	2.35	0.61	0.91	1.07
YS03	0.1078	0.0854	0.0170	0.0054	0.48	1.05	0.98	0.95	1.11
YS04	0.4746	0.3835	0.0720	0.0191	0.62	1.03	0.91	0.86	1.20
CP01	0.2361	0.1894	0.0354	0.0113	0.58	1.10	0.94	0.89	1.11
CP02	0.0585	0.0507	0.0054	0.0024	0.52	1.08	0.86	1.59	0.72
CP03	0.1167	0.1015	0.0110	0.0040	0.92	1.48	0.87	0.82	0.85
CS01	0.1622	0.1321	0.0234	0.0067	0.94	1.37	1.09	0.94	1.15
CS02	0.1647	0.1300	0.0264	0.0083	0.40	0.74	0.90	0.76	1.41
CS03	0.9048	0.7461	0.1220	0.0367	0.57	0.81	0.93	0.92	1.18
CS04	0.1539	0.1255	0.0202	0.0082	0.62	1.17	0.98	1.08	1.28
HK01	0.2506	0.2115	0.0305	0.0086	0.88	0.74	0.90	0.93	1.02
HK02	1.4553	1.2259	0.1907	0.0387	0.71	1.45	0.94	0.94	1.33
ZJ01	0.9693	0.7968	0.1330	0.0395	0.59	1.73	0.85	0.66	1.16
ZJ02	2.8514	2.4110	0.3532	0.0872	0.66	1.51	0.85	0.79	1.23
ZJ03	0.4082	0.3374	0.0550	0.0158	0.65	1.12	0.83	0.81	1.19
Average	0.6014	0.5015	0.0783	0.0216	0.74	1.23	0.90	0.92	1.15

Note: The unit of REEs is ng/mL, (La/Sm)_p and (La/Yb)_p are PAAS-normalized ratios(PAAS data from [20])

与中国主要河流及水体相比(表 4), 研究区地表水中稀土元素平均含量低于长江河源区稀土元素背景值, 高于长江水系背景值、珠江广州河段、鄱阳湖流域水体、洞庭湖流域水体以及中国水体稀土元素的平均含量。

2.3 稀土元素地球化学特征

研究区内地表水中的稀土元素页岩(PAAS)标

准化处理后配分模式如图 3 所示。可以看出, 样品的配分曲线较为平坦, 轻微右倾, 曲线中段有一定凸起, 表现为轻稀土相对富集, 中稀土略微富集的特征。标准化后的 La/Sm 和 La/Yb 值能够很好地反映水体中稀土元素的分异程度, 研究区地表水的 (La/Sm)_p 均值小于 1(表 3), (La/Yb)_p 均值大于 1, 即中稀土相对轻稀土富集, 轻稀土相对重稀土富集。

表 4 中国一些主要河流以及研究区地表水中稀土元素含量/(ng/mL)

Table 4 REEs contents of some major waters in China and surface water in the study area/(ng/mL)

Water body	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	TREEs	Reference
Yangtze River source area	0.130	0.150	0.390	0.005	0.003	—	0.030	0.004	0.712	[9]
Yangtze River system	0.050	0.110	0.070	0.013	0.004	—	0.008	0.002	0.257	[9]
Guangzhou Pearl River	0.035	0.075	0.050	0.037	0.015	0.010	0.023	0.005	0.250	[21]
Waters of China	0.060	0.120	0.060	0.010	0.005	0.003	0.008	0.002	0.268	[22]
Poyang Lake catchment	0.078	0.108	0.079	0.027	0.012	0.005	0.028	0.004	0.340	[11]
Dongting Lake catchment	0.067	0.251	0.042	0.019	0.006	0.003	0.011	0.002	0.402	[12]
Surface water in this study	0.121	0.227	0.124	0.027	0.005	0.003	0.007	0.001	0.515	This study

Note: Unit of REEs is ng/mL, TREEs is the sum of 8 rare earth elements listed in the table

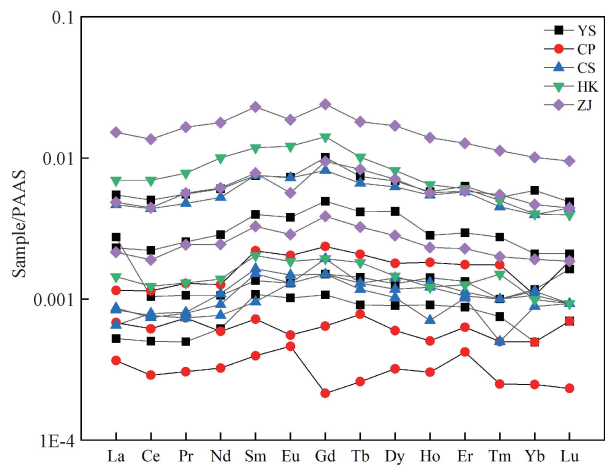


图 3 研究区地表水 PAAS 标准化稀土元素配分模式图

Fig. 3 PAAS-normalized rare earth element distribution pattern diagram of surface water in the study area

(La/Sm)_p 与 (La/Yb)_p 关系图(图 4)中,除一个点外,所有点 (La/Sm)_p 都小于 1,即中稀土富集特征明显。相较地下水,地表水体容易受氧化作用,具有显著的 Ce 异常^[23],在氧化环境下,Ce 形成 CeO₂ 而沉淀^[24],导致水体 Ce 负异常。同时,铁锰氧化物对 Ce 的吸附作用也会使得 Ce 表现负异常^[25]。研究区内地表水 Ce/Ce* 变化范围为 0.61~1.09,平均值为 0.90,Ce 总体表现为负异常。地表水体氧化还原电位随季节有一定变化,一般河流枯水期的氧化还原电位总体要低于丰水期^[12]。而本次样品采集于早期,水体滞留时间较长导致的 Eh 偏低可能是研究区地表水 Ce 负异常小的原因。

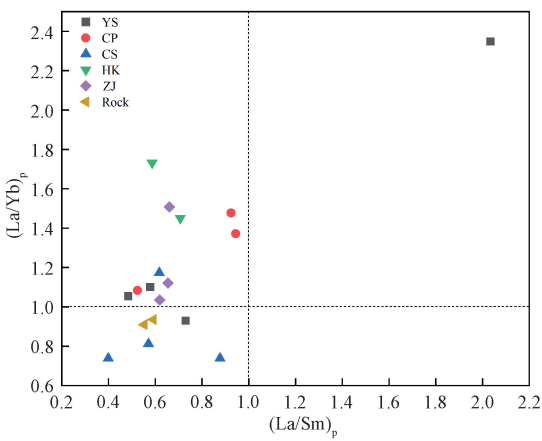


图 4 (La/Sm)_p 比值与 (La/Yb)_p 比值关系图

Fig. 4 Relationships between (La/Sm)_p and (La/Yb)_p

Gd 异常通常和医疗废水的排放有关,研究区内地表水 Gd 总体表现正异常,Gd/Gd* 变化范围为 0.72~1.41,平均值为 1.15。由于稀土元素具有非常相似和系统差异的地球 Eu³⁺ 可在自然条件下被还原成 Eu²⁺,但在低温水体中 Eu²⁺ 很难稳定存在,因此 Eu 异常在陆地水体中并不常见,水体中如出现 Eu 异常,常常是源区矿物或岩石中 Eu 异常的反映^[2,26]。研究区内地表水 Eu/Eu* 变化范围为 0.66~1.59,平均值为 0.92,Eu 异常不明显,推测研究区地表水 Eu 整体上的负异常继承于母岩,而个别样品出现的 Eu 正异常源于其他富 Eu 物质的溶解^[11]。

化学性质^[2],因此稀土元素之间的相关系数很

大,如若某元素与其他元素之间的相关系数很小,说明该元素有其他的来源^[27]。相关性分析发现,样品 Gd 与其他稀土元素间相关性系数变化范围为 0.966~1,相关性十分显著,因此研究区 Gd 没有受到如人为输入等其他来源 Gd 的影响,Gd 的正异常源于自然因素,而非受到医疗废水排放的影响。个别样品如样品 CP02 和 CP03,具有 Gd 负异常的特征,两个样品的采样位置在空间上邻近,Gd 负异常可能也源于自然因素,如源区物质的化学组成等。

2.4 控制稀土元素行为的主要因子分析

河水中稀土元素主要来源于大气输入、水岩相互作用及人为活动^[18]。源区岩石在化学风化过程中,REEs 能够以溶解方式进入水体形成溶解态稀土(DREEs)^[10,28]。对比发现,研究区地表水与源区红层土壤的稀土元素球粒陨石标准化后的配分模式类似(图 5),说明源区 REEs 的地球化学特征对 DREEs 有一定影响^[29],这种影响在发育早期物理风化强烈的时候较为显著,随着时间的延长,这一继承性特征会逐渐受到削弱^[30]。

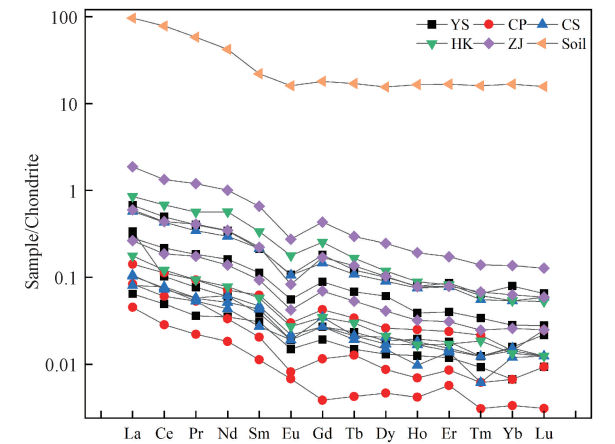


图 5 研究区地表水球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(红层土壤数据引自参考文献[15])

Fig. 5 Chondrite-normalised REEs patterns for water samples in the study area(Red-bed soil data from [15])

水化学因素是影响水体中 DREEs 组成的主要因素之一,水体物理化学条件的改变会使得溶液相与颗粒物之间发生相互作用,导致 REEs 发生分

异^[29]。一般而言,pH 越低,地表水中稀土元素含量越高,即地表水中稀土元素含量与 pH 之间存在一定的负相关性^[11,31]。研究区地表水稀土元素总量(TREEs)与 pH 的 Pearson 相关系数为-0.11(表 5),表现为弱的负相关。

表 5 水样分析结果

Table 5 Analysis results of water samples

Parameter	TREEs	LREEs	MREEs	HREEs
pH	-0.11	-0.11	-0.12	-0.20
Eh	0.09	0.09	0.10	0.18
F ⁻	0.20	0.19	0.23	0.28
Cl ⁻	0.12	0.11	0.15	0.19
NO ₃ ⁻	0.49	0.48	0.52*	0.60*
SO ₄ ²⁻	-0.19	-0.19	-0.17	-0.13

Note: * and ** mean significant correlation at P<0.05 and extremely significant correlation at P<0.01 respectively, N=16

水粒相互作用也是影响水体 DREEs 的主要因素之一,水体中对 REEs 行为影响较大的无机配位剂主要有 SO₄²⁻、F⁻、OH⁻、PO₄³⁻、CO₃²⁻ 等络阴离子,络阴离子与 REEs 广泛络合而形成稳定的阴离子络合物^[7]。相关分析结果表明,研究区地表水 SO₄²⁻、F⁻、Cl⁻与稀土含量相关性不显著(表 5),这与碱性水体特征吻合。NO₃⁻不是主要的 REEs 无机配位剂,但与稀土含量相关性显著,可能表明其主要来源是相同的^[26],如均来自于农用硝酸稀土的使用^[32]。

碱性河水中 REEs 主要赋存于无机胶体中^[33],Fe 是无机胶体颗粒的常见组分^[34],Fe、Mn 元素组成的悬浮物以及胶体物质是 REEs 的重要载体^[11],能够对 REEs 产生吸附控制作用^[11,34]。研究区地表水溶解态稀土元素和溶解态 Fe、Mn 元素的含量具有明显的正相关性(图 6),Fe、Mn 元素含量越高的地表水,溶解态稀土元素含量也越高。不同水样溶解态的稀土元素含量和 Fe、Mn 元素含量的差异主要来自于物源的不同,水样的溶解态稀土元素与 Fe 和 Mn 元素之间相关性显著可能表明二者的主要来源是相同的^[26],因此推测研究区地表水溶解态稀土

元素的成因与富含稀土元素的 Fe-Mn 胶体或悬浮颗粒的解吸或溶解作用密切相关。

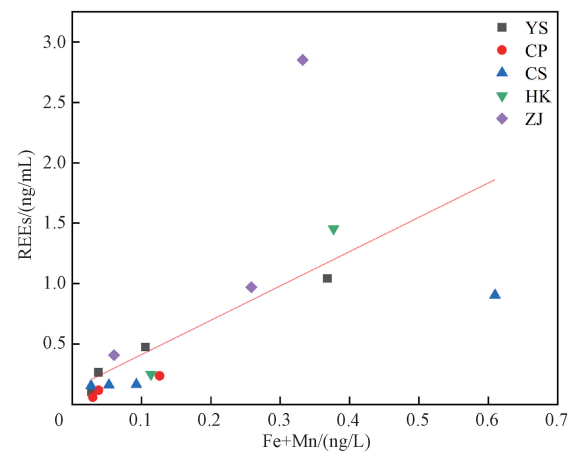


图 6 研究区水体中 REE 含量与 Fe+Mn 含量的关系
Fig. 6 Relationships between REEs content and Fe+Mn content in the water body of the study area

3 结论

- 1. 研究区地表水稀土元素含量分析结果显示,地表水稀土元素含量偏高,变化范围为 0.0585 ng/mL~2.8514 ng/mL,平均值为 0.6014 ng/mL,高于长江水系背景值、珠江广州河段以及中国水体稀土元素的平均含量。
- 2. 水体中页岩标准化稀土配分曲线表现为中稀土相对富集的特征,Ce、Eu 具有负异常但不显著,Gd 具有正异常,相关性分析发现,Gd 的正异常并非 是受到医疗废水排放的影响。
- 3. 水体中稀土元素分布特征主要受源区、pH 以及 Fe-Mn 胶体的影响,研究区地表水稀土元素的含量与 Fe 和 Mn 元素的含量具显著正相关性,DREEs 的成因可能与 Fe-Mn 胶体或悬浮颗粒的解吸或溶解作用有关。

参考文献:

[1] 杨武琳,陈火荣,李荣茂. In(OH)₃ 共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的稀土元素[J]. 中国

测试, 2018, 44(11): 36-39,76.

Yang W L, Chen H R, Li R M. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pre-concentration of In(OH)₃ co-precipitation[J]. China Measurement & Test, 2018, 44(11): 36-39,76.

[2] 丁士明,梁涛,王立军,张朝生,孙琴. 陆地水体中溶解态稀土元素的分布特征及主控因素研究进展[J]. 稀土, 2005,26(4): 53-61.

Ding S M, Liang T, Wang L J, Zhang C S, Sun Q. Advance in study on dissolved rare earth elements in terrestrial water and their distribution characteristics and basic controlling factors[J]. Chinese Rare Earths, 2005, 26(4): 53-61.

[3] Han G L, Yang K H, Zeng J. Spatio-temporal distribution and environmental behavior of dissolved rare earth elements (REE) in the Zhujiang river, southwest China[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2022, 108(3): 555-562.

[4] Aubert D, Stille P, Probst A, Gauthier-Lafaye F, Pourcelet L, Delnero M. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(19): 3339-3350.

[5] Kulaksız S, Bau M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(11): 1877-1885.

[6] Merschel G, Bau M, Baldewein L, Dantas E L, Walde D, Bühn B. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasília[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2015, 347(5/6): 284-293.

[7] 孟秀丽,季宏兵. 水体中稀土元素的形态分析[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2008, 110(3): 64-68.

Meng X L, Ji H B. Advance in study on rare earth elements in waters and their geochemistry[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),

- 2008, 110(3): 64-68.
- [8] 包田美, 田颖, 王丽霞, 武婷, 卢丽娜, 马鸿宇, 王丽. 包头市稀土矿周边居民区环境中镧、铈、镨、钕水平的调查[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(2): 158-162.
- Bao T M, Tian Y, Wang L X, Wu T, Lu L N, Ma H Y, Wang L. Lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium levels in residential environment of rare earth ore area in Baotou City [J]. Journal of Environmental and Occupational, 2018, 35(2): 158-162.
- [9] 张立成, 章申, 董文江. 长江河源区水环境地球化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 61-199.
- Zhang L C, Zhang S, Dong W J. Geochemistry of Water Environment in the Source Area of the Yangtze River [M]. China Environmental Press, 1992. 61-199.
- [10] He J, Lü C W, Xue H X, Liang Y, Bai S, Sun Y, Shen L L, Mi N, Fan Q Y. Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China [J]. Environmental Geochemistry Health, 2010, 32: 45-58.
- [11] 刘茂涵, 刘海燕, 张卫民, 王振, 吴通航, 王玉罡. 鄱阳湖流域赣江北支水体和沉积物中稀土元素的含量和分异特征[J]. 现代地质, 2022, 36(2): 389-405.
- Liu M H, Liu H Y, Zhang W M, Wang Z, Wu T H, Wang Y G. REE concentration and fractionation in waters and sediments from the northern branch of Ganjiang River, Poyang Lake catchment [J]. Geoscience, 2022, 36(2): 389-405.
- [12] 骆检兰, 刘长明, 郭定良, 邓瑞林. 洞庭湖流域地表水溶解态微量元素的地球化学特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(1): 82-89.
- Luo J L, Liu C M, Guo D L, Deng R L. Geochemical characteristics of dissolved trace metals in the Dongting Lake Basin, Hunan province, China [J]. Earth and Environment, 2013, 41(1): 82-89.
- [13] 叶昌亮, 钟佩田, 张振刚. 北江上游紫色砂页岩地区水土流失治理与开发研究[J]. 中国水土保持, 2007, 303(6): 26-28, 60.
- Ye C L, Zhong P T, Zhang Z G. Study on soil and water loss control and development and utilization of purple sand shale region in the upper stream of Beijiang River [J]. Soil and Water Conservation in China, 2007, 303(6): 26-28, 60.
- [14] 赵佳楠, 邱际玮, 崔永春, 刘军, 韦文定, 杨戩, 晏斌, 苏宏亮. 二长花岗岩与辉绿岩岩石地球化学、LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年代学特征及构造意义——以粤北南雄盆地北缘南雄断裂带中部为例[J]. 东北石油大学学报, 2022, 46(6): 1-13, 145-146.
- Zhao J N, Qiu J W, Chui Y C, Liu J, Wei W D, Yang J, Yan B, Su H L. Petro-geochemistry, LA-ICP-MS zircon U-Pb chronology and tectonic implications of monzonitic granite and diabase: Taking the middle of Nanxiong Fault Belt in the Nanxiong Basin within the Northern Guangdong as an example [J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2022, 46(6): 1-13, 145-146.
- [15] 谢振龙, 刘秀铭, 毛学刚, 乐志军, 彭超. 南雄盆地始新统红层沉积环境分析[J]. 热带地理, 2019, 39(2): 218-228.
- Xie Z L, Liu X M, Mao X G, Le Z J, Peng C. Paleoenvironment of Eocene Red Beds in the Nanxiong Basin [J]. Tropical Geography, 2019, 39(2): 218-228.
- [16] 舒良树, 邓平, 王彬, 谭正中, 余心起, 孙岩. 南雄—诸广地区晚中生代盆山演化的岩石化学、运动学与年代学制约[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2004, 34(1): 1-13.
- Shu L S, Deng P, Wang B, Tan Z Z, Yu X Q, Sun Y. Petrochemistry, kinematics and chronology constraints of late mesozoic basin and range evolution in Nanxiong-Zhuguang area [J]. Science in China Ser. D Earth Sciences, 2004, 34(1): 1-13.
- [17] 李伯根, 包宇飞, 胡明明, 王雨春, 孙猛. 雅鲁藏布江流域水化学特征及碳汇计算[J]. 人民长江, 2023, 54(4): 49-56.
- Li B G, Bao Y F, Hu M M, Wang Y C, Sun M. Hydrochemical characteristics and carbon sink calculation in Yarlung Zangbo River Basin [J]. Yangtze River, 2023, 54(4): 49-56.

- [18] 王志山, 郑刘根, 董祥林, 魏祥平, 姜春露, 陈星. 临涣采煤沉陷区地表水稀土元素地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(5): 617-624.
Wang Z S, Zheng L G, Dong X L, Wei X P, Jiang C L, Chen X. Geochemistry of rare earth elements in surface water from the Linhuan Coal Mining subsidence [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(5): 617-624.
- [19] Chudaev O V, Bragin I V, Kharitonova N A K, Chelnokov G A. Distribution and geochemistry of rare-earth elements in rivers of southern and eastern Primorye (Far East of Russia) [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2016, 33(1): 012002.
- [20] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.
- [21] 王立军, 张朝生, 章申, 陈能坚, 杨柳. 珠江广州江段水体中稀土元素的地球化学特征[J]. 地理学报, 1998, 53(5): 453-462.
Wang L J, Zhang C S, Zhang S, Chen N J, Yang L. Geochemical characteristics of rare earth elements in the Zhujiang river in Guangzhou [J]. Acta Geographica sinica, 1998, 53(5): 453-462.
- [22] Wang L J, Zhang S, Zhang C S, Li X X. Geochemical characteristics of rare earth elements in Wuhan section of the Yangtze River [J]. Journal of Environmental Sciences, 1995, (1): 44-51.
- [23] Leybourne M I, Goodfellow W D, Boyle D R, Hall G M. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulfide deposits [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(6): 695-723.
- [24] Braun J, Viers J, Dupré B, Polve M, Ndam Ngoupayou J, Muller J. 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 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(2): 273-299.
- [25] Michael B. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 67-77.
- [26] Chen L Z, Ma T, Du Y, Xiao C. Dissolved rare earth elements of different waters in Qaidam Basin, Northwestern China [J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2017, 17: 61-64.
- [27] Campos F, Enzweiler J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(5): 281.
- [28] Dupré B, Gaillardet J, Rousseau D, Allègre C. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(8): 1301-1321.
- [29] 于扬, 李德先, 王登红, 黄凡, 刘秀丽, 田兆雪, 邓茂春. 溶解态稀土元素在离子吸附型稀土矿区周边地表水中的分布特征及影响因素 [J]. 地学前缘, 2017, 24(5): 172-181.
Yu Y, Li D X, Wang D H, Huang F, Liu X L, Tian Z X, Deng M C. Distribution and impact factor of dissolved rare earth elements in surface waters in the suburb of typical ion-adsorption rare earth orefield [J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(5): 172-181.
- [30] Tricca A, Stille P, Steinmann M, Kiefel B, Samuel J, Eikenberg J. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater [J]. Chemical Geology, 1999, 160(1-2): 139-158.
- [31] Xu Z F, Han G L. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang river, South China [J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(9): 1803-1816.
- [32] 杨先科, 李敏, 李义, 付舜珍. 稀土农用对环境的影响 [J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 68-70.
Yang X K, Li M, Li Y, Fu S Z. Environmental impact of REE application to agriculture [J]. Earth and Environ-

ment, 2005,33(1): 68-70.

(2): 147-160.

[33] Samuel D,Jérôme V,Bernard D. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters[J]. Bulletin de la Société Géologique de France, 2002, 173

[34] Lead J R,Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: Current knowledge and future trends[J]. Environmental Chemistry, 2006, 3(3): 159-171.

Geochemistry of Rare Earth Elements in Surface Water from the
Red Beds of the Nanxiong Basin of China

ZHU Chun-lin¹, CHEN Bing-hui^{1,2*}, FU Jia-fang³, YU Bo⁴, SI Feng-xia¹, LI Wen-jun¹

- (1. School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China;
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Processes & Mineral Resources Survey, Guangzhou 510275, China;
3. Natural Resources Bureau of Nanxiong City, Nanxiong 512400, China;
4. Guangdong Institute of Environmental Geological Exploration, Guangzhou 510080, China)

Abstract: The concentrations of the dissolved rare earth elements and main ions were determined in 16 samples of surface water at the Red Beds of the Nanxiong Basin by using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and ion chromatography. The results show that the surface water samples in the Hongshaling area of Nanxiong are weakly alkaline, with a pH range of 7.02 to 9.46, and the cation is mainly Ca²⁺. The average total content of rare earth elements is 0.6014 ng/mL, which is relatively high compared with the main rivers and surface water bodies in China. The La/Sr ratio in shale (PAAS) is predominantly below 1, with an average value of 0.74. The PAAS-normalized rare earth element (REE) distribution pattern exhibits a slightly right-skewed trend, with a moderate enrichment in the middle rare earth elements, suggesting their relative accumulation in the water body. Additionally, Ce and Eu display negative anomalies, whereas Gd exhibits a positive anomaly. The total concentration of rare earth elements (REEs) exhibits a weak negative correlation with pH and a significant positive correlation with the concentrations of Fe and Mn. It is inferred that the desorption or dissolution of Fe-Mn colloids or suspended particles constitutes one of the primary factors influencing REE behavior in the studied system.

Key words: rare earth elements; geochemistry; surface water; red beds; Nanxiong