

# 板集煤矿地下水稀土元素地球化学特征

杜少能<sup>1</sup>, 李昊志<sup>2</sup>, 蒋召静<sup>1</sup>, 储诚想<sup>1</sup>, 黄文迪<sup>2</sup>, 郑刘根<sup>2</sup>, \*

(1. 中煤新集能源股份有限公司, 安徽 淮南 232000; 2. 安徽大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 稀土元素具有稳定且相似的地球化学性质, 被广泛用于研究地下水体与含水层之间的相互作用和地球化学过程。以淮南煤田板集煤矿为研究区, 采集了砂岩水、太灰水和采空区混合水等地下水样, 并对这些水样的稀土元素含量和常规水化学离子进行了测试分析, 以研究矿区地下水的水化学特征、稀土元素含量分布特征以及相关控制因素等方面的内容。研究结果表明: 矿区地下水中的  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  平均质量浓度分别为 669.1、820.3、344.0 mg/L, 水质类型主要为  $\text{Cl}-\text{Na}$ 、 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3-\text{Na}$ 、 $\text{HCO}_3-\text{Na}$  型。研究区地下水中的稀土元素含量总体处于较低的范围, 其中三个混合水样中出现了重稀土的富集现象, 大部分水样则呈现轻稀土富集。其中, Eu 的含量最高, 这是由于 Eu 与钙矿物的结晶沉淀作用导致其从稀土元素中分离出来。通过相关性冗余分析发现, 研究区地下水样中的 Eu 和 Fe 存在一定的线性关系, 说明 Fe 氧化物与稀土元素的吸附作用是影响稀土元素含量的重要控制因素之一。本研究对于深入了解淮南煤田板集煤矿地下水体系中的地球化学过程具体重要意义, 并为矿区地下水的评价和管理提供了科学依据。

**关键词:** 水化学; 煤矿地下水; 稀土元素; 地球化学特征

中图分类号: X143

文献标识码: A

## Geochemical characteristics of rare earth elements in groundwater of Banji Coal Mine

DU Shaoneng<sup>1</sup>, LI Haozhi<sup>2</sup>, JIANG Zhaojing<sup>1</sup>, CHU Chengxiang<sup>1</sup>,  
HUANG Wendi<sup>2</sup>, ZHENG Liugen<sup>2</sup>, \*

(1. China Coal Xinji Energy Co., Ltd., Huainan 232000, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Rare earth elements possess stable and similar geochemical properties, making them widely utilized in the study of groundwater-aquifer interactions and geochemical processes. In this study, taking the Banji Coal Mine in the Huainan Coalfield as the research area, water samples including sandstone water, gray overburden water, and mixed water from mined-out areas were collected. These samples were tested and analyzed for their rare earth element contents, as well as conventional water chemistry ions. The objective was to investigate the hydrochemical characteristics of groundwater in the mining area, the distribution of the rare earth element as well as the related controlling factors. The results showed that the average mass concentrations of  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{HCO}_3^-$  in the groundwater of the mining area were determined to be 669.1, 820.3, and 344.0 mg/L, respectively. Based on the water quality types, we classified the groundwater primarily into  $\text{Cl}-\text{Na}$  type,  $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$  type, and  $\text{HCO}_3-\text{Na}$  type. Generally, the rare earth element contents in the groundwater fell within a lower concentration range. However, three mixed water samples exhibited significant enrichment of heavy rare earth elements, while most of the water samples demonstrated light rare earth enrichment. Notably, Eu displayed the highest content, primarily due to its separation from the rare earth element group during

收稿日期: 2023-09-06

DOI: 10.20078/j.eep.20231009

基金项目: 国家自然科学基金(42072201); 中煤新集科技攻关项目(ZMXJ-BJ-JS-2021-20)

作者简介: 杜少能(1986—), 男, 安徽芜湖人, 地质高级工程师, 从事煤矿地测防治水工作。E-mail: 3934936448@qq.com

通讯作者: 郑刘根(1972—), 男, 安徽安庆人, 教授, 研究方向为元素环境地球化学。E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

crystallization and precipitation with calcium minerals. Correlation redundancy analysis unveiled a linear relationship between Eu and Fe in the groundwater samples of the area. The adsorption of Fe oxides with rare earth might be a significant controlling factor influencing the rare earth element content. This study is of significance to a comprehensive understanding of the geochemical processes in the groundwater system of the Banji Coal Mine in the Huainan Coalfield. Furthermore, it provides a scientific basis for the evaluation and management of groundwater in the mining areas.

**Keywords:** Water chemistry; Coal mine groundwater; Rare earth elements; Geochemical characteristics

## 0 引言

稀土元素(REE)具有相似的原子结构并且在自然界中密切共生,它们多数储存在花岗岩、伟晶岩、长岩及与它们有关的矿床中。稀土元素的地球化学性质相似且稳定性好,受环境物理化学作用的影响较小,在风化、剥蚀、搬运、再沉积及成岩作用过程中,由于其元素间的微弱差异容易发生元素的富集与亏损<sup>[1-3]</sup>,利用这种独特的地球化学性质,分析水体中REE的作用对于研究水体水文地球化学十分重要<sup>[4-6]</sup>。钱英华等<sup>[7-8]</sup>对淮南采煤沉陷区溶解态稀土元素和沉积态稀土元素的含量分布特征以及稀土元素无机络合作用进行研究,阐述了溶解态重稀土元素富集的原因以及沉积态稀土元素中Ce、Eu出现正异常的原因。杨洁等<sup>[9]</sup>研究了长江下游冲积平原区土壤1500 a时间序列内稀土元素含量和分馏的变化,发现了随着围垦时间的变化,土壤中REE含量出现先下降后增长的趋势并解释了土壤REE富集的主要原因。

淮南矿区作为全国十四个亿吨煤炭开采基地之一,为研究深层地下水中的稀土元素分布特征及控制因素等提供了良好的研究平台<sup>[10-11]</sup>,而稀土元素之间相似且特殊的地球化学性质又可以为地下水和含水层间的相互作用和水文地质过程的研究提供进一步的理论基础<sup>[12-13]</sup>。汤之铭等<sup>[14]</sup>通过对淮南煤田潘谢矿区松散层、太灰水和奥灰水三个含水层水样的稀土元素含量特征等进行研究,探讨了研究区地下水中稀土元素分异的重要控制因素。本文选取淮南煤田阜东矿区板集煤矿地下水为研究目标,测试水样的稀土元素含量以及常规水化学指标,分析水样的水化学类型以及稀土元素的含量分布特征,研究板集煤矿地下水稀土元素的地球化学特征以及影响因素,研究结果为煤矿地下水中微量元素地球化学理论提供基

础支撑<sup>[15-16]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

本文以淮南煤田阜东矿区板集煤矿地下水为研究对象。淮南煤田位于华北板块东南缘,煤田呈复向斜形态,主体构造线呈北西西走向,阜东矿区位于淮南煤田的西北部,东西长约50 km,南北宽约30 km,面积约为1457 km<sup>2</sup>,年平均降雨量为926.33 mm,一、二月雨水较少,六、七、八三个月为雨季,降雨量约占全年40%左右。

板集矿区为近东西向的复向斜构造盆地。水文地质条件受区域构造及新构造运动的控制,深、浅层地下水存在明显的差异。现代地貌景观,由东南端基岩裸露的低山、丘陵向西北过渡到厚松散层覆盖的黄淮冲积平原,地势呈现西北高而东南略低。地表水系发育,淮河流经煤田的东南缘,其支流主要有颍河、西淝河,自西北流向东南,最后注入淮河,流量受季节控制,排洪蓄水兼顾,对浅层地下水起补给作用。

### 1.2 样品采集与测试

2022年3月至2023年6月通过地面勘探孔以及矿井工作面钻孔出水的方式共采集研究区内各地下水水样16组水样,取样深度(标高)为-812.6 m至-752.5 m,其中二叠系砂岩裂隙水12组(SY1~SY12),石炭系太原组灰岩裂隙岩溶水1组(TH1),采空区混合水样3组(HH1~HH3),使用10% HNO<sub>3</sub>预先洗净的聚乙烯采水器采集水样,利用便携式仪器在采样现场测定pH、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)等相关指标。

采集的水样经0.45微米醋酸纤维滤膜过滤后加入HNO<sub>3</sub>酸化至pH<2,酸化后的样品在合肥工业大学资源与环境工程学院使用电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS, Agilent 7500)进行测试,测试时加入铟作为内标,测定稀土元素及主要阳

离子,未酸化的水样使用在安徽大学资源与环境工程学院使用离子色谱仪(ICS-1500)测定主要阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ ), $\text{HCO}_3^-$ 测定采用双指示剂滴定法,水体溶解性总固体质量浓度采用阴离子与阳离子质量浓度之和减去  $1/2\text{HCO}_3^-$  质量浓度方法计算。实验所用试剂均为优级纯,实验用水为超纯水,实验器皿均于 10%的  $\text{HNO}_3$  溶液中浸泡 24 h 后使用去离子水进行冲洗,烘干。在实验测试中,为保证准确度,进行主要阴阳离子的守恒计算,当量浓度比值在  $1.00\pm(0.05\sim 0.1)$  范围内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究区水化学特征

板集煤矿地下水样测试的主要离子组成及常规指标结果详见表 1,由表 1 可知,不同地下水含水层之间水样离子浓度存在一定得差异,水样大多表现为弱碱性,pH 变化范围为 7.49~8.40。地下水中主要阳离子质量浓度大小表现出  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ,阳离子以  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  占主导地位;地下水主要阴离子质量浓度大小表现为  $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ ,阴离子以  $\text{Cl}^-$  占主导地位。水体溶解性总固

体变化范围为 1 416~2 444 mg/L,总体上含量较高为高矿化度水。

通过水质类型 piper 三线图(图 1)可以发现,砂岩水中  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  质量浓度占阳离子的 95% 以上, $\text{Cl}^-$  质量浓度占总阴离子的 60%~90%, $\text{SO}_4^{2-}$  占总阴离子的 20% 以下,砂岩水水质类型表现为  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$  型;太灰水阳离子含量比例同样以  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  为主,阴离子方面  $\text{Cl}^-$  与  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度各占 50% 左右,水质类型为  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$  型;混合水除阳离子质量浓度集中在  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  一端,阴离子较为分散分别以  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  占主导地位,水质类型为  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$  型。

研究区地下水水化学类型表现为  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$  型,整体呈弱碱性。石炭系太原组灰岩由灰色、黑色砂岩、页岩、炭质页岩夹煤层及灰岩组成,水样整体呈高钙、高镁特征,这可能是方解石、白云石等矿物的溶蚀作用所致。地下水中高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  容易与含有  $\text{Cl}^-$  的含水层介质发生阳离子交换、吸附,在水样中呈现出  $\text{Cl}^-$  累积的特征<sup>[17-18]</sup>。

表 1 研究区水样主要阴阳离子质量浓度及常规指标

Table 1 Mass concentration of major anions and cations and conventional indexes of water samples in the study area

编号	含水层	水化学成分质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )						总溶解性固体 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH	氧化还原电位 /mV	Fe /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
		$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$				
1	SY1	663.5	19.07	5.681	843.4	207.0	128.6	1 803	7.81	-76	489.5
2	SY2	532.0	15.87	7.094	793.0	13.52	108.4	1 416	7.64	-77	354.8
3	SY3	612.5	14.55	6.241	839.9	13.61	233.3	1 604	7.92	-74	526.8
4	SY4	653.6	15.02	5.274	890.0	30.21	230.0	1 709	7.96	-80	327.5
5	SY5	638.0	11.13	3.995	899.3	45.45	136.4	1 666	7.88	-82	496.5
6	SY6	626.2	14.84	10.25	728.0	29.85	469.3	1 644	7.82	-94	550.1
7	SY7	627.5	14.90	10.88	741.4	31.44	451.1	1 652	7.53	-78	538.8
8	SY8	646.0	14.55	9.772	757.4	38.16	457.4	1 695	7.49	-75	503.5
9	SY9	640.3	14.39	8.948	753.7	39.41	442.3	1 678	7.68	-86	477.9
10	SY10	633.3	15.04	12.37	755.6	35.58	444.9	1 674	7.74	-90	576.2
11	SY11	713.5	19.54	19.74	736.2	214.4	500.4	1 954	8.40	-89	260.1
12	SY12	778.8	18.87	22.22	822.6	218.6	527.5	2 125	8.33	-85	381.6
13	TH1	558.5	11.100	5.837	573.0	24.05	517.0	1 431	8.38	-88	983.0
14	HH1	847.2	37.62	11.87	1 153	258.5	101.6	2 359	7.68	-72	1 260
15	HH2	883.5	33.73	11.81	1 202	268.0	88.95	2 444	7.77	-76	1 057
16	HH3	651.7	2.790	13.06	635.6	21.23	667.1	1 658	7.70	-70	1 114
平均		669.1	17.10	10.30	820.3	93.10	344.0	1 781	7.90	-81	618.6

### 2.2 稀土元素含量分布特征

表 2 显示了阜东矿区地下水各采样点的稀土

含量,结果显示该地区地下水的 REE 浓度范围在  $0.18\sim 0.84 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均浓度为  $0.56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

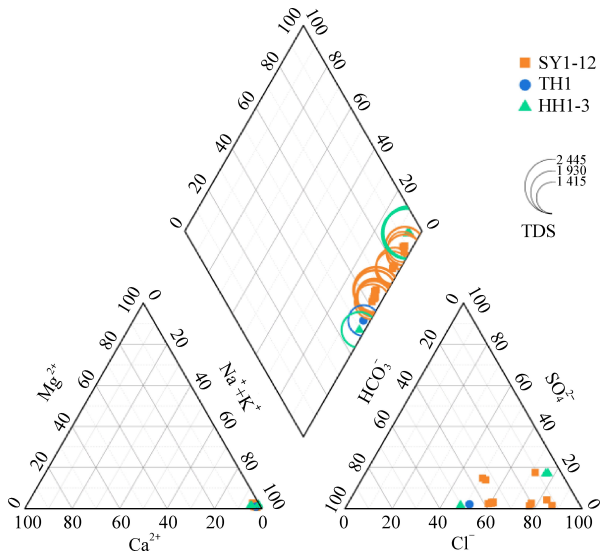


图 1 研究区地下水水质类型 piper 三线图

Fig. 1 Piper trilinear map of groundwater quality types in the study area

研究区采样点的平均 REE 浓度( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )由高到低依次为 SY7(0.836)、SY6(0.807)、SY9(0.776)、SY10(0.782)、SY11(0.777)、SY12(0.774)、SY2(0.730)、TH1(0.666)、SY8(0.647)、SY3(0.494)、SY1(0.412)、SY5(0.367)、SY4(0.296)、HH1(0.176)、HH2(0.179)、HH3(0.185)。LREE/HREE 的比值用于体现河流沉积物稀土元素的分馏程度<sup>[19]</sup>,表 3 显示研究区的平均轻重稀土比为 5.407,范围在 0.310~10.26。HH1、HH2、HH3 三个采样点 LREE/HREE 均小于 1.0,表明存在 HREE 富集现象。除上述三个采样点之外,其余采样点比值在 1.0 之上,LREE 明显富集(主要表现为 Eu 元素浓度高,其余 LREE 元素浓度低),说明该矿区输入地下水的 REE 中多以 Eu 为主。

### 2.3 稀土元素配分模式

本文采用北美页岩(NASC)归一化方法,并在

表 2 研究区地下水稀土元素含量

Table 2 Units of rare earth elements in groundwater in the study area

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Ym	Yb	Lu
SY1	0.031	0.084	0.016	0.049	0.026	0.111	0.029	0.006	0.020	0.006	0.008	0.005	0.013	0.007
SY2	0.013	0.013	0.008	0.015	0.035	0.560	0.042	0.004	0.009	0.004	0.004	0.005	0.010	0.007
SY3	0.023	0.030	0.010	0.020	0.023	0.314	0.031	0.004	0.010	0.004	0.003	0.005	0.010	0.006
SY4	0.009	0.011	0.007	0.011	0.017	0.179	0.018	0.004	0.010	0.004	0.006	0.005	0.010	0.006
SY5	0.011	0.014	0.008	0.015	0.018	0.237	0.022	0.004	0.009	0.004	0.003	0.005	0.009	0.006
SY6	0.023	0.156	0.007	0.015	0.031	0.503	0.021	0.004	0.017	0.004	0.004	0.005	0.010	0.007
SY7	0.015	0.113	0.007	0.017	0.029	0.578	0.020	0.004	0.012	0.005	0.004	0.008	0.017	0.008
SY8	0.022	0.136	0.008	0.013	0.025	0.347	0.041	0.006	0.014	0.004	0.005	0.006	0.010	0.010
SY9	0.032	0.245	0.008	0.014	0.025	0.357	0.035	0.005	0.016	0.004	0.004	0.007	0.015	0.008
SY10	0.025	0.199	0.008	0.018	0.025	0.407	0.038	0.005	0.017	0.005	0.004	0.006	0.019	0.007
SY11	0.054	0.185	0.007	0.016	0.039	0.389	0.041	0.005	0.013	0.004	0.005	0.006	0.010	0.004
SY12	0.020	0.105	0.009	0.017	0.030	0.502	0.024	0.004	0.011	0.005	0.004	0.008	0.021	0.015
TH1	0.102	0.233	0.033	0.090	0.027	0.074	0.025	0.014	0.021	0.004	0.019	0.007	0.011	0.004
HH1	0.004	0.001	0.009	0.004	0.011	0.014	0.014	0.016	0.016	0.017	0.018	0.018	0.017	0.020
HH2	0.004	0.001	0.008	0.003	0.012	0.018	0.014	0.016	0.015	0.017	0.018	0.018	0.017	0.020
HH3	0.005	0.002	0.007	0.004	0.020	0.018	0.010	0.012	0.019	0.015	0.017	0.016	0.018	0.022
平均	0.025	0.095	0.010	0.020	0.025	0.288	0.027	0.007	0.014	0.007	0.008	0.008	0.013	0.010

该归一化下计算研究区稀土元素相关地球化学参数。具体计算公式如下:

$$(La/Yb)_N = (La_T/La_N)/(La_T/Yb_N) \quad (1)$$

$$(La/Sm)_N = (La_T/La_N)/(Sm_T/Sm_N) \quad (2)$$

$$(Gd/Yb)_N = (Gd_T/Gd_N)/(Yb_T/Yb_N) \quad (3)$$

$$Ce/Ce^* = Ce_N/(La_N \times Pr_N)^{1/2} \quad (4)$$

$$Eu/Eu^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2} \quad (5)$$

公式(1)、(2)与(3)中, $La_T$ 、 $Yb_T$ 、 $Sm_T$ 、 $Gd_T$ 为 La、Yb、Sm、Gd 元素的测试值, $La_N$ 、 $Yb_N$ 、 $Sm_N$ 、 $Gd_N$ 为 La、Yb、Sm、Gd 元素的北美页岩(NASC)标准的背景值<sup>[20]</sup>,公式(4)、(5)中  $Ce_N$ 、 $La_N$ 、 $Pr_N$ 、 $Eu_N$ 、 $Sm_N$ 、 $Gd_N$ 分别该元素经过 NASC 归一化之后的值。

NASC 归一化后的稀土元素模式如图 1 所示,其中砂岩含水层水水样归一化模式分布相似,表

明该含水层稀土元素的同源性。同样,混合水3个水样的配分模式也具有此特点,而太灰水含水层的REE来源与其余含水层不同。

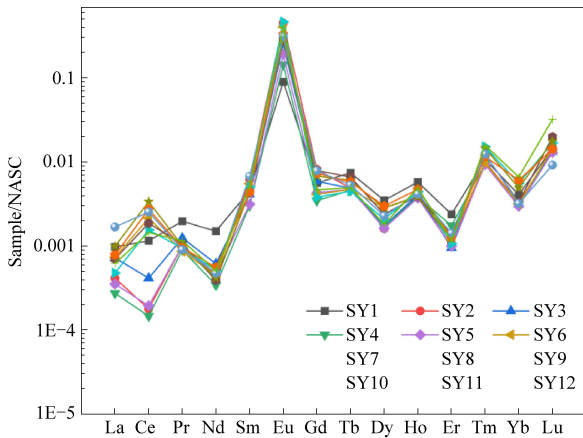
研究区地下水的地球化学参数如表3所示,研究区平均 $\delta Ce$ 为1.294,整体显示出Ce的正异常,但16个采样点中有9个采样点的 $\delta Ce$ 小于1.0,处于负异常状态。通常水体会形成Ce负异常情况, $Ce^{3+}$ 在碱性条件下易氧化为 $Ce^{4+}$ , $Ce^{4+}$ 在颗粒相中优先沉淀为 $CeO_2$ 与Fe-Mn氧化物结合,

这些不溶性物质或颗粒物随着LREE的吸附/共沉淀过程进入沉积物<sup>[19, 21]</sup>。因此,水中形成负Ce异常。研究区中6个采样点状况相反,此现象说明Ce元素更富集在SY6、SY7、SY8、SY9、SY10、SY11、SY12( $\delta Ce$ 大于1.0)采样点区域,Ce的正异常可能是由于上述六个水样中Al质量浓度相对较低,使得Al胶体对Ce的吸附能力变弱,从而使得水体中Ce的浓度较高。研究区水体( $\delta Eu = 4.835 \sim 106.5$ )均呈现Eu正异常(表3),高于潘谢

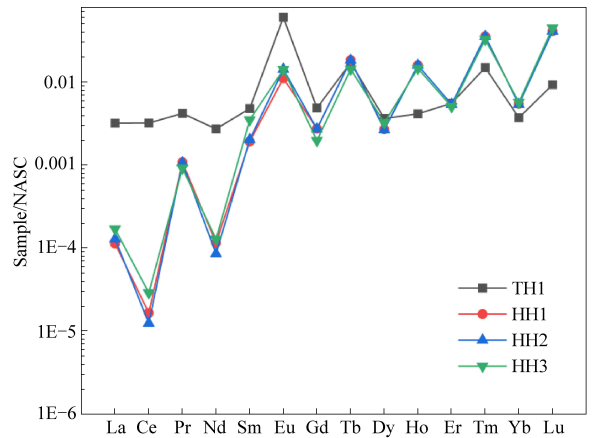
表3 研究区地下水稀土元素地球化学参数

Table 3 Geochemical parameters of rare earth elements in groundwater of the study area groundwater of the study area

样品	$\Sigma REEs/$ ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	LREE/ ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	HREE/ ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	LREE/ HREE	(La/Yb) <sub>N</sub>	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Gd/Yb) <sub>N</sub>	Ce/Ce*	Eu/Eu*
SY1	0.412	0.317	0.095	3.345	0.239	0.214	1.388	0.835	17.73
SY2	0.730	0.644	0.086	7.523	0.126	0.066	2.499	0.277	63.40
SY3	0.494	0.421	0.073	5.767	0.231	0.175	1.887	0.437	51.60
SY4	0.296	0.234	0.062	3.751	0.087	0.090	1.106	0.296	44.69
SY5	0.367	0.303	0.063	4.802	0.118	0.113	1.450	0.327	52.05
SY6	0.807	0.735	0.072	10.26	0.231	0.133	1.302	2.698	85.16
SY7	0.836	0.759	0.077	9.885	0.086	0.094	0.686	2.317	106.5
SY8	0.647	0.552	0.095	5.791	0.211	0.160	2.383	2.169	47.53
SY9	0.776	0.680	0.096	7.081	0.201	0.229	1.388	3.379	53.10
SY10	0.782	0.681	0.101	6.743	0.128	0.179	1.210	3.164	58.05
SY11	0.777	0.689	0.088	7.831	0.524	0.248	2.451	2.069	43.13
SY12	0.774	0.682	0.092	7.438	0.094	0.118	0.704	1.702	82.05
TH1	0.666	0.559	0.107	5.215	0.861	0.665	1.311	0.876	12.47
HH1	0.176	0.042	0.134	0.310	0.021	0.059	0.501	0.047	4.835
HH2	0.179	0.045	0.134	0.339	0.024	0.064	0.506	0.033	6.068
HH3	0.185	0.056	0.129	0.438	0.030	0.048	0.345	0.073	5.393
平均	0.556	0.462	0.094	5.407	0.201	0.166	1.320	1.294	45.86



(a) 砂岩水稀土元素配分模式



(b) 太灰水、混合水稀土元素配分模式

图2 北美页岩标准化的稀土元素配分模式

Fig. 2 Rare earth element partitioning patterns standardized for North American shales

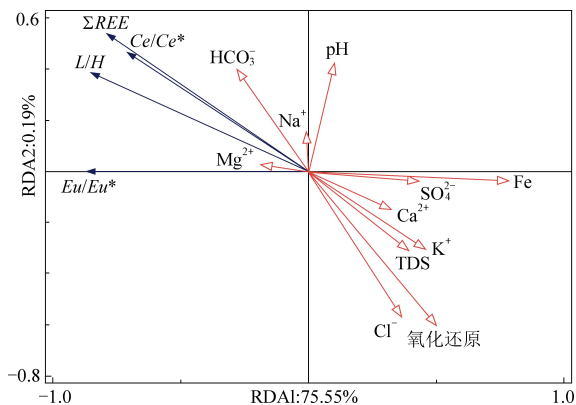
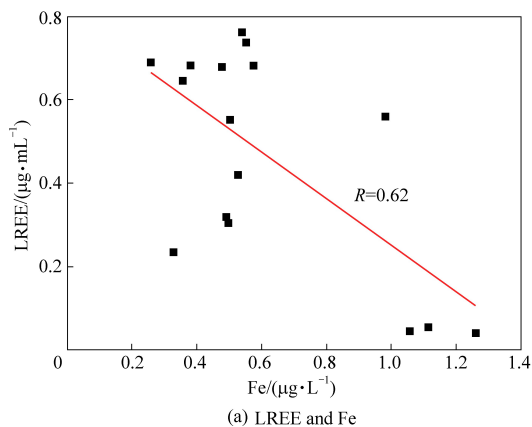


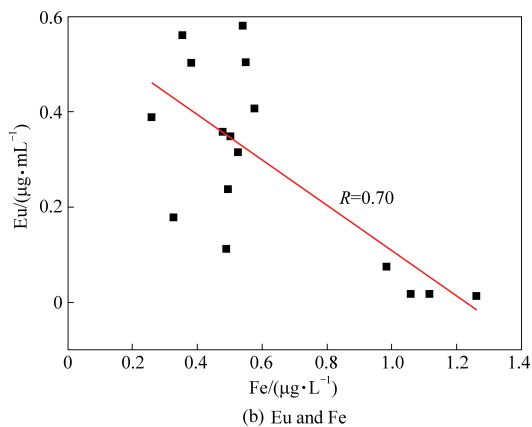
图3 稀土元素物理化学成分相关性冗余分析

Fig. 3 Redundancy analysis of the correlation between the physico-chemical compositions of rare earth elements

矿区 ( $\delta\text{Eu} = 0.353 \sim 0.864$ )。Eu 异常主要受斜长石结晶控制。在岩浆分离结晶过程中,由于  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  化学性质相近,  $\text{Eu}^{2+}$  同构进入含钙矿物(典型矿物为斜长石)中结晶沉淀,与其他稀土元素分离,而当斜长石发生溶解反应时,  $\text{Eu}^{2+}$  进入水体就会导致水体呈现 Eu 正异常。此外,表 2 显示,在研究区输入的 14 种 REE 中, Eu 的含量相对于其它 REE 浓度较高,表明研究区 Eu 富集程度最高,水体中过多的 Eu 元素也是 Eu 正异常的主要原因之一。



(a) LREE and Fe



(b) Eu and Fe

图4 溶解态稀土元素水文性质与地球化学参数之间的关系

Fig. 4 Relationship between hydrological properties and geochemical parameters of rare earth elements in the dissolved state

### 3 结论

(1)板集煤矿地下水整体呈弱碱性,溶解性总固体较高为高矿化度水,水化学类型主要为  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$  型,可能是方解石、白云石等矿物的溶蚀作用所导致的,水样中一定浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  易与含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的功能基团相结合,释放出  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$ 。

(2)板集煤矿地下水测试水样除三个混合水

### 2.4 稀土元素控制因素

相关性冗余分析表明(图 3),水体物理化学参数对地表水稀土元素含量和轻重比的贡献率为 80.7%,其中 Fe 的贡献率为 61.3%,P 值为 0.002, ( $P < 0.05$ , 显著的)表明其显著相关,其次  $\text{HCO}_3^-$  的贡献率为 6.4%,P 值大于 0.05,显著性不高。总体而言,研究区稀土元素化学特征受水体物理化学性质影响较小。

在图 4 中可以看到。将 REE 含量异常高的点剔除,得到 REE 含量与 Fe 含量之间的线性关系。结果表明,铁元素与轻稀土元素和 Eu 元素的相关系数  $r$  分别为 0.62 和 0.70,铁、锰、铝等水合氧化物/氢氧化物通常以胶体的形态存在于水体中,具有较大的比表面积,可有效地对稀土元素进行吸附和配位,而稀土元素与铁、锰等的配位,主要是与其表面不饱和羟基自由基的配位作用,在中性以及碱性的溶液中,可以通过氧化铁,锰,铝/氢氧化物吸附<sup>[22-23]</sup>,但水样经前处理后已去除大部分胶体物质,因此稀土元素与 Fe 之间的相关性需要进一步论证分析。总的来说,研究区 REE(尤其是 LREE)与 Fe 之间存在着某种相关性,研究区地下水中 REE 与 Fe 之间存在着某种程度的配位作用。

样出现重稀土富集作用,砂岩水样和太灰水样都表现出明显的轻稀土富集作用,其中 Eu 元素浓度较高。大部分水样  $\delta\text{Ce}$  小于 1.0,处于负异常状态,在弱碱性环境的水体中,  $\text{Ce}^{3+}$  易于铁-锰氧化物结合,这些不溶性物质或颗粒物质随着 LREE 的吸附/共沉淀过程进入沉积物,从而出现水体中 Ce 负异常;十六个研究水样全部出现 Eu 正异常, Eu 异常主要受斜长石结晶控制。在岩浆分离结晶过程中,由于  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  化学性质相近,  $\text{Eu}^{2+}$  同

构进入含钙矿物(典型矿物为斜长石)中结晶沉淀,与其他稀土元素分离,使得 Eu 在水中表现出浓度较高的现象。

(3)对研究区水样稀土元素含量与物理化学成分进行相关性冗余分析,结果表明 REE 含量与 Fe 之间存在一定的线性关系,经过线性拟合后发现 LREE 和 Eu 与 Fe 的相关系数 R 分别为 0.62 和 0.70,并且表现为负相关。稀土元素与铁元素表面不饱和和羟基自由基具有一定的配位作用,使得稀土元素在中性和弱碱性环境中易与铁氧化物发生吸附作用,铁氧化物或胶体是影响水体中稀土元素含量的重要因素

#### 参考文献 (References):

[1] 桂和荣,孙林华.皖北任楼煤矿深层地下水稀土元素地球化学特征[J].煤炭学报,2011,36(2):210-216.  
GUI Herong, SUN Linhua. Rare earth element geochemical characteristics of the deep underground water from Renlou Coal Mine, Northern Anhui Province[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(2): 210-216.

[2] 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.

[3] EPPINGER R G, BRIGGS P H, DUSEL BACON C, et al. Environmental geochemistry at Red Mountain, an unmined volcanogenic massive sulphide deposit in the Bonifield district, Alaska Range, east-central Alaska[J]. Geochemistry-Exploration Environment Analysis, 2007, 7: 207-223.

[4] 陈炳翰,王中亮,李海林,等.胶东台上金矿床成矿流体演化:载金黄铁矿稀土元素和微量元素组成约束[J].岩石学报,2014,30(9):2518-2532.  
CHEN Binghan, WANG Zhongliang, LI Hailin, et al. Evolution of ore fluid of the Taishang gold deposit, Jiaodong: Constraints on REE and trace element component of auriferous pyrite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(9): 2518-2532.

[5] WELCH S A, CHRISTY A G, ISAACSON L, et al. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(1): 44-64.

[6] 王志山,郑刘根,董祥林,等.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 Zhishan, ZHENG Liugen, DONG Xianglin, et al. 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.

[7] 钱英华.淮南矿区地表水体稀土元素地球化学特征[D].合肥:安徽大学,2022:21-48.  
QIAN Yinghua. Geochemical characteristics of rare earth

elements in surface waters in the Huainan coalmining area, Anhui Province, China[D]. Hefei: Anhui University, 2022: 21-48.

[8] 钱英华,郑刘根,陈园平,等.淮南采煤沉陷区表层沉积物稀土元素地球化学特征[J].煤田地质与勘探,2022,50(4):77-83.  
QIAN Yinghua, ZHENG Liugen, CHEN Yuanping, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in surface sediments from Huainan coal mining subsidence area, Anhui Province, China[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(4): 77-83.

[9] 杨洁,张娅璐,宿宝巍,等.长江下游冲积平原区土壤稀土元素富集与分馏特征[J].环境化学,2023,42(11):1-9.  
YANG Jie, ZHANG Yalu, SU Baowei, et al. Enrichment and fractionation of rare earth elements in alluvial plain soils at the lower reaches of the Yangtze River [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(11): 1-9.

[10] 殷晓曦,陈陆望,刘延娟,等.宿县-临涣矿区深部含水层水循环稀土元素示踪[J].中国稀土学报,2017,35(5):632-641.  
YIN Xiaoxi, CHEN Luwang, LIU Yanxian, et al. Tracing ground water circulation in deep aquifers by rare earth elements in Suxian-linhuan mining area[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(5): 632-641.

[11] SONG H, SHIN W, RYU J, et al. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea[J]. Chemosphere, 2017, 172: 155-165.

[12] LIANG T, LI K, WANG L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(3): 1499-1513.

[13] 樊连杰,裴建国,卢丽,等.桂林寨底地下河系统中地下水稀土元素含量及分异特征[J].中国稀土学报,2018,36(2):247-256.  
FAN Lianjie, PEI Jianguo, LU Li, et al. Concentrations and patterns of rare earth elements in groundwater from Zhaidi underground river in Guilin[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36(2): 247-256.

[14] 汤之铭,姜春露,安士凯,等.潘谢矿区地下水稀土元素地球化学特征及控制因素[J].中国稀土学报,2021,39(6):962-972.  
TANG Zhiming, JIANG Chunlu, AN Shikai, et al. Geochemical characteristics and controlling factors of rare earth elements of groundwater in the Panxie Mining Area [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(6): 962-972.

[15] 李善平,谢智勇,李小雪,等.青海大风山天青石矿稀土元素地球化学特征及物源分析[J].稀土,2013,34(1):41-48.  
LI Shanping, XIE Zhiyong, LI Xiaoxue, et al. REE geochemical characteristics and provenance analysis of Dafengshan Celestite Deposit, Qinghai Province [J]. Chinese Rare Earths, 2013, 34(1): 41-48.

- [16] KHOURY H N. Geochemistry of rare earth elements (REE) and redox sensitive elements (RSE) of pyrometamorphic rocks, central Jordan [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020, 13(4): 174.
- [17] 孔令健, 姜春露, 郑刘根, 等. 淮北临涣矿采煤沉陷区不同水体水化学特征及其影响因素[J]. *湖泊科学*, 2017, 29(5): 1158-1167.  
KONG Lingjian, JIANG Chunlu, ZHENG Liugen, et al. Characters of hydrochemistry and their influenced factors of different waters in the Linhuan coal mining subsidence area of Huaibei City [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, 29(5): 1158-1167.
- [18] 储婷婷. 潘谢矿区地下水常规水化学分析及判别模型的建立[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 61-63.  
CHU Tingting. Conventional hydrochemical analysis and establishment of discriminant model for groundwater system in Panxie mining area [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 61-63.
- [19] JIANG C, LI Y, LI C, et al. Distribution, source and behavior of rare earth elements in surface water and sediments in a subtropical freshwater lake influenced by human activities [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120153.
- [20] LIU Z, GU X, LIAN M, et al. Occurrence, geochemical characteristics, enrichment, and ecological risks of rare earth elements in sediments of "the Yellow river-Estuary-bay" system [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 319: 121025.
- [21] LIU X, LIU W, TANG Y, et al. Effects of in situ leaching on the origin and migration of rare earth elements in aqueous systems of South China: Insights based on REE patterns, and Ce and Eu anomalies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128959.
- [22] 李景瑞, 刘升发, 冯秀丽, 等. 孟加拉湾中部表层沉积物稀土元素特征及其物源指示意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(4): 41-50.  
LI Jingrui, LIU Shengfa, FENG Xiuli, et al. Rare earth element geochemistry of surface sediments in mid-Bengal bay and implications for provenance [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(4): 41-50.
- [23] 陈晓薇, 陈秀玲, 周笑笑, 等. 霍童溪表层沉积物稀土元素特征及其物源示踪分析 [J]. *地球环境学报*, 2021, 12(5): 526-539.  
CHEN Xiaowei, CHEN Xiuling, ZHOU Xiaoxiao, et al. Characteristics and trace analysis of rare earth elements in surface sediment of Huotong River [J]. *Journal of Earth Environment*, 2021, 12(5): 526-539.