

稀土尾矿库周边地下水中稀土元素含量及特征

赵在伟¹, 王建英^{2,3}, 王正德^{1*}, 郑春丽², 张雪峰³

- (1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古科技大学 数理与生物工程学院, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:对稀土尾矿库周边 18 个地下水样稀土元素的地球化学研究表明,尾矿库周边地下水中 ΣREE 含量是河套平原地区的 4 倍,大同盆地的 10 倍。对地下水中 ΣREE 浓度按照北美页岩平均组分(NASC)归一化处理后,发现所有 18 个水样轻稀土元素(LREEs)富集,重稀土(HREEs)贫化;尾矿库周边所有水样的稀土相对百分含量与白云鄂博稀土矿的稀土配分一致,这与尾矿库来源于白云鄂博矿相符。所采的地下水水样中大部分呈现 Ce 的负异常和 Eu 的正异常,异常的原因较为复杂,主要受到胶体、络合物和氧化还原条件的控制,一些微生物的吸附及催化氧化作用也有影响。

关键词:稀土元素;尾矿库;地下水;异常;富集

中图分类号:X523

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2018)04-0069-08

尾矿库是由选矿厂排放的废液、废渣堆积在一起所形成的坝体。内蒙古包钢尾矿库始建于上世纪五六十年代,尾矿库早期的设计没有考虑生态安全问题,尾矿库未做相关防渗漏措施,废水囤积在尾矿库产生渗漏,造成周边生态环境持续恶化、土壤和地下水的污染加剧,其中污染物主要包括氨氮类、各类盐离子、金属元素和放射性污染物等,属典型的复合性污染^[1,2]。尾矿库区土壤和地下水中稀土元素的污染问题已经引起专家和公众的关注^[3-7]。

稀土元素具有相似而又有差异性的化学性质,被广泛地应用于地下水及含水岩层相互作用和水

文地质过程的示踪剂^[8-11]。稀土元素的地球化学性质及其对 pH 值、氧化还原条件和吸附-解吸过程的敏感性,使得可以通过对地下水稀土元素含量及其分布特征研究来获取大量的水文地球化学信息^[12]。

目前,对于该尾矿库周边地下水的研究主要集中在周边土壤和地下水的污染^[5,7,13-15],主要测定土壤和地下水中的各种离子与污染物的含量。而尾矿库周边地下水中稀土元素研究较少。本研究对包头尾矿库区周边地下水中稀土元素现状和分布特征进行了调查分析。

收稿日期:2016-06-27

基金项目:国家自然科学基金项目(4156010323);环保部公益性行业专项(201309005)

作者简介:赵在伟(1986-),男,山东济宁人,硕士研究生,主要从事地下水污染研究。

* 通讯联系人(E-mail:wangzd@imust.edu.cn)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201804010

1 采样与分析

稀土尾矿库位于包头市区西南,研究范围东经(40°30′~40°42′)北纬(109°33′~109°55′)。研究区内地貌单元有黄河冲积平原、昆都仑河冲洪积扇和哈德门沟冲洪积扇。尾矿库即位于昆都仑河冲洪积扇和哈德门沟冲洪积扇前缘交汇处,黄河冲积平原分布于尾矿库南及西南,地势北高南低,平均坡降约 4‰。

以尾矿库为中心沿地下水流向为主方向,沿着地下水的流向,在尾矿库的周围设置三条辐射线分别进行地下水样采集,如图 1 所示。采集 18 个地下水样。采样深度在 15 m~30 m,另外采集了 2 个对照样。在采样过程中,现场测定水温、TDS(溶解性总固体)、pH 值、EC(电导率)和 DO(水中溶氧量)等水质参数。所有采样分析的样品经 0.45 μm 滤膜进行过滤,用 8 mol/L HNO₃ 酸化至 pH 值小于 2;采用 DIONEX-500 离子色谱仪分析水中 K、Na、Cl⁻、

SO₄²⁻、F⁻、NO₃⁻ 等;采用 5300DV 型 ICP-OES 分析水中 Fe、Mn 等;稀土元素含量采用 ELEMENT XR 等离子体质谱分析仪(PerkinElmer)分析测定,样品分析偏差均优于 5%。各水样稀土元素含量特征及水化学组成特征分别列于表 1、表 2。

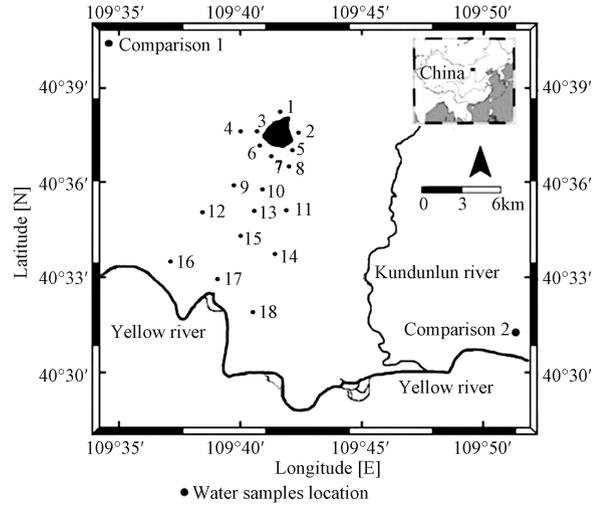


图 1 研究区及采样点位置

Fig. 1 Study area and sampling location

表 1 尾矿库周边地下水稀土元素含量特征/(μg/L)

Table 1 Characteristics of REE contents in groundwater surrounding tailings/(μg/L)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	(Ce) _N ¹	(Eu) _N ¹
GW01	0.231	0.4	0.048	0.18	0.067	0.015	0.035	0.008	0.012	0.002	0.009	0.001	0.013	0.015	1.036	0.4950	0.2041
GW02	0.121	0.262	0.029	0.117	0.03	0.02	0.03	0.004	0.013	0.004	0.009	0.001	0.016	0.012	0.668	0.3243	0.2721
GW03	0.982	2.39	0.276	0.988	0.143	0.08	0.164	0.023	0.1	0.025	0.067	0.008	0.07	0.017	5.333	2.9579	1.0884
GW04	0.094	0.217	0.022	0.105	0.04	0.013	0.02	0.007	0.014	0.005	0.013	0.003	0.014	0.003	0.57	0.2686	0.1769
GW05	2.33	5.52	0.781	2.87	0.281	0.059	0.253	0.028	0.07	0.016	0.047	0.005	0.031	0.007	12.298	6.8317	0.8027
GW06	0.03	0.034	0.005	0.031	0.023	0.007	0.01	0.005	0.007	0.002	0.005	0.001	0.014	0.004	0.178	0.0421	0.0952
GW07	1.24	2.89	0.338	1.28	0.185	0.037	0.13	0.019	0.063	0.009	0.037	0.006	0.022	0.005	6.261	3.5767	0.5034
GW08	0.884	2.14	0.236	0.797	0.134	0.037	0.136	0.018	0.069	0.014	0.041	0.006	0.039	0.007	4.558	2.6485	0.5034
GW09	0.022	0.025	0.004	0.016	0.011	0.047	0.01	0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.15	0.0309	0.6395
GW10	0.012	0.015	0.002	0.01	0.013	0.016	0.004	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.083	0.0186	0.2177
GW11	0.142	0.361	0.039	0.151	0.054	0.018	0.04	0.007	0.032	0.01	0.023	0.003	0.02	0.003	0.903	0.4468	0.2449
GW12	0.148	0.325	0.034	0.11	0.026	0.06	0.016	0.001	0.006	0.002	0.005	0.001	0.004	0.001	0.739	0.4022	0.8163
GW13	0.036	0.069	0.011	0.033	0.018	0.057	0.012	0.001	0.011	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.257	0.0854	0.7755
GW14	0.089	0.206	0.022	0.072	0.016	0.014	0.023	0.004	0.016	0.004	0.007	0.001	0.011	0.002	0.487	0.2550	0.1905
GW15	0.053	0.264	0.034	0.125	0.029	0.04	0.022	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005	0.004	0.589	0.3267	0.5442
GW16	0.05	0.101	0.016	0.061	0.03	0.018	0.027	0.007	0.01	0.01	0.015	0.004	0.012	0.012	0.373	0.1250	0.2449
GW17	0.104	0.278	0.025	0.094	0.039	0.015	0.035	0.007	0.018	0.013	0.011	0.003	0.009	0.006	0.657	0.3441	0.2041
GW18	0.022	0.049	0.006	0.029	0.018	0.009	0.008	0.003	0.005	0.002	0.005	0.001	0.005	0.002	0.164	0.0606	0.1224
Comparison 1	0.019	0.01	0.019	0.026	0.016	0.022	0.017	0.021	0.023	0.021	0.024	0.022	0.019	0.021	0.28	33.9109	4.5986
Comparison 2	0.014	0.008	0.018	0.017	0.019	0.024	0.016	0.019	0.018	0.019	0.016	0.02	0.015	0.018	0.241	0.0124	0.2993
Yellow river	0.018	0.014	0.011	0.012	0.016	0.018	0.02	0.01	0.019	0.013	0.015	0.014	0.019	0.012	0.211	0.0099	0.3265
Tailing pond water	13.5	27.4	3.84	16.4	1.73	0.338	1.37	0.104	0.422	0.081	0.159	0.018	0.06	0.011	65.433	0.0173	0.2449

Note1: The subscript N represents the crust normalized value

表2 尾矿库周边地下水水化学组成特征及稀土元素特征

Table 2 Chemical composition and REE characteristics of groundwater surrounding tailings

	$(La/Yb)_N^2$	$(Er/Nd)_N^2$	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Fe/ ($\mu\text{g/L}$)	Mn/ ($\mu\text{g/L}$)	pH	SO ₄ ²⁻ / (mg/L)	B/ ($\mu\text{g/L}$)	Cl ⁻ / (mg/L)	Na/ (mg/L)	K/ (mg/L)
GW01	119.799	0.143	0.2891	0.9471	2.97	3193	7.55	2757	166	1503	618	24.5
GW02	50.986	0.220	0.3366	2.0384	0.086	5.2	7.49	418	444	176	99.1	4.14
GW03	94.580	0.194	0.3494	1.5973	1.84	45.6	7.69	254	413	109	134	5.26
GW04	45.267	0.354	0.3632	1.4053	0.159	198	7.43	2489	234	947	528	8.35
GW05	506.733	0.047	0.3114	0.6766	0.767	3022	7.47	4444	162	1417	802	40.4
GW06	14.447	0.461	0.2113	1.4113	0.066	21	7.53	2513	211	689	561	10.9
GW07	380.000	0.083	0.3398	0.7295	0.998	825	7.78	1082	1003	553	464	11.4
GW08	152.817	0.147	0.3566	0.8380	1.89	2192	7.36	1055	1281	573	366	17.2
GW09	37.081	0.714	0.2028	13.7019	0.039	36.3	7.66	16.1	1071	33.6	69.2	11.9
GW10	26.968	0.857	0.2330	6.7842	0.03	441	7.73	1061	366	518	330	6.03
GW11	47.868	0.435	0.3692	1.1842	0.138	677	7.85	1270	1041	1028	1175	7.49
GW12	249.452	0.130	0.3487	8.9947	0.265	66.5	8.18	179	1721	368	328	13.3
GW13	80.903	0.260	0.2639	11.8584	0.048	48.1	7.7	2.54	563	16.8	62.1	6.95
GW14	54.548	0.278	0.3543	2.2314	0.123	121	7.92	901	3501	551	847	2.79
GW15	71.465	0.114	0.4733	4.8421	0.013	125	7.84	278	2231	264	320	14
GW16	28.091	0.703	0.2718	1.9338	1.38	58.4	7.88	584	5131	2264	1885	22.6
GW17	77.907	0.334	0.4150	1.2414	0.517	298	7.76	2687	3371	2035	2148	12
GW18	29.665	0.493	0.3246	2.2932	1.45	284	7.69	1230	1391	519	629	5.8

Note2: The subscript N represents the crust normalized value; $(La/Yb)_N = (La_N/Yb_N)$; $\delta Ce = (Ce_N / (La_N \times Pr_N))^{0.5}$

2 结果与讨论

2.1 地下水稀土元素总浓度

尾矿库周边地下水中 ΣREE 浓度与 pH (a)、 SO_4^{2-} 浓度 (b)、Mn 浓度 (c)、Fe 浓度 (d) 之间的关系如图 2 所示。尾矿库周边地下水中总稀土元素 (ΣREE) 浓度不均衡, 质量浓度范围 0.083 $\mu\text{g/L}$ ~ 12.298 $\mu\text{g/L}$ (表 1), 大部分样点浓度含量在 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 同一地区河套平原地下水的 ΣREE 质量浓度一般为 0.0186 $\mu\text{g/L}$ ~ 3.447 $\mu\text{g/L}$ [16], 大同盆地地下水中 ΣREE 质量浓度一般为 0.072 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.334 $\mu\text{g/L}$ [17]。稀土的含量直接或间接受到地下水中 pH、铁锰氧化物的吸附或络合作用及氧化还原等条件的影响 [17~21]。 ΣREE 与 SO_4^{2-} 之间存在相关性 ($r=0.61$) (图 2b)。由于硫酸盐改变微生物的群落, 微生物的吸附及催化氧化作用, 有毒金属离子的迁移受到自然界中存在的微生物

物的影响, 包括稀土元素和铜系元素 [18]。 ΣREE 与 Mn 之间也存在一定的相关关系 ($r=0.30$) (图 2c)。Mn 与硫酸盐形成硫酸锰复合体而导致锰离子浓度的增加, 铁锰的氢氧化物或氧化物吸附或络合稀土元素, 进而导致地下水稀土元素浓度的变化 [19]。地下水中稀土元素的吸附和络合作用受到 pH 值的影响, 但在尾矿库周边地下水中总稀土浓度与 pH 并没有明显相关性。

2.2 REE 归一化处理结果

尾矿库周边地下水北美页岩平均组分归一化的稀土元素配分模式如图 3 所示。尾矿库周边地下水稀土元素采用北美页岩平均含量进行归一化处理。标准化后, $(\text{LREEs})/(\text{HREEs})$ 为 2.56 ~ 47.7, $[La/Yb]_N$ 为 27.0 ~ 506.7 (表 2), 而 $[Er/Nd]_N$ 则为 0.0468 ~ 0.857 (表 2), 则发现总体水样呈现富集 LREEs。这与尾矿库源于白云鄂博矿, 白云鄂博矿属于轻稀土矿相一致。因此, 尾矿

库周边地下水中的稀土主要来源于尾矿库。从稀土元素归一化图上看,尾矿库周边地下水中 La、Ce、Pr、Nd 归一化后呈现一致性,而后面的稀土元素归一化行为后没有呈现一致性。其主要原因一方

面尾矿库周边地下水中的稀土元素源自于尾矿库,另一方面地下水中的稀土元素还受到外界环境的作用(氧化还原环境、吸附-解析形成络合物和胶体作用)^[20~22]。

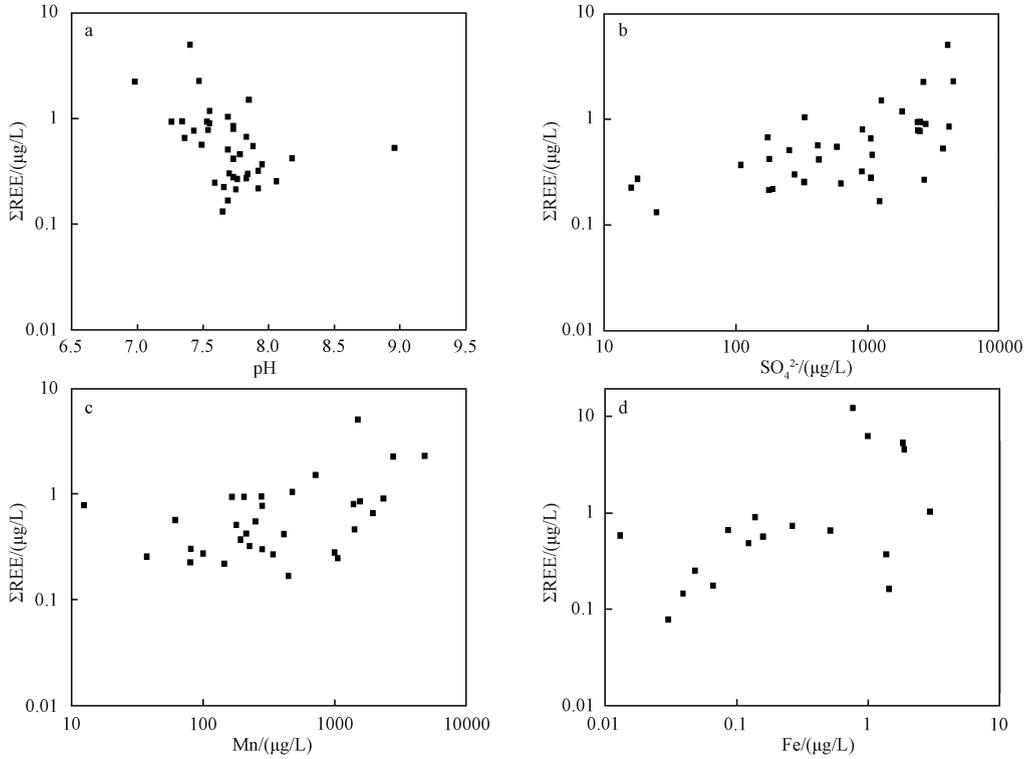


图 2 尾矿库周边地下水中 ΣREE 浓度与 pH (a)、 SO_4^{2-} 浓度 (b)、Mn 浓度 (c)、Fe 浓度 (d) 之间的关系

Fig. 2 Relationships between ΣREE and pH (a), ΣREE and SO_4^{2-} (b), ΣREE and Mn (c), ΣREE and Fe (d) in groundwater surrounding tailings

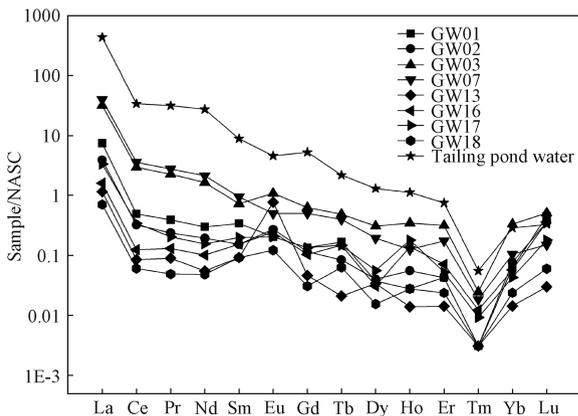


图 3 尾矿库周边地下水北美页岩平均组分归一化的稀土元素配分模式

Fig. 3 NASC average component normalized patterns of REE in groundwater surrounding tailings

2.3 Ce 和 Eu 异常

尾矿库周边地下水中 Ce 和 Eu 异常如图 4、图 5 所示。尾矿库周边地下水中大部分 Ce 具有异常

$$(\delta\text{Ce} = \frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} = \frac{[\text{Ce}]_{\text{NASE}}}{([\text{La}]_{\text{NASE}} \times [\text{Pr}]_{\text{NASE}})^{0.5}} = 0.20 \sim 0.37)$$

(表 2)。从图 4 中看出,研究区地下水样品中 $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$ 。尾矿库周边地下水 Ce/Ce^* 与 Fe、Mn 之间的相关关系没有什么规律(图 4)。所以,稀土尾矿库周边地下水控制 Ce 的负异常的因素比较复杂。Ce 异常受到氧化还原条件、胶体粒子和上层土壤等的影响^[20,21]。研究表明,在氧化环境中 Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} (不溶性的)从而被铁锰的氧化物或氢氧化物吸附,因此被析出形成沉积物^[21,22]。在还

原环境中,被铁锰的氧化物或氢氧化物吸附的 Ce^{4+} (不溶性的) 被还原为 Ce^{3+} 而进入到地下水中。同时该过程中 Fe 也进入地下水中,但 Fe 还

受到其他的影响,因此它们之间的相关性并不明显(图 4c)。与此相同, Mn 与 Ce 之间的相关性也不明显(图 4b)。

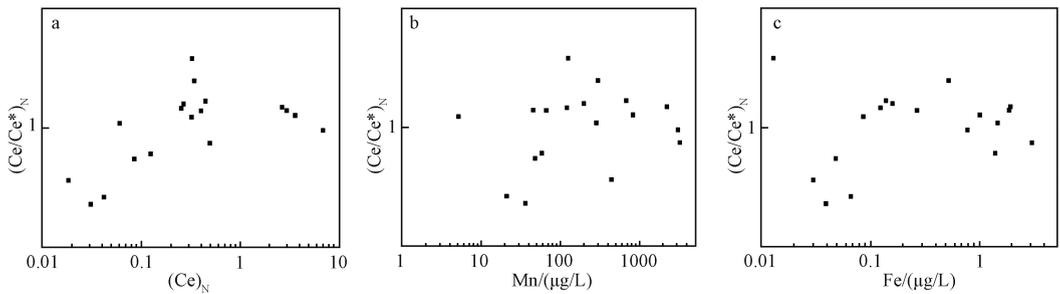


图 4 尾矿库周边地下水中 Ce/Ce^* 与 $[Ce]_{NASE}$ (a)、Mn 浓度 (b) 及 Fe 浓度 (c)

Fig. 4 Relationships between Ce/Ce^* and $[Ce]_{NASC}$ (a), Ce/Ce^* and Mn (b), Ce/Ce^* and Fe (c) in groundwater surrounding tailings

尾矿库周边地下水中绝大部分 Eu 具有正异常 ($\delta Eu = \frac{Eu}{Eu^*} = \frac{[Eu]_{NASE}}{([Sm]_{NASE} \times [Gd]_{NASE})^{0.5}} = 0.84 \sim 13.7$) (表 2)。从图 4a 可以看出,除少数几个点外研究区绝大部分地下水样落在 $Eu/Eu^* > 1$ 。Eu 的异常与 Fe、Mn 之间并没有什么规律性(图 5b 和图 5c)。所以, Eu 的异常反应了地下水中的稀土元素的性质及状态。由于氧化还原电位 (Eh) 未测,则尾矿库周边地下水中 Eu 的异常原因与 Eh 是否有关不明确。而研究表明, Eu 正异常受地下水系统氧化还原条件的影响,还原条件有利于 Eu 的富集。

Eu 在地下水以 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 的形式存在,在还原环境中它能与其他的稀土元素分离。在氧化环境中, Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} , 易溶于水,容易使得地下水 Eu 正异常;在还原环境中, Eu^{2+} 容易发生类质同象置换与 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} , 从而导致地下水中 Eu 负异常^[22-24]。在尾矿库周边地下水中 Eu 正异常,形成因素比较复杂,同时受到氧化还原条件、胶体粒子和上层土壤等的影响^[19,20]。Ce 负异常的原因较为复杂,其主要受到胶体、络合物和氧化还原条件控制,而 Eu 异常主要受到氧化还原条件和一些微生物的吸附及催化氧化作用^[9-12,16-27]。

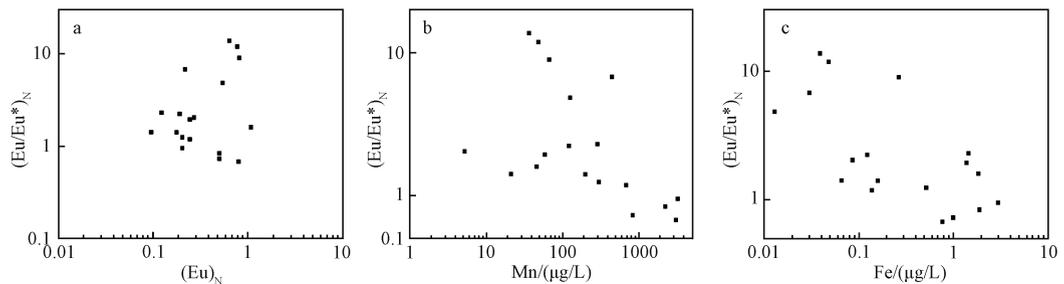


图 5 尾矿库周边地下水中 Eu/Eu^* 与 $[Eu]_{NASE}$ (a)、Mn 浓度 (b) 及 Fe 浓度 (c)

Fig. 5 Relationships between Eu/Eu^* and $[Ce]_{NASC}$ (a), Eu/Eu^* and Mn (b), Eu/Eu^* and Fe (c) in groundwater surrounding tailings

2.4 稀土元素相对含量

水样中各稀土元素的相对含量如图 6 所示 (YR

代表黄河水), 图中纵坐标为稀土元素的相对含量, 明显地反映了稀土元素间的含量关系。从图中还

可以看出,尾矿库周边井点和黄河周边井点的水样中稀土元素的含量呈现相同的规律性,符合白云鄂博稀土矿中稀土元素的配分规律^[28]。如黄河水、对照 1 和对照 2 例外。稀土尾矿库周边地质情况和对照 1、2 为相同的地质结构。因此,尾矿库周边地下水中稀土元素含量和稀土尾矿库内水具有相近的配分,则说明尾矿库周边地下水中的稀土元素主要来源于尾矿库。

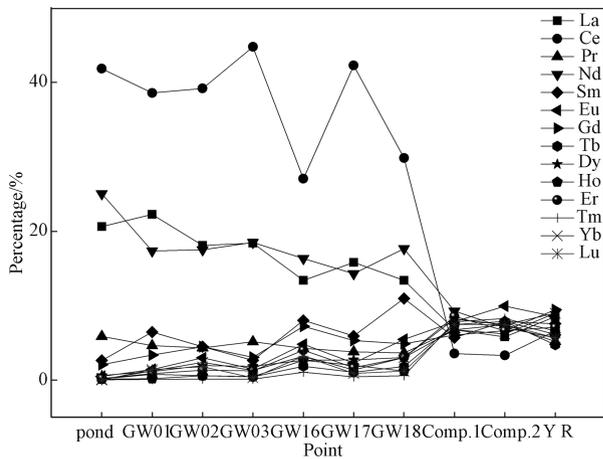


图 6 尾矿库周边地下水中各稀土元素的相对含量

Fig. 6 Relative contents of RE elements in groundwater surrounding tailings

3 结论

尾矿库周边地下水中 ΣREE 质量浓度不高,质量浓度范围 $0.0830 \mu\text{g/L} \sim 12.298 \mu\text{g/L}$,大部分浓度含量在 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 1 \mu\text{g/L}$ 范围内,高于河套平原地下水的 ΣREE 质量浓度,更高于大同盆地地下水的 ΣREE 质量浓度。归一化处理后, $[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{N}}$ 为 $27.0 \sim 506.7$,而 $[\text{Er}/\text{Nd}]_{\text{N}}$ 则为 $0.0468 \sim 0.857$,所有水样呈现 LREEs 富集, HREEs 贫化。在所采的地下水水样中大部分样品呈现 Ce 的负异常和 Eu 的正异常。地下水中 Ce、Eu 异常的机理仍然有待于进一步深入研究,特别是尾矿库周边地下水中稀土元素的存在形态即悬浮颗粒态、胶体颗粒态及溶解态中 Eu 和 Ce 的形式和形态需要深入分析。

参考文献:

- [1] Li R Y, Li Q, Chen S, et al. Distribution of thorium in soils surrounding the rare-earth tailings reservoir in Baotou, China [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299: 1453-1459.
- [2] Li J, Hong M, Yin X Q, et al. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(6): 957-965.
- [3] 温小军, 张大超. 资源开发对稀土矿区耕作层土壤环境及有效态稀土的影响 [J]. 中国矿业, 2012, 21(2): 44-47, 54.
Wen X J, Zhang D C. Effect of resource exploitation on soil environment and rare earth bioavailable fractions in plough layer of mining area [J]. China Mining Magazine, 2012, 21(2): 44-47, 54.
- [4] 滕达, 苏庆平, 顾秋香, 等. 稀土尾矿区 10 种植物对重金属的吸收与富集作用 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(2): 798-799, 804.
Teng D, Su Q P, Gu Q X, et al. Absorption and enrichment of 10 plants to heavy metal in rare earth tailing area [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2009, 37(2): 798-799, 804.
- [5] 郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 等. 内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征 [J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1895-1900.
Guo W, Fu R Y, Zhao R X, et al. Distribution characteristic and current situation of soil rare earth contamination in the Bayan Obo mining area and Baotou tailing reservoir in Inner Mongolia [J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 1895-1900.
- [6] 王禹, 屠显章. 包钢公司尾矿场渗漏水对地下水水质和土壤盐碱化影响的研究 [A]. 彭毓, 汪贻水. 中国实用矿山地质学 (下册) [C]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
Wang Y, Tu X Z. Research on water quality and soil salinization affect subsurface tailings seepage Baotou Steel Company [A]. Peng G, Wang Y S. Practical Chinese mine geology (Volume II) [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [7] 李金霞, 红梅, 殷秀琴. 包钢尾矿坝下风位土壤外源稀土累积及地球化学特征 [J]. 稀土, 2008, 29(6): 57-

- 62.
- Li J X, Hong M, Yin X Q. Accumulation and geochemical characteristics of exogenous rare earths in soil of leeward area of tailings dam of Baotou Iron & Steel (Group) Company [J]. *Chinese Rare Earths*, 2008, 29(6): 57-62.
- [8] 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 H R, Sun L H. 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.
- [9] Tang J, Johannesson K H. Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo sand aquifer, Texas, USA [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1-2): 156-171.
- [10] Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3605-3618.
- [11] Johannesson K H, Farnham I M, Guo C, et al. Rare earth elements fractionation and concentration variation along a groundwater flow path with a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2697-2708.
- [12] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of the available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation in natural waters [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82: 159-186.
- [13] 司万童, 刘娟, 王少卓, 等. 尾矿库渗漏水污染对玉米种子的毒性效应 [J]. *种子*, 2014, 33(12): 19-22.
- Si W T, Liu J, Wang S Z, et al. Toxic effects of exposure to seepage water of tailings on maize seed [J]. *Seed*, 2014, 33(12): 19-22.
- [14] 刘娟, 张雪峰, 司万童, 等. 尾矿库周边地下水对SD大鼠的毒性效应研究 [J]. *环境与科学*, 2014, 37(12): 129-133, 165.
- Liu J, Zhang X F, Si W T, et al. Toxicology study on contaminated groundwater close to a tailing reservoir [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(12): 129-133, 165.
- [15] 王佳慧, 张雪峰, 王建英, 等. 基于综合生物标志物响应指数法的尾矿库污染程度评价研究 [J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(8): 64-69, 74.
- Wang J H, Zhang X F, Wang J Y, et al. Pollution assessment in the tailings using integrated biomarker response index [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37(8): 64-69, 74.
- [16] 郭华明, 张波, 李媛, 等. 内蒙古河套平原高砷地下水中稀土元素含量及分异特征 [J]. *地学前缘*, 2010, 17(6): 59-66.
- Guo H M, Zhang B, Li Y, et al. Concentrations and patterns of rare earth elements in high arsenic groundwaters from the Hetao Plain, Inner Mongolia [J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(6): 059-066.
- [17] 谢先军, 王焰新, 李俊霞, 等. 大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指导意义 [J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2012, 37(2): 381-390.
- Xie X J, Wang Y X, Li J X, et al. Characteristics and Implications of rare earth elements in high arsenic groundwater from the Datong Basin [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2012, 37(2): 381-390.
- [18] Censi P, Cangemi M, Brusca L, et al. The behavior of rare-earth elements, Zr and Hf during biologically-mediated deposition of silica-stromatolites and carbonate-rich microbial mats [J]. *Gondwana Research*, 2015, 27(1): 209-215.
- [19] Bau M, Usui A, Pracejus B, et al. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151(1-4): 293-307.
- [20] Tricca A, Stille P, Steinmann M, et al. 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.
- [21] Braun J J, Viers J, Dupre B, et al. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyom, 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.
- [22] Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron hydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(1):67-77.
- [23] Lee S G, Lee D H, Kim Y, et al. Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: Evidence from fracture-filling calcite [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(1): 135-143.
- [24] Guo H M, Zhang B, Wang G C, 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):117-125.
- [25] Nelson B J, Wood S A, Osiensky J L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1-2): 51-56.
- [26] 徐淑霞,张世敏,王慧琴,等.黄孢原毛平革菌 210 对稀土离子的吸附作用研究[J].*中国稀土学报*,2010, 28(2):225-231.
- Xu S X, Zhang S M, Wang H Q, et al. Adsorption of rare earth ions by phanerochaete chrysosporium 210[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2010, 28(2):225-231.
- [27] 郑春丽,王亚琴,陈敏洁,等.巨大芽孢杆菌与稀土离子的相互作用研究[J].*稀土*, 2016, 37(1): 132-136.
- Zheng C L, Wang Y Q, Chen M J, et al. Interactions between bacillus megaterium and rare earth ions [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(1): 132-136.
- [28] 张臻悦,何正艳,徐志高,等.中国稀土矿稀土配分特征[J].*稀土*, 2016, 37(1): 121-127.
- Zhang Z Y, He Z Y, Xu Z G, et al. Rare earth partitioning characteristics of china rare earth ore [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(1): 121-127.

REE Contents and Characteristics in Groundwater Surrounding the Rare Earth Tailings Reservoirs

ZHAO Zai-wei¹, WANG Jian-ying^{2,3}, WANG Zheng-de¹, ZHENG Chun-li², ZHANG Xue-feng³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. School of Mathematical, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

3. Key Laboratory of Integrated of Bayan Obo Mine-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Study of geochemistry of the 18 groundwater samples surrounding rare earth tailings reservoirs shows that Σ REE content of groundwater surrounding the tailings is 4 times of that in the Hetao Plain and 10 times of in the Datong Basin. After normalization of Σ REE concentration in groundwater according to Northern American Shale Composite (NASC), it is found that in all the 18 water samples light rare earth elements (LREEs) enriched and heavy rare earth (HREEs) depleted; the REE relative percentage in all the water samples around the tailing reservoirs is consistent with the REE distribution in the Bayan Obo rare earth deposits, which is in accordance with the fact that the tailings reservoir derived from the Bayan Obo mine. Most of the mining groundwater samples presented negative anomalies of Ce and positive anomalies of Eu. The abnormal reasons are complex. It is mainly controlled by colloid, complex and redox conditions, and also affected by the adsorption and catalytic oxidation of some microbes.

Key words: rare earth element; tailings; groundwater; anomaly; enrichment