引用格式:郭娟,王晨曦. 稀土元素水文地球化学行为及其在地下水示踪中的研究进展[J]. 延安大学学报(自然科学版),2026,45(3):70-77. [GUO J, WANG C X. Review on hydrogeochemical behavior of rare earth elements and their applications in groundwater tracing[J]. Journal of Yan'an University (Natural Science Edition), 2026, 45(3): 70-77.] **DOI**: 10.13876/J.cnki.ydnse.260054

稀土元素水文地球化学行为及其在地下水示踪中的研究进展

郭　娟*,王晨曦

(延安大学 建筑工程学院,陕西 延安 716000)

摘　要:稀土元素因具有相似的化学性质和系统分馏特征,在地球化学研究应用过程中被广泛应用。文章在系统梳理国内外相关研究成果的基础上,综述了地下水中稀土元素的水文地球化学特征、分配模式及其控制因素,重点总结了岩性、水-岩相互作用、氧化还原环境、络合作用以及胶体与有机质作用等因素对稀土元素迁移与分异行为的影响。同时,归纳了稀土元素在地下水来源的识别、水-岩相互作用过程和地下水混合过程的判别以及地热与深循环地下水系统研究中的应用进展。结果表明,地下水中稀土元素的分布特征能够有效记录水文地球化学过程信息,在地下水水化学演化过程中具有重要研究意义。然而,目前相关研究仍存在赋存形态识别不足、迁移机制定量约束有限以及区域背景数据相对缺乏等问题。在今后的研究中应加强多指标耦合,同时结合热力学模拟与长期观测数据,进一步明确稀土元素在地下水系统中的迁移转化机制及其水文地球化学示踪作用。

关键词:稀土元素;地下水;水-岩相互作用;地球化学示踪;水文地球化学

中图分类号:P641.1　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1004-602X(2026)03-0070-08

稀土元素(Rare Earth Elements,REEs)在元素周期表上指镧系元素以及钇(Y)和钪(Sc)[1]。稀土元素的物理化学性质非常相似,但随着原子序数的增加离子半径逐渐减小,相邻元素会发生分异,最终呈现出规律性的分馏行为[2]。与常量元素相比,稀土元素在水-岩相互作用、氧化还原环境以及矿物界面吸附过程具有较高敏感性,因此在水文地质学中研究物质循环及环境演化方面受到学者的广泛关注[3-4]。稀土元素的早期研究主要集中于海洋系统。1963 年,GOLDBERG 等[5]首次研究了海水中稀土元素的分布特征,并提出了标准化稀土元素模式。此后,大量学者将研究对象扩展至河流、湖泊及地下水等陆相水体中,开展有关稀土元素水化学方面的研究。结果表明,REEs 在识别水体来源、水-岩相互作用以及重建沉积环境方面具有一定意义[6-9]。近十年来,学者对地下水中稀土元素水文地球特征的关注度越来越高。大量研究表明不同地下水系统中稀土元素总量(ΣREE)差异较大。一般来说,地下水系统中ΣREE浓度较低,同时伴随着不同程度的分异特征,导致差异性显著[10-11]。地下水中稀土元素分布特征是多种因素综合控制的结果[12],不仅与含水层岩性有关,还与水化学环境以

收稿日期:2026-04-02

基金项目:陕西省教育厅自然科学项目(22JK0623);陕西省科技厅一般项目(2024JC-YBQN-0105);延安大学博士科研启动项目(YDBK2019-36);省级大学生创新创业项目(S202510719128)

作者简介:郭　娟(1988—),女,讲师,博士,主要从事地下水污染与环境研究。

*通信作者　E-mail:YADX_guojuan@yau.edu.cn

及地下水循环深度、时间等因素相关[13-15]。

尽管地下水中稀土元素地球化学性质相关研究已经取得了一定进展，但仍存在一些不确定性因素。例如，不同水文地质环境中稀土元素分馏机制尚未形成统一认识。稀土元素配分模式是多种地球化学过程叠加的结果，对其机制的解释需要进一步讨论和研究。此外，近年来研究表明胶体及纳米颗粒在稀土元素迁移过程中发挥了重要作用，但相关机制仍有待进一步研究[16]。因此有必要在总结已有研究成果的基础上，对地下水中稀土元素的分布特征、分馏机制以及示踪应用进行系统梳理。基于此，本文系统综述了地下水中稀土元素的分布特征及其地球化学控制机制，重点讨论络合反应、水-岩相互作用及氧化还原条件对稀土元素分馏行为的影响，并总结其在地下水来源识别、水-岩相互作用及地下水系统示踪中的应用进展，同时探讨了目前研究过程中存在的主要问题与未来发展方向，以期为地下水水文地球化学研究提供一定参考。

1　地下水中稀土元素水文地球化学特征

1.1　稀土元素浓度分布特征

地下水中稀土元素总量（ΣREE）一般分布在0.001~10 μg·L^{-1}间，其中主要集中在0.01~1 μg·L^{-1}区间。例如北方沉积盆地地下水中ΣREE通常为0.02~0.6 μg·L^{-1}[10]，在巴西河流和地下水中ΣREE大多分布在0.02~0.5 μg·L^{-1}[17]。因此大多数地下水体系中稀土元素浓度较低，其变化主要受区域地质背景及水文地球化学过程控制。

在沉积盆地砂岩含水层中，由于砂岩主要由石英、长石等矿物胶结形成的，稀土元素含量较低，因此地下水中从原岩中获取的ΣREE相对较低[12]。相比之下，在火山岩或花岗岩地区，岩石中有锆石、独居石、磷钇矿及磷灰石等含稀土矿物，因此地下水中ΣREE往往相对较高。例如，印度Tamilnadu花岗岩含水层地下水中ΣREE可达0.5~2 μg·L^{-1}[13]，这一实例证明含水层矿物组成在很大程度上对地下水稀土元素背景值具有控制作用[14-15]。除了含水层岩性外，人类活动也会影响着地下水中稀土元素的分布。在矿区或煤矿开采区，由于矿物氧化、酸性排水或岩石破碎等作用，地下水中稀土元素浓度会明显升高。例如，在煤矿开采区的地下水中，ΣREE常超过1 μg·L^{-1}，并呈现出明显的空间差异[18]。此外，在部分城市及工业区流域中，工业排放和矿业活动亦可能改变地下水中稀土元素的地球化学背景[19]。

1.2　稀土元素标准化配分模式

稀土元素的配分模式可通过标准化进行判断。目前研究中公认的标准化方法包括球粒陨石（Chondrite）、北美页岩（NASC）、后太古代澳大利亚页岩（PAAS）和上地壳（UCC）[20]。稀土元素进行标准化处理后能够有效消除奥多-哈金斯效应（Oddo-Harkins effect）的影响，从而清晰地反映稀土元素的分馏特征。在地下水中，稀土元素标准化配分模式表现出明显的轻稀土（LREE）与重稀土（HREE）分异，常表现为LREE亏损而HREE相对富集的分异特征[21]。例如，在越南Dong Van岩溶含水层中，地下水稀土元素NASC标准化曲线整体呈右向上上升趋势，即表现为HREE富集；类似特征在印度地下水稀土元素水化学研究中也得到了进一步证实，其大多水样LREE与HREE特征值$(La/Yb)_N$值小于1，表明HREE相对富集[13]。不同水文地质条件地下水稀土元素的配分模式也存在明显差异特征[22]。在部分火山岩地区或矿区地下水中，地下水表现出LREE相对富集的特征[23]。在地热系统中，稀土元素标准化曲线往往趋于平坦，甚至出现局部异常[24]。这些差异表明，地下水中稀土元素的配分模式受多种因素控制。而不同标准化模式对稀土元素的配分模式也会产生略微差别。例如，在采用NASC与UCC进行标准化时，曲线形态会存在细微差别，因此在进行不同研究之间进行比较时要注意标准化基准的一致性。

1.3　Ce与Eu异常特征

在天然水体中，稀土元素主要以三价阳离子（REE^{3+}）的形式存在，而铈（Ce）和铕（Eu）两个金属元素在不同的氧化还原条件下，其离子价态将发生改变，在水体中亏损或富集，形成异常。因此在水文地球化学中，Ce和Eu异常是重要的水岩相互作用示踪剂，表示为Ce/Ce*和Eu/Eu*。其计算方法为相邻稀土元素浓度经标准化后的几何平均值[18]。Ce/Ce*和Eu/Eu*数值的大小可以定量描述元素异常程度，一般情况下，若数值大于1.2时表示Ce、Eu正异常，小于0.8时表示Ce、Eu负异常，在0.8~1.2之间表示无异常。在地下水中，Ce异常可以反映水体氧化还原环境。在氧化条件下，Ce^{3+}易被氧化为难溶的Ce^{4+}，Ce^{4+}水解形成CeO_2或者$Ce(OH)_2$沉淀或者易被铁锰氧化物吸附，从而导致水体中Ce值较低，出现Ce负异常，而沉淀物中则形成Ce正异常。

因此Ce异常可以表征水体环境的氧化还原的特点。例如,在岩溶含水层地下水研究中,Ce/Ce*值多小于1,表明地下水处于氧化环境[12]。相反,在还原条件下Ce氧化作用减弱,Ce/Ce*值通常接近1,Ce无异常。Eu异常主要受围岩矿物的组成和水岩相互作用过程中矿物的溶解和沉淀的影响。在高温环境中,Eu^{3+}被还原为Eu^{2+},并从斜长石等矿物中释放进入水体中,从而形成Eu正异常[25]。值得注意的是Eu异常对低温环境的氧化还原不敏感。因此,Ce与Eu异常能够反映地下水体系中的氧化还原环境,但其解释仍需结合水化学参数、水-岩相互作用以及区域地质背景进行综合分析。

2 稀土元素分馏的控制因素

地下水中稀土元素的分布特征是由络合反应、溶滤作用、矿物表面吸附、氧化还原环境以及胶体迁移等多种机制共同作用的结果[26]。控制地下水中稀土元素水化学特征的典型地球化学过程包括溶滤作用、络合作用、吸附与解吸以及氧化还原等作用,详见增强出版附件1图1。在不同水文地质环境中,各控制因素对稀土元素在地下水中的分布影响程度不同,因此不同条件下稀土元素在水溶液中的浓度和配分模式表现出明显差异。统计近年来研究结果,表明地下水中稀土元素的分馏过程本质上反映了水化学条件变化与围岩之间反应的动态平衡关系(见表1)[27]。

表1 地下水中稀土元素分布与分馏的主要控制因素

控制因素	作用机制	典型地球化学表现	文献
溶滤作用	矿物溶解REE	ΣREE增加	[28]
络合作用	pH控制REE络合与吸附	高pH下碳酸络合增强	[29]
氧化还原作用	Eh控制Ce氧化沉淀	负Ce异常	[27]
吸附与解吸作用	Fe-Mn氧化物表面吸附	HREE吸附	[30]

2.1 溶滤作用

溶滤作用是控制地下水中稀土元素来源和浓度的重要因素之一[31]。前文已讨论了在地下水循环过程中,稀土元素的主要来源是围岩矿物的组成。通过一系列岩石风化、溶滤等作用进入地下水体中,其浓度与矿物组成、风化程度和溶滤时间密切相关[32]。在花岗岩地区,由于其地下水常呈酸性-弱酸性,pH较低,使得富含REE矿物的溶解度增加,同时较低的pH进一步促进了副矿物的溶解,其浓度进一步增加。因此在花岗岩地区地下水中ΣREE浓度较高[33]。在沉积盆地中,在地下水补给-径流-排泄循环过程中,地下水流动路径较长,溶滤作用时间越长,稀土元素含量越高,反映了水-岩相互作用的累积效应。尤其在补给区,降水往往以垂直入渗的形式补给地下水,促进其溶滤过程,而在排泄低速渗流区,则为地下水中稀土元素的吸附与累积提供了环境[34]。

2.2 络合作用

在地下水中,络合作用将三价稀土元素与水体中不同的配位体形成具有不同稳定性的络合物,常见的无机络合配位体包括碳酸根(CO_3^{2-})、碳酸氢根(HCO_3^-)、硫酸根(SO_4^{2-})、氟离子(F^-)以及有机质等[35]。通过与络合配位体作用,稀土元素络合物的溶解度更低,从而改变了其在地下水中的溶解度、迁移能力及配分模式。有研究表明,当地下水在中至碱性(pH>6.5)环境时,稀土元素在水中是以碳酸根络合物的形式存在,含量占比高达90%以上[36]。其原因为当天然水体呈中至碱性时,CO_3^{2-}或HCO_3^-与REE^{3+}形成多种极其稳定的碳酸盐络合物,如$REECO_3^+$和$REE(CO_3)_2^-$等,即使地下水中Cl^-含量较高,由于其与稀土元素作用形成的络合物不稳定,碳酸盐络合物含量仍占主导地位[37]。研究表明,由于HREE络合物的稳定常数较大,性质更稳定,更易存在于水体中,而LREE络合物易被吸附。因此在碳酸盐体系中HREE的迁移能力较强,导致地下水中常出现LREE亏损、HREE富集的配分模式[27]。F^-因其在地下水中的含量较低,因此形成的络合物浓度可不做考虑。当pH值较低时(pH<5),尤其在酸性矿山排水时,其稀土元素络合物主要与SO_4^{2-}络合,与碳酸盐络合物不同的是$LREESO_4^+$络合物的稳定性更高,因此更易形成稳定络合态,提升了LREE的迁移能力,表明了稀土元素络合物的稳定性是控制其水体分布以及配分模式的主要因素。

2.3 吸附与解吸作用

吸附与解吸作用在本文中指的是稀土元素在固相和液相之间的分配过程,直接影响稀土元素在两者之间的分配比例,间接影响稀土元素在地下水分布、迁移和配分模式。地下水含水层中含有铁锰氧化物、黏土矿物以及有机质颗粒等矿物和胶体物质。这些物质表面(特别是黏土矿物)有大量的活性位点和较大的比表面积,稀土元素通过静电吸

附、表面络合、离子交换以及氧化还原等地球化学过程易与上述矿物结合，形成稳定络合物或者胶体结合态，从而影响其在地下水中的分布特征[26, 38]。其中，铁锰氧化物因其反应活性强而受到学者的广泛关注。研究表明，铁锰氧化物表面对稀土元素具有强烈的化学亲和力，使其具有较强的吸附能力。相较于HREE，铁锰氧化物对LREE的吸附作用更强。因此，当地下水与富含铁锰氧化物的沉积物或岩石作用时，LREE更容易被吸附，而HREE则以离子形式存在于地下水中，导致地下水HREE富集。影响稀土元素吸附解吸过程的主要因素有pH、离子强度、有机质含量以及共存离子等，其中pH影响程度最高。当pH较大时（碱性环境），铁锰氧化物表面负电荷增强，迁移性提高，稀土元素更易以络合形式被吸附在矿物表面，从而降低其在水体中的溶解度；相反，在较低pH条件下，矿物表面吸附能力减弱，已吸附的稀土元素发生解吸并重新进入水体，导致地下水中稀土元素浓度升高[39]。值得注意的是，胶体物质在pH发生变化时会发生分散和团聚现象，稀土元素络合物随之发生吸附解吸过程，影响其在水体中含量。因此，矿物表面吸附与解吸过程实质上是通过改变稀土元素在固相与液相之间的分配比例，从而改变地下水中稀土元素的迁移与分馏过程。

2.4　氧化还原作用

稀土元素Ce和Eu在氧化还原环境改变时，其离子价态发生变化，导致稀土元素在地下水体中分布和配分模式发生变化[40]。因此在研究地下水化学特征时，Ce异常可用于指示氧化还原环境。在氧化环境中，Ce^{3+}被氧化为Ce^{4+}，而Ce^{4+}在水体中的溶解度较低，易被铁锰氧化物吸附或沉淀，导致水体中Ce浓度降低，形成负Ce异常。例如在云南思茅沉积盆地中出露的温泉，Ce异常是由于Ce^{3+}被氧化以及形成沉淀引起的。值得注意的是Ce异常主要在低溶解性有机碳（DOC）的条件下出现，如果DOC含量较高，Ce异常现象可能不显著。而Eu异常可作为指示剂定性识别水岩相互作用，尤其是在还原环境中作用更强。在高温条件下或强还原环境中，Eu^{3+}被还原为Eu^{2+}。Eu^{2+}的离子半径与Ca^{2+}、Sr^{2+}相近，Eu^{2+}以类质同象方式进入富钙矿物，如斜长石、碳酸盐岩等，导致地下水体中Eu亏损，这一情况常见于地热系统和地下水深循环系统中[41]。此外，铁锰氧化物的稳定性与氧化还原环境有关。当地下水氧化还原环境变化时，将间接导致稀土元素发生吸附与解吸作用。例如，还原环境中，铁锰氧化物被还原成Fe^{2+}和Mn^{2+}，使原本吸附在其表面的稀土元素重新进入水体中，从而改变了地下水中稀土元素的浓度及配分模式[42]。

3　稀土元素在地下水研究中的应用

3.1　水—岩作用过程示踪

稀土元素在地下水中的分布和配分模式可以反映地下水水岩相互作用过程[43]。地下水流经的围岩不同，地下水中稀土元素的组成及分馏过程不同。在地下水与围岩相互作用时，围岩中的稀土元素进入水体，此时地下水中稀土元素的分布特征以原岩的特征为主。随后经历络合、吸附、解吸以及沉淀等一系列反应，稀土元素在水体中会呈现出不同程度的分馏特征。因此，稀土元素对研究地下水补给来源以及水-岩相互作用过程具有重要意义[44]。在岩溶含水层系统中，补给区地下水稀土元素的分布特征与降水相似，而在深部径流区则出现明显分馏特征，表现为LREE富集[45]。这一变化说明在不同水岩作用阶段、不同深度时，地下水稀土元素分布特征可以反映地下水化学演化阶段。ZHAN等[46]在分析华北平原地下水稀土元素的水化学特征时，发现随着径流路径的增加，ΣREE逐渐增加，表明长期水-岩相互作用是地下水体获取稀土元素的重要补给来源。此外，地下水中稀土元素的异常特征还能够反映特定的水-岩相互作用过程。例如，在斜长石溶滤过程中，地下水中常出现正Eu异常；而在氧化环境中，则往往表现为负Ce异常。这些异常特征为识别地下水系统中的矿物溶解、沉淀及氧化还原反应提供了重要依据。

3.2　地下水混合过程识别

地下水是不同来源水体经多种水岩作用混合作用后的复杂结果，其反映了不同水体水化学综合信息。传统水化学指标（常量元素、同位素等）在识别地下水水体混合过程时易受到蒸发或浓缩或矿物溶滤等因素的干扰，而稀土元素由于具有相对稳定的分馏模式，在识别地下水混合过程方面具有一定优势。当两种不同来源的地下水发生混合时，其稀土元素分布模式通常呈现明显的过渡特征。例如，在岩溶含水层中，降水补给浅层地下水，其稀土元素配分模式表现为LREE富集，而经历深部循环的地下水，稀土元素的标准曲线表现为相对平坦或

配分模式表现为HREE富集。当浅层和深层地下水发生混合时,地下水的标准化稀土元素曲线通常表现为介于两者之间的过渡形态[12]。因此REE还可用于确定不同含水层之间的水力联系。例如,在华北平原地区采集了不同深度的地下水,通过分析REE的地球化学特征和计算,得到了浅层地下水的补给来源约40%来源于深层地下水[46],进一步明确了稀土元素不仅可以定性分析,还可以定量计算地下水的补给来源。CHOLET等[47]在研究法国岩溶含水层暴雨径流过程中发现,在暴雨期间地下水中稀土元素浓度及其配分模式发生了明显变化,表明降水在快速补给地下水的过程中,同时也改变了原有地下水中稀土元素的配分模式,通过计算,与实际情况吻合,进一步证明了REE确定补给来源方法的可靠性。

3.3 地热与深循环地下水系统研究

地热系统中,地热流体中稀土元素浓度通常高于普通地下水的含量,其ΣREE含量可达到数$\mu g \cdot L^{-1}$甚至更高。与常温地下水环境不同,深层地热流体具有高温、高压以及复杂流体组分的特点。在深层地热系统中,稀土元素以络合作用为主,其络合形态随着pH、温度和氯离子浓度的变化而变化。研究结果表明,热液中Cl^-络合物、SO_4^{2-}络合物以及羟基络合物的含量显著上升[48],且HREE络合能力也得到显著提高,在热液中表现为LREE富集。该结论在腾冲地热区地下水稀土元素水化学特征的研究中也得到了印证[14]。在不同温度下,地热水的稀土元素分布模式存在明显差异。高温热水通常表现出较为平坦的标准化曲线,而低温热水则以富集LREE为特征。在深部地下水循环系统,稀土元素的浓度与热液环境中富含的铁铝矿物有关,而配分模式还可揭示地下水循环深度及其水-岩作用时间尺度。例如波罗的海盾深部裂隙的地下水中,随着含水层深度的增加,稀土元素的地球化学特征发生极大的差异性。由于地下水体的来源有海水、冰川水以及卤水等,其浓度变化达到数个数量级。稀土元素的配分模式也发生变化,分别表现为HREE富集、亏损以及平坦,说明REE是由多过程共同控制的结果[49]。因此,在地热系统及深循环地下水研究中,稀土元素不仅能够反映水-岩相互作用过程,还能够识别深部流体来源及地下水循环,这为后续相关的地球化学过程研究提供了重要的证据。

为更直观地展示REE在不同地下水环境中的分馏模式与异常特征,表2汇总了岩溶含水层、火山岩/花岗岩区、沉积盆地以及地热/深循环系统等典型区域下的主要地球化学表现以及控制因素。

表2 不同类型含水层/地下水系统中稀土元素的典型配分模式及异常特征

地下水系统类型	典型配分模式	Ce异常	Eu异常	主要控制因素	文献
岩溶含水层	HREE富集,LREE亏损	负Ce异常常见(氧化环境)	Eu异常通常不显著	碳酸根络合作用,氧化还原条件	[12]
火山岩/花岗岩区	LREE相对富集或平坦型	Ce异常多变	局部可出现正Eu异常(斜长石溶解)	含稀土矿物风化,水-岩反应强度	[13]
沉积盆地(砂岩)	总体ΣREE低,模式相对平坦或轻微HREE富集	多为负Ce异常	无明显Eu异常	Fe-Mn氧化物吸附,滞留时间长	[10]
地热/深循环系统	高温下趋于平坦,低温热水可呈LREE富集;深部可呈HREE富集	Ce异常减弱或消失	正Eu异常常见(高温还原条件)	高温络合作用(Cl^-、SO_4^{2-}),循环深度	[49]

4 结论与展望

4.1 结论

稀土元素因其化学性质的稳定性和分馏特征,在地下水系统中具有良好的地球化学指示意义。稀土元素浓度多在$ng \cdot L^{-1}$至$\mu g \cdot L^{-1}$量级,其标准化及Ce、Eu异常可反映氧化还原环境以及矿物溶滤程度。稀土元素的迁移与配分模式主要受水-岩相互作用控制,并与含水层岩性、pH、氧化还原环境及配位体类型相关,碳酸络合、铁锰氧化物吸附及胶体作用对稀土元素的分布和配分模式也具有一定控制作用。稀土元素可用于识别补给来源、水-岩相互作用强度及水体混合过程,在岩溶含水层和地热系统中也能反映循环深度及深部流体参与。然而,赋存形态不明、胶体贡献难辨别以及区域背景数据库缺乏对稀土元素在地下水中的示踪作用仍有一定的限制。

4.2 展望

目前稀土元素在地下水的研究中已取得显著进展,但其在应用方面仍存在一些挑战。具体来说主要包括几个方面:1)稀土元素的赋存形态仍不明确。稀土元素在水体中常以离子和络合物形态存

在，且浓度较低。常规0.45 μm滤膜难以区分溶解态和胶体态，因此存在过滤不完全的情况，这会导致稀土元素的测试数据存在系统误差。因此在后续的研究中要结合超滤、电子显微分析等分析方法，提高稀土元素的精度。2）稀土元素分馏机制解释困难。地下水中稀土元素迁移过程受络合、吸附、解吸、氧化还原以及沉淀、溶解、水岩相互作用多过程控制。稀土元素的配分模式要从多过程中分离出单一过程的贡献较为困难。因此在今后的研究中可将稳定同位素与REE进行联用，有效约束单一过程，从而提高对过程识别的可靠性。3）热力学数据与络合模型仍不完善。目前稀土元素络合物的计算主要依赖于Phreeqc软件进行计算，同时依赖于准确的稳定常数。但是在高温高压复杂情况下，缺少REE络合物热力学数据，导致计算不准确。今后可开展高温高压条件下REE络合物稳定常数的测定实验，建立热力学数据库，更好地解决地热系统和深部裂隙水的研究需求。4）人为稀土输入的环境评估不足。人类活动已向地下水系统输入了大量的REE，如医学造影剂及稀土开采导致地下水中Gd浓度升高，正Gd异常已在城市河流与地下水中发现[50]。在今后的研究中要多关注人为稀土输入及迁移性质，评估潜在环境影响。

未来应加强稀土元素与稳定同位素及微量元素指标的联合应用，结合热力学模拟与现场观测，系统揭示地下水中稀土迁移转化机制，提高其水文地球化学解释能力。

特别提醒：本文的附件材料见知网增强出版附件。

参考文献：

[1]CONSANI S, CUTRONEO L, CARBONE C, et al. Baseline of distribution and origin of Rare Earth Elements in marine sediment of the coastal area of the Eastern Gulf of Tigullio (Ligurian Sea, North-West Italy)[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 155: 111145.

[2]WANG Z H, HONG J, LIN X, et al. Concentration and distribution patterns of rare earth elements (REEs) in stream sediments of Pakistan[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2024, 258: 107386.

[3]WANG P, ZHANG W, ZHU Y C, et al. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and formation mechanism during groundwater recharge: A case study in the Hutuo River alluvial-pluvial fan, North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2024, 915: 170159.

[4]PENG X X, WANG M X, ZHANG J L. Emerging frontiers in rare-earth element chemical biology[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 519: 216096.

[5]GOLDBERG E D, KOIDE M, SCHMITT R A, et al. Rare-Earth distributions in the marine environment[J]. Journal of Geophysical Research, 1963, 68(14): 4209-4217.

[6]MING X X, LI X F, ZHANG Q Y, et al. Provenance, chemical weathering, and sedimentary environment of the aquifer sediments: Implication for arsenic enrichment in groundwater[J]. Catena, 2024, 239: 107915.

[7]LIU H Y, GUO H M, POURRET O, et al. Anthropogenic impact of rare earth elements on groundwater and surface water in the watershed of the largest freshwater lake in China[J]. Science of the Total Environment, 2024, 949: 175063.

[8]DI J, DING X. Complexation of REE in hydrothermal fluids and its significance on REE mineralization[J]. Minerals, 2024, 14(6): 531.

[9]WILKIN R T, LEE T R, LUDWIG R D, et al. Rare-earth elements as natural tracers for *in situ* remediation of groundwater[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(2): 1251-1259.

[10]LIU F X, WANG G C, LI B, et al. Rare earth element behaviors of groundwater in overlying aquifers under the influence of coal mining in northern Ordos Basin, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(9): 13284-13301.

[11]KACZOR-KURZAWA D, WYSOCKA I, CHUCHRO M. The behavior of the rare earth elements and yttrium in groundwaters of the Holy Cross Mountains, SE Poland[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2024, 263: 107493.

[12]TRAN D A, GOEPPERT N, GOLDSCHEIDER N. Use of major ion chemistry and trace and rare earth elements to characterize hydraulic relations, mixing processes and water-rock interaction in the Dong Van karst aquifer system, Northern Vietnam[J]. Hydrogeology Journal, 2023, 31(7): 1735-1753.

[13]VINNARASI F, SRINIVASAMOORTHY K, SARAVANAN K, et al. Rare earth elements geochemistry of groundwater from Shanmuganadhi, Tamilnadu, India: Chemical weathering implications using geochemical mass-balance calculations[J]. Geochemistry, 2020, 80(4): 125668.

[14]WANG M M, ZHOU X, LIU Y, et al. Major, trace and rare earth elements geochemistry of geothermal waters from the Rehai high-temperature geothermal field in Tengchong of China[J]. Applied Geochemistry, 2020, 119: 104639.

[15]SHOEDARTO R M, TADA Y, KASHIWAYA K, et al. Advanced characterization of hydrothermal flows within recharge and discharge areas using rare earth elements, proved through a case study of two-phase reservoir geothermal

field, in Southern Bandung, West *Java*, Indonesia [J]. Geothermics, 2022, 105: 102507.

[16]TADAYON Y, VANTELON D, GIGAULT J, et al. Rare earth elements interaction with iron-organic matter colloids as a control of the REE environmental dissemination [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 655: 70-79.

[17]MORTATTI B C, ENZWEILER J. Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil) [J]. Applied Geochemistry, 2019, 111: 104461.

[18]QIAN Y H, ZHENG L G, JIANG C L, et al. Environmental geochemical characteristics of rare-earth elements in surface waters in the Huainan coal mining area, Anhui Province, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2022, 44(10): 3527-3539.

[19]LIU Y X, WU Q X, JIA H P, et al. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: Their spatial distributions and tracing application[J]. Chemosphere, 2022, 300: 134534.

[20]POURMAND A, DAUPHAS N, IRELAND T J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances [J]. Chemical Geology, 2012, 291: 38-54.

[21]KATSANOU K, SIAVALAS G, PANAGOPOULOS G, et al. Rare earth element patterns in a rapidly changing karst environment [J]. Applied Geochemistry, 2022, 146: 105462.

[22]陈松, 桂和荣, 孙林华, 等. 灰岩含水层中稀土元素在地下水与围岩间的分异: 以皖北任楼煤矿太原组灰岩含水层为例[J]. 现代地质, 2011, 25(4): 802-807+818.

[23]HATIPOĞLU TEMIZEL E, GÜLTEKIN F, FıRAT ERSOY A, et al. Geochemistry of rare earth and trace elements in springs and surface water in the Havza (Samsun) area, NE Turkey[J]. Environmental Earth Sciences, 2023, 82(21): 511.

[24]WU Y Q, ZHOU X, WANG M M, et al. Comparison of hydrogeological characteristics and genesis of the Xiaguan Hot Spring and the Butterfly Spring in Yunnan of China[J]. Journal of Hydrology, 2021, 593: 125922.

[25]韦春婉, 许成, 付伟, 等. 稀土元素在岩浆和水热系统的实验岩石学和地球化学研究进展[J]. 岩石学报, 2022, 38(2): 455-471.

[26]LI M Y H, KWONG H T, WILLIAMS-JONES A E, et al. The thermodynamics of rare earth element liberation, mobilization and supergene enrichment during groundwater-regolith interaction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 330: 258-277.

[27]LIU H Y, GUO H M, POURRET O, et al. Role of manganese oxyhydroxides in the transport of rare earth elements along a groundwater flow path [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(13): 2263.

[28]NOACK C W, DZOMBAK D A, KARAMALIDIS A K. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8): 4317-4326.

[29]LARSEN W, LIU X M, RIVEROS-IREGUI D A. Rare earth element behavior in springs and streams on a basaltic island: San Cristóbal, Galápagos[J]. Applied Geochemistry, 2021, 131: 105004.

[30]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示意义[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, 37(2): 381-390.

[31]LI B, KONG Q M, WANG G C, et al. Controls on the behaviors of rare earth elements in acidic and alkaline thermal springs [J]. Applied Geochemistry, 2022, 143: 105379.

[32]刘海燕. 华北平原典型区地下水稀土元素的分布特征及其与铁、锰络合反应的模拟研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.

[33]LI S, ZHANG J, WANG H F, et al. Geochemical characteristics of dolomitic phosphorite containing rare earth elements and its weathered ore[J]. Minerals, 2019, 9(7): 416.

[34]DOU J Z, WANG C Y, XING Y L, et al. Redistribution of REE in granitic bedrocks during incipient weathering: Insights into the role of groundwater in the formation of regolith-hosted REE deposit[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2023, 178(10): 69.

[35]张晓博, 郭清海, 张梦昭, 等. 碳酸盐岩热储中稀土元素的地球化学行为及其指示意义: 以施甸地热系统为例[J]. 地球科学, 2023, 48(3): 908-922.

[36]黄龙, 范宏瑞, 杨奎锋, 等. 碳酸岩型矿床重稀土元素富集机制[J]. 岩石学报, 2025, 41(7): 2279-2290.

[37]王慧群, 胡斌, 滕彦国, 等. 拉林河流域地下水中稀土元素质量浓度及分异特征[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2021, 19(1): 158-167.

[38]GUO H M, LIU H Y, POURRET O, et al. Hydrogeochemical and health implications of rare earth elements in groundwater: A review [J]. Journal of Hydrology, 2025, 652: 132704.

[39]INGUAGGIATO C, CENSI P, ZUDDAS P, et al. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) [J]. Chemical Geology, 2015, 417:

125-133.

[40]樊连杰,邹胜章,解庆林,等. 云南鹤庆盆地岩溶地下水稀土元素地球化学特征[J]. 中国稀土学报,2021,39(5):805-815.

[41]ZHANG H C,ZHANG W X,CHANG F Q,et al. Geochemical fractionation of rare earth elements in lacustrine deposits from Qaidam Basin[J]. Science in China Series D:Earth Sciences,2009,52(11):1703-1713.

[42]HAN G L, YANG K H, ZENG J. Distribution and fractionation of rare earth elements in suspended sediment of the Zhujiang River,Southwest China[J]. Journal of Soils and Sediments,2021,21(8):2981-2993.

[43]LIU H Y, GUO H M, POURRET O, et al. Geochemical signatures of rare earth elements and yttrium exploited by acid solution mining around an ion-adsorption type deposit: Role of source control and potential for recovery[J]. Science of the Total Environment,2022,804:150241.

[44]OMONONA O V, OKOGBUE C O. Geochemistry of rare earth elements in groundwater from different aquifers in the Gboko area, central Benue Trough, Nigeria[J]. Environmental Earth Sciences,2016,76(1):18.

[45]LIU H Y, GUO H M, XING L N, et al. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the North China Plain[J]. Journal of Asian Earth Sciences,2016,117:33-51.

[46]ZHAN Y H,GUO H M,XING L N. Characteristics of rare earth elements in groundwaters along the flow path in the North China Plain[J]. Procedia Earth and Planetary Science,2013,7:940-943.

[47]CHOLET C, STEINMANN M, CHARLIER J B, et al. Characterizing fluxes of trace metals related to dissolved and suspended matter during a storm event: Application to a karst aquifer using trace metals and rare earth elements as provenance indicators[J]. Hydrogeology Journal,2019,27(1):305-319.

[48]LOTTERMOSER B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. Ore Geology Reviews,1992,7(1):25-41.

[49]ALAKANGAS L J, MATHURIN F A, ÅSTRÖM M E. Diverse fractionation patterns of Rare Earth Elements in deep fracture groundwater in the Baltic Shield-Progress from utilisation of Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) at the Äspö Hard Rock Laboratory[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2020,269:15-38.

[50]ATINKPAHOUN C N H,PONS M N,LOUIS P,et al. Rare earth elements (REE) in the urban wastewater of Cotonou (Benin,West Africa)[J]. Chemosphere,2020,251:126398.

[责任编辑　张　香]

Review on hydrogeochemical behavior of rare earth elements and their applications in groundwater tracing

GUO Juan*, WANG Chenxi

(School of Architecture and Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Due to their similar chemical properties and systematic fractionation characteristics, rare earth elements (REEs) have been widely applied in geochemical research. Based on a systematic review of domestic and international studies, this paper summarizes the hydrogeochemical features, distribution patterns, and controlling factors of REEs in groundwater, with particular emphasis on the influences of lithology, water-rock interactions, redox conditions, complexation, and colloidal and organic matter processes on REE transport and fractionation. It also reviews recent advances in using REEs for identifying groundwater sources, distinguishing water-rock interaction processes and groundwater mixing, as well as studying geothermal and deep-circulation groundwater systems. The results indicate that the distribution patterns of REEs in groundwater effectively record hydrogeochemical processes and hold significant implications for understanding groundwater chemical evolution. However, current research still faces challenges such as insufficient identification of REE speciation, limited quantitative constraints on transport mechanisms, and relatively scarce regional background data. Future studies should strengthen multi-indicator integration, combine thermodynamic modeling with long-term monitoring data, and further clarify the migration and transformation mechanisms of REEs in groundwater systems and their role as hydrogeochemical tracers.

Key words: Rare earth elements; groundwater; water-rock interaction; geochemical tracing; hydrogeochemistry