



广东丰顺汤坑地热田热水中稀土元素特征及其影响因素

李义曼^{1,2,3)}, 陈凯⁴⁾, 天娇^{1,5)}, 程远志^{1,2)}, 罗霖⁶⁾, 庞忠和^{1,2,3)}

- 1) 中国科学院地质与地球物理研究所页岩气与地质工程重点实验室, 北京, 100029;
- 2) 中国科学院地球科学研究所, 北京, 100029; 3) 中国科学院大学, 北京, 100049;
- 4) 中国矿业大学(北京), 北京, 100083; 5) 中国地震局地震预测研究所, 北京, 100036;
- 6) 国家电投集团科学技术研究院有限公司, 北京, 102209

内容提要:华南火成岩地区发育多期次的花岗岩及丰富的地热资源,二者关系密切。目前关于该区岩石的 REE 分异特征及其富集机理研究较多,但对地热水中 REE 的特征及其影响因素等研究较少。笔者以广东丰顺汤坑地热田为例,分析了地热水稀土元素的特征并且与浅层地下水和榕江河水进行对比,探讨其赋存特征以及影响因素。结果表明:该区地热水较榕江河水 and 浅层地下水稀土元素含量偏低,具有 MREE 富集的 Eu 正异常、Ce 负异常的 REE 配分模式,这是碱性水溶解硅酸盐矿物的结果。水的 REE 含量与 pH 值呈正相关关系,且其赋存形式受 pH 值影响较大。碱性地热水中 REE 以络合物 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 LnCO_3^+ 形式为主,中性的榕江河水则以络合物 LnCO_3^+ 为主,而偏酸性的浅层地下水 REE 以 Ln^{3+} 为主,含一定量的 LnSO_4^+ 。

关键词:广东丰顺汤坑地热田; 稀土元素; Eu 正异常; 花岗岩; 华南火成岩

稀土元素 (Rare Earth Elements, REE) 是镧系元素及与之密切相关的钇 (Y) 和铈 (Sc), 共 17 种元素。按照性质,可进一步分为轻稀土元素 (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Pm)、中稀土元素 (MREE: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) 和重稀土元素 (HREE: Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)。因其特殊性,常被用于开展岩浆熔融过程、地幔演变规律、地层沉积演化机制和风化过程等方面的研究,主要来源包括碳酸盐岩和碱性火成岩 (袁建飞等, 2013; 刘海燕, 2018; Verplanck et al., 2014)。地下水中 REE 的研究始于 20 世纪 80 年代,其主要来源是岩石矿物的风化或者溶解,含量与地下水流经的岩石和土壤的性质密切相关。目前主要应用于水—岩相互作用过程、混合过程、氧化还原环境的示踪以及生态环境影响危害分析 (符颖和季宏兵, 2014; Smith and Liu, 2018; Vinnarasia et al., 2020; 王旭影和姜在兴, 2021)。

对于地表水系统,REE 的分异主要受控于 2 种机制,包括①pH 导致的水溶态有机或厌氧络合物稳定性的变化和②HREE 在低 pH 条件下优先吸附到

Fe 或 Mn 的氢氧化物上 (Larsen et al., 2021)。此外,温度对 REE 分异有显著影响, Eu 和 Ce 异常与其在围岩中的丰度、混合作用和水—岩相互作用过程产生的分异有关 (Fiket et al., 2015; Temizel et al., 2020)。腾冲地区地热水的 REE 及存在的 Eu 异常主要受控于围岩特征, Ce 异常则与其氧化过程或 Fe 的氢氧化物沉淀吸附作用有关, pH 控制着 REE 无机形态的分布 (Wang Mengmeng et al., 2020)。总的来说,水体中 REE 含量及特征主要受控于不同 pH 和温度条件下与围岩或上覆盖层的水—岩相互作用和 Fe、Mn 等氢氧化物的吸附—解析作用。

华南火成岩地区发育多期次的花岗岩以及丰富的地热资源,花岗岩及其风化壳中 REE 含量较高。已有的研究主要集中于岩石中的 REE 分异特征及其富集机理分析,如华南某稀土矿受控于包气带含稀土元素矿物的淋滤作用和饱水带高 pH、相对稳定环境 REE 离子的吸附作用 (包志伟, 1992; 陈志橙等, 1994; 吴梅贤等, 2003; Huang Jian et al., 2021)。

注:本文为国家重点研发计划课题(编号:2019YFC0604901)和自然科学基金重点资助项目(编号:42072328)的成果。

收稿日期:2021-10-09; 改回日期:2022-03-03; 网络首发:2022-03-20; 责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.03.105

作者简介:李义曼,女,1985年生,博士,副研究员,主要从事水—岩相互作用研究; Email:liyiman@mail.iggcas.ac.cn。通讯作者:庞忠和,男,1961年生,博士,研究员,主要从事水循环、水—岩相互作用和热储耦合模拟研究; Email:z.pang@mail.iggcas.ac.cn。

但对循环且赋存于其中的地热水的 REE 含量、分异特征及形成机理研究较少。笔者以我国第一座中低温地热电站发源地丰顺汤坑地热田为研究区,利用水化学和地球化学模拟方法,探讨了该区不同水体特别是地热水 REE 的特征、来源、无机形态络合物存在形式及其指示意义。

1 丰顺汤坑地热田地质背景

丰顺汤坑地热田位于广东省梅州市南端(图 1a)。地处东经 115°30′~116°41′、北纬 23°36′~24°13′。丰顺县城汤坑镇,西与汤西镇以榕江北河为界。区内主要发育莲花山脉、释迦崇山脉、凤凰山脉和韩山山脉。

区内仅出露侏罗系、第四系和燕山期花岗岩和玄武岩。第四系沉积物主要分布于榕江及其支流两岸,以河流冲积层为主(图 1b,c);侏罗系广泛分布,

由酸性—中性熔岩、火山碎屑岩及少量沉积岩夹层构成,总厚度大于 3358 m,喷发不整合于下侏罗统之上(李馥锴,2017)。

此外,研究区自燕山早期以来,岩浆多次喷发和侵入,形成了遍及全区的侵入岩和喷出岩。在燕山期表现为中酸性岩浆岩的先喷发、后侵入,形成了中侏罗世火山岩夹层、晚侏罗世兜岭群火山岩系以及燕山晚期各次侵入体(李馥锴,2017)。在喜山期表现为基性岩浆的先侵入、后侵入—溢出,形成了基岩性的小岩株、岩筒。

区内断裂以 NE 向为主,EW 向、NW 向次之(图 1b)。与之密切相关的深、大断裂包括北东向的莲花山深断裂带、东西向的佛冈—丰良深断裂带和北西向的兴宁—汕头大断裂(罗霖,2020)。由于强烈挤压,使区内花岗岩体遭到强烈的片理化糜棱岩化,岩体破碎,节理发育。

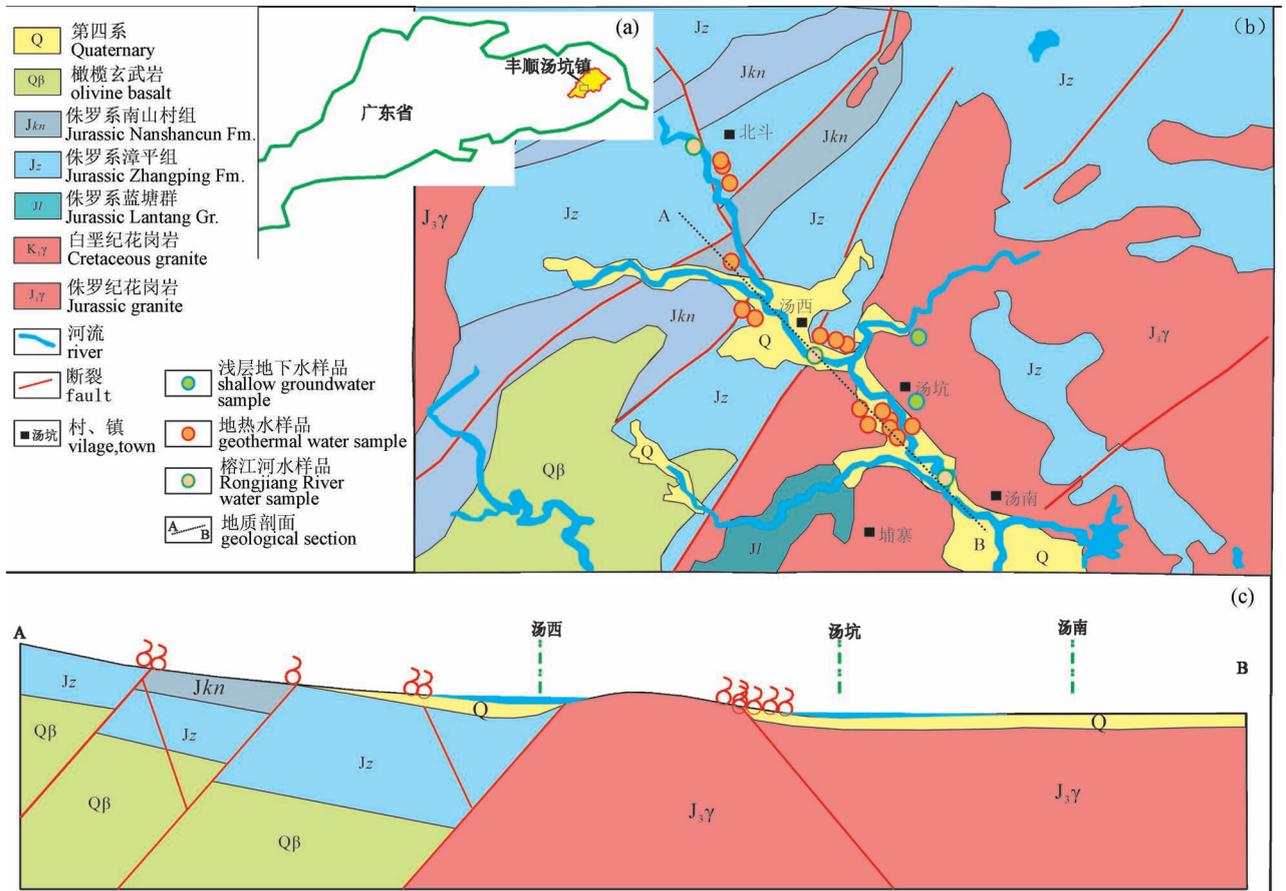


图 1 广东丰顺汤坑地热田地热地质图:(a) 研究区位置;(b) 汤坑地区地热地质及采样点分布示意图;(c) NW—SE 方向剖面示意图

Fig. 1 Geological settings of Tangkeng geothermal field, Fengshun County, Guangdong province: (a) location of the study area; (b) geological settings and sampling locations; (c) cross section of NW—SE direction

2 地热水采样与分析测试

本次采样集中于丰顺汤坑地热田,包括汤坑镇的邓屋、石桥和汤湖等地热显示区、汤西镇的石湖、石江等地热区以及北斗镇的苏山村地热显示区。共采集地热水17组(其中15组来自于地热井,2组来自于温泉)、浅层地下水2组和地表河水3组。采样点如图1所示,地热水采样温度为35~94℃,平均为63.8℃;地表水采自于研究区内的榕江河流上游、中游和下游;浅层地下水采自汤坑镇东秀村的冷泉和大铜盘村的民用井。

所有水样均用高密度聚乙烯塑料瓶(HDPE)采集,采集前用待采集水样反复清洗3次。对于井水,水样采集之前开泵连续抽水至少20 min,待电导率、pH、温度等水化学指标稳定后开始采集和测试。现场测定水样的pH值、温度、电导率、氧化还原电位、硫化物含量和亚铁离子含量。用于稀土元素分析的样品先用0.45 μm滤膜过滤,然后装入HDPE样品瓶中,加入6 N超纯HNO₃溶液,使得水样pH值<2,密封保存。水样在采回后即刻送往核工业北京地质研究所分析测试中心进行微量元素和稀土元素检测,采用的分析方法是电感耦合等离子体发射光

谱法和电感耦合等离子体质谱法,仪器为等离子体发射光谱仪(5300 DV)和等离子体质谱仪(NexION300D),分析精度为±0.5%,检出限为2 ng/L。同时,还按要求采集了阴阳离子、氢氧同位素和其他同位素的样品进行分析测试。

3 分析结果

3.1 不同水体稀土元素含量

各类水样的稀土元素含量详见表1。为了计算和评价方便,对于含量低于检出限(2 ng/L)的数据,笔者分析时均将其设置为1 ng/L。地热水的稀土元素含量特征如图2所示,总稀土元素浓度ΣREE为20~204 ng/L,平均值为73 ng/L,其中Eu含量相对其他元素含量较高。LREE、MREE和HREE的平均值分别为18 ng/L、40 ng/L和15 ng/L,MREE较LREE和HREE更富集,HREE含量最低。榕江河水的ΣREE的范围为131~264 ng/L,平均值为183 ng/L,其中La和Eu含量相对较高。来自冷泉和民井的浅层地下水的ΣREE分别64 ng/L和275 ng/L,其中La、Ce、Nd和Eu的含量较其他元素均高。二者同属于浅层地下水,但差异显著,其中采自民井的地下水距离榕江更近,其浓度值与榕江

表1 广东丰顺汤坑地区不同水体稀土元素含量统计表(单位:ng/L)

Table 1 REE concentration of various water in Tangkeng area, Fengshun, Guangdong (unit: ng/L)

样品编号	样品类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	
TK01	井水	2	2	-	-	-	26	4	-	7	-	3	-	8	-	52	
TK02		5	10	-	8	-	23	4	-	9	2	4	-	8	-	73	
TK03		4	9	-	8	-	25	6	2	21	5	18	3	15	3	119	
TK04		5	4	-	4	-	24	-	-	0	-	3	-	3	-	43	
TK05		2	4	-	-	-	28	-	-	2	-	2	-	2	-	40	
TK14		5	4	-	2	-	47	2	-	3	-	-	-	-	-	63	
TK28		2	-	-	3	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	9	
TK30		15	28	2	13	-	33	4	-	5	-	4	-	3	-	107	
TK25		5	6	-	5	3	43	4	-	9	3	4	-	4	-	86	
TK26		8	14	2	7	-	53	7	3	31	8	28	5	32	5	203	
TK12		18	14	4	16	5	65	6	-	9	2	7	-	7	2	155	
TK13		3	2	-	-	-	31	-	-	-	-	-	-	-	-	36	
TK20		5	4	-	3	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	28	
TK21		-	-	-	-	-	13	-	-	-	-	-	-	-	-	13	
TK17		5	7	-	2	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	25	
TK16		温泉	4	5	-	4	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	24
TK15			3	-	-	-	-	42	-	-	-	-	-	-	-	-	45
TK29	冷泉	8	4	3	18	2	9	6	-	5	-	2	-	3	-	60	
TK27	冷水井	43	45	9	38	11	53	10	3	18	5	16	3	17	4	275	
TK33	榕江河水	71	31	14	57	11	41	16	2	8	-	6	-	4	-	261	
TK34		24	18	5	16	2	50	2	-	3	-	3	-	4	-	127	
TK35		24	17	5	21	3	43	6	-	8	-	10	-	11	3	151	

注:“-”表示低于检测限。

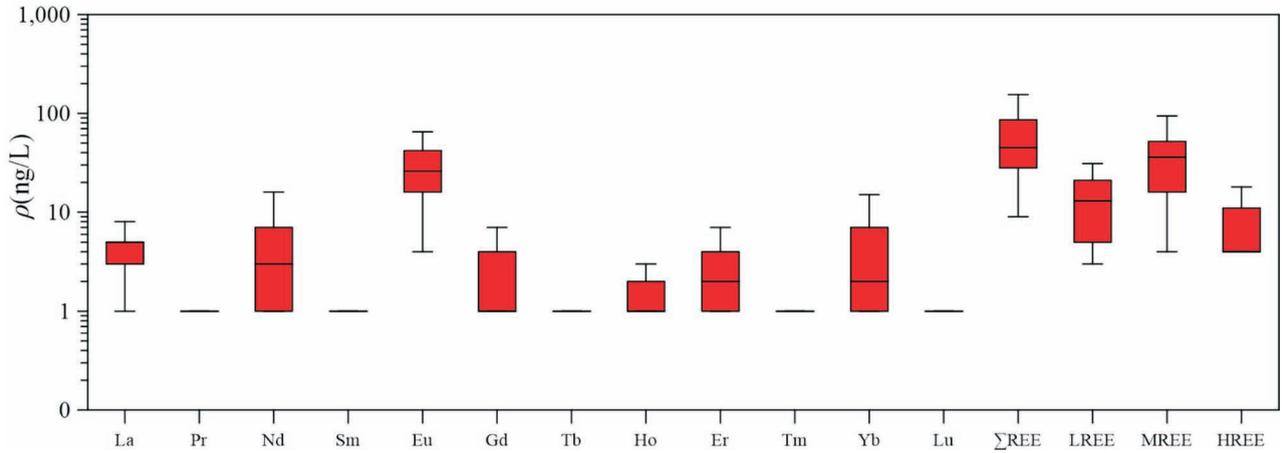


图2 广东省丰顺汤坑地区地热水稀土元素质量浓度分布图

Fig. 2 REE concentration of geothermal water in Tangkeng area, Fengshun, Guangdong province

下游河水的稀土元素总浓度更接近。由此可见,地热水的总稀土元素浓度较榕江河水明显要低,二者稀土元素来源及主要赋存形态可能存在差异。

3.2 稀土元素标准化配分模式

稀土元素含量一般需要进行“标准配分”,来消除其作图时的奇偶效应。目前标准化常用的参考包括球粒陨石(CHD)、北美页岩(NASC)、后太古代澳

大利亚页岩(PAAS)和上层地壳(UCC),其稀土元素含量如表2所示(刘海燕,2018)。NASC、PAAS和UCC各稀土元素含量基本一致,而CHD的稀土元素含量明显低于这三个参照物。研究表明,CHD代表地球形成初期稀土元素的平均含量,通常适用于土壤,沉积物和岩石样品的稀土元素标准化;PAAS标准化处理通常用于地下水,河水,海水(郭

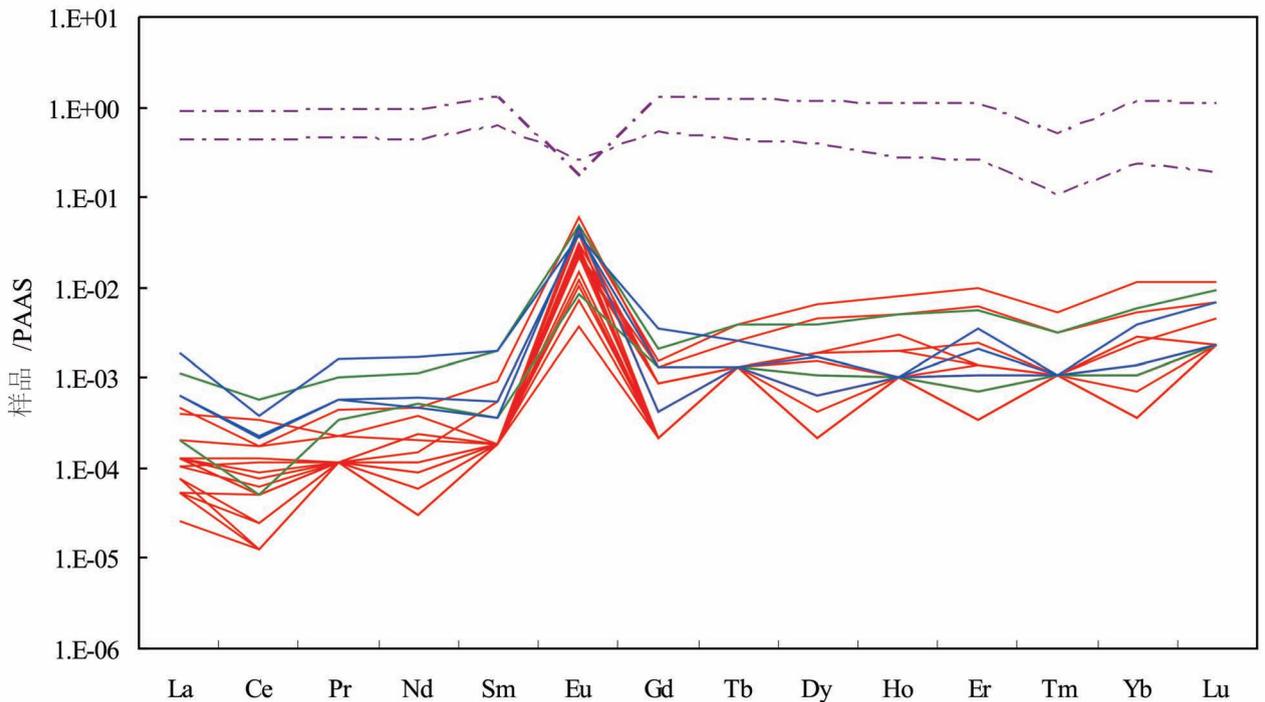


图3 广东丰顺汤坑地区不同水体稀土元素标准化配分模式图

Fig. 3 Standardized distribution patterns of REE in different water bodies in Tangkeng geothermal field, Fengshun, Guangdong

红色为地热水,蓝色为榕江河水,绿色为浅层地下水,紫色虚线为本地花岗岩

Red—geothermal water, blue—Rongjiang river water, green—shallow groundwater, purple dotted line—Local granite

表 2 常用稀土元素标准化参照物含量 (mg/L) (刘海燕, 2018)

Table 2 REE concentrations (mg/L) of standard references (Liu Haiyan, 2018&)

参照物	CHD	NASC	PAAS	UCC
La	0.31	32	38.2	30
Ce	0.81	73	79.6	64
Pr	0.12	7.9	8.83	7.1
Nd	0.6	33	33.9	26
Sm	0.2	5.7	5.55	4.5
Eu	0.07	1.24	1.08	0.88
Gd	0.26	5.2	4.66	3.8
Tb	0.05	0.85	0.77	0.64
Dy	0.32	5.8	4.68	3.8
Ho	0.07	1.04	0.99	0.8
Er	0.21	3.4	2.85	2.3
Tm	0.03	0.5	0.96	0.33
Yb	0.21	3.1	2.82	2.2
Lu	0.03	0.48	0.43	0.32

琦, 2018)。考虑到 PAAS 与 NASC 和 UCC 类似的稀土元素含量, 且应用广泛, 笔者选择 PAAS 作为参照物进行稀土元素含量标准化处理。标准化后的稀土元素分布如图 3 所示, 可知研究区地热水、浅层地下水和榕江河水稀土元素都表现出一致的右倾配分模式。研究区花岗岩热储则表现出相对平滑的配分模式。

此外, 稀土元素分异特征参数还包括 Eu 异常指数 (Eu/Eu^*)、Ce 异常指数 (Ce/Ce^*)、 (La/Sm) 标准、 (Gd/Yb) 标准、 (Yb/Nd) 标准和 (Gd/Nd) 标准 (笔者用 $(La/Sm)_p$ 、 $(Gd/Yb)_p$ 、 $(Yb/Nd)_p$ 和 $(Gd/Nd)_p$ 表示), 详见表 3 和图 4a。地热水的 $(La/Sm)_p$ 值为 0.2~2.2, 平均为 0.6; $(Gd/Yb)_p$ 值为 0.2~1.2, 平均为 0.5; $(Gd/Nd)_p$ 值为 1.8~29.1, 平均为 6.2; $(Yb/Nd)_p$ 值为 2.8~96.2, 平均为 17.4。Eu 异常指数和 Ce 异常指数分别为 18.8~197 和 0.1~1.1, 平均值分别为 77.7 和 0.5。花岗岩的 Eu 异常指数为 0.1~0.4, Ce 异常指数为 1.0。

4 讨论

4.1 稀土元素来源和存在形态

研究表明, 地下水中稀土元素通常来源于岩石矿物或含水层矿物的化学风化和溶解作用 (Yang Kuifeng et al., 2011)。根据图 4a 和 b, 研究区地热水 $(Yb/Nd)_p$ 大于 1, 大部分样品位于重稀土元素富集区 (第三象限);

Ce/Ce^* 值基本小于 1, 表现出 Ce 负异常, 而 Eu/Eu^* 值则明显大于 1, 表现出 Eu 正异常。整体上看, 地热水稀土元素表现出碱性流体溶解硅酸盐矿物, 具有 MREE 富集的 Eu 正异常、Ce 负异常的 REE 配分模式。

Ce 负异常影响因素较多, 原因可归纳为氧化还原作用和受母岩影响 (Sholkovitz, 1992, Dia et al., 2000; 刘海燕, 2018)。地热水流经的储层岩石矿物组成为微斜长石 (55%~65%)、斜长石 (5%~15%)、石英 (20%~30%)、黑云母 (3%~7%)、角闪石和辉石的丰顺复式岩体, 其 Ce 异常指数为 1.0, 表现出无异常。现场测试表明, 大部分地热水的氧化还原电位为 34.4~277.7 mV, 处于氧化环境, 但氧化还原电位 (ORP) 与 Ce/Ce^* 之间没有明显的相关性 (图 4c), 但在氧化条件下, Ce 易以不溶的 CeO_2 形式存在, 导致 Ce 不易往下迁移, 而沉积于风化壳剖面上, 使地下水或地热水出现 Ce 负异常。另外, 当 pH 为 5.0~8.5 时, Ce 会以 CeO_2 的形式存在, 导致其在地热水中出现负异常 (吴梅贤等, 2003)。所

表 3 广东丰顺汤坑地区地热水、浅层地下水和河水稀土元素特征参数统计表

Table 3 Typical parameters of REE of various water bodies

样品编号	样品类型	$(\frac{La}{Sm})_p$	$(\frac{Gd}{Yb})_p$	$(\frac{Yb}{Nd})_p$	$(\frac{Gd}{Nd})_p$	$\frac{Ce}{Ce^*}$	$\frac{Eu}{Eu^*}$
TK01	地热水	0.3	0.3	96.2	29.1	46.4	0.3
TK02		0.7	0.3	12.0	3.6	41.0	1.0
TK03		0.6	0.2	22.5	5.5	31.5	1.0
TK04		0.7	0.2	9.0	1.8	113	0.4
TK05		0.3	0.3	24.0	7.3	131	0.6
TK06		0.7	1.2	6.0	7.3	143	0.4
TK07		0.3	0.6	4.0	2.4	18.8	0.2
TK08		2.2	0.8	2.8	2.2	58.8	1.1
TK09		0.2	0.6	9.6	5.8	56.9	0.6
TK10		1.2	0.1	55.0	7.3	58.3	0.8
TK11		0.5	0.5	5.3	2.7	55.0	0.4
TK12		0.4	0.6	12.0	7.3	145	0.3
TK13		0.7	0.6	4.0	2.4	75.1	0.4
TK14		0.1	0.6	12.0	7.3	61.0	0.2
TK15		0.7	0.6	6.0	3.6	51.6	0.7
TK16		0.6	0.6	3.0	1.8	37.5	0.6
TK17		0.4	0.6	12.0	7.3	197	0.1
TK18	浅层地下水	0.6	1.2	2.0	2.4	10.1	0.2
TK19		0.6	0.4	5.4	1.9	23.8	0.5
TK20	榕江河水	0.9	2.4	0.8	2.0	14.0	0.2
TK21		1.7	0.3	3.0	0.9	117	0.4
TK22		1.2	0.3	6.3	2.1	43.6	0.4
FS-G1	花岗岩	0.7	2.2	0.5	1.2	0.4	1.0
FS-G2		0.7	1.1	1.2	1.4	0.1	1.0

以,地热水中 Ce 负异常主要受控于受 pH 值影响的母岩的溶解和氧化还原作用。

根据图 4a,地热水、浅层地下水和榕江河水都表现出明显的 Eu 正异常,而花岗岩热储则表现出 Eu 负异常。Eu 正异常的原因主要包括氧化还原反应和水—岩相互作用,其中水—岩相互作用体现在 3 方面:①地热水流经 Eu 正异常的含水层岩石;②富 Eu 矿物的优先溶解,如长石;③在水—岩相互作用过程中,Eu²⁺的优先迁移(Guo Huaming et al., 2010)。根据图 4d, Eu/Eu* 值与 ORP 之间存在一定的负相关性。汤坑地区地热水主要赋存于富含长石的丰顺复式岩体裂隙储中,所以,研究区地热水 Eu 正异常主要与花岗岩储层中长石矿物的溶解过

程以及氧化还原作用有关。

利用地球化学模拟软件 PHREEQC3.3 及其中的 llnl.dat 数据库(Parkhurst and Appelo, 2013),对地热水、浅层地下水和榕江河水稀土元素的无机形态进行了模拟。结果表明,这三类水体稀土元素无机形态存在明显差异。地热水稀土元素无机形态主要形式为双碳酸络合物 Ln(CO₃)₂⁻和单碳酸络合物 LnCO₃⁺,含少量的 LnF²⁺和 Ln³⁺(Ln 为稀土元素),如图 5 所示。大部分 Ln(CO₃)₂⁻的含量超过 50%,Er、Dy、Gd、Ho、Pr、Sm、Tb、Tm 和 Yb 的 Ln(CO₃)₂⁻含量大于 70%;LnCO₃⁺的含量为 10.9%~49.4%,其中 La、Nd、Pr 和 Sm 的 LnCO₃⁺含量可达 52.1%,说明其

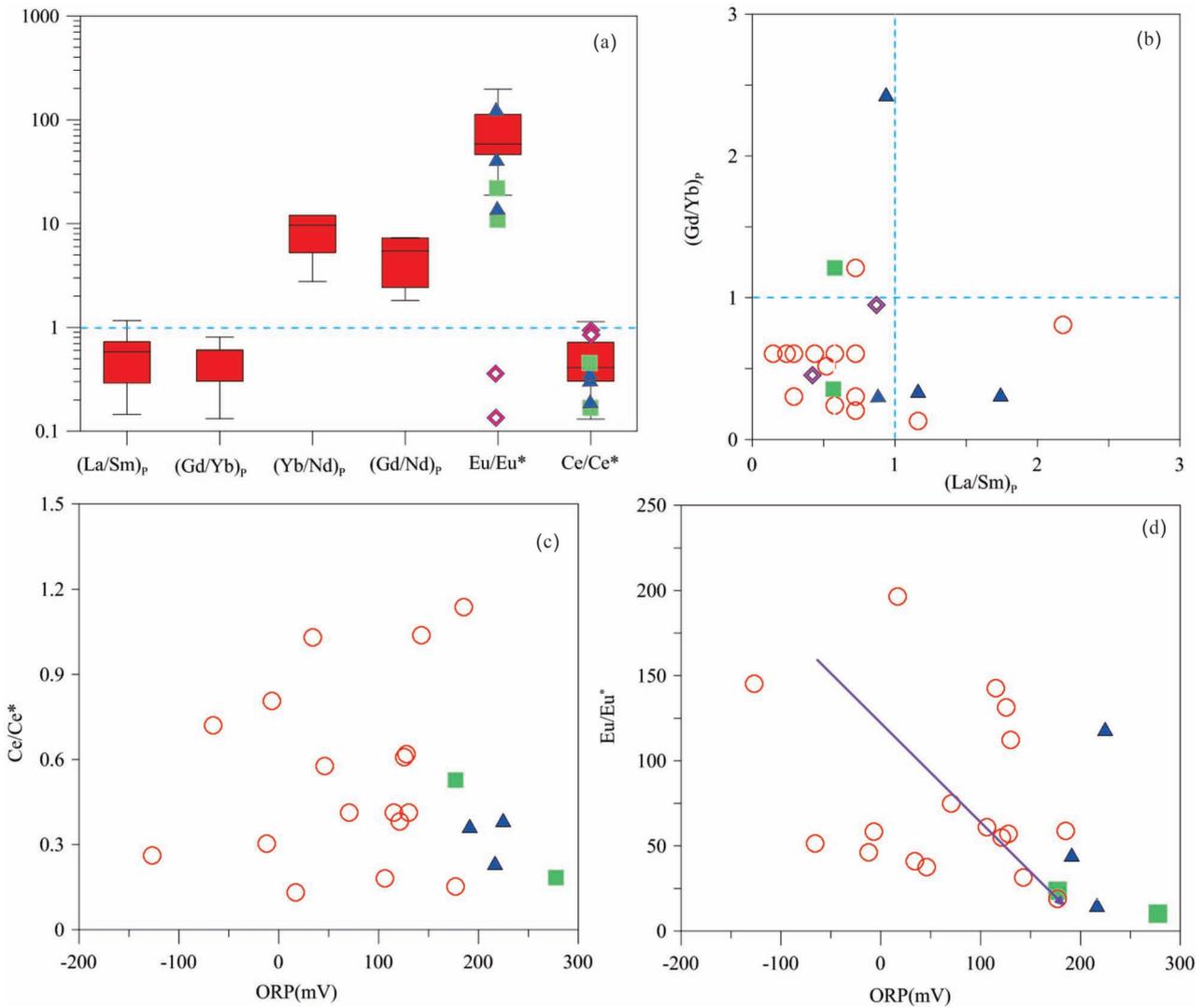


图 4 地热水稀土元素分异特征参数统计图

Fig. 4 Statistics of typical differential parameters of geothermal water

红色圆圈—地热水;蓝色三角—榕江河水;绿色正方形—浅层地下水;紫色菱形—花岗岩

Red circle—geothermal water; blue triangle—RJ River water; green square—shallow groundwater; purple diamond—granite

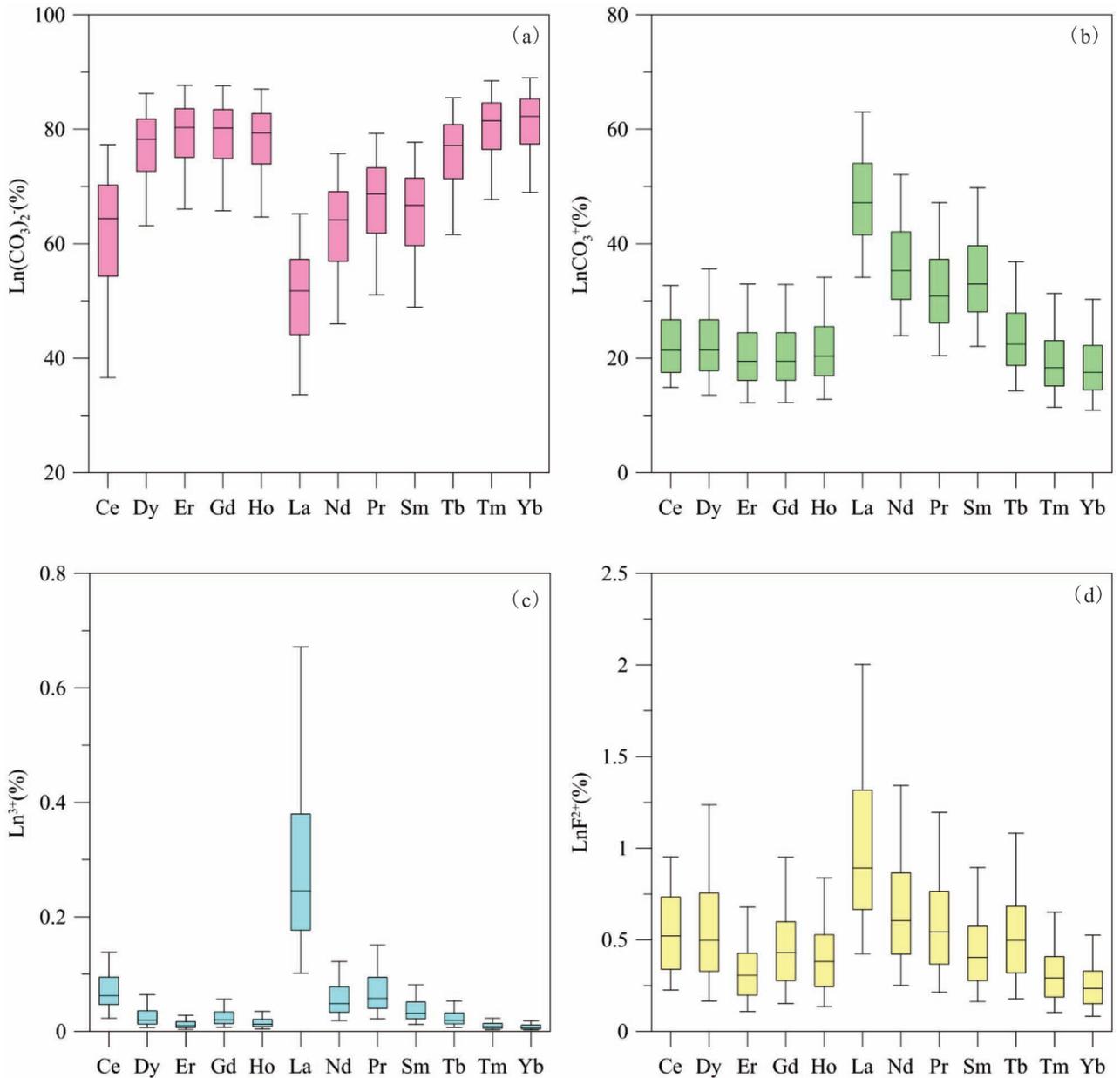


图 5 地热水稀土元素主要无机形态特征统计图

Fig. 5 Characteristics of dominant inorganic species of REE in geothermal water

主要受控于 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。但 Eu 元素的主要形态表现为 EuOHCO_3 、 $\text{EuOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$ 。榕江河水稀土元素无机形态与地热水存在明显差异,以 LnCO_3^+ 为主,含少量 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 Ln^{3+} 及微量的 LnOH^+ 和 LnSO_4^+ (图 6)。 LnCO_3^+ 含量为 83.3%~90.8%, 平均值达 86.8%。

浅层地下水稀土元素无机形态与地热水和榕江河水相比,存在明显差异,其以 LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 为主,含少量的 LnF^{2+} 、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 LnSO_4^+ 和 LnOH^+ (图

7)。浅层地下水样品分别为东秀村的冷泉水样品和大铜盘村民井地下水样品,二者在稀土元素无机形态方面差异非常明显。其中东秀村冷泉(图 7a)样品的 LnCO_3^+ 含量为 64.7%~91.1%, 平均值达 84.8%, 与榕江河水基本一致,但其 Ln^{3+} 的含量明显较河水要高;大铜盘村来自钻孔的浅层地下水以 LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 为主(图 7b), 分别为 20.0%~55.2% 和 27.8%~70.4%。此外,大铜盘村浅层地下水中 LnSO_4^+ 的含量较高,可达 14.2%, 是所有水样中含量最高的。

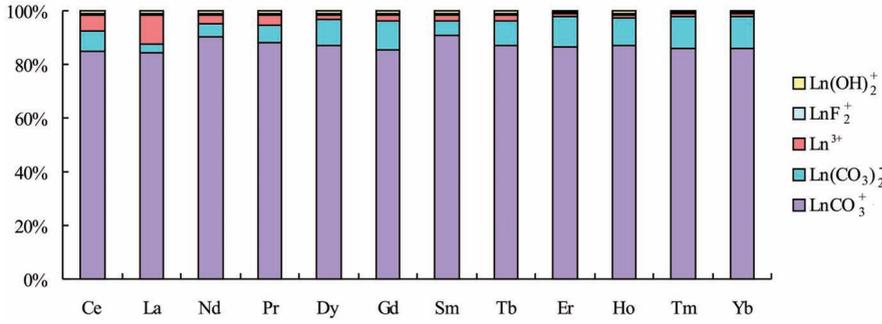


图 6 榕江河水稀土元素主要无机形态特征统计图

Fig. 6 Characteristics of dominant inorganic species of REE in Rongjiang River water

4.2 稀土元素影响因素分析

4.2.1 pH 值对稀土元素含量及无机形态的影响

已有研究表明,pH 值对稀土元素的含量及其形态影响最大(袁建飞等,2013;Noack et al., 2014)。根据图 8a,pH 值越大的地热水,其稀土元素含量总体上较 pH 值低的榕江河水和浅层地下水要低,这是由于低 pH 值易于稀土矿物的风化。大铜盘村位于榕江中游,距离榕江非常近,该处浅层地下水样品 pH 值为 6.3 ,其稀土元素含量最高。选择代表性的

地热水样品 TK01、TK03、TK06、TK16 和 TK17,浅层地下水样品 TK18 和 TK19 以及榕江河水样品 TK20、TK21 和 TK22,探讨 pH 值差异对稀土元素无机形态的影响。根据图 9a,地热水 pH 值普遍大于 8.0,表现出弱碱性,其溶解态稀土元素以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 LnCO_3^+ 为主,中稀土元素(图 9b)和重稀土元素(图 9c)与轻稀土元素(La)相比, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$

为主导形态,百分含量分别为 52.6%~77.7%和 72.0%~89.0%。榕江河水表现出相对中性的特点(pH 值为 7.5 左右),其稀土元素含量普遍较地热水要高,且 LnCO_3^+ 是主要形态,其含量高达 70%以上;重稀土元素的 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 含量增加,而 Ln^{3+} 的含量则降低。偏酸性的浅层地下水(TK19),其稀土元素含量最高(图 8a),轻稀土元素以络合物 Ln^{3+} 为主,含一定量的 LnSO_4^+ ,随着原子序数增大, Ln^{3+} 的含量逐渐减少, LnCO_3^+ 和 LnF_2^+ 含量逐渐增多, LnSO_4^+ 基本消失。采自东秀村冷泉的浅层地下水(TK18,采自冷泉)则表现出和榕江河水类似的稀土元素特征,即无机形态以 LnCO_3^+ 为主,随着原子序数增大,含量增加;而 Ln^{3+} 的含量逐渐减少。

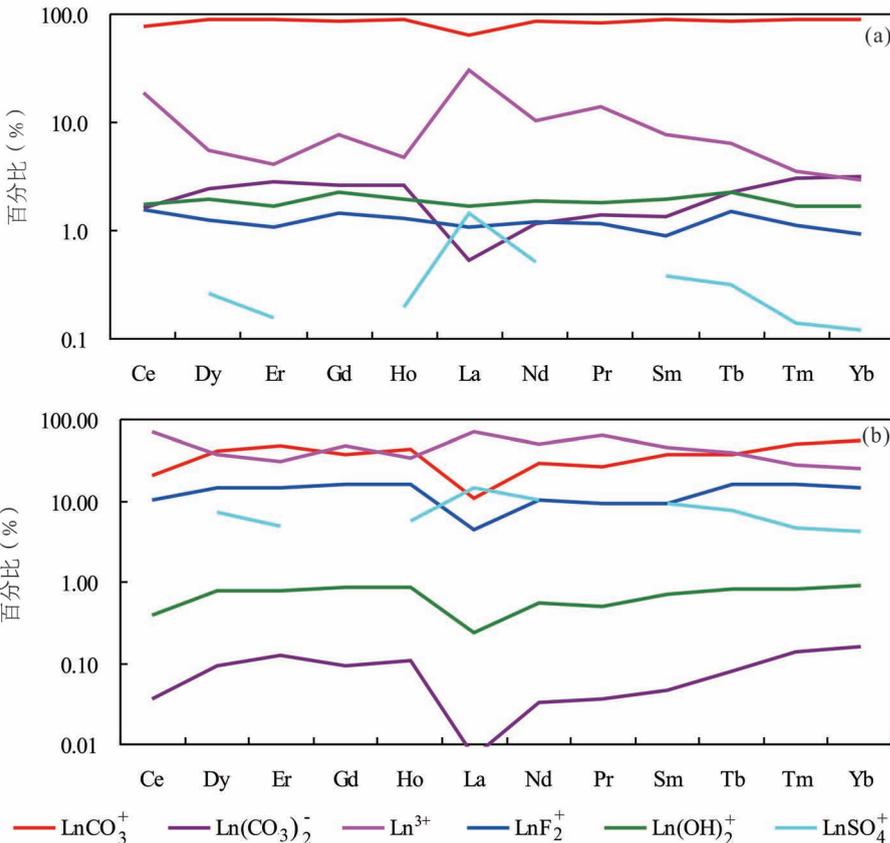


图 7 浅层地下水稀土元素主要无机形态特征统计图

Fig. 7 Characteristics of dominant inorganic species of REE in shallow groundwater

总的来说,pH 值越低,流体中 REE 含量越高,偏碱性流体中 REE 以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 LnCO_3^+ 为主,中性流体则以 LnCO_3^+ 为主,而偏酸性流体中 REE 以 Ln^{3+} 为主,含一定量的 LnSO_4^+ 。中酸性流体随着原子序数增大,络合物 Ln^{3+} 含量逐渐减少至消失。

4.2.2 HCO_3^- 含量对稀土元素含量及无机形态的影响

根据水化学组分分析,区

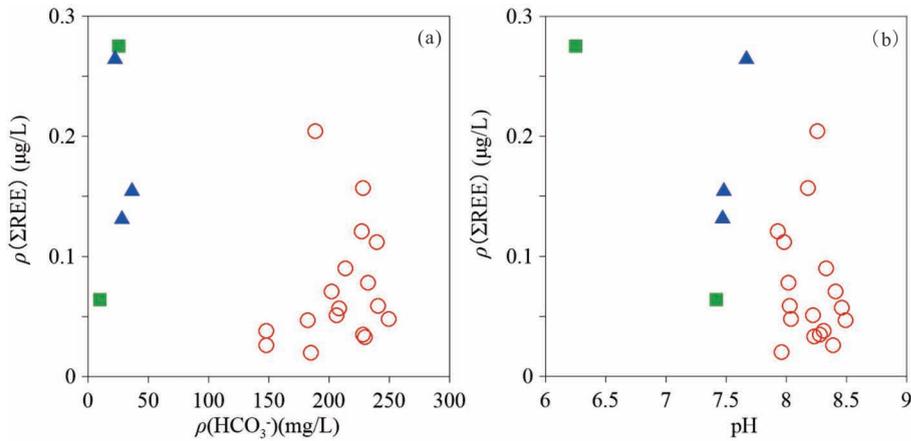
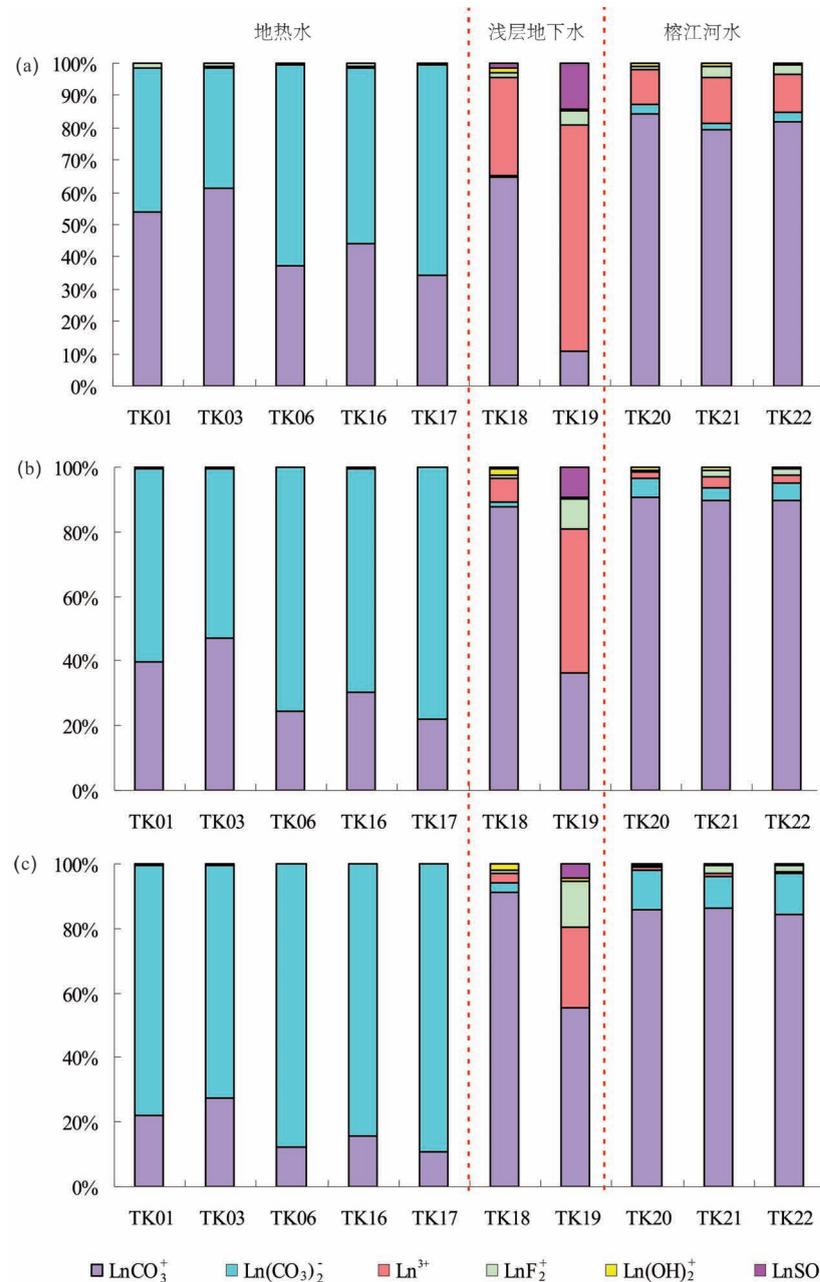


图 8 pH 值与稀土元素含量关系图(a)以及 HCO_3^- 含量与稀土元素含量关系图(b)

Fig. 8 Relationship between pH and REE concentrations (a) and relationship between concentration of HCO_3^- and REE (b)

红色圆圈是地热水,蓝色三角形是榕江河水,绿色正方形是浅层地下水

Red circle—geothermal water, blue triangle—Rongjiang river water, green square— shallow groundwater



内地热水,榕江河水以及浅层地下水阴离子以 HCO_3^- 为主,基本不含或含很少量的 CO_3^{2-} 。根据图 8b, 地热水的 HCO_3^- 含量明显较榕江河水 and 浅层地下水要高,为 147~249 mg/L ,但其稀土元素含量较低,大部分小于 0.150 $\mu\text{g/L}$;榕江河水和浅层地下水则表现出相反趋势,其 HCO_3^- 含量较低,不超过 40 mg/L ,稀土元素含量相对较高,为 0.131~0.275 $\mu\text{g/L}$,其中位于高值点的榕江河水样品采自于榕江上游,浅层地下水采自位于榕江下游的大铜盘村冷水井,二者的稀土元素含量最高。通常, HCO_3^- 含量高的水体里,稀土元素更容易以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形式存在。如图 10 所示,对于 HCO_3^- 含量较高的地热水,其稀土元素无机形态 40%以上以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 形式存在,且随着原子序数增大,其含量表现出增加趋势,即重稀土元素(Yb)

图 9 不同水体稀土元素无机形态特征图:(a) La(轻稀土元素);(b) Sm(中稀土元素);(c) Yb(重稀土元素)

Fig. 9 Inorganic species characteristics of REE in various water bodies: (a) La (LREE); (b) Sm (MREE), (c) Yb (HREE)

>中稀土元素(Sm)>轻稀土元素(La), $\text{Yb}(\text{CO}_3)_2^-$ 的含量达到了 72.0% ~ 89.0%; 但 HCO_3^- 含量与 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 百分含量表现出反相关的关系。次之为 LnCO_3^+ , 其百分含量随稀土元素原子序数增大表现出降低的趋势, 且与 HCO_3^- 含量成正比。当 HCO_3^- 含量较低时, 其主要是以 LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 形式存在, 如图 10 中不同水体的 LnCO_3^+ 与 HCO_3^- 含量关系图以及 Ln^{3+} 与 HCO_3^- 含量关系图。榕江河水和浅层地

下水的 LnCO_3^+ 百分含量与 HCO_3^- 成反相关关系, 与地热水正好相反。

4.3 水岩相互作用对稀土元素的意义

研究区内地热水、浅层地下水和榕江河水的稀土元素含量及其主要络合物形态存在明显差异, 这可能与各类水体经历的水—岩相互作用过程及循环路径长短及赋存储层等有关。研究区主要热储岩性为黑云母二长花岗岩, 地热水接受周围山区大气降水的补给入渗到该岩体中, 经过长距离、万年尺度的

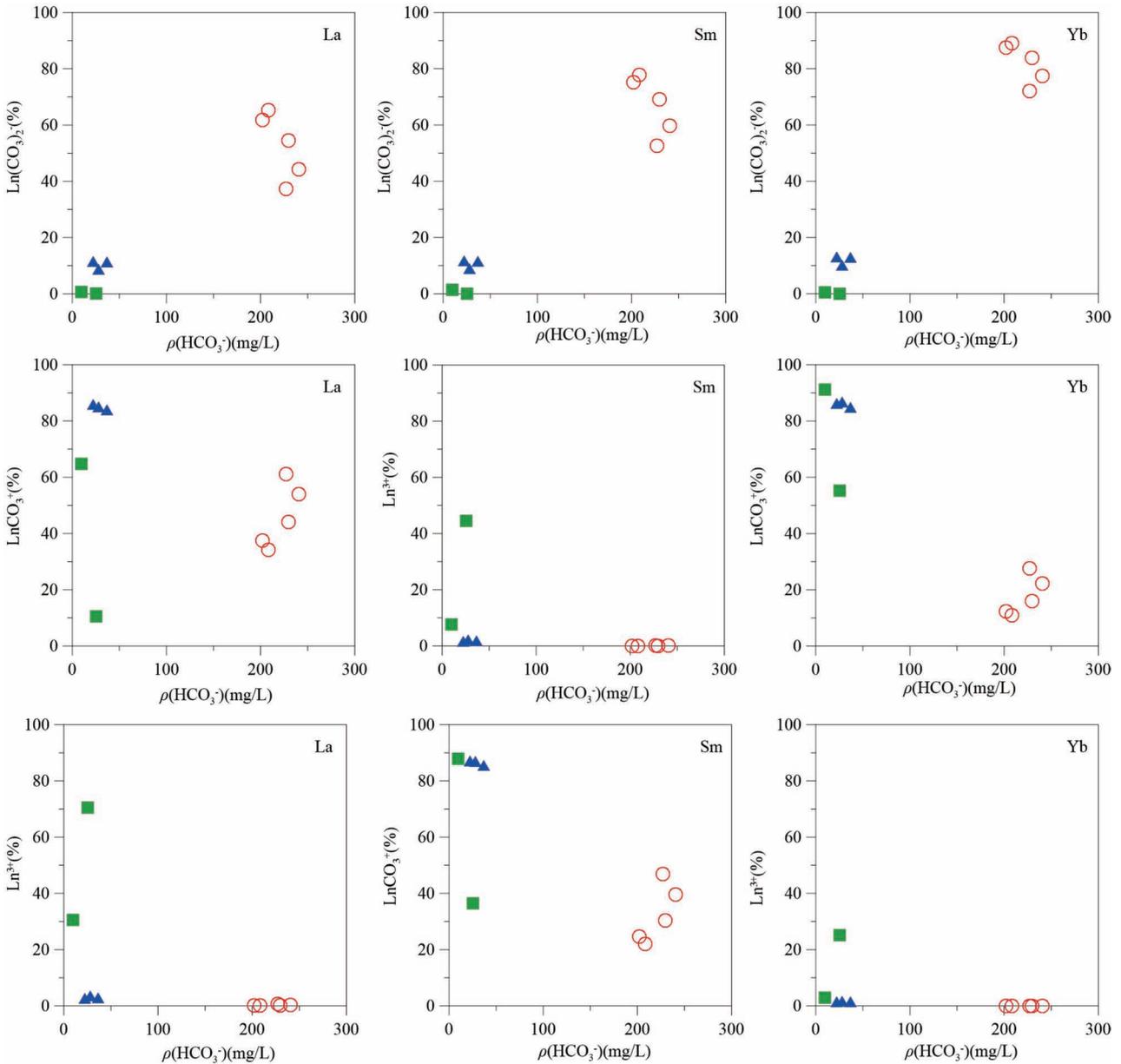


图 10 不同水体主要稀土元素无机形态与 HCO_3^- 含量关系图

Fig. 10 Relationship between dominant inorganic species and HCO_3^- of various water bodies

红色圆圈是地热水, 蓝色三角形是榕江河水, 绿色正方形是浅层地下水

Red circle—geothermal water, blue triangle—Rongjiang river water, green square—shallow groundwater

水—岩相互作用并沿 NE 和 NW 向断裂交汇系统出露。在这个过程中,地热水在储层温度(140℃)条件下不断与富含长石矿物的花岗岩储层反应,形成偏碱性的 HCO_3^- —Na 型水,且其在上升至地表过程中,可能混入部分浅层地下水,导致其呈氧化性,形成具有稀土元素含量相对低、Ce 负异常和 Eu 正异常特征的地热水。同时,稀土元素无机形态主要以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 络合物存在, LnCO_3^+ 络合物次之。榕江河水接受大气降水补给,温度较地热水要低很多,且循环更新快,主要与第四系沉积物发生相互作用,其稀土元素含量相对较高,且以 LnCO_3^+ 络合物为主, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 络合物含量次之,并含少量 Ln^{3+} 络合物,其 Eu 正异常比地热水要低很多。大铜盘村的浅层地下水则是在低温和低 pH 值条件下,溶解了表层丰富的稀土元素,使其表现出较地热水高的稀土元素含量,但无机形态以络合物 LnCO_3^+ 和 Ln^{3+} 为主。东秀村冷泉的稀土元素与榕江河水具有一定的相似性,所以该处冷泉可能受到河水的影响,这从地质条件上看也是合理的。

5 结论

(1) 丰顺地区汤坑地热田不同水体稀土元素含量及其无机形态存在明显差异。地热水相比榕江河水和浅层地下水,稀土元素含量更低,表现出碱性流体溶解硅酸盐矿物,具有 MREE 富集的 Eu 正异常、Ce 负异常的 REE 配分模式。

(2) 利用地球化学模拟软件 PHREEQC3.3 及其中的 `llnl.dat` 数据库,模拟结果表明,地热水稀土元素无机形态主要形式为双碳酸络合物 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和单碳酸络合物 LnCO_3^+ ,且随着 HCO_3^- 含量增加, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 含量降低, LnCO_3^+ 含量增加;原子序数越大, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 含量越高。榕江河水则以 LnCO_3^+ 为主,含少量 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$;浅层地下水也以 LnCO_3^+ 或 Ln^{3+} 为主,但同时含适量的 LnF_2^+ 和 LnSO_4^+ 络合物。

(3) 水中 REE 含量与其 pH 值呈正相关关系。偏碱性流体中 REEs 以 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 LnCO_3^+ 为主,中性流体则以 LnCO_3^+ 为主,而偏酸性流体中 REEs 以 Ln^{3+} 为主,含一定量的 LnSO_4^+ 。中酸性流体随着原子序数增大,络合物 Ln^{3+} 含量逐渐减少至消失。

致谢: 文章中广东丰顺汤坑地区花岗岩样品的稀土元素数据由中国石化石油勘探开发研究院罗军博士提供;文章的修改得到了审稿人和责任编辑宝

贵的修改建议,在此一并致以衷心的感谢!

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 包志伟. 1992. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究. 地球化学, (2): 166~174.
- 陈志澄, 庄文明, 陈炳辉, 洪华华, 俞受璧. 1994. 华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式. 中山大学学报:自然科学版, 33(2): 106~114.
- 符颖, 季宏兵. 2014. 稀土元素的环境生物地球化学研究现状与展望. 首都师范大学学报(自然科学版), 35(1): 84~95.
- 郭琦. 2018. 川西高原康定高温地热系统流体地球化学成因. 导师: 庞忠和. 北京: 中国科学院大学博士学位论文; 1~160.
- 李馥铤. 2017. 广东丰顺地热田水化学特征及成因机制研究. 导师: 卢国平. 武汉: 中国地质大学(武汉)硕士学位论文; 1~57.
- 刘海燕. 2018. 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. 导师: 郭华明. 北京: 中国地质大学(北京)博士学位论文; 1~125.
- 罗霁. 2020. 广东丰顺典型地热田热水成因研究. 合作导师: 汪集暘, 庞忠和. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所博士后出站工作报告; 1~102.
- 王旭影, 姜在兴. 2021. 苏北东台坳陷古新统阜宁组三段微量, 稀土元素地球化学特征及其地质意义. 地质论评, 67(2): 355~366.
- 吴梅贤, 李献华, 刘颖, 卫克勤. 2003. 广东英德白沙佛冈花岗岩风化壳地下水中的稀土元素. 地球化学, 32(4): 335~342.
- 袁建飞, 毛绪美, 王焰新. 2013. 珠江口东北部地下水稀土元素的无机形态. 水文地质工程地质, 40(6): 19~26, 41.
- Bao Zhiwei. 1992&. A geochemical study of the granitoid weathering crust in southeast China. *Geochimica*, (2): 166~174.
- Cheng Zhicheng, Zhuang Wenming, Chen Binghui, Hong Huahua, Yu Shouyun. 1994&. Transforming and accumulating behavior sand existing species of REE in the weathering crust of Granites in South China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 33(2): 106~114.
- Dia A, Gruau G, Olivie-Lauquet G, Riou C, Curmi P. 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4131~4151.
- Fiket Ž, Rožmari K M, Petrinc M B. 2015. Trace and rare earth element geochemistry of croatian thermal waters. *International Journal of Environmental Research*, 9(2): 595~604.
- Fu Ying, Ji Xiongbin. 2014&. An Overview and prospect on the study of biogeochemical for rare earth elements (REEs). *Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition)*, 35(1): 84~95.
- Guo Huaming, Zhang Bo, Wang Guangcai, Shen Zhaoli. 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.
- Guo Qi. 2018&. Fluid geochemical genesis of the Kangding high-temperature geothermal system in western Sichuan Plateau. Supervisor: Pang Zhonghe. Beijing: Doctor's Dissertation of China University of Sciences; 1~160.
- Huang Jian, He Hongping, Tan Wei, Liang Xiaoliang, Ma Lingya,

- Wang Yuanyuan, Qin Xiaorong, Zhu Jianxi. 2021. Groundwater controls ree mineralisation in the regolith of south china. *Chemical Geology*, 577: 120295.
- Larsen W, Liu X M, Riveros-Iregui D A. 2021. Rare earth element behavior in springs and streams on a basaltic island; San Crist'obal, Gal'apagos. *Applied Geochemistry*, 131: 105004.
- Li Fushi. 2017&. Study on chemical characteristics and origin mechanism of Fengshun geothermal fields in Guangdong Province, Supervisor: Lu Guoping. Wuhan: Master's dissertation of China University of Geosciences (Wuhan) : 1~57.
- Liu Haiyan. 2018&. Distribution of groundwater rare earth elements in the typical region of the North China Plain and modeling study on their complexation with iron and manganese. Supervisor: Guo Huaming. Beijing: Doctor's Dissertation of China University of Geosciences (Beijing) : 1~125.
- Lu Zhentian. 2017&. Study on the development and utilization of geothermal resources in Fengshun County, Guangdong Province, Supervisor: Mou Xiaorong. Guangzhou: Master's Dissertation of South China Agricultural University; 1~41.
- Luo Ji. 2020&. Genesis study of geothermal water from typical geothermal fields in Fengshun area of Guangdong province. . Supervisor: Wang Jiyang and Pang Zhonghe. Beijing: Study report of post-doctor of Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences; 1~102.
- Noack C W, Dzombak D A, Karamalidis A K. 2014. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science & Technology*, 48: 4317 ~ 4326.
- Parkhurst D L, Appelo C A J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one - dimensional transport, and inverse geochemical calculations; U. S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497. , available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- Sholkovitz E R. 1992. Chemical evolution of rare earth elements; fractionation between colloidal and solution phases of filtered river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(1) : 77~84.
- Smith C, Liu X M. 2018. Spatial and temporal distribution of rare earth elements in the Neuse River, North Carolina. *Chemical Geology*, 488: 34~43.
- Temizel E H, Gültekin F, Ersoy A F. 2020. Major, trace, and rare earth element geochemistry of the ayder and kizdere (rize, ne turkey) geothermal waters; constraints for water - rock interactions. *Geothermics*, 86: 101810.
- Tweed S O, Weaver T R, Cartwright I, Schaefer B. 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) : 291~307.
- Verplanck P L, Van Gosen B S, Robit R, Seal R R, Maccafferty A E. 2014. A deposit model for carbonatite and peralkaline intrusionrelated rare earth element deposits. US Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010-5070-J, 58.
- Vinnarasia F, Srinivasamoorthy K, Saravananb K, Gopinathe S, Prakasha R, Ponnuniamia G, Babua C. 2020. Rare earth elements geochemistry of groundwater from shanmuganadhi, tamilnadu, india; chemical weathering implications using geochemical mass-balance calculations. *Chemie der Erde—Geochemistry*, 80(4) : 125668
- Wang Mengmeng, Zhou Xun, Liu Yu, Xu Hongfei, Wu Yanqiu, Zhuo Linyang. 2020. Major, trace and rare earth elements geochemistry of geothermal waters from the rehai high-temperature geothermal field in tengchong of China. *Applied Geochemistry*, 119: 104639.
- Wang Xuying, Jiang Zaixing. 2021&. Geochemical characteristics of trace and rare earth elements in the 3rd Member of Paleocene Funing Formation in Dongtai Depression, North Jiangsu Basin, and their geological significance. *Geological Review*, 67(2) : 355~366.
- Wu Meixian, Li Xianhua, Liu Ying, Wei Keqin. 2003&. Rare earth elements in groundwaters from Fogang granitoid weathering crust of Baisha, Yingde, Guangdong Province, China. *Geochimica*, 32(4) : 335~342.
- Yang Kuifeng, Fan Hongrui, Santosh M, Hu Fangfang, Wang Kaiyi. 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China; constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geology Reviews*, 40(1) : 122~131.
- Yuan Jianfei, Mao Xumei, Wang Yanxian. 2013&. Inorganic speciation of rare earth elements for groundwater in northeastern of the Pearl River dealt mouth, south China. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 40(6) : 19~26, 41.

REE characteristics and their influencing factors of the geothermal water in Tangkeng geothermal field, Fengshun, Guangdong Province

LI Yiman^{1,2,3)}, CHEN Kai⁴⁾, TIAN Jiao^{1, 5)}, CHENG Yuanzhi^{1,2)}, LUO Ji⁶⁾, PANG Zhonghe^{1,2,3)}

1) *Key Laboratory of shale gas and geoenvironment, Institute of Geology and Geophysics,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;

2) *Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*

3) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049;*

4) *China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing, 100083;*

5) *Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing, 100036;*

6) *State Power Investment Corporation Research Institute, Beijing, 102209*

Objectives: Geothermal resources and multi-phases granite are widely developed in igneous rock regions of South China and they have close relationships. Studies on differentiation properties and enrichment mechanism of rare earth elements (REE) of granite rock have been done a lot while that for geothermal water is seldom. Taking Tangkeng geothermal field in Guangdong province, this paper focuses on chemical properties and species of REE of geothermal water as well as their influencing factors.

Methods: Geothermal water, shallow groundwater and Rongjiang river water samples were collected and analyzed for pH, TDS, chemical components and REE. The REE data were normalized using PAAS standards before discussion. Inorganic species of REE were calculated using PHREEQC which is a widely used geochemical program.

Results: The REE concentration of geothermal water is ranging from 20 ng/L to 204 ng/L and is lower than that of shallow groundwater (64 ~ 275 ng/L) and Rongjiang river water (131 ~ 264 ng/L). Unlike the relative smooth pattern of REE in granite, REE of geothermal water, shallow groundwater and Rongjiang river water show consistent right deviation pattern. All of them has obvious negative Ce anomaly and positive Eu anomaly.

Conclusions: Geothermal water exhibits REE distribution pattern with positive Eu anomaly and negative Ce anomaly enriched by MREE. This is probably caused by silicate minerals dissolution under alkaline conditions. REE content show positive correlations with pH and also its species are affected by pH. REE of alkaline geothermal water are dominated by complex of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ and LnCO_3^+ while that of neutral Rongjiang River water and slightly acid shallow groundwater are mainly composed of LnCO_3^+ and Ln^{3+} with certain content of LnSO_4^+ , respectively.

Keywords: Tangkeng geothermal field in Guangdong province; rare earth elements; positive anomaly of Eu; granite; igneous rock in South China

Acknowledgements: This research were financially supported by the National Key R & D Program of China (No: 2019YFC0604901) and the National Natural Science Foundation of China (No: 42072328)

First author: LI Yiman, female, born in 1985, Doctor's degree, associate professor, mainly engaged in water—rock interactions; Email: liyman@mail.iggcas.ac.cn

Corresponding author: PANG Zhonghe, male, born in 1961, Doctor's degree, professor, mainly engaged in water cycle and water—rock interactions; Email: z.pang@mail.iggcas.ac.cn

Manuscript received on: 2021-10-09; Accepted on: 2022-03-03; Network published on: 2022-03-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 03. 105

Edited by: ZHANG Yuxu