

城市岩溶地下水人为源稀土元素研究 ——以贵阳市为例¹

申渊一¹ 吴起鑫^{1*} 安艳玲² 高世林¹ 贾会鹏¹ 彭超超¹

(1. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 资源与环境工程学院,
贵州 贵阳 550025;

2. 贵州理工学院, 贵州 贵阳 550001)

【摘要】：随着稀土元素在现代工业、医疗领域的广泛应用, 越来越多的被带入天然水环境中, 已经被认为是一种潜在的新兴微污染物。以贵阳市为研究对象, 分析了地下水样品中稀土元素含量、澳大利亚后太古宙页岩 (PAAS) 标准化配分模式及人为源稀土元素特征, 结果表明: 贵阳市地下水中 ΣREE 含量在 $69 \sim 1555 \text{ ng/L}$ 之间, 均值为 24 总体表现为中、重稀土元素相对于轻稀土元素富集, 且具有显著的 Ce 负异常和 Eu 正异常特征。贵阳市各区域地下水中均发现有 Gd 正异常, 人口密集、人类活动强烈的城市中心区域 Gd 异常值普遍较高, 而人口相对稀少、人为干扰因素较少的区域中 Gd 异常则相对较低; 人为源 Gd 占比在 79.6 之间, 高人为源 Gd 比例反映了岩溶地下水受到了更为强烈的地表生活废水、医疗废水影响。本研究表明, 人为源 Gd 在岩溶地下水污染示踪中具备良好的应用潜力。

【关键词】：岩溶地下水; 稀土元素; 分异特征; 人为源 Gd; 示踪

中图分类号: S153 文献标识码: A 文章编号: 1004- 8227(2023)03- 0516- 09

DOI: 10.11870/cjlyyhyj202303007

稀土元素包括镧系 (La-Lu)、钪 (Sc)、钇 (Y) 共 17 个元素, 因其相似而具有差异的特性, 被广泛应用于电子、冶金、机械、能源、医疗、农业等领域^[1,2,3]。中国作为世界上最大的稀土消费国, 2021 年稀土消费量接近 12 万 t, 相较于 2012 年消费量增加了近一倍^[4], 在稀土的生产、使用、处置过程中, 部分稀土元素不可避免地会通过不同途径进入到地表地下水环境中, 导致地区水环境系统中出现部分稀土元素浓度异常升高。稀土元素已被视为新兴微污染物^[5,6]。相关研究表明, 稀土元素会对生态系统和人类健康产生影响, 表现为在生物体乃至人体组织中持续累积, 长时间会造成严重损害甚至死亡^[6,7]。

1996 年, Bau 等[8]首次在德国莱茵河中发现人为的 Gd 正异常, 随后该异常现象相继在全球范围内包括法国、意大利、波

¹【收稿日期】: 2022- 04- 21; 【修回日期】: 2022- 06- 17

【基金项目】: 国家自然科学基金项目 (4186030035); 贵州省科技支撑计划 [2021]465

【作者简介】: 申渊一 (1995 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土元素地球化学. E-mail: 1363182088@qq

【* 通讯作者 E-mail】: qxwu@gzu

兰、美国、日本、韩国等地区的河流、湖泊、地下水甚至自来水中被发现^[9,10,11,12]。在医院核磁共振成像(MRI)中使用的 Gd 有机络合物(Gd-CAs)被认为是 Gd 正异常的主要来源, Gd-CAs 具有高水溶性、高稳定性且难以降解的特点, 使其无法被常规污水处理技术去除, 最终随污水处理厂清洁出水进入自然水体中^[13,14]。与欧美等发达国家相比, 我国对人为源稀土元素的研究较少。近年来, 受到日益强烈的人为活动影响, 陆续在贵阳市河流、自来水中发现了明显 Gd 元素人为输入现象^[15,16]。

岩溶区水文地质条件复杂, 地下水与地表水、大气降水通过岩溶漏斗、管道直接连通, 交换频繁, 天然保护能力较弱, 污染物可直接从地表汇入地下, 污染地下水。基于此, 本研究采集了贵阳市岩溶地下水样品, 分析了地下水中稀土元素含量和分异特征, 并计算人为源稀土元素贡献, 以期为城市岩溶地下水污染示踪和保护提供科学依据。

1 研究区域与方法

1.1 研究区域概况

贵阳市位于我国西南贵州高原中部、云贵高原的东斜坡上, 属高原中山丘陵地貌, 其中岩溶地貌占总面积的 71.8%, 总体地势呈现为西南高、东北低, 平均海拔在 1 100 m 左右, 剥蚀丘陵与盆地、谷地、洼地相间。贵阳市常年受西风带控制, 属亚热带湿润温和型气候, 年平均降水量为 1 129.5 mm, 年内分布不均, 年平均气温为 15.3℃。贵阳市作为全球集中连片面积分布最大和发育最强烈的岩溶典型区的中心地带, 具有断层构造发育、岩层褶皱明显和岩溶裂隙及管道分布密集等特点, 地下水与地表水的联系较为密切, 岩性以裸露的碳酸盐岩和碎屑岩为主; 同时喀斯特地区土层较薄, 人类活动排放的各类污染物极少甚至没有经过土壤包气带的净化作用, 而是直接通过岩溶管道、裂隙或漏斗进入地下, 污染地下水。贵阳市地下水系统具有独特的水文化学特征、突出的地球化学敏感性、脆弱的地下水生态环境^[17], 也意味着地下水一旦受到污染, 治理和恢复将是一项复杂、困难且耗时的工程。

1.2 样品采集与分析

本次采样时间为 2019 年 4 月, 共采集地下水样品 28 组、污水处理厂出水口 1 组(XZC), 其中 G14-16 采自南明河上游(花溪区), G1-8 采自南明河下游(乌当区), 其它采自贵阳市主城区区域(图 1)。地下水水点类型主要包括地下河出口、溶潭、岩溶泉、机井出水点等。现场使用 WTW Multi3430(WTW Company, Germany)多参数水质参数仪测定水温、pH、电导率(EC)等水质指标。采集水样利用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜进行过滤处理; 用于微量元素(包括稀土元素)分析的样品超纯硝酸酸化至 pH<2; 所有样品避光恒温保存。阴阳离子采用高效液相色谱仪(DIONEX, ICS-1100, Sunnyvale, CA, USA)进行测定; 稀土元素及其他微量元素采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)(NexION300X, USA)进行测定, 实验用水均为 Mil-lipore 超纯水(18.2 M Ω), 测试过程中 Rh 被用作内标, 分析准确度<3%, 质量控制包括测量已知浓度的稀土元素标准作为外标、空白样品测试、平行样品重复测试。

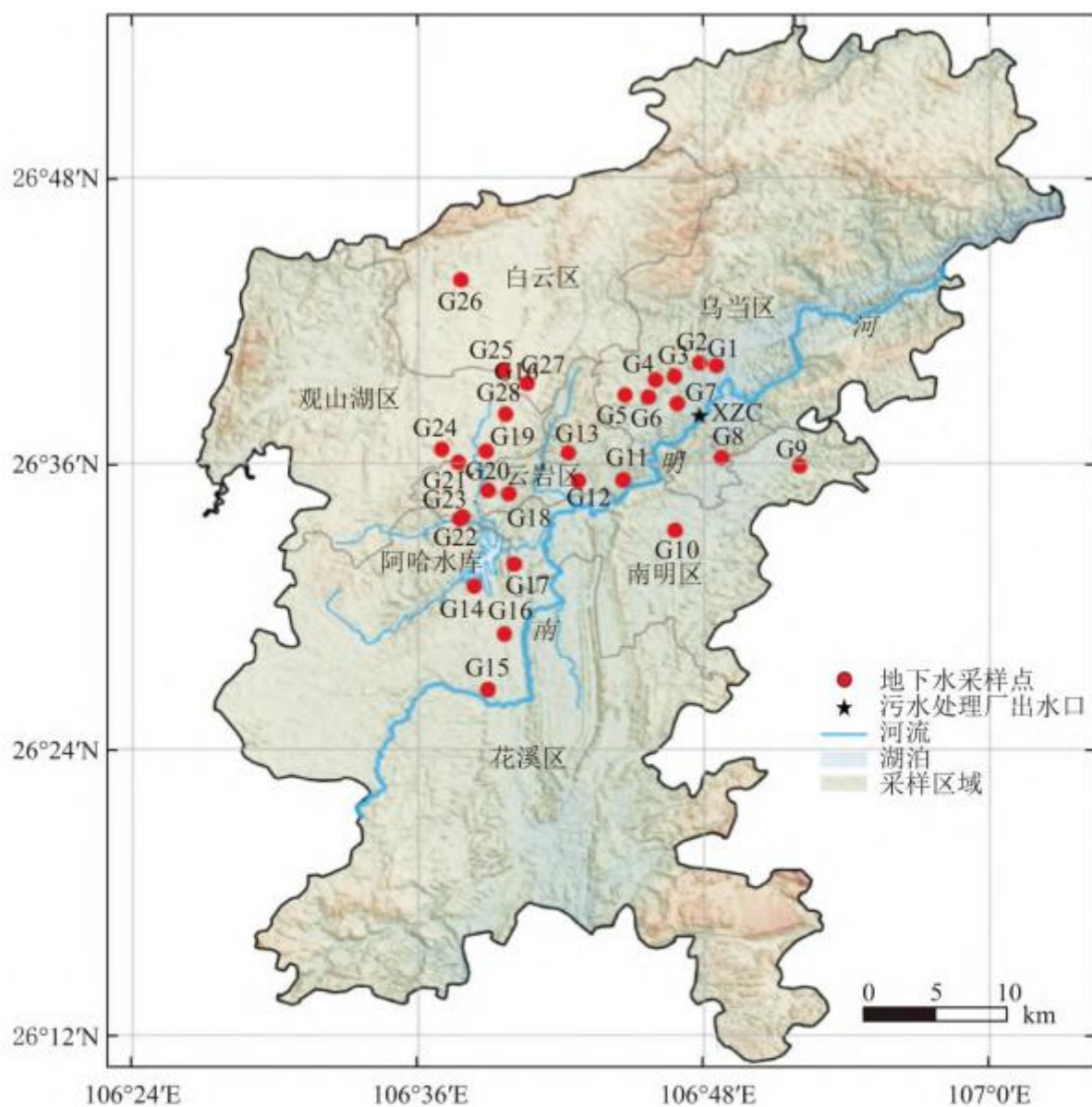


图 1 研究区域采样点分布图

Fig. 1 Distribution map of sampling points in study area

2 结果与讨论

2.1 地下水水化学特征

研究区属典型岩溶区, 地下水 pH 值介于 7.04~8.01 之间, 均值为 7.45, 呈中性偏弱碱性。电导率为 482.5~959.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 均值为 706.4。水体中总溶解性固体(TDS)介于 98.47~285.03 mg/L 之间, 样品差异性较大, 均值为 187.85 mg/L。水体中阳离子浓度依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$, 阴离子浓度变化为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{F}^{-}$ 。

2.2 地下水稀土元素含量与配分模式

贵阳市地下水样品中稀土元素含量总体较低，稀土元素总量(ΣREE)在 6.9~155.5 ng/L 之间，均值为 24.7 ng/L，各点之间差异较大(图 2)。空间上，南明河上游区域(花溪区)3 个地下水中 ΣREE 含量均值为 13.2 ng/L，下游区域(乌当区)8 个地下水中 ΣREE 含量均值为 16.5 ng/L，中游区域(贵阳市主城区)17 个地下水中 ΣREE 含量均值为 30.6 ng/L，可以发现，远离贵阳市主城区的南明河上游和下游地下水中 ΣREE 含量较低，总体空间分布特征为贵阳市主城区>南明河下游区域(乌当区)>南明河上游区域(花溪区)。

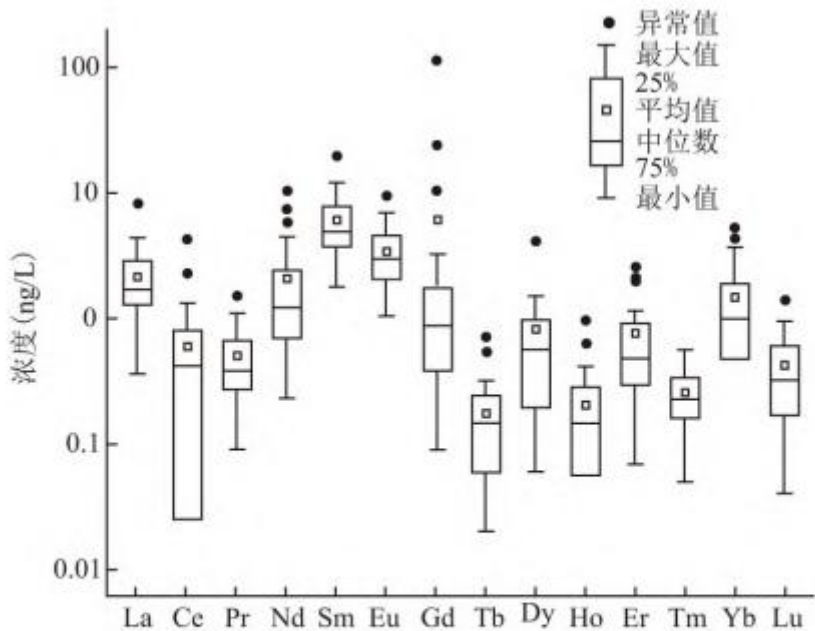


图 2 贵阳市地下水中稀土元素含量特征图
Fig. 2 Content characteristics of rare earth elements in groundwater of Guiyang City

贵阳市地下水中稀土元素经 PAAS^[18] 标准化处理后的配分模式如图 3 所示。从图中可知，贵阳市地下水中稀土元素表现为轻稀土元素相对亏损，重稀土元素相对富集的分布特征，(La/Yb)SN 值变化范围为 0.02~0.76，均值为 0.21。在碳酸盐岩地区，地下水中 HREEs 与碳酸盐等配体的优先络合使其具有较高溶解度，同时 LREEs 易被胶体和矿物等吸附，都会导致 HREEs 相对于 LREEs 富集^[19]。(Gd/Nd)SN 在 0.51~66.50 之间，均值为 9.07，表现为相对轻稀土的中稀土富集。(Gd/Nd)SN 最大与最小值之间近 135 倍的差距，表明该区域中稀土富集现象不仅与稀土元素发生自然分异有关，还可能跟单个或多个稀土元素含量发生异常变化有关。

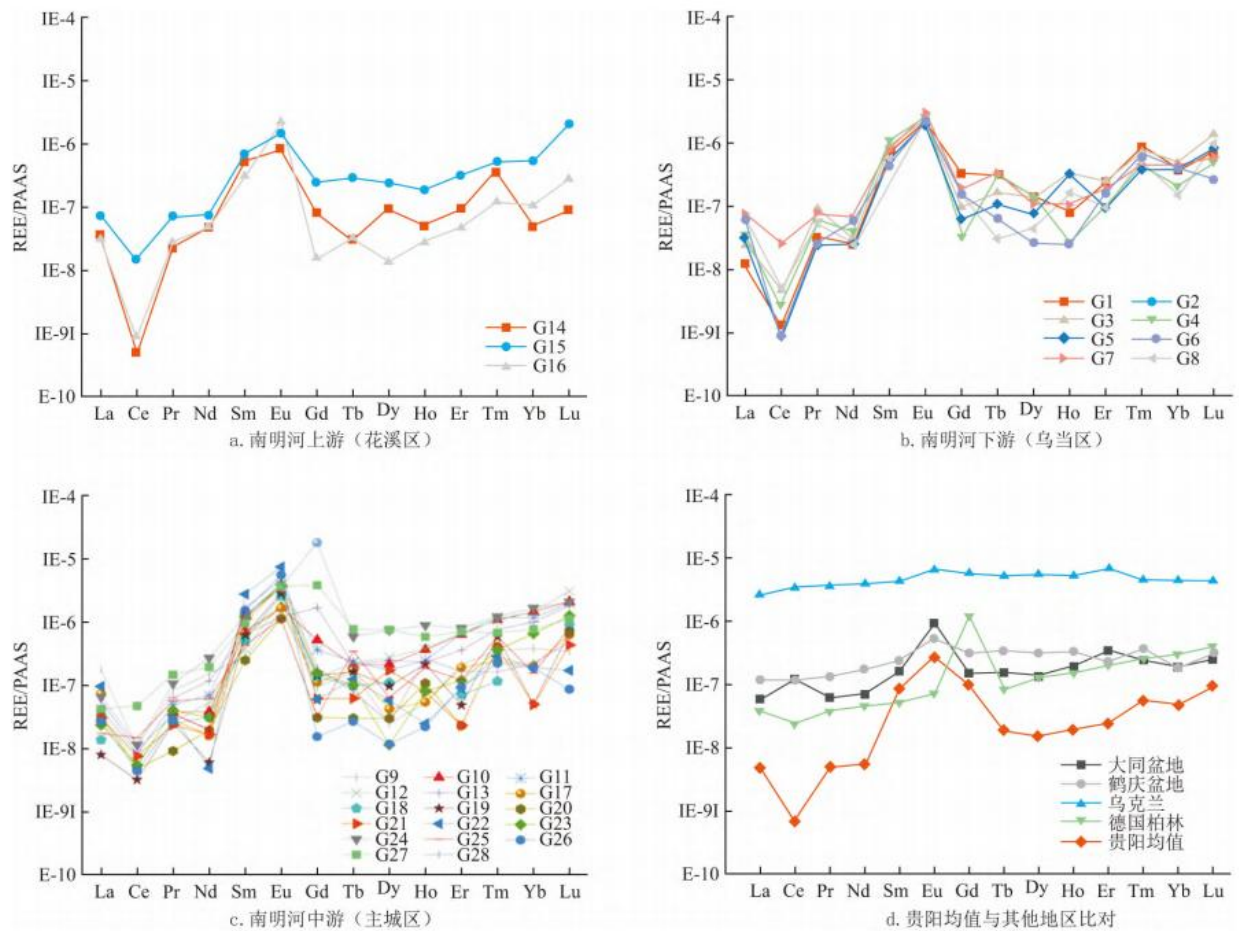


图 3 贵阳市地下水中稀土元素配分模式图

Fig. 3 Distribution pattern of rare earth elements in groundwater of Guiyang City

Ce 不同于其他三价的稀土元素,对地下水中氧化还原条件变化更加敏感,因此其地球化学行为与其他稀土元素有较大差异^[24]。研究水体中 Ce 异常值(Ce/Ce^*)在 0.02~0.60 之间(表 1),均小于 1,表现出明显 Ce 负异常,通常认为地下水 Ce 负异常与 pH、氧化还原环境及含水层岩性等关联^[25,26]。Eu 是稀土元素中唯一能以+2 价形态稳定存在的元素,在环境中易与其它稀土元素分离。研究水体中 Eu 异常值(Eu/Eu^*)的范围在 2.7~15.24 之间(表 1),均大于 1,表现出显著的 Eu 正异常。含水层岩性一直被认为是地下水中 Eu 正异常的主要影响因素,在水岩作用下会将含水层中富含 Eu 的长石矿物中的 Eu 优先溶解,使得地下水中表现出 Eu 正异常^[19,20]。

表 1 贵阳市地下水、污水处理厂出水中 Cl-、S02-442-含量与稀土元素含量特征

采样点	Cl-	S02-442-	LREE	MREE	HREE	ΣREE	(La/Yb) SN	(Gd/Nd) SN	Ce/Ce*	Eu/Eu*
	mg/L									
G1	7.24	74.83	2.0	10.8	2.6	15.4	0.03	12.79	0.07	4.68
	4.91	65.81	3.7	10.3	2.0	16.0	0.23	-	-	6.98

G2										
G3	11.95	148.63	3.7	11.1	3.7	18.5	0.05	2.90	0.10	5.11
G4	2.44	38.56	4.1	12.1	1.4	17.6	0.18	0.82	0.06	3.59
G5	3.90	30.73	2.6	7.1	2.3	12.0	0.08	2.40	–	6.06
G6	11.48	96.31	4.6	9.1	1.6	15.3	0.41	6.61	0.09	8.21
G7	21.39	169.07	9.0	11.1	2.6	22.7	0.17	2.91	0.33	5.16
G8	7.34	75.07	5.2	7.0	2.1	14.3	0.15	2.59	0.02	10.01
G9	9.26	49.24	15.8	4.8	2.2	22.8	0.47	0.62	0.09	6.57
G10	52.63	161.76	3.2	11.7	8.3	23.2	0.02	13.64	–	3.60
G11	37.94	150.94	5.8	17.4	7.4	30.6	0.04	5.24	0.18	5.42
G12	33.39	147.83	4.3	7.6	8.9	20.8	0.02	2.42	0.19	6.23
G13	21.43	93.80	7.1	18.1	5.6	30.8	0.04	14.45	–	2.70
G14	2.91	190.09	3.8	5.7	0.7	10.2	0.76	1.71	0.02	4.21
G15	23.49	141.54	8.1	9.8	4.0	21.9	0.13	3.29	0.20	2.80
G16	7.63	88.70	1.8	5.0	0.7	7.5	0.30	–	0.03	15.24
G17	26.92	196.01	4.3	7.7	1.7	13.7	0.36	6.97	–	4.00
G18	32.22	173.10	2.1	8.5	0.7	11.3	–	4.44	–	8.68
	34.77	168.85	1.1	9.6	1.1	11.8	0.16	23.91	0.23	7.08

G19										
G20	37.02	117.55	2.7	3.5	0.7	6.9	—	1.60	0.29	9.10
G21	6.85	32.92	3.0	13.9	0.7	17.6	0.62	3.69	0.28	8.45
G22	4.10	45.74	4.9	29.6	1.1	35.6	0.50	12.45	—	7.55
G23	25.01	198.53	3.2	14.6	3.2	21.0	0.04	5.21	0.18	7.29
G24	25.99	106.39	15.5	129.8	10.2	155.5	0.04	66.50	0.14	3.70
G25	37.62	79.09	5.1	5.3	1.7	12.1	0.11	0.51	0.47	2.80
G26	4.36	41.31	1.9	17.9	1.0	20.8	0.14	—	0.16	13.80
G27	47.13	72.12	15.1	40.0	6.1	61.2	0.05	19.83	0.60	4.16
G28	14.87	45.98	4.5	19.0	1.8	25.3	0.26	9.46	0.21	7.50
XZC	39.03	110.59	4.0	95.8	7.1	106.9	0.16	284.53	0.31	14.22

注：下标 SN 表示 PAAS 标准化值；
 $(La/Yb)_{SN} = (La_{SN}/Yb_{SN})$ ； $(Gd/Nd)_{SN} = (Gd_{SN}/Nd_{SN})$ ； $Ce/Ce^* = 2Ce_{SN}/(La_{SN} + Pr_{SN})$ ； $Eu/Eu^* = Eu_{SN}/(0.4Nd_{SN} + 0.6Tb_{SN})$ ；XZC：(贵阳市新庄污水处理厂出水)。

2.3 地下水 Gd 异常及其分布特征

贵阳市地下水中 Gd 元素含量在 0.1~111.8 ng/L 之间，Gd 元素变异系数为 3.511，各点差异较大(表 2)。部分水样中表现出明显的 Gd 正异常现象(图 3a~图 3c)。Gd 元素异常计算的方法目前尚不统一，主要基于稀土元素浓度标准化的外推法、插值法和三阶多项式拟合计算^[10,27,28]。根据数据异常值特征，本研究选择相邻而非异常的 Nd、Dy 元素来计算 Gd 元素异常^[28]，计算公式如下：

$$Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = Gd_{SN}/(0.4Nd_{SN} + 0.6Dy_{SN}) \quad (1)$$

式中：SN、*分别表示 PAAS 页岩标准化后稀土元素浓度、自然背景带入的稀土元素浓度。

表 2 贵阳市地下水、污水处理厂出水中 Gd 元素浓度及相关计算结果 (ng/L)

采样区域	采样点	Gd 实测值	GdSN/Gd*SN	Gd*	Gdanth	Gdanth (%)
南明河上游区域(花溪区)	G14	0.5	1.09			
	G15	1.5	1.40	1.1	0.1	7.4
	G16	-				
贵阳市主城区 (南明区、云岩区、观山湖区、白云区)	G9	0.6	1.25			
	G10	3.2	3.62	0.9	2.1	64.1
	G11	2.2	2.75	0.8	1.2	52.8
	G12	0.8	0.69			
	G13	10.5	8.55	1.2	8.9	84.8
	G17	0.7	3.53	0.2	0.4	63.2
	G18	0.9	1.75	0.5	0.2	25.8
	G19	0.9	2.38	0.4	0.4	45.4
	G20	0.2	1.20			
	G21	0.4	0.56			
	G22	0.4	1.65	0.2	0.1	21.2
	G23	1.0	8.22	0.1	0.8	84.2
	G24	111.8	32.47	3.4	107.3	96.0

	G25	0.2	0.50			
	G26	—				
	G27	23.7	7.23	3.3	19.5	82.0
	G28	1.2	8.03	0.1	1.0	83.8
南明河下游区域(乌当区)	G1	2.0	3.41	0.6	1.2	61.8
	G2	2.4	6.07	0.4	1.9	78.6
	G3	0.6	1.11			
	G4	0.2	0.34			
	G5	0.4	1.08			
	G6	1.0	4.35	0.2	0.7	70.1
	G7	1.2	2.09	0.6	0.4	37.7
	G8	0.9	3.87	0.2	0.6	66.4
新庄污水处理厂	XZC	85.0	74.76	1.1	83.5	98.3

注：“—”表示浓度低于检出限。

由于天然环境中也存在 Gd 异常现象,如海水中 Gd 正异常值为 $1.2^{[29,30,31]}$, 本文将 $GdSN/Gd*SN = 1.30$ 作为水体中存在人为源 Gd 异常的阈值, 以避免高估研究区人为活动对 Gd 的影响^[32,33,34]。本研究中, 共有 17 个样品 Gd 异常值大于 1.30, 占全部样品的 60.71%, 范围在 1.40~32.47 之间。空间上来看, 南明河上游区域(花溪区)地下水中仅 G15 采样点表现出轻微 Gd 正异常, $GdSN/Gd*SN$ 为 1.40; 南明河下游区域(乌当区)地下水中有 5 个采样点表现出 Gd 正异常, $GdSN/Gd*SN$ 介于 2.09~6.07 之间; 贵阳市主城区地下水中有 11 个采样点现出 Gd 正异常, $GdSN/Gd*SN$ 介于 1.65~32.47 之间; 整体而言, 贵阳市各区域地下水中均发现有 Gd 正异常, 其中人口密集、人类活动强烈的城市中心区域 Gd 异常值普遍较高, 而人口相对稀少、人为干扰因素较少的区域中 Gd 异常则相对较低。此外, Gd 异常最为强烈的 G24 点中 Gd 含量高达 111.8 ng/L, 为中位数(1.2 ng/L)的 93 倍, 异常高的 Gd 异常值显然不可能来源于自然过程, 表明研究区可能存在潜在的人为源 Gd 输入, 并显著改变了研究区地下水中稀土元素的配分模式。

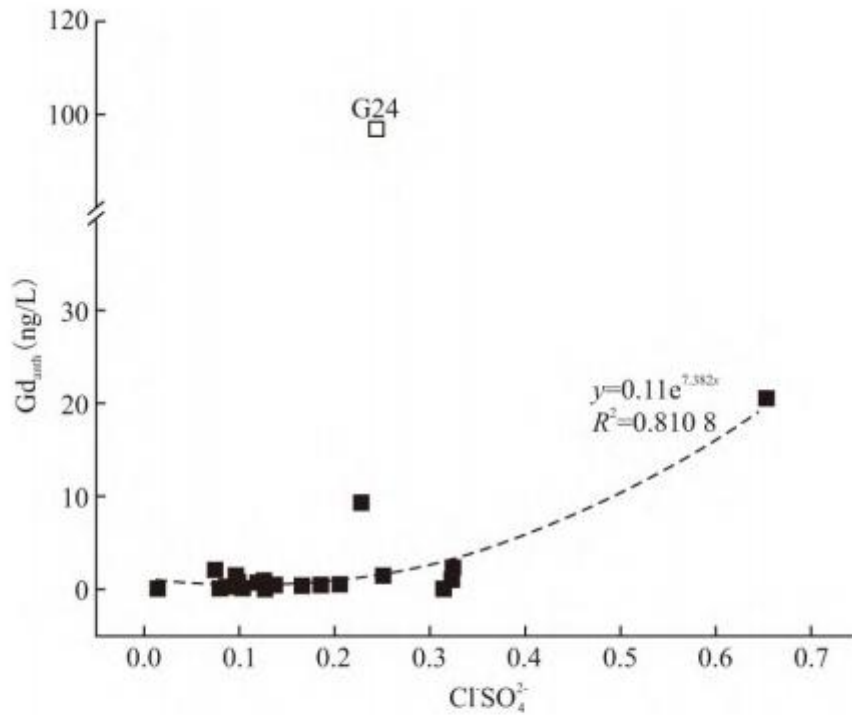


图 4 贵阳市地下水中 Gd_{anth} 含量与 Cl^-/SO_4^{2-} 之间的关系

Fig. 4 Relationship between Gd_{anth} content and Cl^-/SO_4^{2-} in groundwater of Guiyang City

2.4 人为源 Gd 贡献及其示踪潜力分析

为了量化人为输入 Gd 含量, 通常使用实测值减去地质背景输入含量得到人为输入 Gd 含量^[5,28]。考虑到使用 1.3 作为异常阈值, 本研究公式为:

$$Gd_{anth} = Gd - 1.3Gd^* \quad (2)$$

$$Gd_{anth} \% = Gd_{anth} / Gd \quad (3)$$

式中: Gd_{anth} 、 Gd 、 Gd^* 、分别表示人为输入 Gd 含量、Gd 实测值、地质背景输入 Gd 含量。

贵阳市表现为 Gd 正异常地下水中人为源 Gd (Gd_{anth}) 含量在 0.4~108.4 ng/L 之间, 各点差异较大。研究显示, Gd_{anth} 主要来源于医院核磁共振检查中使用的 Gd 基造影剂, 经由污水处理厂排水进入到水体环境中^[13,14]。因此, 污水处理厂是城镇污水处理系统中人为源 Gd 主要的“汇”, 也是城市区水体环境中人为源 Gd 的主要的“源”。基于此, 本文将 Cl^- 作为城镇生活污水的特征离子^[35], 使用 SO_2-442- 对其进行标准化处理以减小蒸发稀释等河流过程对水体中离子地球化学行为的影响^[15], $Gd_{anth} - Cl^-/SO_2-442-$ 图可以指示人为源 Gd 的城镇生活来源。结果显示, Cl^-/SO_2-442- 与 Gd_{anth} 呈显著的指数正相关关系 ($R^2=0.8108$),

这意味着研究区地下水中 Gdanth 与 Cl-具有同源性,可能主要来源于污水处理厂出水;但 G24 在相对较低的 Cl-/SO₂-442-比值下存在异常高的 Gdanth,表明该点附近可能存在除生活污水外的未知人为排放,需要进一步研究确认。经计算,贵阳市地下水中人为源 Gd 占比(Gdanth%)从 7.4%到 96.0%不等(表 2)。图 5 中显示,高人为源 Gd 主要分布在贵阳市主城区和南明河下游区域(乌当区)中人为活动密集区域,值得关注的是,在作为饮用水源的云锦水厂(G2,78.6%)、汪家大井(G8,66.4%)地下水中也发现了较高的 Gd 人为输入。

Gd 配合物十分稳定且难以降解,经由污水处理厂排放到地表河流后,可通过岩溶区高度发育的岩溶管道或渗滤作用进入地下水,能够在无光照条件下长期稳定存在,环境半衰期较长^[36]。同时,由于城市区域 Gdanth 的来源较为单一,水处理系统中 Gdanth 浓度受区域人口规模、医院/MRI 数量的影响较大,进而反映到相应集水区的 Gdanth 浓度上^[37]。因此,地下水中的 Gdanth 因其经济性、保守性、特异性和易检出性等优势,可用作示踪污水处理厂排水污染路径和判断医疗废水泄露的敏感指示剂^[37, 38, 39],为城市岩溶地下水环境保护和污染治理提供了新的手段和工具^[40, 41]。



图 5 贵阳市地下水中人为源 Gd(Gd_{anth}) 占比分布图
Fig. 5 Distribution of Gd (Gd_{anth}) in groundwater
in Guiyang City

3 结论

(1) 贵阳市地下水整体偏碱性,水样中 ΣREE 含量在 6.9~155.5 ng/L 之间,均值为 24.7 ng/L,空间分布特征为贵阳市主城区>南明河下游区域(乌当区)>南明河上游区域(花溪区)。贵阳市地下水经 PAAS 标准化的配分模式表现为中、重稀土元素相对于轻稀土元素富集,且具有显著的 Ce 负异常和 Eu 正异常特征。

(2) 贵阳市地下水表现为 Gd 正异常的样品共 17 个,占全部样品的 60.71%,异常值介于 1.40~32.47 之间,在贵阳市各区域地下水中均有发现,其中人口密集、人类活动强烈的城市中心区域 Gd 异常值普遍较高,而人口相对稀少、人为干扰因素较少的区域中 Gd 异常则相对较低。

(3) 高人为源 Gd 占比主要分布在贵阳市主城区和南明河下游区域(乌当区)中人为活动密集区域,且在地下水型饮用水源点

中也有发现。研究表明,人为源 Gd 在岩溶地下水污染示踪中具备良好的应用潜力。

参考文献

- [1] MARTINEZ R E, POURRET O, FAUCON M P, et al. Effect of rare earth elements on rice plant growth [J]. *Chemical Geology*, 2018, 489:28-37.
- [2] BALARAM V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact [J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10 (4):1285-1303.
- [3] ALKAN A, ALKAN N, YANAR B. Investigation of pollution levels originated from anthropogenic gadolinium in Ankara Stream [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27 (19):23677-23685.
- [4] 杨斌清, 程婧, 徐鹏伟. 中国稀土消费结构现状与趋势分析[J]. *稀土*, 2022, 43 (5):150-158. YANG B Q, CHENG J, XU P W, Present situation and trend analysis of rare earth consumption structure in China[J]. *Rare Earth*, 2022, 43 (5):150-158.
- [5] KULAKSIZ S, BAU M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 362:43-50.
- [6] GWENZI W, MANGORI L, DANHA C, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636:299-313.
- [7] PERRAT E, PARANT M, PY J S, et al. Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (13):12405-12415.
- [8] BAU M, DULSKI P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143 (1-4):245-255.
- [9] HATJE V, BRULAND K W, FLEGAL A R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (8):4159-4168.
- [10] SONG H, SHIN W J, RYU J S, et al. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea [J]. *Chemosphere*, 2017, 172:155-165.
- [11] LERAT-HARDY A, COYNEL A, DUTRUCH L, et al. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656:409-420.
- [12] SCHMIDT K, BAU M, MERSCHER G, et al. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687:1401-1408.

-
- [13] RABIET, BRISSAUD, SEIDEL, et al. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France) [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8):1057–1064.
- [14] HARRIS S, MORRIS C, MORRIS D, et al. Antimicrobial resistant *Escherichia coli* in the municipal wastewater system: Effect of hospital effluent and environmental fate [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468–469:1078–1085.
- [15] ZHANG J, WANG Z, WU Q, et al. Anthropogenic rare earth elements: Gadolinium in a small catchment in Guizhou Province, southwest China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(20):4052.
- [16] HAN R, WANG Z, SHEN Y, et al. Anthropogenic Gd in urban river water: A case study in Guiyang, SW China [J]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2021, 9(1):13.
- [17] 何守阳, 朱立军, 沈峥. 贵阳市浅层岩溶地下水溶解性稀土元素地球化学特征研究 [C]//中国矿物岩石地球化学学会第12届学术年会论文集. 贵阳, 2009:497. HE S Y, ZHU L J, SHEN Z. Study on geochemical characteristics of dissolved rare earth elements in shallow karst groundwater in Guiyang City [C]//Proceedings of the 12th annual meeting of Chinese Society of Mineral and Rock Geochemistry. Guiyang, 2009:497.
- [18] 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.
- [19] 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*, 2021, 19(1):158–167. WANG H Q, HU B, TENG Y G, et al. Mass concentrations and patterns of rare earth elements in groundwater of Lalin River Basin [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2021, 19(1):158–167.
- [20] 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*, 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*, 2012, 37(2):381–390.
- [21] 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. FAN L J, ZOU S Z, XIE Q L, et al. Rare earth element geochemical characteristics of Karst groundwater in Heqing Basin, Yunnan Province [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2021, 39(5):805–815.
- [22] DP A, AP B, AK B, et al. Erbium concentration anomaly as an indicator of nuclear activity: Focus on Natural waters in the Chernobyl exclusion zone [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621:1626–1632.
- [23] KULAKSIZ S, BAU M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(11):1877–1885.
- [24] 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. LIU H Y. 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 [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018.

-
- [25] GUO H, BO Z, 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.
- [26] LIU H, GUO H, XING L, 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.
- [27] OGATA T, TERAOKA Y. Rare earth element abundances in some seawaters and related river waters from the Osaka Bay area, Japan: Significance of anthropogenic Gd [J]. *Geochemical Journal*, 2006, 40(5):463-474.
- [28] HISSLER C, HOSTACHE R, IFFLY J F, et al. Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2015, 347(5-6):294-303.
- [29] ALIBO D S, NOZAKI Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3-4):363-372.
- [30] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A. The use of gadolinium and europium concentrations as contaminant tracers in the Nida River watershed in south-central Poland [J]. *Geological Quarterly*, 2016, 60(2):67-76.
- [31] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(5):429-471.
- [32] BRÜNJES R, HOFMANN T. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems [J]. *Water Research*, 2020, 182:115966.
- [33] RABIER M, BRISSAUD F, SEIDEL J L, et al. Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean Catchment using a multitracer approach [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(8):1587-1596.
- [34] PETELET-GIRAUD E, KLAVER G, NEGREL P. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel River (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 369(3-4):336-349.
- [35] 余伟, 杨海全, 郭建阳, 等. 贵州草海水化学特征及离子来源分析 [J]. *地球与环境*, 2021, 49(1):32-41. YU W, YANG H Q, GUO J Y, et al. Hydrochemical characteristics and major ion sources of Lake Caohai in Guizhou Province [J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(1):32-41.
- [36] EBRAHIMI P, BARBIERI M. Gadolinium as an emerging microcontaminant in water resources: Threats and opportunities [J]. *Geosciences*, 2019, 9(2):93.
- [37] PEDREIRA R M A, PAHNKE K, BÖNING P, et al. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil [J]. *Water Research*, 2018, 145:62-72.

[38] KIM I, KIM S H, KIM G. Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metropolises in Korea [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(1):144-151.

[39] DE PAULA MARTELETO T, ENZWEILER J. Anthropogenic gadolinium as a tracer of raw sewage in surface water [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(17):607.

[40] PIGNOTTI E, DINELLI E, BIRKE M. Geochemical characterization and rare earth elements anomalies in surface- and groundwaters of the Romagna area (Italy) [J]. *Rendiconti Lincei*, 2017, 28(2):265-279.

[41] BOESTER U, RÜDE T R. Utilize gadolinium as environmental tracer for surface water-groundwater interaction in Karst [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 235:103710.