第35卷 第2期
Vol. 35 No. 2

中 国 稀 土 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE SOCIETY OF RARE EARTHS

2017年4月
Apr. 2017

# 黄山景观流域溶解态稀土元素地球化学特征

**董俐香**[1]，**江用彬**[1,2*]，**张海英**[1]，**季宏兵**[3]，**吴亚坤**[1]，**王萍**[1]，**武敬**[1]，**刘春卿**[1]

(1. 安徽工业大学能源与环境学院，安徽 马鞍山 243002; 2. 安徽工业大学教育部生物膜法水质净化技术及利用工程研究中心，安徽 马鞍山 243002; 3. 中国科学院地球化学研究所，贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 对黄山景观流域径流中溶解态稀土元素进行了研究，以探讨其地球化学特征与物质来源。结果表明，其主要来源为岩石化学风化，其次为大气输入。稀土元素含量枯水期高于丰水期，与蒸发富集效应有关。流域源头稀土元素含量高、重稀土相对富集，中下游稀土含量低、轻稀土相对富集，反映了源头花岗岩到中下游沉积岩对其相应控制。流域水体中 Ce 为负异常，表现出对流经原岩如花岗岩的继承; Eu 为正异常，归因于花岗岩中斜长石/钾长石等矿物的优先风化释放。Y/Ho 比值在空间上存在分异，主要为流经岩性不同所致，季节性分异则受到了水/粒相互作用的影响。研究表明，黄山景观流域溶解态稀土元素来源与迁移受流经岩性尤其花岗岩的影响显著。

**关键词:** 黄山; 硅酸盐岩; 花岗岩; 化学风化; 稀土元素

**中图分类号:** X142; Q614.33　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1000-4343(2017)02-0283-11

稀土元素(REE)被广泛用来示踪各类地球化学体系中的物质来源与化学过程[1-4]。地表径流中溶解态 REE 组成和分布模式受多种因素影响。不少研究认为主要控制因素是源区物质: 其一是地表岩石矿物的化学风化释放[2,5-7]; 其二是大气输入[8-9]。也有研究表明，稀土迁移过程中 pH 值[1,10-11]、温度[12]、溶解态有机碳(DOC)[13]、氧化还原条件[14]、水体中微粒/水界面的作用[15]和人类活动也起着重要的控制作用。因此，不同岩性背景及不同气候环境条件下地表径流中溶解态稀土元素的来源、配分模式和分异机制还需要更多数据加以解译。

黄山景观流域是一个源自黄山花岗岩，以硅酸盐岩分布为主、地貌陡峭的山地流域。近年来，该地区酸雨频发，景区森林生态系统存在水土、矿质养分流失加强的风险。目前，对该流域的研究大多集中在岩石组成、地貌特征及生态系统宏观保护等方面[16-18]，对流域溶解态稀土元素研究未见报道。本文以黄山景观流域溶解态稀土元素作为研究对象，分析其含量、分布及分异模式，揭示流域大气输入、源头花岗岩到外围沉积岩空间转变以及季节变化对溶解态稀土元素释放和迁移规律的影响，也有助于揭示黄山景观森林生态系统矿质养分的来源及流域侵蚀情况，为景区保护提供基础数据。

## 1 研究区概况

黄山景观流域源于黄山风景区，流经黄山区至太平湖，地处北纬 30°300′~30°32′，东经 117°50′~118°21′之间(图1(a))。整个流域受亚热带季风气候控制，水源区是典型的高山山地低温气候。按流域多年(1994~2014年)年平均降水量划分丰水期(4~9月)和枯水期(10月~次年3月)(图1(b))。多年平均丰、枯水期平均降水量分别为1197和466 mm，多年平均径流深分别为779和384 mm。

流域主要河流有舒溪河(S)、穰溪河(R)、婆溪河(P)和麻川河(M)，均汇入太平湖(TPH)。河流源头区均为黄山风景区燕山晚期白垩纪花岗岩，中下游主要流经志留系的浅变质沉积-火成

---

**收稿日期:** 2016-04-01; **修订日期:** 2016-08-16

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41203055，41401553); 安徽省自然科学基金项目(1608085MD82)资助

**作者简介:** 董俐香(1991-)，女，硕士研究生; 研究方向: 生物地球化学

* **通讯联系人**(E-mail: yongbin_jiang@163.com)

DOI: 10.11785/S1000-4343.20170216

岩，麻川河、穰溪河和舒溪河中间流经一段奥陶系、寒武系和震旦系的碳酸盐岩(如石灰岩、灰岩等)地层，婆溪河中游流经印支期三叠纪花岗闪长岩和少部分第四纪沉积地层(图1(a)，(d))。

## 2 样品采集与分析

于2013年1月(代表枯水期)和7月(代表丰水期)进行样品采集。枯水期和丰水期采样点位置基本相同，尽量远离污染源，兼顾各支流。采样点设计按汇入点至河流源头走向，为讨论不同流经岩性的影响，在空间上分水源区(黄山风景区内)和中下游区。同时，也采集了浅层地下水(即浅层土壤渗透或岩石裂隙水，SG)和深层地下水(即黄山温泉水，DG)(图1(a))。雨水(R)样品采集地点设在北大门芙蓉岭停车场(图1(a))(图中样点如MSG1表示麻川河浅层地下水采样点1，其余样点编号类似)。野外现场测定了水温、电导率(EC)、pH值等参数，用HCl滴定法分析了河水中碱度含量。河水样品在现场进行过滤(0.45 μm孔径纤维醋酸滤膜)。部分滤样酸化至pH小于2，用以测定稀土元素和主要阳离子，部分未酸化的滤样用于测定主要阴离子。样品均密封并保存于暗箱中带回实验室，冷藏。样品带回实验室后，分别用离子色谱(戴安ICS-90，ICS-1500)测定主要阴、阳离子含量(均在首都师范大学资源环境与旅游学院生态环境过程实验室完成)。

稀土元素的测试工作均在中国科学院地球化学所环境地球化学国家重点实验室进行，所有试剂皆经纯化，实验用水为Millipore超纯水(18.2 mΩ)。

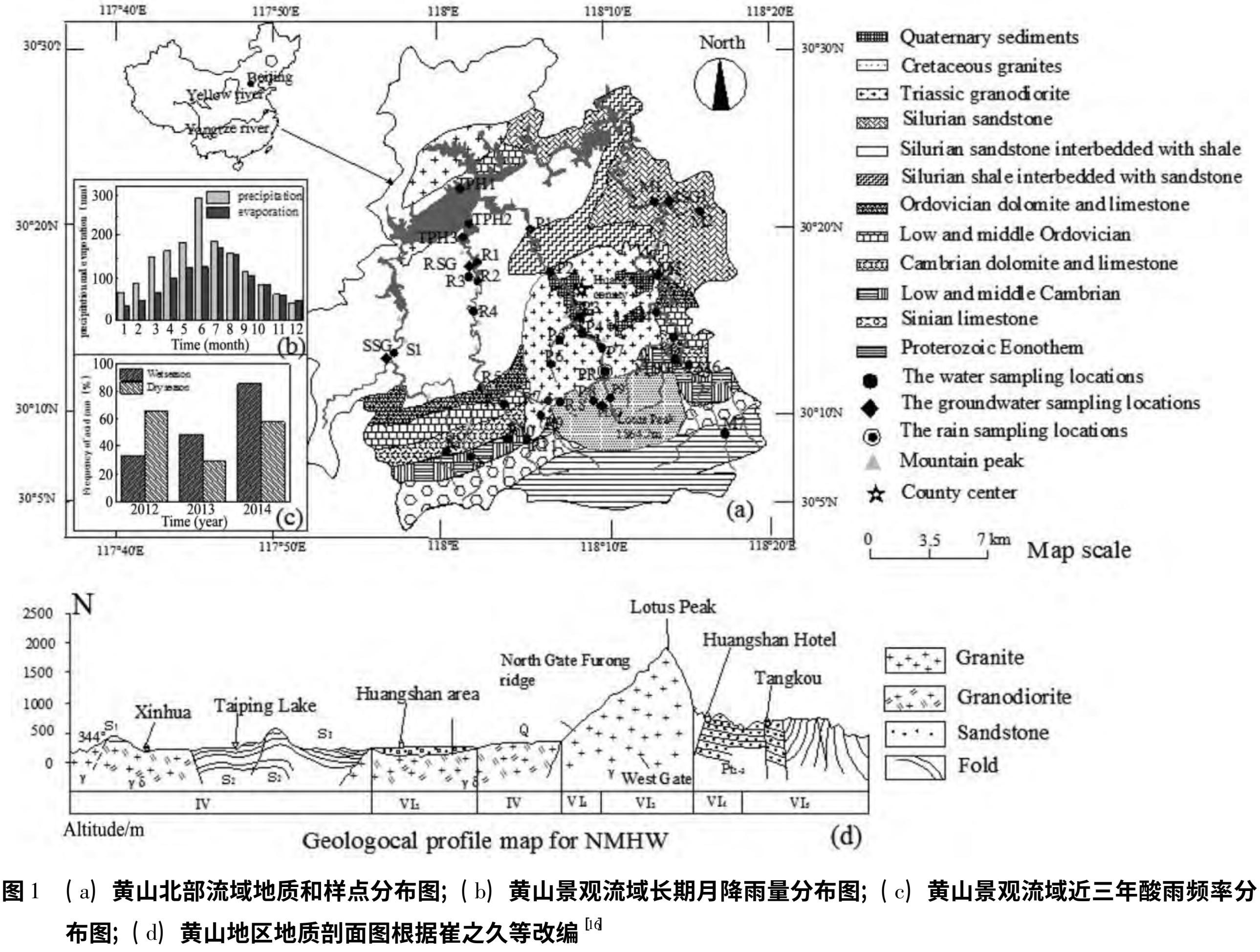

图1 (a)黄山北部流域地质和样点分布图；(b)黄山景观流域长期月降雨量分布图；(c)黄山景观流域近三年酸雨频率分布图；(d)黄山地区地质剖面图根据崔之久等改编[16]

Fig. 1 (a) Sketch map showing the lithology，sampling locations in NMHW; (b) Long-term monthly rainfall distribution in the NMHW; (c) Frequency distribution of acid rain in recent three years in the NMHW; (d) Geological profile map of Mount Huangshan according to Cui et al.[16]

所有样品均采用 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱分析仪)测试，测试时加入铟(Rh)作为内标，空白和样品同时进行，用于等离子质谱分析的各元素的同位素是 89Y，139La，140Ce，141Pr，146Nd，147Sm，151Eu，157Gd，159Tb，163Dy，165Ho，167Er，169Tm，173Yb 和 175Lu。仪器分析结果与标准给定值的误差在一定范围内，所有元素标准偏差均小于 5%。

## 3　结果与讨论

### 3.1　溶解态稀土元素的特征及其控制因素

丰、枯水期水源区河水 ∑REE 的平均值分别为 401 和 495.1 ng·L$^{-1}$。中下游对应季节水体中 ∑REE 的平均含量分别为 184.3 和 203.1 ng·L$^{-1}$(表 1)，均低于世界河流平均值 745 ng·L$^{-1}$ [10]，可能与山地气候条件下较低的化学风化速率有关，又均高于碳酸盐岩为主的乌江流域[19]，分布在同属于混合硅酸盐岩流域的亚马逊河流和同为燕山期花岗岩为主的赣南流域值附近[10,20](表 1)，表现出典型的硅酸盐岩流域稀土地球化学特征。

丰水期稀土元素含量低于枯水期，水源区较为显著，其主要原因之一应是枯水期河水的蒸发富集[21]。在空间上，水源区远高于中下游地区，表现出对整个流域溶解态稀土元素含量的显著影响，这种空间差异可归因于流经岩性。流域水源区主要流经花岗岩，中下游出露少量碳酸盐岩(泥灰岩、钙质页岩和白云岩)和大部分沉积岩(砂岩或是砂岩夹页岩)(图 1(a))。前人研究表明大陆地壳花岗岩、砂岩、页岩和碳酸盐岩中的稀土丰度依

**表 1　黄山北部流域丰、枯水期水体 pH，$HCO_3^-$(mg·L$^{-1}$)及溶解态稀土元素含量(ng·L$^{-1}$)**

**Table 1　pH and concentrations of $HCO_3^-$(mg·L$^{-1}$) and dissolved REE (ng·L$^{-1}$) in river, rain, groundwater and lake water samples in NMHW in wet and dry seasons**

| | | Site | pH | $HCO_3^-$ | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wet season | Source water | P8 | 7.0 | 5.5 | 472.0 | 66.6 | 17.8 | 16.6 | 55.0 | 26.1 | 0.4 | 12.4 | 4.2 | 35.6 | 9.9 | 48.8 | 9.4 | 65.7 | 11.9 | 380.3 |
| | | P9 | 5.4 | 0.0 | 443.0 | 46.6 | 33.1 | 20.7 | 86.2 | 31.7 | 1.3 | 29.8 | 4.9 | 34.7 | 8.5 | 52.0 | 8.4 | 46.9 | 9.1 | 413.9 |
| | | R7 | 7.1 | 3.7 | 354.0 | 88.1 | 19.3 | 23.7 | 92.5 | 31.4 | n.a | 23.0 | 4.2 | 31.1 | 5.8 | 26.5 | 4.1 | 25.5 | 4.9 | 380.0 |
| | | R8 | 6.4 | 0.5 | 799.0 | 96.6 | 32.6 | 36.8 | 163 | 59.9 | 0.5 | 50.1 | 9.1 | 58.8 | 19.7 | 72.9 | 13.4 | 75.6 | 11.3 | 700.2 |
| | | R9 | 7.5 | 21.5 | 48.3 | 36.9 | 30.6 | 6.9 | 21.2 | 13.3 | 3.7 | 5.5 | 0.2 | 3.4 | n.a | 5.9 | n.a | 3.2 | n.a | 130.7 |
| | | MSG2 | 7.9 | 1.8 | 213.0 | 35.2 | 8.8 | 10.2 | 38.3 | 25.7 | 0.2 | 9.6 | 1.6 | 21.5 | 2.3 | 15.2 | 2.4 | 9.4 | 1.0 | 181.5 |
| | Middle-lower reaches water | M1 | 8.3 | 6.9 | 22.4 | 16.5 | 10.7 | 1.8 | 11.1 | 6.0 | 1.4 | 0.1 | n.a | 5.9 | n.a | 6.1 | n.a | n.a | n.a | 59.5 |
| | | M2 | 8.0 | 25.2 | 40.0 | 34.7 | 39.5 | 3.5 | 33.1 | 14.2 | 4.1 | n.a | n.a | 8.1 | 0.1 | 4.4 | 0.5 | 1.2 | n.a | 143.3 |
| | | M3 | 7.1 | 33.9 | 45.6 | 42.7 | 43.7 | 6.9 | 30.5 | 11.8 | 4.1 | 1.1 | 0.4 | 4.0 | 0.3 | 4.6 | 0.0 | 3.1 | n.a | 153.3 |
| | | M4 | 7.8 | 21.0 | 77.9 | 45.8 | 39.7 | 7.5 | 37.6 | 12.0 | 3.8 | n.a | 0.9 | 1.0 | 0.6 | 17.1 | 0.6 | 5.2 | n.a | 171.7 |
| | | M5 | 7.0 | 8.7 | 153.0 | 41.0 | 23.8 | 9.5 | 45.6 | 19.3 | 2.2 | 7.3 | 1.2 | 13.6 | 1.7 | 15.8 | 1.4 | 10.7 | 0.4 | 193.6 |
| | | M6 | 7.6 | 32.9 | 108.0 | 64.4 | 79.7 | 9.0 | 37.6 | 15.5 | 11.4 | 5.4 | 1.8 | 4.5 | 0.8 | 8.6 | n.a | n.a | n.a | 238.6 |
| | | M7 | 7.2 | 21.5 | 62.4 | 25.3 | 12.6 | 3.0 | 9.3 | 7.0 | 8.9 | 7.0 | n.a | 2.9 | 1.6 | 5.1 | 0.1 | n.a | n.a | 82.7 |
| | | P1 | 7.8 | 14.2 | 101.0 | 83.8 | 123.0 | 15.9 | 62.7 | 19.8 | 2.1 | 10.0 | 1.2 | 6.2 | 0.7 | 12.4 | 0.7 | 3.5 | n.a | 342.0 |
| | | P2 | 7.1 | 11.9 | 72.8 | 34.2 | 31.7 | 6.2 | 26.7 | 14.6 | 4.5 | 6.8 | 0.3 | 8.4 | 0.4 | 9.9 | 0.6 | 2.2 | n.a | 146.6 |
| | | P3 | 7.6 | 11.9 | 95.0 | 65.1 | 82.5 | 11.6 | 38.7 | 19.2 | 1.2 | 6.7 | 0.1 | 9.0 | n.a | 9.8 | n.a | 2.8 | n.a | 246.7 |
| | | P4 | 7.6 | 11.0 | 77.9 | 41.6 | 35.0 | 7.6 | 28.4 | 17.6 | n.a | 5.7 | n.a | 8.2 | n.a | 6.3 | 1.1 | 1.3 | n.a | 152.8 |
| | | P5 | 7.6 | 6.9 | 67.7 | 40.7 | 19.0 | 8.0 | 17.5 | 10.9 | 23.7 | 11.7 | 0.8 | 5.9 | 0.4 | 6.9 | n.a | n.a | n.a | 145.5 |
| | | P6 | 7.0 | 9.2 | 147.0 | 80.6 | 66.0 | 15.5 | 76.3 | 25.5 | n.a | 4.2 | 1.3 | 10.0 | 2.3 | 11.7 | 0.9 | 4.1 | n.a | 298.3 |
| | | P7 | 7.9 | 6.4 | 213.0 | 76.6 | 63.6 | 15.1 | 68.5 | 31.2 | 0.2 | 20.6 | 3.0 | 14.4 | 4.2 | 22.5 | 3.4 | 15.4 | 2.2 | 340.9 |
| | | R1 | 7.3 | 9.2 | 101.0 | 44.1 | 37.1 | 11.1 | 45.1 | 12.7 | 3.5 | 5.6 | 1.8 | 10.7 | 1.3 | 14.4 | 0.6 | 2.9 | 1.0 | 191.9 |
| | | R2 | 6.9 | 5.9 | 52.4 | 40.3 | 34.9 | 6.9 | 29.7 | 13.9 | 1.2 | 3.3 | n.a | 6.3 | n.a | 6.8 | n.a | n.a | n.a | 143.3 |
| | | R3 | 6.8 | 2.7 | 43.5 | 39.1 | 24.4 | 7.9 | 16.7 | 14.7 | 0.4 | 3.8 | n.a | 7.7 | n.a | 3.9 | 0.1 | n.a | n.a | 118.7 |
| | | R4 | 6.9 | 11.4 | 226.0 | 82.6 | 87.9 | 23.9 | 106.0 | 35.5 | 3.0 | 19.5 | 1.8 | 20.9 | 4.9 | 21.0 | 3.4 | 15.7 | 2.3 | 428.5 |
| | | R5 | 9.0 | 18.8 | 132.0 | 83.7 | 132.0 | 16.1 | 73.1 | 21.3 | 2.5 | 13.7 | 2.1 | 8.9 | 2.5 | 12.0 | 2.3 | 3.9 | 0.5 | 374.5 |
| | | R6 | 6.9 | 1.4 | 627.0 | 71.3 | 4.3 | 28.6 | 141.0 | 42.8 | 1.4 | 37.5 | 7.3 | 57.6 | 13.6 | 58.2 | 7.2 | 52.2 | 10.4 | 533.3 |
| | | R10 | 7.9 | 20.1 | 38.3 | 29.8 | 34.1 | 7.3 | 24.6 | 11.2 | 2.9 | 7.9 | n.a | 3.8 | n.a | 3.3 | 0.0 | n.a | n.a | 124.9 |
| | | R11 | 7.5 | 12.8 | 28.6 | 19.6 | 4.9 | 4.7 | 16.9 | 12.3 | 2.2 | 1.8 | n.a | n.a | n.a | 3.3 | n.a | n.a | n.a | 65.7 |

| | | Site | pH | $HCO_3^-$ | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | S1 | 7.9 | 27.9 | 49.6 | 32.8 | 5.6 | 5.3 | 17.6 | 4.5 | 2.5 | n. a | n. a | 2.2 | n. a | 2.8 | 0.5 | n. a | n. a | 73.9 |
| | | S2 | 7.5 | 14.2 | 20.7 | 9.9 | n. a | 1.8 | 7.4 | 8.9 | 6.0 | n. a | n. a | 3.9 | n. a | 2.9 | n. a | n. a | n. a | 40.8 |
| | | S3 | 7.2 | 10.1 | 20.5 | 13.3 | n. a | 4.0 | 4.5 | 9.0 | 1.2 | n. a | n. a | 2.7 | 0.1 | 2.3 | n. a | n. a | n. a | 37.1 |
| | | T1 | 8.8 | 14.2 | 49.3 | 33.0 | 8.3 | 5.6 | 21.4 | 9.4 | 3.3 | n. a | n. a | 6.4 | n. a | 4.8 | 0.2 | n. a | n. a | 92.3 |
| | | T2 | 8.6 | 9.6 | 23.2 | 19.7 | 10.4 | 3.2 | 2.9 | 7.0 | 3.2 | n. a | n. a | 6.3 | n. a | 2.3 | n. a | n. a | n. a | 54.9 |
| | | T3 | 8.0 | 16.9 | 50.0 | 50.3 | 46.3 | 8.7 | 29.8 | 10.9 | 2.0 | n. a | 0.8 | 8.8 | 0.2 | 7.2 | n. a | n. a | n. a | 164.9 |
| | Groundwater | MSG1 | 7.1 | 5.0 | 29.4 | 16.8 | 4.0 | 3.6 | 14.6 | 13.9 | 4.0 | n. a | 0.7 | 3.5 | n. a | 4.7 | n. a | 0.9 | n. a | 66.5 |
| | | RSG3 | 6.9 | 4.1 | 32.2 | 37.8 | 25.3 | 9.4 | 23.4 | 20.9 | n. a | 3.9 | 1.9 | 3.0 | 0.7 | 5.0 | n. a | n. a | n. a | 131.2 |
| | | SSG4 | 7.4 | 3.7 | 45.7 | 38.1 | 22.4 | 7.7 | 32.0 | 14.4 | 2.8 | 4.2 | 0.8 | 4.8 | 0.1 | 2.7 | n. a | n. a | n. a | 130.1 |
| | | PDG5 | 7.2 | 17.4 | 25.5 | 6.1 | n. a | 0.4 | 1.0 | 3.2 | n. a | n. a | n. a | n. a | n. a | 4.3 | n. a | n. a | n. a | 15.1 |
| Dry season | Source water | P8 | 6.2 | 4.9 | 428.0 | 42.0 | 15.8 | 13.3 | 48.8 | 16.8 | 0.0 | 12.5 | 3.4 | 39.3 | 10.2 | 46.1 | 7.3 | 54.0 | 10.0 | 319.5 |
| | | P9 | 6.1 | 1.5 | 758.0 | 129.0 | 54.1 | 34.3 | 152.0 | 37.7 | n. a | 48.4 | 10.0 | 67.9 | 15.8 | 65.0 | 8.2 | 64.0 | 11.3 | 697.7 |
| | | R7 | 6.7 | 6.1 | 407.0 | 94.8 | 25.8 | 27.3 | 108.0 | 27.4 | n. a | 28.3 | 4.0 | 44.2 | 9.2 | 31.3 | 5.6 | 31.9 | 4.0 | 441.8 |
| | | R8 | 6.6 | 2.1 | 736.0 | 131.0 | 74.5 | 38.8 | 182.0 | 53.5 | 2.4 | 47.3 | 8.4 | 56.9 | 19.7 | 71.4 | 11.4 | 70.7 | 9.6 | 777.6 |
| | | R9 | 8.3 | 32.0 | 79.6 | 58.3 | 91.3 | 10.1 | 37.9 | 10.8 | 2.2 | 3.7 | 0.5 | 5.5 | n. a | 16.8 | n. a | 2.1 | n. a | 239.2 |
| | | MSG2 | 6.2 | 3.1 | 315.0 | 51.9 | 12.2 | 14.2 | 69.8 | 22.9 | 1.7 | 9.8 | 2.7 | 21.5 | 6.8 | 24.6 | 4.6 | 21.2 | 3.8 | 267.6 |
| | Middle-lower reaches water | M1 | 7.0 | 58.0 | 61.3 | 65.6 | 95.4 | 11.0 | 47.6 | 7.1 | 3.2 | n. a | 0.7 | 2.3 | 1.4 | 12.6 | 0.9 | 0.3 | n. a | 248.0 |
| | | M2 | 8.0 | 18.3 | 36.1 | 29.6 | 46.9 | 5.0 | 17.6 | 8.5 | 1.5 | 1.8 | 0.1 | 1.0 | n. a | 5.2 | 1.4 | n. a | n. a | 118.5 |
| | | M3 | 7.2 | 51.9 | 62.2 | 37.2 | 48.5 | 6.0 | 27.8 | 14.0 | 3.0 | 2.2 | 0.2 | 6.3 | n. a | 4.9 | 0.4 | n. a | n. a | 150.3 |
| | | M4 | 7.4 | 67.1 | 108.0 | 56.1 | 64.1 | 11.3 | 36.4 | 17.0 | 2.9 | n. a | n. a | 9.5 | 0.9 | 14.1 | n. a | n. a | n. a | 212.3 |
| | | M5 | 7.4 | 59.5 | 89.2 | 49.7 | 43.3 | 6.1 | 35.0 | 11.6 | 0.4 | 3.8 | 0.4 | 6.3 | 0.6 | 8.4 | 0.5 | 1.6 | n. a | 167.5 |
| | | M6 | 7.5 | 64.1 | 124.0 | 60.2 | 74.1 | 14.0 | 48.6 | 17.7 | 4.6 | 7.9 | 0.5 | 6.7 | 2.3 | 8.6 | 0.6 | 4.7 | n. a | 250.4 |
| | | M7 | 6.6 | 32.0 | 52.6 | 48.5 | 56.2 | 7.3 | 28.7 | 11.7 | 3.9 | 2.3 | n. a | 5.3 | 0.4 | 2.9 | 0.3 | n. a | n. a | 167.3 |
| | | P1 | 7.5 | 18.9 | 74.2 | 68.5 | 108.0 | 13.5 | 23.2 | 11.5 | 5.8 | 6.9 | 1.6 | 3.0 | 0.9 | 9.0 | 2.3 | 3.3 | n. a | 257.4 |
| | | P2 | 7.6 | 16.8 | 73.9 | 85.0 | 116.0 | 18.2 | 56.2 | 14.6 | 0.4 | 4.8 | 1.2 | 4.6 | 0.6 | 9.7 | 0.9 | 1.5 | 0.5 | 314.1 |
| | | P3 | 8.7 | 19.8 | 91.5 | 57.3 | 64.3 | 9.4 | 31.5 | 22.6 | 0.4 | 5.4 | 0.5 | 12.0 | 0.5 | 13.5 | 0.6 | 5.3 | n. a | 223.3 |
| | | P4 | 7.3 | 16.8 | 100.0 | 44.0 | 58.5 | 9.9 | 43.9 | 15.0 | 1.4 | 5.1 | 0.7 | 9.0 | 1.7 | 7.2 | 0.8 | 4.1 | 1.3 | 202.6 |
| | | P5 | 7.4 | 9.2 | 194.0 | 58.4 | 50.2 | 11.8 | 52.3 | 23.8 | 1.5 | 13.5 | 1.6 | 19.6 | 2.6 | 20.6 | 1.8 | 16.8 | 1.6 | 276.2 |
| | | P6 | 7.0 | 13.7 | 110.0 | 67.9 | 67.3 | 11.8 | 56.6 | 16.4 | 1.3 | 14.3 | 1.5 | 11.4 | 3.0 | 16.9 | 1.9 | 11.4 | 1.4 | 283.0 |
| | | P7 | 7.0 | 6.1 | 246.0 | 50.5 | 31.6 | 14.8 | 60.4 | 24.2 | 1.6 | 5.3 | 3.5 | 20.2 | 4.3 | 27.1 | 3.0 | 25.8 | 3.8 | 275.9 |
| | | R1 | 7.8 | 21.4 | 35.8 | 24.3 | 22.2 | 2.1 | 13.0 | 5.0 | 1.4 | 1.7 | n. a | 5.5 | n. a | 5.8 | 0.9 | 0.3 | n. a | 82.1 |
| | | R2 | 7.5 | 12.2 | 49.9 | 42.4 | 45.0 | 6.7 | 16.7 | 7.4 | 3.0 | 1.5 | 0.2 | 5.1 | 0.2 | 9.3 | n. a | 3.7 | n. a | 141.1 |
| | | R3 | 7.7 | 6.1 | 39.4 | 23.9 | 18.3 | 8.3 | 20.9 | 9.6 | 1.3 | 0.9 | n. a | 5.7 | 0.6 | 5.4 | n. a | n. a | n. a | 94.9 |
| | | R4 | 7.6 | 37.2 | 44.2 | 42.0 | 32.9 | 10.0 | 29.1 | 10.3 | 0.8 | 7.0 | 0.9 | 6.3 | 0.8 | 6.9 | 0.1 | n. a | n. a | 147.0 |
| | | R5 | 7.2 | 27.5 | 83.0 | 41.7 | 52.6 | 8.8 | 33.8 | 16.8 | 0.2 | 7.7 | 1.2 | 10.5 | 1.9 | 8.7 | 0.0 | 0.6 | 1.0 | 185.6 |
| | | R6 | 6.8 | 3.1 | 543.0 | 85.6 | 29.4 | 30.7 | 137.0 | 42.1 | n. a | 28.0 | 7.0 | 56.2 | 12.6 | 63.6 | 6.4 | 47.9 | 9.9 | 556.4 |
| | | R10 | 8.7 | 26.5 | 49.0 | 45.8 | 45.5 | 9.8 | 35.3 | 15.1 | 1.7 | 4.8 | 0.2 | 4.6 | 1.6 | 9.4 | 0.8 | n. a | n. a | 174.5 |
| | | R11 | 7.7 | 137.9 | 46.1 | 44.2 | 50.9 | 8.5 | 36.8 | 10.5 | 0.3 | 2.3 | 1.0 | 0.1 | 0.3 | 4.0 | 0.9 | 0.8 | n. a | 160.5 |
| | | S1 | 7.2 | 25.0 | 50.8 | 93.5 | 144.0 | 16.3 | 64.0 | 21.3 | 3.3 | 9.0 | 0.9 | 6.6 | 0.6 | 12.8 | 0.0 | n. a | n. a | 372.3 |
| | | S2 | 7.7 | 21.4 | 31.4 | 34.1 | 35.5 | 4.4 | 25.5 | 12.3 | 1.0 | n. a | n. a | 5.8 | n. a | 8.5 | n. a | n. a | n. a | 127.1 |
| | | S3 | 7.5 | 10.7 | 19.0 | 23.6 | 14.2 | 4.6 | 9.7 | 8.9 | 0.6 | n. a | 0.6 | 3.5 | n. a | 3.4 | n. a | n. a | n. a | 69.1 |
| | | T1 | 8.1 | 45.8 | 57.4 | 68.1 | 75.1 | 11.8 | 50.5 | 20.7 | 1.4 | 6.0 | 0.6 | 5.7 | 0.6 | 9.9 | 0.5 | n. a | n. a | 250.8 |
| | | T2 | 8.0 | 46.4 | 33.1 | 26.1 | 33.6 | 4.9 | 19.8 | 13.7 | n. a | 2.5 | n. a | 1.6 | n. a | 5.9 | 0.7 | n. a | n. a | 108.8 |
| | | T3 | 8.5 | 19.8 | 29.4 | 23.7 | 16.5 | 2.2 | 15.9 | 3.2 | 0.3 | n. a | n. a | 1.8 | 0.9 | 4.5 | 0.7 | n. a | n. a | 69.7 |
| | Groundwater | MSG1 | 6.6 | 9.2 | 38.4 | 83.5 | 63.3 | 10.8 | 43.7 | 10.1 | 2.6 | 4.9 | 1.4 | 1.3 | n. a | 3.6 | 0.3 | n. a | n. a | 225.4 |
| | | RSG | 7.2 | 9.2 | 39.6 | 38.6 | 28.0 | 7.0 | 11.3 | 9.9 | n. a | n. a | 0.2 | 3.9 | n. a | 4.6 | 0.0 | n. a | n. a | 103.6 |
| | | SSG | 6.7 | 5.2 | 21.9 | 27.8 | 16.7 | 6.8 | 17.9 | 14.8 | 3.3 | n. a | 0.6 | n. a | n. a | 4.7 | 0.1 | n. a | n. a | 92.6 |
| | | PDG | 6.6 | 38.1 | 48.3 | 23.6 | 23.1 | 4.5 | 15.9 | 10.4 | 1.3 | 3.2 | 0.0 | 6.6 | n. a | 5.9 | 1.8 | 0.7 | n. a | 96.9 |
| | Rain water | PR1 | 5.5 | | 10.1 | 5.4 | n. a | 1.0 | 8.6 | 7.3 | n. a | n. a | n. a | n. a | n. a | 2.3 | n. a | n. a | n. a | 24.6 |
| | | PR2 | 5.5 | | 27.7 | 14.6 | 19.6 | 3.9 | 12.6 | 2.3 | n. a | 6.8 | n. a | n. a | n. a | 4.1 | n. a | n. a | n. a | 63.9 |
| | | PR3 | 4.9 | | 11.4 | 2.7 | n. a | 1.1 | n. a | 8.0 | 0.7 | 6.2 | n. a | n. a | n. a | 2.6 | n. a | n. a | n. a | 21.2 |
| Average of world rivers [10] | | | | | | 120 | 262 | 40 | 152 | 36 | 10 | 40 | 6 | 30 | 7 | 20 | 3 | 17 | 2 | 745 |
| Amazon river [10] | | | | | | 32 | 68 | 9 | 42 | 10 | 3 | 12 | 2 | 11 | 2 | 6 | 1 | 5 | 1 | 204 |
| Wujiang [19] | | | | | | 10.5 | 15.3 | 2.4 | 11.1 | 2.4 | 0.4 | 2.7 | 0.4 | 2.3 | 0.5 | 1.5 | 0.2 | 1.2 | 0.2 | 51.1 |
| Ganjiang river [20] | | | | | | 51 | 36 | 14 | 61 | 25 | 12 | 40 | 3 | 22 | 4 | 16 | 2 | 20 | 2 | 300 |

∑REE = the sum of La-Lu, n. a represents the concentration of dissolved REEs were not detected due to its low content in water samples

次递减[22-25]。因此，中下游相对较低的稀土含量应为高低稀土丰度端元的混合。

丰、枯水期浅层地下水 ΣREE 的平均值分别为 127.3，172.3 ng·L$^{-1}$，高于对应时期的深层地下水(15.1，96.9 ng·L$^{-1}$，表 1)，表现出与地表水一致的季节性变化。对比上述结果，流域水体稀土含量大小顺序为河湖水 > 浅层地下水 > 深层地下水。浅层和深层地下水中 ΣREE 的浓度与 Fe，Mn，pH 以及 $HCO_3^-$ 之间的相关性均较差，说明地下水中低溶解态稀土含量与其低岩石风化速率有关。一般来说，地下水深度越大，其环境中化学风化速率越低[26]。

流域中 REE 除了来源于岩石风化[5,8]，还与人类活动和大气沉降[8]密切相关。黄山风景区是世界著名景点，受到了良好的保护，保护区即本文水源区内无人类居住。径流主元素地球化学分析认为人类活动对河水水化学组成影响较小[27]。Bau 等[28]认为 Gd 正异常表明其来源于人类活动，而本研究区域中未发现 Gd 的正异常，故认为黄山景观流域人为活动对溶解态稀土元素含量输入贡献较小。

雨水样品仅采集到枯水期 3 个样品，∑REE 均值为 36.6 ng·L$^{-1}$。研究表明，雨水化学组成一般主要受海盐气溶胶(即海洋源)与大气矿尘微粒(即地壳源)[8,9,29]影响。比较发现，雨水与源头水处溶解态稀土元素的配分模式均与流域内出露花岗岩中稀土元素的配分模式有一定的相似(图2(a，

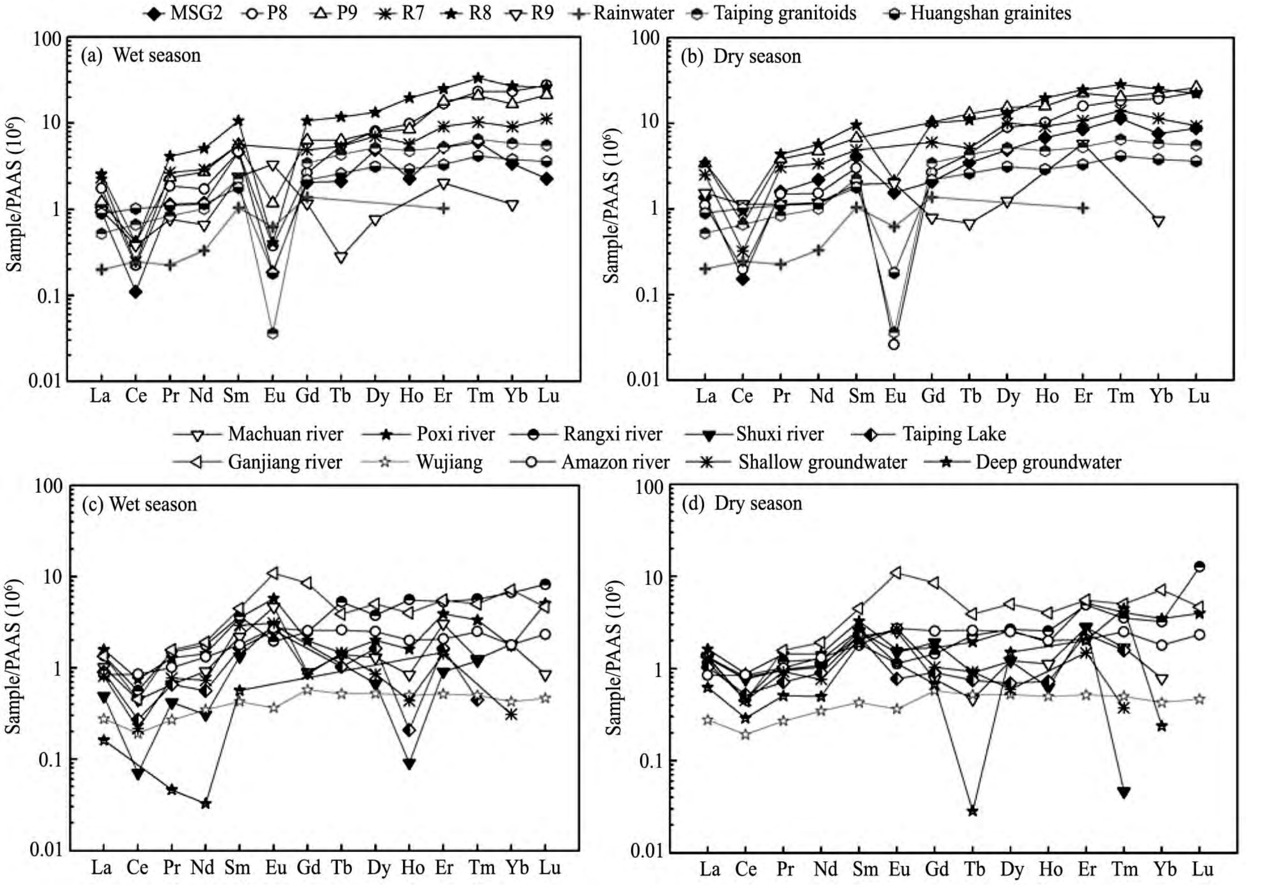

图2　稀土元素页岩标准化配分模式图(图(a，b)分别为丰，枯水期水源区的六个河水样品以及雨水，黄山花岗岩和太平花岗闪长岩(数据引自张舒[18])；(c，d) 分别为丰、枯水期流域中下游、浅层地下水和深层地下水样品以及赣江[20]、乌江[19]和亚马逊河[10]

Fig. 2　(a，b) are the shale normalized patterns of dissolved REE of source water samples and rain samples in wet and dry seasons，respectively. The data for the Huangshan granite and Taiping granodiorite are cited from Zhang[18]，(c，d) are the shale normalized patterns of dissolved REE of the river，groundwater and lake water samples in middle-lower reaches of the watershed，and the rivers of the Ganjiang[20]，Wujiang[19]，and Amazon[10]) b))，说明二者可能部分受到流域内地壳源的影响。黄山景观流域降水主要来自于外源云团输入[30]，常年降雨量大于蒸发量(图1(b))，携带海洋源和远程地壳源组分的雨水输入对河水稀土元素组成也可能存在一些影响。鉴于 $Cl^-$ 的保守性，用它的浓度来评估大气降水中元素的贡献，使用下列公式来计算大气降水对丰水期和枯水期河水中 REE 的贡献[27,31]：

$$[REE]_{rain} = ([REE]/[Cl])_{rain} \times ([Cl]_{rain}/f_{et})$$

公式中 $f_{et}$ 指蒸散发校正系数(丰水期为 0.65，枯水期为 0.82)[32]，rain 指雨水。计算出丰水期雨水对河水中 REE 的贡献大约为 25%，枯水期为 17%。表明雨水对河水中 REE 存在着一定的输入贡献，而岩石风化输入则为主要来源。由于未采集到丰水期雨水数据，故本文用枯水期雨水数据对丰水期的大气输入贡献进行粗略估算。有研究发现，枯水期雨水中的稀土含量比丰水期大[29]。此外，大气干沉降的数据亦未采集，故上述估算结果与实际的大气输入贡献略有偏差。

此外，河水 pH，主离子组成等理化性质对河流溶解态稀土浓度也有一定的影响[4,11]。黄山景观流域 REE 总量与 pH 值呈一定负相关性(图3(a))，与 $HCO_3^-$ 的关系较弱(图3(b))，说明径流水体中溶解态 REE 浓度及分布模式在一定程度上受到水体 pH 值的影响，低 pH 值有利于 REE 的溶解和迁移。

### 3.2 轻/重稀土分异的控制因素

将稀土元素的含量进行页岩(PAAS)标准化(图2)。结果表明丰、枯水期溶解态稀土元素分布模式季节性变化不大(图2)，说明其季节性来源较为稳定。流域总体上中稀土(MREE)相对于轻稀土(LREE)富集($(La/Sm)_N<1$)，其原因可能是与水源区花岗岩中副矿物磷灰石风化释放有关[18]。

在空间上，源头水重稀土(HREE)相对于轻稀土(LREE)富集($(La/Yb)_N<1$)，下游地区显示出 LREE 相对于 HREE 富集($(La/Yb)_N>1$)。轻重稀土配分模式这种空间的变化可能是受到流经岩性的影响。源头水中 HREE 富集与花岗闪长岩的风化有关，下游河水中 LREE 富集与流经砂岩的风化导致 LREE 富集一致[33]。河水中溶解态轻重稀土的

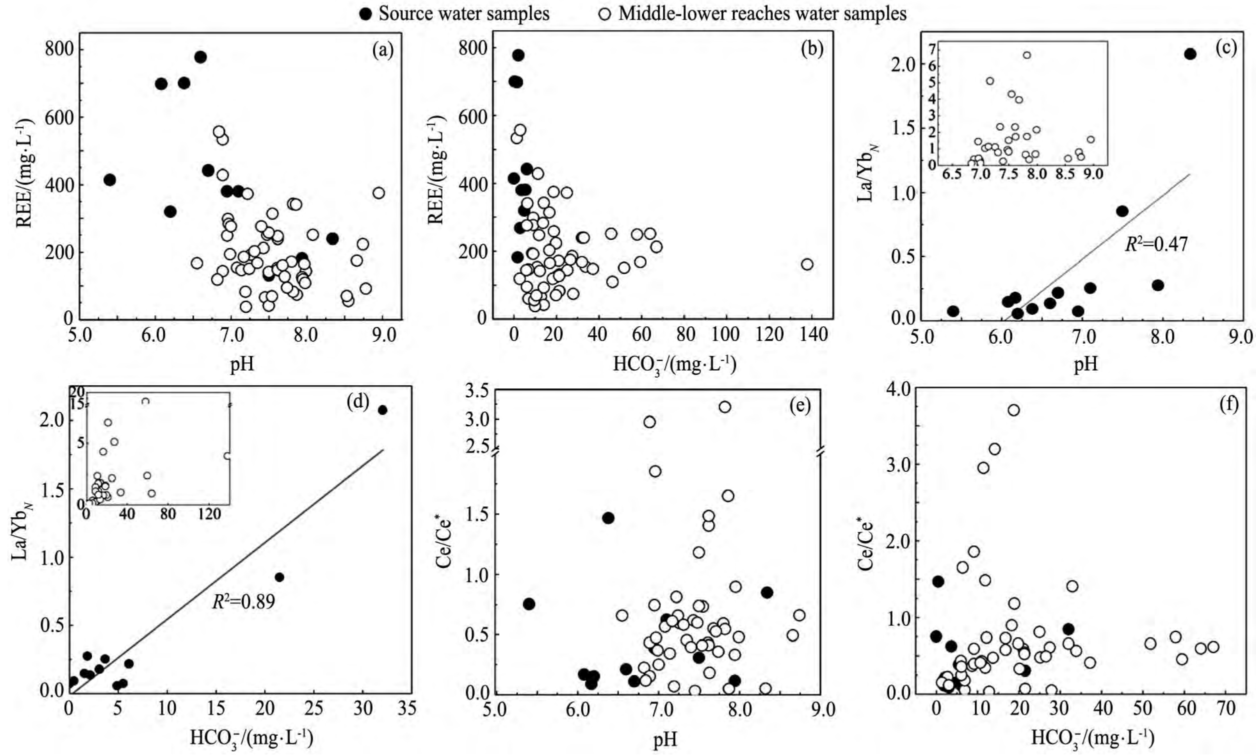

图3 pH 值和 $HCO_3^-$ 与 $\sum REE$，$La/Yb_N$ 和 $Ce/Ce^*$ 关系图

Fig. 3 Relationships between (a) pH, and $\sum REE$, (b) $HCO_3^-$ and $\sum REE$, (c) pH, and $La/Yb_N$, (d) $HCO_3^-$ and $La/Yb_N$, (e) pH and $Ce/Ce^*$ and (f) $HCO_3^-$ and $Ce/Ce^*$

分异与河水水化学性质也有一定的相关性[3,11]。分别对 $HCO_3^-$ 和 pH 值与 Lasn/Ybsn 的关系进行分析，发现黄山北部流域源头水中溶解态稀土元素的( La/Yb) $_N$ 比与河水的 pH 值和 $HCO_3^-$ 浓度呈明显的正相关性( 图 3( c，d) ) 。源头处为花岗岩，岩性单一，轻/重稀土分异受到了 pH 值和 $HCO_3^-$ 一定的影响。在下游，这种影响相对较小( 图 3( c，d) ) ，说明其主要受到岩性控制。下游地区不同岩石及矿物相风化不均一，释放的稀土离子含量有差异[34]，弱化了水化学性质对溶解态稀土离子的影响。

### 3.3　Ce，Eu 异常

流域丰、枯水期地表径流和地下水中大部分 Ce 都表现为负异常( $Ce/Ce^* < 1$，$Ce/Ce^* = Ce_N/(La_N \times Pr_N)^{0.5}$) ，Eu 表现为正异常( $Eu/Eu^* > 1$，$Eu/Eu^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$) ，均无显著性季节性差异( ANOVA ，$P > 0.05$) ，表明其来源受季节性影响不大。本研究水源区主要为花岗岩，研究表明黄山花岗岩和太平花岗岩中 Ce 大部分表现为负异常[18]，中下游地区为沉积岩，研究发现碳酸盐岩和砂岩中稀土模式常表现为 Ce 负异常[34-35]。因此，河水中 Ce 负异常主要来源于对黄山景观流域原岩的继承。Ce 异常也可能受到其他因素如 pH 值的影响，在 pH = 7 ~ 9 时，$Ce^{3+}$ 在水中常被氧化成不溶性的四价[11]。黄山景观流域河水中大部分 pH 在 7 ~ 9 之间，$Ce^{4+}$ 优先与颗粒物上的 Fe-Mn 氧化物结合进入颗粒物相，或者以 $CeO_2$ 形式从水中沉淀下来，从而导致出现河水中 Ce 负异常。但整个流域水体中 Ce 负异常与 pH 的相关性并不显著( 图 3( e，f) ) ，说明其主要归因于对原岩的继承。

黄山-狮子林花岗岩具有极强的 Eu 负异常( $Eu/Eu^* = 0.08 \sim 0.11$) ，太平花岗闪长岩表现为弱的 Eu 负异常( $Eu/Eu^* = 0.72$) [18]。一般来说，页岩、砂岩和碳酸盐岩中稀土模式常表现为 Eu 负异常[25]。本研究中水体 Eu 大部分表现为正异常与原岩中 Eu 负异常相反。其可能性原因之一是花岗岩中矿物不同的风化溶解顺序[36]。黄山景观流域花岗岩中主要矿物有斜长石、正长石和石英，Eu 在这些矿物中相对富集，呈现正异常[18,37]。硅酸盐岩矿物中钾长石和斜长石优先风化[33]，当这些岩石在有氧环境下表层风化，$Eu^{2+}$ 就被释放且很容易氧化[38]，这说明黄山北部流域河水表现为 Eu 正异常是花岗岩矿物差异性风化非均一释放结果[36]。

### 3.4　Y/Ho 比值

流域源头水中 Y/Ho 比值在丰、枯水期分别为 59.1 和 43.6，中下游水体中 Y/Ho 比值在丰、枯水期分别为 138.2 和 90.4。整个流域丰水期的 Y/Ho 比值大于枯水期，源头水中 Y/Ho 比值小于中下游水。Y/Ho 比值变化反映了 Y 和 Ho 的分异程度，也能较好地示踪水岩反应[39-40]。黄山北部流域的 Y 和 Ho 显示出很好的相关性( $R^2 = 0.96$) ( 图 4( a) ) ，表明在它们在迁移过程中地球化学行为一致。源头水中 Y/Ho 比值平均值接近大陆岩石标准值( Y/Ho = 52) ，比黄山花岗岩和太平花岗岩中( Y/Ho = 30.7) 比值略大，下游河水中 Y/Ho 比值接近海洋中 Y/Ho 比值( Y/Ho = 100) [41]( 图 4( a) ) ，表明 Y/Ho 与源区岩石密切相关。从水源到下游水中 Y/Ho 比值随着 pH 递增( 图 4( b) ) ，源头处的 pH 值比下游低，河水中 pH 值越高，Y/Ho 比值越大，与 Ho 和铁氧化物的吸附有关。其原因之一是在化学风化或传输过程中 Ho 优先被铁、锰氧化物络合和吸附[42]。此外，高 Y/Ho 比值的其他来源也会造成中下游水体 Y/Ho 比值的增加。比如黄山景观流域中下游出露有少量方解石的碳酸盐岩地区，前人研究发现方解石中 Y/Ho 比值较高[43]。丰水期径流水体中 Y/Ho 比值大于枯水期径流水体中 Y/Ho 比值( 图 4( a) ) ，可能是丰水期的物理侵蚀大，使得 Ho 被大量吸附，从而造成河水中的 Y/Ho 比值增大[43]。因此，对黄山北部流域的 Y/Ho 的季节性分异，初步认为是水/粒相互作用的结果。

## 4　结　论

1. 黄山景观流域河水溶解态稀土元素总量分布在 15.1 ~ 777.6 $ng \cdot L^{-1}$之间，枯水期稍高于丰水期，主要与蒸发富集有关，流经花岗岩的水源区含

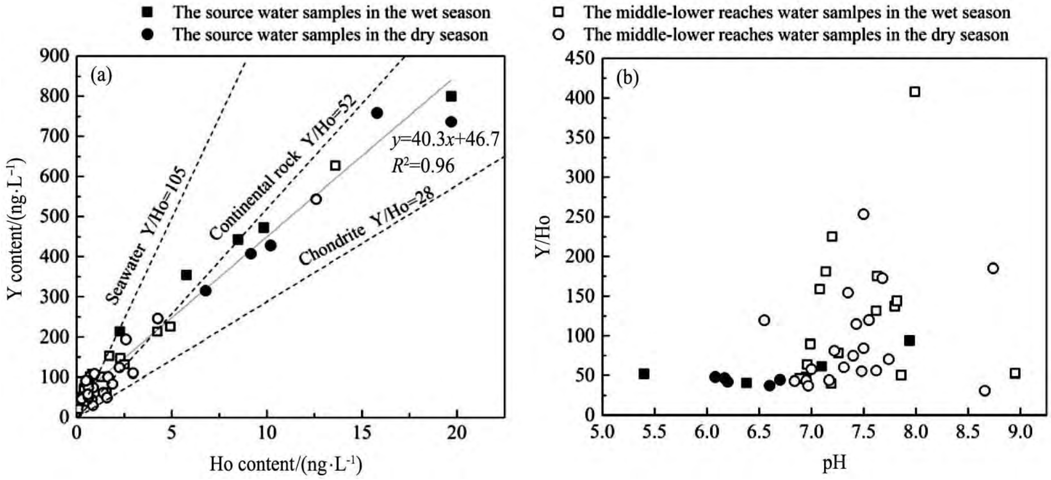

图4 (a) 流域水体中 Y，Ho 比值，(b) Y/Ho 与 pH 的关系

Fig. 4 Relationships between Y and Ho (a) and the ratios of Y/Ho and pH (b)

量高、下游沉积岩出露区含量较低，表现出典型的岩性控制特征。雨水对河水中 REE 的贡献丰、枯水期粗略估计值分别为 25% 和 17%，说明大气沉降对流域水体稀土元素有着一定的贡献。

2. 整个流域页岩标准化配分模式、Ce 及 Eu 异常均无明显的季节性差异，说明稀土元素来源受季节性影响不大。水体稀土元素页岩标准化配分模式主要表现为 MREE 相对于 LREE 富集，与花岗岩中富含中稀土的磷灰岩溶解有关。水源区主要表现为 HREE 相对于 LREE 富集，中下游地区则表现为 LREE 相对于 HREE 富集，与源头火成岩(花岗岩)到中下游沉积岩中稀土富集情况一致，表现为岩石风化的控制作用。

3. 溶解态稀土元素分布模式表现出 Ce 明显的负异常，主要归因于对源岩如花岗岩的继承，而 Eu 表现为正异常，则是花岗岩矿物差异性风化所造成的。流域源头水中 Y/Ho 比值在丰、枯水期分别为 59.1 和 43.6，中下游水体中 Y/Ho 比值在丰、枯水期分别为 138.2 和 90.4。Y/Ho 比值空间上的分异，主要与源区岩石密切相关，而季节性分异，则是水/粒相互作用的结果。

## 参考文献:

[1] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. Earth. Planet. Sci. Lett., 1988, 89(1): 35.

[2] 蓝先洪，密蓓蓓，陈晓辉，李日辉，王中波，陆　凯. 北黄海中部晚第四纪沉积物来源的稀土元素示踪[J]. 中国稀土学报，2015，33(2): 241.
Lan X H, Mi B B, Chen X H, Li R H, Wang Z B, Lu K. Tracing of rare earth elements in late quaternary sediments from central north yellow sea [J]. Journal of the Chinese Socirty of Rare Earths, 2015, 33(2): 241.

[3] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries [J]. Aquat. Geochem., 1995, 1(1): 1.

[4] 王思梦，李　军，李　勇，朱兆洲. 贵州阿哈湖溶解态稀土的垂向分布及形态研究[J]. 中国稀土学报，2016，34(4): 494.
Wang S M, Li J, Li Y, Zhu Z Z. Vertical distributions and speciation of dissolved rare earth elements in Aha Lake, Southwestern China [J]. Journal of the Chinese Socirty of Rare Earths, 2016, 34(4): 494.

[5] Viers J, Dupre B, Polve M, Schott J, Dandurand J L, Braun J J. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters [J]. Aquat. Geochem., 1997, 140(3-4): 181.

[6] 马英军，霍润科，徐志方，张　辉，刘丛强. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素[J]. 地球科学进展，2004，19(1): 87.
Ma Y J, Huo R K, Xu Z F, Zhang H, Liu C Q. Ree behavior and influence factors during chemical weathering [J]. Advance in Earth Sciences, 2004, 19

(1): 87.

[7] Fu X G, Wang J, Zeng Y H, Tan F W, He J L. Geochenistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China [J]. Chem. Erde-Geochem., 2011, 71: 21.

[8] Aubert D, Stille P, Probst A, Gauthier F, Pourcelot L. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, 66(19): 3339.

[9] Ryu J S, Lee K S, Lee S G, Lee D, Chang H W. Seasonal and spatial variations of rare earth elements in rainwater, river waters and total suspended particles in air in South Korea [J]. J. Alloys. Compd., 2007, 437 (1): 344.

[10] Gaillardet J, Dupre B, Allegre C J, Negrel P. Chemical and physical denudation in the Amazon River basin [J]. Chem. Geol., 1997, 142(3-4): 141.

[11] Leybourne M L, Goodfellow W D, Dan R B, Hall G M. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits [J]. Appl. Geochem., 2000, 15(6): 695.

[12] Sholkovitz E R, Shaw T J, Schneider D L. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and pore waters of Chesapeake Bay [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56(9): 3389.

[13] Pourret O, Gruau G, Dia A, Davrabche, Molenat J. Colloidal control on the distribution of rare earth elements in Shallow Groundwaters [J]. Aquat. Geochem., 2010, 16(1): 31.

[14] Johannesson K H, Hendry M J. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64(9): 1493.

[15] Verplanck P L. Partitioning of rare earth elements between dissolved and colloidal phases [J]. Procedia Earth & Planetary Sci., 2013, 7: 867.

[16] **崔之久，陈艺鑫，样晓燕. 黄山花岗岩地貌特征、分布与演化模式 [J]. 科学通报**，2009，54 (21): 3364.

Cui Z J, Chen Y X, Yang X Y. Granite land form characteristics, distribution and evolution patterns at Mt. Huang shan [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54 (21): 3364.

[17] **袁万明，杨志强，张招崇，邓军. 安徽黄山山体的隆升与剥露 [J]. 中国科学: 地球科学**，2011，41 (10): 1435.

Yuan W M, Yang Z Q, Zhang Z C, Deng J. The uplift and denudation of Huangshan Mountain in Anhui [J]. Science China: Earth Science, 2011, 41(10): 1435.

[18] **张舒，张招崇，艾羽，袁万明，马乐天. 安徽黄山花岗岩岩石学、矿物学及地球化学 [J]. 岩石学报**，2009，25(1): 25.

Zhang S, Zhang Z C, Ai Y, Yuan W M, Ma L T. The petrology, mineralogy and geochemistry study of the Huangshan granite intrusion in Anhui Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(1): 25.

[19] **韩贵琳，刘丛强. 喀斯特河流溶解态稀土元素组成变化及其控制因素 [J]. 中国岩溶**，2004，23 (3): 177.

Han G L, Liu C Q. Controlling factors for variation in dissolved rare-earth elements in karst drainage basin [J]. Carsologica Sinica, 2004, 23(3): 177.

[20] **孟秀丽，季宏兵. 赣南小流域水体中溶解态稀土元素地球化学特征 [J]. 中国稀土学报**，2007，25 (5): 625.

Meng X L, Ji H B. Contents and distribution pattern of dissolved rare earth elements in Ganjiang River in the Southern Jiangxi Province [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(5): 625.

[21] Kim K, Lee Xu-hui. Isotopic enrichment of liquid water during evaporation from ware surfaces [J]. J. Hydrol., 2011, 399(3-4): 364.

[22] Haskin L A, Wildeman T R, Frey F A, Collins K A, Keedy C R. Rare earths in sediments [J]. J. Geophys. Res-Atmos, 1996, 71(24): 6091.

[23] Jarvis J C, Wildeman T R, Banks N G. Rare earths in the Leadville Limestone and its marble derivates [J]. Chem. Geol., 1975, 16(1): 27.

[24] **金强. 柴达木盆地西部第三系蒸发岩微量元素组成及其地球化学特征 [J]. 石油大学学报(自然科学版)**，2003，27(2): 1.

Jin Q. Geochemistry characteristics of Trace elements in evaporates of the tertiary in Western Qaidam Basin [J]. Journal of the University of Petroleum (Natural Science), 2003, 27(2): 1.

[25] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks [M]. London: Blackwell, 1985.

[26] 谢先军, 王焰新, 李俊霞, 苏春利, 吴 亚, 余 倩, 李梦娣. 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.
Xie X J, Wang Y X, Li J X, Su C L, Wu Y, Yu Q, Li M D. 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.

[27] 周志喜. 黄山北部流域水化学特征及其控制因素的研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2013.
Zhou Z X. Study on Control of Water Chemistry Characteristis in Northern Watershed at Mt. Huangshan [D]. Ma´anshan: Anhui University of Technology, 2013.

[28] Bau M, Knappe A, Dulski P. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States [J]. Chem. Erde-Geochem., 2006, 66(66): 143.

[29] 李德成, 王东红, 彭 安. 北京西北郊降尘和降雨中稀土元素的浓度分布和来源的初步分析 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 640.
Li D C, Wang D H, Peng A. Preliminary estimates of the distribution and source of REEs in dustfall and rain in Northwest skirt Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(5): 640.

[30] Shi C E, Deng X L, Yang Y J, Huang X R, Wu B W. Precipitation chemiatry and corresponding transport patterns of influencing air masses at Huangshan Mountain in East China [J]. Adv. Atmos. Sci., 2014, 31: 1157.

[31] Pattanaik J K, Balakrishnan S, Bhutani R, Singh P. Estimation of weathering rates and $CO_2$ drawdown based on solute load: Significance of granulites and gneisses dominated weathering in the Kaveri River basin, Southern India [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2013, 121: 611.

[32] Das A, Krishnaswami S, Sarin M M, Pande K. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: rates of basalt weathering and their controls [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69(8): 2067.

[33] Condie K C, Dengate J, Cullers R L. Behavior of rare earth elements in a paleo wearthering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 279.

[34] 孙承兴, 王世杰, 季宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中REE超常富集及Ce强烈亏损的地球化学机理 [J]. 地球化学, 2002, 31(2): 119.
Sun C X, Wang S J, Ji H B. Formation mechanism of the superhigh concentration of REE and the strong negative Ce anomalies in the carbonate rock weathering profiles in Guizhou Province, China [J]. Geochimica, 2002, 31(2): 119.

[35] 候 伟, 刘招君, 何玉平, 和钟铧, 张子明, 柏 桐, 董德胜. 砂岩稀土元素地球化学特征在沉积物源区分析中的应用——以中国东北漠河盆地中侏罗统为例 [J]. 沉积学报, 2010, 28(2): 285.
Hou W, Liu Z J, He Y P, He Z H, Zhang Z M, Bo T, Dong D S. Application of REE geochenmical characteristics of sandstone to study on provenance: a case from the Middle Jurassic of Mohe basin in Northeast China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(2): 285.

[36] 马英军, 刘丛强. 花岗岩化学风化过程中的Sr同位素演化*——矿物相对风化速率的影响 [J]. 中国科学, 2001, 31(8): 634.
Ma Y J, Liu C Q. Chemical weathering of granite in the process of Sr isotope evolution*: the influence of mineral weathering rate relatively [J]. Science in China, 2001, 31(8): 634.

[37] Aubert D, Stille P, Probst A. REE fraction during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, 65(3): 387.

[38] Panahi A, Young G M, Rainbird R H. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64(13): 2199.

[39] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. Earth. Planet. Sci. Lett., 1997, 148: 329.

[40] Censi P, Sprovieri M, Saiano F, Di Geronimo S I, Larocca D, Placenti F. The behavior of REEs in Thai-

land´s Mae Klong estuary: Suggestions from the Y/Ho ratios and lanthanide tetrad effects [J]. Estuar. Coast. Shelf. S., 2007, 71: 569.

[41] Nance W B, Taylor S R. Rare earth element patterns-and crustal evolution-I. Asutralian post-ArcheanSedimentary rocks [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, 40(12): 1539.

[42] Ohta A, Kawabe I. REE(Ⅲ) adsorption onto Mn dioxide(δ-$MnO_2$) and Fe oxyhydroxide: Ce(Ⅲ) oxidation by δ-$MnO_2$ [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, 65(6): 695.

[43] Jiang L, Cai C F, Worden R H, Li K K, Chu X L. Rare earth element and yttrium(REY) geochemistry in carbonate reservoirs during deep burial diagenesis: Implications for REY mobility during thermochemical sulfate reduction [J]. Chem. Geol., 2015, 415: 87.

# Geochemistry of Dissolved Rare Earth Elements in Watershed at Northern Mount Huangshan Landscape

Dong Lixiang[1], Jiang Yongbin[1,2*], Zhang Haiying[1], Ji Hongbing[3], Wu Yakun[1], Wang Ping[1], Wu Jing[1], Liu Chunqing[1] (*1. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma´anshan 243002, China; 2. Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma´anshan 243002, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

**Abstract:** Geochemical behaviors of rare earth elements (REEs) in chemical weathering process of silicates have drawn much attention. The draining water of watershed at Northern Mount Huangshan (NMHW) were sampled in order to define sources and distribution of dissolved REEs, and to describe the factors that govern their mobility. The results showed that rock chemical weathering is the dominant source for REEs, and the atmospheric input is another important source. The dissolved REEs showed slightly seasonal and greatly spatial variations in contents. The evaporative enrichment of runoff leads to high content in the dry season. The source water displays high dissolved REEs content and enriches in HREE. However, the content in middle-lower reaches is low and shows enrichment of LREE. The major reason for these changes is spatial variation of draining primary rocks from granites to sedimentary rocks. Most water samples show negative Ce and positive Eu anomalies, respectively. The former is fact of inheritance with primary rocks and the latter appears to be a result of preferential weathering of feldspar minerals such as plagioclase, orthoclase in granites. The Y/Ho ratios display seasonal and spatial fractionations which are linked to water/particle interactions and spatial changes of primary rocks, respectively. This study demonstrates that the geochemical behaviors of dissolved REEs are significantly influenced by the primary rocks especially the granites in NMHW.

**Keywords:** mount Huangshan; silicate; granite; chemical weathering; rare earth elements