

# 哈尔滨城市道路表土记录的痕量元素 在不同粒级中的分布特征

谢远云 孟杰 郭令芬 何葵

(哈尔滨师范大学地理科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150025)

**摘要:** 将城市道路表土样品进行粒度分级(全样、 $>63 \mu\text{m}$ 、 $63\sim30 \mu\text{m}$ 、 $30\sim11 \mu\text{m}$  和  $<11 \mu\text{m}$ ) , 测定了各粒级组分的微量元素和稀土元素组成。结果显示, 微量元素在不同粒级组分中的变化程度按照以下顺序依次递增:  $\text{Sr} < \text{Rb} < \text{Ga} < \text{Y} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Nb} < \text{Cr} < \text{Zr} < \text{Cu} < \text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$  和  $\text{Rb}$  受粒度影响较小,  $\text{Zr}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Ni}$  受粒度影响很大。绝大部分微量元素( $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ )随粒度的变细含量趋于增加, 而  $\text{Rb}$  则相反,  $\text{Ni}$  和  $\text{Ga}$  与粒度不存在明确的相关关系。 $\text{Rb/Sr}$  比值是一个基本不受粒度分选作用影响的化学风化指标,  $\text{Zr/Rb}$ 、 $\text{Cu/Zn}$ 、 $\text{V/Cr}$  和  $\text{Ni/V}$  比值受粒度的影响很大,  $\text{Zr/Rb}$  比值随粒度变细而明显增高。所有 REE 在不同粒级组分中的分布规律和波动幅度高度一致, 趋向于在细颗粒物质中富集。 $\delta\text{Eu}$  明显受粒度的影响, 随粒度变细,  $\text{Eu}$  从正异常向负异常演化。 $\delta\text{Ce}$  在不同粒级组分中的变化不大, 显示受粒度的影响较小。

**关 键 词:** 不同粒级组分; 地球化学; 微量元素; 稀土元素; 粒度效应

**中图分类号:** 文献标志码:A 文章编号: 1000-3657(2013)02-0629-07

地球化学在揭示风尘物质的化学风化特征<sup>[1-6]</sup> 和风尘物源示踪<sup>[7-14]</sup> 等方面发挥着重要作用, 但沉积物中的地球化学组成不仅受控于物源区和后生化学风化, 而且与粒度分选作用有关。在不同粒级组分中往往具有不同的地球化学组成, 这是地球化学组成的“粒度效应”问题。粒度效应产生的地球化学在不同粒级组分中的差异性不仅增加了地球化学源区示踪的复杂性, 也影响了其作为风尘源区示踪指标的可靠性。因此研究地球化学组成在不同粒级组分中的分布特征既是风尘源区追踪研究的重要内容<sup>[10]</sup>, 也是地球化学作为风尘源区追踪指标的理论基础<sup>[8]</sup>。

对于地球化学在不同粒级组分中的分布特征, 已有的研究还比较零碎, 而且样品量太少, 还不足以全面认识地球化学在不同粒级组分中的普遍分布特征, 这需要对不同地区不同性质表土及更多样品的深入研究。城市道路松散表土能提供就地扬沙起尘的沙尘

物来源, 成为沙尘天气的加强源地<sup>[15]</sup>, 为此, 笔者收集了城市道路松散表土, 将这些样品分成不同的粒级组分, 对稀土元素和微量元素在各粒级组分中的分布特征开展研究。为地球化学指示风尘物质的化学风化程度和追踪风尘源区提供科学理论依据。

## 1 材料与方法

2011 年 6—7 月, 在临近居民区的主干道上采集了哈尔滨城市道路松散表土样品 10 组, 样品基本覆盖哈尔滨各个城区。考虑到沉积物可风蚀的难易程度, 选择的样品皆是覆盖在道路两侧的松散沙尘裸土, 而没有选择道路两侧绿化带中的呈半固结或固结状态的土壤土。将样品分别过  $63 \mu\text{m}$ (250 目)、 $30 \mu\text{m}$ (500 目) 和  $11 \mu\text{m}$ (1 350 目) 的标准分样筛, 取得  $>63 \mu\text{m}$ 、 $63\sim30 \mu\text{m}$ 、 $30\sim11 \mu\text{m}$ 、 $<11 \mu\text{m}$  以及全岩等各个粒级范围的样品。利用激光粒度分析仪

收稿日期: 2012-04-17; 改回日期: 2013-01-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072259)资助。

作者简介: 谢远云, 男, 1971 年生, 教授, 主要从事第四纪地质研究; E-mail: xyy0451@163.com。

测试随机的分粒级样品, 分别重复测试 3 次, 3 次测试所得的样品粒度数据与筛网记录的粒级区间吻合良好, 说明粒径提取效果较好。以上共得到 50 个分粒级的样品。稀土和微量元素在核工业北京地质研究院分析测试研究中心 Finnigan MAT (Element I) 型等离子质谱仪 (ICP-MS) 完成, 分析误差 <3%。分析的微量元素包括 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr 和 Nb; 稀土元素为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu, 其中前 6 个元素统称为轻稀土元素 (LREE); 后 8 个元素统称为重稀土元素 (HREE)。

为了便于描述地球化学组成在不同粒级组分中的差异程度, 计算各个地球化学指标在每组样品不同粒级组分中的变化幅度 (变幅) 和变异系数。变幅为最大值与最小值之差, 变异系数等于标准偏差除以平均值, 用百分比表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微量元素分布特征

图 1 给出了微量元素在不同粒级中的分布情况。V 在不同粒级中的变幅为  $11.75\sim29.64 \mu \text{gg}^{-1}$  ( $21.32 \mu \text{gg}^{-1}$ , 平均值, 下同), 变异系数在  $7.16\sim18.46$  (13.67)。V 在不同粒级中的分布呈现出一定的规律, 随粒度变细 V 含量有明显增高趋势 (图 1)。Cr 在不同粒级中的变幅较大, 为  $18.72\sim89.11 \mu \text{gg}^{-1}$  ( $45.01 \mu \text{gg}^{-1}$ ), 变异系数为  $9.52\sim35.8$  (17.9)。Cr 在不同粒级中的分布随粒度变细 Cr 含量呈现出明显增高的趋势。Ni 在不同粒级中的变幅较大, 为  $6.25\sim99.96 \mu \text{gg}^{-1}$  ( $51.45 \mu \text{gg}^{-1}$ ), 变异系数很高, 为  $12.15\sim76.52$  (51.8)。Ni 在不同粒级中的分布没有明显的规律, 但在粗颗粒组分中含量达到最大并略微表现出随粒度变细含量趋于降低的变化趋势。Cu 的变幅为

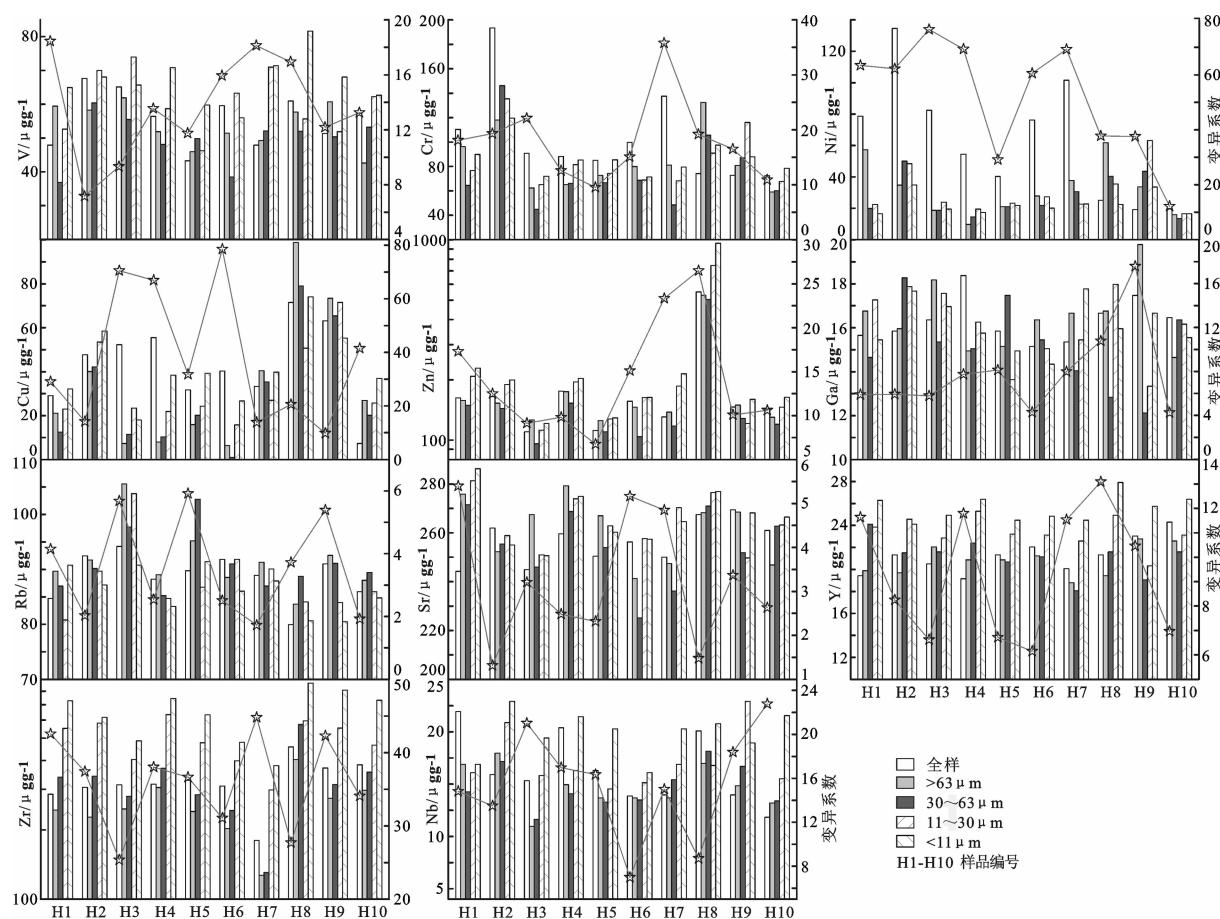


图 1 不同粒级组分微量元素的分布特征

Fig.1 The distribution of trace elements in different grain size fractions

13.34~48.09  $\mu\text{gg}^{-1}$  (30.25  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数较大, 为 9.82~78.51(37.67)。随粒度的变细 Cu 含量呈现出明显的递增趋势。Zn 的变幅很大, 为 19.16~456.93  $\mu\text{gg}^{-1}$  (93.05  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数为 6.76~26.49 (14.11)。Zn 在不同粒级中的分布呈现出随粒度变细含量趋于增加的明显变化趋势。

Ga 在不同粒级组分中的变化幅度为 1.81~7.66  $\mu\text{gg}^{-1}$  (3.55  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数为 4.25~17.58 (7.84), 在不同粒级中的分布没有明显的规律。Rb 在不同粒级组分中的变幅为 4.33~16  $\mu\text{gg}^{-1}$  (8.74  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数很小, 为 1.72~5.92(3.56), 随粒度的变细, Rb 含量呈明显的递减趋势(图 1)。Sr 在不同粒级组分中的变幅为 9.5~42  $\mu\text{gg}^{-1}$  (22.59  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数很小, 为 1.31~5.4(3.22), 随粒度变细 Sr 含量呈递增趋势。Y 在不同粒级中的变幅为 3.7~8.49  $\mu\text{gg}^{-1}$  (5.73  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数为 6.15~13.09 (9.32), Y 具有明显的趋向于在细粒组分中富集的规律。Zr 在不同粒级中的变幅很大, 为 240.57~533.26  $\mu\text{gg}^{-1}$  (390.52  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数较高, 为 25.36~44.81(36), 在不同粒级组分中的分布表现为随粒度变细含量呈明显的递增趋势。Nb 在不同粒级中的变幅为 2.63~9.72  $\mu\text{gg}^{-1}$  (6.94  $\mu\text{gg}^{-1}$ ), 变异系数为 6.98~22.78(15.45), 具有明显的趋向于在细粒组分中富集的规律。

Rb、Zr 在表生地球化学环境中存在着显著的地球化学行为差异。Rb 与 K 化学性质相似, 常以类质同像进入含钾的化学风化矿物中, 使得风化产物中 Rb 相对富集; Zr 主要以锆石的形式存在, 在化学风

化中是非常稳定的一种元素。在风化及搬运迁移过程中, Rb、Zr 常常发生分馏, Rb 相对富集于黏土等细颗粒物质中, 而赋存 Zr 的锆石, 由于其抗物理风化作用强, 基本能保持原来的形态, 与石英、长石一起在较粗的颗粒中富集<sup>[16,17]</sup>。黄土研究表明<sup>[16]</sup>, Zr/Rb 值主要受风力分选的控制, 风尘物质沉积后, Zr/Rb 值基本不变, 几乎不受沉积后风化成壤作用的影响, 仍然反映原始风尘的信息, 可以用来反映粒度变化和冬季风强度。但在本研究中, Rb 相对富集在粗颗粒组分中, Zr 相对富集在细颗粒组分中, 相应地 Zr/Rb 比值随粒度变细而明显增高(图 2), 与黄土<sup>[16]</sup>及湖相<sup>[17]</sup>沉积物相反。Zr/Rb 比值随粒度变细明显增高的变异系数很大, 在 29.21~48.31(38.11), 显示了沉积物 Zr/Rb 值主要受粒度大小的控制。

Rb/Sr 比值在黄土研究中被广泛使用来反映沉积物的化学风化程度<sup>[6]</sup>, Rb/Sr 比值在不同粒级组分中表现为随粒度变细比值趋于降低的变化趋势(图 2), 但变化很小, 变异系数仅为 2.09~6.78(4.8), 反映了 Rb/Sr 比值受粒度的影响很小。Cu/Zn 比值能指示环境介质酸碱性的变化<sup>[18]</sup>, Cu/Zn 比值在不同粒级中的变化较大, 变异系数达 17.25~77.52(43.12), 显示出 Cu/Zn 比值受粒度影响较大。V/Cr 和 Ni/V 比值是较好的古氧相地球化学判别标志<sup>[18]</sup>, 从不同粒级组分中的变化情况看, V/Cr 比值的变异系数为 8.61~34.89(17.97), 显示受粒度影响较大, 而 Ni/V 比值的变异系数高达 16.08~81.7(54.43), 显示受粒度影响很大。

城市道路表土除接受正常的自然沙尘沉积外,

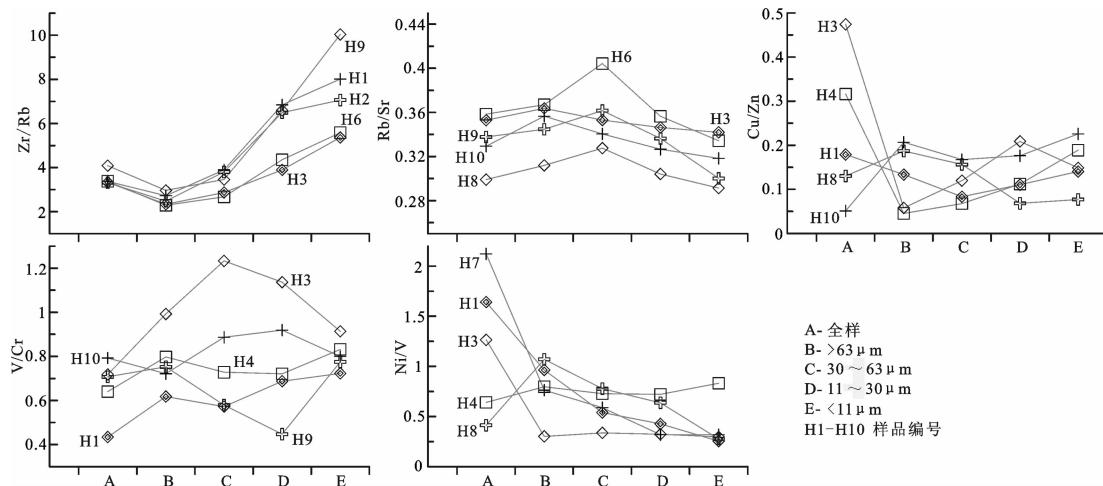


图 2 一些微量元素比值在不同粒级组分中的分布特征(限于篇幅, 图中只给出了 4 个样品的数据)

Fig.2 The distribution of some trace element ratios in different grain size fractions

还叠加有人类活动影响的沉积,比如汽车尾气排放物质(如 V、Cr、Cu 和 Zn 等元素),而这些尾气排放物质常常在细粒端体现出来。地球化学组成在不同粒级组分中的差异被称之为“粒度效应”,其实质是不同粒级组分中的矿物组成差异性造成的。文中虽然没有提供不同粒级组分的 X 射线衍射分析结果,但不同粒级组分矿物组成的差异性是客观存在的,这种矿物组成的差异性既受控于风化作用过程(特别是化学风化)也受控于物源区。由于不同矿物其晶粒形态和/或粒径等物理性质存在差异,即使沉积物的物质来源较均一或在搬运过程中经过充分混合(比如黄土),不同粒级组分中的矿物组成仍然存在差异性。尽管如此,在一定程度上沉积物不同粒级组分中地球化学组成的差异性常被用来反映沉积物的不同物质来源<sup>[19]</sup>。

## 2.2 稀土元素分布特征

图 3 给出了稀土元素球粒陨石标准化值在不同粒级中的分布情况。可以看出,所有的稀土元素(REE)在不同粒级组分中的分布规律高度一致,随粒度变细 REE 含量逐渐增高,即 REE 趋向于细颗粒物质中富集。全岩样品的 REE 含量基本上处于最低,这可能与其中大量的 $>63 \mu\text{m}$  的砂颗粒物质有关(砂粒级颗粒物质含量在 52.94%~76.53%,平均值 66.94%)。而且,除了 Eu 外(Eu 的变异系数为 9.94~

16.34,平均值 12.77),其他 REE 在不同粒级中的波动幅度也比较一致,变异系数都集中在 25 左右。因此,尽管各个 REE 含量非常不同,但在同一个样品不同粒级组分中的 REE 分布模式却高度一致<sup>[20]</sup>,各个粒级的配分模式表现为近于平行的分布曲线。通常砂质等粗颗粒样品中的低 REE 含量被认为与贫 REE 的石英和长石等矿物在粗颗粒样品中富集有关,石英中的 REE 含量很低甚至没有,长石中的 REE 含量也很低<sup>[20]</sup>。碳酸盐和盐类矿物也表现出很低的 REE 含量<sup>[11]</sup>。黄土研究表明,REE 含量在区域分布上的差异与黄土在空间分布上的粒度分带性相一致,即自西北向东南,随着黄土粒度由粗到细,由砂黄土带过渡到黄土带再到粘黄土带,REE 含量有逐渐增加的趋势<sup>[21]</sup>,细颗粒有利于 REE 的富集。李徐生等研究<sup>[22]</sup>也认为,REE 含量的差异可能主要受控于粒度的分选,并对此解释为粘土矿物吸附态是风化壳中稀土元素的主要存在形式<sup>[23]</sup>,沉积物中粘土矿物对 REE(尤其是 LREE)具有一定的吸附作用,可以导致 REE 含量的明显增加<sup>[21,23]</sup>。道路表土显示的 REE 趋向于细颗粒物质中聚集的研究结果也印证了其他的研究成果:后太古宙沙和砂岩中的 $\sum\text{REE}$  含量要低于页岩<sup>[20]</sup>,由于页岩中粘土矿物是 REE 的主要携带者<sup>[24]</sup>。沉积物中的 $\sum\text{REE}$  含量随粒度的变化从沙尘沉降物到黄土再到沙依次降低<sup>[11]</sup>。

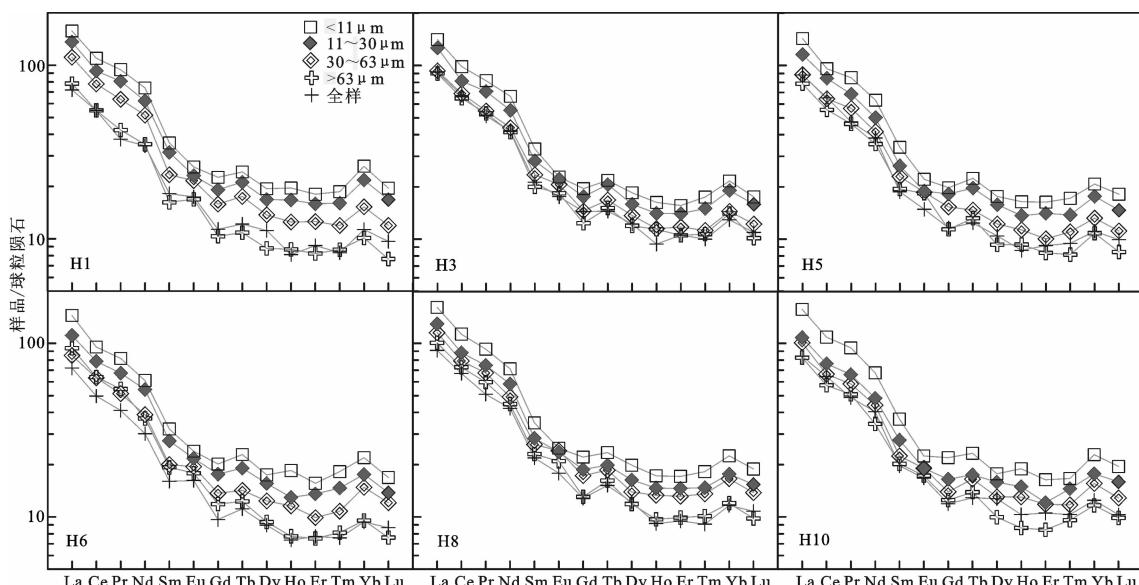


图 3 稀土元素在不同粒级组分中的球粒陨石标准化分布特征

Fig.3 Chondrite-Normalized REE patterns of different grain size fractions

表 1 不同粒级组分中的稀土元素特征参数

Table 1 REE characteristic parameters in different grain-size fractions

|          | LR/HR | $\delta$ Ce | $\delta$ Eu | (La/Yb) <sub>N</sub> | (La/Sm) <sub>N</sub> | (Gd/Yb) <sub>N</sub> | La/Ce | La/Nd | Ce/Nd | Eu/Sm | Sm/Nd |
|----------|-------|-------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <11 μm   | 8.16  | 0.90        | 0.87        | 6.74                 | 4.35                 | 0.99                 | 0.52  | 1.14  | 2.22  | 0.24  | 0.18  |
| 11~30 μm | 7.80  | 0.90        | 0.94        | 6.51                 | 4.24                 | 0.97                 | 0.52  | 1.14  | 2.22  | 0.26  | 0.19  |
| 30~63 μm | 7.87  | 0.91        | 1.11        | 6.75                 | 4.25                 | 1.01                 | 0.51  | 1.14  | 2.23  | 0.31  | 0.19  |
| >63 μm   | 8.72  | 0.92        | 1.22        | 7.63                 | 4.37                 | 1.04                 | 0.51  | 1.19  | 2.35  | 0.33  | 0.19  |

$\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$  (LR/HR)、 $\delta$  Ce、 $\delta$  Eu、(La/Yb)<sub>N</sub>、(La/Sm)<sub>N</sub>、(Gd/Yb)<sub>N</sub>、La/Ce、La/Nd、Ce/Nd、Eu/Sm、Sm/Nd 等稀土元素特征参数反映了源区物质组成,同时也受粒度的影响。表 1 给出了 REE 特征参数在不同粒级组分中的分布情况。 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$  和 (La/Yb)<sub>N</sub> 反映了轻、重稀土的分馏程度,(La/Sm)<sub>N</sub> 反映了 LREE 之间的分馏程度,(Gd/Yb)<sub>N</sub> 反映了 HREE 之间的分馏程度。可以看出, $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 、(La/Yb)<sub>N</sub>、(La/Sm)<sub>N</sub> 和 (Gd/Yb)<sub>N</sub> 参数随粒度的变细经历了先减小后增大的变化过程(表 1):粒级从 >63 μm → 30~3 μm → 11~30 μm 变化过程中,上述参数值依次减小,在 <11 μm 组分又开始增加。La/Ce、La/Nd 和 Ce/Nd 参数反映了风化程度,Sm/Nd 参数反映 REE 分馏程度,相当于 LREE/HREE,这些参数在不同粒级中的变化不大,显示受粒度的影响较小。

$\delta$  Eu 表示 Eu 异常的程度,早先的研究认为<sup>[20,24,25]</sup>,Eu 异常继承于母岩,分选和风化作用不能改变或引起 Eu 异常,成岩作用也不能。Eu 异常在不同粒级组分中相似或一致<sup>[20]</sup>。但从本次研究看, $\delta$  Eu 明显受粒度的影响,随粒度变细,Eu 有从正异常向负异常演化的趋势(表 1)。研究认为,长石和绿帘石具有显著的 Eu 正异常特征<sup>[11,20]</sup>,长石和绿帘石在粗颗粒组分中的富集导致了粗颗粒物质的 Eu 正异常。Eu/Sm 比值反映了 Eu 异常,其在不同粒级组分中的变化跟  $\delta$  Eu 一致,随粒度变细 Eu/Sm 比值趋于降低。 $\delta$  Ce 反映了 Ce 异常的程度, $\delta$  Ce 在不同粒级组分中的变化不大,显示受粒度的影响较小,其中 <11 μm 组分和 11~30 μm 组分的  $\delta$  Ce 近乎一致,30~63 μm 组分的  $\delta$  Ce 略小于 >63 μm 组分。

### 3 结 论

(1)微量元素在不同粒级中的变化程度依次为:Sr<Rb<Ga<Y<V<Zn<Nb<Cr<Zr<Cu<Ni。Sr 和

Rb 受粒度的影响较小,Zr、Cu 和 Ni 受粒度的影响较大。

(2)不同粒级中微量元素的分布特征,随着粒度的变细元素含量趋于增加的有 V、Cr、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb,而 Rb 则相反,Ni 和 Ga 与粒度不存在明确的相关关系。

(3)Rb/Sr 比值是一个基本不受粒度分选作用影响的化学风化指标。Zr/Rb 比值随粒度变细而明显增高,与黄土及湖泊沉积物相反。Zr/Rb、Cu/Zn、V/Cr 和 Ni/V 比值受粒度的影响很大。

(4)所有的 REE 在不同粒级组分中的分布规律和波动幅度高度一致,随粒度变细 REE 含量逐渐增高。 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 、(La/Yb)<sub>N</sub>、(La/Sm)<sub>N</sub> 和 (Gd/Yb)<sub>N</sub> 参数随粒度的变细经历了先减小后增大的变化过程,La/Ce、La/Nd、Ce/Nd 和 Sm/Nd 参数受粒度的影响较小。

(5) $\delta$  Eu 明显受粒度的影响,随粒度变细,Eu 从正异常向负异常演化。 $\delta$  Ce 在不同粒级组分中的变化不大,显示受粒度的影响较小。

**致谢:**样品测试得到中国科学院地球环境研究所孙有斌研究员和核工业北京地质研究院分析测试研究中心刘牧老师的大力支持,张红和谢雨希参加了取样工作,在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献 (References):

- [1] Gu Z Y, Liu T S, Guo Z T, et al. Weathering histories of Chinese loess deposits based on uranium and thorium series nuclides and cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61:5221–5231.
- [2] Chen J, Ji J F, Qiu G, et al. Geochemical studies on the intensity of chemical weathering in Luochuan loess-paleosol sequence, China [J]. Science in China (Series D), 1998, 41(3):235–241.
- [3] Gallet S, Jahn B M, Lanoë B V L, et al. Loess geochemical and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 156:

- 157–172.
- [4] Chen J, An Z S, Liu L W, et al. Variations in chemical compositions of the eolian dust in Chinese Loess Plateau over the past 2.5 Ma and chemical weathering in the Asian inland[J]. *Science in China (Series D)*, 2001, 44(5):403–413.
- [5] Chen Y Y, Li X S, Han Z Y, et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang, Jiangsu Province [J]. *J Geogr. Sci.*, 2008, 18: 341–352, DOI:10.1007/s11442-008-0341-9.
- [6] Yang S L, Ding F, Ding Z L. Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semi-arid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70:1695–1709.
- [7] Sun J M. Provenance of loess material and formation of loess deposits on the Chinese Loess Plateau [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 203:845–859.
- [8] Cao J J, Wang Y Q, Zhang X Y, et al. Analysis of carbon isotopes in airborne carbonate and implications for aeolian sources [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(15):1637–1641.
- [9] Rao W B, Yang J D, Chen J, et al. Sr–Nd isotope geochemistry of eolian dust of the arid–semiarid areas in China: Implications for loess provenance and monsoon evolution [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51 (12): 1401–1412, doi: 10.1007/s11434-006-2008-1.
- [10] Chen J, Li G J, Yang J D, et al. Nd and Sr isotopic characteristics of Chinese deserts: Implications for the provenances of Asian dust [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71:3904–3914.
- [11] Yang X P, Liu Y S, Li C Z, et al. Rare earth elements of Aeolian depositions in Northern China and their implications for determining the provenance of dust storms in Beijing [J]. *Geomorphology*, 2007, 87, 365–377.
- [12] Sun J M, Zhu X K. Temporal variations in Pb isotopes and trace element concentrations within Chinese eolian deposits during the past 8 Ma: Implications for provenance change [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 290:438–447.
- [13] Hao Q Z, Guo Z T, Qiao Y S, et al. Geochemical evidence for the provenance of middle Pleistocene loess deposits in southern China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29:3317–3326.
- [14] Chen J, Li G J. Geochemical studies on the source region of Asian dust [J]. *Sci. China Earth Sci.*, 2011, 54: 1279 – 1301, doi: 10.1007/s11430-011-4269-z.
- [15] 谢远云, 张丽娟, 何葵, 等. 哈尔滨城市地表土的物质组成与沙尘天气[J]. *中国地质*, 2009, 36(2):474–481.
- Xie Yuanyun, Zhang Lijuan, He Kui, et al. Material composition of city surface soil in Harbin in relation to sand–dust weather [J]. *Geology in China*, 2009, 36(2):474–481 (in Chinese with English abstract).
- [16] Liu L W, Chen J, Chen Y, et al. Variation of Zr/Rb ratios on the Loess Plateau of Central China during the last 130000 years and its implications for winter monsoon [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(15):1298–1302.
- [17] Shen Ji, Lv Houyuan, Wang Sumin, et al. A 2.8 Ma record of environmental evolution and tectonic events inferred from the Cuoe core in the middle of Tibetan Plateau [J]. *Science in China (Ser. D Earth Sciences)*, 2004, 47(11):1025–1034.
- [18] 谢远云. 第四纪气候载体的环境意义 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2007:1–192.
- Xie Yuanyun. Environmental Significances for Quaternary Climatic Carriers[M]. Harbin: Harbin Map Press, 2007:1–192(in Chinese).
- [19] 饶文波, 陈骏, 杨杰东, 等. 中国北方沙漠风成沙不同粒级分Sr–Nd 同位素特征[J]. *高校地质学报*, 2009, 15(2):159–164. Rao Wenbo, Chen Jun, Yang Jiedong, et al. Sr–Nd isotopic characteristics of different particle– size fractions of eolian sands in the deserts of northern China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2009, 15 (2):159 –164 (in Chinese with English abstract).
- [20] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. London:Blackwell, 1985:1–312.
- [21] Wu Mingqing, Wen Qizhong, Pan Jingyu, et al. Rare earth elements in the malan loess from the middle reaches of the Huanghe river [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36 (16):1380–1385.
- [22] 李徐生, 韩志勇, 杨达源, 等. 镇江下蜀黄土的稀土元素地球化学特征研究[J]. *土壤学报*, 2006, 43(1):1–7.
- Li Xusheng, Han Zhiyong, Yang Dayuan, et al. REE geochemistry of Xiashu loess in Zhenjiang, Jiangsu Province [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1):1–7(in Chinese with English abstract).
- [23] 马英军, 霍润科, 徐志方, 等. 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):87–94.
- Ma Yingjun, Huo Runke, Xu Zhifang, et al. REE behavior and influence factors during chemical weathering [J]. *Advance in Earth Sciences*, 2004, 19(1):87–94(in Chinese with English abstract).
- [24] Condie K C. Another look at rare earth elements in shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55:2527–2531.
- [25] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279:206–210.

## The distribution of trace elements in different grain-size fractions inferred from road surface soils in Harbin City, Heilongjiang Province

XIE Yuan-yun, MENG Jie, GUO Lin-feng, HE Kui

(College of Geographic Science, Harbin Normal University, Harbin 150025, Heilongjiang, China)

**Abstract:** The samples of urban road surface soils were collected from Harbin City of Heilongjiang Province and divided into different grain size fractions (bulk sample,  $>63 \mu\text{m}$ ,  $63\text{--}30 \mu\text{m}$ ,  $30\text{--}11 \mu\text{m}$  and  $<11 \mu\text{m}$ ). These samples were analyzed to obtain the composition of trace elements and rare earth elements (REE). The results indicate that the variation degree of trace elements in different size fractions increases in order of  $\text{Sr} < \text{Rb} < \text{Ga} < \text{Y} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Nb} < \text{Cr} < \text{Zr} < \text{Cu} < \text{Ni}$ . Sr and Rb are less affected by grain size, and Zr, Cu and Ni are severely affected by grain size. The volume of most trace elements such as V, Cr, Cu, Zn, Sr, Y, Zr and Nb tends to increase with decreasing grain size, while things are just opposite for Rb, and the relationship between Ni, Ga and grain size is unclear. Rb/Sr ratio is a chemical weathering index independent of grain-size sorting, Zr/Rb, Cu/Zn, V/Cr and Ni/V ratios are severely affected by grain size, Zr/Rb ratio obviously increases with decreasing grain size. It is shown that the distribution patterns and fluctuation ranges of all REE in different size fractions are highly consistent with each other, characterized by the enrichment of fine-grained material. The  $\delta\text{Eu}$  value is obviously influenced by grain size, characterized by the variation of Eu from positive Eu anomalies to negative Eu anomalies with decreasing grain size. The variation of  $\delta\text{Ce}$  in different size fractions was insignificant, indicating that  $\delta\text{Ce}$  value was less influenced by grain size.

**Key words:** different size fraction; geochemistry; trace elements; rare earth element (REE); granularity effect

---

**About the first Author:** XIE Yuan-yun, male, born in 1971, professor, mainly engages in teaching and study of Quaternary geology; E-mail: xyy0451@163.com.