



JINDIBIAO
DAQICHENZHONG YUANSU DE
FENBU YU FENPEI GUIlü

近地表大气尘中元素的 分布与分配规律

——以成都经济区为例

施泽明 倪师军 张成江 阚泽忠 等 著



科学出版社

近地表大气尘中元素的 分布与分配规律

——以成都经济区为例

施泽明 倪师军 等 著
张成江 阚泽忠

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以采集于人的平均呼吸高度(1.5 m左右)的近地表大气尘为研究对象,系统研究了其粒径组成、矿物组成和形貌特征,通过区域及典型城市不同比例尺近地表大气尘化学组成的研究,查明了近地表大气尘中元素的空间分布规律;根据粒径大小、粒径分布与化学组成的相关性,初步揭示了元素的分配规律,并从区域地质背景、第四系表层土壤及人为扰动方面,探讨了影响近地表大气尘中元素含量的主要因素。本书提出了大气环境研究新的介质,资料丰富,观点新颖,方法先进,并结合了地质学、地球化学、同位素地质学、环境科学等技术手段,为从地质地球化学角度深入研究大气环境科学问题提供了依据。

本书可供地球化学、环境科学专业的教学、科研、生产人员参考,同时,对于国土资源管理和环境保护部门技术人员具有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

近地表大气尘中元素的分布与分配规律:以成都经济区为例 / 施泽明等著. — 北京:科学出版社, 2014.9

ISBN 978-7-03-041171-3

I. ①近… II. ①施… III. ①大气尘-分布规律-研究-成都市 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 191973 号

责任编辑:张 展 / 封面设计:墨创文化

责任校对:李 娟 / 责任印制:余少力

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年9月第 一 版 开本:B5 (720*1000)

2014年9月第一次印刷 印张:7 3/4

字数:155千字

定价:58.00元

序 言

生态系统中，大气是元素迁移转化的重要介质。目前，国内外大气环境研究的对象主要集中在可吸入颗粒物、大气降尘及街道尘，而对人的平均呼吸高度的近地表大气尘还没有开展系统研究；研究尺度多限于城市大中等比例尺，没有见到大区域小比例尺尺度；研究的内容主要聚焦在物理特性、化学组成研究，元素的分布与分配规律研究还未涉及。成都经济区包括成都、绵阳、德阳、眉山、乐山及雅安 6 个地区，地处四川盆地西部，所处特定的地理环境，决定了它的大气特点：静风或无风频率较高，大气污染物质在水平方向上几乎不能扩散。大气颗粒物沉降贡献是土壤中重金属的主要来源，查明近地表大气尘中元素的空间分布及分配规律，对于探索生态系统中元素迁移、转化、累积的途径和机理，从源头上切断污染来源，指导环境整治从“末端控制”的环境治理向“清洁生产”的源清除转化，具有十分重要的意义。

作者依托于教育部博士点基金项目“成都市近地表大气尘中重金属元素的分配规律及机理研究”（20060616020）、中国地质调查局项目“成都经济区城市生态地球化学调查与评价”（200314200015），以成都经济区及典型城市作为研究对象，在近地表大气尘的粒径组成、矿物和形貌特征研究基础上，通过区域小比例尺及典型城市大比例尺近地表大气尘化学组成的研究，查明了近地表大气尘中元素的空间分布规律；根据粒径大小与化学组成及粒径分布与化学组成的相关性，初步揭示了元素的分配规律，并从区域地质背景、第四系表层土壤及人为扰动方面进行研究，探讨了影响近地表大气尘中元素含量的主要因素。

本书对于大气环境研究是一个重要的补充，对于区域大气环境及城市大气环境调查研究及当前全国性阴霾天气的成因具有重要的参考作用。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 研究意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 大气颗粒物矿物学研究现状	2
1.2.2 大气颗粒物粒径及化学组成研究现状	6
1.2.3 近地表大气尘研究现状	13
1.2.4 存在的主要科学问题	13
1.3 研究内容与技术路线	14
1.3.1 研究内容	14
1.3.2 技术路线	14
1.4 工作方法	14
1.4.1 样品的采集	14
1.4.2 样品的处理	15
1.4.3 样品的分析	15
第2章 研究区地质环境及主要生态地球化学问题	17
2.1 地理概况与工作范围	17
2.2 区域地质环境	17
2.2.1 区域地貌	17
2.2.2 区域地质特征	19
2.2.3 成都平原第四系岩石地层	21
2.3 成都经济区城市类型及主要生态地球化学问题	24
2.3.1 城市类型及特点	24
2.3.2 成都经济区的主要生态地球化学问题	25
第3章 近地表大气尘的矿物学特征	29
3.1 矿物组成特征	29
3.2 形貌特征	32

3.3 矿物空间分布特征	36
3.3.1 成都经济区近地表大气尘矿物空间分布特征	36
3.3.2 成都市近地表大气尘中矿物空间分布特征	36
3.4 矿物形貌空间分布特征	38
3.5 与土壤矿物组成的比较	40
3.6 本章小结	41
第4章 成都经济区近地表大气尘中元素及氧化物的分布规律	42
4.1 成都经济区近地表大气尘中元素及氧化物的空间分布特征	42
4.1.1 元素及氧化物含量统计	42
4.1.2 主要重金属元素的空间分布特征	43
4.1.3 不同地区近地表大气尘中元素含量的比较	45
4.1.4 人口密集区与非密集区的比较	46
4.1.5 不同地貌单元近地表大气尘的地球化学特征	46
4.1.6 成都经济区近地表大气尘的地球化学基线	50
4.2 成都市近地表大气尘元素空间分布特征	54
4.2.1 近地表大气尘中元素及氧化物含量统计	55
4.2.2 元素空间分布特征	56
4.2.3 不同环路区域对比	57
4.2.4 与国内外其他城市比较	58
4.3 成都经济区典型城市近地表大气尘中元素含量的比较	59
4.3.1 不同城市间的比较	59
4.3.2 不同类型城市间的比较	60
4.4 近地表大气尘的模糊数学地球化学环境质量评价	60
4.4.1 模糊数学评价原理	62
4.4.2 近地表大气尘的模糊数学地球化学环境质量评价	63
4.5 本章小结	67
第5章 近地表大气尘中元素的分配规律	69
5.1 区域近地表大气尘粒径大小与化学组成	69
5.1.1 样品的处理和分析	70
5.1.2 粒径组成特征	70
5.1.3 化学组成	72
5.1.4 粒径与化学组成的相关分析	72
5.2 成都市不同高度大气尘粒径分布与化学组成关系	77
5.2.1 样品处理与分析	77

5.2.2 粒径分布特征	77
5.2.3 矿物组成	81
5.2.4 化学组成	81
5.3 讨论	83
5.3.1 两种粒径组成分析	83
5.3.2 存在的问题	83
5.4 本章小结	84
第 6 章 近地表大气尘中元素的影响因素	85
6.1 地质背景的影响	85
6.1.1 不同地貌单元的岩性特征	85
6.1.2 成都经济区内主要矿产分布	86
6.1.3 地质矿产背景对大气尘元素的影响	87
6.2 表层土壤的影响	88
6.2.1 空间分布对比研究	88
6.2.2 成都平原不同流域表层土壤与近地表大气尘的相关性	95
6.3 人为扰动的影响	103
6.3.1 矿业活动的影响	103
6.3.2 工业生产及居民生活的影响	105
6.4 本章小结	105
结论	106
参考文献	108
致谢	115

第 1 章 绪 论

1.1 研究意义

生态系统中环境地球化学研究的对象主要是水、土、气及生物,研究的思路是查明元素在生态系统中迁移、转化、累积的途径和方式。由于土壤是固定的,生物相对也是固定的,对元素迁移转化起主要作用的介质是水和大气。对于成都经济区,有关水及水系沉积物已经做过较为详细的研究,而针对大气,特别是大气中的尘还没有做过系统研究。

目前,国内外大气环境研究的对象主要集中在可吸入颗粒物、大气降尘及街道尘,而对人的平均呼吸高度(约 1.5 m)的近地表大气尘还没有开展系统研究;研究尺度多限于城市大中等比例尺,没有见到大区域小比例尺尺度;研究的内容主要聚焦在物理特性(如粒径分布、矿物组成、形貌特征)及化学组成,而元素的空间分布规律,特别是区域元素空间分布和元素的分配规律研究还未涉及。

大气颗粒物沉降贡献是土壤中重金属的主要来源,近年来的研究发现,在一定的大气环流下,特定的气溶胶发生、迁移、沉降,可能是决定某些地区生态类型及其持续性的一个重要因素(刘广深等,1994)。大气颗粒物通过干湿沉降可转移到地表土壤和地面水体中,并通过一定的生物化学作用,将重金属转移到动植物体内,进入生态系统中的重金属会通过食物链传递,危害人体健康。近地表大气尘作为一种重要的环境介质,是元素迁移转化的主要载体之一,特别是对土壤的作用非常重要。一方面为土壤提供大量细粒物质和一些营养元素,促进了粗骨性土壤的发育,增加了土壤孔隙度和保水、保肥性,加深了土壤的发育和演化(文倩等,2002)。另一方面,近地表大气尘来源多样且组成复杂,重金属含量远高于土壤,近地表大气尘是土壤中人为扰动元素异常来源的主要原因之一。

近地表大气尘采集于人的平均呼吸高度(约 1.5 m),是较长时间累积的地表扬尘和大气颗粒物的混合物。成都经济区包括成都、绵阳、德阳、眉山、乐山及雅安 6 个地区,地处四川盆地西部,其所处特定的地理环境,决定了它的大气特点:除日照时间短外,静风或无风频率较高,使得大气污染物质在水平方向上几乎不能扩散(侯新生等,1997)。因此,选取成都经济区及其典型城市近地表大气尘作为研究对象,查明元素在生态系统中迁移、转化途径和机理,从源头上切断

污染源,指导环境整治从“末端控制”向“清洁生产”的源清除转化,对城市建设规划、疾病防治具有重要的指导意义。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 大气颗粒物矿物学研究现状

矿物是自然演变的产物,在其形成和变化的整个过程中,不同时间和空间尺度上的环境变化都会在矿物中留下烙印,使得矿物成为环境演变信息的载体。通过对矿物的发生、发展、变化、消亡等特征与环境关系的研究,可以揭示记录在矿物中的环境演变信息(贾建业等,2001)。有害元素的赋存、分布与自然环境中存在的各种矿物密切相关,查明有害元素在污染体系中的存在状态及其迁移和变化的规律,对于调查和治理环境污染至关重要(曾荣树,2002)。

大气颗粒物的来源包括自然源和人为源,空气中颗粒物的浓度是城市空气质量监测的重要指标。人为或自然因素造成的环境变化,可以引起矿物的外部特征和内部结构等方面发生变化,从而使天然矿物成为环境演变的信息载体(贾建业等,2001)。

1999年,我国环境矿物学分会的成立标志着国内环境矿物学的研究进入了新阶段。1998年,在加拿大多伦多召开的第17届国际矿物学大会增设了环境矿物学,从此拉开了国际环境矿物学研究序幕。2002年在爱丁堡召开的18届国际矿物学大会中,环境矿物学的鲜明主题就是环境与健康(商平等,2003)。

黏土矿物是大气环境目前研究的重点,汤艳杰等(2002)对黏土矿物的研究认为:黏土矿物在各种类型的沉积岩中均有分布,它们是母岩物质风化的产物。气候条件不同,风化产物必然有所差异。一般认为,高岭石是在潮湿气候酸性介质中被强烈淋滤形成的,其主要阳离子为硅、铝,是硅酸盐矿物,特别是长石、云母和辉石在各种不同的自然地理环境中的分解产物,因此气候温暖潮湿有利于高岭石的形成和保存。绿泥石的主要阳离子为硅、铝、铁、镁,形成环境为碱性,淋滤作用不强。在风化作用期间,其水镁石层内的二价铁容易氧化,所以绿泥石只能在化学风化作用受抑制的地区,如冰川或干旱的地表幸存下来。伊利石是在气温稍低、弱碱性条件下,由长石、云母等铝硅酸盐矿物在风化脱钾的情况下形成的,其主要阳离子为硅、铝、钾,晶格层间钾离子继续淋失,则伊利石可向蒙脱石演化。如果气候变得热湿,化学风化进行得彻底,碱金属(主要是 K^+)被带走,伊利石将进一步分解为高岭石。因此气候干冷,淋滤作用弱,对伊利石的形成和保存都有利。蒙脱石是在富盐基,特别是贫 K^+ 而富含 Na^+ 和 Ca^{2+} 的碱性介质中形成的,其主要阳离子为硅、铝、镁等。如风化强度增大,钠和钙就从蒙脱

石的层间位置上剥离,因此蒙脱石的存在反映了寒冷的气候特征。

陈天虎等(2001, 2003)在X射线衍射等分析研究基础上,进一步用透射电镜对合肥市半封闭室内长期沉积的大气降尘进行观察,揭示了合肥地区大气污染源占第一位的是地表扬尘,以黏土矿物为标志;占第二位的是大气化学次生气溶胶,主要与 SO_2 、 CO_2 、 NO_x 等气态污染物排放有关,以石膏、碳酸盐和易溶盐类为标志;占第三位的是汽车尾气排放的烟尘,以炭球为标志;占第四位的是燃煤烟尘排放,以球形玻璃珠为标志。伊利石、绿泥石等黏土矿物是含水的硅酸盐矿物,在高温下不稳定,工业烟中不可能存在此类黏土矿物。因此,大气颗粒物中伊利石、绿泥石等黏土矿物的存在可以作为大气颗粒物地面扬尘来源的标志。石英和长石是高温下稳定的硅酸盐矿物,源于地面扬尘或工业烟尘及粉尘。但从各种工业使用原料(如原煤)的矿物组成来看,石英、长石的含量一般都很少。因而,石英和长石源于地面扬尘的可能性较大。大气颗粒物中的非晶质物是无机物高温过程的典型产物,是工业烟尘的代表物。

师育新等(2006)对上海春季典型沙尘天气的湿降尘和非沙尘天气总悬浮颗粒物、自然降尘的矿物组成研究表明,三种大气颗粒物都由黏土矿物、石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、石膏、角闪石等组成,所不同的是湿降尘中含有较多来自西北干旱半干旱区远源输入的矿物颗粒,而非沙尘天气总悬浮颗粒物中石膏含量较高(达14.59%),推测为溶解在大气中的气态污染物 SO_2 与方解石作用形成的二次污染颗粒。

吕森林等(2005)对北京 PM_{10} 中矿物颗粒的微观形貌及粒度分布研究认为,大气中的矿物颗粒主要有两种来源,一是扬尘,二是新生矿物(即大气化学反应产物)。扬尘包括建筑扬尘、风起表土尘、道路扬尘和工业扬尘等,它们一般具有不规则的形态特征。新生矿物由于没有经过远距离的搬运、磨蚀,通常具有规则、完整的晶体形态。尽管形态规则的矿物在 PM_{10} 样品中出现的频率较低,但它们的存在的确证明了大气化学反应的发生。此外,吕森林等(2005)对北京可吸入颗粒物矿物学研究表明,北京 PM_{10} 中的矿物组分存在明显的季节变化规律,春季 PM_{10} 中的矿物组成种类最多,秋季 PM_{10} 中的矿物种类最少。在夏季 PM_{10} 中,矿物的种类有所减少,却有新的物种出现,如 $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、 $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ 等。北京 PM_{10} 中含量最高的是黏土矿物,其次是石英,其他依次为方解石、石膏、长石、白云石以及其他矿物颗粒。北京 PM_{10} 中还存在一定数量的复合颗粒,颗粒表面常有S、Cl元素的存在。

Modaihsh(1997)研究了1991年3月至1992年2月沙特阿拉伯首都利雅得大气降尘,矿物组成分析显示降尘主要矿物为石英和方解石。Havliček等(2000)对不同高度气溶胶的化学和矿物组成的研究发现,一般2 m高的气溶胶的组成与土壤及梯地飘尘类似,包括的矿物有高岭石、微斜长石、石英、云母、白云母,它们随高度的升高而急剧降低。矿物研究可分为三部分:第一类,矿物随着高度的

增加而逐渐降低,可认为是土壤矿物,其含有在 2 m 可认定的白云母、高岭石及微斜长石;第二类,矿物在不接近地表的一定高度具有一定含量,这包括铝柱石和石墨炭,铝柱石在 60 m 以下可被发现,石墨炭可在 80 m 被发现;第三类及第四类包括石英和云母。

近年来,单颗粒分析技术被广泛应用于大气颗粒物的表征研究,因为由同一排放源排放的单颗粒具有特定的显微形貌特征和相对均一的化学组成,更能客观地反映排放源特征,所以单颗粒特征对于 PM₁₀ 的来源具有重要的“指纹”作用。吕森林等(2003)使用扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)/X 射线能量色散光谱仪(energy dispersive X-ray, EDX)对北京不同月份采集的 PM₁₀ 中的 1454 个矿物颗粒进行了识别和统计。结果显示,矿物颗粒的种类十分复杂,可以鉴定出的矿物有 38 种,其中以黏土矿物的含量最高,年平均值为 30.1%;黏土矿物中以伊利石/蒙皂石混层为主,占黏土矿物总数的 35%。石英、方解石、复合颗粒、碳颗粒的年均值分别为 13.5%、10.9%、11.95%、10.31%。年平均含量小于 10% 的矿物有石膏、长石、白云石等。研究还首次检测出萤石、磷灰石、岩盐、重晶石、氯化锌等矿物。同时还发现,硫化现象可以发生在不同矿物颗粒表面,且这种现象主要发生在夏季,反映夏季大气化学反应较为活跃。

罗莹华等(2006)利用 SEM/EDX 研究韶关市大气降尘矿物成分和颗粒物形貌特征。结果表明,韶关市大气降尘主要矿物成分为伊利石、斜长石、绿泥石、石英、方解石、白云石和无定型非晶质物等。大气颗粒物形貌可分为 4 种类型:粒状及片状单矿物、链状集合体、圆珠状飘珠和不规则粒状集合体。伊利石、绿泥石来源于地面扬尘,方解石、白云石来源于建筑扬尘,无定型非晶质物来源于工业烟尘。粒状、片状单矿物是地面扬尘的标志,链状集合体和圆球形飘珠是工业烟尘的标志,不规则粒状集合体是建筑烟尘的标志。

杨书申等(2007)利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对北京市区和背景点的 PM_{2.5} 的形貌特征和集聚状态进行分析,结合 EDX 和选区电子衍射(Selected area electron diffraction, SAED)特征,将北京市大气 PM_{2.5} 分为烟尘集合体、飞灰、矿物颗粒、硫酸盐和有机颗粒等 5 种单颗粒类型,并讨论了它们的来源。TEM 分析表明,北京市区和背景点大气细颗粒物中不同类型的单颗粒所占比例不同,表明市区和背景点 PM_{2.5} 的污染物源有所不同。研究还表明,不同类型的细颗粒之间常常发生聚集。

肖正辉等(2007)利用高分辨率场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)和图像分析技术研究了兰州市区(东方红广场)2005 年冬季大气 PM₁₀ 的微观形貌、数量-粒度和体积-粒度分布特征。结果表明,兰州市冬季大气 PM₁₀ 主要包括燃煤飞灰、烟尘集合体、矿物和未知颗粒 4 种类型,其中燃煤飞灰在数量上占优势(61.7%),烟尘集合体和矿物颗粒在体积上占优势(分别为 43.6%和 41.4%)。在数量-粒度分布上,粒径小于 0.3 μm 的 PM₁₀ 占总颗粒物

数量的 78.6%，以燃煤飞灰为主(55.7%)。在体积-粒度分布上，粒径 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的 PM_{10} 占总体积的 53%，主要是矿物颗粒和烟尘集合体(分别为 31.1%和 19.6%)。

工业燃煤是大气污染的重要来源，党光耀等(2006)运用化学分析、X 射线衍射、扫描电镜观察和能谱分析等手段，重点对 $70\mu\text{m}$ 以下矽石电厂粉煤灰的化学组成、物相组成和形貌特征进行了全面分析，发现该类固体废弃物以非晶态的硅铝质成分为主，按形貌特征可大致分为碳粒聚集体、丘状颗粒和片状颗粒。矽石电厂粉煤灰为低温燃烧产物，组成及形貌特征与燃煤电厂粉煤灰存在较大差异。李金洪等(2001)在显微镜下观察，烟煤烟尘呈碎屑状，颗粒形态复杂，有块状、棒状、针状、片状、板状、柱状及球状等。大小不一的玻璃球较多，四周黏附细小黏土及含铁矿物。型煤烟尘呈粉末状，颗粒细小，微小矿物粘结成块或团。在块或团中嵌有较多的小圆球，大小约 $110\mu\text{m}$ ，圆球表面由许多腰果状颗粒组成，分布极为规则，形如脑状，推断此腰果状包裹物为氧化钙球体表面与 SO_2 反应产生的硫酸钙微晶。微小的石英颗粒散落分布在小球体周围。两种煤尘中均有较高含量的未燃尽碳质碎屑。

大气颗粒物成核和凝结的研究，吕建燊等(2005)认为 PM_{10} 的新颗粒由气相物质成核形成，然后气相物质凝结在已有颗粒上或由两个粒子合并为一个而增大。颗粒的凝结一般发生在较小的颗粒上，另外，粒子的凝并速率随粒子的增大而减小。因此，核态粒子能够增大为积聚态粒子，但积聚态粒子却不能变为粗态粒子。他认为成核和凝结过程与饱和率有很大关系。无论是成核还是凝结，都要求蒸气压大于其平衡压。当蒸气浓度大于平衡浓度时，认为是可凝结的。可凝结物要么凝结到已有的颗粒上，要么形成新的颗粒。成核与凝结决定于可凝结物质的形成速率和已有颗粒的表面或截面面积。

在矿物学示踪沙尘源区研究上，主要选用重矿物组合作为指示矿物(李峰，2007)。陈国英等(1995)利用重矿物组合方法分析了兰州“930505”特大沙尘暴降尘的来源问题，认为降尘物质主要来源于中酸性侵入岩并混有变质岩的风化产物，由此推断尘暴源区主要位于花岗质岩石广泛分布的甘肃北山及其东邻沙漠戈壁地带。Bory 等(2002)提出用沙尘中高岭石/绿泥石含量比值作为判定沙尘来源的指标，指出高岭石与绿泥石比值较小(<1)时，沙尘潜在源区分布在东亚地区；比值较大(>1)时，北非或北美地区是沙尘潜在源区。

由于污染物与大气颗粒物的多相催化作用具有显著改变大气化学组成的能力，环境科学越来越关注大气颗粒物及气溶胶与污染物的多相催化作用。Ikuko 等(1998)在温度为 23°C 和湿度为 70%的条件下研究碳酸钙和硫酸铵之间的反应，一天后形成铵石膏，七天后形成云母。相似的结果在 Kosa 颗粒和硫化铵的混合物中也有发现。物质的针状结晶在原始物质的表面发现铵石膏及云母，结果表明碳酸钙和硫酸铵发生了化学反应。王琳等(2001)研究了 CS_2 在大气颗粒物表面上发生的催化氧化反应，结果表明，城市大气颗粒物的主要化学成分是

$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 即水泥的主要成分, 常温下 CS_2 在大气颗粒表面能发生催化氧化, 生成毒性更大的 CO 及单质 S , 303.2K 时反应速率常数为 $9.45 \times 10^{-22} \text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 此反应在城市大气的低层进行。

矿物表面存在一组化学活性很强的功能基团, 它们的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性会因矿物结构和表面成分而不同。同样, 大气、溶液中各种有毒有害的无机离子或有机分子也有不同的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性以及复杂的反应官能团, 它们之间的作用控制着环境矿物界面反应动力学过程和动力学速率(吴大清等, 2001)。所以矿物界面反应动力学研究也必将成为一个重要的研究方向。

1.2.2 大气颗粒物粒径及化学组成研究现状

1. 粒径组成

空气中的颗粒物来自于各种各样的固定源和移动源。一次颗粒物是直接由源排放到大气中的, 而二次颗粒物则是由于排放出的气体产物, 如 SO_x 、 NO_x 和挥发性的有机化合物在大气中的转化形成的(吕建燊等, 2005)。依据颗粒空气动力学直径大小不同以及沉积在人体呼吸系统部位的不同, 可将空气中的颗粒物分为总悬浮颗粒物(total suspended particle, TSP)、可吸入颗粒物 PM_{10} 和可入肺颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 。

大气颗粒物的研究过去着重于一次颗粒物, 20 世纪 50 年代后, 逐渐从 TSP 转向可吸入颗粒物 PM_{10} 。90 年代后期, 更重视二次颗粒物的问题。现今则更侧重于 $\text{PM}_{2.5}$ 、亚微米(10^{-7}m), 甚至超细颗粒(nm)(王明星等, 2001)。

颗粒尺寸是表征可吸入颗粒物行为最重要的参数, 颗粒物的全部性质都与粒径有关, 而某些性质则非常强烈地依赖于颗粒尺寸(张大年, 1999)。颗粒物的理化性质及环境效应与其粒径分布有关。由于小颗粒具有比大颗粒更大的比表面积, 因而其吸附性也更强, 更容易成为空气中各种毒害物质的载体, 特别是容易吸附空气中的多环芳烃、多环苯类等, 使得癌症的发病率明显升高。研究气溶胶的基本性质以及发生、迁移和去除过程, 对于阐明气溶胶颗粒作为污染物对人体和生物健康的影响、完善地表生物地球化学模式、揭示陆地生态系统变迁机制、建立更准确的气候模式等具有重要意义, 研究气溶胶的历史记录还可为解释地球气候变迁原因及规律性提供线索。可吸入颗粒物或气溶胶的研究正成为全球研究的热点(王明星等, 2001)。

自 20 世纪 80 年代起, 我国针对典型城市陆续开展了大气气溶胶粒度谱分布的研究, 并在分析粒度谱分布特征的基础上对粒度谱分布函数进行拟和(张金娜等, 2007)。研究重点主要在几个典型的尺度粒径。

魏复盛等(2001)报告了 1995~1996 年在中国广州、武汉、兰州、重庆 4 大城市的

8个采样点PM_{2.5}、PM_{2.5~10}和PM₁₀的监测结果。结果表明,1995年PM_{2.5}年均值浓度为57~160 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,比美国1997年颁布的标准值(15 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)高2.8~9.7倍,PM₁₀年日均值为95~273 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。除武汉市1个对照点外,其余7个监测点的PM₁₀均超过我国空气质量二级标准(100 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)28%~173%,比美国标准(50 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)超过更多,说明我国城市大气污染是相当严重的。

目前大多数学者的研究都显示,大气颗粒物的粒度主要呈双峰分布,小颗粒(如PM_{2.5})占大颗粒(如PM₁₀)的比率占主要地位。

顾永祚等(1989)对成都市大气颗粒物粒径研究显示,细粒(<2.1 μm)约占总颗粒物的31.7%,占漂尘的45%。冬季细粒高于夏季,城区与郊区的细粒数量相近,但在总颗粒物中所占比例高于城区。粗粒受局部污染源影响,细粒在近地表大气层中分布均匀,扩散稳定。朱光华等(2006)对北京地区大气颗粒物研究表明,在正常天气条件下,北京地区大气颗粒物浓度呈双峰分布,在小于1m的细粒子区有1个峰,峰值在0.25~0.5 μm 处,在大于1 μm 的粗粒子区有1个峰,峰值在4~8 μm 处。张金娜等(2007)研究发现天津初夏气溶胶数浓度谱属于双峰型,主峰中心位于0.3 μm 左右,粒径在0.25~0.6 μm 的粒子占总数的98.5%。

相关的研究还有很多,如贾陈忠等(2005)对荆州市大气颗粒物粒径及化学元素组成特征分析的研究显示,PM₁₀和TSP存在确定数量关系,两者有极好的相关性,PM₁₀在TSP中的分担率为41.7%~65.4%。

李金娟等(2006)对2004年春季北京市区和郊区上甸子PM₁₀生物活性及其微观特征分析研究发现,上甸子PM₁₀中以细颗粒物为主,在0~0.7 μm 粒度范围内的细颗粒物的数量百分含量明显高于北京市区PM₁₀;北京市区PM₁₀中以粒度较大的矿物颗粒物为主,数量百分含量高达58.8%。

李龙凤等(2005)采用直读式Dust Trak 8520型颗粒物浓度测定仪在2003年7月至2004年6月对广州市街道PM₁₀、PM_{2.5}进行了初步测定,结果表明PM₁₀、PM_{2.5}质量浓度季节变化幅度较大,呈上午低、下午高、夜间21点左右出现峰值的特征。PM₁₀、PM_{2.5}两者之间存在显著的相关性,相关系数 $r=0.98$ 。PM_{2.5}/PM₁₀平均值为0.85。

张新玲(2003)采用南京市近期颗粒物粒子数浓度的观测资料,对颗粒物中PM₁₀进行了分析。结果表明:近10年来南京地区可吸入颗粒物的数浓度显著增加,平均增加近4倍;PM₁₀数浓度主要受生产活动和大气层结变化影响,日变化呈现两高两低变化趋势。观测期间,可吸入颗粒物中主要成分是细粒子,PM_{2.5}数量平均占PM₁₀总数的99%以上。

胡衡生等(2003)于2002年春、夏、秋、冬4季在南宁市的5个典型城市功能区,采集了85个样品。结果表明,南宁市PM₁₀、PM_{2.5}的污染很严重,超标率分别为82.5%、92.5%,对人体健康危害更大的PM_{2.5}占PM₁₀的大部分,约为63.5%,且重污染区PM_{2.5}浓度超过轻污染区近一倍。

Stanier 等(2004)于 2001 年 7 月至 2002 年 6 月进行了匹兹堡大气质量研究,该研究用移动扫描颗粒粒径分析仪连续 12 个月监测了气溶胶 3~560nm 粒径,研究了平均颗粒数、表面积和体积分布及其季节和日均变化,同时进行了 5 个月的 0.5~2 μm 颗粒分布研究,还在乡村逆风采样点进行了 2 个月颗粒体积分布研究。研究结果表明:匹兹堡 3~500nm 颗粒数目浓度为 22000 cm^{-3} ,平均粒径 40nm,乡村数目浓度比城市低 2~3 个数量级。

倪刘建等(2006)选择南京市的钢铁工业区、工业与居民混合区、交通干道、居民生活区、风景区、城市郊区等 6 种典型城市功能区,定期收集降尘并对冬季降尘样品进行了沉降通量的计算和粒度的测定。结果表明,2004 年 12 月份到 2005 年 3 月份,南京市降尘沉降通量为 3.58~65.53 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{月})$ 。不同功能区降尘中颗粒物的数量-粒度都呈单峰分布,峰值为 0.05~0.20 μm 。体积-粒度呈双峰和单峰分布,其中工业区和工业混合区呈双峰分布,主峰为 10~50 μm ,次峰为 100~500 μm ;其他功能区成单峰分布,峰值为 10~50 μm 。分析得出,城市内的正常降尘反映了沉积区域上空大气颗粒物的背景特征和区域人类活动与低空大气环流相互叠加作用对降尘事件的影响,而区域人类活动特别是工业和交通的影响超过了大气环流的贡献。

此外,杨书申等(2007)采用分形维数定量表征颗粒物的粒度分布的方法,计算 2005 年上海市大气 PM₁₀ 粒度分布的分形维数,分析不同采样点颗粒物粒度分布分形维数的变化与 PM₁₀ 粒度分布的关系,讨论采样时气象条件等因素对颗粒物粒度分布分形维数的影响,推导大气颗粒物的粒度分布分形维数与颗粒物表面吸附性能之间的关系,并结合部分金属元素的含量进行讨论。结果表明,上海市 PM₁₀ 粒度分布的分形维数为 0.6506~2.9254,并且相对湿度较大、风力较小均会使颗粒物的粒度分布分形维数减小;粒度分布分形维数值越大,颗粒物中细颗粒物越多。粒度分布分形维数较好地表征了颗粒物的粒度整体分布。粒度分布分形维数和颗粒物比表面积等物理性能有直接关系,粒度分布分形维数值越大,细粒子所占的比表面积越多,对有毒有害污染物吸附更多。

从小区域环境效应及城市生态质量出发,在研究世界很多城市 PM₁₀ 的同时,又开展了城市降尘和街道尘的研究。目前主要研究了其粒径组成特征,但其分布规律受区域、季节、气象条件及人为扰动较大。

师育新等(2006)对上海春季典型沙尘天气的湿降尘和非沙尘天气 TSP、自然降尘的粒度分析结果表明,沙尘天气湿降尘几乎全部由小于 63 μm 的颗粒组成(99.45%),其中 10~50 μm 、5~10 μm 和小于 5 μm 的含量分别占 49.02%、21.75%和 27.14%,平均粒径为 13.57 μm ,分选差。

端木合顺(2005)在西安市区 11 个取样点进行了为期 1 年的连续采样,采集样品 14 件。结果证明,降尘可以分为大小明显的两群,小于 10 μm 的颗粒物以工业污染的产物为主,较大颗粒主要为自然源沙尘。西安市降尘粒度明显偏小,

其中小于或等于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒占总量的 $80\%\sim 98\%$ ；小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒占 $30\%\sim 60\%$ ；小于或等于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒占小于或等于 $10\mu\text{m}$ 颗粒的 $20\%\sim 46\%$ 。受城市风动力条件控制，沿东北—西南方向降尘平均粒径依次降低；降尘粒度分选性与小于 $10\mu\text{m}$ 粒级颗粒的含量负相关，相关系数为 -0.9212 ，负相关性明显。

田晖等(2006)对西安市路面积尘粒径分布和不同粒径中矿物质量组成的研究表明，路面积尘质量主要集中在 $30\sim 50$ 目($0.59\sim 0.297\text{mm}$)的粒径中，其次在 $140\sim 160$ 目($0.105\sim 0.088\text{mm}$)、小于 200 目($<0.074\text{mm}$)的粒径中。同时给出不同粒径中矿物的分布特点，较细粒径中矿物含量稍高于较粗粒径中的含量。细颗粒表面积大，更易吸附较多的有毒有害物质，对环境的影响较明显。

李玉霖等(2006)选择兰州市典型沙尘天气和非沙尘天气收集两类降尘，并对其粒度测定。结果表明，两种类型降尘粒度特征差别明显。总体上看沙尘天气和非沙尘天气降尘都以粉砂为主，但沙尘天气降尘粒度比非沙尘天气降尘偏粗，分选更差。非沙尘天气降尘粒度频率曲线呈双峰态分布，而沙尘天气降尘则呈单峰正偏态分布特征，说明沙尘天气沉降物来源比较单一。沙尘天气和非沙尘天气降尘的粒度分布曲线与兰州黄土十分相似，说明现代降尘是地质时代风尘活动的继续，现代风积作用仍在进行。它们粒度参数之间的差异可能与降尘堆积物的黏土化过程有关。

杜配轩等(2002)研究认为城市灰尘中，大气粉尘小于 $200\mu\text{m}$ 污染物占 48.08% ，比例较大，其中大气 TSP 中小于 $100\mu\text{m}$ 的污染物占 29.14% 。因此，城市灰尘是大气颗粒污染物的主要来源。

刘春华等(2007)对北京市 2005 年 4 月和 11 月两次采集的街道灰尘样品进行了粒度分析。结果表明，北京市街道灰尘粒度呈双峰分布特征，第一众数为 $45\sim 100\mu\text{m}$ ，第二众数为 $5\sim 20\mu\text{m}$ ，平均粒径分别为 $75\mu\text{m}$ (春季)和 $100\mu\text{m}$ (秋季)；峰态中等偏窄且不对称，分选差，属轻亚黏土到中亚黏土，与黄土和现代尘暴降尘的粒度分布模式相似。街道灰尘沉积是由大气环流对远、近不同距离粗细颗粒物的混合搬运结果，应是风积作用的继续。街道灰尘样品秋季平均粒径较大，且有由北西至南东逐渐减小的趋势，而春季样品无此变化特点。道路及建筑物工地附近样品呈现大于 $250\mu\text{m}$ 的第三众数，可以看出大规模的建设对街道灰尘的贡献。在适当的大气动力条件下，北京市街道灰尘颗粒有 $60\%\sim 80\%$ 可以进入大气悬浮搬运。

PM_{2.5} 与雾霾的形成有很大的关系。近年来，我国北方城市出现了大范围的雾霾天气，对人体健康构成了极大的威胁，2012 年 3 月 2 日，我国发布了新的《环境空气质量标准》，PM_{2.5} 的污染防治将成为今后工作重点。雾霾的形成与 PM_{2.5} 的浓度、粒径分布、气溶胶形成与时空变化规律密切相关。

赵秀娟等(2013)对 2011 年 9 月 1 日至 12 月 7 日北京市城区和郊区的日

PM_{2.5} 质量浓度、气溶胶散射系数进行了分析。研究表明,北京地区 PM_{2.5} 污染和气溶胶光学特性受雾霾天气影响明显,雾霾期间的浓度均高于非雾霾期,雾霾期日均 PM_{2.5} 浓度在城区和郊区分别达到 $97.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $64.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 为非雾霾期日均浓度的 3.3 倍和 4.8 倍,区域特征明显,城区高 PM_{2.5} 浓度造成雾霾天气的频率明显高于郊区。

吕效谱等(2013)选取受雾霾影响严重的 8 个城市(北京、天津、石家庄、济南、太原、郑州、西安、武汉)为样本,在收集相关污染物与气象数据的基础上,通过多元统计方法,对城区 PM_{2.5} 浓度、粒径分布、时空变化规律、雾霾与气象因素的关系以及雾霾期间各城市大气污染指标的主成分及相关性进行分析。结果显示,雾霾期间 8 个城市 PM_{2.5} 浓度平均超标 2.34 倍,高湿、逆温、低压、静风等气象条件有利于雾霾的形成,而 PM_{2.5} 浓度与 NO₂、SO₂ 等具有良好的相关性。主成分分析结果表明,上述城市雾霾天气为明显的复合污染特征,雾霾是由特殊气象条件为主导,机动车尾气与煤烟型复合污染共同引起的大范围污染现象。

垂向上粒径变化规律目前研究相对较少。李良玉等(2007)研究了 PM₁₀ 质量浓度垂直分布规律:在 70 m 以下主城区小区域垂直空间内,PM₁₀ 日均浓度在垂直空间上均出现随高度增加略有下降的趋势,在近地面出现高浓度区,而 PM_{2.5} 在 24 m 高处出现高浓度区。PM₁₀ 粒度分布研究结果表明,①不同高度均呈现粒径小的颗粒物对总体积的贡献更大的规律,依次为小于 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒占体积的 43.56%~53.77%, $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒占体积的 16.82%~26.44%, $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 的颗粒占体积的 11.8%~12.87%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的颗粒占体积的 6.43%~12.53%。说明大气环境中细颗粒物的数量远远大于大颗粒物,细颗粒物整体污染水平高。②由不同高度可吸入颗粒物累积百分含量得出随高度增加细粒子的含量随之增加,PM_{2.5} 占 PM₁₀ 的比例高达 71.28%~81.14%,此规律在浮尘样品粒度分布测定中得到了验证。③由不同高度 PM₁₀ 粒度频率分布和累积分布图分析得出,除在 2 m 高度出现三个峰形外,7 m、24 m、45 m、72 m 高度均出现两个峰形,两个峰值均出现在 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 附近,并且随着高度增加,波峰逐渐向小于 $1 \mu\text{m}$ 方向传递推进,小于 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒物是 PM₁₀ 污染控制的重点。

更大高度上,杨军等(2000)详细分析了 1996 年、1997 年春末夏初在辽宁省进行的大气气溶胶飞机观测的 0~5 km 气溶胶粒子数浓度和尺度谱分布的垂直、水平变化。结果表明,混合层顶上下粒子数浓度具有不同的垂直分布特征;粒子谱受不同形成机制影响,表现为多峰分布;水平方向上气溶胶粒子数浓度存在显著变化;温度层结和相对湿度对气溶胶粒子的浓度和谱分布均有明显影响。

2. 化学组成

对大气尘的研究,除了量和粒度组成,最关键的因素是化学组成。由于区域