

文章编号: 1000-6524(2003)04-0421-04

# 北京市可吸入颗粒物( $PM_{10}$ )中单颗粒的 矿物组成特征

吕森林, 邵龙义

(中国矿业大学 资源与地球科学系, 北京 100083)

**摘要:** 使用 SEM/EDX 对北京不同月份采集的可吸入颗粒物( $PM_{10}$ )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, 其中以粘土矿物的含量最高, 年平均值为 30.1%; 粘土矿物中以伊利石/蒙皂石混层为主, 占粘土矿物总数的 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; 首次检测出萤石、磷灰石、岩盐、重晶石、氯化锌等矿物。研究还发现, 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。

**关键词:** 可吸入颗粒物( $PM_{10}$ ); 矿物颗粒; 带能谱的扫描电镜(SEM/EDX); 硫化现象  
**中图分类号:** P575; X513 **文献标识码:** A

## Mineral compositions of individual particulates in $PM_{10}$ over Beijing

LU Sen\_lin and SHAO Long\_yi

(Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** 1454 individual mineral particulates in  $PM_{10}$  samples, collected over different months in Beijing, were analyzed by SEM/EDX. The results show that mineral particulates in  $PM_{10}$  over Beijing are complex and heterogeneous. Some 38 mineral species in  $PM_{10}$  were identified, in which clay minerals occupy the dominant position, accounting for 30.1%. The illite/smectite mixed layers seem to be the most common species in clay minerals. Quartz, calcite, composite particles and carbonaceous particles make up 13.5%, 10.9%, 11.95% and 10.31% respectively. Gypsum, feldspar and dolomite are below 10% on average. Fluorite, apatite, halite, barite and zinc chlorides were recognized firstly in Beijing  $PM_{10}$ . Sulfuration occurs on the surface of most mineral particles, especially in summer, suggesting a relatively extensive atmospheric reaction over Beijing in summer.

**Key words:** inhalable particulate matter ( $PM_{10}$ ); mineral particulates; scanning electron microscope with energy dispersive X-ray (SEM/EDX); sulfuration

可吸入颗粒物( $PM_{10}$ )是大气中的主要污染物之一(唐孝炎, 1990; US\_EPA, 2001; 张远航, 2001)。以往的研究多重视  $PM_{10}$  样品总体特征, 虽能代表总体样品中各组分的平均水平(汪安璞等, 1996), 但难于真实反映颗粒物的来源信息。近来, 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  $PM_{10}$  的来源具有重要的“指纹”作用。对北京

$PM_{10}$ 源解析研究表明, 与矿物颗粒有关的组分(来源于地壳、扬尘、建筑工地等)占  $PM_{10}$  总体积的 50% 以上(邵龙义等, 2003)。矿物颗粒不仅可以吸附  $SO_x$  和  $NO_x$ , 对污染物有去除作用, 同时对太阳光线有吸收和散射作用, 影响地球的能量平衡(Buseck *et al.*, 1999)。国内外众多研究虽然涉及到矿物气溶胶, 但是真正从矿物学角度对  $PM_{10}$  的研究还鲜见报道(汪安璞等, 1996; Davis *et al.*, 2000), 笔者利用 SEM/EDX 对北京  $PM_{10}$  中的矿物颗粒进行了单颗粒系统研究。

收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40275040); 教育部博士点基金资助项目

作者简介: 吕森林(1966-), 男, 博士研究生, 从事环境矿物学、大气环境地球化学研究。

## 1 样品采集及室内实验

使用英国生产的 Negretti 采样头、青岛崂山仪器厂 KB-120 气泵采集样品,将流量计调至 30l/min 采集 PM<sub>10</sub>,采用 Millipore 公司(英国)生产的聚碳酸酯滤膜,采样前后对滤膜均进行恒温恒湿处理,使用精度 0.001 mg 的 AND 天平称重。采样点设在中国矿业大学(北京校区)综合楼五楼平台(离地面约 15 m),进行为期一年的监测(2002.4~2003.3),每月采样一周,每次采样时间为 12 h。

将采集的样品裁下约 1 cm<sup>2</sup>,用两层双面胶带贴在 2.5 mm × 2.5 mm 载玻片上,用导电胶布使之与样品台连接。实验所用扫描电镜为英国产 LEO453VP 环境扫描电镜,配有 Link ISIS 能谱分析系统;电压 20 keV,电流 0.6 nA,电子束斑直径为 1 μm,电子束的穿透能力为 5 μm,信号采集时间为 100 s。为有效降低金属样品台和镀膜物质的干扰,对样品不镀任何物质,在低真空状态下获取背散射电子图像和二次电子图像,对随机选定的矿物颗粒进行 X 射线能谱分析,使用能谱仪自带的软件对颗粒物的元素成分和元素的氧化物含量自动进行 ZAF 校正。选用超薄视窗(Si<sub>2</sub>Li)探头,这样可以检测到碳元素以后(Z>6)的所有元素。对 48 个样品进行了单颗粒分析,在对其中一个样品统计 100 个矿物颗粒与统计 30 个矿物颗粒进行分析对比后发现,主要的矿物种类在颗粒中的百分比基本恒定,故对每个样品中的矿物颗粒平均统计

定为 30 个点,共计 1 454 个。

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物颗粒的种类

自然界中的矿物都有相对固定的化学成分,矿物的化学成分是确定其种类的最基本条件之一,可以根据 SEM/EDX 得出的结果与标准矿物的化学成分对比来确定矿物的种类。尽管有些矿物具有同质多象性,但大部分矿物可以根据其成分特征确定(Welton, 1994)。该方法也曾被用来研究大气颗粒物(李安春,1998;Gao *et al.*, 2001)。本次在进行能谱分析的同时,还对部分样品进行了 X 射线衍射分析(另文发表),二者结果基本一致。矿物颗粒的能谱图见图 1。

粘土矿物是层状结构的硅酸盐,有三八面体和二八面体两种结构类型,在能谱图上表现为 Al/Si 值为 1~2。当 Al/Si 值为 1,属高岭石类矿物;当 Al/Si 值 2,结合 Ca、Fe、Mg 等元素出现的情况,将颗粒定为其他类粘土矿物。根据能谱结果分析,PM<sub>10</sub>中的粘土矿物由伊/蒙混层(图 1a)、绿/蒙混层、高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等组成。从这种组合可以看出,北京 PM<sub>10</sub>中的粘土矿物可能主要来源于干燥气候环境。

石英是自然界分布较广的稳定矿物,在每个月份的样品中都能够检测到,而且含量变化不大。笔者用光学显微镜对石英颗粒进行观察,发现细小的石英颗粒多呈磨圆粒状,反映其曾被搬运,来自风起扬尘。

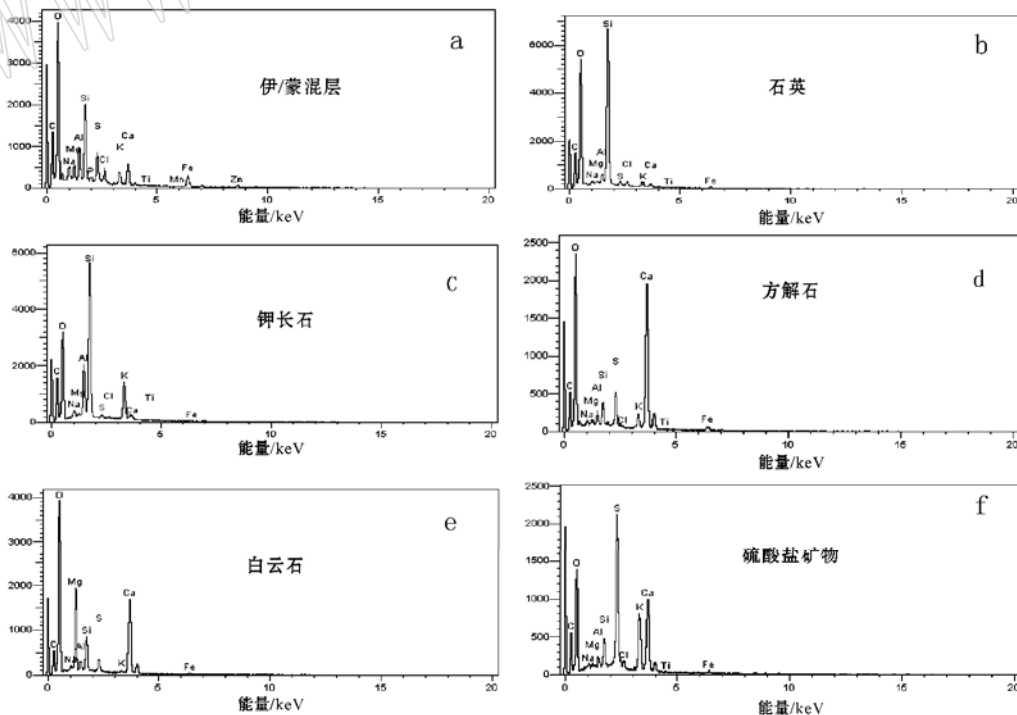


图 1 矿物颗粒的能谱图

Fig. 1 X-ray spectra of minerals

长石族矿物是硅酸盐矿物的一种,大多数包括在  $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$  的三元系中, Al/Si 值为 1/3。北京 PM<sub>10</sub> 中常见斜长石和钾长石(图 1c), 偶见钙长石和歪长石。

北京 PM<sub>10</sub> 中的碳酸盐矿物以方解石、白云石为主, 方解石在能谱图上主要表现出 Ca、O、C 元素(图 1d); 白云石在能谱图上 Ca、Mg、O、C 元素的峰值较高(图 1e)。还见到少量菱镁矿和菱铁矿。

硫酸盐矿物多数可以在常温下形成, S 与 O 构成稳定的 [SO<sub>4</sub>] 四面体, 能谱分析时有很高的 S 元素出现(图 1f)。北京表土的 XRD 分析和沙尘暴的单颗粒统计结果中, 没有硫酸盐矿物, 至少说明表土和沙尘暴带来的矿物颗粒中没有或很少有硫酸盐矿物。反过来, 如果在 PM<sub>10</sub> 中检测到一定量的硫酸盐矿物, 说明它主要是人为排放的或者是二次粒子。对北京 PM<sub>10</sub> 的单颗粒分析表明, 除四月份样品中未检测到硫酸盐矿物以外, 其他月份样品中均有硫酸盐存在。硫酸盐矿物常常以两种形式存在, 一种是长条形矿物晶体, 另一种是吸附在其他气溶胶表面, 前一种形式出现的几率更大。

除上述矿物颗粒外, 北京市大气中还存在一些由多种元素组成、从能谱结果暂且还无法鉴定的单个颗粒, 暂且将其定为复合颗粒。这种颗粒物可能是细小的矿物颗粒相互碰撞并结合在一起的产物, 也可能它本身就是由几种矿物组成的矿物集合体即岩屑, 还有可能是单一矿物颗粒吸附其他杂质的结果。这些复合颗粒在大气中同样可以长期飘浮, 这与在日本观测的(黄沙)结果类似(WRINU, 1992)

单颗粒能谱分析表明, 除上述矿物组分外, 北京 PM<sub>10</sub> 中还发现有赤铁矿、刚玉、金红石、铅黄等氧化物, 萤石、岩盐、钾盐、氯化锌等卤化物, 黄铁矿、闪锌矿等硫化物及磷灰石、钛铁矿、钛铁矿、硅酸镁(?)、硫酸镁(?)、硅酸钙等矿物。虽然它们

出现的几率非常小, 但说明北京 PM<sub>10</sub> 中矿物组分的复杂性。

## 2.2 矿物颗粒的统计

统计结果(表 1)表明, 北京 PM<sub>10</sub> 中的矿物有 38 种之多, 并首次检测出萤石、磷灰石、岩盐、硫酸钡、氯化锌等矿物。

北京 PM<sub>10</sub> 中粘土矿物含量变化范围为 11% ~ 49%, 年平均值在 30.1%, 是 PM<sub>10</sub> 中含量最高的矿物类别, 在春季含量最高, 可达 57.5%。其中, 伊/蒙混层、绿/蒙混层、高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石分别占粘土矿物的 35%、17%、14%、12%、12%、10%, 不仅反映出粘土矿物细小、易于搬运、可以长期飘浮在大气中的特点, 也与北京春季多风沙有关。石英在 PM<sub>10</sub> 中的含量较为稳定, 不同季节含量变化不大, 变化范围 9.3% ~ 18.18%, 平均 13.5%, 说明石英颗粒同粘土一样可以长期存在于大气中。长石矿物在 PM<sub>10</sub> 中的比例为 1.59% ~ 16.48%, 平均 7.55%, 与 Davis 等(2000)对北京 PM<sub>10</sub> 中矿物所做 XRD 分析结果(15.7%)有可比性。方解石在 PM<sub>10</sub> 的矿物中占 2.96% ~ 24.97%, 白云石占 0.85% ~ 6.45%, 也同 Davis 等(2000)的 XRD 半定量分析结果基本吻合。方解石在 PM<sub>10</sub> 矿物中的比例在秋季达到最高, 这一结果可能与采样点周围有较多工地施工有关。石膏在 PM<sub>10</sub> 的矿物中的比例 0% ~ 37.4%, 平均为 9.24%。复合颗粒在 PM<sub>10</sub> 的矿物中的变化范围 0% ~ 24.64%, 除春季外, 在其他季节的样品中均能检测到。在复合颗粒的能谱图上往往有 S、Cl 元素存在, 这种现象有待进一步研究。需要说明的是, 单颗粒统计是对颗粒物数量进行的分析, 而 XRD 半定量分析是对矿物颗粒体积进行的分析, 例如, 用 XRD 来分析北京 PM<sub>10</sub> 中的矿物颗粒时, 长石的含量远比石膏的含量高, 而 SEM/EDX 单颗粒统计却出现相反的情况, 这是因为石膏颗粒数量虽多, 但是体积却很小的缘故。

表 1 北京市环境大气 PM<sub>10</sub> 中矿物组成特征

%

Table 1 Mineral compositions of PM<sub>10</sub> over Beijing

	统计颗粒数(样品数)	粘土	石英	长石	方解石	白云石	石膏	其他矿物	碳粒	复合颗粒	总计
02年4月	44(2)	57.50	17.5	12.5	10	2.5	0	0	0	0	100
02年5月	186(4)	38.40	12.21	13.37	8.72	4.07	4.65	9.98	6.98	1.74	100
02年6月	370(10)	22.80	10.86	6.96	4.18	3.9	8.36	9.19	12.53	21.17	100
02年7月	120(6)	11.50	10.62	4.42	3.54	0.88	8.85	0	37.17	23.01	100
02年8月	140(4)	30.50	10.17	5.08	3.39	3.39	37.74	5.08	5.08	2.54	100
02年9月	69(3)	21.80	10.91	5.45	29.09	7.27	9.09	0	7.27	9.09	100
02年10月	90(3)	14.50	17.39	5.8	14.49	4.35	11.59	0	7.25	24.64	100
02年11月	78(3)	52.50	16.95	5.08	3.39	1.69	1.69	0	10.17	8.47	100
02年12月	150(6)	27.90	9.3	16.28	3.49	5.81	12.79	0	10.46	13.95	100
03年1月	58(2)	20.00	12.5	5	7.5	5	12.5	7.5	20	10	100
03年2月	74(2)	36.40	18.18	9.09	14.54	1.82	1.82	0	3.64	14.54	100
03年3月	75(3)	27.00	15.88	1.59	28.54	4.76	4.76	0	3.18	14.29	100
平均值	121(4)	30.10	13.5	7.55	10.9	3.79	9.24	2.64	10.31	11.95	
标准方差		14.10	3.36	4.36	9.3	1.85	9.14	2.14	9.9	8.23	

### 2.3 矿物颗粒表面的硫化现象

有学者其发现  $PM_{10}$  的颗粒表面有 S 元素的富集(刘咸德等, 1994), 认为是颗粒物的“硫化”现象, 可以是粒子间的碰并、吸附的产物, 也可能是  $SO_2$  在颗粒物表面吸附转化的产物, 它们往往以微细粒子或薄层的形态存在。这种现象常出现在海洋大气环境中, 对北京这样的内陆城市, 只能用大气中 S 元素非常富集来解释, 同时反映出人为污染较为严重。在 SEM/EDX 分析中, 发现不仅碳酸盐矿物、粘土矿物表面有硫化现象, 石英和硅酸盐矿物(图 2) 表面也会有硫化现象产生, 且主要发生在夏季, 这同刘咸德等(1994) 报道的青岛冬季气溶胶中的硫化现象有明显不同的气象条件, 可能说明只要有足够浓度的  $SO_x$ , 矿物颗粒表面就可以有硫化现象产生。

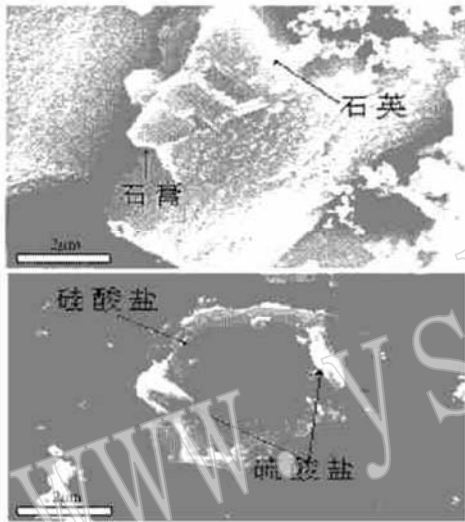


图 2 矿物颗粒表面的硫化现象(二次电子图像)  
Fig. 2 Sulfuration on surface of different minerals  
(secondary electronic image)

## 3 结论

通过上述分析, 可以得出以下结论

(1) 单颗粒分析技术的系统研究表明, 北京  $PM_{10}$  中矿物颗粒的种类十分复杂, 可以识别的矿物达 38 种, 其中以粘土矿物的含量最多, 其次是石英、复合颗粒、方解石、石膏、长石、白云石等, 还检测出赤铁矿、刚玉、金红石、铅黄等氧化物, 萤石、岩盐、钾盐、氯化锌等卤化物, 黄铁矿、闪锌矿等硫化物, 以及磷灰石、钛锰矿、钛铁矿、硅酸镁(?)、硫酸镁(?)、硅酸钙等。

(2) 在粘土矿物中, 伊/蒙混层的含量最高, 占粘土矿物的 35%, 其他粘土矿物依次是伊利石、绿泥石、绿/蒙混层、蒙脱石和高岭石。石英颗粒磨圆反映其有过搬运的过程。长石矿物中钾长石、钠长石较为常见, 偶见钙长石、歪长石等。碳酸盐矿物主要是方解石和白云石, 硫酸盐矿物主要是石膏和钾芒硝, 偶见硫酸钡。

(3) 北京  $PM_{10}$  中的矿物颗粒表面硫化现象十分普遍, 可

以发生在碳酸盐矿物方解石、白云石表面, 也可以发生在粘土颗粒、石英、长石等硅酸盐矿物表面, 反映北京大气中存在较高浓度的  $SO_x$ , 硫化现象主要发生在夏季。

致谢: 感谢石油勘探开发研究院电镜室何锦发高级工程师在能谱分析中的热情指导。

## References

- Buseck P R and Posfai M. 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96: 3 372~ 3 379.
- Davis B L and Guo J. 2000. Airborne particulate study in five cities of China[J]. Atmospheric Environment, 34: 2 703~ 2 711.
- Gao Y and Anderson J R. 2001. Characteristic of Chinese aerosols determined by individual particle analysis [J]. Geophys. Res., 106 (D16): 18 037~ 18 045.
- Li Anchun. 1998. Study of flux and composition of mineral aerosol in China eastern maritime space[D]. Qingdao: Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences (in Chinese).
- Liu Xiande, Jia Hong, Qi Jianbing, et al. 1994. Scanning electron microscopic study of Qingdao aerosol and pollution source identification [J]. Research of Environmental Science, 7(3): 10~ 17(in Chinese with English abstract).
- Shao Longyi and Shi Zongbo. 2003. Microscopic characteristic and size distribution of summer  $PM_{10}$  in the air of northwestern urban site and an air site in Beijing [J]. Environmental Science, 24(5): 11~ 16 (in Chinese with English abstract).
- Tang Xiaoyan. 1990. Atmospheric Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 189~ 220.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. National Air Quality and Emissions Trends Report[M]. 238.
- Wang Anpu, Yang Shulan and Sha Yin. 1996. Chemical characterization of individual aerosol particles in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 15(6): 488~ 495(in Chinese with English abstract).
- Welton J E. 1994. SEM Petrology Atlas[M]. AAPG.
- WRINU (Water Research Institute of Nagoya University). 1992. KOSA[M]. KOUKIN Press.
- Zhang Yuanhang. 2001. Characteristic and source analysis of Beijing  $PM_{2.5}$ [A]. Bulletin of "Environmental problem of inhalable particulate caused by burning materials". Engineering Science (No. 14), Chinese Engineering Forum[C] (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 李安春. 1998. 中国东部海域矿物气溶胶通量及物质组成特征研究 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所.
- 刘咸德, 贾红, 齐建兵, 等. 1994. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别[J]. 环境科学研究, 7(3): 10~ 17.
- 邵龙义, 时宗波. 2003. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气  $PM_{10}$  的微观特征及粒度分布[J]. 环境科学, 24(5): 11~ 16.
- 唐孝炎. 1990. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社.
- 汪安璞, 杨淑兰, 沙因. 1996. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征[J]. 环境化学, 15(6): 488~ 495.
- 张远航. 2001. 北京市大气颗粒物细粒子污染特征和来源分析[A]. "燃烧源可吸入颗粒物的环境问题" 报告专家论文集. 工程科技(第十四场), 中国工程论坛[C].