

文章编号: 1000-6524(2003)04-0425-04

大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义

陈天虎¹, 徐惠芳²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 新墨西哥大学 地球与行星科学系, NM 87131, USA)

摘要: 在 X 射线衍射等分析研究基础上, 进一步用透射电镜对半封闭室内长期沉积的大气降尘进行观察, 提供了合肥地区大气降尘物相组成和各种物相形貌特征信息, 揭示合肥地区大气污染物来源占第 1 位的是地表扬尘, 以粘土矿物为标志; 占第 2 位的是来源于大气化学次生气溶胶, 主要和 SO₂、CO₂、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 3 位的是来源于汽车尾气排放的烟尘, 以炭球为标志; 占第 4 位的是来源于燃煤烟尘排放, 以球形玻璃珠为特征。TEM 调查不仅为合肥地区大气气溶胶颗粒成因、城市大气污染物来源和污染控制对策提供准确资料和依据, 而且为确定大气颗粒物来源提供了有效研究方法和物源判别标志。

关键词: 环境矿物学; 大气降尘; 气溶胶; 透射电子显微镜(TEM); 伊利石; 方解石; 磷灰石
中图分类号: X513; X141; P579 **文献标识码:** A

TEM investigation of atmospheric particle settlings and its significance in environmental mineralogy

CHEN Tian_hu¹ and XU Hui_fang²

(1. Department of Natural Resources and Environmental Sciences, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, NM 87131, USA)

Abstract: Atmospheric particle settlings (APSS) are deposited from aerosols and have complex mineral components and chemical composition as well as varied origins. The TEM investigation of long-term atmospheric particle settlings can provide information concerning phase components, morphology and origins of APSS as well as their symbols. According to the investigation in Hefei area, the dust blowing from the surface with clay minerals as the symbol possesses the first importance, the autogenous aerosol related to SO₂, CO₂ and NO_x with gypsum, carbonate, and other soluble salts as the symbols occupies the second importance, the dust from automobiles with nanometer carbon balls as the symbol is the third in importance, and the dust from combustion of coal with silicate microbeads as the symbol is the last in importance. The authors have also found nanometer calcite biomineralization inside bacteria and nanometer apatite at the surface of minerals due to biomineralization outside bacteria and interaction between bacteria and minerals. The TEM investigation provides not only information about origins of aerosols in Hefei area but also effective methods and symbols for determining APSS.

Key words: environmental mineralogy; atmosphere particle settlings (APSS); aerosol; transmission electron microscopy (TEM); illite; calcite; apatite

大气降尘是大气气溶胶沉降物, 具有复杂的矿物和化学成分, 来源可分为天然源和人为源(戴树桂, 1997; 王蕴, 1999; Cairns and Carlson, 2000)。大气颗粒悬浮物的来源、组成、含量, 对大气环境质量、生态、人体健康的危害以及可能引

起的气候变化, 是多年来环境科学、环境工程、大气物理和化学以及大气地球化学等领域一直研究的课题(Andreae *et al.*, 1997; Dickerson *et al.*, 1997; Davis *et al.*, 1997; Blando *et al.*, 1998; 孟庆笠等, 2000; Menon *et al.*, 2002)。研究大气

收稿日期: 2002-12-31; 修订日期: 2003-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072017); 国家重大基础研究资助项目(2001CCA02400)

作者简介: 陈天虎(1962-), 男, 教授, 主要从事应用矿物学、环境矿物学研究, 电话: 0551-2903013, E-mail: tianhu@mail.hf.ah.cn。

气溶胶物相组成和来源以及表征技术,对于大气科学和环境科学以及城市大气质量控制和环境规划具有重要的意义(Caquineau *et al.*, 1997)。虽然对大气颗粒物特征已进行过较多研究(刘咸德等, 1994; Miyata *et al.*; 1996; Caquineau *et al.*, 1997; 邵龙义等, 2000; Gao *et al.*, 2001; Falkovich *et al.*, 2001; 董树屏等, 2001),但是大气颗粒物来源识别标志的建立和定量分析方法仍是目前迫切需要解决的问题。合肥地区大气沉降物的矿物组成、化学成分、微量元素特征已经利用X射线粉末衍射(XRD)、X射线荧光光谱和红外光谱(IRF)进行了初步研究,结果显示各个城区大气降尘的化学和物相组成大致相似(陈天虎等, 2001)。但是,大气降尘成分和来源复杂,繁多混合物相衍射线和谱线叠加,可能会造成某些物相漏检或判断错误,SEM分辨率一般也只能达到亚微米尺度,小于100 nm的颗粒和超微观结构现象不能分辨,不能提供结构信息。TEM可以对同一单颗粒完成形貌、成分和结构分析,作为大气颗粒物研究的补充手段,有可能揭示一些有用的物源信息。鉴于此,我们对大气沉降颗粒物用透射电镜进行了细致的观察分析。本文报道了在此基础上利用透射电镜对合肥地区大气降尘初步观察的研究结果。

1 样品及实验过程

合肥市位于江淮之间,取样位置为合肥市某6层教学楼的第5层,背阳房间。该房间长期储存岩石标本,处于无人进入半封闭状态,构成自然沉降。其中陈列标本的玻璃柜表面连续沉积大气降尘10年以上。取样时用新毛发收集玻璃表面大气降尘,样品为灰黑色粉末。此样品反映长期的大气颗粒物组成。

使用配有ISIS X射线能量色散光谱(EDS)的JEOL JEM_2010型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)得到TEM图像,EDS分析使用标样(Xu and Wang, 2000)。TEM分析在新墨西哥大学地球与行星科学系TEM实验室完成。TEM样品通过干法和水悬浮液两种方法制备并进行对比,少量大气降尘样品分散到有炭膜的TEM专用铜网上,在需要的放大倍数下观察研究,所有图像资料保存为数据文件。为了对样品物相组成进行半定量分析,首先用EDS、电子衍射和高分辨图像分析对样品的物相组成进行鉴别,明确各个物相的形貌、成分特征,然后在铜网的不同方格内随机选择样品颗粒在10K放大倍数拍摄图像50张,逐一鉴别出图像中颗粒物的物相并标注文字,然后根据各个物相所占的面积进行统计,得到半定量物相组成。此统计方法类似于岩石薄片矿物含量的半定量统计。

2 结果讨论

TEM观察发现,大气降尘中主要物相组成为伊利石、石英、石膏、方解石、长石、磷灰石、纳米炭球、玻璃微珠、无定型

SiO₂。该结果一方面验证了XRD等分析结果(陈天虎等, 2001),另一方面发现一些XRD没有检测出的物相,如磷灰石、玻璃微珠、纳米炭球、无定型SiO₂等,这些物相对解释大气颗粒污染物来源有重要的意义。对样品TEM观测统计,发现伊利石矿物的含量要远比XRD半定量分析给出的高,这可能是由于微生物与伊利石相互作用生物化学风化导致其结晶度降低的结果(另文报道)。TEM在鉴定物相的同时,可以统计出各个物相相对含量的半定量数据,从而确定各个污染源的比例。由此样品的统计可得半定量结果为:伊利石62%、石英5%、石膏10%、方解石5%、长石1%、磷灰石0.5%、纳米炭球9%、玻璃微珠2%、无定型SiO₂5%、其他0.5%。

TEM观察进一步提供了各种物相的形貌信息,揭示出更多的成因信息(图1)。伊利石(图1A、B)是大气降尘中主要成分,其形态仍然保持不规则状,电子衍射反映出清晰完整的衍射斑点,晶体结构没有发生变化,表明伊利石来源于地表环境,代表自然源地面扬尘,说明合肥地区地面扬尘是大气气溶胶的主要物源。

石膏和方解石的超微结构和形貌特征(图1C)显示其具有连生的纳米尺度条带构造,这种结构在地质体中还没有发现过,表明不是天然成因的矿物岩石机械碎屑成因,而是大气环境中次生矿物,是沉降之前大气化学反应的产物,或者是沉降之后与大气化学反应的产物。

玻璃微珠和空心玻璃珠在样品中也有出现(图1D、E、F),它们是燃煤烟尘的主要成分和特有组分,其形成机制是煤中的灰分(主要是伊利石等粘土矿物)在煤燃烧形成的高温条件下熔融所致。玻璃微珠和空心玻璃珠在样品中出现表明燃煤烟尘也是合肥地区大气气溶胶的污染源之一。

在透射电镜纳米尺度的观察中,纳米炭球呈链状、树枝状、团状大量出现(图1G、H),具有洋葱头状高分辨晶格象(图1I),结构状态处于无定型炭和石墨之间,单个纳米炭球直径40~50 nm。形态和结构特征表明它们是燃油高温燃烧残余炭烟尘(Miyata *et al.*, 1996)。此类纳米炭球是纳米科学领域最早发现的纳米炭材料之一,是燃油(包括汽油和柴油)不完全燃烧高温炭化并且快速冷却的结果。由于合肥市地区工业燃油很少,因而纳米炭球主要来源于交通车辆尾气排放,是汽车尾气污染源的典型代表。大气降尘呈灰黑色主要和纳米炭球的存在有关,由于没有其他染色物相,因而大气降尘颜色的深浅应该反映纳米炭球的含量。由于纳米炭球具有高的比表面积、吸附活性、对有机质的亲和性,因而大气降尘中的某些有机化合物有可能和纳米炭球有关(孟庆笠等, 2000)。纳米炭球团簇粒径和密度小,多分布在伊利石(图1A、B)、玻璃微珠(图1F)表面,其沉降可能与伊利石等表面吸附、团聚有关。

研究结果表明,合肥地区大气污染物来源占第1位的是地表扬尘,以粘土矿物为标志;占第2位的是来源于大气化学

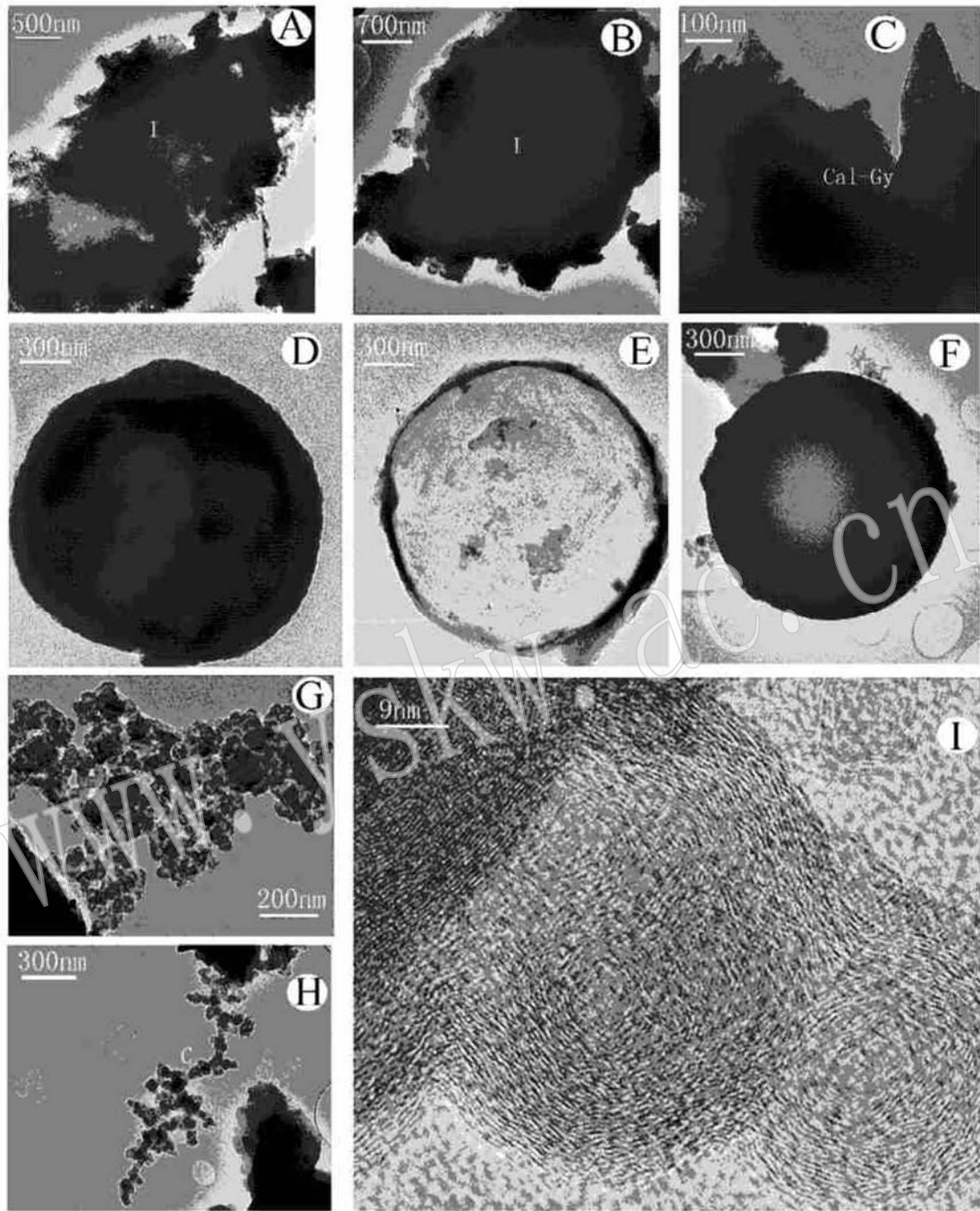


图 1 大气降尘中主要特征物相的 TEM 明场像和高分辨晶格像

Fig. 1 TEM bright field images and high resolution lattice images of the primary characteristic phase in APSs

A—伊利石形貌特征, 颗粒边缘吸附纳米炭球团簇; B—伊利石颗粒形貌特征; C—方解石-石膏连生, 具纳米尺度条带, 反映方解石和大气 SO₂ 反应机制; D—似球状准玻璃微珠; E—空心玻璃微珠; F—实心玻璃微珠, 表面吸附纳米炭球团簇等; G—纳米炭球团状团簇;

H—纳米炭球树枝状团簇; I—纳米炭球高分辨晶格象, 反映纳米炭球结晶状态介于无定型炭和石墨之间

A—morphological characteristics of illite, with nanometer carbon spheres adsorbed on the edges of illites; B—morphological characteristics of illite; C—calcite intergrowing with gypsum and present as nanometer laminae, indicating mechanism of calcite interaction with SO₂; D—glassy tiny bead-like sphere; E—hollow glassy tiny bead; F—solid glassy tiny bead adsorbing nanometer carbon sphere; G—cluster of nanometer carbon sphere; H—branch-like cluster of nanometer carbon sphere; I—high lattice image of nanometer carbon sphere, indicating structural state between amorphous carbon and graphite

次生气溶胶,主要和SO₂、CO₂、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3位的是来源于汽车尾气排放的烟尘,以炭球为标志;占第4位的是来源于燃煤烟尘排放,以球形玻璃珠为特征。

3 结论

(1) 透射电镜观察鉴定出大气降尘中各种物相,不仅验证XRD等分析结果,而且能反映出非晶物相的组分和含量,根据物相组成和型貌特征,半定量确定大气气溶胶的来源。透射电镜是研究大气颗粒物特征的有效手段。

(2) TEM分析确定了合肥地区大气污染物来源,为城市大气污染物来源和污染控制规划提供了科学依据。建立了大气气溶胶主要污染源标志:地表扬尘以粘土矿物为标志;大气化学次生气溶胶以石膏、碳酸盐和易溶盐类为标志;汽车尾气排放的烟尘以纳米炭球为标志;来源于燃煤烟尘排放以球形玻璃珠为标志。

References

- Andreae M O and Crutzen P J. 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry[J]. *Science*, 276: 1 052~ 1 058.
- Blando J D, Porcja R J, Li T H, *et al.* 1998. Secondary formation and the Smoky Mountain organic aerosol: an examination of aerosol polarity and functional group composition during SEAVS[J]. *Environmental Science Technology*, 32(5): 604~ 713.
- Cairns B and Carlson B. 2000. How do aerosols affect earth's climate and our health[J]. *Research Education*, (1): 2~ 5, 19.
- Caquineau S, Magonthier M C, Gaudichet A, *et al.* 1997. An improved procedure for the X-ray diffraction analysis of low-mass atmospheric dust samples[J]. *European Journal of Mineralogy*, 9(1): 157~ 166.
- Chen Tianhu, Feng Junhui, Zhang Yu, *et al.* 2001. Components of atmospheric particles in Hefei City and their environmental significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 433~ 436 (in Chinese with English abstract).
- Dai Shugui. 1997. *Environmental Chemistry*[M]. Beijing: High Education Press (in Chinese).
- Davis M, Grant C, Krui G H Y, *et al.* 1997. Suspended particulates in the Jamaican atmosphere [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 19: 23~ 28.
- Dickerson R R, Kondragunta S, Stenichkov G, *et al.* 1997. The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog[J]. *Science*, 278: 827~ 830.
- Dong Shuping, Liu Tao and Sun Dayong. 2001. Identification of main types of Guanzhou atmospheric particulates using scanning electron microscopy[J]. *Testing of Rocks and Minerals*, 20(3): 202~ 207 (in Chinese).
- Falkovich A H, Ganor E, Levin Z, *et al.* 2001. Chemical and mineralogical analysis of individual mineral dust particles[J]. *Journal of Geophysics Reviews*, 106(16): 18 029~ 18 036.
- Gao Y and Anderson J R. 2001. Characteristics of Chinese aerosols determined by individual particle analysis[J]. *Journal of Geophysics Reviews*, 18 037~ 18 045.
- Liu Xiande, Jia Hong and Qi Jianbing. 1994. Scanning electron microscopy investigation and identification of pollutant original[J]. *Research of Environmental Science*, 7(3): 10~ 17 (in Chinese).
- Meng Qingli, Bi Xinhui, Chu Shaogang, *et al.* 2000. Discussion on research of characteristic and distributing of multichlorodiphenyl in polluting area[J]. *Environmental Chemistry*, 19(6): 501~ 506 (in Chinese).
- Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* 2002. Climate effects of black carbon aerosols in China and India[J]. *Science*, 297: 2 250~ 2 253.
- Mivata H, Tazaki K and Tawara K. 1996. What are we breathing? Atmospheric particles and electron microscopes[J]. *Science Report of Kanazawa University*, 41(1): 1~ 24.
- Shao Longyi, Shi Zongbo and Huang Qin. 2000. A study of inhalable particulates in urban ambient air [J]. *Environmental Protection*, (1): 24~ 26, 29 (in Chinese).
- Wang Yun and Li Daqiu. 1999. Analysis of nonmetal ions characteristics of particulates in atmosphere[J]. *Environmental Protection*, (5): 24~ 25 (in Chinese).
- Xu H F and Wang Y F. 2000. Crystallization sequence and microstructure evolution of Synroc samples crystallized from CaZrTi₂O₇ melts [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 279: 100~ 106.

附中文参考文献

- 陈天虎, 冯军会, 张宇, 等. 2001. 合肥市大气颗粒物组成及其环境指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 433~ 436.
- 戴树桂. 1997. *环境化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 2001. 用扫描电镜技术识别广州大气颗粒物主要种类[J]. *岩矿测试*, 20(3): 202~ 207.
- 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.
- 孟庆笠, 毕新慧, 储少岗, 等. 2000. 污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探[J]. *环境化学*, 19(6): 501~ 506.
- 邵龙义, 时宗波, 黄勤. 2000. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. *环境保护*, (1): 24~ 26, 29.
- 王蕴, 李大秋. 1999. 空气颗粒物中非金属离子的特征分析[J]. *环境保护*, (5): 24~ 25.