

淄博市大气降尘矿物微形貌及其来源判识

王永在¹, 姚 德², 李功胜²

(1. 山东理工大学 分析测试中心, 山东 淄博 255049; 2. 山东理工大学 环境科学技术研究所, 山东 淄博 255049)

摘 要: 用场发射扫描电子显微镜及能谱仪和 X 射线衍射仪, 对淄博市中心城区大气降尘的矿物组成、微形貌和微区成分进行了分析。结果表明, 淄博市大气降尘的矿物组成有石英、长石、石膏、方解石、赤铁矿、白云母、伊利石和非晶质等。矿物微形貌特点和矿物组成揭示了降尘组分主要来源于 3 种途径: 与高温过程有关的工业活动排放的产物, 自然成因和大气化学反应的产物。球形赤铁矿、板状方解石和絮状石膏是本研究中观察到的 3 种典型矿物微形貌。

关键词: 淄博市; 大气降尘; 矿物微形貌; 矿物来源

中图分类号: P575, X513

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)05-0485-05

Mineral component micrographs and source discrimination of the atmospheric fine dust in Zibo City

WANG Yong-zai¹, YAO De² and LI Gong-sheng²

(1. Center of Analysis and Testing, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Institute of Environmental Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Micrographs and mineral components of atmospheric fine dust in Zibo City were investigated by means of Field-SEM, EDS and XRD. It is found that mineral composition of the dust is composed of quartz, albite, gypsum, calcite, hematite, muscovite, illite and amorphous material. SEM results imply that there exist at least three kinds of environmental origins of particles in the fine dust. Porous and round particulates are related to the high temperature industrial process, strongly weathered minerals originate from crustal composition, and well-grown crystals may result from chemical reactions in the atmosphere. Ball-like hematite, platy calcite and wadding gypsum are dust minerals with typical micrographs.

Key words: Zibo City; atmospheric fine dust; micrograph of mineral; environmental origins

大气降尘是指在空气环境条件下, 依靠重力自然沉降、粒径大于 10 μm 的固体颗粒物的总称 (Wilson *et al.*, 2002)。大气降尘的物质组分非常复杂, 许多学者从矿物组成及微形貌等方面研究了降尘的可能来源途径 (刘咸德等, 1994; 陈天虎等, 2001, 2003; 孙金陵等, 2001; 吕森林等, 2003, 2004, 2005; 端木合顺, 2005; 罗莹华等, 2006)。矿物作为大气降

尘的主要组成, 既是污染物之一, 又是其他污染物的重要载体。不同地区的降尘既有共性, 又带有一定区域性特征 (刘咸德等, 1994; Querol *et al.*, 1996; Kikuo and Kenji, 2004)。深入研究大气降尘组成的时空分布特征及其来源途径, 可以为预防和控制降尘污染提供科学依据。

淄博市的建陶、化工、冶金和机械等重化工行业

收稿日期: 2009-02-10; 修订日期: 2009-07-01

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (205089)

作者简介: 王永在 (1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事应用矿物学研究, E-mail: yzwang@sdut.edu.cn。

在全国占有比较重要的地位,存在一定程度的结构性污染。本研究以淄博市中心城区为采样点,通过对降尘的微形貌和矿物组成分析,研究了降尘的可能来源途径及其环境意义。

1 样品的采集和分析

选择山东理工大学西校区作为采样区。用 5 000 mL 的玻璃烧杯为集尘器,烧杯高约 270 mm,直径约 180 mm。将清洗干净的烧杯置于西校区 15 号楼 5 层顶部(距地面高度约 20 m)。取样时间以月为单位,每月初放置烧杯,次月初更换烧杯,每个烧杯的采样期为 1 个月。从 2006 年 12 月开始到 2007 年 11 月共连续采集 12 个月的降尘样品。

用软毛刷仔细清理集有降尘的玻璃烧杯内部,将清扫下来的降尘用 100 目筛子筛分,以去除树叶、毛发以及极少数粗粒杂物,将小于 100 目的样品作为研究对象。

微形貌观察及微区成分分析用 Sirion200 热场发射扫描电子显微镜及 INCA Energy 能谱仪。将降尘样品直接分散在样品座的胶带上,喷金后观察。用 Bruker 多晶 X 射线衍射仪分析降尘的矿物组成。测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,高分辨率固体探测器(Sol-X)采用连续扫描,扫描范围(2θ) 3° ~ 70° ,扫描速度 $6^{\circ}/\text{min}$ 。制样时采用无背景单晶硅微量样品架。

2 结果与讨论

2.1 降尘的矿物组成

XRD 分析表明,12 个月的降尘样品矿物组成基本相同,主要矿物组合为石英+长石+石膏+方解石+赤铁矿+粘土质矿物(白云母、伊利石)+非晶质。各样品中石英、长石和石膏的含量一般约在 80% 左右。1 月、3 月、5 月、6 月、7 月、9 月和 11 月份的 XRD 衍射图谱见图 1。

2.2 降尘的微形貌特征

由于 12 个月的降尘样品矿物组成相似,选择 5 月份的降尘样品为代表,进行微形貌观察和能谱面扫描成分分析。SEM 典型照片见图 2,对应的各种微形貌特征描述见表 1。

2.3 降尘的来源辨识

作为采样区的山东理工大学西校区,位于淄博

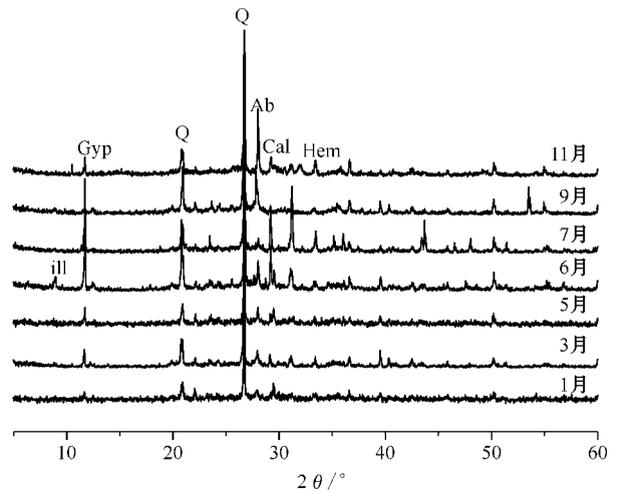


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of fine dust samples

Q—石英;Ab—长石;Gyp—石膏;Cal—方解石;Hem—赤铁矿;
ill—伊利石
Q—quartz;Ab—albite;Gyp—gypsum;Cal—calcite;Hem—hematite;
ill—illite

市中心城区西部,附近无大型工业企业,交通流量不大,商业区和居民区不集中,从功能区划上属于清洁区。本次实验的具体采样位置离地面较高(约 20 m),作为集尘器的玻璃烧杯高约 270 mm,因此直接由附近地区工业活动和商住排放于大气中的颗粒污染物以及源于就近地面的扬尘一般难以进入烧杯。烧杯中所采集的样品基本上能够代表大气中一定高度自由降落的降尘,反映了一定的区域性特征。降尘的矿物组合特点及微形貌特征能够比较真实反映淄博中心城区大气颗粒物污染状况。

根据图 2 和表 1 结合 XRD 衍射分析结果,可以将降尘中不同微形貌的成因归纳为 3 种:①表 1 中 a~c 3 种微形貌,即多孔椭圆柱体、结壳类和铁质圆球体均具有高温形成的特征,其中多孔椭圆柱体带有明显高温熔融后急速冷却形成的特征,推测其可能是炉渣类物质。圆球体的 EDS 成分为 Fe 和 O,结合 XRD 物相分析结果,判断其为赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),自然成因赤铁矿不大可能具有如此规则的圆球状形态。这 3 种形貌的微粒可能是金属冶炼、水泥、陶瓷和耐火材料等涉及高温过程的工业活动的产物;②表 1 中 d~f 3 种微形貌,即棱角浑圆、表面不平整呈厚板状的长石,表面分布有槽形沟的不规则块体石英以及片状集合体的粘土类矿物,这 3 种微形貌均反应了这些矿物经过了强烈风化作用,是地表物质经过长距离大气运输的结果,属于自然成因;③表 1

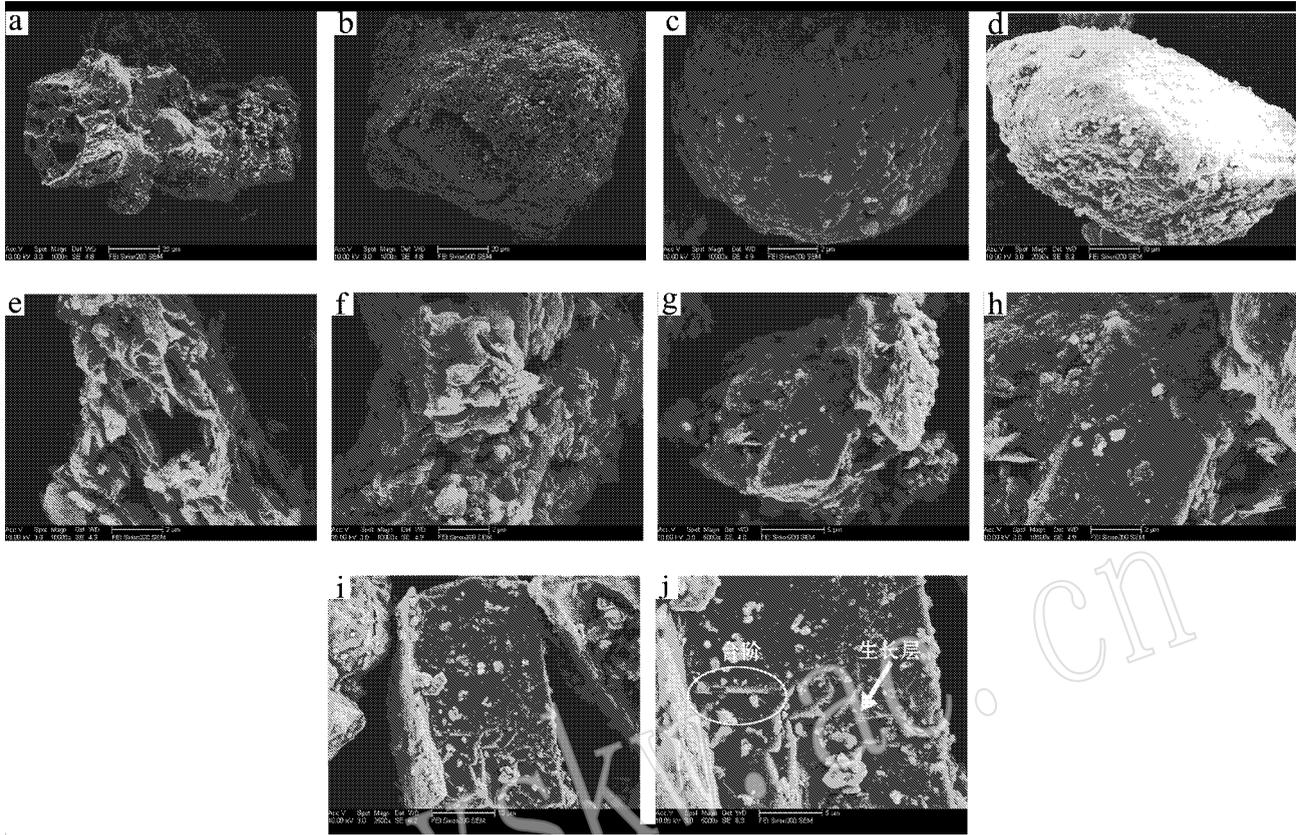


图 2 降尘的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of fine dust samples

表 1 大气降尘的微形貌特征

Table 1 Descriptions of micrographs of fine dusts

照片号	颗粒微形貌	微形貌特征	可能的矿物种类
a	椭圆柱	粒度较大而形状不规则,整体延伸成椭圆柱,多孔,横断面较平整。少见。	主要成分为 O、Si、Al、Fe、Mg 和 Ca,可能为炉渣类物质。
b	结壳	粒度较大,外层为较小颗粒连接组成的壳,壳内包裹有较大的块状物质。少见。	成分未定,可能为炉渣类物质。
c	圆球体	粒径较小(<10 μm),表面较光滑,球体由许多碎块组合成,较常见。	主要成分为 Fe 和 O,可能为 α-Fe ₂ O ₃ 。
d	厚板状	棱角浑圆,表面不平整,疏松,有孔。较常见。	主要成分为 O、Si、Al、Na 和 Ca,可能为长石类矿物。
e	不规则块体	表面有不规则槽形沟,沟的分布方向近似平行,有的部位有尖锐的突出,常见。	成分为 Si 和 O,为石英。
f	片状集合体	颗粒细小,呈片状。	主要成分为 O、Si、Al、Na、Mg 和 Ca,为白云母、伊利石等粘土矿物。
g、h	絮状团块	形状不规则,团块中有的呈梯形,有的呈带锥的长柱状,常见。h 为 g 的局部放大图。	主要成分为 O、Ca 和 S,为石膏。
i、j	长条形板状	多为长条形板状,有的呈长条形凹槽状,表面较光滑平整,较常见。j 为 i 的局部放大图。	主要成分为 O、Ca 和 C,为方解石。

中 g~j,代表两种形态较规则颗粒微形貌,具有明显的后生成因特点。其中,絮状集合体中有表面呈梯形的团块,有呈带锥的长柱状,仔细观察发现这些团块表面还覆有许多小的薄片。这种带团块的絮状集

合体在降尘中比较常见。EDS 面扫描成分显示其组成主要为 S、O 和 Ca,结合 XRD 分析结果,推测其可能为石膏。关于大气降尘中石膏的形态已有较多研究,如在北京 PM₁₀ 中观测到呈柱状、板状、针状和

簇状的石膏(吕森林等,2005);在西安市大气降尘中发现具完整燕尾双晶的石膏(端木合顺,2005)。不同学者观察到的石膏形态虽然有所不同,但形貌均比较规则,反应了降尘中石膏是工业活动产生的 SO_2 等酸性气体与大气中其他物质化学反应的产物(陈天虎等,2001,2003;吕森林等,2003;端木合顺,2005)。

图 2i 中的长条形厚板状晶体,晶面光滑而完整,这种形貌在降尘颗粒中是独特的。对其进行 EDS 面扫描成分分析,显示其组成主要为 Ca、C 和 O,这 3 种元素的质量百分比分别为 38.65%、9.33% 和 52.02%,换算成原子百分比分别为 19.31%、15.56% 和 65.13%,即 $\text{Ca}:\text{C}:\text{O}\approx 1:1:3$ 。结合 XRD 分析显示样品中均含有方解石,可以确定这种长条形板状形貌的晶体就是方解石。图 2j 是方解石晶体局部放大图,从中可以清楚看到一些层状的生长特征以及类似生长台阶的缺口,这些缺口棱角分明,没有磨圆的特点,这些现象充分说明,方解石为非地表物质经大气环流带到空中而自由降落形成的,而是大气化学反应过程中成核生长的结果。合肥地区降尘中石膏和方解石的纳米尺度连生条带构造(陈天虎等,2003),也说明方解石是大气中的次生矿物。

淄博市化工、冶金、建材和耐火材料等工业产业集中度高,工业活动强度大, SO_2 和碳氧化物等酸性废气排放总量较大,一些气溶胶化学反应容易发生,降尘中与之有关的石膏和方解石也就常见。因此,除石膏外,可以将方解石也视为大气酸性污染的另一重要证据。这也从一个侧面说明了淄博市的大气污染以酸性气体污染为主,控制 SO_2 和 CO_2 的排放量是降低大气污染的重要途径。

3 结论

(1) 淄博市大气降尘的矿物组成有石英、长石、石膏、方解石、赤铁矿、白云母、伊利石和非晶质等,在一年的采样期内,各月的矿物组合基本保持稳定。

(2) 降尘的微形貌特征揭示降尘的组分来源途径有 3 种,即涉及高温过程的工业活动产物(如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球体和炉渣)、自然成因(石英、长石和粘土矿物)、大气化学反应的产物(石膏和方解石)。

(3) 方解石晶面上的生长层和台阶,表明其是后生成因。晶形规则的板状方解石和絮状石膏,是大气酸性污染的矿物学证据。

References

- 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).
- Chen Tianhu and Xu Huifang. 2003. TEM investigation of atmospheric particle settlements and its significance in environmental mineralogy [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 425~428 (in Chinese with English abstract).
- Duanmu Heshun. 2005. The origin of gypsum in atmospheric particulates in Xi'an city and its environmental significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(2): 135~140 (in Chinese with English abstract).
- Kikuo O and Kenji K. 2004. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China[J]. *Atmospheric Environment*, 38: 6 927~6 935.
- 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).
- Luo Yinghua, Dai Tagen and Liang Kai. 2006. A review of the study of sources of aerosol[J]. *Geology and Resources*, 15(2): 157~160 (in Chinese with English abstract).
- Lü Senlin and Shao Longyi. 2003. Mineral compositions of individual particulates in PM10 over Beijing[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 421~424 (in Chinese with English abstract).
- Lü Senlin, Shao Longyi and Shi Zongbo. 2004. XRD analysis of mineral compositions in inhalable particulate matter (PM10) [J]. *Environmental Monitoring in China*, 20(1): 9~11 (in Chinese with English abstract).
- Lü Senlin, Shao Longyi, Tim Jones, *et al.* 2005. Microscopy and size distribution of mineral particles in Beijing PM10 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(7): 863~869 (in Chinese with English abstract).
- Querol X, Alastuey A S, Lopez-Soler A, *et al.* 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment*, 30(21): 3 557~3 572.
- Sun Jingling, Yuan Siping and Fan Xiangge. 2001. Analysis of particle diameter and shape and appearance characteristic of dust source s of TSP in Zhengzhou city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 14(1): 16~18 (in Chinese with English abstract).
- Wilson W E, Chow J C, Claiborn C, *et al.* 2002. Monitoring of particulate matter outdoors [J]. *Chemosphere*, 49: 1 009 ~1 013.

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.

- 陈天虎,徐惠芳.2003.大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义[J].岩石矿物学杂志,22(4):425~428.
- 端木合顺.2005.西安市大气降尘中石膏的成因与环境意义[J].矿物学报,25(2):135~140.
- 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.
- 吕森林,邵龙义.2003.北京市可吸入颗粒物(PM10)中单颗粒的矿物组成特征[J].岩石矿物学杂志,22(4):421~424.
- 吕森林,邵龙义,时宗波.2004.大气可吸入颗粒物(PM10)中矿物组成的X射线衍射研究[J].中国环境监测,20(1):9~11.
- 吕森林,邵龙义, Tim Jones,等.2005.北京 PM10 中矿物颗粒的微观形貌及粒度分布[J].环境科学学报,25(7):863~869.
- 罗莹华,戴塔根,梁凯.2006.大气颗粒物源解释研究综述[J].地质与资源,15(2):157~160.
- 孙金陵,袁思平,范相阁.2001.郑州市 TSP 尘源粒径及形貌特征分析[J].环境科学研究,14(1):16~18.

2009年《岩石矿物学杂志》第五届编委会工作会议即将召开

2009年《岩石矿物学杂志》第五届编委会工作会议将于2009年10月16日在北京新大都饭店召开。第一轮会议通知已经发出,真诚邀请编委会的各位专家在百忙之中抽时间参加会议。会议安排内容有院士致辞、嘉宾致辞、主编讲话、《岩石矿物学杂志》数据库建设工作汇报及集体讨论等,讨论主题包括期刊的发展策略、数据库建设工作和建立优秀论文评选制度等。希望各位专家提前登录我刊网站 www.yzkw.ac.cn,查看我刊数据库建设情况,并依照网站“专家风采”中的格式准备好电子版相片、个人简介、已发表文章的目录及电子版 pdf 全文,供编委数据库建设使用。

请各位专家务必于2009年9月13日前返回回执,如有问题,请随时与会务组人员联系。

会议时间 2009年10月16日上午9:30~12:00

会议地点 北京西城区车公庄大街21号(联系电话:010-68338552)

北京首创股份新大都饭店 国际会议中心一层大会议室 C 厅

E-mail: yzkw@chinajournal.net.cn

联系电话:010-68328475, 13691178170(郝艳丽), 13810207872(尹淑苹)