

四川盆地大气层中矿物颗粒-甲苯-Cr³⁺耦合规律模拟研究

叶海燕¹, 董发勤², 边亮², 何辉超^{1,2}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010)

摘要: 四川盆地大气层具有湿度高和流通性弱的特征, 冬春低温季节易形成雾霾。本文着重构建了低温高湿条件下的石英、方解石纳米颗粒与甲苯、Cr³⁺共存体系, 系统测试了石英、方解石颗粒与甲苯、Cr³⁺耦合前后 Zeta 电位值、胶体粒径及团聚形态、亲疏水性的变化趋势, 以模拟研究四川盆地低温高湿静稳大气环境中矿物颗粒、有机物、重金属离子之间的耦合作用规律。研究发现: 甲苯、Cr³⁺与石英、方解石之间存在显著的成键耦合作用, 甲苯、Cr³⁺存在时会大幅度降低高湿度环境中石英、方解石颗粒的 Zeta 电位值, 增大两种矿物颗粒在低温条件下的活跃度; Cr³⁺可通过静电作用力, 促使石英、方解石颗粒在高湿度环境中形成粒径更大的团聚状胶体; 甲苯吸附在石英和方解石颗粒表面会增强其疏水性, 减弱高湿度水分对矿物胶体稳定性的侵扰。上述有关石英、方解石颗粒、甲苯、Cr³⁺在低温高湿条件下的界面成键耦合作用规律发现, 对理解四川盆地雾霾形成机制有积极的启发意义。

关键词: 雾霾; 石英; 方解石; 甲苯; Cr³⁺; 耦合作用; 四川盆地

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)05-1001-09

Simulation study on the interactions of mineral particles-toluene-Cr³⁺ for Sichuan Basin atmosphere

YE Hai-yan¹, DONG Fa-qin², BIAN Liang² and HE Hui-chao^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The typical characteristics of Sichuan Basin atmosphere are high humidity and weak mobility, where haze is easily formed during the winter and spring seasons. Here, the interactions system of quartz and calcite nanoparticles with toluene and Cr³⁺ in low temperature and high humidity conditions were systematically investigated. Based on the changes in the Zeta potential, colloid size and aggregated morphology, hydrophilic and hydrophobic properties after the quartz and calcite particles coupling with toluene and Cr³⁺, we modeled that: ① Since a significant inter-coupling effect between the toluene and Cr³⁺ with quartz and calcite, the presence of toluene and Cr³⁺ can greatly reduce the Zeta potential of quartz and calcite particles in high humidity environment, and results in the instability of quartz and calcite particles at low temperature; ② By its electrostatic force, Cr³⁺ can promote quartz and calcite particles to form agglomerated colloids with larger particle size in high humidity environment; ③ Toluene adsorbed on quartz and calcite particles can enhance their hydrophobicity, and thus weaken the disturbance of water on the stability of quartz or calcite particles-based colloids. The aforementioned findings could provide positive

收稿日期: 2021-01-10; 接受日期: 2021-07-28; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41831285); 西南科技大学研究生创新基金(20yex0017)

作者简介: 叶海燕(1996-), 女, 汉族, 硕士研究生, 材料工程专业, E-mail: 1915176200@qq.com; 通讯作者: 何辉超(1985-), 男, 副教授, 博士, 主要从事大气中矿物颗粒成分物相演化研究, E-mail: hehuichao@swust.edu.cn.

enlightening significance for understanding the mechanism of haze formation in Sichuan Basin from the angle of the inter-coupling of quartz and calcite particles with toluene and Cr^{3+} .

Key words: haze; quartz; calcite; toluene; Cr^{3+} ; interaction; Sichuan Basin

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41831285); Graduate Innovation Foundation of Southwest University of Science and Technology (20ycx0017)

近年来,雾霾天气给我国社会生产和大众生活带来了极大的负面影响,雾霾天气相关研究备受关注。值得注意的是,我国雾霾天气虽多发生在气温较低的冬春季节,但因地域大气环境差异,不同地区雾霾天气的特征有显著差异。相较于我国其他地区,冬春低温季节四川盆地的大气流动性较弱,多静风浓雾天气,空气湿度较大,容易形成大气逆温层,从而导致冬春低温季节污染物在四川盆地大气层不断累积,灰尘颗粒物难以快速消散,爆发雾霾污染后持续时间长,污染严重。到目前为止,学界对于四川盆地大气雾霾的形成机制尚不十分清楚,开展大气层中污染物耦合规律相关研究有重要的理论和现实意义。

雾霾的主要成分是气溶胶颗粒,主要由悬浮在大气中的有机物、金属离子以及灰尘颗粒物相互耦合生成(吕森林等, 2003; Philip *et al.*, 2014; 周成珊等, 2018)。大气中悬浮的灰尘颗粒物主要有自然来源和人为来源。其中,大气灰尘颗粒物自然来源主要是岩石及土壤风蚀、火山喷发等自然演变活动;而人为来源则是人类各种社会及生产活动。本课题组前期研究发现,四川盆地大气中悬浮的灰尘颗粒物含有大量微纳尺寸的石英、方解石等矿物颗粒(董发勤等, 2005, 2013, 2018)。研究发现雾霾时期空气中含有大量的多环芳烃、苯环类有机物;同时因人为社会及生产活动原因,我国大气中含有相当浓度的 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子(毕新慧等, 2004; 谭吉华等, 2013; 郑乃嘉等, 2014; 李英红等, 2015)。在重度雾霾污染期,大气中颗粒物的尺寸和浓度明显增大,不易被水汽冲散(Ding and Liu, 2014; Wang *et al.*, 2014)。因此,可以推测,四川盆地雾霾气溶胶的形成与石英、方解石等颗粒物,苯环类有机物以及含 Cr^{3+} 等金属离子物质,在低温、高湿、静稳条件下的界面耦合团聚作用密切相关。

在高湿度环境中,矿物颗粒物表面通常会存在水膜层,悬浮在大气中的矿物颗粒无序运动及碰撞时,在矿物颗粒间的接触界面,通过水分子间的氢键作用会形成团聚状的矿物胶体。而当大气中含有挥

发性有机物时,这些有机物自然会干扰或介导矿物颗粒的漂浮运动及团聚行为。Takayuki(2018)研究发现多环芳烃可以在石英表面进行吸附转化,而一些挥发性有机物(如甲醛、甲酸)在石英表面会与水分子发生竞争吸附。此外,大气中漂浮的含 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子化合物或纳米团簇物常带有一定的正电性,当这些含重金属离子物质与石英和方解石等矿物颗粒碰撞时,会改变矿物颗粒表面的带电性质,进而影响其在大气中的运动及团聚行为。研究证实静电作用是气溶胶粒子快速增大的重要原因之一(吴宏海等, 1999; Zhang *et al.*, 2016; He *et al.*, 2019)。面对多变的自然大气环境及复杂的反应因素,单纯依靠宏观大气的外场观测研究,较难系统阐明石英、方解石等颗粒物与苯环类有机物、 Cr^{3+} 等金属离子在低温高湿度条件下的微观作用机制,非常有必要进行适当的实验室模拟研究。

基于上述背景,本文构建了低温、高湿度的实验条件,系统测试了石英、方解石纳米颗粒与甲苯、 Cr^{3+} 耦合前后 Zeta 电位值、胶体粒径及团聚形态、亲疏水性变化趋势,以模拟研究冬春低温季节四川盆地高湿静稳大气中矿物颗粒、有机物、重金属离子之间的耦合作用规律,为理解四川盆地雾霾形成机制以及四川盆地雾霾防治提供一定的理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料制备及试剂选择

考虑到天然石英原矿尺寸较大,不易研磨成纳米颗粒,为研究需要先采用正硅酸四乙酯水解法(Wang *et al.*, 2010)制备无定形的二氧化硅颗粒,再进一步通过高温煅烧处理制得石英颗粒,作为研究所用样品。石英样品制备主要步骤为:① 25℃下,100 mL 无水乙醇(99.7%, AR, 阿拉丁试剂)与 10 mL 去离子水混合,搅拌 10 min;② 将 40 mL 的氨水(质量分数 25% ~ 28%, AR, 阿拉丁试剂)逐渐加入到乙醇溶液中,之后再逐滴加入 19 mL 的正硅酸四

乙酯(TEOS,98%,AR,阿拉丁试剂);③将所配制的溶液在持续搅拌下连续水解反应10 h,之后离心分离出白色的颗粒物,用无水乙醇和蒸馏水分别清洗,140℃干燥;④将所得白色颗粒物在1 250℃空气条件下煅烧2 h,制得石英颗粒样品。

利用行星式球磨机碾磨3 000目方解石原矿(张家港鼎协新材料科技有限公司)制备研究所用的方解石颗粒(CaCO₃)样品。此外,本文选择甲苯(99.5%,AR,成都市科隆化学品有限公司)作为典型的含苯环大气有机污染物代表,选择硝酸铬(99.0%,AR,天津市申泰化学试剂有限公司)为Cr³⁺源试剂用于实验研究。

1.2 低温高湿静稳实验条件构建

在20 mL离心管中,将10 mL蒸馏水与0.05 g石英或方解石粉末混合,再往其中滴入100 μL的甲苯以及0.001 g硝酸铬固体,经过充分混合后,再往其中通入空气(30 mL/min),以模拟高湿度环境下悬浮的矿物颗粒/甲苯/Cr³⁺共存体系。把所配制的实验体系放入3~5℃的冰箱中(保持通入空气),模拟低温大气环境,或直接放置在室温(25℃)下,模拟常温大气环境。为了确认和排除Cr³⁺可能发生的水解作用,检测了Cr³⁺存在时实验体系的pH值。所有实验体系的pH值为6.80±0.05,说明Cr³⁺的水解极其微弱,在后续讨论中不予重点讨论。为对比研究需要,共构建了12个研究体系:纯石英、纯方解石、石英/方解石、石英-甲苯、方解石-甲苯、石英/方解石-甲苯、石英-Cr³⁺、方解石-Cr³⁺、石英/方解石-Cr³⁺、石英-甲苯-Cr³⁺、方解石-甲苯-Cr³⁺、石英/方解石-甲苯-Cr³⁺体系。

1.3 材料表征及体系性质参数测试

为表征制得的石英和方解石颗粒样品,通过X射线衍射仪(XRD, PANalytical X'pert PRO)测试确认其物相信息,2θ角扫描范围10°~80°,扫描步宽0.02°/min;利用场发射扫描电镜(SEM, TESCAN, MAIA3)直接观测两种矿物颗粒的形貌特征,测试电压25 kV,探针电流200 μA;利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, PerkinElmer, Spectrum 400)表征测试石英、方解石颗粒以及石英/方解石-甲苯的特征键信息,光谱范围4 000~400 cm⁻¹,信噪比100 000:1,分辨率4 cm⁻¹;石英/方解石颗粒与甲苯、Cr³⁺耦合前后Zeta电位值变化由美国Brookhaven电位分析仪(NanoBrook Omni)测定,单次时长60 s,循环4次;

胶体粒径变化由Brookhaven粒度仪(NanoBrook Omni)测定,单次测试时间15 s;亲疏水性由接触角测定仪(德国克吕士公司,K100)测定,位移分辨率0.01 μm,样品称重0.3±0.05 g。以上测试皆依托西南科技大学分析测试中心开展。

2 结果与讨论

2.1 石英和方解石样品表征

图1a、1b分别为制得的石英和方解石颗粒的XRD图谱。经过与标准石英和方解石XRD物相信息比对可知:本文制得的两种样品符合预期,分别是石英(PDF # 39-1425)和方解石(PDF # 05-0586),且两种矿物颗粒结晶性好、物相纯,能很好地满足后续实验要求。图1c、1d分别为石英和方解石颗粒的SEM照片。由图1c可看出,制得石英样品为不规则颗粒,颗粒尺寸分布在300~900 nm之间;由图1d可知,制得方解石样品也具有不规则的形貌,尺寸分布在100~400 nm之间。需要指出的是,在自然大气层中,悬浮有大量尺寸不规则的微纳级矿物颗粒,雾霾气溶胶颗粒就是以这些微纳级矿物颗粒为基础,耦合有机物和金属离子逐渐形成的(白章鹏等,2017)。因此,本文所制得的石英和方解石颗粒可以满足模拟研究自然大气层中石英和方解石颗粒特性的需要。图1e、1f和1g分别是石英、方解石以及石英/方解石颗粒的红外光谱。在石英的红外光谱中,可以看到明显的Si—O—Si键反伸缩对称峰(1 065 cm⁻¹)以及Si—O键对称伸缩振动峰(793 cm⁻¹和475 cm⁻¹)(陈和生等,2011);而在方解石的红外光谱中,C—O键的伸缩振动峰(1 404 cm⁻¹)、CO₃²⁻的面外变形振动峰(874 cm⁻¹)、CO₃²⁻的面内变形振动峰(711 cm⁻¹)均清晰地展示了出来(王振等,2016);同时,在石英/方解石混合颗粒体系中,两种矿物相对应的红外光谱峰也都可看到。综上表征信息可知,本文制得的实验样品是预期的石英和方解石颗粒。

2.2 石英、方解石耦合甲苯、Cr³⁺前后体系稳定性变化

Zeta电位是表征胶体稳定性的重要指标,胶体的Zeta电位绝对值越大,意味着胶体系统的稳定性越高(彭昌盛等,2010)。表1所示是在常温(25℃)和低温(5℃)条件下,石英、方解石颗粒体系加入甲

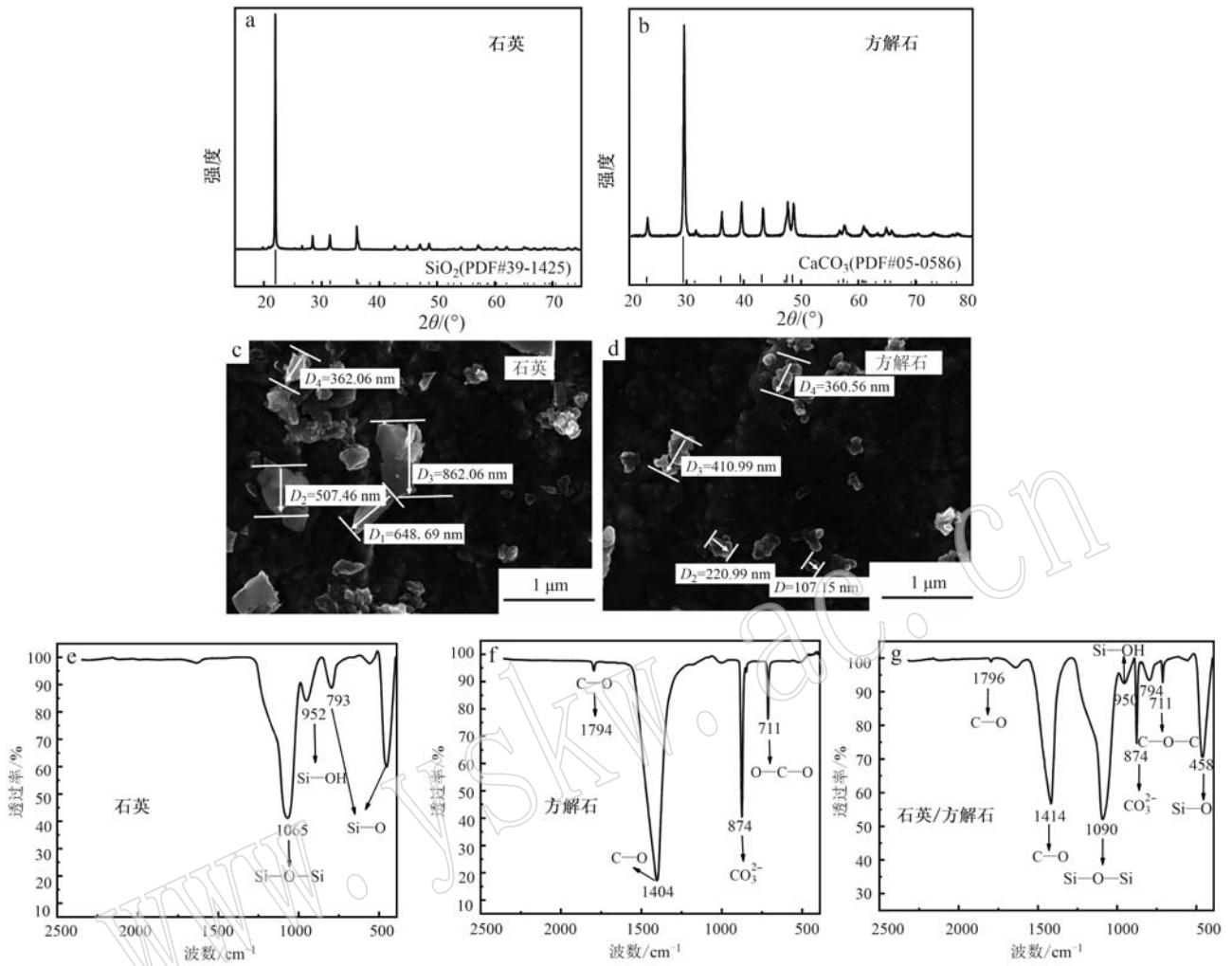


图1 制得的石英和方解石的X射线衍射图谱(a,b)扫描电镜图像(c,d)及红外吸收光谱(e~g)
Fig. 1 XRD patterns(a, b), SEM images(c, d) and FTIR spectra(e~g) of quartz and calcite samples

苯、Cr³⁺前后的Zeta 电位值。由表1可以看出,所测实验体系在25℃时的Zeta 电位值均高于其放入5℃

条件下初期的Zeta 电位值(图2a),说明温度降低后,悬浮在高湿度大气中的石英和方解石颗粒、石

表1 不同温度下石英、方解石颗粒体系加入甲苯、Cr³⁺前后Zeta 电位值
Table 1 Before and after toluene and Cr³⁺ adding, the Zeta potential value changes for the quartz and calcite particles system at different temperatures

实验体系	25℃	5℃ (5 min)	5℃ (15 min)	5℃ (20 min)	5℃ (25 min)
纯石英	36.01±0.54	10.43	9.27	21.01	19.03
纯方解石	41.95±0.44	26.98	21.71	34.06	33.20
石英/方解石	21.55±0.19	5.26	8.50	14.97	17.10
石英-甲苯	23.04±0.44	9.45	11.86	13.83	23.90
方解石-甲苯	29.64±0.35	17.58	20.11	28.90	27.32
石英/方解石-甲苯	11.26±0.28	4.46	10.62	8.15	15.18
石英-Cr ³⁺	13.90±0.24	1.65	5.86	8.83	3.90
方解石-Cr ³⁺	13.02±0.27	7.01	11.22	10.67	10.01
石英/方解石-Cr ³⁺	3.51±0.13	0.50	0.80	2.45	3.56
石英-甲苯-Cr ³⁺	7.65±0.39	1.15	5.36	2.80	4.31
方解石-甲苯-Cr ³⁺	12.02±0.56	7.58	2.64	13.24	7.91
石英/方解石-甲苯-Cr ³⁺	2.30±0.22	1.25	4.97	0.27	0.15

mV

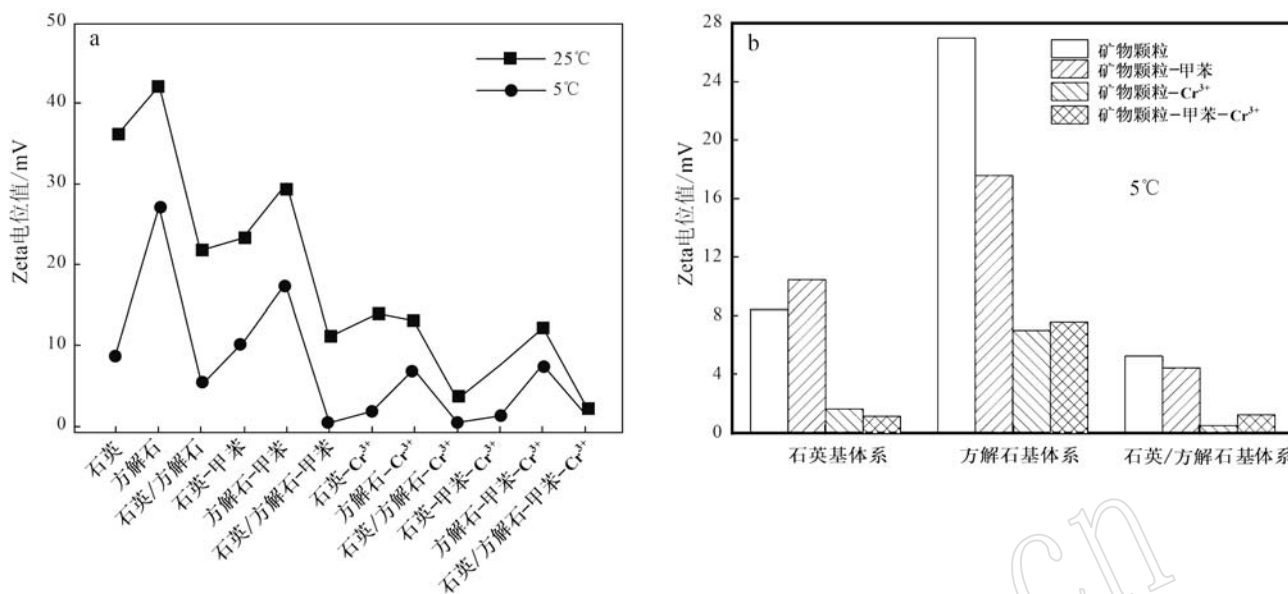


图 2 不同温度下各体系的 Zeta 电位值变化趋势

Fig. 2 The Zeta potential value changes for different systems at 25°C and 5°C

英/方解石颗粒-甲苯、石英/方解石颗粒-甲苯-Cr³⁺体系的稳定性变弱,活跃程度增加,发生团聚趋势增强。随着放置在 5°C 条件下的时间逐渐增加,各个实验体系的 Zeta 电位值逐渐增大,然后再略微减小,表明悬浮在高湿度大气中的石英/方解石颗粒、石英/方解石颗粒-甲苯、石英/方解石颗粒-甲苯-Cr³⁺体系在低温下会逐渐建立新的稳定性。此外,由表 1 还可以看出,无论在常温还是低温条件下,纯的矿物颗粒体系中(石英、方解石、石英/方解石)的 Zeta 电位值均高于存在有甲苯和 Cr³⁺的矿物颗粒体系的 Zeta 电位值(图 2b),这暗示甲苯、Cr³⁺与石英/方解石之间存在界面耦合作用力,甲苯和 Cr³⁺的存在会减弱悬浮在高湿度大气中石英、方解石颗粒体系的稳定性。

2.3 石英、方解石耦合甲苯、Cr³⁺前后体系粒径变化

在测定各个体系 Zeta 电位变化的基础上,本文利用动态光散射仪进一步测得了几个研究体系中胶体的粒径变化情况。动态光散射仪主要基于光通过胶体时发生的多角度散射信号测定胶体粒径,测试结果具有统计学意义。表 2 是在 5°C 条件下,石英、方解石颗粒体系加入甲苯、Cr³⁺前后胶体粒径的变化情况。从表 2 可看出,甲苯加入到纯石英、纯方解石以及石英/方解石混合颗粒体系中,其对 3 种

表 2 5°C 条件下石英、方解石颗粒体系加入甲苯、Cr³⁺前后粒径变化 nm

Table 2 Before and after toluene and Cr³⁺ adding, the size changes of quartz and calcite particles-based colloid at 5°C

放置时间	4 h	7 h	24 h	48 h	72 h	平均
纯石英	809	799	943	900	854	861
纯方解石	137	143	170	165	180	159
石英/方解石	1 047	987	1 036	1 057	983	1 022
石英-甲苯	820	811	854	808	783	815
方解石-甲苯	152	150	154	152	160	154
石英/方解石-甲苯	1 033	1 004	986	1 097	989	1 022
石英-Cr ³⁺	2 249	2 398	2 524	1 906	2 223	2 260
方解石-Cr ³⁺	2 199	2 399	2 364	1 614	2 230	2 161
石英/方解石-Cr ³⁺	2 111	2 810	3 303	3 739	2 678	2 928
石英-甲苯-Cr ³⁺	1 377	1 685	1 353	2 249	2 142	1 761
方解石-甲苯-Cr ³⁺	2 065	2 023	1 921	2 248	2 586	2 169
石英/方解石-甲苯-Cr ³⁺	1 789	1 782	1 908	1 838	1 996	1 863

体系的胶体粒径影响不大;但是当 Cr³⁺加入后,3 种体系中胶体的粒径显著增大(图 3a)。该测试结果说明,甲苯与石英、方解石之间的相互作用力相对较弱,但 Cr³⁺与石英、方解石之间相互作用力相对较强,会显著增大悬浮在高湿度大气中矿物颗粒胶体的粒径,形成尺寸更大的胶体颗粒物。如前分析,Cr³⁺带有正电性,当 Cr³⁺与石英和方解石接触时,必然会改变矿物颗粒的带电性,促使矿物颗粒间通过静电作用力发生显著团聚(Pence *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2016; Jayaratne *et al.*, 2016)。基于上

述胶体粒径测试发现,利用扫描电镜进一步直观地观测了石英/方解石颗粒体系加入甲苯、 Cr^{3+} 前后的形貌变化。图3b~3e是石英/方解石、石英/方解石-甲苯、石英/方解石- Cr^{3+} 、石英/方解石-甲苯- Cr^{3+} 样品典型的SEM照片。对比图1a和1b所示的纯石英和纯方解石SEM照片可看出,石英/方解石、石英/方解石-甲苯两种样品的形貌差别不大,两种样品形貌特征与其粒径测试结果基本吻合。值得注意的是,石英/方解石- Cr^{3+} 、石英/方解石-甲苯- Cr^{3+} 两种样品呈现出显著的团聚状形貌特征,这与其粒径测试结果也基本吻合:石英/方解石- Cr^{3+} 、石英/方解石-甲苯- Cr^{3+} 两种体系中胶体的粒径远大于石英/方解石、石英/方解石-甲苯两种体系胶体

粒径。通过以上观测,可以知道有机物对悬浮于高湿度大气中矿物颗粒的团聚影响有限,但是重金属离子对悬浮于高湿度大气中矿物颗粒的团聚有重要促进作用。综合Zeta电位和粒径测试结果,可以从悬浮于高湿度大气中矿物颗粒稳定性及团聚成胶体的角度,解释四川盆地常在冬春低温季节产生雾霾现象的大致原因:由于甲苯等有机物以及含 Cr^{3+} 等重金属离子物质的混合存在,悬浮于低温高湿度大气中的石英、方解石等矿物微颗粒稳定性变弱;再通过重金属离子的静电作用力,矿物颗粒耦合形成尺寸更大且吸附有重金属离子和有机物的气溶胶颗粒,气溶胶颗粒经二次生长,最终形成大面积的雾霾。

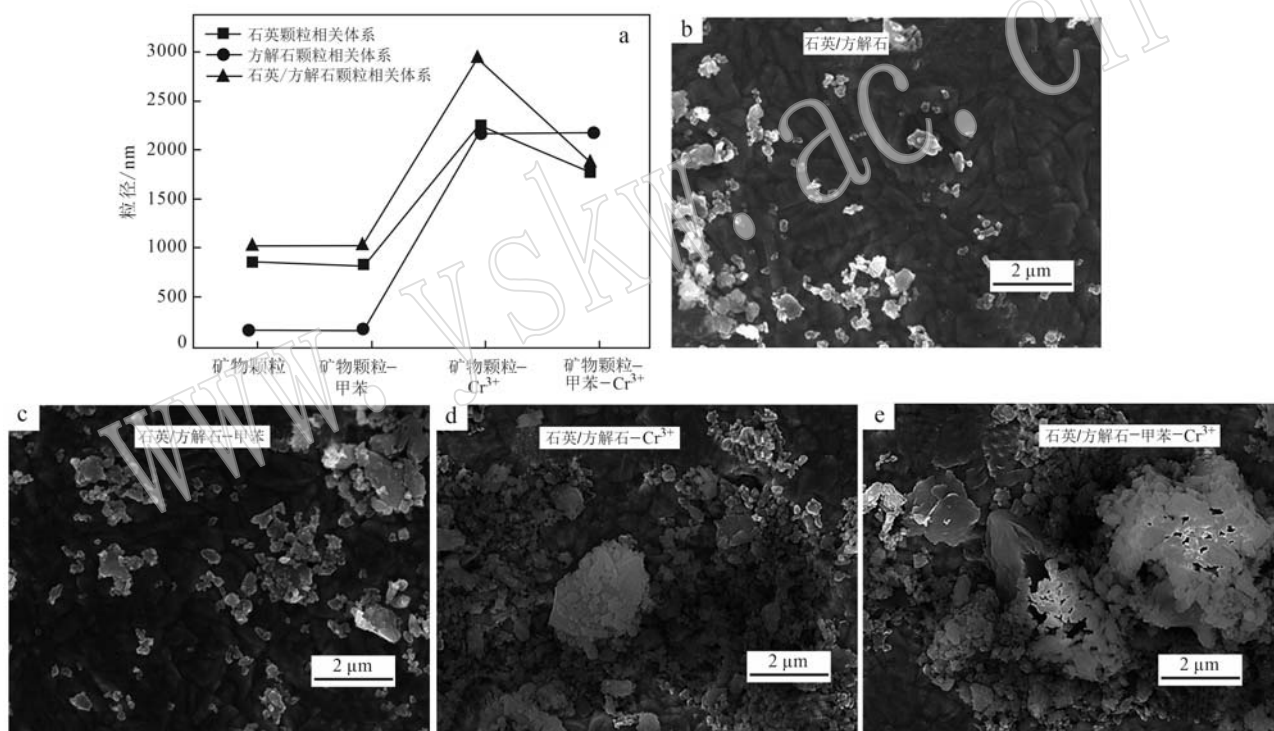


图3 在5°C条件下石英、方解石颗粒体系加入甲苯、 Cr^{3+} 前后胶体平均粒径变化趋势

Fig. 3 Before and after toluene and Cr^{3+} adding, the size variation trend of quartz and calcite particles-based colloid at 5°C

2.4 石英、方解石耦合甲苯、 Cr^{3+} 前后表面性质变化

在雾霾形成过程中,矿物颗粒物与有机物、重金属离子之间相互耦合转变成稳定的气溶胶必然是通过其界面间的作用力实现。为了证实和研究矿物颗粒物与有机物间的作用力的存在,本文利用红外光谱检测了石英-甲苯、方解石-甲苯间的成键特性,相关结果见图4a和4b。在石英-甲苯、方解石-甲苯间的红外谱图上,除了典型的石英/方解石红外光谱峰

外,苯环的骨架振动峰出现在了 1500 cm^{-1} 附近,甲苯甲基-CH的伸缩振动峰出现在 3026 cm^{-1} 附近,苯环及苯环-甲基的C-C伸缩振动峰分别出现在 1072 cm^{-1} 和 868 cm^{-1} 附近(杨懿等,2013)。甲苯和石英、方解石红外光谱信号同时出现,说明了石英-甲苯、方解石-甲苯之间存在耦合成键作用力。Fekete等(1990)研究发现,碳酸钙表面游离的羟基(-OH)与有机酸中羧基(-COOH)有显著的作用力,可使有机酸强烈地吸附于碳酸钙表面。悬浮在

大气中的石英和方解石颗粒尺寸在纳米至微米级,且形状不规则,微纳尺寸的不规则石英和方解石颗粒表面存在有大量的 -OH (见 3378 cm^{-1} 附近鼓包信息)。而根据酸碱质子理论,甲苯的甲基在苯环影响下,具有一定活泼性,可以给出质子,因而甲苯具有一定的酸性。因此,当大气中的甲苯与石英、方解石颗粒发生物理接触后,甲苯甲基的弱酸性与石英、方解石颗粒表面的 -OH 可以进一步发生反应作用,形成较稳定的界面耦合状态。冬春低温季节四川盆地大气环境最突出的特点是湿度较高,空气流动性弱,雾霾一旦形成后不易消散。该客观自然现象表明大气中的有机物吸附耦合在矿物颗粒表面后,不会被空气中的水分子取代或冲散。基于此推断,本文测试了石英、方解石、石英-甲苯、方解石-甲

苯压片薄膜在低温下(5°C)的亲疏水性差异。由图 4c 和 4d 可看到,纯石英压片薄膜的水接触角为 11° ,相比之下石英-甲苯压片薄膜的水接触角为 47° ,显著增大。与此同时,在方解石和方解石-甲苯压片薄膜的水接触角测试结果中也得到了类似的变化规律(图 4e、4f)。固体材料的水接触角是指在固、液、气三相交界处,自固/液界面经过液体内部到气/液界面之间的夹角,固体材料的水接触角大小反映其表面的亲疏水性,接触角越小,表示其越亲水。因此,由图 4c~4f 所示测试结果可知,石英和方解石表面吸附耦合有甲苯后,其亲水性下降,疏水性增强。该测试发现,可以从气溶胶颗粒物表面亲疏水性变化的角度,解释高湿度甚至小雨天气时,雾霾依然能较稳定地存在于四川盆地大气环境中的现象。

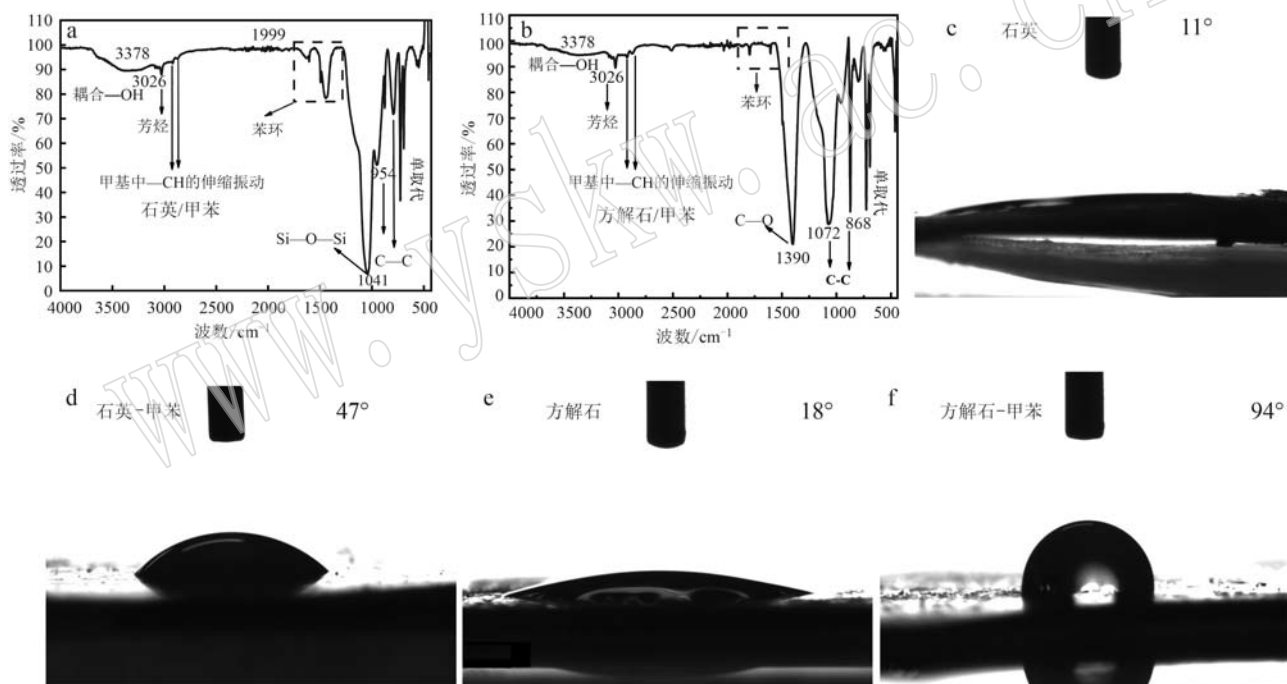


图 4 石英-甲苯、方解石-甲苯体系的 FTIR 谱图及石英、方解石薄膜与甲苯接触前后的水接触角测试图
Fig. 4 FTIR spectrum of quartz-toluene and calcite-toluene, and the water contact angle of quartz before and calcite film before and after toluene-contacting

2.5 石英、方解石气溶胶生长过程推测

综合上述模拟研究结果,可以描绘出冬春低温季节,四川盆地高湿度大气中悬浮的石英、方解石等矿物颗粒、甲苯等有机物以及含 Cr^{3+} 等重金属离子物质之间的耦合作用大致过程(图 5)。在低温、低流动性和高湿度环境下,悬浮于大气中的石英、方解石等矿物颗粒物稳定性减弱,运动变得活跃,当矿物颗粒通过无序运动与大气中的甲苯等有机物发生碰撞接触时,有机物本身极性与矿物颗粒表面基团

(如 -OH)相互作用,有机物稳定地吸附在矿物颗粒表面。与此同时,悬浮在大气中的含 Cr^{3+} 等重金属离子物质具有较强的带电性,当石英、方解石等矿物颗粒与重金属离子发生碰撞接触时,会极大地改变矿物颗粒表面带电性,从而引起更多的矿物颗粒通过静电作用团聚,形成较大尺寸的胶体颗粒物。在矿物颗粒、有机物、重金属离子相互耦合作用下,会形成较稳定,且疏水性较强的气溶胶,这些气溶胶经过二次生长,最终形成雾霾。

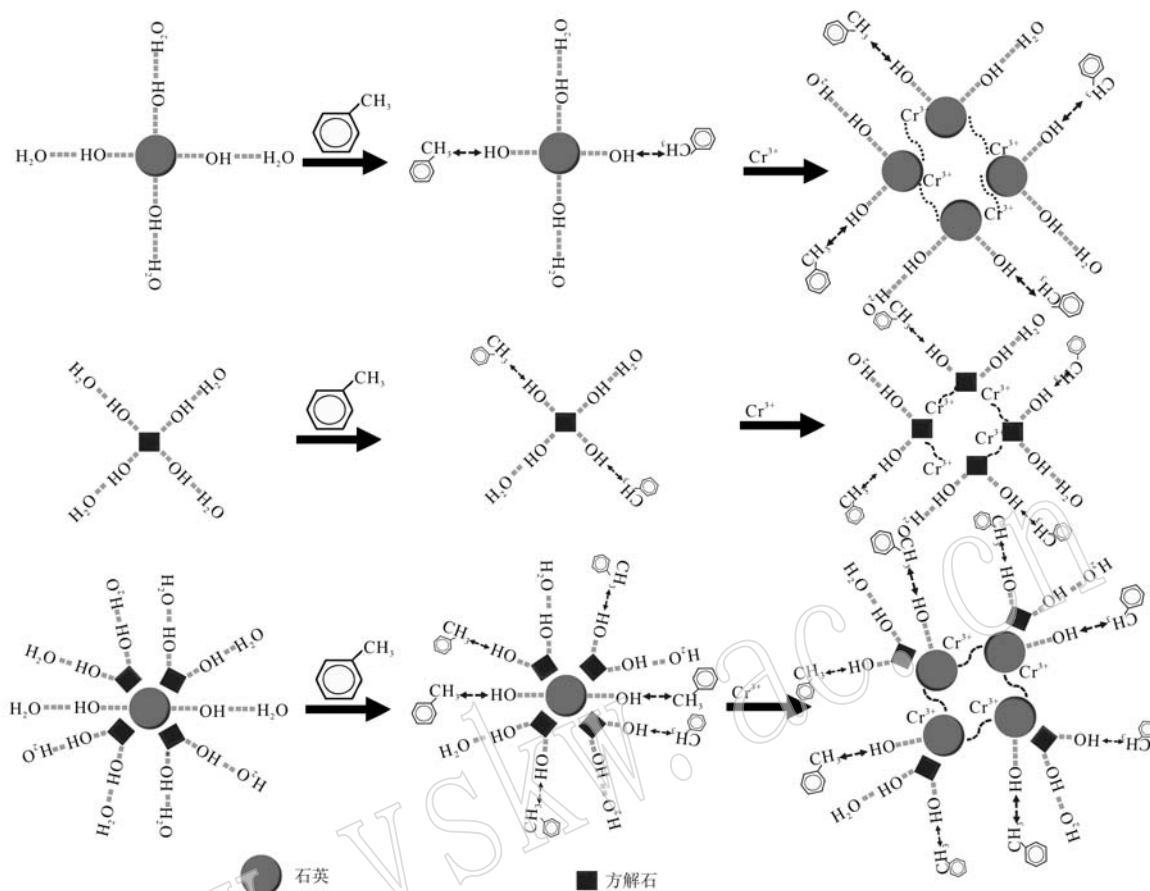


图5 石英、方解石颗粒与甲苯、 Cr^{3+} 耦合过程示意图

Fig. 5 The coupling and agglomeration diagrams of quartz and calcite particles with toluene and Cr^{3+}

3 结论

(1) 甲苯、 Cr^{3+} 与石英、方解石之间存在显著的界面及成键耦合作用,甲苯、 Cr^{3+} 存在时会大幅度降低高湿度环境中石英、方解石颗粒的Zeta值,增大其在低温条件下活跃度。

(2) Cr^{3+} 可通过静电作用力,促使石英、方解石颗粒在高湿度条件下耦合形成粒径更大的团聚状胶体。

(3) 甲苯吸附耦合在石英和方解石表面会增强其疏水性,减弱高湿度水分对矿物胶体稳定性的侵扰。

References

Bai Zhangpeng, Pi Yiqun, Wang Li, *et al.* 2017. Scanning electron microscopy analysis of secondary aerosol particles[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 36(5): 466~470(in Chinese with English abstract).

Bi Xinhui, Sheng Guoying, Tan Jihua, *et al.* 2004. Phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere [J]. Journal of Environmental Sciences, 24(1): 101~106 (in Chinese with English abstract).

Chen Hesheng, Sun Zhenya and Shao Jingchang. 2011. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 30(4): 934~937 (in Chinese with English abstract).

Ding Y and Liu Y. 2014. Analysis of long-term variations of fog and haze in China in recent 50 years and their relations with atmospheric humidity[J]. China Earth Sci., 57(1): 36~46.

Dong Faqin, He Xiaochun and Li Guowu. 2005. Study on the basic characteristics of several atmospheric dusts in northern China[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 25(3): 114~117(in Chinese with English abstract).

Dong Faqin, Liu Mingxue, Geng Yingxue, *et al.* 2013. Latest research advances in interface reaction and biologic activity of atmosphere superfine particles[J]. China Measurement Technology, 39(2): 59~63(in Chinese with English abstract).

Dong Faqin, Shao Longyi, Feng Chenxu, *et al.* 2018. Interfacial reaction of atmospheric micro/nano particles and significance of mineral coevo-

- lution[J]. *Earth Sciences*, 43(5): 1 709~1 724 (in Chinese with English abstract).
- Fekete E, Pukánszky B, Tóth A, *et al.* 1990. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135(1): 200~208.
- He Y, Gu Z, Zhang L, *et al.* 2019. Atmospheric humidity and particle charging state on agglomeration of aerosol particles[J]. *Atmospheric Environment*, 197: 141~149.
- Jayarathne R, Ling X and Morawska L. 2016. Charging state of aerosols during particle formation events in an urban environment and its implications for ion-induced nucleation[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(2): 348~360.
- Li Yinghong, Tan Jihua, Duan Qingchun, *et al.* 2015. Characteristic of particle-PAHs source profile in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 38(6): 58~69 (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(z1): 421~424 (in Chinese with English abstract).
- Pence S, Novotny V and Diaz A. 1994. Effect of surface moisture on contact charge of polymers containing ions [J]. *Langmuir*, 10(2): 592~596.
- Peng Changsheng, Zhang Qian, Xu Xingyong, *et al.* 2010. Effect of aggregation and dispersion on Zeta potential of suspensions[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 40(10): 121~126 (in Chinese with English abstract).
- Philip S, Martin R V, van Donkelaar A, *et al.* 2014. Global chemical composition of ambient fine particulate matter for exposure assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(22): 13060-8.
- Takayuki. 2018. Secondary formation of toxic nitropolycyclic aromatic hydrocarbons promoted on mineral dust aerosols[J]. *Journal of Mathematics of Kyoto University*, 38(2): 129~145.
- Tan Jihua and Duan Jingchun. 2013. Heavy metals in aerosol in China: Pollution, sources, and control strategies [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 30(2): 145~155 (in Chinese with English abstract).
- Wang X, Chen J, Cheng T, *et al.* 2014. Particle number concentration, size distribution and chemical composition during haze and photochemical smog episodes in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 26(9): 1 894 ~1 902.
- Wang X D, Shen Z X, Sang T, *et al.* 2010. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1): 23~29.
- Wang Zhen, Tong Shengrui and Ge Maofa. 2016. The FTIR spectra of CaCO₃ particles with various sizes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 40(10): 121~126 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Wu Daqing and Peng Jinlian. 1999. Experimental study on the surface reactions of heavy metal ion with calcite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 301~308 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yi, Zhang Wei, Wu Junliang, *et al.* 2013. In situ infrared spectroscopic studies of plasma-catalytic degradation of toluene [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 33(11): 3 138~3 145 (in Chinese with English abstract).
- Zhang L, Gu Z, Yu C Z, *et al.* 2016. Surface charges on aerosol particles-accelerating particle growth rate and atmospheric pollution [J]. *Indoor and Built Environment*, 25(3): 437~440.
- Zheng Naijia, Tan Jihua, Duan Jingchun, *et al.* 2014. Research progress on water-soluble heavy metal in atmospheric particulate matters [J]. *Environmental Chemistry*, 33(12): 2 109~2 116 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Chengshan, Zhao Hongyun, Liu Shan, *et al.* 2018. Study on polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter [J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition)*, 34(2): 174~208 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白章鹏, 皮义群, 王 丽, 等. 2017. 二次雾霾气溶胶颗粒的扫描电子显微学分析[J]. *电子显微学报*, 36(5): 466~470.
- 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 2004. 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布[J]. *环境科学学报*, 24(1): 101~106.
- 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 2011. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 30(4): 934~937.
- 董发勤, 贺小春, 李国武. 2005. 我国北方部分地区大气粉尘的特征研究[J]. *矿物岩石*, 25(3): 114~117.
- 董发勤, 刘明学, 耿迎雪, 等. 2013. 超细大气矿物颗粒物界面反应及生物活性研究新进展[J]. *中国测试*, 39(2): 59~63.
- 董发勤, 邵龙义, 冯晨旭, 等. 2018. 大气微纳米颗粒物界面反应与矿物协同演化意义[J]. *地球科学*, 43(5): 1 709~1 724.
- 李英红, 谭吉华, 段菁春, 等. 2015. 中国主要排放源颗粒相多环芳烃的成分谱特征[J]. *环境科学与技术*, 38(6): 58~69.
- 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(z1): 421~424.
- 彭昌盛, 张 倩, 徐兴永, 等. 2010. 团聚-分散行为对悬浮液 Zeta 电位的影响[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 40(10): 121~126.
- 谭吉华, 段菁春. 2013. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. *中国科学院研究生院学报*, 30(2): 145~155.
- 王 振, 佟胜睿, 葛茂发. 2016. 大气不同粒径碳酸钙颗粒的红外光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 36(S1): 135~136.
- 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 1999. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 301~308.
- 杨 懿, 张 玮, 吴军良, 等. 2013. 等离子体催化降解甲苯途径的原位红外研究[J]. *环境科学学报*, 33(11): 3 138~3 145.
- 郑乃嘉, 谭吉华, 段菁春, 等. 2014. 大气颗粒物水溶性重金属元素研究进展[J]. *环境化学*, 33(12): 2 109~2 116.
- 周成珊, 赵鸿云, 刘 珊, 等. 2018. 大气颗粒物多环芳烃的研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 34(2): 174~208.