

# 拉萨市夏季大气降尘单颗粒矿物组成及其形貌特征

张学磊<sup>1</sup> 郇光剑<sup>1</sup> 岳雅慧<sup>2</sup> 张成龙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青藏高原研究所 环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院青藏高原研究所 大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100085)

**摘要:**应用带能谱的电子扫描电镜(SEM-EDX)对拉萨市夏季正常天气下收集的大气自然沉降气溶胶样品进行分析,研究了拉萨市大气降尘矿物组成和各种物相形貌特征信息。拉萨市大气颗粒物含有硅酸盐颗粒、富钙颗粒、富铁颗粒、富碳颗粒(燃煤飞灰颗粒和燃油飞灰颗粒)和植物残体颗粒。根据颗粒物数量统计发现拉萨市大气颗粒物以硅酸盐颗粒为主,富钙颗粒和富铁颗粒次之,需要指出的是以燃油飞灰为主的富碳颗粒已占到一定比重,说明以燃油为主的机动车尾气对拉萨大气污染在加强。研究结果表明,大气降尘矿物成分及其形貌特征可以用作判定污染物来源的重要标志。拉萨大气中颗粒来源的多样性决定了治理措施也应综合进行。

**关键词:**扫描电镜与能谱仪联用(SEM-EDX);大气降尘;单颗粒分析;矿物组成;颗粒来源

中图分类号:P575;P579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)01-0127-08

## Mineral composition and morphology of individual dust fall particulates over Lhasa in summer

ZHANG Xue-lei<sup>1</sup>, WU Guang-jian<sup>1</sup>, YUE Ya-hui<sup>2</sup> and ZHANG Cheng-long<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Tibetan Environment Changes and Land Surface Processes, CAS, Beijing 100085, China;

2. Key Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, CAS, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray detector (SEM-EDX) was used to study the atmospheric dust fall aerosols collected in Lhasa under the regular meteorological conditions in summer. The results offer the particles size, mineral composition and mineral morphology of the atmospheric dust fall in Lhasa. Morphologic observation of SEM reveals that the dust falls are mainly composed of clay silicate particles in the irregular flaky shape and a certain amount of such anthropogenic and biological particles as soot and pollens. On the basis of EDX analyses of 149 particles and by using the developed elemental weight method, the authors classified the particles into six different categories, i. e., atmospheric particles mainly composed of “Si-rich” particles, “Ca-rich” particles, “Fe-rich” particles, “C-rich” particles (fly ash particles from coal and oil combustion), “K-rich” particles and “Zr-rich” particles. Statistics of the particle quantity show that silicates possess 52.4% of total particles. The silicate particles in the sample include much more felsic components than mafic (Fe-Mg-rich) particles, and the felsic particles are mainly distributed in four subgroups, namely, “quartz group”, “orthoclase group”, “pyrophyllite and montmorillonite group” and “muscovite and illite group”, with the mafic particles mainly distributed in the “biotite and vermiculite group”. “Ca-rich” particles were detected in 28.2% of the particles, and most of Ca components are “high-Ca” particles and exist as calcite (CaCO<sub>3</sub>). A study of the mixture state of Ca in atmospheric particles shows that particles with weight ratio of Ca, P(Ca), greater than 0.1 and 0.02 possess 47.3% and 86.8%, respectively, and 26.5% of the particles are Ca-dominant particles with P(Ca) ≥ 0.65. Particles with Ca are concentrated in the radius range of < 5 μm,

收稿日期:2010-03-22;修订日期:2010-08-03

基金项目:国家自然科学基金项目(40871046,40810019001);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-146)

作者简介:张学磊(1986-),男,汉族,博士研究生,主要从事环境颗粒矿物学研究,E-mail:leixuezhang@itpcas.ac.cn

and most of the Ca is internal mixture in silicate particles. Sufficient attention should be paid to fuel carbonaceous particles from vehicle exhaust in emission reduction and control. The mineral composition and morphology of atmospheric dust fall act as important criteria in identifying pollution sources.

**Key words:** scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray (SEM-EDX); atmospheric dust fall; individual particle analysis; mineral composition; particles sources

大气降尘为大气悬浮气溶胶的沉降物,其矿物及化学组成和来源都较为复杂,可划分为自然来源和人为来源两大类(Cairns and Carlson, 2000)。依据大气降尘颗粒物形貌特征和成分差异可以有效判断不同种类污染物来源。通过对降尘颗粒的矿物成分和形貌进行分析研究,可得出城市大气颗粒物来源、组成、含量及其对城市环境和居民人体健康的危害,对大气环境质量评估、城市环境治理、城市建设规划等方面的研究有着极其重要的意义。

我国的大气单颗粒物研究尚处于起步阶段,主要通过扫描/透射电镜或电子探针技术结合能谱分析技术来对采集到滤膜上的单颗粒物进行分析。近年来,我国已有少量城市开始进行大气降尘的环境矿物学研究,包括对青岛、合肥、广州、韶关、成都和晋城等地城市气溶胶样品进行的单颗粒物相关分析研究(刘咸德等,1994;张红等,2000;陈天虎等,2001;董树屏等,2001;罗莹华等,2006;施泽明等,2006),而西部城市大气颗粒物研究却未见开展。随着青藏铁路的开通,拉萨市经济、社区建设、交通得到了迅猛发展,但同时也带来了城市大气环境的改变。

拉萨市(东经  $91^{\circ}06'$ ,北纬  $29^{\circ}36'$ ,平均海拔 3 650 m)位于西藏自治区中南部。拉萨河流经拉萨市,在拉萨南郊注入雅鲁藏布江。拉萨市区地处河谷冲积平原,是世界上海拔最高的城市之一。地势由东向西倾斜,年日照时数 3 000 h 以上,年降水量为 200~510 mm,集中在 6~9 月份,多夜雨,气候属高原温带半干旱季风气候区。为了反映拉萨市气溶胶复杂种类及形貌特征对太阳辐射的影响,笔者在

拉萨市采集大气降尘并研究其物理化学特征,为将来降尘特征参数化输入区域气候模型奠定基础。

## 1 样品采集和分析

### 1.1 采样区域及样品获取

近地表大气降尘的采集在中国科学院青藏高原研究所拉萨部办公楼前约 20 m 处高约 1.5 m 的石台上放置碳胶带粘附自然沉降的大气尘埃。采集时间为 2009 年 8 月 30 日至 9 月 5 日,采样期间气象条件记录来自于 www.wunderground.com 中拉萨市气象资料,具体气象条件见表 1。

### 1.2 样品测试

为了避免样品储存引发颗粒特征的改变,采样结束后立即将带有采集样品的碳胶带贴在直径为 1.2 cm 的圆形载物台上,使用中科科仪 SBC-2 型多功能试样表面处理机对样品进行真空镀碳处理,具体操作为抽高真空至小于  $1 \times 10^{-2}$  Pa,操作电流为 40 A,镀膜时间为 30 s。实验所用电子扫描电镜为中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升实验室的德国产 ZEISS EVO MA 10 型电子扫描电镜(该电镜放置于中国科学院青藏高原研究所拉萨部,其分辨率可达 3 nm,可以满足大气降尘单颗粒特征研究)配有 Oxford INCA Energy350 型 X 射线能谱仪分析系统;所用扫描电压为 15 keV,电流为 720 pA,信号采集时间为 50 s。对随机选定的区域内无重叠的所有单颗粒通过能谱仪分析系统(EDS)进行单点扫描能谱分析,颗粒物聚合物不在该分析范围

表 1 采集样品期间气象条件

Table 1 Meteorological conditions during the collecting period

采样时间	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	日均温/ $^{\circ}\text{C}$	湿度/%	降水/cm	能见度/km	天气情况
2009.08.30	3	16	36	0.0	30.0	晴
2009.08.31	4	16	39	0.0	30.0	晴
2009.09.01	5	14	53	0.4	29.4	中雨
2009.09.02	2	16	49	0.0	30.0	多云
2009.09.03	2	18	39	0.0	30.0	多云
2009.09.04	1	16	37	0.0	30.0	多云
2009.09.05	3	16	30	0.0	30.0	多云

之内,可检测到元素范围为 Be<sub>4</sub>~U<sub>92</sub>,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。如果单颗粒 X 射线计数比率低于 100 cps,该颗粒则被排除。

## 2 结果和分析

### 2.1 颗粒物形貌及能谱特征

图 1 显示了采样期内天然降尘颗粒的散射电子(SE)图像及颗粒的能谱曲线图像。拉萨市夏季大气降尘绝大多数颗粒明显具有不规则形貌,这些颗粒物粒径从 3.6 到 23.2 μm。颗粒物 A(粒径为 23.2 μm)的 X 射线能谱图显示含有元素 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 及微量 S,该颗粒物为粘土矿物颗粒,微量 S 可能为颗粒物与大气二次反应所形成。边缘分明的片状颗粒 B,其粒径为 15.6 μm,单点能谱图显示只含有 Mg 峰和 Si 峰,与标准矿物能谱曲线(Kenneth, 2004)进行对比,笔者初步将该颗粒定性为块硅镁石颗粒。颗粒 C(粒径为 10.8 μm)能谱图以 Si 峰为主,伴有微量 Na、K、Ca、Fe,该颗粒物为石英颗粒,微量元素可能来自于颗粒物表面风化或表面吸附的其他细小颗粒物。颗粒 D(粒径为 17 μm)和颗粒 E(粒径为 5.1 μm)主要以地壳元素构成,具有很明显的地壳来源,它们与中华人民共和国国家标准 GB/T 17361-1998 中的伊/蒙混层颗粒成分相一致(中华人民共和国国家标准,1998)。需要指出的是通过颗粒物能谱曲线与中华人民共和国国家标准 GB/T 17361-1998 对比分析,只能定性得知颗粒物种类。颗粒 F 粒径为 8.6 μm,能谱图除具有地壳元素外,S 峰和 Ca 峰较高,这种颗粒同时具有地壳来源矿物和石膏成分,显然该颗粒为多种矿物混合颗粒,笔者推断其为伊/蒙混层颗粒表面为与大气二次反应生成的细小颗粒物,细小成分为石膏 CaSO<sub>4</sub>。该颗粒物的形貌特征表面由细小琐碎颗粒胶结构成进一步证实笔者观点。G 为粘土类矿物颗粒聚合体,由若干细小颗粒聚合而成而不符合单颗粒特征,所以没有对其进行能谱分析。颗粒 H(粒径为 4.5 μm)符合国家标准 GB/T 17361-1998 中的绿泥石颗粒特征。颗粒 I 和 J 粒径分别为 3.9 μm 和 3.6 μm,能谱图显示都是粘土矿物颗粒,由于它们边缘突出显示其为风化产物且未进行长距离传输。颗粒 K 和 L 形貌规则,其能谱曲线以 C 峰为主,同时含有极微量的其他元素。之前的一些研究表明形貌规则的圆球形煤灰颗

颗粒物是不燃灰分混杂在高温烟气中受到高温作用而部分熔融,同时在其表面张力的作用下形成的细小球形颗粒物,这些颗粒具有与地壳来源相似的化学成分,Al 和 Si 为主要成分,有时也出现一些 Fe 或 Ca 质飞灰(汪安璞等,1996;董树屏等,2001;张红等,2000;陈天虎等,2003;罗莹华等,2006;刘田等,2009)。呈现圆球形的颗粒 K 虽然外貌与燃煤飞灰相近,但其成分组成却与燃煤飞灰完全不同,根据其成分构成笔者将其鉴定为燃烧不充分的机动车尾气颗粒。颗粒 L 为植物体碎屑。

综上所述,拉萨市夏季大气降尘主要以形貌不规则且矿物成分比较复杂的粘土类硅酸盐矿物为主。由于风化作用,降尘中的粘土类矿物颗粒常常黏合在一起形成颗粒物聚合体。同时,拉萨大气降尘中也存在一定量形貌规则的人为气溶胶及生物气溶胶颗粒(颗粒 K 和 L)。

### 2.2 颗粒类型

基于能谱系统的定量分析数据,根据 Okada 等(2005)应用的 X 元素质量分数法得到改进的元素质量分数法,即  $P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + P + K + Ca + Ti + Fe + Zr + C)$ ,对本次分析的 150 个颗粒进行种类划分。应用改进后的方法,笔者将本次分析的颗粒物共分为 6 种不同类型,结果见表 2。

“富 Si 类”颗粒,其数量占所分析颗粒物总数的 52.4%,其中“高 Si”颗粒数量占到“富 Si 类”颗粒的 28.2%,Okada 等(2005)认为该类 Si 质量比  $P(Si) \geq 0.65$  的颗粒主要为石英(SiO<sub>2</sub>)。“高 Si”颗粒能谱图以 Si 峰为主峰,不含或含有极小的其他元素峰(比如 Al 峰、Mg 峰、K 峰等,说明其石英表面发生轻微风化或吸附其他细小硅铝酸盐颗粒,见图 1 颗粒 C 能谱图)。“Si+Al”颗粒其主要构成元素为 Si、Al、Fe,主要为石榴石矿物颗粒。“Si+Al+Na”、“Si+Al+K”和“Si+Al+Na+Ca”分别为来自于地壳土壤中长石类的钠长石、钾长石和斜长石矿物颗粒。“Si+Al+K+Fe”和“Si+Al+Ca+Fe”主要为来自于地壳土壤的粘土类矿物,比如云母、伊利石和蒙脱石(见图 1 颗粒 A、D 能谱图)。对于“Si+Mg”、“Si+Mg+Ca+Fe”以及“Si-Fe”,单从它们元素组成难以将其进行矿物分类,在结合能谱图判读后将其分别确定为块硅镁石(见图 1 中颗粒 B 能谱图)、闪石类和辉石类矿物颗粒。绝大多数“富 Si 类”颗粒都含有 Si 和 Al,说明该类颗粒主要为来自于地表的硅酸盐颗粒。

“富 Ca 类”颗粒,其数量占整个分析颗粒物数量

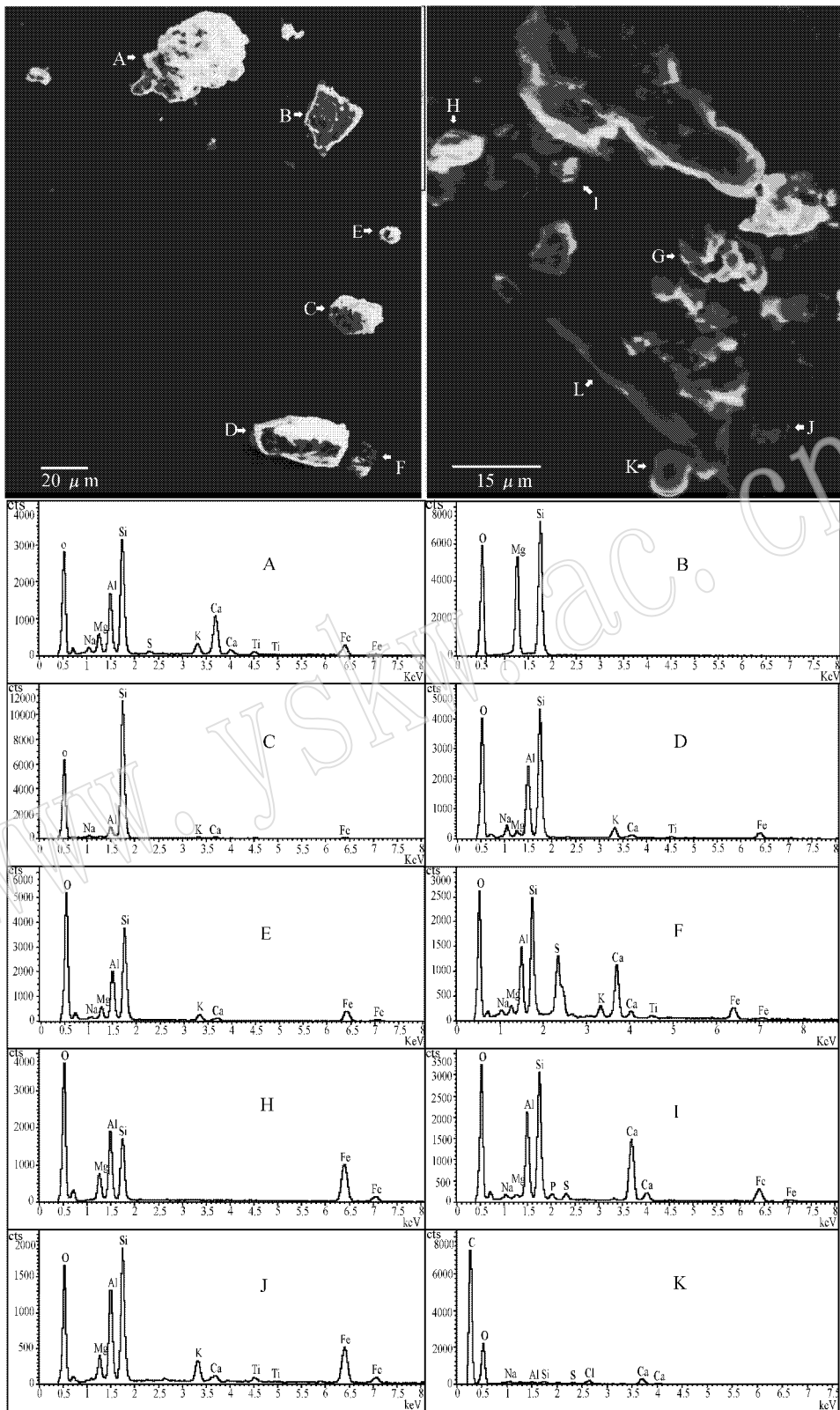


图 1 单个颗粒物的形貌及能谱图特征

Fig. 1 Morphologies and EDX spectral features of individual mineral particles

表 2 基于 EDX 拉萨市天然降尘颗粒成分分类  
Table 2 Classification of dust fall particles in Lhasa based on EDX

颗粒类型	主要元素平均值( $w_B/\%$ )	颗粒数量
富 Si 类		
高 Si	S( 86.3±13.1 )	22
Si+Al	S( 44.4±14.0 ), Al( 16.5±3.8 ), Fe( 25.9±14.1 )	13
Si+Al+Na	S( 61.2±2.6 ), Al( 19.8±1.1 ), Na( 16.1±2.8 )	3
Si+Al+Na+Ca	S( 43.9±10.7 ), Al( 17.7±4.2 ), Na( 9.2±2.4 ), Ca( 11.5±4.8 )	4
Si+Al+K	S( 49.9±7.4 ), Al( 24.9±6.9 ), K( 15.0±6.3 )	9
Si+Al+K+Fe	S( 46.7±6.8 ), Al( 25.0±6.4 ), K( 10.2±3.1 ), Fe( 11.7±3.6 )	7
Si+Mg	S( 55.1±10.0 ), Mg( 34.8±4.2 )	2
Si+Mg+Ca+Fe	S( 35.4±3.9 ), Mg( 12.9±2.5 ), Ca( 16.5±4.6 ), Fe( 27.6±5.0 )	4
Si+Al+Ca+Fe	S( 39.5±10.4 ), Al( 18.0±4.6 ), Ca( 14.8±6.5 ), Fe( 17.9±5.0 )	12
Si-Fe	S( 63.9±0.1 ), Fe( 20.7±9.8 )	2
富 Ca 类		
高 Ca	Ca( 94.7±5.2 )	22
Ca+Si	Ca( 70.0±9.5 ), Si( 23.7±8.8 )	9
Ca+Fe	Ca( 50.6±6.2 ), Fe( 42.2±5.3 )	3
Ca+Fe+Si+Al	Ca( 51.6±19.0 ), Fe( 17.7±7.2 ), Si( 17.0±6.5 ), Al( 12.1±4.5 )	7
Ca+P	Ca( 74 ), P( 26 )	1
富 Fe 类		
高 Fe	Fe( 95 )	1
Fe+Si	Fe( 47.2±7.4 ), Si( 19.3±10.0 ), Al( 11.4±2.0 ), Ca( 21.6±5.3 )	( 4 ]
富 C 类	C( 91.7±5.3 ), Ca( 3.6±2.1 ), Cl( 1.3±0.7 ), P( 0.6±0.4 )	2[ 17 ]
富 K 类	K( 55 ), Fe( 19 ), Si( 17 )	1
富 Zr 类	Zr( 75 ), Si( 24 )	1

注：<sup>a</sup> 平均元素质量分数和标准偏差，<sup>b</sup> 方括号内数字为椭球形颗粒数量。

的 28.2%，这一研究结果比雾天在北京采集的样品该类颗粒占 26.1% (李卫军等, 2008) 还要高，其中“高 Ca”颗粒占到 52.4%。通常认为  $P(Ca) \geq 0.65$  的高 Ca 颗粒成分为方解石 ( $CaCO_3$ ) (李卫军等, 2008)。由于采样地点位于拉萨河谷地带，裸露的边滩以及沙化的山坡提供了方解石的地表来源。同时由于采样点毗邻拉萨市金珠西路和滨河路，方解石也部分来自于二次道路扬尘。富 Ca 颗粒中占到 38.1% 的第二大贡献源为“Ca+Si”和“Ca+Fe+Si+Al”颗粒，通常被认为是来自于建筑工地的水泥颗粒（其主要成分为硅酸钙类）。青藏铁路的开通推动了西藏经济迅猛发展，近几年拉萨市住宅小区等各种建筑工事成成为水泥颗粒的主要来源，可见控制建筑工地扬尘已成为拉萨市防止大气环境污染亟待解决的问题之一。“Ca+P”颗粒被认为是来自于地表的磷酸钙矿物颗粒。

“富 Fe 颗粒”占到整个分析颗粒物数量的 4.7%，所占比重较小，但是研究表明含铁的大气颗粒物却对太阳辐射影响重大 (Zhu *et al.*, 1993)，少量的含铁颗粒却能严重改变气溶胶光学特性 (Torres *et al.*, 1998)。“Fe+Si”类颗粒主要为铁含量较高的硅酸盐颗粒，比如堇青石、绿泥石、蛭石等。虽然

也存在硅酸盐颗粒表面吸附铁质纳米级燃煤飞灰颗粒的可能，但通过扫描电镜的电子图像将该可能性排除。因此，拉萨市大气未受到来自燃煤电厂等工业活动以及居民燃煤取暖等人类活动来源的富 Fe 颗粒物污染。

“富 C 类颗粒”，它占有颗粒总量的 13.4%。该类颗粒物能谱曲线主要为 C 峰及极少量的 Si、Ca、Cl、S 和 P 峰。通过形貌观察该类颗粒表现为规则形状 (见图 1 中颗粒 K)，主要由椭球体颗粒构成。表 1 中方括号标注出了椭球体颗粒的数量为 15。推断该类颗粒物为机动车燃烧不充分的燃油飞灰颗粒。采样点位于拉萨市主干路金珠西路以南约 100 m 处，机动车尾气成为该类颗粒的源头，同时也说明汽车尾气已成为拉萨大气中主要的人类污染源。

此外，还发现“富 K 类”和“富 Zr 类”颗粒物，它们在所分析的颗粒总体中所占百分含量非常低，可能的主要来源为地壳中的痕量矿物 (比如锆石等)。

### 2.3 硅酸盐颗粒物

在拉萨市天然降尘颗粒中，硅酸盐颗粒为主体部分并占到总量的 51%，因此笔者将硅酸盐颗粒群体单列出来进行深入研究。Moreno 等 (2003) 发现应用各种硅酸盐矿物元素质量比 Al/Si 及 (Mg+Fe

+Al+Si)/Si 散点图可将岩石圈的绝大多数岩石和矿物进行地球化学法划分,且划分为长石类(富 Si 和 Al)和镁铁质类(富 Mg 和 Fe)两大类(图 2)。按此方法硅酸盐颗粒可被划分到长石类比如石英、长石、白云母、粘土矿物或镁铁质类比如辉石、闪石、黑云母、绿泥石以及它们的分解产物比如次生绿泥石、绿泥石-粘土矿物混层、皂化蒙脱石以及蛭石。

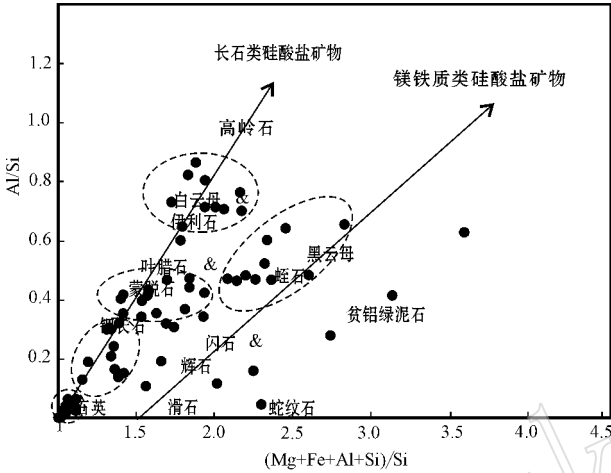


图 2 拉萨市气溶胶样品中全部硅酸盐颗粒矿物分布图 (据 Moreno 等, 2003)

Fig. 2 The distribution of silicate rock-forming minerals in aerosol samples from Lhasa after Moreno *et al.*, 2003)

图 2 给出了拉萨市硅酸盐颗粒物矿物构成情况。硅酸盐颗粒物主要以长石类硅酸盐矿物为主,而该类矿物主要由 4 个亚群组成,分别是石英群、钾长石群、叶腊石/蒙脱石群和白云母/伊利石群。分类结果中未发现高岭石群矿物,说明该地区硅酸盐颗粒化学风化程度较弱,气候条件变干冷,伊利石化学风化作用未将晶层中碱金属带走,没有进一步分解为高岭石(张乃娟等, 2000)。这与拉萨市所处高原温带半干旱季风气候不利于高岭石形成的地理环境一致。镁铁质硅酸盐矿物主要以黑云母和蛭石群为主,从图 2 清楚看出拉萨市天然降尘中绿泥石颗粒含量较低。因为绿泥石在氧化条件下水镁石层内的二价铁易被氧化而不稳定,所以绿泥石一般只在化学风化作用受抑制的地区(如冰川或干旱区)保存下来(Quigley and Martin, 1963; Ducloux *et al.*, 1976)。由于拉萨市处于拉萨河谷,太阳辐射强,其年降水量为 200~510 mm,多集中在夏季 6~9 月份,该地区化学风化作用较强容易导致绿泥石颗粒脱铁而转化为其他矿物,因此样品中绿泥石含量较低。同时还存在少量的闪石 & 辉石颗粒和蛇纹石,同

样说明拉萨市天然降尘颗粒具有矿物组成多样性。

## 2.4 含钙颗粒特征

在中国沙漠及黄土区域采集的大气气溶胶颗粒中元素 Ca 含量较高(Ren *et al.*, 1995; Yabuki *et al.*, 2002; Trochkin *et al.*, 2003)。在本节中将对拉萨市大气降尘矿物颗粒中元素 Ca 混合状况进行研究。

图 3 给出了样品中所有含钙颗粒中元素 Ca 质量比  $P(\text{Ca})$  与颗粒粒径的关系。在所有颗粒粒径分布范围内,  $P(\text{Ca})$  大于 0.1 和 0.02 的颗粒分别占 47.3% 和 86.8%。  $P(\text{Ca}) \geq 0.65$  的富 Ca 颗粒占到 25.6%。拉萨市的  $P(\text{Ca}) \geq 0.65$  富 Ca 颗粒  $P(\text{Ca})$  与颗粒粒径显示出无关性。图中明显可看出含钙颗粒物主要富集在小于  $5 \mu\text{m}$  的粒径范围内, 占有含钙颗粒数量的 80.6%, 而且  $P(\text{Ca}) \geq 0.65$  的富 Ca 颗粒也主要分布在该粒径范围内, 其中, 粒径在  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  的含钙颗粒占含钙颗粒数量的 13.2% 而粒径  $\geq 10 \mu\text{m}$  的颗粒仅占到数量的 6.2%。

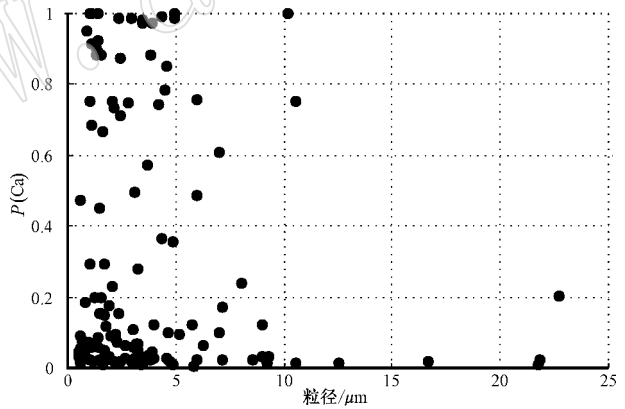


图 3 Ca 元素质量比  $P(\text{Ca})$  与单颗粒粒径分布关系图

Fig. 3 Ca weight ratio,  $P(\text{Ca})$ , in individual particles as a function of radius

为了估计元素 Ca 在单颗粒中的混合状况,图 4 进一步给出了 129 个含钙颗粒(粒径  $0.5 \sim 22.3 \mu\text{m}$ )元素 Al、Si、Ca 相对质量比三角图。该图数据的包括球形及椭球形含钙飞灰颗粒,数据点主要落在三角图的左下部分,即元素 Al 相对质量比小于 0.5 的部分。相对元素质量比  $\text{Ca} \geq 0.2$  颗粒占所分析颗粒的 60.5%。相对元素质量比  $\text{Ca} \geq 0.8$  颗粒占  $\text{Ca} \geq 0.2$  颗粒的 50%。大部分数据分布位于 Al/Si 质量比接近 0.64 附近,说明绝大部分 Ca 表现为硅酸盐颗粒内部充分混合。

## 2.5 富碳颗粒特征

### 2.5.1 燃煤飞灰颗粒

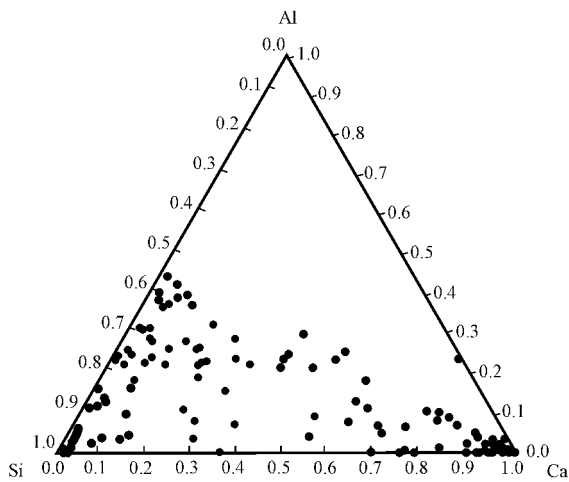


图 4 129 个含钙颗粒 Al、Si 和 Ca 元素相对质量比三角图  
Fig. 4 Ternary diagram showing relative weight ratios of Al, Si and Ca in 129 particles

煤灰在炉膛内呈悬浮状燃烧,其绝大部分可燃组分都可燃尽,而其不燃灰分大量混杂在高温烟气中因受到高温作用而发生部分熔融,同时在其表面张力的作用下,形成大量细小的圆球形飘珠颗粒(soot)。规则的球形形貌特征使其很容易与其他颗粒区分开来,从能谱曲线观察其 Al、Si 含量高,非常接近于铝硅酸盐,如不结合颗粒形貌容易将该类颗粒误认为铝硅酸盐矿物颗粒。

### 2.5.2 燃油飞灰颗粒

应用电子扫描电镜进行纳米尺度(最小分辨率 3 nm)微观形貌观察。该类颗粒呈链状、树枝状及团状出现,单个纳米碳球颗粒半径 50~70 nm 左右。形态和结构表明它们是燃油高温燃烧残余烟尘(Miyata *et al.*, 1996)。这些纳米级细小颗粒是燃油(包括汽油、柴油和煤油)不完全燃烧高温炭化且快速冷却的产物,因此燃油飞灰颗粒应主要来自于机动车尾气排放及燃油工业(如炼油厂等)尾气排放。由于拉萨市及附近区域燃油工业较少,故此类燃油飞灰颗粒主要来自于机动车尾气排放,为汽车尾气污染源的典型代表。从形貌上观察,汽车尾气颗粒是由一些非常细小的椭球形颗粒组成的絮状集合体,颗粒集合体结构松散,细小椭球形颗粒粒径为纳米级颗粒。

### 2.5.3 植物残体颗粒

由于植物残体主要为有机质,化学成分以 C、H、O 为主,该类颗粒物进入扫描电镜观察视野后,在高能量电子束的轰击下,会观察到在几秒钟内其形貌颜色变深并伴有较小的形貌缩小。由于变化时间太

短,笔者无法保存轰击前后的对比图像而只能获取轰击变化后的植物残体颗粒形貌图像(见图 1 中颗粒 L)。从能谱曲线上可看出此类颗粒谱图背景高,谱峰计数率低,但 C、O 和 K 的谱峰较为明显,同时结合特殊的植物残体形貌,容易将该类颗粒鉴定。

## 3 结论

通过扫描电镜观察,拉萨市大气降尘颗粒微观形貌主要为不规则形态颗粒,而观察到具有规则形貌的颗粒种类为石英、燃烧飞灰和生物质颗粒。拉萨市大气降尘中矿物颗粒主要以石英、长石、伊/蒙混层颗粒、伊利石、绿泥石等硅酸盐类粘土矿物颗粒为主,并占到总数量的 51%。矿物颗粒中的硅酸盐颗粒物主要以长石类硅酸盐矿物为主,而该类矿物主要由 4 个亚群组成,分别是石英群、钾长石群、叶腊石 & 蒙脱石群和白云母 & 伊利石群;镁铁质硅酸盐矿物主要以黑云母和蛭石群为主。

在全部颗粒粒径分布范围内, $P(Ca)$  大于 0.1 和 0.02 的颗粒分别占 47.3% 和 86.8%,而  $P(Ca) \geq 0.65$  的富 Ca 颗粒占到 25.6% 且主要富集在小于  $5 \mu\text{m}$  的粒径范围内,粒径在  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  的含钙颗粒占含钙颗粒数量的 13.2% 而粒径  $\geq 10 \mu\text{m}$  的颗粒仅占到 6.2%。研究发现“富 Ca 类”颗粒主要来自于地表来源方解石及道路二次扬尘以及建筑工地水泥颗粒,控制建筑工地扬尘已成为拉萨市防止大气环境污染亟待解决的问题之一。拉萨市大气环境未受到来自燃煤电厂等工业活动以及居民燃煤取暖等人类活动来源的富 Fe 颗粒物污染,但机动车尾气已成为“富 C 类颗粒”的源头,说明汽车尾气已成为拉萨大气中主要的人类污染源,因此拉萨市大气质量控制应关注汽车尾气排放。

致谢 感谢中国科学院青藏高原研究所李馨助理工程师对本实验的大力支持,感谢中国地质大学孙岱生教授和李胜荣教授在单颗粒分析中给予指导,感谢评审人、编辑及博士生魏达和张国帅提出的宝贵意见。

## Reference

- Cairns B and Carlson B. 2000. How do aerosols affect earth's climate and our health[J]. *Research Education*, 6(1): 2~5.  
Chen Tianhu, Feng Junhui, Zhang Yu, *et al.* 2001. Components of at-

- mospheric particles in Hefei city and their environmental significance [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 12(4):433~436 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu and Xu Huiyang. 2003. TEM investigation of atmospheric particle settlements and its significance in environmental mineralogy [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 12(4):425~428 (in Chinese with English abstract).
- Dong Shuping, Liu Tao, Liu Xiande, *et al.* 2001. Identification of Major Particle Classes in Guangzhou Aerosol by Scanning Electron Microscopy [ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 20(3):202~207 (in Chinese with English abstract).
- Ducloux J, Meunier A and Velde B. 1976. Smectite, chlorite and a regular interlayered chlorite-vermiculite in soils developed on a small serpentinite body, Massif Central, France [ J ]. *Clay Minerals*, 11: 121~135.
- Kenneth P.S. 2004. Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Mineral [ M ]. Kluwer Academic Publishers, 26~35.
- Liu Tian and Pei Zongping. 2009. Scanning electron microscopic analysis of Zaozhuang atmospheric particles and source identification [ J ]. *Environmental Science and Management*, 34(2):151~155 (in Chinese with English abstract).
- Li Weijun, Shao Longyi, Shi Zongbo, *et al.* 2008. Physical and chemical characterization of individual mineral particles in an urban fog episode [ J ]. *Environmental Science*, 29(1):253~258 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiande, Jia Hong and Qi Jianbing. 1994. Scanning electron microscopy 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 Tegen, Liang Kai, *et al.* 2006. Mineral composition and morphology of atmospheric dust fall in Shaoguan City [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(2):162~164 (in Chinese with English abstract).
- Miyata 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.
- Moreno T, Gibbons W, Jones T, *et al.* 2003. The geology of ambient Aerosols: characterizing urban and rural/coastal silicate PM<sub>10</sub>-2.5 and PM<sub>2.5</sub> using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy [ J ]. *Atmospheric Environment*, 37:4265~4267.
- National Standard of The People's Republic of China GB/T 17361-1998. 1998. Identification Method of Authigenic Clay Mineral in Sedimentary Rock by SEM and XEDS [ R ]. Standards Press of China, 1~12.
- Okada K, Qin Y and Kai K. 2005. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China [ J ]. *Atmospheric Research*, 73:45~67.
- Quigley R M and Martin R T. 1963. Chloritized weathering products of a New England glacial till [ J ]. *Clay Minerals*, 10:107~116.
- Ren L, Lei W, Lu W, *et al.* 1995. The physical and chemical characteristics of desert aerosols in the HEIFE region [ J ]. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 73:1263~1268.
- Shi Zeming, Ni Shijun and Zhang Chengjiang. 2006. The mineralogy character of the air dust near the ground in Chengdu and its environmental indication significance [ J ]. *Mineral Petrol.*, 26(2):117~120 (in Chinese with English abstract).
- Torres O, Bhartia P K, Herman J R, *et al.* 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 103: 17099~17110.
- Trochkin D, Iwasaka Y, Matsuki A, *et al.* 2003. Comparison of the chemical composition of mineral particles collected in Dunhuang, China and those collected in the free troposphere over Japan: possible chemical modification during long-range transport [ J ]. *Water Air Soil Pollute. Focus* 3:161~172.
- 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).
- Yabuki S, Kaneyama S, Fu F G, *et al.* 2002. Physical and chemical characteristics of Aeolian dust collected over Asian dust source regions in China-comparison with atmospheric aerosols in an urban area at Wako, Japan [ J ]. *J. Arid Land Studies*, 273~289.
- Zhang Hong, Hou Tao and Fan Wenbiao. 2000. Source identification of atmospheric particulate matters and analysis of scanning electron microscope in Jincheng, Shanxi [ J ]. *Journal of Shanxi University*, 23(2):182~185 (in Chinese).
- Zhang Naixian, Wang Guojing and Ma Guangyu. 2000. The clay mineral and its environmental record in the sediment core of Caohai, Weining [ J ]. *Scientia Geologica Sinica*, 35(2):206~211 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X, Prospero J M, Savoie D L, *et al.* 1993. Photo reduction of iron (III) in marine mineral aerosol solutions [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 9039~9046.

## 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*, 12(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.
- 董树屏, 刘涛, 刘咸德, 等. 2001. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类 [ J ]. *岩矿测试*, 20(3):202~207.
- 李卫军, 邵龙义, 时宗波, 等. 2008. 城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征 [ J ]. *环境科学*, 29(1):253~258.
- 刘田, 裴宗平. 2009. 枣庄市大气颗粒物扫描电镜分析和来源识别 [ J ]. *环境科学与管理*, 34(2):151~155.
- 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.
- 罗莹华, 戴塔根, 梁凯, 等. 2006. 韶关市大气降尘矿物成分和形貌特征研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 25(2):162~164.
- 施泽明, 倪师军, 张成江. 2006. 成都市近地表大气尘的矿物学特征及其环境指示意义 [ J ]. *矿物岩石*, 26(2):117~120.
- 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.
- 张红, 候涛, 范文标. 2000. 晋城市大气颗粒物的电镜分析及来源鉴定 [ J ]. *山西大学学报*, 23(2):182~185.
- 张乃娴, 万国江, 马玉光. 2000. 威宁草海沉积物中的粘土矿物及其环境记录 [ J ]. *地质科学*, 35(2):206~211.
- 中华人民共和国国家标准 GB/T 17361-1998. 1998. 沉积岩中自生粘土矿物扫描电子显微镜及 X 射线能谱鉴定方法 [ M ]. 中国标准出版社, 1~12.