

煤矿区城市矿物气溶胶的 SEM-EDX 特征分析

宋晓焱^{1,2}, 邵龙义², 宋建军³, 曹连海¹

(1. 华北水利水电大学 资源与环境学院, 河南 郑州 450045; 2. 中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083; 3. 河南省煤田地质局 资源环境调查中心, 河南 郑州 450003)

摘要: 采集煤矿区城市义马、平顶山、永城夏季大气 PM₁₀ 样品, 采用带能谱的扫描电镜 (SEM-EDX) 研究了 PM₁₀ 中的矿物颗粒组成、成因及来源。结果表明, 矿区矿物颗粒按化学成分共有 5 种主要类型, 分别为“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”、“富 K”、“富 Cl”型。其中平顶山地区“富 Si”颗粒占百分比最高(78%), 矿物颗粒硫酸盐化程度小, 永城地区硫酸盐化程度中等, 几乎所有的“富 Ca”碱性碳酸盐颗粒都硫酸盐化成石膏; 义马地区矿物硫酸盐化程度最大, 除石膏以外, 还有一定量硫酸铵形成。永城和义马地区还出现了一定量的“富 K”(12.7%)和“富 Cl”(10.6%)颗粒, 与秸秆焚烧活动有关。通过对 3 个矿区城市 PM₁₀ 硫酸盐化程度对比可以发现, 偏碱性的碳酸盐矿物、煤炭燃烧和秸秆焚烧燃烧释放大量的酸性 SO₂ 以及较高的空气湿度, 均有利于硫酸盐化的进行, 硫酸盐颗粒的形成对煤矿区城市的区域性气候具有一定影响。

关键词: PM₁₀; 矿物颗粒; 单颗粒分析; 煤矿区城市

中图分类号: P575; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0842-07

SEM-EDX characteristic analysis of mineral airborne particles in coal mine cities

SONG Xiao-yan^{1,2}, SHAO Long-yi², SONG Jian-jun³ and CAO Lian-hai¹

(1. Institute of Resources and Environment, North China University of Water and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. Resources and Environment Investigation Center, Henan Bureau of Coalfield Geology, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: PM₁₀ samples were collected in summer in coal mine cities of Yima, Pingdingshan and Yongcheng, Henan Province. Scanning electron microscopy (SEM) equipped with X-ray Energy-dispersion spectroscopy (EDX) was employed to study composition, sources and origins of aerosol particles. The result indicates that, according to the chemical composition, aerosol particles can be divided into 5 kinds, i. e., “Si-rich”, “Ca-rich”, “S-rich”, “K-rich” and “Cl-rich” types. Samples from Pingdingshan have abundant Si-rich particles, and their mineral particles had the lowest sulfatization. Samples from Yongcheng had a moderate degree of sulfatization, and the alkaline “Ca-rich” carbonate particles were mostly altered into gypsum through sulfatization. Samples from Yima experienced a very high degree of sulfatization, and certain amounts of mascagnite were formed besides gypsum. In addition, quite a few “K-rich” and “Cl-rich” grains were found in Yima and Yongcheng samples, respectively, probably attributed to straw-burning activities. Based on the difference in the mineral and chemical composition of the PM₁₀ samples, it is concluded that alkaline carbonate mineral, high sulfur coal, high

收稿日期: 2013-08-30; 修订日期: 2013-10-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB228503); 国家自然科学基金(41105119); 华北水利水电大学高层次人才科研启动基金

作者简介: 宋晓焱(1981-), 女, 博士, 讲师, 主要从事气溶胶物化特征及健康效应研究, E-mail: songxy20009@163.com; 通讯作者: 邵龙义, 男, 教授, 博导, E-mail: Shaol@cumtb.edu.cn

SO₂ concentration resulting from straw burning and relatively high air humidity are beneficial to sulfatization of mineral particles, and sulfate particles have an important effect on the regional climate of coal-mine cities.

Key words: PM₁₀; mineral particles; analysis of individual particles; coal mine cities

天然的矿物气溶胶颗粒和人为活动产生的气溶胶颗粒是大气对流层颗粒物的重要来源。矿物气溶胶约占对流层气溶胶的 50%, 可为大气非均相化学反应提供反应界面, 进而直接或间接地影响全球气候 (Dentener *et al.*, 1996; 韩力慧等, 2005; Andreae, 2009)。矿物颗粒和空气中的气体相互作用对雾、云和雨的形成起到重要作用, 进而影响到大气化学变化和空气质量 (Buseck *et al.*, 2002; IPCC, 2007)。矿物颗粒可以直接反映颗粒物的来源及成因信息 (Kim *et al.*, 2006), 同时大气二次化学反应生成的盐类矿物对人体健康有长期的影响 (Shao *et al.*, 2006; 宋晓焱等, 2010)。

带能谱的扫描电镜 (SEM-EDX) 可以用来进行单颗粒的形貌和成分分析。例如汪安璞等 (1996) 对北京大气气溶胶中粗粒 (4.7~11 μm) 中的物相进行了初步研究, 指出粗的矿物颗粒中主要矿物质为石英、方解石、石膏、白云石和一些粘土矿物。Li 和 Sha (2009) 利用 SEM-EDX 分析了雾天矿物颗粒的特征, 将矿物颗粒分为“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”等类型。目前国内对煤矿区城市 PM₁₀ 矿物学研究相对较少。河南、山西都为华北地区产煤大省, 煤炭资源在开采、加工、燃用以及堆积的过程中, 产生大量的煤尘、烟尘等颗粒污染物。这些污染物在静风天气时在对流层中的堆积会导致矿区城市区域性的灰霾天气, 并且夏季出现的秸秆焚烧现象使得空气能见度更低。气溶胶中的矿物颗粒是煤矿区城市颗粒物中的主要组成部分 (宋晓焱等, 2011)。这些大气中来源于地壳的天然矿物在人为污染的条件下表面被硫酸盐化或者硝酸盐化, 它们的表面性质修改程度可能很大程度上影响着灰霾现象的严重程度。煤矿区的污染排放是区域空气污染的主要贡献者, 为详细表征这一独特来源, 分析矿区空气中的矿物颗粒类型及其硫酸盐化现象对研究矿区灰霾天的成因及矿区居民的健康效应具有重要意义。

1 采样及实验

1.1 样品采集

2008 年夏季选取河南省义马、平顶山、永城 3 个

煤矿区城市进行大气颗粒物采样, 分别代表河南省高原、丘陵和平原 3 个地形特征, 进行不同地貌矿区、不同污染源大气颗粒物的对比分析。图 1 为采样地理位置图。义马采样点选择跃进矿招待所三层楼顶, 经纬度坐标为 N34°43′24.7″、E111°52′49.8″, 采样点高度约 8 m。平顶山市区采样点设在二矿招待所六层楼顶, 经纬度坐标为 N33°44′56.5″、E113°18′06.5″, 采样点距地面高度约 18 m。永城采样点选择在城郊矿五层楼顶, 经纬度坐标为 N33°56′25.8″、E116°22′49.0″, 采样高度约 15 m。3 个煤矿区城市的采样点都选在矿区, 每个采样点周围 10 km 里内至少有 3 个电厂, 因此其污染源主要是电厂、洗煤厂、煤及煤矸石堆放场等。因矿而建立的城市居民区和矿区混在一起, 因此这些采样点可以代表居民生活区的状况。

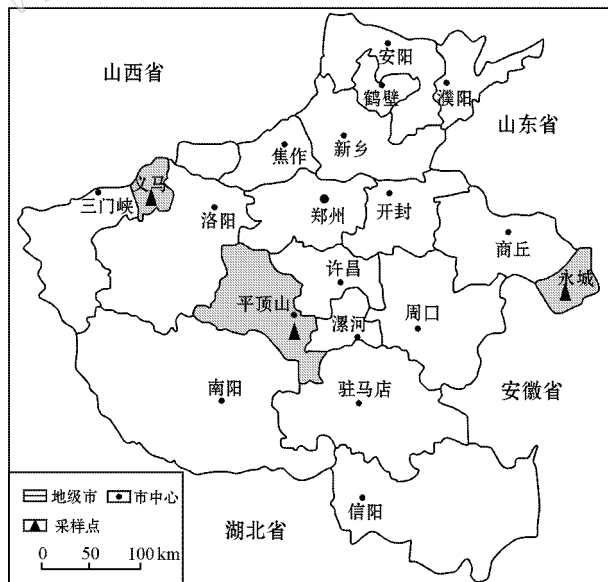


图 1 采样地理位置图

Fig. 1 Geographic position of sampling sites

1.2 SEM-EDX 分析

采用 MiniVol 采样器 (Airmetrica, USA) 采集 PM₁₀ 用以做 SEM-EDX 分析, 采样速度为 5 L/min, 采样用聚碳酸酯滤膜 (Millipore, UK) 孔径为 0.6 μm。具体采样信息见表 1。

矿物颗粒分析采用 LEO435VP 扫描电镜, 配有

表 1 采样信息表

Table 1 Description of sampling sites and time

样品号	采样地点	采样日期	风速/ $m \cdot s^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	相对湿度/%	天气	能见度/km
1	义马跃进矿	2008.6.10 11:00~17:00	静风	32.3	20.1	多云 霾	2
2	义马跃进矿	2008.6.14 9:30~13:30	静风	25.5	75	阴 霾	3
3	平顶山二矿	2008.5.30~5.31 23:00~01:00	1.1 西北	25.3	27.8	晴 轻霾	5
4	平顶山二矿	2008.6.1 11:00~17:00	1.7 西北	35.9	19.6	晴 轻霾	5
5	平顶山二矿	2008.5.31~6.1 23:00~01:00	0.7 西南	27.4	37.8	多云 轻霾	5
6	永城城郊矿	2008.6.19 12:00~16:18	1.7 东南	31.8	51.1	阴 霾	3
7	永城城郊矿	2008.6.22~6.23 21:00~3:00	1.1 东北	24.7	74	多云 霾	4

Oxford Link Pentafet 能谱分析系统 (SEM-EDX), 信号采集时间为 100 s。每个样品选择 1~2 个区域, 每个区域视颗粒物的多少进行能谱分析, 每个区域大概打 20~40 个点。能谱可以检测到原子数大于等于 6 的所有元素。

2 结果与分析

2.1 单个矿物颗粒的 SEM-EDX 能谱特征

颗粒物的二次电子像一般用于形貌分析, 利用形貌可以区分颗粒物中的矿物颗粒、烟尘颗粒、球形颗粒等; 背散射电子像一般用于区别不同的物相组成。本次采样的电镜成像为背散射电子像, 可以很好地区分 PM_{10} 中的不同物相成分的矿物颗粒。

煤矿区城市 PM_{10} 中单颗粒 EDX 能谱分析结果表明, 颗粒物主要由 22 种元素组成, 包括 C、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Fe、Mn、Zn、Cr、Pb、Ce、Ba、Co、W 和 Ti。Okada 和 Kai (2004)、李卫军 (2008) 利用颗粒物中 10 种主要元素 (Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe) 的相对含量, 根据分类标准将矿物颗粒分成不同的类型。首先分出单个颗粒物中主要的 10 种元素成分 (Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe), 然后把其中具有最大 $P(X)$ 值 [$P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + K + Ca + Ti + Fe) \times 100\%$] 的元素取出作为“富 X”颗粒, 最后再应用 $P(X)$ 值对颗粒物进一步分为亚类, 其规定为某种元素的 P 值 $> 65\%$ 称为“X”质, 如 Si 质。如果含量最高的元素的 P 值 $< 65\%$, 这时把颗粒归为“ P 值最高的元素 + P 值次高的元素”类。本文应用此方法把河南省煤矿区夏季采集的 6 个样品中的 540 个颗粒分为“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”、“富 Fe”、“富 Al”、“富 Ti”、“富 Mg”、“富 K”、“富 Cl”9 种不同的类型 (图 2)。

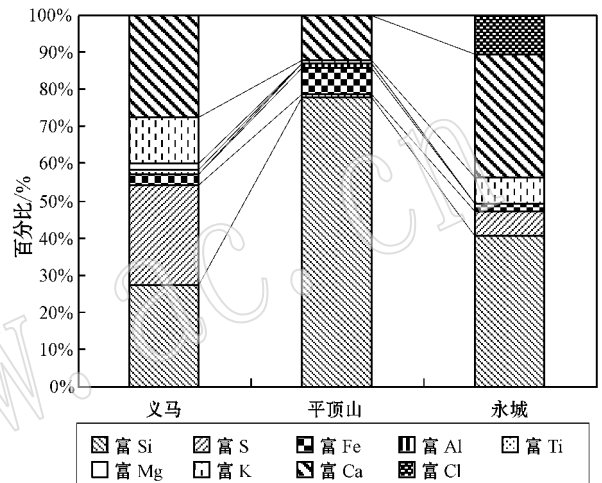


图 2 河南省煤矿区城市 PM_{10} 中矿物颗粒百分比组成

Fig. 2 Number percentages of mineral particle types of different coal mine cities in Henan Province

2.2 煤矿区城市矿物颗粒的主要类型及特征

(1) “富 Si”颗粒

“富 Si”颗粒包括 6 种亚类, Si-Al 颗粒最多, 占“富 Si”颗粒总数的 16.6%~49.5%, 其次为 Si 质颗粒, 其它亚类含量较低。依据 SEM-EDX 能谱分析结果, 从矿物学角度一般认为 Si-Al 颗粒是粘土矿物, 以高岭石为主 (图 3a, 颗粒 A); Si 质颗粒一般被认为石英 (图 3c, 颗粒 G)。Si-Al 和 Si 质颗粒均具有不规则形状, 为地壳来源, 属于自然成因矿物。其它数量百分比比较低的亚类多代表多种矿物颗粒的混合, 如 Si-K、Si-Fe、Si-Ca、Si-S 颗粒等。

(2) “富 Ca”颗粒

“富 Ca”颗粒包括 4 个亚类, Ca 质和 Ca-S 颗粒最多。其中, Ca 质颗粒一般被认为是方解石, 其形貌以不规则形状为主 (图 3a, 颗粒 B), 大多来源于地壳, 少量来源于建筑活动; Ca-S 颗粒推测其主要成分为石膏, 以规则的长方条状为主 (图 3b, 颗粒 C), 由

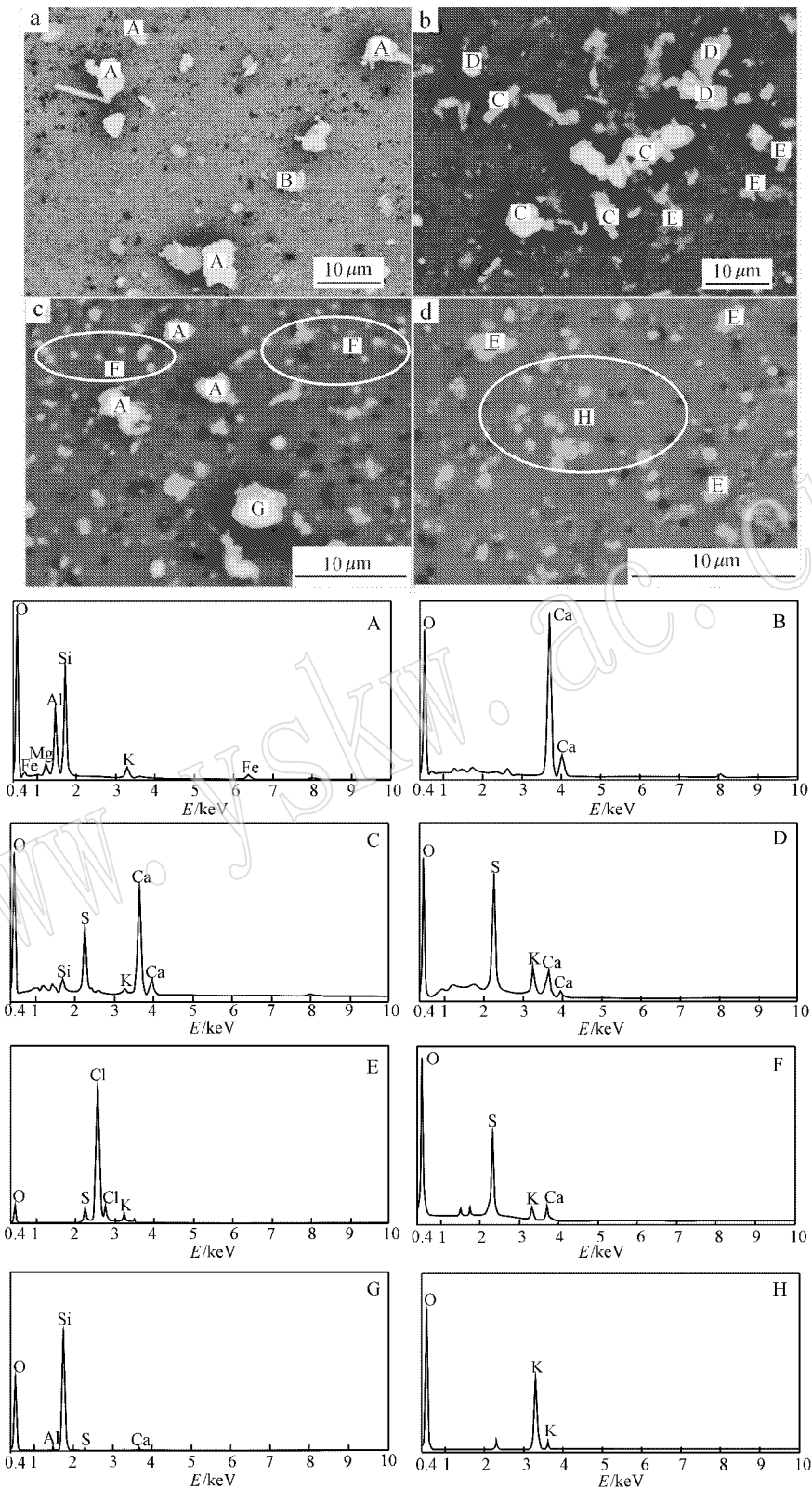


图 3 单个矿物颗粒的形貌和能谱图特征

Fig. 3 Morphologies and EDX spectra of individual mineral particles

a 为平顶山地区样品, b 和 c 为义马地区样品, d 为永城地区样品; A, B, C, D, E, F, G 及 H 分别对应着像中颗粒的 EDX 化学成分图谱 a, Pingdingshan sample; b and c, Yima samples; d, Yongcheng sample; A, B, C, D, E, F, G and H are EDX spectra correspond to the particles in the SEM image

颗粒物发生二次反应生成,属于人为来源颗粒。其他少量“富Ca”颗粒亚类含量较低,如Ca-Si、Ca-Mg颗粒,一般认为是混合颗粒。

(3)“富S”颗粒

“富S”颗粒主要包括4个亚类,其中S-Ca(或S-Ca-K)最多,以不规则片状为主(图3b颗粒D),其矿物组成以硫酸盐为主,原子数比S/Ca在1.13~2.50,这表明S-Ca颗粒中阳离子不仅含有 Ca^{2+} 、 K^+ ,还含有EDX检测不到的阳离子,推测为 NH_4^+ 。由此可见,S-Ca颗粒组成为石膏、硫酸铵、硫酸钾的单一组分或者其混合物。其它少量“富S”颗粒亚类分别为:S质颗粒为硫酸铵,呈球形或不规则形(图3c颗粒F),粒径较小,一般低于 $2.5\mu m$;S-Si和S-K颗粒为混合颗粒。

(4)“富K”、“富Cl”颗粒

“富K”颗粒化学组成以K为主,EDX能谱并未检测到阴离子成分(如S、Cl等),因此推测其中的阴离子为 NO_3^- ,即“富K”颗粒矿物组成为硝酸钾,微观形貌以微球形和不规则形状为主(图3d颗粒H)。“富Cl”颗粒化学组成以Cl为主,推测其矿物组成为氯化铵,微观形貌以细小片状为主(图3b、3d颗粒E)。“富K”和“富Cl”颗粒的形成与采样期间当地焚烧秸秆活动有很大关系,均属于人为成因。

(5)其它少量颗粒

其它颗粒含量较少,数量百分数均低于10%。“富Fe”、“富Al”、“富Mg”、“富Ti”颗粒很可能来源于地壳的痕量矿物,均具有不规则形状,如赤铁矿、勃姆石、菱镁矿、锐钛矿等。

2.3 各矿区矿物颗粒的来源

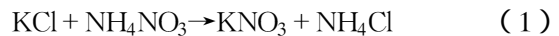
根据3个煤矿区城市 PM_{10} 矿物颗粒的化学组成和矿物组成可以推断各地区污染物来源。图2清晰地显示了各地区矿物颗粒的百分比组成。

义马地区矿物颗粒物主要类型为“富Si”(27.1%)、“富Ca”(27.1%)、“富S”(27.2%)、“富K”(12.7%)。“富Si”颗粒主要由石英和粘土矿物组成。发电厂、选煤厂、煤及煤矸石堆放场地、土壤及道路扬尘中的石英和粘土矿物进入到大气中形成“富Si”颗粒。“富Ca”颗粒以石膏为主,由碱性方解石与大气中的 SO_2 发生硫酸盐化而成,其中 SO_2 主要来源于燃煤,部分来源于秸秆焚烧。“富S”颗粒一般被认为以石膏+硫酸铵为主,当大气中 SO_2 浓度较高时, SO_2 不仅方解石发生硫酸盐化反应生成石膏,而且多余的 SO_2 会与 O_2 、 H_2O 和 NH_3 直接反应

析出硫酸铵晶体($(NH_4)_2SO_4$) (Mori *et al.*, 1998)。另外,义马采样时“富K”颗粒远高于其它地区,推测其矿物组成为硝酸钾(KNO_3)和硫酸钾(K_2SO_4),分析其原因可能为秸秆中Cl和K的含量较高,秸秆焚烧时生成物的主要形式是KCl,由于KCl不稳定,在空气传输过程中可能向其他钾盐转化(Liu *et al.*, 2000)。因此,义马地区的颗粒物“富K”颗粒多而“富Cl”颗粒少,是采样时为秸秆焚烧后期新鲜的KCl颗粒转化而来。

平顶山地区矿物颗粒主要类型为“富Si”(78.0%)和“富Ca”(11.9%)。“富S”颗粒(0.9%)较少。3个地区相比平顶山地区“富Si”颗粒最多,其来源与义马地区相同;“富Ca”颗粒主要是来源于地壳中的方解石,少量来源于建筑工地。平顶山地区采样时空气湿度相对较低(19.6%~37.8%),导致其矿物颗粒硫酸盐化现象较弱。

永城地区颗粒物主要类型为“富Si”(40.8%)、“富Ca”(33.1%)、“富Cl”(10.6%)。永城地区“富Si”颗粒的主要来源与义马和平顶山地区相同。“富Ca”颗粒,主要是石膏,由方解石发生硫酸盐化而形成。永城采样时遇到了严重焚烧秸秆天气,下午3点天空如同晚上,空气中烟雾弥漫,显著特点是空气中出现了“富Cl”颗粒。根据颗粒物的能谱成分推测Cl质颗粒为 NH_4Cl ,可能是秸秆焚烧产生的KCl不稳定,与大气中的 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 发生化学反应生成的(式1、式2)。 NH_4Cl 也不稳定,在秸秆焚烧一段时间后沉降到地表。因此与义马地区相比,正在秸秆焚烧的空气中以“富Cl”颗粒为主,秸秆焚烧后则以“富K”颗粒为主。



2.4 矿物颗粒中硫的变化及其在大气化学中的作用

研究矿物颗粒表面的硫酸盐化现象可以间接反映人为污染造成的空气中 SO_2 浓度大小,也可以反映空气中气体向固体状态转化的过程。(Si+Al)-Ca-S三角相图可以更清晰地分析来源于自然界的颗粒表面被酸性气体的硫酸盐化程度。图4是义马、平顶山和永城的(Si+Al)-Ca-S三角相图。

(1)义马矿区(图4a)9%的颗粒原子数比S/Ca>1,这说明除部分 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 形成石膏以外,有多余的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 形成 $(NH_4)_2SO_4$,总体上硫酸盐化现象最严重。义马地区煤质以中-高硫煤为主(武法东,1993),且采样时遇到秸秆焚烧天气,大气

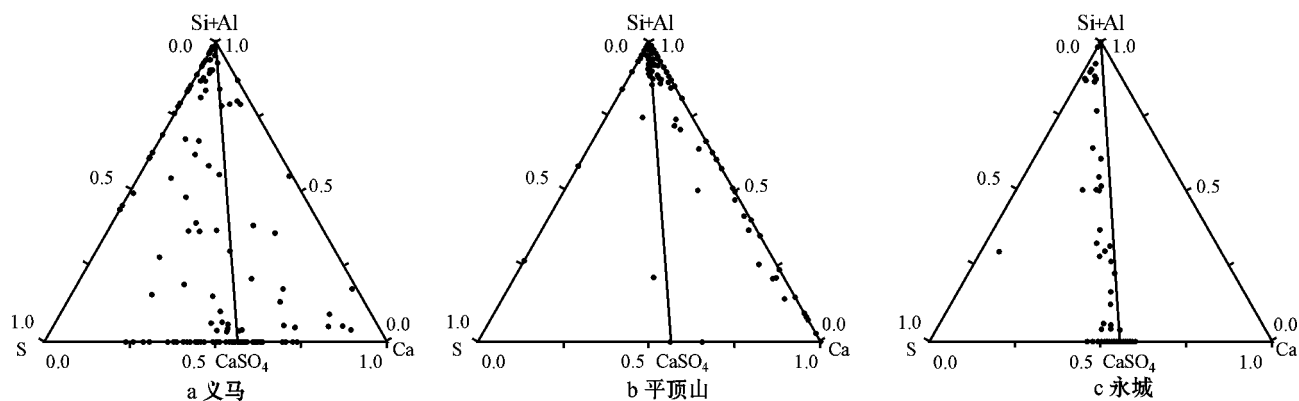


图 4 煤矿区单个颗粒物中 (Si + Al)-Ca-S 元素的三角相图

Fig. 4 Weight ratios of (Si + Al)-Ca-S of mineral particles in the coal mine area

中 SO_2 、 NO_x 、可吸入颗粒物 3 项污染指数达到峰值,其中 SO_2 的浓度比平时高出 1 倍。因此义马空气中高的 SO_2 浓度和高的空气湿度(75%)最终导致义马矿区 PM_{10} 矿物颗粒硫酸盐化现象十分严重。

(2) 平顶山地区(图 4b)矿物颗粒几乎不含硫,颗粒大多分布在 (Si + Al)-Ca 线附近,说明矿物颗粒仍保持原来的状态,硫酸盐化现象较轻,原因与采样时空气湿度小以及煤中较低的硫含量(平顶山地区煤质以低硫煤为主)有关(苏现波等,1993)。

(3) 永城矿区(图 4c)矿物颗粒 50% 分布在 (Si + Al)- CaSO_4 线上, S/Ca 的原子数比约为 1,说明这粘土颗粒表面有一定程度的硫酸盐化;而其余 44.9% 落在 CaSO_4 线上,说明碱性碳酸盐矿物颗粒几乎完全硫酸盐化为 CaSO_4 。永城地区为低硫煤(武法东,1993),但是颗粒物硫酸盐化现象严重,这与采样期间的秸秆焚烧活动及较高的空气湿度有很大关系。

由此可见,煤矿区 PM_{10} 矿物颗粒的硫酸盐化主要受原生矿物性质、大气中 SO_2 浓度(煤质、秸秆焚烧)以及空气湿度控制。碱性原生碳酸盐矿物(方解石、白云石、菱铁矿等),较大的空气湿度、秸秆焚烧以及高硫煤的燃烧均有利于硫酸盐化的进行。

煤矿区城市 PM_{10} 中来源于地壳的粘土矿物颗粒化学性质比较稳定,不易与酸性气体发生反应,有时仅其片层端部有少量的硫酸盐化现象;而同样来源于地壳中的碱性碳酸盐矿物(以方解石为主)极易与酸性气体 SO_2 发生反应形成石膏,当 SO_2 浓度和空气湿度较大时,甚至会有硫酸铵形成。与碳酸盐和粘土矿物不同,硫酸盐颗粒具有散光效应,对大气产生一种制冷的效果,因此被称为“icehouse parti-

cles”,而碳酸盐和粘土矿物具有制热的效果,因此被称为“greenhouse particles”(Buseck *et al.*, 2002; Kelly *et al.*, 2007);硫酸盐化的矿物颗粒亲水性明显强于碳酸盐和粘土矿物,当抬升和输送至对流层时,极易成为云的凝结核(CCN)(Kelly *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2008; Kamphus *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011),因此人为污染生成的硫酸盐化矿物颗粒会对区域性气候产生一定的影响。

3 结论

(1) 煤矿区城市 PM_{10} 中矿物颗粒按化学成分共有 5 种主要类型。其中“富 Si”颗粒矿物组成以粘土矿物和石英为主;“富 Ca”颗粒以方解石和石膏为主;“富 S”颗粒为石膏、硫酸铵、硫酸钾组成的混合颗粒;“富 K”和“富 Cl”颗粒分别为硝酸钾和氯化铵。

(2) 矿物颗粒中粘土矿物、方解石具有不规则形状,表明主要来源于地壳,少量方解石来源于建筑活动;石膏以规则长方条状为主,是由大气中 SO_2 与方解石发生非均相反应生成;硫酸铵是由 SO_2 与 NH_3 、 O_2 和 H_2O 在大气中直接反应结晶析出的,易与石膏聚集形成片状混合颗粒;硝酸钾和氯化铵与秸秆焚烧活动有关,粒径较小,微观形貌分别以微球形和细小片状为主。

(3) 3 个煤矿区城市 PM_{10} 矿物组成以及化学组成具有明显差别,通过对比发现煤矿区城市 PM_{10} 中矿物颗粒的硫酸盐化反应受原矿物性质、 SO_2 排放量(煤炭燃烧和秸秆焚烧)以及空气湿度的影响。粘土矿物因化学性质稳定不易硫酸盐化,碳酸盐矿物因其偏碱性而容易发生硫酸盐化。这些盐类矿物具

有更强的吸湿性,极易成为云的凝结核,对煤矿区城市的区域性气候产生一定的影响。

References

- Andreae M O. 2009. Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 : 543~556.
- Buseck P R, Jacob D J, Posfai M, *et al.* 2002. Minerals in the air: An environmental perspective[A]. Ernst W G. *Frontiers in Geochemistry: Global Inorganic Geochemistry*(Konrad Krauskopf Vol. 1, International Book Series 5 : 106~122 [C]. Geological Society of America, Columbia: Bellwether Publishing, Ltd. Columbia.
- Dentener F J, Carmichael G R, Zhang Y, *et al.* 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research*, 101D : 22 869~22 889.
- Han Lihui, Zhuang Guoshun, Sun Yele, *et al.* 2005. The differentiate between local sources and outward sources-Assessing the contribution of mineral particles by the Mg/Al tracer method[J]. *China Science B, Chemistry*, 3 : 237~246(in Chinese).
- IPCC. 2007. *Climate change 2007. The physical science basis*[A]. Solomon S, Qin D, Manning M, *et al.* Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[C]. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Kamphus M, Ettner-Mahl M, Klimach T, *et al.* 2010. Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: Single particle analysis during the cloud and aerosol characterization experiment (CLACE 6 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(16) : 8 077~8 095.
- Kelly J T, Chuang C C and Anthony S W. 2007. Influence of dust composition on cloud droplet formation[J]. *Atmospheric Environment*, 41 : 2 904~2 904.
- Kim Y J, Kim K W, Kim S D, *et al.* 2006. Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea: Seoul and Incheon[J]. *Atmospheric Environment*, 40(2) : 593~605.
- Li W, Li P and Sun G. 2011. Cloud residues and interstitial aerosols from non-precipitating clouds over an industrial and urban area in northern China[J]. *Atmospheric Environment*, 45 : 2 488~2 495.
- Li W J and Shao L Y. 2009. Characterization of mineral particles in winter fog of Beijing analyzed by TEM and SEM[J]. *Environ Monit Assess*, 161 : 565~573.
- Li Weijun, Shao Longyi, Shi Zongbo, *et al.* 2008. Physical and chemical characteristics of individual mineral particles in an urban fog episode[J]. *Environmental Science*, 29(1) : 253~258(in Chinese).
- Liu X D, Van Espen P, Adams F, *et al.* 2000. Biomass burning in southern Africa: Individual particle characterization of atmospheric aerosols and Savanna Fire samples[J]. *J. Atmos. Chem.*, 36(2) : 135~155.
- Mori I, Nishikawa M and Iwasaka Y. 1998. Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere[J]. *The Science of the Total Environment*, 224 : 87~91.
- Okada K and Kai K. 2004. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan desert, China[J]. *Atmospheric Environment*, 38(40) : 6 927~6 935.
- Shao L Y, Shi Z, Jones T P, *et al.* 2006. Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay[J]. *The Science of the Total Environment*, 367(1) : 261~272. doi : 10.1016/j.scitotenv.2005.10.009.
- Shi Z, Zhang D, Hayashi M W, *et al.* 2008. Influences of sulfate and nitrate on the hygroscopic behaviour of coarse dust particles[J]. *Atmospheric Environment*, 42(4) : 822~827.
- Song Xiaoyan, Shao Longyi, Song Jianjun, *et al.* 2011. Microscopic characteristics and size distribution of PM₁₀ in a coal mine city[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 40(2) : 292~296(in Chinese).
- Song Xiaoyan, Shao Longyi, Zhou Lin, *et al.* 2010. Toxicity of airborne particulate matter in coal mine city results from plasmid DNA assay[J]. *Journal of China Coal Society*, 35(4) : 650~654(in Chinese).
- Su Xianbo, Sheng Jianhai and Li Yuanjian. 1993. The distribution and origin of the sulfur in #1 coal of Shanxi formatin(lower Permian), Hennan Province[J]. *Journal of Jiaozuo Mining Institute*, 3 : 78~85(in Chinese).
- Wang Anpu, Yang Shulan and Sha Yin. 1996. Chemical characterization of individual aerosol particles in Beijing[J]. *Environment Chemistry*, 15(6) : 488~490(in Chinese).
- Wu Fadong. 1993. The formation characteristics and coal-accumulating patterns in #1 coal of Shanxi, in east of Henan, Yongcheng[J]. *Coal Geology of China*, 5(2) : 7~15(in Chinese).

附中文参考文献

- 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 等. 2005. 北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分——元素比值 Mg/Al 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献[J]. *中国科学 B 辑化学*, 3 : 237~246.
- 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.
- 宋晓焱, 邵龙义, 宋建军, 等. 2011. 煤矿区城市 PM₁₀ 单颗粒微观形貌及粒径分布特征[J]. *中国矿业大学学报*, 40(2) : 292~296.
- 宋晓焱, 邵龙义, 周林, 等. 2010. 煤矿区城市可吸入颗粒物基于 DNA 损伤的毒理学[J]. *煤炭学报*, 35(4) : 650~654.
- 苏现波, 盛建海, 李元建. 1993. 河南省下二叠统山西组 2 煤中硫的分布规律和成因[J]. *焦作矿业院学报*, 3 : 78~85.
- 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) : 488~490.
- 武法东. 1993. 豫东永城煤田山西组 2 煤形成条件与聚煤规律[J]. *中国煤田地质*, 5(2) : 7~15.