

北京沙尘暴颗粒物表面的元素存在形态和组成

——气溶胶长距离传输中铁-硫耦合机制的重要证据

张兴赢^{1,2} 庄国顺^{1,2*} 陈建民¹ 薛华欣¹

1 北京师范大学大气环境研究中心, 北京 100875;

2 复旦大学环境科学与工程系, 大气化学研究中心, 上海 200433

摘要: 对北京沙尘暴期间和北京及沙尘暴源区内蒙多伦地区常日气溶胶颗粒物进行了 XPS 表面元素化学形态表征。颗粒物表面铁主要以氧化物、硫酸盐、硅酸盐、FeOOH 的形式存在, 还有部分附着、粘附在 SiO₂、Al₂O₃ 颗粒上。颗粒物表面的硫主要以硫酸盐存在。Al、Si 主要以 Al₂O₃、SiO₂ 的形态存在。最重要的发现是在沙尘暴高峰过后的当天夜里和第二天, 颗粒物表面以二价铁形式存在的 FeS/FeSO₄ 高达 44.3% 和 45.6%, 而以三价铁形式存在的 Fe₂(SO₄)₃ 由沙尘暴高峰期间的 67.1% 降为 49.5% 和 48.0%。S 和 Fe 在颗粒物表面都相对富集。这些数据提供了气溶胶长距离传输中铁-硫耦合机制的重要证据, 进一步证实了沙尘暴对全球环境变化可能的重要影响。

关键词: 沙尘暴 X 射线光电子能谱 气溶胶 颗粒物 元素表面形态 铁硫耦合

0 前言

气溶胶的远距离输送已被认为是全球生物地球化学循环的重要途径之一, 成为研究全球环境变化及生态危机的重要领域^[1]。在长距离传输过程中沙尘暴入侵气团与沿途污染气团之间的交汇叠加^[2]和沙尘暴矿物气溶胶与沿途污染源排放的污染气溶胶的混合^[3]是形成污染暴的两个主要原因。沙尘暴所携带的无论污染物^[2]还是营养物 Fe(II)产生^[4]的微观机制都是发生于颗粒物表面的复相反应。颗粒物表面的结构和化学组成与体相组成有显著差别, 气溶胶颗粒物的表面结构及其组成对于研究包括沙尘暴在内的气溶胶在其长距离传输过程中化学变化的微观机制至关重要。

1 实验

1.1 取样

采集2002年3月北京沙尘暴期间TSP样品以及沙尘暴源区之一的内蒙古多伦地区采集常日气溶胶样品作对比分析。使用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司生产的(TSP/PM10/PM2.5)-2型颗粒物采样器采集TSP样品。用清华大学核能技术设计研究院研制的核孔滤膜(d=90 mm, 孔径0.45 μm)收集样品用于XPS表面分析。用Whatman41滤膜(d=90 mm)用于气溶胶整体化学分析。

1.2 XPS 测试

采用美国Perkin Elmer公司PHI 5000C ESCA System多功能电子能谱仪。测试条件为铝靶, AlK α 射线为激发源, 高压14.0kV, 功率250W, 通能93.9 eV.,

1.3 颗粒物整体化学分析

采用法国生产的 ULTIMA 型电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 对 23 种元素进行分析。采用美国 Dionex 600 型离子色谱仪分析 15 个阴、阳离子和有机酸离子。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物表面元素铁的存在形态

沙尘暴当天强锋时段的颗粒物表面铁的存在形态以三价铁占绝大多数, 其中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 占 67.14%, Fe_2O_3 , $(\text{Mg}/\text{Fe})_2\text{SiO}_4$, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (附着在 Al_2O_3 上的铁) 共占 32.86%。仅仅过了几个小时后, 在沙尘暴减弱的当天晚上颗粒物表面的铁不仅以三价化合物存在, 而且有将近一半以二价化合物存在, 即 FeS , FeSO_4 占 44.31%, 而三价铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 由原来的 67.14% 降为 49.51%, 不同价态的铁硫化物和铁硫酸盐合计由原来的 67.14% 增加到 93.82%。在 3 月 21 日即沙尘暴第二天样品颗粒物表面的二价铁化合物 FeS 和 FeSO_4 占 45.59%, 而三价铁由原来的存在形态 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 变成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 占 48.04%。可见在沙尘暴长距离传输过程中颗粒物表面产生了二价铁。推断在颗粒物表面很可能发生了高价铁和低价硫之间的复相反应, 因此既生成了二价铁, 又生成了硫酸盐。或许沙尘暴期间强烈的大气运动可使这种异相化学转化反应更加显著。这些结果提供了气溶胶长距离传输中铁-硫耦合机制的重要证据。

2.2 颗粒物表面元素硫、铝、硅和钙存在形态

硫在不同类型颗粒物样品中表面主要有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 此外还有 Na_2SO_4 、 MgSO_4 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等。内蒙古地区受污染较小, 所以表面含硫比较低 (0.397%), 北京常日非沙尘暴颗粒物表面可能更多地为污染物所覆盖, 所以硫含量比较高 (0.967%)。而在北京沙尘暴颗粒物表面上存在着比常日颗粒物更大量的硫 (1.25%), 可见远距离传输来的矿物气溶胶的碱性表面更大程度地吸附了本地污染气团中的含硫化合物 (如: SO_2 气体等), 并促进其在颗粒物表面转化生成硫酸盐。各类样品表面铝大都以 Al_2O_3 的形式存在。钙在这些颗粒物表面的主要存在形态是 CaO , CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等。Si 主要以单一的 SiO_2 的形式存在。

2.3 颗粒物表面元素富集和表面化学转化

在沙尘暴整体样品中的 S/Al 原子比值为 0.056, 而在颗粒物表面为 0.56。而在地壳的

平均值仅仅0.0042。沙尘暴第二天的颗粒物表面的比值达到0.79, 比沙尘暴当天还高。说明了沙尘暴携来的矿物气溶胶颗粒物的碱性表面以及沙尘暴强峰过去后大气湿度有所回升等因素更有利于SO₂在颗粒物表面发生复相化学转化反应, 而导致S在颗粒物表面进一步富集。在沙尘暴颗粒物表面Fe/Al原子比为0.58, 也高于整体样品中的值(0.286), 在沙尘暴过后第二天颗粒物表面Fe/Al还略增加到0.620, 而整体样品的值为0.273。铁和硫在随着沙尘暴席卷而来的颗粒物表面上的同时富集, 再次说明了铁硫之间的密切相关。这一事实为铁-硫耦合机制的理论假设^[5]提供了重要佐证。

参考文献

- [1] Zhuang, G., Huang, R., Wang, M., Zhou, Q., Guo, J., Yuan, H., Rao, Z., The Great Progress in Aerosol Study and Their Impact on the Global Environment, *Natural Science Progress*, 2002, 12(6), 407-413.
- [2] Guo, J., Rahn, K. A. and Zhuang, G. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing, *Atmospheric Environment*, 2004, 38 (6), 855-862.
- [3] 孙业乐, 庄国顺, 袁 蕙, 张兴赢, 郭敬华, 2002年北京特大沙尘暴的理化特性及其组分来源分析, *China Science Bulletin*, 2004, 49 (4), 340-346.
- [4] Zhuang, G., Guo, J., Yuan, H., Zhang, X, Coupling and Feedback Between Iron and Sulphur in Air-Sea Exchange, *China Science Bulletin*, 2003, 48 (11), 1080-1086.
- [5] Zhuang G, Yi Z, Duce R A, Brown P R. Link between iron and sulfur suggested by the detection of Fe (II) in remote marine aerosols, *Nature*, 1992, 355: 537-539.

The speciation of the elements and compositions on the surfaces of dust storm particles in Beijing ——Evidences of Fe-S coupling in aerosols during the long-range transport

Xingying Zhang^{1,2} Guoshun Zhuang^{1,2*} Jianmin Chen¹ Huaxin Xue¹

1 Center for Atmospheric Environment Study, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2 Center for Atmospheric Chemistry Study, Department of Environmental Science & Engineering,
Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract: The speciation of the elements on the surface of the particles collected during dust

storm and non-dust storm at Beijing and Inner Mongolia were studied by XPS. The major species of iron on the surface were oxides, sulfate, silicate, FeOOH and minor part sorbed on SiO₂/Al₂O₃. Sulfate is the dominant species of sulfur on the surface. SiO₂ and Al₂O₃ are the main components of Si and Al on the surface respectively. The one of the most important findings was that the Fe(II) produced could account for up to 44.3% and 45.6% of the total Fe on the surface in the aerosol sample collected at that night and next day of the “peak” time of the dust storm occurred on March 20, 2002, while Fe₂(SO₄)₃, one of the Fe (III) species on the surface decreased from 67.1% to 49.5% and 48.0% respectively. Both S and Fe enriched on the surface of aerosol particles. These results provided strong evidences to support the hypothesis of the coupling between iron and sulfur in aerosols during the long-distance transport, which would have important impact on the global biogeochemical cycle.

Keywords: dust storm, XPS, aerosol particles, speciation of elements, Fe-S coupling