

上海市大气颗粒物的矿物成分及其环境意义

师育新*

(华东师范大学地理系,上海 200062)

摘 要: 采用荷兰 Panalytical 公司生产的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪对采自上海市的春季非沙尘天气总悬浮颗粒物、自然降尘和典型沙尘天气湿降尘的矿物 X-衍射物相及半定量分析结果表明,上述三种大气颗粒物都由粘土矿物、石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、石膏、角闪石等组成,所不同的是湿降尘中含有较多来自西北干旱半干旱区远源输入的矿物颗粒;而非沙尘天气总悬浮颗粒物中石膏含量较高(达 14.59%),推测为溶解在大气中的气态污染物 SO_2 与方解石作用形成的二次污染颗粒,反映目前上海大气中存在一定数量的 SO_2 污染。而由沙尘暴天气远距离输送来的大气粉尘一方面使上海的大气颗粒物浓度增高,空气质量下降;另一方面对大气颗粒物中的有害物质可能有一定稀释、中和作用。

关键词: 大气颗粒物,沙尘暴,矿物分析,上海市

大气颗粒物是大气的一个组分。大气中的有毒物质大部分都存在于颗粒物中,并可通过人的呼吸道进入体内而危害健康。由于对微量样品进行矿物分析比较困难,所以目前有关大气颗粒物矿物成分的研究和数据还较少。而大气矿物成分分析可以提供颗粒物的来源和成因等信息,因而日益受到重视,有关学者已对北京、重庆、合肥、青岛大气颗粒物的矿物成分做了研究^[1-4]。做为一个国际大都市,上海的空气质量一直以来就受到政府和有关部门的关注。对上海市空气质量现状、上海环境空气污染类型、大气颗粒物污染对健康的危害、大气中化学元素和金属元素特征、大气颗粒物中污染物的环境磁学诊断^[5-10]等都做了研究。但是对上海大气颗粒物中矿物成分的研究,目前尚未见报道。沙尘气溶胶是大气颗粒物的主要来源之一。受东亚高空西风带的影响,春季起源于我国西北及内蒙古等地的沙尘粒子可经过高空传输到达我国东部沿海,影响该区的大气环境。据统计,我国每年越过秦岭抵达长江中下游地区的浮尘日数在 5 天以上。对于春季北方地区经常发生的沙尘暴天气及其对相应城市大气环境的影响,学术界和科学工作者都给予了广泛关注和研究。但对于沙尘暴对下游城市,尤其是南方城市的影响,相关的研究工作也比较少。为了解上海市大气颗粒物的成分特征,本文对春季上海城市大气中的悬浮颗粒物和自然降尘做了 XRD(X-衍射)矿物分析,并且与典型沙尘天气过程带来的远源浮尘物质做了比较,这对于探讨上海市区大气颗粒物成分特征和矿物颗粒在长距离搬运过程中成分、形貌等特征变化和沙尘气溶胶对下游地区大气环境的影响都具有理论和现实意义。

* 通讯作者:师育新, E-mail: yxshi@geo.ecnu.edu.cn

1 样品采集及实验分析

1.1 样品采集

1.1.1 非沙尘天气悬浮颗粒物和自然降尘

大气悬浮颗粒物和自然降尘采集地点在华东师范大学自然地理楼六楼平台上,距地面约 18m。周围无大型工厂和锅炉。1 号样采集时间为 2005 年 4 月 17 日至 19 日;2 号样采集时间为 2005 年 4 月 19 日至 22 日。气象记录为晴或多云、无降水天气和明显沙尘天气。悬浮颗粒物采集在直径为 40mm 的玻璃纤维滤纸上。自然降尘(指在自身重力作用下快速沉降的颗粒物)的采集用直径 15cm,高 25cm 的玻璃烧杯,为了防止二次起尘被风吹走,在烧杯里放了少量去离子水。采样时间同上。

1.1.2 沙尘天气湿降尘

对近五十年来我国沙尘暴频数的研究表明,20 世纪 60—70 年代波动上升,80—90 年代明显减少。但 2000 和 2001 年又急剧增加^[11]。本文正好连续采集到了这两个年度的典型沙尘天气样品。1 号样采于 2000 年 3 月 28 日;2 号样采于 2001 年 3 月 7 日。采样天气系统背景如下:

2000 年 3 月 26—27 日,受蒙古气旋、冷锋的影响,内蒙古西部、甘肃河西地区、宁夏北部、陕西等地发生沙尘暴,途径中心最大风速达 21m/s,最大风力 8~9 级。西北地区东部、华北、东北南部、黄淮、江淮出现了大范围的扬沙和浮尘。南京、上海也出现大风、浮尘天气,27 日夜间降雨裹着浮尘降落。28 日清晨,上海市民发现大理石路面、房屋窗户玻璃上及露天停放的小轿车上都覆盖了一层褐黄色的泥浆。2001 年 3 月 4—6 日,同样受蒙古气旋、冷锋的影响,南疆盆地、内蒙古、青海、甘肃河西地区等地发生强沙尘暴。途径中心最大风速达 29m/s,最大风力 5~7 级。大风挟带沙尘抵达上海,6 日夜间上海降了“泥浆雨”。

采样均在沙尘天气期间,采集“泥浆雨”降尘(下称湿降尘)。在室外离地面 1.5m 高度放置大容量塑料集尘器,以尽可能多地收集泥浆雨,将收集到的物质清洗下来低温烘干备用。

1.2 实验分析

矿物分析采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪。大气飘尘样品直接将滤膜粘贴在载波片上分析,实验条件为 CuK α ;50kV,40mA;扫描角度为 3°~70°。对鉴定出的矿物成分,用绝热法(中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T6210-1996)进行半定量估算。

2 结果及讨论

由 XRD 图谱鉴定出上海大气颗粒物中的主要矿物成分有:石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、粘土矿物、石膏、角闪石等(图 1)。沙尘天气湿降尘和非沙尘天气自然降尘中还有极少量的黄铁矿和菱铁矿。依据各矿物特征衍射峰强度所做的半定量估算结果显示(表 2):湿降尘中主要矿物以石英含量最高,占 44.65%;其次为长石、粘土矿物和碳酸盐,分别占 19.74%、18.53%、15.41%。非沙尘天气的悬浮颗粒物则以粘土矿物

和石英含量最高,占 26.84% 和 24.92%;长石、石膏和碳酸盐次之,分别占 21.27%、14.51% 和 12.25%。自然降尘以石英含量最高,达 50.48%,其次为长石、碳酸盐和粘土矿物,分别占 18.26%、17.46% 和 13.38%。

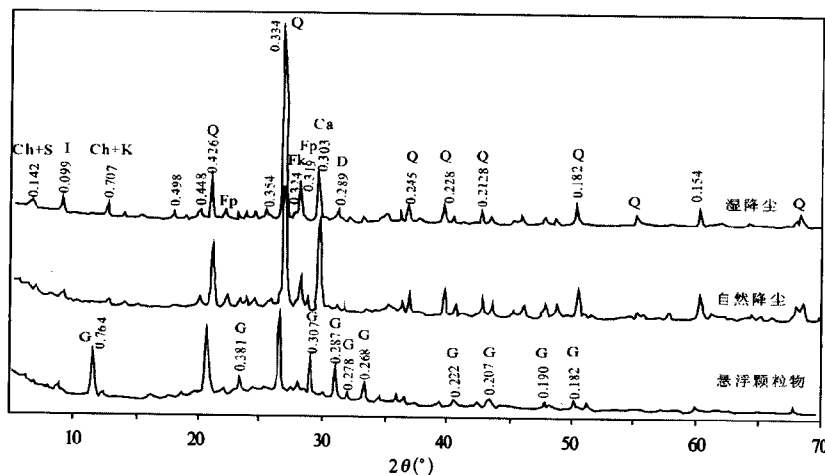


图 1 上海春季三种类型大气颗粒物 X—衍射图谱

S—蒙皂石,Ch—绿泥石,I—伊利石,Q—石英,Fk—钾长石,
Fp—斜长石,C—方解石,D—白云石,G—石膏

Fig. 1 XRD patterns of three different types of atmospheric particles collected in the spring of Shanghai S—smectite, Ch—chlorite, I—illite, Q—quartz, Fk—feldspar, Fp—plagioclase, C—calcite, D—dolomite, G—gypsum

由图 1 和表 1 看出,石英、长石、碳酸盐(方解石和白云石)、粘土矿物是上海大气颗粒物的主要成分,在所有分析样品中都存在,其总含量均超过 77%。大气中矿物颗粒的来源主要有地表(土壤和地面沉积物等)风蚀、火山喷发、工业粉尘、海盐粉粒和气体转化的微粒等。其中土壤和地表沉积物的风蚀粉尘是大气颗粒物中矿物成分的主要来源。石英、长石是地表岩石和土壤的基本矿物成分,粘土矿物也广泛分布于地表细粒风化产物和土壤中。因此上海大气颗粒物中的石英、长石和粘土矿物应该主要来自土壤和地表的扬尘,属于一次颗粒物。

表 1 上海春季三种类型大气颗粒物的矿物成分(%)

Table 1 Minerals components of three different types of atmospheric particles collected in the spring of Shanghai (%)

样品类型	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	石膏	角闪石	粘土矿物	黄铁矿	菱铁矿
湿降尘 1	42.06	3.23	16.75	14.91	4.58	—	—	18.46	—	—
湿降尘 2	47.23	3.28	16.42	9.13	2.20	2.54	0.6	18.6	+	+
(平均)	44.65	3.25	16.59	12.02	3.39	1.27	0.3	18.53	—	+
悬浮颗粒物 1	23.26	8.56	11.63	4.24	4.25	20.72	1.45	25.79	—	—
悬浮颗粒物 2	26.48	6.94	14.39	12.27	3.73	8.29	—	27.89	—	—
(平均)	24.92	7.75	13.01	8.26	3.99	14.51	0.73	26.84	—	—
自然降尘 1	44.07	3.41	13.05	21.74	1.94	0.69	—	15.1	—	—
自然降尘 2	56.88	5.40	14.64	7.48	3.76	—	+	11.85	+	—
(平均)	50.48	4.41	13.85	14.61	2.85	0.345	—	13.38	+	+

+ : 很少量;—: 未检出

与非沙尘天气大气颗粒物相比,沙尘天气湿降尘的长石矿物以斜长石含量较高,钾

长石含量较低为特征,斜长石与钾长石之比为 5.1(而前者为 2.41)。由于斜长石抗风化能力比钾长石弱,说明沙尘天气颗粒物中的矿物经历了较弱的风化作用。对湿降尘 $<2\mu\text{m}$ 部分所做的分析表明粘土矿物以伊利石(68%)和绿泥石(18%)为主,高岭石(11%)次之,含蒙皂石(3%);与兰州尘暴沉积物及兰州黄土的粘土矿物特征非常相近而与上海地区粘土矿物成分有较大不同^[12-13]。这些特征都反映湿降尘中含有较多来源于西北干旱和偏碱性环境的物质。这与气象资料记录的 2000 年 3 月和 2001 年 3 月两次沙尘天气过程强沙尘暴发生地区和路径是吻合的。

由图 1 及表 1 看出,非沙尘天气悬浮颗粒物中含有大量石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),在 X 衍射图谱上显示 0.764nm、0.381nm、0.307nm、0.287nm、0.268nm 等一系列清晰的晶面反射峰,且强度较大。天然石膏主要产于盐沼及老蒸发盐地区,但在 2000 年和 2001 年两次典型沙尘天气湿降尘中石膏含量都较低,在上海及郊区的土壤中也很少有石膏,表明上海大气颗粒物中的石膏主要不是来自远距离输入和周边地区地面扬尘。值得注意的是,在非沙尘天气时与悬浮颗粒物同一时间段内所采的自然降尘(颗粒较粗)中石膏含量却很低。这一结果表明石膏是以细颗粒形式存在的。已有的研究表明,大气中的 SO_2 很容易与固体颗粒物发生反应生成硫酸盐粒子,而且其颗粒比较细,其粒径属于积聚模($0.05\mu\text{m} < \text{Dp} < 1\mu\text{m}$)^[14]。因此推测非沙尘天气悬浮颗粒物中的石膏是由溶解在大气中的气态污染物 SO_2 与方解石作用形成的二次颗粒物。其他学者对北京、合肥和重庆大气颗粒物的研究也有相似的结论^[19-21]。作为全国最大的工业城市,上海 90% 的电力依靠燃煤发电。而大气中 90% 的二氧化硫都是因煤燃烧不充分而排出的污染物。近年来,上海积极推进产业结构和能源结构的调整,控制 SO_2 的排放,城市的大气环境质量不断得到改善。但是从颗粒物矿物成分来看,上海大气中还存在一定数量的 SO_2 污染。

来自地表风蚀粉尘的矿物成分和含量还与其粒度组成有关,石英常以粗颗粒存在,而高岭石、伊利石等粘土矿物则以 $<2\mu\text{m}$ 的细颗粒存在。所以自然降尘的石英含量最高,粘土矿物含量最低。沙尘天气湿降尘的石英含量高于非沙尘天气悬浮颗粒物,粘土矿物含量则低于后者。由此看出大气颗粒物中矿物成分和含量与其来源和粒度都有关系。

3 初步结论

(1)上海大气颗粒物中的矿物成分有:粘土矿物、石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、石膏、角闪石等。沙尘天气湿降尘中斜长石含量较高,粘土矿物为伊利石—绿泥石—高岭石—蒙脱石型,反映含有较多来自西北干旱半干旱区远源输入的颗粒物,而非沙尘天气的悬浮颗粒物中石膏($\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量较高(达 14.59%),表明存在强烈的大气化学反应。反映目前上海大气中存在一定数量的 SO_2 污染,需进一步加强 SO_2 排放的治理。因此,矿物成分分析有助于了解大气颗粒物的成因和来源。

(2)石膏在非沙尘天气悬浮颗粒物中含量较高,而在沙尘天气湿降尘中很少。这一现象表明,由沙尘暴天气远距离输送来的大气粉尘一方面使上海的大气颗粒物浓度增高,空气质量下降;另一方面对大气颗粒物中的有害物质可能有一定稀释、中和作用。

参考文献

- [1] 吕森林、邵龙义、吴明红等,北京城区可吸入颗粒物(PM₁₀)的矿物学研究,中国环境科学,2005,25(2), 129-132
- [2] 陈天虎、冯军会、张宇等,合肥市大气颗粒无组成及其环境指示意义,岩石矿物学杂志,2001,20(2),433-436
- [3] 陈昌国、詹忻、李纳等,重庆市区大气颗粒物的物相组成分析,环境化学,2002,21(3), 207-208
- [4] 刘咸德、贾红、齐建兵等,青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别,环境科学研究,1994,7(3):10-17
- [5] 陈国海,上海环境空气污染类型的定位,上海环境科学,2003,22(4),230-233
- [6] 冯铁、陈立民、孙久宽等,上海市大气 PM_{2.5} 中 Cu、Zn、Pb、As 等元素的浓度特征,复旦学报,2002,41(4),405-408
- [7] 马涛、孔令毅、杨凤辉等,上海市城区空气质量现状与分析,复旦学报,2002,41(6),604-608
- [8] 阚海东、洪传洁、朱惠刚等,上海市城区大气 SO₂ 污染对健康影响的定量评价,环境与健康杂志,2002,19(1), 11-13
- [9] 周斌斌、徐家骧、胡广宇,上海市大气颗粒物中金属元素特征,上海环境科学,1994,13(9),21-26
- [10] 李爱国、张桂林、童永彭等,上海市大气气溶胶中铁的来源和化学种类研究,环境科学学报, 2005,25(2),148-154
- [11] 矫海燕主编,沙尘天气年鉴,北京,气象出版社,2004
- [12] 师育新、戴雪荣、李节通,等.末次间冰期兰州黄土中的黏土矿物与古气候意义[J].海洋地质与第四纪地质, 1997,17(1):87-94
- [13] 侯传庆主编.上海土壤[M].上海:上海科学技术出版社,1992,240-250
- [14] 戴树桂主编,环境化学,北京,高等教育出版社,1997

The Environment Significance of Mineral Components of the Atmospheric Particles Collected in the Spring of Shanghai

Shi Yuxin^{1,2} Dai Xuerong² Song Zhiguang¹ Yu Lizhong³

- (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Department of Geography, East China Normal University, Shanghai 200062, China;
3. State Key Laboratory of Estuary and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: By using Panalytical X'Pert Pro MPD analysis systems, this paper discusses the mineral components of three different types of atmospheric particles collected in the spring of Shanghai. They are the rain-born dust as the dust-storm happening in northwest China, the total suspended particles and the normal air-born dust. The analysis data show that all the samples can be identified as clay minerals, quartz, potash feldspar, plagioclase, calcite, dolomite, gypsum and amphibole etc. But there are still some differences between each other. The rain-born dust contains relatively more mineral materials, indicating that it derived from the northwest arid and semiarid areas in China. The content of gypsum in total suspended particles reaches up to 14.59%, which can be considered as the secondly polluted particulates formed by the SO₂ gas in the air meeting together with calcite. The gypsum in total suspended particles, therefore, can be used as an indicator of SO₂ pollutant in the atmospheric environment of Shanghai.

Keywords: atmospheric particles, dust-storm, mineral analysis, Shanghai