

内陆输送过程中沙尘单颗粒类型及其非均相反应

李卫军¹,邵龙义^{1*},余 华²,王 伟¹,杨书申¹ (1.中国矿业大学(北京)资源与地球科学系,煤炭资源与安全开采国家重点实验室,北京 100083; 2.中国科学院植物研究所,植被与环境变化国家重点实验室,北京 100093)

摘要: 采用单颗粒分析方法对 2004 年 2~3 月发生在北京的 3 次沙尘暴的样品中沙尘颗粒物的化学成分进行了测定.3 次沙尘暴的反向轨迹图显示,它们主要来自于中国北部、西北部和蒙古的戈壁沙漠地区,且这些沙尘颗粒主要通过高空长距离输送到下游区域.使用带能谱的扫描电镜对 481 个沙尘颗粒进行分析,并根据成分特征,把这些沙尘颗粒划分为 8 种类型,主要类型有“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”、“富 Fe”.将北京样品分析结果与呼和浩特、塔克拉玛干和敦煌的结果进行对比,结果显示,长距离输送的沙尘颗粒表面发生了 SO₂ 的非均相化学反应,导致部分颗粒局部的表面发生化学修改作用,且“富 Ca”的碱性矿物为非均相化学反应提供了更有利的反应界面.

关键词: 亚洲沙尘暴; 单个沙尘颗粒; 矿物气溶胶; 非均相化学反应

中图分类号: X513, P402 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2008)03-0193-05

Individual dust particles of long-range transport over continent of China: types and sulfuric heterogeneous reactions. LI Wei-jun¹, SHAO Long-yi^{1*}, YU Hua², WANG Wei¹, YANG Shu-shen¹ (1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Vegetation and Environmental Change, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China). *China Environmental Science*, 2008,28(3): 193~197

Abstract: Dust samples were collected from three Asian dust storms in Beijing during February and March 2004. The dust particles originated from the Gobi desert in northern and northwestern regions of China and Mongolia, were transported to downstream areas over the continent. 481 individual dust particles were analyzed and classified into 8 different classes using scanning electron microscopy with X-ray energy spectra. The major classes of dust particles were defined as follows: “Si-rich”, “Ca-rich”, “S-rich”, and “Fe-rich”. The Al-S-Ca ternary plot and comparison with dust particles collected around Taklamakan, Hohhot and Dunhuang, indicated that the dust particles were chemically modified during long range transport. The Ca-rich particles offered a favorable interface for heterogeneous chemical reactions with acidic gas SO₂ emitted by anthropogenic sources. The heterogeneous chemical reactions involving SO₂ led to the modification of parts of the surfaces of some dust particles.

Key words: Asian dust storm; individual dust particle; mineral aerosol; heterogeneous chemical reaction

亚洲沙尘暴一般发生在每年的 2~5 月,主要源自于中国北方和中亚地区的沙漠、戈壁和黄土高原^[1].直径>30 μ m 的沙尘颗粒一般在源区附近发生沉降,而相对细小的颗粒在大气中能滞留几天甚至几周,并且被抬升到几千米高空^[2].观察表明,沙尘暴源区大量的沙尘颗粒被来自西北或北部的冷气团抬升到几千米的高空,之后传送至下游区域^[1,3],乃至北美西海岸^[4].沙尘暴对地球辐射过程和气候变化具有潜在的重要影响^[5].Bauer 等^[6]指出,沙尘颗粒物的内部混合将可能减少沙尘的辐射强度,由于 SO₂ 在沙尘颗粒物表面转化

成硫酸盐,使得非吸湿性沙尘颗粒变为吸湿性,从而缩短沙尘颗粒在大气中滞留的时间.

目前,针对在亚洲沙尘暴期间沙尘颗粒在海洋上空输送过程中沙尘界面的非均相化学反应的研究较多^[6],关于沙尘颗粒在大陆内部输送方面的研究相对较少.研究表明^[7-8],沙尘暴中携带有人为源污染物,但沙尘颗粒在大陆上空传输过

收稿日期: 2007-07-03

基金项目: 国家“973”项目(2006CB403701);国家自然科学基金资助项目(40575065)

* 责任作者, 教授, ShaoL@cumt.edu.cn

程中是否与携带的人为源污染物发生化学反应,以致影响沙尘颗粒的气候效应,相关研究很少.

单颗粒分析能够提供全颗粒样品方法所无法获取的一些信息^[9-10].本研究采用单颗粒方法分析沙尘颗粒物的化学成分,并将北京的样品分析结果与部分沙尘暴源区的样品进行对比,考察沙尘颗粒在大陆内部长距离输送中表面的化学成分变化特征及沙尘颗粒表面的非均相化学反应,以更好地评价沙尘对气候效应的影响.

1 材料与方法

采样点设在北京市学院路中国矿业大学综合楼 5 层的平台(116.344°E,39.997°N),距地面高度约 18m. MiniVol 采样器(Airmetrica, USA)以 5L/min 采集 PM₁₀. 使用的滤膜为聚碳酸酯滤膜(Millipore, UK),孔径为 0.6μm. 3 次沙尘暴的样品均在显著的浮尘和扬沙天气条件下收集,时间分别是 2004 年 2 月 13 日、3 月 28~29 日和 3 月 30 日,共采集了 5 个沙尘样品(表 1).

将采集样品的有机膜裁下 1cm²,用导电胶固定在直径为 3cm 的圆柱形载物台上. LEO435VP 扫描电镜(UK),配有 Oxford Link Pentafet 能谱分析系统,信号采集时间为 80~100s. 通过对随机选定的矿物颗粒进行 X 射线能谱分析,检测出原子

量≥C 的所有元素. 由于样品采集于有机膜表面,因此,能谱(EDX)数据需除去 C 和 O 2 种元素. 对采集的 5 个样品分别测定了 93, 102, 101, 99, 86 个单颗粒的元素组成.

表 1 采样时间与气象条件
Table 1 Information of the samples collected during Asian dust storm periods

样品	采样日期	采样时段	温度 (°C)	相对湿度 (%)	风速 (m/s)	风向
B1	2004-2-13	10:00~15:30	10	40	4	NW
B2	2004-2-13	15:50~20:00	9	14	6	NNW
B3	2004-3-28	08:15~11:15	20	17	3.3	NNW
B4	2004-3-29	11:15~20:15	21	14	6	NNW
B5	2004-3-30	14:00~20:30	14	17	5	NNW

2 结果与讨论

2.1 3 次沙尘暴的反向轨迹

结合图 1 和地面观察的气象观测资料(表 1), 2 月 13 日的浮尘主要来源于中国北部及蒙古沙漠^[11], 3 月 28~29 日的沙尘暴主要来源于中国西北的戈壁沙漠地区^[12], 3 月 30 日出现的一次 4h 的扬沙, 主要来自中国的北部^[13]. 北京的沙尘可能是从 1000m 以上的高空输送而至.

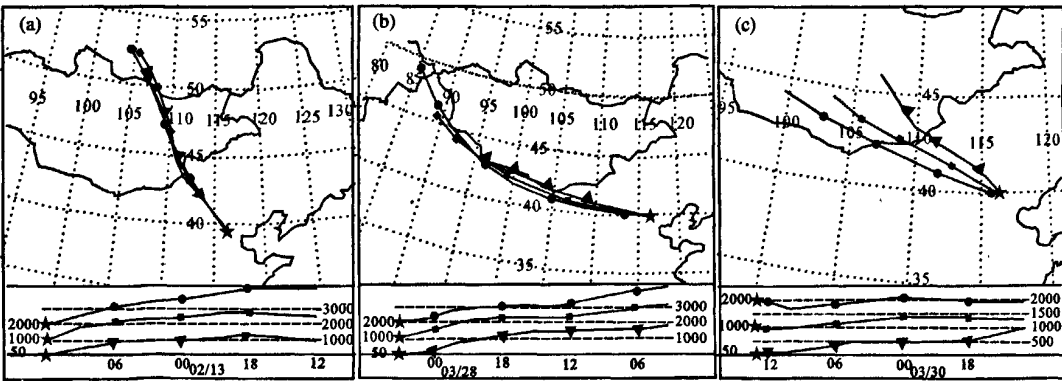


图 1 2004 年 3 次沙尘暴的 24h 反向轨迹
Fig.1 24h isentropic backward trajectories of three dust storm events in 2004
(a) 2 月 13 日 (b) 3 月 28~29 日 (c) 3 月 30 日

2.2 矿物颗粒的类型

单个颗粒物的化学成分分类方法曾应用于

大气气溶胶的化学和颗粒物来源等研究^[14]. 首先是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),然后把它们中具有最大 $P(X)$ 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,其规则为某种元素的 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 值第二高的元素”类.应用此方法把沙尘暴期间的 5 个样品共 481 个矿物颗粒分为“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”等 8 种不同的类型(表 2).

表 2 矿物沙尘颗粒类型与成分特征
Table 2 Types and compositional characteristics of individual mineral dust particles

颗粒类型	主要元素	北京		呼和浩特 ^[14]		塔克拉玛干 ^[15]		敦煌 ^[16]		
		个数	百分含量(%)	个数	百分含量(%)	个数	百分含量(%)	个数	百分含量(%)	
富 Si	Si 质	Si(77±1.4)	37	7.6	48	12.5	19	4.9	124	24.8
	Si+Al	Si(48±0.4),Al(21±0.32)	259	54.1	163	42.3	204	53.0	126	25.2
	Si+Mg	Si(32±1.7),Mg(16±0.3),Na(13±0.6)	2	0.4	3	0.8	13	3.4	15	3.0
	Si+Ca	Si(36±1.4),Ca(24±0.7),Al(15±0.7)	39	8.1	14	3.6	10	2.6	12	2.4
	Si+S	Si(32±4.2),S(21±1.5),Ca(16±2.0)	9	1.9						
	Si+Fe	Si(39±1.7),Fe(20±1.2),Al(16±0.8)	10	2.1	33	8.6	42	10.9	43	8.6
	其他		6	1.2	7	1.8	6	1.6	7	1.4
合计		362	75.4	268	69.6	294	76.4	327	65.4	
富 Ca	Ca 质	Ca(71±2.9)	4	0.8	38	9.9	11	2.9	54	10.8
	Ca+Si	Ca(46±1.5),Si(28±0.8),Al(12±0.5)	40	8.3	19	4.9	10	2.6	13	2.6
	Ca+Mg			4	1.0	2	0.5	22	4.4	
	Ca+S	Ca(39±1.5),S(28±2.1),Si(15±2.1)	11	2.3	3	0.8	4	1.0	16	3.2
	其他	Ca(35±5.1),Al(23±0.8),Si(16±1.7)	3	0.6	4	1.0				
合计		58	12.0	68	17.6	27	7.0	105	21.0	
富 S	S 质			3	0.8	1	0.3			
	S+Na	S(21),Na(19),Ca(17)	1		4	1.0	1	0.3		
	S+Si	S(51),Si(24),Al(15)	1	0.2	2	0.5				
	S+Ca	S(44±1.5),Ca(33±2),Cl(9±2.1)	37	7.7			1	0.3		
合计		39	7.9	9	2.3	3	0.9	0	0	
富 Fe	Fe 质	Fe(66)	1	0.2	5	1.3	4	1.0	13	2.6
	Fe+Si	Fe(47±4.1),Si(22±4.5)	7	1.5	14	3.6	12	3.1	9	1.8
	Fe+S	Fe(36±4.3),S(28±0.4),Si(10±4.7)	2	0.4	1	0.3				
	合计		10	2.1	20	5.2	16	4.1	22	4.4
富 Al	Al+Si	Al(50±1),Si(42)	1	0.2	5	1.3				
	Al+Mg	Al(52±1),Mg(19±0.3),Na(14±0.7)	2	0.4						
	合计		3	0.6	5	1.3				
富 Mg	Mg	Mg(43±0.4),Ca(34±0.7),Si(9±1.1)	3	0.6	4	1.0	1	0.3		
富 K	K	K(50±9.2),Si(30±7.2),Al(13±3.5)	2	0.4						
富 Na	Na	Na(40±2.8),S(25±4.5),Mg(14±3.6)	4	0.8	5	1.3	2	0.5		
总计			481	100	379	98	343	89	454	91

注:()内为元素平均质量百分含量±标准偏差

由表 2 可见,北京样品中“富 Si”颗粒的数量占分析的颗粒总数的 75.4%,其中,“Si+Al”的矿物颗粒占 54.1%。“富 Si”颗粒主要来自于地壳中硅酸盐类颗粒和石英.呼和浩特、塔克拉玛

干和敦煌样品中“富 Si”颗粒也占主导地位。呼和浩特和塔克拉玛干样品中“富 Si”颗粒类型均以“Si+Al”颗粒占主导。敦煌“富 Si”颗粒类型以“Si质”和“Si+Al”颗粒占主导,其中“Si质”主要是石英,而“Si+Al”主要是黏土矿物和长石类颗粒。将北京和敦煌的样品进行比较,经过长距离输送后,密度和粒径大的石英颗粒在近源区沉降,细小的黏土矿物能够被长距离输送。沙尘源区分析结果对比显示,呼和浩特和塔克拉玛干的结果与敦煌的有显著的差异,这是由于呼和浩特和塔克拉玛干的样品收集于 4000~5000m 高空^[14-15],而敦煌样品收集于地面气象站^[16],进一步显示出在沙尘源区垂直分布上,靠近地面的沙尘羽中粗的石英颗粒和细的黏土矿物颗粒占主导,而在高空中细的黏土矿物占主导^[17]。

北京样品中“富 Ca”颗粒数量仅次于“富 Si”颗粒,占总量的 12.0%。 $P(\text{Ca}) \geq 65\%$ 的“富 Ca”颗粒一般来源于地壳的方解石;“Ca+Si”矿物颗粒主要来源于建筑工地的水泥(主成分是硅酸钙类),或黏土内部混合的方解石颗粒;“Ca+Mg”矿物颗粒来源于地壳的白云石;“Ca+S”颗粒主要是石膏成分。在源区塔克拉玛干的“富 Ca”占 7.0%,呼和浩特的占 17.6%,而敦煌达到 21.0%。4 个采样点样品结果的差异表明,“富 Ca”颗粒可能与来源的区域及输送的路径紧密相关。

北京样品中“富 S”颗粒数量占样品颗粒总量的 7.9%,没有发现“S质”颗粒,而以“S+Ca”颗粒为主,达到 7.7%。但是,在沙尘源区“富 S”颗粒很少。研究表明,亚洲沙尘暴期间“富 Ca”颗粒在海洋上空长距离输送过程中,为人为排放的酸性物质(SO_2 、 NO_2 和 HCl)发生非均相反应提供界面^[13]。北京样品中“富 Si”颗粒含 1.9%“Si+S”颗粒,而在源区并没有“Si+S”。同时,北京样品中“Ca+S”和“S+Ca”颗粒的含量显著高于源区,而“Ca质”颗粒的含量却明显低于源区,这可能是沙尘颗粒在长距离传送的过程中与人为源排放的 SO_2 发生非均相反应的结果。

北京样品中“富 Fe”颗粒数量占颗粒总量的 2.1%,这类颗粒一般来源于地表土壤中铁的氧化物和菱铁矿。“富 Fe”颗粒在源区呼和浩特、

塔克拉玛干和敦煌的变化不大,但随着输送距离的增加,含量下降。

另外,还检测出“富 Al”、“富 Mg”、“富 K”、“富 Na”等类型的颗粒,它们占总量的比例小,很可能来自地壳中的一些痕量矿物,如金红石、锐钛矿、岩盐、刚玉等。

2.3 单个沙尘颗粒在长距离输送过程中的非均相化学反应

非均相化学反应导致北京和源区的同类沙尘颗粒的含量有显著差别(表 2)。图 2 中 Al、S 和 Ca 的三角相图进一步显示出 481 个单颗粒的化学成分变化。其中,约 40%的颗粒分布在 Al-Ca 线上(颗粒物不含有 S),约 36%的分布在 CaSO_4 与 Al-Ca 线之间的区域[颗粒物的 $(\text{S}/\text{Ca}) \leq 0.8$],约 24%的分布在 Al-S 和 CaSO_4 线之间[即颗粒物的 $(\text{S}/\text{Ca}) > 0.8$]。而中国西北的戈壁沙漠沙尘源区的含 S 的颗粒占 8.8%~30%,约 95%的颗粒分布在 CaSO_4 与 Al-Ca 线之间,且大部分靠近或在 Al-Ca 线^[14-16]。北京的分析结果与沙尘源区结果相比,沙尘颗粒内混合 S 的含量显著升高,这可能是沙尘颗粒在长距离输送过程中与人为排放的 SO_2 发生了非均相化学反应。在 EDX 实验过程中发现大部分沙尘颗粒的表面 S 含量分布很不均匀,表示同一沙尘颗粒表面和 SO_2 的非均相反应能力存在差异。另外,图 2 也显示出大部分(约 76%)的沙尘颗粒在 CaSO_4 和 Al-Ca 线之间的区域,即这些颗粒表面的某些部位发生了化学修改作用,原因很可能是颗粒本身暴露的表面积和化学成分(如颗粒含 Ca 的非均匀性)的不同而导致颗粒物表面和酸性气体的反应能力有一定的差异。

矿物颗粒表面的非均相化学反应能力和大气湿度呈一定的正相关性^[17]。由于沙尘暴期间大陆上空空气湿度较低,所以沙尘颗粒表面发生的非均相化学反应强度也较弱。虽然输送至北京的部分沙尘颗粒的表面局部曾发生非均相反应,导致化学修改作用,并且颗粒表面特性也由原来的非吸湿性可能变为吸湿性,但颗粒物内部仍然保持原来的特性。这暗示大部分沙尘暴颗粒被继续输送到下游区域后仍对大气的酸性有缓冲的潜力,很可能对大陆区域性气候效应产生重要影响。

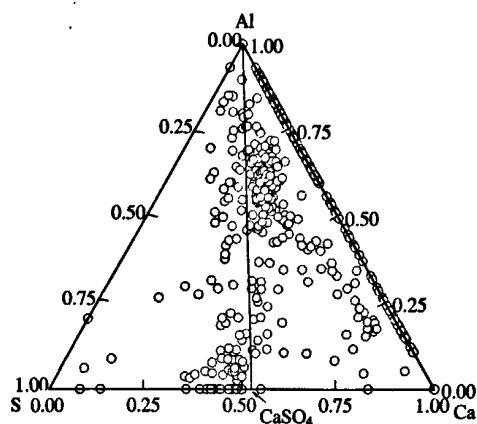


图2 单个颗粒中 Al、S 和 Ca 元素的三角相图

Fig.2 Distributions of elements Al, S and Ca of individual dust particles in triangular diagram

Al-CaSO₄线代表石膏中 S/Ca 比值为 0.8

3 结论

3.1 481 个沙尘颗粒的化学成分主要是 Al、Si、S、K、Ca、Fe 和少量的 Na、Mg 等元素,根据单个颗粒的元素组成将进行分类,主要有“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”和“富 Fe”4 种类型,少量为“富 Al”、“富 Mg”、“富 K”和“富 Na”类型的颗粒。

3.2 将北京样品分析结果与呼和浩特、塔克拉玛干和敦煌等沙尘暴源区的数据进行对比,发现北京样品中“Ca+S”和“S+Ca”颗粒的含量显著高于源区,而“Ca 质”颗粒的含量却低于源区,说明大陆上空长距离输送的沙尘颗粒表面发生了非均相反应。

3.3 大部分沙尘颗粒的表面 S 含量分布很不均匀,Al、S 和 Ca 的三角相图显示,约 76% 的沙尘颗粒在 CaSO₄ 和 Al-Ca 线之间的区域,这说明沙尘颗粒发生的大气化学反应主要表现在一些单个富 Ca 颗粒的整个表面发生化学修改作用,而另一些单个颗粒的表面或至少部分表面仍然保持自然特性。

参考文献:

- [1] 周秀骥,徐祥德,颜 鹏,等.2000 年春季沙尘暴动力学特征 [J]. 中国科学(D 辑),2002,32(4):327-334.
- [2] Zhang Y, Carmichael G R. The role of mineral aerosol in

tropospheric chemistry in East Asia - A model study [J]. Journal of Applied Meteorology, 1999,38(3):353-366.

- [3] 钱正安,蔡 英,刘景涛,等.中蒙地区沙尘暴研究的若干进展 [J]. 地球物理学报,2006,49(1):83-92.
- [4] Husar R B, Tratt D M, Schichtel B A, et al. Asian dust events of April 1998 [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2001, 106(D16):18317-18330.
- [5] 吴 润,符淙斌,蒋维楣,等.东亚地区矿物气溶胶直接辐射强迫的初步模拟研究 [J]. 地球物理学报,2005,48(6):1250-1261.
- [6] Bauer S E, Koch D. Impact of heterogeneous sulfate formation at mineral dust surfaces on aerosol loads and radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model [J]. Journal of Geophysical Research-Part D-Atmospheres, 2005, VOL. 110, D17202, doi:10.1029/2005JD005870.
- [7] 庄国顺,郭敬华,袁 蕙,等.2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响 [J]. 科学通报,2001,46:191-197.
- [8] 邵龙义,李卫军,杨书申,等.2002 年春季北京特大沙尘暴颗粒的矿物组成分析 [J]. 中国科学(D 辑),2007, 37(2): 215-221.
- [9] 邵龙义,杨书申,李卫军,等.大气颗粒物单颗粒分析方法的应现状与展望 [J]. 古地学报,2005,7(4):535-548.
- [10] 吕森林,邵龙义,Jones T P. 北京城区可吸入颗粒物的矿物学研究 [J]. 中国环境科学,2005,25(2):129-132.
- [11] 饶晓琴.北方风沙肆虐南方雾雨连绵 [J]. 气象,2004,30(5):58-61.
- [12] 叶殿秀.降水偏少部分地区有早情北方沙尘天气过程频繁 [J]. 气象,2004,30(6):62-63.
- [13] 宗志平.全国大部降水偏少北方沙尘天气频繁 [J]. 气象,2004,30(6):58-61.
- [14] Okada K, Qin Y, Kai K. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China [J]. Atmospheric Research, 2005, 73(1/2):45-67.
- [15] Okada K, Kai K. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan desert, China [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(40): 6927-6935.
- [16] Trochke D, Iwasaka Y, Matsuki A, et al. Mineral aerosol particles collected in Dunhuang, China, and their comparison with chemically modified particles collected over Japan [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2003, 108(D23): 8642-8653.
- [17] Hanisch F, Crowley J N. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al₂O₃, CaCO₃, and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study [J]. Journal of Physical Chemistry (A), 2001,105(13):3096-3106.

作者简介: 李卫军(1980-),男,山西长治人,中国矿业大学(北京)博士研究生,研究方向为气溶胶化学.发表论文 10 余篇。