

目 录

目 录..... I

摘 要..... 1

Abstract..... 3

第一章 绪论..... 5

 1.1 生物可利用铁的研究现状及影响..... 5

 1.2 大气沉降作用提供的铁通量及来源..... 5

 1.3 气溶胶传输过程对铁形态的影响..... 7

 1.4 影响铁溶解的常见因素..... 8

 1.5 本论文的研究目的..... 9

第二章 实验部分..... 10

 2.1 实验设备、仪器与试剂..... 10

 2.1.1 主要仪器与材料..... 10

 2.1.2 主要试剂及溶液配制..... 10

 2.1.3 样品采集..... 12

 2.2 实验方法..... 12

 2.2.1 溶解实验..... 12

 2.2.2 紫外分光光度计测定..... 13

 2.2.3 穆斯堡尔谱分析技术..... 13

 2.2.4 离子色谱仪(IC)测定..... 15

 2.2.5 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)..... 15

 2.2.6 透射电子显微镜(TEM)..... 16

 2.2.7 有机碳和元素碳分析..... 16

第三章 典型燃烧源气溶胶铁的形态、铁可溶性及关系规律..... 18

 3.1 引言..... 18

 3.2 实验结果与讨论..... 19

 3.2.1 各种人为源铁的溶解..... 19

 3.2.2 穆斯堡尔谱结果分析..... 22

 3.2.3 电镜结果分析..... 28

 3.2.4 铁溶解-形态规律分析..... 32

 3.3 结论..... 33

第四章 有机键促进下的针铁矿的溶解.....	35
4.1 引言.....	35
4.2 实验结果与讨论.....	37
4.2.1 暗反应条件下铁的溶解.....	37
4.2.2 光反应条件下铁的溶解.....	39
4.2.3 无氧和有氧条件下铁的溶解.....	39
4.3 小结.....	43
第五章 典型沙尘天气气溶胶铁溶解性研究.....	44
5.1 引言.....	44
5.2 实验结果与讨论.....	45
5.2.1 气溶胶中可溶性铁及离子相关性分析.....	45
5.2.2 气溶胶中可溶铁与元素含量的相关分析.....	46
5.2.3 气象及污染因素对可溶性铁的影响.....	48
5.2.4 铁的溶出与污染因素的相关性.....	49
5.2.5 后向轨迹分析铁的来源.....	51
5.3 小结.....	52
结论与展望.....	54
参考文献.....	56
项目资助.....	66
致 谢.....	67

摘 要

浮游生物吸收的可溶性 Fe 被认为是限制海洋浮游植物生产力最为重要的微量元素之一,全球 30 %~50 % “高叶绿素低营养盐”(HNLC) 海域因为“缺 Fe”而导致初级生产力较低。而大气气溶胶中铁的输入是远洋海域中铁的重要来源。气溶胶中铁由于成结构比较稳定,所以在海水中不易析出。然而在大气传输老化过程中,经过复杂的物理化学反应,可以提高矿尘中铁的可溶性。大气颗粒物中铁的溶解机制主要包括酸促进的、有机键控制的和光还原溶解。研究大气传输过程中气溶胶中铁的溶解机制及可溶性,是全球气候变化中重要一环,对研究海洋初级生产力及全球气候变化具有重要意义。

由于沙尘气溶胶铁含量占全球大气铁循环的 95 %,而人为源气溶胶(主要为化石燃料及生物质燃烧排放)铁含量仅占全球大气铁循环的 5 %,所以在研究气溶胶中铁的溶解时对人为源气溶胶中铁的溶解研究比较少,但最近外场观测表明铁的溶出率与黑炭浓度呈正相关,推测人为源气溶胶是某些区域可溶性铁的重要来源。有机酸促进得铁的溶解是大气铁溶解的重要过程之一,所以选用针铁矿作为模型来研究大气中富含的小分子有机酸对铁的可溶性的影响机制。并以上海地区一次沙尘暴为例,研究沙尘暴前后一个月内铁的溶解规律,全面分析影响大气中铁溶解的关键因素及溶解规律。

本论文主要成果如下:

1. 人为燃烧源气溶胶铁形态、铁溶解及关系研究。

人为源铁的溶出率与颗粒物中铁的形态密切相关,即使同为人为源,由于颗粒物本身铁形态不同,铁的溶出率有很大的差异。不论在光照条件还是黑暗条件下,人为源气溶胶中的铁的溶出量大于中国黄土中铁的溶出量。其中油飞灰颗粒物中铁的溶出量最高,其次是生物质燃烧颗粒物,煤飞灰中铁的溶出量最低。电镜和穆斯堡尔谱技术分析得出油飞灰中含有大量的纳米级的 Fe_3O_4 和铁的硫酸盐,而水稻秆燃烧颗粒物中主要是钾富含的无定型铁,颗粒物中的铁较易溶解;煤飞灰中铁的形态和中国黄土类似,主要是铝硅相铁和晶型完好的氧化铁,因而较难溶解。

2. 小分子有机酸对铁氧化物溶解的促进作用。

有机键对针铁矿的溶解有明显的促进的作用。其中促进效果：草酸 > 丙二酸 > 丁二酸 > 甲磺酸。有机酸对铁氧化物溶解的促进作用与有机酸对铁的络合常数正相关。有机酸-COOH 首先与颗粒物表面 Fe(III) 络合，在有机键作用下，Fe(III)-O 键变弱，最后以 Fe(III) 溶出。光照条件下铁的溶出量提高且溶出的铁中 90% 以上以 Fe(II) 形态存在。进行有氧/无氧对比实验，在无氧条件下更有利于铁的溶出，主要是由于溶液中 O₂ 的存在，加速了颗粒物表面 Fe(II) 的氧化，从而抑制了溶解；分析单一因素的促进效果时，对铁的溶出的促进作用：草酸 > 光照 > 无氧条件。

3. 沙尘暴期间，大气中颗粒物中总铁含量增加，但在沙尘暴期间铁的溶出量少于正常天气；铁的溶出量与酸性气体 SO₂ 和 NO_x 浓度成正相关，相关系数分别为 0.60、0.55；沙尘暴期间，受高浓度矿物、强劲风速影响，SO₂、NO_x、CO 等污染物被稀释，浓度降低。由于酸性气体/总铁浓度比降低，可以推测颗粒物表面 pH 提高，所以抑制了沙尘暴期间铁的溶出率。此外，矿尘中铁的形态主要是难溶解的硅铝形式化，而非沙尘天气铁主要来源与人为源，颗粒物中铁的形式较易溶解。结构及表面的化学成分相关。

关键词：铁的溶解；铁形态；有机配体；沙尘暴

Abstract

Bioavailable iron is one of the most important micronutrient for phytoplankton blooms, it has been suggested that 30 % ~50 % of the oceans are comprised of high-nutrient low-chlorophyll (HNLC) regions where phytoplankton primary productivity is limited by the amount of bioavailable iron. Atmospheric dust deposition is a major external iron source for remote surface ocean waters, while it has a low solubility due to its stable chemical bonds in sea water. Anthropogenic source aerosol can not only provide the higher soluble iron, but also supply a variety of acid precursors such as SO_2 , NO_x and organic substances, which react with the mineral dust aerosol and change iron structure in particulate matter, thus increases the rate of dissolution of iron, so reduce the amount of CO_2 in the atmosphere, so it indirectly controls the global climate change, hinder the "greenhouse effect". It follows that study mechanism of atmospheric iron dissolution has a vital significance for CO_2 air-sea exchange and the global cycle.

For a long time, little attention having been focused on anthropogenic sources when study atmospheric iron solubility as a result of iron from mineral aerosols is accounted for 95% of the global atmospheric circulation of iron while iron from anthropogenic source (mainly for fossil fuels and biomass burning emissions) accounts for only 5% of global atmospheric circulation of iron. But recently, the study found that the dissolution rate of iron with black carbon concentrations were positively correlated, so conjecture about anthropogenic source aerosols containing a large number of soluble iron, so we choose the dust containing iron (this experiment selects the goethite) to observe the role of organic matter playing on the dissolution of iron. Finally, a dust storm, for instance, study the rule of iron solubility from April 16, 2011 to May 15, 2011 (containing a dust storm), and analyzes various factors affecting iron dissolution.

The Major results got from this study are as follows:

1 Iron dissolution rate is related to the source of particulate matter, although both as anthropogenic sources, due to the amount of iron particles, chemical bonds, particle size are different, the iron dissolution rate also has a big difference. Under dark and light conditions, the combustion source particles dissolved faster and to a greater extent relative to CL. Oil fly ash (FA) yielded the highest soluble iron as compared to the other samples, followed by biomass combustion particles (BP). Corn, Coal fly ash (Coal FA) has the lowest dissolubility of iron. Mossbauer measurements and TEM analysis revealed that Fe in oil FA was commonly presented as nanosized Fe_3O_4 aggregates and Fe/S-rich particles. Highly labile source of Fe in corn BP could be originated from amorphous Fe form mixed internally with K-rich particles. However, Fe in coal FA was dominated by the more insoluble forms of both Fe-bearing alumino-silicate glass and Fe oxides.

2. Organic acids have a positive impact on iron solubility of goethite. The results are as follows: oxalic acid > malonic > succinic acid > mesylate; there are the higher solubility of iron under light conditions, and the Fe (II) accounts for more than 90% in content dissolution of iron. Compared with oxygen existing, under anaerobic conditions it is more conducive to the dissolution of iron; By analyzing single factor of promoting effect of iron solubility, the dissolution of iron in promoting effect: some of the organic ligand > illumination > anaerobic condition.

3. During dust storms, there will be rich iron in plenty of dust particles, but during the sandstorm, iron solubility are very low; And the quantity of iron dissolution are positively related with (SO_2 and NO_x), and CO concentration, the correlation coefficients were 0.60, 0.55; During the sandstorm, affected by the strong wind speed and relative humidity, SO_2 , NO_x , CO and other pollutants had been diluted, and had a low concentration. So the dissolution of iron not only be affected by their chemical bonds, but also be influenced by external chemical substance.

Key words: Bioavailable iron; Morphology of iron; Organic ligands; Dust storms

第一章 绪论

1.1 生物可利用铁的研究现状及影响

地球上特定的海域含有很高的磷酸盐和硝酸盐等丰富的营养物,但这些营养由于缺乏某种元素而不能被浮游植物充分的吸收,这些海域被称为 HNLC (High Nutrient, Low Chlorophyll, 高营养盐低叶绿素) 海域^[1]。铁是生命体生长所必需的微量营养元素,海洋中的铁在浮游植物对氮的吸收、固氮菌对 N_2 的固定、叶绿素的合成、光合作用电子的传输等生命过程中发挥着非常重要的作用^[2-3]。大约 30 % 的海域是由于缺乏可溶性铁元素而影响了海洋的初级生产力,即“铁限制假说”。生态尺度的外场实验证实海洋初级生产力与铁具有显著相关性,为“铁限制假说”提供了有力依据^[4-5]。海水中的铁的存在状态可以分为四种,传统意义上区别溶解态铁与颗粒态铁是用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜,不能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的为颗粒态的铁,包括无机矿物、大颗粒的氢氧化铁、活体或者死亡浮游动植物及其碎屑中所含的铁,能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的被定义为溶解性的铁,包括 Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, 胶体态氢氧化铁,以及可溶性胶态有机络合态铁等。大气化学界规定,含铁颗粒物粒径小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的为可溶性的铁,在 $0.2\ \mu\text{m}\sim 0.45\ \mu\text{m}$ 之间的为胶体态铁^[6-7]。一般来说,大部分的浮游植物不能吸收利用颗粒态和胶体态的铁,所以只有提高海洋中可溶性铁的浓度,即铁的可溶性,才可以真正增加海洋表面铁营养盐浓度,打破特定海域铁限制因素,促进浮游植物大量繁殖,提高海洋 CO_2 “生物泵”效率,进而有效降低大气 CO_2 浓度,抑制温室效应^[8-9]。

1.2 大气沉降作用提供的铁通量及来源

海水中铁的来源主要有外部铁的输入和海水中铁的循环利用,包括:大气气溶胶干湿沉降所携带的铁,垂直混合和上升流输入的铁,河流和底层沉积物输入的铁和表层水中生物细胞铁的循环利用的铁。在开阔的远海地区,大气气溶胶的干湿沉降提供了海洋浮游植物生长所需要的大部分铁^[10]。例如,靠近北冰洋的太

平洋海域上空有一股来自于中国的气溶胶气流；有人计算在这部分海域中，大气降尘输入铁的量占铁的总外部来源的 $(84\sim93) \times 10^{-2}$ ^[11]。此外，在副热带海域，大气降尘仍是铁的主要外部来源，因此这部分海域海水分层现象严重，从而阻碍了海水的垂直混合。大气气溶胶沉降输入的铁对维持上层海洋的生产力十分重要，而且也会改变CO₂和其他辐射活性气体的气-海交换通量。海洋环境保护科学专家组(GESAMP)在20世纪90年代初的估计表明，在全球海洋尺度上，通过大气向海洋的输送的铁的含量比河流的贡献更大，特别是在全球河流筑坝使载运的物质被大量截留和排海污水被有效处理之后，通过大气沉降向海洋的物质输入及造成生态系统响应与反馈就更为重要^[12]。因此，大气对海洋物质沉降的研究已成为海洋科学和大气科学交叉研究的热点问题。大气对海洋物质输入的研究是国际地圈生物圈计划(IGBP)核心计划中，上层海洋-低层大气研究(SOLAS)的主要研究内容之一，IGAC和JGOFS于1992年联合召开了“生物地球化学的海-气传输(BOAT, Biogeochemical Ocean-Atmosphere Transfers)”学术研讨会，讨论了大气对海洋的CO₂、氮、铁等物质的输入^[13]。我国在国家自然科学基金委员会的资助下，就大气氮、铁和气溶胶等物质对海洋的输入进行了一些观测和数值模拟研究，也初步探讨了这些入海物质对海洋生态系统的可能影响。

大气气溶胶沉降物是一个混合物，沙尘气溶胶铁含量占全球大气铁循环的95%，是浮游生物铁营养盐的主要提供者；而人为源气溶胶（主要为化石燃料及生物质燃烧排放）铁含量仅占全球大气铁循环的5%，通过大气沉降传输到海洋表面的铁营养盐十分有限，一直是大气科学界占主流的学术观点^[12]。但是Chuang等认为人为源气溶胶中的铁的溶解度远远大于矿尘气溶胶中铁的溶解度，在某些人类工农业活动密集的区域，人为源气溶胶可能更重要^[14]。随后，Luo等进行的模式计算结果表明，尽管人为源气溶胶（主要为化石燃料及生物质燃烧排放）铁含量仅占全球大气铁循环的5%，但它能提供的可溶性铁超过50%，与Chang观测数据具有很好的匹配度^[15]。最近，Mahowald等指出，人类生产活动不仅通过改变地表植被、排放酸性气体等行为影响沙尘气溶胶中铁的生物可利用量，也可通过燃烧污染源直接向海洋输入生物可利用性铁，从而对大气-海洋之间的耦合作用产生双重影响。所以沙尘气溶胶和人为源气溶胶对于海洋中可溶性铁的输入量都是不容忽视的^[16]。

1.3 气溶胶传输过程对铁形态的影响

不管是来自于自然界还是来自人类活动的气溶胶,他们进入大气后,会在大气中经过几天至几周的熟化和传输过程。大气传输过程会影响气溶胶颗粒的矿尘组成,以及物理化学特性。首先在传输过程中,一些大颗粒物的重力沉降作用会引起细颗粒物的富集,由于比表面积的增大,含铁颗粒物中铁的溶解度也会增大,所以远距离传输会增加铁的溶解度^[17]。当这些沙尘颗粒在大气中传输,其表面将积聚越来越多的氧化产物比如硫酸盐、硝酸盐或海盐而形成混合气溶胶颗粒^[18]。由于此类亲水性物质的附着,沙尘颗粒吸收环境中的水分而发生潮解,颗粒物表面形成一层液膜,最终成为一系列液相反应的载体和宿主,在此期间,随着温度、光照等条件的变化,载体周围的液体会不断的进行冷凝和蒸发,颗粒物周围的液相浓度也会跟着发生变化,从而导致含铁颗粒物液相的pH和离子强度发生变化,这些变化不仅能直接通过酸溶解过程影响颗粒物中铁的浓度,还能通过成云过程改变矿尘的组成,所以即使气溶胶颗粒最终pH值成中性,铁的反应活性和生物可利用性也会大大提高^[19]。另外,颗粒物在大气迁移过程中,吸收SO₂、NO_x等酸性气体,使其具有酸化的趋势,pH值的降低,离子强度的增高,会直接影响颗粒物中矿尘的成键结构,从而会改变气溶胶中铁的化学活性。有机物是大气气溶胶的重要组成成分,一般估计,气溶胶颗粒物中有20~50%是有机成分^[20-21],热带森林地区更高,可达90%以上^[22-23],有机酸是大气气溶胶中有机物的重要组成部分,尤其是二元羧酸由于其蒸汽压较低,极易富集在气溶胶颗粒物上,它们不仅会和碱性物质反应生成盐促进成云过程,还会降低气溶胶颗粒物的pH,而且这些小分子有机酸能够在沙尘表面形成铁-有机配位体,这些有机配位体能够有效降低铁溶解需要的活化能,使铁较易溶出^[24]。另外在光的存在条件下,在有机酸和铁形成的铁-有机配位体中,电子会发生转移,Fe(III)变成Fe(II),在此过程中,有机酸不仅是还原剂,它还充当“桥梁”的作用,既为颗粒物上的Fe(III)转移电子,又与新生成的Fe(II)配合,使其从颗粒物表面脱落^[25]。正是有了这一系列的物理化学过程,气溶胶传输的距离越长,气溶胶中活性铁的组分就越高。

1.4 影响铁溶解的常见因素

在真实的大气液相环境中,铁溶解过程非常复杂,通常是几种机制的相互耦合,一般认为,影响铁溶解的主要因素有铁的赋存状态、表面pH值、吸附氧浓度、光强、有机配位体等。土壤学家把矿物中的铁主要归为两大类,即“自由铁”(Free iron)和“结构铁”(Structural iron)。自由铁是指沙尘中铁氧化物相,沙尘气溶胶中自由铁主要由赤铁矿(Hematite)和针铁矿(Goethite)构成^[26]。由于自然界中铁氧化物是长时间在低温条件下,在复杂液相环境中演变形成,晶格中铁原子经常被环境中的铝、镁原子取代,呈不纯态;结构铁是指矿物气溶胶中嵌在铝硅多面体($[\text{AlSiO}_4]^-$ 、 $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$ 、 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ 等)中的铁原子,包括Fe(II)和Fe(III)两种价态^[24]。最近, Journet 把矿物铁的溶解行为与铁在沙尘气溶胶中成键环境相关联。认为铁在矿物中存在四种成键方式,即强的Fe—O键,存在于铁氧化物中、通过共价键嵌于铝硅相晶格中的铁、沙尘粘土部分中取代镁、钾而形成离子键的铁和附着在沙尘表面的无定形铁。前两种形态的铁处于与周围环境较强作用氛围下,因而较难溶解;而后两种形态铁与环境作用较弱,容易溶解^[27]。沙尘气溶胶表面pH值是影响铁溶解最关键的外部因素。矿物铁在中性pH环境中(雨水、雾水和海水),几乎是不溶的(浓度在nM数量级);而在酸性溶液中($\text{pH} < 3$),铁的溶解浓度可以提高几千甚至上万倍,达到 μM 浓度范围;更为重要的是,经酸作用溶出的Fe(II),尽管在传输过程中可能重新氧化为Fe(III)而沉积在沙尘气溶胶表面,然而这部分具有“疏松结构”的无定形铁一旦沉积到海水中,即使在中性环境下也能够溶出,并最终被海洋生物利用^[28]。在pH较低时,沙尘颗粒/水微界面高浓度的 H^+ 作用于晶格中的Fe—O键,使其弱化、脱稳,最终导致铁溶出。在大气环境中,草酸和一些小分子有机酸的含量很高,这些小分子能够与沙尘颗粒物形成铁-有机配位体,这些有机配位体能够有效降低铁溶解需要的活化能,使铁较易溶出^[29]。另外外场监测也发现气溶胶颗粒表面Fe(II)浓度与太阳光光强和辐照时间密切相关^[30]。实验室范围内,铁氧化物的光还原溶解研究已有相当多的报道^[25,31]。普遍认为,氧化铁吸收一个光子产生空穴/电子对(h^+/e^-),一部分光生载流子能够迁移到氧化物表面引发一系列的自由基反应;对于铁氧化物,光生电子是较弱的还原剂,不能与表面

吸附的氧发生反应，但它能把氧化物晶格中的Fe(III)还原成Fe(II)，铁氧键变弱并在溶剂的作用下最终断裂，形成溶解态的Fe(II)^[30]。由于Fe(II)在自然水中快速被O₂和H₂O₂氧化，所以溶液中氧气浓度也会影响铁的溶解。

1.5 本论文的研究目的

根据国内外研究进展，本论文拟对气溶胶中铁的形态、可溶性及其关系展开研究；并以上海地区典型沙尘为例研究铁的可溶性。

具体研究内容为：

(1) 燃烧源气溶胶铁形态、铁可溶性及其关系研究。用ICP-AES测定我国典型燃烧污染源气溶胶的铁总含量，用Mössbauer和电镜分析颗粒物中Fe元素的价态和相态，采用不同条件下的溶解实验模拟研究油灰、生物质燃烧颗粒、煤灰典型燃烧污染源气溶胶铁的溶解行为，并与黄土样品对照，探索典型燃烧污染源气溶胶铁形态-溶解内在关系规律。

(2) 酸性环境下有机键对铁氧化物铁溶解的促进作用。以针铁矿为简单矿尘氧化物模型，用氙灯模拟太阳光，研究大气中富含的草酸、丙二酸、丁二酸、甲磺酸对铁溶解的促进作用。考察太阳光、氧分子在有机键环境中对铁溶解及形态分布(Fe(II)/Fe(III))的影响机制。

(3) 研究上海地区一次典型沙尘暴期间气溶胶铁的溶解过程及识别关键影响因子。运用TEM/SEM，研究沙尘暴期间气溶胶中铁的微观形态及分布规律。结合大气污染数据及气象条件，探索实际大气中沙尘气溶胶中铁微观形态及溶解，为大气模式提供观测数据。

第二章 实验部分

本章概述了论文工作的主要实验方法。主要包括了进行溶解反应的实验仪器, 实验方法, 定性定量分析方法等。其中实验中使用的试剂和固体产物样品通过扫描电镜、ICP-AES、穆斯波尔谱、离子色谱等仪器进行分析, 实验进程中主要采用紫外分光光度计进行定量分析。

2.1 实验设备、仪器与试剂

2.1.1 主要仪器与材料

UV-1100 型紫外可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司

电光分析天平, 上海天平仪器厂

PHS-W 系列微机型 pH/mV 计, 上海里达仪器有限公司

85-2 型数显恒温磁力搅拌器, 上海梅达仪器有限公司

CH 系列数控恒温水槽, 上海申光仪器仪表有限公司

特制恒温水浴反应器 (50 ml), 上海雪域仪器有限公司

5 ml 针筒, 1.5 ml 离心管, 深圳市艾德诺科技有限公司

移液枪 (10-100 μ l 及 100-1000 μ l), 上海雪域仪器有限公司

聚四氟乙烯微孔滤膜, (0.2 μ m) 上海迈隆科技有限公司

氙灯光源系统 (500 W, 波长范围 190-800 nm), 北京畅拓有限公司

超声波清洗器 (昆山市超声波仪器有限公司 KQ-50B)

2.1.2 主要试剂及溶液配制

氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \geq 99.5\%$), 阿拉丁 (aladdin) 试剂公司

氟化铵, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司

氢氧化钠, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司

盐酸, 优级纯(重蒸), 上海国药集团化学试剂有限公司

硫酸, 分析纯, 齐鲁石化公司研究院试剂厂

冰醋酸，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司

醋酸铵，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司

草酸，分析纯，上海精化科技研究所

丙二酸，分析纯，天津市大茂化学仪器供应站

丁二酸，分析纯，天津市远航化学品有限公司

甲磺酸，分析纯，无锡市默克尔精细化学品有限公司

煤飞灰-1#：来源于沈阳热电厂

煤飞灰-2#：来源于济南热电厂

煤飞灰-3#：来源于大连热电厂

生物质飞灰 1#：玉米秸秆的燃烧

生物质飞灰 2#：水稻秸秆的燃烧

中国黄土：中科院黄土与第四纪地址研究所

针铁矿：上海国药集团化学试剂有限公司

邻菲罗啉（5.04 mMol/L）的配制：在电子天平上称取 0.1000 g 邻菲罗啉试剂于洁净的烧杯中，加入去离子水溶解转移至 100 ml 的容量瓶中，定容后转移至试剂瓶，置于冰箱中备用。

盐酸羟胺（1.44 Mol/L）的配制：在电子天平上称取 10.0000 g 盐酸羟胺试剂于洁净的烧杯中，加入去离子水溶解转移至 100 ml 的容量瓶中，定容后转移至试剂瓶，置于冰箱中备用。

醋酸铵缓冲溶液的配制：在电子天平上称取 14.3000 g 醋酸铵试剂于洁净的烧杯中，用移液管准确移取 8.57 ml 去离子水，搅拌，并用移液管取 40 ml 冰醋酸于烧杯中，搅拌，完全溶解后转移至试剂瓶，置于冰箱中备用。

氟化铵（0.432 Mol/L）的配制：在电子天平上称取 0.8000 g 氟化铵试剂于洁净的烧杯中，加入去离子水溶解转移至 50 ml 的容量瓶中，定容后转移至试剂瓶，置于冰箱中备用。

标准溶液母液的配制：在电子天平上称取 0.0792 g 氯化亚铁标准试剂于洁净的烧杯中，加入去离子水溶解转移至 50 ml 的容量瓶中，定容后转移至试剂瓶，置于冰箱中备用。

2.1.3 样品采集

气溶胶样品采集

样品采样地点在嘉定区中国科学院上海应用物理研究所（东经 121.285 度，北纬 31.406 度），102 号楼楼顶，离地高度约 18 米。周围主要是居民区，距徐行镇 1.38 km，嘉定 4 km，罗店 5.4 km，太仓 16 km，宝山 18 km，市区（人民广场）28 km。采用的是中流量采样器，流速为 80 L/min，PM10/PM2.5 粒径切割器，采集 PM2.5 的样品。经比较分析后使用的采样滤膜是石英膜和聚碳酸酯微孔膜，在采样前后，采样膜都要在恒温恒湿室（温度 20 ± 0.1 °C，湿度 40 ± 2 %）中恒温恒湿 24 h 后称重，称量后的膜放在硫酸纸中置于洁净的乙烯封口袋中，最后放在冰箱中保存待测。为了减小实验误差，每次采样都要恒温恒湿 10 张相应的空白膜。

固体粉末样品采集

在综合分析自然环境特征及中国主要污染物分布特点的基础上，固体样品选用煤（褐煤、烟煤和无烟煤）、油（轻油和重油）及典型生物质源（水稻和玉米秸秆）排放颗粒物及中国黄土样品及针铁矿作为主要研究对象。部分样品如图 2-1 所示。

2.2 实验方法

2.2.1 溶解实验

实验采用三个平行反应器同时进行铁溶解反应，反应器的容积为 50 ml，反应时间视反应条件不同而改变。使用恒温数控水槽循环冷凝装置控制反应温度在 25 °C，反应在磁力搅拌器上进行，保证反应液和颗粒物充分接触。反应过程中过一定时间用 3 ml 的针筒通过 30 cm 长的特氟龙导管，抽取稍微大于 1 ml 的反应液，用 0.2 μm 的聚四氟乙烯滤膜过滤入 1.5 ml 的离心管中，并立即用 30 μl 的浓盐酸酸化，抑制 Fe(II) 氧化为 Fe(III) 或水解为氢氧化物。采用邻菲罗啉分光光度法可以同时测定 Fe(II) 和总铁。测定总铁时，先加入 30 μl 还原剂（1.44 mol/L 盐酸羟胺），将 Fe(III) 还原为 Fe(II)。测定 Fe(II) 时，由于 Fe(III) 也能与邻菲罗啉络合为有颜色的物质而影响 Fe(II) 的测定，所以需要先加入 50 μl

的 0.432 mol/L 的氟化铵（F⁻优先与铁络合）来减小测定误差。在加入盐酸羟胺或氟化铵后，震荡静置 5 min，加入醋酸/醋酸铵缓冲溶液，静置 20 min 后待测。

2.2.2 紫外分光光度计测定

紫外分光光度计的基本原理是建立在光与物质相互作用的基础上，当光子和某一溶液中吸收辐射的物质分子相碰撞时，就发生吸收，测量其吸光度值的大小可反映某种物质存在的量的多少。光的吸收程度与浓度有一定的比例关系，这就是著名的比直定律。该定律成立的必要条件是单色光(单一波长光)照射样品。为了使该定律具有良好的线性,对测量浓度有一定的范围要求。也就是吸光度值控制。在 0.2~0.7 之间，并且要求单色光垂直照射样品，试样要均匀。标准曲线如图 2-2 所示。

2.2.3 穆斯堡尔谱分析技术

穆斯堡尔谱测量是在中科院上海物理应用研究所进行。实验采用恒加速透射法进行，放射源采用 25 mCi 的 ⁵⁷Co（Pd），使用 NaI（Tl）闪烁晶体探测器。

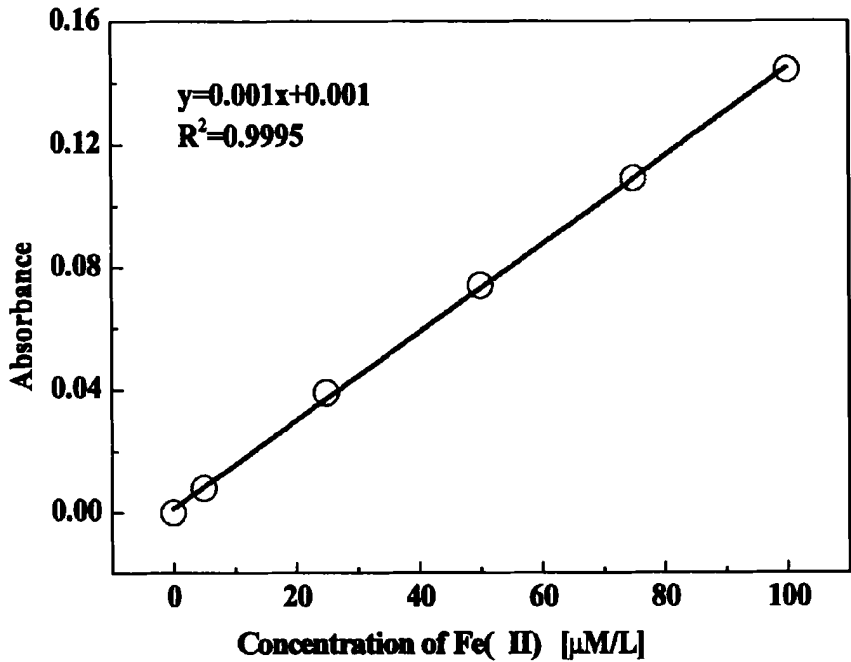


图 2-2 紫外分光光度及标准溶液曲线

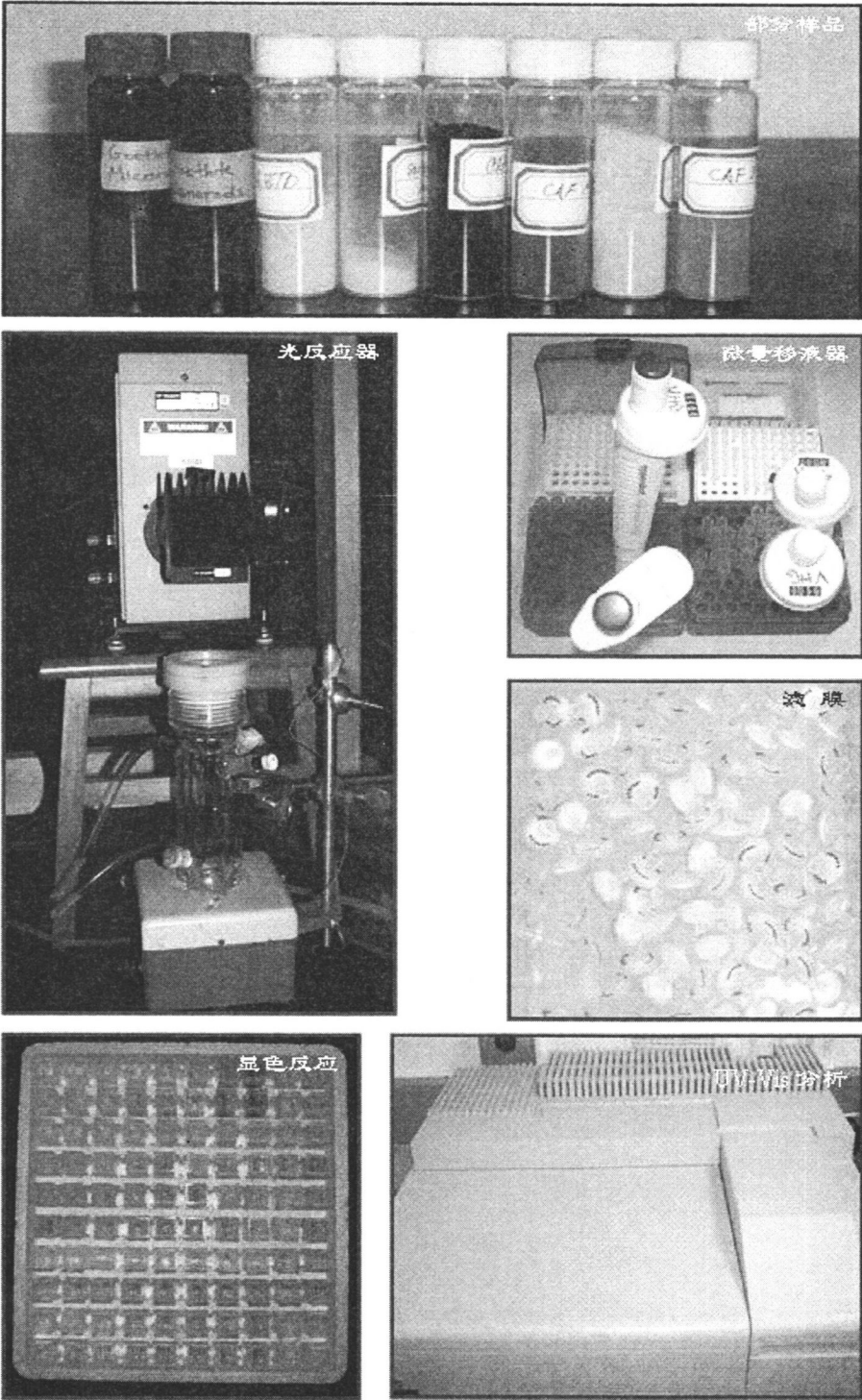


图 2-1 铁溶解实验的主要器材及部分样品

实验分别在室温及 15 K 下进行, 每个样品的测量周期为 24-48 h。同质异能移相对金属 α -Fe。

2.2.4 离子色谱仪(IC)测定

样品处理方法:用 17.1 mm 的打孔器在实际样品和空白膜上打取 10 个小滤膜, 加入 15 ml 高纯水, (电阻系数:18 M Ω ·cm⁻¹), 超声 30 min, 用 0.45 μ m 微孔滤膜过滤, 用聚丙烯无菌注射器加入色谱系统。测定水溶性离子是采用 Diollex 公司 DX500 型离子色谱仪来完成。该色谱仪主要有阴离子/阳离子分离柱 (AS11/CS12A), 阴离子/阳离子保护柱 (AG11/AG12A), 自身再生抑制器 (ASRS-ULTRA)、电导检测器(DionexIonpacED50)和梯度泵 (DionexIonpacGP50), 分析阴离子和阳离子的淋洗液分别为弱碱 (76.2 mMNaOH+H₂O)和弱酸(20 mM MSA), 主要的检测离子有 5 种阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、F⁻、)和 5 种阳离子(NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺), 相对标准偏差均低于 5%, 检测限达 10 μ g·mL⁻¹, 回收率 80 %-120 %, 如表 2-1 所示。

2.2.5 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)

用 17.1 mm 的打孔器在实际样品和空白膜上打取 10 个小滤膜置入聚四氟乙烯高压釜内, 然后分别加入 3 ml 浓 HNO₃, 1 ml 浓 HClO₄, 1 ml 浓 HF, 并于 170 °C 加热 4 小时, 冷却后在电炉上烘烤近干, 加入 1 ml 浓 HNO₃ 定容至 10 ml 待测。另取相同量的空白滤膜, 进行与样品完全相同的处理, 待测。本实验所使用的药品均为优级纯, 水为二次蒸馏去离子水。所有样品处理工作都在洁净度 Class-100 的洁净实验台中进行, 尽量避免可能的人为污染。处理后的样品用法国 JOBINYVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-AES, 仪器参数详见表 2-2)。分析其中的 20 种元素(As, Fe, Mn, Mg, Ti, Se, Na, Sr, Ca, Co, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, V, As, Se, K, Al)。标准添加法所测试的所有元素的回收率均位于 95 %和 105 %之间。重复性实验表明元素的相对标准偏差均小于 2 %, 如表 2-2 所示。

2.2.6 透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜(TEM)具有高分辨率、高放大倍数的特点,而且通过 TEM 分析可以同时得到显微像和选区电子衍射图(SAED),即得到样品的形貌和晶体结构信息。如果透射电子显微镜附带有能谱仪(EDX),还可以对样品进行化学成分分析。本实验将采集有细颗粒物样品的涂有 Formvar 膜的铜网,放入 JEOL-2100F 透射电镜(附有 PV9000 能谱仪)上进行分析,加速电压为 200 kV。由于颗粒物本身不导电,在分析之前需要真空镀膜,以增加样品的导电性和二次电子产额,提高电子显微图像的质量。

2.2.7 有机碳和元素碳分析

本研究中使用的 EC/OC 分析仪是由 Sunset 实验室生产的热-光法气溶胶碳分析仪(Thermal/Optical OCEC Analyzer),首先,在纯氢气条件下,分四步将样品逐渐加热到 900℃,样品中的有机碳将首先全部蒸发或裂解,脱离滤膜进入氧化炉(MnO_2 , 850℃),有机物中的碳元素在此被氧化为 CO_2 ;生成的 CO_2 再经还原生成 CH_4 ;最后通过火焰离子检测器(FID)检测生成的 CH_4 来计算碳含量。然后,将样品冷却,通入含有 2%氧气的氢氧混合气体,再次分五步逐渐将样品加热到 91℃,此时样品中全部含碳物质会被氧化为 CO_2 ,经过还原生成 CH_4 ,再通过火焰离子检测器(FID)检测生成的 CH_4 。这样计算出的碳为原有的元素碳(EC)和有机碳(OC)热解生成的元素碳。由于 OC 不具有或只有微弱的吸光性,EC 具有较强的吸光性,所以通过红色激光(He-Ne, 633 nm)发射和接受器记录样品在热演化过程中的变化。一般情况下,在纯氢加热条件下,样品的黑度会因有机物热解生成元素碳而增加;而在氢/氧条件下,随着 EC 氧化减少,样品的黑度会逐渐减少。当样品的黑度在热演化过程中回到初始值时,可以认为在此之前的碳为原始的 OC,而此后的为原始的 EC,从而准确划分 EC 和 OC。每日样品分析前首先运行 CLEANOVEN 程序,清除仪器中可能存在的干扰物。然后在干净的空白石英纤维滤膜上用微量进样针加入浓度为 8.525 g/L 的标准蔗糖溶液 10 μl ,标准样品的回收率为 98~102%。每日随机选取部分样品,进行平行样分析,相对标准偏差分别为: $\text{EC}=1.19 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $\text{OC}=4.69 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $\text{TC}=5.24 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 。对所有采样

表 2-1 离子的相对偏差(RSD%)和回收率

离子	RSD%(n=3)	回收率	离子	RSD%(n=3)	回收率
F ⁻	2.41	110	Na ⁺	1.59	95
Cl ⁻	1.60	104	Ca ²⁺	0.72	99
NO ₂ ⁻	1.03	101	Mg ²⁺	2.89	93
NO ₃ ⁻	1.82	102	NH ₄ ⁺	1.64	102
SO ₄ ²⁻	1.10	98	-	-	-

表 2-2 ICP-AES 工作参数

发射功率	1000w	反射功率	<10
等离子气	12L/min	辅助气	0
护套气	0.2L/min	提升量	1mL/min
雾化器载气流量	0.85L/min	雾化器载气压力	298KPa
观测高度：线圈上方	12mm		

表 2-3 元素的相对偏差(RSD%)和回收率

元素	RSD%(n=3)	回收率	元素	RSD%(n=3)	回收率
As	2.49	96	Se	3.64	106
Cr	1.41	101	Mn	1.72	88
P	1.95	104	Zn	3.69	99
Sr	6.77	105	Pb	2.24	93
Ni	2.31	92	Co	3.36	102
Cd	3.16	104	Fe	2.62	98
Mg	1.64	95	V	3.82	102
Ca	2.15	103	Cu	3.14	97
Ti	86	1.45	Al	1.96	106
Na	2.11	95	K	2.04	102

点的野外采样空白进行分析。以野外采样空白值的三倍作为检测 (LOD)。EC 和 OC 的检测限分别为：0 和 $0.66 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 。

第三章 典型燃烧源气溶胶铁的形态、铁可溶性及关系规律

3.1 引言

铁作为重要的微量元素,参与许多生物化学过程,是海洋浮游植物不可或缺的微量元素之一。尤其是在一些高营养盐-低叶绿素海域(HNLC),它不仅会影响到海洋初级生产力,也会影响海洋中氮磷元素和硫元素的循环^[31-37]。一般认为,只有水溶性铁才能被浮游生物直接利用。因而,确定气溶胶中水溶性铁的海洋输入通量是理解大气-海洋耦合作用的关键^[12]。通过干湿沉降输入海洋表面的气溶胶的来源有两个:一是风吹起土壤沙漠中的颗粒物所形成的沙尘气溶胶,其含铁量占全球大气铁循环的95%,二是人为源气溶胶(主要为化石燃料及生物质燃烧排放,其含铁量仅占全球大气铁循环的5%。在过去很长一段时间内,通过大气沉降输入海洋表面的铁中,人为源气溶胶中铁是可以忽略不计的^[16]。但是Chuang等在东亚实施大型观测项目(ACE-Asia field project)时发现,水溶性铁与黑碳浓度呈正相关($R^2 = 0.7$),他们推测该区域生物可利用铁主要来自燃烧源污染排放^[14]。Guieu et al.指出,和撒哈拉沙尘输入地中海的铁相比,生物质燃烧所输入的铁占有很重的比例^[38]。另外Sedwick等分析了2004年春季北大西洋马尾藻海域的观测数据,发现水溶性铁含量与气溶胶来源关系密切。当铁含量较高的撒哈拉沙漠气团经过该海域时,水溶性铁浓度较低;而当铁含量较低的北美大陆工业源气团占据优势时,水溶性铁显著提高^[39]。随后,Luo等第一次模拟了人为燃烧污染源气溶胶中铁的传输、分布和海洋沉降情况。结果表明,当以燃烧源为水溶性铁浓度的函数时,模式计算结果与Chang观测数据具有很好的匹配度,随后,他们把观测点扩展到北大西洋的特纳利夫岛(Tenerife)、巴巴多斯岛(Barbados)、百慕大群岛(Bermuda)和爱尔兰岛(Ireland)。发现上述区域燃烧源气溶胶对水溶性铁的贡献率分别为12%,30%,70%和85%。通过分析气溶胶颗粒中V/Al和Ni/Al元素比例,他们进一步推测该海域水溶性铁主要来自

电厂、加热锅炉、机动船等工业活动的重油燃烧^[15]。马尾藻海的观测数据表明,来自北非撒哈拉气团总铁含量为 $27.8 \text{ nmol Fe m}^{-3}$, 水溶性铁占 0.44 %; 来自北美大陆的气团总铁含量仅为 $0.5 \text{ nmol Fe m}^{-3}$, 然而水溶性铁高达 19 %^[27]。所以即使同为燃烧源气溶胶, 不同的排放颗粒物中铁的结晶形态也不相同, 所以系统地研究化石燃料及生物质燃烧源气溶胶的铁形态, 深入探讨燃烧污染源气溶胶铁溶解机制, 为模式计算提供充足可信的数据迫在眉睫。

随着我国经济的快速发展, 各种污染物排放量也迅速增长。目前, 伴随着机动车保有量的迅速增加, 我国大气污染已由煤烟型转向煤烟加机动车燃油废气型混合污染。这些工业污染物伴随着来自广大农村地区的生物质源排放, 在高空西风气流的裹挟下, 能被输送沉降到几千公里以外的北太平洋 (典型的 HNLC 海域), 将对东亚及北太平洋的海洋大气体系产生重大影响^[40]。研究表明, 尽管人为燃烧源气溶胶铁含量仅占全球大气铁循环的 5 %。然而, 东亚大陆 (主要是中国) 人为源污染排放对该区域大气总铁含量贡献率高达 30 %^[15]。政府间气候变化委员会 (IPCC) 报告指出: 在未来数百年内, 沙尘气溶胶大气通量将进一步减少, 全球尤其是东亚地区人为燃烧源气溶胶排放将进一步增强^[16]。所以系统的研究我国各种燃烧源中铁的溶解规律及其形态分布规律具有重要的现实意义。

所以, 在本章中, 选择煤飞灰 (Coal FA), 重油飞灰 (Oil FA), 玉米秸秆燃烧灰 (Corn FA) 和水稻秸秆燃烧灰 (Straw FA) 作为各种燃烧源颗粒物的典型代表。在一些极端大气环境中, 气溶胶颗粒物表面液相 pH 能达到 2 甚至更低, 所以选择在酸性环境下进行溶解实验。用穆斯堡尔谱仪结合单颗粒电镜分析技术表征这些样品的微观结构特征, 观察分析这些颗粒物在酸性条件下的溶解行为, 探索其溶解行为与微观形态的内在规律。在实验过程中, 选择中国黄土 (CL) 作对比, 来充分理解各燃烧源气溶胶中的铁与矿尘气溶胶中铁的溶解行为差异及形态分布差异, 为模式计算提供更多的依据。

3.2 实验结果与讨论

3.2.1 各种人为源铁的溶解

图 3-1 是各种人为源颗粒物及中国黄土在酸性条件下总铁和 Fe (II) 随时间

(12h)的变化曲线。溶解实验结果表明,即使同为人为源,燃烧产物的来源不同,样品颗粒物中铁的溶解度也会有很大的差异。不论是光照还是黑暗条件下,与中国黄土相比,人为源颗粒物中铁的溶解速率都相对快很多。在所有的颗粒物中,重油飞灰的溶解度最高,相同时间内其溶解度比相同条件下中国黄土中铁的溶解度高出2个数量级。在 $\text{pH}=2$ 的反应溶液中,12h后重油飞灰溶出的总铁为 63.8 mg/g , Fe(II) 为 19.7 mg/g ,而中国黄土中铁的总溶出量和 Fe(II) 的溶出量只有 0.9 mg/g 和 0.3 mg/g 。另外重油飞灰的初始溶解速率很快,在5min内总铁的溶出量达到 54.4 mg/g ,在急剧增长之后,铁的溶出速率呈现一个相对平稳的增长趋势,这种溶解动力学特征表明重油飞灰中含有极易溶于水的铁的化学形态。分析比较两种生物质燃烧颗粒物样品发现,玉米秆燃烧颗粒物的溶解度大于水稻秆燃烧颗粒物的溶解度。12h后,暗反应条件下,玉米秆燃烧颗粒物中铁的总释放量为 3.9 mg/g ,是同等条件下中国黄土的4.3倍。而煤飞灰中,暗反应条件下,煤飞灰1#($\text{Coal FA}^{1\#}$)和煤飞灰2#($\text{Coal FA}^{2\#}$)12h后释放的可溶性铁的含量是中国黄土的3.3和3.1倍,但是煤飞灰3#($\text{Coal FA}^{3\#}$)和水稻秆燃烧颗粒物中铁的溶出总量却很低,这种趋势表明铁的溶解度与燃烧产物中铁的成键结构有很大关系。

在该反应条件中, Fe(II) 的溶解度随时间的变化趋势基本与总溶出铁保持一致。比较特殊的是,在生物质燃烧产生的颗粒物中, Fe(II) 是可溶性铁的主要存在形式,而重油飞灰,煤飞灰和中国黄土中, Fe(III) 在析出的总铁中占有很高的比例,暗反应条件下,12h后玉米秆燃烧颗粒物和水稻秆燃烧颗粒物中 $\text{Fe(II)}/\text{总铁}$ 分别达到95%和81%。然而,在重油飞灰和中国黄土中检测到的 $\text{Fe(II)}/\text{总铁}$ 只有28%和33%,而在煤飞灰中 Fe(II) 占可溶性铁的比例平均为35%,这些充分说明即使同为人为源,它们的微观形态和 Fe(II) 和 Fe(III) 的含量也存在着差异。生物质燃烧颗粒物中含有较高的 Fe(II) ,实验结果和最近几个外场观测实验的结果也是相吻合的。Trapp et al.指出南非排放的生物质燃烧产物中含有大量的可溶性铁,其中 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 占有很高的比例^[41]。运用单颗粒分析技术,Takahama et al.指出在大气环境中,生物质燃烧排放的产物中因为有大量有机物的存在,阻止了 Fe(II) 的再次氧化^[42]。基本上,光照条件下铁的溶解度都会比相应条件下暗反应的溶解度高一些。光照条件下,重油飞灰中铁的溶出率最高,

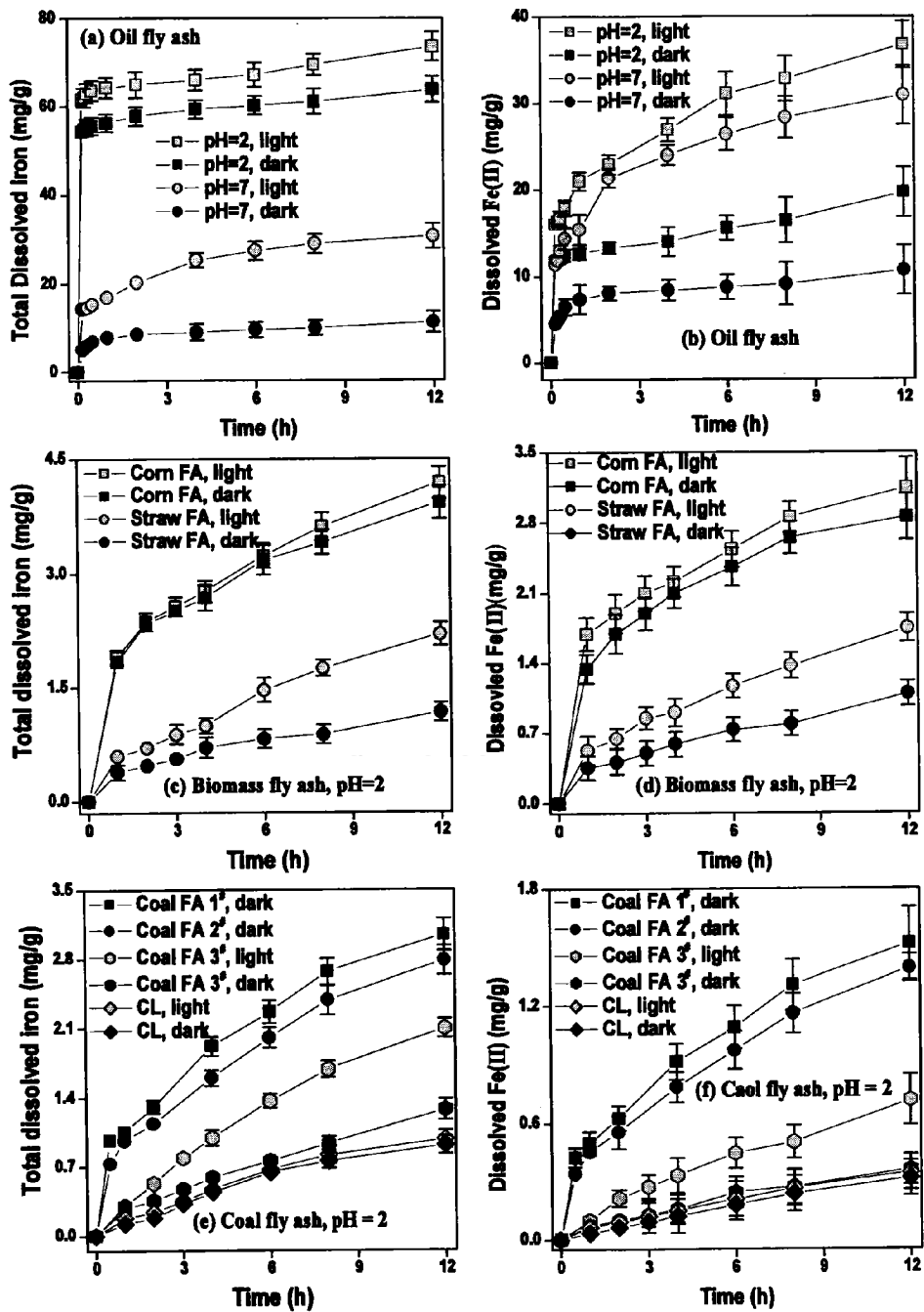


图 3-1 几种不同人为源颗粒物的铁的溶解度随时间的变化曲线

pH=2, 12 h 后, 铁的溶出总量比暗反应条件下增加 15 %。而且光照的存在也会使 Fe(II) 的溶出量增加, 这种促进效果最明显的就是重油飞灰, 光反应条件下的 Fe(II) 比暗反应条件下的 Fe(II) 增加 87 %。对于水稻秆燃烧颗粒物和煤飞灰 3#(Coal FA^{3#}) 中, 光的促进效果也非常明显, 而中国黄土中, 光的存在与否, 对于铁的溶出量来说没有明显差异。

中性条件下 (pH = 7), 重油颗粒物中, 12 h 后, 铁的溶解度达到 11.3 mg/g, 而光照条件下, 铁的总溶出量是暗反应下的 1.7 倍, 而 pH = 2 时铁的溶出总量是 pH = 7 时的 5.6 倍, 由此看来在重油飞灰中酸性条件对铁的总溶出量的促进效果比光照条件要好一些, 而光照条件对 Fe(II) 的溶出量的促进效果比酸性条件强一些。

3.2.2 穆斯堡尔谱结果分析

在室温 (RT) 和 15 K 时, 用穆斯堡尔谱来确定每个样品中铁的氧化状态, 如图 3-2 所示, 各样品的最佳拟合穆斯堡尔谱参数如表 3-1 所示。

常温下, 黄土样品的穆斯堡尔谱有两个双线峰和一个磁六线峰, 其中一个双线峰的同质异能移 (IS) 等于 0.38 mm/s, 电四级分裂 (QS) 等于 0.67 mm/s, 这是典型的 Fe (III), 而另一个双线峰 (IS= 1.14 mm/s, QS=2.61 mm/s) 是典型的高自旋 Fe (II), 可能存在于钙铝硅酸盐中, 也可能存在于与水作用的铁的水化物中。六线峰中的穆斯堡尔参数 (常温 IS=0.38 mm/s, QS=-0.21 mm/s, $H_f=51.0$; 15K IS=0.43 mm/s, QS=0.40 mm/s, $H_f=52.3$), 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的参数有较好的匹配, 说明黄土样品中存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在常温时, $H_f=51.0$, 比纯净的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_f=51.8$) 要小一些, 这是由于其它非铁磁性元素如 Al、Mn 等替代其中的铁原子所造成的^[43-46]。在低温时, 一个最明显的特征就是六线峰的强度与中间二线峰的强度比远大于室温时的强度比, 这是因为含铁颗粒物受热振动的影响, 在低温时呈现铁磁性或反铁磁性, 而随着温度的升高, 会转化为超顺磁性, 这也说明在常温的穆斯堡尔谱中存在部分的超细颗粒物, 通过研究顺磁份额随测量温度的变化的规律, 可以估算 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径范围和样品中超细颗粒物的比例^[47]。另外, 在 15 K 时, 除了常温时就存在的六线峰外, 还出现了一个参数 (IS=0.57 mm/s, $H_f=49.8$) 与赤铁矿不同的磁性峰, 这可能是 $\alpha\text{-FeOOH}$, 由于谱本身的复杂性和计数统计上

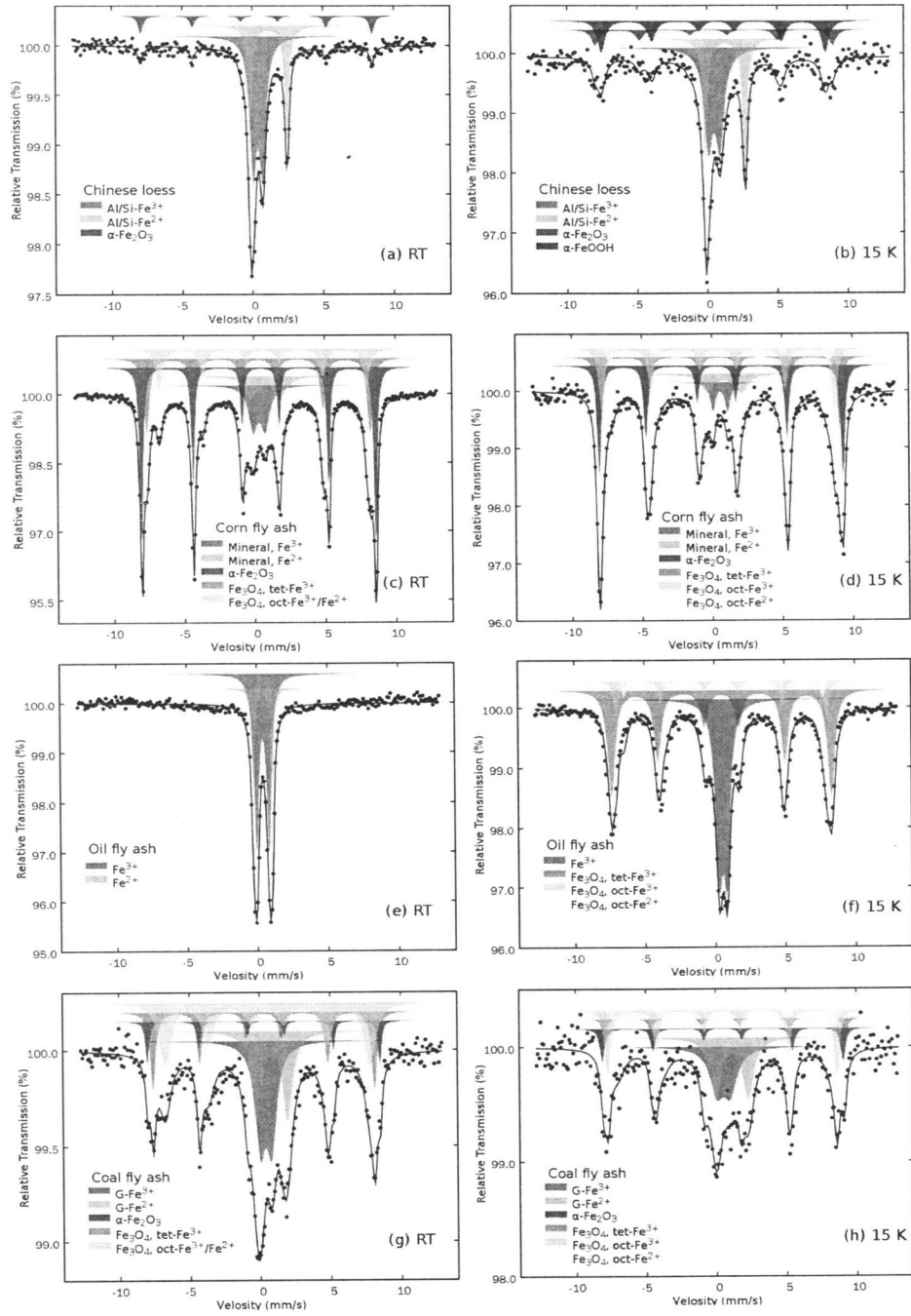


图 3-2 室温(RT)和 15K 下的各样品的穆斯堡尔谱图

的不足, 很难把这两个组分分离出来。15 K 时, 双线峰占整个峰面积的 65 %, 说明中国黄土中铁的存在形态主要是铁原子被部分取代了的铝硅相铁。

玉米秆燃烧颗粒物常温下的穆斯堡尔谱中有 2 个双线峰和 3 个磁六线峰。中间的双线峰的穆斯堡尔谱参数为 $IS = 0.34 \text{ mm/s}$ 和 $QS = 0.86 \text{ mm/s}$, 这是高自旋 $Fe(III)$ 的特征峰, 而另外一个双线峰的穆斯堡尔谱参数 ($IS=0.79 \text{ mm/s}$, $QS = 2.08 \text{ mm/s}$) 都很大, 可推测 Fe 处于高自旋二价铁的化合物中, 可能是钙铁硅酸盐或含水的硫酸亚铁盐颗粒^[48-49]。 $H_F=51.6$ 是典型的 $\alpha-Fe_2O_3$ 的峰, 而另外两个 $H_F=49.3$, $H_F=45.7$ 是 Fe_3O_4 的特征峰^[52]。四氧化三铁存在 A 和 B 位, 即四面体位和八面体位^[51], 在常温下, Fe_3O_4 只有 2 个六线峰, 其中一个四面体配位的由 $Fe(III)$ 占据, 另外一个八面体配位的由 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 共同占据^[50]。当温度降低, 磁铁矿发生 Verway 相变 ($T_v \approx 120 \text{ K}$), 常温下, 八面体位置的 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 离子发生快速的电子-电子交换, 所以只呈现一个六线峰, 而温度降至 Verway 相变温度 ($T_v \approx 120 \text{ K}$) 以下时, 电子-电子弛豫过程变缓, $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 的谱可以区分, 从而使 Fe_3O_4 增加一个六线峰, 所以低温下磁铁矿呈现 3 个独立的六线峰。由峰面积可知, 磁铁矿的 3 个六线峰的峰面积占整个磁性峰面积的 50 %, 所以我们推测在玉米燃烧颗粒物中主要的含铁颗粒物为 Fe_3O_4 , 还有一部分的 $\alpha-Fe_2O_3$ 。在水稻秆燃烧颗粒物中没有检测到铁的信号, 可能是因为水稻秆燃烧颗粒物中铁的含量太低的缘故。

重油飞灰常温谱是由 2 个顺磁双线峰组成; 低温状态下, 谱图中原来的两个顺磁双线峰完全消失, 出现一个新的顺磁双线峰和三个磁性六线峰。这说明重油飞灰中含有大量的超细颗粒物, 因为当一磁性颗粒的尺寸小于磁畴尺寸时, 磁性颗粒受热振动的影响, 它的磁矢量可以从一个易磁化方向翻转到另一个易磁化方向, 从而呈现超顺磁弛豫状态, 它的弛豫时间表示为 $\tau = 1/af \exp(-2KV/kT)$, a 是几何因子, f 是磁化强度在有效磁场中的拉莫进动频率, K 是各向异性常数, V 是颗粒的体积, k 是 Boltzman 常数, T 为温度。当磁矢量方向改变的弛豫时间小于仪器的测量时间时, 只能观察到超顺磁峰。为了观察到磁性峰, 可以降低温度, 使弛豫时间增长, 这样, 即使颗粒物是超细的纳米级颗粒, 依然能观察到它的磁性峰。双线峰的穆斯堡尔谱参数 ($IS=0.56 \text{ mm/s}$, $QS=-0.56 \text{ mm/s}$) 是 Fe^{3+} 的峰, 它可能存在于 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 和 $Fe_3(PO_4)_2$ 中^[43]。之前

表 3-1 各样品穆斯堡尔谱的最佳拟合参数

		RT					15 K				
Fe species		IS (mm /s)	QS (mm /s)	H _F (T)	LW (mm /s)	A (%)	IS (mm /s)	QS (mm /s)	H _F (T)	LW (mm /s)	A (%)
CL	<i>D</i> ₁ Al/Si-Fe ³⁺	0.38	0.67	-	0.58	56	0.49	0.83	-	0.75	37
	<i>D</i> ₂ Al/Si-Fe ²⁺	1.14	2.61	-	0.37	33	1.28	2.83	-	0.42	28
	<i>S</i> ₁ α-Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21	51.0	0.42	11	0.43	0.40	52.8	0.70	10
	<i>S</i> ₂ α-FeOOH						0.57	-0.20	49.8	0.58	24
	<i>D</i> ₁ Mineral- Fe ³⁺	0.34	0.86	-	0.78	12	0.60	1.05	-	0.47	7
Corn FA	<i>D</i> ₂ Mineral- Fe ²⁺	0.79	2.08	-	1.09	8	0.89	2.40	-	1.14	18
	<i>S</i> ₁ α-Fe ₂ O ₃	0.37	-0.16	51.6	0.28	38	0.49	0.34	53.9	0.36	25
	<i>S</i> ₂ Fe ₃ O ₄ , tet-Fe ³⁺	0.29	-	49.3	0.47	26	0.48	-	53.5	0.36	15
	<i>S</i> ₃ Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ³⁺	0.62	-	45.7	0.52	15	0.45	-	51.5	0.48	22
	<i>S</i> ₄ Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ²⁺)						0.54	-	48.3	0.92	13
Oil FA	<i>D</i> ₁ Fe ²⁺	0.39	1.32	-	0.27	27			-		
	<i>D</i> ₂ Fe ³⁺	0.39	0.89	-	0.43	73			-		
	<i>S</i> ₁ Fe ³⁺						0.56	0.56	-	0.61	34

$\mathcal{S}_2$											
Fe ₃ O ₄ , tet-Fe ³⁺		0.53 -0.18 43.8 0.53 8									
$\mathcal{S}_3$		.									
Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ³⁺		0.49 -0.18 46.9 0.47 20									
$\mathcal{S}_4$ Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ²⁺		0.49 -0.15 48.8 0.59 38									
Coal FA 1 [#]	$\mathcal{D}_1$ Fe ²⁺ -glass	0.42	0.90	-	0.75	24	0.38	0.98	-	1.11	20
	$\mathcal{D}_2$ Fe ³⁺ -glass	0.81	2.23	-	0.91	17	1.15	2.44	-	0.96	16
	$\mathcal{S}_1$ α -Fe ₂ O ₃	0.35	-0.21	51.3	0.26	9	0.46	0.37	54.7	0.41	6
	$\mathcal{S}_2$ Fe ₃ O ₄ , tet-Fe ³⁺	0.31	-	48.6	0.55	20	0.48	-	51.5	0.55	9
	$\mathcal{S}_3$ Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ³⁺	0.53	-	44.0	1.29	30	0.45	-	49.9	0.56	25
	$\mathcal{S}_4$ Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ²⁺	0.61 - 47.4 1.11 24									
	$\mathcal{D}_1$ Fe ²⁺ -glass	0.42	0.80	-	0.88	23	0.33	0.96	-	1.20	18
	$\mathcal{D}_2$ Fe ³⁺ -glass	0.86	2.21	-	0.87	20	1.13	2.34	-	0.94	21
	$\mathcal{S}_1$ α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.17	51.3	0.29	7	0.48	0.31	53.3	0.32	5
	$\mathcal{S}_2$ Fe ₃ O ₄ , tet-Fe ³⁺	0.28	-	48.9	0.45	19	0.49	-	51.3	0.42	10
Coal FA 2 [#]	$\mathcal{S}_3$	0.55	-	45.3	0.99	32	0.46	-	50.6	0.46	22

Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ³⁺ S ₄											
Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ²⁺ D ₁						0.68	-	47.7	1.21	22	
Fe ²⁺ -glass D ₂		0.41	0.94	-	0.88	35	0.50	1.09	-	1.03	24
Fe ³⁺ -glass S ₁		0.92	2.26	-	0.87	20	1.20	2.50	-	0.98	24
α-Fe ₂ O ₃ S ₂		0.37	-0.18	50.9	0.36	11	0.52	0.40	54.4	0.54	16
Coal FA 3 [#]	Fe ₃ O ₄ , tet-Fe ³⁺ S ₃	0.36	-	47.4	0.62	18	0.44	-	53.0	0.62	18
	Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ³⁺ S ₄	0.51	-	41.7	1.18	16	0.44	-	51.1	0.90	9
	Fe ₃ O ₄ , oct-Fe ²⁺ S ₄						0.56	-	46.0	0.98	7

Schroth et al. 用 NEXAFS 分析得出重油中的铁主要是硫酸铁^[51]。

三种煤飞灰的穆斯堡尔谱基本近似, 在常温下, 三种样品的谱图中均有 2 个二线峰和 3 个六线峰, 其中一个二线峰($IS=0.41-0.42$ mm/s, $QS=0.80-0.94$ mm/s), 可以看做 Fe^{3+} 的特征峰, 而另外一个二线峰($IS=0.81-0.92$ mm/s, $QS=2.21-2.26$ mm/s), 是典型的 Fe^{2+} 的峰。 $H_f=50.9-51.3$ 的六线峰是 $\alpha-Fe_2O_3$ 的特征峰, 而另外的两个六线峰在低温条件下变成了 3 个六线峰, 这是 Fe_3O_4 的 Verway 相变引起的。煤飞灰中铁的氧化物是由铁的硫酸盐转化而成的, 观察煤飞灰样品中二线峰的峰面积可知, 煤飞灰中铁的化学形态主要是 Fe_3O_4 , 这与以前的文献报道也是相吻合的^[52]。

3.2.3 电镜结果分析

按照含铁重油颗粒物的形态和 EDX 数据(表 3-2)可以将其分为 2 中不同的类型, 第一种是含铁纳米晶体, 由选区电子衍射图(SAED)得到的晶格系数与纯净的磁铁矿的晶格系数非常接近, 这与前面得到的穆斯堡尔谱结果也是一致的。另一种类型是含有无定型铁的颗粒物(图 3-3c), 而且成泡沫状, 说明其中富含大量的 S 元素, 说明重油飞灰中的另一种铁形态可能是硫酸铁。硫富集的含铁颗粒物在空气中比氧化铁的颗粒物常见。

玉米秆燃烧颗粒物中含量最丰富无机元素的就是钾盐, 主要有 KCl 和 K_2SO_4 , 少量随钾的比率以 K_2SO_4 和 $CaSO_4$ 的复合形式存在, 这些钾盐都具有较好的感光性。大多数 KCl 颗粒都是完整的自形晶, 有一部分是圆形的(Figure S2a and b)。由 KCl 和 NaCl 的选区电子衍射图(SAED)得到的晶体结构信息可以确认它们的结晶类型。其中还有少量的黑炭和原油块, 玉米秆燃烧颗粒物中的铁形态是和其它元素(S, C, K, Ca, Si)相互作用下的无定型铁, 而且含铁的颗粒物基本上都是不规则的(Figure 3d and e), 由于衍衬作用, 含铁丰富的地方颜色较暗(Figure 3d)。TEM-EDS 显示铁在玉米秆燃烧颗粒物中是不均匀分布的, 观察 57 个颗粒, 大部分颗粒物完全不含铁, 只有 4 个含铁的微粒, 它们含量差异还很大(2.6%–31.2%), 所以铁在生物质燃烧产物中分布不是均一的。水稻秆燃烧颗粒物因为含铁量太低而检测不到铁的信号。

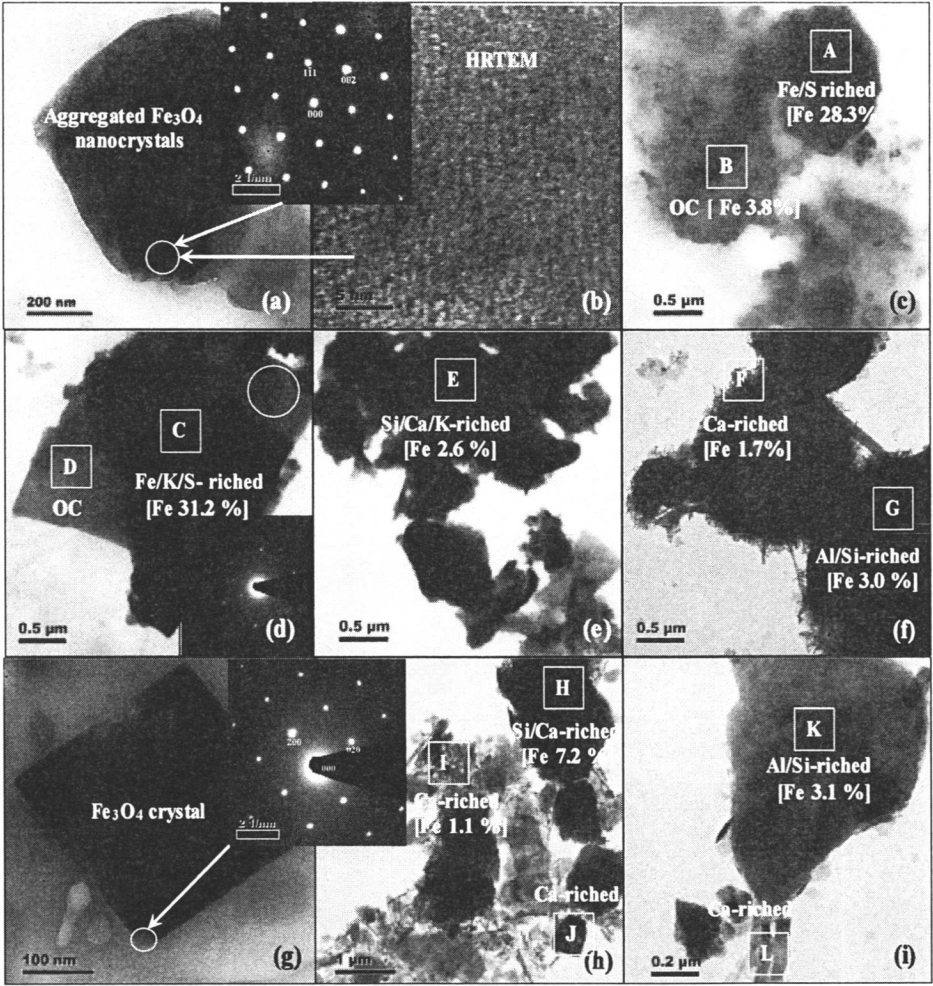


图 3-3 人为源和黄土颗粒物 TEM 图（1）

如图 3-4 所示，煤飞灰一般呈较规则的圆球形,表面光滑，小的煤飞灰颗粒会连着大的。这些圆球颗粒物中会含有 Al 和 Si 的化合物，其中 K, Ti, Ca,和 Fe 会因小球的不同而不同，这些特征也符合以前文献的报道^[53-54]。丰富的含 Ca 物质很容易包裹着含有铝硅酸盐的铁的氧化物，它们的粒径范围一般在微米级。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，很容易和其他颗粒区分开来^[63]。也有一些不规则的

表 3-2 颗粒物的 EDX 数据

No.	Element weight distribution (%)	Element atomic distribution (%)
A	C, 16.8; O, 44.7; S, 9.8; K, 0.4;	C, 27.9; O, 55.7; S, 6.1; K, 0.4; Fe, 28.3
	Fe, 28.3	
B	C, 88.9; O, 5.0; Si, 0.5; S, 1.8;	C, 94.2; O, 4.0; Si, 0.2; S, 0.7; Fe, 0.9
	Fe, 3.8	
C	C, 32.6; O, 16.4; Mg, 1.9; Al, 0.3; Si, 4.9; Cl, 3.2; K, 7.1;	C, 55.4; O, 21.0; Mg, 1.6; Al, 0.3; Si, 3.6; Cl, 1.8; K, 3.7;
	Ca, 2.3; Fe, 31.2	Ca, 1.2; Fe, 11.4
D	C, 72.7; O, 5.3; Na, 0.8; Si, 0.7; P, 3.6; K, 2.9; Ca, 14.0	C, 86.7; O, 4.8; Na, 0.5; Si, 0.4; P, 1.7; K, 1.1, Ca, 5.0
E	C, 25.1; O, 23.0; Mg, 3.4; Al, 0.2; Si, 12.7; S, 0.2; Cl, 0.8;	C, 43.5; O, 30.0; Mg, 3.2; Al, 0.1; Si, 9.4; S, 0.2; Cl, 0.4;
	K, 2.9; Ca, 6.5; Fe, 2.6	K, 1.6; Ca, 3.4; Fe, 1.0
F	C, 32.0; O, 28.7; Al, 7.6; Si, 6.6; S, 3.6; Cl, 0.7; Ca, 10.0;	C, 44.8; O, 39.1; Al, 4.7; Si, 3.9; S, 1.9; Cl, 0.3; Ca, 4.2;
	Fe, 1.7	Fe, 0.7
G	O, 36.9; Al, 24.1; Si, 31.8; K, 3.2; Ca, 1.0; Fe, 3.0	O, 51.3; Al, 19.9; Si, 25.2; K, 1.8; Ca, 0.6; Fe, 1.2
H	C, 7.8; O, 41.7; Mg, 1.8; Al, 5.6; Si, 22.2; K, 2.2; Ca, 11.4;	C, 13.5; O, 54.3; Mg, 1.6; Al, 4.4; Si, 16.5; K, 1.2; Ca, 5.9;
	Fe, 7.2	Fe, 2.7
I	C, 37.2; O, 34.7; Mg, 0.5; Al, 0.7; Si, 3.0; Ca, 22.8; Fe, 1.1	C, 51.6; O, 36.1; Mg, 0.3; Al, 0.5; Si, 1.8; Ca, 9.5, Fe, 0.3
J	C, 23.4; O, 44.0; Mg, 0.6; Al, 0.5; Si, 1.1; Ca, 30.5	C, 35.1; O, 49.7; Mg, 0.5; Al, 0.3; Si, 0.7; Ca, 13.7
K	C, 8.6; O, 52.4; Mg, 1.2; Al, 11.8; Si, 20.1; K, 2.8; Fe, 3.1	C, 13.4; O, 61.5; Mg, 1.0; Al, 8.3; Si, 13.4; K, 1.3; Fe, 1.0
L	C, 37.7; O, 36.8; Mg, 0.5; Al, 0.7; Si, 1.7; K, 0.5; Ca, 22.1	C, 51.4; O, 37.6; Mg, 0.3; Al, 0.4; Si, 1.0; K, 0.2; Ca, 9.0
M	C, 36.9; O, 32.0; Cl, 1.4; K,	C, 52.4; O, 34.1; Cl, 0.7; K, 7.8; Ca, 5.0

	17.9; Ca, 11.8	
<i>N</i>	C, 96.1; O, 2.6; Si, 0.6; S, 0.2; K, 0.2; Ca, 0.2	C, 97.5; O, 2.0; Si, 0.3; S, 0.1; K, 0.0; Ca, 0.1
<i>O</i>	C, 10.5; O, 38.0; Na, 4.9; Mg, 6.5; Si, 16.7; P, 8.0; S, 0.5; K, 2.4; Ca, 12.5	C, 17.6; O, 47.7; Na, 4.3; Mg, 5.3; Si, 12.0; P, 5.2; S, 0.3; K, 1.3; Ca, 6.2
<i>P</i>	C, 30.9; O, 33.0; Na, 1.6; Mg, 4.0; Si, 17.0; Cl, 0.8; K, 4.7	C, 44.8; O, 35.9; Na, 1.2; Mg, 2.8; Si, 10.5; Cl, 0.4; K, 2.1
<i>Q</i>	C, 13.0; O, 41.8; Mg, 0.5; Al, 11.3; Si, 15.3; K, 1.0; Ca, 2.7; Ti, 13.0; Fe, 1.2	C, 21.3; O, 51.6; Mg, 0.4; Al, 8.3; Si, 10.8; K, 0.5; Ca, 1.3; Ti, 5.4; Fe, 0.4
<i>R</i>	O, 36.9; Al, 24.1; Si, 31.8; K, 3.2; Ca, 1.0; Fe, 3.0	O, 51.3; Al, 19.9; Si, 25.2; K, 1.8; Ca, 0.6; Fe, 1.2
<i>S</i>	C, 6.1; O, 19.9; Al, 11.3; Si, 15.6; S, 3.9; Cl, 0.3; K, 2.5; Ca, 28.5; Ti, 1.9; Fe, 7.6	C, 13.2; O, 32.3; Al, 10.9; Si, 14.5; S, 3.1; Cl, 0.2; K, 1.6; Ca, 18.5; Ti, 1.0; Fe, 3.5
<i>T</i>	C, 23.4; O, 44.0; Mg, 0.6; Al, 0.5; Si, 1.1; Ca, 30.5	C, 35.1; O, 49.7; Mg, 0.5; Al, 0.3; Si, 0.7; Ca, 13.7
<i>U</i>	O, 52.7; Al, 1.3; Si, 46.0	O, 66.1; Al, 1.0; Si, 32.9

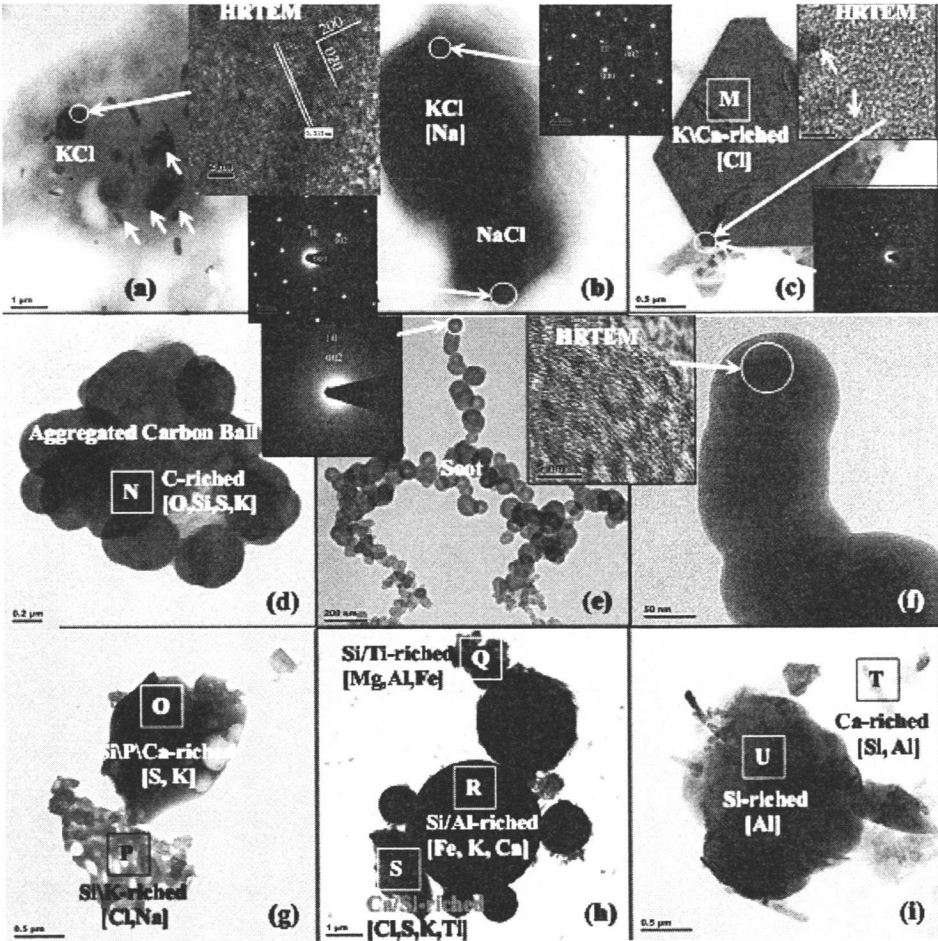


图 3-4 人为源和黄土颗粒物 TEM (2)

燃煤飞灰颗粒物，其表面附有超细颗粒物和二次颗粒物，但这现象并不常见。尽管出现的频率不是很高，但还是能检测到 Fe_3O_4 。中国黄土含有很高的比例的 Si 和 Al，和铝硅酸盐矿物中的类似，还有地表的 Mn，Ca，K，Fe 等元素。铝硅相粒子的粒径一般会大于 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ，可以根据组分不同分为 3 个组合，富-Al 矿尘，富-Si 矿尘，富-Ca 矿尘 (Figure 3h and i)，在检测的 54 个粒子中，大多都可以分在这三组之中，而铁的含量大约为 9 %。和煤飞灰相反的是，中国黄土颗粒呈不规则的形状，其表面由于各种矿物的相互作用而非常粗糙。

3.2.4 铁溶解-形态规律分析

为了方便地比较每种样品中铁的溶出率，将可溶性二价铁 (Soluble

Fe(II))/样品总铁(Total iron content)和可溶性总铁(Total iron solubility)/样品总铁(Total iron content)作为统一化的标准,样品总铁是用 ICP 消解测得。数据结果如表 3-3 所示。

最近几个研究指出,气溶胶中铁的存在形态是影响铁溶出率的关键因素^[51,56]。结合电镜和穆斯堡尔谱数据结果可以知道,重油飞灰具有很高的铁的溶出率的原因是其中含有大量的 Fe_3O_4 的纳米粒子和无定型的 Fe-S 粒子,因为已有研究表明纳米粒子中的铁含有更高的化学活性和生物可利用性^[19,57]。而且在 pH=7 时,重油飞灰中的铁在开始的 5 min 内溶出率达到 10 %,这说明铁在重油中是以一种中性条件下可溶于水的盐存在的,结合电镜结果推测很可能是硫酸铁或硫酸亚铁。最近, Schroth et al.结合同步辐射 x 射线吸收能谱已经得出重油飞灰在超纯去离子水中铁的溶出率为 70 %,比我们的研究结果要高出许多 (11.4 %, pH= 7),他们推测重油飞灰中铁的主要形态是硫酸亚铁^[51]。虽然由穆斯堡尔谱分析可知在玉米秆燃烧颗粒物和煤飞灰中铁的主要形态是 Fe_3O_4 ,但玉米秆燃烧颗粒物中铁的溶出率要高一些,这是因为玉米秆燃烧颗粒物中的铁与富 K 颗粒相互作用,形成类似无定型铁的结构,因而更容易析出,而煤飞灰中的铁以铝硅相形态存在,所以,煤飞灰中铁的溶出率和中国黄土的很接近。Journet 认为尘粘土部分中取代镁、钾而形成离子键的铁和附着在沙尘表面的无定形铁比通过共价键嵌于铝硅相晶格中的铁的溶出率要高很多。铝硅相晶格中的铁处于与周围环境较强作用氛围下,因而较难溶解;而前两种形态铁与环境作用较弱,容易溶解^[58]。尽管和其他人为源颗粒物相比,煤飞灰的铁的溶出率较低,但它依然是生物可利用铁的重要来源,因为和黄土 (3.1 %) 相比,它总铁含量很高 (8.2 %)。

3.3 结论

1.燃烧源气溶胶与黄土样品相比具有较高的溶解度,生物质颗粒溶出的铁主要是 Fe(II),而油的飞灰、煤飞灰和黄土样品主要以 Fe(III)的形式存在。这说明,在人为活动比较频繁的地区,燃烧源气溶胶可能是可溶性铁重要来源。

2.含铁颗粒物的形态和粒径不同,是导致不同样品具有差异溶解度的本质原因。重油飞灰中因含有纳米颗粒物和硫酸盐类铁而有最高的溶出率,生物质中的

铁因为与钾形成离子键而有较高的溶解度,煤飞灰和黄土中的铁大多处于铝硅相晶格中,所以溶出就比较困难。

表 3-3 样品特点和铁的溶出率

	Surface Area (m ² /g)	Total Iron Content (%)	Soluble Fe(II) (%)*		Total Fe Solubility (%)*	
			Light	Dark	Light	Dark
Coal FA 1 [#]	4.8	10.2	-	1.2	-	3.9
Coal FA 2 [#]	5.6	11.9	-	0.8	-	2.9
Coal FA 3 [#]	0.8	3.7	2.7	1.3	8.3	4.2
Oil FA	1.7	9.3	41.8	20.9	85.9	74.1
Corn FA	4.1	3.3	9.7	9.1	12.5	8.9
Straw FA	3.7	0.4	37.0	25.4	41.2	26.4
CL	9.6	3.1	1.6	1.4	4.5	4.3

第四章 有机键促进下的针铁矿的溶解

4.1 引言

铁在高营养盐低叶绿素 (HNLC) 海区对海洋初级生产力的限制现象非常明显^[4,36,59], 尽管海洋中铁的输入方式有很多, 但在远洋海域最重要的还是含铁气溶胶的沉降作用^[60,61]。虽然每年含铁气溶胶对海洋的输入量很大, 但并不是所有进入海洋的铁都能被浮游植物吸收, 一般认为, 大部分浮游植物只能吸收可溶性的铁^[36], 因而, 确定气溶胶中水溶性铁的海洋输入通量是理解大气-海洋耦合作用的关键。受传输过程中各种物理化学因素的影响, 含铁气溶胶在长程传输过程中铁的溶解度及形态结构将发生很大的变化。近年来, 我国经济迅速发展, 各种污染物排放量也迅速增加, 这些排放颗粒物和矿尘颗粒分散到大气中就形成气溶胶体系。有机物是大气气溶胶的重要组成部分, 尤其是在细颗粒中, 可占其干重的 10%~70%^[62]。在有机物中, 小分子有机酸尤其是二元羧酸以相当高的比例存在。Kawamura 等观测发现, 在赤道太平洋上空的气溶胶中, 草酸的浓度高达 6 μ M/L。而且 Baboukas 等在研究大西洋上空的气溶胶时发现, 里面含有大量的二元羧酸, 它们有极好的水溶性, 浓度与大西洋上空气溶胶的接近。国内许多城市也对大气中的二元羧酸进行了相关研究, 在冬季采暖期, 西安市大气中二元羧酸总浓度为 (1597 $\pm$ 725) ng/m³, 其中草酸浓度最高, 含量达到 (1162 $\pm$ 570) ng/m³, 其次是邻苯二甲酸 [(196 $\pm$ 82) ng/m³]、丁二酸 [(98 $\pm$ 71) ng/m³] 和丙二酸 [(58 $\pm$ 45) ng/m³]^[63]。南京市检测到的含量最高的二元羧酸也是草酸, 其次是丁二酸, 丙二酸的含量相对小一些, 这 3 种二元羧酸占所检测到的水溶性有机酸总量的 89%^[62], 而且他们通过相关系数分析得到二元羧酸的相关系数均在 0.6~0.9 之内, 表明它们有相似的来源^[62]。通过研究二元羧酸与硫酸盐的关系可以推测, 化石燃料燃烧排放会增加空气中二元羧酸含量。而由乌兰巴托相对较低的二元羧酸浓度推测可能是其冬季阳光弱, 光化学氧化程度低的缘故^[64]。因而二元羧酸的主要来源有海洋生物的释放, 脂肪酸、芳香烃(如苯和甲苯)的光化学氧化, 各种化石

燃料和机动车尾气的排放^[65-68]。所以中国东南临海的地理布局,相对不弱的太阳光照,大量生物质和化石燃料的燃烧,使其在全国范围内二元羧酸的含量都相当可观。大气中这些小分子二元羧酸,有很好的水溶性,富集在含铁气溶胶颗粒表面,以相当可观的浓度与铁共存,它们不仅能降低含铁气溶胶表面的酸性,还能够在沙尘表面形成铁-有机配位体,促进铁的溶解^[29]。如果 Fe 原子和草酸分子按 1:1 络合,大气中的草酸 ($pK_{a1}=0.97$, $pK_{a2}=3.57$) 对于铁 ($KFe^{2+}=4.2$, $KFe^{3+}=9.4$) 来说已经非常充足了。在 ACE-Asia 大型观测项目中,用船基观测发现,在一些含铁矿尘颗粒和熟化的海盐颗粒中,有与之相互作用的草酸和丙二酸^[69]。随后, Takahama 等利用单颗粒分析技术观察了数百个 ACE-Asia 项目中收集的气溶胶颗粒,也发现生物质源颗粒物中铁主要以有机络合态存在^[42]。还有在非洲西部干旱的季节里,裹挟有生物质燃烧气团的矿尘气溶胶中,大量的有机碳尤其是草酸与含量可观的铁共存^[70]。同样的,萨赫勒地带的季风期,在雨水样品中可以检测到草酸和含铁矿尘的相互作用^[71]。北大西洋外场监测实验表明有机酸与可溶性铁的浓度成正相关关系,说明矿尘表面的有机络合物对铁的溶解有一定的积极作用,但对于此项推测又存在一些质疑,因为这种正相关关系既可能是人为源中有机酸的促进作用,也可能是人为源颗粒物本身所携带的可溶性铁所致(如上章研究所述)^[72,73]。所以如果要明确有机酸在矿尘颗粒中对铁的溶出是否有促进作用,就必须选择没有被污染的矿尘颗粒,模拟大气相关条件,进行铁的溶解实验。

因为针铁矿(α -FeOOH)是土壤中铁的主要存在形式^[74],而且在不同来源的气溶胶中普遍存在^[75,76],例如在我国的陕西榆林,甘肃敦煌和内蒙古科尔沁都能检测到相当高含量的 α -FeOOH^[77]。在市售的含铁矿物质中,伊利石占 3.38%,赤铁矿占 57.48%,而针铁矿占 62.87%。所以在本章中选择针铁矿来进行模拟研究,有机酸选择大气中含量丰富的草酸,丁二酸,丙二酸(OH⁻及不同小分子有机物与铁的络合物的稳定常数如表 4-1 所示)^[19]。在这里选择甲磺酸作为对比研究,其富存于海洋大气中,是二甲硫醚(DMS)光降解的最终产物。在一些 SO₂、NO_x 浓度较高的污染大气中,气溶胶颗粒表面酸性可以小于 1。本文选择在酸性环境(pH=3)下进行铁溶解实验。实验分别在光照条件,黑暗条件,无氧条件(通入平稳的 N₂ 气流)下进行,观察他们的溶解规律,探索有机酸促进下的铁

的溶解与太阳光和分子氧的关系，从而预测其反应机理。

表 4-1 OH⁻及不同有机物与铁的络合物的稳定常数^[19]

Species	components					Equilibrium	ref
	Fe ³⁺	Ox ²⁻	Mal ²⁻	OH ⁻	Suc ⁻	constant log ₁₀ (β)	
Fe(OH) ²⁺	1	-	-	1	-	-2.2	78
Fe(OH) ⁺	1	-	-	2	-	-5.8	78
Fe(Ox) ⁺	1	1	-	-	-	9.4	80
Fe(Ox) ₂ ⁻	1	2	-	-	-	16.2	80
Fe(Ox) ₃ ³⁻	1	3	-	-	-	20.4	80
Fe(Mal) ⁺	1	-	1	-	-	7.5	81
Fe(Mal) ₂ ⁻	1	-	2	-	-	13.3	81
Fe(Mal) ₃ ⁻	1	-	3	-	-	16.9	81
Fe(Suc) ²⁺	1	-	-	-	1	7.5	82

4.2 实验结果与讨论

4.2.1 暗反应条件下铁的溶解

图 4-1 是 在 3 种二元羧酸和甲磺酸溶液中，暗反应条件下针铁矿中的总溶出铁（Dissolved F_{total}）和溶解的 Fe（II）（Dissolved Fe（II））随时间（50h）的变化折线图。溶解实验结果表明，草酸和丙二酸对针铁矿中铁的溶出的促进效果非常明显，而丁二酸虽然也有所促进，但效果不是特别明显。分析其原因，主要有几个方面。首先草酸（pK_{a1} =0.97, pK_{a2} = 3.57），丙二酸（pK_{a1} =2.71, pK_{a2} = 5.76），顺式丁二酸（pK_{a1} =4.24, pK_{a2} = 5.66）的电离常数不同，电离常数较大的草酸会电离出较多的 H⁺，进而降低溶液的 pH 值，加快铁的溶出，而丙二酸的电离常数要小一些，电离出的 H⁺对溶液的 pH 值影响较小，丁二酸的电离能力最弱，尤其在酸性条件下对 pH 的影响更不明显；其次，草酸和丙二酸的分子体积较小，在与含铁颗粒物络合过程中受到的位阻较小，更容易形成络合物，加快铁的溶出；而且在形成的络合物分子中，草酸和丙二酸与铁能形成多齿配位化合物，化合物

稳定性强，而丁二酸只能与铁形成单齿配位体，形成络合物的能力弱，不利于提高铁的溶出量。OH⁻及二元有机酸与铁的络合物的平衡常数如表 4-1。在该溶解曲线图中，一个最明显的特征是草酸的初始溶解速率非常大，后来呈平稳增长趋势。而丙二酸初始反应速率虽然没有草酸高，但一直保持高速增长趋势，甚至在 14 h 时其中铁的溶解度超过了草酸溶液中铁的溶解度。50 h 后草酸溶液和丙二酸溶液中铁的总溶出量是甲磺酸中的 4 和 5 倍，而丁二酸溶液中铁的溶出量比甲磺酸中略高。Fe(II) 的整体趋势和总铁的相近，但 Fe(II) 占总溶出铁的比例只有百分之十几，这部分 Fe(II) 可能是因为络合物内部电子的转移产生的。

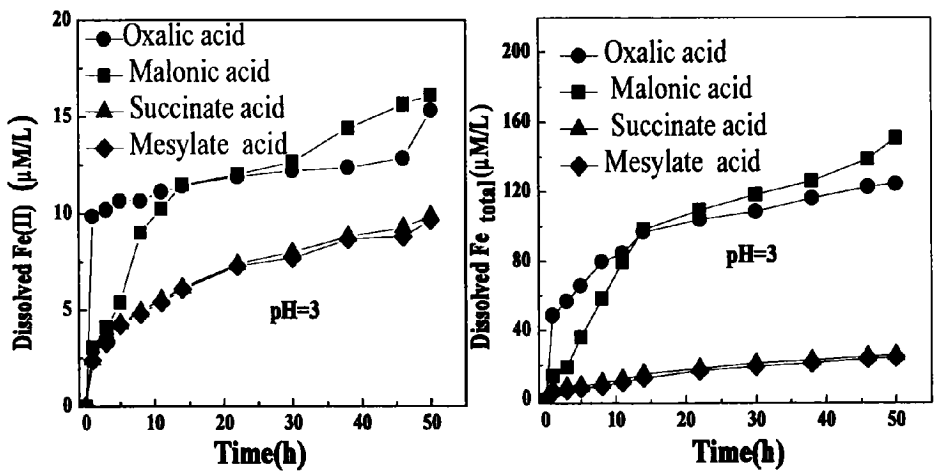


图 4-1 暗反应不同有机酸中针铁矿溶解度随时间的变化曲线

4.2.2 光反应条件下铁的溶解

如图 4-2 所示，在有机酸体系中，光照条件下总铁和 Fe(II) 的溶解度都会有很大的提高。由表 4-2 可知，在光照条件下，Fe(II) 占总溶解铁的 90 % 以上，所以 Fe(II) 的溶出率决定了总铁的溶出率。比较光照和暗反应条件下，Fe(II) 与总铁的百分比关系可知，光照是 Fe(II) 溶出的重要因素，因而可以推断在有机物作用下，光致还原溶解是该体系的主要溶解机制。在草酸体系中，铁的初始溶出速率非常快，在 5 min 内就达到 47.6 μM/L，随后呈现平稳上升趋势，而丙二酸中，铁的初始溶出速率比草酸的小，但一直保持高速增长趋势，在 10 h 后，铁的溶

出率已经开始超过草酸体系中铁的溶出量。丁二酸对铁的溶出也有促进作用,但只有在有光的作用下效果才明显。在草酸和丙二酸溶液中,有机配体的存在大大加快了铁的溶出速率,提高了铁的溶出量,与甲磺酸中 36 h 后铁的溶出量下相比,分别是甲磺酸中铁溶出量的 4 倍和 5 倍;而各种有机酸中光反应条件与暗反应条件下铁的溶出量之比为 1.6 倍(草酸), 1.5 倍(丙二酸), 3 倍(丁二酸), 3.5 倍(甲磺酸),说明某些有机物的有机键促进作用比光照的促进作用强一些。从有机酸铁配体的光量子效率来分析,草酸配体的光活性最高,丙二酸次之,丁二酸最弱,所以铁的溶出量也与之呈现相应规律。

4.2.3 无氧和有氧条件下铁的溶解

图4-3为有氧和无氧条件下有机酸与针铁矿作用过程中Fe(II)和总铁的浓度随时间变化图,温度为25 °C,并继续光暗对照实验。通过比较前30 min的铁的溶出量及9小时后铁的溶出量发现,不同有机酸促进下铁的溶出速率有如下顺序:草酸>丙二酸>丁二酸>甲磺酸。另外在无氧条件下,总铁和Fe(II)溶出量都有所增加,这是因为有光照条件下,铁的主要溶解机制是光致还原溶解,所以在总溶出的铁中,Fe(II)占有很高的比例,因为Fe(II)的水溶性比Fe(III)强,而除去反应溶液中的O₂,在光电子反应过程中,减少·OH的生成,使其不能将新生成的Fe(II)再次氧化,有利于铁的溶出。通过比较可以发现,无氧条件下铁的溶出量虽然有所提高,但其促进效果没有光照的促进效果明显。

4.3 小结

(1) 有机物对矿尘中铁的溶解有积极的促进作用,其促进程度如下:草酸>丙二酸>丁二酸>甲磺酸;有机酸对铁促进作用与其络合常数呈正相关,说明有机酸与铁氧化物形成络合物,是铁溶解的先决条件。在有机键的作用下,Fe(III)-O键减弱,在溶剂作用下,Fe-O键断裂,并从表面溶解下来。

(2) 光照条件作用下,铁的溶出率提高了,而且溶出的铁中 90 %以上以Fe(II)存在。光辐射下,发生了从表面Fe(III)原子到有机键的一个光电子转移,铁原子失稳,并以铁的还原态Fe(II)溶解下来;氧分子的存在抑制了铁溶解,这

表 4-2 36 h 后针铁矿在不同有机酸作用下的溶解度

	Soluble Fe(II)	Soluble Fe _{total}	Fe(II)/Fe _{to} -tal(%)	Soluble Fe(II)	Soluble Fe _{total}	Fe(II)/Fe _{to} -tal(%)
		Dark	μM/L		Irradiated	μM/L
Oxalic acid	16.4	118.2	13.9	181.1	187.7	96.5
Malonic acid	17.9	149.6	11.9	207.6	220.6	94.1
Succinic acid	-	-	-	82.8	84.5	98.1
Methysulf onic acid	-	-	-	64.9	68.2	95.2

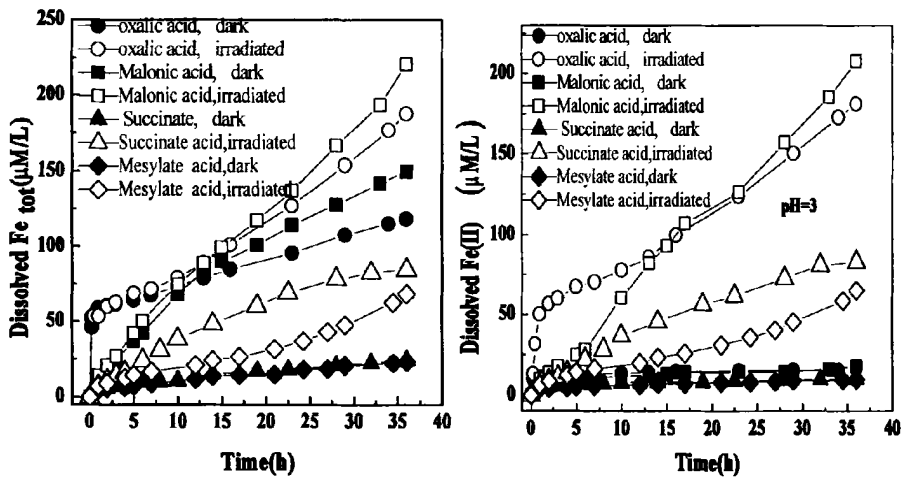


图 4-2 光照和黑暗条件下铁的溶出量随时间的变化规律

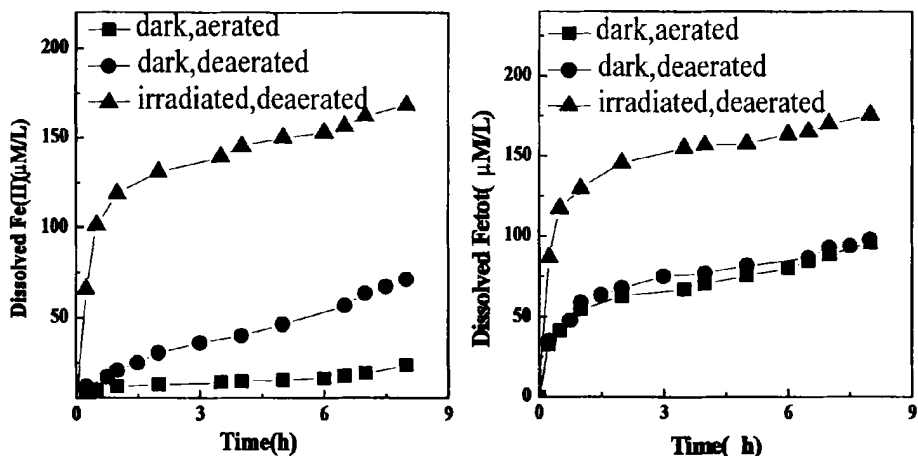


图 4-3 不同条件下草酸中铁的溶出量随时间的变化规律

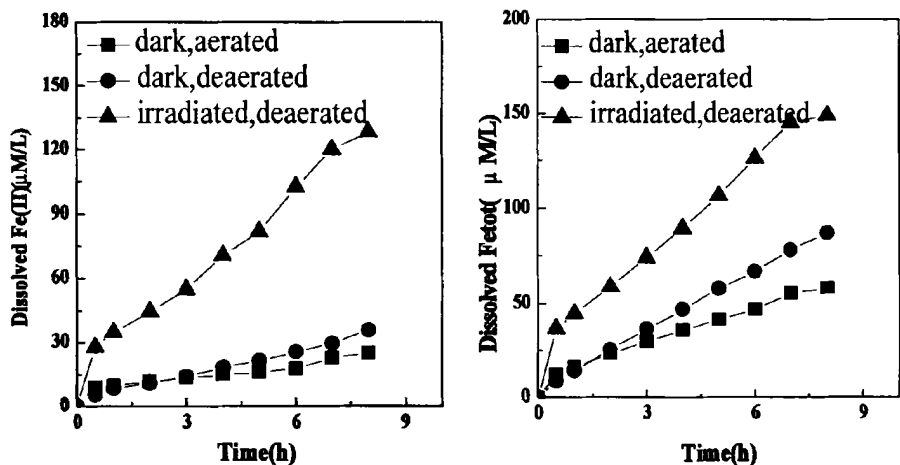


图 4-4 不同条件下丙二酸中铁的溶出量随时间的变化规律

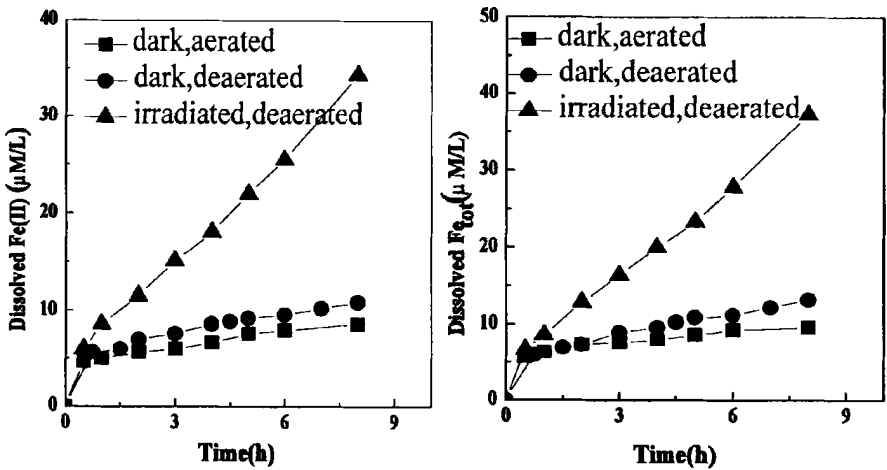


图 4-5 不同条件下丁二酸中铁的溶出量随时间的变化规律

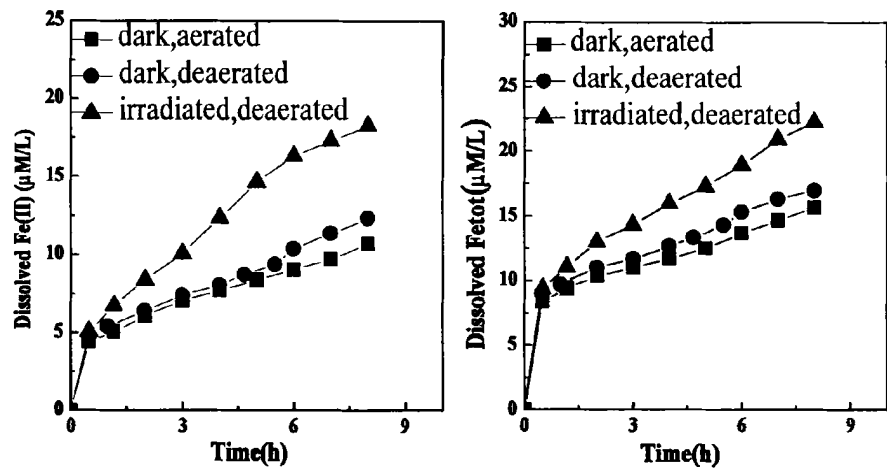


图 4-6 不同条件下甲磺酸中铁的溶出量随时间的变化规律

是由于 $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 是一个平衡反应，氧分子能够迅速的氧化 Fe(II) ，使 Fe-O 键重新趋于稳定，因而抑制了铁的溶解。

第五章 典型沙尘天气气溶胶铁溶解性研究

5.1 引言

铁是地壳中丰度较高的元素之一,在许多生物地球化学过程中起着十分重要的作用,与铁相关的生物地球化学一直是相关领域的研究热点和前沿课题。早在上个世纪八十年代末,科学家就已经发现表层海水中的铁是高营养盐-低叶绿素海域(HNLC)生物量的限制和决定性因素,即“铁限制假说”^[1]。随后,生态尺度的外场实验证实海洋初级生产力与铁具有显著相关性,为“铁限制假说”提供了有力依据^[2-3]。他们认为,陆域气溶胶经风力长程传输沉降,是远洋海域铁的主要来源,通过干湿沉降进入海洋中的铁,可增加海洋表面铁营养盐浓度,打破特定海域铁限制因素,促进浮游植物大量繁殖,而海洋浮游植物就可以大量吸收利用CO₂进行光合作用,直接缓解了日趋严重的温室效应^[4-5],频繁发生沙尘暴的亚洲会向大气中注入大量沙尘气溶胶粒子。而这些沙尘粒子所携带的铁等营养物质沉降到太平洋海域之后,会提高海洋初级生产力,提高海洋CO₂生物泵的效率,进而影响气候变化。目前,气溶胶的这种“铁肥料效应”引起科学界广泛关注,已成为以海-陆-气耦合演化过程为核心的全球气候变化的关键内容。由此可见,明确海洋中Fe的来源、形态、生物可利用性,阐明Fe对海洋浮游植物初级生产力的限制,对研究CO₂的海气交换过程和全球气温变化具有重要意义。

研究表明,在北太平洋地区浮游生物所需要的Fe估计是60 μg/m³,其中上涌流能够带来3 μg/m³,其余的Fe则由来自中亚大陆的粉尘所提供^[82]。Fung et al 也指出对流层沙尘气溶胶中的矿物铁经风力远程输送沉降是远洋海域表面新增铁的主要来源。Duce and Tindale 指出在北太平洋的一个高营养盐低叶绿素海域,大气气溶胶的铁沉降是其外来铁输入的主要通道。因为气溶胶中铁的沉降量与海洋生物化学过程有关,所以气溶胶中只有具有化学活性和可以被浮游植物吸收利用的铁才是限制海洋初级生产力的关键因素^[83]。大多数矿尘气溶胶的形成都是由于土壤和沙尘颗粒被强风卷离地球表面进入大气环境所致,所以矿尘气溶胶中铁的含量与地壳中铁的含量接近,但是矿尘气溶胶中的铁大多处于铝硅相晶格中,在海水中较难溶出。研究表明,气溶胶的铁在海水中总的溶出率在0.8–2.1%^[84]。

但是矿尘气溶胶在传输过程中经过工业污染区和生物质燃烧的农田上空时,受污染物中各种活性气体(SO_2 , NO_x , 有机酸)的作用,气溶胶中的铁的形态和生物可利用性会发生很大的改变^[85-86]。

在本章,我们以一次沙尘暴(2011年4月到5月份)为例,因为在春季,频发的沙尘暴会席卷大半个中国,在强劲西风 and 北风的作用下,大量的矿尘经过长程传输,通过沉降作用进入北太平洋的HNLC海区,给海区注入大量的铁。而在传输过程,沙尘气溶胶会经过中国东南部的工业密集区和商业活动区(例如上海),沙尘中铁的化学活性可能会改变。因而在沙尘暴期间,我们采集一个月的样品,通过分析铁的活性变化,以及当时天气的气象条件和污染状况,充分理解影响铁活性变化的影响因子。

5.2 实验结果与讨论

5.2.1 气溶胶中可溶性铁及离子相关性分析

将采样膜上的颗粒物加入去离子水超声溶解后用 $0.02\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,用 ICP-MS 检测可溶性铁的含量,作图分析。图 5-1 显示颗粒物中铁的总溶解量和主要二次离子的相关规律,可见铁的总溶解量与 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 NH_4^+ 呈现出一定的相关性,表明气溶胶颗粒物铁的溶出量受各种污染排放物的影响,包括直接排放污染物和二次形成污染物。当生物质燃烧时会释放出大量含 KCl 、 K_2CO_3 等的含钾化合物, K^+ 是生物质燃烧很好的指标之一,而铁的溶出率与 K^+ 有很好的相关性也进一步说明人类活动所排放的污染物能够促进气溶胶中铁的溶出。通过做总碳(TC)和铁的溶出率的相关性分析图(5-2b)可知,它们也有一定的相关性,因为大气中的有机物尤其是水溶性较好的二次有机物能够促进铁的溶解。而有机碳

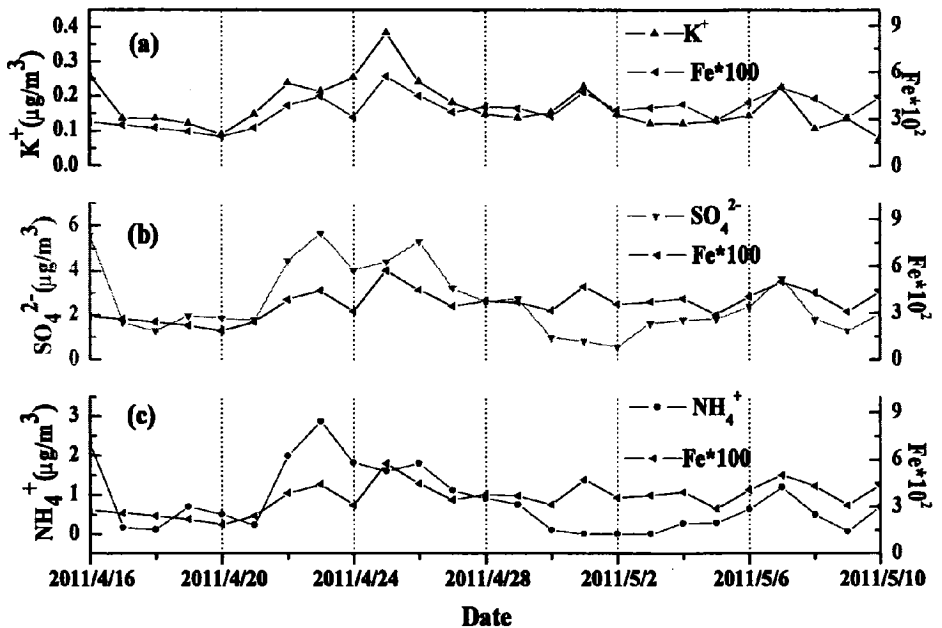


图 5-1 溶解铁与各离子随时间的变化规律

OC 与 EC 的相关性却非常显著(5-2c), 说明上海大气气溶胶中促进铁的溶解的有机物都是同一个来源, 主要来自于机动车尾气的排放和周边地区生物质的燃烧。同时通过进一步作图可知 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 有很好的相关性, 因此 SO_4^{2-} 的主要存在形式是以铵盐, 也就是以 $(NH_4)_2SO_4$ 形式存在, 它们也对铁的溶出起到了积极的促进作用。分析这些污染物离子与铁的溶出量成正相关的原因, 主要有两个方面: 第一, 人为源排放的污染物中含有大量的可溶性铁, 包括一些无定型铁和可溶性铁盐; 第二, 在沙尘暴过程中人为活动排放的污染物通过吸附在矿尘气溶胶离子表面, 发生一系列的物理化学反应, 通过降低颗粒物表面液相的 pH, 以及成云过程改变颗粒物中铁的成键结构, 甚至包括在颗粒物表面与铁形成配位化合物来减弱铁原来的键能等各种路径来增大铁的溶出率。

5.2.2 气溶胶中可溶铁与元素含量的相关分析

另外根据 Mg、Al、Fe 几种元素的相关性分析知 (图 5-4), 颗粒物中铁的总含量与镁、铝等元素有一定的相关性, 这说明沙尘暴期间矿尘气溶胶中携带大量的铁元素, 但是做可溶性铁与总铁含量的相关性分析可知, 尽管沙尘暴期间气溶

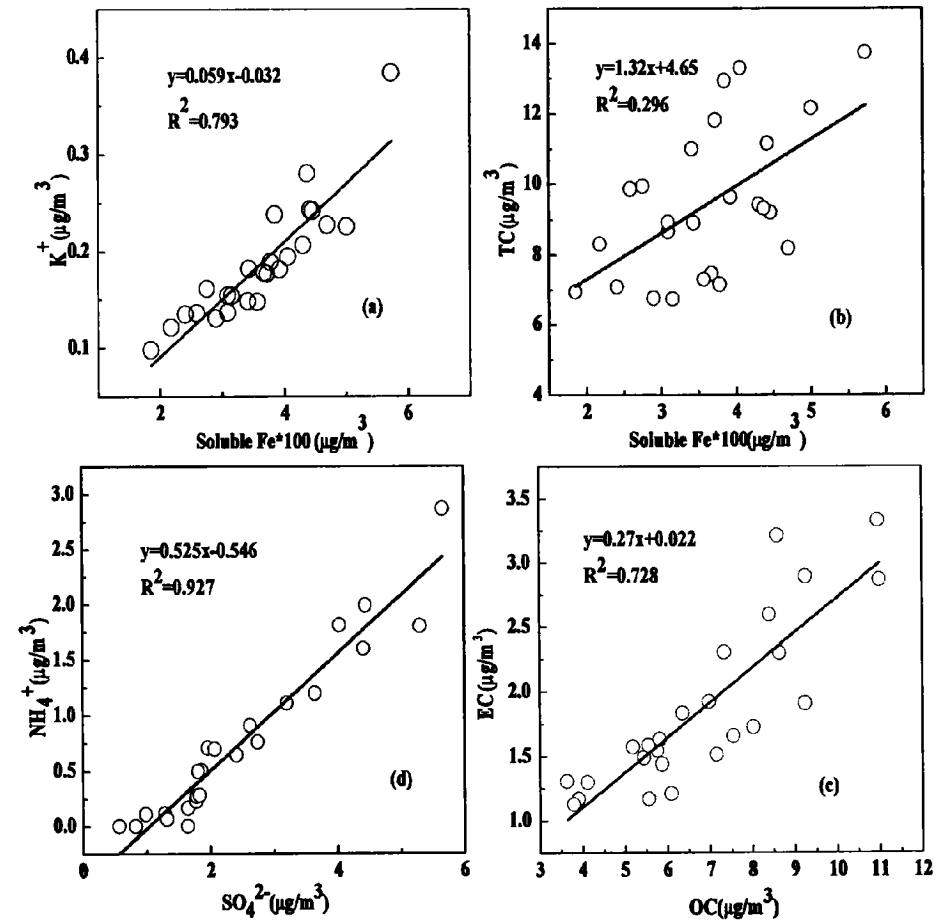


图 5-2 相关性分析(Soluble Fe*100vs. K^+ 、Soluble Fe*100 vs.TC、OC VS. EC、 SO_4^{2-} vs. NH_4^+)

胶中含有大量的铁元素，但可溶性的铁的含量却很少，出现这种现象的原因有两个：第一，矿尘气溶胶中的铁多以“结构铁”的形式存在，结构铁是指矿物气溶胶中嵌在铝硅多面体（ $[AlSiO_4]^-$ 、 $[AlSi_2O_6]^-$ 、 $[AlSi_4O_{10}]^-$ 、 $[Al_2Si_2O_8]^-$ 、 $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$ 等）中的铁原子，包括 Fe(II) 和 Fe(III) 两种价态^[5]。最近，Journet 把矿物铁的溶解行为与铁在沙尘气溶胶中成键环境相关联。认为铁在矿物中存在四种成键方式，即强的 Fe—O 键，存在于铁氧化物中、通过共价键嵌于铝硅相晶格中的铁、沙尘粘土部分中取代镁、钾而形成离子键的铁和附着在沙尘表面的无定形铁。前两种形态的铁处于与周围环境较强作用氛围下，因而较难溶解；而后两种形态铁与环境作用较弱，容易溶解^[8]。第二，而在低风速和高湿度的天气中铁的溶出量

会多一些, 主要原因是低风速为大气污染物提供更长的停留时间与含铁矿尘充分的接触, 较高的湿度有利于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 和有机酸等二次组分在大气中的累积, 这些二次组分的形成不仅改变了颗粒物表面的 pH, 还会通过形成络合物和还原 Fe (III) 等方式促进铁的溶解。

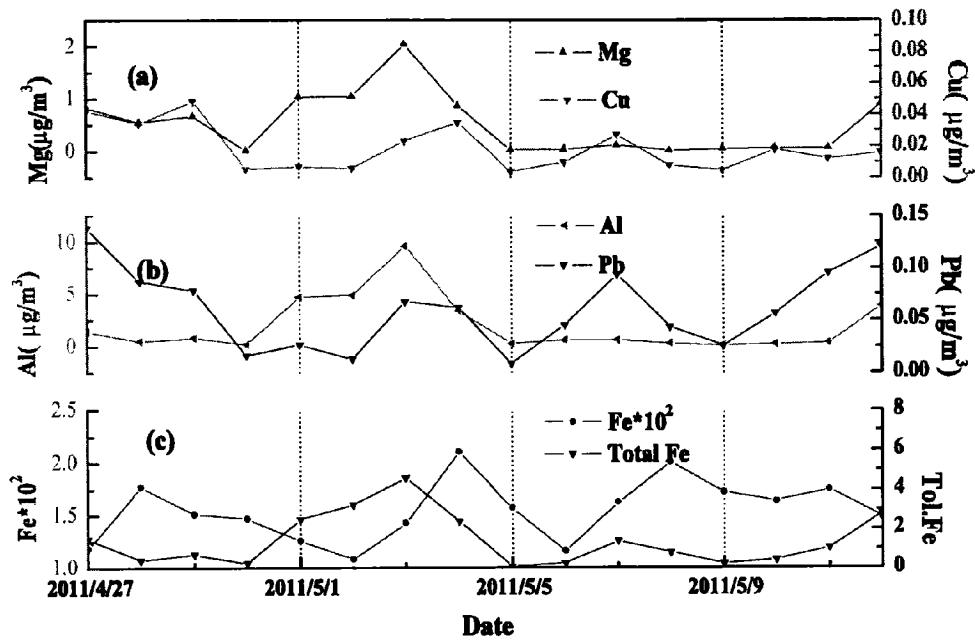


图 5-3 溶解铁与各元素随时间的变化规律

5.2.3 气象及污染因素对可溶性铁的影响

通过对 2011 年 4 月 15 日到 2011 年 5 月 15 日一个月内的风向风速、温度、压强、相对湿度、能见度变化规律(图 5-3)分析, 明显发现这个月内有二次比较明显的低能见度时期, 分别在 4 月 22-4 月 25 日(定义为 PE1), 5 月 1 日-5 月 22 日定义为(PE2), 再结合相对湿度和风向风速可知, 这二次能见度较低事件的原因不同, 对气溶胶中铁的溶出量的影响也不同。在 PE1 事件过程中, 对比图 5-1 中该时期铁的出量, 发现该时期内铁的溶出量较高, 中间出现了一个峰值, 但该时期中总铁的含量并没有明显的变化, 说明该短时间内, 受上海本地各种污染物排放和气象因素的影响, 上海大气气溶

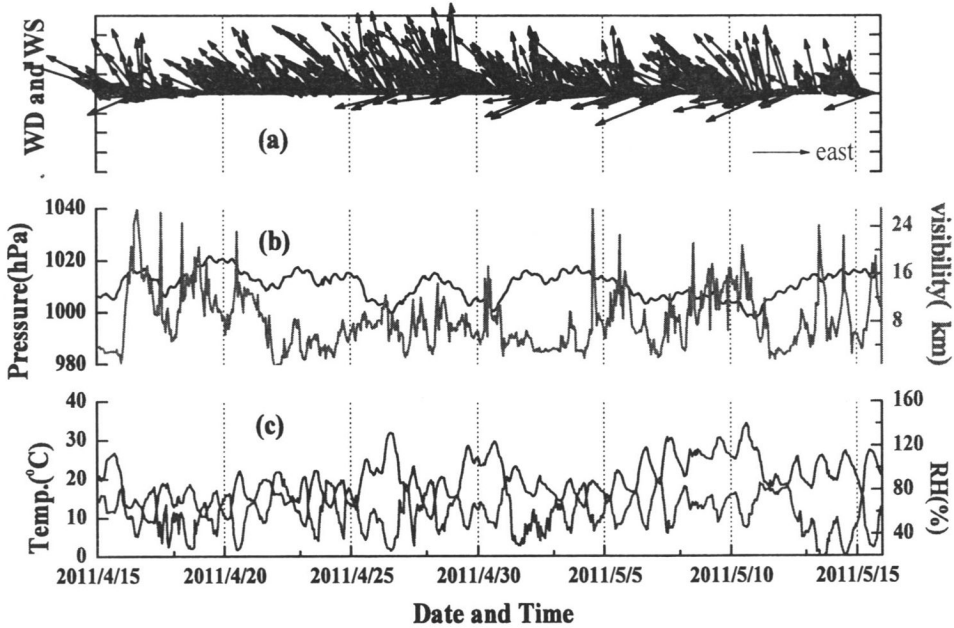


图 5-4 气象参数：(a)风向、风速温度(b)能见度、大气压力(c)温度、能见度

胶中颗粒物总量增加，导致能见度下降。另外观察相对湿度可以发现，该时期内相对湿度较高，有利于各种一次污染物转化为二次污染物，延长污染物在大气气溶胶中的滞留时间，使污染物能与含铁颗粒物充分反应，加大铁的溶出量。而在 PE2 事件中，由于风速很大，大量的矿尘粒子席卷上海，导致大气能见度下降，在相对湿度较低，风速很大的条件下，气体污染物很快被吹散，各种污染物(SO₂、NO_x)被稀释，含量很低，虽然大量矿尘粒子中含有较多的铁元素，但由于其内在的稳定的成键结构和外在较高的 pH 环境和较低的离子强度氛围，铁的溶出量很小，与该时段内总铁的含量不成正相关。在强日照和高温天气条件下铁的溶出量会高一些，主要原因可能是这样的天气有利于光化学反应发生，而铁的光致还原伴随大量的光化学反应。

5.2.4 铁的溶出与污染因素的相关性

为了进一步探讨不同污染因素对铁溶出量的影响，我们将同时期的污染气体

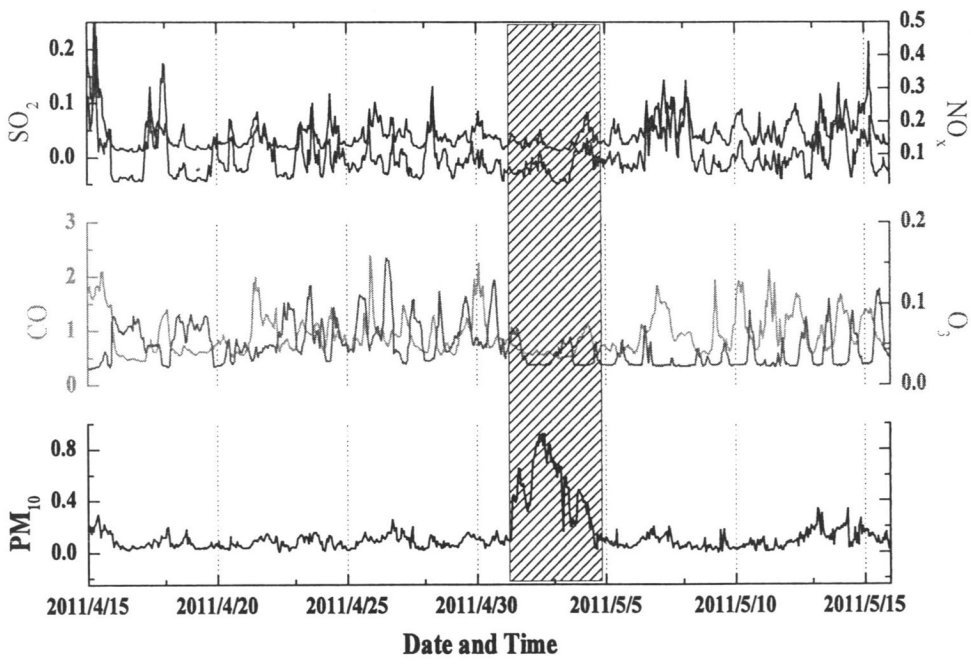


图 5-5 研究期间的污染参数：(a)SO₂、NO_x
(b)CO、O₃ (c)PM₁₀

颗粒物 PM₁₀ 的浓度做了随时间变化规律分析，如图 5-5 所示。从中我们可以定性地发现一个比较明显的现象，在沙尘暴期间（阴影部分），粗颗粒物 PM₁₀ 的数量急剧增加，这也是该时期内铁元素大量增加和能见度下降的主要原因，另外可以发现该时期内 NO_x , SO₂, O₃ , CO 的量都急剧减少，这是因为较高的风速将沙尘带到上海，使矿物气溶胶增多，污染物浓度得到一定程度的稀释，相对湿度又比较低，污染物被劲风快速带走所致，正是因为这些因素，该时期内铁的溶出率没有与总铁含量保持一致的上升趋势，反而有所下降。而分析非沙尘暴期间铁的溶出量与各种污染气体的浓度关系可知当 NO_x 和 SO₂ 等酸性气体浓度较大时，铁的溶出量会增加.它们对铁的溶出的促进作用通过做铁的溶出量与(NO_x+SO₂)浓度的相关性分析图(图 5-6a)也可以得出，相关效果比较好。由图 5-6b 可知，铁的溶出与 O₃ 呈现负相关性，主要原因可能是 O₃ 氧化 NO_x,SO₂,CO 等还原性气体生成酸性物质有利于 Fe 的溶出，而同时伴随着 O₃ 自身的大量消耗。分析图 5-6c 可知，铁的溶出量与 CO 的浓度有很好的相关性，一方面 CO 可以转化为 CO₂ 酸性气体降低气溶胶中的 pH，另一方面由图 5-6d 可知，CO 的浓度与 OC 的浓

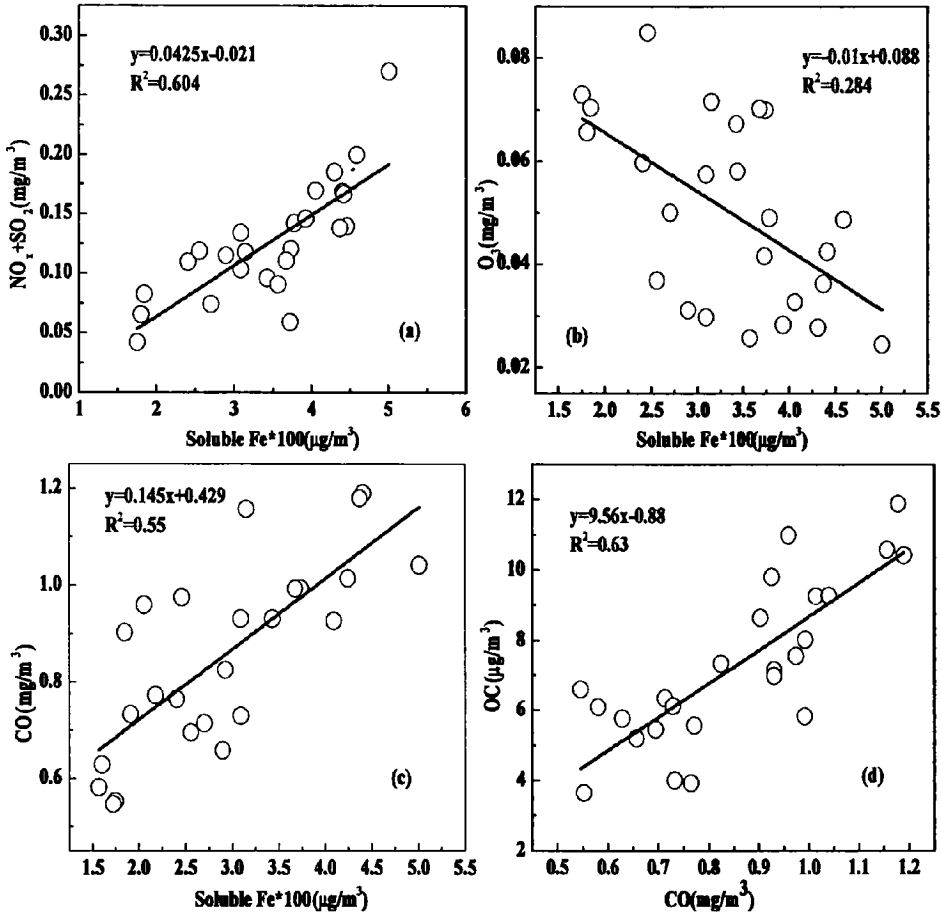


图 5-6 各种相关性分析(Solubblue Fe*100 vs. ($\text{SO}_2 + \text{NO}_2$)、Solubblue Fe*100vs. O_3 、Solubblue Fe*100 vs.CO、CO vs. OC)

度有很好的相关性，颗粒物表面较低的 pH 值及大量的有机物有利于铁的溶出。

5.2.5 后向轨迹分析铁的来源

为研究不同来源的气团对气溶胶组成的影响，以及确定沙尘事件的来源和传输路径，用 NOAA(<http://www.noaa.gov>) 提供的 HYSPLIT4 后向轨迹模式计算气团的轨迹^[87]，MD.2003.采用 FNL 气象数据。对于某个时刻在特定采样点以 500 m、1000 m 或 1500 m 的高度推算一定的时间。模式给出一系列的代表气团位置的经纬度坐标，并显示在相应的地图上，即为后向轨迹图。本研究中，每个采样日于距地面 500 m、1000 m 或 1500 m 的高度做 24-120 小时后向轨迹图,通过对后向

轨迹的统计分析, 由图 5-7 可以看出, 本次沙尘暴起源于新疆盆地和蒙古南部, 经过内蒙, 陕西, 陕西, 河北, 安徽等一列工业密集区到达上海, 卷起了大量的飞灰, 烟尘, 废气等污染物。到达上海后, 远程传输的沙尘气溶胶又与上海本地的污染气溶胶之间不同的混合方式, 使气溶胶颗粒物的化学组分发生变化, 进而影响铁的溶解。所以远程传输可以增加气溶胶中铁的含量, 但对可溶性铁的贡献不是十分明显, 所以只有部分细沙颗粒物在上海大气中长久滞留, 充分熟化后矿尘中的铁才能大量溶出。

5.3 小结

(1) 尽管沙尘天气总铁含量高于非沙尘天气, 但铁的溶出率反而低于平时。这可能是沙尘天气高浓度的矿尘(碱性表面)、高风速稀释了 SO_2/NO_x 等酸性气体的浓度, 使酸性气体/总铁含量迅速降低, 导致颗粒物表面 pH 升高, 因而抑制了铁的溶解:

(2) 沙尘气溶胶中铁的形态主要是铝硅相铁, 而非沙尘天气燃烧源气溶胶占相当大的比例, 铁的存在形式为富含铁的纳米颗粒或无定形铁, 比较容易溶解。外场观测也验证了本论文第一部分“燃烧源气溶胶比矿尘含有较高溶解的铁形态”。

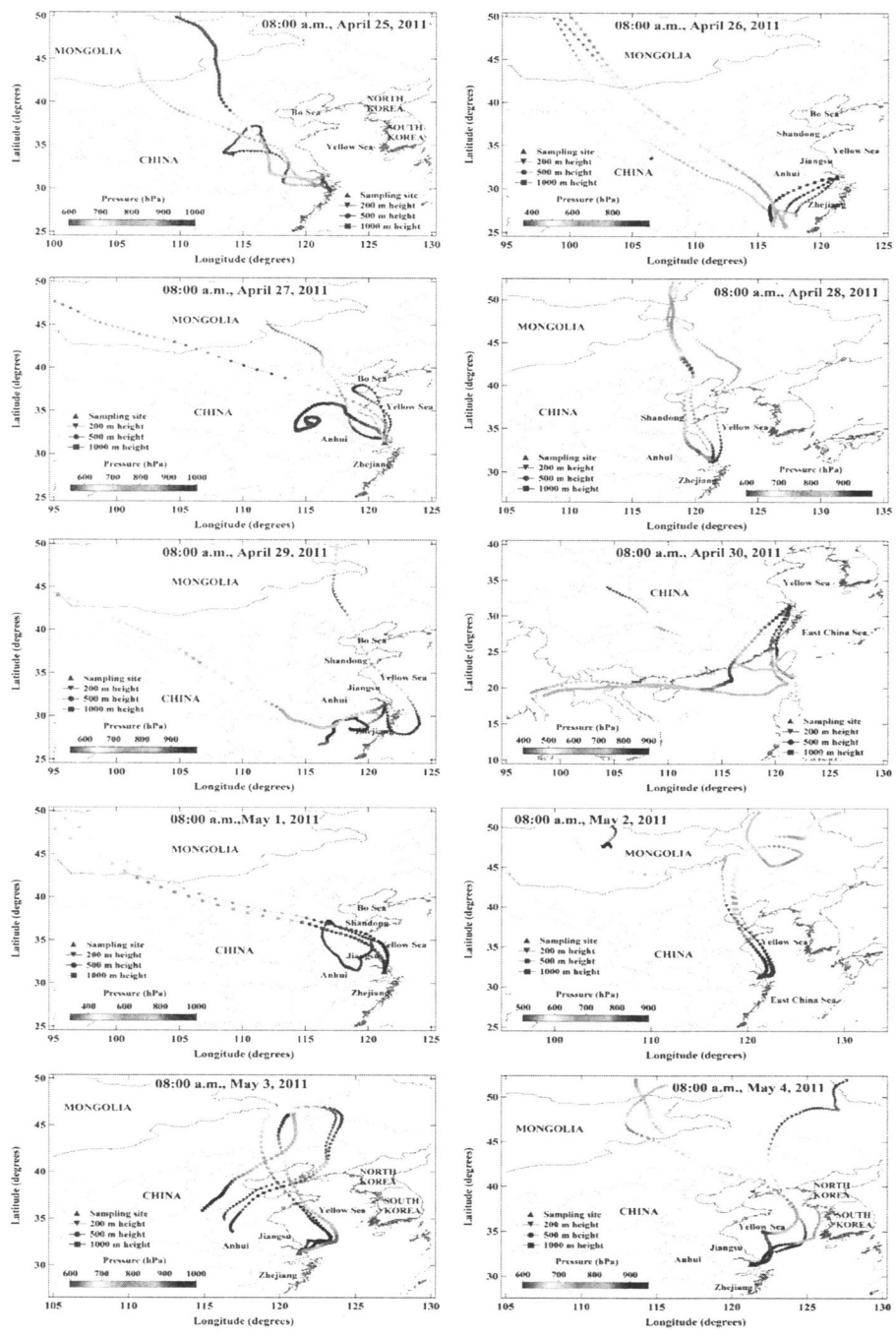


图 5-7 沙尘暴前期及沙尘暴期间的后向轨迹

结论与展望

本论文主要内容分为燃烧源气溶胶铁形态、铁可溶性及内在关系；有机键促进的铁氧化物溶解机制研究；上海地区典型沙尘天气溶解铁浓度及关键影响因子分子。得出以下主要结论：

1. 燃烧源气溶胶铁的可溶性与其形态密切相关。即使同为燃烧源，由于颗粒物本身铁赋存形态不同，铁的溶出率也有很大的差异。
2. 燃烧源气溶胶中的铁的溶出量大于黄土中铁的溶出量。其中油飞灰颗粒物中铁的溶出量最高，其次是生物质燃烧颗粒物，煤飞灰中铁的溶出量最低。油飞灰主要是纳米氧化铁及铁硫酸盐形式易于溶解；煤飞灰与黄土中铁主要是铝硅相铁，较难溶解；
3. 有机键能够与表面 Fe (III) 络合，降低 Fe (III) -O 键强度，从而促进铁的溶解。促进效果与有机酸的络合常数呈正相关，由强到弱的规律是：草酸>丙二酸>丁二酸>甲磺酸。
4. 光照条件作用下，和暗反应比较，铁的溶出总量提高了，而且溶出的铁中 90% 以上以 Fe (II) 存在，该反应的主要溶解机制是有机键诱导的光生电子转移引发的溶解。
5. 与有氧气存在条件相比，无氧条件铁氧化物的溶出量会更高，这是由于分子氧会加速颗粒物表面 Fe (II) 的氧化，使溶解反应向逆反应方向进行。
6. 与非沙尘暴期间相比，虽然沙尘暴期间总铁含量较高，沙尘暴期间铁的溶出量却很少。主要是由于沙尘稀释了酸性气体的浓度，颗粒物表面 pH 升高，所以铁的溶出率反而降低；
7. 沙尘气溶胶铁主要是铝硅相铁，而非沙尘天气铁主要是燃烧源，纳米铁氧化物或无定形铁，易于溶解。

将来的研究与展望：模拟大气特定条件下（比如气溶胶在冰晶中铁的溶解过程，矿尘铁在腐殖质酸中的溶解）或特定组分（比如沙尘中富含铁的粘土矿物）

可以进一步理解气溶胶铁的溶解过程机制；进行不同区域、不同季节中国东部地区气溶胶铁的形态、浓度分布，探索铁的可溶性关键作用因素，可进一步完善大气铁传输模式。

参考文献

- [1] Martin, J.H.; Fitzwater, S.E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific subarctic. *Nature* 1988, 341-343.
- [2] Falkowski, P.G.; Barber, R.T.; Smetacek, V. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science* 1998, 200–206.
- [3] Morel, F.M.; Price, N.M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 2003, 944–947.
- [4] Martin, J.H.; Coale, K.H.; Johnson, K.S. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*. 1994, 123–129
- [5] 孙松, 蒲新明, 张永山, 南大洋普里兹湾铁加富实验: 对铁假说的检验. *中国科学D辑: 地球科学*, 2009, 39, 212–221.
- [6] 陈国珍, 海水痕量元素分析, 海洋出版社, 北京:1990, 361.
- [7] 秦延文, 张曼平, 周革非. 海洋中铁的来源形态和对初级生产力的限制作用[J] *黄渤海海洋*, 1998, 16 (3): 67-74.
- [8] Watson, A. J. ; Law C. S. VanSco K. A. ; Millero F. J.; Yao W. ;Friederich G. E.; Liddicoat M. I.; Wanninkhof R. T; Barber H., R. & Coale K. H. Minimal effect of iron fertilization on sea-surface carbon dioxide concentrations. *Nature* 1994, 371, 143-145
- [9] DeBaar, H. J. W., DeJong, J. T. M, Bakker, D. C. E. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature* 1995, 373, 412-415.
- [10] Johnson K.S.; Coale K.H. Elrod V. A. Iron Photochemistry in seawater from the Equatorial Pacific, *Marine Chemistry*, 1994, 46(4):319—334.
- [11] Martin J. H. et al. Vextex : phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.*, 1989, 36: 649~680
- [12] Jickells, T.D. et al. Global Iron Connections between desert dust, ocean

- biogeochemistry and climate. *Science* 2005 , 308, 67 – 71.
- [13] Prinn, R.D.; Liss P.; Buat-Menard, P.; Biogeochemical Ocean-Atmosphere Transfer [R]. JGOFS report No. 14, 1994.
- [14] Chuang, P. Y.; Duvall, R. M.; Shafer, M. M.; Schauer, J. J. The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric out flow. *Geophys. Res. Lett.* 2005 , 32 , L07813 DOI: 10.1029/2004GL021946.
- [15] Luo C.; Mahowald N. and Bond T. Combustion iron distribution and deposition. *Global Biogeochem. Cycle*. 2008, 22, GB1012, doi:10.1029/2007GB002964.
- [16] Mahowald; N.M. et al. Atmospheric iron deposition: Global distribution, variability, and human perturbations. *Annu. Rev. Marine. Science*, 2009, 1, 245–278.
- [17] Baker, A .R.; Jickells, T.D. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geophys. Res. Lett.* 2006 ,33, L17608. doi:10 .1029/20 0 6GL026557.
- [18] 贺克斌, 余学春, 陆永祺, 郝吉明, 傅立新. 城市环境与城市生态. 2003, 16, 269–271.
- [19] Shi, Z. B.; Krom, M. D.; Bonneville, S.; Baker, A. R.; Jickells, T. D. and Benning, L. G.: Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in the mineral dust during simulated cloud processing. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 6592–6596.
- [20] Saxena, P.; Hildemann, L.M. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996. 109-116.
- [21] Venkataraman, C. G.; Habib, A.; Eiguren-Fernandez, A. H.; Miguel, and S. K. Friedlander, Residential biofuels in south Asia: Carbonaceous aerosol emissions and climate impacts, *Science*, 307, 2005, 1454– 1456.
- [22] Andreae, M.O.; Crutzen, P.J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 1997, 276 (5315): 1052–1058. doi:10.1126/science.276.5315.1052
- [23] Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Jacob, D. J., and Beecher, K. M.:

- Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia, 2, wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16799–16811, 1990.
- [24] Cwiertny, D.M., et al., 2008. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials. *J. Geophys. Res.* 113, D05202. doi: 10.1029/2007JD00933.
- [25] Faust, B.C.; Zepp, R.G., Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2517–2522.
- [26] Lafon, S., Sokolik, I.N., Rajot, J.L., Caquineau, S., Gaudichet, A. Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: implications for light absorption. *Journal of Geophysical Research* 2006, 111, D21207. doi:10.1029/2005JD007016.
- [27] Sholkovitz E. R. et al. Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009, 73, 3981–4003.
- [28] Chen, Y., Siefert, R., Seasonal and spatial distribution and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, doi:10.1029/2003JD003958.
- [29] Cwiertny D. M., Hunter G.J., Pettibone J. M., Scherer M. M., and Grassian V. H. Surface Chemistry and Dissolution of γ -FeOOH Nanorods and Microrods: Environmental Implications of Size-Dependent Interactions with Oxalate. *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, 2175–2186.
- [30] Willey J. D. et al. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 2579 – 2585.
- [31] Pehkonen S.O.; Siefert R.; Hoffmann M.R. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 1215–1222.
- [32] Chou, C., Formenti, P., Maille, M., Ausset, P., Helas, G., Harrison, M., Osborne, S., 2008. Size distribution, shape, and composition of mineral dust aerosols collected during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period: Dust and Biomass-Burning Experiment field campaign in Niger, January 2006. *J. Geophys. Res.* 113, D00C10. <http://dx>.

doi.org/10.1029/2008JD009897.

- [33] Hsu, S.C., Wong, G.T.F., Gong, G.C., Shiah, F.K., Huang, Y.T., Kao, S.J., Tsai, F., Lung, S.C.C., Lin, F.J., Lin, I.I., 2010. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Mar. Chem.* 120, 116–127.
- [34] Jickells, T.D., Spokes, L.J., 2001. Atmospheric iron inputs to the oceans. In: Turner, D.R., Hunter, K. (Eds.), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. SCOR/IUPAC Series. J. Wiley, pp. 85–121.
- [35] J. H. Martin, R. M. Gordon, S. E. Fitzwater, The case for iron. *Limnol. Oceanogr.* 1991, 36, 1793.
- [36] Boyd, P.W. et al., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407, 695–702.
- [37] D. G. Capone, J. P. Zehr, H. W. Paerl, B. Bergman, E. J. Carpenter, *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium. *Science* 1997, 276, 1221. doi:10.1126/SCIENCE.276.5316.1221
- [38] Guieu, C.; Bonnet, S.; Wagener, T.; Loye-Pilot, M. D. Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? *Geophys. Res. Lett.* 2005, 22, L19608 DOI: 10.1029/2005GL022962.
- [39] Sedwick P. N., Sholkovitz E. R., and Church T. M. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2007, 17, Q10Q06, doi: 10.1029/2007GC001586.
- [40] Li X. et al. Carbonaceous aerosol emissions from household biofuel combustion in China. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 6076–6081.
- [41] Trapp, J. M.; Millero, F. J.; Prospero, J. M. Trends in the solubility of iron in dust-dominated aerosols in the equatorial Atlantic trade winds: Importance of iron speciation and sources. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2010, 11, Q03014 DOI: 10.1029/2009GC002651.
- [42] Takahama, S.; Gilardoni, S.; Russell, L. M. Single-particle oxidation state and morphology of atmospheric iron aerosols. *J. Geophys. Res.* 2008, 113, D22202

DOI: 10.1029/2008JD009810.

- [43] Hoffmann, P.; Dedik, A. N.; Ensling, J.; Weinbruch, S.; Weber, S.; Sinner, T.; Gutlich, P.; Ortner, H. M. Speciation of iron in atmospheric aerosol samples. *J. Aerosol Sci.* 1996, 27, 325–337.
- [44] Tong, Y.; Li, A.; Cai, Y.; Ni, X.; Zhang, Y.; Wang, J.; Guo, P.; Li, X.; Zhang, G. Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1432–1436.
- [45] (Eyre, J. K.; Dickson, D. P. E. Mössbauer spectroscopy analysis of iron-containing minerals in the Chinese loess. *J. Geophys. Res.* 1995, 100, 17925–17930.
- [46] Kopcewicz, B.; Kopcewicz, M. Mössbauer study of iron-containing atmospheric aerosols. *Struct. Chem.* 1991, 2, 303–312.
- [47] Künding W, Bömmel H, Constrabaris G, et al. Some properties of supported small Fe_2O_3 particles determined with the Mössbauer effect [J]. *Phys. Rev.*, 1966, 142:327–333.
- [48] Eibschütz M, Ganiel U. Mössbauer studies of Fe^{+} in paramagnetic fayalite (Fe_2SiO_4) [J]. *Solid State Communications*, 1967, 5:267–270.
- [49] Kobayashi T, Makita T, Fukumura K. Gamma-X Ray coincidence Mössbauer spectroscopic study of the aftereffects in sulfate hydrates [J]. *Hyperfine Interactions*, 1990, 56:1533–1538.
- [50] Muxworthy, A. R.; Schmidbauer, E.; Petersen, N. Magnetic properties and Mössbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany. *Geophys. J. Int.* 2002, 150, 558–570.
- [51] Schroth, A. W.; Crusius, J.; Sholkovitz, E. R.; Bostick, B. C. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. *Nat. Geosci.* 2009, 337–340.
- [52] Zhao, Y.; Zhang, J.; Sun, J.; Bai, X.; Zheng, C. Mineralogy, chemical composition, and microstructure of ferrospheres in fly ashes from coal combustion. *Energy Fuels* 2006, 20, 1490–1497.
- [53] Chen, H.; Laskin, A.; Baltrusaitis, J.; Gorski, C. A.; Scherer, M. M.; Grassian, V.

- H. Coal fly ash as a source of iron in atmospheric dust. *Environ. Sci. Technol.* 2012 , 46 , 2112 – 2120.
- [54] Ault, A. P.; Peters, T. M.; Sawvel, E. J.; Casuccio, G. S.; Willis, R.D.; Norris, G. A.; Grassian, V. H. Single-particle SEM– EDX analysis of iron-containing coarse particulate matter in an urban environment: Sources and distribution of iron within Cleveland, Ohio. *Environ. Sci. Technol.* 2012 , 46 , 4331 – 4339.
- [55] Chen, Y.; Shah, N.; Huggins, F.E.; Huffman, G.P. Transmission electron microscopy investigation of ultrafine coal fly ash particles. *Environ. Sci. Technol.* 2005 , 39 , 1144 – 1151.
- [56] Majestic, B. J.; Schauer, J. J.; Shafer, M. M. Application of synchrotron radiation for measurement of iron red-ox speciation in atmospherically processed aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 2007 , 7, 2475 – 2487.
- [57] Rubasinghege, G.; Lentz, R. W.; Scherer, M. M.; Grassian, V. H. Simulated atmospheric processing of iron oxyhydroxide minerals at low pH: Roles of particle size and acid anion in iron dissolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2010 , 13 , 6628 – 6633.
- [58] Journet, E.; Desboeufs, K. V.; Caquineau, S.; Colin, J.-L. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. *Geophys. Res. Lett.* 2008 , 35 , L07805 DOI: 10.1029/2007GL031589.
- [59] Coale, K.H., et al., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383. doi:10.1038/383495a 0
- [60] Bristow, C.S., Hudson-Edwards, K.A. , Chappell, A ., 2010. Fertilizing the Amazon and equatorial Atlantic with West African dust. *Geophysical Research Letters* 37, L14807. doi:10.1029/2010GL0 43486.
- [61] Trapp , J. M ., Mille ro, F. J. , Prosspero, J. M. , 2010. Trends in the solubility of iron in dust- dominated aerosols in the equatorial Atlantic trade winds : importance of iron speciation and sources. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11 (3) , Q03014.

- [62] 牛红云, 黄宏, 高士祥, 王连生, 大气气溶胶中有机成分研究进展, 环境污染治理技术与设备, 2005,23-26.
- [63] 成春雷, 王格慧, 李建军, 西安市大气中二元羧酸有机气溶胶组成及来源, 中国环境科学, 2012,32(7): 1159~1164
- [64] Jung, J. S, Tsatsral, B., Kim, Y. J. Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and alpha-dicarbonyls [J]. Journal of Geophysical Research- Atmospheres, 2010,115(D22203):DOI:10.1029/2010JD014339
- [65] Kerminen, V.M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 106: 17321-17333.
- [66] Kawamura, K. Ikushima, K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2227-2235.
- [67] Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S. Cloud albedo enhancement by surface active organic solutes in growing droplets [J]. Nat, 1999,401: 257-264.
- [68] Yao, X.H, Fang, M., Chan, C. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong[J]. Atmos Environ, 2004, 38: 963-970.
- [69] Sullivan, R.C., Guazzotti, S.A., Sodeman, D.A., Prather, K.A. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. Atmospheric Chemistry & Physics, 2007,7, 1213 -1236.
- [70] Capes, G., Johnson, B., McFiggans, G., Williams, P.I., Haywood, J., Coe, H., Aging of biomass burning aerosols over West Africa: aircraft measurements of chemical composition, microphysical properties, and emission ratios. Journal of Geophysical Research, 2008,113, D00C15. doi:10.1029/2008JD009845
- [71] Desboeufs, K., et al. Chemistry of rain events in West Africa: evidence of dust and biogenic influence in convective systems. Atmospheric Chemistry & Physics. 2010,10 (19), 9283 - 9293.
- [72] Hand, J.L., Mahowald, N.M., Chen, Y., Siefert, R.L., Luo, C., Subramaniam, A., Fung, I., Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and

- a global mineral aerosol model: biogeochemical implications. *Journal of Geophysical Research* 2004,109, D17205. doi:10.1029/2004JD004574.
- [73] Xia, L., Gao, Y., Chemical composition and size distributions of coastal aerosols observed on the US East Coast. *Marine Chemistry*, 2010, 119 (1-4), 77-90.
- [74] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [75] Weber S., Hoffmann P., Ensling J., Dedik A.N., Weinbruch S., Mieke G., Gütlich P., and Ortner H.M.: Characterization of iron compounds from urban and rural sources., *J. Aerosol Sci.* 2000, 31, 987-997.
- [76] Lafon, S., Rajot, J.-L., Alfaro, S.C., Gaudichet, A., 2004. Quantification of iron oxides in desert aerosol. *Atmospheric Environment* 2004,38, 1211-1218.
- [77] 沈振兴, 张小曳, 季峻峰, 王亚强, 曹军骥, 王丹, 程燕. 中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物矿物的光谱分析, 2004, 29-38.
- [78] Stefánsson, A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 °C. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6117-6123.
- [79] Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants*; Plenum: New York, 1977; Vols. 3-6.
- [80] Salvadó, V.; Ribas, X.; Zelano, V.; Ostacoli, G.; Valiente, M. The chemistry of iron in biosystems(III). Complex formation between Fe(III) and malonic acid in aqueous solutions. *Polyhedron* 1989, 8, 813-818.
- [81] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, fifteenth edition (in Chinese); Science Press: Beijing, 2003, 86-102.
- [82] Bishop J K B, Davis R E, Sherman J T. Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific [J]. *Science*, 2002,298:817 - 821.
- [83] Duce, R. A. and Tindale, N. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 1991, 36, 1715-1726.
- [84] Jickells, T. D., and L. Spokes (2001), Atmospheric iron inputs to the ocean, in

Biogeochemistry of Iron in Seawater , edited by D. Turner and K. A.Hunter, pp. 85 – 121,.

[85] Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A., and Brown, P. R.: Link between iron and sulfur suggested by the detection of Fe(II) in remote marine aerosols, *Nature*, 1992, 355, 537-539.

[86] Meskhidze, N., Chameides, W. L., Nenes, A., and Chen, G. Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity?, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2085, doi:10.1029/2003GL018035, 2003

[87] Draxler, R.R., Roiph, G.D, HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring.

附 录

硕士就读期间论文发表情况

1. **Guangfeng Shang**, Hongbo Fu, Shaogui Yang, and Tongguang Xu. Mechanistic Study of Visible-Light-Induced Photodegradation of 4-Chlorophenol by $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ with Low Nitrogen Concentration. International Journal of Photoenergy. DOI:10.1155/2012/759306

2. Hongbo Fu, Jun Lin, **Guangfeng Shang**, Wenbo Dong, Vicki H. Grassian, Gregory R. Carmichael, Yan.L, and Jianmin Chen. Solubility of Iron from Combustion Source Particles Linked to Iron Speciation. Environmental Science & Technology. DOI:10.1021/es302558m

项目资助

本论文是国家自然科学基金项目(Nos. 40975074, 21177026, 21190053,11005144)
以及复旦大学研究生创新基金的资助下完成的，感谢基金支持！

致 谢

本人的硕士求学生涯以及本论文的完成是在我的导师付洪波教授的悉心指导下完成的。感谢在我人生中最重要时期遇到了可能对我今后事业影响最为重大的启蒙老师，付老师严谨的科研作风、扎实的学术积累及无私包容的宽广胸怀将影响我的一生。

特别感谢上海物理应用研究所的林俊老师，在物理所做实验的过程中由于有林老师的照顾和关心，使得我的实验进展很顺利。感谢在物理所幸运遇到的李玉兰老师，您的不吝赐教使我受益良多。感谢复旦大学环境科学与工程系的陈建民教授、杨新教授、王林教授、孔令东副教授等老师对我的照顾和关心。特别感谢组内所有的同窗。谢谢张栓勤同学对我学习和实验上的帮助。感谢郭丽师妹，感谢张顺斌师弟，感谢胡蕴结师妹，感谢李春林的热心关怀，感谢赵希师妹，感谢上海物理应用研究所的的师兄师姐们，郭玲玲师姐真诚无私的帮助让我感激一生，感谢龙石磊师兄、王广华师兄，曾友石师兄、刘可师兄、耿欢师姐，是你们让我在物理所的日子丰富而多彩。

最后我要感谢我的父母，是你们的支持和理解使我的学业能够顺利结束，谢谢你们！

商广凤

2013 年 5 月 2

论文独创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意。

作者签名： 简仁凤 日期： 2013.5.22

论文使用授权声明

本人完全了解复旦大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。保密的论文在解密后遵守此规定。

作者签名： 简仁凤 导师签名： 孙国良 日期： 2013.5.22