

我国不同矿物气溶胶源区物质的物理化学特征

刘昌岭¹, 张经^{2,3}, 刘素美² (1. 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071, E-mail: lcl@qingdao.cngb.com; 2. 青岛海洋大学, 青岛 266003; 3. 华东师范大学河口海岸研究所国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 在我国不同的矿物气溶胶源区进行采样分析的结果表明, 源区气溶胶物质的物理化学特性相差很大. 黄土的颗粒最细, 91 % 的黄土颗粒可以形成矿物气溶胶进行长距离输送; 沙土较粗, 只有 15 % 的沙尘颗粒可以形成矿物气溶胶; 2 个煤灰样品的粒径差异较大, 抚顺煤灰中 $< 74\mu\text{m}$ 的颗粒高达 39 %, 而呼和浩特煤灰只有 7 %. 不同粒径颗粒的化学分析结果表明, 微量元素在细颗粒上有较高的富集. 黄土与沙漠土壤的细颗粒的化学性质十分相似, 同煤灰的化学性质完全不同, 其常量元素与 Al 的比值 (E/Al) 十分接近, 而且与深海沉积物粘土中的比值 (E/Al) 一致, 说明我国西北沙漠区及黄土区的矿物气溶胶可能是西北太平洋海底沉积物的重要来源.

关键词: 黄土; 沙土; 煤灰; 矿物气溶胶; 化学组成

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-05-0028

Physical and Chemical Characters of Materials from Several Mineral Aerosol Sources in China

Liu Changling¹, Zhang Jing^{2,3}, Liu Sumei² (1. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China E-mail: lcl@qingdao.cngb.com. 2. Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China; 3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Loess, sand and coal-ash samples were collected at several mineral aerosol sources to analyze the particle size as well as the major and trace elements. The results show that the physical and chemical characters were quite different between these samples. The Loess was mainly made up of small particle size that 91 % of the sample could be transported as mineral aerosol to a long distance. The sand consists of relative large-size particles, with only 15 % sample being formed into mineral aerosol. The coal-ash samples were quite different in particle sizes in the two regions, with 39 % of particles $< 74\mu\text{m}$ in Fushun samples while only 7 % in Huhehaote samples. Chemical compositions varied significantly in different particle sizes, with trace elements obviously enriched in the least size. The elements to Al ratios (E/Al) were quite alike between the Loess and the sand, but very different from the coal ash. The similarity of the E/Al ratios between the Loess, the sand and the deep-sea clay suggest that the deserts and the Loess in the northwest China may be important sources for sediment of the northwest Pacific Ocean.

Key words: loess; sand; coal ash; mineral aerosol; chemical composition

近年来,在我国北方频繁出现的沙尘天气已引起人们的高度重视.沙尘暴是自然天气现象与人类活动对生态系统扰动相结合的结果.由沙尘暴产生的扬沙、浮尘等以矿物气溶胶的形式可以在大气的作用下进行长距离输送^[1,2].研究表明,西北太平洋的矿物气溶胶主要来源于亚洲东北部的沙尘^[3,4],同时北太平洋上空气溶胶及海底沉积物的化学成分与中国黄土有明显的联系^[5].

我国的沙尘暴潜在源地分别在西北部的干旱、半干旱地区的沙漠、戈壁、流沙地区、裸露地

和新开垦的农田.每年春季是我国西北沙漠地区沙尘暴的多发季节,相应地中国近海气溶胶的浓度明显增加^[6,7].1995 年、1996 年分别在西北沙漠(民勤)和青岛近海连续 2 年同时采集气溶胶样品的结果表明,沙尘由西北地区输送到中国近海的时间为 2 ~ 4d^[8].这一点也得到了卫星云图资料的证实^[9].

基金项目:国家杰出青年基金资助项目(49576297);‘973’资助项目(G1999043705)

作者简介:刘昌岭(1966~),男,博士,副研究员,主要从事海洋环境研究.

收稿日期:2001-06-29;修订日期:2001-10-03

由大气的干、湿沉降向海洋输送了大量的化学物质,对海洋生态系统产生重要影响。以往的研究主要集中在海洋气溶胶的物理化学性质上,而对气溶胶源区物质的物理化学特征所知甚少。本文分别在中国主要沙尘源区如甘肃民勤沙漠区、内蒙古黄土区、抚顺及呼和浩特烟煤燃烧区采集样品,分析其物理结构及化学成分,研究不同地区物质的物理化学特征,以及它们的化学成分与海洋气溶胶及深海沉积物之间的联系。

1 采样与分析

1.1 采样点的概况

选择不受或很少受人为活动影响的地点采集样品。4个采样点位于:①甘肃民勤,位于腾格里沙漠边缘的民勤沙生植物园内,海拔高度1340 m,周围500~1000 m内无居民,采集了沙土样品。②内蒙古,在黄土高原区的土壤剖面,采样点位于第四纪冲积沟的边缘,避开表层耕作的土壤,采集了黄土样品。③抚顺,煤灰样品采自抚顺发电厂的发电锅炉粉尘回收装置。④呼和浩特,煤灰样品采自呼和浩特发电厂的发电锅炉粉尘回收装置。

1.2 样品的处理

(1)在洁净实验室内,取一部分样品过500目筛($\phi=30\mu\text{m}$),收集 $<30\mu\text{m}$ 的样品;接着继续过200目筛($\phi=74\mu\text{m}$),收集 $30\sim74\mu\text{m}$ 的样品;剩下的为 $>74\mu\text{m}$ 的样品,在玛瑙研钵中研细混匀,全部过180目筛,收集 $>74\mu\text{m}$ 的样品。上述样品用作不同粒径颗粒的化学成分分析。

(2)另取一部分样品,在玛瑙研钵中研细混匀,全部过180目筛,用作全样品的化学成分分析。

(3)剩余的样品用作粒度分析,采用激光粒度仪分析完成。

1.3 分析方法

用作化学分析的样品,先用5 mL HF,2 mL HNO_3 和2 mL HClO_4 在高压消化弹中消化为溶液,然后用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[10]测定常量元素Al、Fe、Ca、Mg、K、Na和微量元素Mn、Zn、Cu、Co、Ni、Pb、Cd。

2 结果与讨论

2.1 源区物质的物理特征

源区物质颗粒的粒径大小及其分布规律,直接影响到矿物气溶胶的形成及其长距离输送。一般说来,粒径 $<4\mu\text{m}$ 的颗粒为粘土,4~63 μm 为粉沙,63~250 μm 为细沙,250~500 μm 为中沙,500~2000 μm 为粗沙,而 $>2000\mu\text{m}$ 为砾石。对4个采样点采集的黄土、沙土及煤灰样品分别进行了粒度分析。图1a为黄土的粒度分析结果,其中9.7%为粘土,粉沙占81.7%,其余为细沙,占8.6%,没有中沙、粗沙和砾石。在民勤沙土中(图1b),粘土占重量百分比为2.8%,粉沙占12.8%,细沙占43.4%,中沙为32.8%,粗沙为8.2%。图1c、图1d分别为2个煤灰样品的粒径分布累计曲线,2个样品中粘土的含量很低,且十分接近,均为0.8%左右,其它组分的含量则有很大差异。在抚顺煤灰中(图1c),粉沙为38.4%,细沙高达48.6%,中沙6.6%,粗沙5.6%;而呼和浩特煤灰中粉沙仅为6.4%,细沙占29.7%,中沙占21.3%,粗沙则高达41.8%(图1d)。

粒度分析的结果表明,矿物气溶胶源区不同物质物理特性相差很大。黄土的中值粒径为32.59 μm ,90%的颗粒粒径 $<61.2\mu\text{m}$;与黄土相比,沙土颗粒的粒径大一个数量级,其中值粒径为197.5 μm ,90%的颗粒的粒径 $<484\mu\text{m}$ 。而2个煤灰样品的差别较大,抚顺煤灰的粉沙与细沙占绝大部分(87%),其中值粒径为72.9 μm ,90%的颗粒的粒径 $<308.2\mu\text{m}$;呼和浩特煤灰样品以中沙与粗沙为主(63.1%),其中值粒径为428.9 μm ,90%的颗粒的粒径 $<1046\mu\text{m}$ 。

已有的研究^[11]指出,不同的源区产生的沙尘大小不同,只有粒径 $<70\mu\text{m}$ 的粒子能够发生悬浮、漂移,进行长距离的输送,是海洋上空矿物气溶胶的主要来源。根据粒度分析的结果,设定只有粘土与粉沙可以形成长距离输送的矿物气溶胶。据此,黄土中高达91.4%的颗粒可以形成矿物气溶胶,而沙漠土壤中只有15.6%。而2个煤灰样品则有很大的差异,抚顺煤灰高

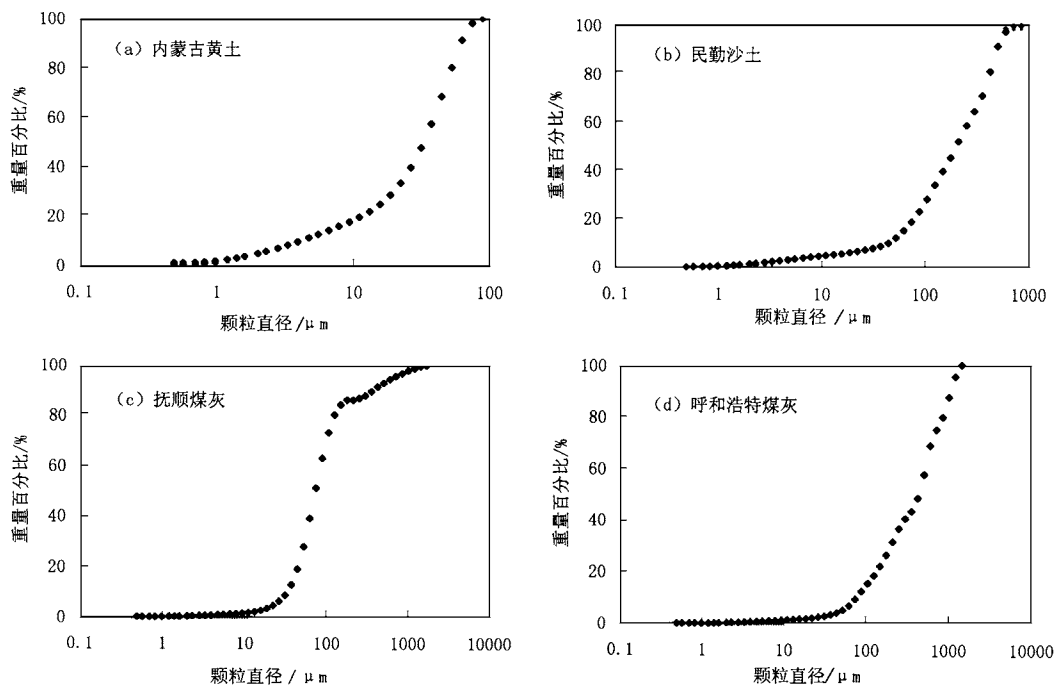


图 1 不同物质样品粒度分析结果

Fig.1 Results of particles size analysis of samples

达 39.2 % 的颗粒能形成矿物气溶胶,而呼和浩特煤灰仅有 7.2 %.

2.2 源区物质的化学组成

源区气溶胶物质只有较细的颗粒能形成矿物气溶胶进行长距离输送,最终沉降在海洋中,对海洋生态系统产生影响.因此,如果不加区分地对源区气溶胶物质进行全样品分析,则难以理解源区物质与海洋气溶胶、海底沉积物化学成分之间的联系.故将源区气溶胶物质按不同的粒径分开,分别测定不同粒径颗粒的化学成分,对了解大气气溶胶中矿物成分源与汇之间的联系是十分必要的.

不同性质的化学元素在不同的粒径上的分布是不同的.由于条件限制,本研究只将样品分成 3 种类型的颗粒,即 $<30\mu\text{m}$ 、 $30\sim74\mu\text{m}$ 和 $>74\mu\text{m}$,分析结果见表 1.在这 4 个样品中,微量元素 Zn、Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Mn 在前 2 种粒径的颗粒中的含量十分接近,都比 $>74\mu\text{m}$ 粒径的颗粒高出 0.5 ~ 3 倍,表现为明显的富集;而常量元素 Ca、Mg、Al、Fe 在黄土与沙土的细颗粒中也有不同程度的富集. K、Na 元素在这 4 种物

质的粗、细颗粒中的分布是十分均匀的,不同粒径颗粒的含量基本一致.2 种煤灰样品的化学特性与黄土和沙土有明显的不同,其最高含量的 Al 出现在 $>74\mu\text{m}$ 的粗颗粒中,约为前 2 种粒径的 1.2 倍;而 Fe 的浓度很低,仅为前 2 种粒径的一半.在煤灰中, K、Na、Ca 的含量明显地减小,约为黄土与沙尘的 30 % ~ 50 %,而 Al、Fe 等元素则显著地增加了,约为黄土与沙尘的 2 ~ 3 倍.说明前者在高温燃烧中部分挥发,而后者则由于其它组分的挥发而富集.

在内蒙古黄土、民勤沙尘、抚顺煤灰和呼和浩特煤灰 4 个样品中,3 种粒径的颗粒所占样品总重量的比例: $<30\mu\text{m}$ 的颗粒分别为 45 %、8 %、8 % 和 2.9 %; $30\sim74\mu\text{m}$ 的颗粒分别为 53 %、11 %、50 % 和 6.5 %;而 $>74\mu\text{m}$ 的颗粒分别为 2 %、81 %、42 % 和 90.6 %.根据下列公式可计算出各物质中元素的平均含量:

$$c = \sum (c_i \times m_i)$$

式中, c 表示物质中元素的平均含量; c_i 表示元素在第 i 种粒径颗粒中的浓度(见表 1); m_i 表示第 i 种粒径颗粒占样品总重量的比例.表 2 列

出了各物质中元素的平均含量的计算结果,同 比,结果十分吻合,说明了元素在样品中有规律时也列出了测定的全样品元素的含量.两者相 地分布.

表 1 不同物质中不同粒径颗粒的化学元素组成

Table 1 Chemical composition of particles in different sizes in several materials														
样品	粒径	Zn	Cd	Pb	Co	Ni	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Al	Na	K
		$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$
内蒙 黄土	<30 μm	65.5	0.08	51.4	10.4	30.7	34.3	535	2.73	1.23	4.62	5.92	1.77	1.75
	30~74 μm	51.2	0.06	48.1	9.9	25.6	31.9	534	2.73	1.17	4.72	5.67	1.66	1.74
	>74 μm	38.8	0.03	42.2	6.6	11.6	11.9	379	2.11	0.95	3.40	5.28	1.65	1.78
民勤 沙土	<30 μm	54.9	0.06	43.9	9.2	27.0	68.8	523	2.67	1.56	4.46	5.31	1.64	1.77
	30~74 μm	43.4	0.04	28.9	6.8	13.6	67.9	503	2.52	1.55	4.36	5.14	1.42	1.73
	>74 μm	24.3	0.03	23.6	4.0	8.5	15.9	271	1.65	0.81	1.98	4.32	1.35	1.74
抚顺 煤灰	<30 μm	173	0.24	87.5	37.7	120	120	1138	9.94	1.12	1.83	11.70	0.55	1.36
	30~74 μm	153	0.20	64.8	36.4	110	116	1153	9.50	1.11	1.77	11.62	0.50	1.30
	>74 μm	86.6	0.14	57.8	25.2	77.4	68.1	689	5.61	0.94	1.33	12.88	0.56	1.45
呼和 浩特 煤灰	<30 μm	172	0.30	125	21.4	47.4	139	438	12.35	0.51	1.95	14.63	0.34	0.60
	30~74 μm	154	0.21	88.6	18.4	32.9	130	371	10.10	0.48	1.93	15.13	0.36	0.59
	>74 μm	42.8	0.11	53.7	8.9	13.7	21.8	185	4.57	0.40	1.19	16.60	0.27	0.55

表 2 不同源区物质的化学组成

Table 2 Chemical components in different materials from several aerosol regions														
样品		Zn	Cd	Pb	Cu	Co	Ni	Mn	Fe	Mg	Ca	Al	Na	K
		$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$
内蒙黄土	测定值	55.5	0.06	43.6	30.8	9.73	24.5	505	2.48	1.03	4.45	5.49	1.67	1.77
	计算值	57.4	0.07	49.7	32.6	10.1	27.6	531	2.72	1.19	4.65	5.77	1.70	1.75
民勤沙土	测定值	29.7	0.04	24.4	28.5	4.73	11.8	305	1.75	0.85	2.21	4.47	1.38	1.75
	计算值	28.8	0.03	25.8	25.6	4.72	10.5	317	1.83	0.95	2.42	4.49	1.38	1.74
抚顺煤灰	测定值	106	0.14	61.0	86.3	33.1	88.3	903	7.83	0.97	1.35	12.79	0.55	1.40
	计算值	127	0.18	63.6	96.2	31.8	97.1	956	7.97	1.03	1.59	12.16	0.53	1.37
呼和浩特煤灰	测定值	49.5	0.13	49.6	30.9	10.7	16.5	195	4.98	0.41	1.24	16.44	0.28	0.58
	计算值	53.8	0.12	58.0	32.5	9.88	15.9	204	5.15	0.41	1.26	16.45	0.28	0.55

2.3 源区物质与海洋气溶胶及深海沉积物化学成分的关系

在所测的 4 种样品中,<30 μm 和30~74 μm 2种粒径颗粒的化学元素的含量十分接近,而>74 μm 粒径的颗粒元素的含量则有明显的差异.考虑到只有小粒径的颗粒才能形成长距离输送的气溶胶,对海洋环境和海洋生态产生影响,因此仅列出<30 μm 粒径颗粒中化学元素经 Al 归一化后的结果,并与海洋气溶胶、海底粘土及海底玄武岩的结果进行比较(表 3).

在海洋气溶胶中,Al、Fe、Mn 被认为是地壳元素,K、Na、Mg、Ca 被认为是海洋来源的元素,而 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Co 等被称为人文活动排放的元素^[12].源区矿物气溶胶经过长距离的输

送,中途吸附了大量的为人活动排放的重金属产物,其微量元素已发生了很大变化.而同一起来源的物质中地壳元素与 Al 的比值能够保持一定的比例关系,因此表 3 仅列出常量元素与 Al 的比值.从表 3 中可以看出,常量元素对 Al 的比值(Fe/Al、Ca/Al、Mg/Al、Na/Al、K/Al 和 Mn/Al)在黄土与沙土中十分接近,而地壳元素 Fe 对 Al 的比值(Fe/Al)在内蒙黄土、民勤沙土、黄海和大洋气溶胶及深海粘土中基本一致,说明深海粘土与海洋气溶胶具有相同的地壳来源.煤灰中 Fe/Al 比值较高,约为黄土与沙土的 2 倍,而其他元素如 Na、Mg、K、Ca 等,其与 Al 比值则基本上低一个数量级,可能由于煤的高温灼烧,这些熔点相对较低的元素挥发,使其保

留在煤灰中的含量较低.

表 3 不同物质中元素含量对 Al 的比值 (E/ Al)

Table 3 The element to Al ratio (E/ Al) in different materials							
样品	Fe/ Al	Ca/ Al	Mg/ Al	K/ Al	Na/ Al	Mn/ Al	文献
内蒙黄土	0.46	0.78	0.21	0.30	0.30	0.091	本文
民勤沙尘	0.50	0.84	0.29	0.33	0.31	0.098	本文
抚顺煤灰	0.85	0.16	0.10	0.12	0.05	0.097	本文
呼和浩特煤灰	0.84	0.13	0.04	0.05	0.03	0.030	本文
黄海气溶胶	0.66	1.07	0.53	0.63	2.11	0.16	8
大洋气溶胶	0.61	10.5	31.4	10.5	209.5	0.014	5
深海粘土	0.58	0.10	0.24	0.32	0.07	0.027	5
深海玄武岩	0.82	0.89	0.62	0.05	0.25	0.015	5

大洋气溶胶中 Na、Mg、K、Ca 与 Al 的比值远远高于源区物质,是源区物质的 10 ~ 500 倍,也是黄海气溶胶的 10 ~ 100 倍,说明在开阔大洋气溶胶中这些元素主要为海洋来源,而黄海气溶胶的化学成分则受陆源影响很大.在近中国海,春季沙尘的多发季节,地壳元素的浓度到离岸的距离呈指数递减^[13],说明陆源物质对海洋气溶胶化学成分的影响由近海向远海逐渐减小.

在深海粘土中,常量元素 Fe、Mg、K 与 Al 的比值同黄土与沙土中的比值基本一致,说明大洋沉积物主要来源于长距离的陆源输送.我国西北沙尘与黄土地区是北太平洋海洋沉积物的重要来源.在深海沉积物中,Ca、Na 与 Al 的比值较低,可能是由于 Na 的矿物具有较高的溶解度,而 Ca 由于碳酸岩的溶解而释放到海水中.低的 Mn/ Al 比值说明 Mn 可能由于形成自生矿物(锰结核)或被生物利用而亏损.

3 结论

(1) 我国不同的矿物气溶胶源区物质的物理性质相差很大.黄土的颗粒最细,91 %的黄土颗粒可以形成矿物气溶胶进行长距离输送;沙土较粗,只有 15 %的沙土颗粒可以形成矿物气溶胶;在煤灰样品中,7 % ~ 39 %的灰尘可以形成矿物气溶胶.

(2) 大多数化学元素在细颗粒上都有明显的富集.在黄土与沙土样品中,其元素与 Al 的比值十分接近.煤灰则由于煤的高温灼烧使 K、Na、Ca、Mg 等低熔点元素挥发而含量降低,而 Al、Fe 等元素则相对富集,微量元素的浓度也

较高.

(3) 深海粘土中的化学元素对 Al 的比值,与黄土和沙土的比值十分接近,说明我国西北沙尘与黄土区可能是西北太平洋海洋沉积物的重要来源.考虑到沙土占地面积为 $1.3 \times 10^6 \text{ km}^2$,约为黄土区($0.4 \times 10^6 \text{ km}^2$)的 3 倍,因此,笔者估计黄土与沙尘形成的矿物气溶胶对深海粘土的贡献率分别为 65 %和 35 %左右.

参考文献:

1 全浩.关于中国西北地区沙尘暴及其黄沙气溶胶高空传输路线的探讨.环境科学,1993,14(5):60~65.

2 陈立奇.中国沙漠尘土向北太平洋的长距离大气输送.海洋学报,1985,7(5):554~560.

3 Uematsu M, Duce R A, Prospero J M et al. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. J. Geophys. Res., 1983, 88: 5343 ~ 5352.

4 Duce R A, Unni C K, Ray B J et al. Long range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: temporal variability. Science, 1980, 209: 1522 ~ 1524.

5 Zhang Jing, Huang Weiwei. Potential chemical link between continental wind deposits, marine aerosol and pelagic sediments——an example from Chinese loess. Deep Sea Research, 1992, 39(10):1806~1816.

6 杨邵晋,杨亦男,陈冰如等.近中国海域大气微量元素输入量的研究.环境化学,1994,13(5):382~387.

7 刘昌岭,张经,于志刚.黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究.海洋环境科学,1998,17(4):1~7.

8 Liu Changling, Zhang Jing, Yu Zhigang et al. Atmospheric transport of heavy metals to the Yellow Sea. In: Health of the Yellow Sea (Edited by G H Hong, Zhang J and B K Park). the Earth Love Publication Association, Soul, 1998, 193 ~ 211.

9 高庆先,李令军,张运刚等.我国春季沙尘暴研究.中国环境科学,2000,20(60):495~500.

10 林学辉,刘昌岭,张红.等离子体发射光谱法同时测定大气气溶胶中多种金属元素.岩矿测试,1998,17(2):143~147.

11 Lu H, Shao Y. A new model for dust emission by saltation bombardment. J. Geophys. Res., 1999, 104: 16827 ~ 16842.

12 Duce R A, Arimoto R, Ray B J et al. Atmospheric trace elements at Enewatak Atoll: I. concentrations, sources and temporal variability. J. Geophys. Res., 1983, 88: 5321 ~ 5342.

13 刘毅,周明煜.中国近海大气气溶胶的时间与地理分布特征.海洋学报,1999,21(1):32~40.