

冰芯粉尘微粒的 X 射线光电子 能谱-扫描电镜研究 ——粉尘对冰芯 SO_4^{2-} 记录的影响

李忠勤^① 吕功煊^② 刘保中^① 付宏祥^②

① 中国科学院兰州冰川冻土研究所天山冰川试验观测站, 兰州 730000 ② 中国科学院兰州化学
物理研究所 OSSO 国家重点实验室, 兰州 730000

摘要 用 X 射线光电子能谱(XPS)表面分析技术和配有 X 射线能谱分析仪的扫描电镜(SEM/EDAX)对提取于希夏邦玛峰冰芯的不溶粉尘微粒样品进行测定分析,结果显示,微粒物表面的 SO_4^{2-} 及 SO_3^{2-} 含量明显高于内部(有机硫化物除外),这种差异源于大气粉尘在沉积到雪冰中以前对 SO_x 的捕捉,因而与微粒本身的含硫物质成分属于不同的来源. 微粒物中富含具有催化能力的过渡金属(如 Fe, Ti 等),它们的氧化物在冰芯记录形成之前可能对大气中的 SO_x 氧化成为硫酸盐沉积物的过程产生光催化作用. 分析表明粉尘对 SO_x 的吸附运载和催化作用,是造成冰芯中 SO_4^{2-} 与粉尘微粒记录相关的重要原因之一.

关键词 冰芯记录 粉尘微粒 硫酸根离子

冰芯中的 SO_4^{2-} 与粉尘微粒记录通常具有特定的环境指示意义. 在南、北两极和大多数中、低纬度冰川中, SO_4^{2-} 记录指示海洋生物活动、人为污染及火山喷发等信息. 在中国西部及中亚多数地区,由于“尘暴”的产生多由冷峰天气系统引发,因而这些地区冰芯中的粉尘微粒记录不仅是大气粉尘含量的记录而且也指示着气候的冷、暖变化. 然而,尽管 SO_4^{2-} 与粉尘微粒具有各自特定的环境指示意义,但在许多冰芯中,两记录之间存在显著的正相关关系^[1,2],推测造成这一现象的重要原因之一是大气圈中粉尘颗粒对硫氧化物的“捕捉”作用. 由于这种捕捉可以影响和改变大气中 S 元素的分布、传输路径和沉积方式,使其最终的沉积记录——冰芯硫酸根记录难以直接指示其特有环境意义,因而给冰芯硫酸根这一重要环境记录的恢复与重建带来困难. 本研究利用 X 射线光电子能谱表面分析技术和配有 X 射线能谱仪的扫描电镜对冰芯粉尘微粒样品进行微观研究,旨在探讨和评价大气粉尘对冰芯 SO_4^{2-} 记录形成的影响.

1 样品制备与分析

冰芯于 1991 年 9 月取自西藏希夏邦玛峰抗物热冰川 ($28^{\circ}28'32''\text{N}$; $85^{\circ}49'09''\text{E}$, 海拔 650m) 的顶部,长 13m. 冰芯取回后在中国科学院兰州冰川冻土研究所低温室冷冻保存. 取冰芯上部 2m(无裂纹,保存完好),剔除表面 1.5 cm 冰体,取其内核. 分上、下两段(各 1m),待其自然溶解后用无灰滤纸过滤、烘干,制备出不溶粉尘微粒样品 2 个,每个样品重约 0.2g. 样品 1 和 2 分别对应 90 年代初到 80 年代中、80 年代中到 80 年代初 2 个时段. 冰芯中的化学成分来自大气气溶胶的干、湿沉积,2 个样品反映了相应时段该地区大气对流层中、上部不溶粉尘气溶胶颗粒的平均状况. 样品分析在中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室进行. 使用英国产 VG-ESCLAB210 型多功能 X 射线光电子能谱仪,在不同程度 Ar 离

子流溅射下,对样品1和2的混合体进行 S_{2p} 电子高分辨谱测量,以观测冰芯中颗粒物表面及次表面(表面几十个埃以下)的S元素特征;同时测量 Fe_{2p} 电子的高分辨谱,作对比分析,用配置EDAX-9100型X射线能谱仪的SEM-1200型扫描电镜分别对样品1和2进行组分分析.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图1是未经Ar离子流溅射的冰芯微粒的 S_{2p} 电子能谱图,显示的是微粒表面S元素特征(图中的点线表示解叠后的峰,虚线表示能谱本底变化趋势).3个明显峰值:166.6,168.5和162.4 eV分别对应于 Na_2SO_3 , $FeSO_4$ 和有机硫化物 S_{2p} 电子的特征峰.其中,162.4 eV的峰最强,表明颗粒物表面有机硫化物含量相对较高;168.5 eV的峰比166.6 eV的峰略强,表明 SO_4^{2-} 的含量比 SO_3^{2-} 的含量高.

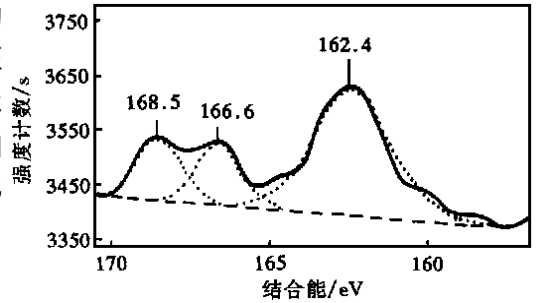


图1 未经Ar离子流溅射的冰芯微粒 S_{2p} 电子能谱图

图2是用4kV的Ar离子流溅射15min后 S_{2p} 电子能谱图,给出冰芯微粒表层以下S元素特征.可以看出,162.4 eV的峰高变化很小,而168.5和166.6 eV的峰强明显减弱.表明冰芯颗粒次表面 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 的含量明显降低, SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 只是附着在粉尘颗粒物表面.

图3是对冰芯粉尘微粒所做的 Fe_{2p} 电子能谱图分析结果,图中1,2和3分别是未经Ar离子流溅射和溅射5,10min所得到的电子能谱图.3个谱带的形状基本相同,表明Fe在冰芯颗粒表面及内层形态稳定、含量均一.

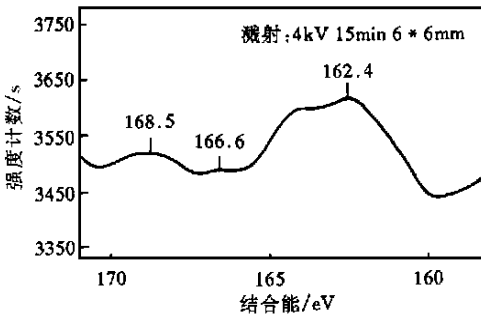


图2 4kV的Ar离子流溅射15min后 S_{2p} 电子能谱图

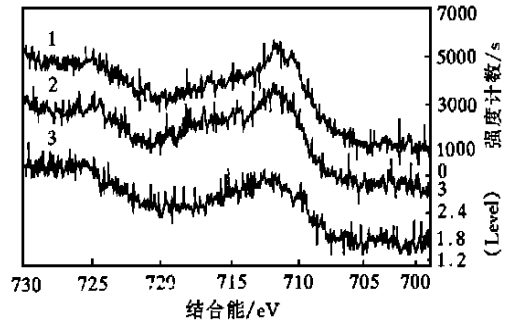


图3 不同溅射条件下冰芯粉尘微粒的 Fe_{2p} 电子能谱图

表1是用SEM/EDAX技术测得的冰芯微粒的元素组成.结果显示尽管2个样品在某些元素的含量上有所差别,但都具有较高含量的Fe和Ti等过渡金属元素,这些金属的氧化物都是被许多研究证实的光催化剂^[3].

表1 通过SEM/EDAX技术测得亚洲粉尘的元素组成

元素	平均浓度(质量百分比)		元素	平均浓度(质量百分比)	
	样品1	样品2		样品1	样品2
Al	1.7	15.73	Cl	0.23	nd ^{a)}
Si	11.17	43.87	S	7.38	1.52
Ca	6.88	1.06	Ti	5.38	1.52
Mg	11.42	2.11	Cr	4.26	nd
K	4.08	10.33	Zn	nd	0.14
Fe	12.70	22.25	Pb	10.12	nd

a) nd 表示未检测到

2.2 分析与讨论

冰芯中的 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 以附着的方式存在于微颗粒物表面, 这一方面证实了大气粉尘对 SO_x 的确具有“捕捉”能力, 另一方面也很容易从中推断出两者属于不同的来源. 因此, 推断冰芯中 SO_4^{2-} 和粉尘记录表现出的正相关关系很大程度上起因于大气圈中粉尘对 SO_x 的“捕捉”, 而不仅仅是具有相同的来源. 事实上希夏邦马峰冰芯中的微粒主要来自青藏高原高粉尘季节“亚洲粉尘”的输入, 而 SO_4^{2-} 则是大气中的 SO_x 在粉尘微粒的作用和影响下经过一系列化学物理变化过程形成的最终沉积物, 这些 SO_x 可以来自自然成因和人为污染. 尽管许多地区粉尘中都含有源于高原北部盐湖蒸发盐地层的硫酸盐成分, 这些硫酸盐成分也显然与粉尘浓度相关, 但它们并不是冰芯中 SO_4^{2-} 的唯一来源, 并且这些硫酸盐成分在冰芯中的存在方式不同, 易于区分.

粉尘对 SO_x 的“捕捉”方式取决于颗粒物在大气中的存在形式, 粉尘在大气中一般有2种存在形式, 一种情况是粉尘在相对湿度较高的环境中表面形成一层水膜, 溶入水膜中的 SO_2 水解后部分被氧化或催化氧化为 SO_4^{2-} ^[4,5]; 另一种情况是颗粒物在相对湿度较低的环境中表面还没有形成液膜, 二氧化硫被吸附到粉尘表面上, 受到了粉尘中 Fe_2O_3 和 TiO_2 等光催化剂的作用转化为 SO_4^{2-} , 这一过程的真实性已为许多研究所证明^[6~8]. 粉尘中的金属氧化物 (Fe_2O_3 和 TiO_2 等) 在这一过程中可能起到了至关重要的作用.

另外, 硫氧化物及其反应终产物以物理和化学方式附着在粉尘颗粒物表面, 通过干、湿机制沉降在雪内后, 经过一系列次生变化, 如蒸发、淋溶、密实化等, 而最终转化为冰芯记录. 次生变化过程虽然对粉尘表面的 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 势必产生剥离作用, 但似乎并未消除粉尘与 SO_4^{2-} 的相关关系. 推测粉尘对硫氧化物的运载能力可能最终取决于它们对硫氧化物在大气条件下的吸附强度, 有关的研究正在进行当中.

大气粉尘的形成、传输及沉积有其自身规律, 它对大气中含硫化合物的吸附运载和催化作用足以影响 S 的传输、分布和沉积方式, 从而对 S 循环产生影响. 冰芯中的 SO_4^{2-} 记录便是受粉尘作用后的最终产物, 对这一记录的正确恢复, 依赖于对记录形成的各个过程的深入研究.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 49501004)、“攀登”计划(95-预-40)和中国科学院重大项目(KZ951-A1-402)及 OSSO 国家重点实验室基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 李忠勤, 姚檀栋, 谢自楚, 等. 青藏高原古里雅冰帽中的现代环境纪录. 科学通报, 1994, 39(23): 2200~2201

- 2 Prosepro J M, Savoie D L. Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature*, 1989, 339(6227): 687~689
- 3 Hoffmann M R, Martin S T, Choi Wonyong et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69~96
- 4 Martin L R, Good T W. Catalysed oxidation of sulfur dioxide in solution; the iron-manganese synergism. *Atmos Environ*, 1991, 25A: 2395~2399
- 5 Grigic I, Hudnik V, Bizjak M, et al. Aqueous S(IV) oxidation. I. catalytic effect of some metal ions. *Atmos Environ*, 1991, 25A: 1591~1597
- 6 Faust B C, Hoffmann M R, Bahnemann D W. Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of α -Fe₂O₃. *J Phys Chem*, 1989, 93: 6371~6381
- 7 Yasumichi Matsumoto, Hideaki Nagai, Ei-ichi Sato. Photocatalytic oxidation of sulfur on titanium dioxide. *J Phys Chem*, 1982, 86: 4664~4668
- 8 Christi an Brandt, Rudi van Eidi k. Transition metal-catalysed oxidation of sulfur (IV) oxides: atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem Rev*, 1995: 119~190

(1998-04-13 收稿, 1998-08-28 收修改稿)

固城湖 GS-1 孔 11.87 ~ 12.28 m 古环境 变更线的分子有机地球化学证据

张 干^① 盛国英^① 傅家谟^① 王苏民^②

①中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

②中国科学院南京湖泊与地理研究所, 南京 210008)

摘要 对固城湖 GS-1 孔沉积物中呈不同赋存状态的有机类脂化合物进行了分析, 正烷烃 OEP 指数、脂肪酸 C_{18:2}/C_{18:0}、结合态脂肪酸与游离脂肪酸总量比值、五环三萜类热成熟度指标以及粘土矿物等表明在剖面 12.28 m 以下外源岩屑的输入量明显增加, 强结合态 β -羟基酸的分布型式表明该界线上、下细菌群落有所差异, γ -蜡烷指标表明了湖水盐度显著变化, 综合表明该处存在一古环境变更线。

关键词 固城湖 环境变更线 分子有机地球化学指标

沉积记录中丰富的有机物质组成, 与过去沉积盆地内的生态组合、沉积环境及其演化特征密切相关, 可为古气候古环境的研究提供大量的有用信息. 在对海相沉积物, 尤其是深海沉积记录的研究中, 已广泛运用长链不饱和酮的不饱和度指标 U_K^{37} 以定量反映古海水表层温度 (SST)^[1], 并可通过长链不饱和酮化合物的单体碳同位素组成, 结合浮游有孔虫外壳的碳同位素组成, 推算古海水表层的溶解二氧化碳分压 (P_{CO_2})^[2]. 在深海沉积环境中, 沉积有机质主要源于水生生物和少量长距离搬运的大气飘尘, 相对较为稳定和简单; 相反地, 在大多数湖相沉积环境中, 其沉积有机质不仅来自沉积盆地内部, 也可能源自沉积盆地周围水系的植被、风化的岩石碎屑和大气飘尘, 从而使其组成趋于复杂化. 本文对南京固城湖 GS-1 孔沉积物中呈不同赋存状态的类脂质进行了研究, 力图通过综合对比剖面中各分子有机地球化学指标的变化特征, 以找寻古环境变迁的信息.