



天山乌鲁木齐 1 号冰川表雪中飞灰单颗粒特征

张学磊^{①*}, 郭光剑^{①*}, 姚檀栋^{①②}, 张成龙^①, 岳雅慧^③

① 中国科学院青藏高原研究所, 青藏高原环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100085;

② 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000;

③ 中国科学院青藏高原研究所, 大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100085

* 联系人, E-mail: Wugj@itpcas.ac.cn; leixuezhang@itpcas.ac.cn

2011-03-03 收稿, 2011-07-01 接受

国家自然科学基金(40871046, 40571038)、国家自然科学基金重大国际合作项目(40810019001)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-146)资助

摘要 为了鉴定和特征化研究中亚地区天山东部乌鲁木齐 1 号冰川(UG1)表雪中的球形飞灰颗粒, 应用扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪联用系统(SEM-EDX)获取了表雪中球形颗粒的特征信息(如形态、化学组成和成因等). 该方法使得研究表雪中数量极其稀少的微观球形颗粒特性成为可能. 在 5 个表雪样品中, 普遍存在的颗粒形貌类型为球形颗粒、空心球状颗粒、形状不规则的碳质颗粒和聚合体. 一些球形飞灰颗粒中含有有毒重金属元素(如铅、铬、砷、锌等), 说明飞灰颗粒可能成为中亚高海拔地区冰川雪冰中有毒重金属元素的主要携带媒介. 基于 EDX 获取的单颗粒化学信息, 将沉积在表雪中的飞灰颗粒划分为 4 种类型. “富硅类”颗粒(平均直径为 3.24 μm), 主要通过燃煤供热站或火电站等典型的工业用煤的高温燃烧过程所形成. “富铁类”颗粒(平均直径 3.82 μm)和“富钛类”颗粒, 主要通过铸造厂或钢铁厂在温度稍低的燃烧过程中所形成. 此外, “富碳类”颗粒(平均直径为 8.43 μm), 主要由燃烧未尽的煤所形成. 后向气团轨迹分析表明, 中亚发达城市的工业燃烧区域通过西风环流成为乌鲁木齐 1 号冰川表雪中飞灰颗粒的主要可能贡献源.

关键词

飞灰颗粒
单颗粒特征
SEM-EDX
化学分类
乌鲁木齐 1 号冰川

飞灰颗粒可被用作指示由大气沉降的化石燃料燃烧过程所产生的污染物. 在环境污染和大气历史研究中, 已经越来越重视对不溶微粒中飞灰颗粒的分析. 大多数飞灰颗粒的研究都集中在由石油和煤炭燃烧所生产的黑色球状碳质颗粒(SCP)和无机飞灰球形颗粒(IAS)($> 5 \mu\text{m}$)^[1]. 许多冰芯和湖芯研究中飞灰颗粒数量记录已被用于研究后工业效应对环境的影响^[2-4]. 空气传播的飞灰颗粒还可作为与颗粒相关污染物的传输载体, 如重金属、硫和有机组分等^[5]. 如果假定具有相同粒径的气生颗粒是由同一气团所传输, 飞灰颗粒信息可被用于示踪污染物的来源和扩散路径.

气溶胶颗粒的移除过程主要通过湿沉降进行^[6],

占到对流层中沉降碳质气溶胶的 70%~85%^[7]. 此外, 飞灰颗粒可以在大气中进行长距离的传输, 并到达偏远地区, 如北极和青藏高原^[8,9]. 雪是一种天然的气溶胶采集器和保存器, 并成为通过干/湿沉降过程记录大气成分的理想媒介^[10]. 沉降到积雪和冰川表面的颗粒可以吸收更多太阳辐射和减少表面反照率的强度, 从而加速冰雪融化^[11].

相关研究人员已经系统研究了冰芯和表雪中花粉含量^[12-14], 但具有相似粒径的其他气生颗粒物, 尤其是 SCP 和 IAS, 并没有在沉积学研究中得到同样的重视. 尽管许多研究已经开始关注气溶胶颗粒对青藏高原地区以及北极地区冰川的影响^[15-18], 但对中亚地区高山冰川表雪中的飞灰颗粒的研究未见开

英文版见: Zhang X L, Wu G J, Yao T D, et al. Characterization of individual fly ash particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tianshan. Chinese Sci Bull, 2011, 56: 3464–3473, doi: 10.1007/s11434-011-4684-8

展,尤其是飞灰颗粒的单颗粒特征。

为了增强对表层雪样中飞灰单颗粒物理和化学特性的认识,2006~2007 年期间,在天山东部的乌鲁木齐 1 号冰川(UG1)持续采集雪样以供研究。该项研究的主要目的在于通过应用扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪联用系统(SEM-EDX)获取冰川表雪中飞灰单颗粒的形貌、粒径分布和化学组成等信息。最后,综合应用单颗粒的各种微观特征以及结合后向气团轨迹分析技术来追溯乌鲁木齐 1 号冰川中飞灰颗粒的可能污染来源。

1 样品采集和实验方法

1.1 样品的采集

本研究为天山冰川观测站自 2002 年起实施的冰川过程研究的一部分。样品采集自乌鲁木齐 1 号冰川东支消融区的野外观测点(43°06'N, 86°49'E, 4130 m),每周或每两周收集一次雪样。该观测点的年均气温和降水量分别为-9.1 和 700 mm 水当量,且该地区全年处于西风环流带之中。

我们尽最大的努力收集保存完好的表层新雪,事先经过酸洗的 NALGENE 聚乙烯广口瓶被用作样品铲和保存容器,最后将样品冷冻保存运输至实验室以待过滤。2006 年 3 月至 2008 年 1 月的采样期间总计收集到 68 个雪样^[19]。选取其中的 5 个表雪样品(S6-25, S6-29, S6-33, S6-36 和 S7-15)在室温下融化,并采用直径为 47 mm 和 0.8 μm 孔径的聚碳酸酯滤膜(Millipore 公司)过滤样品。理论上,只有直径大于 0.8 μm (800 nm)的颗粒被收集到滤膜之上以待进一步分析。5 个表层雪样的具体采集信息见表 1。所有样品的过滤过程均在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室 1000 级洁净室内完成。

1.2 样品分析

聚碳酸酯滤膜非常适合于 SEM 观察,由于其表

面光滑且质地均匀,这使得它比其他类型滤膜更容易辨别单个颗粒^[20]。首先,剪取约十分之一的聚碳酸酯滤膜,采用双面碳胶带将其粘到标准的 12.5 mm SEM 的铝制圆形载物台上(图 1)。然后,采用高真空电弧法为样品镀上薄薄的碳膜。Zeiss EVO MAR 10 型扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪联用系统被用于人工单颗粒样品分析,工作条件为 20 kV 加速电压和 480 pA 束电流,单颗粒能谱采集时间为 60 s。分别在 500, 1000, 2000, 3000, 5000 和 10000 $\times$ 的放大倍率下采集并保存扫描电子显微镜的观察图像。在 2000 $\times$ 的低放大倍率下(宽约 60 μm)且累计观察长度为 12.5 mm 的观测视野内,进行人工查找规则形貌的球形颗粒实验。一旦球形颗粒被发现,将采用不同的放大倍率对其进行观察并保存其形貌图像(图 1)。X-射线分析系统采用超薄窗口的 Si(Li)能量散射探测器,可以进行广泛的化学元素分析(Be⁴-U⁹²),仪器采用 Oxford INCA Energy 软件进行单颗粒的定量分析,并通过无标 ZAF 校正法计算单颗粒中各元素的重量百分比^[21]。单颗粒中各种氧化物的丰度则通过 EDX 的标准氧化法获取,即假定各种化学元素(可以与氧元素结合组成氧化物的元素)都以氧化物形式存在且所有检测到的元素丰度归一化为 100%。在 2000 $\times$ 放大倍率下,所有放大观察区域(~60 $\mu\text{m}\times 12.5\text{ mm}$)内含有的各种颗粒总数约为 500000 个,但人工仅鉴别到 195 个规则形貌的颗粒(包括球形碳颗粒和生物颗粒),并采用 EDX 对其元素组成和可能的矿物组成进行了单颗粒研究。

获取的扫描电子显微镜图像通过图像处理和分析软件 Image-Pro® Plus 6.0(Media Cybernetics, Inc. USA)作进一步分析。通过手工描绘扫描电子显微镜图像上的所有单颗粒,并由软件自动完成其各种形貌参数的后续测量^[22]。测量数据被输出到 Microsoft Excel 中作进一步处理。最终,总计 145 个球形飞灰颗粒通过手动形貌测量来研究降雪中不溶飞灰颗粒的粒径分布和形态特征。

2 结果与讨论

2.1 颗粒形貌分析

大小、形状和质地是显微镜视野下所获取的重要颗粒物参数。在大多数情况下,表征颗粒的因素不是它们外在的基本表现形式,而是它们的组织结构。为

表 1 5 个表层雪样的野外采集记录

样品编号	采集日期	表雪体积(mL)	降水量(mm)	温度(°C)
S6-25	2006-08-10	139	0.1	7.1
S6-29	2006-09-14	97	0	4.9
S6-33	2006-10-12	97	1.2	-0.2
S6-36	2006-11-02	91	0	-3.4
S7-15	2007-07-11	171	7.6	5.8

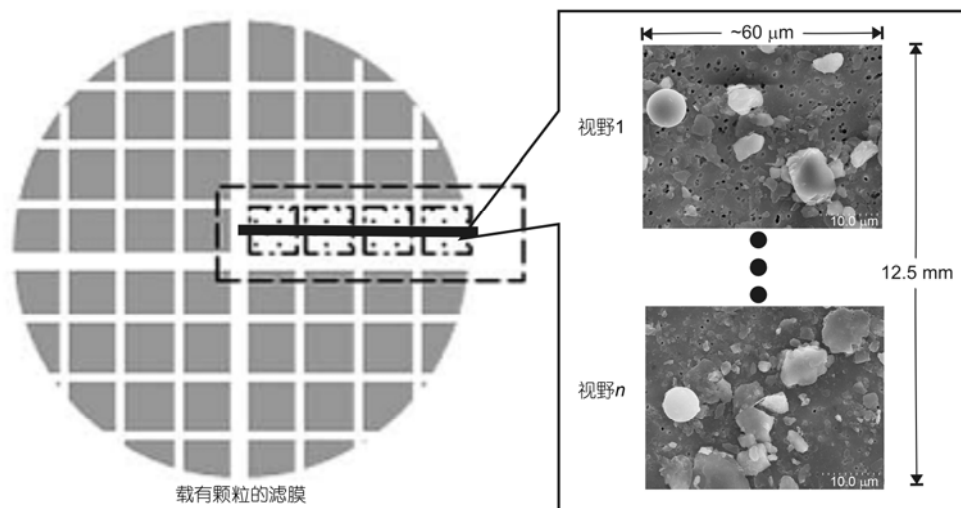


图1 通过扫描电子显微镜观察规则形貌颗粒的实验方法示意图

了获取最佳信息,在研究不溶微粒时通常采用不同的放大倍率来满足不同的研究目的.在本项研究中,最低的放大倍率(500×)的识别底限为几十微米,而最高放大倍率(10000×)的识别底限可达到几十纳米.通过这种观察方法,可以综合获取大量单颗粒的组成及其结构信息.人工鉴定飞灰颗粒过程中,需要首先区分滤膜上存在的自然颗粒和人为颗粒,而通过颗粒形貌特征可以有效区分以上类型,如图2显示.

自然颗粒主要由源自地表的矿物颗粒所组成.通常情况下,矿物颗粒由岩石沿着裂痕或解理破解而成,故矿物颗粒都具有尖锐的边缘(图2).如果矿物颗粒已被长距离地搬运,矿物颗粒的形貌将表现出一定程度的磨圆.然而,从UG1表雪的不溶微粒中依然观察到一定数量的规则形貌颗粒.这些颗粒表现为直径小于20 μm的球形形貌,该几何形貌的存在不能通过任何晶体的形成过程来进行合理解释(图2).绝大多数的该类颗粒都具有一个质地看似光滑的表面,同时还发现该类球形颗粒具有一定的化学成分相似性.某些球形颗粒竟含有如此高含量的重元素(例如Pb、Zn和AS),说明该类球形颗粒不具有自然来源的可能性.

类似于球形飞灰颗粒的生物颗粒,虽然数量较少,但却很重要,我们需要将生物颗粒与球形飞灰颗粒从形貌上区别开来.生物颗粒通常具有对称的和类似组织的形貌.由于花粉在自然界中数量众多,从而成为这类微粒中最典型的代表.这种对称且与组

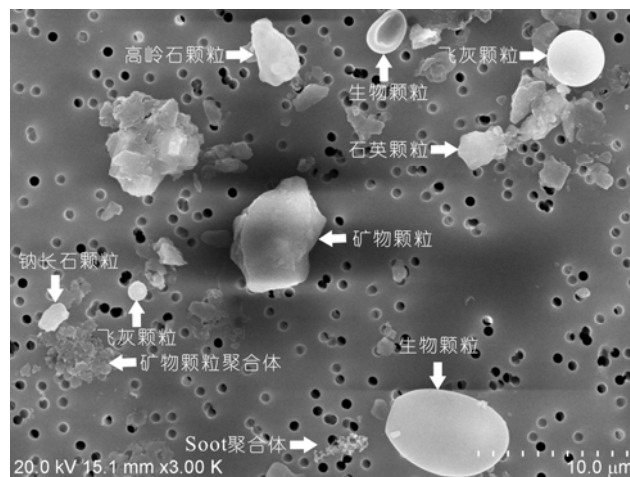


图2 扫描电子显微镜观察到的不同类型颗粒典型形貌特征

织类似的特殊形貌,使得我们能够将生物颗粒与飞灰颗粒进行有效区分(图2).尽管生物颗粒在不溶颗粒中仅占有非常少的比例,但我们依然发现生物颗粒存在几种不同的形貌类型,本文不作详细讨论.在大多数情况下,由燃烧所产生的球形颗粒,通常具有由于经历熔化过程而在其形成过程表现为球体的特点.这是一个基本的原则,使得飞灰颗粒与高能量过程中排放的链枝状Soot颗粒之间具有显著的结构差异,从而再次将两者有效区分.

尽管样品中球形颗粒的直径和元素组成各不相同,在绝大多数球形颗粒通常具有一个光滑亮泽的表面(图2).在本文中,球形颗粒的直径从0.76 μm到

16.7 μm 不等, 平均直径为 3.79 μm (中位直径 3.21 μm). 正如预期的那样, 在所有 145 个飞灰颗粒样本中, 普遍存在的颗粒类型主要表现为球形颗粒、空心球状颗粒、不规则形状的碳质颗粒和聚合体颗粒. 表 2 给出沉降到表雪中绝大多数飞灰颗粒主要形貌的分类方法, 图 3 分别给出了相对应分类方法的颗粒形貌实例.

表面光滑的球形颗粒, 由高温工业燃烧过程所产生, 大多通过其形成过程中发生的熔化过程而具有球形的形貌特征^[23,24]. 少部分熔融物质的冷却过程会逐步完成, 当这些熔融物质从炉中释放到大气中将进行最后的冷却, 最终通过这种方式形成球形颗粒且伴有不同的颗粒直径. 这些球形颗粒主要形

表 2 基于颗粒形貌对绝大多数飞灰颗粒的分类方法

类别	特征
表面光滑的球形	最大直径与平均直径的比值接近于 1, 表面光滑、质地均匀的球形颗粒. 通常由燃煤产生该类颗粒, 元素组成主要表现为硅或铝硅组合
表面粗糙的球形	最大直径与平均直径的比值接近于 1, 但表面粗糙的球形颗粒. 通常由金属铸造熔炉产生该类颗粒, 其主要由多种金属元素所组成且金属元素主要以氧化物的形式存在
不规则形貌	类似玻璃碎片, 具有尖锐边缘和不规则轮廓的颗粒. 燃烧过程中, 内部压力减少或外部压力增加的条件下, 由颗粒内部气体物质喷出所导致的结果
非晶态形貌	该类颗粒外观形貌较难准确定义. 通常由众多更细小的纳米单元颗粒经过聚合所形成的颗粒. 其组成成分常取决于其产生环境

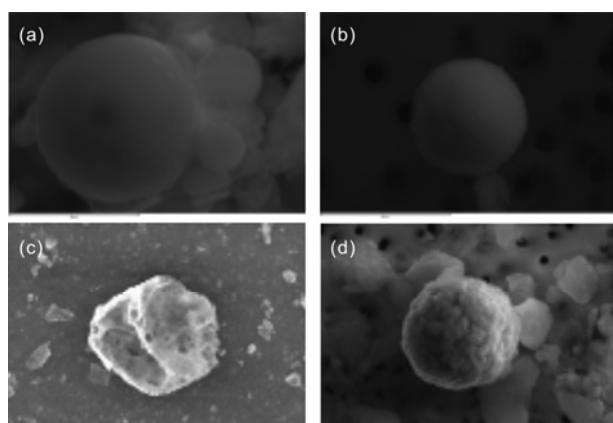


图 3 样品中飞灰颗粒主要形貌分类方法的颗粒形貌实例
(a) 表面光滑的球形; (b) 表面粗糙的球形; (c) 不规则形貌; (d) 非晶态形貌

成于高温工业用煤燃烧(1400~1500 $^{\circ}\text{C}$)过程, 在颗粒组成上主要表现为工艺流程产生的基本硅铝矿物相, 故该类颗粒可以作为工业高温过程的指示器或指示矿物^[25]. 这类球形飞灰颗粒主要由燃煤供热站和火电厂所排放^[25,26].

多孔颗粒则主要由燃煤或燃油的过程形成^[23,27]. 通常, 熔炉和炉灶所排放的气体平均温度分别约为 700~800 和 250~300 $^{\circ}\text{C}$ ^[28], 在低温(700~750 $^{\circ}\text{C}$)不完全燃烧过程中, 很少存在多孔空心球形颗粒的形成. 空心球形形貌是在内部压力减少或外部压力增加的条件下, 由颗粒内部气体物质喷出所导致的结果^[23]. 多孔颗粒的存在, 说明在燃烧过程中存在温度的突然变化. 在样本中只找到 3 个空心球状颗粒, 说明乌鲁木齐 1 号冰川表雪中的飞灰颗粒主要源自温度恒定的燃烧过程.

其他类型的颗粒, 也同样显示出具有人为来源的形貌, 该类颗粒通常具有较为细小的颗粒粒径(<1 μm). 例如, 存在由众多超细小颗粒(纳米级颗粒)凝聚而形成的“海绵状”形貌颗粒(图 1, Soot 聚合体).

2.2 化学分析

不同来源的球形飞灰颗粒可能具有形貌和化学组成上的差异, 完整的颗粒特征信息应当包括以上两个相辅相成的方面. 应用 EDX 对单颗粒进行化学元素组成分析, 可以为飞灰单颗粒化学分类和识别可能来源提供额外的辅助信息.

飞灰颗粒表现出不同的元素水平和化学组成, 往往取决于其燃烧过程. 5 个表层雪样中的飞灰颗粒主要由碳、硅、铝和微量元素(如 Na, K, Ca, Fe, Ti 等)组成. 样品中飞灰颗粒的化学组成明显区别于燃油所产生的颗粒物, 碳通常是后者主要构成元素且伴有一定量的微量元素(如 P, S 和 Cl)^[29]. 图 4 显示了雪冰样品中不同形貌的球形颗粒 EDX 能量谱图, 图中的比例尺刻度为 1 μm .

特别指出, 样品中部分球形飞灰颗粒主要由元素铁组成且伴有不等数量的重金属元素钛、镍和铜, 我们将该类颗粒划分为钢铁厂或锻造厂所产生的球形颗粒. 图 4 中颗粒(g)~(j)的 EDX 能谱图显示了该类飞灰颗粒主要由铁元素矩阵、硫、硅、镍和少量的碳所组成. 该类球形颗粒中的铁氧化物可能以赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)或针铁矿的形式存在($\text{FeO}(\text{OH})$). 颗粒(g)和(h)的形貌(球形且具有玻璃质

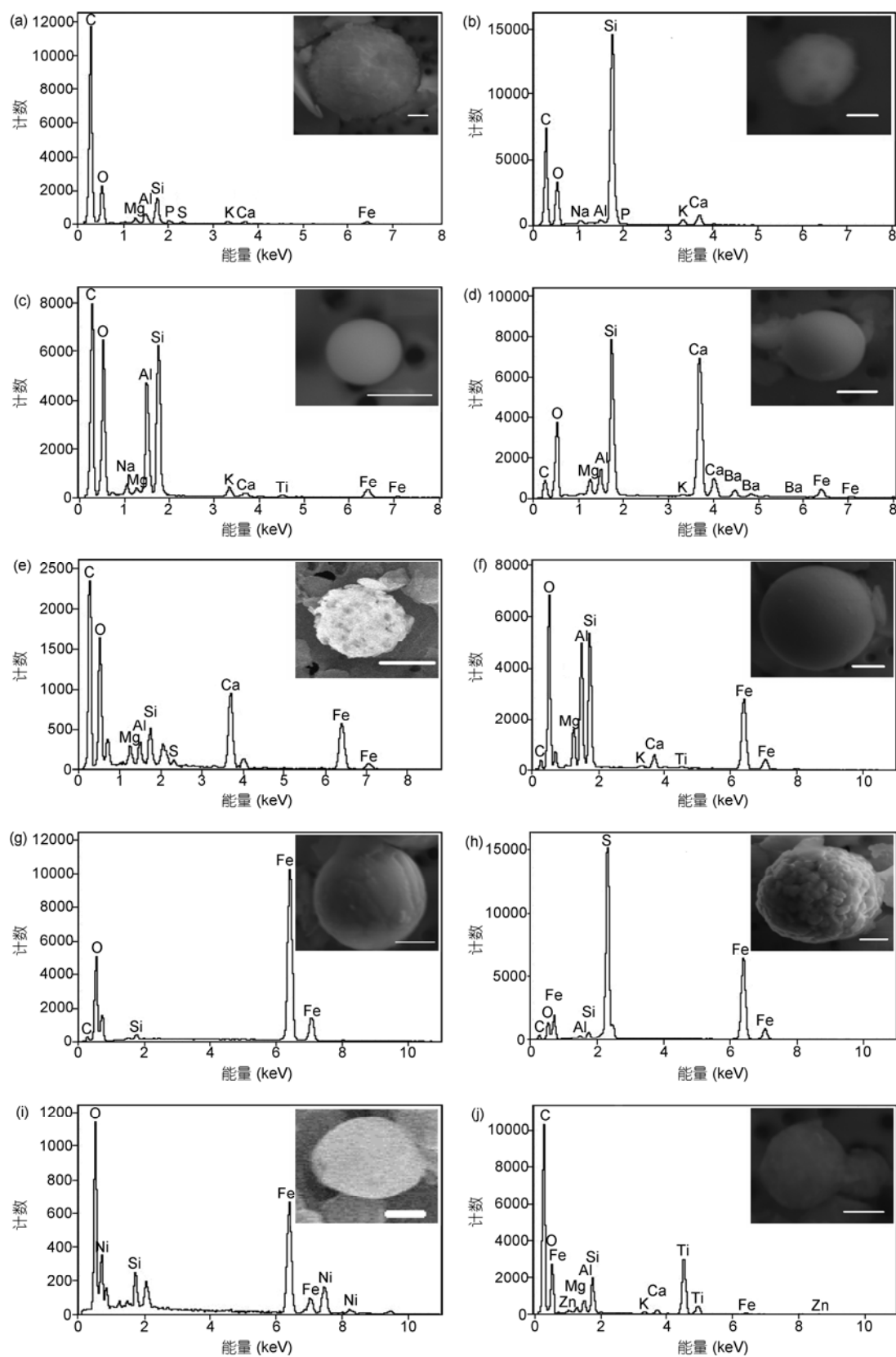


图 4 不同类型飞灰颗粒的 EDX 谱图及其形貌特征(比例尺为 1 μm)

的骨骼状晶体)说明这些颗粒是在非常高温的炼钢过程中经过迅速冷凝而形成^[30]。该类颗粒以丰度最高的元素铁以及种类繁多的痕量金属元素为典型特征。基于以上论述,推测该类颗粒最有可能形成于高温的钢铁的生产过程或轧钢厂的再熔及精炼过程,因为这些工业过程中通常含有上述的重金属合金成分^[31~33]。

研究过程中的另一个重要问题便是重金属元素如何传播并沉降到雪冰之中。通常情况下,不易散失的元素(如镉、钴、铜、铬、铁、锰、镍、铅、锌和汞)有可能通过排放的细颗粒物(如煤灰)而被携带到大气之中^[34]。Meji 等人^[35]指出,只有当烟气中的钙离子浓度小于 0.1%时,才存在气态砷(As_2O_3)。在本项研究中,存在砷元素的球形飞灰颗粒中钙元素重量百分比为 0.34% (图 5),这表明在元素砷与元素钙之间可能发生了一系列化学反应,例如生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ^[36,37]。众多先前的研究发现,在喜马拉雅山脉和中亚地区的冰芯和表雪中都存在一定程度的重金属污染,但没有作者对雪冰中重金属污染的携带媒介进行相关研究^[38~40]。此外,McConnell 等人^[41]还发现中纬度地区由燃煤所排放的有毒重金属可以通过大气运输并沉降到遥远的北极地区。综上所述,认为飞灰颗粒携带重金属并通过大气传输成为中亚地区高海拔冰川雪冰中重金属元素的主要来源机制之一。

2.3 飞灰颗粒的化学分类

根据 EDX 获取的单颗粒化学组成信息,作者对沉降到乌鲁木齐 1 号冰川表雪中的飞灰颗粒类型进行了化学分类。尽管只是初步的化学分类,但该方法却为评估雪冰中人为飞灰颗粒污染奠定了方法基础。

具体的化学分类方法见表 3。

具有高含量碳元素(>90%)的球形飞灰颗粒被鉴定为“高碳颗粒”,主要由未燃尽的煤所形成。尽管分类方法中其他类型的球形飞灰颗粒也含有碳元素,但飞灰颗粒不同化学类型的确定主要依据其化学主导元素,如硅、铁和钛。

表 4 列举了不同类型氧化物的熔点。由表 4 可知, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 和 CaO 的熔点要比 Fe_2O_3 和 TiO_2 的熔点高得多。因此,“富硅类”球形颗粒可以作为燃煤工业高温过程的指示器^[25],典型代表包括燃煤供热站或火电厂排放的飞灰颗粒^[26]。“富铁类”和“富钛类”球形颗粒可用于指示温度稍低的燃煤过程,例如钢铁厂和铸造厂^[31,33]。

4 种化学类型的飞灰颗粒在乌鲁木齐 1 号冰川所有 5 个雪样中的数量含量如图 6 所示。根据初步的化学分类方法,所有 5 个雪样都含有数量最多的“富硅类”颗粒。由此推断,燃煤工业产生的飞灰颗粒是乌鲁木齐 1 号冰川表雪中飞灰污染的主要贡献源。所有样品的“富铁类”颗粒含量仅次于“富硅类”颗粒,样品 S6-36 中甚至含量与“富硅类”颗粒数量相当的“富铁类”颗粒。这说明乌鲁木齐 1 号冰川表雪中飞灰污染不仅仅来自于一种类型的工业活动(钢铁厂、轧钢厂、热电站、电厂等),而是多种类型的混合。虽然雪样按照日期顺序采集,但样品中 4 种不同化学类型的飞灰颗粒含量却不具有规律性。在将来的工作中,将采集更多表雪样品以用于研究冰川中飞灰颗粒化学类型的季节性变化。

2.4 飞灰颗粒的粒径分布

研究飞灰颗粒形貌和化学组成时,应考虑到表

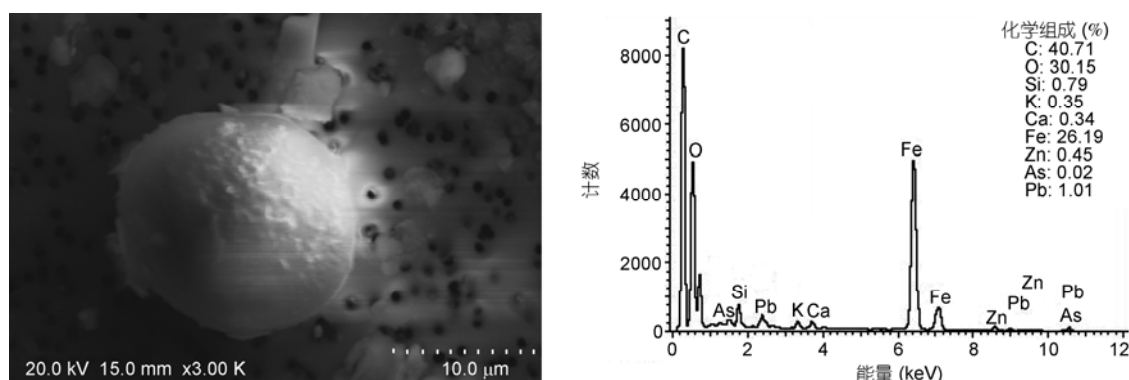


图 5 含有重金属元素(Fe, As, Pb 和 Zn)的球形颗粒微观形貌及其能谱化学分析结果

表 3 基于 EDX 对 0.5~16 μm 粒径范围内飞灰颗粒的化学分类方法

化学类型	主要元素	颗粒数量					总计
		S6-36	S6-33	S6-29	S6-25	S7-15	
“富硅类”	高 Si		4	6	3	1	14
	Si+Al	6	10	16	24	23	79
	Si+Fe	2		1	2		5
	Si+Ca		2	1			3
	Si+Ca+Fe	2	1	1			4
“富铁类”	高 Fe	11	2	4	8	2	27
	Fe+S				1		1
	Fe+Ni					1	1
“富碳类”	高 C	1	3		4	1	9
“富钛类”	Ti+Si				2		2
总计		22	22	29	44	28	145

表 4 不同类型氧化物的熔点

氧化物	熔点(℃)	氧化物	熔点(℃)
SiO ₂	1725	Fe ₂ O ₃	1560
Al ₂ O ₃	2050	TiO ₂	1850
MgO	2800	CuO	1450
CaO	2570	NiO ₂	2090

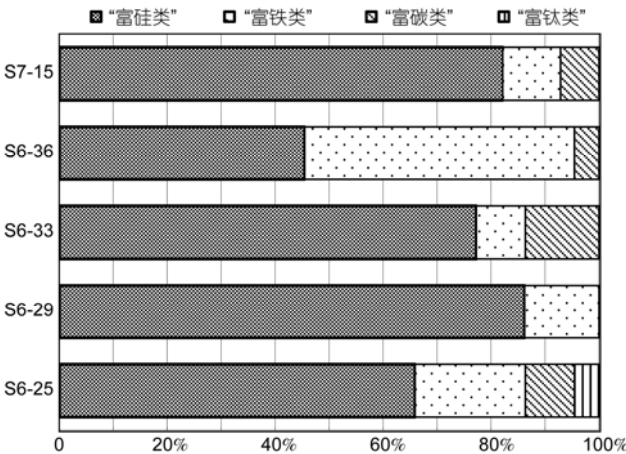


图 6 基于 EDX 分类方法的 5 个表层雪样中 4 种不同化学类型飞灰颗粒的百分含量

征颗粒物特性的另一重要参数——粒径分布。燃烧过程中释放的飞灰颗粒的某些特征往往取决于设备类型、燃料类型以及操作条件。当操作条件发生变化时(正常操作范围内),球形飞灰颗粒的粒径分布将受到影响,但不会产生新化学类型的颗粒物^[23]。因此,飞灰颗粒的粒径分布成为精确定位污染散射源的重要参数。

借助图像处理与分析软件 Image Pro Plus 6.0,扫描电子显微镜图像中颗粒物的平面粒径数据可以通过直接手工测量而获取。图 7(a)显示了乌鲁木齐 1 号冰川表雪中球形飞灰颗粒的粒径统计结果。大多数样品的粒度分布都呈现出多峰模式,且具有一个显著的主峰。从图 7(a)中清晰可见,大部分样品(S6-29, S6-36 和 S6-33)在粒径 2.5 μm 处具有最大峰。样品 S6-25, S6-33 和 S6-36 都在 3.0~6.0 μm 处分布有次高峰。除去 S6-29 样品,其他样品都在粒径 9.5 μm 处具有显著的次峰。样品 S7-15 的颗粒粒径分布较为特殊,其主峰值在 1.5 μm 左右以及在粒径 2.5 μm 处具有次高峰。结合图 6 和 7(a)进行综合观察,不难发现 2.5 μm 主峰处的颗粒含量(S6-29> S6-36> S6-33)与样品中“富硅类”颗粒相对含量趋势相一致。因此,得出结论为在 2.5 μm 的突出主峰代表了化学类型为“富硅类”且主要源自高温工业用煤燃烧过程(超过 1500℃)的球形飞灰颗粒。根据相同的原则,3.0~6.0 μm 处的次高峰对应源自温度稍低燃烧过程产生的“富铁类”飞灰颗粒。最后,9.5 μm 处的次峰则对应未燃尽的“富碳类”飞灰颗粒。

应该指出,样品 S7-15 比 S6 系列样品的采集时间晚将近半年。S7-15 样品的粒度分布特征为在 1.5 μm 处具有一个非常高的主峰、2.5 μm 处的次高峰以及 9.5 μm 处的次峰。考虑到样品 S7-15 的颗粒粒径较小且峰宽相对狭窄,可以得出结论, S7-15 样品中的飞灰颗粒主要为与 S6 系列具有相同产生机制的飞灰颗粒,但这些颗粒经过更长距离的传输后沉降到表雪中并被采集分析。后向轨迹分析数据也证实这一观点(图 8)。

所有样品中“富硅类”和“富铁类”飞灰颗粒的粒径分布见图 7(b)。与“富硅类”颗粒(3.24 μm)相比,“富铁类”颗粒具有较大的平均直径(3.82 μm)。由于不同氧化物的熔点差异(表 4)导致“富铁类”飞灰颗粒在熔炉内比“富硅类”颗粒更容易和更早的形成,从而导致两类颗粒平均粒径的差异性。“富碳类”飞灰颗粒的平均直径为 8.43 μm,这说明具有最大平均粒径的未

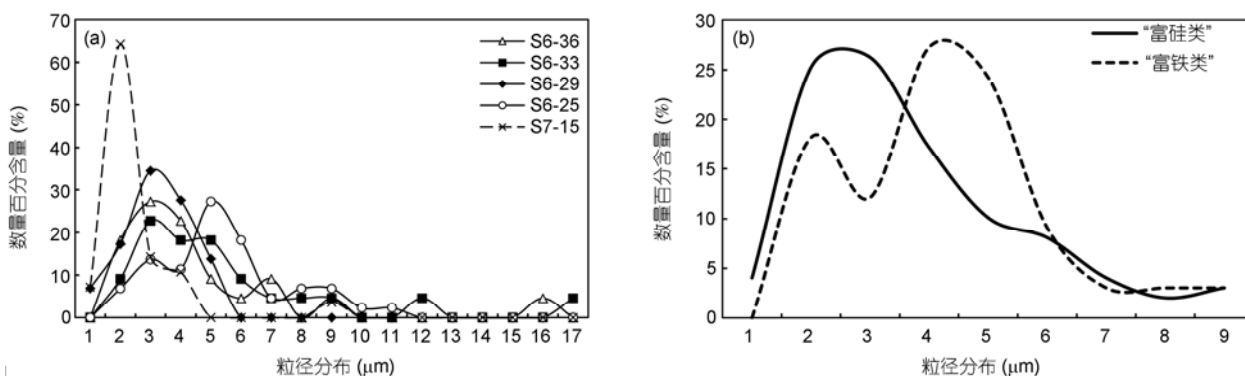


图 7 表雪中飞灰颗粒的粒径分布及其含量

(a) 乌鲁木齐 1 号冰川表雪中不同类型飞灰颗粒的粒径分布及其数量百分含量; (b) 5 个表层雪样中所有“富硅类”和“富铁类”颗粒的粒径分布及其数量百分含量

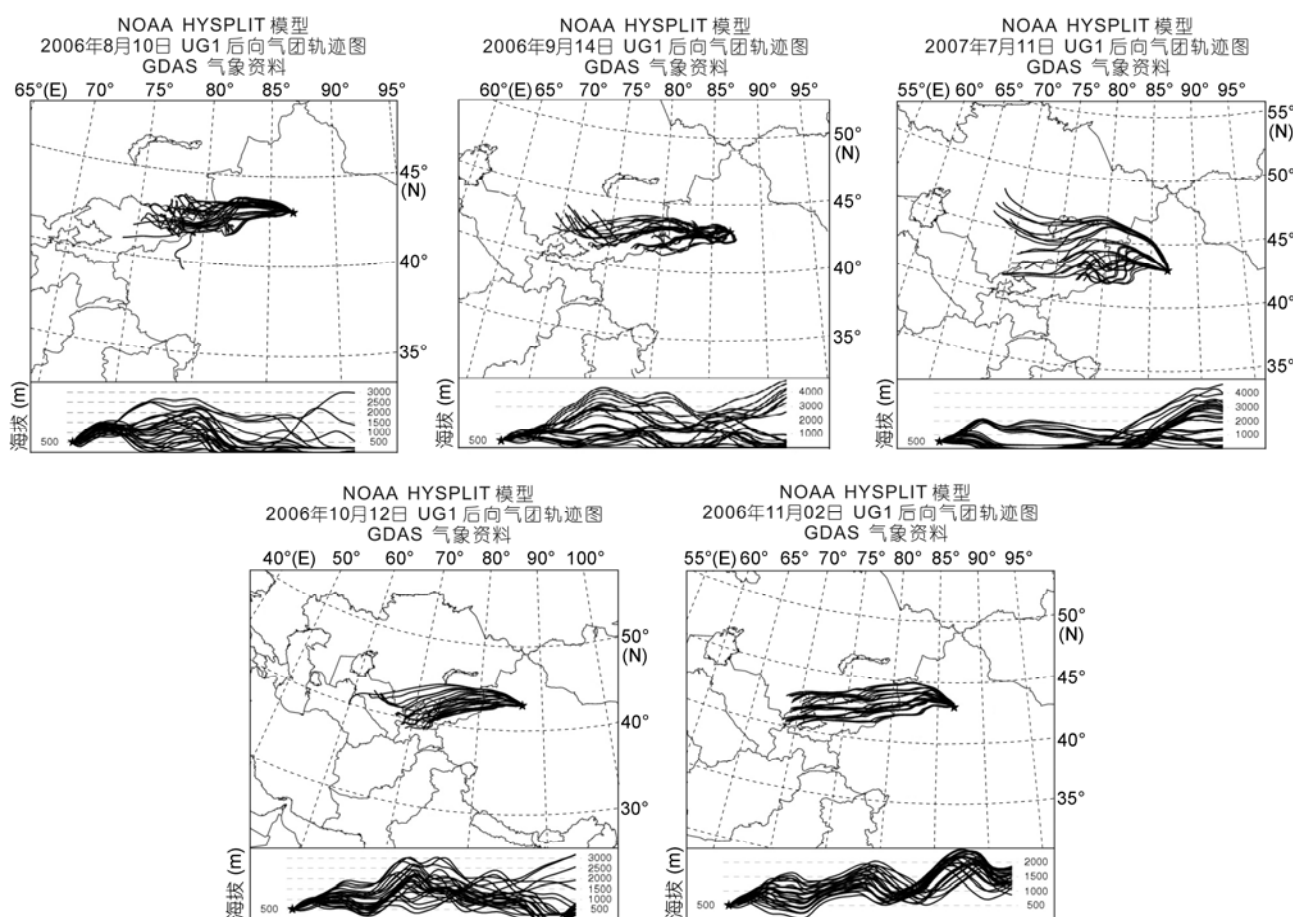


图 8 乌鲁木齐 1 号冰川表层雪样采集点地面上空 500 m 处为期 3 天的后向气团反演轨迹结果

★为起始点(43.01°N, 86.81°E)

燃尽碳颗粒最先从熔炉内逃逸。由于“富碳类”飞灰颗粒具有最大平均粒径以及大颗粒不可能进行长距离传输，推断该类飞灰颗粒主要由近源居民的炉灶取暖和炊事燃烧过程所产生。

2.5 颗粒的可能来源

为了确定乌鲁木齐 1 号冰川表雪中球形飞灰颗粒的传输途径以及可能的来源，应用 NOAA 大气资

源实验室开发的 HYSPLIT 模型通过垂直速度法计算气团的后向轨迹, 该模型可通过 <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html> 获取^[42]. HYSPLIT 后向轨迹反演模型目前已被广泛应用到众多研究之中^[9,11,19,43].

图 8 显示了自乌鲁木齐 1 号冰川表层雪样采集点地面上空 500 m 处为期 3 天的后向气团反演轨迹. 不难看出, 大部分气团主要来自西方, 与该地盛行西风环流相吻合. S6 系列样品的相关气团均途经可以贡献大量工业燃烧飞灰颗粒的中亚发达城市区域(例如, 哈萨克斯坦首都阿拉木图、吉尔吉斯斯坦首都比什凯克、乌兹别克斯坦首都塔什干). 中亚地区大气中重金属元素通量主要集中在哈萨克斯坦中部和东部以及乌兹别克斯坦的一些工业点源区域(冶金工业和燃煤电厂), 该地区排放到大气中的人为重金属占中亚地区空气中重金属元素总量的 80%~90%^[44,45]. 之前相关的研究表明, 在天山中部盛行的天气过程主要来自西方, 这表明源自吉尔吉斯斯坦、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦和土库曼斯坦地区的气溶胶颗粒可以伴随天气过程而向东传输^[46]. 同时, 这些污染物的另一个可能来源便是位于采样点东北方向的乌鲁木齐市. 通过图 8 清晰可见, 所有的后向气团反演轨迹均未通途径乌鲁木齐市. 因此, 推断源自乌鲁木齐的人为颗粒对研究样品中飞灰颗粒的贡献量不显著, 这与 Li 等人^[43]在乌鲁木齐 1 号冰川所采集的气溶胶样品分析结果相一致的. 颗粒细小且峰宽较窄的 S7-15 样品粒径分布, 结合后向气团轨迹分析表明, 该样品中的球形飞灰颗粒主要通过夏季强烈的西风环流系统而进行了长距离的大气传输.

3 结论

利用 SEM-EDX 对 2006~2007 年在乌鲁木齐 1 号冰川表雪中获取的不溶微粒中球形飞灰颗粒进行单颗粒的形貌、元素组成和粒径分布特征研究. 大部分飞灰颗粒呈现球形且颗粒粒径小于 10 μm (PM 10). 部分飞灰颗粒富集重金属元素, 因而排除其自然来源. 由于球形颗粒呈现类似玻璃质的性质和元素组成, 表明这些颗粒主要为工业来源. 基于 EDX 获取的单颗粒化学信息, 将沉积在表雪中的飞灰颗粒主要划分为 4 种类型, 即“富硅类”颗粒、“富铁类”颗粒、“富钛类”颗粒和“富碳类”颗粒. 所有球形颗粒(72.4%“富硅类”颗粒和 20%“富铁类”颗粒)主要来自于人类活动的排放, 表明通过 SEM-EDX 可以有效检测冰川中痕量的人为污染颗粒. 飞灰颗粒成为高海拔地区冰川雪中重金属元素污染的主要携带媒介之一. 球形飞灰颗粒在粒径分布、数量浓度和化学成分方面的差异性归因于其不同的可能来源, 以上差异性特征可用于冰川表雪中飞灰污染物示踪. 气团后向轨迹反演表明, 到达乌鲁木齐 1 号冰川的气团均途经中亚的发达城市区域, 这些城市区域的工业点源区域成为乌鲁木齐 1 号冰川雪中人为颗粒的最可能来源. 样品采集点附近的乌鲁木齐市也是一个不可忽略的可能次要污染源, 然而基于本研究的飞灰颗粒分类类型和粒径分布信息, 乌鲁木齐市的贡献量尚不清楚.

应当指出的是, 球形颗粒可作为大气环境中工业燃烧污染物的有效示踪器. 这是因为飞灰颗粒的形貌、粒度分布和化学成分可以通过大气降雪而获得, 依据单颗粒信息可以确定不同类型飞灰颗粒的产生机制及定位排放源.

参考文献

- Rose N L. Fly-ash Particles in Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. New York: Springer, 2001. 319–349
- Alliskaar T. Spatial and Temporal Variability of the Distribution of Spherical Fly-ash Particles in Sediments in Estonia. Dissertation for the Doctoral Degree. Tallinn: Tallinn Pedagogical University, 2000. 37–116
- Rose N L, Harlock S, Appleby P G. The spatial and temporal distributions of spheroidal carbonaceous fly-ash particles (SCP) in the sediment records of European mountain lakes. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 113: 1–32
- Wik M, Renberg I. Environmental records of carbonaceous fly-ash particles from fossil fuel combustion. *J Paleolimnol*, 1996, 15: 193–206
- 周科, 徐明厚, 于敦喜, 等. 混煤燃烧对颗粒物生成特性的影响. *科学通报*, 2010, 55: 2546–2554
- Ducret J, Cachier H. Particulate carbon content in rain at various temperate and tropical locations. *Atmos Chem*, 1992, 15: 55–67
- Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewand Chem*, 2005, 44: 752–754
- Hicks S, Isaksson E. Assessing source areas of pollutants from studies of fly ash, charcoal, and pollen from Svalbard snow and ice. *J Geophys Res*, 2006, 111: D02113

- 9 Cong Z Y, Kang S C, Dong S P, et al. Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas. *Environ Monit Assess*, 2010, 160: 323–335
- 10 Schöner W, Staudinger M, Winiwarter W, et al. Dating of Snow Samples from Snow Pits at Sonnblick, Austrian Alps as a Tool for Interpretation of Chemical Analysis. *The Proceedings of EUROTRAC Symposium 92*, SPB: Academic Publishing, 1993. 753–756
- 11 Flanner M G, Zender C S, Randerson J T, et al. Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *J Geophys Res*, 2007, 112: D11202
- 12 孙爱芝, 马玉贞, 冯兆东, 等. 宁夏南部 13.0~7.0 ¹⁴C ka BP 期间的孢粉记录及古气候演化. *科学通报*, 2007, 52: 324–331
- 13 Bourgeois J C, Gajewski K, Koerner R M. Spatial patterns of pollen deposition in Arctic snow. *J Geophys Res*, 2001, 106: 5255–5565
- 14 Short S K, Holdsworth G. Pollen, oxygen isotope content and seasonality in an ice core from the Penny Ice Cap, Baffin island. *Arctic*, 1985, 38: 214–218
- 15 Xu B Q, Wang M, Joswiak D R, et al. Deposition of anthropogenic aerosols in a southeastern Tibetan glacier. *J Geophys Res*, 2009, 114: D17209
- 16 邬光剑, 姚檀栋, 徐柏青, 等. 慕士塔格冰芯中大气粉尘记录的季节变化. *科学通报*, 2008, 53: 1576–1581
- 17 Marinoni A, Cristofanelli P, Laj P, et al. Aerosol mass and black carbon concentrations, a two year record at NCO-P (5079 m, Southern Himalayas). *Atmos Chem Phys Discuss*, 2010, 10: 8379–8413
- 18 Lau K M, Kim M K, Kim K. Enhanced surface warming and accelerated snow melt in the Himalayas and Tibetan Plateau induced by absorbing aerosols. *Environ Res Lett*, 2010, 5: 025204, doi: 10.1088/1748-9326/5/2/025204
- 19 Wu G J, Zhang X L, Zhang C L, et al. Concentration and composition of dust particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tien Shan. *Global Planet Change*, 2010, 74: 34–42
- 20 Zamengo L, Barbiero N, Gregio M, et al. Combined scanning electron microscopy and image analysis to investigate airborne submicron particles: A comparison between personal samplers. *Chemosphere*, 2009, 76: 313–323
- 21 Goldstein J. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Kluwer, 2003
- 22 Slezakova K, Pires J C M, Pereira M C, et al. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes—Part 2: SEM-EDS characterization. *J Atmos Chem*, 2008, 60: 221–236
- 23 Umbria A, Galán M, Muñoz M J, et al. Characterization of atmospheric particles: Analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmósfera*, 2004, 17: 191–206
- 24 Tasić M, Branislava D S, Slavica R, et al. Physico-chemical characterization of PM10 and PM2.5 in the Belgrade urban area. *Acta Chim Slov*, 2006, 53: 401–405
- 25 Neinavaie H, Pirkel H, Trimbacher C. *Herkunft und Charakteristik von Stäuben: Research Report*. Wien: Umweltbundesamt, 2000. 1–61
- 26 Sokol E V, Kalugin V M, Nigmatulina E N, et al. Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions. *Fuel*, 2002, 81: 867–876
- 27 Massei A M, Ollivon D, Garban B, et al. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 2007, 67: 312–321
- 28 Gillani N V, Kohli S, Wilson W E. Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes—I. Parametrization of the conversion rate for dry, moderately polluted ambient conditions. *Atmos Environ*, 1981, 15: 2293–2313
- 29 张学磊, 邬光剑, 岳雅慧, 等. 拉萨市夏季大气降尘单颗粒矿物组成及其形貌特征. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30: 127–134
- 30 Aragon A P, Torres G V, Monroy M F, et al. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmos Chem*, 2000, 4: 4103–4112
- 31 Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion. *Fuel Process Technol*, 2003, 81: 109–125
- 32 Zhang C, Yao Q, Sun J. Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China. *Fuel Process Technol*, 2005, 86: 757–768
- 33 Choël M, Deboudt K, Flament P, et al. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmos Chem*, 2007, 41: 2820–2830
- 34 赵永椿, 张军营, 邵新宇, 等. 燃煤飞灰氧化汞的机制研究. *科学通报*, 2009, 54: 3395–3999
- 35 Meji R. Trace element behavior in coal-fired power plant. *Fuel Process Tech*, 1994, 39: 199–217
- 36 Goodarzi F, Sanei H, Duncan W F. Monitoring the distribution and deposition of trace elements associated with a zinc-lead smelter in the Trail area, British Columbia, Canada. *J Environ Monit*, 2001, 3: 15–25
- 37 Goodarzi F. Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. *Fuel*, 2006, 85: 1418–1427
- 38 Hinkley T, Pertsiger F, Zavjalova L. The modern atmospheric background dust load: Recognition in Central Asian snowpack, and compositional constraints. *Geophys Res Lett*, 1997, 24: 1607–1610

- 39 Lee X Q, Qin D H, Jiang G B, et al. Atmospheric pollution of a remote area of Tianshan Mountain: Ice core record. *J Geophys Res*, 2003, 108: 4406
- 40 徐建中, 侯书贵, 陈福坤, 等. 珠穆朗玛峰东绒布冰芯微粒来源示踪. *科学通报*, 2009, 54: 1756–1760
- 41 McConnell J R, Edwards R. Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 12140–12144
- 42 Draxler R R, Rolph G D. An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Aust Meteor Mag*, 1998, 47: 295–308
- 43 Li Z Q, Zhao S H, Edwards R, et al. Characteristics of individual aerosol particles over Urumqi Glacier No.1 in eastern Tianshan, central Asia, China. *Atmos Res*, 2011, 99: 57–66
- 44 Gromov S, Ginzburg V. Estimation of heavy metal emissions from coal-fired power plants in Russia. *Adv Air Pollut*, 1998, 5: 597–606
- 45 Kakareka S, Gromov S, Pacyna J, et al. Estimation of heavy metal emission fluxes on the territory of the NIS. *Atmos Environ*, 2004, 38: 7101–7109
- 46 Aizen V B, Aizen E M, Melack J M, et al. Association between atmospheric circulation patterns and firn-ice core records from the In-ilchek glacierized area, central Tien Shan, Asia. *J Geophys Res*, 2004, 109: D08304