

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

中国科学院

硕士学位论文

冰雪中矿物质粉尘的表面化学研究

刘保中

指导教师: 李忠勤 研究员 理学博士

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所

申请学位级别: 理学硕士 学科专业名称: 自然地理学

研究方向: 冰雪化学与环境

论文提交日期: 2000年7月 论文答辩日期: 2000年7月

学位授予单位: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_



LW003660

**The Study in Surface Chemistry of the Mineral Dust in Snow  
and Ice**

**A thesis submitted to  
Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute  
(CAREERI)**

**Chinese Academy of Sciences (CAS)**

**For the degree of  
Master of Sciences**

**Presented by**

**Liu Baozhong**

**Instructed and recommended by**

**Professor Li Zhongqin  
Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute**

**CAS**



## 致 谢

本论文是在导师李忠勤研究员的精心指导下完成的。是导师带我走入冰芯研究这个领域，进而对之产生了浓厚的兴趣。尽管导师工作繁忙，常年在外，但是仍然在我的论文上倾注了极大的心血。三年来，无论是在学习上还是在工作中都给了我许多十分有益的指导，令我受益匪浅，终生难忘。导师知识渊博、治学严谨、思维敏捷、具有敏锐的科学洞察力，尤其是导师对科学事业执着的追求，以及对任何困难都不服输的精神，这些都深深地影响着我、激励着我。在此论文完成之际，学生向导师李忠勤先生致以衷心的感谢和崇高的敬意！并且真诚希望在未来的日子里能够继续得到导师的指导与教诲。

另外，我非常感谢中国科学院兰州化学物理研究所的博士生导师吕功煊研究员，我对吕老师的感激之情尤如感谢我的导师一样，因为我深刻明白，三年来吕老师在我工作和学习的方方面面都给予了热情的指导和帮助，本论文的完成，同样浸润着吕老师无数的心血。在此，学生向吕老师致以诚挚的感谢和崇高的敬意！

非常感谢秦大河先生、任贾文老师为我提供了去珠峰考察的机会，从而使我论文中最重要的部分工作能够得以完成。我愿未来博士学习期间，接受秦先生与任老师的指导与教诲，这是推动我在科学事业上继续前进的最好的机遇之一，也是我的荣誉。

在三年的学习生活中，天山站的叶佰生老师、焦克勤老师、刘宗香老师、赵兰实老师、杨惠安老师、杨新元老师、井小平老师、韩添丁老师、金明燮老师，以及余建军同学、张明军同学都给予我很多帮助；另外，冰芯实验室的姚檀栋研究员、邵文章老师、王宁练老师、刘景寿老师，以及李心清博士后、孙俊英博士、侯书贵博士、效存德博士、康世昌博士、张东启博士、秦翔博士、陈拓博士、徐柏青博士、段克勤博士、田立德博士、杨梅学博士、何勇博士、汶林科博士、刘晓宏博士、刘腊山硕士、王有清硕士，还有实验室的其他老师和同事都给过我许多关心与帮助，在此向他们一并表示衷心感谢！

感谢教育处王正文老师和张明娟老师对我工作和生活上的帮助！

感谢其他所有的关心我、帮助我的老师们同学们！

最后，感谢我的父母、亲戚和朋友，他们的支持与鼓励使我顺利地完成了三年的学业！

# 目 录

致谢

中文摘要.....I

英文摘要.....II

第一章 绪论.....1

第一节 冰芯微粒研究的科学意义与基本概念.....2

第二节 本研究产生的时代背景与本论文的基本框架.....3

第二章 冰芯微粒研究的主要内容与常规方法.....7

第一节 冰芯不溶微粒的数学分析.....7

第二节 冰芯不溶微粒（矿物质粉尘）的化学研究.....12

第三章 矿物质粉尘与硫酸盐、硝酸盐的相关性.....17

第一节 冰芯中粉尘微粒与硫酸盐、硝酸盐的正相关性..... 17

第二节 大气气溶胶中粉尘微粒与硫酸盐、硝酸盐的正相关性.....24

第四章 雪冰中矿物质粉尘的表面化学研究..... 33

第一节 XPS 的功能特点与应用..... 33

第二节 希夏邦马峰抗物热冰川中粉尘微粒的表面化学研究.....38

第三节 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川中的粉尘表面化学研究.....48

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 第四节 珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘研究.....             | 59  |
| 第五节 本章结束语.....                           | 70  |
| 第五章 矿物质粉尘对 SO <sub>2</sub> 的光催化氧化研究..... | 71  |
| 第六章 结论.....                              | 85  |
| 参考文献.....                                | 86  |
| 附录 1.....                                | 99  |
| 附录 2.....                                | 105 |

# 雪冰中矿物质粉尘的表面化学研究

## 摘 要

冰雪中的不溶微粒（主要是矿物质粉尘）研究是冰芯古气候环境研究的重要内容之一。就内容和方法上来说，冰芯不溶微粒研究已经成为一个相对比较独立的研究方向。为了国内学者今后能够在此领域深入开展工作，笔者对此作了总结。我们在冰芯研究中发现，冰芯中的不溶微粒往往与其它化学物质存在着不同程度的相关性。通过对过去矿物质粉尘大气气溶胶化学研究成果的调查，我们发现大气中的矿物质粉尘表面覆盖有硫酸盐和硝酸盐，由此我们推测粉尘在大气传输过程中会成为大气中某些物质附着、甚至化学转化的载体，这种效应可能是冰芯中化学物质的来源途径之一。

为了能够了解冰雪中矿物质粉尘的表面化学特征，揭示粉尘大气物理和化学过程对冰芯记录的影响的证据，我们首次把 X 射线光电子能谱（XPS）应用于冰雪中矿物质粉尘的表面化学研究中来。通过对希夏邦玛峰抗物热冰川（冰芯）、天山乌鲁木齐河源 1 号冰川、珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘所进行的系统研究，我们不仅获得了大量的与粉尘有关的环境信息，而且初步建立了 XPS 应用于此领域的系统方法，为冰雪中矿物质粉尘的研究开辟了一个新的方向。

为了深刻了解大气粉尘上  $\text{SO}_2$  转化的机制，我们通过光催化反应原理对粉尘光催化氧化  $\text{SO}_2$  的能力进行了验证性实验。我们的实验得出了肯定的结果。这也是首次证明大气粉尘具有光催化转化  $\text{SO}_2$  的能力。

本论文的重要性在于，不仅仅开辟了一个冰雪中矿物质粉尘研究的新方向，而且强调把冰芯研究同大气粉尘的化学研究联系起来。我们相信，这将在一定程度上推动冰芯研究的发展。

# The Study in Surface Chemistry of the Mineral Dust in Snow and Ice

## Abstract

The study on the insoluble microparticle (predominantly mineral dust) in snow and ice is one of the main aspects for ice core paleoclimatic and paleoenvironmental study. In respect to the content and method, it has become a relatively well-developed direction in the field of ice core study. In order to make these methods more helpful for domestic researchers' future investigations in this direction, we made a comprehensive sum-up. By having reviewed the past investigation results in the chemistry of atmospheric mineral aerosols, we found that the sulfate and nitrate almost ubiquitously existed on the surface of the atmospheric mineral dust. Thus we infer that the dust could be as the carriers of the adsorption of ambient masses and or as the site for the absorbents' further chemical reactions. We infer further that these processes may be one potential source leading to ambient masses entering the glaciers.

In order to know of the chemical characteristics on the surface of the mineral dust in snow and ice, and find out the evidences that the atmospheric physical and chemical processes of mineral dust influence the ice core records, we applied the X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) for the first time into the study on the surface chemistry of mineral dust in snow and ice. By the XPS identifications to the mineral dust sampled from Kangwure glacier on Mout. Xixabangma, No. 1 glacier at the headwater of Urumuqi river in Tianshan, and Dongrongbu glacier on Mout. Qomolangma, we not only obtained substantive information associated with mineral dust, but also established a set of methods for further application of XPS in the study of mineral dust in snow and ice.

In order to deeply know of the mechanisms of chemical transformation of  $\text{SO}_2$  on the surface of mineral dust, we did experiments according to the principle of photo-catalysis. Our results first testified that the mineral dust could oxidize  $\text{SO}_2$  by the way of photo-catalysis.

In a word, the most important result in my thesis is the establishment of methods for XPS' application in the study of mineral dust in snow and ice. And we also emphasized that it is necessary to associate the ice core study with the study on the atmospheric chemistry of mineral dust. We believe that our results will be useful for the development of ice core study in future.

## 第一章 绪论

冰盖与冰川主要是大气过程的产物，是地球上大气、海洋、陆地气候系统中的主要分量。冰盖与冰川的地质历史时期和近代的变化对全球气候具有重要影响。冰川同时也是各种大气产生和搬运物质的半永久储库。在冰川冰层里储存的物质有气溶胶微粒、火山尘埃、各种酸性物质、各种固体和可溶的颗粒性物质，自然和人为的放射性物质、稳定同位素，自然和人为的各种大气气体、农药、各种工业性化学物质和大量的微生物物质，所有这些化学物质或成分起初都作为雪的晶核存在并降落到冰川，然后经雪的沉积和变质作用过程以及冰川的发育过程进入冰川内部（见：姚檀栋等译，甘肃科学技术出版社，冰川和冰盖中的环境记录 2-3）。这些化学物质，通过科学的手段分析出来，作为历史记录，成为研究古气候环境变化的指示因子。因此，冰芯研究可以为人们提供丰富的古气候环境变化的信息（姚檀栋和王宁练，1997）。迄今为止，在南极 Vostok 站所钻取的冰芯，为人们提供了可以追溯到过去 42 万年历史的气候环境变化的资料（Petit et. al., 1999）。

人们早已经认识到，整个地球就是一个内部各层次各部分之间永不停歇地相互影响、相互作用的系统，自然界产生的各种现象都决非孤立地存在，因此，由冰川中得到的所有这些指示因子之间都具有不同程度的联系。这是冰芯研究的一个最基本的指导思想。所以，深入探讨这些指示因子之间的关系，合理的揭示出其内在的联系，是科学解释古气候环境记录的必要工作之一。在本论文中，笔者将以雪冰中的微粒为研究对象，具体说来，则是针对雪冰中微粒的主要成分——矿物质粉尘进行研究，深入探讨矿物质粉尘大气化学过程中的作用，进而讨论其对冰芯中其他一些记录形成原因的影响，使这些指示因子能够更深刻地、更好地揭示古气候环境的变化。

## 第一节 冰芯微粒研究的科学意义与基本概念

在本论文中,冰芯微粒(microparticle)泛指冰芯、亦或是雪坑中的微粒,微粒直径一般在  $0.5\sim 100\mu\text{m}$ ,限于目前微粒计数器的功能以及从科学意义角度上的倾向性,超出此范围的冰芯微粒并不受重视。实质上,对微粒进行分析时由于样品必须融化,测试结果显示地都是冰芯微粒中不溶解的部分,因此确切地说,冰芯微粒应称为冰芯不溶微粒 (insoluble microparticle)。

对冰芯中的微粒最早进行的研究是,60 年代在格陵兰和南极冰盖上钻取的深孔冰芯研究。对在青藏高原的冰川中的微粒所进行的研究始于 20 世纪 80 年代末,主要是在中国科学院兰州冰川冻土研究所与美国的两个同类科研机构: New Hampshire 大学地球、海洋、空间研究室(简称 GRG)以及俄亥俄州立大学伯德极地研究中心的合作中产生的,但是这些微粒研究大多仅限于雪坑及浅冰芯。

冰芯不溶微粒按组成性质一般分为两类:无机物包括不溶的矿物质粉尘(mineral dust)、火山灰(volcanic ash)、星外物质(extraterrestrial matter)等(Gaudichet et al., 1988,1986; Palais et al., 1990);有机物包括孢粉(pollen)、自然界森林大火的灰烬以及自然界或人类排放的有机物质等。冰芯中的这两类微粒因受季节变化、区域环境特征以及特殊事件的影响而在冰芯记录中产生时间和空间上的差别,这一点也是冰芯不溶微粒用于恢复古气候环境以及特殊事件的根据;但是,值得强调的是,冰芯中的两种不溶微粒并非绝对的分开,它们因受源区位置、环境特征的影响以及它们所经历的复杂的大气传输过程的作用而往往混合在一起。

冰芯不溶微粒研究的主要目的是揭示古气候、古环境信息,如过去大气演化历史(过去大气成分、大气环流强度变化)、地球沙漠演化历史等,尤

其是与全球变化有关联的信息。由于冰层中确定的矿物质粉尘的出现，能够提供有关颗粒物源区（Grousset et al., 1992）、大气环流的强度（De Angelis et al., 1987; Petit et al., 1990）等方面具有指示意义的信息，就火山碎片来说，有助于确定排放颗粒物的火山喷发事件（Palais et al., 1990; Zienlinski et al., 1995），所以，测定这些颗粒物的浓度与化学组成是非常有价值的。从冰芯中各种不溶微粒的数量或质量分数上来看，无论是在南北极还是在青藏高原，矿物质粉尘都是冰川不溶微粒最主要的部分，因此矿物质粉尘是冰芯不溶微粒的最主要的研究对象。矿物质粉尘是大气气溶胶的重要组成部分，它也是季节及气候变化的敏感的响应指标。随着 1986 年国际全球变化研究的展开，国际全球大气化学(IGAC)计划的研究结果明确显示，大气中的矿物质粉尘不仅对地球的辐射通量有影响，而且可以改变大气气溶胶的化学组成，进而影响某些元素的生物地球化学循环。人们研究矿物质粉尘随时间尺度地球历史记录的方法主要有冰芯、黄土、湖芯以及海洋沉积物，冰芯记录因具有高分辨率、高保真性而成为研究矿物质粉尘地球历史记录的最重要的手段。从八十年代末期开始，我国在冰雪不溶微粒方面的研究主要集中在矿物质粉尘的研究上。

对于有关冰芯不溶微粒的主要研究成果，国内学者已有较详细地论述(刘纯平和姚檀栋，1999；谢树成和姚檀栋，1997)，笔者不再赘述。

## 第二节 本研究产生的时代背景与本论文的基本框架

冰芯研究的历史从 1954 年 H. Bader(Bader, 1958)最初提出这个思想到现在已经有将近半个世纪了。在探索整个地球系统古气候、古环境的历史方面，毫无疑问，冰芯研究取得了巨大的、丰富的科学成果。但是，目前的科学界并没有满足于停留在过去的成绩上，随着大批的新一代不同学科的科学家的加入，而且随着最近二十年来新仪器新方法的出现，冰芯研究已不同于

以前。笔者认为，当代冰芯研究具有两个明显的发展趋势：一是微生物学已经渗入到了冰芯研究领域，冰芯中的细菌生物学成为又一个研究热点；二是随着国际全球变化研究计划的实施，且由之而产生的各种研究成果（如大气化学方面的研究）的不断出现，冰芯研究越来越倾向于各种记录形成的地球物理与化学机制。在全球变化研究从 1986 年启动之后，有关 N、S 生物地球化学循环的研究成为一个热点。这种情况产生的原因不仅在于 N、S 元素的生物有机功能，而且更重要的是，在最近几十年人们越来越重视作为大气气溶胶重要组成的硫酸盐、硝酸盐颗粒的气候强迫作用（climatic forcing）。

冰芯中的各种化学、生物记录因子归根到底来源于大气中各种物质的干湿沉降，对于冰芯气泡来说则是冰层形成过程中对大气气体的封闭、包夹。冰芯矿物质粉尘在沉降前属于大气气溶胶的一部分，其沉降前所经历大气物理与化学过程的结果无疑会对冰芯中各种记录的形成产生重要影响。这也是论文中主要工作所基于的基本思想之一。本研究正是在这样一个大背景下，就冰芯矿物质粉尘的表面化学特征以及大气化学过程方面，所进行的一部分探索性工作。

本论文是以冰雪中的矿物质粉尘为主要研究对象，基本属于冰芯不溶微粒研究的一部分，因此在本论文的第二章笔者对过去冰芯不溶微粒研究的常规内容与方法作了总结。笔者认为，这部分内容将对国内学者未来在此领域开展工作有一定的帮助；另外，本论文所做的主要工作——冰雪中矿物质粉尘的表面化学研究，无论是在内容上还是在方法上都与以前的常规研究完全不同，为了凸显我们工作的创新性，我们也有必要对以前的冰芯不溶微粒的常规研究内容和方法作一介绍。

在冰芯研究中，人们发现冰芯不溶微粒与其它化学离子（如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、

$\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 之间往往存在一定的相关性。笔者在第三章不仅对此现象（主要针对于  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ）就可得到的资料做了分析，而且还对大气气溶胶化学研究中出现的同类现象做了总结，因为笔者认为，既然认为冰雪中的化学物质是大气气溶胶干湿沉降的结果，就有必要对大气中矿物质粉尘与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的关系有所了解。另外，冰芯中的不溶微粒与各种化学离子之间存在不同程度的相关性，就其产生的原因来说，笔者分析主要有两个：一是来源的差异，二是传输过程中产生的物理化学变化。事实上，粉尘的大气化学是冰芯中各种记录形成的来源之一。

从本论文的第三章我们可以清楚了解到大气粉尘与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的密切相关性，这自然给我们一种启示，冰雪中矿物质粉尘的表面化学性质究竟是什么样？大气粉尘究竟给冰芯中带去了多少物质？为了获得这些认识，我们把 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 应用到了冰雪矿物质粉尘的表面化学研究中来。在第四章，笔者将主要介绍我们对希夏邦马峰抗物热冰芯中的不溶微粒（文中简称为“希峰粉尘”）、天山乌鲁木齐河源 1 号冰川中的矿物质粉尘（文中简称为“天山粉尘”）、以及珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘（文中简称为“珠峰粉尘”）进行了表面化学研究。在此研究中，我们不仅获得了有关粉尘的大量信息，而且初步建立了冰雪矿物质粉尘的表面化学研究方法。

希峰粉尘的表面化学研究结果显示，在该粉尘的表面附着有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ ，而且粉尘中含有负二价硫化物。我们认为表面光催化反应是可能的机制之一，因此我们对粉尘是否具有光催化氧化  $\text{SO}_2$  的可能性，使用 XPS 进行了验证性研究。我们得出了肯定的结果。另外，值得指出的是，我们所

做的这部分工作也是首次提出并且验证了大气粉尘光催化氧化  $\text{SO}_2$  的思想。

在本论文的第六章，笔者对所做的以上研究做了总结。

## 第二章 冰芯微粒研究的主要内容与常规方法

冰芯微粒方面的研究已有几十年的历史，亦已形成较系统的方法，笔者对此作一简要的总结。这一方面是由于先前未有而产生的必要性，更重要的是，笔者认为，不管是过去的常规方法也好，还是笔者在本论文中所介绍的表面分析技术，全面深入地揭示冰芯记录中的气候环境变化信息，需要将这些方法、技术综合使用。

冰芯不溶微粒的研究内容一般可以分为两个方面：用数学统计的方法进行谱分析、含量分析、尺寸大小分析和用仪器进行化学成分分析以及形貌与光学、物理学特性的表征(Royer et al., 1983)。

### 第一节 冰芯不溶微粒的数学分析

数学分析中的数据都是通过微粒计数器得到的，Coulter Counter 微粒计数器是最频繁使用的微粒计数器。它一般可以测定  $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  的颗粒物。如果微粒计数器所直接测量到的是颗粒物的体积，那么颗粒物的球体当量半径(所谓的“尺寸”，有时亦用直径代表)是通过下面的公式得到的：

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V} \quad [\mu\text{m}]$$

#### 1. 冰芯不溶微粒的时间序列研究

##### 1. 1. 浓度时间序列与意义

浓度时间序列是冰芯不溶微粒研究的主要内容之一，其表示方法主要有：微粒质量浓度-年代（深度）分布，或者是微粒数目浓度-年代（深度）分布。其中，质量浓度是根据以下公式换算得出（李忠勤，1994）：

$$M_d = 1/6\pi d^3 \rho N_d$$

$M_d$ 表示冰川内单位体积（每 ml）水溶液中，直径为  $d$  微粒的平均质量，亦即  $d$  微粒的平均质量浓度； $N_d$  表示为冰川中直径为  $d$  微粒的平均浓度；式中， $\rho$  等于  $2.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ （Sugimae, 1984; Davidson et al., 1985），为陆源风尘微粒的平均浓度值(Pye, 1987)。Steffensen（1997）在其研究中，用 $\mu\text{g/Kg}$  为单位表示不溶微粒物的浓度，并且用颗粒物的总体积直接求质量，所采用的密度数值略有差异，为  $2.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ （即  $2500\text{Kg}\cdot\text{m}^3$ ）。

微粒时间序列的建立方法主要有以下 5 种（刘纯平，1998）：（1）雪层学方法；（2）冰流动模型方法（或冰流动动力学方法）；（3）参考层方法；（4）宇宙同位素方法；（5）污化层方法。一般说来，用冰中的稳定同位素组成（如  $\delta^{18}\text{O}$ ）作为气候的替代指标以及冰芯层位的定年依据是最常用的方法，由此可以知道在过去某个气候期内，不溶微粒含量在时间上的变化（Steffensen, 1997）。

在冰芯不溶微粒研究中经常提到的谱分析，实质上就是通过对不同尺寸范围的微粒时间序列分布进行分析，研究微粒在不同时间尺度上的周期性，从而揭示一定的气候环境变化的信息。

显然，冰芯不溶微粒浓度的时间序列是揭示雪冰中气候变化的一个重要指标，特别是象冰期、间冰期这样规模的气候变化，微粒含量随时间变化所揭示的差异特征在所有已研究过的雪冰中都普遍存在着。冰芯中微粒含量的时间变化同陆地干燥程度、植被覆盖情况、地面风速等有着密切的关系。干燥的气候，裸露的地表可以扩大沙漠的面积，强劲的风速可以使大气中漂浮的微粒总量增加，再加上强烈的大气循环，使得微粒能够远距离输送。总的来说，微粒含量的时间变化主要受大气干湿状况和大气环流变化的影响，与

温度变化也有间接关系(刘纯平, 1998)。研究(Bender et al., 1994; Sowers and Bender, 1995)揭示, 在格陵兰和南极的冰中, 粉尘和其他的气候替代指标(例如, 代表温度的氧同位素组成)的变化大多同相。

冰芯不溶微粒浓度时间序列的长期变化揭示: 暖期浓度低, 冷期浓度高, 尤其是冰期和间冰期气候变化对微粒含量的影响是非常明显的。整个末次冰期微粒含量明显高于现代微粒含量, 大约 8 倍以上。

#### 1. 2. 平均粒径变化的时间序列及其意义

平均粒径的定义有三种: 一种是平均数直径(mean number diameter, 简称为 MND), 它是指某个冰芯样品中颗粒物的总直径除以颗粒物总数而得到的平均直径; 另一种是平均质量直径(mean mass diameter, 简称为 MMD), 它是指根据某个冰芯样品中颗粒物的平均质量所计算的平均直径, 也就是说, 平均质量除以密度可以得到平均体积, 由平均体积再计算出平均质量直径; 第三种是数平均直径(Number Mean Diameter, 简称为 NMD), 表示某一样品数目尺寸分布的加权算术平均值。

因为颗粒物的质量随粒径呈指数增加, 所以 MMD 可以强有力地反映样品中大颗粒物较大的丰度。然而, 由于典型的尺寸(粒径)分布都是在微米到次微米范围内有最大的颗粒数, MND 的变化可以反映样品中小颗粒物丰度。因此, Zielinski and Merishon(1997)认为, MMD 越大, 风暴活动也越强, 而这些风暴活动或许与北半球压力系统更好的发展有关。风暴系统随极地锋运动, 进一步 MMD 的增加, 也可以被用于推断极地锋的平均位置相对于格陵兰的距离和移动情况。因此, Zielinski and Merishon(1997)把 MMD 看作是古风暴的替代指标。然而, MND 的变化或许是北半球总体带状风(即, 西风带)强度变化的函数。Alley 等(1995)的研究进一步证明, MMD 和 MND

在冰芯中的记录存在着不同的控制因素，不仅仅是大颗粒比小颗粒更易被从大气中消除而造成的。Zielinski 和 Mershon(1997)认为，使用 MMD 和 MND 这两个参数可以增进对先前通过名词粗糙度完成的冰芯中颗粒物粒径分布的解释。粗糙度定义为  $1.65\mu\text{m}$  和  $0.65\mu\text{m}$  颗粒物浓度的比值 (Thompson 1977; Thompson et al., 1975)。

应指出的是，NMD 与 MND 尽管从名称上极为相似，但是根据其基本定义，二者显然属于不同的概念。NMD 只是在对颗粒尺寸方面的相对变化进行量化时是一个比较方便的参数。

## 2. 冰芯不溶微粒的尺寸分布研究及其意义

一般说来，冰芯不溶微粒的尺寸分布研究有三种形式：质量-尺寸分布 (mass-particle size distribution)，体积-尺寸分布 (Volume-particle size distribution)，以及数目-尺寸分布 (number-particle size distribution)。在研究中，一般都是把不同颗粒尺寸 (粒径) 所对应的因变量做对数处理，因此文献中显示地是对数化的分布，对于冰芯不溶微粒来说，则一般都经数学处理成为对数正态分布 (lognormal distribution)。根据因变量随颗粒尺寸 (粒径) 的变化，可以反映不同气候时期冰芯粉尘的总体特征 (Zielinski and Mershon, 1997)。

Zdanowicz et al. (1998) 认为不溶微粒的尺寸分布对于评价近或远源区对终沉积记录的贡献有重要意义。为此，他们应用最小平方回归法，用一个对数正态曲线的形式 (下面的公式) 来拟合颗粒物的体积分布：

$$\frac{dV}{d \ln d} = \frac{V}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp\left[-\frac{\ln^2(d/d_v)}{2 \ln^2 \sigma_g}\right]$$

试中,  $V$ , 所研究的尺寸间隔中颗粒物的总体积;  $d_p$ , 分布众数 (mode of distribution, 亦可称为 modal size), 它是指总体颗粒物中数目最多的颗粒物的粒径值, 也就是曲线顶点对应的尺寸数值;  $\sigma_g$ , 标准偏差。多数情况下,  $d_p$ ,  $\sigma_g$  都可以通过把所研究粒径范围内的颗粒物的体积或质量分布拟合为一个正态分布的过程中计算出它们的值, 先前的研究 (Patterson and Gillette, 1997; Wagenbach and Geiss, 1989; Steffensen, 1997) 表明, 这种类型的分布为土壤源的气溶胶以及冰芯微粒提供了一个方便的表示方法。如上文所述, 因为这种分布一般在较小或较大的粒径范围过于分散, 所以在研究中往往把所研究的颗粒物的主要粒径范围内的分布曲线的部分转化为对数正态分布。

在以上三种尺寸分布中, 质量-尺寸分布是冰芯不溶微粒研究的一项较重要的研究方面。根据研究目的的需要, 往往用某种痕量元素的质量-尺寸分布 (mass-particle size distribution of trace element), 亦或是不溶微粒的浓度 (单位体积溶液中的微粒数量) - 尺寸分布表示。这种方法本来是研究大气气溶胶的常规方法, 但是, 冰芯不溶微粒毕竟是一部分大气气溶胶的最终沉积物, 所以, 把这种方法应用于冰芯不溶微粒的研究同样非常有意义。进行尺寸范围内的各种分布研究, 可以获得有关大气圈中矿物型气溶胶的特征及来源方面的信息。

一般认为, 气溶胶颗粒分布主要有三种模式 (mode), 分别是, 所谓的艾肯型 (Aitken mode), 积累型 (accumulate mode), 以及粗型 (coarse mode), 研究中每一个模式都以对数正态尺寸分布 (log-normal size distribution) 表征 (Jaenicke, 1985; Giorgi, 1988)。土壤源的气溶胶产生于土壤的风化 (weathering) 与粉碎作用 (comminution), 这种过程倾向于产生对数正态分布 (log-normal distribution) (Epstein, 1947)。Patterson 和 Gillette(1977)的

研究亦表明土壤源的大气气溶胶存在这三种模式，它们的尺寸（粒径）范围分别为：0.04~1, 2~20, 20~200 $\mu\text{m}$ 。研究（李忠勤，1994）显示，如果颗粒尺寸大于 0.1 $\mu\text{m}$ ，微粒的数目浓度-尺寸分布呈 Junge 分布形式，则代表典型的陆源气溶胶微粒特征（Junge, 1963）。所谓的 Junge 分布，全称为对数线性的 Junge 分布（log-linear Junge distribution），存在如下关系：

$$\ln\left[\frac{dN}{d(\ln d)}\right] = -\beta \ln d + \ln C$$

式中，系数  $\beta$  是正值，它与总体颗粒物的粗糙度成反比关系，因此用来表征粗糙度（Steffensen, 1985），也就是说， $\beta$  越大意味着总体颗粒物中的细微粒径的颗粒越多（相应的粗颗粒越少），反之，亦然。

### 3. 冰芯不溶微粒与冰芯中其他环境指示因子的相关性

冰芯对古气候环境变化的恢复，是通过对各种气候环境指示因子的研究实现的，这些环境指示因子主要有：作为环境温度变化替代指标的  $\delta^{18}\text{O}$ ；大气气溶胶中各种化学离子成分，如， $\text{K}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{F}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{NO}_3^-$ ；揭示生物活动的各种生物有机酸，如甲酸，乙酸，甲基磺酸等；还有冰芯在形成过程中所包夹的大气气体，其中的成分如， $\text{CH}_4$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{N}_2\text{O}$  已经成为国际科学界研究过去大气温室气体的主要内容。诸如火山灰及星外物质等均可以为人们提供各种环境信息。

包括微粒在内，这些冰芯中的各种气候环境记录的指示因子之间，都存在着不同程度的联系。

## 第二节 冰芯不溶微粒（矿物质粉尘）的化学研究

无论是质量上还是数量上，矿物质粉尘都是冰芯不溶微粒最主要的部

分，其中，土壤源的风尘颗粒物又是冰芯矿物质粉尘中最主要的部分，相比较来看，外星物质与火山灰则属次要部分，而且大都与一定的突发事件有关。因此，冰芯中矿物质粉尘是反映气候环境变化的基本物质。

### 1. 主要、亦或痕量元素组成

对冰芯矿物质粉尘的元素分析所采用的主要仪器是，扫描电镜配载能量色散系统的方法（scanning electron microscopes coupled with X ray electron dispersive system microprobes，简称为 SEM-EDS，有时亦称为 SEM-EDAX 或 XEDS）（Maggi, 1997; Mosley-Thompson, 1979）。所测定的主要元素一般是，Na, Mg, Al, Si, Cl, S, Ca, K, Fe, P, Ti。因为在自然界中这些元素普遍是以其氧化物的形式存在，所以，一般以其氧化物的形式表达， $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ 。应该指出的是，XEDS 作为微粒元素分析的常规仪器中的一种，其应用对象一般是直径大于  $5\mu\text{m}$  的颗粒，对于再小的颗粒则不精确（Mosley-Thompson, 1979）。直接通过仪器中子活化分析（instrumental neutron activation analysis，简称为 INAA）对粉尘中的主要元素如 Al, Mn, V, Na, Cl 等进行测定，而 Zn 一般是用原子吸收测定（Petit et al., 1981）。测定颗粒物中这些元素的相对浓度，可以借助富集因子（enrichment factor，简称为 EF）得到有关粉尘来源方面的信息，富集因子的公式如下，

$$\text{EF} = (\text{X/Al})_{\text{snow}} / (\text{X/Al})_{\text{crust}}$$

有研究（Boutron, 1980）把 Zn 看作南极雪样中火山活动的良好指示剂。

质子诱导 X 射线发射（Proton Induced X-ray Emission，简称为 PIXE）是多元素痕量浓度分析仪，适合于该仪器的原子序数范围是 20-50（Johansson

and Campbell, 1988)。如果使用一定的样品处理方法, 使含有颗粒物的样品溶液干化, 那么就可以直接测定出某种元素可溶与不可溶部分的总含量, 这样就可以大大降低通过过滤分别测定可溶与不可溶部分浓度法过程中产生的损失。

## 2. 矿物质成分研究

研究冰芯粉尘的矿物质成分, 其主要目的是, 获得能够指示冰芯中的粉尘特征和源区在地区性的独特特征之间联系的物质, 一般把冰芯粉尘中这种具有某个源区特征指示意义的物质称为来源示踪剂 (provenance tracer)。

粘土性矿物质在陆地上的分布与风蚀作用呈一级函数关系, 主要随气候而变, 因此, 粘土性矿物质在空间尺度上有与风系统相当的广泛变化, 这就使得粘土性矿物质成分成为冰芯粉尘来源潜在良好的示踪剂。例如, 几个粘土和其它的痕量矿物质分布是依纬度而定的, 对纬度相关最敏感的矿物质指示因子, 是粘土矿物质高岭石 (Kaolinite) 和绿泥石 (Chlorite) 相对丰度的比值, 即  $K/C$  (Biscaye, 1965)。高岭石是由岩石和土壤的初级和次级矿物质, 主要是长石 (feldspar) 和云母 (mica), 在低纬度尤其强烈的化学风蚀方式下形成的。绿泥石是初级矿物质, 其保存和形成主要受高纬度土壤支持。在高纬度地区, 风蚀过程主要是物理方面的, 化学风蚀过程很少发生。一般把绿泥石当作与冷干气候相联系的弱风化过程的指示剂 (Singer, 1984)。这两种矿物质在赤道和极区间的分布呈梯形, 它们在一个区域的土壤和沉积物中的比率具有指示化学到物理风蚀过程相对强度的作用, 大致上指示了纬度 (Biscaye, 1965; Griffin et al., 1968)。至于伊利石 (illite), 一般对应于相当干的风化过程, 在全球范围内分布广泛, 因此在特定的源区研究中不太有用。除了纬度指示作用的物种外, 任何源区都具有所有的粘土份数和小份数矿物质的特征谱, 这些可以部分反映当地的岩性, 以及各种各样的气候的和排水

区域的特征。因此，源区的矿物质学表征和它们彼此间的差别，就成为比较整套矿物质相对丰度的事情。当然，其中一些是有特征的，但是其中的大部分本身太普通而没有特征。

然而，迄今为止还没有一个标定全球粘土矿物质分布的地图，即便是区域性的也没有。对此问题，一般的解决办法是，使用粘土矿物质在海洋中的分布作为它们在邻近陆地上分布的直接反映，这种直接反映是客观事实。海洋分布是有点儿平滑，但是同样道理，风成传输过程（粉尘有源到汇的过程，“汇”此处指冰川）平滑了更多的不规则的陆地分布。

对于湖底沉积物，Mudroch 等（1977）提出了一个从小于 4 $\mu$ m 颗粒物的元素谱分析结果来识别单一矿物质的方法，其中元素分析是通过透射电镜（transmission electronic microscope, 简称为 TEM）配载 EDS 的技术测定的。通过对元素比（Al/Si, Mg/Si, Mg/Al, K/Al, Na/Al, Ca/Al, Fe/Al, Ca/Na, Ca/P, Ca/S, Ca/Mg）的分析，把这些比值对比矿物质成分的相应的特征元素比，从而鉴定出颗粒物中的矿物质成分。

Maggi（1993）对此方法作了一定的改进，他用 SEM 代替 TEM，并且相应的用 EDS 谱分析结果得到的氧化物组成与文献中（Deer et al., 1993; Weaver and Pollard, 1973）表示为氧化物的矿物质化学组成的结果作比较，这种比较可以尽可能的避免在矿物质组成鉴别过程中出现的疑虑。

另外，X 射线粉末衍射仪（XRD）也是一个重要的分析冰芯粉尘矿物质成分的仪器。但是，必须指出的是，XRD 分析必须进行同位素和痕量元素分析。

### 3. 稳定和放射性同位素研究

对于冰芯粉尘的源区来说，自然界产生的稳定和放射形同位素，同样可以象特征矿物质一样，作为潜在有用的示踪剂。沉积物和土壤，源于具有不同岩性（岩性，英文 lithology）和不同地质时代的岩石，它们保留了这些岩石的同位素组成的印记，例如， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ， $^{206}, ^{207}, ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 。这些岩性及其地质时代的一阶分布在全球范围内都是相当清楚的，并且，象粘土矿物质一样，这些同位素比率在陆地土壤和沉积物中的变化，同样反映在临近海洋沉积物中的同位素组成（Dasch, 1969; Biscaye and Dasch, 1971; Biscaye, 1972; Biscaye et al., 1974; White et al., 1986; Grousset et al., 1988; Nakai et al., 1993; Asahara et al., 1995）。广阔的地壳岩石方面的和地质方面的岩层（terrenes），及至于源于它们产生的土壤和沉积物，其变化的地理规模与主要类型的大气环流相当。上述介绍的三套同位素体系，无论是从它们在母体岩石中的矿物质分配上，还是到风蚀作用方面，亦或是颗粒物尺寸的粒度级方面，其地球化学性质彼此之间均不相同，因此，它们构成了三个几乎独立的示踪剂体系。

一般说来，确定冰芯粉尘来源方面的信息，需要各个独立的体系相互结合，有时亦需要参考有关文献中的相关结果。

首次应用同位素体系测定冰芯粉尘来源，是通过使用 Rb-Sr, Sm-Nd 同位素体系对东南极的末次冰期（LGM）时段的冰芯粉尘所做的研究（Grousset et al., 1992）。使用 Sr 和 Nd 同位素组成，兼具稀土元素（rare earth elements, 简称为 REEs）的数据，测定出该粉尘来源于南美阿根廷的 Patagonia。类似的研究还有如，Basile et al.(1997)。

用热离子质谱仪（Thermal Ionization Mass Spectrometry, 简称为 TIMS）进行冰芯粉尘的同位素分析是一个比较成熟的方法。

### 第三章 矿物质粉尘与硫酸盐、硝酸盐的相关性

在九十年代初，国际全球大气化学（IGAC）研究计划已深入展开，大气化学研究取得了丰富的成果（可通过 internet 查询 IGAC 各期的 newsletters）。同时，冰芯研究，尤其是我们国内的冰芯研究，作为全球变化研究的一个分支领域亦蓬勃发展。随着冰芯研究的深入，为了深刻剖析冰芯记录所蕴涵的古气候环境变化的信息，了解冰芯记录形成的各种机制成为迫切要求。这些机制不仅包括气溶胶沉的气雪交换过程、沉积后的淋溶作用以及冰流动过程，还包括气溶胶沉积前的大气传输与化学变化。这就意味着冰芯研究的深入必须与气溶胶的大气化学研究相结合。我们姑且把这种关系比喻成一种姻缘，它的结晶需要所有从事这个领域研究的科学工作者们共同努力。

大气圈中的矿物质粉尘和硫、氮氧化物气溶胶是目前全球变化研究关注的热点。一般说来，大气中的矿物粉尘与硫、氮氧化物的来源渠道不尽相同，但两者之间存在一定的正相关性。对于这个问题笔者将从冰芯与大气气溶胶两个方面进行论述。

#### 第一节 冰芯中粉尘微粒与硫酸盐、硝酸盐的正相关性

从八十年代末开始，我国单独亦或通过国际合作对青藏高原的一些典型冰川进行了钻取分析，这些研究取得了丰硕的成果（姚檀栋等，1995）。研究发现，在许多冰川中，粉尘微粒与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  之间都存在明显的正相关性，这种现象在青藏高原的冰川中尤其明显。

李忠勤（1994）曾经就这个问题对慕士塔格峰冰川进行了研究，就冰川中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  与粉尘微粒的剖面进行了对照分析（图 3-1）。

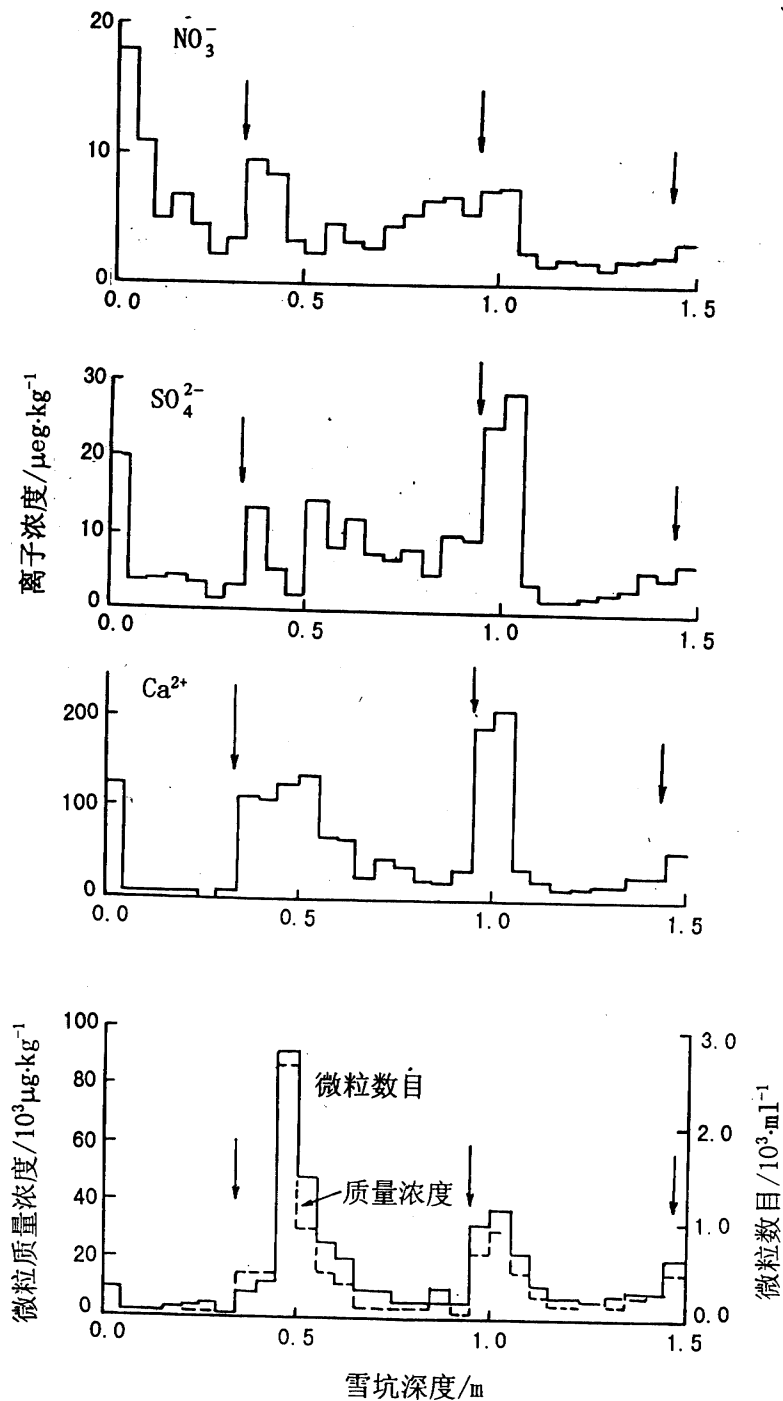


图 3-1 慕士塔格峰 5910m 处雪坑样品中不溶微粒 ( $1\sim 13\mu\text{m}$ ) 质量浓度 (实线)、微粒 ( $>1\mu\text{m}$ ) 数目 (虚线) 和可溶离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的浓度随深度变化 (据李忠勤, 1994)

由图 3-1 可以清楚看到,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和粉尘微粒的随深度的曲线变化基本一致, 它们的峰值也对应地较好。但是, 除了粉尘微粒与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度之间具有大致相同的变化趋势外, 也有明显不同之处, 总体上看  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  在雪中出现的峰值较微粒浓度的峰值平缓一些, 这可能是由于缺乏小于  $1\mu\text{m}$  以下微粒分析数据。冰芯研究中,  $\text{Ca}^{2+}$  被普遍看作是大气粉尘的指示剂 (Mayewski et al, 1994; 1997; De Angelis et al., 1997)。在图 3-1 中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度曲线与粉尘微粒曲线一样, 与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度曲线吻合地也比较好。

在对古里雅冰帽中的冰化学记录进行深入细致的研究后, 得到的冰化学记录显示, 该冰川中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  与粉尘在来源上具有同一性。李忠勤等 (1996) 通过计算推断, 古里雅冰帽中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  分别有 76% 和 66% 以上来自粉尘气流。

另外应该指出的是,  $\text{NO}_3^-$  浓度在多处冰川表层都出现高数值, 这一点与粉尘浓度有明显不同, 慕士塔格峰冰川中亦存在这种现象 (图 3-1)。这是因为沉积在冰雪中的  $\text{NO}_3^-$  过一定时期会从雪层中逸出 (Yang et al., 1995)。 $\text{NO}_3^-$  的这种反向逸散现象显然与其物理、化学特性有关,  $\text{HNO}_3$  分子极易挥发, 导致反向逸散重新进入大气 (Laird et al., 1999; Dibb et al., 1998); 另外,  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{HNO}_3$  在一定条件下受太阳光紫外线的作用进而发生光化学自由基反应, 也同样可以导致冰雪中的  $\text{NO}_3^-$  的反向逸散, 这一过程也损坏了其于雪中微粒的相关性 (Wagnon et al., 1999)。

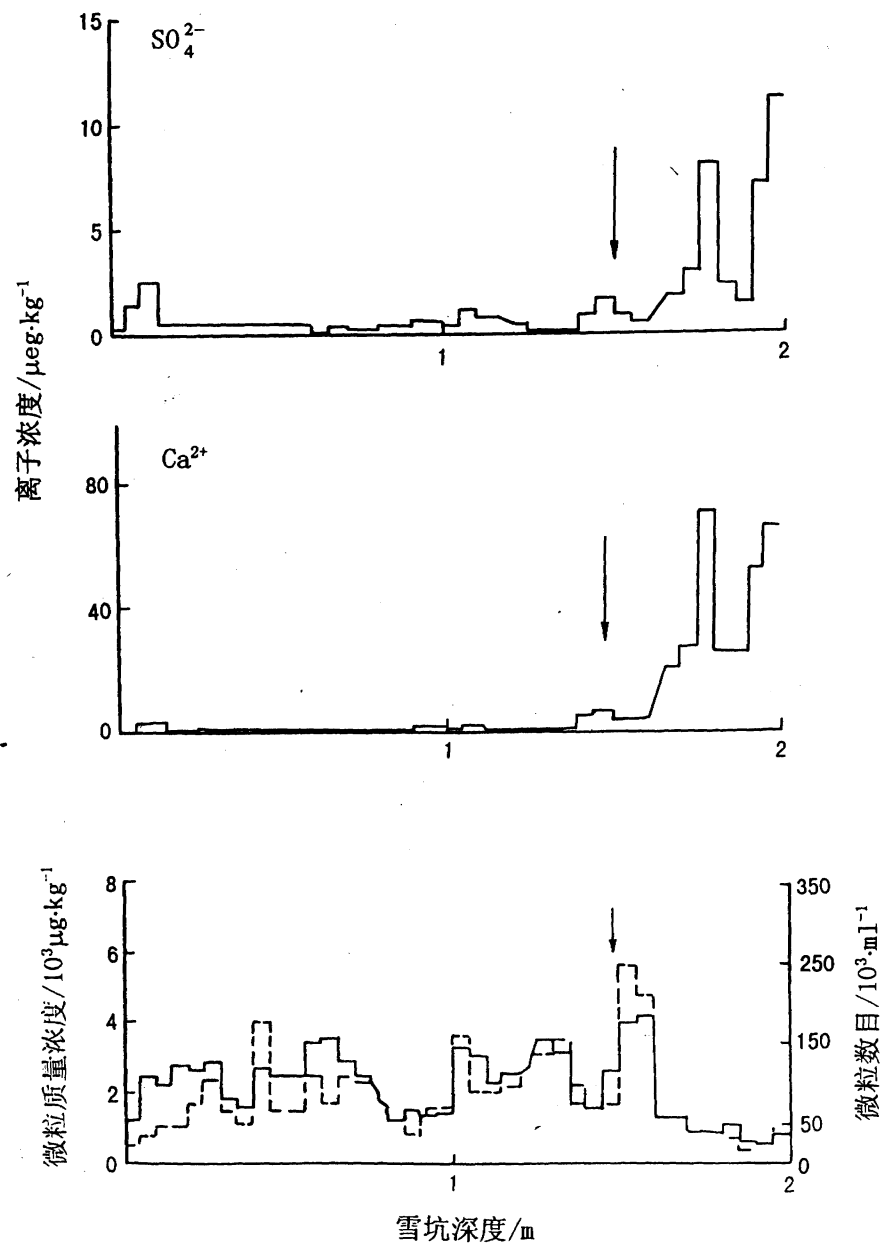


图 3-2 抗物热冰川 6150m 雪坑样品中不溶微粒 ( $1\sim 13\mu\text{m}$ ) 质量浓度 (实线)、微粒 ( $>1\mu\text{m}$ ) 数目 (虚线) 和可溶离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的浓度随深度变化 (据李忠勤, 1994)

在冰川出现消融情况下，融水的淋溶作用会破坏微粒与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度的相关性。淋溶作用对不溶微粒的影响较之  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  甚至  $\text{Ca}^{2+}$  浓度要大的多。这一点在淋溶作用较为强烈的抗物热冰川上有明显反映（图 3-2）。

从以上结果来看，冰芯中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  记录与粉尘记录的这种正相关性受气溶胶沉积后过程中的各种机制所影响。但是，就淋融现象来说，淋融作用的程度需要就不同的冰川进行具体分析，淋融作用究竟能够在多大程度上改变冰雪中各种化学记录原始的时间序列，势必对冰芯中这种相关性的研究有很大的影响。除淋融作用之外，其它作用，如冰体的流动，亦会改变各种化学记录原始的时间序列。但是，从慕士塔格峰冰川中得到的对这种这种相关性的认识毕竟有限，因为这样的浅冰芯只能显示一种相对短期的现象。基于这样的考虑，笔者对过去中美合作研究的敦德冰芯的冰化学记录的剖面图作了分析。

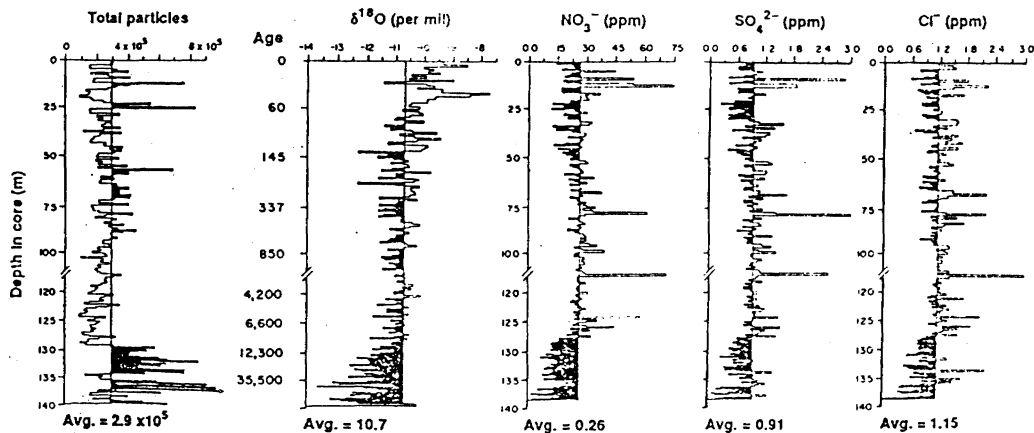


图 3-3 是敦德冰芯中总不溶微粒数、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 的时间序列。

(Thompson et al., 1989)

从图 3-3 中可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 之间的相关性较好, 贯穿整根冰芯, 强峰大都一一对应。笔者认为, 这些敦德冰芯中的化学物质可能存在于多种来源, 但是, 这种变化上强烈的一致性意味着, 在整个冰芯的时间跨越中起支配作用的来源是相同的。冰芯中各种化学物质 (不包括气泡) 的来源基本上可以分为三类: 一是干旱区的粉尘及与其同源的易溶性矿物质; 二是冰川上空气溶胶的干湿沉降; 第三则是粉尘在经历中长距离传输过程中作为载体携带大气中的物质进入了冰川。这里应该指出的是, 以往发表的有关冰芯记录的文献, 其研究重点大多放在解释区域或整体气候特征上, 因而数据多以多年平均值给出, 例如图 3-3, 这样, 图中各指标的时间序列就不能充分表现季节变化的特征。实际上, 只有季节变化特征才能够更好的给出冰芯中化学物质来源方面较明确的信息。正如图 3-3 所示, 尽管  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 相关性很好, 但是也至多只能从中结论为: 这些物质的各种来源中起决定性作用的那个途径是相同的。对于敦德冰芯,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 的这种相关性究竟属于哪种来源呢? 如果仅仅认为这些物质与粉尘同源 (指源区相同或经历过相同的大气过程) 的话, 粉尘记录应该和  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 的记录变化始终相一致。但事实上, 图 3-3 并未显示出这样的现象, 如果说冰芯上部某些片段能够显示粉尘微粒记录与其他化学离子记录之间的一定的相关性的话 (该冰芯上部 30m 内), 那么在该冰芯的其他部位, 这种相关性就极为勉强, 尤其是在敦德冰芯的底部 (128m 以下) 粉尘含量极高的情况下, 这些化学离子的浓度却显示的很低。Thompson et al. (1989) 认为, 整个敦德冰芯中主要阴阳离子的比率始终一致, 这表明在过去  $4 \times 10^4$  年间敦德冰芯中粉尘的来源没有变化。鉴于这种观点, 那么无非只能得出如下结论——如果坚持认为这些化学离子大多属于粉尘源区贡献的话, 那

么粉尘源区的矿物组成发生了改变。实际上,这种解释也只能说是一种可能,因为敦德冰芯粉尘并没有经受化学成分的分析以确定它们源区的一致性。Thompson et al. (1989)的观点值得进一步分析。但是由此也显示出,在较长的时间尺度上讨论冰芯中粉尘与其他化学离子记录相关性的问题,是非常困难的,因为有很多未知的因素。气候条件、区域陆地环境以及大气成分,彼此之间始终相互作用,任何一种因素的变化都会留在冰川中成为记录。

另外,不仅在青藏高原的其他冰川中,例如古里雅冰帽、达索普冰川等(段克勤,私人交流),还有天山中部的冰川中也都存在类似于敦德冰芯中的现象。这些现象表明,在青藏高原的冰川中,原属于干旱区的粉尘不一定始终都是冰雪中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的主要提供者。笔者认为,浅冰芯标识各种记录季节变化的资料,对于深刻理解粉尘与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等化学记录关系的问题更有帮助。

然而,迄今为止,关于这个问题的研究还不多,仅从冰芯研究的角度,暂时还不能拿出大量的研究事实对这种相关性的研究进行充分论证。但是气溶胶研究的大量结果表明,至少大气粉尘与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  存在密切的联系:硫酸盐与硝酸盐往往存在于矿物质粉尘颗粒的表面上。既然冰芯中的化学物质记录都是大气气溶胶干湿沉降的结果,那么,这种相关性就不可能与大气气溶胶化学无关,经中长距离传输的冰芯粉尘在沉积入冰川以前势必经历复杂的大气物理和化学过程,因此笔者认为,应该首先通过大气气溶胶化学的有关研究结果,来评价大气中粉尘与硝酸盐、硫酸盐气溶胶是否普遍存在这种正相关性。至于说在两极地区与格陵兰冰芯中的研究,关于粉尘与其他各种化学记录相关性的资料则更少。不过,从大气气溶胶的角

度来分析，粉尘在沉入冰川或冰盖中以前，往往在海洋上空的大气中经历更复杂的过程，这种过程有一个非常显著的特点是，作为海洋气溶胶主体的海盐颗粒将通过各种机制和粉尘相混合、亦或是参加化学反应，随后一起沉入冰川或冰盖中。

## 第二节 大气气溶胶中粉尘微粒与硫酸盐、硝酸盐的正相关性

### 1. 概述

大气中的矿物质气溶胶是近几十年来气候与环境方面的研究热点。矿物质气溶胶能够通过吸收或散射太阳和地球的辐射从而影响气候 (Charlson et al., 1992; IPCC, 1995)，这种作用被称为气候强迫 (climatic forcing)；一些研究认为，矿物质气溶胶对地球系统产生一定的制冷效应，即所谓的“阳伞效应”，这种效应与温室效应相反。矿物质气溶胶在大气中也会作为云凝结核 (CCN) 改变降水气团的分布。大气中的矿物质粉尘也往往本身携带一些化学物质，从而影响某些元素的生物地球化学循环。在城市环境治理方面，作为悬浮颗粒物主体的矿物质粉尘因其对环境及人们卫生学方面的影响而受到重视 (Glikson et al., 1995)。大气粉尘的存在甚至可以显著降低大气中的氧化剂含量 (Zhang et al., 1994)。

一般说来，目前全球主要的尘暴活动区有四个：

(1) 亚洲，包括中国西、北部，中西亚包括阿拉伯半岛，以及南亚次大陆的干旱区（主要是 Thar 沙漠），这就是所谓的“亚洲粉尘”的源区，亚洲粉尘可以跨越太平洋一直传输至美国西海岸，甚至是格陵兰与北极地区；

(2) 非洲中北部地区，尘暴活动最频繁的当属 Sahara 沙漠，在气溶胶研究中，通常被称为“非洲粉尘”；

(3) 澳大利亚中部的干旱区；

(4) 南、北美的部分地区。

不同地区的粉尘受大气环流和局地气候的影响而具有不同的传输途径。

下面将依据有关矿物质气溶胶的研究事实，分别介绍在北极、北太平洋和北大西洋上空的研究结果，最后将分别给出全球颗粒硫酸盐和硝酸盐占它们总量的份数的全球分布图。

### 1. 区域性研究证据

在大气化学方面，矿物质粉尘所承担的各种物理与化学作用倍受关注。关于矿物质气溶胶与硫酸盐、硝酸盐气溶胶相互关系的研究非常丰富。在第三次北极气体和气溶胶采样计划（AGASP III）中，Parungo et al. (1993)报道，当气团掠过俄罗斯北部时，大多数气溶胶都是地壳粉尘（crustal dust），而且它们中约有一半都覆有硫酸盐，当气团来自欧洲西北部时，覆有硫酸液滴的固体颗粒和硫酸盐颗粒是主要部分。Parungo et al. (1993)认为，对于前者地壳粉尘是  $\text{SO}_2$  气粒转化的作用体，而后者则是作为凝结核成为气体硫酸和水蒸气的附着体。该研究显示，硫酸盐气溶胶在整个北极对流层、平流层以及海洋边界层中都普遍存在，但是除了在海洋边界层，其它大气层中都几乎不存在含有颗粒的硝酸盐。

在韩国的 Cheju 岛，Hayami and Carmichael (1998)研究了颗粒硝酸盐季节变化的影响因素。研究发现，大气中颗粒物硝酸盐与总硝酸盐的比值在 4 月份最大，而当时空气中含有高浓度的具有矿物粉尘指示性的非海盐 Ca (nss-calcium)。硝酸盐可以通过均相和多相化学反应生成，由于硝酸本身

的易挥发性，在气溶胶表面多相反应生成的硝酸盐会在一定条件下蒸发进入大气，而经均相反应生成的气态硫酸也可以浓缩在颗粒上。Dentener et al. (1996) 认为，对于硝酸盐的多相生成，矿物质粉尘提供了一个有效的表面，从而使硝酸盐保留在气溶胶相中；同样，硫酸盐也可以在矿物质粉尘表面生成。一般说来，在非海洋环境中，硝酸盐气溶胶的粒径粗细皆有，但是在夏季美国东部的气溶胶研究 (Wolff, 1984) 显示，硝酸盐气溶胶主要是粗型，这主要是由于  $\text{HNO}_3$  和空气中的地壳成分反应形成的。其它研究 (Dasch and Cadle, 1990; Pakkanen et al., 1996; Wall et al., 1988; Wolff, 1984) 对类似现象也有同样的观点。Mamane and Gottlieb (1992) 通过实验算出，在黑暗条件下硝酸盐的生成范围是  $0.1 \sim 8 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{ aerosol}$ ，而在紫外线照射下则为  $1.4 \sim 28 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{ aerosol}$ ，粉尘和海盐颗粒的表面均可以作为反应场所。

在日本，Iwasaka et al. (1988) 发现，在亚洲粉尘颗粒的表面覆盖有一层含有  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶液。O'Brien (1948) 认为，在相对湿度达 98% 时，固体硫酸钙可溶解。硫酸钙在亚洲粉尘颗粒中普遍存在 (Ishizaka and Ono, 1982)。北美 (Junge and Werby, 1958; Munger and Eisenreich, 1983; Barrie and Hales, 1984) 和北非 (Rognon et al., 1989) 的区域性降水调查显示，干旱区是硫酸盐最普遍的源区。而且， $\text{CaSO}_4$  在中国土壤颗粒中，尤其是沙漠粉尘中占有相对较大的份数 (Hseung and Jackson, 1952; Tanaka et al., 1986)。尽管如此，Okada et al. (1989) 的研究表明，在亚洲粉尘从源区向东传输的过程中粉尘颗粒中的硫酸盐有明显增加。

Mamame and Noll (1985) 使用扫描电镜发现，大气中大粒径的矿物质粉尘和花粉表面有相当量的 S 富集。值得注意的是，S 不仅能与矿物质颗粒有密切的联系，而且和有机颗粒物 (如花粉) 也有联系 (Noll and Khalili, 1988)。

实验室模拟研究 (Dlugi et al., 1981; Mamane and Gottlieb, 1989) 表明, 地壳物质可以对在颗粒物表面上  $\text{SO}_2$  转化为硫酸盐起作用。Mamame et al. (1992) 认为 S 在矿物质粉尘和花粉颗粒上的富集是大气反应的结果, 而非气溶胶采集过程中产生的物质。

在大西洋的热带区域, 大量的粉尘从北非源区受信风作用在赤道的上空传输 (Prospero and Nees, 1986)。大气气溶胶中矿物质粉尘与粗颗粒  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  高度相关 ( $r^2=0.93$ ) 的现象在 Barbados ( $13^\circ 15' \text{N}$ ,  $59^\circ 30' \text{W}$ ) 也非常明显, Li-Jones and Prospero (1998) 把粗颗粒  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  归因于  $\text{SO}_2$  在北非与粉尘多相反应的结果, 并非是土壤本身的原始组成。

类似的现象在其它地方, 例如印度洋西北部 (Savoie et al., 1987), 喜马拉雅山脉 (Shrestha, et al., 1997), 格陵兰 (Bergin et al., 1995; Kerminen et al., 1998), 都存在。笔者以上列举的大量事实表明, 大气中矿物质粉尘与大颗粒 (超微米) 的硫酸盐、硝酸盐之间的相关性具有普遍意义, 而且, 在上述研究的参考文献中也都涉及了大量相关的有意义的研究, 只是篇幅有限, 笔者不便一一论述。尽管如此, 也有研究显示, 这种相关性与大气条件 (例如, 相对湿度) 有关 (Parungo et al., 1995; Zhang et al., 1999)。

虽然目前关于大气气溶胶 (包括矿物质粉尘) 的阳伞效应对气候变化的影响程度还具有争议性, 这也是全球变化研究的热点之一, 但是随着研究的逐步深入, 人们会越来越深刻的了解大气气溶胶对气候的强迫作用。对于冰芯研究来说, 通过未来大气气溶胶的研究成果进一步深刻挖掘冰芯中古气候环境变化的信息将非常有意义。研究 (Waggoner et al., 1976; 1981) 认为  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  的大气颗粒物对太阳辐射的作用最强。自然界中的硝酸盐气溶胶大多以超微米 (supermicron) 粒径形式存在, 而硫酸盐气溶胶则多以次微米

(submicron)粒径形式存在。大气中的矿物质粉尘对硫酸盐、硝酸盐气溶胶的尺寸分布的改变，无疑也会改变它们的气候强迫能力。笔者相信，在未来某一天，冰芯研究可借助大气方面的研究成果为地球古气候环境的恢复提供更详细的资料。

## 2. 颗粒硫酸盐、硝酸盐在全球大气中的分布

气溶胶（包括矿物质气溶胶）在许多生物地球化学循环方面，可以通过提供反应场所以及作为许多大气物质浓缩、吸附的载体而起重要作用。例如，Luria and Sievering (1991)认为，在海洋上空的对流层中， $\text{SO}_2$ 在气溶胶上的多相反应占整个  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$  的将近 60%。另外，研究 (Chameides and Stelson, 1992; Sievering et al., 1992) 表明，在海洋边界层的海盐颗粒上  $\text{SO}_2$  到  $\text{SO}_4^{2-}$  的化学转化是 nns-  $\text{SO}_4^{2-}$ （非海盐硫酸盐）的重要来源。

迄今为止，关于大气中矿物质粉尘与硫酸盐、硝酸盐的正相关性的研究，Dentener et al. (1996)作了概括性的总结，并且给出了它们的全球分布图（图 3-4 和 3-6）。

Dentener et al.(1996)计算出，在粉尘源区附近，与矿物质气溶胶有关的硫酸盐占 50%到 70%。图 3-4 显示，与矿物质气溶胶有关的硫酸盐在比例上超过 10%的地区，从东亚延伸到了太平洋中部和印度洋的南部。从中非到南美东北部地区，以及覆盖美国西部、南美洲、澳大利亚的巨大面积，也都属于这样的地区。在高粉尘的 2、3、4 月间，在矿物质气溶胶上的硫酸盐的份数增加了，并且范围沿风向延伸地更远。这一点在东亚、西非和印度洋的对流层尤其明显。然而，在高粉尘季节，矿物质气溶胶上的硫酸盐只是略微增加(笔者注：与低粉尘期相比)，这显示出  $\text{SO}_2$  的中和反应并不受粉尘 Ca

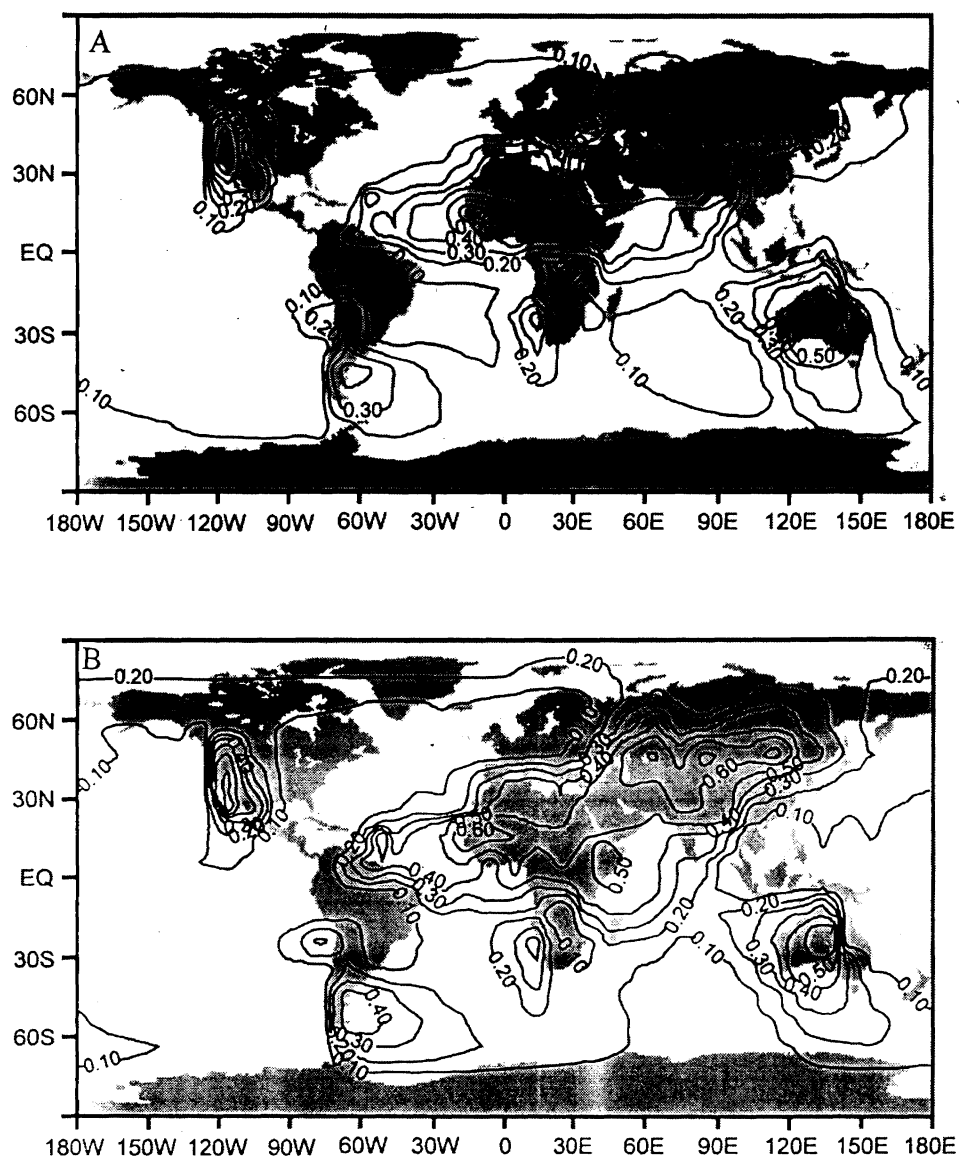


图 3-4 粉尘上的硫酸盐与总硫酸盐比值 (a) 年平均值, (b) 2-3-4 月。

等高线表示从 0.0—1.0, 步长 0.1 (Dentener et al., 1996)

含量的控制。事实上，尤其是在边界层，与没有矿物质气溶胶表面的情况相比，反应进行地非常快，以至于大部分的  $\text{SO}_2$  反应为硫酸盐而不是由于沉降消除。在亚洲由于  $\text{SO}_2$  的大排放量，以及较高浓度的粉尘含量，硫酸盐含量增加可高达 2 倍，几乎所有的硫酸盐都出现在粉尘表面（图 3-5）。这对于不断增加的硫酸盐在气候的辐射强迫方面有重要意义。

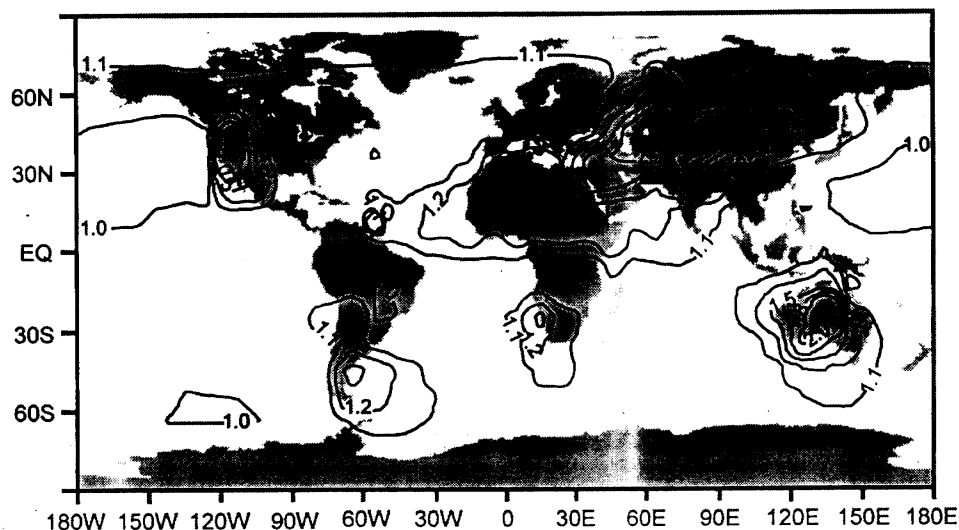


图 3-5 因与矿物质粉尘反应而增加了的总硫酸盐。等高线表示倍数，分别为：0.90, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 和 2.0 (Dentener et al., 1996)

在海洋上空， $\text{SO}_2$  与海盐气溶胶的反应比与有粉尘的参与可能更重要 (Luria and Sievering, 1991)，因此在海洋上空与粉尘有关的硫酸盐的份数可能过高了。而且，海洋气溶胶的云调整过程 (cloud processing) 能够促成硫酸盐、海盐和硅酸盐 (silicate) 的内部混合 (Andreae et al., 1986)，在这种混合物中硫酸盐不能仅仅被归于矿物质粉尘的贡献。

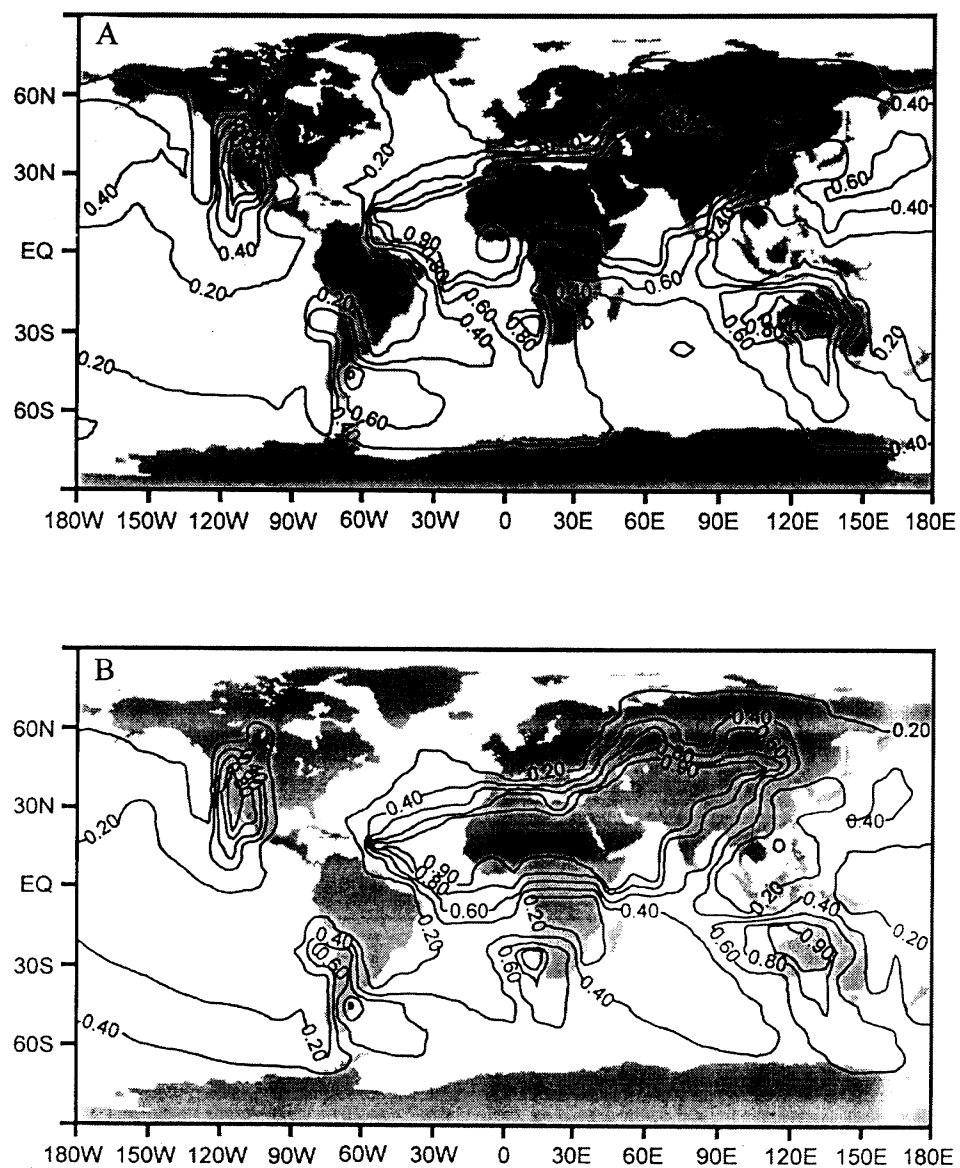


图 3-6 粉尘上的硝酸盐和总硝酸盐的比值 (a) 年平均值, (b) 2-3-4 月。等高线分别表示, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.90, 1.00。(Dentener et al., 1996)

图 3-6 显示，在北非、中东以及亚洲，粉尘上的硝酸盐与总硝酸的比值几乎是 1，这意味着矿物质粉尘的中和能力足够中和硝酸的强酸性。发现粉尘上的硝酸盐至少占总硝酸盐 40% 的地区覆盖了南北半球的广大面积。在高粉尘的 2-3-4 月间，这种地区包括了几乎整个亚洲，并且延伸至太平洋盆地的中央和北部，以及热带、大西洋的亚热带和印度洋。只有在欧洲中部和北部，中北美洲的东部，和高纬度地区 ( $>60^{\circ}$ )，与粉尘有关的硝酸盐的份数较小。另外，粉尘上的硝酸盐的强梯度区在西太平洋的中低纬度地区和大西洋的亚热带地区。

总而言之，对于大气中的硫酸盐和硝酸盐来说，有相当一部分都存在于粉尘的颗粒表面。笔者认为这种现象将会对冰芯记录产生一定的影响。鉴于此，我们用 XPS 对冰芯粉尘进行了表面化学研究。

## 第四章 雪冰中矿物质粉尘的表面化学研究

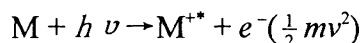
### 第一节 XPS 的功能特点与应用

#### 1. XPS 的基本知识

X 射线光电子能谱, 简称 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), 是一种分析固体表面化学状态的仪器, XPS 的产生在化学上导致了一个新兴学科——化学分析电子能谱 (ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 的出现。实际上, 化学分析电子能谱的还包括俄歇电子能谱 (AES), 紫外光电子能谱 (UPS), 二次离子质谱 (XPS-MS, 亦可表示为 SIMS), 离子散射能谱 (ISS) 等。但是因为这个领域是因 XPS 而拓宽的, 所以在文献中也可以经常见到以 ESCA 指代 XPS。这三种仪器都是以固体表面分析为目的的仪器, 在化学领域应用极为广泛。

XPS 是由瑞典皇家科学院院士、Uppsala 大学物理研究所所长 K.Siegbahn 教授创立的, 他和他的研究小组在 1954 年研制成了世界上第一台双聚焦磁场式光电子能谱仪, 并且不断地对其性能做了改进。K.Siegbahn 教授也因此于 1981 年获得诺贝尔物理学奖。我国在 70 年代开始了 XPS 的研制工作, 1979 年, 中国科学院沈阳科学仪器厂首次生产出国产的电子能谱仪。

电子能谱是探测样品在入射粒子作用下发射出来的电子, 分析这些电子所带有的信息 (例如能量、强度、角分布等), 从而了解样品的组成及原子和分子电子结构的一门科学。用光束激发样品的过程可以表示为,



式中 M 为中性分子或原子,  $M^{+*}$  为处于激发态的离子,  $h\nu$  为入射光子,  $e^{-}$

为为射出的光电子。

在实验中，测量的基本过程是：由光源（X 射线管、真空紫外灯或同步辐射源）产生的单能光束（ $h\nu$ ）照射样品，使原子（或分子）（M）中的电子（ $e^-$ ）受激而发射出来，再用能量分析器测量这些电子的能量分布，得到以被测电子的动能（或结合能）为横坐标，以电子记数率为纵坐标的电子能谱图。分析谱图，就能得到样品中原子或分子的有关信息。

一台电子能谱仪包括三部分：电子的产生、电子的能量分析和电子的探测，这三部分都必须在高真空条件下工作（图 4-1）。

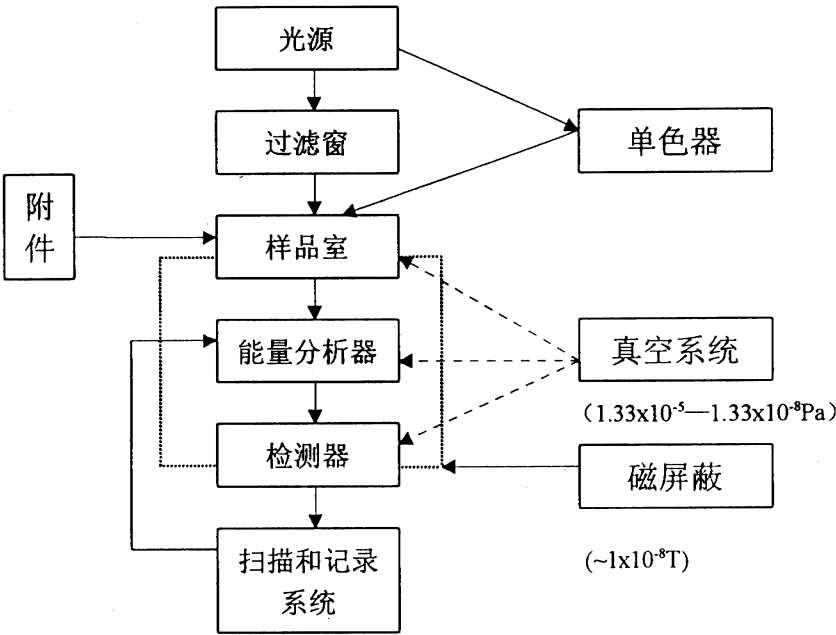


图 4-1 电子能谱仪方框示意图

## 2. 基本特点

XPS 作为一种现代分析方法，具有如下特点。

(1) 可以分析除 H 和 He 以外的所有元素，对所有元素的灵敏度具有相同的数量级。

(2) 相邻元素的同种能级的谱线相隔较远，相互干扰较少，元素定性的识别性强。

(3) 能够观测化学位移。化学位移同原子氧化态、原子电荷和官能团有关。化学位移信息是 XPS 用作结构分析和化学键研究的基础。

(4) 可作定量分析。既可测定元素的相对浓度，又可测定相同元素的不同氧化态的相对浓度。

(5) 是一种高灵敏度超微量表面分析技术。样品分析的深度约  $20\text{\AA}$ ，信号来自表面几个原子层，样品量可少至  $10^{-8}\text{g}$ ，绝对灵敏度高达  $10^{-18}\text{g}$ 。如果使用氙离子束溅射样品，可以进一步获得样品深层的信息。

应该指出的是，XPS 的相对灵敏度（最低检测浓度，即从多组分样品中检测出某种元素的最小比例）比较低，真空度要求高，分辨率较差等。但是，随着技术的进步，这些缺点也在不断地改进中。

与其它分析方法相比，XPS 并不是一种很好的痕量分析方法，它对大量组分中痕量元素的检测，其灵敏度通常只能达 0.1% 左右。但是，XPS 是一种表面分析技术，具有较高的表面灵敏度（约为  $10^{-10}\text{g/cm}^2$ ）。

理解 XPS 的功能特点应对“化学位移”的概念清楚。我们知道，原子中的内层电子受原子核库仑引力和核外其它电子斥力作用。任何核外电荷分布的变化都会影响内层电子的屏蔽作用，当外层电子密度减少时，屏蔽作用减弱，内层电子的结合能增加，反之结合能减少，故在光电子能谱图上可以看到谱峰位置的移动。通常，我们把原子的内层电子结合能随原子周围化学

环境变化的现象称为化学位移。

### 3. XPS 的样品预处理与释图步骤

针对不同的实验目的，样品的预处理方法也相应不同。一般有四种：

- (1) 溶剂清洗（萃取）或长时间抽真空，以除去表面的污染物；
- (2) 氩离子刻蚀，除去表面污染物，但要注意刻蚀引起的表面性质变化；
- (3) 擦磨、刮剥和研磨；
- (4) 真空加热。

处理后的样品，如果是粉末就直接粘在双面胶带上或压入铟铂（或金属网）内，块状样品可直接夹在样品托上或用导电胶粘在样品托上进行测定。

如果样品表面是未知的，首先要进行全扫描，获得全谱以鉴定存在的元素。然后再对所选择的元素进行窄扫描，以鉴定化学状态。全扫描的范围是 0—1000eV。这种录谱法只要求出峰，以便鉴定样品中存在的元素。窄扫描则是在了解样品元素组成的基础上，为了对元素的化学状态进行鉴定和对样品中组分的含量进行定量。XPS 只能给出物质表面不同原子的浓度百分比，对于同一元素的不同化学状态，峰面积的比值就是它们的相对含量。XPS 定量分析的误差为 10—20%，只达到半定量分析的水平。

释图步骤为：

- (1) 在 XPS 谱图里 C1s, C (KLL), O (KLL) 的谱峰通常比较明显，应首先鉴定出来；

(2) 鉴定各种伴线（伴线是指除主峰以外的其它峰），了解元素的化学状态；

(3) 先确定最强、较强的光电子峰，然后在鉴定弱的谱线；

(4) 辨认 p, d, f 自旋双重线，核对所得结论。

#### 4. XPS 在冰雪中矿物质粉尘研究中的应用意义

XPS 作为固体表面分析的一种基本方法，其应用范围非常广泛，从物理学、化学到医学、生物学、考古学、以及环境学。XPS 在环境学上的应用是我们关注的重点。其实，国内早在 80 年代初 XPS 就已经开始被应用于研究大气悬浮颗粒物中硫的化学状态（姜兆春和汪安璞，1982）。

尽管 XPS 的发展已有不短的一段时间，而且应用范围也的确非常广泛，然而迄今为止，我们还未看到国内外其他的研究机构把它应用到冰雪中矿物质粉尘的研究中来。笔者的导师李忠勤研究员在与中国科学院兰州化学物理研究所的吕功煊研究员的合作中，以其敏锐的科研洞察力而首次把 XPS 引入到了冰雪环境化学的研究中来。这个重要的第一次是针对希夏邦玛峰的抗物热冰川的一支浅冰芯上部 2m 中的粉尘微粒所做的研究（李忠勤等，1999）。在这项研究中，根据对冰芯粉尘微粒表面的硫的化学状态的分析，我们发现，或许矿物质粉尘在沉降入冰川前的大气传输过程，是冰芯粉尘微粒表面上的含硫化合物的一种来源。这个发现，确切地说应该是“推测”，直接把我们引入到了矿物质气溶胶的大气化学中来，并且由之使我们产生了“通过粉尘气溶胶化学的研究成果，去深刻剖析冰芯记录”的设想。我们深信，这将对准确地恢复古大气环境状况、古气候环境变化产生积极的影响。除此以外，我们又分别对天山乌鲁木齐河源 1 号冰川中的矿物质粉尘、珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘进行了更深入的表面化学研究。我们的研究目的，不

仅仅在于搜寻冰雪矿物质粉尘表面上具有环境指示意义的化学物质，而且希望通过我们的实践，建立 XPS 在冰雪矿物质粉尘表面化学研究中的方法，为它将来在这个领域的更广阔的应用打下良好的基础。

本节主要参考书：(1)《X 射线光电子能谱分析》，刘世宏、王当愍、潘承璜编著。北京：科学出版社，1988；(2)《电子能谱基础》，潘承璜、赵良仲编著。北京：科学出版社，1981。

## 第二节 希夏邦马峰抗物热冰川中粉尘微粒的表面化学研究

### 1. 引言

从 80 年代末开始，我国相继在祁连山（敦德冰芯）、希夏邦马峰抗物热冰川、古里雅冰帽、希夏邦马峰达索谱冰川等地钻取了数支冰芯，并且通过中美合作在中亚地区进行了大规模的冰雪化学调查研究，从而使我们获得了大批第一手的资料。研究中，李忠勤研究员发现，在多数冰川中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  之间都存在者较强的正相关性，不仅如此， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和矿物质粉尘也在一定程度上存在着正相关性（李忠勤，1994）。 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  都是冰芯测定的主要离子，在冰芯研究中，它们不仅是反映过去大气组成的基本物质，而且它们的时间序列能够提供古气候和古环境变化的信号，特别是在大的气候转型期的渐变和突变阶段，对于恢复沉积时期大气输送和大气环流状况，反映气候异常变化和火山事件有着重要的意义。因此，研究冰芯中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和矿物质粉尘记录之间的关系，探索冰芯某段或者整支内它们可能的来源渠道以及优势强弱，并且确定它们彼此之间相关性程度，对于深刻剖析冰芯记录的形成原因，更好地揭示古气候环境的变化有着积极的意义。用 XPS 可以为我们直接提供雪冰矿物质粉尘表面物质化学状态，从而给出一定的环境

信息。

## 2. 采样地点描述

希夏邦马峰是喜马拉雅山脉中段北支最高峰，海拔 8012m。从 60 年代起，我国科学家就开始了对这一地区的地质、地貌、冰川、气候等科学的综合考察研究工作（施雅风和季子修，1982；谢自楚，1982；谢自楚和钱增进，1982；黄茂桓，1982a，1982b；李璞，1982）。作为现代冰川作用中心之一的希峰地区处在一个较为特殊的大气环流中，人们普遍认为影响该地区降水的水汽团来自 3 个不同渠道：夏季由东向西的孟加拉湾湿气团；冬季盛行西风携带来的阿拉伯海汽团；以及那些顺着喜马拉雅山山谷水汽通道进入高原腹地或在风暴期间翻越喜马拉雅山屏障的印度洋水汽团。

## 3. 实验部分

### 3. 1. 样品的采集与处理

1991 年，中苏联合冰川考察队在希夏邦马峰抗物热冰川（28°28'N，85°49'；海拔 6150m）钻取了一根 13m 长的浅冰芯，该冰芯直至这次实验前一直保存在中科院兰州冰川冻土研究所的冷库中。取冰芯上部 2m（无裂纹，保存完好），剔除表面 1.5cm 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，制备出不溶微粒样品 2 个，每个样品重约 0.2g（文中简称为“希峰粉尘”）。样品 1 和 2 分别对应 90 年代初到 80 年代中、80 年代中到 80 年代初两个时段。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。样品分析在中科院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化（OSSO）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

的混合物进行 S2p 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 Fe2p 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 进行了组分分析。

### 3. 2. 主要仪器及其工作工作状态

本工作所采用的 X 射线光电子能谱仪是由英国 VG 公司生产。MgK $\alpha$ —X 射线源激发样品,在超高真空下直接测量颗粒物中元素某内层电子的高分辨谱。能量分析仪的通能(CAE)是 40eV,扫描步长(Step)为 30m eV,对样品扫描 8 次。溅射样品所用的 Ar 离子流的束压 4kV,溅射面积 6 $\times$ 6(mm)<sup>2</sup>。用人们通常采用的 C(1S)电子结合能(284.6eV)校正因样品荷电效应引起的能谱位置移动。

玻璃态石墨片:将直径 6mm 的玻璃态石墨棒,切平后磨平,抛光制得镜面。片厚 2mm,依次用甲苯、乙醇和去离子水洗净,存放于密闭器内,用于装载样品进行化学组分分析。

扫描电子显微镜(JEM1200 型):配 EDAX—9100 型 X 射线能谱仪。样品置于石墨片上,直接在扫描电镜下观测和分析。进行 X 射线能谱分析时,电子束加速电压为 15kV,束流为 0.2nA。工作距离为 39mm,X 射线出射角为 28°,计数率 1000 左右,记数时间为 180s。数据由计算机处理,采取多点扣除本底方法和 ZAF 修正,浓度是元素质量百分比浓度。

### 4. 结果和分析

我们通过 XPS 固体表面分析技术对**希峰粉尘的表面、次表面**的化学特征,以及该粉尘含有的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在其内部**随深度的分布**进行了测定。

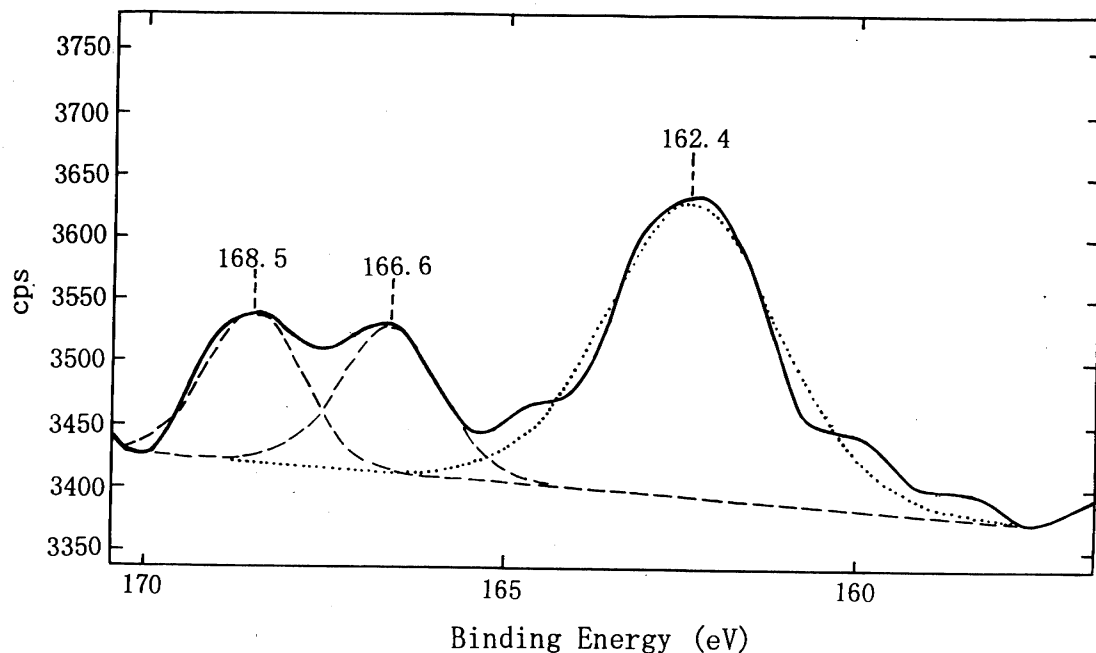


图 4-2 未经氩离子流溅射的希峰粉尘表层 S2p 电子能谱图

图 4-2 是未经氩离子流 ( $\text{Ar}^+$  beam) 溅射的希峰粉尘表层的 S2p 电子能谱图,显示的是希峰粉尘表层的 S 元素特征。根据计算机所给出的拟合曲线 (虚线) 可知, 谱图给出了三个明显的峰值: 166.6eV、168.5eV、162.4eV 依次分别对应于  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$  和其它形式的金属硫矿 (可能有黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿等) 中的 S2p 电子的特征峰。其中, 162.4 eV 的峰最强, 表明颗粒物表层中含硫矿化物的含量相对较高; 168.5 eV 的峰比 166.6 eV 的峰略强, 表明  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量比  $\text{SO}_3^{2-}$  的含量略高。

图 4-3 是用 4kV 的氩离子流溅射 15 分钟后的 S2p 电子能谱图,给出了希峰粉尘表层以下(即次表层)的 S 元素特征。可以看出, 162.4 eV 的峰强变化很小, 而 168.5 eV 和 166.6 eV 的峰强明显减弱。表明希峰粉尘表层的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  只是附着在颗粒物表面, 并非希峰粉尘的原始组成。

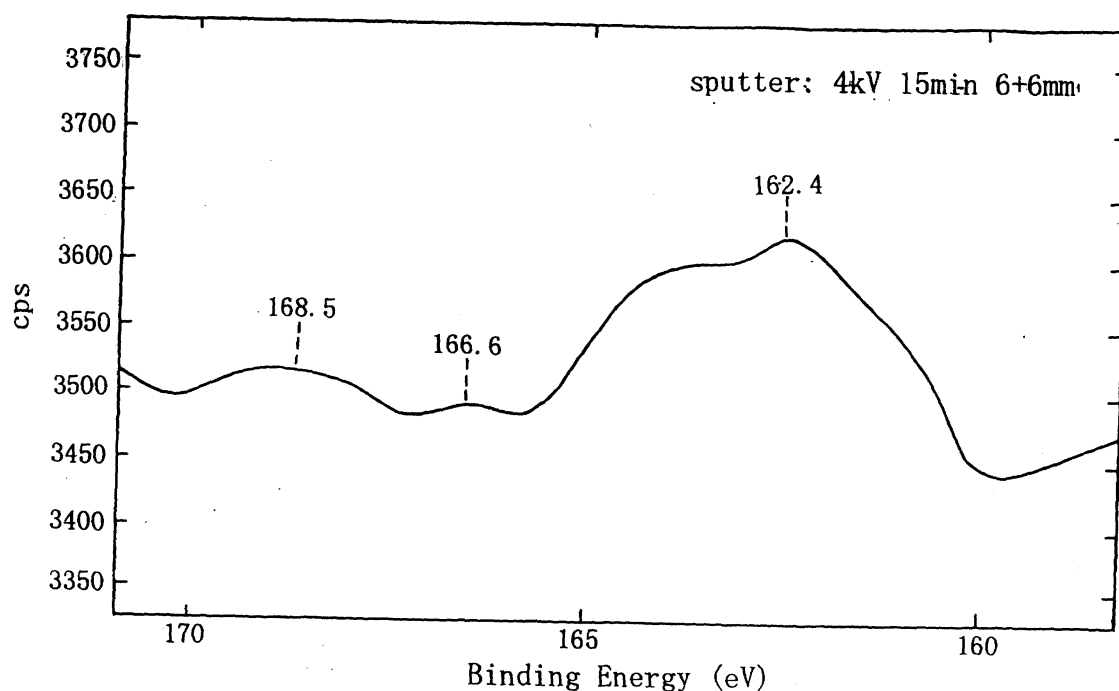
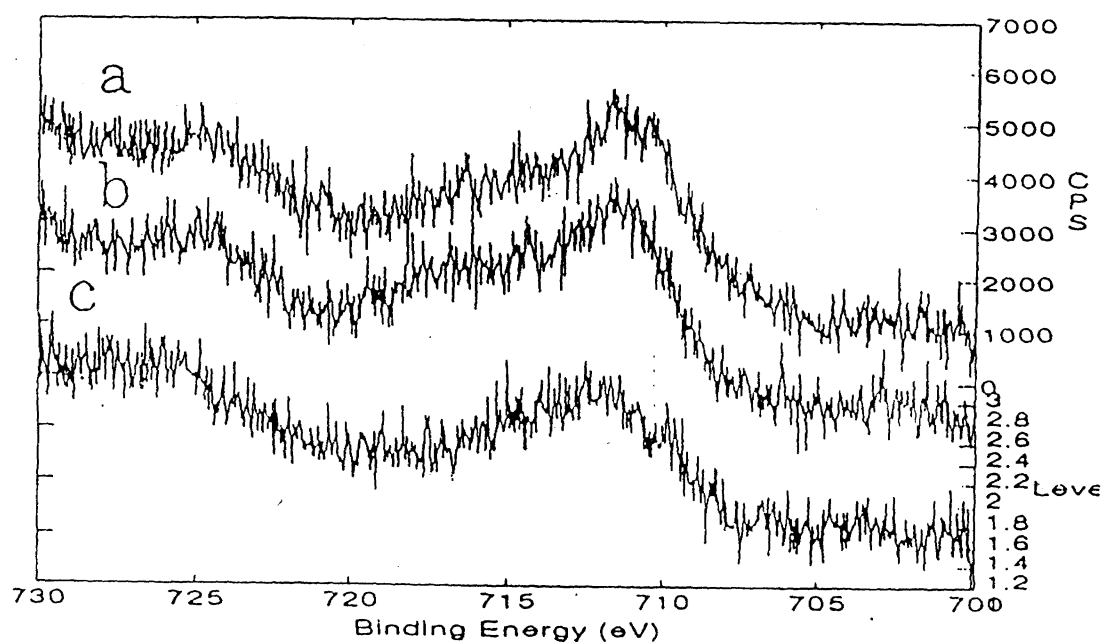


图 4-3 4kV 的 Ar 离子流溅射 15min 后希峰粉尘次表层的 S2p 电子能谱图



a. without sputtering    b. sputtering 5 min.    c. sputtering 10 min.

图 4-4 不同强度的溅射条件下希峰粉尘不同深度层的 Fe2p 电子能谱图

图 4-4 是对希峰粉尘所做的 Fe2p 电子能谱图分析结果。图中 a、b 和 c 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 在希峰粉尘表面及内层形态稳定、含量均一。710.7 eV 是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Fe2p 电子的特征峰,这表明在希峰粉尘中存在的各种形式的铁氧化物中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量较高,且随深度稳定分布。

表 4-1 通过 SEM/EDAX 技术测得希峰粉尘的元素组成

| 元素 | 平均浓度<br>(重量百分比) |       | 元素 | 平均浓度<br>(重量百分比) |                 |
|----|-----------------|-------|----|-----------------|-----------------|
|    | 样品 1            | 样品 2  |    | 样品 1            | 样品 2            |
| Al | 1.7             | 15.73 | Cl | 0.23            | nd <sup>a</sup> |
| 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

表 4-1 是用 SEM/EDAX 技术测得的希峰粉尘的元素组成。结果显示, 尽管两个样品在某些元素的含量上有所差别, 但都含有较高含量的 Fe、Ti 等过渡金属元素。自然界中的 Ti 是以氧化物的形式存在, 自然界中 Fe 的存在方式多种多样, 但是氧化铁在粉尘颗粒中也是普遍存在的。这些金属的氧化物都是被许多研究证实的对四价硫氧化物的化学转化有效的光催化剂 (Faust et al., 1989; Christian and Eidik, 1995; Chun and Quon, 1973; Matsumoto et al., 1982)。

上述实验结果呈现出一个非常有趣的现象, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 以及负二价硫化物同时存在于粉尘颗粒的表面。在粉尘表面的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的含量相当,

而负二价硫化物的含量却比它们多数倍。经过氩离子流溅射后的谱图显示出与溅射前有着明显的差异：负二价硫化物相对变化很小，而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  几乎从整个表面上完全消失掉了。负二价硫化物显然属于粉尘颗粒物本身所固有的组成部分，至少它是与粉尘颗粒物的其它原始成分机械混合在一起的，而且负二价硫化物也是粉尘样品中硫元素存在的主要形式。遗憾的是，负二价硫化物在谱图中出现的位置（其结合能对应的值）是好几种物质同时出现的区域，这些物质既可能是含 S 的矿物质（如黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿等），也可能是含 S 的有机化合物，虽然它们确切的物质结构不能确定，但是从 S 在自然界土壤和岩石中存在的最普遍的负二价硫化物的形态来看，这种物质最有可能是含 S 的矿物质。进一步我们推测，对于希夏邦玛峰抗物热冰川中的粉尘颗粒物，在贡献上起主导作用的粉尘源区内，含 S 矿物质是最硫存在的基本形式。这是一个值得注意的具有环境指示意义的特征。当然，应该说明的是，这样的观点并非否认硫酸盐在粉尘源区的普遍存在，高原北部盐湖蒸发盐地层的硫酸盐成分必然会随粉尘气流进入冰川内，但是由于硫酸盐在自然界中多以可溶的硫酸钙的形式存在，往往在样品的制备过程中随冰样的融化而溶解。

$\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  显然不是粉尘颗粒物中的原始组成部分，因为它们仅仅存在于粉尘颗粒物的表面。而且，它们也不可能是粉尘颗粒物表层所固有的，因为  $\text{SO}_3^{2-}$  在自然界中是一种不稳定的氧化中间产物，极易被大气中的氧化剂氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，不可能稳定存在于自然界土壤或粉尘的颗粒物表面。这样看来，导致  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  附着在颗粒物表面的成因，只能产生于一种过程，我们首先排除在样品制备过程中污染的可能性，因为在实验室环境内自然放置几天的粉尘，其表面并没有出现含 S 的化学物质（这个问题在第五章将详

细介绍); 所以我们推测大气过程是最值得考虑的方面。不管  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  是样品本身的负二价硫化物在大气中氧化的结果, 还是由于大气粉尘吸附  $\text{SO}_2$  并且催化转化的结果, 它们形成的过程却肯定是在大气中。因为, 氩离子溅射样品表面, 通常会引起还原性物质的氧化, 但是实验结果显示出经氩离子溅射后的样品表面, 负二价硫化物并没有太大的改变, 这表明负二价硫化物在化学上还是相对较稳定的, 所以我们可以基本排除  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  是在分析过程中负二价硫化物受氩离子氧化的结果; 但是, 如果含有负二价硫化物的微粒在大气中经历了长距离的传输过程, 足可以因大气中  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等氧化剂的作用而氧化。另外, 至于说粉尘微粒在大气中吸附并且催化转化了  $\text{SO}_2$ , 从而形成了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ , 这种推测的理由并不充分, 因为基于这种机制形成的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  应该很容易随样品的融化而溶解, 尽管在论文的第三章中所介绍的大气粉尘表面含有  $\text{SO}_4^{2-}$  是非常普遍的一种现象, 但是也应该注意到  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  的易溶解性。所以, 我们认为实验中检测出来的粉尘微粒表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ , 是含负二价硫化物的粉尘微粒本身大气转化的结果, 这种过程决不同于粉尘吸附大气中的硫酸盐气溶胶颗粒, 而是能够使反应生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  强烈的保留在粉尘微粒的表面。综上所述, 尽管我们对希峰粉尘表面出现的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  的产生机制不能作出明确的解释, 但是我们可以得出这样的结论, 希峰粉尘, 至少是其中一部分, 经历过长距离的传输过程。而且, 这毕竟给我们一种启示, 粉尘的大气过程势必会携带大气中吸附的、亦或是其本身表面上的物质经化学转化后进入冰川。

两个样品代表着不同的时间段, 样品 1 和 2 分别对应 90 年代初到 80 年代中、80 年代中到 80 年代初两个时段。从两个样品的元素组成来看, 同种

元素的重量百分比差别都极大。显然,在这两个时间段内,从总体特征上看,沉降入希夏邦马峰抗物热冰川中的粉尘的来源,决非单一。样品 1 中,具有粉尘指示意义的 Si、Al 的重量百分比相对较低,而 Pb、S、Fe、Ti、Cr、Ca、Mg 的含量相对较高。这说明:

(1) 沙漠粉尘在样品 1 中的所有粉尘微粒中的比例并不高,但是 Ca、Mg 相对较高的含量可能源于土壤基质;

(2) S 元素在该时间段内是粉尘微粒中的组成成份之一,具有这种特征的粉尘源区应该是考虑的重点;

(3) 样品 1 的另外一个特征是,Fe、Ti 的含量相对较高,Fe、Ti 的氧化物一般是土壤粉尘中较普遍的组成成份。重要的是,在化学上它们的氧化物普遍具有较强的光催化能力,如果这些粉尘经历了长距离传输过程,那么它们促进化合物化学转化的作用将是一个不可忽略的因素;而且溶解的 Fe、V、Cr 等离子在水溶液中也有催化能力;

(4) Pb 的自然源主要是地壳尘埃,但是研究表明(Murozumi et al., 1969; Ng et al., 1981; Boutron et al., 1986),在现代北半球对流层中,自然源的 Pb 远远低于人类工业活动释放的 Pb,人类工业活动释放的 Pb 占北半球对流层中 90%以上,是自然源的 17 倍。O'Neill (1985) 统计的地球系统内部不同过程中 Pb 的通量值表明,每年进入大气圈的 Pb 的 95%是人类源。样品 1 中的 Pb 含量相对较高,远远超出了其在地壳中的分布比例,显然应该归因于人类活动影响。我们推测,在样品 1 这些不溶微粒中,除了矿物质粉尘以外,还可能含有人类活动排放的含有高浓度 Pb 的微粒(尤其是含 Pb 汽油的残余物),这些含 Pb 物质既可以单独也可以与大气粉尘相混合,通过干湿沉降机制进入冰川中。综合考虑,大气过程是一个更为重要的方面。

而样品 2 中显示出高浓度的 Al、Si 元素，说明在这个时段的希夏邦马峰抗物热冰川中的粉尘大多是沙尘物质。

## 5. 结论及其科学意义

通过对希夏邦马峰抗物热冰芯上部 2m 的粉尘微粒（希峰粉尘）所进行的表面化学状态及化学组成的研究，我们认为希峰粉尘具有经历过长距离传输过程的痕迹，这一点对于样品 1 尤其明显，而且在该时段内希夏邦马峰抗物热冰川记录了人类活动（Pb 指示）影响的证据。我们认为，无论是粉尘微粒表面检测到的含 S 化合物，还是粉尘组成中出现的较高含量的 Pb，它们的形成都与粉尘长距离传输过程中的大气过程有着密切的联系。进一步，结合本论文第三章中介绍的大气气溶胶中粉尘颗粒物与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  的相关性，我们认为粉尘大气长距离传输过程中物理和化学变化，在一定程度上可以改变粉尘的表面化学性质，而且大气粉尘极有可能作为大气中各种物质进入冰川的载体。对于冰芯现代过程的研究来说，大气粉尘的物理和化学过程值得重视的研究方面。我们认为对于冰芯研究，有必要关注以下几个方面的大气粉尘研究：

（1） 大气粉尘作为污染性气体的富集场所和多相化学转化的反应场所。大气粉尘的这种作用不仅是冰芯中某些化学物质的一种来源途径，而且也将在很大程度上改变大气污染物的时空分布，进而影响大气层对太阳辐射的收支平衡，从而在某种程度上影响气候的变化；

（2） 大气粉尘在传输过程中另一个重要作用是作为水气的凝结核影响降水的分布，因此对于冰芯研究中颗粒物的数密度、粒径分布与降水积累量间的关系也是值得深入研究的方向；

### (3) 对冰芯中各种化学物质之间的相互关系作深层次的剖析。

另外,从本研究的方法上来看,冰芯粉尘的表面化学研究是一个非常意义的研究方向,结合粉尘的化学组成分析,将来如果能够通过更少的样品量,研究多年、甚至是年际间的粉尘的各种性质的差别(包括表面性质和元素组成等),对冰芯研究的深入发展将很有帮助。

## 第三节 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川中的粉尘表面化学研究

### 1. 引言

希峰粉尘是首次对雪冰中的粉尘进行表面化学的研究,通过上一节的介绍,我们可以清楚地看到,XPS 表面分析在冰芯研究中是一个有效的方法,为我们提供了丰富的环境信息。但是,这项研究毕竟是一种个例性的、只能代表一种区域性的研究结果,因此,为了能够自信地建立冰雪中粉尘微粒的表面分析方法,使 XPS 成为冰芯矿物质粉尘研究中普遍接受的分析手段,我们又对天山乌鲁木齐河源 1 号冰川中的矿物质粉尘(文中简称“天山粉尘”)进行了更为细致的研究。

### 2. 采样地点描述

乌鲁木齐河源 1 号冰川(文中简称“1 号冰川”)位于天山中部喀拉乌成山脉北坡,西边是天格尔峰。这里是典型的大陆性气候,年平均气温 $-5.4^{\circ}\text{C}$ ,年降水量 470mm,其中 66%集中于夏季(6-8 月)。在 3、4、5 月,这里受尘暴的影响强烈。受地形影响,山谷风的转换较为频繁,春夏季上午山风次数多于谷风,傍晚时分谷风次数多于山风,这有利于将后峡镇附近的污染物传输到河源区。后峡镇位于乌鲁木齐河源区东北方向约 50 公里,附近有一家钢铁厂和一家水泥厂。后峡镇距离乌鲁木齐城约 80 多公里。1 号冰

川附近既有裸露的山坡又有草甸植被，草甸植被区在夏季是牛羊的牧场，而且有一条盘山公路穿越于群山之间直通南疆。

### 3. 样品的采集与处理

1997 年在乌鲁木齐河源天山 1 号冰川东支，采集了三个雪坑污化层中的雪样，采样地点均在海拔 4000m 以上；在野外用清洁的保鲜袋收集雪样，雪样自然融化后溶液全部转移至干净透明的 450ml 塑料瓶中，待瓶中悬浮的固体颗粒物多数沉降在瓶的底部后倾析出上层溶液，重复以上的过程使样品得到浓缩；样品处理后冷冻保存。为了检验样品的实验室处理过程对雪冰中矿物质粉尘的保真性的影响（我们认为离心比过滤对样品表层的破坏更强），我们特别对天山粉尘采取了不同于希峰粉尘（过滤）的实验室处理方法，把融化后的样品离心，倾析出离心管中的上层液体后置之于日光灯下干燥，块状固体直接接受 XPS 测试。

对天山粉尘的测定我们采用的是美国 Physical Eletronics 公司生产的 PHI-5720XPS/AES 多功能电子能谱仪，与 VG 公司的 XPS 相比，它的氩离子溅射能力更强。我们通过 XPS 对样品进行了全扫描，并且也进行了单一元素高分辨的表面分析。

### 4. 结果和分析

经过对三个样品的 XPS 分析，所得到的谱图显示出相同的“表面现象”，这说明三个不同雪坑污化层粉尘在主导来源的一般特征上是一致的，因此在这里只拿出一组结果介绍。

用 XPS 对雪冰中的矿物质粉尘样品进行表面化学分析，归根到底是要研究颗粒物的表面化学特征，揭示一定的具有环境指示意义的信号。为了能

够概括性的描述和总结，这里，我们有必要引入一个新的概念，即“表面现象”，它是指在冰雪粉尘表面具有的一般性的、或者特殊性的表面化学现象。在以后的论述中，我们把这种表面现象分为两种：一种是指某种物质或元素在表面的含量比在内层高，即“表面超额”；相反的情况则称为“表面缺损”。

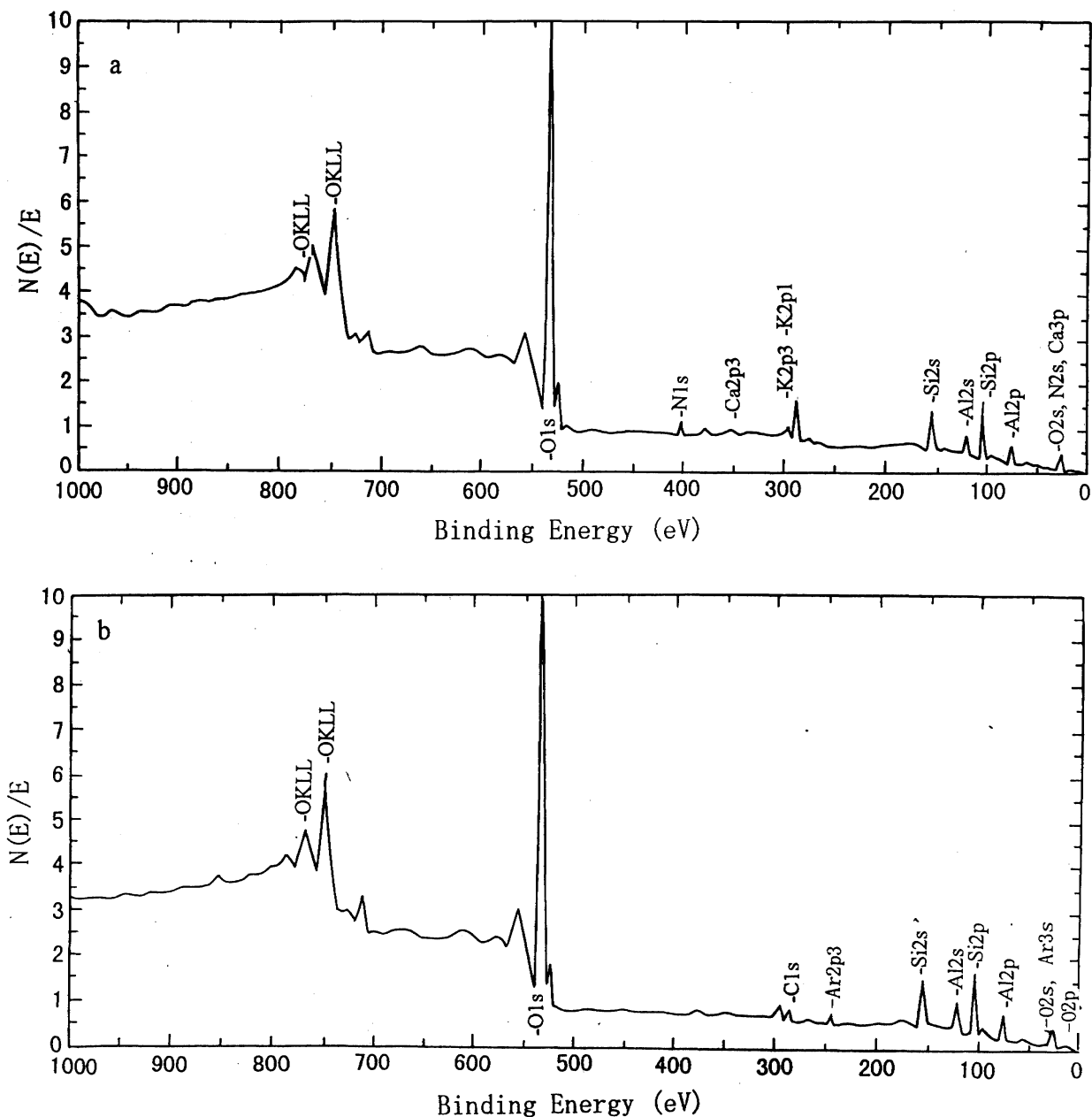


图 4-5a、b 分别是天山粉尘表层、次表层中主要化学元素的全扫描能谱图

对比 a、b 两谱图，其最大的区别是氮元素的显著降低。这种结果表明，在天山粉尘表层存在的氮元素不属于粉尘本身所固有的原始组成部分。同时，谱图中并没有出现明显的含 S 元素的化合物的特征峰。但是，代表粉尘主要组成部分的 Si、Al 的峰相对较强。

单一元素的高分辨 XPS 能谱图能够给出更清楚的信息，下面分别介绍对 N、Ca、Al 在溅射前后的单一元素能谱图所做的分析。

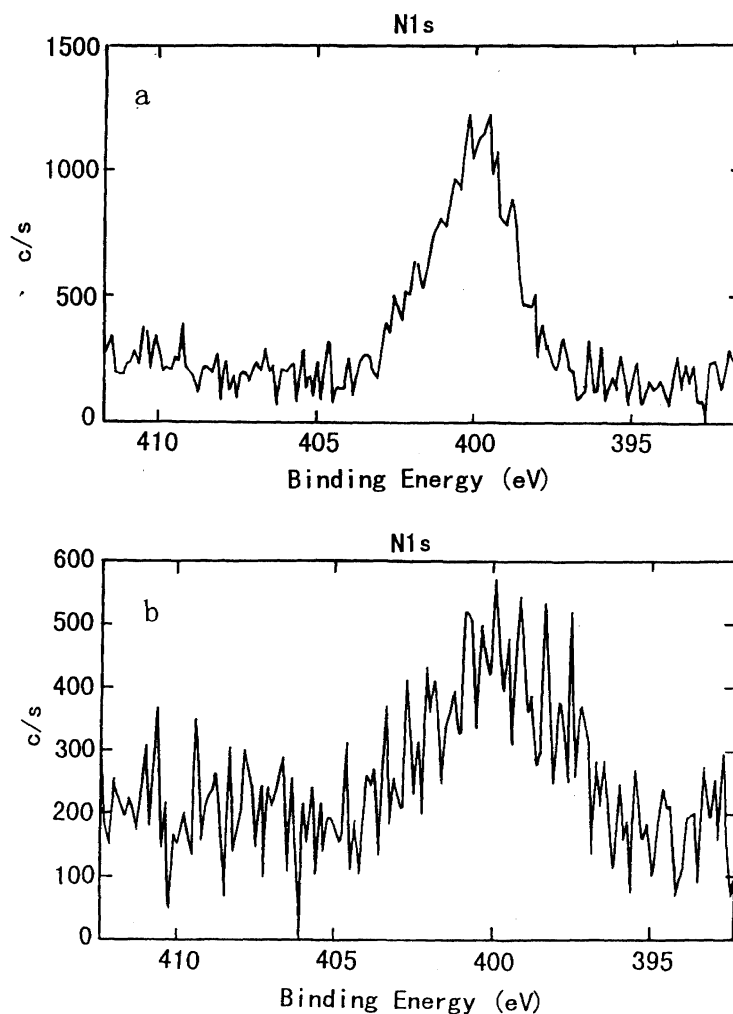


图 4-6a、b 分别是天山粉尘表层、次表层中分布的 N 元素的高分辨能谱图

通过图 4-6a、b 可以清楚地看到，含 N 元素的物质在粉尘次表层中的含量已经大大降低，显然含 N 元素的物质并非天山粉尘本身所固有的组成部分。该图中 N1s 的结合能是 399.8eV，对照标准谱图，这个结合能值对应的是含 N 有机化合物（对这个问题笔者将在第四节中具体介绍）。在天山粉尘表面并未检测到 S 元素（图 4-7），这一点与希峰粉尘截然不同。

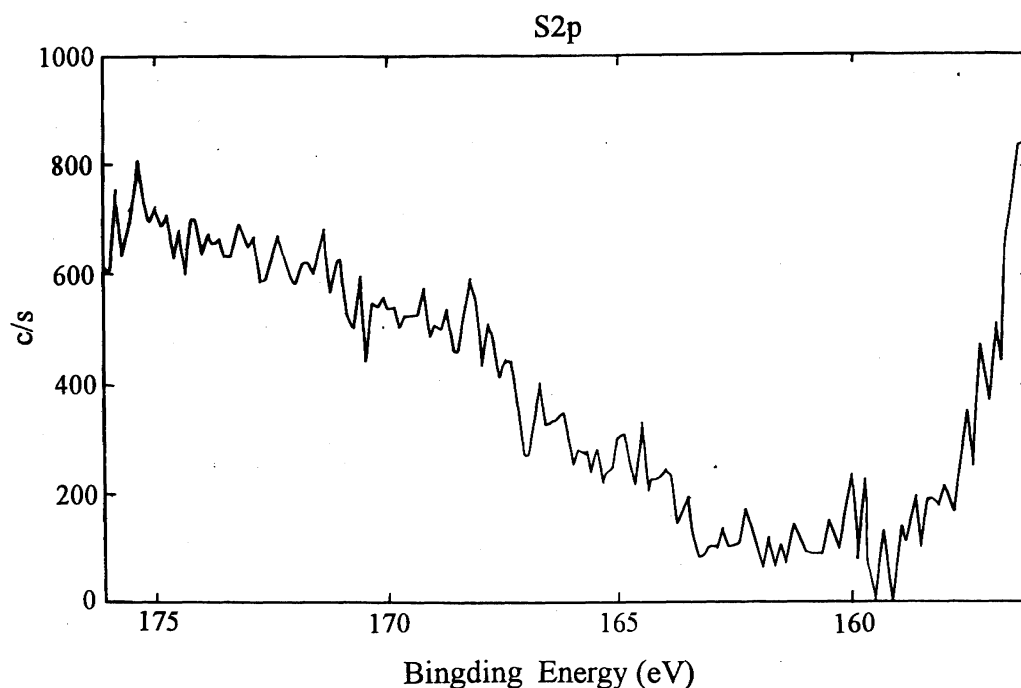


图 4-7 天山粉尘表层 S 元素的高分辨能谱图

（没有任何含 S 化合物存在的特征峰）

我们认为这一方面可能是因为天山粉尘中本身 S 元素的相对含量较低，在仪器的相对灵敏度（XPS 方法的最低检测浓度）以下；另一方面也可能是由于易溶性硫酸盐在样品的野外和室内处理过程中已经溶进了液体中。在此应该说明的是，即使大气粉尘在其表面可以吸附或者是生成硫酸盐并且一同进入冰川中，但是由于雪冰粉尘样品本身处理上的问题，我们认为至少大部分的硫酸盐将溶进液体中。然而，对于希峰粉尘表面出现的 S 的几种化合

物，比较之后我们认为，这是粉尘本身的含 S 化合物在大气中氧化的结果。在任何冰雪粉尘的表面，从未检测到过硝酸盐，这主要是因为硝酸盐极易溶解的原因。

如果说天山粉尘中含 N 物质表现出的是“表面超额”现象，Al 则呈现的是“表面缺损”现象（图 4-8）。

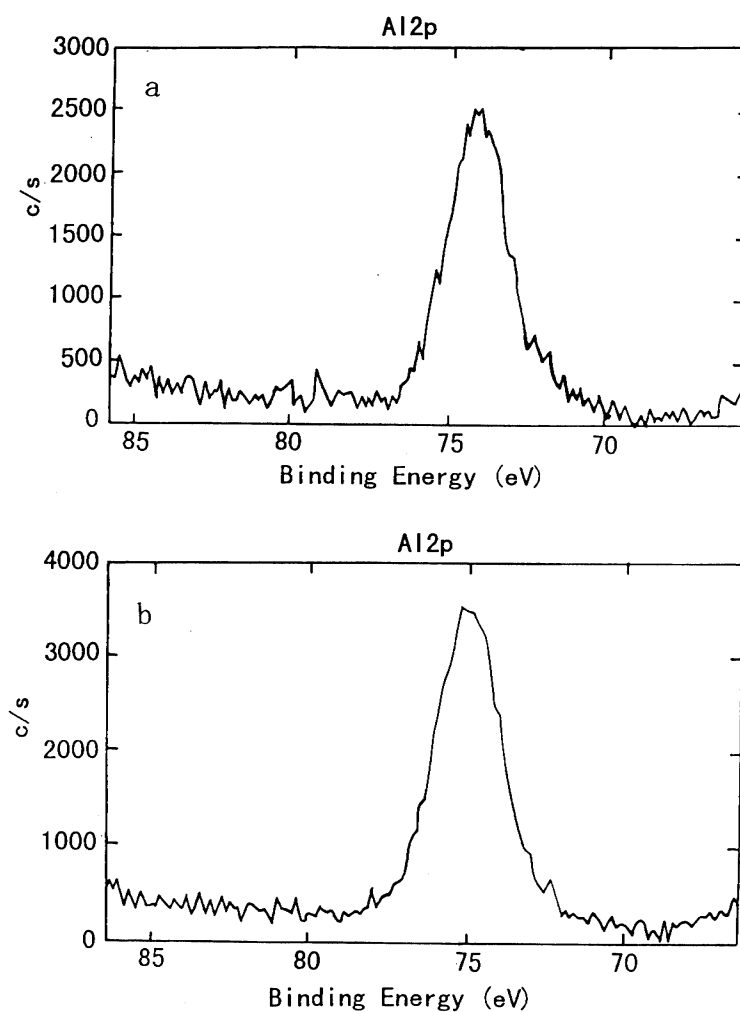


图 4-8a、b 分别是天山粉尘表层、次表层中 Al 元素的高分辨能谱图。

对比 a、b 两个图很容易发现，Al 在天山粉尘次表层的浓度较表层高。  
Al2p 电子的结合能是 74.1eV，代表  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在。因此，我们推测天山粉尘表层的一部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可能在样品融化的过程中本身溶入液体中，另外，如果粉尘在大气过程中表面有酸性物质沉积或者生成的话，在酸性物质的作用下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会加速分解（酸物质作用后会形成易溶的  $\text{AlCl}_3$ ，从而产生了损失）。

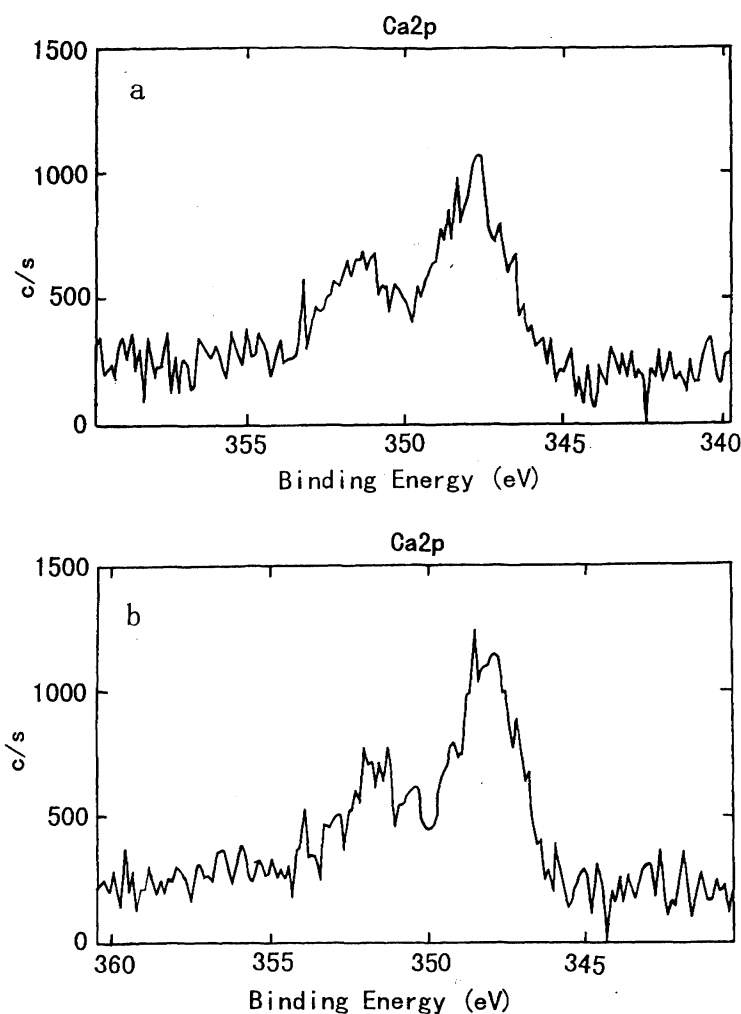


图 4-9 a、b 分别是天山粉尘表层、次表层中 Ca 的高分辨能谱图。

从图 4-9 中可以发现, Ca 在天山粉尘表层和次表层的浓度并未有大的差别, 在次表层的浓度略高,  $\text{Ca}2p_{3/2}$  电子的结合能是 248.1 eV, 表示  $\text{CaCl}_2$  的存在。Ca 元素在地壳粉尘中的存在形式, 主要是  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}$ , 而  $\text{CaCl}_2$  一般是它们和酸性物质反应后的结果。事实上,  $\text{CaCl}_2$  在天山粉尘表层和次表层的差别不大, 这说明  $\text{CaCl}_2$  已经成为粉尘的一部分, 而天山粉尘中本应存在的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}$  已经被转化为  $\text{CaCl}_2$ 。笔者认为, 这也是天山粉尘的表面化学特征之一。由此, 我们推测, 天山粉尘表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  损失的原因最有可能的是粉尘在大气过程中受酸性物质 (如  $\text{HCl}$ ) 作用的结果, 当然,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  本身在液体中也会有一部分溶解。

对于  $\text{CaCl}_2$  来说, 由于其本身易溶于水, 这就使得粉尘最外层的  $\text{CaCl}_2$  已经溶进水溶液, 溅射前的 XPS 谱图显示的其实是原来次表层中的 Ca 元素的浓度, 因此溅射前后 XPS 谱图中的 Ca 信号的强度相差并不大。这种现象给我们一种启示, 或许冰芯粉尘中易溶性的物质往往会出现氦离子溅射前后浓度变化较小的情况, 但这必须有个前提, 就是说这种易溶性的物质在粉尘的表层和次表层、甚至更深的内层中的存在形式是一致的, 倘若存在形式不一致的话, 一般应该是外层浓度比内层浓度明显低。

至此, 我们对研究中所发现的表面现象作出如下结论:

(1) 表面超额现象的本质是粉尘最外层所吸附的物质造成的, 所吸附的物质可能产生于大气过程, 但是并不排除粉尘颗粒 (尤指土壤粉尘) 本身所具有的表面物质 (例如细菌的物种生成作用可以在粉尘表面形成这种物质, 另外, 土壤颗粒本身也可吸附环境中的物质); 同时, 我们应该清楚认识到, 尽管是表面超额, 但是应该有相当一部分物质随雪冰样品的融化而溶进液体中, 这一点对于表面缺损现象将更容易理解。

(2) 表面缺损现象的本质是粉尘颗粒物本身的物质, 由于其在一定情况下(如酸作用后, 或者本身具有一定的可溶性)因随雪冰样品的融化而有一部分溶解进入液体中, 致使在粉尘表面检测到的该元素浓度比次表层低, 在本工作中 Al 表现出这种现象。实际上, 在对珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘的表面化学研究过之后, 我们认识到对于那些稳定性较强的元素, 如 Si (主要以  $\text{SiO}_2$  形式存在), 其表层和次表层内的含量差别不大, 这显示  $\text{SiO}_2$  不同于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 受外界条件的影响(例如与酸反应)非常小, 但是如果 Si 是以硅酸盐形式存在, 那么应该有一定量的 Si 损失。因此, 我们把  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面缺损现象看作是粉尘受酸作用的可能证据之一。

(3) 对于象  $\text{CaCl}_2$  这样在粉尘颗粒表层和次表层浓度差别较小的原因则另当别论, 这种现象的本质是  $\text{CaCl}_2$  的易溶性导致在粉尘最外层的  $\text{CaCl}_2$  的溶解, 而直接测到粉尘次表层中  $\text{CaCl}_2$  的浓度。应该指出的是, 这种现象存在的基础是  $\text{CaCl}_2$  本身就已构成了粉尘颗粒的组成部分, 倘若次表层中存在的是  $\text{CaCO}_3$  或  $\text{CaO}$ , 那么氩离子溅射后的粉尘中 Ca 元素的出峰位置和强度都应该改变。Mg 应该具有和 Ca 一样的性质。

(4) 笔者认为在矿物质气溶胶颗粒上经常出现的硫酸盐和硝酸盐成分, 因为它们本身的易溶性大多不可能出现在雪冰矿物质粉尘的 XPS 谱图中。至于希峰粉尘表面检测到的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ , 可能是粉尘本身的负二价硫化物在大气过程中受其表面的催化剂(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ )的作用而发生的氧化(第五章详述)。

总而言之, 从上述分析中我们不仅对天山粉尘表面化学特征做了细致的描述, 而且对于 XPS 应用于雪冰中矿物质粉尘的表面化学做了一定的总结, 这些都构成了我们今后更多的在雪冰粉尘研究中的应用 XPS 的基础。另外,

根据我们对希峰和天山粉尘研究所得到的经验,笔者认为,两种不同类型的 XPS 能谱仪各有特点, VG-ESCLAB210 型的 XPS 主要应用于化学催化剂的研究中,而 PHI-5702S 型的 XPS 则主要应用于固体摩擦学的研究中,比较来看,前者对表面物质的分辨率较高,而后者在溅射能力上却相对较强,二者各有优点。但是,对于今后如果在冰芯中矿物质粉尘的研究方面广泛使用 XPS,则最好应该研制特定功能的仪器,既要求有较高的分辨率,又要有较强的深度剖析能力,而且对样品量的要求也要尽可能小。其实,这些要求在目前的科技水平条件下,都是完全可以做到的。还有, XPS 可以给出表面所检测到的主要化学元素的原子浓度百分比,对于各元素间半定量的分析比较研究,这个数据也非常有用。笔者根据研究中的经验,认识到全面获取粉尘各方面的信息,需要各种性能的仪器相配合,例如在希峰粉尘的研究中,使用 SEM/EDAX 测出粉尘的元素组成,从而获得了更多的信息(该粉尘与人类污染有关)。

#### 5. 天山粉尘表面化学特征的环境意义

天山粉尘表层的 N 有机物的来源虽难以确定,但是它的存在却有着深刻的意义。含 N 有机物属于粉尘表面难以溶解的物质, XPS 可以测到,而那些易溶于水的物质,如硫酸盐、硝酸盐等,则可能已随雪冰样品的融化而溶解。从笔者在第三章所介绍的有关矿物质气溶胶方面的情况来看,硫酸盐、硝酸盐普遍存在于矿物质粉尘的表面。因此笔者认为,矿物质粉尘作为某些物质反应场所亦或长距离传输的载体,对冰芯古气候环境记录的恢复有着较大的影响。在冰芯研究中,某些离子(如  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  等)与不溶微粒的正相关性,往往被归结为粉尘源区所含有的盐矿沉积物的贡献(Thompson et al., 1989; 1997)。这种解释并不确切,虽然在粉尘

的某个源区可能含有盐矿沉积物，这些物质也可能随粉尘气流一起进入冰川，但是这并非是粉尘的惟一贡献方式；另外，如果粉尘源区的颗粒物表面亦或其本身（如土壤颗粒）就含有这些物质，显然也应该算是粉尘的贡献；但是，并不是所有的粉尘源区都含有盐矿沉积物，也并不是所有的粉尘表层或本身都含有这些物质，所以，冰芯中那种正相关性就变地非常复杂，事实上冰芯研究中仅仅依赖于源区粉尘贡献的解释，往往很难令人信服。通过对希峰粉尘和天山粉尘的表面化学研究，同时对现代大气矿物质气溶胶化学的研究成果（本论文第三章）的总结，我们认为粉尘在传输过程中的大气物理和化学过程也是一种值得考虑的贡献因素。在粉尘经历的大气过程中，它们可以吸附并且进一步催化转化大气中的物质，另外它们表面原来的某些还原性物质也可能受大气中氧化物的影响发生氧化。粉尘表面在大气过程中的这种调整过程势必会增加冰芯记录的影响因素。尤其是对于经历长距离传输的粉尘，这种过程应受重视。

当然，这种观点目前只能说是起到了对冰芯中的物质来源加深认识的作用，并不能完全解释正相关性的问题，毕竟尘暴活动的产生非常复杂。在冰芯研究中，对粉尘的来源不能只考虑某个源区，因为不同强度的尘暴活动会牵涉不同区域的粉尘源区；另外，也不能只考虑长距离传输而忽视局地粉尘的影响，因为在陆地尘暴活动期间，冰川附近的干旱带同样受支配尘暴活动的天气系统影响，也是不可忽略的因素。再者，粉尘的大气吸附转化能力也是一个复杂问题，它受多种大气条件的限制，例如物质的大气浓度、大气湿度、大气粉尘的浓度等。

就天山粉尘本身的表面化学特征（特别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表层缺损）来看，笔者认为，天山粉尘似乎经受过酸作用的影响，这可能发生在粉尘传输的大气过程中。

#### 第四节 珠穆朗玛峰东绒布冰川中的矿物质粉尘研究

##### 1. 引言

通过对天山粉尘和希峰粉尘的表面化学研究，我们对 XPS 在雪冰中粉尘微粒表面化学研究领域获得了一定的环境信息，积累了一定的经验，但同时也产生了一些有待进一步深入研究的问题。这些问题包括：

(1) 天山粉尘表面的含 N 有机物是否也存在于其它冰川中的颗粒物表面上，这关系着确定含 N 有机物究竟是区域环境特有的指示物质，还是自然界中普遍存在的一种有机物；

(2) 不同的样品制备过程（过滤、离心、毛细管提取等）对雪冰粉尘样品表面现象的影响有待评价；

(3) 雪冰粉尘表面除 Al、Ca 以外的其它元素的表面化学状态、以及它们所反应的粉尘的矿物质组成有待综合评价。

1998 年 8、9 月间，笔者有幸参加了秦大河先生组织的珠穆朗玛峰东绒布冰川考察活动。考察中，笔者顺利地采集到了污化层中的雪冰样品。下面介绍的内容就是针对以上目的所做的研究工作。

##### 2. 采样地点描述

东绒布冰川（如图 4-10）位于珠穆朗玛峰（以后简称珠峰）北坡左侧，介于海拔 6300m~6500m 间，冰川走势平稳，冰川顶部海拔大约 6500m 处是惹普拉山口，该山口另一侧连接着珠峰东坡的康雄冰川。该处是南坡气流向北输送的重要通道，考察期间（1998 年 8 月 25 日~9 月 15 日）观测到通过垭口的降水云团在此形成降雪。东绒布冰川有两个平台，一个在海拔最高处，

另一个在海拔约 6400m 处，这两个平台是冰川的积累区，再往下是一个较长的斜坡，属于消融区，冰川末端至边缘 2、3 百米范围内有冰沟存在，深处可没人，冰下有暗河，行走其上可闻水声丁冬。

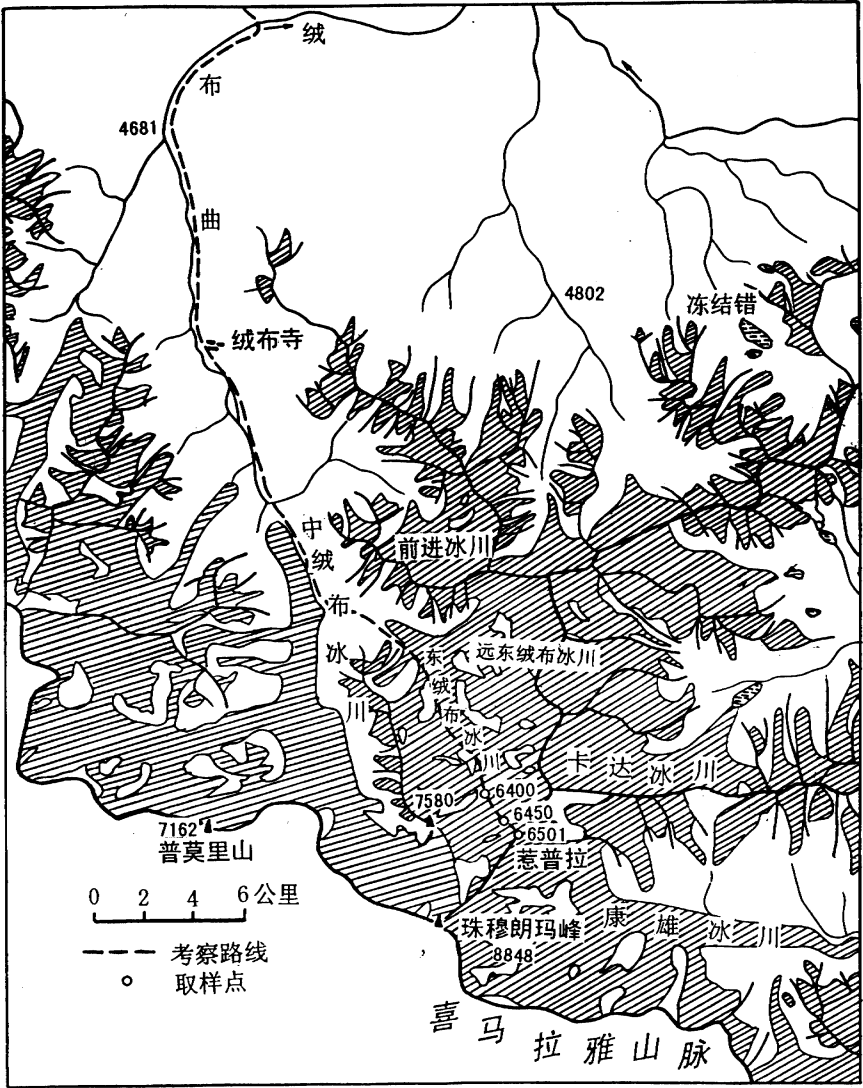


图 4-10 珠穆朗玛峰东绒布冰川地形图

在海拔 6500m 处，挖一 2m 多深的雪坑，污化层在距顶部 1.8m 深处，污化层的颜色非常浅，肉眼未见大颗粒的岩屑，可见该处不仅受长距离传输的粉尘的影响不大，而且几乎未受局地岩屑的入侵。采样方法与天山粉尘一

样，只是雪样量要多几十倍，野外经初步处理后的样品置于冰柜中，始终保持冰冻状态，标记为样品 1。第二个样品在海拔 6450m 处采集，污化层距顶部约 1.5m，污化层的颜色也很淡，也没有看到大的岩屑，用同样的方法采集得到样品 2。样品 3 采集地点在冰川末端靠近边缘处，这里随处可见大颗粒的岩屑，是受局地影响最严重的地方，笔者认为这里冰川中的粉尘基本以附近冰碛中的岩屑为主；为了尽可能使样品能够反映局地粉尘的特征，我们分别在 10 个分散的地点采集含有粉尘的雪冰样品，并且混合起来，作为样品 3。

### 3. 样品的实验室制备

为了能够比较样品不同的实验室制备方法对样品表面化学性质的影响，笔者把样品 3 分成了 3 份。在样品溶解后，分别以过滤（滤纸为无灰滤纸）、离心方法处理，自然干燥后得到了两个固体样品。第三份的样品处理较为复杂，这也是为了尽可能避免实验室内的污染，所有操作都在一个手套箱中（手套箱在使用前经过约 20min 的 He 气吹扫）进行，笔者把滴管前端毛细化（口径小于 0.5mm），直接伸至样品瓶的底部抽取粉尘至毛细管内，然后移到一金箔片制成的浅槽中，当水分自然蒸干后得到了固体颗粒样品。尽管如此，但是实验结果并未显示三种处理方法对颗粒物的表面性质有任何相异的影响。这说明，样品的实验室制备方法可以不同，但结果一致。然而由于第三种方法最节省样品，所以接受 XPS 测试的三个样品的实验室制备都采用的是该方法。

### 4. 分析内容与方法

样品的测试分为两个部分：一是用 PHI-5702XPS 对粉尘样品进行表面测试，并且测定了  $\text{Ar}^+$ 束溅射后粉尘次表面的几种主要物质的化学状态；二

是使用 X 射线衍射仪 (XRD) 对粉尘样品做了矿物质成分鉴定, 这部分测试是在兰州大学材料系所做的。

实验中 PHI-5702XPS 以  $\text{MgK}\alpha$ -X 射线源激发源激发样品, 光源电压 250W, 通能 (PE) 29.35eV, 扫描面积为  $1\times 1\text{mm}^2$ 。

## 5. 结果和分析

### (1) 样品的表面分析结果

通过对珠穆朗玛峰东绒布冰川中的粉尘 (以后称为“珠峰粉尘”) 所进行的表面化学研究, 我们不仅了解到珠峰粉尘所具有的表面化学特征, 而且还获得了更多的关于冰芯粉尘表面化学特征的知识。图 4-11 是标识样品 1 表面几种主要元素化学状态的 XPS 能谱图。由于仪器计算机软件的升级, 我们很方便的把溅射前后的谱图叠加在一个坐标系中, 上、下谱线分别表示溅射后、前的结果。

在图 4-11 中,  $\text{C1s}$  只是作为结合能位置校订的参考标准, 没有其它意义。同天山粉尘中  $\text{Al}$  的情况一样,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (其  $\text{Al2p}$  电子的结合能为 74.1eV) 在溅射后的次表层比溅射前的含量要高, 笔者推测其原因应该与天山粉尘相同, 即大气过程的酸物质作用和溶解作用。

$\text{Si}$  出现的结合能值为 102.6 eV ( $\text{Si2p}$  电子), 表示的是硅酸盐 (silicate) 的特征峰, 并非  $\text{SiO}_2$  (其  $\text{Si2p}$  的结合能为 103.4 eV), 这说明样品 1 中粉尘的表层和次表层的  $\text{Si}$  是以硅酸盐形式存在, 而非石英形式, 这显然是珠峰粉尘 (样品 1) 的一个具有标志意义的特征; 但是, 从溅射前后显示出的硅酸盐在表层和次表层的量上来看, 后者比前者含量略高, 这表明珠峰粉尘 (样品 1) 表层还是有一定量的硅酸盐因溶解而损失掉了。

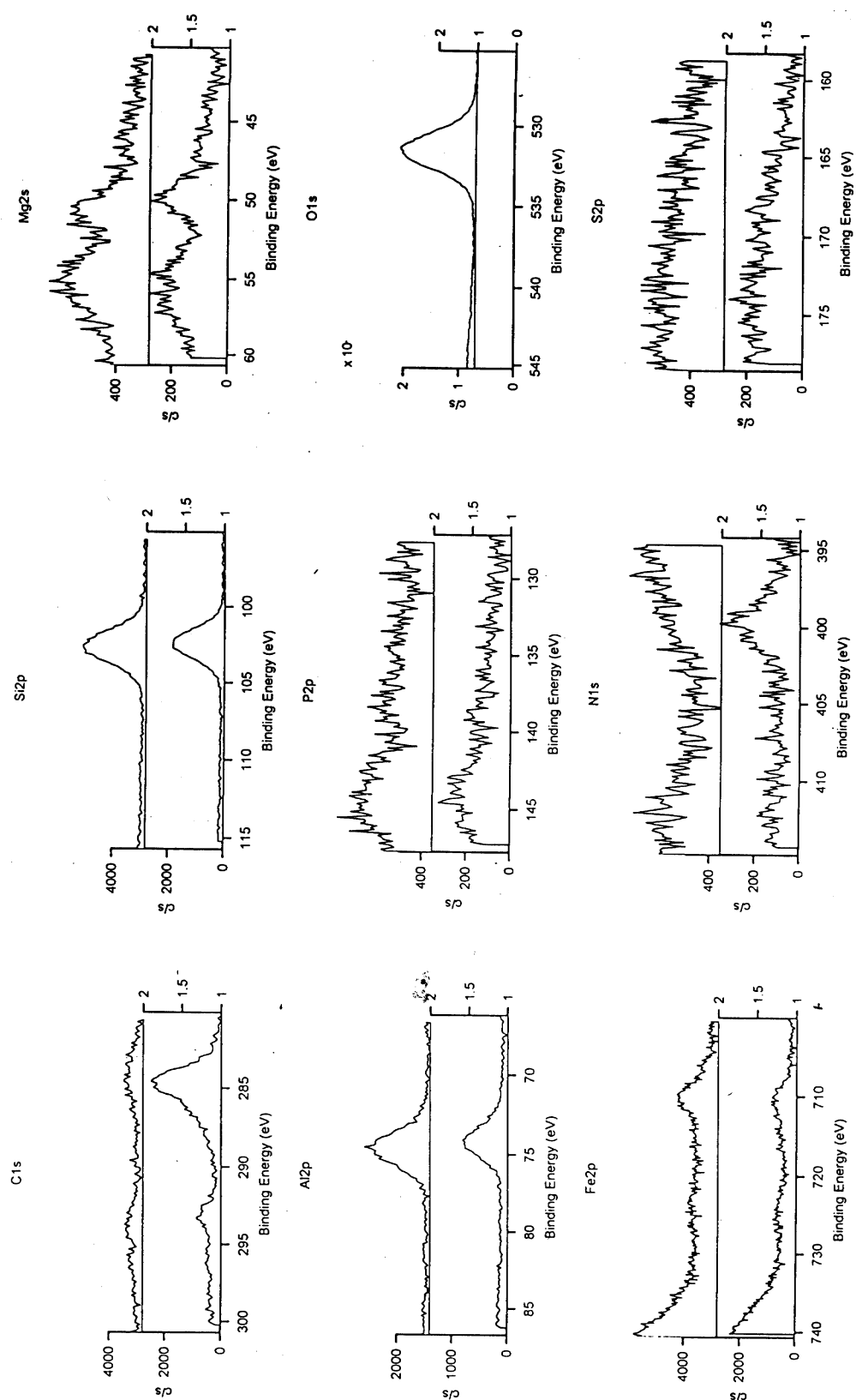


图 4-11 样品 1 中几种主要元素的 XPS 能谱图（上下谱线分别为溅射后、前）

图 4-11 中  $\text{Mg}2p$  电子的结合能是  $50.6 \text{ eV}$ ，在标准谱图中对应的是  $\text{Mg}_3\text{Bi}$ ，但是这种物质在自然界中并不多见，从经验上我们推测，它极可能反映的是一种复杂的矿物质成份中的  $\text{Mg}$  存在形式。进一步分析，峰强度和位置在溅射前后变化都不大，表明这种物质是  $\text{Mg}$  在珠峰粉尘（样品 1）中存在的主要形式。

从图 4-11 中的  $\text{Ti}2p$  电子的能谱图来看，XPS 在其检测限内并没有检测到  $\text{Ti}$  的存在，这至少表明， $\text{Ti}$  在珠峰粉尘（样品 1）中的含量非常小。同样，仪器没有检测到任何形式的  $\text{S}$  元素。 $\text{Fe}2p$  电子的结合能为  $710.7 \text{ eV}$ ，表示  $\text{Fe}$  以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在，这与天山粉尘、希峰粉尘的测试结果相同；但是比较明显的是，溅射前后峰强度有明显差别，显示出粉尘表面的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已有部分溶解。对于  $\text{P}$  来说，谱图中显示的信息很不明确，因为大多数含  $\text{P}$  化合物中  $\text{P}2p$  电子的结合能范围在  $128\text{—}137.8 \text{ eV}$ ，我们并不能明确判断出现在  $139.0 \text{ eV}$  处的峰所代表的物质。 $\text{O}1s$  电子的结合能是  $531.6 \text{ eV}$ ，最有可能反映的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，从而可以从侧面印证  $\text{Al}$  存在的主要形式是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

象天山粉尘的测试结果一样，最有趣的表面特征依然是  $\text{N}$ ，它也是除  $\text{C}$  以外检测范围内的各元素中惟一出现的具有表面超额现象的元素。而且， $\text{N}1s$  电子的结合能也是  $399.7 \text{ eV}$ ，这种含  $\text{N}$  的物质和天山粉尘在类型甚至基本结构上应该一样，对照标准谱图，这种物质有可能是盐酸胍（guanadine hydrochloride，分子式是  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ ，胍的分子式为  $(\text{H}_2\text{N})\text{C}:\text{NH}$ ）或者是以胍基为主体的其它物质，尽管  $\text{PhNHCSNHPh}$  中的  $\text{N}1s$  电子的结合能也在  $399.7 \text{ eV}$  附近，但是 XPS 结果显示并没有检测出  $\text{S}$ ，所以我们排除了含  $\text{N}$  有机物是  $\text{PhNHCSNHPh}$  的可能。天山与珠峰处在不同的气候区，因此我们推测，这种含  $\text{N}$  有机物本身在自然界中普遍存在。至于这种含  $\text{N}$  有机物究竟是人类活动产生的，还是自然界中所固有的，究竟是不是胍类物质，则

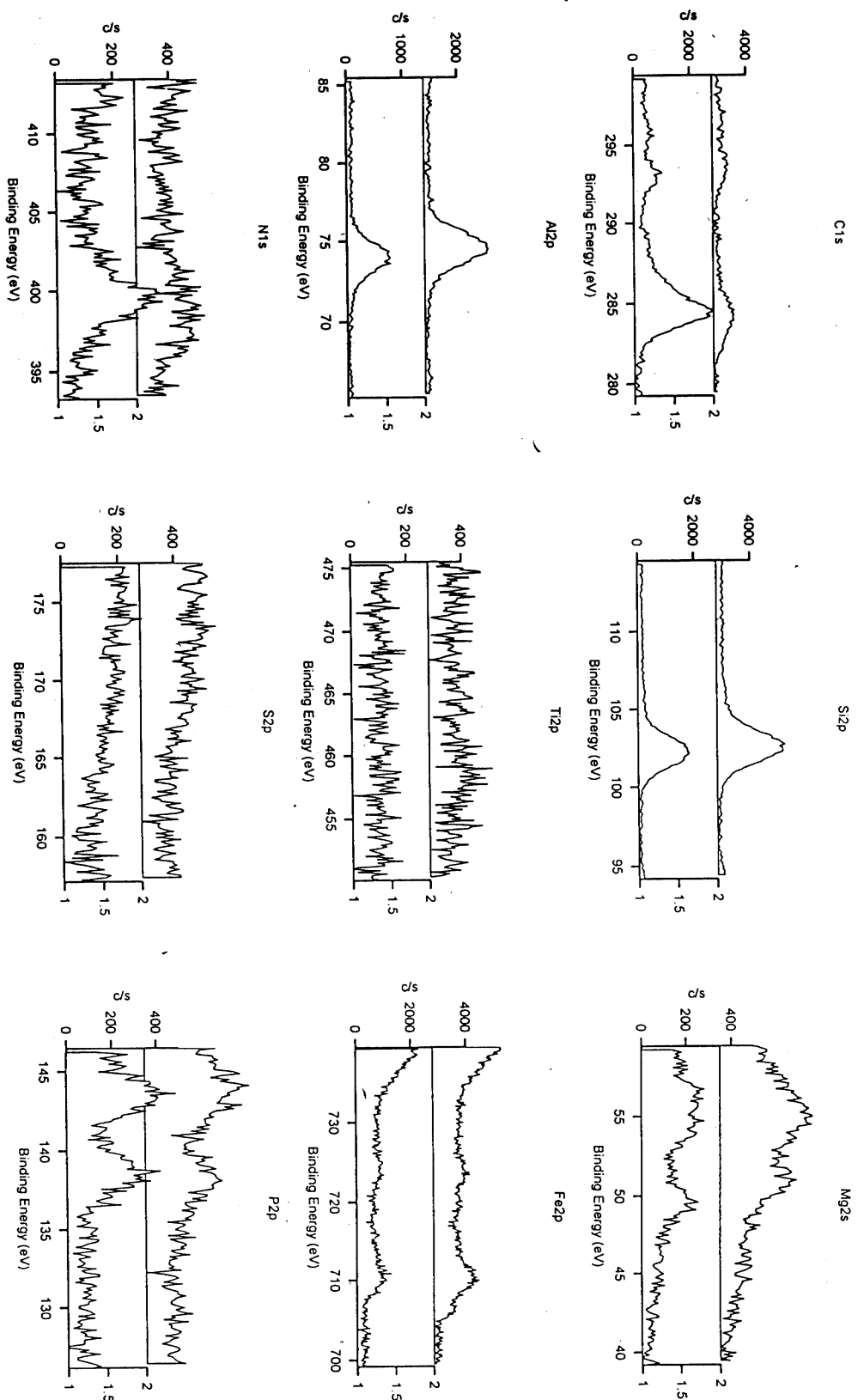


图 4-12 样品 2 中几种主要元素的 XPS 能谱图（上下谱线分别为溅射后、前）

需要今后通过该地区大气气溶胶的研究进一步确定。另外，和天山粉尘中的 N 结果比较后，笔者发现，珠峰粉尘（样品 1）在溅射后 N 基本消失，而天山粉尘则在溅射后仍然有相当量的 N 存在于粉尘的次表面，这种差异显示天山粉尘表面这种含 N 有机物的含量较珠峰粉尘（样品 1）要高，笔者认为，这可能与天山粉尘比珠峰粉尘更接近人类活动区有关。

图 4-12 样品 2 中几种主要元素的 XPS 能谱图。从中可以发现，就 Si、Mg、Al、Ti、Fe、S 来说，与图 4-11 中的对应元素没有差别，P 只是有略微的差别，P2p 谱图中的峰较强，而且溅射前后差别小，但是因为这些峰并不代表含 P 的化合物，而且标准谱图中并没有显示它们的性质，所以我们对此未做分析。至于 N，与图 4-11 中 N1s 的谱图不同的是其在粉尘样品表层的含量略有增加，表明样品 2 表层吸附的含 N 有机物比样品 1 略有增加。因此笔者认为，总的看来，样品 1 和 2 性质基本相同。

与图 4-11 和 12 相比，图 4-13 中的显示出与前两者较大的不同之处，这主要有以下几个方面：

a) 溅射前后峰强度差别大，比较明显的是 Si2p、Mg2s、Fe2p、Al2p、N1s，这说明样品 3 表面物质已经不仅仅因可溶物质随冰雪样品的融化而部分溶解，甚至是发生了较强的剥离作用（leaching），考虑到样品 3 是在冰川的末端采集，代表的是局地粉尘，而且冰川末端出现了非常强烈的冰雪融化现象，所以笔者认为，这种剥离现象的产生是受末端冰川变化作用的结果。另外，从这些元素的化学状态上来看，也有不同于前两个样品的信息。Si2p 电子的结合能仍然是 102.6 eV，但是却出现了伴峰，这说明 Si 的存在形式已不单纯是硅酸盐，而极有可能是某种更复杂的矿物质形式（如  $\text{AlSiO}_3$  或  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ）；相应再看 Al2p 的谱图，其电子结合能是 74.4 eV，可能反映的是  $\text{AlSiO}_3$  中 Al 的存在形式。Mg2p 的电子结合能是 50.5 eV，与前两个样品中

的结合能值相同，应该属于同一种矿物质，依经验判断，最有可能是  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。而样品 3 中的 Fe 与其它两个样品中的情况没有什么差别，都代表  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe 存在形式。

b) 第二点差异表现在 Ti、S、P 上。就  $\text{Ti}2p_{3/2}$  电子来说，溅射前仪器并未检测到 Ti，但是溅射后仪器却检测出有微量的 Ti 存在， $\text{Ti}2p$  电子的结合能是 458.5 eV，显示出  $\text{TiO}_2$  的存在。对于  $\text{P}2p$  电子，不管溅射前后，均检测到有微量的 P，而且  $\text{P}2p$  电子的结合能是 133.6 eV，显示  $\text{PO}_4^{3-}$  的存在，而且溅射前后峰强度差别不大，表明  $\text{PO}_4^{3-}$  是粉尘（样品 3）中的原始组成，而且这种磷酸盐易溶于水。样品 3 中依然未检测到 S。

c) 第三点差异表现在 N 上。图 4-13 中  $\text{N}1s$  电子的溅射前谱图在 405.0—407.5 eV 范围内出现了一个峰，但是溅射后消失了，显然这种物质是附着在粉尘表面上的，对照标准谱图则对应于  $\text{NO}_3^-$ ，但是这决不可能反映是硝酸盐，因为硝酸盐具有很强的溶解性，在雪样融化的过程中势必完全溶解，所以说完全溶解，是因为这种物质仅仅附着在粉尘表面并非粉尘所固有的成份。我们认为，这可能是另外一种含 N 的有机化合物，而且在这种含 N 有机化合物的结构中，存在有  $-\text{NO}_3$  结构。至于  $\text{N}1s$  在 399.7 eV 的峰溅射前后的变化与其它样品相同。我们认为具有  $-\text{NO}_3$  结构的有机物是样品 3 的独特特征，笔者推测它的出现可能与当地植被（如苔藓等）中的腐殖质有关。

综上所述，样品 3 已经与其它两个样品呈现出较大的差别，因此我们推测样品 1 和 2 至少其主体并非局地粉尘。另外，含 399.7 eV 处的含 N 有机物无论是在天山粉尘还是在珠峰粉尘它都存在，从而说明它在自然界中是一种非常普遍的物质。

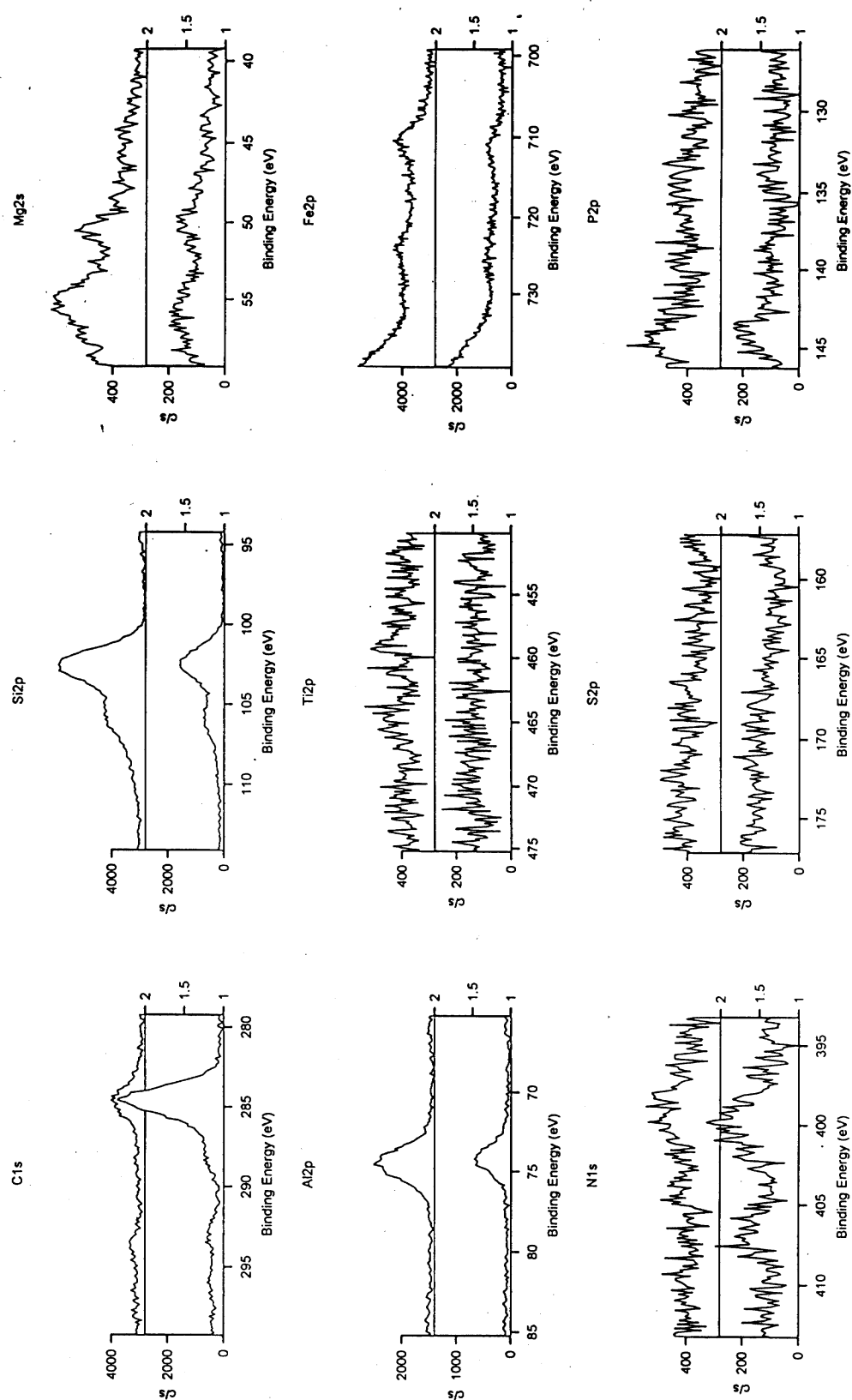


图 4-13 样品 3 中几种主要元素的 XPS 能谱图（上下谱线分别为溅射后、前）

## (2) 珠峰粉尘的 XRD 分析

通过对珠峰粉尘的表面化学分析，我们不仅获得了粉尘表面各种元素的表面化学状态，了解了各种粉尘具有的表面特征，而且我们还获得了粉尘组成上的特征，就样品 3 来说，通过各种元素的表面化学状态我们初步获得了样品中的某些矿物质成分信息。为了能够较全面的了解珠峰粉尘中的主要矿物质组成，我们对 3 个样品进行了 XRD 分析。因为 XRD 图表多达 6 页，而且测试结果也相对简单，所以笔者把这 6 页的图表列入了论文后的附录 1 中，以供参考。这里只是对主要结果作一介绍。

XRD 分析结果表明，样品 1 中的主要矿物质有：云母、石英、长砂以及微量的绿泥石和方解石；样品 2 中的主要矿物质有：云母、石英、长砂以及微量的绿泥石、方解石和白云石；样品 3 中的主要矿物质有：云母、石英、长砂、方解石以及微量的绿泥石和白云石。由此可见，云母、石英、长砂是三个样品中的主要矿物质成分，相同点另外还有，在三个样品中都含有微量的绿泥石和方解石。XRD 检测出的石英和 XPS 检测出的硅酸盐并不矛盾，石英本身就是某些硅酸盐晶体结构中的一部分；样品 1 和 2 差别不大，与样品 1 相比，样品 2 中只是增加了微量的白云石；而样品 3 则不然，它与其它两个样品都有较大差别，主要表现在方解石的含量较高，成为了该样品的主要矿物质之一。另外，我们还发现，样品 1 中没有检测到白云石。因此笔者推测，真正具有局地指示意义的矿物质成份应该是方解石和白云石，方解石在样品 3 中含量较高，显然具有局地指示意义；而样品 2 中之所以存在微量的白云石则主要是局地粉尘中的白云石的贡献。因此，笔者认为采集于海拔 6500m 处的样品 1 属于中或长距离传输来得粉尘，而采集于海拔 6450m 的样品 2 中增加了微量的白云石，显示出该地理位置的冰川已经略微受到了局地粉尘的影响。综上所述，笔者认为，就珠峰东绒布冰川来说，局地粉尘侵

入冰川的总体情况是——由边缘到中央呈递减趋势，这有可能是山谷风作用的结果。但是，从测试结果来看，东绒布冰川中央部分基本上未受到局地粉尘的影响。这也是我们 98 珠峰冰川考察的成果之一。

## 第五节 本章结束语

通过对希峰粉尘、天山粉尘以及珠峰粉尘的表面化学研究，我们认识到，在雪冰研究中使用 XPS 对矿物质粉尘进行表面化学研究，是一项非常有意义的研究内容，这种方法为我们提供了丰富的环境信息，为冰芯中各种记录的解释将产生积极作用。

虽然我们的研究尚属于起步阶段，但是我们已经建立起了冰雪粉尘表面化学研究的方法，这包括样品的野外采集、实验室制备、对仪器在此领域研究中的性能的了解、仪器参数的设定，以及对谱图信息的解释，这些都构成了我们未来推广 XPS 在雪冰粉尘表面化学研究中的基础。当然，我们的工作量还很小，有些问题依然需要进一步的深入研究，例如对含 N 有机物基本性质的确定，判断其究竟是自然界中普遍存在的，还是人类活动产生的；另外，如果将来能够发展这种方法，研究冰芯不同层位中的粉尘的表面化学特征，相信我们会得到更多的信息。还有，对于表面缺损现象也需要进一步的研究，这种现象究竟是发生在粉尘沉降前还是沉降后，有待进一步研究确定，而且在此基础上，研究表面缺损物质在冰芯液体样品和固体样品中的分配，也将是未来非常有意义的一部分工作。

## 第五章 矿物质粉尘对 $\text{SO}_2$ 的光催化氧化研究

### 1. 引言

全球大气对流层的固体颗粒物中, 矿物质粉尘悬浮物是除海盐颗粒以外的第二大组成部分, 估计每年有  $250 \times 10^6 \text{T}$  的粉尘输入到大气中 (Prospero et al., 1983), 其中不溶矿物质粉尘在质量上估计占对流层气溶胶的 15% (Pye, 1987)。矿物质粉尘在大气中的物理化学作用对物质的地球化学循环有着重要的意义 (Iwasaka et al., 1988)。研究 (Nishikawa et al., 1991; 本论文第三章) 表明, 粉尘气溶胶可以成为人类活动产生的物质 (例如,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 的载体。事实上, 普遍存在于粉尘气溶胶表面的硫酸盐和硝酸盐并非全部都是粉尘的原始组成部分。鉴于此, 硫、氮氧化物与矿物质粉尘的多相反应受到了重视 (Mamane and Gottlieb, 1988)。

在本工作中, 笔者认为, 希峰粉尘表面的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  是粉尘本身的负二价硫化物在表面某些催化剂的作用下产生的。因为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  没有随雪冰样品的溶解而完全溶进水溶液中, 说明  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  在粉尘表面有很强的吸附力; 而且,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  同时存在于粉尘表面,  $\text{SO}_3^{2-}$  的反应前体不可能是大气中的  $\text{SO}_2$ , 否则应在传输过程中应该完全转化为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 并且在雪冰样品融化时溶入液体中。我们推测, 负二价硫化物是  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  的反应前体。但是, 这种化学反应机制究竟是什么呢? 我们对三种冰芯粉尘的表面化学研究均发现,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  普遍存在于粉尘粉尘的表面。研究 (Corn and Cheng, 1972; Chun and Quon, 1973) 表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对于促进空气中  $\text{SO}_2$  的氧化是有效的。Hoffmann et al. (1995) 以光催化的角度研究了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{SO}_2$

氧化的作用。但是，究竟大气粉尘是否具备光催化氧化  $\text{SO}_2$  的能力，迄今为止还未见报道。就这个问题，笔者主要使用 XPS 对粉尘的光催化氧化  $\text{SO}_2$  的作用进行了研究。为了能够全面了解  $\text{SO}_2$  的大气转化机制，下面首先对过去这个领域的研究进展作一简要介绍。

## 2. 大气中 $\text{SO}_2$ 的氧化反应的基本认识

其实就大气中  $\text{SO}_2$  的氧化反应类型来说，可以说多种多样。但是，依大气中  $\text{SO}_2$  的氧化反应发生的一般环境来分，则主要有三种情况：

(1) 在大气中  $\text{SO}_2$  与大气中的强氧化性物质（如， $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HO}\cdot$  等）反应为  $\text{SO}_4^{2-}$ （Penkett et al., 1979; Fung et al., 1991）。

(2) 在云雾中， $\text{SO}_2$  的氧化反应主要在液相中进行，尤其是在夜间，基本上以这种转化方式为主（Seigneur and Saxena, 1984）；这种条件下的反应受 PH 值和催化剂的影响最大。

(3) 第三种情况则与气溶胶颗粒，尤其是固体颗粒有关。一般说来，大气中的不溶颗粒物有两种存在方式（图 5-1），一种是在周围空气相对湿度较大的情况下颗粒表层由水膜包围，水含量约占颗粒重量的 30—50%（Graedel and Weschler, 1981），这种条件下的反应与第二种情况极为相似；另一种是在相对干燥的空气中，颗粒物表面没有形成水膜，例如在干旱区空气中的气溶胶表面上就从未发现有水的存在（Ho et al., 1974），目前，这种条件下的反应研究的并不多，明确的研究结果只能表明这种多相催化反应的速率比均相催化慢（Brandt, 1994）。尽管，前人已经对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的大气光催化氧化作用有所研究（Corn and Cheng, 1972; Chun and Quon, 1973; Hoffmann et al., 1995），但是这些研究基本上是以相对较高的水含量的条件

下得出的结果，对在干燥条件下，表面含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的粉尘光催化氧化  $\text{SO}_2$  的研究依然是空白。

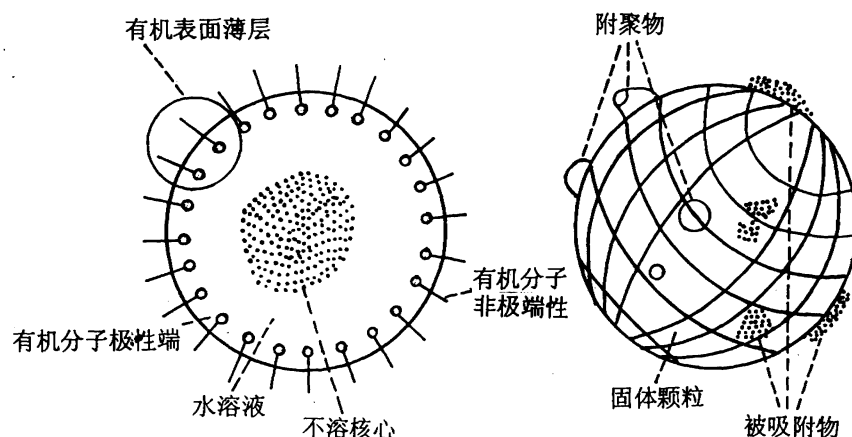


图 5-1 大气中颗粒的显微结构（多相结构）示意图

### 3. 实验部分

#### 3. 1. 实验过程描述

实验分为两个部分：第一部分是程序升温脱附实验（Temperature Programmed Desorption，简称为 TPD），目的是了解粉尘及其主要成份  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的吸附情况，使用的仪器主要是离子阱。除粉尘颗粒是采用干燥后的天山雪冰粉尘外，其它颗粒都是经压片机压片后再粉碎得到的固体颗粒，固体颗粒的粒径在 20—40 目（mesh）范围；实验中使用金属铜与浓硫酸反应制备  $\text{SO}_2$  气体，气体通过干燥剂的脱水处理后装入气袋，气袋与装有固体颗粒的石英管（一种催化反应中常用的反应管）相通，经一昼夜的时间，使颗粒物充分吸附。然后，把石英管接入离子阱的管路系统，在常温下用氦气吹扫 20 分钟，待离子阱系统中的质谱检测器中无  $\text{SO}_2$  信号后，进行程序升温过程，质谱检测器给出  $\text{SO}_2$  随温度不断升高脱出的信

号（峰）。分析信号峰及其它仪器给出的数据信息，可以了解不同种类的颗粒上的  $\text{SO}_2$  的脱附情况。

实验的第二部分是研究不同种类的颗粒物对  $\text{SO}_2$  光催化反应的可能性，我们在实验中把吸附了  $\text{SO}_2$  的颗粒物放入表面皿中接受紫外灯辐射（200W），然后拿去接受 XPS 表面分析；最重要的是为了测定真实的天山雪冰粉尘对  $\text{SO}_2$  的转化情况，笔者在粉尘接受光照实验前后均进行了 XPS 测试。实验中使用的是 PHI-5702XPS。

### 3. 2. 结果和讨论

#### （1）TPD 实验

图 5-2 是  $\text{SO}_2$  随温度升高从不同的载体上脱附的情况，这些载体分别是：（A） $\text{SiO}_2$ 、（B） $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、（C） $\text{Fe}_2\text{O}_3$  （D） $\text{TiO}_2$  （E）Mixture、（F）Real dust，其中 mixture 中的重量比 A:B:C:D = 64:12:3:1，文中称为模拟粉尘。横坐标对应的分别是时间（秒）或相应的温度，纵坐标表示强度。

脱附时间所对应的温度可以反应  $\text{SO}_2$  在不同载体上的吸附强度，从图 5-2 中可以看出， $\text{SO}_2$  从所有颗粒物表面脱附出来的温度都在  $150^\circ\text{C}$  以上，这说明脱附出来的  $\text{SO}_2$  原来都是以化学吸附形式附着在载体的表面。化学吸附不同于物理吸附，物理吸附以分子作用力为主，一般极容易从载体表面脱离出来，而化学吸附是因分子间形成化学键而彼此连在一起，化学吸附是表面多相化学反应的前提。图 5-2 显示，六种不同的载体都可以对  $\text{SO}_2$  形成化学吸附，这意味着在这六种载体表面都有可能发生多相化学反应。

表 5-1 列出了 TPD 实验的数据结果。从出峰时间来看，天山粉尘（real dust）最早脱出来，其它的依次是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Mixture，这个顺序

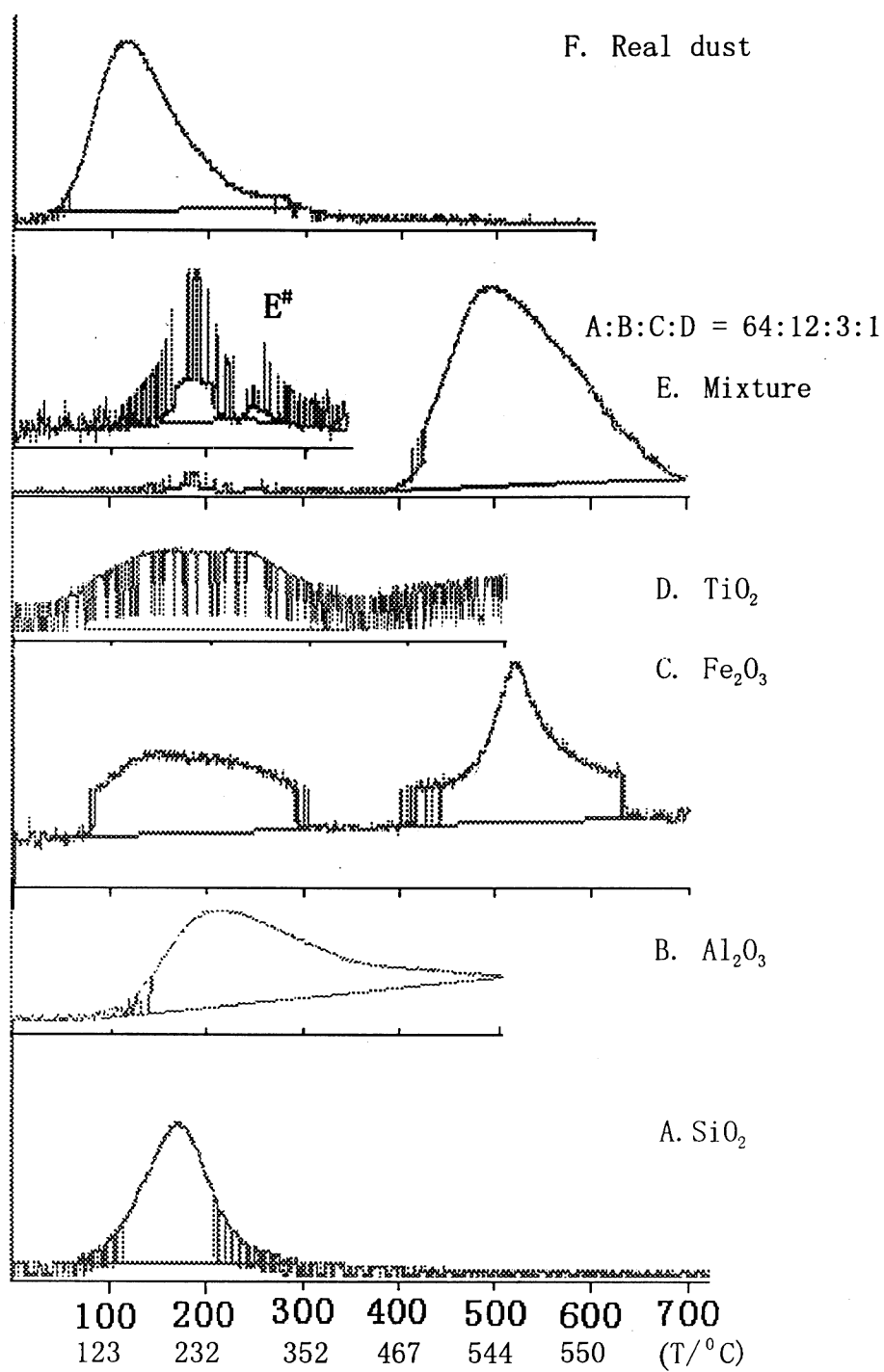


图 5-2  $\text{SO}_2$  气体在各种颗粒物上的程序升温脱附图

表 5-1 程序升温脱附实验 (TPD) 的数据结果

| 编号             | 载体                             | 质量 (g) | 脱附峰时间 (s) (括号内为对应温度, °C) |          |          | 放大倍数      | 峰面积    |
|----------------|--------------------------------|--------|--------------------------|----------|----------|-----------|--------|
|                |                                |        | 起始点                      | 顶点       | 结束点      |           |        |
| A              | SiO <sub>2</sub>               | 0.1388 | 62(75)                   | 168(202) | 296(347) | 1936/1516 | 34493  |
| B              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1207 | 92(115)                  | 220(261) | 508(545) | 1936/1624 | 122347 |
| C              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1225 | 68(89)                   | 160(193) | 308(361) | 1936/125  | 4177   |
|                |                                |        | 396(462)                 | 522(547) | 658(550) |           | 4633   |
| D              | TiO <sub>2</sub>               | 0.1446 | 73(95)                   | 219(261) | 340(398) | 1936/300  | 17645  |
| E              | Mixture                        | 0.1314 | 396(462)                 | 495(541) | 700(550) | 1936/1936 | 121386 |
| E <sup>#</sup> |                                |        | 63(75)                   | 179(217) | 231(274) | 1936/224  | 2386   |
|                |                                |        | 231(274)                 | 257(305) | 345(406) |           | 2903   |
| F              | Real dust                      | 0.2840 | 35(57)                   | 112(138) | 301(354) | 1936/1608 | 52733  |

注: 除真实粉尘 (F) 没有分级之外, 其余载体的粒径范围都在 20~40 目 (mesh) 间; 混合物 (mixture) 由 A、B、C、D 组成, 其质量比为 64:12:3:1; E<sup>#</sup>是相对于 E 放大 1936/224 倍的部分脱附峰, 其范围在 0~350 (s)

表明这些物质与  $\text{SO}_2$  化学键的强弱。值得注意的是,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有两个脱附峰, 这种现象显示  $\text{SO}_2$  和我们实验中选用的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有两种化学结合方式。模拟粉尘是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  四种物质的混合物, 在  $217^\circ\text{C}$  和  $315^\circ\text{C}$  处也有两个小的脱附峰, 但是最大的脱附峰则出现在较高的温度时 ( $550^\circ\text{C}$ )。从脱附量上来看 (基本反应的是化学吸附量),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附量最大, 混合物 (mixture) 与其基本相当, 再依次是  $\text{SiO}_2$ 、天山粉尘 (real dust)、 $\text{TiO}_2$ , 吸附量最小的是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。通过图 5-2 和表 5-1 分析, 混合物的出峰温度已经发生了较大的改变, 出峰温度较单一成分增加了许多, 我们尽管对这种现象的原因并不清楚, 但是可以肯定地说, 混合物的吸附情况决不同于单一物质的吸附情况。对于天山粉尘来说, 似乎脱附情况变地相对简单, 只有一个近似于数学统计中正态分布的峰, 我们认为, 实际的天山粉尘中有一种起支配作用的吸附物质。

必须说明的是, 实验中尽量消除了水分子, 这一方面是由于离子阱本身的要求, 另一方面我们主要研究的是  $\text{SO}_2$  的吸附方式。而且在 TPD 实验中, 采用的是相对较纯的  $\text{SO}_2$ , 并没有模拟自然界中  $\text{SO}_2$  的吸附于各载体上的情况, 显然我们的结果并不能代表自然界中的实际情况, 尽管如此, 我们的实验结果基本反映出自然界中大气粉尘对  $\text{SO}_2$  具有吸附能力, 这些结果至少使我们思想中明确大气粉尘对  $\text{SO}_2$  具有强烈的化学吸附能力。同时, 这个结果对我们的下一步实验也极为重要, 毕竟是否具备化学吸附能力是能否发生多相催化反应的必要条件, 这一点对于光催化反应来说至关重要。

## (2) 各种载体的光催化实验

在这部分实验中, 我们分别对这六种不同的载体进行了光催化实验, 图 5-3、4、5 分别是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和模拟粉尘 (mixture) 吸附了  $\text{SO}_2$  接受紫外灯光照后所测地 XPS 结果, 结果清楚的显示它们对所吸附的  $\text{SO}_2$  有明显的光催化

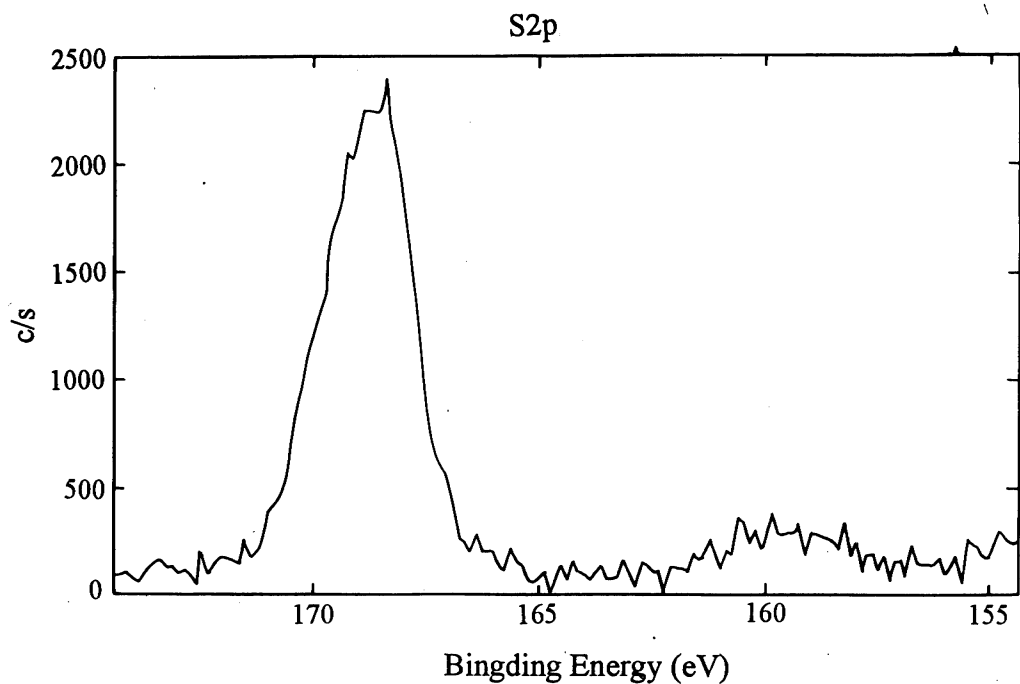


图 5-3 光照反应后  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒物表面的 S2p 电子能谱图（有大量硫酸盐生成）

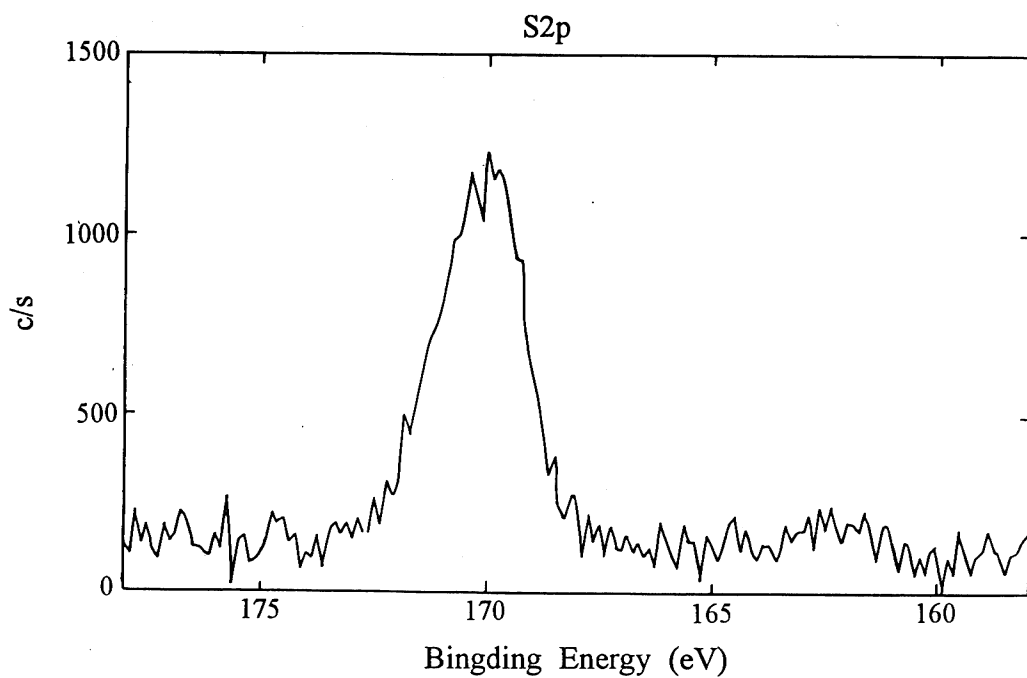


图 5-4 光照反应后  $\text{TiO}_2$  颗粒物表面的 S2p 电子能谱图（有大量硫酸盐生成）

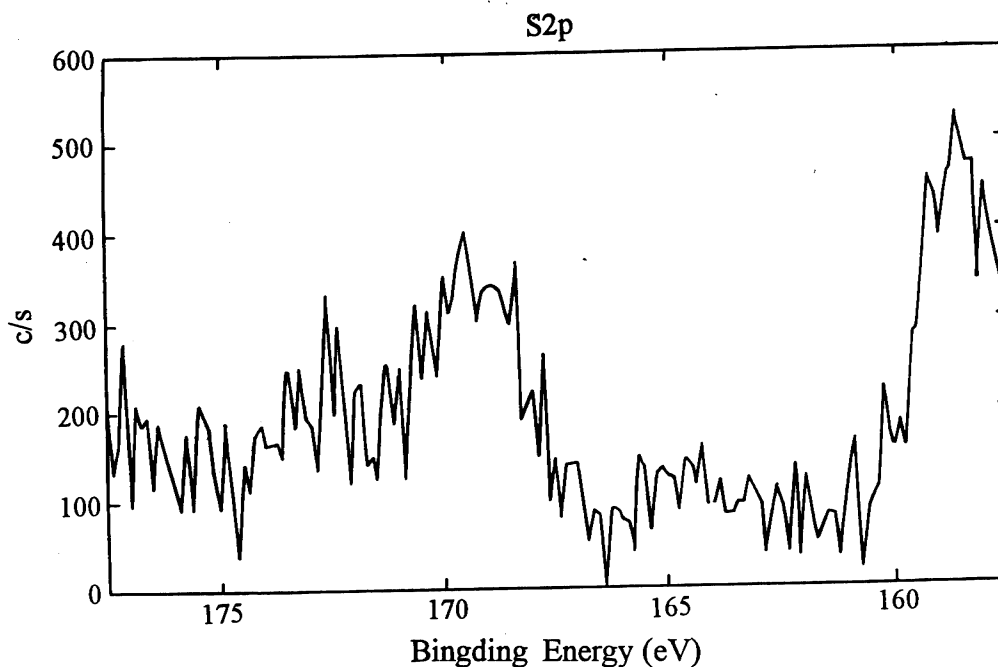
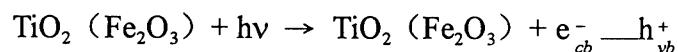


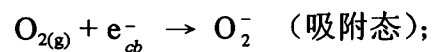
图 5-5 光照反应后模拟粉尘（混合物）颗粒物表面的 S2p 电子能谱图（有一定量硫酸盐生成）

作用，比较看，只是模拟粉尘（mixture）生成硫酸盐的量较少。这种结果与表面吸附的物质的多少、以及起光催化作用的物质的多少有关，模拟粉尘中主要以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  只在起表面占很小的面积，因此所起到的光催化能力亦相对有限。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  属于过渡金属氧化物，它们在紫外光照的条件下可以激发产生电子—空穴对，其中带有正电荷的空穴可以通过一系列过程将其表面上所吸附的物质氧化，这种反应机制主要有以下几个过程：

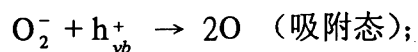
a) 电子—空穴对的产生



b) 表面吸附氧的活化



c)  $\text{O}_2^-$  (吸附态) 的分解



d)  $\text{O}$  (吸附态) 与其它被吸附的化合物 ( $\text{SO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ) 反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

e)  $\text{SO}_4^{2-}$  与金属阳离子形成盐紧密附着在物质表面。

在实验过程中, 我们只是把天山粉尘置于敞开的表面皿中, 并没有放在密闭的容器中, 在接受  $\text{SO}_2$  吸附及光照实验以前, 测定了粉尘表面的含 S 化合物的状态, 图 5-6 就是 XPS 测试结果。

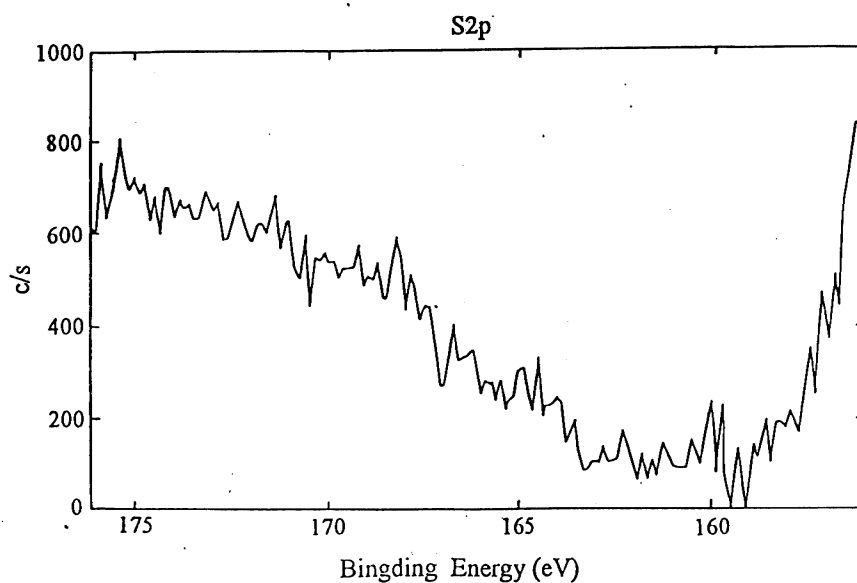


图 5-6 溅射前粉尘表面 S 的高分辨能谱图 (没有硫酸盐存在)

从图 5-6 可以清楚看到，粉尘表面并没有硫酸盐（硫酸盐中 S2p 电子的结合能在 168.5eV 附近）存在。这种结果和上一章中介绍的天山粉尘的测试结果相同，但是这次实验中的粉尘在实验室内的表面皿中放置了很长时间，这说明在实验室条件下粉尘并没有新的硫酸盐生成，因此我们认为，在雪冰样品的实验室制备过程中，实验室条件不会影响粉尘表面的基本特征。在粉尘吸附  $\text{SO}_2$  之后，我们使之在紫外灯下照射了 2 小时，图 5-7 就是光照反应后粉尘表面的含 S 化合物的 XPS 谱图。

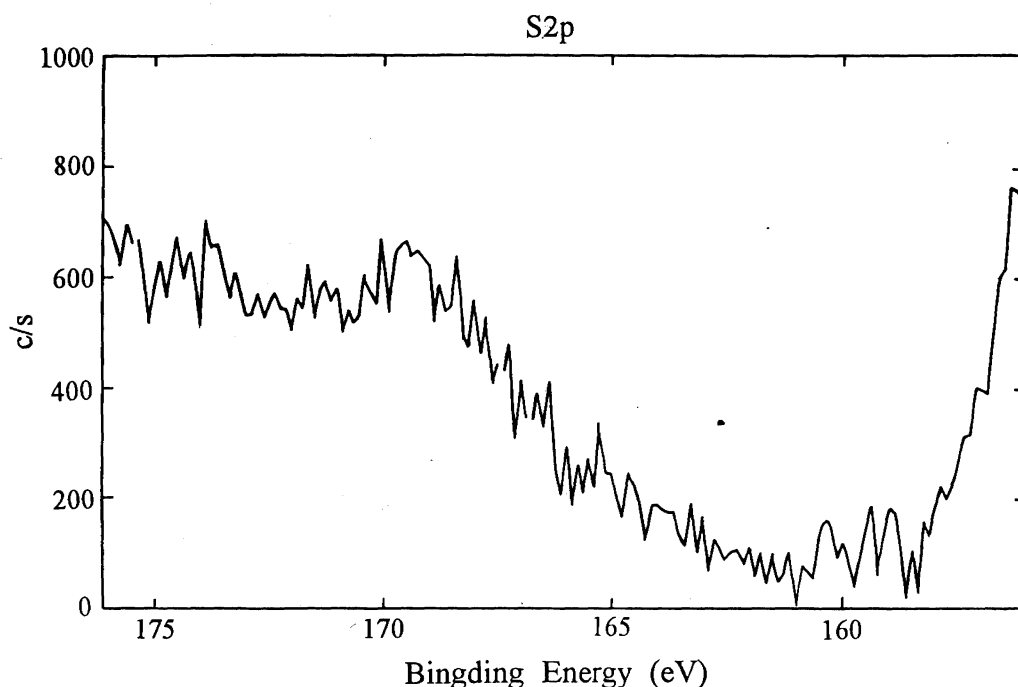


图 5-7 光照反应后粉尘表面 S 的高分辨能谱图（有微量的硫酸盐生成）

可以明显看到，图 5-7 中的谱图中已经出现了代表硫酸盐存在的包。为了能够更好表现出这种差别，我们把图 5-6 和 5-7 中的谱图放在了同一个图中，从而得到图 5-8。这种结果清楚地显示出天山粉尘具备光催化氧化  $\text{SO}_2$  的能力。

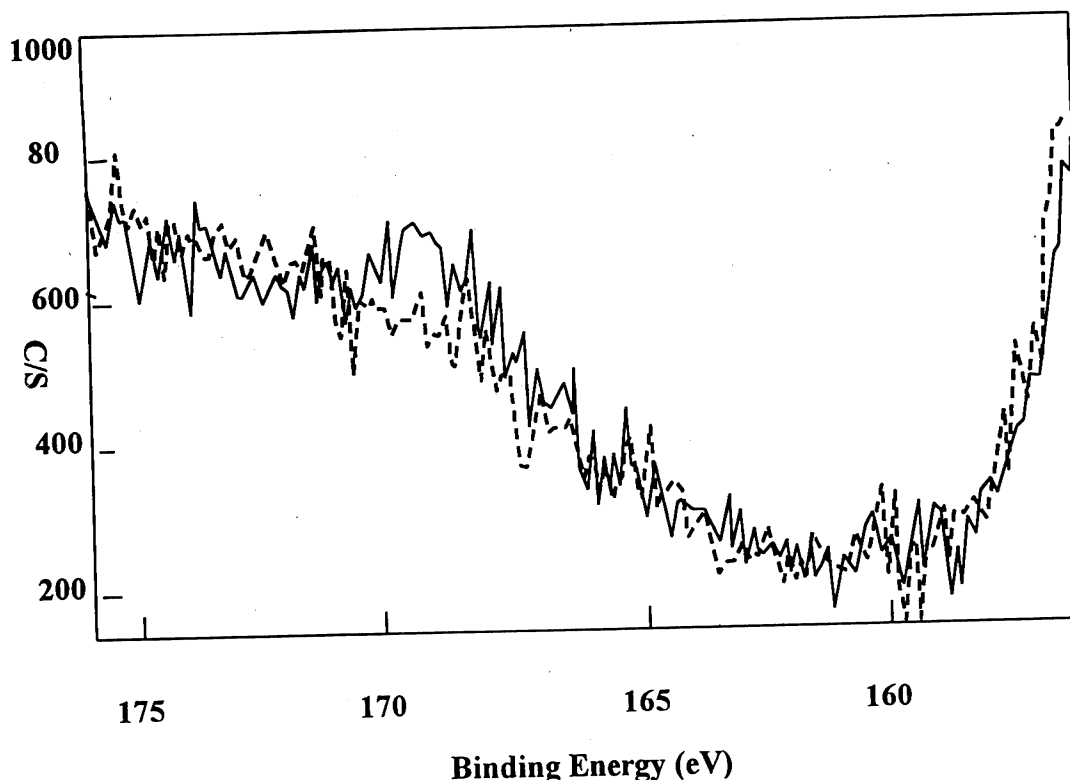


图 5-8 粉尘光照反应前后表面 S 化学状态对比图

(图中, 虚线、实线分别表示光照反应前、后)

尽管我们的实验条件与实际的大气情况有着巨大的差异, 不能反映大气粉尘光催化氧化  $\text{SO}_2$  的真实情况, 但是我们的实验结果至少已揭示出, 大气中  $\text{SO}_2$  氧化的又一种可能存在的反应机制——粉尘的光催化作用。事实上, 大气条件变化很大, 影响  $\text{SO}_2$  在大气中氧化的因素很多, 例如相对湿度, 各种参与反应的物质的浓度, 大气温度, 颗粒粒径分布, 区域天气条件 (云、雾过程) 等, 这些因素都会在不同程度上影响甚至决定  $\text{SO}_2$  的大气氧化方式, 而且在一定条件下, 各种氧化机制可以协同作用。因此, 可以说任何一种室内的模拟实验都只是在不同程度上揭示出某种大气化学反应的机制, 并不能完全解释大气反应的真实情况。

尽管从本论文第三章的论述中可以了解到, “硫酸盐普遍存在于大气粉

尘的表面”，但是就希峰粉尘表面检测到的硫酸盐和亚硫酸盐来说，笔者并不认为这些物质的存在是因粉尘吸附了大气中的硫酸盐颗粒（或者是在云雾过程中粉尘吸附了  $\text{SO}_2$  后，在粉尘表面的水膜中发生的氧化过程）而产生的。因为我们必须注意到，冰芯粉尘的获取过程毕竟不同于大气气溶胶中的不溶颗粒，冰芯粉尘在随雪样溶解的过程中，其表面的物质势必溶入液体中，笔者认为如果反应不是有粉尘表面的物质（如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等具有光催化作用的过渡金属）直接参与的话，其它反应机制生成的硫酸盐不会与粉尘表面有如此强的附着力，否则，表层的硫酸盐将很容易溶解进入液体，这是原因之一；另外，在希峰粉尘的表面上同时检测出了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ ，实际上， $\text{SO}_3^{2-}$  的存在也不可能是大气中的  $\text{SO}_2$  吸附在粉尘表面的结果，因为在大气中  $\text{SO}_3^{2-}$  并不稳定，应该很容易被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，这是原因之二；另一个重要的原因是希峰粉尘表面出现的负二价硫化物属于粉尘本身的原始组成部分，负二价硫化物才是  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  的真正的反应先体，对此，我们的实验结果所证明的大气粉尘光催化氧化  $\text{SO}_2$  的机制完全可以合理地给予解释：在大气粉尘的长距离传输过程中，粉尘表面不仅会吸附各种气体物质，而且关键是其表面的过渡金属氧化物（如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ）势必受太阳光紫外线的作用而引发  $\text{SO}_2$  的氧化，笔者认为  $\text{SO}_3^{2-}$  只是负二价硫化物的反应中间产物；另外，结合希峰粉尘（样品 1）中存在着高含量的 Pb，因此我们推测，这些反应是在粉尘的大气传输过程中发生的。以上分析说明，希峰粉尘蕴涵有长距离的传输过程的信息。

#### 4. 结论

综上所述，不仅仅是天山粉尘，大多数大气中的矿物质粉尘粉尘，只

要其表面存在具有光催化能力的过渡金属氧化物（如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ），大气中的  $\text{SO}_2$  就可以在其表面通过光催化反应机制转化为硫酸盐，尤其是在干旱区的上空，当粉尘表面未形成水膜时，这种反应机制应该具有优势。但是，客观地说，如果希望更深层次地了解大气环境条件的这种反应机制，还需要进一步深入地模拟在各种大气条件下的反应情况。

## 第六章 结论

冰芯中的不溶微粒是冰芯古气候环境研究的重要内容, 在本论文中, 笔者首先对过去冰芯微粒研究的主要内容和方法做了简要的总结, 笔者希望这部分内容能够为将来国内学者深入开展冰芯不溶微粒的研究产生帮助。本文的主要特点是把冰芯研究和大气气溶胶化学研究紧密联系起来, 并且通过对大气中矿物质粉尘与硫酸盐、硝酸盐气溶胶关系的研究, 我们发现, 冰雪中粉尘沉积前的大气物理和化学行为是冰芯中各种物质来源的重要途径之一, 大气粉尘可以携带大气中的各种物质进入冰川。

本论文的最重要的工作应该是, 首次把 XPS 引入到冰雪中矿物质粉尘的研究中来, 开创了冰雪中矿物质粉尘表面化学研究的新领域, 并且建立了一套从野外采样、室内粉尘样品制备、XPS 分析参数的设置、及至如何科学解释粉尘表面化学状态、揭示环境信息的系统方法。而且, 我们的研究方法揭示出大量的与粉尘有关的环境信息。我们相信, 随着这种方法的不断发展, 必将在一定程度上推动冰芯研究的不断深入。

本论文的另外一项重要内容是, 初次证明大气粉尘具有光催化氧化  $\text{SO}_2$  的能力, 从而揭示出大气粉尘参与  $\text{SO}_2$  转化的又一种可能机制。

### 参考文献

1. Oeschger H.和 C. C. Lanway 主编, 姚檀栋等译. 冰川和冰盖中的环境记录. 甘肃科学技术出版社, 1993, 2-3
2. 黄茂桓, 1982a. 希夏邦玛峰北坡某些冰川与河冰的结构特征. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P67~73
3. 黄茂桓, 1982b. 希夏邦玛峰北坡的冰川温度状况. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P60~66
4. 姜兆春和汪安璞, 1982. 北京大气悬浮颗粒物中硫的化学状态. 环境化学, 1 (4), 292~296
5. 李璞, 1982. 希夏邦玛峰地区岩石年龄. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P257~277
6. 李忠勤. 青藏高原冰川中的气溶胶记录研究. 中国科学院兰州冰川冻土研究所博士研究生毕业论文, 1994. P. 72
7. 李忠勤, 姚檀栋, 皇翠兰等, 1996. 古里雅冰帽中的化学物质沉积特征和现代大气环境记录. 见: 高亚洲浅冰芯与气候环境变化研究, 姚檀栋等著, 308~318
8. 刘纯平. 祁连山敦德冰芯微粒与气候环境变化研究. 中国科学院兰州冰川冻土研究所硕士研究生学位论文, 1998, P. 3
9. 刘纯平和姚檀栋, 1999. 现代冰川中的微粒研究与气候环境变化. 地球科学进展, 1999, (5), 513~517
10. 施雅风和季子修, 1982. 希夏邦玛峰地区现代冰川的分布和形态类型. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P.24~39
11. 谢树成和姚檀栋. 冰芯中的不溶微粒及其气候和环境意义. 冰川冻土, 1997, 19 (4): 373~377
12. 谢自楚, 1982. 希夏邦玛峰北坡的积雪与成冰作用. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P.45~58
13. 谢自楚和钱增进, 1982. 希夏邦玛峰地区的冰川发育条件. 见: 希夏邦玛峰地区科学考察报告. 北京: 科学出版社. P.40~44

14. 姚檀栋和王宁练. 冰芯研究的过去、现在和未来. 科学通报, 1997, 42 (3): 225~230
15. 姚檀栋等, 1995. 高亚洲浅冰芯气候环境变化论文集
16. Alley R. B., Finkel R. C., Nishiizumi K., Anandakrishnan S., Shuman C. A., Mershon G. R., Zielinski G. A., and Mayewski P. A., 1995. Changes in continental and sea-salt atmospheric loadings in central Greenland during the most recent deglaciation: Model-based estimates. *Journal of Glaciology*, 41, 503~514
17. Andreae M. O., R. J. Charlson, F. Bruynscels, H. Storms, R. Van Grieken, and W. Maenhout, 1986. Internal mixture of seasalt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols. *Science*, 232, 1620~1623
18. Asahara Y., T. Tanaka, H. Kamioka, and A. Nishimura, 1995. Asian continental nature of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in north central Pacific sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 133, 105~116
19. Barrie L. A., and J. M. Hales, 1984. The spatial distribution of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980. *Tellus* 36B, 333~355
20. Basile I., F. E. Grousset, M. Revel, P. E. Biscaye, J. R. Petit, and N. I. Barkov, 1997. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok, Dome C) during stages 2, 4 and 6, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 146, 573~589
21. Bender M., T. Sowers, M.-L. Dicson, J. Orchard, P. Grootes, P. A. Mayewski, and D. A. Meese, 1994. Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years, *Nature*, 372, 663~666
22. Bergin M. H., J. L. Jaffrezo, C. I. Davidson, J. E. Dibb, S. N. Pandis, R. E. Hillamo, W. Maenhaut, H. D. Kuhns, and T. Makela, 1995. The contributions of snow, fog, and dry deposition to the summer flux of anions and cations at Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.* 100, 16275~16288
23. Biscaye, P. E., 1965. Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by x-ray diffraction, *Am. Mineral.*, 49, 1281~1289
24. Biscaye P. E., 1972. Strontium isotope composition and sediment transport in

the Rio de la Plata estuary, in *Environmental Framework of Coastal Plain Estuaries*, edited by V. W. Helson, *Mem. Geol. Soc. Am.*, 133, 349~357

25. Biscaye P. E. and E. J. Dasch, 1971. The rubidium, strontium, strongium-isotope system in deep-sea sediments; Argentina Basin, *J. Geophys. Res.*, 76, 5087~5096
26. Biscaye P. E., R. Chesselet, and J. M. Prospero, 1974. Rb-Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope system as an index of provenance of continental dusts in the open Atlantic Ocean, *J. Réch. Atmos.*, 8, 819~829
27. Boutron C., 1980. Respective influence of global pollution and volcanic eruptions on the past variations of the trace metals content of Antarctic snows. *J. Geophys. Res.*, 85, 7426~7432
28. Boutron C. F. and C. C. Patterson, 1986. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, 323, 222~225
29. Brandt Ch., 1994. Kinetic and mechanistic studies of the iron(III) catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides, Ph. D. Thesis, University of Witten/Herdecke, Germany,
30. Charlson R.J., S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley-JR, J. E. Hansen, and D. J. Hofmann, 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423~430
31. Christian B., and R. Eidik, 1995. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides: Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.*, 95, 119~190
32. Chun K. C. and J. E. Quon, 1973. Capacity of ferric oxide particles to oxidize sulfur dioxide in air. *Environmental Science and Technology*, 7(6), 532~538
33. Corn M. and R. T. Cheng, 1972. Interaction of sulfur dioxide with insoluble suspended particulate matter. 66<sup>th</sup> annual meeting, Air Pollution Control Ass., Paper No. 72~126, Miami Beach, Fla.
34. d'Almeida G. A., 1987. On the variability of desert aerosol radiative characteristics. *J. Geophys. Res.*, 92, 3017~3026

35. Dasch, E. J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments and sedimentary rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1521~1552
36. Dasch J. M., and Cadle S. H., 1990. The removal of nitrate acid to atmospheric particles during wintertime field study. *Atmos. Environ.*, 24A, 2557~2562
37. Davidson C. I., Santhanam S., Formann R. C., and Olson M. P., 1985. Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet, *Atmospheric Environment*, 19, 2065~2081
38. De Angelis M., J. P. Steffensen, M. Legrand, H. Clausen, and C. Hammer, 1997. Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland ice during the last climatic cycle: Comparison with east Antarctic records. *J Geophys. Res.*, 102( C12), 26,681~26,698
39. Deer F. R. S., R. A. Howie, and J. Zussman, 1993. An introduction to the rock-forming minerals, 696 pp. Longman, White Plains, N. Y.
40. Dentener F. J., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Leliebeld, and P. J. Crutzen, 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J. Geo. Res.*, 101(D17), 22869~22889
41. Dibb J. E., et al, 1998. Air-snow exchange of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>y</sub> at Summit Greenland. *J. Geophys. Res.*, 103(D5), 5649~5659
42. Epstein B., 1947. The mathematical description of certain breakage mechanisms leading to the logarithmic-normal distribution. *J. Franklin Inst.* 244, 471~477
43. Faust B. C., M. R. Hoffmann, and D. W. Bahnemann, 1989. Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem.*, 93, 6371~6381
44. Fung C. S., P. K. Misra, R. Bloxam, S. Wong, *Atmospheric Environment*, 1991, 25A, 411
45. Gaudichet A., J. R. Petit, R. Lefevre, and C. Lorius, 1986. An investigation by analytical transmission electron microscopy of individual insoluble microparticles from Antarctic (Dome C) ice samples, *Tellus, Ser. B*, 38,

46. Gaudichet A., M. De Angelis, R. Lefevre, J. R. Petit, Y. S. Korotkevitch, and V. N. Perrov, 1988. Mineralogy of insoluble particles in the Vostok Antarctic ice core over the last climatic cycle (150 kyr), *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1471~1474
47. Giorgii F., 1988. Dry deposition velocities of velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterization to a general circulation model. *Tellus*, 40B, 23~41.
48. Glikson M., S. Rutherford, R. W. Simpson, C. A. Mitchell, and A. Yago, 1995. Microscopic and submicron components of atmospheric during hing asthma periods in Brisbane, Queensland, Australia. *Atmos. Environ.*, 29(4), 549~562
49. Graedel T. E., C. Weschler, 1981. *J. Rev. Geophys. Space. Phys.*, 19, 505
50. Griffin J. J., H. Windom, and E. Goldberg, 1968. The distribution of clay minerals in the world ocean, *Deep Sea Res.*, 15, 433~459
51. Grousset, F. E., P. E. Biscaye, A. Zindler, J. Prospero, and R. Chester, 1988. Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 87, 367~378
52. Hayami H., and G. R. Carmichael, 1998. Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju Island, South Korea. *Atmos. Environ.*, 32 (8), 1427~1434
53. Ho W., G. M. Hidy, R. M. Govan, 1974. Microwave measurements of the liquid water content of atmospheric aerosols. *J. Appl. Meteorol.* 13, 871~897
54. Hseung Y. and M. L. Jackson, 1952. Mineral composition of the clay fraction of some main soil groups of China. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 16, 97~110
55. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change: The Science of Climate Change, Contribution of Working Group 1 to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. R. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York, 1995.
56. Iwasaka Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono, 1988. Transport of Asian dust

- (Kosa) particles: importance of weak Kosa events on the geochemical cycle of soil particles. *Tellus* 40B, 494~503
57. Jaenicke R., 1985. Aerosol physics and chemistry. In *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology V, 4b*(Edited by Fischer G.), pp.391~457. Springer, Berlin.
  58. Janas P., R. Charlson, and H. Rodhe, 1995. Aerosols in Climate Change 1994, edited by Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York.
  59. Johansson S. A. E. and J. L. Campbell, 1988. *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley, New York
  60. Junge C.E., 1963. Air chemistry and radioactivity. Academic Press, New York.
  61. Junge C. E., R. T. Werby, 1958. The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States. *J. Meteor.* 15, 417~425
  62. Kerminen V. M., R. E. Hillamo, and T. Makela, J. L. Jaffrezo, and W. Maenhaut, 1998. The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation to atmospheric processes. *J. Geophys. Res.*, 103, D5, 5661~5670.
  63. Kiehl J., and B. Bridgled, 1993. The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, 260, 311~314
  64. Kyong C. Chun, and James E. Quon, 1973. Capacity of ferric oxide particles to oxidize sulfur dioxide in air. *Environmental Science and Technology*, 7(6), 532~538
  65. Laird S. K., D. A. Buttry, and R. A. Sommerfell, 1999. Nitric acid adsorption on ice: surface diffusion. *Geophys. Res. Lett.*, 26(6), 699~701
  66. Li X., H. Maring, D. Savoie, K. Voss, and J. M. Propero, 1996. Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North-Atlantic trade winds, *Nature*, 380, 416~419
  67. Luria M., and H. Sievering, 1991. Heterogeneous and homogeneous oxidation

- of SO<sub>2</sub> in the remote marine atmosphere. *Atmos. Environ.*, 25, 1489~1496
68. Maggi V., 1997. Mineralogy of atmospheric microparticles deposited along the Greenland Ice Core Project ice core. *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26725~26734
69. Mamane Y. and K. E. Noll, 1985. Characterization of large particles at a rural site in the eastern United States: mass distribution and individual particle analysis. *Atmospheric Environment* 19, 611~622
70. Mamane Y., T. G. Dzubay, and R. Ward, 1992. Sulfur enrichment of atmospheric minerals and spores. *Atmospheric Environment*, 26(A), 1113~1120
71. Matsumoto Y., H. Nagai, and E. Sato, 1982. Photocatalytic oxidation of sulfur on titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 86, 4664~4666
72. Mayewski P. A., L. D. Meeker, S. Whitlow, M. S. Twickler, M. C. Morrison, P. M. Grootes, G. C. Bond, R. B. Alley, D. A. Mese, and T. Gow, 1994. Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic region during the last 41,000 years, *Science*, 263, 1747~1751
73. Mayewski P. A., L. D. Meeker, M. S. Twickler, S. Whitlow, Q. Yang, and M. Prentice, 1997. Major features and forcing of high-latitude northern hemisphere atmospheric circulation using a 110,000-year-long glaciochemical series, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 7426~7432
74. Mosley-Thompson E., 1979. 911-years of microparticle deposition at the South Pole: a climatic interpretation. Dissertation, The Ohio State University, Columbus, Ohio, 148pp.
75. Mudroch A., A. J. Zeman, and R. Sandilans, 1977. Identification of mineral particles in fine grained lacustrine sediments with transmission electron microscope and X-ray energy dispersive spectroscopy, *J. Sediment. Petrol.*, 47, 244~250
76. Munger J. W., and S. J. Eisenreich, 1982. Continental-scale variations in precipitation chemistry. *Environ. Sci Technol.* 17, 32a-42a
77. Murozumi M., T. J. Chow, and C. C. Patterson, 1969. Chemical

- concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and seasalts, Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim Acta*, 33, 1247~1294
78. Nakai S., A. N. Halliday, and D. K. Rea, 1993. Provenance of dust in the Pacific Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 119, 143~157
  79. Ng A., and C. C. Patterson, 1981. Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim Acta*, 45, 2109~2122
  80. Nishikawa M., and S. Kanamori, 1991. chemical composition of Kosa aerosol (yellow sand dust) collected in Japan, *Anal. Sci.*, 7, 1127~1130
  81. Nishikawa M., S. Kanamori, N. Kanomori, and T. Mizoguchi, 1991. Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, *Sci. Total Environ.*, 107, 13~27
  82. Nishikawa M., S. Kanamori, M. Kanamori and T. Mizoguchi, 1991. Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material. *The Science of the Total Environment*, 107, 13~27
  83. Noll K. E. and Khalili E., 1988. Dry deposition of sulfate associated with pollen. *Atmospheric Environment* 22, 601~604
  84. O'Neill P., 1985. Sulfur in environmental chemistry. UK:George Allen and Unwin Ltd. 231
  85. Pakanen T. A., V. M. Kerminen, R. E. Hillamo, M. Makinen, T. Makela, and A. Virkkula, 1996. Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles – implications from a field study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189~205
  86. Palais J. M., S. Kirchner, and R. J. Delmas, 1990. Identification of some global volcanic horizons by major element analysis of fine ash in Antarctic ice, *Ann. Glaciol.*, 14, 216~220
  87. Parungo F., Y. Kim, C-J Zhu, J. Harris, R. Schnell, X-S Li, D-Z Yang, M-Y Zhou, Z. Chen, and K. Parks. Asian dust storms and their effects on radiation and climate, *STC Rep. 2906*, Natl. Oceanic and Atmos. Admin. Air Resour. Lab, Silver Spring, Md., 1995.

88. Parungo F., Y. Kim, C. J. Zhu, J. Harris, R. Schnell, X. S. Li, D. Z. Yang, M. Y. Zhou, Z. Chen, and K. Park. Asian dust storms and their effects on radiation and climate, STC Rep. 2906, Natl. Oceanic and Atmos. Admin. Air Resour. Lab, Silver Spring, Md., 1995.
89. Parungo F., C. Nagamoto, G. Herbert, J. Harris, R. Schnell, P. Sheridan, and N. Zhang, 1993. Individual particle analyses of arctic aerosol samples collected during AGASP-III. *Atmos. Environ.*, 27A, 2825~2837
90. Paterson E. M. and D. A. Gillette, 1977. Commonalities in measured size distributions for aerosols having a soil-derived component. *J. Geophys. Res.*, 82, 2074~2082
91. Penkett S. A., B. M. R. Jones, K. A. Brice, A. E. J. Eggleton, 1979. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment* , 13(1), 139~148
92. Petit J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, et al., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399, 429~436
93. Petit J. R., M. Briat and A. Royer, 1981. Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, 293, 391~394
94. Prospero J. M., 1979. Mineral and sea salt aerosol concentrations invarious ocean regions, *J. Geophys. Res.*, 84, 725~731
95. Prospero J. T., and R. T. Nees, 1986. Impact of the North African drought and El Niño on mineral dust in the Barbados trade wind. *Nature*, 320, 735~738
96. Prospero J. M., R. J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, A. C. Delany, J. Moyers, W. Zoller, K. Rahn, 1983. The atmospheric aerosol system: an overview. *Reviews of geophysics and space physics*, 21, 1607~1629
97. Pye K. Aeolian dust and dust deposits. Academic Press, London, 1987.
98. Rognon P., G. Coude-Gaussen, G. Bergametti, and L. Gones, 1989. Relationships between the characteristics of soil, the wind energy and dust near the ground, in the western sandsea (NW Sahara). In: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric*

Transport (Ed. By M. Leinen and M. Sarnthein), 167~184. Kluwer Academic Publishers, Boston.

99. Royer A., M. De Angelis, and J. R. Petit, 1983. A 30000 year record of physical and optical properties of microparticles from an East Antarctic ice core and implications for paleoclimate reconstruction models, *Clim. Change*, 5, 381~412
100. Savoie D. L., J. M. Prospero, and R. T. Nees, 1997. Nitrate, non-sea-salt sulfate, and mineral aerosol over the northwestern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 92(D1), 933~942
101. Schutz L., 1979. Sahara dust transport over the north atlantic ocean model calculations and measurements in saharan dust: Mobilisation, Transport. Edited by C. Morales, pp. 267~277, John Wiley, New York.
102. Seigneur C. and P. Saxena, 1984. A study of atmospheric acid formation in different environments. *Atmos. Environ.*, 18(10), 2109~2124
103. Sheehy D. A., 1992. Perspective on desertification of grazingland ecosystems in North China. *Ambio*, 21, 303~307
104. Shrestha A. B., C. P. Wake and J. E. Dibb, 1997. Chemical composition of aerosol and snow in the high Himalayas during the summer monsoon season. *Atmos. Environ.* 31(17), 2815~2826
105. Silva P. J., R. A. Carlin, K. A. Prather, 2000. Single particle analysis of suspended soil dust from southern california. *Atmos. Environ.*, 34, 1811~1820
106. Singer A., 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments: a review. *Earth Sci. Rev.*, 21, 251~293
107. Sowers T., and M. Bender, 1995. Climate records covering the last deglaciation, *Science*, 269, 210~214
108. Steffensen J. P., 1985. Microparticles in snow from the Greenland ice sheet. *Tellus*, 37B, 286~295
109. Steffensen J. P., 1997. The size distribution of microparticles from selected segments of the Greenland Ice Core Project ice core representing different

- climatic periods. *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26755~26763
110. Sugimae A., 1984. Elemental constituents of atmospheric particulates and parpatical density. *Nature*, 307, 145~147
  111. Tanaka S., M. Tajima, and Y. Hashimoto, 1986. X-ray fluorescence analysis for major and trace elements in soils of Takla Makan Desert and Japan. (in Japanese). *X-ray Chem. Anal. Jpn* 17, 253~264
  112. Tegen I., and I. Fung, 1994. Modeling of mineral dust in the atmosphere: source, transport and optical thickness, *J. Geophys. Res.*, 99, 22,897~22914
  113. Tegen I., and I. Fung, 1995. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification, *J. Geophys. Res.*, 100, 18,707~18726
  114. Tegen I., A. A. Lacis, and I. Fung, 1996. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature*, 380, 419~422
  115. Thompson L. G., 1977. Variations in microparticle concentration, size distribution and elemental composition found in Camp Century, Greenland, and Byrd station: Antarctica, deep cores, in Isotopes and impurities in snow and ice: Grenoble, France. *International Association of Hydrological Sciences*. 351~364
  116. Thompson L. G., Hamilton W. L., and Bull C., 1975. Climatological implications of microparticle concentrations in the ice core from "Byrd" Station, Western Antarctica. *Journal of Glaciology*, 14, 433~444
  117. Thompson L., E. Mosley-Thompson, M. E. Davis, J. R. Bolzan, T. Yao, N. Gundestrup, X. Wu, L. Klein, Z. Xie, 1989. Holocene-Late Pleistocene Climatic Ice Core Records from Qinghai-Tibetan Plateau. *Science*, 246, 474~477
  118. Thompson L. G., E. Mosley-Thompson, M. E. Davis, J. E. Bolzan, J. Dai, T. Yao, N. Gundestrup, X. Wu, L. Klein, Z. Xie, 1989. Holocene-late pleistocene climtic ice core records from Qinghai-Tibetan Plateau. *Science*, 246, 474~477
  119. Thompson L. G., T. Yao, M. E. Davis, K. A. Henderson, E. Mosley-Thompson, P.-N. Lin, J. Beer, H. A. Synal, J. Cole-Dai, J. F. Bolzan, 1997.

Tropical climate instability: the Last Glacial Cycle from a Qinghai-Tibetan ice core. *Science*, 276, 1821~1825

120. Wagenbach D. and K. Geiss, 1989. The mineral record in a high altitude alpine glacier (Colle Gnifetti, Swiss Alps.). In: *Plaeoclimatology and paleometerology: modern and past patterns of global atmospheric transport* (ed. M. Leinen and M. Sarnthein). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 543~564
121. Wagon P., R. J. Delmas and M. Legrand, 1999. Loss of volatile acid species from upper firn layer at Vostok, Antarctic. *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3423~3432
122. Wall S. M., W. John, J. L. Ondo, 1988. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.*, 22, 1649~1656
123. Weaver C., and L. D. Pollard, 1973. The chemistry of clay minerals, 254pp., Elsevier Sci., New York
124. White W. M., B. Dupré, and P. Vidal, 1986. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge-Demerara plain region, Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67, 167~185
125. Wolff G. T., 1984. On the nature of nitrate in coarse continental aerosols. *Atmos. Environ.*, 18 (5), 977~981
126. Yang Q., P. A. Mayewski, and S. Whitlow, 1995. Global perspective of nitrate flux in ice core. *J. Geophys. Res.*, 100, 5113~5121
127. Zielinski G. A. and G. R. Mershon, 1997. Paleoenviromental implications of the insoluble microparticle record in the GISP2 (Greenland ) ice core during the rapidly changing climate of the Pleistocene-Holocene transition, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 109, 547~559
128. Zdanowicz C. M., G. A. Zielinski and C. P. Wake, 1998. Charateristics of modern atmospheric dust deposition in snow on the Penny Ice Cap, Baffin Island, Arctic Canada. *Tellus*, 50B, 506~520
129. Zhang D. and Y. Iwasaka, 1999. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-

storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996. *Atmos. Environ.*, 33, 3213~3223

130. Zhang Y., Y. Sunwoo, V. Kotamarthi, and G. R. Carmichael, 1994. Photochemical oxidant processes in the presence of dust: an evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation. *American Meteorological Society* 33, 813~824
131. Zienlinski G. A., M. S. Germani, S. Larsen, M. G. L. Baillie, S. Whitlow, M. S. Twickler, and K. Talor, 1995. Evidence of the Eldgjá (Iceland) eruption in the GISP2 Greenland ice core: Relationship to eruption processes and climatic conditions in the tenth century, *Holocene*, 5, 129~140

# Peak search

| Sample  |        | 3               | File     | liu.0078  | Comment |         |        |       |         |           |      |
|---------|--------|-----------------|----------|-----------|---------|---------|--------|-------|---------|-----------|------|
| Date    |        | 09-Apr-99 03:51 | Operator | umax      |         |         |        |       |         |           |      |
| Peak No | 2theta | FWHM            | d-value  | Intensity | I/Io    | Peak No | 2theta | FWHM  | d-value | Intensity | I/Io |
| 1       | 6.220  | xxxxx           | 14.1979  | 408       | 10      | 31      | 54.800 | xxxxx | 1.6738  | 226       | 6    |
| 2       | 8.780  | 0.235           | 10.0631  | 3932      | 100     | 32      | 59.920 | 0.165 | 1.5424  | 347       | 9    |
| 3       | 12.460 | 0.212           | 7.0981   | 424       | 11      |         |        |       |         |           |      |
| 4       | 13.860 | xxxxx           | 6.3841   | 240       | 6       |         |        |       |         |           |      |
| 5       | 17.740 | 0.188           | 4.9956   | 1064      | 27      |         |        |       |         |           |      |
| 6       | 18.760 | xxxxx           | 4.7262   | 154       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 7       | 20.820 | 0.165           | 4.2630   | 487       | 12      |         |        |       |         |           |      |
| 8       | 21.940 | xxxxx           | 4.0478   | 106       | 5       |         |        |       |         |           |      |
| 9       | 23.540 | 0.188           | 3.7762   | 477       | 12      |         |        |       |         |           |      |
| 10      | 25.140 | xxxxx           | 3.5394   | 291       | 7       |         |        |       |         |           |      |
| 11      | 25.560 | xxxxx           | 3.4822   | 275       | 7       |         |        |       |         |           |      |
| 12      | 26.540 | 0.188           | 3.3558   | 3096      | 99      |         |        |       |         |           |      |
| 13      | 26.760 | 0.165           | 3.3287   | 3476      | 88      |         |        |       |         |           |      |
| 14      | 27.460 | 0.188           | 3.2454   | 596       | 15      |         |        |       |         |           |      |
| 15      | 27.900 | 0.188           | 3.1952   | 996       | 25      |         |        |       |         |           |      |
| 16      | 29.440 | xxxxx           | 3.0315   | 166       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 17      | 29.820 | xxxxx           | 2.9937   | 164       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 18      | 30.420 | xxxxx           | 2.9360   | 234       | 6       |         |        |       |         |           |      |
| 19      | 31.320 | xxxxx           | 2.8537   | 170       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 20      | 35.600 | 0.165           | 2.5198   | 479       | 12      |         |        |       |         |           |      |
| 21      | 35.960 | 0.188           | 2.4954   | 438       | 11      |         |        |       |         |           |      |
| 22      | 36.500 | 0.165           | 2.4597   | 301       | 8       |         |        |       |         |           |      |
| 23      | 39.420 | xxxxx           | 2.2839   | 152       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 24      | 40.260 | xxxxx           | 2.2382   | 152       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 25      | 41.740 | xxxxx           | 2.1622   | 160       | 4       |         |        |       |         |           |      |
| 26      | 42.420 | xxxxx           | 2.1291   | 196       | 5       |         |        |       |         |           |      |
| 27      | 44.960 | 0.188           | 2.0145   | 446       | 11      |         |        |       |         |           |      |
| 28      | 45.380 | 0.165           | 1.9969   | 1679      | 43      |         |        |       |         |           |      |
| 29      | 45.800 | xxxxx           | 1.9795   | 214       | 5       |         |        |       |         |           |      |
| 30      | 50.120 | 0.165           | 1.8186   | 434       | 11      |         |        |       |         |           |      |

云白  
石英  
长石  
绿帘角闪  
透闪石

样品 1

云白  
石英  
长石  
绿帘角闪  
透闪石

样品 1

## Peak Seedling

```
Sample      : 2      File      : lu.0877
Date       : 09-Apr-99 03:44 Operator : umax
```

### Comment

| Peak No. | 2Theta | FWHM  | d-value | Intensity | I/Io | Peak No. | 2Theta | FWHM  | d-value | Intensity | I/Io |
|----------|--------|-------|---------|-----------|------|----------|--------|-------|---------|-----------|------|
| 1        | 6.640  | xxxxx | 13.3008 | 247       | 12   | 31       | 60.000 | 0.188 | 1.5406  | 210       | 10   |
| 2        | 8.000  | 0.165 | 10.0403 | 1453      | 72   | 32       | 64.780 | xxxxx | 1.4380  | 148       | 7    |
| 3        | 12.460 | 0.141 | 7.0581  | 266       | 13   |          |        |       |         |           |      |
| 4        | 17.740 | 0.108 | 4.9956  | 395       | 20   |          |        |       |         |           |      |
| 5        | 20.040 | 0.165 | 4.2509  | 506       | 29   |          |        |       |         |           |      |
| 6        | 21.980 | xxxxx | 4.0405  | 133       | /    |          |        |       |         |           |      |
| 7        | 24.340 | xxxxx | 3.6539  | 186       | 9    |          |        |       |         |           |      |
| 8        | 25.100 | 0.188 | 3.5449  | 233       | 12   |          |        |       |         |           |      |
| 9        | 25.640 | 0.165 | 3.4715  | 242       | 12   |          |        |       |         |           |      |
| 10       | 26.560 | 0.188 | 3.3533  | 2008      | 100  |          |        |       |         |           |      |
| 11       | 26.700 | 0.141 | 3.3262  | 1749      | 07   |          |        |       |         |           |      |
| 12       | 27.500 | 0.212 | 3.2408  | 287       | 14   |          |        |       |         |           |      |
| 13       | 27.940 | 0.165 | 3.1907  | 642       | 32   |          |        |       |         |           |      |
| 14       | 29.440 | xxxxx | 3.0315  | 142       | 7    |          |        |       |         |           |      |
| 15       | 29.900 | xxxxx | 2.9859  | 184       | 9    |          |        |       |         |           |      |
| 16       | 30.920 | xxxxx | 2.8896  | 139       | 7    |          |        |       |         |           |      |
| 17       | 34.980 | 0.118 | 2.5630  | 205       | 10   |          |        |       |         |           |      |
| 18       | 35.620 | 0.188 | 2.5184  | 294       | 15   |          |        |       |         |           |      |
| 19       | 35.960 | 0.188 | 2.4954  | 216       | 11   |          |        |       |         |           |      |
| 20       | 36.620 | xxxxx | 2.4519  | 141       | 7    |          |        |       |         |           |      |
| 21       | 39.460 | xxxxx | 2.2817  | 153       | 8    |          |        |       |         |           |      |
| 22       | 40.220 | xxxxx | 2.2403  | 109       | 5    |          |        |       |         |           |      |
| 23       | 42.440 | 0.165 | 2.1281  | 256       | 13   |          |        |       |         |           |      |
| 24       | 42.800 | xxxxx | 2.1111  | 173       | 9    |          |        |       |         |           |      |
| 25       | 44.380 | xxxxx | 2.0395  | 170       | 8    |          |        |       |         |           |      |
| 26       | 44.960 | 0.212 | 2.0145  | 371       | 18   |          |        |       |         |           |      |
| 27       | 45.420 | 0.165 | 1.9952  | 1067      | 53   |          |        |       |         |           |      |
| 28       | 45.700 | xxxxx | 1.9836  | 179       | 9    |          |        |       |         |           |      |
| 29       | 50.160 | xxxxx | 1.8172  | 224       | 11   |          |        |       |         |           |      |
| 30       | 54.820 | xxxxx | 1.6732  | 156       | 8    |          |        |       |         |           |      |

数据仅供参考  
不作为法律依据

样品 2

样品 2

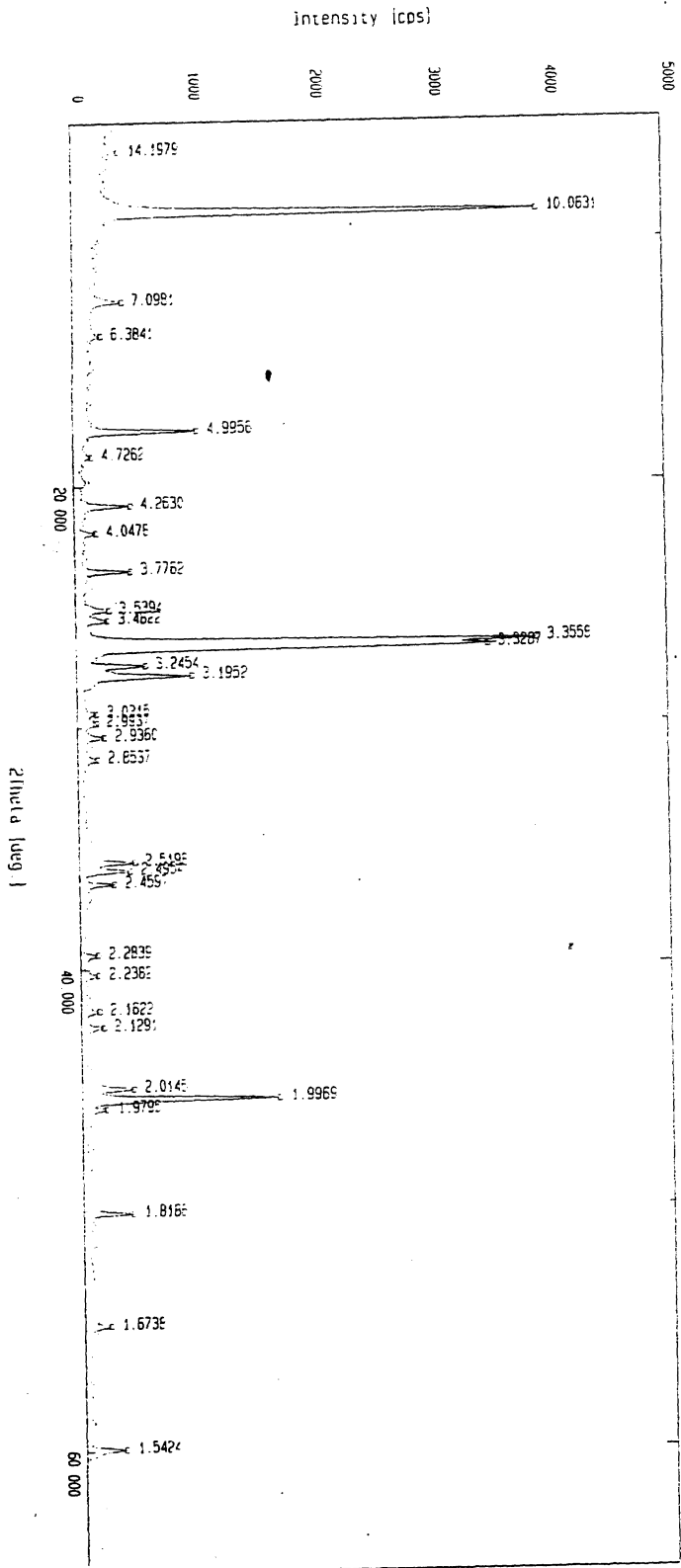
| Sample          |        | File     |         | Comment   |      |
|-----------------|--------|----------|---------|-----------|------|
| Date            |        | Operator |         | dmax      |      |
| 09-Apr-99 03:37 |        | liu.0076 |         |           |      |
| Peak No.        | 2Theta | FWHM     | d-value | Intensity | I/Io |
| 1               | 6.200  | xxxx     | 14.2437 | 382       | 10   |
| 2               | 8.800  | 0.188    | 10.0403 | 1775      | 47   |
| 3               | 12.440 | 0.141    | 7.1094  | 392       | 10   |
| 4               | 13.800 | xxxx     | 6.4117  | 330       | 9    |
| 5               | 17.720 | 0.141    | 5.0012  | 725       | 19   |
| 6               | 18.700 | xxxx     | 4.7412  | 195       | 5    |
| 7               | 20.840 | 0.141    | 4.2589  | 508       | 14   |
| 8               | 21.960 | xxxx     | 4.0442  | 169       | 5    |
| 9               | 23.120 | xxxx     | 3.8438  | 223       | 6    |
| 10              | 24.300 | xxxx     | 3.6598  | 186       | 5    |
| 11              | 25.100 | 0.141    | 3.5449  | 328       | 9    |
| 12              | 26.620 | 0.094    | 3.3459  | 3739      | 100  |
| 13              | 26.760 | 0.094    | 3.3287  | 3223      | 86   |
| 14              | 27.500 | 0.141    | 3.2408  | 725       | 19   |
| 15              | 27.800 | 0.141    | 3.2055  | 1572      | 42   |
| 16              | 27.960 | 0.118    | 3.1885  | 690       | 18   |
| 17              | 29.440 | 0.212    | 3.0315  | 2694      | 72   |
| 18              | 30.860 | 0.094    | 2.8951  | 320       | 9    |
| 19              | 35.600 | 0.141    | 2.5143  | 333       | 9    |
| 20              | 35.980 | 0.165    | 2.4940  | 643       | 17   |
| 21              | 36.520 | 0.165    | 2.4504  | 362       | 10   |
| 22              | 36.700 | 0.071    | 2.4467  | 285       | 8    |
| 23              | 39.460 | 0.235    | 2.2017  | 453       | 12   |
| 24              | 40.280 | xxxx     | 2.2371  | 223       | 6    |
| 25              | 42.460 | 0.141    | 2.1272  | 286       | 8    |
| 26              | 43.220 | 0.212    | 2.0915  | 430       | 12   |
| 27              | 44.960 | 0.141    | 2.0145  | 439       | 12   |
| 28              | 45.400 | 0.141    | 1.9960  | 1446      | 39   |
| 29              | 47.200 | xxxx     | 1.9240  | 240       | 6    |
| 30              | 47.500 | 0.141    | 1.9095  | 758       | 20   |

20  
 石  
 子  
 灰  
 砂  
 灰  
 灰  
 灰

样品 3

# Peak search

|          |                 |                    |   |      |                  |                 |         |
|----------|-----------------|--------------------|---|------|------------------|-----------------|---------|
| Sample   | 3               | Smoothing          | 1 | mode | Savitzky-Golay's | Points          | 13      |
| File     | 111.0078        | (B.G. elimination) | 1 |      |                  |                 |         |
| Comment  |                 | (Kα2 elimination)  | 1 |      |                  | Intensity ratio | 0.500   |
| Date     | 09-Apr-99 03:51 | (Peak search)      | 1 |      |                  | Typical width   | 0.16    |
| Operator | dmax            |                    |   |      |                  | Minimum height  | 214.322 |



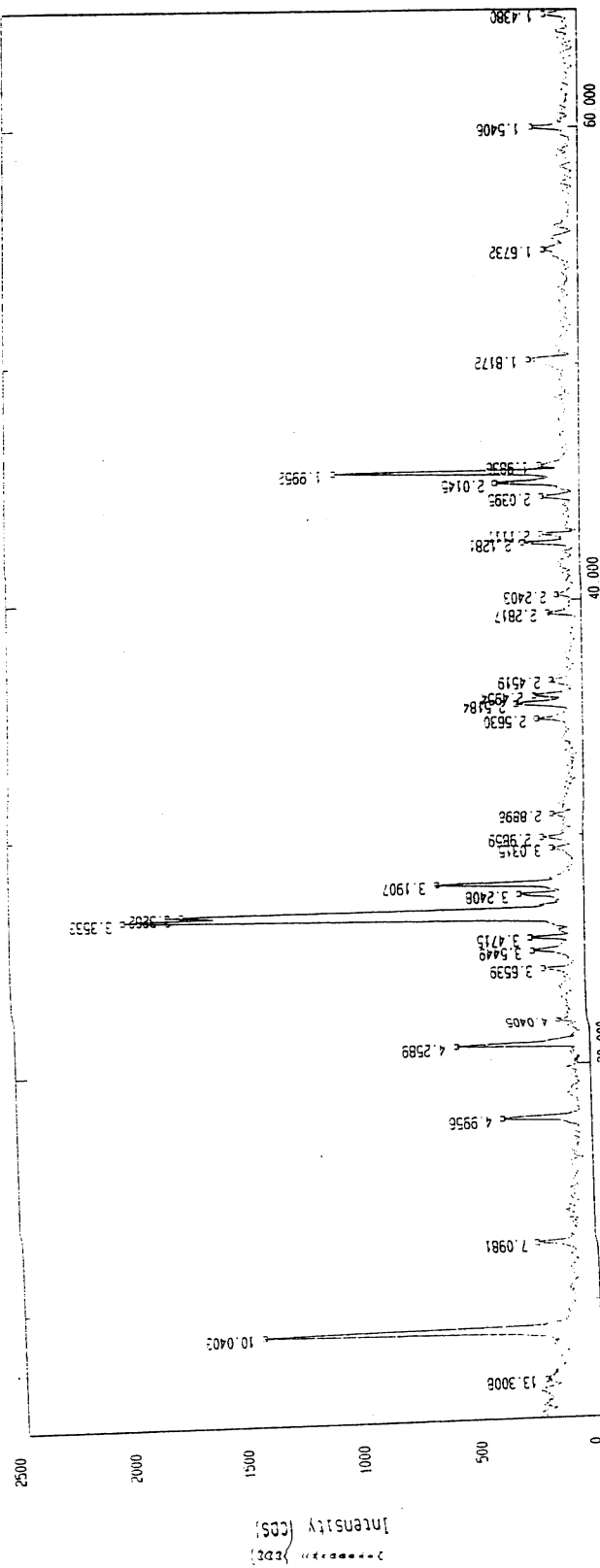
样品 1

# Peak search

Sample : 2  
 File : Liu 08/7  
 Comment :  
 Date : 09-Apr-99 03:44  
 Operator : dmax

mode : Savitzky-Golay's  
 Points : 13  
 Smoothing :  
 [8.6. elimination]  
 [Ka2 elimination]  
 [Peak search]

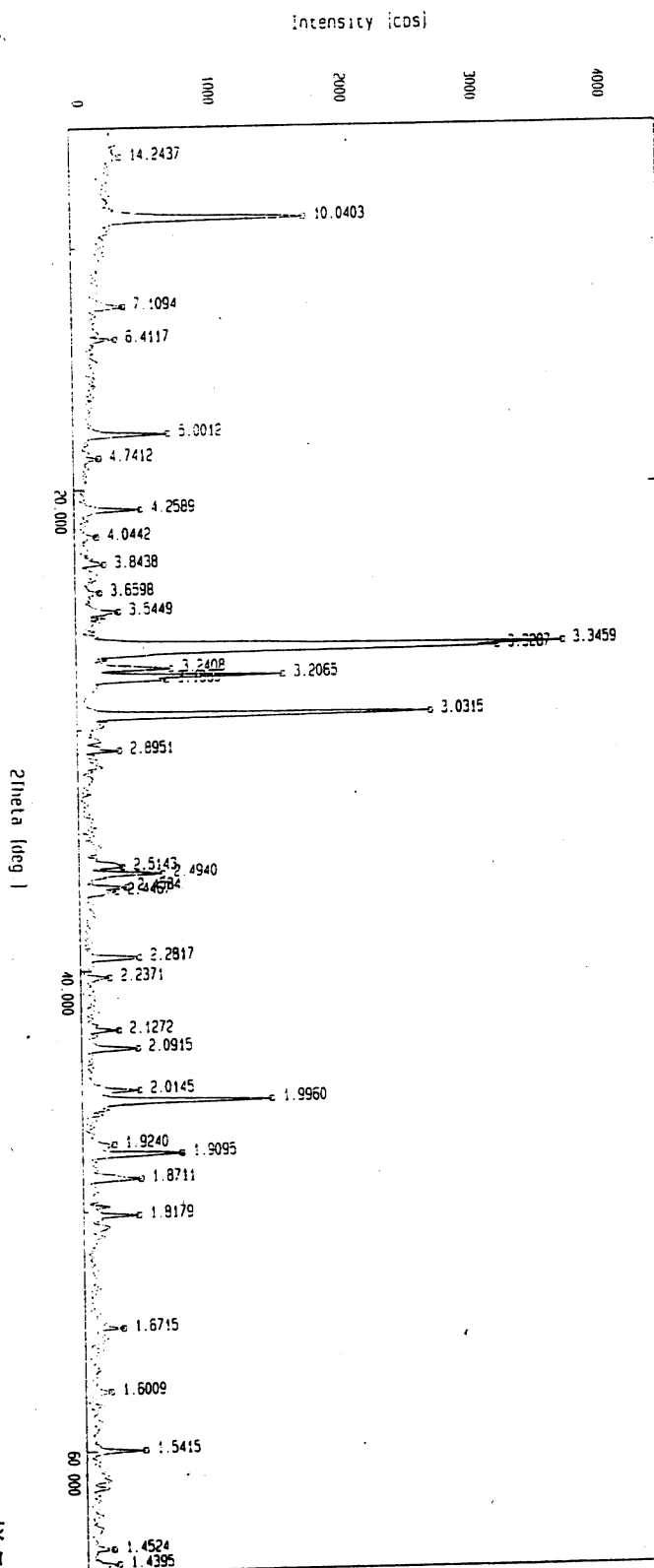
Intensity ratio : 0.500  
 Typical width : 0.14  
 Minimum height : 147.205



2theta (deg.)

样品 2

| Sample   | File            | Smoothing        | mode | Automatic Savitzky-Golay's | Points                   |
|----------|-----------------|------------------|------|----------------------------|--------------------------|
| 1        | lin 0876        | 10 G elimination | 1    |                            | 9                        |
| Comment  |                 | [Ka2 elimination | 1    |                            | Intensity ratio : 0.500  |
| Date     | 09-Apr-99 03:37 | [peak search     | 1    |                            | Typical width : 0.14     |
| Operator | dmax            |                  |      |                            | Minimum height : 217.910 |



## 附录 2

### 已发表文章

李忠勤, 吕功煊, 刘保中, 付宏祥, 1999. 冰芯粉尘微粒的 XPS-SEM/EDAX 研究——粉尘对冰芯  $\text{SO}_4^{2-}$  记录的影响. 科学通报, 44 (7), 772~775

Li Zhongqin, Lu Gongxuan, Liu Baozhong, Fu Hongxiang and Liu Yu, 1999. Ice core dust particulate by XPS-SEM/EDAX——Impact of dust particulate on  $\text{SO}_4^{2-}$  records in ice cores. Chinese Science Bulletin, 44(15), 1424~1427

### 联系地址

甘肃兰州东岗西路 260 号

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所天山站 (730000)

Tel. 0931-8271448

Email: liubaozhong@263.net