

# 石家庄大气降尘中矿物微观结构分析

刘创脱

(河北地质大学, 河北 石家庄 050031)

**摘要:**以石家庄城市为例,针对大气降尘中矿物微观结构的研究,基于扫描电子显微镜(SEM)及其图像处理技术,快速获取颗粒形态、粒度大小等微观结构信息。结果表明,从检测的样品形貌特征图像中,可以高效识别降尘中的微颗粒及其形态,获取黏土矿物微观结构和矿物颗粒成分信息,认为大气降尘样品中污染物可能源自交通、建筑、工业燃煤等。背散射图像和能谱分析系统的结合为污染物源解析提供了有利条件。

**关键词:**矿物颗粒;微观结构;扫描电子显微镜;大气降尘;石家庄

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)04-0065-04

## Micro-structure Analysis of Minerals in Atmospheric Dust in Shijiazhuang

LIU Chuang-tuo

(Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei 050031, China)

**Abstract:** Taking Shijiazhuang, for example, based on scanning electron microscope (SEM) and image processing technology, the microstructure of minerals in atmospheric dust was studied by rapid acquiring particle morphology, particle size, etc. The results show that particles and their forms could be effectively identified in sample morphology feature images, the clay mineral microstructure and the particle composition were obtained. It was considered that the pollutants in atmospheric dust might come from transportation, construction, industrial coal burning, etc. The combination of backscattering image and energy spectrum analysis system were benefit for source apportionment of the pollutants.

**Key words:** Mineral particles; Microstructure; Scanning electron microscope; Atmospheric dust; Shijiazhuang

石家庄是以燃煤发电为动力的城市,辖区内共有大小电厂 15 个,粉煤灰年排灰量达 186 万 t,目前总积存量在 1 100 万 t 左右。大量的粉煤灰堆积对城市大气环境、地下水和土壤均会产生污染,城市空气质量成为学者研究的热点。段玉森<sup>[1]</sup>对上海市交通路边空气污染特征的研究显示,城市交通空气污染水平总体高于环境站点,表现为冬季高于夏季,早晚高峰非常明显;梁娟珠等<sup>[2]</sup>分析了福州市大气污染空间分布特征,指出福州市污染高浓度区域主要分布在城区中心。研究降尘和其他沉淀物中矿物颗粒形态和定量化分析,有利于正确判断矿物属性和评价其来源,更好地为环境质量评价提供参考。

近年来,利用扫描电子显微镜(SEM)技术,结

合图像处理技术,实现了对土壤、大气降尘等黏土矿物成分分析和微观结构的研究。SEM 成为目前土体微观结构研究黏土矿物中最为常用的一种手段<sup>[3-4]</sup>,通过分析样品颗粒的孔隙微观结构,对其进行定量分析,进而探讨其来源等<sup>[5-9]</sup>。虽然关于不同功能区降尘中矿物颗粒微观结构的研究报道相对较少,但在当前环境评价和预防治理工程中会得到实际应用,以研究不同功能区对环境质量的影响指标。

收稿日期:2019-04-16;修订日期:2020-07-06

基金项目:中国地质调查局“河北省区域生态地球化学评价”基金资助项目(1212010511212)

作者简介:刘创脱(1988—),男,河北邯郸人,助理工程师,硕士,主要从事矿床学与矿床地球化学研究。

## 1 研究区域与采样分析

为能更具体地了解大气降尘颗粒物的矿物种类及其微形貌特征,在石家庄城市的居住—文教—工业—商业交通居住混合等不同环境空气质量的功能区进行大气降尘取样布设。将采集大气降尘用的集尘缸放置在附近无遮挡的屋顶上,固定好,避开烟囱、交通道路等有明显外界物质干扰的地方,在2007—2008年间接收降尘样品,历时1 a。

大气降尘样品收集可能有湿沉降和干沉降两种情况,即集尘缸中无水或有少许水未蒸发完,故集尘缸中有水的样品须放置在房屋中自然晾干或风干,待缸中沉淀物晾干后将其取出称重。其他污染源样品包括①交通尘,在主要交通路口和进入市区的高速路口收集;②土壤风沙尘,源自市区周边的裸露农田、干枯河道和城区内部的裸露地面等地<sup>[10]</sup>;③燃煤尘,在市区的工业锅炉、化肥厂、焦化厂和热电厂等处收集;④其他工业燃煤源处或其附近收集。

样品形貌特征测试在中国地质调查局天津地质调查中心实验测试中心进行。实验选用日本岛津公司 SS550 型电子显微镜,配备美国 Gaton 公司 MONOCL4 阴极发光仪,二次电子像分辨率最佳可达 3.5 nm,仪器的放大倍数为 20~200 000 倍连续可调。可观察二次电子像(SEI)、背散射电子像(BEI)等。结合日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针 Electron Probe Microanalyzer(EPMA)配置四道波谱仪(LiF/ADP、LiF/PET、RAP/LSA70、PbST/LSA200)和 EDAX 公司 Genesis 能谱仪,分析矿物岩石等材料微区形貌,具有分辨率高、景深大、图像清晰的特点,对于大气降尘中矿物颗粒形态、表面形态的观察分析等效果极佳。分析测试质量由测试单位严格按照技术要求和相关标准进行,满足规范要求。

## 2 结果与讨论

通过电子扫描电镜观察大气降尘和其他源颗粒物微形貌特征,见图 1(a)~(i),分别为降尘中矿物呈板状;降尘中矿物呈柱状;降尘中矿物呈层状;降尘中矿物各种形态;降尘中矿物呈圆球状;燃煤尘呈团渣形态;风沙尘矿物形态;交通尘矿物颗粒形态;其他不规则状降尘矿物颗粒形态。所采集的样品基本上能够代表大气中一定高度自由降落的降尘,反映了一定的区域性特征。降尘的矿物组

合特点及微形貌特征能够比较真实地反映石家庄市城市大气颗粒物污染状况。如图 1(e) 典型圆球体的 EDS 成分为 Fe 和 O,判断该物质为赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),自然成因赤铁矿不大可能具有如此规则的圆球状形态,可能是金属冶炼、水泥、陶瓷和耐火材料等涉及高温过程的工业活动产物<sup>[11]</sup>。

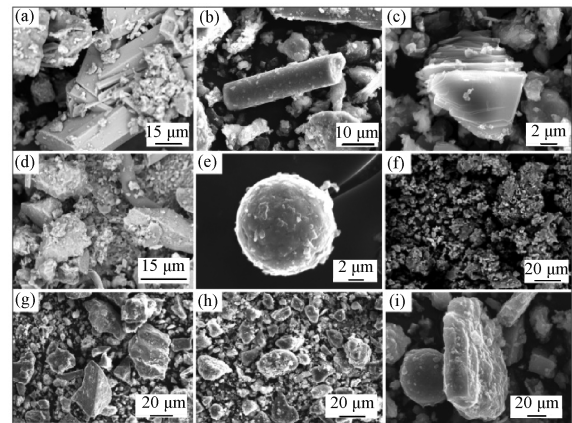


图1 大气降尘和其他源颗粒物微形貌特征

Fig. 1 Micro-morphology characteristics of atmospheric dust and other particles

将不同端元样品中的矿物做能谱分析,见图 2(a)~(f),显示样品中所含元素种类,结合样品特征分析(见表 1)判别矿物种属。

根据 BSE 和能谱图分析,结果显示,大气降尘颗粒物中的矿物组成成分有石英、石膏、长石类矿物、黏土矿物、方解石、赤铁矿等矿物,这与前人研究大气降尘沉淀物鉴定的结果基本一致<sup>[8]</sup>,微形貌特征观察可以标识颗粒的来源。

图 2(a) 主要成分为 C、O 和 Ca,结合图 1(g) 颗粒的晶体形态和 EPMA 检测结果,认为该颗粒为方解石。在扫描电镜下可观察到较多该类颗粒,特别在采自距建筑工地较近的样品中,该类颗粒所占比例更大,这与石家庄近年来大规模建设相关,对比作为标识物的方解石,将其来源确认为建筑尘。

图 2(b) 主要成分为 Si、Al、Ca, C 波峰较高,同时还有少量 Na、Mg 和 K 的峰,分析认为该颗粒为长石族矿物(硅酸盐类矿物的一种)。结合表 1 分析,该类颗粒物可为土壤风沙尘经大气输运进入城市大气中沉降而来。

图 2(c) 主要成分为 Si 和 O,是典型的石英。石英在空间分布上较为均匀,并且是高温下稳定的

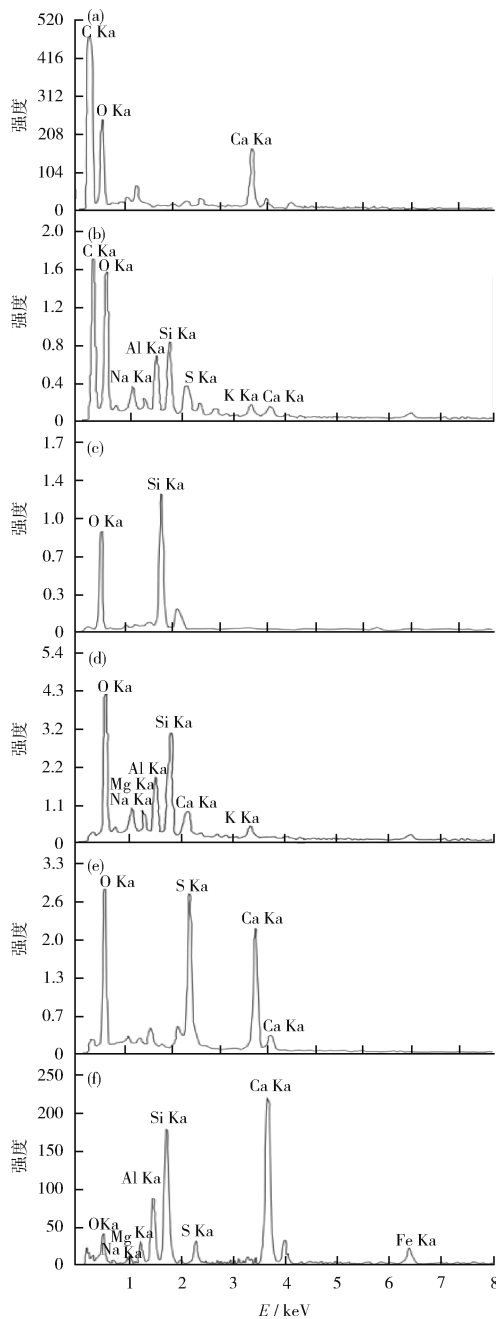


图 2 大气降尘成分分析能谱

Fig. 2 Energy spectrum of atmospheric dust composition analysis

表 1 样品特征分析

Table 1 Analysis of sample characteristics

形态特征	标识物	来源
球形、渣状或链状集合体	含碳类无定型非晶物质	燃煤、工业活动尘
表面不光滑、无棱角为主	石英、方解石、白云石	建筑尘
链状集合体	炭球物	交通尘
浑圆形态	石英、黏土矿物	土壤风沙尘
具次生长痕迹	石膏、碳酸盐	化学次生尘

矿物,石英和斜长石是高温下稳定的硅酸盐矿物,可以源于地面扬尘,也可以源自工业烟尘或粉尘<sup>[12]</sup>。对石家庄市工业使用的原料进行不完全统计分析,认为其原料的矿物组成中石英含量一般都很少,因而石英来源于地面扬尘的可能性较大。

图 2(d) 主要成分为 O、Si、Al、Ca 和 Mg 等,根据形态及其成分分析,认为该颗粒为黏土矿物。作为含水的硅酸盐矿物,其在高温下不稳定,故不可能存在于工业烟尘中,来源可能是地面扬尘,也可能是土壤风沙尘<sup>[12]</sup>。

图 2(e) 主要成分为 O、S 和 Ca,分析认为该颗粒为石膏。对于石膏在大气降尘中的出现,许多专家学者已有过大量研究,目前一致认为其主要是大气光化作用的次生产物,且与大气中硫的分布密切相关,在一定程度上起到了固硫作用。

图 2(f) 中电子扫描电镜对样品成分做了扫描成图,从图 1(f) 可以看出颗粒呈似团渣状、渣片状,呈团渣状集合体形态。能谱图显示其成分组成有 Al、Si、Fe、Ca 和 O,另外还含有少量的 S、K 和 Mg 等,是该颗粒来自工厂烟尘的标志,结合表 1 形态分析,属工业燃煤尘特征标识物。

### 3 大气降尘研究对城市环境的指示意义

随着城市建设和经济发展日新月异,生活水准的提高,城市大气环境质量问题备受关注。大气降尘对生态环境和人体的危害与其存在于大气中的时间和所含有害化学物质的量有直接的关系,故大气降尘粒度的时空分布规律也必然是关注的焦点之一。

大气降尘颗粒物形貌中粒状柱状单矿物、圆球状飘珠和不规则的矿物集合体分别代表了地面扬尘、汽车尾气、燃煤飞灰或建筑灰尘等污染来源<sup>[13]</sup>,表明石家庄城市受道路扬尘、密集的交通及附近地铁施工的影响。城市大规模的房地产开发建设使得降尘污染源主要受建筑扬尘和汽车尾气等人类活动的影响,同时也有部分污染来自土壤或岩石风化的尘埃等自然污染源。样品中出现的纳米级炭球,其结构状态处于无定型炭和石墨之间,为燃油高温燃烧残余炭烟尘,是燃油不完全燃烧高温碳化并且快速冷却的结果,其主要来源于交通车辆尾气排放<sup>[14]</sup>,其次可能由于长距离运移和风力条件作用,使其磨圆度极高。

城市降尘的粒度分布受城市风动力学条件和

物源(污染源)两个因素控制。城市降尘基本物源(污染源)为人为源物质,在此基础上风力带来的自然源物质叠加在人为源物质之上,由于风力增强伴随着细颗粒物的逸散,使降尘平均粒径增大的同时,粒度的分选性变差<sup>[15]</sup>。而近地表扬尘、交通尘、粉煤灰等污染介质在空气中聚合、运移、飘落,最后沉淀均可形成降尘。

在当下环境污染防治和预警预测的关键环节,利用扫描电子显微镜分析研究空气中污染颗粒物的组成,识别其形貌特征进而分析其来源的优越性尤其明显。以往的分析手段着重于精确分析扬尘等黏土矿物的成分和结构,对其形态特征及分布方式研究尚有难度,而降尘矿物在空气中的分布及存在状态对评价空气质量起到警示作用,使得这些物质的形态、分布及其变化的研究问题越来越严峻。大气降尘颗粒物是以微米为计量单位的质点,一般仅为几个微米<sup>[16]</sup>,用普通的光学显微镜很难区分其成分、形态及分布特征,利用电子显微镜和配备的能谱仪分析可以弥补这一不足,证实了电子显微学在环境质量评价中的应用技术方面有了质的提高。

#### 4 结语

利用 SEM 及能谱分析手段对石家庄城市降尘样品单个颗粒进行分析,可以清楚地观察到矿物颗粒的形态特征。EDX 分析能正确的给出矿物颗粒物的能谱<sup>[15]</sup>,确定矿物中某种元素的峰,从而通过微形貌特征和矿物类型实现污染源的判别。

(1) 大气降尘颗粒物微形貌呈块状、片状单矿物、残渣状集合体、圆球状飘珠、多层状物和浑圆形态物特征。

(2) 在大气降尘 EDX 检测分析的结果中,不同颗粒物化学成分不尽相同,其波峰显示的元素可判别颗粒物的化学组成,这是确定该物质大致种类的一个必需条件。结合 SEM 对颗粒物分析所得出的形貌特征,确定大气降尘中所含有的矿物主要为石膏、石英、长石类矿物,其次有黏土类矿物、炉渣类物质、方解石和赤铁矿等<sup>[17-18]</sup>。

(3) 石家庄城市降尘的主要来源有工业燃煤尘(粉煤灰),建筑尘,交通尘,土壤风沙尘及次生物。

大气降尘中矿物相来源、成分组成及其在三维时空的相互组合演变,对于石家庄城市空气质量、环境规划、大气质量控制及水体生态环境研究等具有一定意义。

#### [参考文献]

- [1] 段玉森. 上海市交通路边空气污染特征研究[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(1): 34-38.
- [2] 梁娟珠, 周俊佳. 福州市大气污染空间分布特征分析[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(2): 30-34.
- [3] 唐朝生, 施斌, 王宝军. 基于 SEM 土体微观结构研究中的影响因素分析[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(4): 560-565.
- [4] 魏家有, 高书存, 兰孝龙. 土微观结构的研究综述[J]. 林业科技情报, 2010, 42(3): 120-123.
- [5] PRAKONGKEP N, SUDDHIPRAKARN A, KHEORUEN-NROMNE I, et al. SEM image analysis for characterization of sand grains in Thai paddy soils[J]. Geoderma, 2010, 156(1-2): 20-31.
- [6] 汤强, 刘春, 顾颖凡, 等. 土体 SEM 图像微观结构的识别和统计方法[J]. 桂林理工大学学报, 2017(3): 152-157.
- [7] 韩辉, 钟宁宁, 焦淑静, 等. 泥页岩孔隙的扫描电子显微镜观察[J]. 电子显微学报, 2013, 32(4): 325-330.
- [8] 白章鹏, 皮义群, 王丽, 等. 二次雾霾气溶胶颗粒的扫描电子显微学分析[J]. 电子显微学报, 2017, 36(5): 52-56.
- [9] 陈智贤. 河北省城市大气降尘矿物学特征及环境意义研究[D]. 石家庄: 石家庄经济学院, 2011.
- [10] 冯兴丽, 马翠萍. 采用 CMB 模型对济宁市大气污染颗粒物的源解析及控制对策研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 249(8): 110-114.
- [11] 王永在, 姚德, 李功胜. 淄博市大气降尘矿物微形貌及其来源判别[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(5): 485-489.
- [12] 罗莹华, 戴塔根, 梁凯, 等. 韶关市大气降尘矿物成分和形貌特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(2): 162-164.
- [13] 秦霏, 刘迎新, 鲁安怀, 等. 北京市中关村地区大气降尘的来源与垂向分布特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6): 591-596.
- [14] 龙永珍, 戴塔根. 株洲市区大气降尘中矿物学观察及其矿物学环境意义[J]. 矿物学报, 2015(S1): 818.
- [15] 端木合顺. 西安市降尘粒度空间分布特征及环境意义[J]. 西安科技大学学报, 2005(2): 160-163.
- [16] 温晓桐. 借助扫描电镜在开展油气地质中的应用研究[J]. 科技展望, 2017(26): 163.
- [17] 刘创脱, 崔邢涛. 大气降尘在环境质量评价中的应用[J]. 绿色科技, 2018(18): 76-77.
- [18] 耿迎雪, 董发勤, 孙仕勇, 等. 可吸入性超细石英粉尘在模拟人体体液中溶解特性[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1239-1246.