

唐山市曹妃甸地区大气降尘矿物学特征及环境意义 ——以华北理工大学校为例

王 玲¹, 束浩杰¹, 王宏刚², 陈博勋¹, 郭紫璇¹, 刘胜昌¹, 刘淑贤¹, 聂轶苗¹

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063210;

2. 唐山市环境工程评估中心, 河北 唐山 063000)

摘要: 大气降尘矿物学特征研究具有重要的环境学意义。文章以华北理工大学校为例, 应用激光粒度分析仪、扫描电镜、X射线粉末衍射、电感耦合等离子体质谱等对河北省唐山市曹妃甸地区大气降尘矿物学特征进行了初步分析研究。结果表明, 曹妃甸地区大气降尘粒径较粗, 颗粒物包括块状、柱状、片状、球状及不规则粒状集合体, 主要由石英、长石、石膏、云母、绿泥石、角闪石、白云石、方解石和赤铁矿等矿物组成; 降尘样品中Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb等重金属元素含量均较高。研究分析表明, 降尘样品中硅酸盐矿物主要源自地面扬尘, 而石膏、方解石等碳酸盐矿物可能为环境中的次生矿物, 样品中重金属污染主要来源于燃煤、工矿企业生产排放和少部分汽车尾气排放。

关键词: 大气降尘; 矿物组成; 化学成分; 重金属; 污染源; 华北理工大学校

中图分类号: P575; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)02-0285-06

Mineralogical characteristics of atmospheric dust and its environmental significance in Caofeidian area, Tangshan City: The campus of North China University of Science and Technology as an example

WANG Ling¹, SHU Hao-jie¹, WANG Hong-gang², CHEN Bo-xun¹, GUO Zi-xuan¹, LIU Sheng-chang¹,
LIU Shu-xian¹ and NIE Yi-miao¹

(1. Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Tangshan Environmental Engineering Assessment Center, Tangshan 063000, China)

Abstract: It is of important environmental significance to study the mineralogical characteristics of atmospheric dust. Taking the samples collected from the campus of North China University of Science and Technology as an example, the mineralogical characteristics of atmospheric dust in Caofeidian area, Tangshan City, Hebei Province, were preliminarily analyzed and characterized by laser particle size analyzer, scanning electron microscope, X-ray powder diffraction and inductively coupled plasma mass spectrometry. The results show that the atmospheric dust is relatively coarse, and the particles include massive, columnar, flaky, spherical and irregular granular aggregates, which are mainly composed of quartz, feldspar, gypsum, mica, chlorite, hornblende, dolomite, calcite and hematite. The contents of heavy metal elements such as Cr, Cu, Zn, As, Cd, Pb in atmospheric dust samples are relatively high. The research and analysis show that silicate minerals in dust samples mainly come from fugitive dust, while carbonate minerals such as gypsum and calcite may be secondary minerals in the environment. The

收稿日期: 2021-08-26; 接受日期: 2023-01-10; 编辑: 曲丽莉

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2022209119)

作者简介: 王 玲(1977-), 女, 副教授, 主要从事环境矿物学及矿产资源综合利用科研与教学工作, E-mail: wanglings_@163.com。

heavy metal in the samples mainly comes from coal combustion, the emissions of industrial enterprises and a small amount of automobile exhaust emissions.

Key words: atmospheric dust; mineral composition; chemical component; heavy metals; pollution source; the campus of North China University of Science and Technology

Fund support: Natural Science Foundation of Hebei Province(E2022209119)

大气降尘有包括地面扬尘、燃煤飞灰、汽车尾气以及工矿企业排放烟尘、粉尘等多种来源,这些颗粒物可能含有各种重金属元素以及 SO_2 、 NO_x 及其盐类粒子等(陈天虎等, 2001; 王永晓等, 2017; Liu et al., 2019; Zhou et al., 2021)。大气降尘不仅可以通过呼吸、皮肤接触等方式进入人体,还可能在大气干湿沉降过程中对土壤及地表水造成污染,已成为环境和人类健康的重要威胁之一(张棕巍等, 2016; Liu et al., 2019; 曹聪秒等, 2019)。大气降尘颗粒物组成及其环境化学研究已成为环境科学的一个研究热点(陈天虎等, 2001)。通过对大气降尘进行分析研究,揭示其来源与形成机制,探讨其对环境和人体的潜在危害,进一步认识大气降尘的环境行为,可为制定城市大气质量控制和污染防治对策提供重要依据(陈天虎等, 2001, 2003)。

河北省唐山市曹妃甸区地处环渤海中心地带,作为新型港口及工业区近年发展迅速。本文以华北理工大学校为例,对河北省唐山市曹妃甸地区大气降尘进行了初步的矿物学特征研究。

1 样品采集与测试

1.1 样品采集

以位于唐山市曹妃甸区的华北理工大学校为采样点,分别采集距地面 1.5~3.0 m 的室外屋顶平台和室内窗台、样品柜上灰尘。采集时,首先用毛刷将灰尘扫到光洁的白纸上,然后装入塑料袋中,室内、室外样品分别记为 SN 和 SW。肉眼观察室内、外样品均为灰黑色,其中室内样品隐约可见生活纤维,检出样品中较大的杂物,35℃下干燥 24 h,备用。

1.2 分析测试方法

降尘样品粒径分布利用激光粒度分析仪进行分析;主要化学成分通过 X 射线荧光光谱(XRF)进行分析;典型重金属元素含量利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析;矿物组成通过 X 射线粉末衍射(XRD)进行分析,连续扫描,扫描速度 8°/min,扫描范围 3°~75°;样品微观形貌及表面化学成分特征通

过扫描电镜配合能谱(SEM-EDS)分析表征。

2 结果与讨论

2.1 降尘粒度和颗粒形态

降尘样品粒径分布如图 1、表 1 所示。由图表可以看出,室内外样品以粗颗粒为主,且大部分样品粒径为 20~40 μm,整体来看,室外样品粒度稍大于室内样品,室外样品体积加权平均径($D[4,3]$)及 d_{90} 粒径均大于室内样品;但是对于粒径小于 10 μm 的细粒级样品,室外样品累积含量却略高于室内样品,室外样品的 d_{10} 、 d_{50} 粒径均比室内样品稍低。

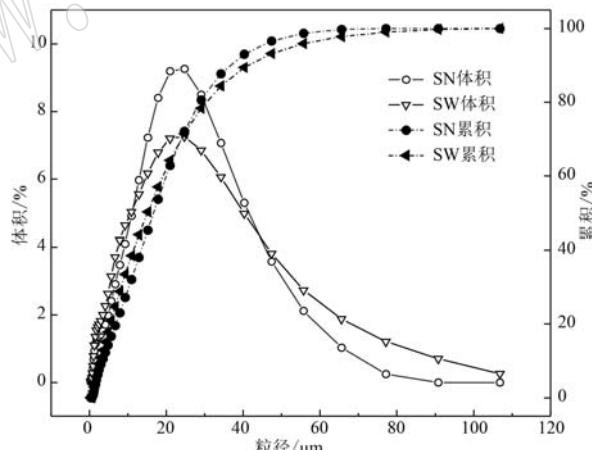


图 1 降尘粒度分布特征

Fig. 1 Particle size distribution of dust samples

表 1 降尘样品粒度分析结果
Table 1 Particle analysis of the dust samples

样品	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$D[4, 3]$
SN	3.29	16.64	36.44	18.66
SW	2.74	15.06	41.16	19.23

在扫描电镜下对降尘样品微观形貌进行观察,可以看出,室内外降尘样品颗粒形貌分为块状、柱状、片状等规则单矿物以及球状颗粒和不规则粒状集合体,并且矿物表面均不同程度附着有小颗粒物质(图 2)。能谱分析球状颗粒化学元素表明其既有玻璃微珠(图 3a),也有碳球(图 3b),玻璃微珠为燃煤烟尘标志,碳球为燃油标志(陈天虎等, 2003)。华

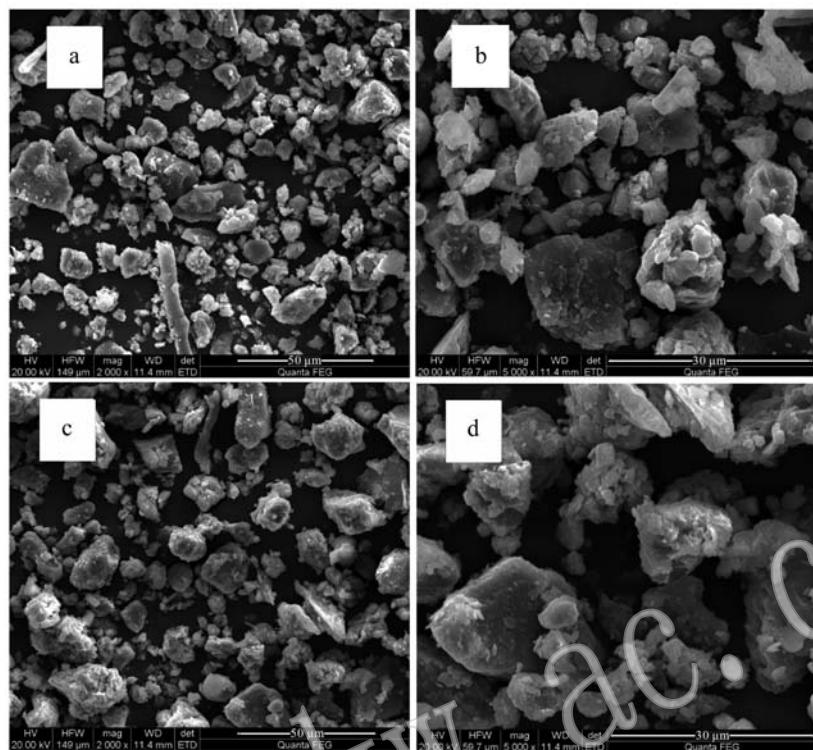


图2 降尘样品颗粒微形貌
Fig. 2 Particle micromorphology of dust samples
a、b—室内样品；c、d—室外样品
a, b—SN samples; c, d—SW samples

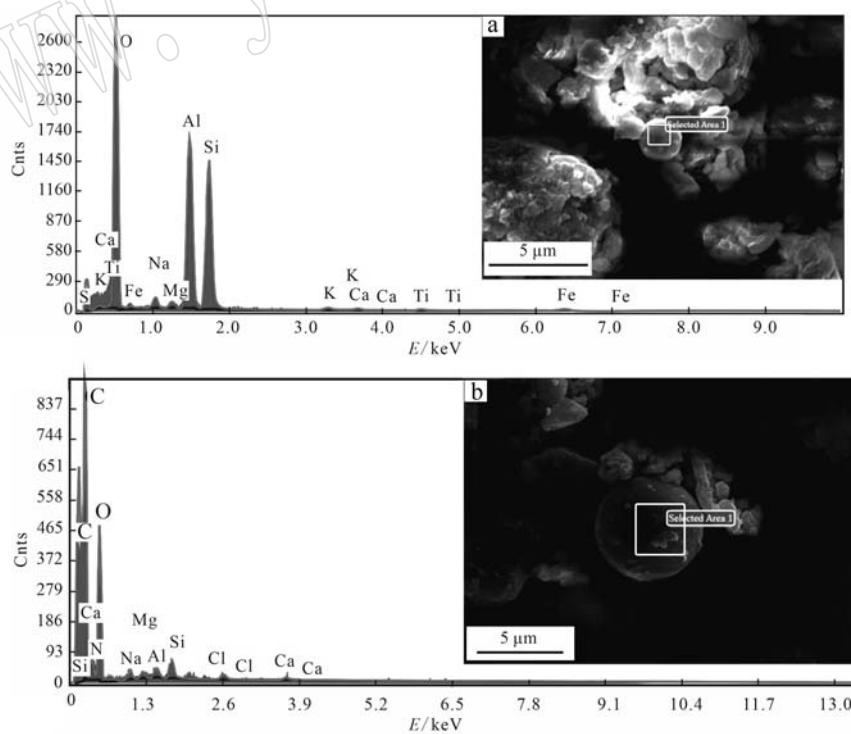


图3 球形颗粒EDS分析结果
Fig. 3 EDS analysis of spherical particle
a—玻璃微珠；b—碳球
a—glass microsphere; b—carbon sphere

北理工大学远离城市繁华地区,交通流量并不大,但距离学校不远的曹妃甸工业区有包括首钢在内的多家大型工矿企业,因此碳球为汽车燃油尾气排放的

可能性不大,应该主要为工业燃油产生的。

2.2 降尘化学成分特征

降尘样品的主要化学成分XRF分析结果如表2

表2 降尘样品的主要化学成分
Table 2 Oxides content of dust samples

$w_B/\%$

成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂
SN	1.949	3.695	8.400	31.116	0.264	1.602	8.829	0.476
SW	1.911	3.732	8.966	36.260	0.302	1.727	8.143	0.601
成分	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	V ₂ O ₅	BaO	SO ₃	NiO
SN	0.154	7.011	0.018	0.025	0.015	0.071	0.896	0.006
SW	0.176	10.045	0.016	0.033	0.018	0.095	1.113	0.006

所示。室内外样品主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O。较为显著的特征为样品中 Fe₂O₃ 含量均较高,这与河北省唐山市为铁矿及钢铁主要产区是一致的。此外,根据陈天虎等(2001),CaO 在土壤和一般工业烟尘中的含量一般为 1%~4%,样品中较高的 CaO 含量应与大范围、大规模使用和生产加工富钙原料有关,也可能来源于水泥路面交通粉尘。本次样品采集地曹妃甸区华北理工大学校园为新建校园,所以应与水泥路面交通粉尘相关;此外,校园周围新城有大量住宅小区正处于施工建设中,因此也可能与施工大规模使用富钙原料有关。

降尘样品中典型重金属元素 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 的含量测定结果如表3 所示。由表3 可以看出在检测的各重金属元素中,除室内外 Zn 元素和室内 Cd 元素高于三级土壤质量国家标准和室内 As 元素具异常高值外,其他元素均低于三级土壤质量国家标准,表明曹妃甸地区降尘也存在一定程度的重金属污染。一般认为,As 是燃煤的标识元素(秦霏等,2007);Zn 是冶金尘特征元素,也可能源于汽车尾气、轮胎摩擦、垃圾焚烧等(秦霏等,2007;张棕巍等,2016;竹涛等,2017);Cd 是机动车尾气排放的主要元素,也可能源于冶金化工等工矿企业(杨弘等,2015;张棕巍等,2016;竹涛等,2017)。

如前所述,曹妃甸地区交通流量不大,所以本样

品中重金属污染应该主要是由燃煤和工矿企业生产造成的。此外,前人研究表明,As、Zn、Pb 污染富集也可能是由于吸烟而引起的(赵厚银等,2006;秦霏等,2007),但华北理工大学曹妃甸校区为新建校区,室内吸烟尚不能引起 As 的显著富集,因此本样品中 SN 样品 As 含量的异常高值有待于进一步的深入探讨。

2.3 降尘样品的矿物组成特征

XRD 分析结果表明,唐山市曹妃甸区降尘样品矿物组成较简单,室内外样品均含有石英、长石、石膏、云母、绿泥石、角闪石、白云石、方解石和赤铁矿(图4)。这些矿物中,不论是室内还是室外,石英含量是最高的,且室内样品中云母和角闪石含量明显低于室外样品。

样品中的硅酸盐矿物,如石英、长石在高温下较稳定,可能源自地面扬尘,也可能源自工业粉尘、烟尘(陈天虎等,2001;罗莹华等,2006)。曹妃甸地区样品中石英形状不规则且具有较为尖锐的棱角(图5),源自工业粉尘、烟尘的可能性不大,应该主要

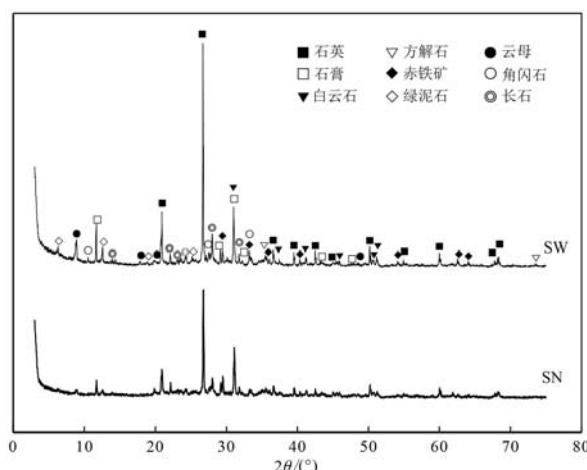


图4 降尘样品的XRD分析图谱
Fig. 4 XRD patterns of dust samples

表3 降尘样品中主要重金属含量
 $w_B/10^{-6}$
Table 3 Heavy metals contents of dust samples

样品	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
SN	165	130	859	295	2.74	120
SW	205	74	818	15.5	1.02	85.3
三级土壤*	400	400	500	30	1.0	500

* 数据来源于国家环境保护局(1995)。

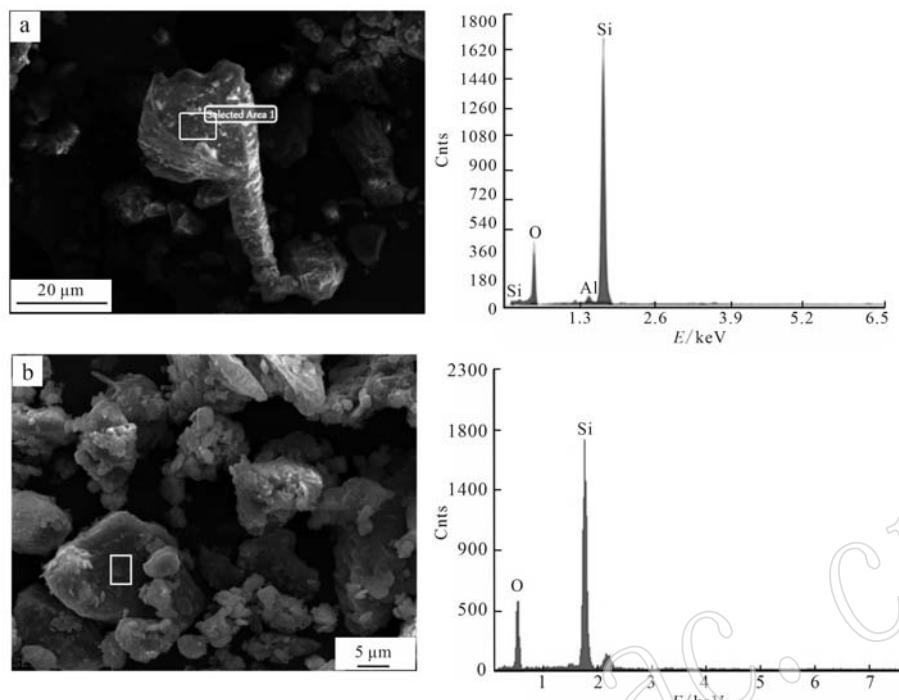


图 5 降尘样品中石英颗粒的 EDS 分析结果

Fig. 5 EDS analysis of quartz in dust samples

是源自地面扬尘;而绿泥石、云母等含水硅酸盐矿物在高温下不稳定,因此不可能来源于工业烟尘,应是地面扬尘来源的标识(陈天虎等, 2001; 罗莹华等, 2006)。

与大多数其他地区大气降尘研究结果一致,曹妃甸地区室内外降尘样品也含有相当数量的方解石、白云石和石膏,这也与前述降尘样品化学成分中 CaO 含量较高结果是一致的。石膏矿物可能来源于当地土壤扬尘,也可能由大气中 SO_x 与钙质颗粒物反应而产生,当前研究者多认为其主要为大气中气态污染物与颗粒悬浮物反应的产物(栾文楼等, 2011; 曹聪秒等, 2019; Wang *et al.*, 2020)。方解石和白云石等碳酸盐矿物多被认为是建筑扬尘的代表矿物(罗莹华等, 2006; 栾文楼等, 2011),也有研究者认为其为大气化学反应的产物(Wang *et al.*, 2020)。陈天虎等(2003)对石膏和方解石的超微结构和形貌特征进行的 TEM 观察研究显示二者具有连生的纳米尺度条带构造,认为二者是环境中次生矿物,是沉降之前或沉降之后与大气化学反应的产物。降尘样品矿物颗粒表面不同程度附着有细颗粒物质,也表明矿物尘可能对大气中微纳米物质的形成、转换有影响(董发勤等, 2014)。

3 结论

(1) 曹妃甸地区降尘样品颗粒较大,绝大部分样品颗粒粒径为 20~40 μm ;颗粒形貌主要为块状、柱状、片状等规则单矿物以及球状颗粒和不规则粒状集合体,且矿物表面均不同程度附着有小颗粒物质;球形颗粒既有燃煤烟尘标志的玻璃微珠,也有汽车尾气标志的碳球。

(2) 降尘样品主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O , 较高的 Fe_2O_3 含量与河北省唐山市为铁矿及钢铁主要产区是一致的;典型重金属元素分析表明曹妃甸地区降尘也存在不同程度的重金属污染,主要的污染源可能为燃煤、工矿企业、汽车尾气排放。

(3) 降尘样品矿物组成主要为石英、长石、石膏、云母、绿泥石、角闪石、白云石、方解石和赤铁矿,其中硅酸盐矿物主要为地面扬尘产生,而石膏和方解石等碳酸盐矿物可能来源于环境中的次生矿物;矿物表面均不同程度附着有小颗粒物质,大气颗粒物界面反应与矿物的协同演化有待于进一步深入研究。

References

- Cao Congmiao, Yan Lina, Zhang Juquan, et al. 2019. Mineralogical characteristics and their environmental significances of the atmospheric dustfall in the southeastern Shijiazhuang [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(3): 320~326 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Feng Junhui, Zhang Yu, et al. 2001. Components of atmospheric particles in Hefei City and their environmental significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 433~436 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu and Xu Hufang. 2003. TEM investigation of atmospheric particle settling and significance in environmental mineralogy [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 425~428 (in Chinese with English abstract).
- Dong Faqin, Shao Longyi, Feng Chenxu, et al. 2018. Interfacial reaction of atmospheric micro/nano particles and significance of mineral coevolution [J]. *Earth Science*, 34(5): 1 710~1 724 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xinlei, Ouyang Wanyue, Shu Yiling, et al. 2019. Incorporating bio-accessibility into health risk assessment of heavy metals in particulate matter originated from different sources of atmospheric pollution [J]. *Environmental Pollution*, 254: 113113.
- Luan Wenlou, Chen Zhixian, Gu Haifeng, et al. 2011. Mineral compositions and micro-morphology characteristics of atmospheric particles in Tangshan City [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(2): 237~242 (in Chinese with English abstract).
- Luo Yinghua, Dai Tagen, Liang Kai, et al. 2006. Mineral composition and morphology of atmospheric dust fall in Shaoguan City [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(2): 162~164 (in Chinese with English abstract).
- National Environmental Protection Agency. 1995. Environmental Quality Standard for Soils [S].
- Qin Fei, Liu Yingxin, Lu Anhuai, et al. 2007. Sources and perpendicular distribution of atmospheric particles in Zhongguancun area of Beijing [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 591~596 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jinjin, Huang Yi, Li Ting, et al. 2020. Contamination, morphological status and sources of atmospheric dust in different land-using areas of a steel-industry city, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 11: 283~289.
- Wang Yongxiao, Cao Hongying, Deng Yajia, et al. 2017. Distribution and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matter and dust [J]. *Environmental Science*, 38(9): 3 575~3 584 (in Chinese with English abstract).
- Yang Hong, Zhang Junqiu, Wang Wei, et al. 2015. The elemental pollution characteristics and source apportionment of atmospheric particulate in Taiyuan [J]. *Environmental Monitoring in China*, 31(2): 24~28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zongwei, Hu Gongren, Yu Ruilian, et al. 2016. Characteristics and source apportionment of metals in the dustfall of Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 37(8): 2 881~2 888 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Houyin, Shao Longyi and Yao Qiang. 2006. Study on chemical composition of indoor PM₁₀ in some residential houses in Beijing [J]. *Journal of Environment and Health*, 23(1): 14~17 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Li, Liu Guijian, Shen Mengchen, et al. 2021. Characteristics of indoor dust in an industrial City: Comparison with outdoor dust and atmospheric particulates [J]. *Chemosphere*, 272(3): 129952.
- Zhu Tao, Li Ranran, Zhu Xiaojing, et al. 2017. Pollution characteristics and source analysis of road dust deposition in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 30(8): 1 201~1 211 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹聪秒, 闫丽娜, 张聚全, 等. 2019. 石家庄市东南部近地表降尘的矿物学特征与环境意义 [J]. *矿物学报*, 39(3): 320~326.
- 陈天虎, 冯军会, 张宇, 等. 2001. 合肥大气颗粒物组成及其环境指示意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 433~436.
- 陈天虎, 徐慧芳. 2003. 大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 425~428.
- 董发勤, 邵龙义, 冯晨旭, 等. 2018. 大气微纳米颗粒物界面反应与矿物协同演化意义 [J]. *地球科学*, 34(5): 1 710~1 724.
- 国家环境保护局. 1995. 土壤环境质量标准: GB15618—1995 [S].
- 栾文楼, 陈智贤, 谷海峰, 等. 2011. 唐山大气降尘的矿物组成与微观形貌特征分析 [J]. *矿物学报*, 31(2): 237~242.
- 罗莹华, 戴塔根, 梁凯, 等. 2006. 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*, 25(2): 162~164.
- 秦霏, 刘迎新, 鲁安怀, 等. 2007. 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*, 26(6): 591~596.
- 王永晓, 曹红英, 邓雅佳, 等. 2017. 大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 [J]. *环境科学*, 38(9): 3 575~3 584.
- 杨弘, 张君秋, 王维, 等. 2015. 太原市大气颗粒物中重金属的污染特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 31(2): 24~28.
- 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 2016. 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 37(8): 2 881~2 888.
- 赵厚银, 邵龙义, 姚强. 2006. 北京市冬季部分住宅室内 PM₁₀ 中化学元素研究 [J]. *环境与健康杂志*, 23(1): 14~17.
- 竹涛, 李冉冉, 朱晓晶, 等. 2017. 北京市铺装道路降尘污染特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 30(8): 1 201~1 211.