

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.423>



# 大气微纳米颗粒物界面反应与矿物协同演化意义

董发勤<sup>1,2</sup>, 邵龙义<sup>3</sup>, 冯晨旭<sup>1</sup>, 琚宜文<sup>4</sup>, 李杰<sup>3</sup>, 霍婷婷<sup>1</sup>, 赵玉连<sup>1</sup>

1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010

2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010

3. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

4. 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

**摘要:** 综述了大气气溶胶颗粒物的特征、颗粒物的界面反应与矿物协同演化意义;重点介绍了大气颗粒物粒径分布和矿物成分,以及常见有毒有害气体的界面反应产物特征与关键化学过程;总结了矿物颗粒在大气气溶胶形成过程中汇聚、调控、催化的作用,以及颗粒物与大气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的协同反应机制;分析了微纳米颗粒对二次有机气溶胶形成的影响,以及大气矿物相颗粒界面反应产物组合及协同演化作用。可为进一步研究大气颗粒物与大气中痕量污染气体反应形成二次气溶胶进而影响大气化学组成的过程提供指导,对深入探讨大气矿物颗粒表面特性在复合污染物中多介质反应的微界面化学过程,矿物尘-污染物气溶胶体系在雾-霾形成、转换、新生粒子和阻断行为的复合作用具有重要的环境学意义。

**关键词:** 微纳米;颗粒物;界面反应;矿物学;协同演化。

中图分类号: P57

文章编号: 1000-2383(2018)05-1709-16

收稿日期: 2017-06-22

## Interfacial Reaction of Atmospheric Micro/Nano Particles and Significance of Mineral Coevolution

Dong Faqin<sup>1,2</sup>, Shao Longyi<sup>3</sup>, Feng Chenxu<sup>1</sup>, Ju Yiwen<sup>4</sup>, Li Jie<sup>3</sup>, Huo Tingting<sup>1</sup>, Zhao Yulian<sup>1</sup>

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

3. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

4. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** This paper presents the characteristics of atmospheric aerosols, the interfacial reaction between particles and the significance of coevolution of minerals, focusing on the size distribution and mineral composition of atmospheric particles, and characteristics of the products and key chemical processes of the interfacial reaction between the atmospheric particles and common toxic and harmful gases. In addition, the convergence role, adjustment mechanism, and catalytic effect of mineral particles on the aerosol formation process, and the synergistic reaction mechanism between  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  in the atmosphere are summarized. Furthermore, the effects of micro/nano particles on the formation of secondary organic aerosols and the combination and coevolution of interfacial reaction products between atmospheric and mineral phases are analyzed. This review can provide guidance for further research on the process of atmospheric particulate matter reacting with trace polluted gases in the atmosphere to form secondary aerosols and then affecting the chemical composition of the atmosphere, and it is also of environmental significance since it facilitates future studies of both the micro-interface chemistry reaction of the surface characteristics of the atmospheric mineral particles in the complex pollutants and the combined effects of mineral dust-pollutant aerosol system

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (Nos.41130746, 41572035).

**作者简介:** 董发勤(1963—), 男, 教授, 博士, 主要从事环境矿物学和生态环境协调材料研究. E-mail: fqdong2004@163.com

**引用格式:** 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. 地球科学, 43(5): 1709-1724.

in fog-haze formation, transformation, particle production and blocking behavior.

**Key words:** micro/nano; particle; interfacial reaction; mineralogy; coevolution.

## 0 引言

我国大气颗粒物污染严重,其主要是由粒径小于  $100\ \mu\text{m}$  的微米级颗粒和近年来才引起关注的粒径小于  $100\ \text{nm}$  的超细颗粒组成.大气微纳米颗粒物来源复杂,其主要来源于岩石土壤风化、沙尘暴、交通工具尾气排放、工农业燃烧排放等,呈现多污染源叠加的复合型污染特征.微纳米颗粒物的排放具有较强的区域特征性,如在西北偏远的沙漠区域,自然形成的方解石、白云石、蛭石、绿泥石等无机矿物颗粒占绝大多数,而在经济发展较为发达的华东、华南和东北城市区域,煤炭燃烧和交通工具等排放的黑炭、硫酸盐、硝酸盐、矿质氧化物及工农业扬尘形成的矿物粉尘等颗粒物明显偏高.

大气微纳米颗粒物由于巨大的比表面积和极高的化学活性,使得空气中大部分有害元素和化合物会吸附富集在微纳米颗粒物上并运移(董发勤等, 2013),且颗粒物本身也易与大气中的有毒有害气体、气溶胶、活性颗粒等发生二次反应,或在颗粒物表面或界面发生多相或非均相化学反应(Ding and Zhu, 2003),生成毒性更大的二次污染物.这与人体呼吸系统、心血管系统疾病甚至死亡率之间存在十分密切的相关性.

颗粒物悬浮在大气中会形成气溶胶,虽然其质量仅占整个大气质量的十亿分之一(李俊, 2012),但对大气组成及物理化学转化过程有重要的影响(Wang *et al.*, 2017).按照组成分类,中国内陆近地层大气气溶胶主要有硫酸盐、硝酸盐、铵、有机碳、黑碳和无机矿物等 6 种化学成分,在气溶胶污染最严重的 4 大区域(北京以南的华北与关中平原区域、以长三角为主体的华东区域、以珠三角为主体的华南区域以及四川盆地)的  $\text{PM}_{10}$  中矿物气溶胶所占比例高达  $20\%\sim 38\%$ ,其次为硫酸盐、有机碳等组分(张小曳, 2014).由此可见,无机矿物在大气气溶胶的形成中扮演着重要的角色,其在大气中的行为应该越来越得到人们的重视.

不同的矿物粉尘组合存在地区差异,也会在不同环境条件下发生特定的物理化学反应,生成的二次污染物也会与上述因素有很强的相关性,这形成了特征矿物组合及其生成物相互影响的协同演化关系.本文结合国内外学者对大气颗粒物界面反应的

初步研究,对大气微纳米颗粒物在气溶胶形成中扮演的角色、微纳米颗粒物和大气中含硫含氮气体的反应及对二次有机气溶胶的影响的研究进展进行总结,并揭示大气微纳米颗粒界面反应与矿物协同演化意义.

## 1 大气气溶胶粒度分布及矿物颗粒对其贡献

气溶胶是大气中重要的污染物之一,目前对气溶胶颗粒物的特征研究主要集中在化学组成、粒径大小、源分析和物相分析等,其中粒径分布会极大影响颗粒物的污染特征,其粒度普遍分布在  $0.1\ \text{nm}\sim 100\ \mu\text{m}$ (李卫军, 2013).目前对大气气溶胶常按粒度、来源或化学成分分类.

### 1.1 大气气溶胶粒度分布

气溶胶按粒径的大小可分为 TSP(总悬浮颗粒物,空气动力学直径 $\leq 100\ \mu\text{m}$ )、 $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$ .其中  $\text{PM}_{2.5}$  可直接进入肺泡并沉积,导致心脑血管等疾病,对人体健康产生极大危害(赵厚银等, 2003).比  $\text{PM}_{2.5}$  更小的颗粒物,如粒径 $\leq 1\ \mu\text{m}$  的  $\text{PM}_1$ 、粒径 $\leq 0.1\ \mu\text{m}$  的  $\text{PM}_{0.1}$  等纳米级颗粒物,比  $\text{PM}_{2.5}$  更容易通过呼吸道轻松侵入人体,甚至能潜伏在我们的血液里对健康产生不可预知的危害,这越来越引起研究者的重视.陈武等(2013)对我国甘肃省天水市麦积镇的降尘分析发现,降尘中大颗粒所占的数量比非常小,大于  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒个数只占总数的  $0.04\%$ ,分布在  $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$  的颗粒占到总个数的  $60.82\%$ ,而 $<2.5\ \mu\text{m}$  的超细颗粒占比超过  $98.12\%$ .张金娜等(2007)对天津大气气溶胶粒度谱分布研究结果表明,天津初夏气溶胶数浓度谱属于双峰型,主峰中心位于  $0.3\ \mu\text{m}$  左右,粒径在  $0.25\sim 0.60\ \mu\text{m}$  的粒子占比为  $98.5\%$ ,积聚模态粒子在分配水平上占绝对优势.Wittmaack(2002)研究了欧洲气溶胶粒度谱,发现第 1 峰位于  $16\sim 25\ \text{nm}$ ,第 2 峰位于  $158\sim 251\ \text{nm}$ ,美国的一项研究表明在邦德维尔地区  $46\%$  的大气气溶胶颗粒粒径小于  $20\ \text{nm}$ ,这说明大气气溶胶中纳米级颗粒物占比巨大.

气溶胶粒子按其尺度可以大致分为 3 种模态.在实际采样工程中,由于普通的光学仪器只能测量半径(光学等效半径)大于  $0.15\ \mu\text{m}$  的粒子(王明星, 1999),

表 1 国内外不同地区大气气溶胶颗粒粒径分布对比

Table 1 Comparison of aerosol particle size distribution in different areas

| 时间区域        | 津京冀                                                              | 长三角                                             | 珠三角                                                                                     | 四川盆地                         | 欧洲                                                                   | 美洲                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2000 年以前    | 第 1 峰:0.5~0.7 $\mu\text{m}$ ; 第 2 峰: 0.5~0.7 $\mu\text{m}$       | 两个峰值分别位于 0.1 $\mu\text{m}$ 和 12.5 $\mu\text{m}$ | 10 $\mu\text{m}$ 以下的颗粒占 80%左右                                                           | 暂无研究                         | 第 1 峰:0.002~0.003 $\mu\text{m}$ ; 第 2 峰: 0.035 ~ 0.050 $\mu\text{m}$ | 第 1 峰: 0.2 ~ 0.5 $\mu\text{m}$ ;第 2 峰: 5~30 $\mu\text{m}$     |
| 2000~2010 年 | 第 1 峰: 0.30 ~ 0.35 $\mu\text{m}$ ;第 2 峰: 0.50~0.58 $\mu\text{m}$ | 春节期间最高浓度处于 0.1~0.5 $\mu\text{m}$                | 0.25 $\mu\text{m} \leq D \leq 1 \mu\text{m}$ 粒子群的平均直径为 0.3 $\mu\text{m}$ , 占总粒子数的 99.4% | 暂无研究                         | 第 1 峰:0.016~0.025 $\mu\text{m}$ ; 第 2 峰: 0.158 ~ 0.251 $\mu\text{m}$ | 第 1 峰:0.36 ~ 0.56 $\mu\text{m}$ ; 第 2 峰:3.6~5.6 $\mu\text{m}$ |
| 2010 年以后    | 最高浓度位于 0.43~0.65 $\mu\text{m}$                                   | 两个峰值分别位于 0.05 $\mu\text{m}$ 和 0.1 $\mu\text{m}$ | 最高浓度位于 0.056~18 $\mu\text{m}$                                                           | 最高浓度位于 0.7~2.1 $\mu\text{m}$ | 发现新鲜的道路交通、工业粒子处于 0.026~0.093 $\mu\text{m}$                           | 46% 的颗粒小于 0.02 $\mu\text{m}$                                  |

表 2 气溶胶粒子成分形貌类型及来源

Table 2 Composition, morphology, type and source of aerosol particles

| 颗粒类型   | 次类型  | 元素特征                       | 物理特征              | 来源            |
|--------|------|----------------------------|-------------------|---------------|
| 烟尘     | 烟尘   | 主要为 C                      | 单链和聚集体            | 煤炭和生物质燃烧,交通排放 |
| 飞灰     | 飞灰   | 主要为 Si、Al,有时含少量的 Na、Mg、S 等 | 球形                | 煤炭燃烧          |
|        | 富钾   | 富 K                        | 球形,对电子束敏感         |               |
| 复杂二次粒子 | 富硫   | 富 S,含有 O                   | 球形,对电子束敏感,变成气泡状   | 主要来源于大气二次化学反应 |
|        | 钙硫   | CaSO <sub>4</sub>          | 针形和长条状            |               |
| 矿物     | 晶体矿物 | 主要含有 Si、Al                 | 干的或吸湿性颗粒,单个或复杂聚集体 | 沙尘,地壳         |
| 有机颗粒   | 有机   | 主要有 EC                     | 电子束下非常稳定          | 有机颗粒          |
|        | 焦油球  | 主要为 C                      | 球形,电子束下非常稳定       | 生物质燃烧         |
| 金属颗粒   | 金属   | Fe 或 Zn                    | 球形或不规则            | 工业生产          |

致使很多国内研究的采样结果中不能包含直径小于 0.3  $\mu\text{m}$  的爱根核模态粒子,粒度谱分布数据也普遍从积聚模态开始统计,但国外的一些研究很早就分析了粒径小于 0.3  $\mu\text{m}$  的爱根核模态粒子,发现10~50 nm 的纳米级超细颗粒物占比很高,其汇总对比如表 1 所示(Leaitch and Isaac, 1991;梁保英和马英, 1991;朱忠等, 1996;Hörrak *et al.*, 1998;张仁健等, 2000;Wittmaack, 2002;张金娜等, 2007;邓雪娇等, 2009; Xia and Gao, 2010; Zhang *et al.*, 2010;王飞, 2012; Cheng *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016; Kuang *et al.*, 2016; Bullard *et al.*, 2017),我国在粒度谱分布仪器和方法以及关注重点等方面的研究还有待完善和提高。

按气溶胶粒子来源分类可将其分为自然源颗粒(岩石土壤风化、森林大火、火山爆发、流星雨、沙尘暴、海盐粒子、植物花粉,以及各种有机物质的自燃过程产生的颗粒等)和人为源颗粒(交通工具尾气排放;工业、农业燃烧排放;工业粉尘;交通道路、建筑工地、裸露地面扬尘;垃圾焚烧等产生的颗粒)。基于气溶胶粒子单颗粒成分形貌,Shao *et al.*(2017)采

用单颗粒扫描电镜能谱分析技术将青藏高原地区气溶胶粒子分为 6 类,分别为烟尘颗粒、飞灰颗粒、复杂二次粒子、矿物颗粒、有机颗粒和金属颗粒(表 2)。

1.2 矿物颗粒在大气颗粒物中的贡献

矿物气溶胶颗粒是对流层气溶胶颗粒的重要组成部分,全球每年进入大气中的矿物气溶胶约有 1 000~3 000 Tg(D’Almeida, 1987),约占对流层气溶胶总量的一半.矿物颗粒作为大气气溶胶的主要组成成分,能够给对流层中的各种复杂大气反应提供丰富的表面反应位点,影响天气和气候变化过程(Lei *et al.*, 2011),促进大气中一次污染物向二次污染物的转换,使其表面的非均相化学反应对全球生物地球化学循环产生重要影响(吴玲燕等, 2015)。

中国境内矿物沙尘粒子主要来源于塔克拉玛干沙漠、河西走廊及河套地区,区域年平均排放约为 581 Tg/a,通过远距离输送可以影响到我国的华北、华中和华南地区(郭俊等, 2017).Shao *et al.*(2017)研究发现北京春季沙尘暴中矿物气溶胶颗粒以石英和黏土矿物为主,其次为斜长石、方解石、钾长石、白

云石、角闪石和石膏矿物.在兰州大气可识别的矿物中,黏土矿物占到了 70%~75%,且主要来源于自然源(肖正辉等, 2007).而在河南省平顶山和郑州地区大气 PM<sub>10</sub> 中自然源矿物颗粒(如硅铝酸盐)分别占到了 23%和 14%,而人为源矿物颗粒(如硫酸盐和氯盐)则分别占到了 77%和 86%(Song *et al.*, 2014).韩力慧等指出矿物气溶胶在北京春季大气总悬浮颗粒物(TSP)中所占的比例为 32%~67%,在 PM<sub>2.5</sub> 的所占比例为 10%~70%,而沙尘暴期间在 TSP 和 PM<sub>2.5</sub> 中的比例则分别达到了 74%和 90%(韩力慧等, 2005).He *et al.*(2001)发现北京的矿物气溶胶颗粒占总 PM<sub>2.5</sub> 的 11%~12%.赵晴(2010)研究四川盆地的大气颗粒物,发现重庆地区高浓度矿物组分主要由外来沙尘传输导致,外来源(以沙尘为主)对重庆 PM<sub>2.5</sub> 矿物组分的贡献春夏季高、秋冬季低,平均贡献率超过 50%,成都地区的矿物气溶胶颗粒含量也达到了 34%~40%.

Hueglin *et al.*(2005)对瑞士城市大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中各种成分含量进行了对比研究,发现在伯尔尼、巴塞尔这两个城市 PM<sub>10</sub> 中矿物相颗粒的贡献分别为 14.3%和 11.9%,而在 PM<sub>2.5</sub> 中矿物相颗粒的贡献分别为 4.8%和 6.6%.由此可见,无机矿物在大气颗粒物中扮演着极其重要的角色.

## 2 微纳米矿物颗粒在气溶胶形成过程中的作用

### 2.1 成核和汇聚作用

大气微纳米颗粒有着巨大的比表面积,空气中的有害物质易吸附于其表面,且随着粒径的减小,颗粒物在大气中的停留时间也随之增加,这为对流层中的各种复杂物理化学反应提供丰富的表面反应位点.在大气中可观察到一些细粒子团聚形成的大颗粒(武智晖, 2016),表面粗糙,结构较为蓬松,粒度分布在 5~10 μm,大致有类球状(图 1a)、长杆状(图 1b)和絮状的无定型体(图 1c).这些大颗粒一般是在纳米级的颗粒物表面反应生成硫酸盐、硝酸盐等,经过吸附、团聚过程形成,这也促进了一次颗粒物向二次颗粒物的转化.

有研究表明气态硝酸 HONO<sub>2</sub> 作为硝酸盐气溶胶形成的主要前体物,可吸附于纳米颗粒物如纳米 SiO<sub>2</sub>、纳米 CaCO<sub>3</sub> 表面,由 NO<sub>3</sub> 和 ·OH 的氧化还原反应生成,并直接参与生成硝酸铵气溶胶(林立

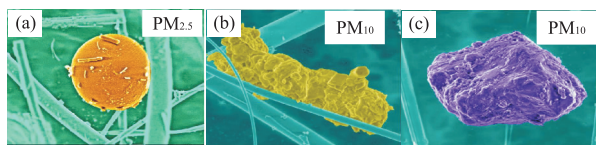


图 1 细粒子团聚形成的大颗粒

Fig.1 Large particles formed by agglomeration of flaky fine particles

据武智晖(2016).a.类球状大颗粒;b.长杆状大颗粒;c.絮状无定型体大颗粒

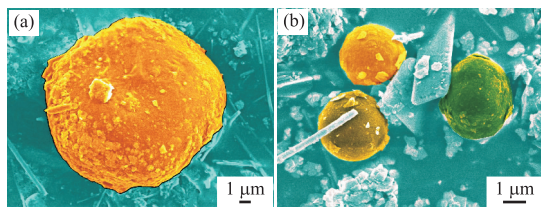


图 2 五台山景区大气颗粒物 SEM 照片

Fig.2 Scanning electron microscope images of atmospheric particulates in Mount Wutai

据武智晖(2016).a.硅铝酸盐—水分—硫酸盐“核壳结构”;b.团聚体

等, 2010),气溶胶又吸附于颗粒物表面,可增加颗粒物的吸附性和吸湿性,易在大气中碰并、团聚,形成大颗粒.

大气气溶胶也能吸附于颗粒物表面,在其表面形成液膜,形成一种核壳结构,高湿性的“壳”会为大气中的氧化剂如 O<sub>3</sub>、·OH 和 NO<sub>3</sub> 等与 VOCs 发生多途径反应形成有机酸、多官能团羰基化合物、硝基化合物等半挥发性有机物(白志鹏和李伟芳, 2008)提供环境,生成的二次污染物再通过吸附、吸收等过程进入颗粒相的“核”,经气/粒转化,凝结至纳米粒子上,形成亚微米粒子.随后吸湿增长汇聚,形成巨粒子(Yu *et al.*, 2016),如武智晖(2016)研究了五台山景区的大气颗粒物,发现颗粒物中的微米级铝硅酸盐(图 2a)和微米级石英.

颗粒表面会吸附水分、硫酸盐等物质,形成明显的核壳结构,通过汇聚、碰并作用形成团聚体(图 2b),在这个过程中,大气颗粒物起了至关重要的成核、汇聚作用,其行为过程如图 3 所示.

### 2.2 气溶胶形成过程中的催化调控作用

矿物表面微结构及其化学活性不但控制着重金属离子、持久性有机污染物等各类环境污染物与矿物之间的各种界面反应方式,而且控制着它们之间的反应速率,即矿物气溶胶颗粒还在大气非均相反应中扮演催化剂的角色.研究发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等纳米矿物颗粒物可在大气 SO<sub>2</sub> 的转化中起催化

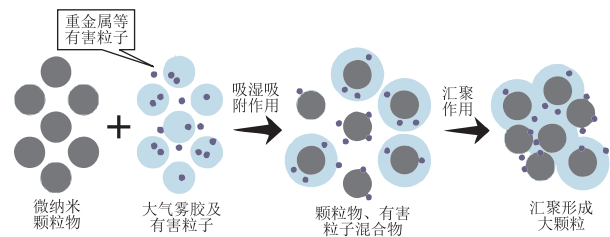


图 3 大气微纳米颗粒在气溶胶形成过程中的成核和汇聚作用

Fig.3 Nucleation and aggregation of aerosol particles during aerosol formation

作用(Huang *et al.*, 2014),会促使 SO<sub>2</sub> 向硫酸盐快速转化,其催化作用可能与颗粒物的表面特征,如表面羟基、表面吸附氧、表面浸润性、表面氧缺陷态、反应界面种类及晶型等密切相关(岳汀利等, 2016),而且反应界面羟基的数量、结构以及因非均相反应形成的酸性液态表面是影响催化反应的关键因素,若存在其他氧化剂还可协同提高一次气溶胶向二次气溶胶的转化速率(Liu *et al.*, 2012a, 2012b).除此之外,颗粒物产生的自由基也会加速气溶胶的二次转化。

张泽峰等研究了 NO<sub>2</sub> 在高岭石表面的非均相反应机理,发现高岭石会使二氧化氮在其表面发生歧化反应生成硝酸和亚硝酸,湿度对高岭石的催化作用有重要影响,干态下其催化反应为二级反应,湿态下为一级反应,水汽的存在能增强高岭石的催化作用持续能力(张泽峰等, 2011)。

2.3 矿物自由基在气溶胶老化中的作用

大气微纳米颗粒物由于晶格缺陷、表面断键或本身特殊的表面化学特征会产生大量自由基,在其吸附过渡金属元素或有机物时也会衍生自由基(卢超等, 2013).张柳飞等对我国北方大气降尘及多种矿物粉尘液相释放自由基做的大量研究表明,矿物颗粒物或降尘所释放的自由基有较高的活性(张柳飞等, 2016).这些自由基(如 ·OH、ROO·、RCO(OO)·等)对大气颗粒物的生成机制和老化过程途径均起到极其关键的作用,尤其是自由基可参与调控 NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 的比例,循环诱导或抑制 ·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 自由基的浓度,影响颗粒物界面反应的氧化氛围,介导颗粒表面的核化反应过程(Mothes *et al.*, 2016).如 SO<sub>2</sub> 与矿质 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生非均相反应的初期,SO<sub>2</sub> 会与微纳米颗粒表面的活性氧和羟基作用形成 Fe-OH-HSO<sub>3</sub> 络合物,再经过一系列的自由基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·、SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·、HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>·)反应,最终在 O<sub>2</sub> 的参与下转化为硫酸盐(Vu *et al.*, 2015).在这个过程中,颗粒物表面的自由基调控了气溶胶粒子

在大气中的转化过程,在界面反应中起重要作用。

大气微纳米颗粒物表面吸附的过渡金属元素可以和持久性醌/半醌自由基发生协同反应生成危害更强的环境持久性有机自由基(EPFRS)(Valavanidis *et al.*, 2005).实验室模拟发现 PAHs 与 O<sub>3</sub> 在颗粒物表面反应后能生成 EPFRS 并继续降解产生 ·OH,EPFRS 的氧化还原反应循环被认为是 ·OH 的生成来源之一(Borrowman *et al.*, 2015).一次有机颗粒(POA)通过 ·OH 非均相反应的老化过程会导致颗粒物粒径、化学组成、吸湿性、挥发性和氧化程度等物理化学性质发生改变(George and Abbatt, 2010).Virtanen *et al.*(2010)还发现,当在 VOCs+O<sub>3</sub> 体系中引入 ·OH 后,新粒子粒径可由 28 nm 增长至 100 nm;且颗粒相 ·OH 的活性会决定气相 ·OH 的吸附倾向,而颗粒相 ·OH 在各相间的活性将决定反应性有机气体的溶解和扩散速率,这也说明自由基在大气气溶胶的老化过程中起着重要的作用。

综上所述,大气微纳米颗粒物的不同种类、介质和微界面是污染物在环境中化学转化和迁移的重要载体和反应温床.然而有些颗粒物如天然纳米矿尘颗粒如石英、方解石、钠长石等,以及纳米矿尘颗粒表面负载重金属、有机有毒物质参与的复杂污染体系的耦合反应,尤其是纳米颗粒表层非均相及其所形成的微界面间污染物的交换、分配及传输等过程的研究还没有引起人们的足够重视。

3 微纳米矿物颗粒和常见大气有害气体的反应

大气中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等含氮含硫有害气体可在微纳米颗粒物表面发生非均相界面反应,有的直接反应会生成毒性更高、危害更大的二次污染物.参与反应的颗粒物主要有无机颗粒物如矿物颗粒和有机颗粒物两类。

3.1 微纳米矿物颗粒与大气含氮含硫有害气体的反应

大气中的微纳米矿物颗粒主要有微纳米矿物相(SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 等)和矿质氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、ZnO 等).目前对 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等气态污染物在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等矿质氧化物组分上的非均相化学行为研究比较集中,主要体现在矿质氧化物作为催化剂催化其表面所吸附气溶胶的

二次转化.而微纳米矿物相颗粒物作为大气环境中最活跃的气溶胶粒子(Sosso *et al.*, 2016),在影响污染物反应转化、迁移等过程中的作用研究较少(Bei *et al.*, 2016),其与大气有害气体如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  的直接化学反应还没有得到足够的重视.

**3.1.1 微纳米矿物与含硫气体的反应** 大气中  $\text{SO}_2$ 、羰基硫( $\text{OCS}$ )、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等是常见的危害性较大的含硫气体,其易与大气颗粒发生非均相反应.人们普遍认为大气中  $\text{COS}$  的一个重要来源是大气中  $\text{CS}_2$  的自由基氧化作用,即  $\text{CS}_2$  与  $\text{HO}\cdot$  自由基的氧化反应,但有研究指出, $\text{CS}_2$  在微纳米矿物颗粒物表面上同样可以催化氧化生成  $\text{COS}$ (王琳等, 2001).以  $\text{CaO}$  的催化作用最为明显, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  次之, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化能力有明显减小,中性的  $\text{SiO}_2$  催化作用最弱,说明催化氧化反应可能与氧化物表面的酸碱位有关,反应机理是: $\text{CS}_2 + [\text{O}] \rightarrow \text{COS} + [\text{S}]$ .在高催化活性的  $\text{CaO}$  颗粒上还能检测到  $\text{CO}_2$  生成,这可能是  $\text{COS}$  被深度催化氧化生成: $\text{COS} + [\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 + [\text{S}]$ .在整个反应过程中,矿物催化剂还会活化吸附在其表面的  $\text{O}_2$ ,为反应提供 $[\text{O}]$ ,使反应源源不断地进行下去.产生的  $\text{COS}$  在大气对流层中几乎不发生化学反应(Andreae and Crutzen, 1997),相对于其他较活泼的含硫气体它更容易进入平流层,并在平流层发生光化学反应,最终转化为硫酸盐气溶胶,但根据 Watts(2000)的估算显示,大气中  $\text{COS}$  的源和汇仍不平衡,人们渐渐认识到大气微纳米矿物颗粒在这个过程中仍然起着重要的作用.在常温的空气中, $\text{COS}$  能在模型矿质氧化物颗粒上发生非均相反应,生成表面  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_2$  气体, $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  均有较高的反应活性,研究还发现在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  矿质颗粒物上生成了  $\text{COS}$  非均相氧化反应向硫酸盐转化的中间体:表面  $\text{HSCO}^{2-}$  和  $\text{HSO}^{3-}$ .表面羟基进攻  $\text{COS}$  中带正电荷的碳原子( $\delta^+ = 0.11$ )(Lavalley, 1996),是  $\text{COS}$  在矿质氧化物颗粒上发生非均相氧化反应的关键步骤,颗粒物的比表面积、表面碱羟基和表面碱性对  $\text{COS}$  在颗粒物表面的非均相反应活性都有一定影响.

大气中  $\text{SO}_2$  在液相的氧化过程被认为是大气中硫酸盐的主要来源,然而,大气硫酸盐反应产物的量可能被低估了,这说明在大气中还存在硫酸盐的未知来源(Barrie *et al.*, 2010).近年来, $\text{SO}_2$  在微纳米矿物颗粒表面吸附并发生非均相反应生成硫酸盐的研究引起了人们的关注.

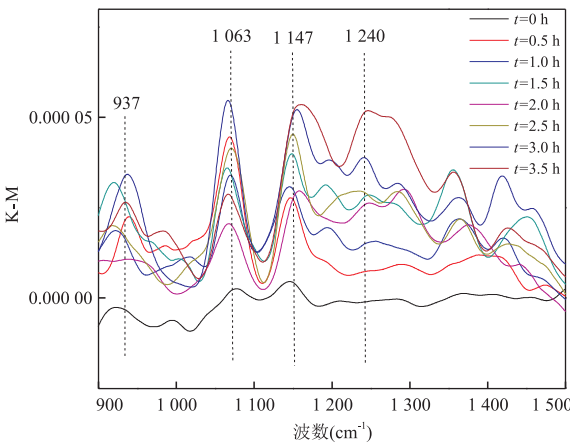


图 4  $\text{SO}_2$  在矿物颗粒物表面的反应  
Fig. 4 The reaction of  $\text{SO}_2$  on the surface of mineral particles

据袁小燕等(2016)

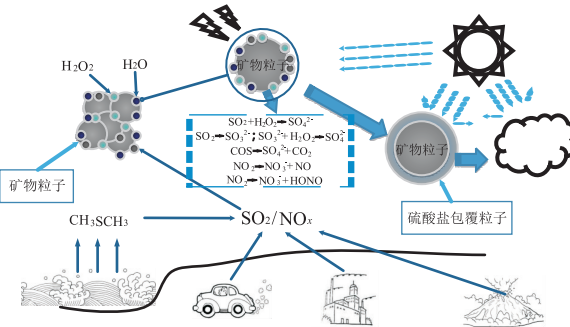


图 5 矿尘颗粒和  $\text{SO}_2$  反应机理示意  
Fig. 5 Schematic diagram of reaction mechanism between mineral dust and  $\text{SO}_2$

袁小燕等(2016)研究了  $\text{SO}_2$  在晶型组成主要为  $\text{SiO}_2$  和石膏的大气矿物颗粒物上的非均相反应,结果表明  $\text{SO}_2$  在矿物颗粒物表面非均相反应生成了亚硫酸盐和硫酸盐(图 4),且生成的硫酸根主要以双齿配位形式存在.同样利用 DRIFTS 可以发现  $\text{SO}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  颗粒表面也可以生成硫酸盐,在相同反应时间里,生成的硫酸盐的红外积分面积随粒径增加而降低,说明碳酸钙粒径越小,越有利于硫酸盐的生成(张莹等, 2016).这说明自然界由于人为因素或自然因素排出的  $\text{SO}_2$  能被吸附在微纳米矿尘表面,可能经过一系列的界面反应直接生成硫酸盐,包覆在矿尘表面,其机理如图 5 所示.

含硫气体不仅会在微纳米矿物颗粒物表面发生界面反应,还会直接与颗粒物发生化学反应,陈天虎等利用 TEM 研究了大气降尘颗粒物的主要成分,发现降尘中的石膏和方解石成分的超微结构(图 6)为有连生的纳米尺度条带构造(陈天虎和徐惠芳,

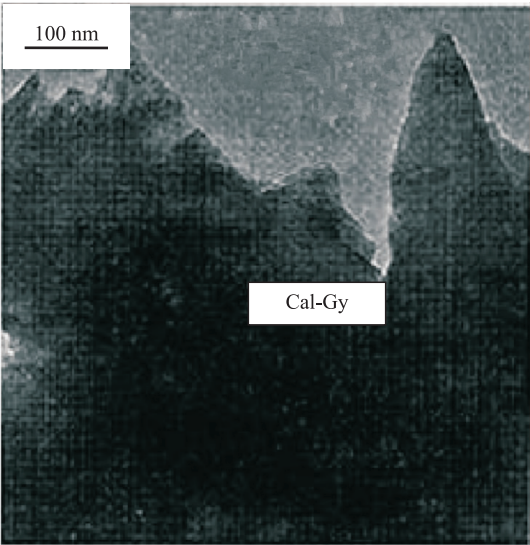


图 6 石膏和方解石连生构造

Fig.6 Gypsum and calcite intergrowth structure

据陈天虎和徐惠芳(2003)

2003),在地质体或风化壳中尚未发现过,是大气化学反应的次生矿物,很可能是由排放源排出的微纳米碳酸钙颗粒在大气中直接和酸性气体如  $\text{SO}_2$  反应,形成了具有纳米尺度形貌特征的生成物.这说明矿物颗粒可以直接参与大气中的某些化学反应,生成不同粒径的次生污染物.实验室模拟研究也表明大气矿物颗粒具有较强的反应活性,可与大气中的无机酸、有机酸如甲酸气体直接发生化学反应生成盐类颗粒(吴玲燕等, 2015).

**3.1.2 微纳米矿物与  $\text{NO}_x$  的反应**  $\text{NO}_x$  是大气中与  $\text{SO}_2$  共存的污染气体,能够参与多种大气化学过程,直接或间接影响大气中重要氧化剂如  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3$  和  $\cdot\text{OH}$  等的产生,改变大气氧化性.而  $\text{NO}_x$  的非均相反应研究主要集中于  $\text{NO}_x$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  界面的转化,如  $\text{NO}_2$  在干粒子表面可形成  $\text{NO}_3^-$  和气态  $\text{NO}$ ,在湿粒子表面形成  $\text{NO}_3^-$  和气态  $\text{HONO}$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  在矿尘氧化物表面被吸收转化为  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$  主要依赖水解反应去除;生成的  $\text{NO}_3^-$  可以在碱性氧化物如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ,或在铵盐粒子表面生成相应的硝酸盐,粒子表面羟基也可参与到其转化为硝酸盐的过程中(Seisel *et al.*, 2005).

**3.1.3 微纳米矿物与混合气体的连生反应** 在大气颗粒物检测结果中发现,矿质颗粒物经常同时与硫酸盐和硝酸盐混合共存(Zhang *et al.*, 2000; Sullivan *et al.*, 2007).这表明矿质颗粒物表面的硫酸盐物种的形成与  $\text{NO}_x$  具有相关性.Esguerra *et al.*(2003)研究发现共存  $\text{NO}_2$  可以促进  $\text{SO}_2$  在矿尘

表面转化为硫酸盐,通过 DRIFTS 技术, Ma *et al.* (2008)发现在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面,  $\text{SO}_2$  单独反应只能产生亚硫酸盐,而共存的  $\text{NO}_2$  能够促进表面亚硫酸盐向硫酸盐的转化;  $\text{NO}_2$  单独反应则会通过表面亚硝酸盐中间体进而形成表面硝酸盐,而  $\text{SO}_2$  共存时会改变硝酸盐形成机理,产生中间产物  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,而这个中间产物可能是氧化亚硫酸盐的氧化剂. Liu *et al.* (2012a)进一步研究发现,  $\text{NO}_2$  与  $\text{SO}_2$  这种复合机制也存在于其他多种矿质氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  的非均相反应中,是矿质氧化物表面特有的机制. Zhao *et al.* (2017)研究了  $\text{CaCO}_3$  在  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  混合体系下的反应,发现  $\text{CaCO}_3$  在与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和水蒸气混合物共存时,会先和  $\text{NO}_2$  发生反应生成  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  微滴,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  微滴再与溶解在其表面的  $\text{SO}_2$  反应生成  $\text{CaSO}_4$  晶体,水分的增加会更有利于  $\text{CaSO}_4$  的形成.

He *et al.* (2014)在更接近实际大气环境的烟雾箱中对混合气体协同反应进行了验证研究,通过气溶胶化学成分检测质谱仪(ACSM)确认了  $\text{NO}_x$  和悬浮矿质氧化物颗粒对生成硫酸盐的促进作用,发现没有矿物颗粒种子的情况下,增加  $\text{NO}_x$  并不能促进硫酸盐的产量,而加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒和进一步增加  $\text{NO}_x$  浓度均能提高硫酸盐的产量,这个机制解释了成霾期间共存矿质颗粒物和 high 浓度  $\text{NO}_x$  可促进  $\text{SO}_2$  快速转化为硫酸盐的关键过程.基于此, He *et al.* (2014)提出多污染物共存条件下气粒转化过程中的协同氧化机理.因此,大气多组分复合污染效应中,单一污染物的大气环境容量可能会连带下降.相对湿度在二次无机气溶胶的形成中起了相当大的作用,水蒸气会加速气态前体物的次生变化,并进一步加剧雾霾污染(Xu *et al.*, 2017).

**3.2 超细矿物表面有机气态污染物的非均相反应**

有机微纳米颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分,大约占大气中细颗粒物总质量的 20%,且有很大部分为具有致癌和致突变性的优先控制污染物.研究表明有机微纳米颗粒主要来源于煤的不完全燃烧和挥发性分子的氧化过程,部分来源于汽车尾气的排放.这部分颗粒物活性高,危害大,是大气颗粒物研究中不可忽视的一部分.

多环芳烃(PAHs)是一类环境中普遍存在的持久性有机污染物,排放到大气中的 PAHs 主要呈颗粒态,并能与大气氧化剂,如  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{NO}_x$  等发生一系列的均相或者非均相反应,从而形成毒性更强的氧化或硝基化产物(Reisen

and Arey, 2005).已有研究发现,非均相反应作为大气中 PAHs 降解的重要途径,其贡献远大于气相反应.然而目前对于 PAHs 的非均相反应研究大多数集中在有机碳质颗粒物表面.由于其低环组分具有挥发性,PAHs 能够分配到矿质颗粒表面,如 PAHs 在纳米级别的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  等矿质氧化物上可与  $\text{NO}_2$  直接发生反应,生成硝基多环芳烃化合物(NPAHs)(Reisen and Arey, 2005).前人研究了 PAHs 在石英表面的吸附和转化,并指出反应中矿物表面酸活性位点主要作为电子受体,参与  $\text{NO}_2$  的转化反应(Takayuki *et al.*, 2016).除气态污染物外,有机分子也可在大气微纳米颗粒物表面发生非均相反应,并以半挥发性及难挥发性有机物单体或与无机物的复合形式存在于颗粒物中.Tang *et al.* (2016)研究发现气态醋酸分子可与水分子在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  表面发生竞争性物理吸附并转化为醋酸盐,当湿度从 0% 提高至 15% 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对气态醋酸分子的吸附率提高 3~5 倍,然而在  $\text{SiO}_2$  表面仅能发生物理吸附.Tang *et al.* (2016)研究表明  $\text{CHOOH}$  和  $\text{HNO}_3$  在  $\text{SiO}_2$  表面与水分子发生竞争吸附,随后发生分解转化.在大气监测中,Fu *et al.* (2009)发现矿质颗粒物表面吸附有一定浓度的 PAHs,对于这些吸附在矿质颗粒物表面上的 PAHs 如何与氧化剂反应、矿质颗粒物的组成如何影响这些反应过程等问题还有待深入研究.

#### 4 微纳米颗粒对二次有机气溶胶形成的影响

二次有机气溶胶(SOA)是大气光化学反应的产物,也是城市和郊区大气中细粒子的主要成分之一,对人体健康、空气质量及气候变化等均有重要的影响.但是目前对 SOA 的来源、形成机理和大气行为等的研究较少.已有研究发现微纳米种子颗粒物的存在可对 SOA 的生成过程产生影响,尤其是酸性微纳米颗粒如  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及有机酸等可引发表面非均相酸催化反应的进行,从而促进 SOA 生成(Zhang *et al.*, 2004).Liu *et al.* (2013)利用烟雾舱进行了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒物对  $\alpha$ -蒎烯和甲苯生成 SOA 影响的研究,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  种子颗粒的添加对  $\alpha$ -蒎烯和甲苯生成 SOA 的粒径分布和数浓度有明显的改变.在没有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  种子颗粒时,其中位径约为 450 nm,当加入  $4 \text{ g/m}^3$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后,中位径增加到

520 nm,而数浓度却有所降低;当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浓度为  $35 \text{ g/m}^3$  时,最终颗粒物中位径降为 260 nm,而数浓度却大大增加.这说明高浓度矿物颗粒物可能促进大量二次有机细粒子的形成,产生更严重的环境风险.

SOA 生成的气固分配过程往往伴随复杂的界面反应和气溶胶相反应发生,这些反应对 SOA 生成有显著影响.例如,研究发现很多高挥发性的小分子有机物也能对 SOA 生成产生重要贡献(Volkamer *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2011).这些小分子主要通过界面反应,在气固分配中产生不可逆的过程(Liggio and Li, 2007),从而生成 SOA.综上所述,大气微纳米矿物在二次有机气溶胶的生成和转化过程中扮演着重要的角色.

#### 5 超细矿物界面反应产物组合及协同演化意义

矿物颗粒物在大气中发生各种界面非均相反应的同时,其本身也会与各种气体直接反应且存在选择性和顺序性,不同地区具有不同但又相对固定的气象条件,而气象条件对颗粒物的形成起着重要作用.高相对湿度和低风速能增加污染物的积累和气体前驱物的二次转化(Li *et al.*, 2017),故在存在不同矿物颗粒的区域会产生相对固定的二次反应产物,形成相互影响的协同演化关系.

本课题组在 2012 年 5 月份对国内不同地区的降尘颗粒物做了矿物特性分析(表 3),发现不同地区有明显的区别,沙尘后缘区降尘均以石英、方解石、钠长石为主,且受沙尘来源方向影响明显,河北、山西降尘含有较高的石膏、白云石、白云母等,矿物组合发生了明显的变化,这可能是超细矿物颗粒与  $\text{SO}_2$  等有害气体界面反应的结果.

$\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  等一次排放的气体污染物在大气矿物颗粒表面通过非均相反应转化生成硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )等二次气溶胶,而且使颗粒物的粒径和质量浓度增大,矿尘表面的化学组成发生变化使得其吸湿性增强,因此使颗粒物的粒径与表面积增大,增加了矿尘的消光能力,水的增加可进一步促进  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  等在矿物表面的气-液-固反应,促进颗粒物吸湿增大. $\text{NO}_2$  与矿物颗粒间的协同转化主要以非均相反应来实现,其主要产物为硝酸盐,如  $\text{NO}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  颗粒表面发生非均相反

表 3 不同颗粒物矿物特性分析

Table 3 Analysis of mineral properties of different particles

| 矿物颗粒物 | 石英(%) | 方解石(%) | 钠长石(%) | 白云母(%) | 斜绿泥石(%) | 石膏(%) | 白云石(%) | 高岭土(%) |
|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|--------|
| 甘肃天水  | 63    | 14     | 11     | 5      | 4       | 1     | 2      | 0      |
| 甘肃静宁  | 62    | 15     | 12     | 4      | 4       | 1     | 2      | 0      |
| 宁夏银川  | 57    | 20     | 8      | 7      | 5       | 1     | 2      | 0      |
| 内蒙古托县 | 51    | 19     | 11     | 4      | 2       | 4     | 6      | 3      |
| 河北石家庄 | 36    | 26     | 8      | 0      | 0       | 8     | 10     | 12     |
| 山西运城  | 28    | 17     | 12     | 0      | 0       | 24    | 10     | 9      |
| 河北承德  | 56    | 7      | 25     | 0      | 0       | 0     | 12     | 0      |
| 四川绵阳  | 22    | 6      | 27     | 31     | 0       | 3     | 5      | 6      |

应生成薄层  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Al-Abadleh *et al.*, 2003),在海盐表面能够生成  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  等高价态硝酸盐矿物组合 (And and Pemberton, 1998)。

同样,  $\text{SO}_2$  通过表面吸附在  $\text{CaCO}_3$  颗粒上并反应生成亚硫酸盐,亚硫酸盐很快被  $\text{O}_3$  氧化成硫酸盐,  $\text{SO}_2$  还能吸附于碳酸钙等颗粒吸湿作用所形成的水膜表面,这种局部液体环境会使  $\text{SO}_2$  和碳酸钙颗粒直接反应生成石膏 (李雷等, 2004),而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等矿质氧化物会充当催化剂加快这个过程,形成碳酸盐和硫酸盐组合。

$\text{SO}_2$  在  $\text{NaCl}$  颗粒物及  $\text{NaCl}$  与其他物质的混合物如  $\text{CaCO}_3$  上经  $\text{O}_3$  氧化具有不同的反应机理,一是反应生成  $\text{OH}^-$  并释放出  $\text{Cl}_2$ ;或者与  $\text{OH}^-$  发生反应,生成亚硫酸盐,亚硫酸盐被  $\text{O}_3$  氧化成硫酸盐,形成氯化物和硫酸盐组合。

$\text{SO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  颗粒物上反应可生成亚硫酸盐和硫酸盐,生成硫酸盐的量超过水汽和光照单独存在时的加和。 $\text{SiO}_2$  颗粒物也有类似的非常缓慢的作用过程。

矿尘颗粒在大气中可不断促进一次排放的气态污染物向二次气溶胶的转化,即促进大气向高毒性、高消光性“雾霾”的演化,这也导致了不同地区由于排放的气体污染物不同,会和基本稳定的矿物种类反应,生成的矿物组合会向一个稳定的状态演化,这也可以解释我国不同地区大气颗粒物中矿物组成的差异。

由于纳米颗粒物的纳米吸附效应、纳米镶嵌效应和纳米催化效应等,会造成大气颗粒物的成分和理化性质地区性变化,如我国的京津冀地区大气颗粒物的形成以二次转化为主,二次气溶胶对  $\text{PM}_{2.5}$  和有机气溶胶浓度的平均贡献较高 (孙颖等, 2011),刘庆阳等 (2014) 研究了石家庄的一次沙尘天气期间,  $\text{PM}_{10}$  的无机矿物浓度、有机碳 (OC) 浓度、二次有机碳 (SOC) 与 OC 的比值、硝酸根 ( $\text{NO}_3^-$ )

和硫酸根 ( $\text{SO}_4^{4-}$ ) 浓度均高于非沙尘期间。沙尘期间大气颗粒物表面呈碱性,是由于较多的矿物占比改变了其他颗粒物的表面酸碱性,且和大气中的其他气体发生耦合,促进了二次颗粒物的转化。而在成渝地区,大气二次颗粒物对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献仅为 37.85%,二次颗粒物中硫酸盐、硝酸盐、SOA 所占的比例分别为 21.55%、11.20% 和 5.10%,而一次颗粒物的贡献却高达 58.30%,其中工业源、交通污染源、扬尘占比分别为 21.69%、19.42% 和 17.19% (付高平, 2014),呈现明显的地域特点。贺克斌等 (2009) 也通过对北京地区的污染过程研究推断北京地区颗粒物的成因是区域性的。此外,相对于京津冀、珠三角和长三角较为开放的地理地势环境,四川盆地大气环境更为封闭且具有高湿度,较高浓度的矿尘颗粒物能和大气组分充分反应,造成更持久、严重的二次污染。

5.1 火山喷发的纳米颗粒物与矿物的协同转化作用

火山气体中以水蒸气为主 (一般占气体总量的 60%~90%),其次为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等气体,还有一些卤族气体。Moussallam *et al.* (2017) 对萨班卡亚和乌维纳斯两座火山产生的多种气体进行了分析,发现在萨班卡亚火山喷出的气体中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2$  的摩尔比例分别为 73%、15%、10%、1.15% 和 0.15%;而乌维纳斯火山喷出的气体中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔比例分别为 96%、2.2%、1.2% 和 0.05%;Chaplygin *et al.* (2016) 对扎尔巴奇克火山喷发的气体进行了分析,发现其气体样品中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HF}$  的摩尔浓度分别为 95.5%、0.47%、2.01%、1.18% 和 0.34%。其中,含硫气体进入大气往往转化成气溶胶。

火山气体喷发物可以升华出硫磺、钠盐、钾盐等矿物,气体中的一部分固体矿物蒸汽,会在临近喷口的地面凝结,形成硫磺、砂等细颗粒矿物。而火山尘

常作为较粗的岩屑、玻屑、晶屑的胶结物,粒径 $<10\text{ }\mu\text{m}$ ,在成岩过程中极易脱玻成极细小石英、长石微粒集合体,或变成绢云母、绿泥石和高岭石等次生矿物.火山灰常用来作为天然纳米颗粒物的参照,但粒度分布 $<1\text{ }\mu\text{m}$ 的却少有记载. Tepe and Bau (2014)研究证明了 Zr、Hf、Nb 和 Th 这些元素常富集在粒径 $<450\text{ nm}$ 的固体灰分颗粒上,火山灰衍生的纳米颗粒和胶体存在于冰川河流中,并且这种超细颗粒可以控制微量元素在地表径流中的分布. Ilyinskaya *et al.* (2017)发现冰岛火山口处气溶胶主要成分为  $\text{PM}_1$  和  $\text{PM}_{2.5}$ ,其中硫酸盐占 PM 总质量的 90%,且硫酸盐日平均浓度超过  $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ .  $\text{SO}_2$  与水蒸气相互作用会产生酸性雾霾,雾霾粒径相当于  $\text{PM}_{0.1\sim 2.5}$ .

Naoe *et al.* (2003)对三宅岛富士山火山的调查过程中发现:在前半期测试中硫酸盐和  $\text{SO}_2$  浓度都很高,且硫酸盐的模半径约为  $0.06\text{ }\mu\text{m}$ .而在后半期含硫酸盐的颗粒则只占了总颗粒数的一小部分. Roberts *et al.* (2017)推导出  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  为 1%~2%,火山喷雾粒度分布体积中值直径为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ,  $0.6\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$  和  $0.3\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ . Weinzierl *et al.* (2012)发现埃亚菲亚德火山灰粒径为  $0.2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ,主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,其含量为 40%~75%. Ilyinskaya *et al.* (2011)在 2010 年对埃亚菲亚德冰盖的玄武岩熔岩喷泉期的研究表明,羽状悬浮气溶胶主要由直径 $<0.4\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒组成.在安山质火成岩爆炸期间,悬浮的气溶胶包含大量细颗粒(粒径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ ,为可溶性气溶胶和非常细的灰分的内部混合物)和粗灰分颗粒(粒径 $>1\text{ }\mu\text{m}$ ).近源灰分中粒径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ 的灰分占总体积的 7%.悬浮的气溶胶粒径谱呈明显的双峰,峰值分别约在  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  和  $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ .

郭正府等对不同地区的火山玻屑成分进行分析,发现  $\text{SiO}_2$  占 76.81%~78.05%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占 12.14%~12.86% (郭正府等, 2002),除此之外,还存在  $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{NaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等氧化物.火山灰是大气纳米颗粒物的主要来源之一(玉芳, 2001),其具有很大的比表面积和吸附能力(陈克正等, 2000).同时,吸附作用是自然界纳米物质富集成矿的主要方式.因此,火山周围的一些矿物对纳米颗粒也具有很强的吸附能力,尤其是辉锑矿、黄铁矿等极性矿物,其次为非金属矿物.所以火山喷发出的纳米颗粒物会被周围环境中的矿物吸附在表面,发生新的成矿作用.董林森等发现火山岩及火山碎屑物质中金属离子含量高,易于释放,从而结合

$\text{CO}_3^{2-}$  形成碳酸盐矿物(董林森等, 2011).火山气体和纳米颗粒物的协同成矿作用有利于减少融入大气中的有害气体以及悬浮于空气中的颗粒物,对解决环境问题有着重要指导意义.

高速飞行的陨石在撞击地面时形成强大的冲击波,被冲击的地面靶岩含有大量纳米级次生矿物,会被迅速汽化熔融并向外溅射.目前在陨石的冲击熔脉中已经发现了橄榄石、辉石、长石、磷灰石等主要造岩矿物,这些矿物对重金属有很强的吸附能力,随着冲击逸散到大气中,形成超细大气颗粒物,控制重金属元素的活动性.目前对这一类物质的大气环境学行为研究很少.

故不同的微纳米矿物颗粒会介导调控形成不同的大气污染物,这些反应机制也能为我国内陆地区酸雨消失、雾霾颗粒迅速增长等气候现象提供解释补充,体现了矿物界面反应产物组合及协同演化意义,可以通过此体系追溯大气中颗粒物的源与汇,为城市大气污染物来源和污染控制规划提供科学依据.

## 6 展望

从国内外研究现状及发展趋势来看,微纳米颗粒物将成为一个重要的研究方向和研究热点.我们要特别重视大气矿物颗粒物界面反应机理与调控因素等研究,尽管微纳米矿物颗粒对二次颗粒物生成的影响是复杂的,目前对矿尘气溶胶在大气气溶胶污染中的作用及贡献研究多停留在金属氧化物、 $\text{SiO}_2$  等矿物质颗粒上,也有涉及湿度、温度或光照等因素耦合作用下的非均相反应机制研究,并指出颗粒表面活性位可参与和介导大气气溶胶各组分之间的转化及行为影响矿尘界面的非均相反应.但大部分研究仍忽略了自然条件下矿尘气溶胶组分的复杂性,对矿尘本身的结构和物理化学特性及变化关注不够,不能解释为何  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$  同步上升及矿尘气溶胶在灰霾形成等大气气溶胶事件中的功能和作用.

在今后的研究中应从矿物学角度,基于微纳米矿物颗粒在扬尘中具有污染源、污染物载体及污染物反应场所等多重特性,重点探究超细矿物颗粒表面特性在复合污染物中多介质反应的微界面化学过程及其热力学和动力学条件,分析超细矿物颗粒表面微区化学活性对各类稳态和非稳态污染物固化调控机制,研究污染物复合后颗粒物矿物表面理化性

质变化及其对胶-粒转化的影响,特别是微纳米矿物颗粒与大气中痕量污染气体反应,形成二次气溶胶,影响大气化学组成的作用,着重研究矿物尘-污染物气溶胶体系在雾-霾形成、转换、新生粒子和阻断行为的复合作用机制。

总体来看,矿物颗粒物可能促进大气氧化性,加剧灰霾的形成。矿物界面反应产物组合及协同演化意义的探究能为大气污染物来源和污染控制规划提供科学依据。界面反应研究的关键是有选择性地对界面上分子的结构、构像和动力学进行实验测量表征、综合分析和理论模拟。今后的研究应朝着采用颗粒学、环境矿物学、纳米科学、表面物理化学方面基本理论和实验方法相结合的思路发展。

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

## References

- Al-Abadleh, H. A., Krueger, B. J., Ross, J. L., et al., 2003. Phase Transitions in Calcium Nitrate Thin Films. *Chemical Communications*, 9 (22): 2796 — 2797. <https://doi.org/10.1039/b308632a>
- And, C. D. Z., Pemberton, J. E., 1998. In Situ Monitoring of the NaCl + HNO<sub>3</sub> Surface Reaction: The Observation of Mobile Surface Strings. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (45): 8950 — 8953. <https://doi.org/10.1021/jp982910x>
- Andreae, M. O., Crutzen, P. J., 1997. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276 (5315): 1052 — 1058. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1052>
- Bai, Z. P., Li, W. F., 2008. Characteristics and Formation Mechanism of Secondary Organic Aerosol. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 8 (1): 202 — 208 (in Chinese with English abstract).
- Barrie, L. A., Yi, Y., Leaitch, W. R., et al., 2010. A Comparison of Large-Scale Atmospheric Sulphate Aerosol Models (Cosam): Overview and Highlights. *Tellus*, 53 (5): 615 — 645. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.2001.530507.x>
- Bei, N., Xiao, B., Meng, N., et al., 2016. Critical Role of Meteorological Conditions in a Persistent Haze Episode in the Guanzhong Basin, China. *Science of the Total Environment*, 550: 273 — 284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.159>
- Borrowman, C. K., Zhou, S., Burrow, T. E., et al., 2015. Formation of Environmentally Persistent Free Radicals from the Heterogeneous Reaction of Ozone and Polycyclic Aromatic Compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (1): 205 — 212. <https://doi.org/10.1039/c5cp05606c>
- Bullard, R. L., Singh, A., Anderson, S. M., et al., 2017. 10-Month Characterization of the Aerosol Number Size Distribution and Related Air Quality and Meteorology at the Bondville, IL Midwestern Background Site. *Atmospheric Environment*, 154: 348 — 361. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.055>
- Chaplygin, I. V., Lavrushin, V. Y., Dubinina, E. O., et al., 2016. Geochemistry of Volcanic Gas at the 2012 — 2013 New Tolbachik Eruption, Kamchatka. *Journal of Volcanology & Geothermal Research*, 323: 186 — 193. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.005>
- Chen, K. Z., Wang, L. P., Liu, X. B., 2000. Application and Investigation of Nanometer Particles in the Biomedical Field. *Progress in Pharmaceutical Sciences*, 24 (4): 193 — 196 (in Chinese with English abstract).
- Chen, T. H., Xu, H. F., 2003. TEM Investigation of Atmospheric Particle Settling and Its Significance in Environmental Mineralogy. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22 (4): 425 — 428 (in Chinese with English abstract).
- Chen, W., Dong, F. Q., Dai, Q. W., et al., 2013. Composition Characteristics and Surface Charge Simulation of Atmospheric Dust Fall in Tianshui City. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 33 (12): 3386 — 3390 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, C., Wang, G., Meng, J., et al., 2015. Size-Resolved Airborne Particulate Oxalic and Related Secondary Organic Aerosol Species in the Urban Atmosphere of Chengdu, China. *Atmospheric Research*, 161 — 162: 134 — 142. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.04.010>
- D'Almeida, G. A., 1987. On the Variability of Desert Aerosol Radiative Characteristics. *Journal of Geophysical Research of Atmospheres*, 92 (D3): 3017 — 3026. <https://doi.org/10.1029/JD092iD03p03017>
- Deng, X. J., Wu, D., Bi, X. Y., et al., 2009. The Different Particle Size Spectrum, Composition Spectrum and the Extinction Contribution of the Two Aerosol in the Pearl River Delta. Symposium on Aerosol Technology on Both Sides of the Taiwan Straits, Changchun (in Chinese).
- Ding, J., Zhu, T., 2003. Heterogeneous Reactions on the Surface of Fine Particles in the Atmosphere. *Chinese Science Bulletin*, 48 (21): 2267 — 2276. <https://doi.org/10.1360/03wb0046>
- Dong, F. Q., Liu, M. X., Geng, Y. X., et al., 2013. Latest Research Advances in Interface Reaction and Biologic Activity of Atmosphere Superfine Particles. *China Meas-*

- urement & Test, 39(2): 59—63 (in Chinese with English abstract).
- Dong, L.S., Liu, L., Zhu, D.F., et al., 2011. Distribution and Impact on Reservoir Properties of Authigenic Carbonate Minerals in Pyroclastic Rocks of Beier Depression, Hailaer Basin. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 33(3): 253—260 (in Chinese with English abstract).
- Esguerra, C., Santiago, E., Aquino, N., et al., 2003. Drifts and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on Mineral Dust. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 3(6): 2043—2051. <https://doi.org/10.5194/acpd-3-4069-2003>
- Fu, G.P., 2014. Study on the Mechanism of Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in Chengdu City and Human Health Hazards of PM<sub>2.5</sub> (Dissertation). Southwest Jiaotong University, Chengdu, 22—23 (in Chinese with English abstract).
- Fu, S., Li, K., Xia, X.J., et al., 2009. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Residues in Sandstorm Depositions in Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 82(2): 162—166. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9537-z>
- George, I.J., Abbatt, J.P.D., 2010. Chemical Evolution of Secondary Organic Aerosol from OH—Initiated Heterogeneous Oxidation. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 10(2): 3265—3300. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-3265-2010>
- Guo, J., Yin, Y., Wang, Y.W., et al., 2017. Numerical Study of the Dust Distribution, Source and Sink, and Transport Features over East Asia. *China Environmental Science*, 37(3): 801—812 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Z.F., Liu, J.Q., Chu, G.Q., et al., 2002. Composition and Origin of Tephra of the Huguangyan Maar Lake. *Quaternary Sciences*, 22(3): 266—272 (in Chinese with English abstract).
- Han, L.H., Zhuang, G.S., Sun, Y.L., et al., 2005. The Distinction between Local and Foreign Sources of Atmospheric Particulate Pollution in Beijing: The Ratio of Mg/Al as an Element Tracer for Estimating the Contributions of Mineral Aerosols from outside Beijing. *Science in China (Series B)*, 35(3): 237—246 (in Chinese).
- He, H., Wang, Y., Ma, Q., et al., 2014. Mineral Dust and NO<sub>x</sub> Promote the Conversion of SO<sub>2</sub> to Sulfate in Heavy Pollution Days. *Scientific Reports*, 4(1): 4172. <https://doi.org/10.1038/srep04172>
- He, K., Yang, F., Ma, Y., et al., 2001. The Characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 35(29): 4959—4970. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00301-6)
- He, K.B., Jia, Y.T., Ma, Y.L., et al., 2009. Regionality of Episodic Aerosol Pollution in Beijing. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(3): 482—487 (in Chinese with English abstract).
- Hörrak, U., Mirme, A., Salm, J., et al., 1998. Air Ion Measurements as a Source of Information about Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Research*, 46(3): 233—242. [https://doi.org/10.1016/S0169-8095\(97\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(97)00065-3)
- Huang, K., Zhuang, G., Wang, Q., et al., 2014. Extreme Haze Pollution in Beijing during January 2013: Chemical Characteristics, Formation Mechanism and Role of Fog Processing. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 14(6): 479—486. <https://doi.org/10.5194/acpd-14-7517-2014>
- Huang, X., Liu, Z., Zhang, J., et al., 2016. Seasonal Variation and Secondary Formation of Size-Segregated Aerosol Water-Soluble Inorganic Ions during Pollution Episodes in Beijing. *Atmospheric Research*, 168: 70—79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.08.021>
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., et al., 2005. Chemical Characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and Coarse Particles at Urban, near-City and Rural Sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39(4): 637—651. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.027>
- Ilyinskaya, E., Schmidt, A., Mather, T.A., et al., 2017. Understanding the Environmental Impacts of Large Fissure Eruptions: Aerosol and Gas Emissions from the 2014—2015 Holuhraun Eruption (Iceland). *Earth and Planetary Science Letters*, 427: 309—322. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.05.025>
- Ilyinskaya, E., Tsanev, V.I., Martin, R.S., et al., 2011. Near-Source Observations of Aerosol Size Distributions in the Eruptive Plumes from Eyjafjallajökull Volcano, March–April 2010. *Atmospheric Environment*, 45(18): 3210—3216. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.017>
- Kuang, B.Y., Lin, P., Hu, M., et al., 2016. Aerosol Size Distribution Characteristics of Organosulfates in the Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, 130: 23—35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.024>
- Lavalley, J.C., 1996. Infrared Spectrometric Studies of the Surface Basicity of Metal Oxides and Zeolites Using Adsorbed Probe Molecules. *Catalysis Today*, 27(3–4): 377—401. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00161-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00161-1)
- Leaith, W.R., Isaac, G.A., 1991. Tropospheric Aerosol Size Distributions from 1982 to 1988 over Eastern North America. *Atmospheric Environment: Part A. General Topics*, 25(3): 601—619. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90058-F](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90058-F)

- Lei, Y., Zhang, Q., He, K.B., et al., 2011. Primary Anthropogenic Aerosol Emission Trends for China, 1990–2005. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 11 (3): 17153–17212. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-17153-2010>
- Li, H., Ma, Y., Duan, F., et al., 2017. Typical Winter Haze Pollution in Zibo, an Industrial City in China; Characteristics, Secondary Formation, and Regional Contribution. *Environmental Pollution*, 229: 339–349. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.081>
- Li, J., 2012. Study of Atmospheric Aerosols Based on a Dual Field-of-View Lidar. Wuhan University, Wuhan, 56–58 (in Chinese with English abstract).
- Li, L., Chen, Z.M., Ding, J., et al., 2004. A DRIFTS Study of SO<sub>2</sub> Oxidation on the Surface of CaCO<sub>3</sub> Particles. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24 (12): 1556–1559 (in Chinese with English abstract).
- Li, W.J., 2013. Single Aerosol Particles in Haze and Sand Dust Weather Pollution. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Liang, B.Y., Ma, Y., 1991. An Investigation on Aerosol Size Distribution around the Area of Xiaguan Powerplant, Nanjing. *Environmental Science*, 12(2): 55–59 (in Chinese with English abstract).
- Liggio, J., Li, S.M., 2007. Reversible and Irreversible Processing of Biogenic Olefins on Acidic Aerosols. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 7 (4): 2039–2055. <https://doi.org/10.5194/acpd-7-11973-2007>
- Lin, L., Kong, L.D., Chen, J.M., 2010. Experimental Study of the Effects of Ammonium Nitrate on SO<sub>2</sub> Gas-Particle Transfer on the Surface of Atmospheric Aerosols. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 31 (4): 751–755 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C., Chu, B., Liu, Y., et al., 2013. Effect of Mineral Dust on Secondary Organic Aerosol Yield and Aerosol Size in  $\alpha$ -Pinene/Photo-Oxidation. *Atmospheric Environment*, 77: 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.064>
- Liu, C., Ma, Q., Liu, Y., et al., 2012a. Synergistic Reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on Mineral Oxides: A Potential Formation Pathway of Sulfate Aerosol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (5): 1668–1676. <https://doi.org/10.1039/c1cp22217a>
- Liu, Z., Wu, L.Y., Wang, T.H., et al., 2012b. Uptake of Methacrolein into Aqueous Solutions of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide. *Journal of Physical Chemistry A*, 116 (1): 437–442. <https://doi.org/10.1021/jp2100649>
- Liu, Q.Y., Liu, Y.J., Zhao, Q., et al., 2014. Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) during a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China. *Environmental Science*, 35(8): 2843–2850 (in Chinese with English abstract).
- Lu, C., Zheng, X.M., Zhou, L.M., et al., 2013. Measurements and Characteristics of Semiquinone Radicals in Urban Atmospheric Particles. *Environmental Chemistry*, 32 (1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Q., Liu, Y., He, H., 2008. Synergistic Effect between NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in Their Adsorption and Reaction on  $\gamma$ -Alumina. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(29): 6630–6635. <https://doi.org/10.1021/jp802025z>
- Mothes, F., Böge, O., Herrmann, H., 2016. A Chamber Study on the Reactions of O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> and Selected Vocs with a Photocatalytically Active Cementitious Coating Material. *Environmental Science & Pollution Research International*, 23 (15): 15250–15261. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6612-6>
- Moussallam, Y., Tamburello, G., Peters, N., et al., 2017. Volcanic Gas Emissions and Degassing Dynamics at Ubinas and Sabancaya Volcanoes; Implications for the Volatile Budget of the Central Volcanic Zone. *Journal of Volcanology & Geothermal Research*, 343: 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.027>
- Naoe, H., Heintzenberg, J., Okada, K., et al., 2003. Composition and Size Distribution of Submicrometer Aerosol Particles Observed on Mt. Fuji in the Volcanic Plumes from Miyakejima. *Atmospheric Environment*, 37 (22): 3047–3055. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00295-4)
- Reisen, F., Arey, J., 2005. Atmospheric Reactions Influence Seasonal Pah and Nitro-Pah Concentrations in the Los Angeles Basin. *Environmental Science & Technology*, 39(1): 64–73. <https://doi.org/10.1021/es0483589>
- Roberts, T.J., Vignelles, D., Liuzzo, M., et al., 2017. The Primary Volcanic Aerosol Emission from Mt Etna; Size-Resolved Particles with SO<sub>2</sub> and Role in Plume Reactive Halogen Chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 74–93. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.040>
- Seisel, S., Rensen, C.B., Vogt, R., et al., 2005. Kinetics and Mechanism of the Uptake of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Mineral Dust at 298 K. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 5 (12): 3423–3432. <https://doi.org/10.5194/acp-5-3423-2005>
- Shao, L., Hu, Y., Fan, J., et al., 2017. Physicochemical Characteristics of Aerosol Particles in the Tibetan Plateau: Insights from Tem-Edx Analysis. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 17 (9): 6899–6908. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14472>
- Song, X., Shao, L., Zheng, Q., et al., 2014. Mineralogical and Geochemical Composition of Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) in Coal

- and Non-Coal Industrial Cities of Henan Province, North China. *Atmospheric Research*, 143(24): 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.03.015>
- Sosso, G. C., Li, T., Davide, D., et al., 2016. Microscopic Mechanism and Kinetics of Ice Formation at Complex Interfaces: Zooming in on Kaolinite. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13): 2350–2355. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01013>
- Sullivan, R. C., Guazzotti, S. A., Sodeman, D. A., et al., 2007. Direct Observations of the Atmospheric Processing of Asian Mineral Dust. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7(5): 1213–1236. <https://doi.org/10.5194/acp-7-1213-2007>
- Sun, Y., Pan, Y. P., Li, X. R., et al., 2011. Chemical Composition and Mass Closure of Particulate Matter in Beijing, Tianjin and Hebei Megacities, Northern China. *Environmental Science*, 32(9): 2732–2740 (in Chinese with English abstract).
- Takayuki, K., Eri, A., Aki, F., et al., 2016. Mineral Dust Aerosols Promote the Formation of Toxic Nitropolycyclic Aromatic Compounds. *Scientific Reports*, 6: 24427. <https://doi.org/10.1038/srep24427>
- Tang, M., Larish, W. A., Fang, Y., et al., 2016. Heterogeneous Reactions of Acetic Acid with Oxide Surfaces: Effects of Mineralogy and Relative Humidity. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(28): 5609–5616. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05395>
- Tepe, N., Bau, M., 2014. Importance of Nanoparticles and Colloids from Volcanic Ash for Riverine Transport of Trace Elements to the Ocean: Evidence from Glacial-Fed Rivers after the 2010 Eruption of Eyjafjallajökull Volcano, Iceland. *Science of the Total Environment*, 488–489: 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.083>
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Bakeas, E., et al., 2005. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Generation of Reactive Oxygen Species Catalysed by Transition Metals and Quinoid Redox Cycling by Inhalable Ambient Particulate Matter. *Redox Report Communications in Free Radical Research*, 10(1): 37–51. <https://doi.org/10.1179/135100001101536274>
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., et al., 2010. An Amorphous Solid State of Biogenic Secondary Organic Aerosol Particles. *Nature*, 467(7317): 824–827. <https://doi.org/10.1038/nature09455>
- Volkamer, R., Ziemann, P. J., Molina, M. J., 2009. Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene ( $C_2H_2$ ): Seed Effect on Soa Yields Due to Organic Photochemistry in the Aerosol Aqueous Phase. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 9(6): 1907–1928. <https://doi.org/10.5194/acpd-8-14841-2008>
- Vu, T. V., Delgado-Saborit, J. M., Harrison, R. M., 2015. A Review of Hygroscopic Growth Factors of Submicron Aerosols from Different Sources and Its Implication for Calculation of Lung Deposition Efficiency of Ambient Aerosols. *Air Quality Atmosphere & Health*, 8(5): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0365-0>
- Wang, F., 2012. Aerosol Size Distribution Measurement under Different Pollution Types in Nanjing Area (Dissertation). Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 39–42 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L., Chen, Y., Niu, Y., et al., 2017. Analysis of Atmospheric Turbidity in Clear Skies at Wuhan, Central China. *Journal of Earth Science*, 28(4): 729–738.
- Wang, L., Zhang, F., Chen, J. M., 2001. Catalytic Oxidation of  $CS_2$  over Atmospheric Particles and Oxide Catalysts. *Science in China (Series B)*, 31(4): 369–376 (in Chinese).
- Wang, M. X., 1999. Atmospheric Chemistry. China Meteorological Press, Beijing (in Chinese).
- Watts, S. F., 2000. The Mass Budgets of Carbonyl Sulfide, Dimethyl Sulfide, Carbon Disulfide and Hydrogen Sulfide. *Atmospheric Environment*, 34(5): 761–779. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00342-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00342-8)
- Weinzierl, B., Sauer, D., Minikin, A., et al., 2012. On the Visibility of Airborne Volcanic Ash and Mineral Dust from the Pilot's Perspective in Flight. *Physics & Chemistry of the Earth*, 45–46: 87–102. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2012.04.003>
- Wittmaack, K., 2002. Advanced Evaluation of Size-Differential Distributions of Aerosol Particles. *Journal of Aerosol Science*, 33(7): 1009–1025. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00052-6)
- Wu, L. Y., Tong, S. R., Ge, M. F., 2015. Synergistic Effect between  $SO_2$  and  $HCOOH$  on the Surface of  $CaO$ . *Acta Chimica Sinica*, 73(2): 131–136 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.6023/A14120875>
- Wu, Z. H., 2016. The Evaluation of the Air Quality of the Mount Wutai Scenic Area and the Characteristics of the Atmospheric Particles and the Fractal Characteristics (Dissertation). Shanxi Agricultural University, Taiyuan, 65–67 (in Chinese with English abstract).
- Xia, L., Gao, Y., 2010. Chemical Composition and Size Distributions of Coastal Aerosols Observed on the U.S. *East Coast Marine Chemistry*, 119(1): 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.01.002>
- Xiao, Z. H., Shao, L. Y., Sun, Q. Z., et al., 2007. Mineral Compositions of Individual Particles in the Inhalable Partic-

- ulate Matter in the Lanzhou Air during Heating Period. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(1): 64—69 (in Chinese with English abstract).
- Xu, L., Duan, F., He, K. B., 2017. Characteristics of the Secondary Water-Soluble Ions in a Typical Autumn Haze in Beijing. *Atmospheric Environment*, 227: 296—305. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.076>
- Yu, F., 2001. The Origin and Characteristics of Nanomaterials. *Industrial Minerals & Processing*, 30(8): 36—37 (in Chinese with English abstract).
- Yu, G., Bayer, A. R., Galloway, M. M., et al., 2011. Glyoxal in Aqueous Ammonium Sulfate Solutions: Products, Kinetics and Hydration Effects. *Environmental Science & Technology*, 45(15): 6336—6342. <https://doi.org/10.1021/es200989n>
- Yu, X., Ma, J., An, J., et al., 2016. Impacts of Meteorological Condition and Aerosol Chemical Compositions on Visibility Impairment in Nanjing, China. *Journal of Cleaner Production*, 131: 112—120. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.067>
- Yuan, X. Y., Ye, Z. X., Qian, J., et al., 2016. A Preliminary Study on the Heterogeneous Reaction of Sulfur Dioxide on the Surface of Atmospheric Particles in Chengdu. Annual Meeting of the Chinese Academy of Environmental Sciences, Haikou (in Chinese with English abstract).
- Yue, D. L., Zhong, L. J., Shen, J., et al., 2016. Properties of New Particle Growth-Shrinkage Events in the Pearl River Delta Region. *Environmental Pollution & Control*, 38(3): 1—7 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D., Shi, G. Y., Iwasaka, Y., et al., 2000. Mixture of Sulfate and Nitrate in Coastal Atmospheric Aerosols: Individual Particle Studies in Qingdao (36°04' N, 120°21' E), China. *Atmospheric Environment*, 34(17): 2669—2679. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00078-9)
- Zhang, J. N., Dong, H. Y., Bai, Z. P., et al., 2007. Characteristics of Atmospheric Aerosol Particle Size Distribution during Early Summer in Tianjin. *Urban Environment & Urban Ecology*, 20(5): 1—5 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. F., Dong, F. Q., Tan, D. Y., et al., 2016. Research on Aqueous Hydroxyl Radical Generated from Minerals of Dust Fall in Tianshui. *China Environmental Science*, 36(2): 370—375 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, M., Wang, X., Chen, J., et al., 2010. Physical Characterization of Aerosol Particles during the Chinese New Year's Firework Events. *Atmospheric Environment*, 44(39): 5191—5198. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.048>
- Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., et al., 2004. Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids. *Science*, 304(5676): 1487—1490. <https://doi.org/10.1126/science.1095139>
- Zhang, R. J., Wang, M. X., Dai, S. L., et al., 2000. Preliminary Research on the Size Distribution of Aerosols in Beijing. *Climatic and Environmental Research*, 5(1): 85—89 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. Y., 2014. Characteristics of the Chemical Components of Aerosol Particles in the Various Regions over China. *Acta Meteorologica Sinica*, 72(6): 1108—1117 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y., Tong, S. R., Ge, M. F., 2016. A Study about the Influence of the Size of CaCO<sub>3</sub> on Heterogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide by Ozone. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 36(10): 126—127 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. F., Zhu, T., Shang, J., et al., 2011. Heterogeneous Reaction of NO<sub>2</sub> on the Surface of Kaolinite Particles. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(10): 2073—2079 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, D., Song, X., Zhu, T., et al., 2017. Multiphase Reaction of SO<sub>2</sub> with NO<sub>2</sub> on CaCO<sub>3</sub> Particles. 1. Oxidation of SO<sub>2</sub> by NO<sub>2</sub>. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 1—23.
- Zhao, H. Y., Shao, L. Y., Shi, Z. B., 2003. Research Status and Prospect of Indoor Air PM<sub>2.5</sub>. *Journal of Environment and Health*, 20(5): 310—312 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Q., 2010. Characteristics and Formation of Inorganic Fine Particulate Pollution in Typical Regions of China. (Dissertation). Tsinghua University, Beijing, 59—68 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Z., Shen, Q. H., Zhang, D. N., 1996. Distribution of Particulate Carbon in Aerosol at Pudong New Area. *Shanghai Environmental Sciences*, 15(2): 12—15 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 白志鹏, 李伟芳, 2008. 二次有机气溶胶的特征和形成机制. 过程工程学报, 8(1): 202—208.
- 陈克正, 王丽平, 刘兴斌, 2000. 纳米微粒在生物医药领域中的应用研究. 药学进展, 24(4): 193—196.
- 陈天虎, 徐惠芳, 2003. 大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义. 岩石矿物学杂志, 22(4): 425—428.
- 陈武, 董发勤, 代群威, 等, 2013. 天水市大气降尘组成特征及表面电性模拟研究. 环境科学学报, 33(12): 3386—3390.
- 邓雪娇, 吴兑, 毕雪岩, 等, 2009. 珠江三角洲不同粒径谱、成分谱与二次气溶胶的消光贡献. 长春: 第十届全国气溶胶会议暨第六届海峡两岸气溶胶技术研讨会.

- 董发勤,刘明学,耿迎雪,等,2013.超细大气矿物颗粒界面反应及生物活性研究新进展.中国测试,39(2): 59—63.
- 董林森,刘立,朱德丰,等,2011.海拉尔盆地贝尔凹陷火山碎屑岩自生碳酸盐矿物分布及对储层物性的影响.地球科学与环境学报,33(3): 253—260.
- 付高平,2014.成都市微细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)形成机理及对人类健康危害研究(硕士毕业论文).成都:西南交通大学,22—23.
- 郭俊,银燕,王咏薇,等,2017.东亚沙尘分布、源汇及输送特征的模拟研究.中国环境科学,37(3): 801—812.
- 郭正府,刘嘉麒,储国强,等,2002.湖光岩玛珥湖火山灰的成分及其来源.第四纪研究,22(3): 266—272.
- 韩力慧,庄国顺,孙业乐,等,2005.北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分——元素比值 Mg/Al 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献.中国科学(B辑):化学,35(3): 237—246.
- 贺克斌,贾英韬,马永亮,等,2009.北京大气颗粒物污染的区域性本质.环境科学学报,29(3): 482—487.
- 李俊,2012.双视场激光雷达及大气气溶胶探测研究(博士学位论文).武汉:武汉大学,56—58.
- 李雷,陈忠明,丁杰,等,2004.SO<sub>2</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 颗粒表面转化的 DRIFTS 研究.光谱学与光谱分析,24(12): 1556—1559.
- 李卫军,2013.雾霾和沙尘污染天气气溶胶单颗粒研究.北京:科学出版社.
- 梁保英,马英,1991.南京市下关电厂周围地区气溶胶粒径分布规律研究.环境科学,12(2): 55—448.
- 林立,孔令东,陈建民,2010.硝酸铵对 SO<sub>2</sub> 在大气颗粒物表面气—粒转化影响的模拟研究.高等学校化学学报 31(4): 751—755.
- 刘庆阳,刘艳菊,赵强,等,2014.2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析.环境科学,35(8): 2843—2850.
- 卢超,郑祥民,周立旻,等,2013.城市大气颗粒物表面半醌自由基的测定及特征分析.环境化学,32(1): 1—6.
- 孙颖,潘月鹏,李杏茹,等,2011.京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究.环境科学,32(9): 2732—2740.
- 王飞,2012.不同污染类型下南京气溶胶谱分布特征的观测研究(硕士毕业论文).南京:南京信息工程大学,39—42.
- 王琳,张峰,陈建民,2001.大气颗粒物及氧化物对 CS<sub>2</sub> 的催化氧化作用.中国科学(B辑),31(4): 369—376.
- 王明星,1999.大气化学.北京:气象出版社.
- 吴玲燕,佟胜睿,葛茂发,2015.大气中 SO<sub>2</sub> 和 HCOOH 在 CaO 表面的耦合相互作用.化学学报,73(2): 131—136.
- 武智晖,2016.五台山景区空气环境质量及大气颗粒物形貌特征研究.(硕士毕业论文).太原:山西农业大学,65—75.
- 肖正辉,邵龙义,孙珍全,等,2007.兰州市取暖期可吸入颗粒物中单颗粒矿物组成特征.矿物岩石地球化学通报,26(1): 64—69.
- 玉芳,2001.纳米材料的来源及其特性.化工矿物与加工,30(8): 36—37.
- 袁小燕,叶芝祥,钱骏,等,2016.二氧化硫在成都市大气颗粒物表面非均相反应初探.海口:中国环境科学学会 2016 年学术年会.
- 岳珂利,钟流举,沈劲,等,2016.珠三角地区大气新粒子增长—缩小过程特征.环境污染与防治,38(3): 1—7.
- 张金娜,董海燕,白志鹏,等,2007.天津初夏大气气溶胶粒度谱分布特征.城市环境与城市生态,20(5): 1—5.
- 张柳飞,董发勤,谭道永,等,2016.天水大气降尘矿物与水作用产生羟基自由基研究.中国环境科学,36(2): 370—375.
- 张仁健,王明星,戴淑玲,等,2000.北京地区气溶胶粒度谱分布初步研究.气候与环境研究,5(1): 85—89.
- 张小曳,2014.中国不同区域大气气溶胶化学成分浓度、组成与来源特征.气象学报,72(6): 1108—1117.
- 张莹,佟胜睿,葛茂发,2016.碳酸钙粒径对 SO<sub>2</sub> 非均相反应的影响研究.光谱学与光谱分析,36(10): 126—127.
- 张泽锋,朱彤,尚静,等,2011.NO<sub>2</sub> 在高岭石表面的非均相反应研究.环境科学学报,31(10): 2073—2079.
- 赵厚银,邵龙义,时宗波,2003.室内空气 PM<sub>2.5</sub> 研究现状及发展趋势.环境与健康杂志,20(5): 310—312.
- 赵晴,2010.典型地区无机细粒子污染特征及成因研究(博士学位论文).北京:清华大学,59—68.
- 朱忠,沈取华,张大年,1996.浦东新区大气气溶胶中碳颗粒的分布规律.上海环境科学,15(2): 12—15.