

中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物矿物的光谱分析^{*}

沈振兴¹ 张小曳¹ 季峻峰² 王亚强¹ 曹军骥¹ 王丹¹ 程燕¹

1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075;

2. 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿作用研究国家重点实验室 表生地球化学研究所, 南京 210093

摘要 利用漫反射光谱技术(DRS)对中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物矿物进行了较系统的研究. 结果表明, 在可见光范围, 粉尘气溶胶反射光谱的一阶导数曲线在 435 和 560nm 的峰对样品中的针铁矿和赤铁矿有识别指示意义, 且样品中铁含量与赤铁矿和针铁矿的一阶导数特征峰值大小紧密相关. 同时发现不同颜色的反射率与样品中铁的含量及铁氧化物一阶导数值有较强的相关性, 其中铁氧化物的含量变化对红光和紫光的反射率影响较为显著, 表明铁氧化物在粉尘气溶胶的光学性质中扮演着重要的角色. 亚洲粉尘与北大西洋粉尘的光谱分析结果可以进行对比. 研究发现, 不同区域粉尘气溶胶中赤铁矿与针铁矿一阶导数特征值的比值 Hm/Gt 存在明显差异, 暗示着 Hm/Gt 值有源区指示的意义.

关键词 粉尘气溶胶 光谱分析 铁氧化物矿物 源区指示

大气中的粉尘气溶胶粒子通过散射和吸收作用影响着地球表面辐射平衡, 其对辐射能量的消光作用取决于气溶胶粒子的矿物组成、形状大小、垂直分布等诸多因素^[1-3]. 虽然铁氧化物(主要指赤铁矿和针铁矿)矿物在粉尘气溶胶中的含量很低(黄土中赤铁矿含量(质量分数)在 0.2% 左右^[4]), 但由于铁氧化物(特别是赤铁矿)矿物在紫外和可见光波段对太阳辐射有强的吸收作用, 且易与粉尘中粘土矿物等结合增强其在红外波段的吸收性, 所以在粉尘气溶胶的矿物组成及其光学性质研究中, 铁氧化物被作为主要矿物加以研究^[5,6]. 其次, 铁氧化物随粉尘气溶胶在大气中传输、沉降, 对黄土和深海沉积物等地质体的颜色及其沉积环境有指示意义^[7-11]. 此外, 进入海洋的铁氧化物成为海洋表层浮游生物的养料(转化为 Fe^{2+}), 对海洋生物的产率也有着重要的影响^[12,13].

迄今国内对粉尘气溶胶中铁氧化物缺乏系统的研究, 原因主要是其在粉尘气溶胶中含量太低, 而 XRD

等仪器检测不到. 故本文采用漫反射光谱法, 对中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物矿物进行测定研究.

1 样品的采集与分析

1.1 样品的采集

粉尘气溶胶样品分别采自陕西榆林镇北台、甘肃敦煌和内蒙古科尔沁, 图 1 为采样点位置示意图. 这些站点均是“中国沙尘暴研究计划”(DSR-China)和国际亚太区气溶胶特性实验(ACE-Asia)在中国北方干旱、半干旱区设立的站点. 榆林和科尔沁站点使用美国 R & P 公司生产的 2025 采样器, 放置在 10 m 高塔顶, 流量为 $16.7 L \cdot min^{-1}$, 全天北风控制采样. 敦煌站使用单级 TSP 采样器, 放置在 10 m 高楼顶, 流量为 $26.3 L \cdot min^{-1}$, 采样时间: 10:00 ~ 16:00. 采样日期为 2001 和 2002 年春季(3 ~ 5 月). 样品的收集均使用特氟隆滤膜(Coleparmer Inc. USA), 直径 47 mm.

2003-11-28 收稿, 2004-02-10 收修改稿

^{*} 国家重点基础研究发展规划(G2000048703)、中国科学院知识创新重要方向(KZCX-305)和国家自然科学基金(批准号: 40205018)资助项目

E-mail: zhenxingshen@163.com

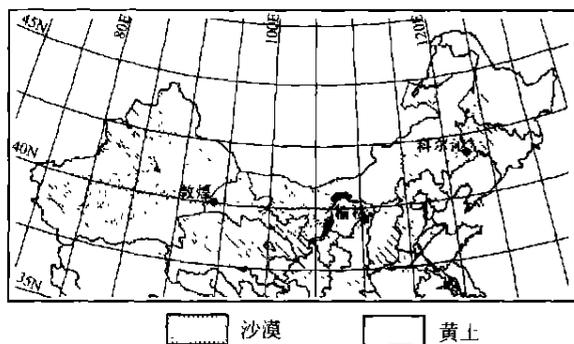


图 1 采样点位置示意图

1.2 元素分析

粉尘气溶胶样品的元素测定采用 PIXE 技术, 在北京师范大学低能核物理研究所进行(分析方法详见文献[14]), 共测定了 20 种粉尘元素的浓度, 研究结果已在相关刊物上发表^[13]. 由于本文主要研究粉尘气溶胶中铁氧化物矿物, 所以只关注铁元素的浓度.

1.3 铁氧化物的光谱分析原理及其实验

漫反射光谱分析(diffuse reflectance spectrometry, DRS)技术提供了被测物质对白光的反射和吸收信息, 是一种迅速的、无损的物质分析方法, 是对 X 射线衍射物质分析方法的补充. Deaton 等^[14]的研究表明, 赤铁矿和针铁矿的含量在 0.01% 左右就可以利用漫反射光谱识别. Balsam^[9~11]等利用漫反射光谱技术对深海沉积物进行了研究, 结果表明, 赤铁矿和针铁矿在可见光范围都有一阶导数峰值, 其中赤铁矿的特征峰中心在 565 nm, 范围从低含量($\leq 0.05\%$)的 555 nm 到高含量($\geq 1\%$)的 575 nm. 针铁矿有两个一阶导数峰, 一个峰在 535 nm, 另一个峰在 435 nm. 由于 535 nm 的峰经常与赤铁矿的峰较难区别且峰值较低, 所以 435 nm 的峰能更好地指示针铁矿. 研究结果还表明, 特征峰值的高低对样品中赤铁矿和针铁矿的含量大小有指示意义^[9, 11, 16].

实验在南京大学地球科学系表生地球化学研究所进行, 漫反射光谱分析仪器为 Perkin-Elmer Lambda 900 分光光度计(Perkin-Elmer Corp, Norwalk, CT), 光谱扫描从 190 ~ 2500 nm, 扫描间隔为 5 nm, 本文主要利用 400 ~ 700 nm 之间的数据,

即可见光部分.

反射光谱的数据处理分两部分, 首先是计算可见光范围内不同颜色波段光谱的反射(百分)率, 其次是计算反射光谱的一阶导数, 即反射光谱曲线的斜率, 详细的计算方法见文献[17]. 6 个标准颜色波段^[18]的定义范围是: 紫色 400 ~ 450 nm, 蓝色 450 ~ 490 nm, 绿色 490 ~ 560 nm, 黄色 560 ~ 590 nm, 橙色 590 ~ 630 nm, 红色 630 ~ 700 nm. 计算一阶导数是因为反射光谱曲线相对较为平滑, 而反射光谱的一阶导数曲线则包含了更多的峰或谷, 这些峰或谷的位置已被证实代表了不同的沉积组成矿物^[9~11, 19].

2 结果

2.1 一阶导数的矿物指示

标准和空白滤膜的一阶导数曲线在可见光范围内平滑, 没有明显的峰, 如图 2(a). 而敦煌、榆林棕黄色样品的反射光谱一阶导数曲线(图 2(b), (c))在 435 和 560 nm 左右同样存在两个显著的峰, 即针铁矿和赤铁矿指示峰^[9~11, 19], 说明样品中存在针铁矿和赤铁矿, 而科尔沁站点样品颜色多为浅黄色, 其一阶导数曲线(图 2(d))与榆林、敦煌站点浅黄色样品反射光谱一阶曲线(图 1(a))相似, 在 435 和 560 nm 左右的两个指示峰相对较小. 作者更关心赤铁矿和针铁矿指示峰值的大小与样品中铁浓度之间的关系, 下面对其加以研究.

2.2 一阶导数特征值与铁浓度的关系

针铁矿和赤铁矿的一阶导数特征峰值与粉尘气溶胶样品中铁含量之间的关系如图 3, 可以看出, 赤铁矿和针铁矿的一阶导数特征峰值与样品中铁含量表现出较强的相关性, 当粉尘气溶胶样品中铁的含量增加时, 反射光谱一阶导数的两个峰值也随之增大, 反之随着减小. 敦煌、榆林和科尔沁 3 个站点表现出一致性, 且北大西洋粉尘的光谱分析结果^[20](图 3(d))可与亚洲粉尘分析结果对比. Deaton^[14]和 Balsam^[9, 10]等的研究表明, 赤铁矿和针铁矿的一阶导数特征值随样品中赤铁矿和针铁矿的含量增大而增大, 减小而减小, 但这种关系受母质成分的差异影响较大, 可见两者之间并非简单的线

性关系. 由于针铁矿和赤铁矿特征峰值的变化反映了光谱反射率的变化, 也说明了含铁矿物(赤铁矿

和针铁矿)的浓度对粉尘气溶胶在可见光范围的反射率有较大影响.

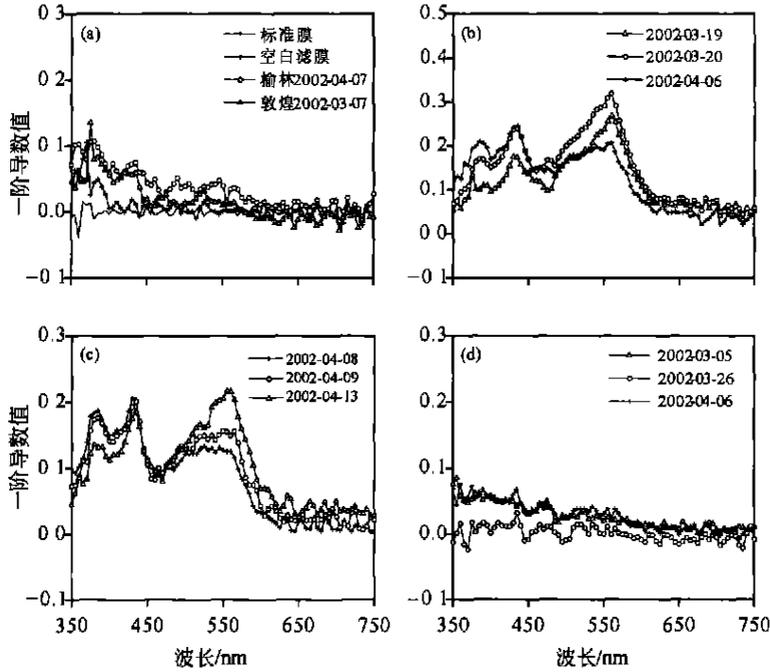


图 2 反射光谱的一阶导数示意图

(a) 标准膜、空白滤膜、榆林和敦煌浅黄色样品; (b) 榆林棕黄色样品; (c) 敦煌棕黄色样品; (d) 科尔沁浅色样品

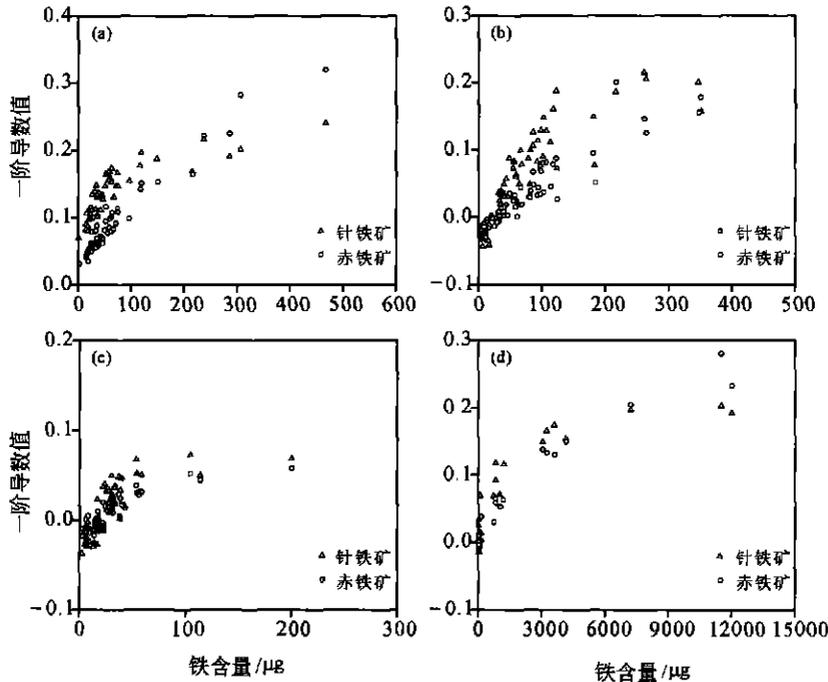


图 3 赤铁矿和针铁矿的一阶导数特征值与铁浓度的关系

(a) 为榆林样品; (b) 为敦煌样品; (c) 为科尔沁样品; (d) 为北大西洋样品(北大西洋数据由 Animoto R 提供)

2.3 一阶导数特征值、铁浓度与不同颜色反射率的关系

6 个颜色波段的反射率与针铁矿和赤铁矿一阶导数特征峰值的关系研究表明(如图 4 所示), 赤铁

矿和针铁矿一阶导数特征值与 6 个颜色波段的反射率值密切相关, 针铁矿和赤铁矿的一阶导数峰值的大小随红色光波段、黄色光波段、橙色光波段的反射率增大而增大, 而随紫色光波段、蓝色光波段、

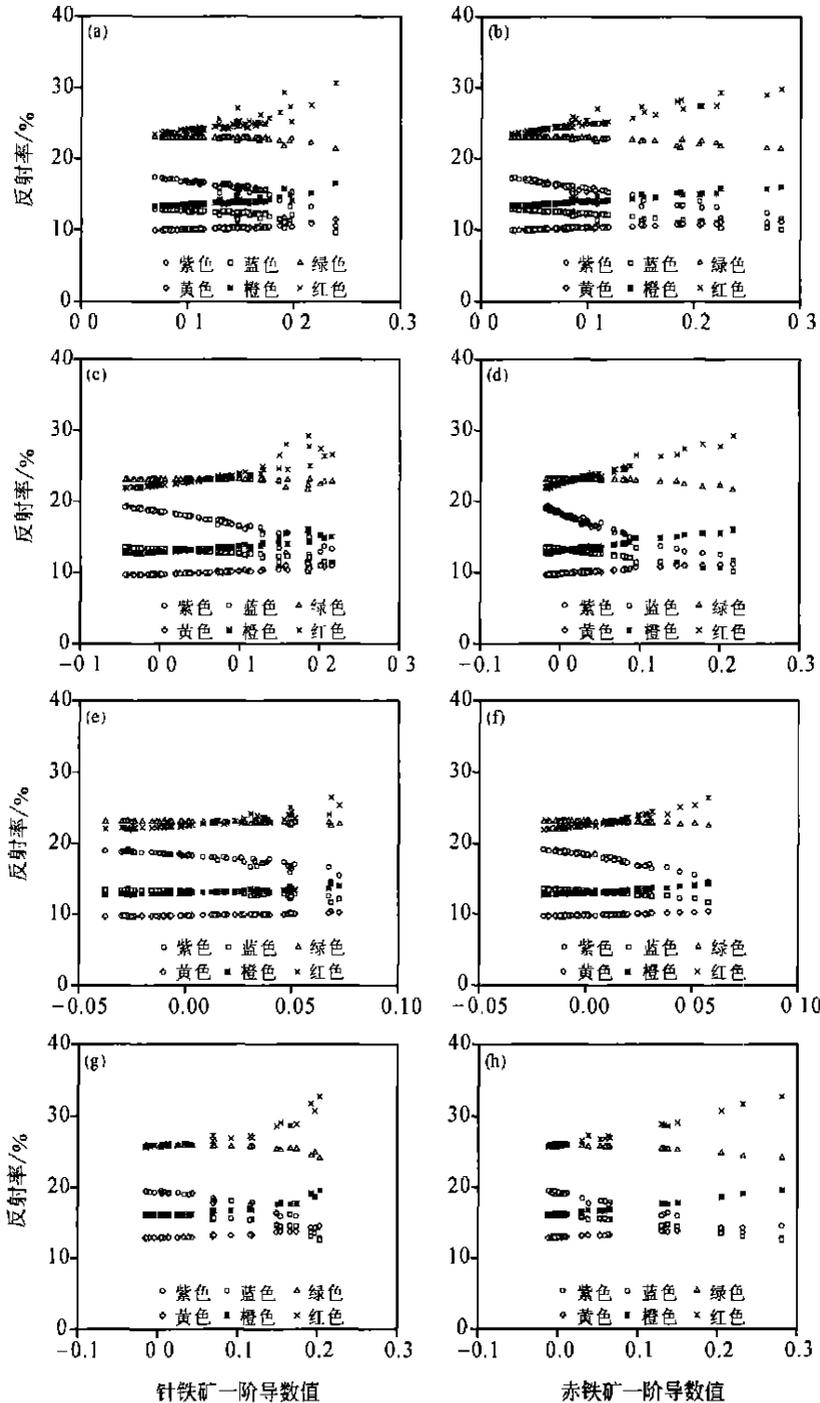


图 4 6 个颜色波段反射率与一阶导数特征值的关系

(a), (b) 为榆林样品; (c), (d) 为敦煌样品; (e), (f) 为科尔沁样品; (g), (h) 为北大西洋样品

(北大西洋数据由 Arimoto R 提供)

绿色光波段的反射率增大而减小, 暗示着针铁矿和赤铁矿的含量对不同颜色的反射率有重要的影响, 特别是对红光和紫光的影响较大. 图 4 同时列出了北大西洋粉尘针铁矿和赤铁矿一阶导数特征值与不同颜色反射率的关系^[20], 对比显示, 北大西洋粉尘与亚洲粉尘的研究结果一致.

作者同时对粉尘气溶胶中铁含量与 6 个颜色波段反射率的关系进行了研究, 结果表明, 红、橙、黄 3 个波段反射率随样品中铁含量增大而增大, 而紫、蓝、绿 3 个波段反射率随铁含量的增加而减小. 值得注意的是, 粉尘气溶胶中铁含量的变化对

红色和紫色波段的反射率影响较大.

2.4 不同区域铁氧化物相对含量的变化及源区指示意义

虽然目前还不能利用漫反射光谱分析法对粉尘气溶胶中的铁氧化物矿物进行定量测定, 但可以通过其一阶导数特征值的比值来反映样品中赤铁矿和针铁矿含量之间的变化关系. 图 5 为赤铁矿和针铁矿一阶导数特征值的关系, 表明中国北方不同区域粉尘气溶胶中赤铁矿和针铁矿含量之间服从不同的变化关系. 而北大西洋粉尘中铁氧化物含量的变化关系也不同于亚洲粉尘.

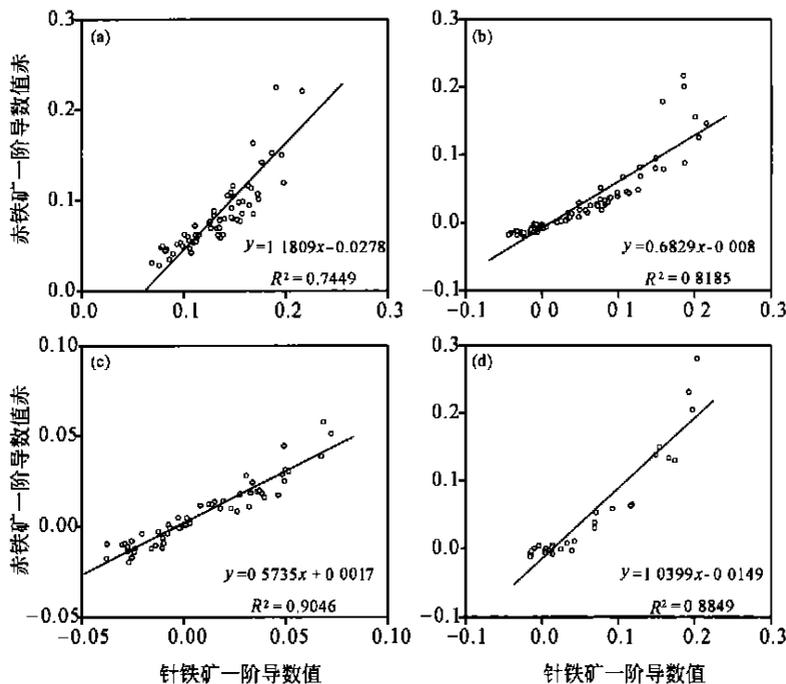


图 5 赤铁矿和针铁矿导数特征值的关系

(a) 榆林样品; (b) 敦煌样品; (c) 科尔沁样品; (d) 北大西洋样品
(北大西洋数据由 Arimoto R 提供)

作者同时计算了不同区域粉尘气溶胶中赤铁矿与针铁矿一阶导数特征值的比值(用 Hm/Gt 来表示), 如表 1 所示. 可以看出, 敦煌粉尘的 Hm/Gt 值最高, 榆林粉尘次之, 科尔沁粉尘最低. 变化的 Hm/Gt 值反映了不同区域粉尘气溶胶中赤铁矿和针铁矿含量比率的不同, 即两种矿物相对含量不同区域存在差异, 如敦煌较高的 Hm/Gt 值指示其粉

尘中赤铁矿相对含量要高于其他区域, 而针铁矿的相对含量大小恰好相反, 以科尔沁粉尘的相对含量较高. 而北大西洋粉尘的 Hm/Gt 值明显不同于亚洲粉尘, 其值约为亚洲粉尘的一半, 说明北大西洋粉尘中针铁矿的相对含量高于亚洲粉尘, 而赤铁矿相对含量远低于亚洲粉尘. 可见, 中国北方不同区域粉尘的 Hm/Gt 值存在差异, 而亚洲粉尘与北大

西洋粉尘铁氧化物矿物组成存在特征性差异, 说明 Hm/Gt 值(代表赤铁矿和针铁矿含量的比值)有源区指示的意义。

表 1 不同采样点赤铁矿和针铁矿一阶导数特征值的变化

站点	陕西榆林	甘肃敦煌	内蒙古科尔沁	北大西洋 ^{a)}
$Gt^{b)}$ 平均值	0.1390	0.053	0.0098	0.0660
$Hm^{c)}$ 平均值	0.0995	0.028	0.0073	0.0537
Hm/Gt 平均值	0.6811	0.876	0.5785	0.3156

a) 北大西洋光谱分析数据由 Arimoto R 提供; b), c) Gt 和 Hm 分别代表针铁矿和赤铁矿导数特征值

3 讨论

敦煌、榆林、科尔沁粉尘气溶胶可见光光谱分析结果显示, 其反射光谱的一阶导数曲线在 435 和 560 nm 对针铁矿和赤铁矿具有指示意义, 且其一阶导数峰值与样品中铁浓度有很强的相关性。由于赤铁矿和针铁矿是重要的颜色指示矿物, 铁浓度、针铁矿和赤铁矿导数特征值与不同颜色反射率的关系研究表明, 一方面含铁矿物(针铁矿和赤铁矿)的浓度对粉尘气溶胶样品颜色(取决于样品对不同颜色反射率的高低)有着重要的影响, 铁浓度高的样品, 其对红、橙、黄色波段的反射率也较高, 特别是对红光的反射率影响显著, 样品也就显示出棕黄色, 否则样品颜色为浅色, 同样, 棕黄色样品的铁氧化物含量也较高。另一方面, 由于可见光波段占到太阳辐射能量的近一半, 且太阳辐射度最大值位于可见光范围(470 nm), 因此, 研究结果暗示着铁氧化物矿物在粉尘气溶胶的辐射强迫效应中扮演着重要的角色。亚洲粉尘与北大西洋粉尘光谱分析结果可以进行对比。

光谱分析显示, 中国北方不同区域粉尘气溶胶的 Hm/Gt 值不同, 暗示着中国源区粉尘气溶胶中铁氧化物矿物组成存在差异, 并可能用于源区示踪, 这方面的工作还需深入研究。而亚洲粉尘与北大西洋粉尘 Hm/Gt 值存在特征性差异, 这对于太平洋东部大气粉尘气溶胶来源的分辨(非洲粉尘还是亚洲粉尘)具有重要的作用, 说明 Hm/Gt 值所反映的赤铁矿和针铁矿含量的比率有源区指示的意义。

亚洲粉尘气溶胶影响着中国黄土和西北太平洋沉积物的矿物组成^[14, 21, 22], 而沉积物中针铁矿和赤

铁矿等组分还受到后期风化作用(如气候变化)的影响, 因此, 沉积物中铁氧化物的组成特点可以反映地质历史时期气候环境的变化。Ji^[4, 8]等利用漫反射光谱分析法, 对洛川黄土-古土壤序列中针铁矿和赤铁矿矿物组成与磁化率的关系及其古气候意义进行了探讨, 且以不同颜色的反射率为参数, 建立了快速定量测定黄土中赤铁矿和针铁矿的回归方程。而对于微量粉尘气溶胶样品来说, 铁氧化物矿物定量测定方法的建立应是今后粉尘气溶胶光谱研究工作的重点, 这对于减少粉尘气溶胶辐射强迫效应估算的不确定性具有潜在的重要意义^[5, 6]。

Balsam^[9, 11]等利用漫反射光谱近红外和近紫外波段对北大西洋深海沉积物中粘土矿物(伊利石、高岭石、绿泥石等矿物)进行了研究, 因此可以推测对于粉尘气溶胶中其他组成矿物, 特别是 XRD 检测不到的大部分重矿物, 也可能利用该方法进行鉴定分析, 且对于研究粉尘气溶胶中不同矿物的光学性质具有重要意义, 这也是今后应进一步开展的研究工作。

4 结语

通过对中国北方粉尘气溶胶中铁氧化物的光谱分析, 并与北大西洋粉尘气溶胶的分析结果进行对比, 主要取得了以下初步认识:

(1) 漫反射光谱分析法不但提供了鉴别粉尘气溶胶矿物组成的信息, 还可以对粉尘气溶胶的光学性质(反射和吸收能力的估算)进行研究。

(2) 铁氧化物矿物含量对决定粉尘气溶胶样品颜色有着重要的作用, 且在粉尘气溶胶辐射强迫效应中扮演着重要的角色。

(3) 铁氧化物矿物的光谱分析结果, 可以作为粉尘气溶胶源区分辨的矿物学指标。

粉尘气溶胶矿物组成的漫反射光谱研究工作刚刚开始, 相信随着研究工作的深入, 对于粉尘气溶胶中含量较低, 但对其辐射强迫有着重要影响的铁氧化物矿物、重矿物等的定量测定这一难点问题, 将会利用光谱分析法得以解决。

致谢 梅凡民、车慧正和介冬梅博士、张继平工程师参与了气溶胶样品的采集工作, 美国新墨西哥州立大学 Rich Arimoto 教授提供了北大西洋粉尘

气溶胶光谱分析数据, 特此致谢.

参 考 文 献

- 1 Sokolik I N, et al. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 1996, 381: 681
- 2 Duce R A. Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. In: Charlson R J, ed. *Aerosol Forcing of Climate*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1995. 43
- 3 Tegen I, et al. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature*, 1996, 380: 419
- 4 Ji J F, et al. Rapid and Quantitative measurement of hematite and goethite in the Chinese loess-Paleosol sequences by diffuse reflectance spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50: 210
- 5 Sokolik I N, et al. Modeling the radiative characteristics of airborne mineral aerosol at infrared wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103: 8813
- 6 Sokolik I N, et al. Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 9423
- 7 杨石岭, 等. 7.0 Ma 以来中国北方风尘沉积的游离铁/全铁值变化及其古季风指示意义. *科学通报*, 2000, 22(45): 2453
- 8 Ji J F, et al. Mineralogical and climate interpretation of the Luochuan loess section(China) based on diffuse reflectance spectrophotometry. *Quaternary Research*, 2001, 56: 23
- 9 Balsam W L, et al. Sediment dispersal in the Atlantic Ocean: Evaluation by visible light spectra. *Reviews in Aquatic Sciences*, 1991, 4: 411
- 10 Balsam W L, et al. Sediment dispersal in the Argentine Basin: Evidence from visible light spectra. *Deep Sea Research*, 1993, 40: 1001
- 11 Balsam W L, et al. Further investigations of shipboard vs. shore-based spectral data: Implications for interpreting Leg 164 sediment composition. In: Paul C K, et al. eds. *Proceedings ODP Scientific Results 164C*. Texa: Ocean Drilling Program, Texas A & M University, 2000. 313
- 12 Martin J H, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1994, 371: 123
- 13 Zhuang G, et al. Chemistry of iron in marine aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, 1992, 6(2): 161
- 14 Zhang X Y, et al. Atmospheric trace elements over source regions for Chinese dust: Concentrations, sources and atmospheric deposition on the Loess Plateau. *Atmospheric Environment*, 1993, 27A(13): 2051
- 15 Zhang X Y, et al. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 Ace-Asia: 1. Network observations. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D9): 4261
- 16 Deaton B C, et al. Visible spectroscopy—a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1991, 61: 628
- 17 沈振兴, 等. 大气粉尘气溶胶中铁氧化物的光谱分析. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(1): 103
- 18 Judd D B, et al. *Color in Business, Science, and Industry*. New York: John Wiley and Sons, 1975. 553
- 19 Barranco J, et al. Quantitative reassessment of brick red lutites: Evidence from reflectance spectrophotometry. *Marine Geology*, 1989, 89: 299
- 20 Arimoto R, et al. Visible spectroscopy of aerosol particles collected on filters: Iron-oxide minerals. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 89
- 21 Zhang D E. Synoptic-climatic studies of dust fall in China since the historic times. *Science in China, Ser B*, 1984, 27(8): 825
- 22 Blank M, et al. Major Asian Aeolian inputs indicated by mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. *Nature*, 1985, 314: 84