中 国 科 学 (B 辑)
第 24 卷 第 11 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1994 年 11 月

中国内陆大气颗粒物的搬运、沉积及反映的气候变化
—— I. 现代大气气溶胶

张小曳 安芷生 张光宇 陈 拓 刘东生
(中国科学院黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710061)
R. Arimoto
(Center for Atmospheric Chemistry Studies, Graduate School of Oceanography University of Rhode Island, Narragansett, RI 02882-1197, USA)
朱光华
(北京师范大学低能核物理研究所,北京 100875)

摘 要

分析了中国内陆 3 个地点尘暴和非尘暴期间大气颗粒物中 17 种微量元素的浓度-粒度分布. 表明这些地点的大气颗粒物主要由矿物气溶胶 (即粉尘)组成. 对黄土高原上空非尘暴大气微量元素的统计分析,导出粗粒子主要有两种来源—— 土壤粉尘和被污染的粉尘,细粒子的两种来源是土壤粉尘和人为污染物. 在年尺度上,粉尘对黄土高原的大气干输入主要取决于非尘暴过程. 利用清除系数估算的粉尘湿沉积通量只占总沉积的 4%— 11%.

关键词 大气微量元素、沉积模式、尘暴、元素的浓度-粒度分布、中国内陆

最新的研究证明,人为过程排放的硫酸盐气溶胶粒子以及温室气体对气候的直接作用,在全球尺度上可相比拟[1]. 而矿物气溶胶(即通常所称的粉尘)对大气硫化物的中和反应,也在北极地区、东亚以及北太平洋由许多观测结果证实. 根据大气微量元素的分析表明,中国北方干旱和半干旱区是 25—40°N 中纬地区大气、黄土和海洋中粉尘粒子的主要源区[2—4]. 因此,要精确评价气溶胶粒子对气候的影响,全面系统的研究中国粉尘的搬运和沉积是很重要的. 然而,在中国黄土高原,以及北方沙漠区上空有关微量元素及粉尘的研究仍很有限. 就我们所涉及的文献,还没有关于大气干沉积速率及通量的计算,以及区分不同搬运过程大气输入的报道.

1993-06-01 收稿,1993-11-09 收修改稿.
* 国家自然科学基金及中国科学院西安黄土与第四纪地质开放研究实验室基金资助项目.

本文是对处在或接近中国粉尘源区的 3 个内陆地点的大气气溶胶和风成黄土的对比研究的第一部分．目的是：(1)利用选择的微量元素研究气溶胶粒子在尘暴及非尘暴期间的搬运及沉积过程；(2)通过对元素数据的绝对主分量分析评价黄土高原上空气溶胶的来源；(3)建立计算中国内陆矿物及硫酸盐气溶胶干沉积速度的方法；(4)在年尺度上，比较经尘暴和正常大气搬运的粉尘向黄土高原的输入；(5)总沉积中干、湿沉积的贡献程度．

1　实验与方法

1.1　采样及分析过程

利用单孔巴妥耳型分级撞击式采样器（国际质子激发 X 荧光公司，美国），在沙坡头（37.5°N，105° E，位于宁夏回族自治区西部，腾戈里沙漠的南缘）、西安草滩镇（位于黄土高原南缘一个广阔农田区域的中心）以及北京师范大学，这 3 个代表沙漠、黄土和城市的中国内陆地点，采集了 28 组分 8 级的气溶胶样品共 224 个．具体时间地点是：1990 年 4 月（高粉尘季节）在沙坡头和北京；1990 到 1991 年全年在西安以及 1990 年四次尘暴期间：即 4 月 10 日在沙坡头，4 月 6 日和 11 日在西安，4 月 25 日在北京．采样高度均为 10 m，时间为 5— 10 h，流量约 1L · min^{-1}．得到的 8 级粒子直径范围分别为：<0.25μm，0.25— 0.50μm，0.50— 1μm，1— 2μm，2— 4μm，4— 8μm，8— 16μm 和 >16μm．由于某些样品最粗和最细粒子组分中，一些元素的含量处在或低于其检测限，故合并最粗两粒级的浓度并认定其为第 6 级；同样合并最细两粒级的浓度并认定其为第 1 级．这样，按照空气动力学截断直径，得到 6 个粒级组分的数据：6 级 >8μm，5 级 =5.6μm，4 级 =2.8μm，3 级 =1.4μm，2 级 =0.71μm，1 级 <0.50μm（直径）．

用质子激发 X 荧光法（PIXE）直接测定气溶胶样品中 17 种元素的质量浓度，它们包括：Al，As，Br，Ca，Cl，Co，Cu，Fe，K，Mn，Ni，Pb，S，Si，Ti，V 和 Zn．测定在北京师范大学低能核物理研究所 2×1.7MV 串列式加速器上进行，束流 50 nA，质子能量 2.5 MeV．元素浓度的测定结果，经国家黄土标准参考物质 GSS-8[5] 总计 30 个平行样品精密度（变异系数 <10 %）及准确度（变异系数 <20%）验证，表明此分析结果良好．

1.2　气溶胶组分的解析方法

对黄土高原大气气溶胶中微量元素数据进行最大量旋转绝对主分量分析（APCA），以评价气溶胶粒子的组成．分析过程是：(1)将元素浓度归一化；(2)对参数进行最大量旋转分析；(3)在元素总量和绝对主分量得分（APCS）之间进行加权回归；(4)将每种元素对求导出的主分量贡献强度进行单独加权回归．元素浓度可表示如下：

$$C_{ik}=b+\sum_{j=1}^{n}a_{ij}M_{jk}, \tag{1}$$

C_{ik} 是样品 k 中元素 i 的浓度，b 是一常数，a_{ij} 代表主分量 j 对元素 i 的贡献强度，M_{jk} 是第 k 个样品中主分量 j 的贡献浓度．对每个元素重复这种加权线性回归，可以得到每个主分量上每种元素的浓度．此分析更详细的叙述见文献[6].

1.3　大气微量元素的干沉积通量计算

元素的干沉积通量（F）等于它在大气中的浓度（C_a）和其干沉积速度（V_d）的乘积

$$F=C_aV_d. \tag{2}$$

直接测定干沉积速度的方法存在许多争议，且在中国，直接测得的数据也非常稀少．(2)式中所采用的沉积速度是通过一个双层干沉积模式计算而得[7]．此模式最后的表达式为

$$V_d = V_g + u^{*2}/k\bar{u}(Sc^{0.6} + 10^{-3/St}), \tag{3}$$

V_g 是重力沉降速度，u^* 是风的阻曳系数，k 是 von Karman 常数(=0.4)，$\bar{u}$ 是平均风速，Sc 是粒子的 Schmidt 数，St 是粒子的 Stokes 数．模式的推导和详细求解见文献[7].

考虑到每个粒级上风速不同，本文模式计算中取$\bar{u}$ 为地表平均风速．选取阻曳系数为0.0025，它代表的是非水面 10m 高度稳定风的大气状况[7]．计算中认为高、低沉降层的相对湿度(RH)在粒子沉降过程中不变并小于 70%，这符合中国干旱、半干旱区的相对湿度状况[8]．我们不认为在中国内陆地面表层的计算中，粒子沉降到本模式设计的低沉降层后会成为吸水粒子，直径增大．我们也不将粒子从沉积面的重新悬浮引入计算，因为这种情况主要发生在海洋表面．本文中计算的沉积速度涉及了 Al, Si, Fe, Ca, Ti, K, S 和 As．我们假设 Al, Si, Fe, Ca, Ti 和 K 主要由矿物气溶胶粒子携带，认为 S 和 As 主要富集在人为产生的粒子上(原因见下文)．它们有不同的重力沉积速度和空气动力学性质．取矿物气溶胶粒子的密度为 2.5g·cm^{-3}，富含 S 和 As 的粒子密度为 1.5g·cm^{-3}[9].

1.4 大气微量元素完整的浓度-粒度分布(MSD)拟合方法及计算元素干沉积通量的“100步方法”

以往通常是将元素的质量中值直径(MMD)，代入模式计算携带它们的大气颗粒物的沉降速度进而求出其沉积通量．最近的研究认识到，计算沉积通量应当考虑粒子 MSD 的整体分布，即通过求出各种粒径粒子的通量，再计算出平均沉积速度[10, 11]．而元素完整的 MSD 无法在沉积代用面上由直接测量而得，通常采用分级撞击采样后，将呈对数正态分布的、不连续的 MSD 数据进行线性回归而得

$$\mathrm{SND} = A + B\ln D, \tag{4}$$

这里

$$A = -\ln(\mathrm{MMD})/\sigma, \tag{5}$$

$$B = 1/\sigma, \tag{6}$$

SND 是在每个粒级上每种元素占总量累积百分含量的标准正态偏差，ln$D$ 是粒子直径的自然对数值，σ 是拟合标准偏差．采用对数正态分布拟合不同类型粒子所携带元素的 MSD 的方法，已被海盐气溶胶粒子(Na, Cl)的分析、粉尘(Al)[12]和硫酸盐[13]等分析所证实．

依据拟合的完整 MSD，采用一个 100 步的计算步骤综合考虑所有粒级上微量元素的沉降状况．具体是，将 MSD 分成 100 个独立的粒径段(“100步方法”)，每一段对应元素含量的 1%，并且每段由其中值粒径表示为：$D_{0.5\%}$, $D_{1.5\%}$, $\cdots D_{99.5\%}$[10]．利用由模式计算的干沉积速度(V_d)和观测到的元素浓度(C_a)，干沉积通量(F_{100})的计算表示如下：

$$F_{100} = \sum_{i=1}^{100} (C_a/100) V_d[D_{(i-0.5\%)}], \tag{7}$$

这里 $V_d[D_{(i-0.5\%)}]$ 是 100 个粒径段中第 i 段中值粒径粒子对应的干沉积速度．这相当于把每个元素的浓度分割在 100 个粒级中，累积百分含量是从 0.5% 到 99.5%．由于很难确定是否收集到了气溶胶巨粒子，使此模式计算仍有其不确定性[11]．既使如此，Arimoto[10] 和 Dulac[11] 的研

究证明，这种“100 步方法”能得到最符合实际的干沉积通量.

1.5 湿沉积通量的计算

湿沉积通量(F_r)通常表述为降雨量(P)和微量元素在雨水中浓度(C_r)的乘积:

$$F_r = PC_r. \tag{8}$$

公式(8)常常不用 C_r 表达，而用清除比率 $S(=C_r,\ \rho/C_a)$ 来表示，这里 C_a 是元素在空气中的浓度($\mu g \cdot m^{-3}$)，ρ 是空气密度. 这样通量可通过下式计算:

$$F_r = PSC_a\rho^{-1}. \tag{9}$$

在(9)式中 PS 等于湿沉积速度. 微量元素总的湿沉积通量可由 Duce[14] 和 Gatz[15] 得到的清除比率来计算. 在计算中我们应用了气候学降雨量数据(mm)[8]. 每个元素总的沉积通量是湿沉积和干沉积通量之和.

2 结果与讨论

2.1 气溶胶粒子的化学组成

测定的采自沙坡头、西安和北京的气溶胶样品中 17 种元素的浓度表明，在尘暴期间，以及沙坡头和北京 4 月(即高粉尘季节)时期，7 种土壤元素(Al, Si, Ca, Ti, Fe, K 和 Mn)在 17 种元素总量中的含量 ≥95%. 在西安一年的数据集中，干季(即 12 月至 5 月)这种比例平均达到 84%，湿季 (即 6 月至 11 月)稍降至 81%. 黄土高原中部和内蒙古地表土中这种相应的比例为 99%[5]. 表明中国内陆上空大气颗粒物主要由矿物气溶胶组成，但污染气溶胶对大气颗粒物的贡献在黄土高原也不容忽视. 在沙漠区，土壤元素浓度象预期的那样无论在尘暴和非尘暴时期都高于其它地区，最高值出现在沙坡头尘暴样品中. 在 1990 年 4 月的尘暴中主要土壤元素(Al, Si, Ca, Fe, Ti 和 K)的浓度自沙坡头向西安降低. 从季节循环的时间上看，黄土高原上空土壤元素浓度的峰值出现在晚秋和早春. 由于气溶胶一般在对流层下层浓度最大(除了尘暴及火山喷发)，所以我们认为，东亚季风环流的季节性转换，是来自中国北方沙漠和沙地的矿物气溶胶输出量季节性变化的主要原因. 例如在季节过度的 9 月份，强烈的冬季风首先在低空建立，在 5 月份冬季风已经完成了向夏季风的转换，而这种转换发生的时间同粉尘峰值出现的时间相一致.

2.2 黄土高原上空气溶胶粒子的来源

对 15 个西安样品中粗粒子(直径 $>2\mu m$)和细粒子($<2\mu m$)的 APCA 分析见表 1 和表 2. 尽管对于多元统计分析来说这是个小数据集，然而从总矩阵取样准确度、每个元素的公因子方差以及由统计模式估算出的各来源贡献总和同观测值之间的一致性，均表明各元素对各主分量(下文也称因子)的良好拟合. 在多数情况下，变量中只有很小一部分残留而难以解释.

2.2.1 粗粒子的APCA 分析　对粗气溶胶粒子的 APCA 分析解析出两个因子(表 1). 此结果是源于包含 8 种元素的数据集. 在此数据集中两个因子使 89% 的变量参与了运算，约 72% 与因子 1 相关.

因子 1 似乎代表了采样点上空的土壤气溶胶，因为它对土壤元素 (Si, Ca, Fe, Ti, K) 以及一部分 Al 有较高的载荷. 而且此因子上元素浓度和黄土高原地表土中相应元素的浓度[5]组配类似，因这些元素以 Si 为参比元素的相对黄土的富集因子($EF_{黄土} = (X/Si)_{大气}/(X/Si)_{黄土}$)

表1 西安气溶胶样品(1990—1991年)粗颗粒组分因子分析结果[a)]

	公因子方差	因子载荷		浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$) 平均值 ±s.d.		估算的各因子贡献总和	测得的		估算值-测得值 r ($n=15$)
		因子1	因子2	因子1	因子2		浓度	s.d	
Al	0.92	0.47	0.84	0.84±0.76	2.7±1.6	3.6	4.3	2.0	0.94
As	0.76	0.23	0.84	0.01±0.01	0.05±0.03	0.06	0.05	0.04	0.86
Ca	0.99	0.95	0.29	6.3±5.8	1.5±0.89	7.8	9.0	6.1	0.98
Fe	0.70	0.95	0.26	1.7±1.6	0.25±0.14	2.0	2.8	1.6	0.96
K	0.99	0.91	0.34	1.5±1.4	0.61±0.35	2.1	2.1	1.5	0.96
S	0.76	0.24	0.84	0.05±0.05	0.70±0.41	0.75	1.1	0.52	0.81
Si	0.99	0.93	0.32	7.1+6.5	2.3±1.3	9.3	11	7.0	0.97
Ti	0.99	0.70	0.30	0.27±0.24	0.10±0.06	0.37	0.54	0.35	0.71

a) 总矩阵取样准确度: 0.64.

表2 西安气溶胶样品(1990—1991年)细颗粒组分因子分析结果[a)]

	公因子方差	因子载荷		浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$) 平均值 ±s.d.		估算的各因子贡献总和	测得的		估算值-测得值 r ($n=15$)
		因子1	因子2	因子1	因子2		浓度	s.d	
Al	0.96	0.78	0.36	0.95±0.52	0.23±0.13	1.2	1.5	0.70	0.89
As	0.88	0.14	0.87	0.09±0.05	0.05±0.03	0.14	0.08	0.04	0.88
Ca	0.98	0.87	0.37	3.4±1.9	0.69±0.40	4.1	6.2	2.3	0.94
Fe	0.99	0.90	0.24	0.93±0.51	0.06±0.03	1.0	1.3	0.58	0.94
K	0.91	0.57	0.75	1.5±0.81	2.5±1.4	4.0	3.7	1.9	0.98
S	0.83	0.19	0.88	1.3±0.68	3.7±2.1	4.9	4.9	2.2	0.92
Si	0.98	0.95	0.02	1.3±0.70	0.68±0.39	2.0	2.5	0.52	0.89
Ti	0.88	0.68	0.29	0.20±0.09	0.05±0.01	0.25	0.27	0.13	0.92

a) 总矩阵取样准确度: 0.59.

均小于5. 因子1对As和S的载荷很低,并且相对黄土此二元素分别富集了19和17倍. 解释粗粒子因子2较困难,因为除了S和As在此因子上有很高载荷外,因子2还同Al有较高的相关性. 但此因子上包括Al在内的所有土壤元素同Si的比值都同黄土中的类似($EF_{黄土}<5$),表明这些元素的来源仍是土壤. 相反,对于粗粒子因子2, As/Si和S/Si值是因子1中的约25至40倍,显示了非土壤源产生粒子的存在. Al-S-As组合因子的出现表明,粗粒子因子2或许代表的是人为排放的大气S和As同粉尘粒子的混合产物. 当然也不排除由于小数据集APCA分析造成偏差的可能.

有证据表明,酸性大气硫化物同粉尘之间存在化学反应. Sheridan[16]对北极区域气溶胶所做的单个粒子分析发现,许多粒子的固体铝硅酸盐核上覆盖了一层液态硫酸膜. 对粒子核的X衍射分析表明,粒子核代表了未反应完全的残存矿物质. 矿物气溶胶同大气S的反应也由Winchester和Wang[17]在北太平洋及中国北方发现,他们还运用S和Ca的浓度之比作为气溶胶在大气硫化物污染环境中陈化程度的指示. 本文中S/Ca的比值均小于单位值,即对粗粒子因子1和2分别为0.0079和0.46,表明尽管两个因子所代表的气溶胶粒子受到了环境的不同影响,基于APCA的分析,以及在两个因子上污染元素(S和As)的含量远小于土壤元素的

事实，说明粗粒子主要由Si, Al, Ca, Fe, Ti 和 K 组成，粒子的主要来源是土壤，然而仍有部分粒子要么由人为排放产生，要么受到了污染.

2.2.2　细粒子的 APCA 分析　对细粒子元素数据 APCA 分析的结果见表 2, 8 个变量的 92% 参与了运算. 对细粒子因子 1 的解释和粗粒子因子 1 相似，只是细粒子上非土壤来源粒子的影响较粗粒子更明显，表现在和粗粒子相比，细粒子因子 1 上所有元素的富集因子都要稍高.

S, As 和 K 较高地载荷在细粒子因子 2 上，表现了煤燃烧、生物燃烧或其他人为排放的大气颗粒物对这几个元素的影响. K 和 As 在因子 2 上较高的载荷值得讨论. K 的高富集因子 ($EF_{黄土}=49$) 和相对因子 1 而言较高的浓度都表明，非土壤源对细粒子 K 有所贡献. K 在草、木燃烧的烟中以及其他生物燃烧排放物中的富集现象已被证实. 这也为解释 K 的 MSD 轻度偏离了单模式对数正态分布 (见下文) 提供了依据. As 在细粒子因子 2 中的富集程度也较因子 1 高，但却是在土壤因子 (因子 1) 中其浓度高于污染因子 (因子 2)，说明土壤对细粒子 As 也有贡献. 细粒子因子 2 中 S/Ca 浓度比值达到 5.4，表明确有一部分细颗粒组分来自污染源.

2.3　大气微量元素的 MSD

土壤气溶胶粒子主要源于土壤风化导致的沙土破碎过程，此过程通常使粒子呈对数正态的粒度分布. Patterson[18] 证明源于土壤的气溶胶粒子其粒度分布可看成三种方式的组合，每个以对数正态分布为特征，对应于不同程度的风蚀过程，相应粒径 (直径) 是 20—200μm, 2—20μm 和 0.04—1μm，并被分别定义作方式 A, B 和 C. 下文中，我们沿用这种命名.

气溶胶粒子按撞击效率曲线沉积在分级撞击采样器的每一级上，粒子中各元素的 MSD 被认为具有连续的粒度相分布. 由于我们的分级采样器底层滤纸和最粗粒级收集的粒子可能处在方式 C (直径 <1μm) 和方式 A(>20μm) 的粒径范围，因此对分级数据的单模式对数正态分布拟合的结果，可以评价巨粒子和亚微米本底气溶胶粒子对整体 MSD 的贡献程度. 在 232 条元素 MSD 曲线的拟合中，有 151 条拟合相关系数的置信度满足 $p<0.05$，大多数 $p<0.02$; 此外，拟合曲线的标准偏差小于 2 的情况对 Al 和 Si 而言达到全部样品的 84%，对 Fe 和 S 占了 71%, Ti 和 Ca 分别是 68% 和 64%，对 K 和 As 也分别有 50% 和 43%. 回归系数的标准误差均小于 20%. 这些结果表明，分级撞击样品中土壤元素 (Al, Si, Fe, Ca, Ti 和 K) 以及非土壤元素 (S 和 As) 的 MSD，约呈对数正态分布. 也说明尽管方式 A 和方式 C 粒子存在于样品中，然而它们的含量对拟合的影响较小. 此情况对采自黄土高原和沙漠区，以及尘暴和非尘暴期间的样品均如此.

对尘暴样品而言，依据拟合的 MSD 曲线，我们计算了微量元素在方式 A, B 和 C 上的含量比例 (具体数据略)，表明即使在尘暴期间 2— 20μm 的矿物气溶胶粒子，也控制着大气颗粒物中微量元素的含量. 说明利用 Al, Si, Fe, Ca, S 和 Ti 的分级撞击数据拟合的对数正态分布曲线，能够代表它们完整的 MSD. 亚微米粒子和巨粒子对 K 的影响比对其他土壤元素的影响大. As 在方式 A 和 C 上的含量明显不能被忽略. 结合 APCA 分析表明，细粒子 K 不单是来自土壤，As 也受到大气中污染物和矿物气溶胶的共同影响. 这导致了 K 和 As 略偏离单模式对数正态分布.

为和黄土对比，我们比较了黄土高原尘暴期间、干季和湿季 8 种元素 (Al, Si, Fe, Ca, S,

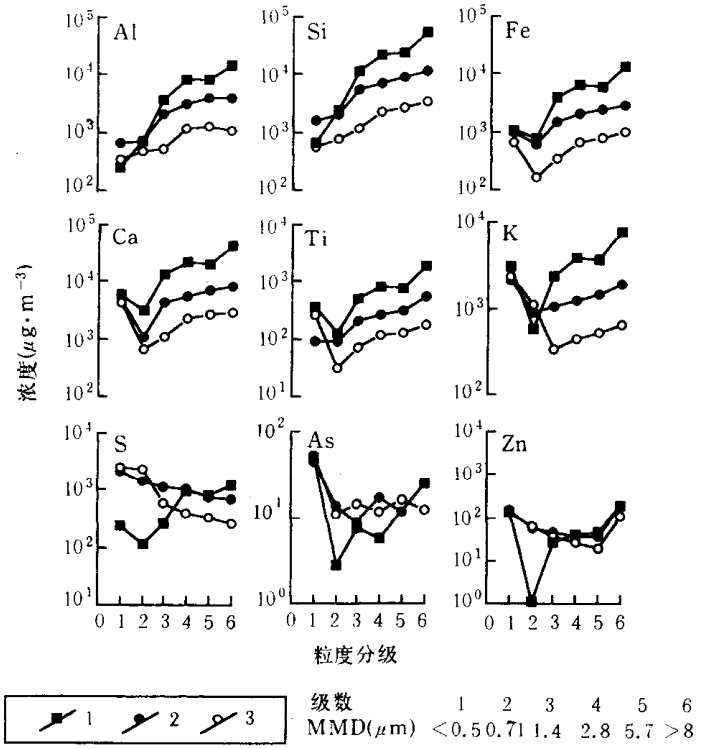

图1 1990—1991年西安气溶胶粒子中微量元素的浓度-粒度分布
1——1990年4月6日和10日两次尘暴期间的气溶胶样品，2—— 干季(12月—5月)气溶胶样品，3—— 湿季(6月—11月)气溶胶样品的平均结果

Ti, K, Zn 和 As)的分级撞击数据(其他元素因来源复杂略)，元素的MSD见图1). 土壤元素的MSD相似，不论样品是采自尘暴或非尘暴期间均如此. 一些土壤元素 Ca, Fe, Ti 和 K 相对 Al 和 Si 而言在亚微米粒子上有较高的含量，这导致了它们(和 Al, Si 相比)较低的单模式对数正态分布拟合精度. 尘暴和非尘暴时期S的MSD明显不同，预示了两种可能性：一是黄土区大气S在不同状况下受到不同来源气溶胶粒子的控制；二是在尘暴期间S同粉尘粒子混和及反应，并由这些粒子所携带的现象更明显. 在亚微米粒级上K也有明显含量，如前所述，这些细粒子可能来自污染源或生物燃烧. As 的MSD甚至更复杂，在尘暴以及高粉尘样品中，As 甚至不呈对数正态的粒度分布，表明了多源的共同影响. 这些结果都显示出元素不连续的MSD对它们的源区也能提供一定的了解. 如果将粒子的分选因素考虑进去，MSD就可能被用来探讨大气和土壤中微量元素的联系[4].

2.4 大气微量元素的干沉积速度

综合每种元素整体MSD特征的平均干沉积速度(V)，是由"100步方法"计算出的通量(F_{100})和C_a的比值

$$V=F_{100}/C_a, \tag{10}$$

结果列于表3. 对西安一年的数据集而言，Al, Si, Fe, Ca 和 Ti 的平均干沉积速度相当接近，范围是3.1— 3.7cm·s^{-1}(表3)，表明这些元素被类似的粒子携带. 然而全年样品中这些元素的干沉积速度的变化范围仍很大，例如：Al从0.23— 11cm·s^{-1}, Ca从1.4— 5.9cm·s^{-1}. 此外，干、湿两季沉积速度差别也明显. 湿季Al的平均干沉积速度是2.2cm·s^{-1}, 干季为3.8cm·s^{-1}; 对Ca而言相应的平均速度为3.1cm·s^{-1}和4.1cm·s^{-1}. 这种变化是伴随着Al和Ca MMD的变化发生的；对Al而言MMD是2.8μm(湿季)和3.3μm(干季)；Ca为1.3μm(湿季)和2.4μm(干季). V的变化表明，中国粉尘对这些元素平均干沉积速度的影响比对它们浓度本身的影响更显著，而且还表明元素MSD的信息也可以用来获取对它们干沉积速率的一些认识. K的干沉积速度低于3cm·s^{-1}, 显示出细粒子K的影响. S和As的V均低于0.5cm·s^{-1}(表3)，这是在黄土高原大气中S和As通常由细粒子携带的结果. 由于S同粉尘

粒子的混合及反应，或者土壤也是 S 的一个不容忽视的来源(前已讨论)，S 在尘暴期间及高粉尘季节的干沉积速度接近相应时期的土壤元素就不难理解了(表 3)．

表 3　中国内陆大气微量元素的干沉积速度($cm \cdot s^{-1}$)

	尘暴 (1990 年)				非尘暴期间								
	沙坡头	西安	西安	北京	沙坡头(1990 年 4 月)			西安(1990—1991 年)			北京(1990 年 4 月)		
	4 月 10 日	4 月 6 日	4 月 11 日	4 月 26 日	范围	平均值	$n^{a)}$	范围	平均值	n	范围	平均值	$n^{a)}$
Al	40	4.5	7.1	4.8	1.8—4.7	2.9	6	0.23—11	3.2	11	1.7—2.6	2.1	3
As				4.9				0.06—1.3	0.45	11			
Ca	120	7.0	30	8.2	6.4—16	11	3	1.4—5.9	3.7	8	3.5—6.3	4.5	3
Fe	62	10	17	4.1	3.4—20	9.9	5	1.1—8.7	3.1	8	1.9—3.2	2.4	3
K		20	47	5.2	3.8—9.3	6.6	3	0.77—4.4	2.3	5	2.2—3.6	2.7	3
S	24	6.0	15	9.6	1.8—3.4	2.6	6	0.08—2.2	0.49	10			
Si	41	6.7	8.0	4.0	2.5—9.7	5.3	6	1.1—8.5	3.4	11	1.9—3.6	2.5	3
Ti	69	9.8	74	5.3	2.1—22	7.6	4	1.3—5.3	3.4	8	2.0—3.1	2.5	3

a) 样品数．

计算的 1990 年 4 月北京样品的干沉积速度通常比西安低，可能是因为北京矿物气溶胶中粗粒子份额少于西安，或巨粒子粒径小于西安所致的．西安 4 月 11 日尘暴气溶胶中 Ca, K, Fe 和 Ti 的干沉积速度比年平均速度将近高一个数量级，和预期相反，一些非尘暴样品中 Al 和 Si 的平均速度高于它们在尘暴期间的速度．一些巨粒子或许也在非尘暴样品中存在，但在非尘暴时期中出现较高沉积速度并不容易解释，或许正表明了该模式的不确定性问题．局地土壤巨粒子的再悬浮也可能是非尘暴条件下高沉积速度的又一原因．

2.5　大气微量元素的沉积通量

在尘暴期间所有元素的平均干沉积通量均比非尘暴期间大．在沙坡头表现最明显，说明尘暴对矿物气溶胶通量的影响在沙漠区比粉尘沉积区更大．无论是尘暴或非尘暴期间，Al, Si, Ca, Ti 和 Fe 的平均干沉积通量在沙坡头是西安和北京的 2 至 10倍．在黄土高原 Si 的浓度和 MMD 最大，但 Ca 的通量最大．这同 Ca 特殊的 MSD 有关，即：和巨粒子结合的 Ca 沉积速度较高有关．从拟合的 MSD 看，Ca 的最大粒子粒径是 76μm, 而 Si 只为 46μm, 由于直径大于 10μm 的粒子因其高沉积速度不合比例地对干沉积作出贡献，导致了 Ca 的通量大于 Si．从 MSD 的分析还可以看到在亚微米粒子上 Ca 也有显著的含量．在黄土区，Ti 和 Fe 在大多数样品中同 Ca 类似．而且西安的数据显示，在黄土区方式 A 上的原生土壤粒子和方式 C 上的本底气溶胶粒子都较高富集 Ca, Fe 和 Ti, 而不是 Al 和 Si．由于粗粒子在非尘暴期间可能受到当地土壤的较大影响，所以，不同地理区域大气中 Ca, Fe 和 Ti 含量有较大差别是可能的．中国北方和南方地表土中元素浓度差异最明显地表现在 Ca, Fe 和 Ti 上，而不是 Al 或 Si．Ca 在黄土中富集程度很高，在黄土高原中部达到 5.89 重量百分含量．通过比较中国南方和北方 8 种主要地表土的元素含量表明[5]，黄土高原中部 Ca 的含量是它在其他土壤，包括内蒙古地表土、黑龙江和广东地表土等中的 3.5 到 87 倍．Ca 在中国黄土中的浓度也高于地壳平均含量[19] 1.4 倍．

以黄土高原大气中土壤元素的年平均通量乘以一年中非尘暴天数，得到全年正常粉尘的干沉积量．尘暴期间干沉积通量是由尘暴期间平均沉积通量乘以尘暴发生的天数．年湿沉积

表4 在年尺度上，估算的大气微量元素向黄土高原的输入 ($g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$)

	尘暴过程的干沉积(D)	正常搬运过程的干沉积(N)	N/D	湿沉积	总沉积
Al	0.31	12	39		
As		0.02		0.01	0.03
Ca	2.5	37	15	2.5	42
Fe	0.66	10	16	0.47	11
K	1.0	10	9.3	1.3	12
S	0.06	1.0	17	0.56	1.6
Si	1.4	31	23		
Ti	0.26	1.6	6.3		

通量通过每月湿沉积通量的总和估算，月湿通量通过 Duce[14] 和 Gatz[15] 得到的清除比率来计算(表4)．结果是，在年尺度上通过正常大气搬运至黄土高原的粉尘干沉积通量占主导地位，例如"正常"通量是尘暴携带粉尘的6至39倍．同时干沉积远大于湿沉积．在总沉积量中，以Ca, K和Fe为代表估算出的湿沉积只占总沉积的4.3%至11%．这同土壤元素在遥远北太平洋上空的情况截然不同，北太平洋上湿沉积占主导地位[10]．S和As的湿沉积不同于土壤元素，在总通量中分别占35%和33%，表明湿沉积对细粒子有较好的清除效果．黄土区中Ca有最高的总沉积通量值(干+湿)为 $42g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$，Fe和K分别是 $11g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$ 和 $12g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$．S和As的总沉积通量也是相当可观的，分别为 $1.6g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$ 和 $0.03g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$．Al在西安的干沉积通量是在北太平洋依托威克岛上的5000倍[10]．由于Al在矿物气溶胶中约占8%的重量百分含量[19]，利用黄土高原年尺度上Al的总干沉积通量数据($Al_{干沉积} = 12.3g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$)，并假定矿物气溶胶的湿沉积占总沉积的10%，估算出的大气粉尘的年沉积通量约为 $161g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$，如果认为此通量能够近似代表千年尺度上的沉积通量，即通量可写为 $16g \cdot cm^{-2} \cdot ka^{-1}$．这同利用粉尘的干、湿容重等方法，在黄土高原中部地表50cm以下全新世古土壤顶部计算得到的粉尘通量 $17g \cdot cm^{-2} \cdot ka^{-1}$ 接近[20]．说明大气化学和地球化学的粉尘通量计算方法互相得到了验证．

3 结 论

受东亚冬季风控制，中国内陆的大气颗粒物主要由来自中国北方沙地的矿物气溶胶粒子组成．Al, Si, Ca, Fe, Ti和S的浓度-粒度分布呈对数正态分布．As和K的MSD稍受到多种来源的共同影响．微量元素在方式A和C上的浓度通常远低于在方式B(2— 20μm)上的浓度．沙土经风蚀过程产生的粉尘粒子决定着大气中Al, Si, Ca, Fe和Ti的含量，这在尘暴的搬运过程中更明显．对现代气溶胶粒子中这5个元素的研究有助于我们分析风成黄土中所记录的大气粉尘的搬运和沉积信息．而煤燃烧以及生物燃烧或许是细粒子S, As和K的主要来源，而矿物粉尘对它们的影响主要集中在粗粒子上以及高粉尘期间．

尽管Al, Si, Ca, Fe和Ti均主要来自土壤，然而在黄土高原它们的MSD却不尽相同．较粗和较细的粒子上更多富集着Ca, Fe和Ti而不是Al和Si，说明邻近地区的土壤和再悬浮的气溶胶中Ca, Fe和Ti的含量较高．比较由尘暴和正常的大气搬运过程携带的矿物气溶胶量，表明在尘暴期间平均沉积速度和通量均较大．然而在年尺度上，向黄土高原的大气干输入主要取决于正常的大气搬运过程(即：非尘暴过程)．这是因为尘暴事件一年中只发生几天[9]．由于尘暴更易使较粗的粒子长距离搬运，所以尘暴对风成粉尘沉积物的影响仍值得进一步研

究．在黄土高原，Al, Si, Ca, Fe 和 Ti 在正常大气搬运过程中其年平均沉降速度在 3.1—3.7cm·s^{-1}之间．同时湿沉积通量在矿物气溶胶年沉积总量中占不大的比例，表明干沉积起决定作用，这完全不同于矿物气溶胶在北太平洋上空的状况．在黄土高原，人为污染气溶胶的沉积也不容忽视．

致谢　对中国科学院兰州沙漠研究所沙坡头观测站和陕西省气象局短期天气预报组提供的采样及卫星云图分析，吴锡浩和张德二教授对本文提出了许多建议，谨此致谢．

参　考　文　献

[1] Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M. *et al.*, *Science*, 1992, **255**: 423—430.
[2] Duce, R. A., Arimoto, R., Ray, B. J. *et al.*, *J. Geophys. Res.*, 1983, **88**: 5321—5342.
[3] Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., in *Chemical Oceanography* (eds. Riley, J. P., Chester, R., Duce, R. A.), Vol. 10, Academic, San Diego, Calif., 1989, 107—149.
[4] 张小曳、安芷生、刘东生等，科学通报，1991, **36**(19): 1487—1490.
[5] GSS, *Preparation of Geochemical Standard Reference Samples* (GSR1—6, GSS1—8, GSD9—12), National Bureau of Chemical Exploration Analysis, P. R. China, 1984.
[6] Thurston, G. S., Spengler, J. D., *Atmos. Envir.*, 1985, **19**: 9—25.
[7] Slinn, S. A., Slinn, W. G. N., in *Atmospheric Pollutants in Natural Waters* (ed. Eisenreich, S. J.), Ann Arbor Science, Michigan, 1981, 23—53.
[8] Watts, I. E. M., in *Climates of Northern and Eastern Asia* (ed. Arakawa, H.), Vol. 8, World Survey of Climatology, Elsevier, Amsterdam, 1969, 94.
[9] Giorgi, F., *Tellus*, 1988, **40B**: 23—41.
[10] Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J. *et al.*, *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**: 2391—2408.
[11] Dulac, F., Buat-Menard, P., Ezat, U. *et al.*, *Tellus*, 1989, **41B**: 362—378.
[12] Buat-Menard, P., Ezat, U., Gaudichet, A., in *Precepitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension* 2 (eds. Pruppacher, H. R., Semonin, R. G., Slinn, W. G. N.), New York, Elsevier, 1983, 1259—1269.
[13] Whitby, K. T., *Atoms. Environ.*, 1978, **12**: 135—159.
[14] Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T. *et al.*, *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, **5**(3): 193—259.
[15] Gatz, D. F., in *Precipitation Scavenging*-1974 (eds. Beadle, R. W., Semonin, R. G.), Coords., ERDA Symposium Series, CONF-741014 Available from NTIS, Spring-field, VA, 1975, 71—78.
[16] Sheridan, P. J., *Atmos. Environ.*, 1989, **23**: 2371—2386.
[17] Winchester, J. W., Wang, M. X., *Tellus*, 1989, **41B**: 323—337.
[18] Patterson, C. C., Gillette, D. A., *J. Geophys. Res.*, 1977, **82**: 2074—2082.
[19] Taylor, S. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, **28**: 1273—1285.
[20] An, Z. S., Xiao, J. L., *Chinese Science Bulletin*, 1990, **25**(19): 1627—1631.