

# XRD 技术在大气颗粒物研究中的应用

张欢欢<sup>1,2</sup>, 尹馨<sup>1,2</sup>, 李锐<sup>1,2</sup>, 彭超<sup>1,2\*</sup>, 唐明金<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 矿物沙尘气溶胶作为大气气溶胶的重要组成部分, 全球年排放量高达约 2000 Tg, 主要分布在非洲、亚洲和北美等地沙漠区域。以往研究表明, 不同源区的沙尘矿物组分往往存在一定差异, 表现为不同源区形成的矿物气溶胶在大气中的理化性质存在差异, 如吸湿性、光学性质以及云凝结核活性等, 导致沙尘在传输、降尘的过程中对环境、气候以及生物地球化学循环产生不同的影响。此外, 不同的矿物沙尘颗粒, 会引起各种呼吸系统疾病以及皮肤病等, 对人体健康产生极大危害。现阶段对于大气颗粒物矿物组成主要的检测手段包括 X 射线衍射(XRD)光谱、傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等。其中 XRD 技术能够高效、准确、快速和无损害地完成对样品的物相鉴定, 是现阶段检测矿物相的主要技术手段, 伴随其分析方法及软件的不断改进, 检测结果更加精准。本次工作综述了 XRD 应用于大气颗粒物研究的具体分析方法以及在亚洲、北非等地沙尘颗粒的研究进展, 同时汇总了各种物相鉴定方法以及存在的问题, 旨在为大气颗粒物的矿物组成识别手段建立一定的选择依据。

**关键词:** X 射线衍射; 大气颗粒物; 沙尘; 矿物成分

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)03-0241-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.03.001

## Application of X-ray diffraction technology in atmospheric particles research

ZHANG Huan-huan<sup>1,2</sup>, YIN Xin<sup>1,2</sup>, LI Rui<sup>1,2</sup>, PENG Chao<sup>1,2\*</sup> and TANG Ming-jin<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** As major constituents of atmospheric aerosols, mineral dust particles are mainly emitted from deserts in Africa, Asia, and North America with an annual flux of 2000 Tg/y. To our knowledge, the compositions of mineral dust from different regions tend to differ, thereby influencing the physical and chemical properties of mineral dust, such as its hygroscopicity, radiation forcing, and cloud condensation nuclei activity. Consequently, mineral dust shows diverse and significant effects on the environment, climate, and biogeochemical cycle in the processes of transportation and deposition. In addition, mineral dust can harm human health by causing respiratory and skin diseases. Therefore, there is an urgent need to investigate the mineral composition in the atmosphere. Presently, the main detection methods for atmospheric particulate matter include X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. Among these methods, XRD is the main technology used for detecting the mineral phase because it can achieve the phase identification of samples quickly, efficiently, accurately, and without any pollution. XRD results are becoming increasingly accurate with the continuous development of analytical methods and software. This study reviews the specific analytical methods of XRD applied to the research on atmospheric particulate matter and the research progress of mineral dust particles in Asia and North Africa and also summarizes various phase identification methods, including existing problems and influencing factors, in order to establish a basis for identifying the mineral composition of atmospheric particles.

**Key words:** X-ray diffraction; atmospheric particle; mineral dust; mineral composition

收稿日期(Received): 2019-11-26; 改回日期(Revised): 2019-12-17; 接受日期(Accepted): 2019-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(91644106)

作者简介: 张欢欢(1995-), 女, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: zhanghuanhuan@gig.ac.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): PENG Chao, E-mail: pengchao@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290127

## 0 引言

大气颗粒物是大气悬浮体系中存在的各种固态和液态的颗粒状物质总称,依据来源划分为自然源和人为源<sup>[1-2]</sup>。常见的沙尘颗粒、土壤扬尘、植物花粉以及海洋飞沫等属于自然源;工厂排放、建筑废弃物以及生物质燃烧等则属于人为源<sup>[2]</sup>。大气颗粒物粒径范围从几纳米至几十微米,不同粒径的颗粒物性质、含量以及在大气中的质量占比存在显著不同。通常根据粒径大小将大气颗粒物划分为总悬浮颗粒物(TSP)、飘尘、降尘、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>1</sub><sup>[2]</sup>。大气颗粒物的主要成分一般包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氯盐、黑碳、有机碳、矿物颗粒、含金属颗粒和水等物质<sup>[3]</sup>,其中矿物颗粒是大气气溶胶重要组分之一,年排放量占全球第二,大气含量占全球第一<sup>[4]</sup>。据统计,全球每年进入大气的矿物沙尘气溶胶达1000~3000 Tg,占对流层气溶胶总量的一半<sup>[5]</sup>,其中自然源占约75%,人为源占25%<sup>[6]</sup>。从全球范围来看,矿物沙尘颗粒物主要来自于非洲撒哈拉沙漠、亚洲沙漠和美国西南部沙漠等地<sup>[7]</sup>。

矿物沙尘颗粒作为沙尘暴和雾霾等恶劣天气中大气颗粒物的主要组成,大部分来源于沙漠地区,部分由干旱、半干旱地区地壳表层土壤及风化岩层经风蚀形成<sup>[8]</sup>。在风力作用下,矿物沙尘颗粒伴随强气流进入大气形成矿物气溶胶,最后通过长距离传输到达不同地区,在很大程度上促成了远洋海域的深海沉积<sup>[9-10]</sup>,为海洋生物等提供陆地表面土壤营养物质<sup>[11-12]</sup>。此外,矿物气溶胶在大气中通过吸收、散射以及地面辐射,影响全球辐射平衡<sup>[13-14]</sup>,对源区及广大下游地区的空气质量、气候变化、生态系统以及对人体健康产生不同程度影响。例如,中国科学院广州地球化学研究所 Tang *et al.*<sup>[4]</sup>汇总了已有研究中碳酸钙、伊利石、高岭石、蒙脱石和石英等常见矿物,以及标准沙尘样品的非均相反应、吸湿性、云凝结核活性和冰核活性特征等,表明各种矿物在大气中的理化性质及光学性质存在显著差异,可对全球辐射平衡造成不同影响。沙尘中常见的矿物组成主要为石英、长石、方解石、白云石、石膏以及各种黏土矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石和绿泥石)等,明确大气颗粒物的物相组成及其赋存状态、转化形式等,对于颗粒物的质量监控、来源分析具有重要作用。已有研究表明,不同源区的沙尘在矿

物组成及含量上往往存在一定差异,如伊利石通常被认为是撒哈拉沙尘的指示矿物,碳酸盐与长石的质量比值通常作为探究亚洲沙尘的指示特征,此类矿物学特征经常作为源区划分的主要依据<sup>[4]</sup>。现有研究缺乏对各沙尘土壤源区完整的认识,而实际大气中的颗粒物通常是各种矿物的混合状态,很难明确其具体的组成及形成历程,这些都成为制约大气气候系统变化预测准确性的主要因素。因此,研究不同矿物颗粒具体的理化参数<sup>[15]</sup>,对于了解矿质颗粒物大气循环具有重要作用,同时也能更好地应用于各种大气化学模型的修正和改进。X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)作为一种经典的物相分析手段,在实际大气颗粒物研究中存在重要的应用价值。

## 1 X射线衍射与其他矿物分析方法

XRD分析是一种利用X射线在晶体中发生的衍射现象进行物相鉴定的现代晶体学分析方法。将矿物晶体作为X射线衍射的光栅,通过X射线在矿物中发生特定衍射形成XRD谱图,依据已建立的粉末衍射数据库,借助分析软件完成矿物定性及半定量分析。常见X射线衍射仪器包括布鲁克X射线衍射仪、布鲁克X射线单晶衍射仪、日本理学X射线衍射仪和欧洲台式X射线衍射仪等。常见的分析软件包括MDI Jade, Mudmaster和Crysfire等,一般X射线衍射仪器都配备其自主研发的分析软件。

### 1.1 XRD发展历程

XRD技术诞生于20世纪50年代,到20世纪80年代该方法逐步成熟并得以应用。吴建鹏等<sup>[16]</sup>和李树棠<sup>[17]</sup>系统介绍了XRD方法的理论及应用。随后XRD方法逐渐广泛应用于地质样品定性定量分析<sup>[18]</sup>,如赵全基<sup>[19]</sup>和陈浩等<sup>[20]</sup>将该方法应用到我国海洋、湖泊沉积物研究中,利用XRD分析沉积物的衍射图谱了解其矿物组成以及特定矿物晶体结构,进而推断物质的来源、运移以及沉积环境等,为揭示湖盆环境演化提供了重要依据<sup>[21-22]</sup>。Langford *et al.*<sup>[23]</sup>详细总结了当时XRD技术的发展,并预测了该技术未来的发展方向,即提升定量分析精度以及将分析过程转向自动化、智能化。21世纪XRD方法应用更加广泛,杨新萍<sup>[24]</sup>总结了XRD的5个主要应用方面,包括定性分析、定量分析、宏观应力测定、晶体粒径测定和晶体点阵参数测定,重点介绍该方

法在薄膜材料等方面的研究进展。江超华<sup>[25]</sup>系统介绍了 XRD 应用的新方法和新理论。针对 XRD 半定量、定量的分析过程,黄佶等<sup>[26]</sup>、沈春玉等<sup>[27]</sup>和陈浩等<sup>[20]</sup>提出不同实验条件下新的测定方法及分析策略,随后孙繁凡等<sup>[28]</sup>、吴乾荣<sup>[29]</sup>、蒲海波<sup>[30]</sup>以及王倩等<sup>[31]</sup>研究了实验条件、样品制备及分析策略对黏土矿物定量的影响,并提出新的分析流程及方法。

虽然现阶段 XRD 技术在测定粉末矿物组成及含量方面的应用已十分成熟,但由于样品质量少、黏土矿物含量多和膜采样背景影响等因素,对应用于大气颗粒物矿物成分表征的分析方法仍需进一步完善。下面将具体介绍目前 XRD 技术在大气颗粒物分析中的研究进展,并根据研究现状、存在问题以及科学需求等,对相关研究的未来发展方向作出展望。

## 1.2 XRD 物相鉴定原理

XRD 定性分析是基于晶体的 X 射线衍射图谱将晶体微观结构三维场景进行傅里叶变换,每种矿物特定的晶体结构与其 X 射线衍射图谱之间有着——对应的关系<sup>[32]</sup>。利用矿物作为产生 X 射线衍射的光栅,选择合适的波长,以一定的角度入射到晶体表面,当满足布拉格方程时,X 射线便会发生选择性反射。下式为布拉格方程。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中,  $d$  值由晶胞参数所决定,  $\theta$  是衍射角,  $\lambda$  为入射波波长,  $n$  为自然数 1、2、3……, 可知晶体的每一衍射方向都必然和一组间距为  $d$  的晶面组相联系<sup>[26]</sup>, 干涉加强形成矿物指示晶面的特征峰, 通过寻找特征峰的存在角度并配合物相分析软件, 可进行物相定性分析。

XRD 定量分析基于晶体的 X 射线衍射强度与样品体积比之间存在的线性关系<sup>[33]</sup>。X 射线衍射图谱的晶体衍射线强度实际是相应晶面给出的衍射波功率, 取决于该晶体的组成、结构以及参与衍射的晶体数量<sup>[26]</sup>。假定粉末样品是理想的晶体粉末(每个微小的晶粒是完整的晶体, 粒度足够细小, 晶粒取向完全随机), 则某晶体的任一衍射线强度与实际参加衍射的总体积  $V$  成正比, 简化公式如下。

$$I = cGV \quad (2)$$

$$c = \frac{Q^4}{32\pi m^2 C^4} \times \frac{I_0 \lambda^3}{R} \quad (3)$$

$$G = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times \frac{1}{v^2} \times Q^{-m} M |F|^2 \quad (4)$$

式中,  $I$  是衍射强度,  $c$  是一个包含基本物理常数和实验条件有关的参数,  $Q$  代表电子电荷,  $m$  代表电子质量,  $C$  代表光速,  $I_0$  代表入射线强度,  $\lambda$  代表入射波长,  $R$  代表衍射仪圆的扫描半径,  $G$  是其余与样品结构有关的各参数因子,  $2\theta$  代表散射角,  $v$  代表样品内部受照射的体积,  $M$  代表多重性因子,  $F$  代表结构因子。考虑样品的吸收性质, 以及制片过程中存在的择优取向, 其强度表达式如下。

$$I_i = cG_i \times \frac{1}{\mu^*} \times x_i \quad (5)$$

式中,  $\overline{\mu^*}$  代表该样品的平均质量吸收系数,  $x_i$  代表某一物相体积分数,  $I_i$  表示衍射强度。

由式(5)可知, 衍射强度  $I_i$  并不是  $x_i$  的线性函数。基于粉末样品矿物成分分析, 已有研究建立了几种定量分析方法, 包括参考比强度法<sup>[34]</sup>、矿物强度因子法<sup>[35]</sup>、外标法<sup>[36]</sup>、无标样法<sup>[37]</sup>、Rietveld 结构精修法<sup>[38]</sup>以及衍射全谱拟合物相分析法等<sup>[39]</sup>。在分析方法不断改进的过程中, XRD 物相鉴定方法逐渐计算机化、模型化和联合化, 它在环境科学、无机材料、矿物相变及结晶过程测定等各个方面发挥着极其重要的作用, 此外在新的领域也体现出广阔的应用前景。

## 1.3 基于膜采样的大气颗粒物 XRD 物相分析

利用颗粒物采集装置在野外收集的颗粒物样品通常是各种土壤及有机颗粒物的复杂混合物, 除大部分结晶质外, 仍存在一些非晶质物质。常规的膜采样样品质量一般不超过几毫克, 由于这些低质量样品与常用的大多数分析技术不相容, 这限制了直接方法(基于结晶特性)对其颗粒矿物组成的精确表征<sup>[8]</sup>。利用 XRD 技术进行矿物鉴定, 采样膜的选择、样品制备、基底选择以及分析方法对其最终鉴定结果都具有极大的影响。

首先从采样膜的选择来说, 常见的各种纤维滤膜、聚碳酸酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜以及特氟龙膜均广泛应用于颗粒物采样<sup>[40]</sup>。滤膜的选择一般重点考虑粒子的捕集效率、特定气流下通过滤膜的压差以及与所用分析方法的兼容性等, 一般根据研究目的, 选择背景低、影响因素小的采样滤膜。Upadhyay *et al.*<sup>[40]</sup>将常见的聚氨酯泡沫塑料膜(PUF)、聚丙烯膜(PP)、石英纤维(QF)及纤维滤膜(CL)进行消解分析, 发现 4 种滤膜背景金属元素整体含量存在 QF > PUF > PP > CL 的关系, 其中 PUF 和 PP

滤膜个体背景差异大, QF 滤膜底物重现性很好, 背景稳定, 此外, Upadhyay 还提供了滤膜选择的一些基本参数。

从样品的制备方法来看, Caquineau *et al.*<sup>[41]</sup>发明了一种原始的制备方法, 首先将颗粒物从过滤介质上用超声振荡分离, 再将颗粒物离心浓缩, 通过管道沉积在瓷砖上, 诱导黏土颗粒定向, 最后在装有敏感探测器和准直射光束的 X 射线衍射仪器上进行扫描形成衍射分析图谱, 该方法大量应用于沙尘颗粒物的 XRD 分析, 如 Nowak *et al.*<sup>[8]</sup>参考该制备方法对沙尘中常见的高岭石、伊利石、坡缕石以及实验室合成的沙尘气溶胶样品进行 XRD 物相鉴定, 其结果与理论值吻合度高, 并验证了该方法在野外采集样品中应用的可行性。Formenti *et al.*<sup>[42]</sup>用该制备方法, 利用 XRD 测定了非洲西部的沙尘颗粒物成分组成等, 准确性良好。

在分析底板的选择上, 依据研究目的及实验条件, 选择有所不同。Queralt *et al.*<sup>[43]</sup>分析了玻璃底板、银质底板以及硅质底板对于 XRD 物相鉴定的影响, 发现硅质底板下矿物衍射峰整体强度大于其他支撑介质, 能够增强 60%的分析信号, 是一种适合于 XRD 分析的基底材料, 既能够显著降低背景值, 增强主要矿物的峰值强度, 也有利于提高 XRD 鉴定结果的准确性。此外, Hillier<sup>[44]</sup>用一种空气刷将颗粒物样品的悬浮液形成喷雾, 通过程序控温进行快速干燥, 形成球形小颗粒, 以此方法制备的样品表面更加光滑, 进一步避免择优取向, 从而提高 XRD 鉴定结果的准确性。

从分析方法来看, 外标法虽然不需要在样品中加入参考标相, 但不能用于鉴定含未知物相及非晶质相样品, 在大多实测样品中一般不予考虑。内标法、绝热法和增量法等都需要在待测样品中加入参考标相, 如果样品含有的物相比较多、谱线复杂, 加入参考标相会进一步增加谱线的重叠机会, 这会污染样品并影响其他化学分析, 从而增加定量分析难度。K 值法与内标物质的含量无关, 粉末衍射标准联合委员会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)建立了参考比强度(RIR)数据库并不断校正更新, 其操作简单便捷, 鉴定结果可信, 尤其是膜采样样品含量较少时, 直接将采样膜放置于载玻片上便可得到基本的物相组成。此外, 衍射全谱拟合物相分析法中, Rietveld 分析方法现阶段应用广泛, 其原理是在假设的晶体结构模型与结构参

数的基础上, 结合某种峰形函数来计算多晶体的衍射谱, 调整其结构参数与峰形参数使得计算得到的多晶体衍射谱能够与实验谱相符合, 从而获得结构参数和峰形参数, 该模型方法随着计算机技术的更新普及, 数据处理智能化程度越来越高, 计算过程逐渐便捷<sup>[38]</sup>。以上多种分析方法都可根据实际样品的要求选择, 为了定量准确, 避免滤膜本身背景产生的影响, 可将滤膜上的物质提取转移进而分析, 此时不同的基底材料对于 XRD 衍射峰的背景影响不同, 以硅质基底影响最小<sup>[43]</sup>, 具体可参考 Caquineau *et al.*<sup>[41]</sup>提出的制备方法。综上, 滤膜与分析底板主要影响背景衍射峰强度; 样品的制备流程保证了谱图的质量, 对于定量起着关键的作用; 分析方法往往受限于样品质量及后续分析。研究者可根据数据要求选择不同的方法, 以上各个方面对于物相鉴定的准确性都具有重要影响。

实际大气颗粒物中除了大部分的结晶质物质, 还包括一部分非晶质。非晶质产生的衍射图通常在一定角度内呈现宽缓的衍射峰, 如常见的鼓包形状, 常与滤膜产生的衍射峰重合在一起, 很难分离。判定实际的膜样品中是否含有非晶质, 首先要对空白的滤膜进行衍射峰形及强度的识别, 再将含颗粒物的样品滤膜 XRD 谱图衍射峰与空白滤膜衍射峰进行对比, 两者的差值即为非晶质物质产生的衍射峰。范二平等<sup>[45]</sup>依据结晶相的绝热理论, 进行了非晶质含量计算的推导, 并将该公式与 Zheng *et al.*<sup>[46]</sup>利用拟合的方法得出的非晶质含量进行验证, 相对误差低于 2%, 证实了该方法的可行性。实际大气颗粒物中部分黏土矿物, 经过长时间长距离的输送, 会转化为非晶质物质, 当我们进行定量分析大气颗粒物时, 必须考虑非晶质颗粒物的含量, 如果只关注各种矿物颗粒之间的相对含量, 则可以不考虑非晶质物质的影响。此外, 关于 XRD 技术在实际大气颗粒物中的应用, Davis<sup>[47]</sup>提出该技术在定量分析滤膜采集的实际大气颗粒物的实验方法及理论后, XRD 技术在大气颗粒物的物相分析中得到了广泛应用。Leinen *et al.*<sup>[48]</sup>利用该技术测定了北太平洋大气颗粒物的矿物种类, 数据显示, 颗粒物中的矿物相包含石英、长石、高岭石和伊利石等矿物, 且以上矿物在不同粒径颗粒物中含量有所差异。Rodriguez-Navarro *et al.*<sup>[49]</sup>利用 XRD 技术对伊比利亚半岛沙尘样品进行分析, 研究结果显示, 该沙尘中坡缕石、伊利石以及碳酸盐矿物含量相对较高, 并进一步分析

了沙尘的来源地区。陈天虎等<sup>[50]</sup>利用 XRD 测定了重庆市大气颗粒物的物相组成。邵龙义等<sup>[51]</sup>分析了 2006 年北京春季沙尘的物相组成, 并利用黏土矿物比值初步推断了沙尘源区。Shen *et al.*<sup>[52]</sup>研究了 2001 年 3~5 月阿克苏、敦煌、镇北台和南昌市 4 个地方大气颗粒物的矿物组成, XRD 结果表明, 亚洲尘的主要矿物有伊利石、绿泥石、高岭石、石英、长石、方解石和白云石, 在一些样品中还发现了石膏、角闪石和岩盐。

#### 1.4 其他技术

除 XRD 技术以外, 针对大气颗粒物中矿物成分表征技术还包括傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM)、能量色散 X 射线谱仪 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 以及针对含铁矿物的穆斯堡尔谱<sup>[53]</sup>, 各分析技术方法见表 1。

表 1 矿物组成分析技术方法汇总

Table 1 Summary of mineral composition analysis techniques

技术手段	分析内容	优点	缺点
FTIR	分子结构, 化学组成	简单易操作, 无污染	建立的相关方法少
SEM	形貌及粒径尺寸	能分析单个颗粒物的矿物相, 获取表面形貌及粒径尺寸	无法进行定量分析
TEM	颗粒物形貌、结构	分辨率高	无法进行定量分析
穆斯堡尔谱	含铁矿物相态及铁原子的价态	具有极高的鉴定精度	只能用于少数具有穆斯堡尔谱核的元素
XRD	矿物相组成及含量	定量准确、易操作和无污染	受样品量及滤膜基底影响

FTIR 技术是利用光的相干涉原理, 依据不同矿物结构振动时吸收特定波长的红外光而形成矿物的吸收谱图, 并根据峰位及强度进行多组分样品的物相鉴定, 如 Senthil Kumar *et al.*<sup>[54]</sup>利用 FTIR 和 XRD 同时测定印度泰米尔纳德邦大气颗粒物中的矿物成分, 两种测量技术结果一致, 能够互相验证。与 XRD 方法相比, FTIR 技术主要用于分子结构和化学组成分析, 对于矿物相的鉴定方法研究较少。

SEM 适用于分析样品表面形貌及粒径大小, 它能产生清晰的样本图像, 粒径范围从肉眼可见至几

纳米, 尤其适用于单颗粒物的形成及来源判定。TEM 则适用于观察和分析颗粒物的形貌、组织和结构, 其分辨率更高。SEM、TEM 方法都能够给出矿物结构具体细节的信息, 但无法完成对样品的矿物定量分析, 如矿物鉴定种类不全以及实际大气颗粒物反应后, 矿物表面信息复杂多样, 鉴定难度增加, 并且当实测样品数量较多时, 工作内容增加且复杂。

穆斯堡尔谱分析技术依据穆斯堡尔谱效应<sup>[55]</sup>, 即处于激发态的原子核发射出光子回到基态, 被另一个处于基态同种元素的原子核吸收, 而跃迁到激发态的现象。减小反冲动能以及产生共振吸收, 可增强该效应, 通过调整辐射源与吸收体之间的相对速度使其发生共振吸收, 测定  $\gamma$  射线吸收率(或透射率)与相对速度之间的变化曲线, 即穆斯堡尔谱图, 从而应用到元素微观结构价态分析。该技术主要用于研究含铁矿物, 对于常见的赤铁矿、磁铁矿及针铁矿等具有极高的鉴定精度。但只有少数元素核具有穆斯堡尔谱效应, 大大限制了其在大气颗粒物中矿物成分的进一步分析应用。

#### 1.5 小结

现阶段 XRD 技术在矿物鉴定领域, 尤其是矿物相的鉴定已十分成熟, 通过合理选取制样细节、选择适合的底板及分析方法, 能够快速、无污染的得到试样矿物组成。此外 XRD 技术测试成本相对较低、周期短, 可应用于大量样品的分析。从 XRD 物相鉴定的准确性来说, 定性结果十分准确, 定量目前大多只能做到半定量, 尤其是膜采样样品, 矿物经过大气长距离的输送, 以及参与大气化学反应之后, 其结晶差且含大量黏土矿物<sup>[56]</sup>, 定量过程相对困难。一般配合 X 射线荧光光谱分析 (XRF, X-ray Fluorescence)、SEM 以及化学分析的数据, 辅助判别可能存在的矿物, 可提高鉴定的准确性。从利用 XRD 示踪沙尘源区方面来说, XRD 物相组成数据具有直接的说服力, 它利用矿物种类及含量变化对应于沙尘源区及传输方向的关系, 直接反推沙尘源区, 这是 XRD 技术相比于其他分析技术的优势所在。

## 2 XRD 技术在大气颗粒物矿物成分分析中的应用

### 2.1 源区土壤表层颗粒物的应用

矿物沙尘颗粒主要由沙漠或干旱、半干旱地区

地壳表层土壤及风化岩层经风蚀形成<sup>[8]</sup>,由强气流带入大气形成矿物气溶胶,可通过长距离传输到达不同地区。矿物沙尘在传输及降尘过程中,因其本身矿物组成导致其理化性质存在一定的差异,对源区及广大下游地区的空气质量、生态环境以及区域气候变化都具有重要影响。因此要研究大气中矿物气溶胶的来源、迁移途径及理化特征,首先需对土壤源区有一定的认识。

土壤表面形成的矿物沙尘颗粒是影响气候的一个主要因素<sup>[57]</sup>,按照生成过程可划分为原生矿物、次生矿物和可溶性矿物(盐类)等。原生矿物来源于母岩,常见矿物为石英、长石、辉石、云母和角闪石;次生矿物是在成土、风化过程中形成的新矿物,常见矿物为石膏、方解石及各种黏土矿物。现有文献表明,大气颗粒物中黏土矿物含量较多,因其粒径小、质量轻以及其他理化性质的特殊性,可在大气中长距离传输。通常黏土矿物组合代表土壤所在的生态气候条件,具有明显的地带性分异规律。中国土壤黏土矿物的分布特点,新疆、甘肃西部和内蒙古西部地区以水云母为主,内蒙古中部、黄土高原北部和东北西部半干旱草原地区以水云母-蒙脱石为主,黄土高原南部、华北平原和东北平原大部分半湿润地区以水云母-蛭石为主,北亚热带湿润江淮平原地区以水云母-蛭石-高岭石为主,江南丘陵、四川盆地以及云贵高原地区以高岭石-水云母为主,华南及云南南部亚热带、热带湿润区以高岭石为主<sup>[58]</sup>。由以上不同地区不同黏土矿物的组合可知,利用XRD技术能够准确测定某地、某次沙尘暴事件中的矿物组成,可在一定程度上判断其颗粒物来源。

判定沙尘源区与排放粉尘的矿物学特征之间的直接联系,是研究矿物沙尘的重要内容之一。基于该种联系,才能够对海洋沉积物和冰芯中所含尘埃的古气候记录做出解释<sup>[59]</sup>,根据矿物组成确定沙尘起源,可提高对过去和现在大气环流的认识<sup>[1]</sup>。本次研究结果也可用于测试沙尘排放方案,再现源区位置的模型计算<sup>[60]</sup>。此外,明确每种矿物特定的化学组成和光学性质等可以进一步了解颗粒物的理化性质,如不同矿物的折射率、吸收率及其在大气中的混合状态等,并据此推算其造成的辐射强迫<sup>[14,61]</sup>,应用于模型中可进一步提高沙尘辐射影响模拟的精度<sup>[13]</sup>。

## 2.2 XRD 技术在实际沙尘气溶胶研究中的应用

### 2.2.1 亚洲地区沙尘气溶胶

亚洲沙尘主要指源于中亚和东亚地区的沙尘,

是全球沙尘的重要组成部分。发生于亚洲地区的沙尘暴在高空强西北气流作用下,可到达我国华北广大地区及东海海域,也影响到中国南海及邻国日本和韩国。在特殊天气下,沙尘可经过长距离传输到达美国、欧洲地区,对全球大气系统及气候变化具有重要影响。

亚洲沙尘主要来自东部沙漠,包括中国北部及西北部沙漠,据估计中国沙漠每年向大气排放近800 Tg 沙尘颗粒,其中约30%沙尘颗粒重新沉积在沙漠中,20%颗粒通过区域运输,主要降尘在中国大陆,剩下50%的沙尘会被长距离输送至太平洋甚至更远的地方<sup>[52]</sup>。根据以往测定的亚洲沙尘的矿物组成主要为伊利石、绿泥石、高岭石、石英、长石、方解石以及白云石<sup>[62]</sup>,这与多次测定的北京沙尘暴中亚洲沙尘矿物组成相似<sup>[63]</sup>。在之前研究中,Zhang *et al.*<sup>[64]</sup>通过化学分析确定Al、Fe、Mg及Si等元素含量,利用元素比值变化指示亚洲沙尘源区,但指示范围较大且精度有限,在之后多次研究中证实,利用矿物学特征对气溶胶源区进行识别,其准确性大于元素比值,在一定程度上能够识别更为具体的沙尘源区<sup>[58]</sup>。Shen *et al.*<sup>[52]</sup>以碳酸盐岩和方解石作为亚洲沙尘源区指示矿物,利用XRD技术分析了来自阿克苏、敦煌、镇北台和通辽市的沙尘气溶胶样品,结果显示,中国西部源区塔克拉玛干沙漠和腾格里沙漠(以阿克苏、敦煌地区为代表)呈现出碳酸盐岩含量高、长石含量低的沙尘矿物特征,东北源区(以通辽地区为代表)则表现为低碳酸盐岩和高长石成分的沙尘矿物特征,这种分布特征的主要原因是我国西部分布大面积的干旱、半干旱土壤区域,由于年降水量少,土壤表面易蒸发干涸形成碳酸盐岩,局部形成盐碱地。基于此特征,Cao *et al.*<sup>[65]</sup>利用碳酸盐岩作为探究亚洲沙尘传输的示踪矿物,对2001年3~4月发生在陕西长武地区的沙尘进行矿物成分测定以及后向轨迹模型计算,鉴定出第一次沙尘主要来源于中国西部地区塔克拉玛干沙漠,经过河西走廊到达长武地区;后面两次沙尘则来源于内蒙古区域,即巴丹吉林沙漠,经过内蒙古中部戈壁沙漠到达长武地区<sup>[66]</sup>。此外,Sun *et al.*<sup>[67]</sup>通过对我国近40年沙尘事件的分析,结合季风影响,推断出我国两个主要沙尘源区:中国北方内蒙古戈壁沙漠和中国西部的塔克拉玛干沙漠。两者源区表现出不同的特征,前者引起的沙尘事件频率小,沙尘由西南向东运移,粗粒沙尘主要降尘在我国黄土高原,远距离

传输影响我国东南部区域、日本、韩国以及太平洋北部;后者引起的沙尘事件频率高,其沙尘颗粒可进入 5000 m 以上的大气中,除同样降落在上述区域外,还可经长距离运输至北太平洋的远洋海域。

### 2.2.2 北非地区沙尘气溶胶

Tanaka *et al.*<sup>[68]</sup>基于数值模拟得出结论,北非是地球上最大的单一沙尘源区,其排放的沙尘气溶胶占全球总沙尘排放量的 58%,该区域沙尘气溶胶主要来源于撒哈拉沙漠,且对全球的沙尘具有重要贡献<sup>[69]</sup>。据估计每年有 240 Tg 的沙尘从非洲传输至北大西洋,约 140 Tg 沙尘在传输过程中沉降在大西洋,成为海洋营养物质及深海沉积物,约 50 Tg 作为亚马逊流域的营养物质,约 50 Tg 到达加勒比区域以及极少部分返回至非洲及欧洲地区<sup>[69]</sup>。

通过对欧洲的沙尘矿物种类及含量的测定发现,撒哈拉沙尘特征表现十分明显<sup>[70]</sup>。常见的方解石和坡缕石被用作撒哈拉沙漠北部释放的沙尘示踪物<sup>[71]</sup>,此外,黏土矿物比值,如伊利石与高岭石的比值、伊利石与绿泥石的比值,也被作为撒哈拉源区气溶胶的相关示踪依据<sup>[72]</sup>。以往的研究结果表明,北非区域主要的矿物组成包括石英、伊利石、高岭石、长石、方解石、石膏和白云石,以及含铁矿物赤铁矿、针铁矿等。Caquineau *et al.*<sup>[59]</sup>利用相对黏土丰度(伊利石与高岭石之比,即 I/K),结合气象卫星的红外图像、水平能见度和尘埃气团的后向轨迹,对收集的粉尘源区进行定位,使得每个确定源都与一个伊利石与高岭石比值相联系。

### 2.2.3 其他地区沙尘气溶胶

北半球沙尘来源于北非、亚洲、阿拉伯半岛(12%)、西非及印度西北部大陆区域。南半球的源区有澳大利亚(6%)、南非(3%)和南美洲(2%)<sup>[68]</sup>。西非地区矿物组成主要为黏土矿物(伊利石、高岭石和绿泥石)、石英、长石以及铁钛氧化物<sup>[73]</sup>,其中氧化钛的含量可作为区分撒哈拉和萨赫勒两个源区的示踪物<sup>[42]</sup>。Dust-Mapped Archived Properties 开放式数据库中存储了主要来自非洲和全球其他源区的矿物成分数据,这对于研究非洲地区的沙尘传输及溯源具有重要的作用<sup>[42]</sup>。非洲南部对全球沙尘贡献很小(3%),表现出具有富含铁元素矿物沙尘特征,这一特征使纳米比亚和邻近其他国家的沿海水域生物生产力极其旺盛,因而可利用 Fe 对于海洋生物的影响具有重要作用这一特征研究矿物中的生物。中东地区沙尘存在明显矿物学差异,如来自阿拉伯半岛沙

尘样品中的方解石、氧化镁以及其他碳酸盐矿物,相对于阿联酋和伊拉克北部沙尘样品含量偏高,且所有样品中均含有硫酸盐矿物,主要成分为石膏<sup>[74]</sup>。

澳大利亚是南半球最大的沙尘源区,根据 1960~1984 年的沙尘天气记录,McTainsh<sup>[75]</sup>确定了澳大利亚沙尘暴频率较高的 5 个地区:澳大利亚中部地区、昆士兰州中部、小桉树区域、努拉伯平原和澳大利亚中西部沿海地区。其中频率最高的是澳大利亚中部。干旱和气候的高变异性导致该地区易产生大量扬尘,并输送至周围的海洋区域<sup>[76]</sup>。此外,Bowler<sup>[77]</sup>首次在澳大利亚地区确定了两种沙尘传输路径,即南部东信风形成的东南方向和北部西风形成的西北方向,此传输路径特征由第四纪输入澳大利亚东部大量的粉尘事件证实。

## 2.3 小 结

矿物学成分是评价沙尘传输和生物地球化学影响的重要参数,了解全球几大重要沙尘排放源区矿物学特征及传输路径,对于沙尘事件追踪溯源以及海洋、陆地和生物循环都具有重要意义。在实际应用过程中我们主要面临两个难题。第一,如何将采集的大气颗粒物膜样品制备成满足 XRD 衍射仪分析的样片,该过程需重点考虑样品质量和滤膜背景。传统大气颗粒物采集的样品质量通常在几克至几十毫克之间,并不能满足 XRD 粉末样品测定的需要,因此部分研究者直接测定颗粒物采样膜,但由于各种膜材质本身会产生衍射峰,在鉴定过程中会掩盖掉部分矿物的峰,对最后物相鉴定结果产生影响。现阶段主要解决方法,一种是通过选择背景值低的采样膜,如特氟龙膜、聚碳酸酯膜及各种纤维滤膜等,进行背景扣除;另一种是增加采样时间以及采用大流量采样器,将采样膜上的颗粒物进行物理分离或提取,然后转移沉降在不同材质的底板上,再制成适用于 XRD 分析的样片。这一过程必须满足有足够质量的颗粒物、合适的底板,遵循严谨的颗粒物转移操作流程。第二,缺乏矿物成分分布的具体信息,我们在测定矿物组成的基础上,必须有一个相对明确的源区划分依据,即矿物组合信息和指示矿物。现阶段的研究工作主要集中在重点沙尘源区的矿物组合研究,缺乏各源区矿物特征系统分析。此外,矿物学特征多针对于重要沙尘事件研究中得出的矿物学结论,要确定某个区域长期的沙尘矿物组成矿物学特征,需要长时间大量的观测数据



并汇总归纳,因此需进一步完善划分依据及矿物组合分布体系。

### 3 结 论

(1) 针对膜采样的大气颗粒物 XRD 物相分析,滤膜材料本身仍存在很大背景值,底物重现性也亟需提高,研发适用于 XRD 分析的滤膜具有十分广阔的应用前景。

(2) 利用 XRD 技术测定实际沙尘的矿物组分。目前在完成滤膜选择及样品制备的基础上,能够完成对矿物的定性过程,但对于定量存在一定的困难,可达到半定量程度。可利用不断发展的 XRD 技术建立衍射峰与矿物成分之间更为精确的相关性,如矿物形成经历的反应过程与谱峰之间的解译等。建立合理的定量分析方法与克服大气颗粒物样品质量少的问题是今后发展方向之一。

(3) 关于全球沙尘源区具体的矿物分布现有文献报道较少,研究大多集中于沙尘暴、雾霾频发等空气质量相对较差的地区。搜集补充各沙尘或土壤源区矿物分布情况,完善各源区矿物组合特征或指示矿物,建立系统的划分依据,将其结果用于测试沙尘排放方案推断源区位置的模型计算,对于深入了解大气颗粒物中矿物颗粒的来源、迁移和降尘等十分重要。

(4) 探究沙尘释放源区与排放粉尘的矿物学特征之间的直接联系。沙尘颗粒物在大气传输过程中参与的一系列复杂的化学反应,与其矿物组成有密切联系。不同矿物的理化性质存在不同,在大气传输过程中会发生一些特定的反应,生成的二次污染物与原始的矿物特征组合之间也具有相互影响的协同演化关系,明确各种矿物的光学性质,如折射率、吸收率以及其他理化参数,如吸湿性、云凝结核活性和冰核活性等,对于研究气候变化以及部分大气反应机理能够提供更多依据。此外,明确沙尘颗粒物的矿物组成,对提高沙尘辐射影响模拟的精度也具有重要意义。

感谢两位审稿专家对本文提出的建设性修改意见及建议。

#### 参考文献(References):

[1] Shao Y P, Wyrwoll K H, Chappell A, Huang J P, Lin Z H, McTainsh G H, Mikami M, Tanaka T Y, Wang X L, Yoon S C.

Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science[J]. *Aeolian Res*, 2011, 2(4): 181–204.

- [2] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学(第二版)[M]. 北京:高等教育出版社,2006: 269–274.  
Tang Xiao-yan, Zhang Yuan-hang, Shao Min. *Atmospheric Environmental Chemistry (Second Edition)* [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2006: 269–274 (in Chinese with English abstract).
- [3] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*[M]. New York: John Wiley, 2016.
- [4] Tang M J, Cziczo D J, Grassian V H. Interactions of water with mineral dust aerosol: Water adsorption, hygroscopicity, cloud condensation, and ice nucleation[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4205–4259.
- [5] Whitby K T. The physical characteristics of sulfur aerosols[J]. *Atoms Environ*, 1978, 12(1–3): 135–159.
- [6] Ginoux P, Prospero J M, Gill T E, Hsu N C, Zhao M. Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products[J]. *Rev Geophys*, 2012, 50(RG3005): 1–36.
- [7] 赵晴. 典型地区无机细粒子污染特征及成因研究[D]. 北京:清华大学,2010.  
Zhao Qing. *Characteristics and formation of inorganic fine particulate pollution in typical regions of China*[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010 (in Chinese with English abstract).
- [8] Nowak S, Lafon S, Caquineau S, Journet E, Laurent B. Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosols by X-ray diffraction[J]. *Talanta*, 2018, 186: 133–139.
- [9] Chester R, Griffiths A G, Hirst J M. The influence of soil-sized atmospheric particulates on the elemental chemistry of the deep-sea sediments of the northeastern Atlantic[J]. *Mar Geol*, 1979, 32(1/2): 141–154.
- [10] Rea D K, Leinen M, Janecek T R. Geologic approach to the long-term history of atmospheric circulation[J]. *Science*, 1985, 227(4688): 721–725.
- [11] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, Atlas E L, Buat-Menard P, Hicks B B, Miller J M, Prospero J M, Arimoto R, Church T M, Ellis W, Galloway J N, Hansen L, Jickells T D, Knap A H, Reinhardt K H, Schneider B, Soudine A, Tokos J J, Tsunogai S, Wollast R, Zhou M. The atmospheric input of trace species to the world ocean[J]. *Glob Biogeochem Cy*, 1991, 5(3): 193–259.
- [12] Swap R, Garstang M, Greco S, Talbot R, Kallberg P. Saharan dust in the Amazon Basin[J]. *Tellus B*, 1992, 44(2): 133–149.
- [13] Li X, Maring H, Savoie D, Voss K, Prospero J M. Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds[J]. *Nature*, 1996, 380(6573): 416.
- [14] Tegen I, Lacis A A, Fung I. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils[J]. *Nature*, 1996, 380(6573): 419.
- [15] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M M B, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P M. IPCC, 2013: *Climate change 2013: The physical science basis*.



- Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013: 1-1535.
- [16] 吴建鹏, 杨长安, 贺海燕. X 射线衍射物相定量分析[J]. 陕西科技大学学报, 2005, 23(5): 55-58.  
Wu Jian-peng, Yang Chang-an, He Hai-yan. X-ray diffraction phase quantitative analysis[J]. J Shaanxi Univ Sci Technol, 2005, 23(5): 55-58 (in Chinese with English abstract).
- [17] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.  
Li Shu-tang. Fundamentals of Crystal X-ray Diffraction[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990 (in Chinese with English abstract).
- [18] 廖立兵, 李国武, 蔡元峰, 黄俊杰. 粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的应用[J]. 物理, 2007, 36(6): 460-464.  
Liao Li-bing, Li Guo-wu, Cai Yuan-feng, Huang Jun-jie. Application of powder crystal X-ray diffraction in mineral petrology[J]. Physics, 2007, 36(6): 460-464 (in Chinese with English abstract).
- [19] 赵全基. X 射线晶体学在海洋沉积物研究中的应用[J]. 海洋通报, 1985, 4(6): 66-68.  
Zhao Quan-ji. Application of X-ray crystallography in marine sediment research[J]. Mar Sci Bull, 1985, 4(6): 67-68 (in Chinese).
- [20] 陈浩, 周连福. XRD 定量相分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用[J]. 盐湖研究, 2013, 21(4): 61-62.  
Chen Hao, Zhou Lian-fu. XRD quantitative phase analysis method and its application in lacustrine deposition study[J]. J Salt Lake Res, 2013, 21(4): 61-62 (in Chinese with English abstract).
- [21] Ross C S, Kerr P F. The clay minerals and their identity[J]. J Sediment Res, 1931, 1(1): 55-65.
- [22] Gruner J W. The structural relationship of glauconite and mica[J]. Am Mineral, 1935, 20(10): 699-714.
- [23] Langford J I, Louer D. Powder diffraction[J]. Rep Prog Phys, 1996, 59(2): 131.
- [24] 杨新萍. X 射线衍射技术的发展和应 用[J]. 山西师范大学学报(自然科学版), 2007, 21(1): 72-76.  
Yang Xin-ping. Development and application of X-ray diffraction technology[J]. J Shanxi Normal Univ (Nat Sci Ed), 2007, 21(1): 72-76 (in Chinese with English abstract).
- [25] 江超华. 多晶 X 射线衍射技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 1-560.  
Jiang Chao-hua. The Technique and Application of Polycrystalline X-ray Diffraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 1-560 (in Chinese with English abstract).
- [26] 黄佶, 韩锡贵. X 射线衍射仪系统误差校正曲线的研究[J]. 理化检验(物理分册), 1997, 33(12): 14-15.  
Huang Jie, Han Xi-gui. Research on X-ray diffractometer system error correction curve[J]. Phys Test Chem Anal (Phys Test), 1997, 33(12): 14-15 (in Chinese).
- [27] 沈春玉, 储刚. X 射线衍射定量相分析新方法[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 80-83.  
Shen Chun-yu, Chu Gang. New method for X-ray diffraction quantitative phase analysis[J]. J Instr Anal, 2003, 22(6): 80-83 (in Chinese with English abstract).
- [28] 孙繁凡, 孙雯, 侯紫峻, 王芦越. X 射线分析方法测定粘土矿物含量[J]. 矿产保护与利用, 2013, 32(3): 47-50.  
Sun Fan-fan, Sun Wen, Hou Zi-jun, Wang Lu-yue. X-ray analysis method for measurement of clay minerals content[J]. Conserv Util Miner Res, 2013, 32(3): 47-50 (in Chinese with English abstract).
- [29] 吴乾荣. 粘土矿物的 X 射线衍射物相分析[J]. 岩矿测试, 1994, 13(1): 15-19.  
Wu Qian-rong. Phase analysis of clay minerals by X-ray diffraction[J]. Rock Miner Anal, 1994, 13(1): 15-19 (in Chinese with English abstract).
- [30] 蒲海波. 用 X 射线衍射分析鉴定粘土矿物的方法[J]. 勘察科学技术, 2011, 28(5): 12-14.  
Pu Hai-bo. Method of identifying clay mineral by X-ray diffraction analysis[J]. Surv Technol Sci, 2011, 28(5): 12-14 (in Chinese with English abstract).
- [31] 王倩, 方宏树. 分析粘土矿物 X 射线衍射相定量分析方法与实验[J]. 当代化工研究, 2016 (7): 146-147.  
Wang Qian, Fang Hong-shu. Analysis of quantitative phase analysis and experiment for clay mineral X-ray diffraction[J]. Chem Intern, 2016 (7): 146-147 (in Chinese with English abstract).
- [32] Shao L Y, Li W J, Yang S S, Shi Z B, Lu S L. Mineralogical characteristics of airborne particles collected in Beijing during a severe Asian dust storm period in spring 2002[J]. Sci China D, 2007, 50(6): 953-959.
- [33] Brindley G W, Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification[M]. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980: 155-160.
- [34] de Woolf P M, Visser J W. Absolute intensities-outline of a recommended practice[J]. Powder Diffr, 1988, 3(4): 202-204.
- [35] Moore D M, Reynolds R C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals[M]. Oxford: Oxford university press, 1989.
- [36] LeRoux J, Lennox D H, Kay K. Direct quantitative X-ray analysis by diffraction-absorption technique[J]. Anal Chem, 1953, 25(5): 740-743.
- [37] Saly N A L, Dritz V A. On the method of X-ray quantitative phase analysis of clays[J]. Proc 1972 Int Clay Confer, 1972: 797-806.
- [38] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2(2): 65-71.
- [39] Chipera S J, Bish D L. Fitting full X-ray diffraction patterns for quantitative analysis: A method for readily quantifying crystalline and disordered phases[J]. Adv Mater Phys Chem, 2013, 3(1): 47-53.
- [40] Upadhyay N, Majestic B J, Prapaipong P, Herckes P. Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi-element analysis of atmospheric particulate matter by ICP-MS[J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 394(1): 255-266.
- [41] Caquineau S, Magonthier M C, Gaudichet A, Gomes L. An improved procedure for the X-ray diffraction analysis of

- low-mass atmospheric dust samples[J]. *Europ J Mineral*, 1996: 157–166.
- [42] Formenti P, Caquineau S, Desboeufs K, Klaver A, Chevaillier S, Journet E, Rajot J L. Mapping the physico-chemical properties of mineral dust in western Africa: Mineralogical composition[J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(19): 10663–10686.
- [43] Queralt I, Sanfeliu T, Gomez E, Alvarez C. X-ray diffraction analysis of atmospheric dust using low-background supports[J]. *J Aerosol Sci*, 2001, 32(4): 453–459.
- [44] Hillier S. Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction[J]. *Clay Miner*, 1999, 34(1): 127–127.
- [45] 范二平, 王河锦. 可吸入颗粒物中非晶质含量的原样 XRD 分析[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(12): 1951–1957.  
Fan Er-ping, Wang He-jin. Phase analysis of atmospheric inhalable particles and quantitative evaluation of amorphous content by raw-sample X-ray diffraction method[J]. *China Environ Sci*, 2011, 31(12): 1951–1957 (in Chinese with English abstract).
- [46] Zheng N, Wang H J, Xu T J. X-ray diffraction of dust particles in spring Beijing[J]. *Acta Geol Sinica*, 2011, 85(1): 254–262.
- [47] Davis B L. Additional suggestions for X-ray quantitative analysis of high-volume filter samples[J]. *Atmos Environ*, 1978, 12(12): 2403–2406.
- [48] Leinen M, Prospero J M, Arnold E, Blank M. Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean: 1. Sampling and analysis[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1994, 99(D10): 21017–21023.
- [49] Rodriguez-Navarro C, di Lorenzo F, Elert K. Mineralogy and physicochemical features of Saharan dust wet deposited in the Iberian Peninsula during an extreme red rain event[J]. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18(13): 10089–10122.
- [50] 陈天虎, 冯军会, 张宇, 李宏伟. 合肥市大气颗粒物组成及其环境指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 433–436.  
Chen Tian-hu, Feng Jun-hui, Zhang Yu, Li Hong-wei. Components of atmospheric particles in Hefei city and their environmental significance[J]. *Acta Petrol Mineral*, 2001, 20(4): 433–436 (in Chinese with English abstract).
- [51] 邵龙义, 杨书申, 时宗波. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究[M]. 北京: 气象出版社, 2006: 1–209.  
Shao Long-yi, Yang Shu-shen, Shi Zong-bo. A Study on Physico-Chemistry and Bioreactivity[M]. Beijing: Meteorological Press, 2006: 1–209 (in Chinese).
- [52] Shen Z X, Caquineau S, Cao J J, Zhang X Y, Han Y M, Gaudichet A, Gomes L. Mineralogical characteristics of soil dust from source regions in northern China[J]. *Particulogy*, 2009, 7(6): 507–512.
- [53] 邵龙义, 王文华, 幸娇萍, 李卫军, 牛红亚, 侯聪, 杨书申. 大气颗粒物理化特征和影响效应的研究进展及展望[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1691–1708.  
Shao Long-yi, Wang Wen-hua, Xing Jiao-ping, Li Wei-jun, Niu Hong-ya, Hou Cong, Yang Shu-shen. Physicochemical characteristics and effects of airborne particles: Research progress and prospects[J]. *Earth Sci*, 2018, 43(5): 1691–1708 (in Chinese with English abstract).
- [54] Senthil Kumar R, Rajkumar P. Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses[J]. *Infrar Phys Tech*, 2014, 67: 30–41.
- [55] 李士. 铁钥匙——穆斯堡尔谱学[M]. 武汉: 湖南教育出版社, 1994.  
Li Shi. The Iron Key: Mossbauer Spectroscopy[M]. Wuhan: Hunan Education Publishing House, 1994 (in Chinese).
- [56] 张兴赢, 庄国顺, 袁蕙. 北京沙尘暴的干盐湖盐渍土源——单颗粒物分析和 XPS 表面结构分析[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(5): 533–537.  
Zhang Xing-ying, Zhuang Guo-shun, Yuan Hui. The dried salt-lakes saline soils sources of the dust storm in Beijing: The individual particles analysis and XPS surface structure analysis[J]. *China Environ Sci*, 2004, 24(5): 533–537 (in Chinese with English abstract).
- [57] Zhang X Y, Arimoto R, An Z S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1997, 102(D23): 28041–28047.
- [58] 李天杰, 郑应顺, 王云. 土壤地理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.  
Li Tian-jie, Zheng Ying-shun, Wang Yun. Soil Geography[M]. Beijing: High Education Press, 1983 (in Chinese).
- [59] Caquineau S, Gaudichet A, Gomes L, Legrand M. Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2002, 107(D15): 4251.
- [60] Claquin T, Schulz M, Balkanski Y J. Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1999, 104(D18): 22243–22256.
- [61] Sokolik I N, Toon O B. Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1999, 104(D8): 9423–9444.
- [62] Zhang X Y, Arimoto R, An Z S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation[J]. *J Geophys Res Atmos*, 1997, 102(D23): 28041–28047.
- [63] Shi Z B, Shao L Y, Jones T P, Lu S L. Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2005, 110(D1): D01303.
- [64] Zhang X Y, Gong S L, Arimoto R, Shen Z X, Mei F M, Wang D, Cheng Y. Characterization and temporal variation of Asian dust aerosol from a site in the northern Chinese deserts[J]. *J Atmos Chem*, 2003, 44(3): 241–257.
- [65] Cao J J, Lee S C, Zhang X Y, Chow J C, An Z S, Ho K F, Watson J G, Fung K, Wang Y Q, Shen Z X. Characterization of airborne carbonate over a site near Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2005, 110(D3): D03203.
- [66] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, Han Z W, Zhang R J, Han Y M, Liu S X, Okuda T, Nakao S, Tanaka S. Ionic composition of TSP and PM<sub>2.5</sub> during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(18): 2911–2918.

- [67] Sun J M, Zhang M Y, Liu T S. Spatial and temporal characteristics of dust storms in China and its surrounding regions, 1960–1999: Relations to source area and climate[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2001, 106(D10): 10325–10333.
- [68] Tanaka T Y, Chiba M. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget[J]. *Glob Planet Change*, 2006, 52(1–4): 88–104.
- [69] Kaufman Y J, Koren I, Remer L A, Tanre D, Ginoux P, Fan S. Dust transport and deposition observed from the Terra: Moderate resolution imaging spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2005, 110(D10): D10S12.
- [70] Rodriguez-Navarro C, Di Lorenzo F, Elert K. Mineralogy and physicochemical features of Saharan dust wet deposited in the Iberian Peninsula during an extreme red rain event[J]. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18(13): 10089–10122.
- [71] Molinaroli E, Guerzoni S, Rampazzo G. Contribution of Saharan dust to the central Mediterranean basin[J]. *Spec Pap Geol Soc Am*, 1993, 284: 303–312.
- [72] Zhang X Y, Arimoto R, Cao J J, An Z S, Wang D. Atmospheric dust aerosol over the Tibetan Plateau[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2001, 106(D16): 18471–18476.
- [73] Kandler K, Schütz L, Deutscher C, Ebert M, Hofmann H, Jackel S, Jaenicke R, Knippertz P, Lieke K, Massling A, Petzold A, Schladitz A, Weinzierl B, Wiedensohler A, Zorn S, Weinbruch S. Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinifou, Morocco, during SAMUM 2006[J]. *Tellus B*, 2009, 61: 32–50.
- [74] Engelbrecht J P, Derbyshire E. Airborne mineral dust[J]. *Elements*, 2010, 6(4): 241–246.
- [75] McTainsh G H. Quaternary aeolian dust processes and sediments in the Australian region[J]. *Quatern Sci Rev*, 1989, 8(3): 235–253.
- [76] Hesse P P, McTainsh G H. Australian dust deposits: Modern processes and the Quaternary record[J]. *Quatern Sci Rev*, 2003, 22(18/19): 2007–2035.
- [77] Bowler J M. Aridity in Australia: Age, origins and expression in aeolian landforms and sediments[J]. *Earth Sci Rev*, 1976, 12(2/3): 279–310.