

# 大气化学

## ATMOSPHERIC CHEMISTRY

〔美〕 J. Heicklen 著

吴景学 宇振东 王传珏 译

李景韩



湖南科学技术出版社

一九八一年·长沙

# 大 气 化 学

[美] J. Heicklen 著

吴景学 字振东 王传珏 译  
陶 澍 李景韩  
吴 锦 曹北危 校

\*

湖南科学技术出版社出版  
(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行

江西印刷公司排版 湖南省新华印刷二厂印刷

\*

1981年11月第1版第1次印刷

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 12 插页: 1 字数: 320,000

印数: 1—5,900

统一书号: 13204·43 定价: 1.55元

## 译 者 的 话

近几年来，我国的环境科学发展十分迅速，从事环境科学研究、教学和环保工作的科技人员日益增多，迫切需要环境科学方面的参考书。我们在工作中也经常接触到不少科技工作者来信来访，要求我们编译这方面的资料。

Julian Heicklen 著的《大气化学》一书是一本专门论述环境污染物在大气中发生的一系列化学反应的专著，该书收集的资料比较丰富，观点比较明确，书中把污染物在大气中的化学反应机制、频率、生态影响和控制的方法有机地联系起来，作了简明的论述。这些基础知识对于从事环境科学工作的技术人员和管理人员是必需的，也是十分有用的。因此，我们组织吴景学、宇振东、王传珏、陶澍、李景韩等同志利用工作之余把该书译成中文，曾北危同志校对。我也对全文作了校阅。尽管如此，由于我们的业务水平有限，译文中的错误和不妥之处在所难免，恳切希望广大读者提出宝贵意见。

吴 锦

一九七九年一月

## 目 录

|     |                            |        |
|-----|----------------------------|--------|
| 第一章 | 大气的结构·····                 | ( 1 )  |
| 第二章 | 上层大气化学·····                | ( 44 ) |
| 第三章 | 电离层·····                   | (119)  |
| 第四章 | 大气污染物·····                 | (151)  |
| 第五章 | 碳氢化合物的氧化作用·····            | (233)  |
| 第六章 | 光化学烟雾·····                 | (264)  |
| 第七章 | $O_3$ 和单重态 $O_2$ 的反应 ····· | (293)  |
| 第八章 | 二氧化硫化学·····                | (319)  |
| 第九章 | 气溶胶化学·····                 | (340)  |
| 第十章 | 控制方法·····                  | (353)  |

## 第一章 大气的结构

地球上的大气是维持一切生命所必需的。大气的主要成分是氮气和氧气，但也存在很多其他种类的物质。因此，大气就成了一个复杂的、有意义的化学体系。大气中存在的其他物质包括大家所熟悉的，由H、N、O组成的各种物质（除 $N_2H_4$ 外）。此外，自然界大气中还含有CO、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 和 $CH_2O$ 等。高空大气的各部分含有各种离子和电激态物质。还有其他一些物质通过流星的入侵，火山的爆发，城市空气污染或飞机排气而被带入大气，所以，大气化学将变得如此复杂，以致即使对简化了的系统也无法理解它们的细节。在本书中，我们打算介绍已为大家所了解的大气的组成与化学。

### 物 理 特 性

研究大气的结构有很多方法，但经常是通过它们的物理性质来加以研究的。

#### 温 度

大气通常的划分是按它们的温度分布图，如图 I—1 所示。在地球的表面，温度有很大变化，典型的情况是，一般中纬度的温度，白天大约是290K。在中纬度区，随着高度的增加而温度下降，在高达约15公里的高空时，温度下降到最低值（210K左右）。特别是，在赤道上空17公里处，最低温度是190K，在两极的上空约8公里处，最低温度达到200K。随着高度增加而温度下降的这个接近地球表面的空间区域，被称做对流层，该层中温度最低的区域叫做对流层顶。

对流层顶的上面是平流层（或称同温层）。在赤道和中纬度的上空50公里处，温度随高度上升达到最大值，约273K。然而，在接近两极的地方，温度波动大。在巴罗、阿拉斯加（北纬71°）

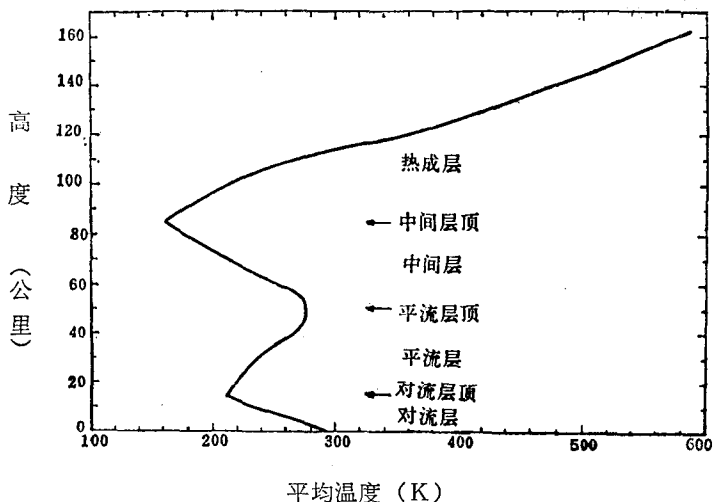


图 I—1 平均温度与高度的关系

的50公里高空的温度最大值，从冬季 $<240\text{K}$ 变到夏季 $>280\text{K}$  (Theon和Smith, 1971)。这个最大温度的高度称做平流层顶。随着高度的进一步增加，温度下降，穿过称做中间层（或散逸层）的区域，在85公里（中间层顶）处，再次达到最小值。赤道上空的中间层顶的最小值为 $190\text{—}230\text{K}$ ，中纬度为 $170\text{—}210\text{K}$ ，高纬度为 $130\text{—}230\text{K}$  (Theon和Smith, 1971)。夏天达到上限，冬季达到下限。随着高度的进一步增加，导致温度的迅速升高（在150公里处，温度递增梯度是 $5^\circ/\text{公里}$ ），穿过名叫热成层的区域，该层延长大大超过150公里。

我们对温度分布图感兴趣的理由是，它与大气的化学组成有关。在高空，波长处于光谱真空紫外区的太阳辐射（ $<2000\text{\AA}$ ）被原子和分子氧及氮所吸收。这种能量变成热，结果使温度升高。随着高度下降，真空紫外辐射强度也相应降低。因而这种吸收和温度就跟着下降。然而，在接近或低于85公里的空间，另一类化合物——臭氧变得重要了。臭氧的浓度随着高度降低而增

加，在25公里附近，达到一最大值。它吸收 2000—3000 Å 的辐射，也就是说，在较高的空间，辐射没有完全消失。因此，这种

表 I—1 各种高度的大气参数平均值

| 高度 (公里) | 温度 (K) | 压 力                  | 密度 (颗粒数/厘米 <sup>3</sup> ) |
|---------|--------|----------------------|---------------------------|
| 0       | 291    | $7.6 \times 10^2$    | $2.5 \times 10^{19}$      |
| 5       | 266    | $3.7 \times 10^2$    | $1.3 \times 10^{19}$      |
| 10      | 231    | $1.8 \times 10^2$    | $7.7 \times 10^{18}$      |
| 15      | 211    | $8.5 \times 10$      | $3.9 \times 10^{18}$      |
| 20      | 219    | $3.9 \times 10$      | $1.7 \times 10^{18}$      |
| 25      | 227    | $1.8 \times 10$      | $7.7 \times 10^{17}$      |
| 30      | 235    | 8.6                  | $3.6 \times 10^{17}$      |
| 35      | 252    | 4.3                  | $1.7 \times 10^{17}$      |
| 40      | 268    | 2.2                  | $8.1 \times 10^{16}$      |
| 45      | 274    | 1.2                  | $4.3 \times 10^{16}$      |
| 50      | 274    | $6.6 \times 10^{-1}$ | $2.3 \times 10^{16}$      |
| 55      | 273    | $3.6 \times 10^{-1}$ | $1.3 \times 10^{16}$      |
| 60      | 253    | $1.9 \times 10^{-1}$ | $7.2 \times 10^{15}$      |
| 65      | 232    | $9.4 \times 10^{-2}$ | $3.9 \times 10^{15}$      |
| 70      | 211    | $4.4 \times 10^{-2}$ | $2.0 \times 10^{15}$      |
| 75      | 194    | $1.9 \times 10^{-2}$ | $9.6 \times 10^{14}$      |
| 80      | 177    | $7.9 \times 10^{-3}$ | $4.2 \times 10^{14}$      |
| 85      | 160    | $2.9 \times 10^{-3}$ | $1.9 \times 10^{14}$      |
| 90      | 176    | $1.4 \times 10^{-3}$ | $7.6 \times 10^{13}$      |
| 95      | 193    | $6.4 \times 10^{-4}$ | $3.2 \times 10^{13}$      |
| 100     | 210    | $2.4 \times 10^{-4}$ | $1.1 \times 10^{13}$      |
| 105     | 235    | —                    | —                         |
| 110     | 255    | $5.8 \times 10^{-5}$ | $2.1 \times 10^{12}$      |
| 115     | 310    | —                    | —                         |
| 120     | 355    | $2.0 \times 10^{-5}$ | $5.4 \times 10^{11}$      |
| 125     | 390    | —                    | —                         |
| 130     | 420    | $8.5 \times 10^{-6}$ | $1.95 \times 10^{11}$     |
| 135     | 450    | —                    | —                         |
| 140     | 480    | $4.6 \times 10^{-6}$ | $9.3 \times 10^{10}$      |
| 145     | 503    | —                    | —                         |
| 150     | 530    | $2.7 \times 10^{-6}$ | $4.9 \times 10^{10}$      |
| 155     | 550    | —                    | —                         |
| 160     | 575    | $1.7 \times 10^{-6}$ | $2.9 \times 10^{10}$      |

吸收是引起中间层热效应的原因。在平流层顶（ $\sim 50$ 公里），这种辐射已被吸收除去。因此，尽管臭氧的浓度进一步增加，而太阳的加热作用随着高度的进一步降低，却变得越来越少。在对流层顶下部到地球表面，温度的增加是由于地球表面对可见光和近紫外光辐射的吸收（ $> 3000 \text{ \AA}$ ）和再辐射所致。

## 扩散

划分地球大气结构的另一方法是用它们的扩散性质。因为扩散作用与温度和压力有关，所以扩散也随着高度发生变化。表 I-1 给出平均温度、压力和密度与高度的关系。由表可见，虽然温度随着高度变化而发生上下波动，但是压力和密度却随着高度增加而连续降低。

扩散是由两个原因造成的，其中一个原因是分子的扩散，即一个分子由于其特殊速度通过它们的气层。这种类型的扩散，易于用气体动力学的理论来计算，其变化与压力成反比。计算得到的  $N_2$  分子穿过其气层的分子扩散系数值，如图 I-2 所示。在

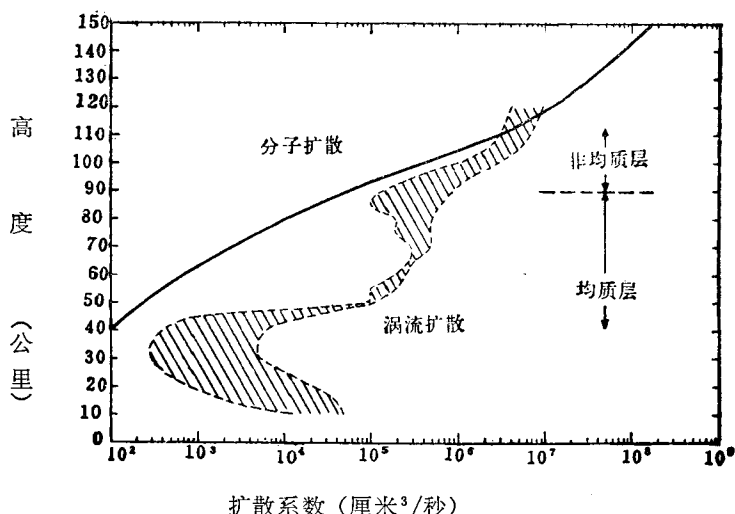


图 I-2 扩散系数与高度的半对数关系图。涡动扩散系数是不定值，用一范围表示。氮气层中， $N_2$  的分子扩散曲线。

低空，这种类型的扩散是不重要的，但其重要性随着高度的增加和压力下降而增加。约在115公里以上，这种扩散变成占优势的因素。

在低空，占优势的扩散是湍流混合（对流），它被称做涡动扩散。图 I—2 给出了所估算的垂直输送时的涡动扩散系数。由于从不同的数学模型可估算出不同数值，因此这些值有明显的不确定性。它要用一个数值范围来表示（Hays和Olivero, 1970）。

对流层（<15公里）和中间层（50—85公里）的涡动扩散系数比平流层（15—50公里）大。这是因为在对流层和中间层，随着高度上升，温度下降，这些区域底部的温暖空气容易上升。平流层是温度剖面随高度增加而上升的区域，其混合物垂直梯度非常小。因此，平流层是大气中最稳定的区域（就混合而言）。

同样可以推论，热成层的涡动扩散系数将再次降低，而该层的温度再次随高度上升而增高。然而，从85到120公里的区域，在向上传播的重力波和大气流的作用下而产生的水平风中有强的垂直剪切力，这种风的剪切力，甚至在温度增加的区域也引起湍流，因此在120公里前，涡动扩散引起的垂直混合继续随高度增加。在此高度以上，涡动扩散就变得无意义了，这是因为分子扩散更重要，湍流是不重要的现象。

在90公里以下的大气区，平均分子量接近一常数，因此，称它为均匀层。该层的组成基本上是 $N_2$  78%、 $O_2$  21%、Ar 1%。在该区，与涡动扩散相比，分子扩散是可以忽略的。在90公里以上， $O_2$ 和 $N_2$ 解离相当多，所以，它们的平均质量随着高度的增加而降低。此区域称做不均匀层，分子扩散是重要的，而且在~115公里以上，分子扩散是占压倒优势的扩散过程。

在115公里以下，涡流扩散占优势，大气完全混合，重力的分离作用是不重要的。然而，在115公里以上，分子扩散占优势，出现重力分离。特别是H原子（最轻的中性原子）运动到大气的顶部。所有其他具有类似分子量的物质（从 $N_{14}$ 到 $O_{32}$ ）几乎不表现出这样大的分离。事实上，在~160公里以下，重力分离效

应是不重要的。在本书中，我们的讨论将局限于 $\leq 960$ 公里的高度，因为仅在此高度以下，大气化学才是有意义的。因此，重力分离作用可被忽略。在160公里以上，测定大气结构时，物理方法比化学方法更重要。这儿将不讨论这些。

水平扩散的问题需要加以考虑。大家知道，1883年地球周围大气的平均移动速度是120公里/小时。此外，在同温层，风带着物质从赤道分别向南北方向运动，这就表明同温层的子午圈循环不同于对流层。Olivier (1942, 1948) 跟踪流星的轨迹来测定风速，他发现在92、61和36公里高空，白天的平均风速是48米/秒，而在夜间，增加到56米/秒。水平扩散和风的影响非常小，在我们的讨论中予以忽略。

### 电离层

叙述大气特性的另一方法是通过它们的离子化特性。约在60公里以上，离子化是重要的，该区被称做电离层。人们把电离层细分为D、E、F三个区。从60到90公里为D区，该区的离子化作用主要来自于NO的光解离。在90—120公里之间的E区， $O_2$ 的光解离是生成离子的最重要的反应。在120公里以上的F区，O、 $O_2$ 和 $N_2$ 都发生光解离，产生大量的光解离物质。我们将在第三章电离层里进行详细讨论。

## 化 学 组 成

大气中的主要成分是 $O_2$ 和 $N_2$ 。它们能吸收太阳的辐射和发生光解离。所生成的原子态物质包括氮原子、基态氧原子 $O(^3P)$ 和一级电激发态氧原子 $O(^1D)$ 。此外，还生成 $O_3$ ，以及 $O_3$ 光解离时生成分子氧的一级电激发态 $O_2(^1\Delta)$ 。为避免与这种状态发生混淆，必要时，分子氧的基态用它们的光谱名称 $O_2(^3\Sigma)$ 表示。

大气中还存在着少量的几种其他物质。这些物质包括稀有气体和碳氢化合物。表 I—2 列出地球表面上这类物质的浓度。在整个均匀层 ( $\leq 85$ 公里)， $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  和稀有气体的浓度是恒定的。

除表 I—2 中所列出的各类物质外, 还有许多游离基和离子, 以及含有硫、卤素和金属的微量组份。这类物质中, 有些是以气溶胶存在的。然而, 在本章, 我们将局限于讨论仅含 O、N、H 和 C 的中性物质。离子性物质在第三章讨论。

表 I—2 中纬度, 地球表面上空的大气相对组成

| 气体名称                          | 浓度 (ppm)                 | 参 考 文 献                   |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| N <sub>2</sub>                | 780840                   | Nicolet (1960)            |
| O <sub>2</sub>                | 209,460                  | Nicolet (1960)            |
| CO <sub>2</sub>               | 325                      | Nicolet (1960)            |
| He                            | 5.24                     | Nicolet (1960)            |
| Ne                            | 18.18                    | Nicolet (1960)            |
| Ar                            | 9340                     | Nicolet (1960)            |
| Kr                            | 1.14                     | Nicolet (1960)            |
| Xe                            | 0.087                    | Nicolet (1960)            |
| H <sub>2</sub> O              | 不 定 值                    | Ehhalt 和 Heidt (1973a,b)  |
| CH <sub>4</sub>               | 1.4                      | Ehhalt 和 Heidt (1973a,b)  |
| H <sub>2</sub>                | 0.5                      | Ehhalt 和 Heidt (1973a)    |
| NH <sub>3</sub>               | $6 \times 10^{-3}$ (估算值) | Robinson 和 Robbins (1968) |
| N <sub>2</sub> O              | 0.25                     | Robinson 和 Robbins (1969) |
| CO                            | 0.08                     | Gddman 等 (1973)           |
| O <sub>3</sub>                | 0.025                    | Hake 等 (1973)             |
| NO                            | $2 \times 10^{-3}$       | Robinson 和 Robbins (1969) |
| HNO <sub>3</sub>              | $\leq 0.02$              | Ackerman (1975)           |
| NO <sub>2</sub>               | $4 \times 10^{-3}$       | Robinson 和 Robbins (1969) |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | ?                        | —                         |
| CH <sub>2</sub> O             | ?                        | —                         |

### 氧类物质

在热成层, O<sub>2</sub> 的解离是重要的, O<sub>2</sub> 的摩尔 (旧称克分子) 分数下降。已研制成许多火箭测量装置。所得到的数值几乎是相同的, 在任何高度, 都在 4 倍之内。1960 年夏天, 在北纬 40°—60°, Krankowsky et al (1968) 在白天从 80—120 公里进行质谱测量。1967 年冬季, Roble 和 Norton (1972) 在同一纬度, 白

天从90—120公里进行了太阳屏蔽测量。Krankowsky et al的结果比Roble et al的结果约高2倍。Hays和Roble (1973b) 于1970年8月在纬度4°—27°和1970年1月在纬度48°，正确地把天体屏蔽测量方法应用到夜间，对120—220公里的高空进行测量，仍与经度无关。然而，Hays和Roble在1971年1月、3月和9月于纬度-16°和24°之间也进行了测量，他们发现，在每个高度，O<sub>2</sub>的测量结果比1970年的测量结果低2倍。他们认为，这种降低是由于1971年太阳强度降低的结果。因为O<sub>2</sub>的浓度几乎与所有的参数（除高度外）无关，为简化起见，我们可认为它是稳定的，在120公里以上，采用Hays和Roble (1973b) 1970年8月的测量值；而在80—120公里间，我们采用Krankowsky et al(1968)和Roble、Norton (1972) 测得值的中间值。这些值列于表 I—3 并用图 I—3表示。在90公里以上，从密度和O<sub>2</sub>的浓度有可能计算N<sub>2</sub>的浓度，还可从下述两个关系来计算90公里以上 O(<sup>8</sup>P) 的浓度。

$$[O] + [O_2] + [N_2] = \text{数密度} \quad (1)$$

$$\left(\frac{1}{2}[O] + [O_2]\right) / [N_2] = 0.27 \quad (2)$$

这些值已被算出，列成表 I—3 中并用图 I—3 表示。

O(<sup>8</sup>P)的计算值可与火箭飞行的测量值比较。Offerman和Drescher (1973) 汇总了1973年前的数据。这些数据是在94—102公里间测得的，值的范围为 $5.9 \times 10^{11}$ 原子/厘米<sup>3</sup>，比我们的计算值略高一些。在97公里处，计算值达到最大值，即 $4.2 \times 10^{11}$ 原子/厘米<sup>3</sup>。

Offerman和Drescher用两种技术在高度90—160公里进行测量。在120公里以下，他们测量了O(<sup>1</sup>S)在5577 Å的发射。因为O(<sup>1</sup>S)的生成公式是



所以，他们用O(<sup>1</sup>S)已知的生成和消失速度常数计算了O(<sup>8</sup>P)的浓度。在120公里以上，他们用质谱仪更直接地测量了O(<sup>8</sup>P)。

因为在这个高度,  $[O_2] < [O]$  及  $m/e=16$ , 所以  $O_2$  的裂解峰值不能引起象低空那样大的干涉。他们发现两个非常有意义的结果:

1. 夏天,  $O(^3P)$  分布图呈显出一平坦的最大值。
2. 夏天, 峰值浓度的高度是最低的。然而, 这些变化不是非常大,  $[O(^3P)]$  的平均值约为:

高度 (公里):                      90                      97                      120                      150  
 $[O(^3P)]$  (厘米 $^{-3}$ ):  $3 \times 10^{11}$     $6 \times 10^{11}$     $1.0 \times 10^{11}$     $2.5 \times 10^{10}$   
 我们计算的浓度值约为该值的70%。

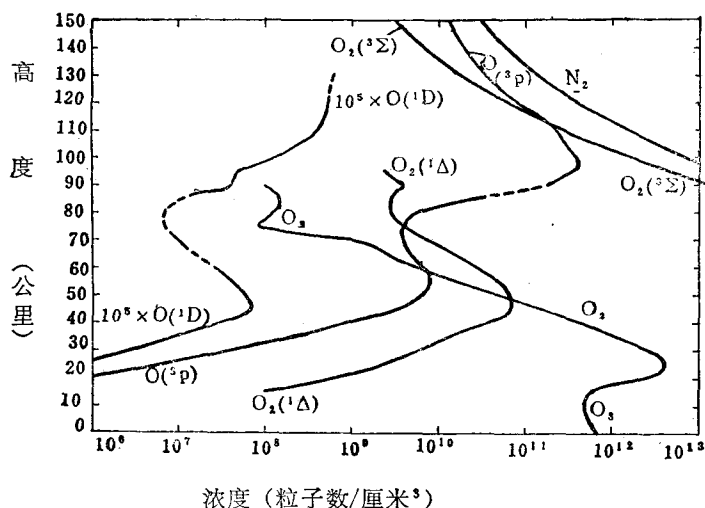


图 I—3 在低纬度区中午时氧和氮类物质的典型浓度半对数值与高度的关系。  $O_2(^1\Delta)$  的浓度中包括  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  的含量。

在 Offermann 和 Drescher 实验的同时, Donahue et al (1973) 从 90—125 公里作了广泛的测量。他们发现峰值浓度出现在  $97 \pm 2$  公里处, 变化不大, 也是  $< 5 \times 10^{11}$  原子/厘米 $^3$ , 120 公里处的浓度约为 97 公里处浓度的 15%。这些数值比前述观察值略低, 但与用方程 (1)、(2) 的计算值很一致。

表 I—3 中午时, 在不同的高度, 氧和氮一类物质的典型浓度

| 高度<br>(公里) | [O( <sup>3</sup> P)]<br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) | [O( <sup>1</sup> D)]<br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) | [O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)]<br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) | [O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A)] <sup>a</sup><br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) | [N]<br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) | [N <sub>2</sub> ]<br>( $\frac{\text{粒子数}}{\text{厘米}^3}$ ) |
|------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 0          | —                                                            | $2.2 \times 10^{-2}$                                         | $5.8 \times 10^{18}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | $2.0 \times 10^{19}$                                      |
| 5          | —                                                            | —                                                            | —                                                                          | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 10         | —                                                            | $< 10^{-1}$                                                  | $1.8 \times 10^{18}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | $6.9 \times 10^{18}$                                      |
| 15         | —                                                            | $> 10^{-1}$                                                  | $8.1 \times 10^{17}$                                                       | $1 \times 10^8$                                                                         | —                                           | —                                                         |
| 20         | $1.0 \times 10^6$                                            | 1                                                            | $8.6 \times 10^{17}$                                                       | $6 \times 10^8$                                                                         | —                                           | $1.4 \times 10^{18}$                                      |
| 25         | $7.0 \times 10^6$                                            | 6                                                            | $1.6 \times 10^{17}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 30         | $4.0 \times 10^7$                                            | 30                                                           | $7.4 \times 10^{16}$                                                       | $6 \times 10^9$                                                                         | —                                           | $2.9 \times 10^{17}$                                      |
| 35         | $2.0 \times 10^8$                                            | 100                                                          | $3.5 \times 10^{16}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 40         | $1.0 \times 10^9$                                            | 330                                                          | $1.7 \times 10^{16}$                                                       | $4 \times 10^{10}$                                                                      | —                                           | $6.4 \times 10^{16}$                                      |
| 45         | $4.0 \times 10^9$                                            | 700                                                          | $8.9 \times 10^{15}$                                                       | $7 \times 10^{10}$                                                                      | —                                           | —                                                         |
| 50         | $6.5 \times 10^9$                                            | 600                                                          | $4.8 \times 10^{15}$                                                       | $7 \times 10^{10}$                                                                      | $7.4 \times 10^4$                           | $1.8 \times 10^{16}$                                      |
| 55         | $8.0 \times 10^9$                                            | 450                                                          | $2.6 \times 10^{15}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 60         | $7.0 \times 10^9$                                            | 800                                                          | $1.5 \times 10^{15}$                                                       | $8 \times 10^{10}$                                                                      | —                                           | $5.7 \times 10^{15}$                                      |
| 65         | $5.0 \times 10^9$                                            | —                                                            | $8.2 \times 10^{14}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 70         | $4.0 \times 10^9$                                            | —                                                            | $4.2 \times 10^{14}$                                                       | $8 \times 10^9$                                                                         | $2.9 \times 10^5$                           | $1.6 \times 10^{15}$                                      |
| 75         | $4.0 \times 10^9$                                            | —                                                            | $2.0 \times 10^{14}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 80         | $6.0 \times 10^9$                                            | —                                                            | $9.0 \times 10^{13}$                                                       | $3 \times 10^9$                                                                         | —                                           | $8.8 \times 10^{14}$                                      |
| 85         | $3.0 \times 10^{10}$                                         | 120                                                          | $3.7 \times 10^{13}$                                                       | $3 \times 10^9$                                                                         | $3.7 \times 10^6$                           | —                                                         |
| 90         | $2.0 \times 10^{11}$                                         | 420                                                          | $1.6 \times 10^{13}$                                                       | $4 \times 10^9$                                                                         | —                                           | $6.0 \times 10^{13}$                                      |
| 95         | $3.8 \times 10^{11}$                                         | 500                                                          | $4.7 \times 10^{12}$                                                       | $2.5 \times 10^9$                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 100        | $4.0 \times 10^{11}$                                         | 1200                                                         | $1.9 \times 10^{12}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | $8.6 \times 10^{12}$                                      |
| 105        | $2.9 \times 10^{11}$                                         | 2200                                                         | $6.5 \times 10^{11}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 110        | $2.3 \times 10^{11}$                                         | 4100                                                         | $3.0 \times 10^{11}$                                                       | —                                                                                       | $7 \times 10^5$                             | $1.57 \times 10^{12}$                                     |
| 115        | $1.5 \times 10^{11}$                                         | 5100                                                         | $1.1 \times 10^{11}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 120        | $8.0 \times 10^{10}$                                         | 5100                                                         | $6.0 \times 10^{10}$                                                       | —                                                                                       | $2 \times 10^6$                             | $8.7 \times 10^{11}$                                      |
| 125        | $4.8 \times 10^{10}$                                         | —                                                            | $3.3 \times 10^{10}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 130        | $3.5 \times 10^{10}$                                         | —                                                            | $2.0 \times 10^{10}$                                                       | —                                                                                       | $3 \times 10^6$                             | $1.4 \times 10^{11}$                                      |
| 135        | $2.7 \times 10^{10}$                                         | —                                                            | $1.1 \times 10^{10}$                                                       | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 140        | $2.1 \times 10^{10}$                                         | —                                                            | $7.1 \times 10^9$                                                          | —                                                                                       | $5 \times 10^6$                             | $6.5 \times 10^{10}$                                      |
| 145        | —                                                            | —                                                            | —                                                                          | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 150        | $1.8 \times 10^{10}$                                         | —                                                            | $2.6 \times 10^9$                                                          | —                                                                                       | $6 \times 10^6$                             | $3.3 \times 10^{10}$                                      |
| 155        | —                                                            | —                                                            | —                                                                          | —                                                                                       | —                                           | —                                                         |
| 160        | $8.0 \times 10^9$                                            | —                                                            | $1.2 \times 10^9$                                                          | —                                                                                       | —                                           | $2.0 \times 10^{10}$                                      |

a. 包括O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ)。低于40公里其浓度是重要的。

Donahue et al(1973)也采用类似于 Offerman 和 Orescher (1973)的方法进行观察, 结果如下:

1. 存在着大的纬度变化。 $O(^3P)$ 的浓度分布图, 在北半球的十月和南半球的四月通过最大值。

2. 除随纬度发生周期性变化外, 在全球平均丰度上, 还存在非常大的年变化(在 100 公里大于两倍)。在四月和十月出现最大值, 八月和一月出现最小值。

3.  $O(^3P)$ 的垂直分布与时间(天)无关。

如同 Donahue et al(1973)所指出的那样, 上述观察的意义是显著的。因为需要在全局水平上平衡 $O(^3P)$ 的产生和消失, 所以在热电离层, 需要对垂直输送时, 对全球效率的变化进行补偿, 这意味着该层的平均涡动扩散系数是变化的。在 100 公里, 密度随纬度变化大, 要求经向气流 10—15 米/秒。

实际上, 对纬度变化有一简单解释(至少是部分的)。在夏季, 处于夏天的半球其太阳能是惊人的, 有更多的  $O_2$  发生光解离和  $[O(^3P)]$  增加。由于  $O_2$  密度的降低, 太阳辐射的穿透较深和  $[O(^3P)]$  的最大值随高度而下降。

最近, Dicklnson et al(1974)在夜间对  $O(^3P)$  的浓度进行测量, 用的是火箭氧原子共振管和监测共振荧光仪。1974年 4 月 1 日, 当地时间 22:37 从南尤伊斯特, 苏格兰 ( $57^{\circ}20'N$ ,  $7^{\circ}20'W$ ) 飞行。测得的结果如图 I—4 所示。这些结果与 Offerman Drescher 所取得的结果(1973)有良好的一致性。

有很多技术可用来测量上层大气中  $O_2$  的分布图。在 50 公里以上, 一个最普通的方法是隐蔽实验, 该实验是用气球或火箭把仪器带到空中, 在  $O_3$  吸收各种浓度的紫外光时测量太阳通量。随着仪器跟随着火箭上升和接近光源, 强度增加, 在光谱源和检定器之间, 该强度是  $O_3$  柱高的函数。在 50 公里以下, 最经常使用的是化学发光法, 臭氧与发光剂反应, 产生化学发光, 发光强度与  $O_3$  浓度成正比。

在 50 公里以下,  $O_3$  浓度分布图在一天内是不变化的, 在纬

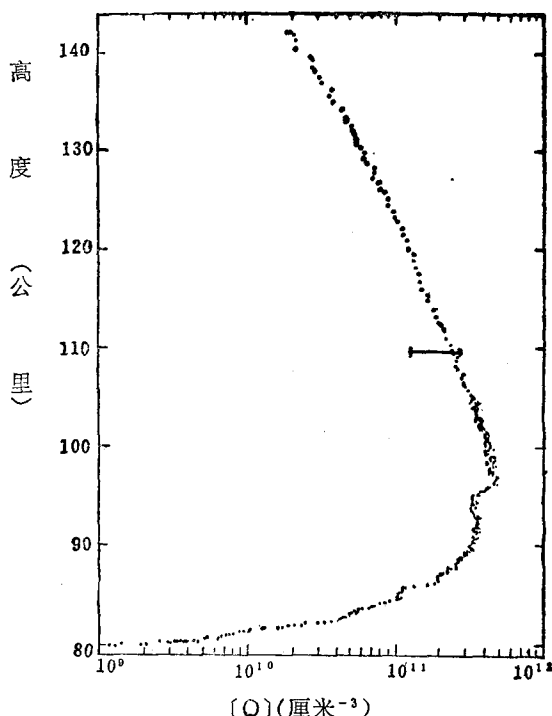


图 I-4 根据荧光吸收和荧光共振结果所计算的原子氧浓度是高度的函数（仅在曲线的上部）。在普通坐标上，误差线表示不均匀性的最大范围。

度 $<30^{\circ}$ 时，每天都没有变化。然而，在高纬度，任何高度的  $O_3$  浓度随纬度上升，一天天地变化。事实上，每个高度的变化是周期性的；在春天， $O_3$  通过最大值，在秋天，通过最小值。在世界的许多地方，从1960—1969年（Kulkarni, 1973）大气中臭氧总量已增加（某些地方达到10%）。从1965—1973年，在澳大利亚的阿斯佩代尔（南纬 $38^{\circ}$ ，东经 $145.1^{\circ}$ ）的上空，Pitcock (1974 a, b) 进行详细观察，结果表明对流层的  $O_3$  密度降低，而在平流层的上部  $O_3$  密度增加（ $>27$  公里）。与此同时，在阿斯佩代尔上空， $O_3$  的总柱密度减少1.1%。

有人提出, 在高纬度的这种周期变化是由于循环输送机理, 冬季,  $O_3$  从低纬度上面的平流层向高纬度下面的平流层移动, 而夏天, 这种“贮藏”的  $O_3$ , 即可通过光化学破坏使之向上移动, 也可通过化学反应向下移动。到目前为止, 这种理论还没有被证实。

在不同的纬度, 高度 $<50$ 公里时, 夏季和冬季的  $O_3$  平均浓度汇集在表 I—4 中, 该表是 Hake et al(1973)制作的。该分布图的 34 公里以下的区域是根据每周臭氧探测仪上升的系统记录图以及用化学发光法进行测量的结果。34 公里以上的平均分布是从光化学稳态理论计算值以及根据 1960 年在新西兰的沃洛勃斯上空、1969 年在新墨西哥上空用火箭摄谱仪所取得的测量结果来确定的。基准值  $\sim 7.0 \times 10^{11}$  分子/厘米<sup>3</sup> 比气流的最佳背景值  $6.0 \times 10^{11}$  分子/厘米<sup>3</sup> (见第四章) 略高一些, 大概, 在前几公里, 随高度出现的减少不是真实的, 在这个区域,  $O_3$  的浓度应该是恒定的(不变的)或有点上升。

表 I—4 中所列的夏季几个月的数据已绘制成图 I—5。34 公里以下的纬度变化是容易明白的。在 16 公里出现最大的偏差, 达到 7.1 倍。由图可见, 在任何高度,  $O_3$  的总浓度随纬度增加, 在  $60^\circ$  达到最大值。

在 50 公里以上, 也进行了许多测量。尽管每天发生变化, 然而其变化显然是非周期性的, 或纬度变化。Johnson et al(1952) 和 Weeks Smith(1968) 白天进行测量的结果如图 I—6 所示, 完全一致并重叠。这两套数据是用太阳隐蔽实验测得的。

Evans 和 Llewellyn(1970) 在 1967—1969 年于白岛和丘吉尔上空, 在几个黎明和黄昏做实验, 他监测  $O_2(^1\Delta)$  的发射, 得到  $O_2(^1\Delta)$  的浓度分布图, 然后, 从化学反应路线来计算  $O_3$  的浓度 (请参阅第二章)。他们的数据也在图 I—6 中示出。在 50—68 公里之间, 白天的数值完全符合。在 68 公里以上, 不同日子的数据发生偏离, 而在高纬度, 偏离达 4 倍。在 74—77 公里, 最低值与 Weeks 和 Smith 值符合。然而, 在 80 公里有一最小值; 在 88 公里