

大气气溶胶

[澳] S. 图梅 著

科学出版社

大 气 气 溶 胶

[澳] S. 图梅 著

王明星 王庚辰 等 译

科 学 出 版 社

1 9 8 4

内 容 简 介

本书系统地讲述了大气气溶胶粒子的生成、发展和消失过程以及气溶胶粒子的状态和物理特性(包括动力学特性、电特性和光学特性)。本书还着重讲述了大气气溶胶与天气气候的关系。全书分为十二章。第一章综述大气气溶胶的状态;第二章讲述气溶胶粒子的形成过程;第三、四、五章讨论气溶胶的动力学特征;第六章讨论气溶胶的清除过程;第七、八、十二章讨论气溶胶与天气、气候的关系;第九、十章讨论气溶胶的光学特性;第十一章讲述气溶胶的电特性。

本书可供从事天气、气候学,环境科学等领域的研究工作者参考,也可作为高等学校有关专业的教师和高年级学生的参考书。

S. Twomey

Developments in Atmospheric Science, 7

ATMOSPHERIC AEROSOLS

Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford-New York 1977

大 气 气 溶 胶

[澳] S. 图梅 著

王明星 王庚辰 等 译

责任编辑 侯建勤

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年9月第一版 开本:787×1092 1/16

1984年9月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:0001—2,200 字数:299,000

统一书号:13031·2690

本社书号:3700·13—15

定价: 2.10 元

译 者 的 话

当前,大气气溶胶的研究受到了气象界、环境保护部门、工业生产部门、医药卫生部门以及航空部门的普遍重视。气溶胶科学在近几十年里飞速发展,成了大气科学的一个重要的分支学科,成为环境工程、大气物理、大气化学、气候学等许多专业必不可少的基础课程。气溶胶科学是一门较新的边缘性学科,它涉及到经典物理学的所有学科,还涉及到数学、化学以及气象学、大气物理学、大气化学,甚至还涉及生物学和医学。因此,尽管有关大气气溶胶的专著不少,但内容完整全面、论述系统清晰的还不多。澳大利亚著名气溶胶专家 S. 图梅著的《大气气溶胶》是作为大气科学进展丛书之七于 1977 年出版的。本书较为系统地论述了大气气溶胶粒子的生成、发展和清除,着重介绍了气溶胶的动力学特性、光学特性及其天气、气候效应。本书在气溶胶物理学方面是一部难得的好书。但是,作者有意舍弃了有关气溶胶化学的论述,这是本书的不足之处。

本书对环境科学工作者很有参考价值,对于从事气象学、大气物理和气候学研究和教学的学者也是一本很好的参考书。

本书由王明星(序言),吕位秀(第一、二章),赵高祥(第三、四章),周凤仙(第五、六章),孔琴心(第七、八章),王庚辰(第九、十章)和任丽新(第十一、十二章)等同志共同译出。由王明星同志总校、整理。吴国良同志通阅了译稿,并提出了许多宝贵意见。由于本书涉及专业较广,译者水平有限,错误和不妥之处在所难免,敬希读者批评指正。

前 言

大气气溶胶影响天气、妨碍视线,有时也会影响我们的健康乃至生存。所以,现在气溶胶受到化学家、工程师、物理学家以及气象学家的普遍关注。在写这本书时,我不想写一本有关气溶胶的百科全书,也不想提供一部有关这一课题(或其中一个分支)的金科玉律。我力求较系统地讲述大气气溶胶的来龙去脉——把在各个不同领域里分头对这一课题进行了深入研究的专著综合在一起。这包括 Föhns 著的《气溶胶力学》、Hidy 和 Brocks 著的《粒子空气动力学》以及 van de Hulst 著的《小粒子的光散射》等。

这一课题实际上包含了经典物理学的所有学科,还包括了气候学、气象学、大气光学、辐射传输以及化学的某些分支。所以,这一课题的领域非常庞杂宽广,且常常杂乱无章。在描述气溶胶时人们经常离题。我发现,为了写出一本较为系统的书,需要果断超脱。有些读者将会为舍去了某些方面的论述(例如已发表的为数众多的有关气溶胶化学成分的论述、有关光化学烟雾的论述、关于导致气体转化成粒子的气体反应的论述、气溶胶粒子沉积在肺和呼吸道上的论述以及其它一些与气溶胶有关的重要课题)而大为不满。对此我只能表示歉意。

写这本书时我得到了很多人的帮助。我十分感激 J. Warner 允许我随意使用澳大利亚联邦科学和工业研究组织云物理部的仪器设备。B. Georgeson 和 J. Barnett 为本书的编写作出了可贵的贡献。几年来,我本人在这一领域的研究工作也得到了许多人的助益。已故 L. W. Pollak 的智慧和经验以及 K. Davidson 高超的技术才能和献身精神是特别可贵的。对于 Elsevier 科学出版公司约请我写这本书,并能谅解我工作中的延误,我表示衷心的感谢。

S. 图梅

常 用 符 号 表

A	非减速力的 Hamaker 常数	k	玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数; 消光系数
B	迁移率; 减速力的 Hamaker 常数	k_e	总消光系数
C_D	阻力系数	k_s	散射消光系数
D	扩散系数	k_a	吸收消光系数
E	电场; 收集或沉积效率	m	折射指数
F	通量	$\hat{n}$	法向单位矢量
G	液滴(粒子)生长方程中的乘因子	p	压力; 散射相函数
H	磁场	q	电荷
I	强度	r	粒子半径; 径向矢量长度
J	第一类贝塞耳 (Bessel) 函数	u	体积; 速度
K	涡动扩散率; 介电常数	u^*	摩擦速度
L	潜热	$\bar{u}$	屏蔽速度
M	分子量	v, V	体积
M_w	水的分子量	x	尺度参数 $2\pi r/\lambda$
M_A	空气的分子量	z	高度
M_N	核的分子量	α, β	指数分布中的半径上的指数
N	总(或累积)浓度	γ	定容比热与定压比热之比
N_A	阿伏伽德罗 (Avogadro) 数	ϵ	通过尺度谱的质量迁移率
Pe	Peclet 数	η	粘滞度
Q_a	吸收效率因子	θ	定常角; 温度; 散射角
Q_e	消光效率因子	κ	热导率
Q_s	散射效率因子	λ	波长; 平均自由程
R	每摩尔气体的普适常数	μ	方向余弦
Re	雷诺 (Reynolds) 数	ν	谱分布; 动力粘滞度; 运动学系数 $\sqrt{RT/2\pi M}$
S	过饱和度	ρ	密度
Stk	斯托克斯 (Stokes) 数	ρ_a	空气密度
W	液态水含量	ρ_p	粒子密度
a	粒子半径	σ	表面自由能; 应力
e	水汽压	τ	光学深度(或厚度)
g	分子自由能(化学势); 重力加速度; 非 对称因子	ϕ	方位角
h	球 Hankel 函数	ω	角频率
i	范托夫 (Van't Hoff) 因子; $\sqrt{-1}$	$\bar{\omega}_0$	一次散射反照率
i_1, i_2	球体光散射的米 (Mie) 强度函数	ΔG	吉布斯 (Gibbs) 自由能增量
j	球贝塞耳 (Bessel) 函数	ΔG^*	ΔG 的临界值

目 录

译者的话	i
前言	ii
常用符号表	vii
第一章 绪论	1
1.1 尺度	1
1.2 粒子的谱分布	3
1.2.1 谱分布函数及其应用的一般描述	3
1.2.2 负幂指数分布	5
1.2.3 特大粒子的 Woodcock 分布	6
1.2.4 其他的分布公式	7
1.3 气溶胶粒子的形状和成分	10
1.4 数量级	13
1.4.1 气溶胶浓度	13
1.4.2 自然的和人为污染物的排放和消除	15
第二章 粒子的形成	16
2.1 来自固体表面的粒子的形成	16
2.1.1 从地球表面直接分离	17
2.1.2 风廓线	17
2.2 来自海洋的粒子的形成	20
2.3 由气体产生的新粒子的形成过程	21
2.4 向大气的排放率	28
第三章 单个气溶胶粒子力学	30
3.1 作用在气溶胶粒子上的流体动力学力	31
3.1.1 球体周围的粘滞气流	31
3.1.2 阻力——斯托克斯定律	34
3.2 气溶胶粒子的布朗运动	38
3.2.1 单个粒子的扩散	39
3.2.2 扩散系数和扩散随机游动的大小	43
3.3 粒子和液滴的生长和蒸发	44
3.3.1 由水汽形成的球形粒子和液滴的生长——麦克斯韦解	44
3.3.2 与时间有关的影响	46
3.3.3 在可与平均自由程相比拟的尺度上的扩散	48
第四章 湿气溶胶	50
4.1 相对湿度低于 100% 时, 相对湿度对气溶胶粒子的影响	50
4.2 过饱和环境中的气溶胶粒子——成核作用	53

4.2.1	由蒸汽生成纯液体(或固体)的成核作用	53
4.2.2	在不可溶面上的成核作用	55
4.2.3	在可溶粒子上的成核作用	60
4.3	自然云的形成	65
4.3.1	云的形成——凝结初期的过饱和过程	66
4.3.2	云——一般的微物理描述	68
第五章	粒子群的动力学	71
5.1	大气气溶胶的动力学性质	71
5.2	通过气溶胶尺度谱的质量通量	72
5.3	粒子间的相互作用	72
5.3.1	粒子的粘附	72
5.3.2	粘附粒子的分离	74
5.3.3	一对粒子的相互扩散和凝聚	75
5.3.4	中心力和凝聚	76
5.4	粒子群中的凝聚过程	79
5.4.1	凝聚核 $K(u, v)$	79
5.4.2	凝聚“动力方程”	81
5.5	凝聚方程的解	85
5.5.1	$K(u, v)$ 为常数时的解	85
5.5.2	自我守恒解	87
5.5.3	定态解	88
5.6	自然气溶胶中凝聚的基本特点	90
第六章	消失过程	92
6.1	湿消失过程——气溶胶粒子被云、雨消除	92
6.1.1	由降水造成的惯性消除	93
6.1.2	与降水有关的扩散消除	94
6.1.3	大小介于扩散范围与惯性范围之间的气溶胶粒子被雨清除	94
6.2	干消失过程	95
6.3	云中消失过程	98
6.3.1	云中的惯性消失	98
6.3.2	成核过程	98
6.3.3	粒子向云滴扩散	99
6.3.4	漂移力	101
6.4	湿消失过程的参数化	103
第七章	对流层气溶胶和天气	105
7.1	一般物理描述	105
7.1.1	凝结核	105
7.1.2	云核	107
7.2	冰核	115
7.3	雨的形成	117
7.3.1	随机凝聚	118

7.3.2 伯杰龙-芬德森过程	119
第八章 平流层气溶胶	121
8.1 物理特性	121
8.1.1 浓度	121
8.1.2 粒子的成分	122
8.1.3 来源和形成化学	122
8.2 平流层云	124
第九章 单个气溶胶粒子的光学	126
9.1 瑞利散射	126
9.1.1 粒子的瑞利散射纲要	128
9.2 米散射	129
9.3 关于米散射的讨论	132
9.3.1 消光、散射和吸收系数	132
9.3.2 关于米散射和瑞利散射的分析	133
9.3.3 瑞利和米散射范围的确定	138
第十章 大气气溶胶光学	139
10.1 气溶胶引起的一次散射	139
10.2 气溶胶的积分光学特性	142
10.2.1 气溶胶积分特性的实例	145
10.2.2 太阳辐射的衰减及其光谱依赖关系	147
10.2.3 能见度和视程	148
10.2.4 在红外谱区的大气气溶胶	152
10.3 多次散射	154
10.3.1 云和雾中的多次散射	154
第十一章 电特性	158
11.1 离子和粒子的相互作用	158
11.1.1 玻尔兹曼理论	159
11.1.2 扩散起电	161
11.1.3 结合系数和复合系数	163
11.1.4 云和气溶胶的带电	163
11.2 大气电导率与颗粒物质的关系	166
11.2.1 大气中离子的产生和消失	166
11.2.2 大气中气溶胶与离子的平衡	167
11.2.3 有关大气气溶胶的大气电测量	169
11.3 电荷与气溶胶粒子力学	171
第十二章 气溶胶与气候	174
12.1 过去的气候变化	175
12.2 气候的基本物理学	175
12.3 气溶胶与太阳能输入	177

12.3.1 气溶胶与大气的增温或冷却	177
12.3.2 气溶胶和云	183
12.4 大气气溶胶浓度的长期趋势	185
参考文献	188
词汇索引	193
1. 英-汉词汇对照(索引)	193
2. 索引	199

第一章 绪 论

由于日益普遍地意识到地球和大气的大小是有限的这一事实,所以,人们越来越关心一切形式的污染,而不再用大气和海洋几乎是无限大来作为轻视污染问题的托词。多少年来,人们不论在内心里还是在口头上,都希望这“几乎无限”大的大气和海洋能成为一个安全可靠的场所,它们能吸收掉人们认为可以注入其中的任何排放物而不产生任何有害的反应。这已导致一些个人、团体和政府部门对大气(和海洋)的成分以及对它的人为影响这一整个问题的认识有所提高,同时兴趣也大为增长。大气粒子的源与汇以及悬浮在空中的物质微粒的特征、寿命和变化过程尤其有意义。这是因为:第一,粒子比不可见的主要气体污染物质更引人注目;第二,粒子是把气体污染物送回到地面的迁移过程中的一个环节。这一点毋须推敲,但是,人们可能注意到,重要的问题不仅仅是有毒污染物的排放率,而是排放率和“停留时间”(通过扩散、沉降、雨水冲刷或其它类似的自然作用,重新回到地面之前的平均时间)的乘积。比如说,排放率为每年1亿吨(不少自然和人为的排放以这样的速率进行),那末,假如污染物停留时间为10年,则在大气中就将大约有 10^9 吨的污染物停留并保持一个平衡的稳定状态,其平均浓度大约是 10^{-7} 克/升,或者是100 ppb (ppb是十亿分之一),因为大气的质量大约是 10^{22} 克或者说 10^8 亿吨。但是,如果停留时间仅仅只有几小时,那末,稳定状态的浓度相应地就要低些,大约是 10^{-11} 克/升或者是0.01 ppb左右。在有許多大气污染物质(粒子或者云和雨滴,或者两者兼而有之)都密切地参与这个迁移过程的情况下,这个过程的进行程序可以是气体→粒子→云滴→雨滴→地面沉积物,或者也可以是气体→云滴→雨滴→地表。这两种顺序中,无论哪一种都涉及到干粒子(每个云滴都需要凝结核),而且粒子的形成增长和云滴的形成增长过程的总体是重要的。这些过程涉及到巨大的尺度范围。并且必须注意,在某个尺度范围里的重要过程——或者说在某个尺度范围里的好的近似值——可能在更大或更小的尺度范围里毫不相干。下面几段文章将简单地介绍一下有关的尺度。我们主要用厘米·克·秒制单位,但在有些适合使用其它单位的地方我们又不用这些单位。比如,每年若干亿吨或者每天若干吨这样一些单位比每秒若干克在量级意义上更易掌握。粒子半径的单位是微米(μ 或 μm), $1\text{微米} = 10^{-4}\text{厘米} = 10^{-6}\text{米} = 10^4\text{埃}$,微米这个单位尤其普通和有用,特别是因为1微米半径近似地把那些可单个见到单个测量到的粒子(例如用光学显微镜)与较小的粒子分开,这些大粒子以一个可观的速度下降,并且有非常小的布朗运动。而这些较小的粒子只能在超级显微镜下才能看到,并且不能被分开,它们以一个可以忽略不计的速度下降,(就它们的主要性质而言)它们受布朗运动控制。

1.1 尺 度

一个小的分子或一个原子的尺度大约是 10^{-8} 厘米。关于多大的分子团才能称为粒子,还没有通用的定义。但是,半径大约是 10^{-7} 厘米的粒子曾经被测到过。有的研究人

员认为,这代表了用凝结核计数器可以测到的最小粒子(这种凝结核计数器是很方便的,常用于测量空气样品中的粒子浓度)。这些较小尺度的粒子经历着大的布朗运动。由于布朗运动,这些粒子在几秒钟,至多几分钟,就可以到达任何一个适当大小容器的壁上。这些小粒子不容易收集到,并受到较大的贮藏损失。由于同样的原因,这样大小的粒子也很快地和较大的粒子凝聚。这里,有必要指出,我们相信,到达容器壁上的全部或大部分粒子将停留在壁上;而且还有一些实验证据(虽然是间接的)可以证明,吸力之强足以保证这一点;而分子就不以这种方式行动。基于对干净容器壁之吸力这一点,人们可以想象分子和粒子之间的区别。但是,我们并不具有丰富的关于吸力的知识,而且据作者所知,人们还没有打算去研究这些方面的区别。

10^{-6} 厘米。代表了一种更稳定的和永久的尺度。这种大小的粒子有可能在大气中停留一些时间。在大气浓度的条件下,凝聚也不很快。 10^{-6} 厘米左右或更大一些的粒子可以用电子显微镜直接观察。

10^{-5} 厘米。大气气溶胶这一概念里, 10^{-5} 厘米被认为是“大”的尺度。这也是一种几乎不受布朗运动和重力沉降作用影响的尺度范围。由于扩散过程和惯性凝聚过程无效,这种尺度的粒子在单独存在时就可能有最长的寿命。 10^{-5} 厘米也代表了一种很不容易直接产生的粒子的尺度:实际上不可能把固体物质捣碎到这样细微的程度,而由汽相(除了挥发性很大的物质)凝结又往往得到较小的粒子。

10^{-4} 厘米 (1 微米)。在大气气溶胶研究者的用语中,这是大气中‘特大’粒子的最小的一端。1 微米粒子的重力下降速度每 5 秒钟只有大约 1 毫米。但是,即使这样轻微的沉淀,每天也可达到 20 米——并且,在这样大小的范围里,下降速度随着半径二次方增加。用中等放大倍数的光学显微镜可以很容易地在地表观察到这种粒子,但不能很好地测量到它们的尺度。

10^{-3} 厘米。这种尺度是云滴的近似大小,当然也是大气气溶胶中一个非常重要的和特别的子群。在正常地表的条件下,密度为 2 克/厘米³,半径为 10 微米的粒子的下降速度大约是 2 厘米/秒,所以,在普通房间里,几分钟内大多数半径为 10 微米的粒子在重力作用下就会从空气中消失。我们凭肉眼就可以看见在适宜地表上的这样大小的粒子,在光学显微镜下,可以测量它们的大小。

10^{-2} 厘米 (100 微米)。这是毛毛雨雨滴的大小(下降速度大约是 1 米/秒)。天气好时,日常经验表明,这样大小的粒子是不存在的——至少是极端稀少——除了尘暴和另外一些自然的或者人为的稀有的激烈事件。这样大小的水滴由海中的浪花所产生,但是,很快会落下,通常不会飘移到离产生地太远的地方。

10^{-1} 厘米 (1 毫米)。这是雨滴的典型大小。大气中每年产生大约 4×10^{22} 个雨滴,或者说,在地表的每平方厘米上大约有 1 万个。不过它的体积浓度是小的——中雨的值大约是 10^{-5} 厘米⁻³ (10 米⁻³),而低层大气的雨滴平均浓度(并非很有意义的数)大约只有后一数目的百分之一。

1 厘米。直径在 0.5 厘米左右的下落雨滴由于流体动力作用而破碎,还没有发现过半径为 1 厘米的液态雨滴。不过,冰雹、软雹和雪(“固态的水凝结体”)是可以达到这个大小的。

10 厘米。偶尔报告有这种大小的冰雹。当然,这样的冰雹造成了严重的灾害。

大于 10 厘米。 这尺度确实属于极少发生的范围内。实际上,人们可以说,10 厘米大小是大气中粒子的上限。当然,飞机、陨石以及火山喷发出来的碎片会更大一些。

以上是 10^{-8} 厘米到 10 厘米这个范围里的简单分类。即使除去稀有的或瞬时的粒子,在 10^{-7} 厘米到几毫米的范围里,仍然还有 6 个量级以上。如果从质量和体积方面来分类可以包含二十个量级以上;浓度大小的变化范围几乎也是同样的情况。必须清醒地认识到,1 微米以下直到分子大小的这个范围里,粒子尺度的分类同 1 微米以上直到大冰雹大小的这个范围里的粒子尺度的分类一样多,包含了好几个量级的粒子。关于“气溶胶数密度”,“平均大小”之类的总体描述,则须精心地定义和使用。

1.2 粒子的谱分布

1.2.1 谱分布函数及其应用的一般描述

碰撞在幻灯片上、粘在蜘蛛丝上以及淀积在热的或静电的除尘器上的固体气溶胶粒子很少是球形的——至少在显微镜里或电子显微镜里所能见到的那些粒子是如此。在处理分子尺度的粒子时,分子倾向于成球形组合也是不大可能的。尽管球形粒子可能很少,但在气溶胶物理学领域里,绝大多数粒子大小的讨论却倾向于把粒子看成球形的,并且只给出一维尺度,通常是用“半径”或“直径”。

显微镜中见到的粒子,在颜色、组织结构、均匀性以及水的溶解性和吸附性方面都各不相同。很遗憾,如果我们试图对 1 厘米³ 都市大气中所含的气溶胶,一个粒子一个粒子地进行分类,包括对每一个粒子的形状、结构等等的详细描述;同时对粘附在大粒子上的较小粒子也进行类似的详细描述,这样的工作将消耗一生的时间,而且毫无价值。因为在完成这一分析之前,这个立方厘米里的气溶胶早就由于体内和表面上的蒸发、凝结、凝聚、吸附、退吸以及化学过程等原因,已经变化多次。所以我们只好降低标准,而进行极为简单的描述。这种描述把粒子按单一尺度参数分类。这种尺度的精确意思往往是不明确的;在某些场合中,质量或体积可以被测定,粒子的大小也可以引用等效球的半径(体积相等的一个球的半径);在另一些场合中,粒子的扩散系数是一个决定按尺度分类的基本量。这时候粒子实际上相当于一个具有同样扩散系数的球。

为了提供比较全面的、哪怕是最粗糙的大气气溶胶描述,我们必须涉及这样一个范围:从最小的半径大约是 10^{-7} 厘米的有相当长寿命的粒子,到最大的半径为 10 微米(10^{-3} 厘米)、甚至到半径为 100 微米的粒子,这样大的粒子每立方米大气中偶尔可出现几十个或几百个。如果我们承认云、雾、雨、雪也是气溶胶的一部分(它们应该是气溶胶的一部分,除非你只考虑所谓的“干气溶胶”),那么,上限必须定为 10 厘米左右(大雹块)。在 10^{-7} 到 10^{-4} 厘米的半径范围里,质量包含了 9 个量级,在 10^{-7} 到 10 厘米半径范围里,质量包含了大约 24 个量级。在这样一个很大的范围里,不能指望用单一技术测量。因此,为了处理这一整个广大的尺度范围,我们不得不把用不同技术所作的测量综合在一起。如果用某一种技术测量质量,而用另一种技术测量电的迁移率,二者之间并不存在一一对应的关系(电的迁移率与密度无关),即使对形状不变的粒子也是如此。不过,已知物质的密度变化范围并不太大(比较一般的固体大约是 0.7—4 克/米³),一般情况下,把两种测量都与粒子半径联系起来的方法是可行的,除非是极端的情况,无论如何,这是一种处理方法。

在同意用有多少个粒子的半径是处在给定间隔范围内这一概念来描述气溶胶以后(半径的意思是刚叙述过的那种不严格的意思),我们仍然还有一些选择的余地.最明显的描述是由直接“半径分布” $\nu(r)$ 给出的,其意思是:半径在 r 和 $r + \Delta r$ 之间有 $\nu(r)\Delta r$ 个粒子.这个函数的概念简单直观,但实际上仍有缺陷.比如说,可能在一种样品中,每立方厘米里有5000个半径在 10^{-6} 厘米以下的粒子,有5000个半径介于 10^{-6} 与 10^{-5} 厘米的粒子,而半径大于0.1微米的粒子可能只有一个.假如我们把这些点标绘在直线坐标上,比如说, $x = 20$ 厘米相当于 $r = 5$ 微米,这时,我们将看到 $r < 2.5 \times 10^{-6}$ 厘米的整个范围(这个范围包括了几乎所有的粒子)被集中在第一个毫米里.在这样的分布曲线上,是不能从原点处把单个大尖峰辨认出来的.为展开水平标尺,用对数坐标的值是明显的.在处理扩展到几个量级的数值时,想到了对数并标绘在对数纸上是很自然的.用 $\log r = x$ 作为一个大小的度量,既自然又方便.这导致了对数-半径分布 $n(x) = n(\log r)$,意思是,在对数半径 $\log r$ 和 $\log r + \Delta \log r$ 之间的粒子有 $n(\log r)\Delta \log r$ 个.〔这种用法的一个小缺陷是有十进对数和自然对数的存在,不过,这并不严重.自然对数是代数中较简单的,我们在这里选用了它.由一种对数变为另一种对数,只要注意到,如果 n' 是指十进位对数的值,然后就有

$$\Delta n = \Delta n' = n(\log_e r)\Delta(\log_e r) = n'(\log_{10} r)(\log_{10} r)$$

因而,两个对数半径分布函数就通过 $n'(\log_{10} r)/n(\log_e r) = \Delta(\log_e r)/\Delta(\log_{10} r) = \log_e 10 = 2.3026$ 联系起来了.]

很容易从 $n(x)$ 中求出这样一个明显而且“自然”的分布函数 $\nu(r)$,使单位体积空气中,半径为 r 与 $r + \Delta r$ 之间的粒子数为 $\nu(r)\Delta r$.因为,当 $x = \log r$ 以及 $\Delta x = \Delta(\log r) = r^{-1}\Delta r$ 时,很明显, $n(x)\Delta x$ 必须等于 $\nu(r)\Delta r$.因此,

$$\begin{aligned} n(x) &= r\nu(r) \\ \nu(r) &= e^{-x}n(x) \end{aligned} \quad (1.1)$$

在凝聚的理论工作中,用体积比用半径或对数半径作为大小的度量更为方便.但是,作为一个实用的标尺来显示粒子的分布却相当的不便.体积的一个很不同的应用是体积分布,它给出在指定的间隔里(不管是半径间隔还是对数半径间隔)粒子的体积.因此,我们可以定义 $V(x)$ 为:单位体积空气中,以粒子形式存在于 $x \rightarrow x + \Delta x$ 的范围里的粒子体积是 $V(x)\Delta x$.显然,

$$V(x) = \frac{4\pi}{3} \rho r^3 n(x) = \frac{4\pi}{3} \rho e^{3x} n(x) \quad (1.2)$$

$V(x)$ 和 $n(x)$ 之间,在量上有非常大的差别, $n(x)$ 和 $\nu(r)$ 之间在量上也有明显的不同.所以,其中任何一个要用表格或图象来表示注释都是困难的,甚至是含糊的.虽然,乍一看,累积分布比较麻烦些,但实际上更容易注释(尽管累积分布也有不利的一面,它们可能因定义不同而随尺度的增加而增加或减少,即使这种变化是单调的).简单说来,累积分布给出(单位体积的空气里)大于或小于某个规定尺度的粒子数.后者在代数方法上稍微简单些,并随尺度的增加而增加.用 $N(r)$ 或 $N(x)$ 表示累积分布,我们就得到

$$\begin{aligned} N(r) &= \int_0^r \nu(r) dr \\ N(x) &= \int_0^x n(x) dx \end{aligned}$$

因为对一个给定的尺度来说, $N(r)$ 和 $N(x)$ 的数值相等, 所以就不必要用不同的符号来代替它们. 对于资料的描述, 累积分布 $\int_x^\infty n(x)dx$ 或 $\int_r^\infty n(r)dr$ ——即大于某个给定尺度的粒子数——是更为令人满意的, 其原因有二: (1) 因为在自然界中, 存在的小粒子比大粒子多得多, 如果我们从最小的尺度开始求和, 在大粒子一端不会有什么明显的变化, 在对数图上更是如此. (2) 写成 $\int_0^r \dots$ 的积分严格说来应写成 $\int_{r_{\min}}^r \dots$, 而最小粒子的大小 $r_{\min}$ 的定义影响到它的值, 正如前头提到过的那样, 它到底是多大并无统一看法, 也无常规可循.

正如有体积分布存在那样, 人们也能用公式表示累积体积分布, 它表明高于或低于指定尺度的总的、积分的粒子体积. 它们等于 $\int r^3 v(r)dr$ 或 $\int e^{3x} n(x)dx$, 积分的上下限是自 $r \rightarrow \infty$, 还是自 $r_{\min} \rightarrow r$, 取决于采用哪种定义(“大于”还是“小于”). 现在, 我们来简要地讨论一下, 在大气气溶胶工作中, 经常遇到的某些谱分布.

1.2.2 负幂指数分布

实验观察表明, 至少在大气粒子的某些尺度范围内, 常可发现指数分布, 特别是在将许多分布取平均以后. “Junge 分布”将多次被提及并在文献中得到广泛的参考和运用.

这个分布“定律”仅仅是这种意义上的定律, 即观测表明, 有遵循这一定律的倾向, 而不是必须遵循它. Junge 四十年代和五十年代早期 (Junge, 1955) 的工作表明, 大气中观测到的十分之几微米到几十微米的粒子分布, 在每个对数半径间隔里的粒子体积倾向于一个常数——即他发现, 比如介于 0.4 和 0.6 微米之间, 0.6 和 0.9 微米之间, 1 和 1.5 微米之间, 4 和 6 微米之间总的粒子质量近似相等. 由于 4—6 微米的间隔里, 粒子的体积是 0.4—0.6 微米间隔里粒子体积的 1 千倍, 相等的对数(即几何图形)间隔中, 粒子体积相等就意味着大粒子的数目少至千分之一; 也就是说, 浓度随半径非常急剧地变化. 虽然存在与这种特征偏离很大的个例, 但是, 这是一个自然气溶胶的(主要是地球表面的样品)确定的平均趋势. 这种趋势可以用数学表达式表示为

$$r^3(dN/d \log r) \approx \text{常数} \quad (1.3)$$

单位半径间隔中的粒子数与 r^{-4} 成正比. Junge (1955) 和另外一些研究者, 通过允许 r 的幂的范围从小于 3 到大于 3, 概括出了这一结果. 在双对数图上, $n(x)$ 或 $v(r)$ 与 r 的关系趋向于线性的任何分布都能用这样一个反幂指数定律来描述. 其形式为

$$n(x) \propto r^{-\alpha}$$

或

$$n(x) = Ar^{-\alpha} \quad (1.4)$$

这种类型的分布被广泛地应用, 甚至有时候被滥用. 对这类分布做一些简单的代数计数, 以便说明它们的某些优缺点是很有意义的.

总数. 我们用 $\int_0^\infty r^{-\alpha} dx = \int_0^\infty r^{-\alpha-1} dr$ 作总数, 不管 α 取什么值, 这个积分是发散的.

如果规定最小的半径 $r_{\min}$, 我们就得到 $A \int_{r_{\min}}^\infty r^{-\alpha-1} dr = Ar_{\min}^{-\alpha}/\alpha$. 因而总数取决于我们

所确定的最小半径 $r_{\min}$ 。而且,当 $\alpha = 3$ 时, $r_{\min}$ 改变两倍,总数就增加八倍。

平均半径。 如果不引进最小半径,得到的是类似的发散积分。在引进最小半径 $r_{\min}$ 后,就得到平均半径

$$\bar{r} = \frac{\int_{r_{\min}}^{\infty} r v(r) dr}{\int_{r_{\min}}^{\infty} v(r) dr} = \frac{\alpha}{\alpha - 1} r_{\min} \quad (1.5)$$

因此,在 $\alpha \sim 3$ 时,平均半径非常接近最小值。 $\alpha = 1$ 时,积分发散,平均半径是不确定的。

总的粒子体积。 这个值由 $A r_{\min}^{3-\alpha} / (3 - \alpha)$ 给出,当 $\alpha = 3$ 时,这个式子是发散的($\alpha = 3$ 是由最初发现的每个对数半径间隔内,粒子体积相等得出的)。如果由一个最小半径到一个最大半径取积分,则总的粒子体积是

$$A \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^{2-\alpha} dr = \frac{A}{3 - \alpha} (r_{\max}^{3-\alpha} - r_{\min}^{3-\alpha})$$

当 $\alpha > 3$ 时,上式可以写为

$$\frac{A}{3 - \alpha} r_{\max}^{3-\alpha} \left[1 - \left(\frac{r_{\min}}{r_{\max}} \right)^{3-\alpha} \right]$$

而当 $\alpha < 3$ 时,则可写为

$$\frac{A}{\alpha - 3} r_{\min}^{-(\alpha-3)} \left[1 - \left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right)^{-(\alpha-3)} \right]$$

所以,如果 $r_{\min} \ll r_{\max}$, 那末在前一种情况下,这个量近似正比于 $r_{\max}^{3-\alpha}$, 只是稍稍依赖于 $r_{\min}$; 而当 $\alpha < 3$ 时,总的体积在很大程度上趋向取决于 $r_{\min}$ 。如果成分随尺度而系统地改变,那末,对于不同的斜率参数 α 的值,平均成分也会有很大的差异。

总面积。 在某些领域里,粒子面积是一个重要的量,这里,我们也发现了类似的情况。我们发现较大粒子还是较小粒子占优势,取决于 $\alpha < 2$, 还是 $\alpha > 2$ 。消光作用大致都是随着粒子面积而变化的,直到最小半径约为波长的一半。任何推断,比如说从光学测量推断粒子成分,在 $\alpha \sim 3$ 时,是由半径间隔中较小的一端所控制的(也就是说,半径为十分之几微米的粒子很大程度上决定了光学性质)。但是, $\alpha < 2$ 时,均势移向较大粒子一端。

1.2.3 特大粒子的 Woodcock 分布

通常规定,半径大于 1 微米的粒子为巨粒子。它们多半是从地球表面分离出来的粒子,在许多地区主要是由海盐构成的。可溶的特大粒子在大气化学和雨物理学方面特别有意义,而且实质上它们都是由海盐构成的,其它粒子是由风吹起来的地表物质,如泥土、砂石和类似的矿物粒子,以及可能是由工业和燃烧所产生的含碳的油状物或柏油渣滓。我们认为,平流层的尘埃层中的粒子主要是由硫酸、硫酸铵以及其它化合物和混合物构成的。这一问题将另行讨论。

Woodcock (1953 年)在对特大海盐粒子进行广泛的研究中,发现在海洋上粒子的数目和大小之间有完全确定的并且显然通用的关系(在这种情况下,成分和密度已经精确地知道)。图 1.1 是 Woodcock 的资料的复制,表明每立方厘米海盐粒子中,大于某一指定质量的粒子的累积数量。由于 $\log(\text{质量}) \propto \log(\text{半径})$, 所以,就象下面一根标尺指示的那样,这一曲线可以同样很好地用粒子的半径来描绘。为了得到分布 $n(\log r)$, 我们只要注意

到图 1.1 所描绘的量是 $\int_{\log r}^{\infty} n(\log r) d \log r$ 。所以,除了负号以外,图 1.1 曲线的斜率给出了 $n(\log r)$ 。这些曲线显示出弯曲,表示偏离了幂定律分布。因为 $n \propto r^{-\alpha}$ 意味着 $N' = \int_{\log r}^{\infty} n(\log r) d \log r \propto r^{-\alpha} / (1 + \alpha)$, 所以,当对 $\log r$ 绘图时, N' 的对数会成为斜率为 $-\alpha$ 的直线。Woodcock (1953 年) 得出的,并由以后好几个研究充分证实了的分布,同 Junge 分布相比,只显示出粗糙的相似性——举例来说,与这些分布在 $r = 5$ 微米处相切的直线,显然会十分严重地过高估计在 $r = 1$ 微米处的浓度。

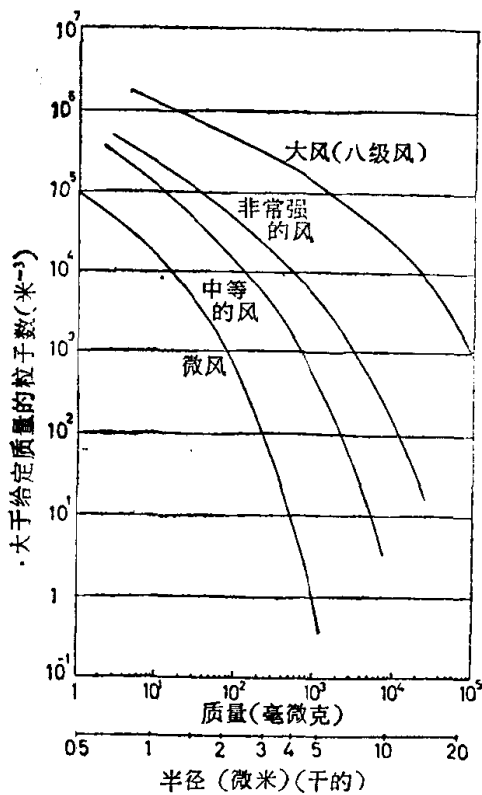


图 1.1 Woodcock (1953 年) 在海洋大气中测量的海盐粒子的尺度分布作为风力的函数

曲线是四种类型风的累积数分布: 微风 (0.5—1.5 米/秒), 中等的风 (5—8 米/秒), 非常强的风 (14—18 米/秒), 以及大风 (20—25 米/秒)

分布在何处截止这个问题又提出来了。这在出现弯曲的 Woodcock 累积曲线中是不成问题的 (当数分布降到零时, 曲线当然会变平)。如果斜率 $d \log N' / d \log r$ 对 $\log r$ 作图, 斜率就在大约 $r = 0.1$ 微米处下降到零 (图 1.2)。与负立方和类似的分布情况相反, 总的数密度不严格依赖于截止的精确位置。偶尔还有另外一个独立的证据来

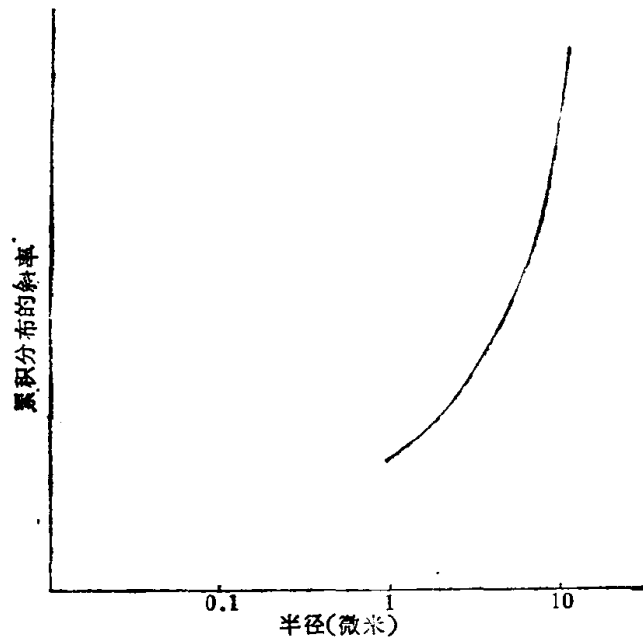


图 1.2 中等风的情况下, 累积曲线斜率和粒子半径

支持以下这个结论: 海盐粒子只限于半径高于 0.1 微米左右范围内, 或者至少可以说, 较小尺度的海盐粒子几乎没有 (绝对值和相对值都是如此)。

1.2.4 其他的分布公式

伽马分布

$v(r) = r \exp(-br)$ 这一形式的分布律, 在 $r = b^{-1}$ 处给出一个极大值, 并且向两边下降。在半径小的一边缓慢地下降, 在半径大的一边按照指数下降。这根本不是我们已知的有关干气溶胶的特征, 也不是对于干气溶胶凝聚的理论计算所指示出来的特征——这两者在半径小的一端浓度都很快下降。用半径的倒数或用其他一些半径的幂指数来作自变量, 可以求出更为实际的公式。这类分布——叫做伽马分布——有一些计算方面