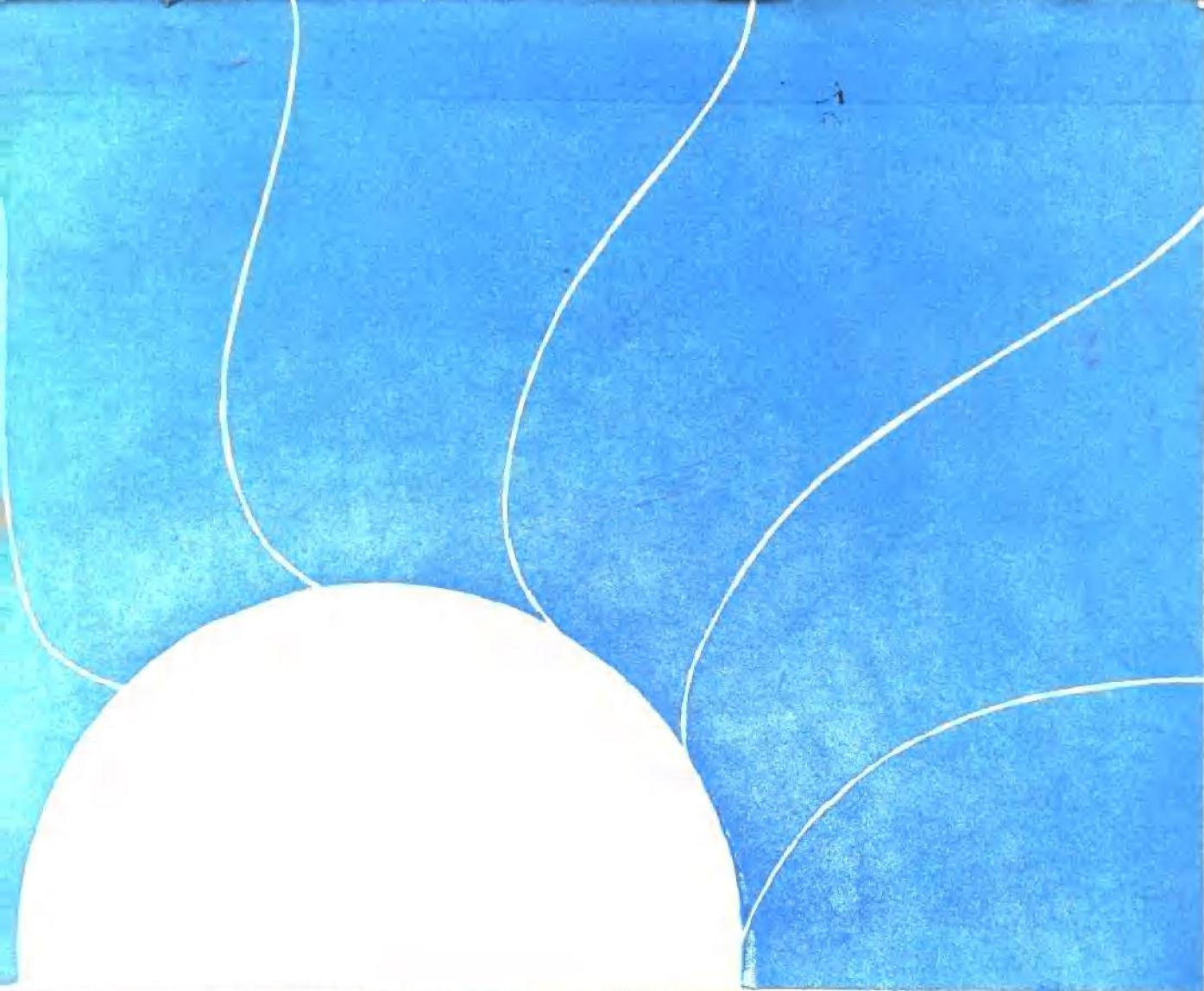




J. 海 克 伦 著

大气化学

科 学 出 版 社

大 气 化 学

J. 海克伦 著

莫天麟 蒋龙海 黄世鸿 译

裘家奎 校

科 学 出 版 社

1 9 8 3

内 容 简 介

本书叙述了大气结构、高层大气化学、电离层、大气污染物、烃的氧化、光化学烟雾、臭氧及单重性 O_3 的反应、二氧化硫化学、气溶胶化学以及一些大气污染控制的方法。

本书内容丰富、涉及面很广(气象学、化学、物理学、生物学、环境科学、医药卫生以及工程等)。因此,本书不仅适于大气化学、气象、化学工作者阅读,而且适于环境科学工作者和广大环保科技人员阅读参考;对大气科学研究工作者也有相当参考价值;并可供高等院校有关专业的师生在教学中参考使用。

Julian Heicklen
ATMOSPHERIC CHEMISTRY
Academic Press 1976

大 气 化 学

J. 海克伦 著
莫天麟 蒋龙海 黄世鸿 译
裘家奎 校
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

*

1983 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1983 年 3 月第一次印刷 印张: 17 1/4 插页: 1
印数: 0001—4,850 字数: 394,000

统一书号: 13031·2168

本社书号: 2971·13—15

定价: 2.75 元

译 者 的 话

大气化学是研究发生在大气中各种化学现象和过程的一门现代边缘性学科。由于它成功地解释了发生在大气中的许多重要现象,所以早已受到世界各国的重视。近年来,随着人类频繁的空间活动以及工业高度现代化所产生的各种污染物大量进入大气,因而迫切需要研究它们对人类的短期和长期影响,这就更赋予大气化学新的活力,促进它更迅速地发展。大气化学与大气物理学一样是大气科学的一个重要分支,与国民经济、人民生活及国防事业密切相关。

海克伦(J. Heicklen)所著的《大气化学》是一本学术专著,内容有相当深度,而且涉及面很广(气象学、化学、物理学、生物学、环境科学、医药卫生、工程等),材料丰富,说理严谨,比较全面系统地论述了大气成分、高层大气化学、电离层化学、大气污染物、光化学烟雾、二氧化硫化学、气溶胶化学、污染控制等,颇有参考价值。

鉴于目前国内大气化学研究基本上尚属空白,还没有一本大气化学的著作或译著。因此我们决定翻译本书,把它介绍给从事气象工作、化学工作和环境科学工作的同志们。本书第二章黄世鸿译,第三章蒋龙海译,其余各章莫天麟译,全书由莫天麟负责最后统一整理,请裘家奎教授作了校订。

由于本书是学术专著,为保持其叙述的完整性,除对开头中几句不妥当的内容作了删略外,全书都是照译的,译者力求忠实原著、文字通达。但限于我们的水平,谬误之处在所难免,请读者批评指正。

译稿中参考文献的打字工作是由朱培如同志帮助完成的,译者在此表示谢意。

译 者

1979年6月于南京大学

序

1961年出版的 Philip Leighton 的《空气污染的光化学》是一本关于空气污染化学的最近的内容丰富的著作,确实可算作优秀的专著。遗憾的是现在看起来这本书已过时了。虽然最近出版了若干关于高层大气化学各个方面的著作,但它们都不很全面。有时这些书局限于平流层或电离层,或者较多地强调了气象学或高层大气物理学。没有一本能把对流层变化和高层大气变化联系起来。

过去十年里,由于对大气的观测和监视、反应机理和速率的实验室测定、以及大气模式的研究的结果,使我们的大气化学知识大大增加了。最近结束的美国运输部的气候影响的评定计划大大地加深了我们对平流层的认识。为了获得大气化学循环的一幅完整的图象,试来联系这一资料似乎是适当的。本书未将工程学、气象学或卫生影响详细叙述,虽然在适当之处也曾以简单的形式讨论和涉及这些内容。我们的目的是以一种对于希望研究大气化学的研究生和科学工作者有用的方式提出大气化学的主要特征。

• • •

致 谢

1973—1974 年,当我在耶路撒冷希伯来大学卡萨利 (Casali) 应用化学研究所度休假期时,起草了本书并搜集了很多有关的资料。这一材料曾用以编写为希伯来大学环境卫生科学系的一门课程。我衷心地感谢卡萨利研究所所长 Gabriel Stein 教授和环境卫生科学系系主任 Hillel Shuval, 以及物理化学和大气科学系的朋友们,他们使我能有这次富有成效的停留。在我访问期间,虽然以色列正处于创伤性战争,破坏了正常工作,但希伯来大学和以色列就专业和个人两方面来说都仍然是一个令人兴奋和引起兴趣的地方。

在编写本书过程中,我大量地引用其他人的工作,跟 Marcel Nicolet 教授和 Romualdas Simonaitis 博士的广泛交谈是特别有帮助的,跟 R. R. Baldwin, S. Braslavsky, R. Cadle, P. Crutzen, D. H. Ehhalt, G. Kockarts, F. S. Rowland 和 C. F. H. Tipper 的通讯也一样。下列出版物对我特别有用:

- Series of reports issued in 1969—1971 by what is now the Environmental Protection Agency—Rep. Nos. A. P. 49, 50, 52, 62—64, and 84.
- G. Fiocco (1971). “Mesospheric Models and Related Experiments”. Reidel, Dordrecht The Netherlands.
- D. Garvin and R. F. Hampson (1974). National Bureau of Standards Rep. NBSIR 74—430, “Chemical Kinetics Data Survey VII. Tables of Rate and Photochemical Data for Modelling of the Stratosphere (Revised)”.
- National Academy of Sciences (U. S.) Reports “Environmental Impact of Stratospheric Flight” (1975), “Report by the Committee on Motor Vehicle Emissions” (1973), and “Vapor Phase Organic Pollutants. Volatile Hydrocarbons and Oxidation Products” (1976).
- F. S. Rowland and M. J. Molina (1975). *Rev. Geophys. Space Sci.* 13, 1, “Chlorofluoro-methanes in the Environment.”
- A. D. Danilov (1970). “Chemistry of the Ionosphere” (Engl. Transl.). Plenum, New York.
- J. Garner (1972). Environmental Protection Agency Report, “Hydrocarbon Emission Effects Determination: A Problem Analysis.”
- D. Olsen and J. L. Haynes (1969). National Air Pollution Control Administration Publication No. APTD 69—43, “Preliminary Air Pollution Survey of Organic Carcinogens.”
- E. Robinson and R. L. Robbins. Stanford Research Institute Project PR-6755 Final Report, “Sources, Abundance, and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants” (1968) and Supplement (1969). *Advan. Chem. Ser.* 76 (1968). “Oxidation of Organic Compounds”.
- G. J. Minkoff and C. F. H. Tipper (1962). “Chemistry of Combustion Reactions.” Butterworths. London.
- M. Bufalini (1971). *Environ. Sci. Tech.* 5, 685, “Oxidation of Sulfur Dioxide in Polluted Atmospheres: A Review.”
- American Chemical Society Report (1969). “Cleaning our Environment. The Chemical Basis for Action.”
- J. W. Chamberlain (1961). “Physics of the Aurora and Airglow.” Academic Press, New York.

目 录

译者的话	
序	v
致谢	vi
第一章 大气结构	1
物理特征	1
化学组成	4
光谱学	10
流星	20
参考文献	20
第二章 高层大气化学	34
中性氧大气	38
中性氧-氮大气	47
氧-氮-氢大气	53
碳-氢-氧循环	60
全面总结	63
扰动	72
参考文献	77
第三章 电离层	79
E 和 F ₁ 区正离子循环	85
氮和一氧化氮的化学	90
D 区	92
参考文献	99
第四章 大气的污染物	101
一氧化碳和二氧化碳	102
烃类	107
氮的氧化物	117
氧化剂	126
卤代化合物	131
硫化合物	133
微粒物质	142
参考文献	150
第五章 烃的氧化	153
缓慢燃烧	153
迅速燃烧	167
参考文献	173
第六章 光化学烟雾	175

产生	175
烃的活动性	178
一氧化氮转化为二氧化氮的化学	181
开始	183
终止	185
模式计算	186
氧化剂的剂量	191
参考文献	193
第七章 臭氧及单重性 O_2 的反应	196
二氧化氮的光解作用	196
速率系数	198
臭氧的反应	201
单重性 O_2 的反应	209
参考文献	211
第八章 二氧化硫的化学	214
二氧化硫的光解作用	214
自由基的反应	221
均相的二氧化硫氧化反应的相对重要性	224
在水溶液中的氧化	225
参考文献	227
第九章 气溶胶化学	230
直接引入	231
光化学烟雾	232
来自二氧化硫	234
雾的形成	236
参考文献	237
第十章 控制的方法	239
固定的来源	239
汽车	242
大气的化学控制	253
空气污染的代价	257
参考文献	257
索引	260

第一章 大气结构

地球大气是维持所有生命所必需的。它的主要成分为氮和氧,但也存在很多其它物质,因此,使它成为一种复杂和有趣味的化学系统。所存在的其它化合物包括全部已知的由 H, N 和 O 所组成的(除了 N_2H_4)。此外,自然大气含有 CO , CO_2 , CH_4 和 CH_2O 。高层大气的许多部分含有离子和电子激化的物质,当由流星的进入、火山爆发、城市空气污染或飞机排气导入其它物质时,大气化学就变得很复杂,以致它的详情,甚至连它的简化的图象,都不能知道。在本书中,我们试图介绍已知的有关大气的成分和化学。

物 理 特 征

曾以多种方法来研究大气的结构,但常用的是它的物理性质。

温 度

如图 I-1 所示,大气最通常的划分是用它的温度廓线。在地面,温度有较大的变化,而中纬度一般白昼温度约为 $290^{\circ}K$ 。随高度的增加,温度下降,在中纬度地区,在约 15 公里高度,温度即下降到约 $210^{\circ}K$ 的极小值。特别在赤道地区,在 17 公里高度,这极小值温度为 $190^{\circ}K$ 。在两极,在约 8 公里达到 $200^{\circ}K$ 的极小值温度。地面附近随着高度的增加而温度下降的区域称为对流层,温度极小值的地区称为对流层顶。

对流层顶以上为平流层,在这一区,在赤道和中纬度地区,温度随高度而升高,直到在

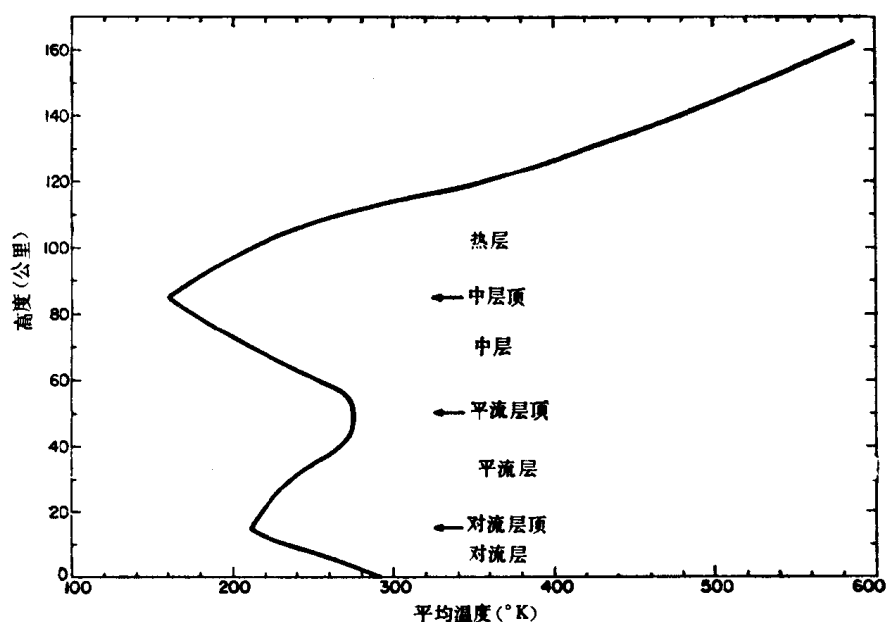


图 I-1 平均温度随高度的分布

50 公里达到一个约 273°K 的极大值。然而,在两极附近有广阔的温度变化。在阿拉斯加的巴罗(北纬 71°),在 50 公里温度极大值从冬季小于 240°K 变化到夏季大于 280°K (Theon 和 Smith, 1971)。极大值温度的高度称为平流层顶。然后伴随高度进一步的增加,整个区域(称为中层)温度下降直到 85 公里(中层顶)又达到一个极小值。中层顶极小值在赤道约为 $190-200^{\circ}\text{K}$,在中纬度为 $170-210^{\circ}\text{K}$,在高纬度为 $130-230^{\circ}\text{K}$ (Theon 和 Smith, 1971),在夏季达到这个范围的较高值,在冬季达到较低值。高度再增加导致整个区域温度迅速升高(在 150 公里, $5^{\circ}/\text{公里}$),这个区域称为热层,它扩展到远超过 150 公里的范围。

对温度廓线感兴趣的原因,是它与大气的化学成分有关。在高的高度上,在真空紫外光谱区域(小于 2000 埃*)中,太阳的辐射是由原子和分子的氧和氮吸收的。这种能量变成热,结果发生高温度。高度下降,真空紫外辐射密度随之降低,由于这种吸收的原因,温度下降。可是,在约 85 公里和以下,另一种化学物质——臭氧变得重要了。它的浓度随高度的下降而增加,约在 25 公里达到极大。它吸收 2000 和 3000 埃之间的辐射,即在较高高度上没有吸收掉的辐射。这样,这种吸收导致加热,说明中层温度超高的原因。在平流层顶(约 50 公里)已充分地吸收掉这种辐射,以致太阳的加热随着高度再降低变成越来越不起作用了,虽然臭氧浓度仍在升高。从对流层顶以下到地面,温度的增加是由于在地面可见光和近紫外辐射(大于 3000 埃)的吸收和再辐射。

扩 散

描述地球大气结构的另一种方式是通过它的扩散特征。因为扩散是一个与温度和压力有关的函数,所以它也随高度改变。表 I-1 列出作为高度函数的平均温度、压力和密度。由表可见,虽然温度随着高度的改变上下波动,压力和密度则随高度的增加连续地下降。

扩散能由两种来源引起。其一为分子扩散,即分子因为它的独特的速度而通过气体运动。这种扩散易于根据气体动力理论计算,且随压力而相反地变化。通过 N_2 运动的 N_2 的分子扩散系数的计算值示于图 I-2 中。在低高度这种扩散是不重要的,但当高度上升和压力下降时,它的重要性增加了。在约 115 公里以上,它成为主要的扩散项。

在较低高度,主要的扩散项是由于湍流混合(对流)造成的,称为涡旋扩散。估计的垂直输送的涡旋扩散系数也示于图 I-2 中。这些数值是根据不同的模式(Hays 和 Olivero, 1970) 计算所得的,有相当的不确定性,因此所表示的是数值的范围。

在对流层(<15 公里)和中层(50—80 公里),涡旋扩散系数比在平流层(15—50 公里)的大。这是因为在对流层和中层中的温度随高度升高而下降,在这些区域底部的较暖空气容易上升。平流层是一个温度廓线随高度上升的区域,而垂直混合的倾向是非常小的。因此,平流层是最稳定的(对混合来说)大气区域。

根据同样的理由,人们可能预期在热层中,即温度又随高度上升的区域中,涡旋扩散系数又会降低。然而,从 85 到 120 公里区域中,被向上传播的重力波和大气的潮汐所引起的水平风中,有强的垂直切变。这些风的切变甚至在增温区域中引起湍流,以致由于涡

* 1 埃 = $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米。——译者注

表 I-1 在不同高度上的平均大气参数

高度(公里)	温度 (°K)	压力(托*)	密度(粒子/厘米 ³)
0	291	7.6×10^2	2.5×10^{19}
5	266	3.7×10^2	1.3×10^{19}
10	231	1.8×10^2	7.7×10^{18}
15	211	8.5×10	3.9×10^{18}
20	219	3.9×10	1.7×10^{18}
25	227	1.8×10	7.7×10^{17}
30	235	8.6	3.6×10^{17}
35	252	4.3	1.7×10^{17}
40	268	2.2	8.1×10^{16}
45	274	1.2	4.3×10^{16}
50	274	6.6×10^{-1}	2.3×10^{16}
55	273	3.6×10^{-1}	1.3×10^{16}
60	253	1.9×10^{-1}	7.2×10^{15}
65	232	9.4×10^{-2}	3.9×10^{15}
70	211	4.4×10^{-2}	2.0×10^{15}
75	194	1.9×10^{-2}	9.6×10^{14}
80	177	7.9×10^{-3}	4.2×10^{14}
85	160	2.9×10^{-3}	1.9×10^{14}
90	176	1.4×10^{-3}	7.6×10^{13}
95	193	6.4×10^{-4}	3.2×10^{13}
100	210	2.4×10^{-4}	1.1×10^{13}
105	235	—	—
110	265	5.8×10^{-5}	2.1×10^{12}
115	310	—	—
120	355	2.0×10^{-5}	5.4×10^{11}
125	390	—	—
130	420	8.5×10^{-6}	1.95×10^{11}
135	450	—	—
140	480	4.6×10^{-6}	9.3×10^{10}
145	503	—	—
150	530	2.7×10^{-6}	4.9×10^{10}
155	550	—	—
160	575	1.7×10^{-6}	2.9×10^{10}

* 定义一个标准大气压为 760 托,因此, 1 托=1.33322 毫巴=1 毫米汞柱的压力。——译者注

旋扩散的垂直混合继续随高度而增加直到 120 公里左右。这个高度以上,因为分子扩散更为重要,涡旋扩散就变得毫无意义了,而湍流已不是一种可辨别的现象。

90 公里以下大气区域具有一个接近恒定的平均分子质量,因此称为均匀层*。它的组成基本上是 78% N₂, 21% O₂ 和 1% Ar。在这个区域中,分子扩散与涡旋扩散相比是可忽略的。90 公里以上, O₂ 和 N₂ 能离解至显著的程度,它们的平均质量随高度增加而下降。在这个称为非均匀层的区域中,分子扩散是显著的,约在 115 公里以上,分子扩散是主要的扩散过程。

因为在 115 公里以下,涡旋扩散占优势,所以大气完全混合,重力分离是不重要的。

* 即均质层。——译者注

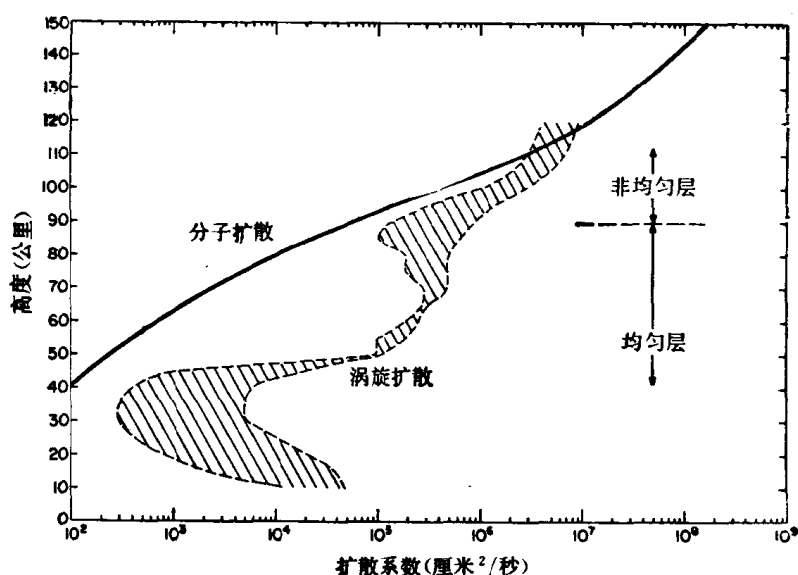


图 1-2 扩散系数对高度的半对数图

由于涡旋扩散系数的不确定性,所表示的是值的范围。分子扩散曲线是在氮气中的氮分子。

可是,在 115 公里以上,分子扩散占优势,发生重力分离。特别是最轻的中性原子、氢原子移动到大气顶。其它分子量相类似的物质(从 N 的 14 到 O_2 的 32),几乎不表示大量的分离。事实上,在约 160 公里以下,重力分离效应不是重要的。在本书中我们的讨论将局限于 ≤ 160 公里的高度,因为我们感兴趣的是仅在这个高度以下的化学。因此,可以不顾重力分离。在 160 公里以上,在决定大气结构方面,物理过程比化学过程更为重要,这里将不考虑它们。

我们要考虑水平扩散的问题。1883 年由于巽他海峡中克拉卡塔奥 (Krakatao) 火山的爆发,已知围绕地球的平均位移速度约为每小时 120 公里。此外,平流层中风携带物质自赤道向北和向南走,表明平流层的南北向环流是不同于对流层环流的。Olivier (1942, 1948) 曾跟踪流星尾迹测量风,他发现在 92, 61 和 36 公里,白天的平均风速为每秒 48 米,夜里增加到每秒 56 米。水平扩散和风的影响相当小,所以我们在讨论中将忽略它。

电 离 层

描述大气的另一途径是通过它的电离特性。约在 60 公里以上,电离是重要的,这个区域称为电离层。它又分成三个区域,叫做 D, E 和 F 区。D 区是从 60 到 90 公里,这里电离主要是由 NO 的光致电离引起的。90 和 120 公里之间为 E 区。这里 O_2 的光致电离为最重要形成离子的过程。在 120 公里以上 F 区中, O , O_2 和 N_2 都光致电离,有大量的光致电离作用。在第三章将给电离层一个全面的讨论。

化 学 组 成

大气中主要的物质是 O_2 和 N_2 , 它们能吸收太阳辐射并光致离解。因此能产生原子, 包括氮原子和在基态 $O(^3P)$ 和第一激化的电子态 $O(^1D)$ 的两种氧原子。此外,产生了

臭氧,它的光致离解导致氧分子的第一激化电子态, $O_2(^1\Delta)$ 的产生。为了避免与此态混淆,必要时,氧分子的电子基态以它的光谱学标志 $O_2(^3\Sigma)$ 表示。

在大气中也存在少量几种其它物质,它们包括稀有气体、氢和碳化合物。其中一些物质在地面上的浓度列在表 I-2 中,在整个均匀层 (≤ 85 公里)中, N_2 , O_2 , CO_2 和稀有气体的浓度是恒定的。

除列在表 I-2 中的物质之外,还有很多自由基和离子以及其它含有硫、卤素和金属的次要成分,有些物质是以气溶胶状态存在的。然而,在本章中我们将讨论仅含 O, N, H 和 C 的中性物质。电离的物质将在第三章中讨论。

表 I-2 在中纬度地面大气的相对组成

物质	浓度(ppm)	参 考
N_2	780840	Nicolet (1960)
O_2	209460	同上
CO_2	325	同上
He	5.24	同上
Ne	18.18	同上
Ar	9340	同上
Kr	1.14	同上
Xe	0.087	同上
H_2O	可变的	Ehhalt 和 Heidt (1973a, b)
CH_4	1.4	同上
H_2	0.5	Ehhalt 和 Heidt (1973a)
NH_3	6×10^{-3} (估计)	Robinson 和 Robbins (1968)
N_2O	0.25	Robinson 和 Robbins (1969)
CO	0.08	Goldman 等(1973)
O_3	0.025	Hake 等(1973)
NO	2×10^{-3}	Robinson 和 Robbins (1969)
HNO_3	≤ 0.02	Ackerman (1975)
NO_2	4×10^{-3}	Robinson 和 Robbins (1969)
H_2O_2	?	—
CH_3O	?	—

氧 类

在热层中, O_2 的离解是重要的, O_2 摩尔分数*下降。曾作了一些火箭测量。所得到的数值都是大致相同,在任何高度在四倍之内。当六十年代夏季白天在纬度 $40-60^\circ$ 由 Krankowsky 等 (1968) 从 80 到 120 公里所作的质谱观测比 Roble 和 Norton (1972) 在 1967 年冬季在相同纬度在 90—120 公里用掩日法所作的测量约高两倍。这些测量刚好延伸到 Hays 和 Roble (1973b) 于 1970 年 8 月在纬度 $4-27^\circ$ 和 1970 年 1 月在纬度 48° 用掩星法所作的在 120—220 公里夜里的资料。同样没有依赖于经度。然而, Hays 和 Roble 于 1971 年 1 月, 3 月和 9 月在纬度 -16° 和 24° 之间也作了测量,发现这些 O_2 的测量值约为他们 1970 年在各个高度上测量的二分之一,他们把这个降低与 1971 年太阳强度的降低联系起来。因为除高度外, O_2 的浓度几乎独立于所有参数,为简单起见,我们

* 摩尔分数 = 物质的量 / 总物质的量,一般化学工作者选用前面名称,物理工作者选用后者。——译者注

认为它是稳定的, 120 公里以上采用 Hays 和 Roble (1973b) 于 1970 年 8 月测量值, 80—120 公里之间, 采用 Krankowsky 等 (1968) 与 Roble 和 Norton (1972) 数据之间的中值。这些值列在表 I-3 并示于图 I-3 中。

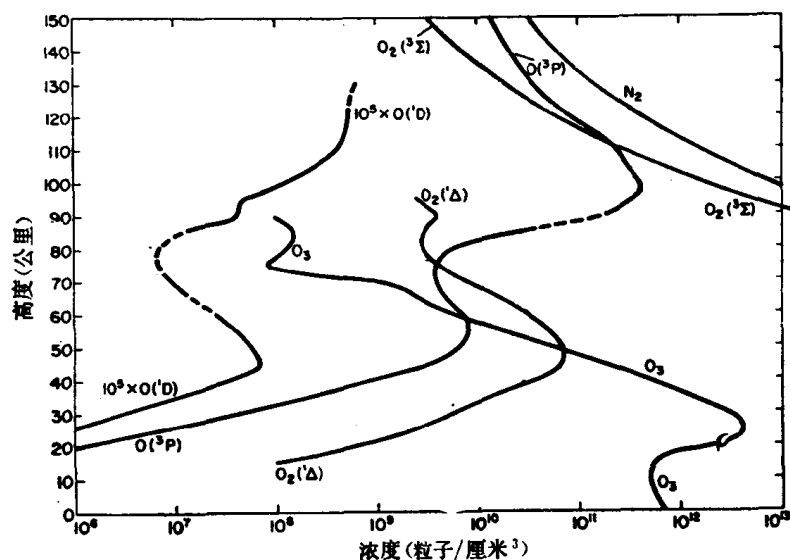


图 I-3 在低纬度直射太阳时, 氧和氮类的一般浓度对高度的半对数图

$O_2(^1\Delta)$ 浓度也包括 $O_2(^1\Sigma_g^+)$ 的浓度

从密度和 O_2 的浓度, 可算得 N_2 的浓度, 在 90 公里以上, 从以下两个关系

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

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

可计算 $O(^3P)$ 的原子浓度。这些算得的值也列于表 I-3 并画在图 I-3 中。

$O(^3P)$ 的计算值可与火箭飞行测量值相比较。Offermann 和 Drescher (1973) 总结了 1973 年以前的资料。这些值是在 94 与 102 公里之间获得的, 是在 5.9×10^{11} 原子/厘米³ 范围, 比我们的计算值稍高, 计算值在 97 公里达到 4.2×10^{11} 原子/厘米³ 的极大值。

Offermann 和 Drescher 应用两种技术在 90—160 公里高度范围亲自作了测量。120 公里以下, 他们测量 $O(^1S)$ 在 5577 埃的发射, 利用已知的 $O(^1S)$ 的形成和除去的速率常数, 他们计算 $O(^3P)$ 的浓度, 因为它由



产生的。120 公里以上, 他们用质谱学方法更直接地测量 $O(^3P)$, 因为在这些高度, $[O_2] < [O]$, O_2 的 m/e 16 裂化峰不引起象在较低高度上那样大的干扰。他们发现两件很有趣味的情况:

1. 在夏季, $O(^3P)$ 廓线显示一个平坦的极大值。
2. 在夏季, 峰值浓度的高度为最低。

然而, 这些变化不是很大的, $[O(^3P)]$ 的平均值约为

高度(公里):	90	97	120	150
$[O(^3P)]$ (厘米 ⁻³):	3×10^{11}	6×10^{11}	1.0×10^{11}	2.5×10^{10}

表 1-3 直射太阳时各个高度上氧和氮类的一般浓度

高度(公里)	[O(³ P)] (粒子/厘米 ³)	[O(¹ D)] (粒子/厘米 ³)	[O ₂ (³ Σ)] (粒子/厘米 ³)	[O ₂ (¹ Δ)]* (粒子/厘米 ³)	[N] (粒子/厘米 ³)	[N ₂] (粒子/厘米 ³)
0	—	2.2×10^{-2}	5.3×10^{18}	—	—	2.0×10^{19}
5	—	—	—	—	—	—
10	—	$<10^{-1}$	1.8×10^{18}	—	—	6.9×10^{18}
15	—	$>10^{-1}$	8.1×10^{17}	1×10^8	—	—
20	1.0×10^6	1	3.6×10^{17}	6×10^8	—	1.4×10^{18}
25	7.0×10^6	6	1.6×10^{17}	—	—	—
30	4.0×10^7	30	7.4×10^{16}	6×10^9	—	2.9×10^{17}
35	2.0×10^8	100	3.5×10^{16}	—	—	—
40	1.0×10^9	330	1.7×10^{16}	4×10^{10}	—	6.4×10^{16}
45	4.0×10^9	700	8.9×10^{15}	7×10^{10}	—	—
50	6.5×10^9	600	4.8×10^{15}	7×10^{10}	7.4×10^4	1.8×10^{16}
55	8.0×10^9	450	2.6×10^{15}	—	—	—
60	7.0×10^9	300	1.5×10^{15}	3×10^{10}	—	5.7×10^{15}
65	5.0×10^9	—	8.2×10^{14}	—	—	—
70	4.0×10^9	—	4.2×10^{14}	8×10^9	2.9×10^5	1.6×10^{15}
75	4.0×10^9	—	2.0×10^{14}	—	—	—
80	6.0×10^9	—	9.0×10^{13}	3×10^9	—	3.3×10^{14}
85	3.0×10^{10}	120	3.7×10^{13}	3×10^9	3.7×10^6	—
90	2.0×10^{11}	420	1.6×10^{13}	4×10^9	—	6.0×10^{13}
95	3.3×10^{11}	500	4.7×10^{12}	2.5×10^9	—	—
100	4.0×10^{11}	1200	1.9×10^{12}	—	—	8.6×10^{12}
105	2.9×10^{11}	2200	6.5×10^{11}	—	—	—
110	2.3×10^{11}	4100	3.0×10^{11}	—	7×10^5	1.57×10^{12}
115	1.5×10^{11}	5100	1.1×10^{11}	—	—	—
120	8.0×10^{10}	5100	6.0×10^{10}	—	2×10^6	3.7×10^{11}
125	4.8×10^{10}	—	3.3×10^{10}	—	—	—
130	3.5×10^{10}	—	2.0×10^{10}	—	3×10^6	1.4×10^{11}
135	2.7×10^{10}	—	1.1×10^{10}	—	—	—
140	2.1×10^{10}	—	7.1×10^9	—	5×10^6	6.5×10^{10}
145	—	—	—	—	—	—
150	1.3×10^{10}	—	2.6×10^9	—	6×10^6	3.3×10^{10}
155	—	—	—	—	—	—
160	8.0×10^9	—	1.2×10^9	—	—	2.0×10^{10}

* 包括 O₂(¹Σ), 在 40 公里以下它可能是重要的。

我们计算的浓度约为他们数值的 70%。

与 Offermann 和 Drescher 试验的同时, Donahue 等(1973)从 90 到 125 公里作了广泛的测量研究,他们发现峰值浓度存在于 97 ± 2 公里,它略微变化,但是经常小于 5×10^{11} 原子数/厘米³,而在 120 公里的浓度约为在 97 公里的浓度的 15%,这些值比以前观测的值稍低,但与由方程(1)和(2)计算的值完全一致。

Donahue 等(1973)也作了类似于 Offermann 和 Drescher (1973) 那样的观测:

1. 有大的纬度变化。在北半球 10 月和南半球 4 月, O(³P) 浓度廓线通过一个极大。
2. 除随纬度的季节变化外,在全球平均丰度中有一个很大的半年变化(在 100 公里大于两倍),极大值发生在 4 月和 10 月,极小值在 8 月和 1 月。

3. $O(^3P)$ 的垂直分布是与一天的时间无关的。

正象 Donahue 等 (1973) 指出那样, 上面观测的含意是明显的, 由于在全球范围平衡 $O(^3P)$ 的产生和丧失的需要, 在热层垂直输送的全球效率中, 似乎必须产生一个补偿变化, 就是一个平均涡旋扩散系数中的变化。在密度上大的纬度变化也要求在 100 公里上 10 到 50 米/秒的经向气流。

实际上, 对于纬度变化, 至少部分地, 有一种比较简单的解释。在夏季, 更多的太阳能照在夏半球上, 更多的氧光致离解, $O(^3P)$ 浓度增加。作为一个较低的 O_2 密度的结果, 太阳的辐射穿透深一些, $[O(^3P)]$ 极大值的高度向下移。

Dickinson 等 (1974) 利用火箭运载的氧原子共振灯和监控共振的荧光, 作了夜间

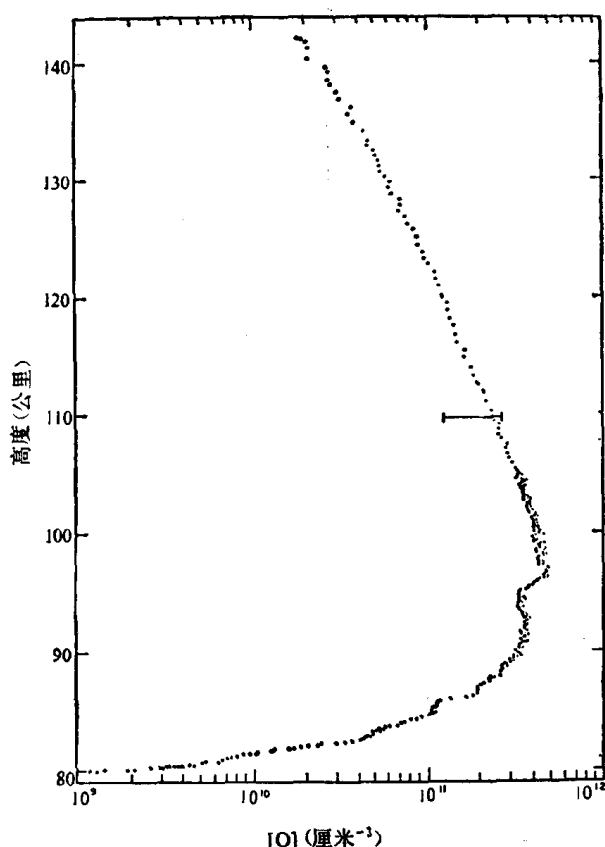


图 I-4 从吸收和共振荧光结果计算所得的氧原子浓度作为高度的函数(仅是上一段的数据)

短线条为误差条, 表示在绝对尺度中不确定性的最大范围。
(引自 Dickinson 等, 1974)

$O(^3P)$ 浓度的最近测量。在 1974 年 4 月 1 日, 于苏格兰南尤伊斯特 (北纬 $57^{\circ}20'$, 西经 $7^{\circ}20'$) 当地时间 22 时 37 分作了这次飞行。其结果示于图 I-4 中。它们与 Offermann 和 Drescher (1973) 的值是很一致的。

用数种技术测量了高层大气中的 O_3 廓线。50 公里以上最普通的一种技术为掩星法试验, 在这种试验中, 用气球或火箭运载仪器到高空测量由臭氧吸收的在各种紫外波长的太阳通量。当仪器上升而更接近光谱源时强度上升, 它是源和探测器之间臭氧柱高度的函数。50 公里以下最常使用的方法是化学发光法, 在此法中, 臭氧与鲁米诺反应产生化学发光, 它的强度正比于臭氧浓度。

50 公里以下, 臭氧浓度廓线在白天无变化, 纬度小于 30° , 没有逐日的变化。然而, 在较高纬度, 在任何高度臭氧浓度随纬度而上升并逐日变化。事实上, 有季节变化, 在各个高度上臭氧浓度在春季通过极大, 在秋季通过

极小。从 1960 年到 1969 年在世界的许多地方, 总的大气臭氧是增加了 (在一些地方高达 10%) (Kulkarni, 1973)。从 1965 年到 1973 年, Pittock (1974a, b) 在澳大利亚阿斯彭达莱 (Aspendale) (南纬 38.0° , 东经 145.1°) 上空详细的观测表明, 对流层中臭氧密度减少, 但平流层上部 (> 27 公里) 则增加。在这个时期里阿斯彭达莱上空 O_3 的总柱密度减少 1.1%。

曾假定在较高纬度的季节变化是由于环流输送机理, 在冬季, O_3 从低纬度平流层上部移动到高纬度平流层下部。在夏季, 这种“贮存”的 O_3 或由于向上移动继之以光化学破

坏或因向下移动继之以化学反应而丧失。这个理论迄今没有证实。

50 公里以下在各纬度的夏季和冬季的平均臭氧浓度列表于表 I-4 中,这是取自 Hake 等 (1973) 的。34 公里以下的廓线部分是根据每周臭氧探空仪上升的系统计划的并用化学发光法测定的。34 公里以上平均分布是根据光化学稳定态的理论计算和根据 1949 年新墨西哥和 1960 年沃洛波斯 (Wallops) 岛上空用火箭运载摄谱仪作的测量决定的。约为 7.0×10^{11} 分子/厘米³ 的地面浓度值比流行的最好背景值 6.0×10^{11} 分子/厘米³ 稍高(见第四章)。大概开始几公里所显示的随高度的减少不是真实的,在这区域臭氧浓度应该是恒定的或稍微上升。

表 I-4 的夏季月份的数据也画于图 I-5 中。34 公里以下纬度的变化是显而易见的,最大差异出现在 16 公里处,是 7.1 倍,由图可见,在任何高度总的臭氧随纬度而增加,

表 I-4 臭氧密度(分子/厘米³)的垂直分布*

高度(公里)	热 带		中 纬 度		副 极 带 的	
	夏 季	冬 季	夏 季	冬 季	夏 季	冬 季
0	7.0×10^{11}	7.0×10^{11}	7.5×10^{11}	7.5×10^{11}	6.1×10^{11}	5.1×10^{11}
1	7.0×10^{11}	7.0×10^{11}	7.5×10^{11}	6.7×10^{11}	6.7×10^{11}	5.1×10^{11}
2	6.8×10^{11}	6.8×10^{11}	7.5×10^{11}	6.1×10^{11}	7.0×10^{11}	5.1×10^{11}
3	6.4×10^{11}	6.4×10^{11}	7.7×10^{11}	6.1×10^{11}	7.2×10^{11}	5.4×10^{11}
4	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	8.0×10^{11}	6.1×10^{11}	7.5×10^{11}	5.6×10^{11}
5	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	8.2×10^{11}	7.2×10^{11}	8.0×10^{11}	5.9×10^{11}
6	5.4×10^{11}	5.4×10^{11}	8.6×10^{11}	8.0×10^{11}	8.9×10^{11}	6.1×10^{11}
7	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	9.4×10^{11}	9.6×10^{11}	9.4×10^{11}	8.9×10^{11}
8	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	9.9×10^{11}	1.1×10^{12}	9.9×10^{11}	1.1×10^{12}
9	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	1.1×10^{12}	1.5×10^{12}	1.4×10^{12}	2.0×10^{12}
10	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	1.1×10^{12}	2.0×10^{12}	1.6×10^{12}	3.0×10^{12}
11	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	1.4×10^{12}	2.6×10^{12}	2.2×10^{12}	4.0×10^{12}
12	5.4×10^{11}	5.4×10^{11}	1.5×10^{12}	3.2×10^{12}	2.6×10^{12}	5.4×10^{12}
13	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	1.9×10^{12}	3.7×10^{12}	3.2×10^{12}	5.9×10^{12}
14	5.6×10^{11}	5.6×10^{11}	2.2×10^{12}	4.0×10^{12}	3.5×10^{12}	6.1×10^{12}
15	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	2.4×10^{12}	4.2×10^{12}	4.0×10^{12}	7.0×10^{12}
16	5.9×10^{11}	5.9×10^{11}	2.6×10^{12}	4.5×10^{12}	4.2×10^{12}	7.7×10^{12}
17	8.6×10^{11}	8.6×10^{11}	3.0×10^{12}	4.9×10^{12}	4.9×10^{12}	7.7×10^{12}
18	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	3.5×10^{12}	5.1×10^{12}	5.1×10^{12}	7.7×10^{12}
19	1.7×10^{12}	1.7×10^{12}	4.0×10^{12}	5.4×10^{12}	5.1×10^{12}	7.5×10^{12}
20	2.4×10^{12}	2.4×10^{12}	4.2×10^{12}	5.6×10^{12}	4.9×10^{12}	7.0×10^{12}
21	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	4.5×10^{12}	5.4×10^{12}	4.5×10^{12}	6.4×10^{12}
22	3.5×10^{12}	3.5×10^{12}	4.5×10^{12}	5.4×10^{12}	4.0×10^{12}	5.9×10^{12}
23	4.0×10^{12}	4.0×10^{12}	4.2×10^{12}	4.9×10^{12}	3.7×10^{12}	5.4×10^{12}
24	4.2×10^{12}	4.2×10^{12}	4.0×10^{12}	4.5×10^{12}	3.5×10^{12}	4.5×10^{12}
25	4.2×10^{12}	4.2×10^{12}	3.7×10^{12}	4.2×10^{12}	3.2×10^{12}	4.0×10^{12}
30	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	2.5×10^{12}	2.4×10^{12}	1.7×10^{12}	1.9×10^{12}
35	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}	1.1×10^{12}
40	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}	5.1×10^{11}
45	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}	1.6×10^{11}
50	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}	5.4×10^{10}

* Hake 等(1973)。数据直接取自 McClatchey 等(1971)。