

大氣化學

王明星 著

氣象出版社

P42
W.M.V

大气化学

✓ 37

王明星

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是以中国科学技术大学研究生院的“大气化学”课程讲义为基础，结合作者近几年来在大气气溶胶和大气微量成分变化等方面的研究成果写成的。全书分为八章，第一、二、三章系统地讲述了大气化学基础，包括大气成分的演化，控制大气成分浓度的关键过程和大气微量成分的循环。第四、五、六、七章分别讲述大气气溶胶、大气臭氧、降水化学和大气微量成分浓度的变化及其引起的气候变化。第八章介绍了与全球大气化学有关的新概念和国际上重要的研究活动以及全球大气化学研究与全球变化研究计划(IGBP)的关系。

本书可作为高等院校大气物理、大气环境、环境化学和大气化学专业高年级学生和研究生教材或参考书。也可在上述领域的教师 and 科学技术工作者参考。

大 气 化 学

王明星 著

责任编辑 庞金波

*

高 等 出 版 社 出 版

(北京西郊白石桥路46号)

北京昌平环球科技印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 全国各地新华书店经销

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.375 字数: 344千字

1991年6月第一版 1991年6月第一次印刷

印数: 1—1100

ISBN 7-5029-0581-2/P·0330

精装定价: 16.50元

41281-105

前 言

大气化学是大气科学的一门新兴分支学科。尽管它在过去30多年里得到了飞速发展，但至今仍不够成熟。对于地球大气的化学至今还有许多未知的领域。与太阳系的其它行星大气相比，地球大气是一个非常特殊而又非常复杂的化学体系。除了大气内部的复杂化学变化外，地球大气的化学还受它与海洋、陆地和生物圈的复杂的能量和物质交换过程所控制。我们对这样一个复杂体系的某些方面已进行了深入的研究并取得了成果，但是对整个体系的系统的研究还刚刚开始。

尽管在过去几年里国内外已相继出版了几部大气化学专著，但我在中国科技大学研究生院教授“大气化学”课程时却苦于找不到一本好的参考书。过去出版的几本专著或因只是某一个专题的研究而显得过于片面，或因旨在向大气科学界的其它专业人员介绍大气化学的概况而显得过于简单和肤浅。于是，我开始自己编写一本讲义。我企图以培养学生对地球大气化学进行系统研究的能力为目的，全面地、系统地将大气化学知识介绍给学生，并告诉他们大气化学的最新研究成果和当前的前沿科研课题。但是，当我真正着手写这本讲义时，我马上意识到我过于自信而低估了这一任务的困难。我首先遇到了选材问题。大气化学是一门边缘学科，涉及的范围很广，既涉及到物理学、化学、生物学和数学方面的基础知识，又涉及到气象、大气物理、光学、光化学、微生物学等方面的专业知识。已发表的文献非常丰富而杂乱无章。我发现我所批评的几本专著的作者所犯的“错误”几乎是不可避免的。我力求参考各种有关图书，取材于最新文献，但最终我还是以较多的篇幅写进了自己过去10年来的研究成果。讲

义完成以后，在中国科学技术大学研究生院（北京）作为大气物理专业硕士研究生的学位课程教材试用了三年。在此期间，我不断地受到用过这本讲义的教师和学生们的批评和鼓励。使我萌生了在这本讲义的基础上写一本大气化学专著的设想。

1989年上半年，我在西德大气环境研究所做访问学者时，有机会重读过去国外出版的大气化学专著和近年来的有关文献，并和许多著名大气化学家讨论了一部新的大气化学专著所应有的内容。于是我决定在我的讲义的基础上重写一本大气化学。说是在原有基础上，是因为我写本书时的指导思想没有变，说是重写是因为本书大大丰富了原来讲义的内容。在本书中写进了近几年国内外的最新研究成果和作者自己的研究成果，有些材料还是第一次公开发表。

本书第一、二、三章系统介绍大气化学基础知识，第四、五、六、七章分别介绍大气化学几个重要方面的最新研究成果，第八章旨在介绍大气化学的发展方向和当前国际上的热点课题，读者可以从中了解大气化学在当前国际上许多重大研究项目中的地位及其发展方向。

尽管我参阅了所有大气化学专著和大部分最新文献，限于学识水平有限，加上对自己的研究成果的偏爱，本书难免偏颇，错误和遗漏之处也在所难免，恳请读者不吝指正。同时，大气化学正在迅速发展之中，新知识、新成果不断出现，不久的将来本书中提到的许多疑问将得到解答，未知的领域将变成已知。

我非常感激中国科学技术大学研究生院的教师和学生以及中国科学院大气物理所的同事们，他们仔细地阅读过本书的初稿并提出了许多宝贵的意见。同时，我也特别感谢为本书的出版而付出劳动的许多其他同志，没有他们的努力本书是难以很快问世的。

王明星

1990年3月于北京

目 录

前 言

第一章 绪论	1
§1 引言.....	1
§2 大气化学的研究内容和研究方法.....	3
2.1 大气化学的研究内容.....	3
2.2 大气化学的研究方法.....	7
§3 大气的组成.....	9
§4 大气的结构.....	13
§5 地球大气的形成和演化.....	18
5.1 行星大气-地球大气的独特化学组成.....	18
5.2 宇宙气体的消散.....	19
5.3 次生大气成分.....	21
5.4 生物活动在地球大气演化过程中的作用.....	23
第二章 控制大气化学成分的关键过程	29
§1 地表源.....	29
1.1 生物源的重要性.....	29
1.2 生物源的特点.....	30
1.3 对全球大气有重要作用的地表生物源.....	32
1.4 地表非生物源.....	36
1.5 地表生物源排放通量的测量方法.....	38
§2 微量成分的长距离输送.....	44
§3 均相和非均相化学转化过程.....	48
3.1 均相气相过程.....	48
3.2 均相液相转化过程.....	57
3.3 非均相化学转化过程.....	59

§4 清除过程	61
4.1 干清除过程	62
4.2 湿清除过程	67
4.3 雾和露	74
4.4 湿清除过程的实验研究	75
第三章 大气微量成分的循环过程	81
§1 概论	81
§2 水循环	82
2.1 大气水的源	82
2.2 水汽在大气中的输送和分布	84
2.3 水汽在大气中的化学变化和它的汇	85
§3 氢循环	86
3.1 大气中氢的浓度和分布	86
3.2 大气氢气的源和汇	87
3.3 大气氢气的化学转化	90
§4 碳循环	92
4.1 碳循环概况	92
4.2 反应性含碳化合物的循环	94
4.3 二氧化碳循环	116
§5 氮循环	122
5.1 概况	122
5.2 氮化合物的源和汇	123
5.3 氮化物的化学转化过程	125
5.4 氮化物的浓度和空间分布	127
5.5 氮循环	128
§6 硫循环	129
6.1 概况	129
6.2 硫化物的源及其浓度的空间分布	130
6.3 化学转化和清除过程	134
6.4 硫循环	138
第四章 大气气溶胶	141

§1 大气气溶胶的基本特征	141
1.1 概述	141
1.2 粒子尺度——等效直径的概念	142
1.3 浓度	144
1.4 粒度谱分布	146
1.5 气溶胶粒子的寿命	155
§2 气溶胶粒子的产生过程	159
2.1 固体、液体物质的破碎过程	159
2.2 气-粒转化过程	161
2.3 光化学烟雾	165
§3 大气气溶胶的化学组成	168
3.1 成分概率密度谱分布函数	168
3.2 化学成分平均浓度	169
3.3 化学成分平均浓度的谱分布	174
§4 气溶胶来源的判别和定量分析——气溶胶元素浓度 资料的统计处理	181
4.1 大气污染物分布的接收点模式	181
4.2 干净大陆大气气溶胶的来源分析	186
4.3 城市污染大气气溶胶的来源分析	187
§5 气溶胶观测实验方法概要	191
5.1 气溶胶物理性质的观测仪器概述	191
5.2 气溶胶采样仪器	197
5.3 气溶胶化学成分分析方法概要	205
5.4 观测实验方法要点	218

第五章 大气化学组成的变化及其引起的气候和生态环境的变化

§1 大气化学与气候	222
§2 观测到的大气化学组成的变化及其原因	223
2.1 大气二氧化碳浓度的变化	223
2.2 大气甲烷浓度的变化	224
2.3 大气臭氧含量的变化	229

2.4 其它微量气体浓度的变化	230
§3 大气化学组成的未来变化趋势	231
3.1 大气二氧化碳浓度变化趋势预测	231
3.2 甲烷等大气微量成分未来浓度变化趋势的预测	244
§4 大气成分在地球气候系统中的作用	247
§5 大气成分浓度变化引起的气候变化	252
5.1 气候变化数值模拟	252
5.2 简单模式预测的大气二氧化碳浓度加倍引起的气候变化	253
5.3 三维大气环流模式预测的大气二氧化碳浓度加倍引起的气候变化	254
5.4 海-气耦合模式预测的大气二氧化碳浓度增加引起的气候变化	258
5.5 甲烷等其它微量气体和气溶胶浓度变化引起的气候变化	263
§6 大气成分浓度变化引起的其它环境问题	268
第六章 大气臭氧	274
§1 光化学基础	274
1.1 概述	274
1.2 气体分子对光的选择吸收	276
1.3 量子效率	277
1.4 感光反应	280
1.5 光化学平衡	281
§2 氧-氮大气的光化学平衡理论	283
2.1 氧分子对太阳辐射的吸收	283
2.2 臭氧的产生和破坏	285
2.3 氧-氮大气中的臭氧光化学平衡	289
§3 平流层臭氧	291
3.1 概述	291
3.2 臭氧含量的空间分布和随时间的变化	293
3.3 南极臭氧洞问题	301
3.4 人类活动对平流层臭氧的影响	305
§4 对流层臭氧	310

4.1	对流层臭氧的源和汇	310
4.2	对流层臭氧的全球分布和季节变化	314
4.3	对流层臭氧的环境效应	317
§5	臭氧观测概要	318
5.1	气柱臭氧总量和平流层臭氧浓度分布的地面 光学观测方法	318
5.2	平流层臭氧分布的空中观测	321
5.3	臭氧的卫星观测	323
5.4	地表臭氧浓度的观测方法	326
第七章	云雾降水化学	328
§1	云雾降水基础知识	328
1.1	水汽和水	328
1.2	云的形成和分类	331
1.3	降水的形成	335
1.4	雾	339
§2	云化学	342
2.1	观测到的云水化学成分	342
2.2	云化学	343
§3	降水化学	347
3.1	观测的降水化学成分	347
3.2	降水化学	353
3.3	降水化学成分浓度与降水量和降水类型的关系	354
3.4	降水化学成分的一般特征	356
§4	雾化学	360
§5	酸雨问题	361
5.1	溶液酸碱度的一般描述	361
5.2	酸雨问题一般描述	364
5.3	酸雨判别标准质疑	366
5.4	观测到的降水酸度地理分布	367
5.5	影响降水酸度的主要化学过程	369
5.6	酸雨的危害及其防治	376

§6 降水中的放射性同位素	378
6.1 大气中的放射性同位素	378
6.2 降水中的放射性同位素	380
第八章 全球大气化学和地球系统科学	383
§1 地球系统科学	383
1.1 地球系统科学的产生	383
1.2 几千年到几百万年时间尺度的全球变化	386
1.3 几十年到几百年时间尺度的全球变化	393
§2 美国的全球大气化学研究计划	398
2.1 计划的产生过程	398
2.2 研究计划的最终目标	399
2.3 研究内容和要解决的科学问题	400
§3 国际全球大气化学研究计划(IGAC)	404
3.1 计划的产生过程	404
3.2 IGAC 的目标	405
3.3 IGAC的主要研究内容	406
3.4 IGAC的结构及其与IGBP的关系	415

第一章 绪 论

§1 引言

大气化学是大气科学的一门新兴学科分支，也是现代一门很重要的边缘学科。大气化学的发展和日臻成熟标志着大气科学研究进入了一个新阶段。由于人类生活在大气之中，一时一刻也离不开大气，所以大气成了人类最早研究的对象，大气科学是最古老的自然科学学科之一。但是，直到大约40年以前，大气的化学问题还很少为人们所注意，大气科学的研究还只限于对大气中发生的一些宏观现象（如云、雨、风、雪、雹等等）的描述、其发生、发展规律的探讨及其预测、预报。这些基本上只涉及对大气中发生的物理过程的研究，人们一直把大气当作一个化学稳定系统来处理。这形成众所周知的天气学，气候学，气象学和大气物理学。

尽管大气化学的研究始于100多年以前，它的真正发展始于1929年对大气臭氧的观测和平流层臭氧光化学理论的研究。到了20世纪40年代，由于物理学，特别是分子光谱学理论的发展以及光学测量技术和光谱分析技术的飞跃发展，使人们获得了许多前所未有的太阳光谱精细结构。从这些光谱图中不断揭示出新的大气成分，使人们逐步认识到，大气是一个非常复杂的多相化学体系。它不仅包含了主要成分氮和氧，还有浓度很低的二氧化碳、水汽、各种惰性气体以及许多其它碳氢化合物和氧化物；不仅有简单分子还有许多复杂的大分子；不仅有气体成分还有固体和液体成分。更重要的是，这个化学体系是不稳定的。大气中存在着永恒的十分复杂的物质循环过程，这些过程既包括宏观的物理变

化，也包括微观的化学变化。要进一步深入认识大气就不能不对大气化学过程进行研究。这一认识促使大气化学在过去 40 年里得到了飞速发展。

在过去 40 多年里，大气化学研究主要是围绕一些紧迫的环境问题在不同的学科领域里进行的。这包括由于对平流层臭氧减少的担心而对平流层臭氧的系统观测和对臭氧光化学平衡理论的深入探讨以及人类活动产生的一些化合物的光化学反应的研究；由于空气污染的威胁而对污染化学、城市光化学烟雾、酸雨形成过程等的研究；由于对二氧化碳增加将引起全球气候变暖的担心而对二氧化碳等“温室效应气体”的变化原因及未来变化趋势的探讨等等。毫无疑问，对这些问题的研究大大丰富了人们的大气化学知识，使人们对地球大气的认识逐步深化，为大气化学的进一步系统综合研究打下了基础。事实上，进入 20 世纪 80 年代以后，国际大气科学界就开始酝酿制定全球大气化学研究计划。因为科学家们在总结了过去的大气化学研究成果后得出一个重要结论：要真正认识我们人类赖以生存的大气，为我们自己和子孙后代保持一个良好的生存环境，就必须把整个地球大气以及与之有关的地表生物圈和海洋作为一个整体加以研究。这就是说，大气化学研究的对象不仅包括大气中的微观化学过程，还包括全球尺度的大气运动，大气与地表生物圈（包括人类自身）和海洋的相互作用，以及大气与其它星体和空间的相互作用。这样，大气化学研究就比任何其它学科都更需要最广泛的国际合作，任何一个国家都无力单独承担这一重任。

尽管大气化学在过去 40 年间有了很大的发展，它至今仍然是一门很不成熟的学科，尚未形成系统的理论体系。另一方面，大气化学的研究内容十分广泛，它需要研究各种气体成分以及悬浮颗粒物的各种化学组分的形成、演化、迁移、输送和累积的规律与机制以及与此有关的现象和过程；大气成分的浓度大到氮的 78%，小到痕量成分的 10^{-12} 大气压，要研究它们需要使用完全

不同的分析测量技术。例如用常规化学分析技术可以研究大气主要成分，而对痕量成分的测量则必须利用现代物理化学分析技术（核技术、色谱-质谱技术、激光技术等）；更重要的是大气化学不仅要研究大气，还要研究地表生物圈和海洋，因为许多重要大气成分都有地表生物源，海洋对它们的转化和累积起着举足轻重的作用。所以大气化学是涉及到大气动力学、大气物理学、海洋学、生物学等许多学科的边缘学科。

由于上述种种原因，要写一本系统的、完整的、内容全面的大气化学专著几乎是不可能的。因此我决定对丰富的资料进行精选和分别对待，在对大气化学研究的所有主要方面给出一个大概的轮廓的同时突出重点，着重讨论现在科学研究的前沿问题和未来发展方向。

本书是根据作者在中国科技大学研究生院讲授大气化学课程的讲义和作者10多年来的研究成果写成的。在写这本书时我假定读者已有较好的数学、物理基础和必要的化学基础知识，有关学科的基础知识均未详细讨论。

§2 大气化学的研究内容和研究方法

2.1 大气化学的研究内容

大气化学的研究内容十分广泛，这里只列出最主要的、当前仍被广泛研究的领域。

2.1.1 大气的化学组成，地球大气的形成和演变

地球大气的主要成分是氮（78%），氧（约21%）和小量惰性气体（<1%），二氧化碳的含量仅占0.3%。这样一种化学组成在整个太阳系中是独一无二的。地球大气中的氧含量比与地球邻近的金星和火星的大气氧含量的内插值高约1000倍，而其二氧化碳含量又只是这一内插值的千分之一。这就是说，实际地球大气的化学组成与地球作为太阳的一个行星所应有的“行星地球大气”的化学组成差别非常之大。长期以来，人们一直在探

讨，地球大气的这种独特化学组成是怎样形成的？是什么机制维持着这种气体的特殊混合比例并保持长期相对平衡？尽管我们后面将会给出一些理论解释，但是在许多关键问题上仍有不解之谜，有关地球大气的形成和演化仍是大气化学的重要研究内容，也是地学的基础研究课题之一。

除了上述主要成分外，大气中还有各种含量甚微的气体 and 气溶胶粒子。而且，随着观测分析技术的进步还会发现一些前所未有的成分。另外，人类活动还会使大气中增加一些前所未有的化学成分，它们的加入将会改变大气原有组分的含量。上述这些成分的含量虽小，它们在地球气候的形成、大气化学过程以及大气环境质量中的作用却是巨大的。事实上，正是这些微量成分才是大气中变化最明显、化学反应最激烈的成分，是大气化学研究的主要对象。

2.1.2 大气微量成分的浓度及其分布

对于大气的微量成分（包括浓度极低的痕量成分）的研究是在 20 世纪 70 年代才真正得到发展的。很多微量成分的浓度还只是在个别地方的地面附近进行过测量。而这些成分在地球气候和大气环境中的重要地位却需要我们精确地知道它们的浓度和空间分布。这就需要对其进行地面和空中测量，这涉及到许多现代微量分析技术和空间技术的发展。

另一方面，我们永远不可能在足够密集的观测网上观测微量成分的浓度的空间分布，因为有些微量成分的空间分布不均匀性实在太大了。我们最终要依靠数学模式来描述它们的空间分布。为了建立这样一个数学模式，需要详尽地研究影响大气微量成分空间分布的诸因子，这包括：

（1）微量成分的地表源（包括生物圈和人类自身）的地理分布及其排放速率；

（2）微量成分（特别是长寿命化学稳定气体）的长距离输送过程；

(3) 微量成分在大气中的转化过程, 这包括均相和非均相化学过程及光化学过程;

(4) 微量成分的清除过程, 包括干、湿沉降过程。

2.1.3 大气微量成分的自然循环过程以及人类活动对这些过程的冲击

大气中的所有微量成分几乎都经历着一种微妙的由源排放进大气, 在大气中转化成其它形态, 又回到一个被称作“汇”的贮库中这样一种周而复始的循环过程。这些过程有些是封闭的循环, 源和汇平衡, 大气微量成分处在动态平衡中不断更新自己的成员而保持其大气浓度不变。有些过程是不封闭的循环, 大气微量成分或因其源较强而浓度逐渐增加或因其汇较强而浓度逐渐减少。现代人类活动已经对这些循环过程产生了明显的影响, 有些已打破了原有的自然平衡, 使封闭循环过程变成了不封闭循环过程。本书将着重介绍以下几种循环过程: ①水循环, ②碳循环, ③臭氧循环, ④奇氮循环, ⑤硫循环。

2.1.4 大气微量成分浓度的变化及其引起的地球气候变化和全球尺度环境变化

由于人类活动的冲击, 大气中某些微量成分的浓度已经和正在发生着明显的变化。由于这些成分对地-气系统辐射过程的巨大作用, 这些大气微量成分的浓度的变化将会直接引起地球气候变化。同时, 一些大气成分浓度的变化将引起其它大气成分浓度的变化从而直接影响大气环境质量并间接影响气候。

大气微量成分浓度的这种变化是地球上最明显的全球尺度的变化, 这种变化的时间尺度是几十到一百年的时间。因此, 大气微量成分浓度变化及其引起的地球气候和全球环境的变化成了20世纪80年代兴起的全球变化研究的重要支柱之一。认识这种变化, 正确地预测这种变化的发展趋势是关系到全人类生存条件的当代重大科研课题。

2.1.5 平流层化学

平流层化学可能是大气化学最早的研究课题。自1929年 Dobson 臭氧仪问世以来,平流层臭氧层的观测和平流层光化学理论研究一直是大气化学的重要研究内容。到了20世纪60年代末,由于担心氟氯烃化合物对平流层臭氧的破坏,使平流层臭氧的研究得到了科学界和社会各界的普遍关注,平流层化学得到了空前的发展。有关的主要研究内容包括:①平流层臭氧含量的全球观测;②平流层光化学理论;③人类活动产生的氟氯烃化合物和碳氢化合物的光化学反应理论及有关反应速率常数的测定;④太阳活动与平流层臭氧光化学平衡的关系;⑤臭氧全球输送动力模式;⑥新的活性自由基的探讨等等。

2.1.6 气溶胶化学

大气气溶胶是大气科学最早的研究对象之一,因为它是唯一能够被人们直接看到的大气微量成分。但是长期以来人们着重于研究气溶胶的物理方面,而对气溶胶化学的研究却极不充分。这是因为气溶胶在大气中含量很少,而其化学成分又极为复杂,而且其化学过程都涉及到非均相反应。这些使气溶胶化学研究成为极困难的任务。

气溶胶化学在云雾降水过程、大气环境以及辐射气候过程中的极端重要性一直激发着人们对气溶胶化学研究的浓厚兴趣。随着微量成分分析技术的发展和非均相化学理论的进步,气溶胶化学在过去二三十年里有了很大的发展,成了大气化学的一个重要分支。其主要研究内容有:①气溶胶的化学组成;②气溶胶的形成和转化机制;③非均相化学反应过程;④气溶胶的辐射特性及其在地球气候系统中的作用;⑤气溶胶在云雾降水过程中的作用及其对酸雨形成的影响等等。

2.1.7 降水化学

云雾降水化学是大气化学的另一个开展较早的分支。但是早期的研究仅限于对降水化学成分观测,对云雾降水过程中的化学问题研究得并不多。1956年欧洲降水化学监测网观测到酸雨现