



有关南极臭氧洞形成原因的几种假说

汪晨熙 谢 丹 蔡继业

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

南极臭氧洞是大气臭氧含量改变的一个典型例子,是大气臭氧层被破坏的重要标志。搞清南极臭氧洞形成的条件和原因,对搞清人类活动对大自然的影响,防止大气臭氧层被进一步破坏,保护地球上的生命,有着重大的意义。因此,自1985年第一次发现南极臭氧洞以来,越来越多的科学家把注意力集中到这个题目上来,从大气动力学、大气化学及天体物理学等各个不同的角度,从实地测量平流层特别是南极臭氧洞中各种气体含量、温度变化情况、到在实验室里对各种化学和光化学反应的研究和用计算机模拟各种大气动力学的模式,做了大量的工作,并提出了各种不同的假说。比较有代表性的是以下四种假说。

一、林·凯里斯 (Linwood B. Callis) 等人的“奇氮理论”

美国国家航空和航天局(NASA)的大气科学家林·凯里斯等人1986年9月在美国《地球物理研究》杂志上,推出他们的“奇氮理论”,或称“太阳活动说”^[1],认为平流层臭氧的消耗主要是由于奇氮对臭氧的催化作用造成的,并指出了南极臭氧洞以及全球臭氧总量减少同太阳活动周期之间的相关性。

奇氮是指 NO_x 等电子结构外层电子为奇数的氮的化合物。在极地区,由于地球磁场的影响,太阳粒子——电子和质子的密度比其它地区高。已有理论表明,由于快速电子的轰击和光解作用使 N_2 分解为奇氮物质。因此,太阳活动高峰年在大气热层将形成比平常多得多的奇氮分子。观测资料表明,在1979—1980年太阳活动高峰期及其后好几年,甚至1985年, NO_2 、 NO 在南极高层大气中有很高的含量。在漫长的极夜中,发展稳定的极地气旋将大量的奇氮分子从热层和平流层的上层带到平流层的中、下层,在气旋中 NO_2 与 NO_3 、 NO 与 O_3 反应生

成了 N_2O_5 和 NO_3 ,当太阳逐渐升起的时候,由于光解作用而产生大量的 NO 和 NO_2 ,对 O_3 起了催化破坏作用。这个过程发生在16—32公里高度之间,林·凯里斯认为,这正是大气臭氧含量最主要的层次。随着阳光的持续照射,南极臭氧洞逐渐加深,直到南半球转暖,短期行星波扰动发生,支解和限制了极地气旋的活动为止。

1979年是太阳活动第21周期高峰年,这是由太阳黑子数确定的,实际太阳在1980年才达到活动顶峰。而且无论是活动极值还是活动值半宽长度都较往常高峰期有60%的增大。加之动力学和光化学方面的原因,平流层奇氮含量在3—4年后达到极大值。这就是南极臭氧洞在八十年代初期有增无减的原因。

奇氮理论强调了臭氧洞对太阳活动的依赖性,突出指明氮在其中的作用,而排斥其它物质如含氮分子的作用,认为它们至多在整个机制中充当配角。

根据奇氮理论的预言,南极上空的 NO_x 高浓度区和臭氧消耗峰值在平流层顶部,靠近多余的奇氮物质产生处,这与观察到的事实不符。美国1986年南极考察队在麦克默多观察站(McMurdo station)的测量数据表明:“在臭氧洞内的 NO_2 浓度比在世界任何其它地方观察到的 NO_2 浓度都低”。怀俄明大学的戴·霍夫曼(David J. Hofmann)等人1986年8月25日—11月6日高空气球探测的数据说明臭氧洞在12—20公里高空,比奇氮理论预言的16—32公里高度要低得多^[2]。另外,根据奇氮理论,在1979—1980年的太阳活动高峰年过后,臭氧洞虽会存在一段时期,但应逐渐减小直至消失。而实际情况是八十年代以来,臭氧洞内臭氧含量越来越少,1985年达到最低值。近两年虽略有回升,但仍很严重,根本

没有消失的迹象。所有这些近期测量的数据都否认了奇氮理论的预言。因此大家一致认为目前奇氮理论可以被淘汰了^[3]。

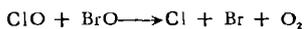
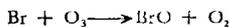
二、凯·吉特·童 (Ka-Kit-Tung) 的涌井流 (upwelling) 假说

麻省理工学院和克拉克松大学 (Clarkson University) 的流体力学教授凯·吉特·童等从大气动力学的角度,提出涌井流假说^[4]。

他指出从大气动力学观点来看,通常的规律是在平流层下部存在两种形式的绝热循环,即大气在赤道上升和在两极下降。在赤道地区含臭氧较少的对流层空气上升,因而使赤道地区平流层臭氧减少,在两极高层富臭氧大气下降,增加了平流层下部的臭氧浓度。但是由于南极的特殊条件,却形成了一个相反的过程。在南极地区,由于大范围的陆地上升和鲜明的陆海对比度导致那里较弱的稳态行星波微扰,而在南极形成相对稳定的极气旋。在南极冬天由于空气流动带入极气旋内的热量较少。可当太阳升起后这个情况迅速改变。由于吸收太阳辐射,极气旋内得到逐渐增加的热量。这个热量一面向气旋外扩散,一面使气旋内空气膨胀上升。周围温度越低,则辐射出的热还来不及使周围大气温度有明显提高,气旋内受热的空气就上升了。因此在极旋风内产生了一个与通常过程相反的逆循环过程——空气上升,而在极旋风的边缘仍保持原循环——空气下降。空气的上升减小了臭氧浓度,而且温度越低,臭氧浓度越小,因而形成南极臭氧洞。北极与南极不同。在北极没有稳定的极地气旋,代之以高低纬度间的空气流动。而且北极最低温度比南极最低温度高 20—30°C,所以在北极没有这种逆循环过程发生。

根据计算,臭氧和火山灰的气溶胶和平流层云所吸收的太阳辐射可以使空气温度每天增加 0.5K,足以产生春季的涌井流。支持他们论点的强有力证据是 1983 年南极臭氧含量剧减,这正是 El Chichon 火山爆发后形成的火山灰到达南极,从而吸收更多太阳辐射,造成更强的涌井流所致。

凯·吉特·童也估计了化学过程在其中所起的作用。他认为在南极平流层早春时下列过程可能起重要作用:



净过程: $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$

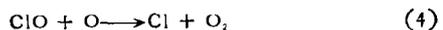
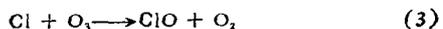
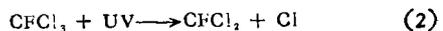
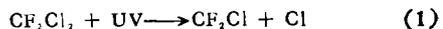
这种化学机制在太阳刚刚升起,涌井流尚且较弱时,

对消耗臭氧起主要作用。但当涌井流变得越来越强时,上升的空气不仅带走了臭氧,同时也带走了 ClO_x , 所以化学机制退居次要地位。

涌井流假说同样也受到事实的挑战。1986 年戴·霍夫曼小组(同前)的高空气球也测量了气溶胶计数,发现南极臭氧洞内气溶胶不是向上运动而是向下降,因而难以支持涌井流假说。有人争辩说,气溶胶不是一种好的示踪物质,因此美国纽约州立大学石溪分校的德·扎夫拉 (Robert L. de Zafra) 等人 1986 年在南极麦克默多观察站用毫米波光谱仪测量了另一种示踪物 N_2O 的浓度。 N_2O 产生于地球表面,其浓度随着高度的上升而下降。如果南极上空对流层的空气是上升的,这里平流层 N_2O 的浓度应高于正常情况。罗·扎夫拉小组的第一次报告说明臭氧洞内 N_2O 的含量低得令人吃惊。后来他们又重新检查了这个结果,说 N_2O 含量虽不象第一次报告那么低,但仍低于正常情况。其它南极考察组用红外测量得到的结论是 N_2O 在臭氧洞里的含量比正常情况略有减少。又有人争辩说,要观察动力学过程不能只从一个地点看气体的运动方向,而要搜集不同地点气体运动的信息,因此设计了 1987 年通过两种飞机 ER-2 和 DC-8 携带各种仪器飞越南极臭氧洞的上沿和下沿的考察方案^[5]。

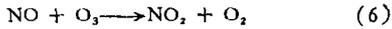
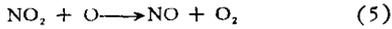
三、苏·所罗门 (Susan Solomon) 的多相反应假说

早在 1974 年,加利福尼亚大学化学系弗·罗兰 (F. S. Rowland) 和米·莫林纳 (Mario J. Molina) 就发表了臭氧可被含氯氟烃损耗的理论^[6]。他们指出,由于 CF_2Cl_2 (简写 F-12) 和 CFCl_3 (简写 F-11) 作为冷冻剂和气溶胶推进剂的广泛使用,而被大量地释放到大气中。据统计,从 1950 年起截止于 1974 年 11 月 1 日,全世界 F-11 的累积产量为 257.6 万吨, F-12 为 383 万吨。由于这类物质的化学惰性及在水中的低溶解性,所以它们在大气中有很长的寿命。只是当这类物质吸收了紫外光而被光解,它的寿命才结束,而转变成其它物质。在这个光解过程中,释放出氯原子,氯原子很容易与臭氧反应,而破坏臭氧层。其化学反应式如下:



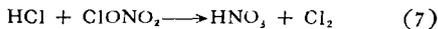
从反应(3)、(4)的全过程来看,反应前后氯原子的个数没变,氯原子只是在氧原子和臭氧分子作用生成氧分子的过程中起一个催化作用。也就是说,在被

扩散而离开平流层之前,或在和其他氢化物作用之前,一个氯原子可以把成千上万个氧原子和臭氧分子转变氧分子.这说明氯原子对臭氧的破坏是相当严重的.与此类似的还有一个非常重要的过程发生,即:



弗·罗兰和米·莫林纳指出,到1974年为止,在大气层中最重要的移走O和O₃的反应是NO_x的催化反应.但如果ClO_x(包括Cl, ClO, HCl等)在大气中的浓度增加10—20倍,则ClO_x的催化过程将占主导地位.他们根据这个理论,假设了氟里昂注入大气的不同速率和空气动力学的不同模式,估计未来平流层臭氧被消耗的情况,并预言,如果氟里昂的生产及释放以每年22%的速度增长,那么到1984年全球臭氧含量将减少5%.

苏·所罗门是美国国家海洋和大气管理局的化学家,1986年和1987年美国南极臭氧考察团的负责人.1986年9月她和其它14名科学家一起飞往南极麦克默多站进行考察.高空气球搜集的数据说明,臭氧浓度变化基本限制在10—20公里高空(变化最大处为15—20公里高度),时间是八至十月的两个月.而在这一阶段,所观察的温度结构说明在这一范围内没有明显的动力学过程发生.因此他们得出结论,这一过程基本是化学过程而不是大气动力学过程,而且这个化学过程的反应速率不是几年,而是一两个月,比人们原来所了解的臭氧损耗速率快得多.根据1974年以后更丰富的材料,特别是南极考察的第一手资料,她和弗·罗兰等人一起进一步发展了弗·罗兰等1974年提出的理论,指出^[6]:消耗臭氧分子和氧原子的氯原子的直接来源不是氟里昂的被光解,而是HCl和ClONO₂.因为Cl和ClO大都存在于40公里高空,而在较低处,Cl和ClO这些催化的自由基都有效地转变为不易与O₃作用的HCl和ClONO₂.HCl和ClONO₂发生作用生成HNO₃和Cl₂,Cl₂被光分解生成氯原子.化学反应式如下:



实验室研究说明,反应(7)在单相条件下进行得非常缓慢,而在多相条件下则大大加快.为达到Cl, ClO和HCl, ClONO₂之间的平衡只需几天时间.这种多相条件就是南极冬春季常见的平流层云.南极的冬季和初春比北极冷得多,因此在平流层10—20公里高空产生云雾的机会比北半球多得多.在南极冬

春季的1微米厚的气溶胶光程比南极其他季节的气溶胶光程大一个量级.这就解释了为什么臭氧洞出现在南极而不是其他地方,为什么是冬季和初春,而不是其他季节,以及为什么臭氧被消耗得那么快.

类似的过程还有

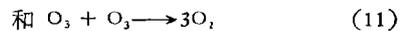


它也是在多相条件下反应速率比单相时快得多.而且(9)式的生成物HOCl可以产生HO自由基和Cl原子,两者都可以和O₃作用.因此反应(9)导致的臭氧消耗会比反应(7)对臭氧的消耗更大.

观察NO₂的浓度可以从另一个侧面检验这一假说是否正确.在25公里以下,HNO₃光解为NO₂和HO的速度是很慢的.所以大量的HNO₃的形成必然意味着NO₂总含量的减少.如果在南极10—20公里处有反应(7)这样的多相反应发生,那么该处的NO₂总含量和日变化量应小于没有(或较少)发生多相反应的北极.实际测量证实了这点:麦肯尼(R. L. Mckenzie)等人在南纬78度九月份观察到的NO₂垂直柱总含量为(1.5~2)×10¹⁵cm⁻²,日变化量小于0.5×10¹⁵cm⁻²^[7];而诺克松(Noxon)在北纬71度3月份观察到的NO₂垂直柱总含量为(3~3.5)×10¹⁵cm⁻²,日变化量为2×10¹⁵cm⁻²^[8].

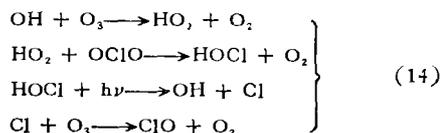
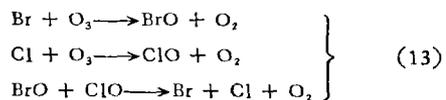
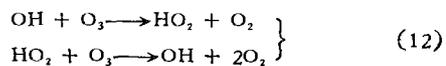
四、米·麦克尔诺依(Michael B. McElroy)关于氯溴协同相互作用假说

哈佛大学的米·麦克尔诺依等人认为^[9]:在大气平流层消耗臭氧的纯过程主要是两个:

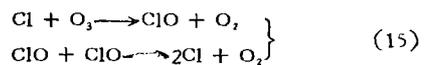


由于在南极地区26公里以下,O的浓度较低,而O₃浓度较高,所以臭氧洞形成(12—20公里)主要不是由于(10)的影响,而是(11)的影响.

方程(11)可能有以下过程形成:



和



在南极地区的极气旋中ClO_x存在的主要形式是

ClONO_2 , HOCl 或 OCIO 、 ClONO , 是一种比较稳定的氯化物, 对消耗臭氧不起多大作用。若 OCIO 成为 ClO 的直接来源, 那么过程(13)将是消耗臭氧的主要过程。另一种情况下, HOCl 分解为 HO 和 Cl , 则 Cl 通过过程(13)、(15)消耗 O_3 , OH 通过(12)、(14)消耗 O_3 , 总效果比 OCIO 占优势时对 O_3 的消耗为大。总之, O_3 被消耗的过程是它们联合作用的结果, 但 $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Cl} + \text{Br} + \text{O}$, 是限制速率的一步。

对 O_3 消耗的联合过程是非线性的。它与气溶胶的浓度、高度分布及存留时间有关。在火山灰多的年份里对 O_3 的消耗就大大增加。

1986 年南极考察的结果大大支持了化学家们的观点。纽约州立大学石溪分校德·扎夫拉小组和其他研究组发现臭氧洞里 ClO 含量极高。1986 年 9 月份其含量约为 0.5—2 ppb, 这比北美上空平流层下部 (15—20 公里) 的典型值 0.01 ppb 高出两个量级, 而大气中的含氯物质总浓度仅 3 ppb^[3]。第二个有力的证据是 1986 年南极麦克默多考察, 在臭氧洞里发现了 OCIO , 而且其含量超过人们预料的 20—50 倍^[3, 10]。

OCIO 是 ClO 和 BrO 反应后的生成物, 所以 OCIO 的存在间接地说明 BrO 的存在。 BrO 也可催化地消耗 O_3 , 但在大气中从未直接探测到 BrO 。另外, OCIO 一般在单相条件下很难生成, 所以 OCIO 的存在也间接证明了多相化学在南极臭氧洞形成中的作用。

1987 年的进一步考察和观测, 特别是世界各国科学家在南美洲最南端阿雷纳斯角的联合考察, 说明事实要比人们想象得更复杂。虽然, 迄今为止, 观测数据还没全部分析完毕, 但基本数据已有力地说明: 臭氧洞的形成不能仅仅用化学机制来解释, 气象过程也在中起着重要作用^[3, 11]。

第一, 他们发现 ClO 的浓度与阳光和 O_3 的浓度有密切关系。 ClO 的浓度不是总那么高。在晚冬阳光很少的时候 ClO 浓度很低; 阳光越多, ClO 浓度越大, O_3 越少。

第二, 在臭氧洞里, ClO 的浓度分布是不均匀的。在 18 公里高处 ClO 含量为 1 ppb, 足以催化消耗 O_3 , 但随高度的降低, ClO 浓度急剧下降, 在 14、15、16 公里高空 ClO 的浓度都不足以解释那里臭氧被消耗的程度。

第三, ClO 浓度高的区域比极地气旋的范围小得多。好象在极地气旋内还有一个小的“化学气旋”(或称“化学干扰区”, “化学反应区”)。臭氧的明显变化不但发生在“化学气旋”内, 也发生在“化学气旋”外。如科学家们在南纬 64° 的帕默观测站 (Palmer Station) (在化学气旋外) 观测到与在南纬 78° 的哈利湾站 (Halley Bay) (在化学气旋内) 相似的臭氧变化。化学和空气动力学对臭氧洞的形成所起的作用各占多大比份, 仍是一个谜。

第四, 在 1987 年 9 月初的 48 小时内臭氧在一个很大的范围内 (300 平方英尺) 减少了 10%。有人认为这是一个强有力的证据, 说明单独靠气象过程, 就能有效地把臭氧洞区域压到南极大陆的上空。

参 考 文 献

- [1] L. B. Callis and Murali Natarajan, *JGR* 91 (D10), 10771—10796(1986).
- [2] D. J. Hofmann, J. W. Harder, S. R. Rolf and J. M. Rosen, *Nature*, **326**, 59—62(1987).
- [3] P. S. Zurer, *C&EN*, Aug. 17, 7—13(1987).
- [4] Ka-Kit Tung, Malcolm K. W. Ko et al., *Nature*, **322**(28), 811—814 (1986).
- [5] F. S. Rowland and M. J. Molina, *Rev. Geophys. Spa. Phys.*, **13**(1), 1—35(1975).
- [6] Susan Solomon et al., *Nature*, **321**, 755—758 (1986).
- [7] R. L. McKenzie and P. V. Johnston, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 73—75(1984).
- [8] J. F. Noxon et al., *J. Geophys. Res.*, **88**, 5240 (1983).
- [9] M. B. McElroy et al., *Nature*, **321**(19), 759—762(1986).
- [10] J. Silberner, *SN*, **131**(11), 164(1987).
- [11] P. S. Zurer, *C&EN*, Nov. 2, 22—26(1987).

(收稿日期: 1988 年 4 月 25 日)