



## 成層圏イオン\* —最近の研究の進展—

川本洋人\*\*・小川俊雄\*\*

### 1. 序

中層大気国際協同観測計画 (MAP) の一断面として、成層圏イオン移動度研究の重要性を述べた前著 (川本・小川, 1983) から一年余の間に、成層圏イオンの観測結果が一層充実し、理論モデルを含むイオンの研究は一段と進歩した。約10年前には、成層圏に存在する正負の大気イオンの化学組成について予測はされていたが (Mohnen, 1971; Ferguson, 1974), 明らかではなかった。それが、1970年代後半に始まった成層圏イオンの質量分析計を用いた直接観測 (西ドイツの Max Planck 研究所およびベルギーの宇宙空間エーロノミー研究所の両グループがそれぞれ独自に成功させた) によって、主要な正負イオンの質量数とそれらの高度分布が、次第に明らかになってきた (Arijs, 1983)。これらの観測されたイオンの化学組成の同定 (identification) は、関連する室内実験の進展 (米国の国立海洋宇宙局, コロラド大学, 英国のバミンガム大学, および西独の Max Planck 研究所などで行われている) に伴って確定しつつある (Keesee・Castleman, 1983)。得られた成果として重要なことは、主要な正・負イオンが成層圏大気中の種々の微量成分 (例えば  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  など) の高度分布を、反映していることである (Arijs 他, 1982 a, 1982 b; Arnold

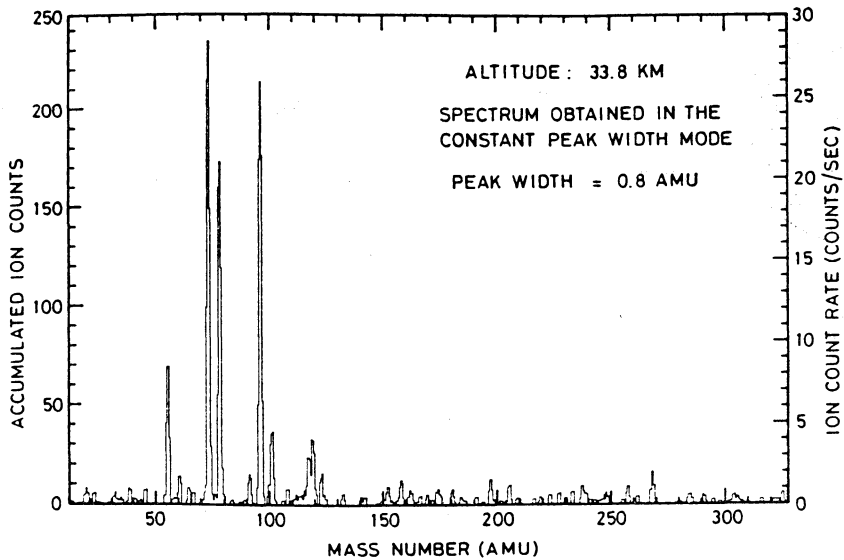
他, 1982)。特に負イオンについては、質量数の大きいクラスターイオンの化学組成が成層圏エアロゾルの化学組成とほぼ一致することから、イオンからエアロゾルへの成長が強く示唆されていること (Arnold, 1980, 1982) などである。

最近、成層圏イオンの定量的理論モデルが提出されるようになった (Brasseur・Chatel, 1983; Kawamoto・Ogawa, 1984)。これらのイオン化学過程のモデル化の研究によって、初期電離により生成されたイオンが、種々の中性大気成分との荷電交換反応を経て、クラスターイオンに成長する化学過程が、明らかにされつつある。大気中でイオンからエアロゾルに成長していく過程についても、理論的および実験的研究が行われている (Hamill 他, 1982; Suzuki・Ikebe, 1983; Suzuki 他, 1983)。クラスターイオンそのものについても、正・負イオン化学反応について熱力学的パラメータを定める測定 (Wlodek 他, 1980; Lau 他, 1982) や、希ガス中のイオン移動度の測定 (Takebe, 1983) などの室内実験によって、研究が行われている。

火山噴火の噴煙が成層圏大気に及ぼす影響は、二酸化炭素の増加、太陽放射の変動、海洋面温度などとならぶ気候変動の主要な要因である (広野・柴田, 1983)。最近では、1982年4月のエルチチョン火山噴火の影響が広汎に調査され、それに関する速報集も出版された (American Geophysical Union, 1983)。大気球によるイオン質量分析観測においても、エルチチョン火山噴火の影響

\* Stratospheric ions —Recent progress of researches—.

\*\* Hiroto Kawamoto and Toshio Ogawa, 京都大学理学部.



第1図 高度 33.8 km で観測された正イオンの質量スペクトル (Arijs 他, 1983 c による)。

が観測され、特にイオン成分性の微量気体 (主に  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_3$ ) についての解析が進行している (Arnold・Bührke, 1983; Qiu・Arnold, 1984)。

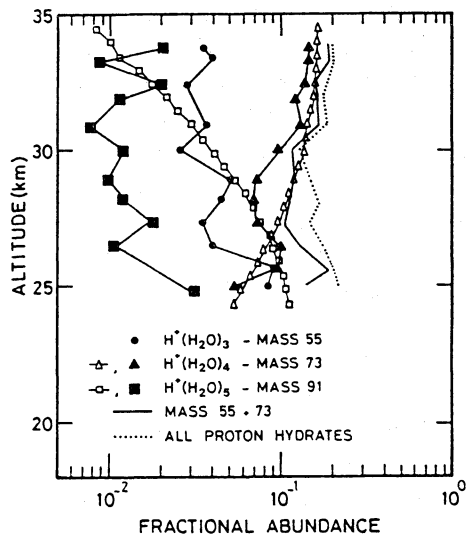
以下に成層圏イオンの観測結果とモデル化について、正・負イオン別に述べた後、関連する現象などについて触れる。紙数の関係で省略した点については、Arijs (1983), Thomas (1983) などを参照されたい。

## 2. 成層圏正イオン

### 2.1. 質量分析の成果

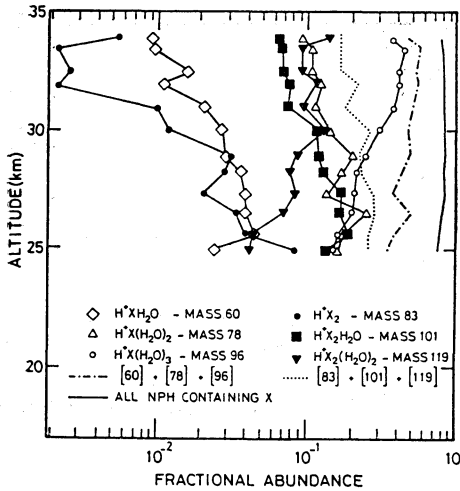
成層圏正イオンの質量分析結果は、Arnold 他 (1977) によって初めて報告され、その後主として高度約 35 km 以上の領域での観測が行われてきた (Arijs 他, 1982 a; Arnold・Henschen, 1982 など)。最近、高度領域 20~33 km での正イオン質量分析も行われた (Arijs 他, 1983 c)、高度 33.8 km で得られた正イオンの質量スペクトルの例を、第1図に示す。原子質量数 (AMU) で 55, 73, 78, 91, 96, 101, および 119 などの場所にイオンカウント数のピークが見られる。これらの主要なピークは、次の2つの型に属するクラスターイオンの存在によることがわかってきた (Arijs, 1983)。

(1)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$ . プロトンハイドレイト (PH) と命名されており、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の  $\text{H}^+$  核へのクラスター化は、 $i=3, 4, 5$  (それぞれ 55, 73, 91 AMU) 位までが観測



第2図 観測された PH イオン ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$  型の正イオン) の組成比の高度変化と、計算結果 (白抜き三角と四角) の比較 (Arijs 他, 1983 c による)。

されていた。これらの PH イオンの高度 25 km から 34 km までの分布を、第2図に示す。この高度領域では、質量数 55 および 73 の PH のイオンが主であり、合計で 10~20% 程度の組成比で存在している。第2図には理論計算による PH イオンの組成比高度変化も示されているが、



第3図 観測された NPH イオン ( $H^+X_j(H_2O)_k$  型の正イオン, Xとして  $CH_3CN$  が有力視されている) の組成比の高度変化 (Arijs 他, 1983c による).

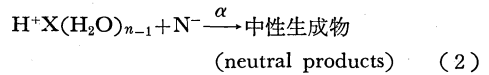
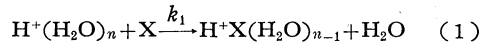
それらについては次節で触れる。

(2)  $H^+X_j(H_2O)_k$ . ノンプロトンハイドレイト (NPH) と命名されており, X は 41 AMU の未確定の化合物である。クラスター化は, X については  $j=1, 2, 3$ ,  $H_2O$  については  $k=0, 1, 2, 3$  のクラスターイオンが観測されている。これらの NPH イオンの高度 25 km から 34 km までの分布を, 第3図に示す。この高度領域で主となる NPH イオンは  $H^+X(H_2O)_3$  (96 AMU),  $H^+X(H_2O)_2$  (78 AMU),  $H^+X_2(H_2O)_2$  (119 AMU) などであり, NPH イオン全部を合計すると 80~90% の組成比である。

NPH イオン中の化合物 X については, 初期にはホルムアルデヒド ( $CH_2O$ ) と PH イオンとの反応 (Arnold 他, 1977) とする説, NaOH または MgOH (Ferguson, 1978) とする説があったが, いずれも質量分析計の精度の向上や関連する化学実験により否定された (たとえば Fehsenfeld 他, 1978)。現在では, アセトニトリル ( $CH_3CN$ ) とする説が有力であるが, 成層圏大気中での  $CH_3CN$  の検出は, 未だなされていない。しかし, この未確定の化合物 X が  $CH_3CN$  であることが, 次のような 2 つの高度分布を比較することによって論じられた (Brasseur 他, 1983)。

(1) 正イオン組成の高度分布から, X の高度分布を次のようにして求める。NPH イオンの生成・消滅の化学

反応は,



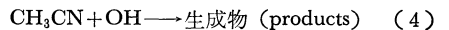
と表すことができる。ここで,  $k_1, N^-, \alpha$  はそれぞれ PH イオン中の水分子が X に置換される反応定数, 負イオンの数密度および再結合係数である。この 2 式による生成と消滅が平衡しているとする, 連続の式から,

$$[X] = \frac{\alpha [NPH] [N^-]}{k_1 [PH]} \quad (3)$$

を得る。[ ] はそれぞれの数密度を表す。このようにして, 中性微量成分の数密度を推定する方法は, Arnold 他 (1977) により提唱された。正イオン観測値からは水 ( $H_2O$ ) の存在量も推定されている (Arnold 他, 1980)。この方法は, 最近では, 負イオン化学にも適用され, Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry (PACIMS) と呼ばれている。以上のようにして, X の高度分布が正イオン観測値から求められている (Arijs 他, 1983a ; 1983b)。

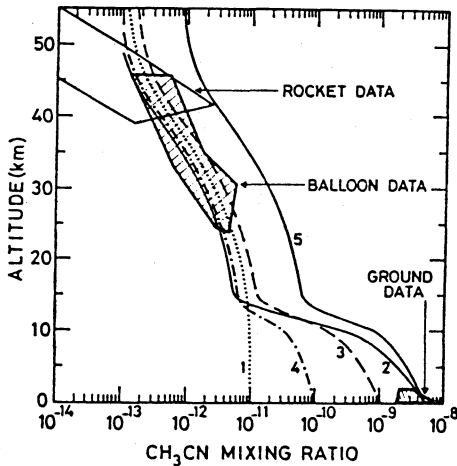
(2) 最近, Becker・Ionescu (1982) がガスクロマトグラフィー法を用いて地表大気中で  $CH_3CN$  を検出したことより, X は地表起源の  $CN_3CN$  であるとし, さらに,  $CH_3CN$  の地表での量から, 理論計算により  $CH_3CN$  の高度分布を求めた (Brasseur 他, 1983)。

(1) の方法により推定された X の高度分布と, (2) の方法により計算された  $CH_3CN$  の高度分布の比較を, 第4図に示す。多くの正イオン観測例から得られた X の混合比の範囲を Rocket Data, Balloon Data として示しており, 地表で測定された  $CH_3CN$  の混合比を Ground Data として示している。5本の曲線は, 地表で生成された  $CH_3CN$  が大気中で拡散され, 成層圏で OH 基と反応して



のように消滅すると仮定して, 理論計算した結果であり, それぞれ  $CH_3CN$  の地表での値や寿命 (life time) などの条件を変えたものである。理論計算による高度分布のいずれも, 上部成層圏では観測値から得られた分布と似ており, このようにして未確定の微量成分 X の研究が進められている。

最近, Murad 他 (1984) は, 成層圏内で NPH イオン中の  $CH_3CN$  と  $CH_3OH$  が生成される可能性を論じた。すなわち,  $CH_3CN$  が地表起源か成層圏起源かの

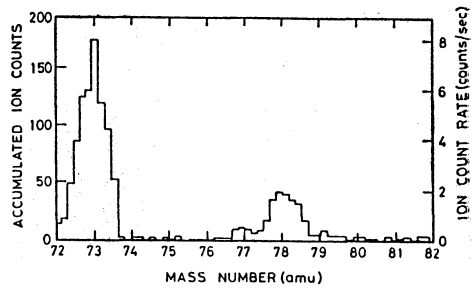


第4図 イオン観測から推定されたNPH中の未知の化合物X (=CH<sub>3</sub>CN?)の高度分布と、地表起源であるとして理論計算されたアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)の高度分布との比較 (Brasseur 他, 1983 による)。

問題が提起されていて、成層圏大気中におけるCH<sub>3</sub>CNの直接観測および関連する化学反応の室内実験が望まれる。

主要な2種類の正イオンの他に、微量ではあるが、核がH<sup>+</sup>でH<sub>2</sub>O分子がクラスター化したイオンに、さらにメタノール(CH<sub>3</sub>OH)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、質量数44の未確定の化合物(アセトアルデヒド; CH<sub>3</sub>COHが有力視されている)などが結合しているイオンが、それぞれ観測されている (Arijs, 1983)。

また、興味ある現象として、正イオンの組成が日の出に伴って変化することが、Arijs 他(1982a)により報告されている。それらの大部分は、質量分析計を搭載した気球ゴンドラが太陽放射によって正に帯電するためにイオンカウント数が減少するものと思われるが、第5図(日の出の三時間後の正イオンスペクトルの一部)に示したような、質量数77のイオンが出現したことについては、Na<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>である可能性がある。第5図中の73および78 AMUのピークは、それぞれ主要正イオンのH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>、H<sup>+</sup>X(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>である。Na<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>は、Naを含むエアロゾルから光脱離したNa原子が、正イオン化学中に取り込まれて生成されたとして説明することが可能である。この解釈には次のような研究の背景が考えられる。すなわち、Liu・Reid (1979)の理論計算によると、流星塵起源の金属原子、特にナトリウム原子は、



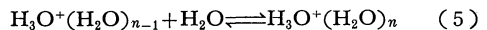
第5図 日の出の三時間後に、成層圏で観測された正イオンの質量スペクトルの一部。原子質量数が77の部分に小さなピーク(Na<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>である可能性がある)が出現している (Arijs 他, 1982a による)。

約90 kmの流星高度より下層の大気中に、大部分はNaOHとして分布するが、その消失機構が未だ明らかでなく、成層圏高度でエアロゾルに吸着されるという説明(たとえばTurco 他, 1981; Arnold・Henschen, 1982)が有望視されている。

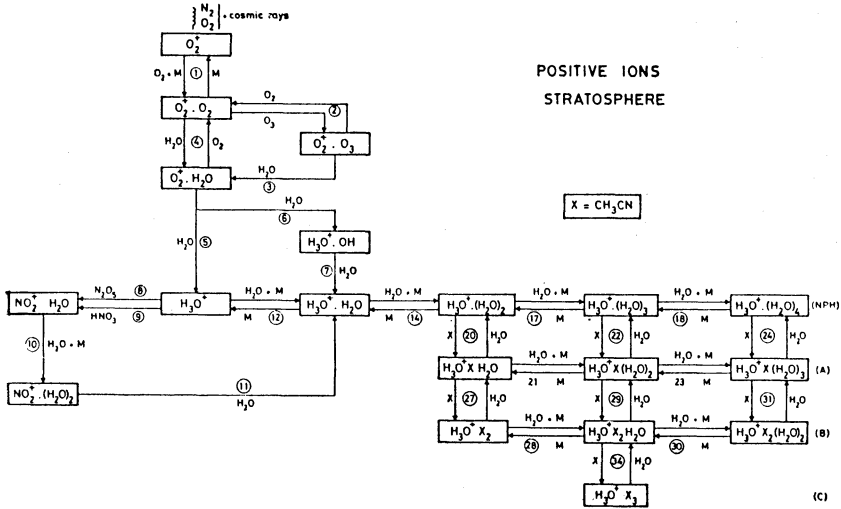
詳細については、Turco 他(1982)の成層圏エアロゾルに関するレビュー論文を参照されたい。

## 2.2. 正イオンモデル

Arijs 他(1983c)は、プロトンハイドレイト(PH; H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>i</sub>型の正イオン)の高度分布を次のような理論計算によって求め、観測結果と比較した(第2図参照)。計算には夏期の標準大気モデルを用い、水蒸気の混合比は一定(4.5 ppm)とした。全てのPHイオンの組成比の和はどの高度でも0.18として、Lau 他(1982)によって測定された。



の反応の平衡定数  $K_{n-1,n}$  (標準状態における2つの状態のギブス自由エネルギーの差  $\Delta G^\circ_{n-1,n}$  を測定から求め、 $-\text{RT} \ln K_{n-1,n} = \Delta G^\circ_{n-1,n}$  の関係を用いて定める)を用いた。計算されたH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(73 AMU)の組成比の理論値と観測値はほぼ一致している。H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(91 AMU)については、高度30 km以上ではある程度似ているが、30 km以下では計算結果の方が数倍大きくなる。さらに、H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(55 AMU)については、理論値が高度27 kmで10<sup>-3</sup>、高度35 kmで10<sup>-3</sup>になるのに対して、観測値は高度約26 kmで10<sup>-1</sup>、約34 kmで3×10<sup>-2</sup>となっており、量、高度変化の傾向ともに大きな差異がある。これは、91, 73 AMUのイオンが質量分析計内で分解して水分子1個を放出してそれぞれ73,



第6図 成層圏正イオンの高度分布を理論計算するための、初期電離から終端イオンまでの化学反応系統図。図中の経路には反応に関与する中性気体成分が付記されている (Brasseur・Chatel, 1983 による)。

55 AMU のイオンとなる効果 (cluster break-up) が、高度が低くなるにつれて大きくなることで説明されている。

Brasseur・Chatel (1983) は、NPH イオン中の X が CH<sub>3</sub>CN であるとして、正イオン化学過程全体のモデルを作成し、高度領域10~50 km について組成比を計算した。作成された電離から終端イオンに至る正イオン化学過程を、第6図に示す。宇宙線による初期電離の際に生成される N<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup> は、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O と反応して PH イオンとなる。PH イオンは、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および HNO<sub>3</sub> と反応して NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 核のクラスターイオンに、また X (=CH<sub>3</sub>CN) と反応して NPH イオンになる。このモデル計算に用いた反応定数は、Albritton (1978), Smith 他 (1981) および Böhringer・Arnold (1981) などから採用しているが、正イオン化学過程中のすべての反応定数が測定されているわけではないため、いくつかの反応定数を仮定している。CH<sub>3</sub>CN については Henschen・Arnold (1981) に基づいた高度プロファイルをもつとして、高度約 35 km での観測結果に合うように CH<sub>3</sub>CN の量が定められた。計算は、正イオン化学過程 (第6図) 中の番号 ②①, ②②, ②④, ②⑦, ②⑨, ③① および ③④ における逆反応 (X が H<sub>2</sub>O に置換される反応) が起こるとした場合と起こらないとした場合の2つについて、それぞれ CH<sub>3</sub>CN の値を変えることによって、高度35 km

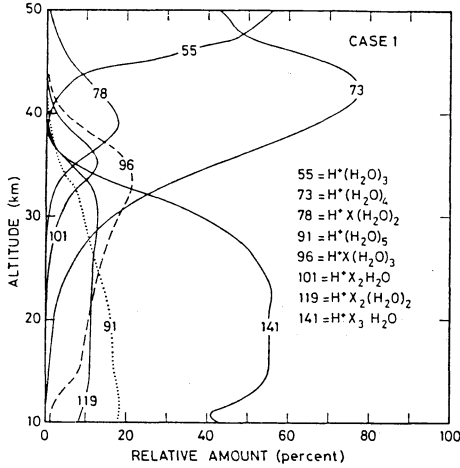
において観測結果と合わすような計算を行った。

逆反応が起こらないとして計算された正イオン組成比の高度分布を、第7図に示す。高度約32 km を境界として上部と下部の2つの領域に分けると、上部では H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (55 AMU) と H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (73 AMU) の2種類の PH イオンが卓越し、下部では NPH イオン、特に H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> (141 AMU) が卓越している。このモデル計算時には、正イオンの質量分析計による観測例が高度約35 km 付近に限られていたため、約35 km 以外の高度での観測との比較は行われていない。

### 3. 成層圏負イオン

#### 3.1. 質量分析の成果

成層圏負イオンの最初の質量分析結果は、計測器中で用いる高圧電源から発生する高雑音を技術的に解決しなければならなかったため (Arijs, 1983), 正イオンの場合より遅れて Arnold・Henschen (1978) により報告された。観測高度は、約30 km 以上の領域が主であったが、より低い領域での観測も気球の上昇または下降時を利用して行われ (Viggiano・Arnold, 1981 ; Arijs 他, 1982 b), 最近になって、高度領域15~34 km での負イオン質量分析結果が報告された (Viggiano 他, 1983)。3つの異なる高度において観測された負イオンの質量スペクトルを第8図に示す。上から高度 34.0 km, 30.0 km, および



第7図 第6図に示した正イオン化学過程を用いて、高度領域 10~50 km について計算された正イオン組成比の高度変化。逆反応(NPH イオン中のX(=CH<sub>3</sub>CN)がH<sub>2</sub>Oに置換される反応)が起こらないとした化学反応系統図を用い、高度約 35 km における観測値と一致させた (Brasseur・Chatel, 1983 による)。

15.2 km におけるスペクトルである。高度15.2 km で観測された主なピークは、原子質量数が小さい方から順に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>) (125 AMU), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (188 AMU), および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (251 AMU) で、高度 30.0 km では NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> である。一方、高度 34.0 km において観測された主なピークは NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>) (125 AMU), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>) (160 AMU), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (195 AMU), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (223 AMU), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (293 AMU), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (391 AMU) となっており、高度約 33 km 付近で主要な負イオンの組成が、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>核と HNO<sub>3</sub> から HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>核と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に急激に転じていることを示唆している。

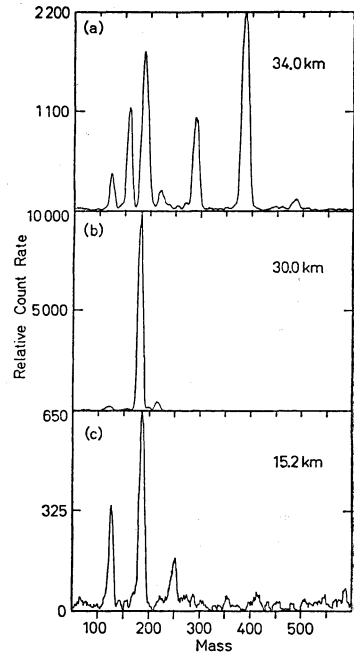
このように、成層圏負イオンの主要なイオン種は、次の2種類に属するクラスターイオンである (Arijs, 1983)。

(1) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>核に、HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O などが結合したクラスターイオン。

(2) HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>核に、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O などが結合したクラスターイオン。

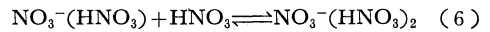
この2つの主要なイオン種の他に、微量ではあるが OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> などの核や HCN, HCl, HOCl などの分子を含んだ負イオンが観測されている。

観測された成層圏負イオンの組成から、成層圏にお



第8図 高度 34.0 km (a), 30.0 km (b), 及び 15.2 km (c) において気球下降中に観測された成層圏負イオンの質量スペクトル (Viggiano 他, 1983 による)。

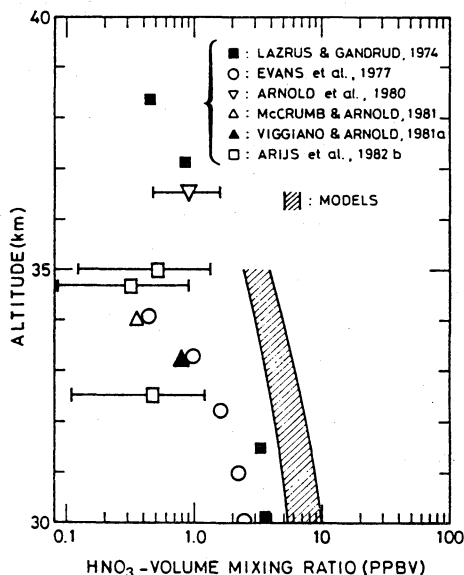
る硝酸 (HNO<sub>3</sub>) や硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の高度分布を、前述の PACIMS 法により推定することができる。HNO<sub>3</sub> を推定する場合には、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>) と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の存在量の比を用いる。次の化学反応式



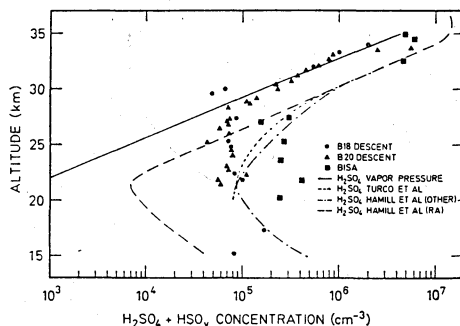
の平衡定数 K が、Davidson 他 (1977) や Wlodek 他 (1980) が行った室内実験により求められているので、平衡状態を想定して、次式を用いて、HNO<sub>3</sub> の存在量 (数密度) を推定することができる (Arijs 他, 1982b)。

$$[\text{HNO}_3] = \frac{[\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2]}{[\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)]} K^{-1} \quad (7)$$

ただし、[ ] はそれぞれの分子、イオンの数密度である。この方法によって求めたいくつかの HNO<sub>3</sub> の高度変化を、他の観測方法で得た値 (Lazrus・Gandrud, 1974; Evans 他, 1977) および理論モデルによる値 (Hudson・Reed, 1979) と比較したものを、第9図に示す (Arijs, 1983)。30 km 以上では、イオン観測から求



第9図 負イオン観測値から推定された HNO<sub>3</sub> の高度分布と、他の観測方法による高度分布 (Lazrus・Gandrud, 1974; Evans 他, 1977) 及び理論計算による高度分布 (Hudson・Reed, 1979) との比較 (Arijs, 1983 による)。



第10図 気球下降中の負イオン観測から推定された H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HSO<sub>y</sub> 値と、理論計算による H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 値との比較 (Viggiano・Arnold, 1983 による)。

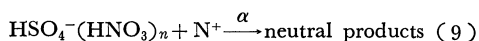
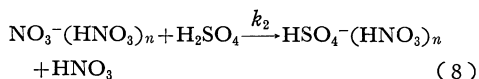
(1), (2), (3) 参照) と同様に、連続の式から

$$[H_2SO_4] = \frac{\alpha [HSO_4^-][N^+]}{k_2 [NO_3^-]} \quad (10)$$

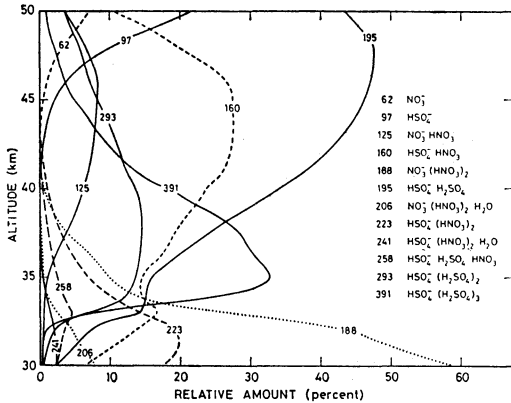
とすることができる。ここで、[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] は、それぞれ HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 核をもつ全ての負イオン、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 核をもつすべての負イオンの数密度である。最近、(8) 式において、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 核を HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 核に置換する作用を行う分子として、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と共に HSO<sub>3</sub>, HSO<sub>5</sub> など (HSO<sub>y</sub> と総称する) をも考えるようになり (Viggiano・Arnold, 1983; Arijs 他, 1983 a), (10) 式の左辺を [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] でなく、[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]+[HSO<sub>y</sub>] とするようになった。イオン観測から PACIMS 法を用いて求めたいくつかの H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HSO<sub>y</sub> の数密度と、理論計算から求めた H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の数密度を比較したものが第 10 図である。記号の説明中、B 18 と B 20 は Max Planck 研究所のグループが行った気球観測から求めたもので、BISA はベルギー宇宙空間エーロノミー研究所のグループが行った気球観測から求めたものである。理論曲線については、平均的な秋の大気温度を仮定して、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が 75%、H<sub>2</sub>O が 25% の液滴上の蒸気圧を計算したもの (Ayers 他, 1980) が実線で示され、他は種々の理論計算値 (Turco 他, 1981; Hamill 他, 1982) である。高度約 28 km 以上では、観測値はいずれも H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 蒸気圧曲線に近づいていることから、この高度領域で PACIMS 法で求められる気体の量は、ほとんど H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> であると思われる。それ以下の領域については、理論値が H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蒸気を示しているのに対し、観測値は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と他の微量気体 (HSO<sub>3</sub>, HSO<sub>5</sub> など) を含むことを考えておく必要がある。理論値のうち、Hamill 他 (1982) の RA (Radical agglome-

めた値と、他の観測方法で求めた値の間には、合理的な一致がみられる。ただし、この方法によって、30 km より低い領域で HNO<sub>3</sub> を求めた場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>l</sub> 型のイオンについても正イオン PH のイオンのところで述べた cluster break-up の効果が低高度で増加するため、急速に不正確になるとされている (Viggiano 他, 1983; Arijs, 1983; Arnold・Qiu, 1984)。

成層圏に存在する H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蒸気の高高度変化も、PACIMS 法を用いて初めて推定されるようになった。そして、成層圏エーロゾルの組成中の主成分の一つが HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 基であることから、成層圏エーロゾル研究の面からも注目されている (Turco 他, 1982; 岩坂, 1983)。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蒸気の量を推定するため、次のような化学反応による HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 核イオンの生成・消滅を考える。



これらの 2 式による HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 核イオンの生成・消滅が平衡しているとする。NPH イオンの場合の X の算出 (式



第11図 上部成層圏(高度30~50 km)において、理論計算をした負イオン組成比の高度変化。高度約35 kmにおいて観測値と合うように計算した(Brasseur・Chatel, 1983による)。

ration) 曲線を除けば、他の理論値と観測値とは、絶対量、高度変化ともほぼ一致している。

以上のように、負イオン質量分析の観測結果から  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  などの微量気体の数密度の推定が行われているが、特に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  については、正イオンの  $\text{NPH}$  イオン中の  $\text{X}(=\text{CH}_3\text{CN}?)$  と同様、成層圏において他の手段によっては、未だ検出されていない。このようなイオン成分性の気体は、地球大気放射収支に影響を及ぼす成層圏エアロゾルと密接な関連があるため、気候変動の見地からも重要である。

### 3.2. 負イオンモデル

Brasseur・Chatel (1983) は、上部成層圏の負イオンモデルを作成して、30~50 km の高度領域のイオン組成比を計算した。モデル中の未測定 of イオン化学反応定数については、高度約35 km において計算結果が観測された負イオン組成に“合うように調節”して仮定した。計算結果を第11図に示す。高度約33 km を境として、それより下部では  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$  (188 AMU) や  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$  (223 AMU) が卓越し、上部では  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$  (391 AMU)、 $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$  (195 AMU)、 $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$  (160 AMU) および  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$  (293 AMU) が卓越している。負イオン化学過程 of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  については Turco 他 (1979) の理論計算値を用いており、 $\text{NO}_3^-$  核イオンから  $\text{HSO}_4^-$  核イオンへの遷移が計算により再現されている。高度約35 km での観測結果と合うようにしたモデルなので、前述の正イオンモ

デルと同様、その他の高度における観測との比較は行われていない。

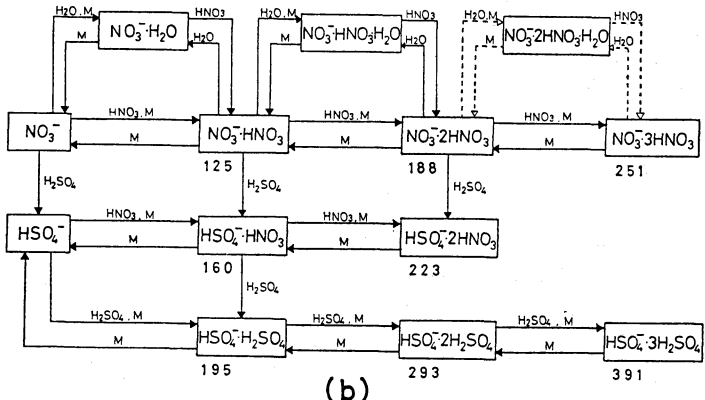
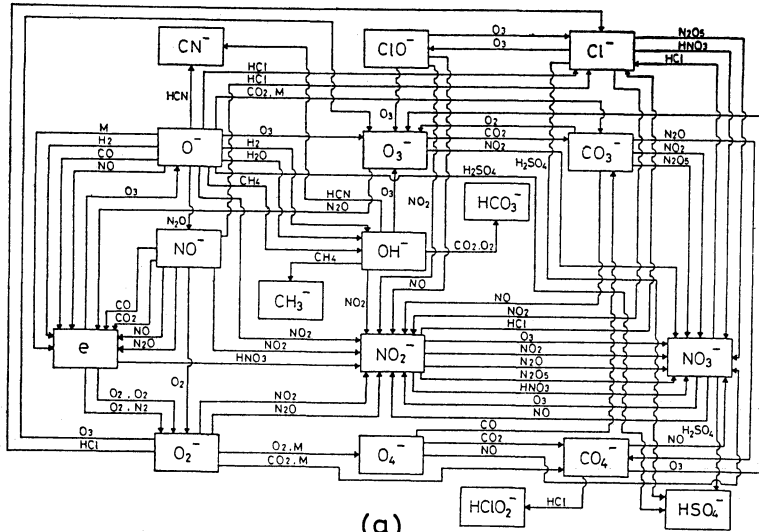
Kawamot・Ogawa (1984) は、下部成層圏の負イオンモデルを作成し、高度領域15~30 km の組成比を計算した。計算に用いた負イオン化学過程のうち、電子から  $\text{NO}_3^-$  核および  $\text{HSO}_4^-$  核までの部分を第12図(a)に、 $\text{NO}_3^-$  核および  $\text{HSO}_4^-$  核のクラスター化の部分を第12図(b)に、それぞれ示す。第12図(a)、(b)中のイオン化学反応を表す経路には、反応に関与する中性気体成分を付記した。第12図(a)中のイオン化学反応の反応定数は、主として Albritton (1978) と Viggiano 他 (1982) から採用し、すべて実測値である。第12図(b)中の未測定 of 反応定数には、Brasseur・Chatel (1983) の仮定値を採用した。また、第12図(b)中の破線で示した化学反応は、計算に含まれていない。

第12図(b)中の8種のイオンの化学記号の下に記した数字は、それらの原子質量数(AMU)である。これらの種類のイオンは、下部成層圏で質量分析計により観測される主要な負イオンであるので、これらについて計算した組成比と観測値による組成比を比較した(第13図)。第13図の右上に、8種類のイオンを表す記号を原子質量数と共に記してあり、図中に破線で示した値が計算値、実線で示した値が観測値である。この領域の主な負イオンは、以下の三つの型にまとめられる。

(1)  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_l$  ( $l=1, 2, 3$ )。この型のイオンでは  $l=2$  (188 AMU) が最も多い。このイオンは、高度約26 km 以下では全負イオンの大部分を占め、観測結果とほぼ一致する。 $l=3$  (251 AMU) のイオンの組成比は、観測結果に比べて約一桁小さいが、高度分布の形は似ている。これらに反し、 $l=1$  (125 AMU) のイオンは、計算値が特に下層で観測値より大幅に小さくなった。これは、前述の“cluster break-up”の効果が下層ほど大きく現れるためと思われる。この効果は、先に述べたようにイオン質量分析計内で起こるとされているが、なお詳しく研究する必要がある。

(2)  $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_m$  ( $m=1, 2$ )。この型のイオンでは、(1)の  $l=2$  型イオンの  $\text{NO}_3^-$  核が  $\text{HSO}_4^-$  核に置換された形の  $m=2$  (223 AMU) のイオンが最も多い。 $m=1$  (160 AMU) のイオンも、 $m=2$  型と同様に、高度約20 km から高さと共にゆるやかに増加し、高度変化の形はいずれの場合も観測結果と似ているが、量的には違っている。これは、 $\text{NO}_3^-$  核から  $\text{HSO}_4^-$  核への置換反応が、成層圏に存在するイオン成分性気体に依存するこ





第12図 下部成層圏（高度15~30km）において、負イオン高度分布を理論計算するために作成したイオン化学反応系統図。(a)電子から $\text{NO}_3^-$ 核及び $\text{HSO}_4^-$ 核までの過程。(b) $\text{NO}_3^-$ 核及び $\text{HSO}_4^-$ 核のクラスター化の過程、ただし破線で示した反応は計算していない。(a),(b)共に各経路には、関与する中性気体成分が付記されている。(b)中の8種の負イオンの化学記号の下に記された数字は、そのイオンの原子質量数を示す(Kawamoto・Ogawa, 1984による)。

と(式(8)参照)から、計算に用いた $\text{H}_2\text{SO}_4$ のモデルの高度分布(Turco他, 1981)と観測時のイオン成分性気体の高度分布( $\text{B}_{20}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_y$ )との相違に起因するものと考えられる(第10図参照)。

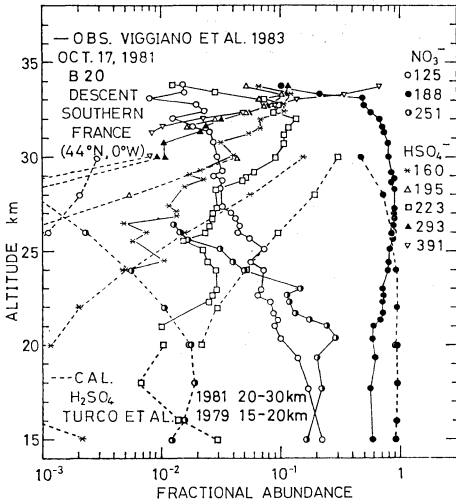
(3)  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$  ( $n=1, 2, 3$ )。この型のイオンについては、 $n=1$  (195 AMU),  $n=2$  (293 AMU),  $n=3$  (391 AMU) のいずれも、高度約26 km以上で急増した。この高度変化の傾向は、観測結果ともある程度似て

おり、上層で、この型のイオンが硫酸エアロゾルへ成長するという説を支持するものと考えられる。

4. 成層圏イオンと他の現象・物質との関連

4.1. エルチチョン火山噴火の影響

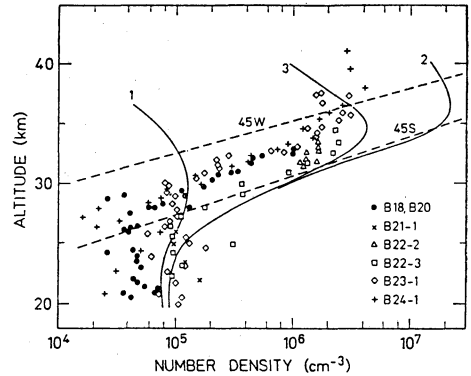
1982年3月28日、4月3日および4日に噴火したメキシコのエルチチョン火山からの噴煙は、最近100年間の火山噴火中で最大級の量であることが確認された(Pollack



第13図 第12図(b)に原子質量数を付記した8種の負イオンについて、計算された組成比の高度変化と、気球観測による組成比の高度変化 (Viggiano 他, 1983) との比較 (Kawamoto・Ogawa, 1984 による)。

他, 1983)。中層大気 国際協同観測計画 (MAP; 1982-1985) 期間中であったことも幸いして、この噴煙が成層圏大気に及ぼした影響は広汎に調査され、数多くの結果が報告された (たとえば American Geophysical Union, 1983; Krueger, 1983; Thomas 他, 1983; Hirono・Shibata, 1983; Iwasaka 他, 1983 など)。

成層圏イオンについても、Max Planck 研究所が行った一連の大気球観測により、負イオン組成の変動が報告されている (Arnold・Bührke, 1983; Qiu・Arnold, 1984; Arnold・Qiu, 1984)。観測された負イオン組成から推定された  $H_2SO_4 + HSO_3$  ( $HSO_3$  は  $HSO_2$  としている) 値と、いくつかの  $H_2SO_4$  の理論値 (第10図の説明を参照) との比較を、第14図に示す。B 18, B 20 などの番号は、Max Planck 研究所のグループが行った気球観測の通し番号である。B 18 と B 20 のデータは、それぞれ1981年9月と10月に得られたもので、火山噴煙の擾乱をうけていない“background”的な値を示している。B 21 と B 22 のデータは、それぞれ1982年3月と6月に得られたもので、どちらも火山噴煙の影響をうけている。後者のデータには、高度領域 20~27 km における  $H_2SO_4 + HSO_3$  値の顕著な増加がみられる。B 23 と B 24 のデータは、それぞれ1982年の10月3日と10月17日に得られたもので、B 23 のデータにはまだ火山噴煙の影響が残って



第14図 Max Planck 研究所のグループが行った気球観測による負イオン組成から得られた  $H_2SO_4 + HSO_3$  値の高度変化と、理論モデルによる  $H_2SO_4$  値の高度変化 (曲線 1, 2, 3; Turco 他, 1981) との比較。気球観測毎に番号が付けられており、B 21, B 22, B 23 等の観測値には火山噴煙の影響がみられる (Qiu・Arnold, 1984による)。

いるが、そのわずか2週間後に得られた B 24 のデータは全く違った様相を示していることは興味深い。

さらに、これらの観測結果に対して前述の PACIMS 法をもっと細かく適用し、 $HSO_4^-(H_2SO_4)$  イオンに  $H_2SO_4$  または  $HSO_3$  がクラスター化することを考慮して、 $H_2SO_4$  と  $HSO_3$  の数密度がそれぞれ推定されている。こうして、負イオン組成の観測により、火山噴煙の影響と共に成層圏負イオン化学における  $H_2SO_4$  および  $HSO_3$  の役割、太陽放射の影響 (たとえば  $H_2SO_4$  の光解離)、成層圏エアロゾルとの関係などの重要問題についての研究が行われている。

#### 4.2. イオンとエアロゾルの相互作用

成層圏に存在する硫酸蒸気分子からエアロゾルへの成長についての研究は、Junge 他 (1961) による成層圏エアロゾル層の発見以来、数多くなされている。詳しくは、Whitten 他 (1980)、Turco 他 (1982) および岩坂 (1983) などを参照されたい。成層圏におけるイオンからエアロゾルへの凝結過程について、分子イオン上への均質核生成 (homogeneous nucleation) は、他の凝結過程に比べて非常に遅いことが、Hamill 他 (1977) の理論計算によって示された (均質核生成の理論について詳しくは、たとえば池辺・鈴木 (1983) を参照されたい)。しかし、その後、Arnold・Henschen (1978) による最初の成層圏負イオン組成の観測結果から、 $H_2O$ 、

$\text{HNO}_3$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  などの極性分子が負電荷をもつ核に結合してイオンクラスターとして存在することがわかったため、成層圏でのイオンからエアロゾルへの過程が急速に注目されるに至っている (Whitten 他, 1980). Castleman 他 (1978) のイオンによる多分子核生成 (ion induced heteromolecular nucleation) の理論計算によると、このようなイオンクラスターが有効な凝結核となることが可能である。さらに、Arnold (1980) は、クラスター化した正イオンと負イオンが再結合した場合に、それらの電荷を失うことなく安定したイオン対 (multi-ion complex) を形成し、成長して凝結核になる可能性を指摘した。最近、Hamill 他 (1982) は、成層圏における種々の硫酸エアロゾル粒子への凝結過程の理論計算を行い、このような multi-ion complex 上への凝結が成層圏エアロゾル粒子の大部分を生成し得ることを示した。これらの理論計算や考察は、凝結する気体の過飽和度 (super saturation ratio) に大きく依存する。最近、Arnold (1982) は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の過飽和度が温度に依存することに着目して、イオンに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子が付着し続けて凝結する過程 (ion nucleation) が、特に成層圏突然昇温が起こった際などに、現実の成層圏でも起こる可能性を指摘した。

このような情勢下で、クラスターイオンおよびイオン凝結の実験的研究が、Takebe (1983), Suzuki 他 (1983) などによって進められている。

## 5. おわりに

最近、イオン質量分析計の観測可能な高度領域の下限が、高度約 8 km にまで拡張された (Heitmann・Arnold, 1983). この対流圏イオンの観測結果の中に、 $\text{HSO}_4^-$  核をもつイオンが発見されたことは、酸性雨 (acid rain) 中に  $\text{SO}_4^{2-}$  基が存在すること (McElroy, 1983) と合わせ考えると興味深い。一方、上部成層圏 (高度約 40 km 以上) におけるイオン質量分析の観測も、大気球を用いて行われている (Arijs 他, 1983 d; Arnold・Qiu, 1984).

PACIMS 法においては、観測値から中性微量成分を推定する際に相互再結合係数を用いることが多い (式 (2), (3) および (9), (10) 参照). 再結合係数の研究は Bates (1982), Smith・Adams (1982) などによって行われている。

上述した成層圏におけるイオンとエアロゾルの関係から、前著 (川本・小川, 1983) で述べたイオン移動度をドリフトチューブ法で測定することの重要性が、さらに

高まった。現在、観測に用いられている四重極フィルター方式質量分析計の測定可能なイオン質量の上限は、700 AMU にまで至っているが、前章で述べたようなイオンからエアロゾルへの成長過程を実験的に研究するためには、約 1,000 AMU 以上の質量領域で荷電粒子を測定することが必要となる。このような大きな質量数のイオンの測定は、ドリフトチューブ方式において原理的に可能で、高分解能のイオン移動度計による観測によって、イオンとエアロゾルの関係を実験的に研究することが可能である。

以上、成層圏イオンに関する最近の研究の進展について述べた。大気イオンの移動度、組成、数密度などの研究は、大気の電氣的構造が電気伝導度、電場、電流などの巨視的パラメータを通じて、中層大気の力学的構造と相互作用をしているため (Goldberg, 1984), 中層大気の総合的研究にとって不可欠である。成層圏からさらに対流圏に至る大気イオンの研究は、質量分析計の性能の向上、大気イオンの理論モデルの改良、火山噴煙や流星雨などの現象が及ぼす影響の研究、大気中のエアロゾルとの関係の研究などを通じて、益々重要性を増してくるものと思われる。

## 文 献

- Albritton, D.L., 1978: Ion-neutral reaction-rate constants measured in flow reactors through 1977, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 22, 1-101.
- American Geophysical Union, 1983: Climatic Effects of the Eruption of El Chichon (special issue), Geophys. Res. Lett., 10, 989-1060.
- Arijs, E., 1983: Positive and negative ions in the stratosphere, Ann. Geophysicae. 1, 149-160.
- \_\_\_\_\_, D. Nevejans, and J. Ingels, 1982 a: Stratospheric positive ion composition measurements, ion abundances and related trace gas detection, J. Atmos. Terr. Phys., 44, 43-53.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, P. Frederick, and J. Ingels, 1982 b: Stratospheric negative ion composition measurements, ion abundances and related trace gas detection, J. Atmos. Terr. Phys., 44, 681-694.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, J. Ingels, and P. Frederick, 1983 a: Sulfuric acid vapor derivations from negative ion composition data between 25 and 34 km, Geophys. Res. Lett., 10, 329-332.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, and \_\_\_\_\_, 1983 b: Positive ion composition measurements and acetonitrile in the upper stratosphere, Nature,

- 303, 314-316.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, and P. Frederick, 1983 c: Positive ion composition measurements between 33 and 20 km altitude, *Ann. Geophysicae*, 1, 161-166.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, and \_\_\_\_\_, 1983 d: Negative ion composition and sulfuric acid vapour in the upper stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 31, 1459-1464.
- Arnold, F., 1980: Multi-ion complexes in the stratosphere-implications for trace gases and aerosol, *Nature*, 284, 610-611.
- \_\_\_\_\_, 1982: Ion nucleation a potential source for stratospheric aerosols, *Nature*, 299, 134-137.
- \_\_\_\_\_ and Th. Bührke, 1983: New  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HSO}_3$  vapour measurements in the stratosphere-evidence for a volcanic influence, *Nature*, 301, 293-295.
- \_\_\_\_\_ and G. Henschen, 1978: First mass analysis of stratospheric negative ions, *Nature*, 275, 521-522.
- \_\_\_\_\_ and \_\_\_\_\_, 1982: Positive ion composition measurements in the upper stratosphere evidence for an unknown aerosol component, *Planet. Space Sci.*, 30, 101-108.
- \_\_\_\_\_ and S. Qiu, 1984: Upper stratosphere negative ion composition measurements and inferred trace gas abundances, *Planet. Space Sci.*, 32, 169-177.
- \_\_\_\_\_, D. Krankowsky, and K.H. Marien, 1977: First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere, *Nature*, 267, 30-32.
- \_\_\_\_\_, A.A. Viggiano, and H. Schlager, 1982: Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere, *Nature*, 297, 371-376.
- \_\_\_\_\_, R. Fabian, G. Henschen, and W. Joos, 1980: Stratospheric trace gas analysis from ions:  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HNO}_3$ , *Planet. Space Sci.*, 28, 681-685.
- Ayers, G.P., R.W. Gillett, and J.L. Gras, 1980: On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.* 7, 433-436.
- Bates, D.R., 1982: Recombination of small ions in the troposphere and lower stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 30, 1275-1282.
- Becker, K.H. and A. Ionescu, 1982: Acetonitrile in the lower troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 1349-1351.
- Böhringer, H. and F. Arnold, 1981: Acetonitrile in the stratosphere-implications from laboratory studies, *Nature*, 290, 321-322.
- Brasseur, G. and A. Chatel, 1983: Modelling of stratospheric ions: a first attempt, *Ann. Geophysicae*, 1, 173-185.
- \_\_\_\_\_, E. Arijs, A. De Rudder, D. Nevejans, and J. Ingels, 1983: Acetonitrile in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 725-728.
- Castleman, A.W., Jr., P.M. Holland, and R.G. Keesee, 1978: The properties of ion clusters and their relationship to heteromolecular nucleation, *J. Chem. Phys.*, 68, 1760-1767.
- Davidson, J.A., F.C. Fehsenfeld, and C.J. Howard, 1977: The heats of formation of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_3^-$  association complexes with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HBr}$ , *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 17-29.
- Evans, W.F.J., J.B. Kerr, C.T. McElroy, R.S. O'Brien, B.A. Ridley, and D.I. Wardle, 1977: The odd nitrogen mixing ratio in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 4, 235-238.
- Ferguson, E.E., 1974: Ion chemistry of the normal earth's stratosphere, in *The Natural Stratosphere of 1974*, CIAP Monograph 1, 5.42-5.54.
- \_\_\_\_\_, 1978: Sodium hydroxide ions in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 1035-1038.
- Fehsenfeld, F.C., I. Dotan, D.L. Albritton, C.J. Howard, and E.E. Ferguson, 1978: Stratospheric positive ion chemistry of formaldehyde and methanol, *J. Geophys. Res.*, 83, 1333-1336.
- Goldberg, R.A., 1984: Middle atmosphere electrostatics: status and future, *Seventh International Symposium on Equatorial Aeronomy*, 22-29 March 1984, Hong Kong.
- Hamill, P., C.S. Kiang, and R.D. Cadle, 1977: The nucleation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  solution aerosol particles in the stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 34, 150-162.
- \_\_\_\_\_, R.P. Turco, C.S. Kiang, O.B. Toon, and R.C. Whitten, 1982: An analysis of various nucleation mechanisms for sulfate particles in the stratosphere, *J. Aerosol Sci.*, 13, 561-585.
- Heitmann, H. and F. Arnold, 1983: Composition measurements of tropospheric ions, *Nature*, 306, 747-751.
- Henschen, G. and F. Arnold, 1981: Extended positive ion composition measurements in the stratosphere-implications for neutral trace gases, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 999-1001.
- 広野求和, 柴田 隆, 1983: レーザーレーダーによりとらえられた火山噴火, *火山*, 28, 337-356.
- Hirono, M. and T. Shibata, 1983: Enormous increase of stratospheric aerosols over Fukuoka due to volcanic eruption of El Chichon in 1982, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 152-154.
- Hudson, R.D. and E.I. Reed, 1979: The stratosphere, present and future, NASA ref. publica-

- tion 1049.
- 池辺幸正, 鈴木国弘, 1983: 硫酸エアロゾルの生成, 気象研究ノート, 146, 383-399.
- 岩坂泰信, 1983: 成層圏エアロゾル層の観測, 気象研究ノート, 146, 497-566.
- Iwasaka, Y., S. Hayashida, and A. Ono, 1983: Increasing backscattered light from the stratospheric aerosol layer after Mt. El Chichon eruption laser radar measurement at Nagoya (35°N, 137°E), *Geophys. Res. Lett.*, 10, 440-442.
- Junge, C.E., C.W. Chagnon, and J.E. Mason, 1961: Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, 18, 81-108.
- 川本洋人, 小川俊雄, 1983: 成層圏イオン移動度研究の重要性—中層大気観測計画 (MAP) の断面, *天気*, 30, 181-192.
- Kawamoto, H. and T. Ogawa, 1984: A steady state model of negative ions in the lower stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 32, in press.
- Keesee, R.G. and A.W. Castleman, Jr., 1983: Understanding the middle atmosphere via the laboratory: ion cluster investigation, *Ann. Geophysicae*, 1, 75-80.
- Krueger, A.J., 1983: Sighting of El Chichon sulfur dioxide clouds with the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer, *Science*, 220, 1377-1379.
- Lau, Y.K., S. Ikuta, and P. Kebarle, 1982: Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions:  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1462-1469.
- Lazrus, A.L. and B.W. Gandrud, 1974: Distribution of stratospheric nitric acid vapor, *J. Atmos. Sci.*, 31, 1102-1108.
- Liu, S.C. and G.C. Reid, 1979: Sodium and other minor constituents of meteoric origin in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 283-286.
- McElroy, M.B., 1983: Atmospheric composition; influence of biology, *Planet. Space Sci.*, 31, 1065-1074.
- Mohnen, V.A., 1971: Discussion of the formation of major positive and negative ions up to the 50 km level, *PAGEOPH*, 84, 141-153.
- Murad, E., W. Swider, R.A. Moss, and S. Toby, 1984: Stratospheric sources of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ , *Geophys. Res. Lett.*, 11, 147-150.
- Pollack, J.B., O.B. Toon, E.F. Danielsen, D.J. Hofmann, and J.M. Rosen, 1983: The El Chichon volcanic cloud; an introduction, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 989-992.
- Qiu, S. and F. Arnold, 1984: Stratospheric in situ measurements of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HSO}_3$  vapors during a volcanically active period, *Planet. Space Sci.*, 32, 87-95.
- Smith, D. and N.G. Adams, 1982: Ionic recombination in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 1085-1087.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, and E. Alge, 1981: Ion-ion mutual neutralization and ion-neutral switching reactions of some stratospheric ions, *Planet. Space Sci.*, 29, 449-454.
- Suzuki, K. and Y. Ikebe, 1983: The rate of nucleation about ions in the  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system, *Res. Lett. Atmos. Electr.*, 3, 21-26.
- \_\_\_\_\_, A. Okumura, and T. Mitsukuchi, 1983: Preliminary report on nucleation about dark current ions with the thermal gradient diffusion cloud chamber, *Res. Lett. Atmos. Electr.*, 3, 61-68.
- Takebe, M., 1983: The generalized mobility curve for alkali ions in rare gases: Clustering reactions and mobility curves, *J. Chem. Phys.*, 78, 7223-7226.
- Thomas, L., 1983: Modelling of the ion composition of the middle atmosphere, *Ann. Geophysicae*, 1, 61-73.
- \_\_\_\_\_, D.B. Jenkins, D.P. Wareing, and M. Farrington, 1983: Laser radar observations in mid-Wales of aerosols from the El Chichon eruption, *Nature*, 304, 248-250.
- Turco, R.P., R.C. Whitten, and O.B. Toon, 1982: Stratospheric aerosols: observations and theory, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 233-279.
- \_\_\_\_\_, O.B. Toon, P. Hamill, and R.C. Whitten, 1981: Effects of meteoric debris on stratospheric aerosols and gases, *J. Geophys. Res.* 86, 1113-1128.
- \_\_\_\_\_, P. Hamill, O.B. Toon, R.C. Whitten, and C.S. Kiang, 1979: A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere: I. Physical processes and mathematical analogs, *J. Atmos. Sci.*, 36, 699-717.
- Viggiano, A.A. and F. Arnold, 1981: The first height measurements of the negative ion composition of the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 29, 895-906.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, 1983: Stratospheric sulfuric acid vapor: new and updated measurements, *J. Geophys. Res.*, 88, 1457-1462.
- \_\_\_\_\_, H. Schlager, and F. Arnold, 1983: Stratospheric negative ions detailed height profiles, *Planet. Space Sci.*, 31, 813-820.
- \_\_\_\_\_, R.A. Perry, D.L. Albritton, E.E. Fer-

guson, and F.C. Fehsenfeld, 1982: Stratospheric negative-ion reaction rates with  $H_2SO_4$ , *J. Geophys. Res.*, **87**, 7340-7342.

Whitten, R.C., O.B. Toon, and R.P. Turco, 1980: The stratospheric sulfate aerosol layer: processes, models, observations and simulations,

PAGEOPH, **118**, 86-127.

Wlodek, S., Z. Luczynsky, and H. Wincel, 1980: Stabilities of gas-phase  $NO_3^- \cdot (HNO_3)_n$ ,  $n < 6$ , clusters, *Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys.*, **35**, 39-46.

## 第22回理工学における同位元素研究発表会のお知らせ

関係諸学協会の共同主催で、標記の研究発表会を開催いたします。この研究発表会の目的は、異なった専門分野の研究者が一堂に会し、同位元素および放射線の利用の技術を中心とした研究、およびその技術の基礎となる研究の発表と討論を行い、各専門分野間の知識と技術の交流を図ろうとするものであります。会員各位におかれましては奮ってご応募、ご参加下さることを希望いたします。なお、発表は口頭発表とポスター発表とします。

会 期 昭和60年7月1日(月)～7月3日(水)

会 場 国立教育会館(東京都千代田区霞が関3-2-3 文部省となり)

発表申込 所定の申込書(1件1通)によりお申し込み

下さい。所定の申込書は下記あて請求して下さい。

〒113 東京都文京区本駒込 2-28-45

日本アイソトープ協会内

理工学における同位元素研究発表会運営委員会

TEL. (03) 946-7111(代) 内線 261

発表申込締切 昭和60年2月28日(木) 必着

講演要旨 講演要旨集を発行します。発表申し込みがあり次第、所定の原稿用紙(1,400字程度)をお送りします。口頭発表、ポスター発表とも1件につき原稿用紙1枚です。

講演要旨原稿締切 昭和60年4月15日(月) 必着

## 海洋気象学会昭和59年度第2回例会(日本気象学会関西支部と共催)のお知らせ

日 時: 昭和60年1月31日(木) 9:00~17:00

場 所: 神戸海洋気象台 3F会議室

(神戸市中央区中山手通7-14-1)