## Э.Л.Александров, Ю.А.Израэль, И.Л.Кароль, А.Х.Хргиан

# ОЗОННЫЙ ЩИТ ЗЕМЛИ

# и его изменения



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1992

#### Рецензент: акад. Г. С. Голицын (Институт физики атмосферы РАН)

Впервые в нашей стране достаточно подробно и систематически излагается современное состояние озоновой проблемы, которую относят к глобальным проблемам человечества. Описано новое и еще не совсем понятное явление озонной «дыры» в стратосфере Антарктики весной, существенные уменьшения содержания озона весной 1983—1987 гг. в средних широтах северного полушария и в Арктике. Объяснения возможных причин этих явлений основаны на излагаемых в книге основных факторах, формирующих озоносферу Земли, возможного влияния ее изменений на человека и биосферу. Освещены методы и основные результаты измерений содержания озона и озоноактивных примесей в разных частях атмосферы, даны оценки их ожидаемых изменений в будущем при различных сценариях развития антропогенного влияния на атмосферу.

Для широкого круга специалистов наук о Земле, по охране окружающей среды, студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

"Earth's ozone shield and its changes" is the first book not only in our country, which presents systematically and with details the current state of the ozone problem. Basic facts on atmospheric structure and composition, on trace gases and aerosols, forming radiation and temperature fields, forming atmospheric circulation and air mass transport are briefly outlined. Methods, instruments and results of ozone and other minor gas content are considered together with their photochemistry in different parts of the atmosphere, of the polar zones in particular. Mathematical model grounds, used for analysis and forecasting of observed changes of ozone and other radiative—active gases, caused by various natural and anthropogenic factors according to scenarios of expected evolution of anthropogenic influences on the atmosphere are presented.

The new and not yet well understood phenomena of ozone "holes" in the Antarctic and Arctic atmosphere are described and analyzed and the same is done for the possible effects of ozone content changes on man and biosphere. The international activity in recent decades in Earth's ozonesphere studies and protection is indicated.

The book is dedicated to the wide community of Earth scientists and environmental protection specialists, to the graduate and postgraduate students and also to prepared laymen.

A  $\frac{1805040400-053}{069(02)-92}$  7-91

© Э. Л. Александров, Ю. А. Израэль, И. Л. Кароль, А. Х. Хргиан, 1992

ISBN 5-286-00529-2

#### предисловие

В ходе своего развития человечество, взаимодействуя с природой, целенаправленно или непреднамеренно преобразует окружающую среду. Часто эти преобразования, улучшая на какое-то время качество жизни людей, позже приводят к длительным нежелательным последствиям и для природы, и для самого человека. Уже в древнем Вавилоне неумелое и неумеренное орошение привело к засолению и заболачиванию плодородных земель в долине Тигра и Евфрата. Интенсивное использование в Англии каменного угля для отопления в XVIII—XIX вв. привело к появлению знаменитого смога в Лондоне.

По мере роста численности населения и развития промышленности антропогенное воздействие на окружающую среду начало принимать все большие масштабы, и нежелательные последствия из локальных и региональных стали глобальными. Хотя отдельные предположения о глобальных последствиях хозяйственной деятельности высказывались и ранее, научное понимание проблемы возникло в 50-х—60-х годах нашего столетия.

В первую очередь встал вопрос о загрязнении нижнего слоя атмосферы—тропосферы—диоксидом серы и оксидом азота. Эти загрязнения, проявившиеся в виде «кислотных дождей», охватывают целые континенты — выбросы в промышленных районах США оказывают влияние на природу Канады, а загрязняющие вещества, создаваемые промышленностью западноевропейских стран, переносятся потоками воздуха на территорию восточноевропейских и скандинавских стран. Глобальное загрязнение атмосферы радиоактивными продуктами во время интенсивных испытаний в начале 60-х годов ядерного оружия в атмосфере еще раз подтвердило, что масштабы антропогенных воздействий превзошли размеры отдельных государств. С конца 50-х — начала 60-х годов проблема глобальных влияний стала предметом рассмотрения международными организациями, а их ограничение предметом международных соглашений. Возникли ситуации, когда человечество, зная о нежелательных последствиях, не имеет возможности прекратить вредные выбросы. Прежде всего это отно-Снтся к проблеме «парникового эффекта», обусловленного растущим содержанием углекислого газа в атмосфере Земли. К сожалению, человечество ни сейчас, ни в обозримом будущем не может отказаться от такого источника энергии, как ископаемое топливо — уголь и нефть.

Первые систематические исследования возможного антропогенного влияния на стратосферный озон были проведены в 70-е годы и показали, что развитие промышленности и в первую очередь химической привело к производству и выбросу в атмосферу такого количества загрязняющих веществ, которое сравнимо с содержанием компонентов природного происхождения. В связи с этим стала очевидной необходимость знать, к каким последствиям для озоносферы это может привести. В то же время исследования показали, что уменьшение содержания озона в атмосфере приведет к увеличению интенсивности биологически активного ультрафиолетового излучения Солнца, достигающего поверхности Земли. В свою очередь увеличение уровня ультрафиолетового излучения может оказать нежелательное влияние на биосферу, в частности увеличить частоту заболеваний раком кожи. Такие последствия вызывают обоснованное беспокойство у широкой общественности, у политических деятелей и требования к прекращению загрязнения атмосферы, к защите озонного слоя. Здесь необходимо указать на ключевой вопрос проблемы воз-

Здесь необходимо указать на ключевой вопрос проблемы воздействия на окружающую среду — надежность оценок. Невозможность экспериментальной проверки теоретических оценок накладывает большую ответственность на ученых, делающих такие оценки. Человечество каждый раз стоит перед дилеммой: либо сомневаться в этих оценках и ждать, когда изменения станут очевидными и, возможно, непоправимыми, либо осуществлять связанные с большими расходами и потерями мероприятия по предотвращению опасных последствий, которые и не должны иметь места. В случае с возможным разрушением стратосферного озона — «озонного щита» — мировое сообщестсво пошло по второму пути: приняло решение о сокращении производства и выбросов таких озоноразрушающих веществ, как хлорфторуглероды (фреоны, хладоны).

Наблюдаемые изменения в озонном слое атмосферы Земли, в частности обнаружение антарктической «озонной» дыры, привлекли внимание широких кругов не только специалистов по атмосферным наукам, но и ученых разных специальностей, активистов «зеленого» движения за защиту окружающей среды и, можно сказать, народные массы. Среди многочисленных статей и заметок в специальных и научно-популярных журналах и в разных газетах, многие из которых в целом верно излагают явление и ход его изучения, встречаются совсем неквалифицированные, однако с претензией на «научность».

Учитывая резкий рост интереса как специалистов точных наук, так и широких масс к «озонной проблеме» и их недостаточную информированность о ее существе и состоянии, необходимы относительно небольшие, но минимально полные книги, представляющие читателям такую информацию. К сожалению, на русском языке почти нет таких книг. Книга Э. Л. Александрова и Ю. С. Седунова «Человек и стратосферный озон» (Л.: Гидрометеоиздат, 1979 г.) была издана небольшим тиражом и во многом устарела. Переводная монография Г. Брасье и С. Соломон «Аэрономия средней атмосферы» (Л.: Гидрометеоиздат, 1987 г.) рассчитана на специалистов и не содержит материала по «озонной проблеме» последних лет. То же можно сказать о книге

4

И. Л. Кароля, В. В. Розанова, Ю. М. Тимофеева «Газовые примеси в атмосфере» (Л.: Гидрометеоиздат, 1983 г.).

Учитывая интерес общественности к проблеме защиты озонного слоя, авторы подготовили книгу — систематическое изложение проблемы стратосферного озона, рассчитанное на широкий круг читателей. Авторы не могли обойти и недавно возникшие вопросы, такие, как воздействие на стратосферный озон возможной ядерной войны, влияние на озон запусков космических ракет и полетов стратосферных транспортных самолетов.

Монография открывается вводными главами: «Строение и состав атмосферы», «Методы и приборы для измерения содержания озона в атмосфере», «Фотохимия озона и малых составляющих атмосферы», «Математические модели в фотохимии атмосферы», в которых излагаются основные факты и сведения о предмете атмосферного озона и методах его исследования. При этом изложение начинается с общих сведений об атмосфере и не требует у читателя знания основ физики и химии атмосферы. Главы 5—8 содержат основной материал по наблюдаемым явлениям, их анализу и прогнозу ожидаемого (или возможного, но маловероятного для последствий ядерного удара) развития. Наконец, в главе 9 и заключении излагаются история и современное состояние озонной проблемы в ее международном аспекте, а также возможные направления ее дальнейшего развития и исследований.

Список использованной литературы содержит лишь основные книги, обзоры и статьи по проблеме, опубликованные до середины 1991 г., и никак не претендует на полноту. Включение в монографию результатов наблюдений и исследований озона и других малых составляющих, опубликованных в последнее время, позволяет рекомендовать книгу и как обзор новых сведений для специалистов по физике и химии атмосферы.

Авторы признательны рецензентам книги за полезные замечания и пожелания, способствующие улучшению книги, а также З. М. Козловой, Ю. А. Корякиной, Н. А. Ожигиной и С. В. Яговкиной за большую помощь в подготовке рукописи книги.



## СТРОЕНИЕ И СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

В этой главе мы рассмотрим в самом кратком виде общие свойства атмосферы, важные для понимания строения и судьбы озонного щита Земли. Описывая здесь физические свойства и химический состав атмосферы, динамические процессы, протекающие в ней, в первую очередь будем иметь в виду те их характеристики, которые так или иначе связаны с изменением содержания озона.

### 1.1. Физические свойства и динамика атмосферы

Общая масса атмосферы — воздушной оболочки Земли — 5,157 · 10<sup>15</sup> т. Атмосфера простирается от поверхности Земли до высоты около 400 км. Однако наибольшее значение для существования озона имеет ее нижняя часть, до высоты примерно 80 км.

Физические свойства атмосферы (температура, давление и плотность воздуха) изменяются с широтой и высотой и, кроме того, имеют хорошо выраженный сезонный ход.

Для описания пространственно-временных изменений физических свойств атмосферы широко используются «стандартные» и «справочные» атмосферы. На рис. 1.1 приведено среднезональное широтно-высотное распределение температуры воздуха в январе и июле в соответствии со справочной моделью средней атмосферы [81], составленной по данным многолетних спутниковых измерений.

В нижней части атмосферы, называемой тропосферой, температура воздуха с высотой понижается в среднем на 6,36 К/км у экватора и на 4,86 К/км на 75° с. ш. Зимой этот вертикальный градиент несколько уменьшается, а летом возрастает. Такое понижение температуры с высотой продолжается до уровня, называемого тропопаузой и расположенного между 30° ю. ш. и 30° с. ш. на высоте в серднем 16,3 км, а вне этого теплового пояса Земли — на высоте 8,5—10 км.

В самой нижней части атмосферы выделяют «пограничный слой» от поверхности Земли (океана) до высоты 1,0—1,5 км. В этом слое происходит энергичный обмен теплом, водяным паром, количеством движения и др. между подстилающей поверхностью и атмосферой; обмен, определяющий свойства поля температуры, влажности и воздушных течений нижней атмосферы. Если в пограничном слое налицо устойчивый слой инвер-



Рис. 1.1. Широтно-высотное распределение среднезональной температуры воздуха (К) в январе (а) и июле (б) [81].

сии температуры, т. е. температура растет с высотой, и dT/dz > > 0, то газовые и пылевые загрязнения, поступающие в атмосферу с поверхности Земли, задерживаются в пограничном слое, не распространяясь в более высокие слои тропосферы.

Над тропопаузой находится стратосфера, где температура почти постоянна или медленно растет с высотой до уровня 34— 36 км. Затем температура быстро возрастает до стратопаузы на высоте около 50 км, где она достигает 270 К, а иногда и выше в основном благодаря поглощению излучения Солнца озоном. Над стратопаузой находится очень холодный — в особенности летом — слой мезосферы.



Рис. 1.2. Схема меридиональной циркуляции в атмосфере Земли.

В любой точке атмосферы основные физические свойства воздуха — температура, давление и плотность — связаны между собой уравнением состояния:

$$p = \rho \frac{RT}{M},$$

где p — давление,  $\rho$  — плотность воздуха, R = 8314,32 Дж/(К $\times$  Х кмоль) — универсальная газовая постоянная, T — температура, M — молекулярная масса воздуха, в соответствии с ГОСТ 4401—81 равная 28,964420 кг/кмоль.

Как следует из уравнения статики, давление зависит от температуры и на данном уровне оно меньше в холодном воздухе и больше в теплом. Как видно из рис. 1.1, в атмосфере на всех высотах существует горизонтальный градиент температуры, зависящий от времени года и создающий перепад давления между тропиками и приполярными областями. Этот перепад давления формирует глобальную меридиональную циркуляцию, основные направления которой показаны на рис. 1.2.

Движение воздуха — ветер — зависит от поля давления, точнее от силы горизонтального градиента давления

$$f_1 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r},$$

направленной от области высокого давления к области низкого. Вместе с тем на движущиеся частицы в северном полушарии действует направленная вправо от движения, отклоняющая сила вращения Земли  $f_2 = 2\omega \sin \varphi v$ , зависящая от угловой скорости вращения Земли  $\omega$ , широты  $\varphi$  и скорости движения v. При равновесии  $f_1 + f_2 = 0$  происходит прямолинейное равномерное движение вдоль изобар, называемое геострофическим ветром и составляющее область низкого давления в северном полушарии слева, а в южном — справа.

В результате взаимодействия меридиональной циркуляции и силы Кориолиса, обусловленной вращением Земли, в атмосфере возникают ветры, имеющие преимущественно широтное направление. У полюсов Земли формируются вихри, называемые циркумполярными. У зимнего полюса формируется циклонический вихрь со скоростью ветра в северном полушарии до 25 м/с на высоте 10 км и 10 м/с на высоте 16 км. Летом, когда при долгом полярном дне стратосфера сильно нагревается и давление растет, циклонический вихрь сменяется на антициклонический с восточными ветрами в стратосфере. В северном полушарии зимний циркумполярный вихрь бывает, однако, нарушен возникновением в стратосфере местного теплого антициклона над районом Алеутских островов.

Для тропической стратосферы характерна смена направления ветров тропической стратосферы с периодом около двух-трех лет, обычно называемая «квазидвухлетними колебаниями». Явление это выглядит таким образом (рис. 1.3): струя западного ветра возникает в стратосфере на высоте около 35 км и в течение нескольких месяцев распространяется оттуда вниз, постепенно усиливаясь до 20 м/с на уровне в среднем 28 км. Далее, ослабевая, она достигает тропопаузы, которая в тропиках находится на высоте около 16 км. На смену ей вверху возникает струя восточного ветра, несколько более сильная (до 30 м/с), также постепенно распространяющаяся вниз и вытесняющая западный поток. Как показал статистический анализ [169] материалов наблюдений с января 1953 г. по апрель 1985 г., средняя продолжительность такого цикла составляет 27,7 мес. Однако продолжительность цикла может изменяться в достаточно широких пределах. С высотой увеличивается длительность фазы с западным ветром, однако вблизи тропопаузы длительность фазы с западным ветром.

Причины возникновения, продолжительности и изменчивости квазидвухлетних колебаний до конца не понятны. Влияние этих



колебаний проявляется и в стратосфере умеренных широт, сказывается на температуре воздуха в стратосфере и на содержании малых газовых составляющих, в частности озона.

Упомянутый выше меридиональный градиент давления в атмосфере умеренных и высоких широт создает доминирующий западный поток — «западный перенос». При этом зональная составляющая скорости ветра на 1—2 порядка величины больше меридиональной. Лишь в высоких широтах меридиональная составляющая, направленная к северу, возрастает, что является следствием общего нисходящего движения воздуха в полярных областях. Это приводит, в частности, к накоплению озона в арктических массах воздуха.

В атмосфере, в упомянутом уже ее общем течении с запада на восток в умеренных и высоких широтах, часто возникают возмущения планетарного масштаба, называемые планетарными или длинными волнами. Главной их причиной являются изменения параметра Кориолиса с широтой. Они развиваются более всего в свободной атмосфере, выше пограничного слоя, на уровне 500 гПа и выше. По окружности земного шара обычно укладываются 3—6 длинных волн. В высоких широтах планетарные волны могут играть заметную роль в фотохимии стратосферы, быстро перенося в меридиональном направлении примеси со средним фотохимическим временем жизни. Подробно этот эффект рассматривается в п. 4.3.

Большие атмосферные вихри с низким давлением в центре циклоны — охвачены вращением воздуха против часовой стрелки (в южном полушарии — по часовой стрелке). В них существуют, как сказано выше, фронты — линии сходимости более холодных и более теплых (например, арктических и умеренных) воздушных масс. Наоборот, расходимость течений, равно как и местный приток теплого воздуха в высокие широты, создает антициклоны вихри с повышенным давлением в центре, вращающиеся по часовой стрелке (в южном полушарии — против нее). В них, в особенности в нижней тропосфере, господствуют нисходящие движения. Циклонические и антициклонические вихри рождаются, движутся и угасают главным образом в тропосфере, хотя часто они продолжаются в верхней тропосфере и в нижней стратосфере со сменой знака (над циклоном — высотный антициклон и т. д.).

Как для динамики атмосферы, так и для ее состава очень важно понятие воздушной массы (ВМ). Воздушной массой называют движущийся как целое объем (совокупность частиц) воздуха масштабом 1000 км и более, внутри которого горизонтальные градиенты, или различия свойств ветра, температуры, влаж-

Рис. 1.3. Изменения вертикального распределения среднемесячной скорости зонального ветра (м/с) в экваториальной области за 1953—1983 гг.

Положительные значения соответствуют западному (W) ветру, отрицательные — восточному (E).

ности и др., малы. Каждая такая масса отделена от смежных масс узкой фронтальной зоной с резким изменением указанных свойств, в частности с разрывом в поле движения и температуры. Различают массу арктического воздуха (АВ), сформировавшегося в Арктике, умеренного или полярного воздуха (УВ или ПВ) и тропического воздуха (ТВ). Причем этот последний обычно формируется в поясе широт примерно 30—35° (того и другого полушария) в стационарных антициклонах.

В зависимости от области формирования различают также массы морского и континентального воздуха, соответственно мАВ, кАВ, мУВ, кУВ, мТВ и кТВ, а также массу экваториального воздуха (эВ), формирующегося в экваториальной области.

Приход и смена тех или иных воздушных масс, прохождение разделяющих их фронтальных зон определяют в данном месте смену всех условий погоды: температуры, облачности, осадков и т. д. Кроме основных термодинамических свойств, воздушные



Рис. 1.4. Распределение воздушных масс 17 марта 1986 г. <sup>1</sup> — осевые изогипсы на уровне 200 гПа, или 12 км (1), и 300 гПа, или 9 км (11); 2 — изогипсы на уровне 10 гПа, или 30 км; 3 — изотермы на уровне 30 гПа, или 24 км.

массы различаются и степенью прозрачности для солнечных лучей, т. е. оптическими свойствами, содержанием водяного пара, озона и особенно аэрозоля.

Фронтальным зонам, разделяющим в нижней тропосфере различные воздушные массы, в верхней тропосфере соответствуют планетарные высотные фронтальные зоны (ПВФЗ), характеризующиеся резким сгущением (сближением) изобар. С планетарными высотными фронтальными зонами совпадают струйные течения — узкие (шириной 40—400 км) западные потоки с большой (до 160 м/с) скоростью и вертикальной мощностью 2—4 км. На рис. 1.4 приведен пример синоптической карты за 17 марта 1986 г. Линиями со стрелками показано расположение осевых изогипс, соответствующих осям струйных течений и максимальным значениям скорости ветра: кривая I — на уровне 200 гПа (около 12 км) и кривая II — на уровне 300 гПа (около 9 км). Осевые изогипсы разделяют основные воздушные массы — арктическую, умеренную и тропическую. Изотермы на уровне 30 гПа (кривая 3 на рис. 1.4) примерно следуют за границами воздушных масс.

В пределах одной воздушной массы изменчивость как физических свойств, так и химического состава значительно меньше, чем между различными воздушными массами.

#### 1.2. Химический состав атмосферы

В состав воздуха входят многочисленные газовые составляющие, роль которых в физике и химии атмосферы определяется как их физико-химическими свойствами, так и содержанием или концентрацией. Концентрация газов может быть выражена различными способами. Для фотохимических расчетов чаще всего концентрацию выражают через число молекул или атомов в единице объема; массовая концентрация выражается через массу газа в единице объема (например, предельно допустимая концентрация — ПДК). Ее можно представить и через парциальное давление газа. Однако когда рассматриваются процессы, связанные с изменением давления, удобнее пользоваться относительными единицами — доля в процентах от общей массы или общего объема воздуха, принимаемых за 100 %, а также отношение смеси по массе или по объему, равное доле от общей массы или от общего объема, принимаемых за единицу (частей на миллион, млн<sup>-1</sup> = 1 : 10<sup>6</sup>; частей на миллиард, млрд<sup>-1</sup> = 1 : 10<sup>9</sup> и т. д.). В ряде случаев для характеристики суммарного (общего) содержания какого-либо газа в столбе атмосферы его выражают через число молекул или массу газа над единицей площади (см<sup>2</sup>, м<sup>2</sup>) поверхности Земли. Иногда общее содержание газа выражают через толщину слоя газа, приведенного к нормальному давлению и температуре (см-атм). В частности, таким образом обычно выражают общее содержание озона в атмосфере, используя единицу 10<sup>-3</sup> см-атм., называемую единицей Добсона (Д. Е.).

Из многочисленных газов, составляющих атмосферу Земли, обычно выделяют основные (главные) газы, содержание которых отличается высоким постоянством. Остальные газы, суммарное содержание которых невелико, а концентрация каждого может сильно изменяться в пространстве и во времени, объединяют понятием малые газовые составляющие или просто — малые газы (МГ). Сухой воздух содержит такие основные газы, как азот — 78,084 % (по объему), кислород — 20,948 %, аргон — 0,934 %. Суммарное содержание МГ — 0,034 %. Особое место в атмосфере Земли, особенно в нижней тропосфере, занимает водяной пар, содержание которого над теплым океаном может достигать 2 %, а над холодными континентами снижаться до 0,02 %. В стратосфере содержание водяного пара более стабильно и близко к  $3 \cdot 10^{-4}$  %, или 3 млн<sup>-1</sup>.

Для классификации малых газовых составляющих используются различные подходы. Один из них [28] основан на содержании МГ в атмосфере. Выделяют следующие группы: миллисоставляющие с отношением смеси порядка 1 тыс.<sup>-1</sup> = 1.10<sup>-3</sup>, микросоставляющие с отношением смеси порядка 1 млн.-1 = = 1.10-6 и наносоставляющие с отношением смеси порядка 1 млрд.<sup>-1</sup> = 1·10<sup>-9</sup>. К миллисоставляющим относят водяной пар в тропосфере и диоксид углерода (углекислый газ); к микросоставляющим — водяной пар в стратосфере, озон, метан, закись азота, оксид углерода. К наносоставляющим относят оксил и диоксид азота, азотную кислоту и различные галогензамещенные углеводороды природного и антропогенного происхождения. Недостатком такой классификации является значительное изменение содержания некоторых составляющих с высотой. Так, водяной пар в тропосфере относится к миллисоставляющим, а в стратосфере к микросоставляющим.

Другой подход к классификации МГС основан на их электронной структуре и заряде, определяющих химическую активность. В этом случае выделяют сравнительно малоактивные нейтральные молекулы со спаренными электронами (вода, диоксид углерода, азотная кислота, хлористый водород и др.); нейтральные высокоактивные свободные атомы и радикалы с неспаренными атомами на внешней оболочке (кислород, водород, гидроксил, оксид хлора и др.) и заряженные частицы — атомы, молекулы, радикалы и кластеры. Положительно заряженные ионы в атмосфере образуются из атомов и молекул под действием коротковолнового (ультрафиолетового и рентгеновского) излучения Солнца или энергичных корпускулярных излучений. Отрицательные ионы образуются при прилипании свободных электронов к нейтральным атомам и молекулам. Положительные ионы в атмосфере, как правило, гидратируют, образуя кластеры группы из заряженного центра и «шубы», состоящей из 2-20 молекул воды, а иногда и более. Ионы и их реакции друг с другом и с нейтральными молекулами в атмосфере Земли играют значимую роль на высоте 40—400 км. Эту область атмосферы обычно называют ионосферой.

Еще один подход к классификации МГ реализуется во многих фотохимических математических моделях. Это объединение МГ в семейства, называемые по ключевому элементу — кислород, азот, водород, хлор, и участвующие в соответствующих циклах разрушения озона (подробно см. в главе 3). Соединения, входящие в одно семейство, легко превращаются друг в друга. Обычно выделяют семейства кислорода (О, О<sub>3</sub>), водорода (H, OH, HO<sub>2</sub>), азота (NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>), хлора (Cl, ClO, HCl). Недостатком такого подхода является невозможность включения многих составляющих в одно семейство. Так, например, нитрат хлора ClONO<sub>2</sub> входит одновременно и в семейство азота, и в семейство хлора.

Проблема содержания соединений азота в атмосфере была давно связана с вопросом о круговороте азота в биосфере. Основатель агрохимии Ю. Либих (1803—1873 гг.) предложил такую гипотезу: растения заимствуют азот из имеющихся в атмосфере аммиака (NH<sub>3</sub>) и азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>). В 1893 г. С. И. Виноградский (1856—1953 гг.) открыл, что живущие на корнях бобовых растений особые «клубеньковые бактерии» переводят азот воздуха в связанное состояние, в котором он может усваиваться растениями. Тем же свойством, оказалось, обладают и некоторые сине-зеленые водоросли. Так выяснилось биологическое происхождение соединений азота атмосферы. Стало при этом ясно, почему они распределены столь неодинаково в различных областях земного шара — приморских и континентальных. Газообразная закись азота N<sub>2</sub>O была открыта в лаборатории Пристли в 1776 г., но ее присутствие в атмосфере долгое время не привлекало к себе внимания.

Изучение эволюции состава газов и аэрозолей атмосферы сделало значительные успехи в последние годы в связи с возросшей актуальностью этой проблемы и успехами техники измерений. Наиболее полный охват всей истории атмосферы Земли представлен в книге М. И. Будыко с коллегами [12].

Для понимания эволюции озона и фотохимии атмосферы важны и интересны сведения об ее составе, получаемые из анализа годовых слоев в ледовых кернах, извлекаемых из скважин, пробуренных в ледниковых щитах Антарктиды и Гренландии [143, 174]. Следует особо отметить работу [186], в которой приведены результаты совместных советско-французских исследований ледового керна, взятого из скважины, пробуренной на советской антарктической станции Восток. Здесь были получены сведения о содержании СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O за последние 150 тысяч лет, включающие не только последний ледниковый период (максимум вюрмского похолодания) в северном полушарии, но и так называемое микулинское межледниковье.

Появились сообщения об измерении отношения содержания стабильного «тяжелого» изотопа углерода <sup>13</sup>С к основному изотопу



Рис. 1.5. Изменение по годам объемных отношений смеси CO<sub>2</sub> (a), CH<sub>4</sub> (б) и N<sub>2</sub>O (в), измеренных в пробах воздуха из слоев ледяных кернов Антарктики и Гренландии, а также измеренных в приземном воздухе во второй половине XX в. [143].

 $_{12}$ С в пробе метана, выделенного из отрезка керна [98]. Было найдено значительное отклонение отношения содержания  $^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C}$ :  $\delta(^{13}\mathrm{C}) = -49,6 \pm 0,2 \,\%$  от проб воздуха «возрастом» 100—300 лет, для которых  $\delta(^{13}\mathrm{C}) = -47,7 \pm 0,2 \,\%$  по сравнению с современным. Это различие авторы объясняют большей долей продуктов сжигания биомассы в современных источниках атмо-сферного метана.

На рис. 1.5 и 1.6 показано изменение со временем отношений смеси  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $N_2O$  в пробах воздуха из кернов антарктического льда. От «доиндустриального» содержания  $CO_2$ , равного 280 млн.<sup>-1</sup> в середине XIX в., до 350 млн.<sup>-1</sup> в начале 1989 г. прирост составил 25 %. Доиндустриальное содержание  $N_2O$  составляло 0,29 млн.<sup>-1</sup>, прирост  $N_2O$  начался в XX в. и к его середине



Рис. 1.6. Изменение со временем (от настоящего момента) температуры (1), объемного отношения смеси СО<sub>2</sub> (2) и метана (3) по данным из ледяного керна на станции Восток в Антарктиде [186].

составил 0,02 млн.<sup>-1</sup>, т. е. вырос на 7 %. Примерно такой же прирост N<sub>2</sub>O ожидается к 2000 г. [29]. Рост отношения смеси метана начался в XVII—XVIII вв., когда оно составляло 0,6—0,8 млн.<sup>-1</sup>, вместе с ростом населения Земли и к настоящему времени более чем удвоилось при современной скорости прироста в среднем на 1,0 % в год [94].

На рис. 1.6 видны почти синхронные изменения температуры и отношений смеси  $CO_2$  и  $CH_4$  в ледниковые и межледниковые эпохи до и в максимум вюрмского похолодания. При оценке средней амплитуды изменений температуры в 10 К отношение смеси  $CO_2$  изменяется примерно от 200 до 280 млн<sup>-1</sup>, а  $CH_4$  от 0,3 до 0,7 млн<sup>-1</sup>. Эти пределы, вероятно, ограничивают естественные изменения глобального содержания  $CO_2$  и  $CH_3$  при очевидно существенных перестройках их атмосферных циклов в ледниковый период и в период межледниковья [186]. Современное содержание этих и ряда других малых газов в атмосфере в результате антропогенной деятельности стало значительно выше максимального межледникового содержания: на 25 % выше для  $CO_2$ и в 2,5 раза для  $CH_4$ .

Содержание в атмосфере  $CO_2$  и  $O_2$  в более древние геологические периоды оценивается по косвенным данным. Методы таких оценок и результаты, приведенные в [12] для всего периода истории Земли, показывают, что концентрации  $CO_2$  и  $O_2$  существенно (в несколько раз) изменялись даже за период фанерозоя (последние 570 млн. лет истории Земли). Хотя точность и надежность таких оценок значительно ниже результатов прямых измерений, косвенные оценки ныне широко используются в палеоклиматических реконструкциях [6].

Много информации об изменениях содержания малых газов в разных частях атмосферы начало поступать во второй половине XX в. Регулярные измерения содержания CO<sub>2</sub> в приземном воздухе и во всем столбе атмосферы начались в конце 50-х годов, а систематические измерения концентрации большинства важных газов — метана, оксидов азота и оксида углерода — с начала 70-х годов.

Особую роль в атмосфере Земли играет озон, рассмотрению которого посвящена данная книга.

Два века назад, в 1785 г. голландский врач и естествоиспытатель Ван Марум (1750—1837 гг.) сообщил, что вблизи действующей электростатической машины всегда возникает резкий запах неизвестного газа. Природу образующейся примеси выяснил позднее швейцарский химик Шенбейн (1799—1868 гг.), который в 1838 г. доказал, что запах, ощущаемый при электрических разрядах, принадлежит особому веществу, названному им «озоном». Во Франции в 1865 г. Сорэ доказал окончательно, что озон — это трехатомный кислород. Еще раньше в 1850 г. Шенбейн разработал простой и практичный способ измерять количество озона в воздухе — по цвету, который принимает бумага, пропитанная раствором крахмала и иодистого калия после ее 12-часовой экспозиции на воздухе: когда озон выделяет из КЈ свободный иод, бумага синеет, и оттенок ее синевы — концентрацию озона — можно оценивать по эталонной шкале цветов.

Способ Шенбейна приобрел большую популярность. С его помощью были проведены многочисленные систематические наблюдения в Европе и Америке. Данные этих наблюдений позволили обнаружить ряд важных свойств озона нижней атмосферы — его годовой ход с максимумом в начале лета, суточный ход с максимумом в околополуденные часы, изменения его содержания, охватывающие большие области от года к году, зависимость от погоды и т. д. Вопреки оживленной критике результаты многочисленных наблюдений по способу Шенбейна в различных пунктах восточного и западного полушарий согласовывались довольно удовлетворительно. Так, среднее количество озона в 11 упомянутых пунктах наблюдений в Мичигане различалось не более чем на 13 %, а его вековой ход между 1870 и 1903 гг. в пунктах наблюдений был достаточно сходен. Наиболее важным был ряд наблюдений по способу Шенбейна в Вене, продолжавшийся непрерывно с 1853 по 20-е годы ХХ в.— самый длительный в мире ряд данных об озоне.

Как показали позднейшие разработки, ценность этих данных была очень велика. Так, в Вене обнаружилась зависимость содержания озона от явлений погоды: например, резкое его увеличение при холодных вторжениях в Западную Европу. Еще более важным было обнаружение резкого уменьшения содержания озона после сильных извержений вулканов Кракатау в 1883 г., Мон-Пеле в 1902 г., Катмай в 1912 г., правда, это уменьшение всегда заметно запаздывало, но сохранялось затем многие месяцы. Это запоздание зависело, как мы знаем теперь, от медленного распространения возмущений озонного слоя вниз, в тропосферу.

Во Франции Сорэ еще в 1854 г. предложил метод определения количества озона в атмосфере по окислению мышьяковистокислого калия K<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> в мышьяково-кислый K<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. Данные систематических наблюдений начиная с 1876 г. с помощью этого метода в Париже показали, что количество озона в среднем составляло 1,4 мг на 100 м<sup>3</sup> воздуха, в 1897 г. оно достигло, например, 2,5 мг/100 м<sup>3</sup>, что находится в неплохом согласии и с современными данными. В это же время Де Тьерри наблюдал в районе Монблана на высоте 1060 м концентрацию озона 3,7 мг на 100 м<sup>3</sup>, а на высоте 3000 м — 9,4 мг на 100 м<sup>3</sup>, обнаружив тем самым существование сильного вертикального градиента озона.

Надлежащее место в учении о составе атмосферы (и об ее оптических свойствах) озон занял после исследований английского химика и спектроскописта Хартли (1846—1913 гг.), развившего технику фотографирования спектров, в том числе и ультрафиолетовых. В 1881 г. он обнаружил очень сильное поглощение между длинами волн 285 и 233 нм, приписав это поглощение озону в основном озону верхней атмосферы. Он оценил, что в вертикальном столбе воздуха сечением в 1 см<sup>2</sup> содержится около 2,5 мг озона.

Точное определение в 1913 г. коэффициента поглошения озона в ультрафиолетовой области спектра позволило Фабри (1868-1945 гг.) и Бюиссону (1873—1944 гг.) провести в 1920 г. первые надежные измерения общего содержания озона. Современный этап изучения поведения озона в атмосфере Земли начался после того, как в 1924—1925 гг. в Оксфорде Добсон (1889—1976 гг.) разработал специальный озонный спектрофотометр и организовал его мелкосерийное производство. В 1926 г. начала создаваться мировая озонометрическая сеть, осуществляющая систематические измерения общего содержания озона в столбе атмосферы. В 1929 г. Гетц (1891—1954 гг.) разработал метод «обращения» (Umkehr), позволяющий по данным оптических измерений в утренние или вечерние сумерки восстановить вертикальный профиль концентрации озона. Создание мировой озонометрической сети уже в середине 30-х годов позволило получить приближенное представление о географическом распределении озона, об его сезонном ходе и о пространственно-временной изменчивости.

Значительно повысились количество и качество данных об озоне в результате разработки в конце 50-х годов оптических и электрохимических озонозондов и особенно после создания спут-



Рис. 1.7. Сезонный ход среднезональных значений общего содержания озона (Д. Е.).

никовой озонометрической аппаратуры, позволяющей получать ежесуточные карты глобального распределения озона с разрешением не хуже 100 км.

На рис. 1.7 показан сезонный ход среднеширотных значений общего содержания озона по данным измерений прибором TOMS на спутнике «Нимбус-7» за 1978—1982 гг. [141]. Как можно видеть, величина Х (обозначение общего содержания озона, которым мы будем в дальнейшем пользоваться) невелика в тропической зоне и мало изменяется в течение года. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на меньшее содержание озона в единичном по площади столбе воздуха, в тропиках вследствие их большой площади содержится значительная часть атмосферного озона. В табл. 1.1 приведена доля атмосферного озона, содержащаяся в различных широтных поясах Земли. От тропиков к северу и к югу общее содержание озона увеличивается примерно до широты 60°. Выше широты 60°, т. е. в направлении к полюсу, Х растет в северном полушарии и убывает в южном, что обусловлено особенностями переноса воздуха в антарктической стратосфере.

#### Таблица 1.1 Доля (%) атмосферного озона, содержащаяся в атмосфере различных

	широтных	поясов в р	азные сезон	ы года	
Широтный пояс	Янзарь	Апрель	Июль	Октябрь	Год

Широтный пояс	Янзарь	Апрель	Июль	Октябрь	Год	
$\begin{array}{c} 90 - 80^{\circ}c. \\ 80 - 70 \\ 70 - 60 \\ 60 - 50 \\ 50 - 40 \\ 40 - 30 \\ 30 - 20 \\ 20 - 10 \\ 10 - 0 \end{array}$	5,0 6,7 8,0 7,9 7,3 7,2 7,4	1,1 3,4 5,3 6,8 7,9 8,0 7,8 7,5 7,4	0,9 2,6 4,2 6,0 7,0 7,5 8,0 8,1 8,1	2,39 3,93 5,2 6,7 7,2 7,5 7,6	1,22,84,56,07,17,47,47,57,4	
Северное полушарие	4 <b>9</b> ,5	55,2	52,4	46,8	51,3	
$\begin{array}{c} 0-10^{\circ} \text{io.} \\ 10-20 \\ 20-30 \\ 30-40 \\ 40-50 \\ 50-60 \\ 60-70 \\ 70-80 \\ 80-90 \end{array}$	7,6 7,7 7,6 7,3 6,8 5,9 4,3 2,5 0,8	7,2 7,1 6,9 5,9 5,1 3,8 2,2	7,8 7,5 7,5 7,7 7,1 5,8 4,3 —	7,7 7,8 7,9 8,0 7,6 6,7 4,6 2,2 0,7	7,4 7,3 7,2 6,6 5,6 4,1 2,3 0,9	
Южное полушарие	50,5	44,8	47,6	53,2	48,7	

В табл. 1.2 приведены среднегодовые значения и пределы сезонных изменений общего содержания озона X, площадей S, занимаемых основными воздушными массами, и общих масс озона M в границах этих масс северного полушария. Сравнение данных табл. 1.1 и 1.2 показывает, что при наименьших значениях X в тропиках над ними находится более половины всей массы озона Mнад северным полушарием. Амплитуда сезонных изменений Mзначительно превосходит амплитуду таких изменений X, так как в воздушных массах M = XS, а сезонные изменения X и S синфазны в арктической и умеренной воздушных массах.

#### Таблица 1.2

Характеристики сезонных изменений средних по воздушным массам значений общего содержания озона  $X_A$ ,  $X_y$ ,  $X_T$  (Д. Е.), средних площадей  $S_A$ ,  $S_y$ ,  $S_T$  (10<sup>17</sup> км<sup>2</sup>) и суммарных масс озона в различных воздушных массах  $M_A$ ,  $M_y$ ,  $M_T$  и  $M_N$  в атмосфере северного

	Среднегодовые		Сезонный максимум			Сезонный минимум		
Величина	значение	доля, %	значение	доля в III, %	месяц	значение	доля в VIII, %	месяц
X <sub>A</sub>	385	_	447	_	111	328		IX
Xy	343	—	372	-	IV	307	-	X
X <sub>T</sub>	288	—	306	-	v	275		I
S <sub>A</sub>	4,76	18,6	6,39	25,0	Ш	3,03	11,8	IV
$S_{\mathbf{y}}$	4,84	19,0	6,08	21,0	V	3,79	17,0	X
S <sub>T</sub>	15,91	62,4	18,16	54,0	VIII	13,77	71,2	111
M <sub>A</sub>	400	22,9	610	32,7	Ш	219	13,0	VIII
My	358	20,5	483	22,8	V	250	18,0	X
Μ <sub>T</sub>	988	56,6	1162	44,5	VIII	832	69,0	Ш
$M_N$	1746	100	1900	100	IV	1610	100	X

полушария

Наряду с широтным ходом величины X наблюдаются и ее долготные изменения. Наиболее высокие значения X отмечаются вблизи 60° с. ш. над холодными континентальными районами Восточной Азии и Северной Америки. Значения X, превышающие 600 Д. Е., отмечались во Владивостоке, на Сахалине, в Иркутске и в Осло (Норвегия). Наименьшие значения наблюдались в тропической зоне и составляли 190 Д. Е. на о. Ган (Мальдивские о-ва), 196 Д. Е. в Калькутте (Индия). Результаты наблюдений в последние годы показали, что в Юго-Восточной Азии в районе, простирающемся от Калькутты до Сингапура и Сейшельских островов на юге и до Манилы на востоке, средние значения X нередко составляют 230 Д. Е.

Наряду с сезонными существуют и короткопериодные изменения общего содержания озона, связанные со сменой воздушных масс (см. рис. 1.4). Наблюдается и межгодовая изменчивость среднегодовых величин. На рис. 1.8 показаны изменения среднегодовых значений X на ст. Ароза (Швейцария) начиная с 1926 г., т. е. за весь период систематических измерений озона. Как можно видеть, в отдельные годы среднегодовое общее содержание озона может увеличиваться или уменьшаться почти на 10 % по сравнению со средним за весь период значением.



1 — среднегодовые значения, 2 — среднее за весь период, 3 — линейный тренд, 4 — параболический тренд.

Наряду с аномалиями среднегодовых значений общего содержания озона наблюдаются зимне-весенние аномалии, иногда охватывающие целое полушарие [68, 69]. Подробнее такие аномалии рассматриваются в главе 5.

Вертикальное распределение концентрации озона определяется процессами его образования, разрушения и переноса в атмосфере. Подробно об этих процессах рассказано в последующих главах, а здесь мы кратко опишем географические и сезонные особенности.

На рис. 1.9 показаны средние вертикальные распределения парциального давления озона по данным озонозондирования в нижней части атмосферы и по данным спутниковых измерений в ее верхней части.

В тропической области уровни 10-16 км относятся к тропосфере и отличаются поэтому очень низким содержанием озона.



Рис. 1.9. Среднее вертикальное распределение парциального давления озона в различных районах земного шара [7].

1-тропики (Бальбоа, Панама, 9° с. ш.), 2-умеренные широты (Хоэнпейссенберг, ФРГ, 48° с. ш.), 3-Арктика (Туле, Гренландия, 76,5° с. ш.); а-январь, б-апрель, в-июль, г-октябрь.

Выше 16 км парциальное давление озона  $(p_3)$  быстро возрастает, и его максимум достигается на высоте 24—26 км, где  $p_3$  в среднем равно 1,38·10<sup>-2</sup> Па. В умеренном поясе  $p_3$  возрастает над тропопаузой с уровня 10 км, и его максимум наблюдается на высоте 22—23 км, где среднее годовое значение  $p_3 = 1,49\cdot10^{-2}$  Па. В полярной зоне максимум парциального давления озона расположен существенно ниже, чем в умеренной и тропической, в особенности осенью и зимой: его высота в среднем составляет 18 км, а в январе — даже 14 км. Летом слой озона несколько приподнимается, достигая 20 км. На уровне максимума в среднем  $p_3 = 1,81\cdot10^{-2}$  Па — больше, чем в других областях Земли. В общем везде годовой ход изменений парциального давления озона в слое максимума параллелен ходу общего содержания озона с максимумом весной и минимумом в конце лета.

#### 1.3. Атмосферные аэрозоли

Значительное влияние на химические и радиационные процессы в атмосфере оказывают аэрозоли — твердые и жидкие частицы, взвешенные в воздухе. Скорость падения *v* сферических частиц радиусом *r* в газе определяется законом Стокса

$$v = \frac{2g\left(\rho_{\rm y} - \rho_{\rm B}\right)r^2}{9\mu},$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость воздуха,  $\rho_{\rm H}$  и  $\rho_{\rm B}$  — плотность частиц и воздуха, g — ускорение свободного падения. При нормальном давлении скорость падения частицы радиусом 10 мкм будет равна 1,3 см/с, что сопоставимо со скоростями упорядоченных и вихревых вертикальных движений воздуха. Вследствие этого аэрозольные частицы могут в течение длительного времени, не оседая, «витать» в атмосфере.

Наиболее высоки концентрации аэрозолей в тропосфере, где они присутствуют в виде пыли природного и антропогенного происхождения, а также в виде капель воды и кристаллов льда, образующих облака. В стратосфере концентрация аэрозольных частиц обычно гораздо меньше, особенно крупных частиц радиусом более 1 мкм.

Внимание научного мира к аэрозолям на больших высотах было привлечено после взрывного извержения в 1883 г. вулкана Кракатау, когда в стратосферу попало большое количество вулканических газов и частиц пепла. Частицы пепла и аэрозольные частицы, образовавшиеся из вулканических газов, оставались в стратосфере в течение нескольких лет и вызывали во всем мире такие оптические явления, как цветные сумерки, постоянные гало вокруг Солнца и Луны. В настоящее время выделяют следующие группы стратосферных аэрозолей, отличающиеся составом, происхождением и распределением: фоновый аэрозоль, метеорная пыль, серебристые облака и перламутровые облака, часто называемые полярными стратосферными облаками.

Уже в начале 60-х годов путем прямого анализа аэростатных проб было установлено, что частицы фонового стратосферного аэрозоля являются каплями серной кислоты, содержащими различные примеси и включения. Стратосферный сульфатный аэрозоль, сосредоточенный на высоте 22—24 км, рассеивает в космос падающее на Землю солнечное излучение и влияет тем самым на глобальный радиационный баланс Земли. В обычных условиях



Рис. 1.10. Пределы изменения обратного аэрозольного рассеяния по данным измерений в обсерватории Гармиш-Партенкирхен, ФРГ (47° с. ш.) [187].

Стрелками обозначены извержения вулканов: 1 — Суфриер, 2 — Сьерра-Негро, 3 — Сент-Хелен, 4 — Улавун, 5 — Алаид, 6 — Паган, 7 — Эль-Чичон, 8 — Асама, 9 — Уна-Уна, 10 — Миякеджима, 11 — Павлов, 12 — Майон.

влияние стратосферного аэрозоля сравнительно невелико, однако при одновременном попадании в стратосферу большого количества серы, например при вулканических извержениях, содержание сульфатного аэрозоля в стратосфере может сильно **увели**читься. На рис. 1.10 показано изменение за 1977-1985 гг. обратного аэрозольного рассеяния по результатам лидарных измерений в альпийской обсерватории Гармиш-Партенкирхен, ФРГ. При сравнении этих данных с приведенными на рис. 1.11 результатами спутниковых измерений аэрозольного ослабления в стратосфере приполярных районов можно видеть общность временного хода. Прежде всего это максимум обратного рассеяния и ослабления в конце 1982 и начале 1983 г., обусловленный извержением вулкана Эль-Чичон, в результате которого обратное аэрозольное рассеяние, пропорциональное в первом приближении количеству стратосферного аэрозоля, увеличилось более чем на порядок. В случае сильных извержений вклад стратосферного аэрозоля в радиационный баланс становится значимым и климат Земли отвечает на это кратковременным похолоданием. Хотя это похолодание лежит на пределе точности существующих технических средств измерений, оно все-таки выявляется современными математическими методами.

Особенностью стратосферного аэрозоля является его слоистая вертикальная структура, хорошо выявляемая различными мето-



Рис. 1.11. Временная изменчивость коэффициента ослабления атмосферы по данным спутниковых измерений в Арктике (1) и Антарктике (2) [161].
3 — периоды минимальных температур в Арктике, 4 — в Антарктике. Стрелками указано время сильных вулканических извержений.

дами, особенно оптическими. Впервые слоистую структуру стратосферного аэрозоля обнаружил немецкий ученый Юнге, поэтому иногда стратосферный аэрозоль называют слоями Юнге. Слоистая структура стратосферы, обусловленная ее устойчивой термической стратификацией, проявляется в вертикальных профилях озона, водяного пара и других составляющих. Особое значение для химии стратосферы имеет слоистая структура вертикального профиля скорости и направления ветра. При малой скорости вертикального перемешивания в стратосфере примеси в различных слоях могут переноситься в разных направлениях и существенно изменять пространственное распределение малых составляющих. Кроме того, различными методами установлена слоистая струкпрофилей тура вертикальных характеристик турбулентности. оказалось, сильно турбулизированные слои толщиной Как несколько десятков метров разделяются ламинарными слоями такой же толщины [78]. В случае учета существенной нелинейности фотохимических процессов по отношению к концентрации отдельных составляющих используемая в математических моделях замена чередующихся турбулентных и ламинарных слоев однородной стратосферой с монотонно изменяющимся по высоте коэффициентом перемешивания может приводить к значительным локальным погрешностям. К сожалению, пока не создано теории, хорошо описывающей слоистую структуру стратосферы.

Распределение частиц фонового стратосферного аэрозоля по размерам и концентрация частиц могут изменяться в широких пределах. Наиболее характерно одномодовое распределение с модальным радиусом, близким к 0,1 мкм. В отдельных случаях наблюдаются и бимодальные распределения, образующиеся, по-видимому, при перемешивании частиц с различной историей роста. Концентрация частиц фонового стратосферного аэрозоля проявляет широтный ход - концентрация частиц наибольшая в экваториальной области и уменьшается к полюсам. При низкой вулканической активности концентрация частиц радиусом более 0,15 мкм составляет 1-2 см-3, а частиц радиусом более 0,03 мкм (ядер Айткена) — около 10—12 см<sup>-3</sup>. Вулканические извержения через некоторое время резко увеличивают весовую и счетную концентрации частиц фонового стратосферного аэрозоля. Так, примерно через шесть месяцев после извержения вулкана Сан-Фуэго концентрация частиц увеличилась почти на порядок и достигла 8—10 см<sup>-3</sup>. Задержка между моментом вулканического извержения и временем достижения максимальной концентрации аэрозольных частиц обусловлена медленным процессом окисления диоксида серы, содержащегося в вулканических газах, до серной кислоты (см. п. 3.8). После достижения максимума концентрация частиц фонового стратосферного аэрозоля постепенно уменьшается и через 2-3 года снижается до уровня, существовавшего до извержения вулкана.

Ежедневно в верхнюю атмосферу Земли поступает несколько десятков тонн межпланетного метеорного вещества. Оценки притока метеорного вещества, сделанные разными исследователями, различаются в довольно широких пределах — от 14 до 170 т/сут; наиболее вероятное значение равно 40—70 т/сут [47]. Кроме того, примерно такое же количество межпланетного вещества может поступать в атмосферу за короткие промежутки времени при спорадических метеорных ливнях. Средняя медианная масса метеорных частиц, поступающих в атмосферу, близка к 10 мкг, что соответствует радиусу частиц около 100 мкм.

Судьба метеорных частиц, попадающих в атмосферу, определяется их размером и скоростью. Самые мелкие частицы — микрометеориты — тормозятся в атмосфере без повышения температуры до уровня их плавления и испарения. Максимальный размер микрометеоритов обратно пропорционален кубу их скорости: при 12 км/с он составляет около 100 мкм, при 20 км/с — 25 мкм, а при 40 км/с — 3 мкм. Большинство метеорных частиц входит в атмосферу со скоростью 14 км/с, и микрометеориты составляют небольшую часть всей метеорной массы.

Частицы, более крупные, чем микрометеориты, составляющие основную часть массы метеорного вещества, при торможении нагреваются до температуры плавления. Расплавленный слой метеорного вещества срывается с поверхности частицы и частично испаряется. В результате этого процесса, называемого абляцией, масса крупных метеорных частиц быстро уменьшается, и они полностью превращаются в микронную и субмикронную метеорную пыль. Некоторые из крупных метеорных частиц при входе в атмосферу распадаются на фрагменты, как правило, бо́льшие, чем микрометеориты, которые также подвергаются абляции. Лишь наиболее крупные метеориты не полностью расплавляются и достигают поверхности Земли.

Несмотря на неоднократные попытки, не удалось получить надежные данные о концентрации и распределении по размерам частиц метеорной пыли в верхней атмосфере. Данные ракетных и лидарных измерений показывают, что концентрация частиц радиусом более 0,02 мкм на высоте 50—90 км не превышает нескольких сотен в 1 м<sup>3</sup>. При такой низкой концентрации трудно собрать репрезентативную пробу частиц в кратковременном полете, а лидарный отраженный сигнал близок к уровню шума. Существует также проблема идентификации частиц метеорного происхождения в пробах, содержащих частицы фонового стратосферного аэрозоля и другие частицы земного происхождения. Поскольку концентрация частиц метеорной пыли мала, то мало́ и ее влияние на физические и химические процессы в стратосфере. Серебристые облака, находящиеся на высоте 75—90 км, могут

наблюдаться с земли севернее 45° с. ш. и южнее 50° ю. ш. в сумерки, когда Солнце ниже горизонта. При этих условиях атмосфера на высоте примерно 80 км остается освещенной Солнцем, а нижележащие слои — темные. Эти геометрические ограничения делают невозможным наблюдения серебристых облаков с поверхности Земли на широтах выше 70°. Результаты наблюдений со спутников, пилотируемых кораблей и орбитальных станций показывают, что серебристые облака простираются до полюсов, где они более плотные, а в более низких широтах видны только обрывки этой сплошной пелены. Высотное распределение серебристых облаков имеет резкий пик на высоте 83 км. Однако с меньшей вероятностью облака наблюдаются в диапазоне высот от 73 до 95 км. Толщина серебристых облаков может достигать нескольких километров. Формы серебристых облаков очень многообразны, что связано в первую очередь с волновыми движениями на мезопаузе. Классификация форм серебристых облаков включает вуали, завитки, полосы, валы и другие формы [10].

В течение почти ста лет после открытия серебристых облаков было выдвинуто много гипотез для объяснения их происхождения и состава. Ответ на многие вопросы был получен в 50-е годы, когда начались измерения температуры верхней атмосферы с помощью ракет. Как оказалось, время года, когда наблюдаются серебристые облака и высоты, на которых они видны, совпадают с временем и местом самых низких температур, встречающихся в атмосфере (см. рис. 1.1). В настоящее время считается, что серебристые облака состоят в основном из частиц водяного льда, поскольку конденсация водяного пара дает естественное объяснение наблюдаемого сезонного, широтного и высотного распределения серебристых облаков. Оценки, сделанные на основании данных оптических измерений, показывают, что размер частиц серебристых облаков не превышает 0,1 мкм, а их концентрация близка к 1 см<sup>-3</sup>. Поскольку концентрация частиц метеорной пыли по крайней мере на 2—3 порядка ниже, то они не могут являться единственными ядрами, на которых образуются частицы серебристых облаков. По-видимому, большинство частиц образуются при конденсации или сублимации водяного пара на ионах, концентрация которых вблизи мезопаузы достаточно велика.

О существовании перламутровых облаков известно более 100 лет [202]. Обычно перламутровые облака видны на высоких широтах в обоих полушариях зимой. В прошлом столетии они наблюдались ежегодно несколько раз, за период 1900—1930 гг. об их наблюдениях не сообщалось вообще. Особенностью перламутровых облаков является их сверкающая окраска. Облака, по форме напоминающие перистые и перисто-кучевые, отражая солнечный свет, кажутся светящимися на темном небе. По мере опускания Солнца за горизонт меняются интенсивность и окраска их свечения. Спустя два-три часа после захода Солнца они перестают светиться, но их еще можно различить по ослаблению ими света звезд. С приближением рассвета облака начинают светиться вновь.

Качественно новый этап изучения перламутровых облаков начался в 1979 г. после запуска спутника «Нимбус-7» с прибором SAM-II для определения содержания атмосферных аэрозолей по ослаблению солнечного излучения на длине волны 1 мкм [160]. Было обнаружено, что во время арктической и антарктической зимы в полярных областях наблюдаются аномально высокие значения ослабления, тесно связанные с областями очень низких температур в нижней стратосфере. Маккормик с сотрудниками [160] назвали облака, обнаруживаемые в обеих полярных областях, полярными стратосферными облаками. Толчком к новым исследованиям физических характеристик облаков и химических процессов на поверхности их частиц явилась гипотеза о решающей роли ПСО в образовании антарктической озонной «дыры». Подробно химические процессы с участием полярных стратосферных облаков и их возможное влияние на стратосферный озон рассматриваются в главах 3 и 5. Здесь же мы кратко рассмотрим их основные характеристики.

Полярные стратосферные облака образуются в нижней стратосфере на высоте 14—24 км при температуре ниже 200 К (см. рис. 1.1). Облака образуются при конденсации водяного пара на

частицах фонового атмосферного аэрозоля. Лидарные исследования оптических свойств [175, 176] показали существование в облаках двух типов частиц. При температуре несколько выше 188 К, названной температурой замерзания, обратное рассеяние частицами существенно превышает рассеяние фоновым стратосферным аэрозолем, однако отношение деполяризации мало. Это означает, что радиус частиц примерно равен длине волны лазера (0,5-0,7 мкм), а их форма близка к сферической. Эти частицы, названные частицами первого типа, по-видимому, состоят из тер**устойчивого** тригидрата модинамически азотной кислоты HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, возможно замерзшего. Частицы второго типа, наблюдаемые ниже температуры замерзания, по оптическим свойствам напоминают кристаллы, из которых состоят перистые облака. Как считается, частицы второго типа образуются при осаждении водяного пара на частицы первого типа.

Регулярные измерения прибором SAM-II (см. рис. 1.11) позволили выявить основные особенности полярных стратосферных облаков, их сезонного хода и высотного распределения в обоих полушариях. При этом следует обратить внимание, что прибор SAM-II на спутнике «Нимбус-7» позволял осуществлять измерения ослабления атмосферы только на одной географической широте, изменяющейся в каждом полушарии в зависимости от времени года от 64 до 80°. Поэтому данные прибора SAM-II не отражают распределение этих облаков над всей полярной областью. С учетом этой особенности данные спутниковых измерений за период 1979—1987 гг. показывают, что частота появления полярных стратосферных облаков в Антарктиде в 10—100 раз выше, чем в Арктике. Кроме того, в Антарктике они обычно наблюдаются на высоте 16—18 км, а в Арктике — на высоте 20—22 км.

Появление полярных стратосферных облаков совпадает с периодами самых низких температур в нижней стратосфере — январь — февраль в северном полушарии и июнь — август — в южном, что показывают результаты измерения оптической толщи прибором SAM-II, осредненные за неделю и по высотам от 2 км над тропопаузой до 30 км (см. рис. 1.11).

#### 1.4. Потоки излучения Солнца

Атмосфера в целом и стратосфера в особенности представляют собой своеобразный химический реактор, содержащий смесь большого числа химических соединений в газообразном, жидком и твердом состояниях. Между этими соединениями природного и антропогенного происхождения постоянно протекают многочисленные реакции, приводящие к разрушению одних и к образованию других веществ.

Основным источником энергии для реакций, протекающих в атмосфере, является излучение Солнца в широком диапазоне длин волн — от 100 нм (далекий ультрафиолет) до 1,5—2 мкм

(ближняя инфракрасная область). Роль других источников энергии, таких, как космические лучи и ионизирующие излучения радиоактивных элементов, находящихся в горных породах и в атмосфере, по сравнению с излучением Солнца пренебрежимо мала. Однако в особых случаях, таких, как ядерные взрывы в атмосфере или вспышки на Солнце, сопровождающиеся мощными потоками заряженных частиц — протонов, процессы, стимулированные ионизирующими излучениями, могут стать преобладающими в верхней атмосфере, однако эти явления обычно редки и кратковременны.

Наряду с инициированием фотохимических процессов излучение Солнца и тепловое излучение поверхности Земли нагревают атмосферу. Неравномерное нагревание атмосферы — тропики теплее полярных областей, а летнее полушарие теплее зимнего — приводит к циркуляции атмосферы, основные особенности которой были рассмотрены в п. 1.1.

Спектральная плотность потока излучения F<sub>h</sub> в атмосфере на любом уровне складывается из прямого потока излучения Солнца, ослабленного поглощением и рассеянием в вышележащих слоях атмосферы, и излучения, рассеянного нижележащей атмосферой, подстилающей поверхностью и облачностью. Приходящее на верхнюю границу земной атмосферы внеатмосферное излучение Солнца формируется в основном его поверхностным слоем, называемым фотосферой. Эффективная температура фотосферы близка к 6000 К. Иногда в фотосфере появляются солнечные пятна — отосительно темные области размером до 50 тыс. км с температурой около 3000 К и связанные с ними более яркие образования — факелы. Солнечные пятна обычно группируются, образуя активные области, интенсивность которых изменяется с периодом около 11 лет. Солнечные пятна и факелы влияют на интенсивность излучения в коротковолновой области спектра, но практически не влияют на общую энергию, выделяемую Солнцем.

Фотосфера Солнца излучает как черное тело, спектральная плотность потока излучения которого описывается законом Планка:

$$F_{\lambda}^{\bullet} = \frac{c_1'}{\lambda^4 (e^{c_2/\lambda T} - 1)},$$

где  $c_1'$ — фотонная радиационная постоянная  $(c_1' = 1,8836 \times 10^{32} \text{ фотон/(см}^2 \cdot c \cdot нм^3))$ ,  $c_2$ — вторая радиационная постоянная  $(c_2 = 1,4388 \cdot 10^7 \text{ нм} \cdot \text{K})$ . По мере удаления от Солнца поток излучения уменьшается пропорционально квадрату расстояния. Среднее расстояние Земли от Солнца составляет 149,6 млн. км, а радиус фотосферы Солнца—700 тыс. км, поэтому поток излучения Солнца, доходящий до орбиты Земли, составляет 2,164 \cdot 10^{-5} от потока, испускаемого фотосферой. Поскольку орбита Земли слегка вытянута, то на минимальном расстоянии (в январе) поток излучения на 3,3 % больше среднего, а на максимальном расстоянии (в июле) — на 3,3 % меньше.

В верхней фотосфере Солнца и расположенных над ней хромосфере и короне в результате поглощения и переизлучения в первоначальном спектре, близком к спектру черного тела, появляются относительно темные линии, называемые фраунгоферовыми линиями, и относительно яркие — эмиссионные линии. Наиболее интенсивна линия излучения водорода — Лайман-альфа (121,6 нм).

Измерение спектральной плотности потока солнечного излучения за пределами атмосферы, особенно в ультрафиолетовой области спектра, является очень трудной задачей. Для ее решения необходимо либо выносить приборы за пределы земной атмосферы на ракетах и спутниках, либо проводить измерения на аэростатах и высотных самолетах и вносить затем поправки на поглощение в вышележащей атмосфере. Дополнительные трудности накладывают 27-суточная и 11-летняя изменчивость потока солнечного излучения. Измерения на ракетах позволяют получать только мгновенные значения, а точность длительных измерений на спутниках и космических кораблях ограничена постепенным изменением во времени (дрейфом) характеристик измерительных приборов. В результате точность измерения спектральной плотности солнечного излучения за пределами атмосферы в диапазоне длин волн 135—200 нм составляет 20—30 %, в диапазоне 200— 240 нм — 10—20 %, в диапазоне 240—330 нм — 4—10 %, в диапазоне 330-400 нм - около 4 %, а для излучения с длиной волны более 400 нм погрешность не превышает 2-3%. На рис. 1.12 приведены значения спектральной плотности внеатмосферного солнечного излучения для разных температур излучающей поверхности по закону Планка и осредненные данные измерений различных исследователей.

Проникновение в атмосферу солнечного излучения, определяющего фотохимические процессы (175—800 нм), зависит от поглощения в атмосфере и от рассеяния в атмосфере и на подстилающей поверхности. Спектральная плотность потока излучения на уровне *z* может быть определена как сумма ослабленного прямого солнечного излучения Солнца и рассеянного излучения:

$$F_{\lambda}(z) = F_{\lambda}^{0} \exp\left[-\left(\tau_{n} + \tau_{p}\right)\right] + F_{\lambda}^{p}(z, A),$$

где  $F_{\lambda}^{0}$ — поток внеатмосферного солнечного излучения,  $\tau_{\pi}$  и  $\tau_{p}$ — оптические толщины поглощения и рассеяния вдоль луча света,  $F_{\lambda}^{p}$ — поток излучения рассеянного молекулами атмосферных газов, частицами атмосферного аэрозоля и подстилающей поверхностью с отражающей способностью (альбедо), равной A.

Оптическая толщина поглощения, являющаяся безразмерной величиной:

$$\tau_{\rm n}(z, \lambda) = \int_{z}^{\infty} dz \sum N_i(z) \sigma_i(\lambda) \sec \theta,$$

где  $N_i(z)$  — изменяющаяся по высоте концентрация молекул i-го

поглощающего газа в 1 см<sup>3</sup>,  $\sigma_i(\lambda)$  — сечение поглощения, см<sup>2</sup>,  $\theta$  — зенитный угол Солнца, определяющий длину луча света в атмосфере (воздушную массу). Основными поглощающими газами для ультрафиолетового и видимого излучений в атмосфере являются молекулярный кислород и озон. Поглощение ультрафиолетового излучения диоксидом азота (NO<sub>2</sub>) и сернистым газом (SO<sub>2</sub>) невелико из-за их малого содержания в атмосфере и практически не влияет на интенсивность излучения, однако оно



Рис. 1.12. Спектральная плотность излучения черного тела при температуре 4500—6500 К и обобщенные результаты измерений внеатмосферного потока солнечного излучения [196].

может приводить к заметным ошибкам при оптических измерениях содержания в атмосфере других газов, например озона.

В области длин волн 175—203 нм определяющую роль в поглощении излучения играют полосы Шумана—Рунге, состоящие из большого числа вращательных линий. В отсутствии теплового движения молекул и их столкновений с другими молекулами естественная ширина вращательных линий очень мала, но в реальной атмосфере происходит уширение линий. В тропосфере и нижней стратосфере на ширину линий и соответственно на сечение поглощения определяющее влияние оказывают столкновения молекул (лоренцево уширение), а в верхней стратосфере и мезосфере — тепловое движение (доплеровское уширение). Для примера на рис. 1.13 показан участок спектра поглощения молекулярного кислорода в полосе 4—0 при различной температуре.

Для расчета поглощения излучения мелекулярным кислородом в системе полос Шумана—Рунге необходимо использовать данные о длинах волн и силе осцилляторов тысяч поглощающих линий, ширине и форме (контуре) каждой линии с учетом доплеровского и лоренцева уширения. Такие расчеты чрезвычайно громоздки, и для них обычно используют либо аппроксимацию эффективного поглощения функциями различного вида, либо представление поглощения (пропускания) в табличном виде для отдельных интер-



Рис. 1.13. Вращательная структура полосы 4—0 молекулярного кислорода при 300 К (1) и при 79 К (2) [172].

валов волновых чисел или длин волн. Влияние температуры и давления воздуха, определяющих частоту столкновения молекул, учитывается через введение параметра N — числа молекул кислорода в столбе воздуха вдоль луча света. В неявном виде этот параметр содержит данные о вертикальном распределении температуры и давления, соответствующем той или иной стандартной или справочной атмосфере.

Приведенный на рис. 1.13 участок спектра поглощения в системе полос Шумана—Рунге показывает, что сечение поглощения молекулярного кислорода во вращательных пиках и между ними может изменяться на порядок и более. Это приводит к тому, что в узких, шириной менее 0,1 нм, участках спектра ультрафиолетовое излучение Солнца может достаточно глубоко проникать в атмосферу. Поскольку многие малые газовые составляющие, такие, как закись и оксид азота и фторхлоруглероды, сильно поглощают излучение в области 175—200 нм, то проникновение излучения в области полос Шумана—Рунге может привести к их более быстрой фотодиссоциации. По-видимому, использование осредненных на интервалах 1,5—2 нм сечений поглощения молекулярного кислорода в полосах Шумана—Рунге может приводить к трудно прогнозируемым и плохо оцениваемым ошибкам при расчете скоростей фотодиссоциации ряда малых газовых составляющих.

Кроме полос Шумана—Рунге молекулярный кислород поглощает ультрафиолетовое излучение Солнца в континууме Герцберга (185—242 нм). Хотя сечения поглощения кислорода в этой области малы и не превышают 10<sup>-23</sup> см<sup>2</sup>, однако вследствие высокой концентрации молекул кислорода поглощение в стратосфере излучения в континууме Герцберга является определяющим, а последующая фотодиссоциация возбужденных молекул — основной источник атомов кислорода в атмосфере Земли ниже 60 км.

Экспериментальное определение сечений поглощения кислорода в континууме Герцберга является очень трудной задачей вследствие их малой абсолютной величины. Для точного измерения слабого поглощения требуются достаточно большие оптические толщины и в лабораторных установках приходится работать при давлении, превышающем существующее в стратосфере.

В 1982—1983 гг. с помощью спектрометра, установленного на высотном аэростате, были проведены прямые измерения спектральной плотности потока солнечного излучения, проникающего в среднюю стратосферу [109]. Эти измерения показали, что поток ультрафиолетового излучения в стратосфере выше, чем следовало из существующих данных лабораторных измерений сечения поглощения кислорода. Новые лабораторные измерения, проведенные двумя независимыми группами [88, 134], подтвердили, что используемые ранее значения сечения поглощения были завышены почти в полтора раза.

В спектральной области 220—290 нм ослабление солнечного излучения в атмосфере Земли определяется поглощением озона в полосе Хартли. Максимальное сечение поглощения озона в полосе Хартли достигает 1,16·10<sup>-17</sup> см<sup>2</sup> на длине волны 253,7 нм. Такое большое сечение поглощения означает, что слой газообразного озона толщиной 3 мм при нормальном давлении будет ослаблять излучение в 3·10<sup>38</sup> раз. К полосе Хартли примыкает область более слабых полос Хёггинса, занимающая диапазон длин волн 300—360 нм. В этой области на фоне довольно слабого континуума наблюдаются достаточно резкие минимумы и максимумы, которые используются для измерения содержания озона по ослаблению излучения внеземных источников света — Солнца, Луны, звезд. Измерения спектра поглощения озона в полосах Хартли и Хёггинса проводились с начала нашего столетия, но наиболее полные данные были получены независимыми группами исследователей в 50-е годы. В последние годы проводятся уточняющие измерения для получения данных, необходимых при спутниковых измерениях содержания озона по ослаблению рассеян-
ного «назад» ультрафиолетового излучения Солнца. Озон обладает слабым поглощением и в видимой части спектра, в диапазоне длин волн 440—850 нм (полоса Шаппюи). Поглощение в этой области мало́ и почти не влияет на ослабление солнечного света в атмосфере, но играет заметную роль в фотодиссоциации озона на высотах менее 20 км.

Оптическая толщина рассеяния  $\tau_p$  в стратосфере и мезосфере определяется в основном молекулярным (рэлеевским) рассеянием й описывается уравнением

$$\tau_{p}(z, \lambda) = \int_{z}^{\infty} dz \sum K_{pi}(z, \lambda) \sec \theta,$$

тде  $K_{pi}$  — коэффициент рассеяния *i*-го газа,  $K_p = N\sigma_p$ , где  $\sigma_{pi}$  — сечение рассеяния *i*-го газа.

Рэлеевский коэффициент рассеяния для анизотропных молекул задается формулой

$$K_{\rm p} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4 N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta}$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения, N — концентрация молекул, n — показатель преломления воздуха для длины волны  $\lambda$ ,  $\delta$  — фактор деполяризации. Множитель  $(6 + 3\delta)/(6 - 7\delta) = D$  для воздуха по экспериментальным данным равен 1,0160  $\pm$  0,0068. Коэффициент молекулярного рассеяния зависит как от концентрации молекул N, так и от показателя преломления n, в свою очередь зависящего от N. Учитывая, что

$$\frac{(n^2-1)^2}{N} = \frac{(n_0^2-1)^2}{N_0} \frac{N}{N_0},$$

где  $n_0$  и  $N_0$  — соответственно показатель преломления воздуха и концентрация молекул при нормальных условиях, а также, что  $n_2 + 2 \approx 3$ , формулу для коэффициента рассеяния можно записать в виде

$$K_{\rm p} = \frac{8\pi^3 N}{3\lambda^4 N_0^2} (n_0^2 - 1)^2 D.$$

Если  $\lambda$  выразить в нм, а N и  $N_0$  — в м<sup>-3</sup>, то  $K_p \approx 4.4 \times 10^{-32} N / \lambda^4$  м<sup>-1</sup>, а  $\sigma_p \approx 4.4 \cdot 10^{-28} / \lambda^4$  см<sup>2</sup>. Обе величины быстро увеличиваются с уменьшением  $\lambda$ .

Поскольку показатель преломления воздуха сложным образом зависит от длины волны излучения, то для достаточно точного (лучше 1%) описания коэффициента молекулярного рассеяния или сечения рассеяния воздуха используются различные аппроксимирующие формулы. Одна из последних имеет следующий вид [76]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\rm p} &= 4,02 \cdot 10^{-28} / \lambda^{4+\chi}, \\ \text{где} \quad \chi &= \begin{cases} 0,389\lambda + 0,09426 / \lambda - 0,3228; & 0,2 < \lambda < 0,55 \\ 0,04; & 0,55 < \lambda < 1,0 \end{cases} \end{aligned}$$

В этой формуле λ выражена в мкм.

Учет влияния аэрозольного рассеяния и альбедо подстилающей поверхности на плотность потока излучения Солнца в атмосфере является достаточно трудной задачей. Если размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны излучения (крупные частицы аэрозолей — пыли или капель воды), то коэффициент

$$K_{\rm p}(\rho) = \frac{dJ_{\lambda}}{\pi r^2 N J_{\lambda}} \left( \rho = \frac{2\pi r}{\lambda} \right)$$

ослабления интенсивности излучения  $J_{\lambda}$  от его рассеяния и поглощения такой частицей радиусом *r*, приходящийся на площадь ее сечения, будет сложной функцией параметра  $\rho$  с затухающими колебаниями при росте  $\rho$ . Их амплитуды уменьшаются с ростом поглощения излучения частицей. Так как обычно  $K_{\rm p}(\rho) \rightarrow K_{\rm p}(\infty) = {\rm const}$  при росте  $\rho$  ( $K_{\rm p}(\infty) = 2$  для воды при n == 1,33), то для малых  $\lambda \sigma_{\rm p}(\rho) \sim {\rm const}$  в отличие от быстро растущего сечения молекулярного рассеяния, т. е. аэрозольное ослабление излучения «серое» и не зависит от  $\lambda$ . Обычно  $K_{\rm p}(\infty) > 1$ , и частицы с большими *r* рассеивают больше излучения, чем падает на суммарную площадь их сечения  $\pi r^2 N$  из-за дифракции света. Возмущение испытывают фотоны излучения не только падающие на частицу, но и проходящие мимо нее.

Индикатрисы рассеяния фотонов на крупных частицах, как правило, очень сильно вытянуты, т. е. основная часть фотонов рассеивается по направлениям, близким к направлению падающего луча. Вытянутость индикатрисы растет с ростом размера частиц, и для  $\rho > 20$ —30 отклонение рассеянных фотонов не превышает нескольких угловых градусов для капель воды.

В монографии [48] приведена иерархия методов решения уравнения переноса в рассеивающей и поглощающей среде. Исходя из требований, предъявленных к точности и трудоемкости вычислений, авторы фотохимических моделей выбирают наиболее приемлемый для конкретной модели способ расчета рассеянной радиации.



### МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ

### 2.1. Особенности измерения содержания озона

Как уже говорилось в главе 1, содержание озона в атмосфере Земли характеризуется довольно большой изменчивостью в пространстве и во времени. На фоне этих короткопериодных «шумов» необходимо выявлять обусловленные природными факторами и антропогенным загрязнением длительные тренды изменения содержания озона, составляющие 1-2 % за 10 лет. Эта задача может быть решена только путем накопления и статистического анализа длительных рядов измерений, выполненных в различных пунктах земного шара высокочувствительными стабильными приборами по единой методике. По общему содержанию озона такие ряды накапливаются на многих станциях мировой озонометрической сети, созданной в период подготовки Международного геофизического года (1957—1959 гг.). Самый длинный ряд наблюдений, начиная с 1926 г., накоплен на станции Ароза в Швейцарии (см. рис. 1.8). Резкое увеличение количества данных об общем содержании озона и его пространственно-временной изменчивости произошло в 70-е годы после создания спутниковой системы наблюдений озона. Так, спутниковый спектрометр TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) ежедневно осуществляет более 180 000 измерений на освещенной Солнцем поверхности Земли.

Общее содержание озона характеризует в основном влияние озона на биосферу, поскольку оно определяет интенсивность достигающего поверхности Земли биологически активного ультрафиолетового излучения Солнца. На термический режим стратосферы, определяющий ее динамику, циркуляцию и в конечном счете климат Земли, сильное влияние оказывает вертикальное распределение (профиль) озона. Поэтому организация мониторинга изменений вертикального распределения озона не менее важна, чем контроль трендов его общего содержания. Однако стратосфера является трудно достижимой областью, поэтому более или менее регулярные измерения вертикального распределения озона начались лишь в конце 40-х годов вследствие быстрого развития аэростатных, ракетных и спутниковых методов исследования атмосферы. В течение почти полувека, до начала широкого использования аэростатной и ракетной техники, измерения концентрации озона проводились оптическими методами, не утратившими значения и в настоящее время благодаря уникальным оптическим свойствам озона. Озон имеет исключительно сильные полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра. Как указано в п. 1.4, главная полоса поглощения озона — полоса Хартли занимает диапазон длин волн от 220 до 290 нм. К ней примыкает область более слабых полос Хёггинса, простирающаяся от 300 до 360 нм. В этой области на фоне довольно слабого континуума наблюдаются достаточно резкие минимумы и максимумы, которые используются для измерения содержания озона по ослаблению излучения внеземных источников света — Солнца, Луны, звезд. В красной части спектра расположена слабая полоса поглощения Шаппюн, простирающаяся от 440 до 850 нм.

Молекула озона по вращательным свойствам относится к типу асимметричного волчка и обладает дипольным моментом. Вследствие этого озон имеет большое число интенсивных линий поглощения в инфракрасной и микроволновой областях спектра. В инфракрасной части спектра расположены три колебательно-вращательные полосы с центрами:  $v_1 = 1110 \text{ см}^{-1}$  (9,01 мкм),  $v_2 =$  $= 710 \text{ см}^{-1}$  (14,09 мкм) и  $v_3 = 1043 \text{ см}^{-1}$  (9,59 мкм). Полоса  $v_1$ очень слабая и перекрывается полосой  $v_3$ . Обертоны и составные частоты колебаний молекулы озона создают колебательно-вращательные полосы вблизи 2,7; 3,27; 3,59; 4,75 и 5,75 мкм, из которых наиболее интенсивной является полоса 4,75 мкм. Ширина этих полос порядка 0,1 см<sup>-1</sup>.

Для измерения концентрации озона по поглощению инфракрасного излучения Земли и Солнца обычно используется полоса 9,59 мкм, которая находится в центре длинноволнового окна прозрачности атмосферы 8—13 мкм. Эта полоса поглощения озона состоит из большого числа линий, и ее тонкую структуру экспериментально разрешить не удается. Другие полосы поглощения озона в инфракрасной области или перекрываются более сильными полосами поглощения H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, или имеют малую интенсивность.

В микроволновой области находится ряд интенсивных чисто вращательных линий озона. Для измерения концентрации озона чаще всего используются вращательные линии с резонансными частотами 142,175 ГГц (2,109 мм); 110,836 ГГц (2,705 мм); 101,737 ГГц (2,947 мм). В ряде случаев используются и более высокочастотные линии с резонансными частотами 184,4 ГГц (1,626 мм) и 206,1 ГГц (1,455 мм).

#### 2.2. Оптические наземные методы измерения

В ультрафиолетовой и видимой областях спектра содержание озона и других малых составляющих атмосферы определяется по ослаблению излучения внеземных или искусственных источников света или света, рассеянного атмосферой. В инфракрасной и микроволновой областях спектра используется как ослабление проходящего через среду излучения Солнца, так и ослабление теплового излучения поверхности Земли и собственного излучения атмосферы.

#### 2.2.1. Закон Бера — Ламберта — Бугера

Ослабление излучения при прохождении через среду описывается законом Бера, называемого иногда законом Бера—Ламберта—Бугера, поскольку эти ученые внесли заметный вклад в его развитие. Закон Бера гласит, что бесконечно малые приращения числа одинаково поглощающих молекул вызывают поглощение одинаковых долей монохроматического излучения, проходящего через среду. Если концентрация поглощающих молекул C (см<sup>-3</sup>) и в элементарном объеме сечением 1 см<sup>2</sup> и толщиной dx содержится Cdx молекул, то в соответствии с законом Бера

$$dI_{\lambda}/dx = -k_{\lambda}'CI_{\lambda}.$$
 (2.1)

Интегрируя (2.1) на пути b, получаем

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \exp\left(-k_{\lambda}^{'}Cb\right), \quad \text{кли} \quad \ln\left(I_{\lambda}^{0}/I_{\lambda}\right) = k_{\lambda}^{'}Cb, \quad (2.2)$$

где  $I_{\lambda}^{0}$  и  $I_{\lambda}$  — интенсивность монохроматического излучения с длиной волны  $\lambda$  соответственно до входа в поглощающую среду и после выхода из нее, а  $k_{\lambda}^{'}$  — константа, характерная для каждого вещества и зависящая от того, в каких единицах выражена концентрация. Если в (2.2) концентрация выражена в см<sup>-3</sup>, то  $k_{\lambda}^{'}$  — в см<sup>2</sup> и константа  $k_{\lambda}^{'}$  в этом случае является сечением поглощения молекул  $\sigma_{\lambda}$ .

В измерительной технике обычно используют не натуральные, а десятичные логарифмы и соотношения (2.2) записываются в виде

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \cdot 10^{-k_{\lambda}Cb}$$
, или  $\lg(I_{\lambda}^{0}/I_{\lambda}) = k_{\lambda}Cb$ . (2.3)

Десятичный коэффициент  $k_{\lambda}$  связан с натуральным коэффициентом  $k_{\lambda}'$  соотношением

$$k_{\lambda} = 0,43429k_{\lambda} = 0,43429\sigma_{\lambda}. \tag{2.4}$$

Если концентрация поглощающего вещества выражена в г/л, то вместо  $k_{\lambda}$  в (2.3) используют коэффициент поглощения (экстинкции) a (в л/(г·см)):

$$a_{\lambda} = 10^{-3} k N_A / M, \qquad (2.5)$$

где  $N_A$  — число Авогадро, а M — молекулярная масса поглощающего вещества. Иногда концентрацию поглощающего вещества выражают в молях на 1 л (моль/л); в этом случае вместо  $k_\lambda$  ис-

пользуют молярный коэффициент поглощения (экстинкции) в л/(моль · см):

$$\varepsilon_{\lambda} = 10^{-3} k_{\lambda} N_A. \tag{2.6}$$

Вышеприведенное рассмотрение применимо к случаю постоянства концентрации поглощающего вещества на пути b. Этот случай характерен для измерительных приборов со сравнительно небольшой базой, практически не превышающей 10 м. Однако при определениях содержания в атмосфере малых газовых составляющих приходится проводить измерения на большом оптическом пути, где условие постоянства концентрации не соблюдается. Особенно характерна эта ситуация при использовании в качестве источника Солнце, когда поглощение определяется во всей толще атмосферы или в большей ее части. В этом случае (2.1) записывается в виле

$$dI_{\lambda}/dx = -k_{\lambda}'C(x)I_{\lambda}.$$
 (2.7)

После интегрирования на пути в получаем

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \exp\left[-k_{\lambda}^{'} \int_{0}^{b} C(x) dx\right] = I_{\lambda}^{0} \exp\left[-k_{\lambda}^{'} N\right], \qquad (2.8)$$

где N — число молекул поглощающего вещества в «столбе» атмосферы сечением 1 см<sup>2</sup> и высотой b. Как и в (2.2), k<sub>λ</sub> — константа, равная сечению поглощения молекул σ<sub>λ</sub>. Наряду с числом моле-кул в столбе атмосферы используют и количество поглощающего вещества в столбе в г/см<sup>2</sup>. В этом случае используют массовый показатель ослабления (в см<sup>2</sup>/г):

$$d_{\lambda} = k N_A / M. \tag{2.9}$$

Часто содержание малых газов в столбе атмосферы выражают в виде приведенной толщины слоя --- толщины слоя, который получился бы, если бы данный газ, неоднородно распределенный в столбе, осадить на уровне моря при стандартном давлении 101 325 Па и стандартной температуре 273,15 К. В этом случае используют объемный показатель ослабления (в см-1):

$$\alpha_{\lambda} = k_{\lambda} N_{J}, \qquad (2.10)$$

где  $N_{\pi} = 2,6870 \cdot 10^{19}$  молекул в 1 см<sup>3</sup> — число Лошмидта. Наряду с перечисленными выше в технике оптических измерений используются и другие производные величины, в частности  $T = I/I_0$  — пропускание (прозрачность), чаще выражаемое в %, и  $A = \lg (I_0/I) = -\lg T$  — оптическая плотность (экстинкция). Обратим внимание на то, что  $\ln (I_0/I) = 2,303A = \tau$  — оптическая толщина — обычно используется в работах по изучению распространения излучения в атмосфере.

Часто возникает вопрос о границах применимости закона Бера-Ламберта-Бугера и о возможных отклонениях от этого закона. Известны случаи кажущихся отклонений, причины которых лежат в побочных эффектах. Среди них значительное место занимают диссоциация и ассоциация. Например, диоксид азота находится в равновесии с тетраоксидом азота:

$$NO_2 + NO_2 
ightarrow N_2O_4$$
.

При увеличении концентрации диоксида азота равновесие смещается вправо, т. е. в сторону образования  $N_2O_4$ , и наблюдается кажущееся отрицательное отклонение от закона Бера — оптическая плотность уменьшается медленнее, чем увеличивается концентрация  $NO_2$ . К отрицательным кажущимся отклонениям приводят флуоресценция составляющих атмосферы и рассеяние света молекулами газов и частицами аэрозоля при достаточно больших телесных углах входной оптики приборов.

Закон Бера описывает ослабление монохроматического излучения, но с близким к монохроматическому излучением имеют дело только при использовании лазеров. В остальных случаях используются либо квазимонохроматическое излучение ( $\Delta\lambda < 5$ —10 нм), выделяемое монохроматическими или специальными узкополосными интерференционными фильтрами, либо излучение в более широком диапазоне ( $\Delta\lambda > 5$ —10 нм), выделяемое различными (интерференционными, стеклянными, жидкостными, кристаллическими и др.) фильтрами. При использовании для измерений достаточно широких спектральных интервалов любым спектрофотометрическим прибором регистрируется излучение в интервале длин волн от  $\lambda_1$  до  $\lambda_2$ :

$$I = c \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) k(\lambda) w(\lambda) d(\lambda), \qquad (2.11)$$

где с — коэффициент пропорциональности,  $I_0(\lambda)$  — спектральное распределение интенсивности излучения до входа в поглощающую среду,  $k(\lambda)$  — спектр поглощения среды,  $w(\lambda)$  — спектральная характеристика прибора, включающая как характеристики оптико-механической части прибора, так и спектральную чувствительность приемника излучения (фотоэлемента, болометра и т. п.). Если в используемом интервале длин волн все эти сомножители изменяются несущественно, то отклонения от закона Бера не наблюдается и измерения можно считать квазимонохроматическими. При несоблюдении этого условия могут проявляться кажущиеся отклонения от закона Бера, называемые эффектом Форбса.

Кажущиеся отклонения от закона Бера—Ламберта—Бугера могут также проявляться при фотохимических эффектах зондирующего излучения, особенно при использовании мощных лазеров.

При оптических измерениях содержания малых газов в атмосфере используются разнообразные измерительные схемы и приборы. Измерительная схема и конструкция прибора определяются как целью измерений — получение данных о локальной концентрации, об общем содержании в столбе атмосферы, о пространственно-временном распределении и изменчивости, — так и местом установки и условиями эксплуатации прибора — наземные (лабораторные и полевые), самолетные, аэростатные, ракетные, спутниковые.

В реальной атмосфере ослабление излучения, даже монохроматического, определяется различными газами, и интенсивность прошедшего через поглощающую среду излучения в отличие от (2.3) описывается зависимостью

$$I_{\lambda} = I_{\lambda} \cdot 10^{-b \sum k_{\lambda i} C_{i}}, \quad \text{или} \quad A_{\lambda} = b \sum k_{\lambda i} C_{i}, \quad (2.12)$$

где  $k_{\lambda i}$  и  $C_i$  — соответственно коэффициент поглощения и концентрация *i*-го газа. Если вместо концентрации используется общее содержание в столбе атмосферы N, то (2.12) записывается в виде

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \cdot 10^{-\sum k_{\lambda i} N_{i}}$$
, или  $A_{\lambda} = \sum k_{\lambda i} N_{i}$ . (2.13)

Для определения концентрации или общего содержания какойлибо малой газовой составляющей атмосферы необходимо исключить влияние других составляющих и учесть изменения во времени (дрейф) интенсивности источника света и чувствительности приемника. Для этого используют различные варианты двухлучевой и двух- или многоволновых измерительных схем.

#### 2.2.2. Двухлучевая схема измерения

Схема основана на том, что излучение от источника разделяется на две части. На пути одного луча помещается измерительная кювета, содержащая как воздух, так и измеряемый газ, а на пути второго луча помещается идентичная кювета сравнения, содержащая воздух со всеми компонентами, кроме измеряемого газа. Интенсивность излучения после прохождения измерительной кюветы равна

$$I' = I_0 \cdot 10^{-b \ (k_x C_x + \sum k_i C_i)}, \qquad (2.14)$$

где  $k_x$  и  $C_x$  — коэффициент поглощения и концентрация измеряемого газа. Интенсивность излучения после прохождения кюветы сравнения равна

$$I'' = I_0 \cdot 10^{-b \sum k_i C_i}.$$
 (2.15)

Разделив (2.15) на (2.14) и прологарифмировав, получаем

$$\lg (I''/I') = bk_x C_x, \tag{2.16}$$

откуда, зная длину кюветы b и коэффициент поглощения измеряемого газа  $k_x$ , легко определить его концентрацию. Иногда две кюветы заменяют одной, поочередно заполняя ее воздухом с измеряемым газом и без него. Такая схема реализована, например, в распространенном измерителе концентрации озона DASIBI, выпускаемом в разных странах. Измерительная кювета 1 (рис. 2.1) длиной 50 см освещается ртутной лампой 2 со светофильтром, выделяющим линию 253, 652 нм, практически совпадающую с максимумом поглощения озона. Интенсивность излучения, прошедшего через кювету, измеряется детектором 3. Исследуемый воздух прокачивается через кювету насосом 4; расход воздуха контролируется расходомером 5. Воздух, поступающий в кювету, с помощью двуходового крана 6 периодически пропускается че-



Рис. 2.1. Схема прибора DASIBI для измерения концентрации озона (пояснения см. в тексте).

рез фильтр 7, заполненный катализатором, разрушающим озон. Датчик положения крана 8 управляет переключателем 9, который направляет сигнал от детектора 3 при кювете, заполненной воздухом с озоном (l'), в цифровой накопитель 10; а при кювете, заполненной воздухом без озона (l''), в цифровой накопитель 11. Электронное устройство 12 осуществляет вычитание сигналов после логарифмирования и выдает сигнал, пропорциональный концентрации озона, на цифровое табло и на регистратор. Поскольку измерения ослабления воздуха с озоном и без него проводятся не одновременно, а последовательно, через 6 или 12 с, интенсивность ртутной лампы контролируется вспомогательным детектором 13; через цифровой накопитель 14 корректирующий сигнал направляется в вычислительное устройство 12. Прибор DASIBI при малой оптической базе (50 см) отличается высокой чувствительностью — одна из моделей имеет предельную чувствительность по отношению к смеси 1 нг/г, по концентрации — около 10<sup>7</sup> молекул в 1 см<sup>3</sup>.

Прибор DASIBI разрабатывался как лабораторный прибор, однако после доработки он использовался [189] на аэростате для измерения вертикального распределения озона до высоты 42 км.

Описанная выше двухлучевая измерительная схема, несмотря на свои преимущества, при исследовании состава атмосферы по ряду причин используется сравнительно редко. Прежде всего для достижения приемлемой точности измерения малых концентраций газов необходима большая длина кювет. Другой проблемой является необходимость удаления измеряемого газа из кюветы сравнения без изменения содержания остальных газов. В случае измерения концентрации озона обе проблемы решаются сравнительно легко, поскольку озон чрезвычайно сильно поглощает ультрафиолетовое излучение, кроме того, озон нестоек и легко разрушается на поверхности различных катализаторов, не взаимодействующих с большинством малых газовых составляющих атмосферы. Особенностью двухлучевого метода является возможность измерения локальной концентрации *in situ*.

#### 2.2.3. Многоволновые измерительные схемы

Эти схемы получили широкое применение для определения содержания в атмосфере многих газовых составляющих, поглощающих излучение в той или иной спектральной области. Поскольку методы определения содержания малых газов по поглощению в ультрафиолетовой и видимой областях заметно отличаются от методов, основанных на поглощении в инфракрасной области, мы будем рассматривать их отдельно.

В ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра излучение поглощается сравнительно небольшим числом газов озоном, диоксидом серы, диоксидом азота и некоторыми другими, причем в области 200—300 нм поглощение определяется озоном. На примере измерения содержания озона рассмотрим реализации многоволновой измерительной схемы Из (2.12) и (2.13) следует, что если измерить ослабление на стольких длинах волн, сколько в атмосфере поглощающих газов, то, решая систему уравнений, можно определить содержание каждого из них. Однако ряд технических и методических трудностей не позволяют решить эту задачу.

Методически и технически достаточно просто определить общее содержание озона в столбе атмосферы, измеряя ослабление ультрафиолетового излучения Солнца на двух длинах волн с различным показателем ослабления озона. Поскольку в ближней ультрафиолетовой области ослабление излучения Солнца в атмосфере обусловлено поглощением озоном, молекулярным и аэрозольным рассеянием, то (2.13) можно записать в виде

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \cdot 10^{-(\alpha_{\lambda} x + \beta_{\lambda} H_{0} + \sum \alpha_{\lambda i} y_{i})m}, \qquad (2.17)$$

где  $\alpha_{\lambda}$  — объемный показатель ослабления озона, X — его приведенная толщина (общее содержание),  $\beta_{\lambda}$  — объемный показатель рэлеевского рассеяния,  $H_0$  — высота однородной атмосферы,  $\alpha_{\lambda i}$ и  $y_i$  — показатели поглощения примесей, включая аэрозоли, и их приведенные толщины,  $m = \csc \theta$  — оптическая масса атмосферы (воздушная масса) — множитель, учитывающий длину пути луча света в атмосфере, когда высота Солнца над горизонтом  $\theta^0$ . Измеряя ослабление на двух длинах волн и полагая  $\lg (I_{\lambda 1}^0/I_{\lambda 2}^0) = L_0$ , а  $\lg (I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2}) = L$  получаем

$$L = L_0 - \left[ (\alpha_1 - \alpha_2) X + (\beta_1 - \beta_2) H_0 + \sum (\alpha_{i1} - \alpha_{i2}) y_i \right] m. \quad (2.18)$$

Полагая, что в (2.18) значимо только ослабление излучения вследствие поглощения озоном и молекулярного рассеяния, считая, что содержание других поглощающих газов ( $y_i$ ) мало́ и что аэрозоль «серый», т. е.  $\alpha_{аэроз}(\lambda) = \text{const}$ , получаем

$$X = \frac{L_0 - L - (\beta_1 - \beta_2) H_0 m}{(\alpha_1 - \alpha_2) m}.$$
 (2.19)

Величина L измеряется, величины  $\beta_1$  и  $\beta_2$  рассчитываются по формулам или определяются по специальным таблицам, воздушная масса m вычисляется по высоте Солнца, зависящей от даты и времени проведения измерения. Отношение внеатмосферной интенсивности излучения на двух длинах волн может быть определено различными путями. Один из них — использование табличных данных о спектральном распределении интенсивности внеатмосферного излучения, полученных независимым путем [50, 86, 207]. Однако этот путь используется редко, поскольку абсолютные измерения спектрального распределения излучения Солнца за пределами атмосферы являются очень трудной задачей. Кроме того, интенсивность излучения Солнца особенно в ультрафиолетовой области сильно меняется при небольших изменениях длины волны, как можно видеть на рис. 2.2, на котором показан участок внеатмосферного спектра излучения Солнца в интервале длин волны, как можно видеть на рис. 2.2, на котором показан участок внеатмосферного спектра излучения 1—5 нм необходимо интегрировать интенсивность излучения с учетом ширины щелей прибора и его спектральной чувствительности. Другой, наиболее распространенный путь определения  $L_0$  — долгий метод Бугера или, как его иногда называют, метод Ланглея. Этот метод основан на том, что в (2.18) при m=0  $L=L_0$ . Если при постоянном содержании озона измерять L при различных воздушных массах (например, с раннего утра до позднего вечера) и затем нанести результаты на график L=f(m), то, экстраполируя прямую к m=0, получим  $L_0$ .



Рис. 2.2. Спектр внеатмосферного излучения Солнца в ультрафиолетовой области [207].

Стрелками с буквенными обозначениями показаны длины волн спектрофотометра Добсона, с цифровыми — длины волн спектрофотометра Брюера.

#### 2.2.4. Озонный спектрофотометр Добсона

Высокоточный прибор и методику двухволнового измерения общего содержания озона разработал английский ученый Добсон, в честь которого была названа единица измерения приведенной толщины слоя (общего содержания) озона: единица Добсона (Д. Е.), равная 1 матм-см = 10<sup>-3</sup> атм-см. Унифицированный озонный спектрофотометр Добсона и разработанная им методика являются основой мировой озонометрической сети. Озонометр Добсона (рис. 2.3) представляет собой двойной кварцевый монохроматор автоколлимационного типа с постоянными щелями. Излучение Солнца через директор, состоящий из призмы 1, линзы 2 и диффузного рассеивателя 3, поворотной линзой 4 направляется на входную щель 5 (при измерениях при слабом освещении линза 2 и рассеиватель 3 не используются). Пучок света от щели 5 собирается линзой 6 и направляется на диспергирующий элемент кварцевую призму 7, — затем, после отражения зеркалом 8, пучок света повторно проходит через призму 7 и линзой 6 спектр фокусируется в плоскости щелей 9 и 10. Щель 9 выделяет в области 305-320 нм участок спектра шириной около 1 нм, а щель





10 — участок спектра шириной около 3 нм с длиной волны примерно на 20 нм больше, чем у щели 9. Излучение, прошедшее через щели 9 и 10, линзой 11 симметризуется относительно правой и левой сторон прибора, собирается линзой 12, дважды с отражением от зеркала 14 проходит через вторую призму 13 и линзой 12 фокусируется на выходную щель 15. После щели 15 излучение собирается линзой 16 и через фильтр 17, отсекающий видимое излучение, направляется на фотоумножитель 18. Прерыватель 19, вращаемый мотором 20, поочередно направляет на фотоумножитель коротковолновое излучение, прошедшее через щель 9 (Іл) и длинноволновое излучение (І<sub>д2</sub>) из щели 10. Синхронный детектор, подключенный к выходу фотоумножителя, формирует пропорциональный разности интенсивностей  $I_{\lambda 2}$  и  $I_{\lambda 1}$ . сигнал. Нейтральным оптическим клином 21 добиваются равенства потоков  $\hat{I}_{\lambda 2}$  и  $I_{\lambda 1}$ . Шкала оптического клина отградуирована в единицах десятичного логарифма ослабления, что позволяет определять Х при равенстве потоков.

Выбор пар длин волн для двухволнового метода измерения концентрации озона сводится к компромиссу, снижающему погрешности, обусловленные влиянием различных факторов. Так, при использовании более коротких длин волн, с одной стороны, увеличивается точность определения содержания озона вследствие увеличения разности  $\alpha_1 - \alpha_2$ , а с другой — увеличивается погрешность из-за уменьшения отношения сигнал—шум. Точно так же увеличение разности используемых длин волн увеличивает  $\alpha_1 - \alpha_2$ , но одновременно сильнее проявляется отклонение аэрозоля от «серого». Для своего прибора Добсон принял четыре пары длин волн:  $A_1 - A_2$ ;  $B_1 - B_2$ ;  $C_1 - C_2$ ;  $D_1 - D_2$ . Позже была добавлена пара C', для чего в приборе была установлена дополнительная щель, не показанная на рис. 2.3. Принятые длины волн и рекомендованные для них Международной комиссией по озону величины  $\alpha_1 - \alpha_2$  и  $\beta_1 - \beta_2$  приведены в табл. 2.1. Длины волн, используемые в приборе Добсона, показаны на рис. 2.2. Необходимые длины волн устанавливаются поворотом кварцевой пластинки 22, а для компенсации сдвигов лучей служит поворотная пластина 23.

#### Таблица 2.1

Стандартные длины волн и коэффициенты, используемые в приборе Добсона

Пара	λ, нм	λ <sub>2</sub> ΗΜ	$(\alpha_1 - \alpha_2) \ cm^{-1}$	(β1—β2) см <sup>—1</sup>
A B C D C'	305,5 308,8 311,45 317,6 332,4	325,4 329,1 332,4 339,8 453,6	1,748 1,140 0,800 0,360	0,116 0,113 0,110 0,104

Возможность измерения спектрофотометром Добсона ослабления излучения на нескольких парах длин волн позволяет реализовать более точную многоволновую методику измерения общего содержания озона. Если измерить ослабление излучения на двух парах длин волн, например на парах A и B, и записать уравнение (2.18) для этих пар длин волн, а затем вычесть одно из другого, то получим

$$(L_0 - L)_A - (L_0 - L)_B = [(\alpha_1 - \alpha_2)_A - (\alpha_1 - \alpha_2)_B] X_m + + [(\beta_1 - \beta_2)_A - (\beta_1 - \beta_2)_B] H_0 m + + \{ \sum [(\alpha_{i1} - \alpha_{i2})_A - (\alpha_{i1} - \alpha_{i2})_B] y_i \} m.$$
(2.20)

При оптимальном выборе пар длин волн A и B погрешность, вносимую последним членом, можно существенно уменьшить. Обозначая  $(L_0 - L)_A = N_A$  и  $(L_0 - L)_B = N_B$ , вместо формулы (2.19) получаем основную формулу Добсона для вычисления общего содержания озона по измерениям на двух парах длин волн

$$X = \frac{N_A - N_B - [(\beta_1 - \beta_2)_A - (\beta_1 - \beta_2)_B] H_0 m}{[(\alpha_1 - \alpha_2)_A - (\alpha_1 - \alpha_2)_B] m}.$$
 (2.21)

Стандартными и наиболее точными считаются измерения общего содержания озона спектрофотометром Добсона по прямому солнечному излучению на парах длин волн *AD*. Тщательный анализ [82] показал, что погрешность измерений на этих парах длин волн для отдельного прибора может быть менее 2 %. Для «типичного хорошего прибора», а таких на мировой озонометрической сети около <sup>2</sup>/<sub>3</sub> от общего числа, она составляет 3 %; для «типичного плохого прибора» погрешность достигает 5—10 %. Использование других пар длин волн или других режимов измерений приводит к дополнительной ошибке. Так, при использовании «типичного хорошего прибора» дополнительная погрешность измерений общего содержания озона на парах AD по зениту ясного неба составляет 2 %; на парах AD по зениту облачного неба — 3 %; на паре C по прямому Солнцу — 2 %; без рассеивателя с фокусировкой изображения Солнца на входную щель — 4 %. Для «типичного плохого прибора» дополнительные ошибки увеличиваются в 2— 3 раза.

#### 2.2.5. Озонный спектрофотометр Брюера

Поскольку начиная с 60-х годов выпуск озонных спектрофотометров Добсона был прекращен, для мировой озонометрической сети был разработан и выпускается в настоящее время озонный спектрофотометр Брюера. Этот прибор, оптическая схема кото-



Рис. 2.4. Оптическая схема озонного спектрофотометра Брюера (пояснения см. в тексте).

рого показана на рис. 2.4, полностью автоматизирован, управляется персональным компьютером и может в течение нескольких суток без вмешательства оператора производить измерения в различных режимах по заранее заданной программе. Автоматическое наведение на Солнце по азимуту с точностью 0,2° осуществляется вращением всего прибора вокруг вертикальной оси, а по углу места с точностью 0,25°— вращением призмы 1 вокруг горизонтальной оси. Азимут и зенитный угол Солнца на любой момент времени вычисляются компьютером по известным формулам для заданных широты и долготы места установки прибора.

Излучение Солнца, отраженное прямоугольной вращающейся призмой 1, фокусируется линзой 2 на ирисовую диафрагму 3, определяющую поле зрения прибора. Диафрагма 3 при измерениях по прямому излучению Солнца обеспечивает угол зрения, равный примерно трем диаметрам Солнца, т. е. около 1,5°, а при других видах измерения для повышения светосилы увеличивает угол зрения до 10°. Свет от диафрагмы линзой 4 превращается в параллельный пучок и, пройдя через диффузный рассеиватель 5 и нейтральный светофильтр 6, линзой 7 фокусируется на входную щель 8 спектрометра. Нейтральный фильтр 6 для оптимизации выбирается из набора, состоящего из пяти фильтров с оптической плотностью 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5. При малой освещенности измерения могут производиться и без нейтрального светофильтра.

Спектрометр в приборе Брюера собран по модифицированной схеме Эберта. Излучение из входной щели 8 проходит через корректирующую линзу 9 и, отразившись от зеркала 10, попадает на голографическую дифракционную решетку 11 (1800 линий/мм), работающую во втором порядке. Спектр после повторного отражения от зеркала 10 фокусируется на плоскости 12, где расположены шесть входных щелей, каждая из которых вырезает участок спектра шириной 0,6 нм. Перед фокальной плоскостью находится непоказанная на рис. 2.4 маска, открывающая шаговым двигателем по заданной программе ту или иную щель. Излучение, прошедшее через щель, фокусируется линзой 13 на фотокатод фотоэлектронного умножителя 14, работающего в режиме счета фотонов. Для защиты от рассеянного излучения используются светофильтры 15 из сульфата никеля (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) и 16 из стекла UG-11 типа УФС.

Выходная щель, центрированная на 302,1 нм, используется для калибровки по длине волны 302,150 нм, испускаемой нейтральными атомами ртути в ртутной лампе низкого давления 17. Галогенная лампа 18, питаемая стабилизированным источником тока, используется для проверки чувствительности прибора. Свет от калибровочных ламп линзой 19 направляется на призму 1, которая при калибровке поворачивается вниз. Точность установки щелей по длинам волн составляет 0,0001 нм.

Пяти выходным щелям, которые используются при измерениях, соответствуют следующие длины волн:

Щель.... l 2 3 4 5 Длина волны, нм 306,3 310,0 313,5 316,8 320,0

Положение этих щелей относительно внеатмосферного спектра излучения Солнца и спектров поглощения озона и диоксида серы показано стрелками с арабскими цифрами на рис. 2.2. Длина волны щели 1 соответствует максимуму в спектре поглощения SO<sub>2</sub>, а длины волн остальных щелей—минимумам, что позволяет одновременно измерять общее содержание в атмосфере как озона, так и диоксида серы.

Поскольку в приборе Брюера измерения интенсивности излучения (числа фотонов) на каждой из пяти длин волн производятся последовательно, то для исключения возможных изменений оптических свойств атмосферы за время набора необходимого числа фотонов в каждом из пяти каналов измерения производятся путем многократного повторения измерений. Продолжительность измерения на каждой длине волны в течение одного цикла составляет 0,12 с, а продолжительность всего цикла 1,6 с. В типовом режиме одно измерение включает 20 циклов, т. е. накопление фотонов на каждой длине волны продолжается 2,4 с, а длительность всего измерения — 32 с.

После окончания измерения накопленное в каждом из пяти каналов число фотонов корректируется на мертвое время, на температуру прибора, изменяющую спектральные характеристики светофильтров, на молекулярное (рэлеевское) рассеяние, зависящее от длины волны излучения и высоты Солнца. После корректировок вычисляются значения общего содержаний озона (X) и диоксида серы (S) по эмпирическим формулам:

$$X = \frac{\left[ \lg \left( F_4 / F_2 \right) - 0.5 \lg \left( F_4 / F_3 \right) - 1.7 \lg \left( F_5 / F_4 \right) \right] - K_1}{K_2}, \quad (2.22).$$

$$S = \frac{[\lg (F_4/F_1) - 3.2 \lg (F_5/F_4)] - K_3}{K_4} - \frac{X}{K_5}, \qquad (2.23)$$

где  $F_i$  — откорректированное число фотонов в каждом из пяти каналов, отнесенные на 1 с,  $K_i$  — константы, характерные для каждого конкретного прибора, учитывающие спектральное распределение интенсивности внеатмосферного излучения Солнца, спектры поглощения озона и диоксида серы и другие факторы. Значения  $K_i$  определяются расчетом, а затем корректируются путем сравнения с эталонными приборами.

Погрешность определения общего содержания озона спектрофотометром Брюера по оценкам разработчиков составляет ±1%, что представляется вполне реальной величиной для регулярно поверяемого и квалифицированно обслуживаемого прибора.

Хотя спектрофотометр Брюера подобно спектрофотометру Добсона является стационарным прибором, он использовался на самолетах-лабораториях WB57—F и CV990, на высотных аэростатах и на борту «Шаттл».

Наряду с диоксидом серы (SO<sub>2</sub>) диоксид азота (NO<sub>2</sub>) такжеимеет спектр поглощения с хорошо выраженными минимумами и максимумами в области спектра 420—480 нм. На рис. 2.5 показаны сечения поглощения диоксида азота при температурах 298 и 235 К в области 427—450 нм с осреднением 0,5 нм [151]. После небольшой переделки [142] озонный спектрофотометр Брюера оказался пригодным для измерения общего содержания диоксида азота. Переделка заключалась в том, что диффракционная решетка 1800 линий на 1 мм, работающая во втором порядке, была заменена решеткой 1200 линий на 1 мм, также работающей во втором порядке, что позволило сдвинуть спектр в более длинноволновую область. Кроме того, фильтр из сульфата никеля и стекла UG-11 был заменен на широкополосной стеклянный синий светофильтр. Вследствие замены дифракционной решетки спектральная ширина щелей увеличилась с 0,6 до 0,8 нм.



Рис. 2.5. Спектры поглощения диоксида азота в ультрафиолетовой области при различной температуре [151]. Стрелки — длины волн, используемые в модифицированном спектрофотометре Брюера, кружки — принятые значения сечения поглощения NO<sub>2</sub> [142].

Для измерения общего содержания диоксида азота были выбраны приведенные в табл. 2.2 длины волн и сечения поглощения NO<sub>2</sub>. Принятые значения сечений поглощения для первых четырех щелей, несколько отличающиеся от данных [151], показаны на рис. 2.5 кружками.

При расчете общего содержания диоксида азота в столбе атмосферы  $N_{\rm NO_2}$  (молекул/см<sup>2</sup>) исходили из известного уравнения

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{0} \exp\left(-\sigma_{\lambda} N_{\text{NO}_{2}}m - \beta_{\lambda}m\right), \quad \text{или} \quad \ln I_{\lambda} = \ln I_{\lambda}^{0} - \sigma_{\lambda} N_{\text{NO}_{2}}m - \beta_{\lambda}m.$$
(2.24)

#### Таблица 2.2

#### "Длины волн, сечения поглощения и весовые коэффициенты, используемые при измерениях общего содержания диоксида азота спектрофотометром Брюера

Щель	Длина волны, нм	Сечение поглощения, 10 <sup>-19</sup> см <sup>2</sup>	Весовой коэффициент
1	431,42	6,127	$0,10 \\0,59 \\ 0,11 \\ 1,20 \\0,82$
2	437,34	4,749	
3	442,82	4,226	
4	448,10	6,610	
5	453,22	4,612	

Измеренные интенсивности излучения на пяти длинах волн в логарифмическом виде суммировались с весовыми коэффициентами  $a_i$ , подобранными таким образом, чтобы последний член ( $\sum a_i \beta_{\lambda i} m$ ) был равен нулю. Значения весовых коэффициентов также приведены в табл. 2.2. Окончательная формула для вычисления общего содержания диоксида азота имеет следующий вид:

$$N_{\rm NO_2} = \frac{(F - F_0)}{\Delta \sigma m} , \qquad (2.25)$$

где  $F = \sum a_i \ln I_{\lambda i}, F_0 = \sum a_i \ln I_{\lambda i}^0, \Delta \sigma = \sum a_i \sigma_{\lambda i} = 2,43 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>, *m* — воздушная масса. Значение  $F_0$  для конкретного прибора, найденное методом Ланглея, оказалась равным 0,0332.

#### 2.2.6. Фильтровой озонометр Гущина

Узкополосные спектрофотометрические приборы для определения содержания в атмосфере малых газовых составляющих обладают многими преимуществами, однако они сложны, дороги и нуждаются в квалифицированном обслуживании. Последний фактор очень важен, поскольку даже небольшие нарушения правил эксплуатации прибора или методик измерений и обработки результатов могут существенно понизить качество получаемых резуль-

татов. Озонометрическая аппаратура с различного рода светофильтрами значительно дешевле и проще в эксплуатации. Попытки создать такой прибор для оснащения Л0статочно густой озонометрической сети предпринимались разных странах, В однако только в СССР в конце 50-х годов в Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова под руководством Г. П. Гущина был разработан удовлетворительный озонометр М-83. После его модернизации, под наименованием озонометр М-83М, он широко использовался на 48 озонометрических станциях СССР, а также при выполнении ряда исследовательских программ [17].

Рис. 2.6. Схема фильтрового озонометра М-124 (пояснения см. в тексте) [18].



В течение 80-х годов озонометр М-83М был значительно доработан и получил наименование М-124 [18]. Доработка прибора коснулась в основном механики и электроники, а принципы измерения и метрологические характеристики остались практически прежними. Схема прибора М-124 показана на рис. 2.5.

Свет от Солнца зеркалом 1, вращающимся вокруг оси, перпендикулярной плоскости рисунка, направляется на входную диафрагму прибора, а затем проходит через тубус с диафрагмами 2, ограничивающими попадание в прибор рассеянного света. Через один из трех светофильтров, состоящих из цветных стекол, заключенных в герметизированную капсулу 3, сформированный пучок света направляется на катод фотоэлемента 5. Сигнал, пропорциональный интенсивности излучения, через усилитель постоянного тока направляется на стрелочный указатель или на регистратор. Смена светофильтров осуществляется перемещением пластины 4.

Длины волн в максимуме пропускания трех светофильтров равны соответственно  $300 \pm 2$ ,  $326 \pm 2$  и  $348 \pm 2$  нм. При измерении общего содержания озона используются два первых светофильтра. Путем комбинации толщины и типов цветных стекол, из которых состоят светофильтры, полоса их пропускания (на половине высоты) выбрана одинаковой и составляет 21 нм. При такой ширине полосы пропускания светофильтров описанная выше квазимонохроматическая методика измерения неприменима, и поэтому был разработан метод, названный интегральным, который учитывает эффект Форбса и другие факторы [17].

Как следует из (2.11), отношение показаний измерительного прибора (отношение фототоков) с первым (*I*) и и со вторым (*I'*) светофильтрами:

$$\frac{I}{I'} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} w_1(\lambda) S_0(\lambda) \cdot 10^{-(\alpha_{\lambda} X_{\mu} + \beta_{\lambda} m + \delta_{\lambda} m_1)} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} w_2(\lambda) S_0(\lambda) \cdot 10^{-(\alpha_{\lambda} X_{\mu} + \beta_{\lambda} m + \delta_{\lambda} m_1)} d\lambda}, \qquad (2.26)$$

где  $w_1(\lambda)$  и  $w_2(\lambda)$  — спектральные чувствительности прибора с первым и вторым светофильтрами  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ ,  $\lambda_4$  — границы интервалов спектральной чувствительности для каждого светофильтра,  $S_0(\lambda)$  — спектральное распределение внеатмосферной радиации Солнца,  $\alpha_{\lambda}$  — показатель поглощения озона, X — общее содержание озона,  $\mu$  — озонная оптическая масса, несколько отличающаяся от оптической массы атмосферы m,  $\beta_{\lambda}$  — оптическая плотность рэлеевской атмосферы,  $\delta_{\lambda}$  и  $m_1$  — соответственно оптическая плотность атмосферного аэрозоля и аэрозольная оптическая масса. Поскольку, как и в квазимонохроматическом методе, аэрозоль считается «серым», то члены  $\delta_{\lambda}m_1$  в числителе и знаменателе (2.26) исключаются, хотя эта операция математически не является корректной. Поскольку отношение показаний I/I' зависит как от общего содержания озона X, так и от зенитного угла Солнца  $\theta$ , определяющего и  $\mu$ , и *m*, то при измерениях пользуются специальной, рассчитанной заранее номограммой. Для расчета номограммы для каждого прибора на специальной установке измеряется спектральная чувствительность  $w_{\lambda}$  в области 280—400 нм, спектральное распределение внеатмосферного излучения Солнца берется по данным [50]. Номограмма рассчитывается для высоты станции над уровнем моря, на которой будет работать прибор. Поскольку спектральные характеристики стеклянных светофильтров несколько зависят от температуры, отношение показаний корректируется на температуру прибора. Озонометрическая сеть СССР, оснащенная приборами M-83M

Озонометрическая сеть СССР, оснащенная приборами М-83М (М-124), входит в состав мировой озонометрической сети, использующей спектрофотометры Добсона. Поэтому для лучшей привязки данных, полученных различными приборами, все приборы озонометрической сети периодически по специальной методике сравнивают с находящимися в пос. Воейково под Ленинградом региональным образцовым средством измерений — спектрофотометром Добсона № 108. Коэффициент привязки, обычно близкий к единице, вместе с таблицей температурных коэффициентов, изменяющихся примерно от 0,87 при +50 °С до 1,23 при -30 °С, прилагается к номограмме. Суммарная погрешность измерений общего содержания озона фильтровым прибором, по оценкам авторов прибора, близка к 7 %, а с учетом аэрозольной погрешности при сильной запыленности атмосферы может достигать 10 %.

#### 2.2.7. Контроль за точностью приборов и результатов измерений общего содержания озона

Одной из задач, стоящих перед мировой озонометрической сетью, является выявление вековых изменений (трендов) общего содержания озона в атмосфере Земли в результате природных и антропогенных воздействий, которые, по различным оценкам, не превышают 1—2 % за 10 лет. Поэтому перед специалистами во всем мире стоит вопрос о точности измерений. Вследствие особенностей распределения озона в атмосфере Земли и присутствия в атмосфере неконтролируемых примесей, влияющих на результаты измерений, а также из-за химической неустойчивости озона очень трудно создать независимый эталон (стандарт) для градуировки приборов, измеряющих общее содержание озона в атмосфере. С учетом этого в качестве мирового озонометрического эталона был принят спектрофотометр Добсона № 83, находящийся в г. Боулдере, шт. Колорадо, США. С этим мировым эталоном периодически сравниваются и привязываются к нему региональные образцовые измерительные средства, к которым затем привязываются все озонометрические приборы, составляющие мировую озонометрическую сеть. Первые региональные международные сравнения озонометрических приборов были проведены в 1969 г. в г. Шиофоке, Венгрия. Начиная с 1974 г. под эгидой

Всемирной метеорологической службы в различных пунктах Земли проводятся регулярные международные сравнения и интеркалибровки озонометрических приборов.

Результаты проведенных сравнений показали, что точность приборов в значительной степени зависит от технического состояния прибора, от условий его эксплуатации и от квалификации обслуживающего персонала. Во время проводившихся в 70-е годы интеркалибраций (сравнений) приборов оказалось, что расхождения между показаниями отдельных приборов и эталоном могут достигать 10 %. Перевозка громоздких оптико-механических приборов, какими являются спектрофотометры Добсона, крайне нежелательна, поэтому в начале 80-х годов было предложено два новых метода сравнения.

Первый метод — возимая стандартная лампа со стабилизированным источником тока, откалиброванная по мировому стандарту — спектрофотометру Добсона № 83 — и имитирующая излучение Солнца, прошедшее через слой озона определенной толщины [119]. За два года (1981—1983) таким методом была проведена сверка 78 спектрофотометров Добсона из 81 установленного на мировой озонометрической сети. Из них 57 приборов (73%) показали отклонения менее 2% — теоретической погрешности прибора [82]. Среднее отклонение составляло ±0,9%, у 21 прибора (27%) отклонения лежали в пределах 2—11% (в среднем ±5%), т. е. эти приборы нуждались во введении поправок или в переградуировке.

Второй метод заключался в использовании в качестве «возимого стандарта» озонометрического прибора ТОМЅ, установленного на спутнике «Нимбус-7» [85]. При этом принималось, что дрейф спутниковой аппаратуры в течение суток, пока осуществляется измерение общего содержания озона над всей поверхностью Земли, пренебрежимо мал. Этот метод позволял осуществить контроль измерений не только озонометрами Добсона, но и приборами М-83. Такие сравнения проводились в течение четырех лет — с 1979 по 1982 г. Среднеквадратические отклонения отдельно по сети станций с приборами Добсона и по сети станций с приборами М-83М приведены в табл. 2.3.

Таблица	2.3
---------	-----

Среднее отклонение (%) по сетям станций с приборами Добсона и М-83М

Год	Приборы Добсона		Приборы М-83М	
	Число станций	Отклонение	Число станций	Отклонение
1979 1980 1981 1982	57 63 60 62	1,78 1,91 1,05 1,72	$\frac{14}{14}$	1,73 2,18

Из таблицы видно, что среднее отклонение данных со станций с озонометрами М-83 не отличается от отклонений данных с более многочисленных станций с приборами Добсона и, таким образом, данные с М-83 являются вполне доброкачественными.

## 2.3. Оптические методы измерения вертикального распределения озона

#### 2.3.1. Фильтровые ракетные озонометры

Измерительные системы с фильтрами используются и в ракетных оптических озонозондах, позволяющих измерять вертикальное распределение (профиль) концентрации озона, хотя фактически они измеряют общее содержание озона в атмосфере выше

уровня, на котором находится озонозонд в момент измерения. Из полученного интегрального распределения общего содержания озона по высоте путем дифференцирования экспериментальных данных ИЗвестными методами [60] можно распределение озона узнать по высоте. Для более или менее регулярных измерений распределения озона по высоте используются оптические зонды двух типов: разработанный HACA озонозонд ROCOZ, поднимаемый обычно ракетой

Рис. 2.7. Оптическая схема фильтрового ракетного озонозонда (пояснения см. в тексте) [79].

«Супер-локи» и разработанный совместно ЦАО и МГУ озонозонд для ракеты М-100. В отдельных случаях оба типа озонозондов используются в экспериментах, проводимых на других типах ракет.

Оптический четырехфильтровый озонозонд ROCOZ [79, 80] после подъема на высоту примерно 70 км отсоединяется от ракеты и вместе с приборным отсеком опускается на парашюте с оптическим входом, направленным вверх. Входное окно 1 прибора (рис. 2.7) закрыто сборкой из двух-трех матированных диффузно рассеивающих кварцевых пластин, обеспечивающей ламбертовскую характеристику для углов до 80°, хотя прибор предназначен для измерений при зенитных расстояниях Солнца менее 60°. Свет



от рассеивателя попадает на делитель 2, пропускающий 95 % света в основной измерительный канал и 5 % — в компенсационный канал. Компенсационный канал, измеряющий излучение в полосе, центрированной на 375 нм, вне полосы поглощения озона служит для контроля и компенсации измерений интенсивности излучения, обусловленных раскачкой и вращением прибора, опускающегося на парашюте. Полоса пропускания компенсационного канала формируется набором светофильтров 3 из стекла UG-2 и BG-18. Линзой 4 свет, прошедший через светофильтры 3, фокусируется на кремниевый фотодиод 5, чувствительный к ультрафиолетовому излучению. Свет, прошедший через делитель 2 в основной измерительный канал, проходит через один из четырех интерференционных фильтров, установленных во вращающейся турели 6. Светофильтры центрированы на длинах волн 267, 290, 301 и 309 нм; ширина пропускания светофильтров лежит в пределах 6-12 нм. Для более полного подавления видимого и ближнего инфракрасного излучения, чувствительность K которым V кремниевых фотодиодов велика, используется отрезающий светофильтр 7 из кристалла сульфата никеля (NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) толщиной 12 мм, заключенного между двумя фильтрами из стекла Corning-9863. Такой светофильтр подавляет видимое излучение, по крайней мере, в 10<sup>6</sup> раз, кроме того, интерференционные све-тофильтры подавляют видимое излучение еще в 10<sup>4</sup> раз. Свет, прошедший через отрезающий фильтр 7, линзой 8 фокусируется на фотодиод 9. Линза 8 формирует поле зрения, отсекая лучи, проходящие через интерференционные светофильтры под углами. превышающими 9°. Идентичность линз 4 и 8, формирующих поле зрения, и фотодиодов 5 и 9 существенно упрощает коррекцию измерений по основному каналу. Учитывая, что интерференционные и стеклянные светофильтры, а также фотодиоды чувствительны к изменениям температуры, с помощью микротермистора температура прибора постоянно контролируется.

В СССР разработан аналогичный озонозонд, используемый на ракетах М-100, МР-12, МР-20.

### 2.3.2. Измерение вертикального распределения озона методом обращения (Umkehr-метод)

При измерениях общего содержания озона по зениту ясного неба на Шпицбергене летом 1929 г. Гетц обнаружил эффект обращения (Umkehr). Из (2.18) следует, что при  $\lambda_1 > \lambda_2$ ,  $\alpha_1 < \alpha_2$ и  $\beta_1 < \beta_2$  величина  $L = \lg (I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2})$  при увеличении *m*, т. е. при увеличении зенитного угла Солнца  $\theta_0$ , должна все время возрастать. Однако при углах, близких к 90°, происходит «обращение» и величина *L* начинает уменьшаться. Пример наблюдения эффекта обращения приведен на рис. 2.8, на котором по оси ординат отложена величина *R*<sub>C</sub>, равная трехзначной мантиссе *L*+сопst.

отложена величина R<sub>c</sub>, равная трехзначной мантиссе L+const. Эффект обращения обусловлен сферичностью атмосферы Земли и вертикальной неоднородностью концентрации озона. Рассмотрим «сумеречный луч»— монохроматический луч Солнца с длиной волны  $\lambda$ , проникающий в атмосферу и испытывающий в ней ослабление вследствие рассеяния молекулами воздуха и поглощения озоном. Если внеатмосферная интенсивность излучения  $I^{\theta}_{\lambda}$ , а зенинтный угол Солнца  $\theta_0$ , то интенсивность излучения на высоте *z* будет равна

$$I_{\lambda}(z) = I_{\lambda}^{0} \cdot 10^{-\frac{\alpha_{\lambda}}{N_{JI}}} \int_{z}^{\infty} N(z) \sec \theta_{0} dz - \frac{\beta_{\lambda}}{N_{JI}} \int_{z}^{\infty} M(z) \sec \theta_{0} dz$$
(2.27)

где  $\alpha_{\lambda}$  и  $\beta_{\lambda}$  — объемные коэффициенты поглощения озона и молекулярного рассеяния, N(z)

и M(z) — концентрация молекул озона и газов, составляющих воздух,  $N_{\Lambda}$  — число Лошмидта. Вертикальное распределение интенсивности солнечного излучения для фиксированного зенитного угла Солнца и двух длин волн показано на рис. 2.9.

Излучение Солнца, пришедшее на высоту z, рассеивается, и часть излучения, рассеянного под углом  $\theta_0$ ,

Рис. 2.8. Кривая обращения. 12 марта 1979 г., Боулдер, США. По данным [149].



после прохождения нижележащей атмосферы попадает в измерительный прибор. Интенсивность рассеянного света пропорциональна объемному коэффициенту рассеяния  $\beta_{\lambda}$ , концентрации молекул (плотности) воздуха и величине  $(I + \cos^2 \theta_0)$  — индикатрисе рассеяния Рэлея—Ганса. Вертикальное распределение доли рассеянного света для фиксированного зенитного угла Солнца и двух длин волн также показано на рис. 2.9. Ослабление рассеянного излучения на вертикальном отрезке длиной *z* может быть рассчитано по уравнениям (2.12) и (2.13).

Как видно, при известном вертикальном распределении концентрации озона можно с любой необходимой точностью рассчитать спектральное распределение интенсивности излучения, поступающего в прибор при различных зенитных углах Солнца. В оптике такие расчеты обычно называют решением прямой задачи прохождения излучения через поглощающую и рассеивающую среду. Поскольку данные измерений эффекта обращения содержат ин-



Рис. 2.9. Формирование сумеречного луча [149].

1, 2 — яркость падающего луча для длин волы  $(\lambda_2 < \lambda_1); 3, 4$  — яркость рассеянного света на единичную толщину слоя  $(\lambda_3 = \lambda_1; \lambda_4 = \lambda_2).$ 

формацию о вертикальном распределении концентрации озона, которое обычно неизвестно, то при некоторых приближениях это распределение можно восстановить. В оптике это называется решением обратной задачи и широко используется при дистанции структуры атмосферы.

онных измерениях состава и структуры атмосферы.

В данном случае решение обратной задачи сводится к подбору вертикального профиля озона, дающего при решении прямой задачи кривую обращения, близкую к измеренной. Следует отметить, что одну и ту же кривую обращения могут дать существенно

различные вертикальные распределения озона, поэтому в общем случае обратные задачи оптики являются с математической точки зрения некорректно поставленными. Для подбора вертикального распределения озона, соответстствующего измеренной кривой обращения, разработан ряд алгоритмов. Принятый для мировой озонометрической сети метол обработки [157] предусматривает измерение кривой обращения при 12 значениях зенитных углов Солнца от 60 до 90°. Атмосфера разделяется на десять слоев таким образом, чтобы давление наверхней границе слоя было в два раза меньше, чем на нижней.

Таблица 2.4

Слон, используемые для обработки кривых обращения [79]

Номер слоя	Граница слоя по давлению, гПа	Геометри- ческая высо- та границ, км
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9	1000-500 500-250 250-125 125-62,5 62,5-31,3 31,3-15,6 15,6-7,81 7,81-3,91 3,91-1,95 1,95-0,98	$\begin{array}{c} 0-5,5\\ 5,5-10,4\\ 10,4-14,8\\ 14,8-19,2\\ 19,2-23,7\\ 23,7-28,2\\ 28,2-32,9\\ 32,9-37,7\\ 37,7-42,9\\ 42,9-48,4\\ \end{array}$

В табл. 2.4 приведены значения давления на границах слоев и соответствующие им по ГОСТ 4401—81 геометрические высоты. Поскольку содержание озона в двух первых слоях сравнительно невелико, то их объединяют, и дальнейшие расчеты проводятся для девяти слоев. Содержание озона выше уровня 0,98 гПа определяют как постоянную часть от содержания озона в слое 9.

Линеаризация уравнений обращения основывается на разложении в усеченный ряд Тейлора:

$$R_{k} = U_{k} + \sum_{i=1}^{9} \frac{\partial U_{k}}{\partial \eta_{i}} \Delta \eta_{i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{9} \sum_{i=1}^{9} \frac{\partial^{2} U_{k}}{\partial \eta_{i} \partial \eta_{j}} \Delta \eta_{i} \Delta \eta_{j}. \quad (2.28)$$

где  $R_k$  — измеренная величина для k-го зенитного угла Солнца,  $U_k$  — значение, рассчитанное для стандартного вертикального распределения, принимаемого в качестве первого приближения,  $\Delta \eta_i$  — логарифм отношения рассчитываемого количества озона в *i*-м слое к количеству для стандартного распределения. Величины  $U_k$  рассчитываются с учетом однократного и двукратного рассеяния и корректируются на многократное рассеяние.

При оценке возможностей метода обращения для определения вертикального распределения озона следует учитывать его малое разрешение по высоте. На рис. 2.10 показан нормированный на единицу вклад озона на различных высотах в измеряемую интенсивность излучения на двух длинах волн пары А при разных зенитных углах Солнца (функция источника). Ширина кривых на уровне полувысоты (абсцисса равна 0,5) достигает 10 км и более, т. е. использование метода обращения позволяет получить лишь



Рис. 2.10. Нормированная на максимум функция источника для пары А длин волн спектрофотометра Добсона при разных зенитных углах Солица [158].

очень сглаженную картину вертикального распределения озона.

Проведение одного стандартного измерения методом обращения при зенитных углах Солнца 60-90° требует не менее 3 ч. Поскольку за такое время могут измениться как общее содержание озона, так и его вертикальное распределение, сокращение продолжительности измерений приведет к повышению точности восстановления профиля концентрации озона. В конце 70-х годов был предложен [102] «укороченный» вариант метода обрашения (Short Umkehr), основанный на измерениях на нескольких парах длин волн. Если проводить измерения по зениту ясного неба не на одной паре длин волн (обычно пара С), а на трех парах (А, С и D), то можно ограничиться наблюдениями при зенитных углах Солнца в интервале 75 <  $\theta$  < 90°. Измерения при этом проводятся не при 12 значениях зенитного угла Солнца, а при трехчетырех, например при 80-85° или при 83-85-86,5-88°. В этом случае продолжительность наблюдений не превышает 30 мин без увеличения погрешности определения профиля концентрации озона.

#### 2.3.3. Спутниковые методы и приборы для измерения озона

Решение обратной задачи оптики атмосферы используется и при определении вертикального распределения озона со спутников. Наиболее распространен метод определения вертикального распределения озона по измерениям рассеянного «назад» ультрафиолетового излучения Солнца. Первые экспериментальные из-



Рис. 2.11. Схема измерения со спутника рассеянного «назад» излучения Солнца.

мерения были проведены в 1965—1966 гг. почти одновременно в СССР [25] и в США [185].

При измерениях спутниковыми приборами интенсивности рассеянного и ослабленного при прохождении через атмосферу ультрафиолетового излучения Солнца (рис. 2.11) обычно используют уравнение

$$I = \frac{(3/16\pi) (1 + \cos^2 \psi) HT \sec \theta}{S(\lambda, \lambda_0)} , \qquad (2.29)$$

где I — измеряемая интенсивность,  $BT/(cm^2 \cdot cp \cdot hm)$ ,  $\psi$  — угол рассеяния,  $\theta$  — угол зрения (отклонение от вертикали),

$$H=\int_{0}^{\infty}S(\lambda, \lambda_{0})H_{\lambda}d\lambda,$$

 $S(\lambda, \lambda_0)$  — спектральная чувствительность прибора, центрированного при  $\lambda_0$ ,  $H_{\lambda}$  — спектральная интенсивность излучения Солнца, Вт/(см<sup>2</sup> · нм),

$$T = \int_{0}^{\infty} T_{i}(z, \lambda, h) \sigma_{R}(\lambda) n(h) T_{0}(\theta, \lambda, h) dh,$$

спектральное пропускание озона для падающего и рассеянного излучения, z — зенитный угол Солнца,  $\sigma_R$  — сечение рэлеевского рассеяния атмосферных молекул, n(h) — концентрация молекул газов, составляющих атмосферу на высоте h.

В упомянутых выше экспериментальных спутниковых измерениях использовались данные для одной длины волны. На спутнике США измерения проводились на длине волны 284,0 нм, что позволило оценить содержание озона выше 40—50 км. На советских спутниках устанавливались двойные диффракционные монохроматоры, осуществляющие примерно за 1 мин непрерывные измерения спектра рассеянного излучения в 1965 г. в области 225— 307 нм, а в 1966 г. в области 250—330 нм. Измерения при  $\lambda =$ =295 нм позволяли оценивать характер широтно-долготных вариаций количества озона выше 30 км.

Большой объем данных о вертикальном распределении озона выше максимума (примерно 25 км) был получен при обработке результатов измерений интенсивности рассеянного излучения Солнца в диапазоне 250—295 нм со спутника ОGО-4, запущенного в сентябре 1967 г. и работавшего до января 1969 г. [72]. Одновременно со спутниковыми измерениями осуществлялись пуски ракет с описанными выше оптическими озонозондами, что позволило осуществить калибровку. Обработка измерений производилась методом, близким к «короткому методу обращения», включающим определение матрицы поглощения для 40 уровней стандартного распределения озона, оценку приборных погрешностей и приборного шума. Затем использовались данные наблюдений на 140 длинах волн, что приводило к четырехкратно переопределенной системе. Экспериментальные измерения на спутнике OGO-4 позволили разработать аппаратуру и методику обработки данных для оперативного глобального спутникового распределения озона. Первый прибор BUV (Backscattered Ultraviolet) [124] был установлен на спутнике «Нимбус-4» и работал с апреля 1970 г. по июль 1977 г. С ноября 1978 г. на спутнике «Нимбус-7» начал работать усовершенствованный прибор SBUV (Solar Backscattered Ultraviolet). Доработка касалась в основном защиты фотоприемников



Рис. 2.12. Оптическая схема спутникового озонного спектрофотометра SBUV (пояснения см. в тексте) [124].

от действия заряженных частиц, находящихся в радиационных поясах Земли и приводящих к возникновению шумов, особенно в окрестностях Южно-Атлантической (Бразильской) аномалии. Оптико-механическая схема прибора SBUV показана на рис. 2.12 [124].

Рассеянное атмосферой ультрафиолетовое излучение через деполяризатор 2 и прерыватель-модулятор 3 попадает на входную щель 4 монохроматора. С помощью алюминиевой диффузнорассеивающей пластины 1, поворачиваемой мотором 16, в прибор может направляться либо излучение Солнца, либо свет от ртутной лампы 5, используемой для калибровки по длинам волн. Двойной монохроматор Эберта—Фасти со светосилой F: 5 с фиксированной шириной входной 4 и выходной 6 щелей, эквивалентной спектральной ширине 1 нм, состоит из двух коллимирующих сферических зеркал 7 и 8, диффракционных решеток 9 и 10, двух отражателей 11 и 12 и промежуточной щели 13. Конструкция монохроматора обеспечивает эффективное подавление паразитного рассеянного света: его уровень на длинах волн короче 280 нм на шесть порядков ниже уровня солнечного континуума для длины волны 320 нм. Модулированное излучение, прошедшее мо-

нохроматор, измеряется фотоумножителем 14, обеспечивающим вместе с блоком электроники динамический диапазон измерения 10<sup>7</sup>. Часть излучения после монохроматора направляется на опорный фотодиод 15, имеющий спектральную характеристику, подобную основному ФЭУ. Этот фотодиод служит для контроля чувствительности ФЭУ при длительной работе на орбите.

Установленные на одной оси диффракционные решетки 9 и 10 могут поворачиваться бесколлекторным двигателем постоянного тока 17 через

Рис. 2.13. Весовые функции интенсивности рассеянного «назад» излучения для разных длин волн.

1—255,7 нм; 2—283,1 нм; 3—292,3 нм; 4—302,0 нм; 5—312,6 нм; 6—331.3 нм.

механизм 18, осуществляя кулачковый сканирование по в двух режимах. Первый, основной спектру режим пошагового сканирования обеспечивает измерения излучения на 12 фиксированных длинах волн, устанавливаемых с точностью ±0,02 нм: 339,9; 331,3; 317,6; 312,6; 305,9; 302,0; 297,6; 292,3; 287,7: 283,1; 273,6; 255,7 нм. Во втором режиме — непрерывного сканирования — кулачковый механизм 18 вращается с постоянной скоростью, обеспечивая измерение интенсивности излучения в спектральном интервале от 160,4 до 400,1 нм в 1200 точках. Точное значение длины волны для каждой точки определяется оптическим кодовым диском высокого разрешения 19.

Как видно из кривых рис. 2.13, на котором приведены весовые функции для некоторых длин волн, используемых в приборах BUV и SBUV, при длинах волн более 300 нм значимым становится вклад излучения, рассеиваемого атмосферой на высоте менее 15 км. Это означает, что при обработке результатов измере-



ний необходимо учитывать рассеяние излучения облаками, которые можно рассматривать как подстилающую поверхность. Особенно важно это в тропиках, где вершины мощных кучевых облаков достигают высоты 15 км. Для контроля альбедо подстилающей поверхности в приборах BUV—SBUV предусмотрен специальный фотометрический канал. Часть излучения, рассеянного атмосферой, вырезается щелью 20 (см. рис. 2.12) и после модуляции диском 26, зеркалом 21 направляется на светофильтр 22, центрированный на 343 нм со спектральной шириной 3 нм. Излучение, прошедшее через светофильтр, собирается линзой 23 и зеркалом 24 направляется на вакуумный фотоэлемент 25. Поле зрения входной оптики прибора близко к  $12 \times 12^\circ$ , что соответствует пространственному разрешению примерно  $100 \times 100$  км. Длительная эксплуатация приборов BUV—SBUV позволила

Длительная эксплуатация приборов BUV—SBUV позволила накопить большой объем данных о вертикальном распределении озона выше 25 км. Разработанная с использованием этих данных справочная модель [141] облегчает в свою очередь обработку дальнейших спутниковых измерений.

## 2.3.4. Спутниковый прибор TOMS для измерения общего содержания озона

Еще в 30-е годы Гётц и другие ученые, исследуя кривые обращения, установили тесную связь формы кривой обращения с общим содержанием озона. Последующий анализ большого количества кривых обращения, полученных в различных районах Земли [158], показал, что коэффициент корреляции первого собственного значения корреляционной матрицы точек кривых обращения и общего содержания озона в среднем равен 0,9. Это указывает на возможность определения общего содержания озона из кривых обращения. Конечно, при измерениях с поверхности Земли проще и точнее определять путем измерения ослабления излучения Солнца при прохождении через атмосферу, но при спутниковых измерениях наиболее эффективен многоволновой метод измерения рассеянного излучения с последующим решением обратной задачи оптики атмосферы.

Первые эксперименты по спутниковому определению общего содержания озона проведены с использованием данных прибора BUV на спутнике «Нимбус-4» [159]. Для определения общего содержания озона использовались отношения сигналов на двух парах длин волн: 312,5 и 331,2 нм (пара E), 317,5 и 339,8 нм (пара F). Выбор длинноволнового участка спектра обусловлен тем, что это излучение проникает до поверхности Земли и содержит информацию о содержании озона во всей толще атмосферы (см. рис. 2.13). Эти эксперименты показали высокую связь между отношением сигналов для каждой пары длин волн и общим содержанием озона, измеренным спектрофотометром Добсона в подспутниковой точке. Одновременно было выявлено сильное влияние на

результаты измерений альбедо подстилающей поверхности, в первую очередь облачности.

С учетом полученных результатов был разработан и установлен на спутнике «Нимбус-7» прибор TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer). Этот прибор, схема которого показана на рис. 2.14 [124], работает вместе со спектрометром SBUV, и его одинарный монохроматор посуществу является половиной двой-



Рис. 2.14. Оптическая схема спутникового озонного спектрофотометра ТОМЅ (пояснения см. в тексте) [124].

ного монохроматора SBUV. Общим у приборов SBUV и TOMS является диффузно рассеивающая пластина 1 и ртутная лампа 5 (см. рис. 2.12). Принципиальным отличием прибора TOMS является возможность сканирования поперек линии полета спутника в пределах  $\pm 52,5^{\circ}$ .

Излучение, рассеянное атмосферой Земли, через деполяризатор 1 (см. рис. 2.14) попадает на сканирующее зеркало 2, качаемое шаговым двигателем 3. Шаг сканирования 3° равен полю зрения, 35 шагов сканирования перекрывают расстояние между двумя соседними витками и за сутки измерения охватывается вся поверхность Земли. Зеркалом 4 через линзу 5 и диск модулятора 6, вращаемый двигателем 16, излучение направляется на входную щель 7 монохроматора. Часть излучения через светофильтр 8, центрированный на 800 нм с полосой пропускания 50 км, через полевую линзу 9 и диск модулятора направляется на фотометр облачного покрова 10 с кремниевым фотодиодом. Монохроматор прибора TOMS состоит из коллимирующего зеркала 11 и неподвижной дифракционной решетки 12. Выделение отдельных спектральных интервалов осуществляется линейкой выходных щелей 13, а их селектирование — диском модулятора 6. Изображение щелей выходной оптикой 14 переносится на детектор 15, в качестве которого используется фотоэлектронный умножитель. Селектирование каждого из 12 спектральных каналов производится не в порядке возрастания или убывания длин волн, а попарно, для минимизации изменения поля радиации вследствие движения спутника.

Спутниковые методы определения общего содержания и вертикального распределения озона по измерениям рассеянного «назад» ультрафиолетового излучения Солнца достаточно точны. Погрешность определения общего содержания озона лежит в пределах 2—5 %, а концентрации озона, в зависимости от высоты, 5— 20 %.

Естественно, что измерения ультрафиолетового излучения Солнца возможны только на освещенной стороне Земли. Практически эти измерения реализуются на солнечно-синхронных полярных орбитах с наклонением, близким к 90°. Более универсален, хотя менее точен спутниковый метод определения общего содержания озона по поглощению теплового излучения Земли и атмосферы озоном в полосе 9,8 мкм. Однако этот метод еще не доведен до инструментального воплощения.

## 2.4. Химические методы определения содержания озона

В озонозондах и наземных приборах для определения содержания озона обычно используется его способность окислять в растворе ионы иода до молекулярного:

$$O_3 + 2H^+ + 2J^- \rightarrow J_2 + H_2O + O_2.$$

Количество выделившегося иода может измеряться различными способами. В п. 1.4 уже говорилось об определении концентрации озона в приземном воздухе по степени посинения бумаги, пропитанной раствором иодистого калия и крахмала. В настоящее время для измерения количества иода, выделившегося под действием озона, обычно используется электрохимический (кулонометрический) способ, основанный на восстановлении на катоде молекулярного иода и измерении электрического тока

$$J_2 + 2e^- \rightarrow 2J^-.$$

При этом на аноде электрохимической ячейки происходит окисление ионов иода с образованием вновь молекулярного иода

$$2J^- \rightarrow J_2 + 2e^-$$
.

Если удалять образующийся на аноде иод, то сила электрического тока будет пропорциональна количеству озона, прореагировавшего с электролитом, содержащим ионы иода. Для обеспечения полного взаимодействия озона воздух, содержащий озон, с помощью насоса пропускается через электролит в виде мелких пузырьков.

Удаление образующегося на аноде иода может осуществляться различными способами. В наземных приборах, где масса не лимитируется, иод может удаляться постоянным потоком электролита. В распространенных озонозондах Брюера—Маста [95] катод изготовлен из платиновой сетки, а анодом служит серебряная проволока. Выделяющийся на аноде иод реагирует с серебром, образуя нерастворимое иодистое серебро:

$$J_2 + 2Ag \rightarrow 2AgJ.$$

В озонозонде с электрохимической концентрационной ячейкой [148] и катод, и анод изготовлены из платиновой сетки и находятся в отдельных камерах, соединенных ионным мостиком. Анодная камера заполнена насыщенным раствором иодистого калия, образующим с молекулярным иодом растворимый комплекс:

 $\mathbf{J}^- + \mathbf{J}_2 \rightarrow \mathbf{J}_3^-.$ 

Поскольку при взаимодействии озона с ионами иода происходит уменьшение концентрации водородных ионов, для сохранения нейтральной реакции электролита в него добавляется фосфатный буфер.

При обработке результатов озонозондирования учитывается производительность прокачивающего насоса и ее изменения в зависимости от температуры и давления воздуха, делается поправка на разрушение озона во всасывающем устройстве. Одновременно с озонозондированием производится измерение общего содержания озона спектрофотометром Добсона или Брюера и путем сравнения измеренного общего содержания озона с интегрированным профилем озона определяется поправочный множитель.

### ФОТОХИМИЯ ОЗОНА И МАЛЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АТМОСФЕРЫ

# 3.1. Фотохимические процессы в атмосфере и основы химической кинетики

#### 3.1.1. Реакции фотодиссоциации

Как уже говорилось, первичным актом, приводящим в действие «фотохимическую машину» атмосферы, является поглощение фотонов молекулами атмосферных газов с последующим их распадом на составные части. Рассмотрим это явление подробнее.

При поглощении кванта света (фотона) молекула переходит в возбужденное состояние:

$$AB + h\nu \rightarrow AB^*$$
.

Если энергия поглощенного кванта превышает энергию связи атомов в молекуле, то происходит ее распад (диссоциация):

$$AB^* \rightarrow A + B.$$

Совокупность процессов поглощения кванта и распада молекулы называют фотодиссоциацией. Энергия связи атомов в молекулах различных атмосферных газов может быть рассчитана с помощью термодинамической характеристики — энтальпии образования  $\Delta H_{_{f}}^{\circ}$ , приводимой во многих справочных изданиях.

В приложении I приведены продукты, пороги, а в ряде случаев и квантовые выходы фотодиссоциации некоторых важных для химии атмосферы соединений. В дальнейшем тексте номера реакций фотодиссоциации будут соответствовать порядковым номерам реакций в приложении I.

При энергии поглощенного кванта, недостаточной для фотодиссоциации молекулы, происходит «гашение» возбужденного состояния при ее столкновениях с другими молекулами:

$$AB^* + M \rightarrow AB + M.$$

В верхних слоях атмосферы — в мезосфере и термосфере, — где плотность атмосферы и соответственно частота столкновений молекул малы, гашение возбужденного состояния в значительной
степени происходит путем быстрого (10<sup>-8</sup> — 10<sup>-9</sup> с) излучения поглощенного фотона

$$AB^* \rightarrow AB + hv.$$

В результате фотодиссоциации молекул атмосферных газов образуются свободные атомы и свободные радикалы. Свободный радикал — нейтральная двух- или многоатомная частица с неспаренным электроном на внешней валентной орбитали. Важной кинетической характеристикой свободных атомов и радикалов является их высокая химическая активность, обеспечивающая возможность вступать в реакцию даже с химически устойчивыми соединениями.

Важнейшими для химии атмосферы являются свободные атомы кислорода, азота, хлора и свободные радикалы — гидроксил (OH), пергидроксил (HO<sub>2</sub>), оксид азота (NO), диоксид азота (NO<sub>2</sub>) и триоксид азота (NO<sub>3</sub>), оксид хлора (ClO) и многие другие. Наличие в свободном радикале неспаренного электрона приводит к правилу сохранения четности радикала: при распаде, например, молекулы образуются два радикала

$$HNO_3 + hv \rightarrow OH + NO_2;$$

в продуктах реакции радикала с молекулой должен быть один радикал

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O;$$

при реакции двух радикалов образуются или молекула, или вновь два свободных радикала

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2,$$
  
$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2.$$

#### 3.1.2. Скорости газообразных гомогенных реакций

Значение для химии атмосферы различных реакций, в том числе и реакций фотодиссоциации, определяется их скоростью, равной числу элементарных актов в единице объема за единицу времени (см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>). Скорость протекания различных химических реакций и ее зависимость от свойств реагирующих веществ, продуктов реакции и от внешних условий (температуры, давления, концентрации и др.) являются предметом изучения химической кинетики. В основе химической кинетики лежит закон действия масс. Этот закон говорит, что скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Для реакции фотодиссоциации

$$AB + hv \rightarrow A + B$$
,

в которой в качестве исходной участвует только одна молекула (такие реакции называются мономолекулярными), скорость реакции определяется выражением

$$v = -d [AB]/dt = d [A]/dt = d [B]/dt = J_{AB} [AB].$$
(3.1)

73

Квадратные скобки здесь и далее означают концентрацию компонента, которая, если не оговорено особо, измеряется в см<sup>-3</sup>. Множитель У — коэффициент фотодиссоциации, определяемый характеристиками излучения и индивидуальными свойствами вещества.

Как следует из (3.1), скорость реакции может быть определена и как скорость изменения концентрации реагирующих веществ. Однако такое определение пригодно только для замкнутых систем. Атмосфера является открытой системой, и под действием динамических факторов — упорядоченного переноса и турбулентных движений различного масштаба — происходит постоянный обмен любого выделенного объема с окружающей средой: в объем поступают исходные вещества и удаляются продукты реакций, а также и исходные вещества. Например, в случае динамического равновесия в выделенном объеме, несмотря на протекание многих реакций с различными скоростями, концентрация компонентов может оставаться постоянной в течение длительного времени.

Для реакций с участием двух молекул — бимолекулярных реакций

$$A + B \to \Pi$$
родукты (3.2)

скорость реакции

$$v = -d [A]/dt = -d [B]/dt = k [A] [B],$$

где k — коэффициент пропорциональности между скоростью химической реакции и произведением концентраций реагирующих веществ, называемый константой скорости реакции. Для бимолекулярной реакции константы скорости — см<sup>3</sup>/с. Для реакций с участием трех молекул — тримолекулярных реакций

$$A + B + C \rightarrow \Pi$$
родукты (3.3)

скорость реакции

$$v = -d [A]/dt = -d [B]/dt = -d [C]/dt = k [A] [B] [C].$$

В этом случае константа скорости реакции будет в см<sup>6</sup>/с. Частным случаем бимолекулярной реакции вида (3.2) является реакция

$$A + A \rightarrow \Pi$$
родукты, или  $2A \rightarrow \Pi$ родукты. (3.4)

Кинетическое уравнение, описывающее скорость реакции в этом случае, имеет вид

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2.$$

Соответственно, частный случай тримолекулярной реакции (3.3)

 $A + A + B \to \Pi$ родукты, или  $2A + B \to \Pi$ родукты, (3.5) скорость которой

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^2[B].$$

В общем виде, в соответствии с законом действия масс, для реакции

$$mA + nB \rightarrow \Pi$$
родукты

кинетическое уравнение имеет вид

$$v = -\frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^m [B]^n.$$
(3.6)

Порядок реакции по данному реагенту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение, для скорости реакции. Так, реакции (3.4) и (3.5) имеют второй порядок по реагенту *A*, реакции (3.2) и (3.3) имеют первый порядок по всем реагентам. Общий порядок реакции равен числу реагирующих молекул. Поэтому мономолекулярные реакции обычно называют реакциями первого порядка, бимолекулярные (3.2) и (3.4) — реакциями второго порядка, а тримолекулярные (3.3) и (3.5) — реакциями третьего порядка.

Впервые зависимость константы скорости реакции от температуры была предложена Аррениусом в 1899 г. на основании обработки экспериментальных данных:

$$k = A e^{-E/RT}.$$
 (3.7)

В эту формулу входят два параметра: предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E, которые определяют обычно экспериментально, измеряя скорость реакции при различной температуре. Превоначально предполагалось, что эти параметры являются постоянными величинами, но впоследствии было установлено, что они, хотя и в небольшой степени, зависят от температуры.

В подавляющем большинстве случаев энергия активации Eв уравнении Аррениуса (3.7) положительна и скорость реакции увеличивается при повышении температуры. Для некоторых реакций, таких, как рекомбинация свободных атомов и радикалов, энергия активации равна нулю и почти каждое столкновение приводит к реакции. Известны, однако, реакции, у которых энергия активации отрицательна и скорость реакции при повышении температуры уменьшается. Эти случаи относятся к так называемым сложным реакциям, протекающим в два этапа с образованием промежуточного долгоживущего (>10<sup>-12</sup> с) комплекса сталкивающихся частиц. Например, важная для атмосферы реакция

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

протекает в два этапа. Сначала образуется промежуточный комплекс HO<sub>2</sub>NO, который может либо распадаться на исходные соединения, либо образовывать новые продукты OH и NO<sub>2</sub>:

$$HO_2 + NO \rightleftharpoons HO_2NO^* \rightarrow OH + NO_2.$$

Равновесие при образовании промежуточного комплекса с повышением температуры сдвигается влево и, если теплота равновесия Q больше положительной энергии активации E второй стадии реакции, то  $E_{\partial \Phi \Phi} = E - Q < 0$ . Таким образом, кажущаяся (эффективная) энергия активации итоговой реакции отрицательна (-200 Дж/моль).

Ряд важных для химии атмосферы реакций являются реакциями третьего порядка вида:

$$A + B + M \rightarrow C + M$$
,

где М — молекула (обычно азота или кислорода), воспринимающая при столкновении кинетическую энергию. Такие атмосферные реакции с участием третьего тела протекают по третьему порядку лишь при очень низком давлении (предел низкого давления). При повышении давления порядок этих реакций изменяется, приближаясь ко второму при давлении, равном или превышающем нормальное атмосферное (предел высокого давления). При низком давлении сначала при столкновениях молекул А и В образуется активированный комплекс АВ \*. Активированный комплекс (переходное состояние) представляет собой состояние реагирующих частиц на вершине потенциального барьера. Строго говоря, активированный комплекс — не частица, а динамическое состоя-ние, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции; однако теория активированного комплекса рассматривает это состояние как обыкновенную возбужденную молекулу. При низком давлении время до столкновения с деактивирующей молекулой больше или сравнимо с временем жизни активированного комплекса до его распада на исходные составные части. При достаточно высоком давлении время жизни активированного комплекса велико по сравнению с временем до столкновения с деактивирующей молекулой, и он успевает деактивироваться до распада. В последнем случае скорость реакции определяется концентрацией исходных веществ (А и В) и практически не зависит от концентрации третьих молекул, т. е. протекает по второму порядку.

Константа скорости реакции с участием третьего тела в переходной области между пределом низкого давления  $k_0$  и пределом высокого давления  $k_{\infty}$  описывается формулой Линдемана—Хиншельвуда:

$$k = \frac{k_0 [M] k_{\infty}}{k_0 [M] + k_{\infty}} = \frac{k_0 [M]}{1 + k_0 [M]/k_{\infty}}.$$
 (3.8)

В последнее время формула Линдемана—Хиншельвуда была уточнена путем умножения на фактор уширения F:

$$k = \frac{k_0 [M]}{1 + k_0 [M]/k_{\infty}} F; \ F = F_c \left[ \frac{1 + \left( \log \frac{k_0 [M]}{k_{\infty}} \right)^2 \right]^{-1}}{1 + k_0 [M]/k_{\infty}} \right]^{-1}$$

Величина  $F_c$ , зависящая от температуры, определяется эмпирически для каждой реакции, но, поскольку она изменяется в сравнительно узких пределах, часто ее берут постоянной, равной 0,6. Величина [M] в формуле (3.8), при которой  $k=0.5k_{\infty}$  (обо-

Величина [M] в формуле (3.8), при которой  $k = 0.5k_{\infty}$  (обозначим ее [M]<sub>c</sub>), позволяет оценить время жизни активированного комплекса, поскольку среднее время между столкновениями молекул в атмосфере может быть легко рассчитано при известных значениях концентрации молекул и температуры воздуха.

Для трехмолекулярных реакций, как и для большинства сложных реакций, проходящих с образованием промежуточного соединения — активированного комплекса, — характерен отрицательный температурный коэффициент, и обычно он выражается через параметры формул

 $k_0(T) = k_0 (T/300)^{-n}; \ k_\infty(T) = k_\infty (T/300)^{-m}.$ 

К сожалению, современная теория позволяет оценить только порядок величины константы скорости реакции, более или менее точные ее значения могут быть определены только экспериментально. Кинетические эксперименты для измерения констант скорости требуют весьма сложной и чувствительной аппаратуры и должны основываться на тщательно отработанной методике, позволяющей исключить или учесть различные мешающие факторы. Поэтому публикуемые различными исследователями значения констант скорости отдельных реакций иногда отличаются на порядок и более. Для использования в фотохимических моделях атмосферы рабочая группа по газофазной химической кинетике Международного союза теоретической и прикладной химии с 1980 г. начала регулярно публиковать таблицы рекомендуемых констант скорости реакций. Подобные таблицы публикует и Ла-боратория реактивного движения НАСА в США. В приложении II приведена часть данных о константах скорости бимолекуляр-ных реакций из таблиц 1989 г. [75]. В том случае когда зависимость скорости реакции от температуры не известна, приведено значение константы скорости при комнатной температуре (298 K = 25 °C). Нумерация бимолекулярных реакций в приложении II является продолжением нумерации реакций фотодиссоциации в приложении І. В дальнейшем номера бимолекулярных реакций в тексте будут соответствовать порядковым номерам в приложении II.

В упомянутых выше таблицах рекомендуемых констант скорости реакций, важных для химии атмосферы, публикуются и характеристики трехмолекулярных реакций — пределы низкого и высокого давления ( $k_0$  и  $k_\infty$ ), величины  $F_c$  и их зависимости от температуры. Данные для ряда трехмолекулярных реакций из таблицы 1989 г. [75], приведены в приложении III. Нумерация реакций, продолжающая нумерацию приложения II, используется в дальнейшем тексте.

#### 3.1.3. Каталитические циклы

Важную роль в химии атмосферы и особенно в разрушении озона играют гомогенные газофазные каталитические реакции, или, как их чаще называют, каталитические циклы. В химической кинетике катализом называют селективное ускорение химической реакции веществом — катализатором, который многократно вступает в промежуточные реакции, но регенерируется к моменту образования конечных продуктов. В качестве примера можно привести реакцию разрушения озона при взаимодействии с атомами кислорода:

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2. \tag{P19}$$

Эта реакция сравнительно медленная: константа ее скорости  $k_1 = 8,0 \cdot 10^{-12} \exp(-2060/T)$ , а при температуре 220 К, характерной для стратосферы,  $k_1 = 6,9 \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup>/с. Скорость реакции

$$v = -d [O_3]/dt = k_1 [O_3] [O]$$

при  $[O_3] = [O] = 1$  см<sup>-3</sup> будет равна 6,9 · 10<sup>-16</sup> см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>. При наблюдаемой в стратосфере на высоте 25 км  $[O_3] = 3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> и  $[O] = 7 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup> скорость реакции — 1,4 · 10<sup>4</sup> см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>. При добавлении катализатора X, наряду с реакцией (Р19) будут протекать реакции:

$$O_3 + X \rightarrow XO + O_2,$$
  
$$O_3 + XO \rightarrow X + O_2,$$
  
$$O_3 + O \rightarrow 2O_2.$$

суммарная скорость реакций с участием X и XO может быть существенно выше скорости реакции (P19), причем, катализатор X после обеих реакций восстанавливается. Суммарная скорость разрушения озона в системе, состоящей из O<sub>3</sub>, O, X и XO, в стационарном случае может быть определена из системы кинетических уравнений:

$$v_{\kappa} = k_1 [O_3] [O] + k_2 [O_3] [X],$$
  
$$d [X]/dt = k_3 [O] [XO] - k_2 [O_3] [X] = 0,$$

где индекс «к» относится к скорости реакции в присутствии катализатора. Считая, что общая концентрация катализатора в системе [X+XO] = [X] + [XO], получаем

$$v_{\kappa} = k_1'[O_3][O] + \frac{k_2 k_3 [O] [O_3]}{k_2 [O_3] + k_3 [O]} [X + XO].$$
(3.9)

Отношение  $v_{\kappa}/v = K$  можно определить как степень ускорения реакции, которая зависит от соотношения между константами скорости реакций  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , от концентраций [O<sub>3</sub>], [O] и катализатора [X+XO].

Известно несколько каталитических циклов разрушения озона, которые подробно рассмотрены в следующих разделах главы 3.

Здесь мы для иллюстрации оценим ускорение реакции разрушения озона в азотном и хлорном каталитических циклах. В азотном цикле X=NO, XO=NO<sub>2</sub>, а в хлорном — X=Cl, XO=ClO. При 220 К для азотного цикла  $k_2 = 3,6 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_3 = 9,3 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, для хлорного цикла  $k_2 = 8,7 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_3 = 3,7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. На рис. 3.1 показана рассчитанная по формуле (3.9) зависимость степени ускорения реакции разрушения озона от отношения концентраций катализатора [X+XO] и озона. Расчеты проведены для случая I: [O<sub>3</sub>]=[O]=1 см<sup>-3</sup> и для случая II: [O<sub>3</sub>]= $3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>,



Рис. 3.1. Зависимость степени ускорения реакции разрушения озона от отношения концентраций катализатора и озона. *I*: [O<sub>3</sub>] = [O] = 1 см<sup>-3</sup>, *II*: [O<sub>8</sub>] = 3·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>, [O] = 7·10<sup>6</sup> см<sup>-3</sup>; *I* - азотный цикл, 2 - хлорный цикл.

[O]=7·10<sup>6</sup> см<sup>-3</sup>. Как следует из (3.9), после того как второй, «каталитический» член в кинетическом уравнении превысит первый, скорость реакции будет увеличиваться пропорционально концентрации катализатора. В первом случае для хлорного цикла (кривая 2 на рис. 3.1) «каталитический» член становится опредекогда концентрация катализатора превысит 1/10 000 ляющим. концентрации озона, в то же время для азотного цикла (кривая 2) «каталитический» член становится преобладающим, когда концентрация катализатора станет равной концентрации озона. Такое различие эффективности катализатора объясняется тем, что константа скорости  $k_2$  реакции (Р45) для азотного цикла в 2500 раз меньше константы скорости реакции (Р69) для хлорного цикла, и при малых отношениях [О3]/[О] реакция (P45)

становится лимитирующей в азотном цикле разрушения озона. Во втором случае, когда концентрация озона более чем на 5 порядков превышает концентрацию атомов кислорода, лимитирующей для обоих циклов становится вторая реакция цикла, скорость которой мала из-за низкой концентрации атомов кислорода. Несколько бо́льшая степень ускорения реакции разрушения озона в хлорном цикле (кривая 2 на рис. 3.1) объясняется тем, что константа скорости  $k_3$  для хлорного цикла в четыре раза больше константы скорости для азотного.

#### 3.1.4. Гетерогенные реакции в атмосфере

Наряду с гомогенными (гомофазными) реакциями, протекающими только в газообразной фазе, могут быть и гетерогенные (гетерофазные) реакции, проходящие на границе раздела двух фаз: газ—жидкость, газ—твердое тело. В роли второй фазы выступают аэрозольные частицы, которые могут быть как жидкими облачные водяные капли, стратосферные сульфатные аэрозоли, состоящие из капель водных растворов серной кислоты— так и твердыми— кристаллы льда, частицы вулканического пепла и продукты сгорания метеоров. Далеко не всегда в гетерофазной системе реакции протекают гетерофазно, т. е. на границе раздела фаз. В ряде случаев, когда газ растворяется в жидкости быстрее, чем реагирует с компонентами капли, как это имеет место при окислении SO<sub>2</sub> в облачных каплях, реакция является гомогенной, протекающей в жидкой фазе, хотя система в целом гетерофазная.

Из гетерофазных атмосферных реакций можно выделить следующие их разновидности. Прежде всего это реакции газов с соединениями, содержащимися в каплях. В качестве примера можно привести реакцию пентаоксида азота с водой, содержащейся в частицах стратосферного аэрозоля:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$
.

Другой тип гетерофазных реакций — реакции газовых молекул с молекулами, абсорбированными поверхностью твердых аэрозольных частиц. Примером такой реакции может быть окисление SO<sub>2</sub> молекулами перекиси водорода, находящимися на поверхности аэрозольных частиц:

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$
.

И наконец, ряд реакций свободных атомов и радикалов с твердой или жидкой поверхностью, приводящих к их «потере». Механизм этих реакций до конца не ясен. Возможно, происходит реакция с образованием нелетучих продуктов, например образование оксидов при взаимодействии частиц металлов с озоном и с атомарным кислородом; возможно, что происходит рекомбинация при столкновении атомов и радикалов из газовой фазы с ранее абсорбированными. Например, перекись водорода на поверхности частиц может образовываться путем рекомбинации двух гидроксильных радикалов:

$$(OH)_{ra3} + (OH)_{a\delta c} \rightarrow (H_2O_2)_{a\delta c}.$$

Скорость взаимодействия газофазного компонента А с поверхностью аэрозольных частиц может быть описана уравнением

$$v_A = - \frac{\vec{a} [A]}{dt} = \frac{1}{4} \left( \frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \gamma \frac{S}{V} [A],$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура,  $M_A$  — молярная масса газофазного компонента, S/V — суммарная поверхность аэрозольных частиц в единице объема воздуха,  $\gamma$  — отношение числа столкновений, приводящих к реакции, к общему числу столкновений, называемое обычно коэффициентом прилипания. Коэффициент прилипания зависит не только от химического состава сталкивающихся молекул и аэрозольных частиц, но и от свойств поверхности аэрозольных частиц, степени ее окисленности, числа и вида абсорбированных молекул и т. д. В ряде случаев, особенно когда происходит реакция газофазной частицы с веществом аэрозольной частицы, коэффициент прилипания называют вероятностью реакции.

#### 3.1.5. Время релаксации малых газовых составляющих

Важной характеристикой фотохимических процессов в атмосфере является время жизни или время релаксации т отдельных составляющих или их групп («семейств»). Из выражений для скорости химических реакций можно получить зависимость

$$-d [A]/dt = [A] L_A,$$

где через  $L_A$  обозначена функция стока (фотохимических потерь), для мономолекулярных реакций равная  $J_A$ , для бимолекулярной реакции —  $k_{AB}[B]$ , для тримолекулярных —  $k_{ABC}[B][C]$ . Изменение во времени концентрации компонента A определится формулой

$$[A]_t = [A]_0 \exp\left(-L_A t\right).$$

В предположении постоянства *L<sub>A</sub>* изменение концентрации в *е* раз происходит за время

$$\tau_A = 1/L_A. \tag{3.10}$$

Другой интерпретацией времени релаксации, не меняющей вид формулы (3.10), является определение  $\tau$  как времени, за которое оклонение концентрации от равновесного значения уменьшится в *е* раз.

В подавляющем большинстве случаев в атмосфере для каждой малой составляющей существует несколько стоков — реакций

с другими составляющими атмосферы. Для этих случаев можнозаписать, что  $L_A = \sum L_A$ , а время жизни

$$\frac{1}{\tau_A} = \sum \frac{1}{\tau_{A_i}}.$$

В качестве характерных значений времени фотохимической релаксации можно принять  $\tau_1 = 10$  сут и  $\tau_2 = 100$  сут. При  $\tau < \tau_1$  — времени, характерном для синоптических процессов, — можно считать, что в атмосфере существует фотохимическое равновесие, и процессами переноса можно пренебречь. В то же время принимая среднюю скорость вертикального переноса в стратосфере равной 0,05 см/с и характерный масштаб высоты 5 км, получаем  $\tau_2 = -10^7$  с $\approx 110$  сут. При  $\tau > \tau_2$  можно считать, что распределение примеси в стратосфере определяется в основном переносом, а влиянием фотохимических процессов можно пренебречь. В переходной области  $\tau_1 < \tau < \tau_2$  необходимо учитывать как фотохимические, так и динамические процессы.

Для оценки пространственного распределения времени релаксации  $O_x$  в атмосфере Земли можно принять, что нечетный кислород находится в фотохимическом равновесии, т. е. скорость разрушения нечетного кислорода  $[O_x] \cdot L_{O_x}$  равна скорости его образования  $P_{O_x}$ , которая в свою очередь, если пренебречь образованием  $O_x$  при окислении СО и CH<sub>4</sub>, равна удвоенной скорости



Рис. 3.2. Широтно-высотное распределение времени релаксации нечетного кислорода для зимнего солнцестояния [76].

фотодиссоциации молекулярного кислорода:

$$P_{O_{x}} = 2J_{O_{2}}[O_{2}] = [O_{x}] \cdot L_{O_{x}}.$$
(3.11)

Следует отметить, что это условие справедливо только при глобальном и годичном осреднении, однако качественная картина распределения  $\tau_{O_x}$  получается правильной. На рис. 3.2 показано рассчитанное из условия (3.11) широтно-высотное распределение времени релаксации нечетного кислорода для зимнего солнцестояния. Как можно видеть из рис. 3.2, семейство  $O_x$  и входящий в него озон находятся в фотохимическом равновесии выше 30— 35 км. Ниже 20—25 км распределение семейства  $O_x$  определяется исключительно динамическими процессами, и в этой области озон может использоваться в качестве трассера для изучения динамики атмосферы. Исключением являются высокие широты зимнего полушария, где вследствие полярной ночи в стратосфере на всех высотах фотохимические процессы заторможены и распределение семейства  $O_x$  определяется динамикой атмосферы.

## 3.2. Фотохимия нечетного кислорода

В аэрономии устоялось понятие «нечетный кислород», определяемое как сумма озона и обоих состояний атомарного кислорода:

$$O_x = O_3 + O(^{3}P) + O(^{1}D).$$

Поскольку в стратосфере концентрация озона много больше концентрации атомарного кислорода, концентрация нечетного кислорода практически равна концентрации озона.

Основным источником нечетного кислорода в атмосфере является фотодиссоциация молекулярного кислорода под действием ультрафиолетового излучения Солнца:

$$O_2 + hv \to O + O. \tag{P1}$$

Фотодиссоциация молекулы кислорода происходит под действием излучения с длиной волны менее 242,4 нм и приводит, в зависимости от длины волны, к образованию либо двух атомов кислорода в основном состоянии  $O(^{3}P)$  при 242,4  $< \lambda < 175,0$  нм, либо одного атома в основном состоянии  $O(^{3}P)$  и одного возбужденного  $O(^{4}D)$  при 175,0  $> \lambda > 137,0$  нм.

ного атома в основном состоянии О(<sup>3</sup>P) и одного возбужденного О(<sup>1</sup>D) при 175,0 > λ > 137,0 нм.
Для стратосферы важны два участка спектра поглощения молекулярного кислорода: полосы Шумана—Рунге (175—200 нм) и континуум Герцберга (200—242 нм). В мезосфере значимую роль играет фотодиссоциация кислорода под действием интенсивного излучения Солнца с длиной волны 121,6 нм (линия водорода Лайман-альфа). Скорость фотодиссоциации кислорода на разных высотах на каждом участке спектра и суммарная скорость показаны на рис. 3.3.

Атомы кислорода в основном состоянии взаимодействуют с молекулярным кислородом, образуя озон:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M. \tag{P126}$$

Возбужденные атомы кислорода обычно деактивируются при столкновениях с молекулами азота или кислорода, переходя в основное состояние:

$$O(^{1}D) + N_{2} \rightarrow O(^{3}P) + N_{2};$$
 (P30)

$$O(^{1}D) + O_{2} \rightarrow O(^{3}P) + O_{2}.$$
(P31)



Возбужденные атомы кислорода могут взаимодействовать и с озоном

$$O(^{1}D) + O_{3} \rightarrow O_{2} + O(^{3}P) + O(^{3}P), (P20)$$

однако этот процесс не приводит к потере нечетного кислорода, поскольку по реакции (P126) вновь образуются две молекулы озона.

Рис. 3.3. Скорость фотодиссоциации молекулярного кислорода в областях Лаймана-альфа (1), Герцберга (2), Шумана—Рунге (3) и суммарная скорость фотодиссоциации (4). Солнце в зените [171].

В нижней стратосфере и тропосфере значимым источником нечетного кислорода являются реакции метанового или углеродного цикла.

Низкотемпературное (t < 50 °C) окисление в атмосфере оксида углерода и различных углеводородов как природного, так и антропогенного происхождения возможно только в присутствии катализаторов — гидроксила и оксидов азота. Каталитический цикл окисления оксида углерода до диоксида включает четыре реакции:

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2,$$
 (P58)

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M, \qquad (P128)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH,$$
 (P51)

$$\frac{\mathrm{NO}_2 + h \mathrm{v} \to \mathrm{NO} + \mathrm{O}}{\mathrm{CO} + \mathrm{O}_2 + h \mathrm{v} \to \mathrm{CO}_2 + \mathrm{O}}$$
(P6)

Таким образом, на каждую молекулу оксида углерода образуется

атом кислорода, способный присоединяться к молекуле кислорода с образованием озона.

Процесс окисления присутствующих в атмосфере углеводородов метанового ряда (алканов) более сложен. Рассмотрим его на примере наиболее распространенного алкана — метана. На первом этапе метан взаимодействует с гидроксилом, образуя высокоактивный радикал — метил:

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O.$$
 (P57)

Метил быстро реагирует с молекулярным кислородом, образуя радикал метилпероксид:

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M, \qquad (P137)$$

который способен окислять оксид азота до диоксида

$$CH_{3}O_{2} + NO \rightarrow CH_{3}O + NO_{2}.$$
 (P64)

Метоксил (CH<sub>3</sub>O), взаимодействуя с молекулярным кислородом, образует формальдегид и радикал пергидроксил, восстанавливающийся до гидроксила:

$$CH_{3}O + O_{2} \rightarrow H_{2}CO + HO_{2}, \qquad (P61)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2.$$
 (P51)

Две молекулы диоксида азота, образующиеся в процессе окисления молекулы метана, в результате фотодиссоциации выделяют два атома кислорода и восстанавливаются до оксида азота. В целом процесс окисления метана до формальдегида может быть описан суммарным уравнением

$$CH_4 + 2O_2 + 2hv \rightarrow H_2CO + H_2O + 2O.$$

В дальнейшем формальдегид окисляется до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O либо в результате фотодиссоциации (P11) разлагается, образуя водород и оксид углерода.

Потери нечетного кислорода в чисто кислородной атмосфере могут происходить при реакции озона с атомами кислорода

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2. \tag{P19}$$

Источником атомов кислорода для реакции (P19) выше 30 км является фотодиссоциация молекулярного кислорода. В нижней стратосфере, где, как видно из рис. 3.3, скорость фотодиссоциации молекулярного кислорода быстро уменьшается, основным источником атомов кислорода становится фотодиссоциация озона

$$O_3 + hv \to O_2 + O. \tag{P2}$$

При длине волны излучения более 310 нм образуются атомы кислорода в основном состоянии, а при  $\lambda < 310$  нм — в возбужденном.

Как уже говорилось выше, реакция озона с атомами кислорода (Р19) является слишком медленной, чтобы без участия катализа-

торов обеспечить наблюдаемую скорость разрушения озона. Наряду с рассмотренными в п. 3.1.3 азотным и хлорным каталитическими циклами, озон разрушается и в каталитических циклах с участием водородных соединений (X=H, OH; XO=OH, HO<sub>2</sub>), соединений брома и иода (X=Br, J; XO=BrO, JO). Некоторые специфичные для полярной стратосферы циклы будут рассмотрены в главе 5.

Наряду с циклами, в которых участвуют катализаторы из одного «семейства», известны и «смешанные» каталитические циклы разрушения нечетного кислорода, например хлорно-водородный и хлорно-азотный.

Скорость изменения концентрации нечетного кислорода в атмосфере в численных моделях обычно описывается дифференциальным уравнением (см. главу 4):

$$d \left[ \mathcal{O}_{\mathbf{x}} \right] / dt = P - L \pm T,$$

где *P* — скорость фотохимического образования, *L* — скорость фотохимического разрушения, а *T* — скорость переноса нечетного кислорода.

Вклад процессов переноса в баланс нечетного кислорода может быть оценен из соотношения скоростей фотохимического разрушения и образования нечетного кислорода L/P. Это соотношение может быть определено по скорости фотодиссоциации молекулярного кислорода (3.13) и по скорости его фотохимического разрушения L, которая может быть определена, если известна концентрация каталитически активных соединений семейств HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, ClO<sub>x</sub>.

На рис. 3.4 показан пример такого анализа для мая с использованием данных спутниковых измерений концентрации малых составляющих атмосферы. Изолинии отношения *L/P* показывают, что в тропической зоне на высоте 15—30 км образование нечетного кислорода преобладает над его разрушением, а в остальной атмосфере озон разрушается быстрее, чем образуется. Баланс нечетного кислорода обеспечивается его переносом из областей образования в область разрушения.

В ходе анализа использованы данные прибора LIMS на спутнике «Нимбус-7» о среднемесячных зонально осредненных распределениях O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> и температуры и данные прибора SAMS о распределении метана. Для расчетов были выбраны четыре месяца (ноябрь, январь, март и май), во время которых проводились измерения. В области фотохимического равновесия, выше 35 км, среднесуточные скорости фотохимического образования и разрушения озона должны быть равны или по крайней мере близки друг к другу.

Однако расчеты показали, что для всех четырех месяцев скорость разрушения озона в этой области на 40—60 % выше скорости его образования. Соответственно рассчитанные с помощью модели концентрации озона выше 35 км на 20—27 % ниже, чем измеренные спутниковым прибором SBUV.



Рис. 3.4. Распределение среднесуточного отношения скорости разрушения нечетного кислорода к скорости его образования. Модельный расчет для мая [131].

Анализ погрешностей [131] показал, что в области фотохимического равновесия суммарная ошибка определения достигает 50— 70 %, т. е. отклонения L/P в 40—60 % лежат в пределах погрешности, однако систематический характер отклонений указывает на существование пробелов в нашем знании фотохимии стратосферы.

Занижение расчетных содержаний озона в верхней атмосфере и мезосфере вынуждает искать процессы, приводящие к увеличению скорости образования озона или к уменьшению скорости его разрушения.

Одним из таких процессов может быть влияние реакций возбужденных молекул кислорода. Наряду с основным триплетным состоянием молекулы кислорода, обозначаемым  ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ , существуют два возбужденных синглетных состояния, обозначаемых индексами  ${}^{4}\Delta_{g}$  и  ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ . Энергии этих состояний лежат выше основного соответственно на 94,2 кДж/моль (0,98 эВ) и на 161,4 кДж/моль (1,67 эВ). Концентрации молекул синглетного кислорода в стратосфере составляют (1—5) · 10<sup>40</sup> и (0,4—2) · 10<sup>5</sup> мол/см<sup>3</sup> для O<sub>2</sub>( ${}^{4}\Delta$ ) и O<sub>2</sub>( ${}^{4}\Sigma$ ) соответственно.

Синглетный кислород в отличие от триплетного может диссоциировать под действием излучения с длиной волны более 242,5 нм. Однако лабораторные измерения [197] показали, что сечение поглощения О<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ) в диапазоне длин волн 190—290 нм не превышает  $8 \cdot 10^{-22}$  см<sup>-2</sup>, и его фотодиссоциация не может заметно повлиять на баланс нечетного кислорода на высоте 40-60 км.

Возможным механизмом влияния синглетного кислорода является и гипотетическая реакция

 $O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O.$ 

Прямых доказательств существования такой реакции нет, однако косвенным доказательством является образование озона при облучении кислорода интенсивным излучением ртутной линии 253,7 нм. Для образования О и О<sub>3</sub> в основных состояниях энергия связи в возбужденной молекуле О<sub>2</sub> не должна превышать 4,1 эВ, что соответствует верхним возбужденным уровням основного состояния  $O_2({}^{3}\Sigma_{g})$  или нижним уровнем возбуждения  $O_2({}^{4}\Delta_{g})$ .

Наряду с образованием нечетного кислорода путем непосредственной фотодиссоциации О<sub>2</sub> в атмосфере могут протекать процессы опосредованной фотодиссоциации О<sub>2</sub> с каталитическим участием оксидов азота:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2, \tag{P133}$$

$$\frac{2 (\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O})}{\text{O}_2 + 2h\nu \rightarrow 2\text{O}}$$
(P6)

Поскольку скорость первой реакции этого цикла квадратично зависит от концентрации NO, этот источник нечетного кислорода может быть значимым только при высокой концентрации оксидов азота. Возможно, что этот источник нечетного кислорода компенсирует разрушение озона в результате атмосферных взрывов ядерного оружия.

В верхней стратосфере и мезосфере некоторый вклад в образование нечетного кислорода могут давать процессы, связанные с фотодиссоциацией оксида азота под действием излучения с длиной волны менее 190,5 нм:

$$NO + hv \to N + O \tag{P9}$$

$$\frac{N+O_2 \to NO+O}{O_2 + h\nu \to O+O}.$$
 (P44)

Взаимодействие нечетного кислорода с многочисленными соединениями, содержащимися в атмосфере, может быть учтено только в достаточно сложных математических моделях, описанных в главе 4.

## 3.3. Фотохимия нечетного азота

Основным источником нечетного азота в стратосфере является реакция окисления закиси азота возбужденными атомами кислорода

$$N_2O + O(^{1}D) \rightarrow NO + NO.$$
 (P24)

Глобально осредненная скорость образования нечетного азота составляет  $(1-2) \cdot 10^8$  молекул на 1 см<sup>2</sup> в 1 с. Скорость образования NO<sub>x</sub> в тропиках максимальна на высоте 28—30 км, где наиболее быстро происходит фотодиссоциация озона с образованием возбужденного кислорода.

Среднее объемное отношение смеси закиси азота в тропосфере северного полушария в 1980 г. составило 302 млрд<sup>-1</sup>, а в тропосфере южного — 301 млрд<sup>-1</sup>. Высокоточные измерения за период 1978—1981 гг. показали, что происходит небольшое повышение ее концентрации в тропо-

КМ

ее концентрации в тропосфере, примерно на 0,2— 0,3 % в год.

Закись азота, как и другие соединения-источники, поступает в стратосферу из тропосферы главным образом через внутритропическую зону конвергенции. Это определяет распределение N<sub>2</sub>O в стратосфере. Поскольку закись азота играет

Рис. 3.5. Среднемесячное зонально осредненное распределение отношения смеси  $N_2O$  (млрд<sup>-1</sup>) для января 1980 г. по данным SAMS [136].



важную роль в фотохимии стратосферы, много внимания уделяется изучению ее распределения в стратосфере. Наиболее полные данные о распределении N<sub>2</sub>O и его сезонном изменении получены с помощью прибора SAMS на спутнике «Нимбус-7». На рис. 3.5 показано среднемесячное зонально осредненное распределение закиси азота для января 1980 г.

Дополнительным источником нечетного азота в стратосфере является поток  $NO_x$  из вышележащих слоев атмосферы. В термосфере на высоте примерно 100 км образуется большое количество нечетного азота вследствие ион-молекулярных реакций и фотодиссоциации молекулярного азота под влиянием жесткого УФ излучения с длиной волны менее 127 нм. В мезосфере происходит фотолитическое и каталитическое разложение оксида азота (см. п. 3.2). Эти процессы приводят к тому, что в термосфере формируется максимум концентрации  $NO_x$ , а в мезосфере — минимум. Однако для разрушения NO в мезосфере необходим солнечный свет, и зимой в высоких широтах мезосферный минимум отсутствует. Зимой в высоких широтах упорядоченные нисходящие потоки термосферного NO в верхнюю стратосферу могут быть значимыми. Следует обратить внимание на возможность использования NO<sub>x</sub> в качестве трассера для изучения процессов переноса в зимней полярной атмосфере.

Оксид и диоксид азота находятся в фотохимическом равновесии:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O,$$
 (P6)

 $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ , (P53)

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2. \tag{P45}$$

Равновесие устанавливается быстро — днем за десятки секунд, а ночью за несколько минут. Равновесное отношение концентраций оксида и диоксида азота определяется известной зависимостью

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_6 + k_{53} [\text{O}]}{k_{45} [\text{O}_3]}$$

и зависит от широты, высоты и времени суток. В нижней стратосфере днем равновесие сдвинуто в сторону оксида азота, а после захода Солнца концентрация оксида азота быстро уменьшается вследствие прекращения фотодиссоциации диоксида азота. На рис. 3.6 приведены расчетные распределения диоксида азота в полдень и полночь. Максимум распределения NO<sub>2</sub> в тропиках вблизи 40 км соответствует области максимальной скорости образования нечетного азота.

В отличие от оксида азота, непосредственные измерения концентрации которой достаточно сложны и на спутниках не налажены, накоплено большое количество данных, в том числе спутниковых, о содержании и изменчивости диоксида азота. По мере накопления экспериментальных данных о содержании диоксида азота в атмосфере стали выявляться особенности его поведения, трудно объяснимые существующими моделями. Наиболее примечательным явился обнаруженный Ноксоном [173] скачок общего содержания диоксида азота. При этом общее содержание зимой на 40—50° с. ш. может изменяться в два раза и более на расстоянии нескольких градусов широты. Другой особенностью является систематическое различие утренней и вечерней концентрации на всех высотах: концентрация NO<sub>2</sub> при заходе Солнца почти в два раза выше, чем при восходе. Эти особенности современной теорией объясняются образованием и разрушением двух оксидов азота — NO<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2, \tag{P45}$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2, \tag{P52}$$

$$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N.O_5 + M.$$
 (P130)

После восхода Солнца начинается фотодиссоциация:

 $N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3,$  (P8)

$$NO_2 + hy \rightarrow NO + O_1$$
 (P6)

$$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2.$$
 (P7)



Рис. 3.6. Расчетное распределение диоксида азота в стратосфере (млрд<sup>-1</sup>) в декабре в полдень (а) и полночь (б) [112].

Фотодиссоциация  $NO_2$  и  $NO_3$  происходит очень быстро ( $\tau = 1 - 2$  мин), а характерное время фотодиссоциации  $N_2O_5$  на уровне 20 км составляет 7 ч и, уменьшаясь с высотой, на уровне 50 км становится равным 30 мин. Поэтому фотодиссоциация  $N_2O_5$  и постепенный рост концентрации  $NO_2$  происходит в течение всей светлой части суток.

В высоких широтах зимой значительная часть нечетного азота превращается в резервуарное соединение  $N_2O_5$ , что приводит к хорошо заметному на рис. 3.6 уменьшению концентрации  $NO_2$ . Широтные и долготные «скачки» содержания диоксида азота зимой объясняются взаимным влиянием динамики и фотохимии: при выносах полярных воздушных масс в более низкие широты фотолиз  $N_2O_5$  происходит достаточно медленно и низкое содержание  $NO_2$  в этих массах сохраняется в течение нескольких дней.

Концентрация диоксида азота в течение дня не остается постоянной вследствие продолжающейся фотодиссоциации  $N_2O_5$ . Расчетное отношение концентраций оксида и диоксида азота при заходе Солнца и в полдень в слое 20—35 км равно 1,5—2, а выше быстро возрастает до 12—15 на высоте 45 км. Наличие значительного изменения концентрации  $NO_2$  в течение светлого времени суток затрудняет изучение ее пространственно-временной изменчивости.

Южнее 30° с. ш. содержание  $NO_2$  почти не имеет сезонного хода, а севернее сезонный ход четко выражен: минимум зимой и максимум летом. На 40° с. ш. отношение содержания в максимуме и в минимуме составляет 2,5, а к 65° с. ш. это отношение увеличивается до 5.

Азотный ангидрид ( $N_2O_5$ ) является важным временны́м резервуаром  $NO_x$ , поэтому изучению стратосферной химии  $N_2O_5$ уделяется много внимания. Основным стоком  $N_2O_5$  в стратосфере является фотодиссоциация, однако в зимней полярной стратосфере некоторую роль может играть термическая диссоциация

$$N_2O_5 + M \to NO_2 + NO_3 + M.$$
 (P131)

Скорость этой реакции, обратной реакции (P130), в результате которой происходит образование  $N_2O_5$ , сильно зависит от температуры. Относительная скорость термической диссоциации возрастает в 10<sup>6</sup> раз при росте T от 200 до 270 K.

При обычных условиях характерное время термического разложения  $N_2O_5$  в стратосфере составляет полгода на высоте 15 км, уменьшается до 1 мес на высоте 35 км и до 1 сут на высоте 40 км. Учитывая, что основная часть  $N_2O_5$  находится ниже 35 км, термическая диссоциация не будет заметно влиять на его содержание. Положение меняется коренным образом во время стратосферных потеплений, когда вследствие повышения температуры разложение  $N_2O_5$  резко ускоряется.

Реакции термической диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NO<sub>3</sub> приводят к тому, что в зимней полярной атмосфере даже в отсутствие солнечного излучения, хотя и медленно, протекают химические реакции, изменяющие концентрацию ряда газовых составляющих стратосферы.

Сферы. Основным стоком N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в стратосфере является фотодиссоциа-ция (P8). В видимом и ближнем ультрафиолетовом участках спек-тра при фотодиссоциации N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуются NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub>, а при действии ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 300 нм фотодиссоциации протекает по схеме

$$N_2O_5 + h\nu \to NO_3 + NO + O(^{3}P).$$
 (P86)

Квантовый выход атомарного кислорода увеличивается с 0,15 при 289 нм до 0,7 при 248 нм. Квантовый выход NO<sub>3</sub> при этом не изменяется и остается равным единице. Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) является основным долговременным резервуаром для оксидов азота в стратосфере. Она образуется главным образом при взаимодействии диоксида азота с гидроксилом

$$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M.$$
 (P127)

При фотодиссоциации азотной кислоты вновь образуются диоксид азота и гидроксил:

$$HNO_3 + hv \to NO_2 + OH.$$
 (P5)

Таким образом, азотная кислота в стратосфере является резерву-арным соединением не только для нечетного азота, но и для не-

четного водорода. В нижней стратосфере, где скорость фотодиссоциации азотной кислоты мала, заметный вклад в ее разложение дает реакция

$$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3.$$
 (P49)

Особенностью этой реакции является ее зависимость от давления и отрицательная энергия активации, что приводит к увеличению скорости реакции при понижении температуры. Время фотохимической релаксации азотной кислоты

$$\tau_{\rm HNO_3} = \frac{1}{J_5 + k_{49} \, [\rm OH]}$$

изменяется от нескольких недель в нижней стратосфере высоких широт до нескольких часов в верхней стратосфере в тропиках. Время фотохимической релаксации HNO<sub>3</sub> в нижней стратосфере средних и высоких широт сравнимо с характерным временем ме-ридионального переноса, которое в нижней стратосфере составляет несколько месяцев. Поэтому наблюдаемое распределение HNO<sub>3</sub> в нижней стратосфере определяется как фотохимическими, так и динамическими процессами. На рис. 3.7 представлено среднеме-сячное зонально осредненное распределение HNO<sub>3</sub> в стратосфере для ноября по данным прибора LIMS на спутнике «Нимбус-7». Минимальное содержание HNO<sub>3</sub> в тропической стратосфере обу-



Рис. 3.7. Среднемесячное зонально осредненное распределение отношения смеси азотной кислоты (млрд<sup>-1</sup>) для ноября 1979 г. по данным прибора LIMS [190].

словлено сильной фотодиссоциацией при высоком Солнце и более высоким содержанием гидроксила по сравнению со стратосферой высоких широт.

#### 3.4. Фотохимия нечетного водорода

Активными радикалами из семейства нечетного водорода являются атомы водорода (H), гидроксил (OH) и пергидроксил (HO<sub>2</sub>).

Основным источником нечетного водорода в стратосфере являются реакции воды и метана с возбужденными атомами кислорода O<sup>1</sup>(D) — реакции (P22) и (P25). Меньшую роль играет фотодиссоциация формальдегида

$$H_2CO + hv \rightarrow H + HCO.$$
 (P11a)

Образующийся при этом высокоактивный радикал НСО взаимодействует с молекулярным кислородом, образуя радикал пергидроксил:

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2. \tag{P62}$$

В мезосфере как источник нечетного водорода становится значимой фотодиссоциация водяного пара, происходящая под действием В стратосфере этот источник нечетного водорода примерно на порядок слабее, чем реакция (Р22).

Вклад отдельных источников в общее производство нечетного водорода в стратосфере изменяется в зависимости от высоты. В табл. 3.1 показан вклад основных реакций в суммарную скорость производства нечетного водорода. Расчеты проведены для периода весеннего равноденствия на 30° с. ш. В табл. 3.1 суммы по столбцам менее 100 %, поскольку в ней не приведены данные о вкладе малозначимых реакций в полную скорость образования нечетного водорода, таких, как (P21) и (P62).

Таблица	3		1
---------	---	--	---

Вклад основных реакций (%) в полную скорость образования нечетного водорода

Реакция	Высота, км						
	20	25	30	35	40	45	
$O ('D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ $O ('D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$ $H_2O + h_2 \rightarrow H + OH$	59,7 18,3 2,4	<b>73,7</b> 11,0	78,3 9,3 6,9	80,8 7,8 8,2	82,1 6,2 9,1	83,6 4,7 9,8	
$CH_2O + hv \rightarrow H + HCO$	12,2	6,9	3,4	1,5	1,1	0,6	

Основным соединением — источником нечетного водорода в стратосфере — является вода. Характерной особенностью распределения водяного пара в стратосфере является хорошо выраженный минимум отношения смеси, находящийся несколько выше тропаческой тропопаузы. Этот минимум, называемый иногда гигропаузой, простирается от 35—45° ю. ш. до 35—45° с. ш. Слабый след гигропаузы заметен даже на 56° ю. ш. По высоте минимум отношения смеси водяного пара проявляется в слое 16—24 км (100—30 гПа). Над гигропаузой в низких широтах отношение смеси водяного пара растет до  $(5,5-6,0) \cdot 10^{-6}$  на высоте 50 км, что объясняется фотохимическим окислением метана. В средних и высоких широтах обоих полушарий отношение смеси водяного пара с высотой почти не изменяется или слегка падает.

Имеющиеся данные подтверждают, что водяной пар поступает из тропосферы в стратосферу в основном через тропическую тропопаузу, проходя через низкотемпературную «ловушку». Из области гигропаузы, где отношение смеси водяного пара  $(2,0-2,5) \times 10^{-6}$ , сухой воздух поднимается вверх, а затем егс поток разветвляется и направляется к полюсам. Зимой отнесительно сухой воздух с отношением смеси водяного пара  $(4-5) \cdot 10^{-6}$  в высоких широтах северного полушария достигает высоты 50 км (1 гПа). В это время на высоких широтах южного полушария существует широкая область с высоким (около 5 · 10<sup>-6</sup>) отношением смеси водяного пара. Весной сухой воздух начинает распространяться в высокие широты южного полушария. В нижней стратосфере в высоких широтах максимальное отношение смеси водяного пара 6,5 · 10<sup>-6</sup> наблюдается в начале зимы, затем к весне оно снижается до 6 · 10<sup>-6</sup>, а в начале лета — до 5 · 10<sup>-6</sup>.

Данные спутниковых измерений показывают увеличение общего содержания водяного пара в зимнем полушарии в течение



Рис. 3.8. Среднемесячное зонально осредненное распределение отношения смеси водяного пара (млн<sup>-1</sup>) для января 1979 г. по данным прибора LIMS [190].

зимы. По-видимому, в это время в высоких широтах (>50°) водяной пар поступает в стратосферу из тропосферы. До конца не ясны механизмы проникновения водяного пара в стратосферу и его вклад в общий баланс водяного пара в стратосфере.

Большое количество данных о вертикальном распределении водяного пара в стратосфере получено с помощью спутникового ИК радиометра, сканирующего лимб (LIMS). На рис. 3.8 приведены среднемесячные зонально осредненные профили отношения смеси водяного пара для января 1979 г. Распределение в стратосфере метана, другого источника нечетного водорода, повторяет основные черты распределения водяного пара, но без минимума над тропопаузой. На рис. 3.9 показано среднемесячное зонально осредненное распределение метана для января 1979 г. по данным прибора SAMS, установленного на спутнике «Нимбус-7».

Концентрация атомов водорода быстро растет с высотой: на уровне 30 км она составляет несколько атомов в 1 см<sup>3</sup>, на уровне 40 км — более 10<sup>3</sup> см<sup>-3</sup>, а на высоте 50 км — уже более 10<sup>5</sup> см<sup>-3</sup>. Благодаря такому распределению концентрации атомарный водород играет значимую роль в мезосфере, а для стратосферы более важны гидроксил и пергидроксил.

Распределение дневной концентрации гидроксила и пергидроксила в стратосфере отражает их фотохимическое происхождение.

Концентрация гидроксила сравнительно мало зависит от широты, за исключением полярных областей, где она быстро падает по мере приближения к полюсам. Наиболее низкие (<10<sup>5</sup> см<sup>-3</sup>) концентрации гидроксила наблюдаются в нижней полярной стратосфере. Повсеместно в стратосфере концентрация гидроксила увеличивается с высотой и в эква-

Рис. 3.9. Среднемесячное зональнс осредненное распределение отношения смеси метана (млн<sup>-1</sup>) для января 1979 г. по данным прибора SAMS [136].



ториальной стратосфере достигает 3 · 107 см-3 на высоте 40-45 км. Концентрация пергидроксила имеет четко выраженный максимум примерно  $5 \cdot 10^7$  см<sup>-3</sup> в тропиках на высоте около 30 км. К высоким широтам концентрация пергидроксила уменьшается. Наблюдается слабо выраженная асимметрия распредепергидроксила между полушариями. Содержание НО<sub>2</sub> ления выше в летнем полушарии на высоких широтах малых И высотах.

Времена фотохимической релаксации активных радикалов нечетного водорода — гидроксила и пергидроксила — в стратосфере на всех высотах не превышают нескольких минут, поэтому их концентрация имеет хорошо выраженный суточный ход. Кратковременными резервуарами нечетного водорода являются перекись водорода ( $H_2O_2$ ), азотная кислота ( $HNO_3$ ) и надазотная кислота ( $HO_2NO_2$ ):

 $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M, \qquad (P129)$ 

 $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2, \qquad (P41)$ 

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M,$$
 (P127)

$$HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M.$$
 (P132)

Под действием ультрафиолетового излучения после восхода Солнца соединения-резервуары вновь образуют активные радикалы:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH, \tag{P3}$$

$$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2, \tag{P5}$$

$$HO_2NO_2 + hv \rightarrow HO_2 + NO_2,$$
 (P10a)

$$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow OH + NO_3.$$
 (P106)

Для надазотной кислоты указаны два возможных канала фотодиссоциации, однако отношение ветвления (отношение квантового выхода обоих каналов) не известно. Это обусловлено в основном трудностью лабораторных исследований надазотной кислоты крайне нестойкого соединения.

Азотная и надазотная кислоты являются резервуарными соединениями не только для нечетного водорода, но и для нечетного азота. Эти соединения, являясь временными резервуарами нечетного водорода, могут служить и безвозвратным его стоком вследствие реакций

$$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3, \tag{P49}$$

$$OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + NO_2 + O_2.$$
 (P50)

Безвозвратным стоком для нечетного водорода в стратосфере кроме реакций (Р49) и (Р50) являются также реакции

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2, \tag{P37}$$

$$OH + OH \rightarrow H_2O + O. \tag{P39}$$

В табл. 3.2 показан вклад основных реакций в полную скорость разрушения нечетного водорода на разных высотах. Расчеты проведены для периода весеннего равноденствия на 30° с. ш. Как

#### Таблица 3.2

Вклад основных реакций (%) в полную скорость разрушения нечетного водорода

	Высота, км						
Реакция	20	25	30	35	<b>4</b> 0	<b>4</b> 5	
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	13,9	24,3	61,0	89,0	94,2	92,7	
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	0,0	0,0	0, <b>3</b>	0,9	2,0	4,3	
$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	16,2	25,2	9,4	2,6	0,8	0,3	
$OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + NO_2 + O_2$	60,4	46,1	24,9	3,9	0,2	0,0	
		1	1	I	I .		

и в табл. 3.1, в табл. 3.2 суммы по столбцам менее 100 %, поскольку в таблице не приведены данные о вкладе малозначимых реакций.

#### 3.5. Фотохимия нечетного хлора

Изучению фотохимических процессов в стратосфере с участием хлора уделяется большое внимание. С одной стороны, содержащиеся в стратосфере соединения хлора природного происхождения являются значимым (5—15%) стоком стратосферного озона. С другой изменение содержания хлора — наиболее вероятный канал антропогенного влияния на стратосферный озон вследствие загрязнения атмосферы хлорфторуглеродами.

Хлор и другие галогены (фтор, бром) поступают в стратосферу в основном в виде галогенорганических соединений. Хлористый водород и другие неорганические соединения хлора, присутствующие в заметном количестве в тропосфере, почти полностью вымываются облаками и осадками и в стратосферу попадают в незначимом количестве. Лишь во время крупных вулканических извержений в стратосферу может поступать значительное количество хлористого водорода, содержащегося в вулканических газах. Так, во время извержения вулкана Агунг в марте 1963 г. в стратосферу, согласно оценкам, попало около 1,2 Мт хлористого водорода. Основным природным источником хлора в стратосфере является хлористый метил (CH<sub>3</sub>Cl), образующийся при разложении или сгорании биологических продуктов, преимущественно морского происхождения.

Начиная с 30-х годов нынешнего столетия в стратосферу в быстрорастущем количестве начали поступать галогенорганические соединения антропогенного происхождения, в первую очередь хлорфторуглероды, основные характеристики которых будут рассмотрены в главах 5 и 6.

Общая концентрация хлора в стратосфере, выражаемая как сумма концентраций всех содержащих хлор соединений (ClO<sub>x</sub>), определялась путем улавливания активированным углем с последующим нейтронно-активационным анализом. При этом на высоте около 20 км получено отношение смеси (2,7-3,2) · 10<sup>-9</sup>. Полученные результаты хорошо совпадают с оценкой по суммарному содержанию хлорорганических соединений — источников хлора в тропосфере, которые составляют (2,4-2,8) · 10<sup>-9</sup>.

Основную роль в химии стратосферы играют пять соединений семейства ClO<sub>x</sub>: активные радикалы Cl и ClO, кратковременные резервуары хлора ClONO<sub>2</sub> и HOCl и долговременный резервуар и сток HCl. Активные соединения хлора разрушают озон в быстрых циклах с участием Cl и ClO в верхней стратосфере и хлорноазотном цикле в нижней стратосфере.

Время фотохимической релаксации ClO в стратосфере в дневное время изменяется от нескольких минут на высоте 20 км до десяти секунд на высоте 50 км. Это приводит к тому, что в стратосфере на всех высотах Cl и ClO находятся в фотохимическом равновесии, которое сильно сдвинуто в сторону ClO. Концентрация ClO больше концентрации Cl на высоте 25 км в 1000 раз, а на высоте 40 км — в 50 раз.

Суточное поведение ClO и Cl характеризуется быстрым ростом рано утром, протяженным максимумом в течение дня и быстрым падением после захода Солнца.

Содержание ClO и его вертикальное распределение в стратосфере определялись с использованием наземных, аэростатных и спутниковых приборов. Отношение смеси ClO на высоте 25 км колеблется от  $1 \cdot 10^{-11}$  до  $5 \cdot 10^{-11}$  и, увеличиваясь с высотой, достигает на высоте 40 км  $5 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-9}$ . Подавляющее большинство результатов измерений укладывается в эти пределы.

Нитрат хлора (ClONO<sub>2</sub>) является основным временным резервуаром хлора в средней стратосфере (25—35 км). Нитрат хлора выполняет несколько важных функций в химии стратосферы, в частности он осуществляет тесную связь между азотным и хлорным циклами. Поэтому измерения содержания ClONO<sub>2</sub> в стратосфере важны не только для лучшего понимания химии стратосферы, но и для оценки влияния роста содержания хлора в стратосфере на озон.

Впервые нитрат хлора был обнаружен в стратосфере по поглощению в полосе 1292 см<sup>-1</sup> [167]. Однако в этой области много мешающих линий других малых газов, содержащихся в стратосфере, что сильно затрудняет обнаружение ClONO<sub>2</sub> и измерение его содержания. Позже [188] были проведены аэростатные измерения по более длинноволновой (780 см<sup>-1</sup>) линии Q-ветви. Эти данные, хотя они несколько искажены слабым поглощением CO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, более пригодны для определения содержания нитрата хлора, однако для выделения чистого поглощения ClONO<sub>2</sub> необходимы дополнительные лабораторные измерения частот и силы мешающих линий. Полученные данные о содержании нитрата хлора, хотя и имеют значительную неопределенность, не противоречат результатам модельных расчетов.

Особенностью нитрата хлора является малое сечение поглощения в области 300—500 нм, и поэтому он сравнительно медленно разлагается в результате фотодиссоциации в нижней стратосфере. Время жизни ClONO<sub>2</sub> в стратосфере, определяемое скоростью его фотодиссоциации, изменяется от 10 ч на высоте 20 км до нескольких минут на высоте 50 км. Концентрация нитрата хлора в течение суток изменяется противоположно изменению концентрации ClO: его концентрация имеет краткий пик перед восходом Солнца в результате его ночного накопления и достигает минимума около полудня, когда разложение ClONO<sub>2</sub> путем фотодиссоциации наиболее эффективно.

Ниже 35 км нитрат хлора является основным источником ClO ранним утром и основным стоком ClO ночью, однако роль ClONO<sub>2</sub> в регулировании концентрации ClO снижается с увеличением высоты и выше 35 км основным кратковременным резервуаром нечетного хлора становится хлорноватистая кислота HOCl. Суточные изменения ее концентрации сильно различаются на разных высотах. Ниже 35 км концентрация имеет максимум около полудня, а в верхней стратосфере концентрация HOCl максимальна ночью. Присутствие большого количества HOCl в верхней стратосфере ночью связано с ее непрерывным образованием в течение нескольких часов после захода Солнца

$$HO_2 + CIO \rightarrow HOCI + O_2. \tag{P77}$$

Однако этот ночной источник хлорноватистой кислоты пренебрежимо мал на малых высотах, ниже 35 км, вследствие быстрого исчезновения ClO и HO<sub>2</sub> сразу после захода Солнца. Интересно отметить, что сумма концентраций ClO и HOCl на уровне 44 км остается почти постоянной в течение всего суточного цикла. Таким образом, HOCl является на этих высотах основным стоком ClO ночью и его источником днем. Хотя измеренный экспериментально суточный ход общего содержания оксида хлора в страто-сфере соответствует расчетному, нарастание содержания ClO в утренние часы происходит медленнее, чем в модельных расчетах.

Долговременным резервуаром нечетного хлора в стратосфере на всех высотах является хлористый водород (HCl). Превращение активных радикалов хлора в инертный хлористый водород происходит в результате реакций с пергидроксилом и метаном (Р73) и (Р71). Ниже 45 км НСІ образуется в основном в результате реакции с метаном, а реакция (Р73) дает незначительный вклад. Образование активных атомов хлора из хлористого водорода происходит при реакциях HCl с гидроксилом и атомами кислорода (Р78) и (Р83). Время фотохимической релаксации хлористого водорода в реакции с атомами кислорода (Р83) в стратосфере на 3—5 порядков больше времени релаксации при реакции с гидроксилом. Поэтому определяющей в стратосфере является реакция хлористого водорода с гидроксилом (Р78). Время фотохимической релаксации хлористого водорода уменьшается с высотой, и, хотя оно остается сравнительно большим (около 1 сут на высоте 40 км), НСІ начинает играть значимую роль в суточных вариациях ClO в верхней стратосфере. Выше 45 км концентрация HCl достаточно велика, чтобы даже при сравни-тельно малом превращении обеспечивать пик концентрации ClO в конце дня перед наступлением сумерек.

Поскольку хлор поступает в стратосферу преимущественно в виде довольно стойких хлорорганических соединений, которые затем разлагаются в результате фотодиссоциации или взаимодействия с гидроксилом, отношение смеси HCl увеличивается с высотой. Приведенный на рис. 3.10 вертикальный профиль отношения смеси HCl получен в результате измерений во время аэростатного комплексного эксперимента BIC-2 (Balloon Intercomparison Campaigns) в июне 1983 г. на 32° с. ш. Погрешность измемерения отношения смеси HCl в этом эксперименте не превышала  $\pm 15$  %.

Измерения широтного распределения общего содержания хлористого водорода в стратосфере показали, что оно характеризуется минимумом ( $0.5 \cdot 10^{15}$  молекул на 1 см<sup>2</sup>) в тропиках и максимумом ( $2 \cdot 10^{15}$  молекул на 1 см<sup>2</sup>) в высоких широтах (рис. 3.11). Однако данных, позволяющих оценить сезонный ход содержания



НСІ в стратосфере, мало. Измерения показывают, что летом общее содержание НСІ в стратосфере несколько выше. особенно в высоких широтах. Олнако модельные расчеты. показывают, что летом в высоких широтах содержание хлористого водорода должно быть на 40 % ниже. чем зимой. вслелствие более высокого со-

Рис. 3.10. Вертикальные профили отношения смеси HCl.

1 — измеренный во время эксперимента BIC-2, 2 — рассчитанный по модели, 3 модельные расчеты профиля отношения смеси HCl + ClONO<sub>2</sub> [76].

держания летом гидроксила, разрушающего HCl:

 $HC1 + OH \rightarrow H_2O + C1.$  (P78)

Самолетные измерения общего содержания хлористого водорода в стратосфере показали, что оно испытывает короткопериодные колебания (от дня ко дню), превышающие погрешность измерений. Удовлетворительного объяснения таких вариаций пока не предложено.

Долгопериодных трендов содержания хлористого водорода в стратосфере пока выявить не удалось. В длительных рядах наземных наблюдений общего содержания хлористого водорода в атмосфере, накопленных в некоторых обсерваториях, практически невозможно разделить вклад тропосферного стратосферного И HCl. Выявлению долгопериодного тренда содержания хлористого водорода в стратосфере существенно мешают извержения вулканов, во время которых в стратосферу может попадать значительное количество HCl. Так, по оценкам, в результате извержений вулкана Эль-Чичон в 1982 г. в стратосферу было выброшено до 40 тыс. т хлористого водорода, что сравнимо с количеством хлора, поступающим в стратосферу с антропогенными хлорфторуглеро-



Рис. 3.11. Изменение с широтой измеренного общего содержания (число молекул на 1 см<sup>2</sup>) в столбе стратосферы НС1 и НF (линии отмечают усредненные значения) [76].

дами в течение года. Содержание HCl в тропической зоне после извержения вулкана Эль-Чичон увеличилось примерно на 40 % [156].

#### 3.6. Фотохимия стратосферного брома

Высокая озоноразрушающая активность брома и быстрый рост производства и выбросов в атмосферу броморганических соединений (галонов) явились стимулом для изучения атмосферной химии брома. Бром может эффективно разрушать озон как в «чисто бромных» каталитических циклах, так и в смешанных циклах, например в хлорно-бромном цикле и бромно-азотных. подобных хлорно-азотным циклам. Следует отметить, что скорость разрушения озона в смешанных циклах, выше, чем в сумме скоростей отдельных циклов, т.е. эффект не аддитивный, а, как говорят биологи, синергический.

Особенностью реакции оксида брома (BrO) с оксидом хлора (ClO), связывающей два цикла, является ее разветвленность:

 $BrO + ClO \rightarrow ClOO + Br,$  (P103a)

 $BrO + ClO \rightarrow OClO + Br$ , (P1036)

$$BrO + ClO \rightarrow Br + Cl + O_2. \tag{P103B}$$

Однако для химии атмосферы разветвленность этой реакции не имеет принципиального значения, поскольку такие продукты, как

ClOO, OClO и BrCl имеют малую энергия связи и легко разлагаются как под действием света, так и термически. Исходя из этого, можно считать, что продуктами взаимодействия оксида брома и оксида хлора являются атомы хлора и брома, а также молекулярный кислород.

Долговременным резервуаром брома в стратосфере является бромистый водород, образующийся аналогично HCl при реакциях атомов брома с пергидроксилом (P96). В отличие от хлора, быстро реагирующего с метаном (P71) с образованием хлористого водорода, бром с метаном не реагирует, и основной реакцией образования бромистого водорода является (P96). Выделение активного брома из бромистого водорода происходит под действием гидроксила (P99). Реакция бромистого водорода с атомарным кислородом (P97) протекает значительно медленнее.

Кратковременными резервуарами стратосферного брома, подобно хлору, служат легко диссоциирующие под действием солнечного света нитрат брома (BrONO<sub>2</sub>) и бромноватистая кислота (HOBr), образующиеся из оксида брома:

$$BrO + NO_2 + M \rightarrow BrONO_2 + M$$
, (P146)

$$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2. \tag{P106}$$

Измерения суточного хода общего содержания оксида брома в Антарктике по поглощению излучения Солнца в ближней ультрафиолетовой области спектра [200], показывают малое содержание оксида брома ранним утром, когда бром связан, повидимому, в виде нитрата брома (BrONO<sub>2</sub>). К вечеру количество оксида брома возрастает вследствие продолжавшейся в течение светлого времени фотодиссоциации резервуарного соединения.

Первые измерения [83] концентрации брома в стратосфере путем сорбции на активированный уголь и последующего нейтронноактивационного анализа показали, что отношение смеси брома в нижней стратосфере средних широт колеблется от  $(7 \pm 4) \cdot 10^{-12}$ до  $(40 \pm 11) \cdot 10^{-12}$ .

#### 3.7. Фотохимия стратосферного фтора

Фтористый водород (HF) во многом подобен хлористому водороду, однако в отличие от HCl стратосферный HF имеет в основном антропогенное происхождение. Основным источником фтора в стратосфере является фотодиссоциация хлорфторуглеродов и другие реакции, приводящие к их разложению. Иных значимых тропосферных источников стратосферного фтора не известно. Поэтому контроль относительного содержания HCl и HF позволяет оценивать вклад естественных и антропогенных источников в общее содержание галогенов в стратосфере и выявлять изменения этого вклада во времени. Фтористый водород является единственным стоком фтора в стратосфере. Высокая химическая стойкость HF приводит к тому, что фтор в стратосфере быстро превращается в HF и не участвует в других реакциях, в том числе и в каталитических циклах разрушения озона. Из стратосферы фтористый водород выводится в тропосферу путем диффузии и упорядоченного переноса в высоких широтах. В тропосфере HF быстро вымывается осадками. Меридиональное распределение содержания фтористого водорода приведено на рис. 3.11. На этом же рисунке для сравнения приведен меридиональный профиль содержания хлористого водорода. Поскольку содержание HF в тропосфере мало́, наземные приборы дают репрезентативные данные об общем содержании фтористого водорода в стратосфере. Широтное распределение общего содержания HF в стратосфере подобно распределению HCl и характеризуется минимумом в тропиках и максимумом в высоких широтах. Заметных различий распределения HF в северном и южном полушарии не обнаружено.

Общее содержание фтористого водорода в стратосфере имеет сильно выраженный временной тренд, характеризующийся ежегодным увеличением примерно на 10 %. В 1977 г. общее содержание фтористого водорода в средних широтах было около  $3 \times \times 10^{14}$  молекул на 1 см<sup>2</sup>, а в 1985 г. оно составило уже  $6,5 \cdot 10^{14}$ молекул на 1 см<sup>2</sup>, т. е. возросло более чем в два раза. Следует отметить, что наземные и самолетные измерения общего содержания HF в стратосфере дают одинаковый ежегодный прирост, однако абсолютные значения, полученные самолетными приборами, почти вдвое меньше полученных наземными. Удовлетворительного объяснения этому пока не дано.

Общее содержание НГ в стратосфере является показателем количества хлорфторуглеродов, разрушающихся в результате фотодиссоциации. Отношение одновременно измеренных содержаний НГ и НС1 должно позволить оценить вклад антропогенных и естественных источников в общий баланс стратосферного хлора. Это отношение позволяет также проверить полноту описания фотохимических процессов в моделях стратосферы. По данным различных исследовательских групп, отношение HF/HC1 за период с конца 70-х годов до середины 80-х лежало в пределах 0,15—0,29. К сожалению, из-за разброса данных выявить временной тренд отношения HF/HC1 трудно. Наиболее достоверно значение отношения 0,2, что близко к модельной оценке 0,18 на 1982 г. [156].

## 3.8. Фотохимия серы в стратосфере

В периоды со слабой вулканической деятельностью сера переносится в стратосферу из тропосферы в виде инертных соединений. Важнейшим из этих соединений считается сероксид углерода COS, время жизни которой в тропосфере 4—7 лет. В стратосфере COS разлагается в результате фотодиссоциации

$$\cos + hv \rightarrow S + \cos \theta$$

Атомарная сера, образующаяся при этом, быстро окисляется молекулярным кислородом

$$S + O_2 \rightarrow SO + O. \tag{P112}$$

Затем SO быстро окисляется до SO<sub>2</sub> различными соединениями (P122)—(P124). Наряду с серооксидом углерода в небольшом количестве сера может попадать в стратосферу в виде сероводорода (H<sub>2</sub>S) и органических соединений серы— меркаптанов, имеющих структуру H—S—R или  $R_1$ —S— $R_2$ . Как сероводород, так и меркаптаны образуются при разложении органических соединений, т. е. являются биогенными продуктами. Кроме того, сероводород наряду с диоксидом серы может содержаться в вулканических газах.

В атмосфере сероводород быстро окисляется гидроксилом

$$H_2S + OH \rightarrow H_2O + HS.$$
 (P114)

Радикал HS затем быстро превращается в SO<sub>2</sub>.

Таким образом, важнейшим промежуточным продуктом фотохимических превращений серы в стратосфере является диоксид серы. Кроме того, большое количество диоксида серы попадают в стратосферу при извержениях вулканов. Одной из многочисленных проблем химии стратосферы является механизм окисления SO<sub>2</sub> до сульфата.

SO<sub>2</sub> до сульфата. Единственной быстрой реакцией окисления диоксида серы в атмосфере является присоединение гидроксила

$$OH + SO_2 + M \rightarrow HOSO_2 + M.$$
 (P147)

Пути превращения HOSO<sub>2</sub> в серную кислоту или в сульфат не известны, и разные исследователи предлагают различные гомогенные и гетерогенные механизмы такого превращения. Если не рассматривать детали механизма окисления HOSO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub>, то все возможные механизмы можно описать двумя схемами:

$$HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2$$
,  
 $HOSO_2 + OH \rightarrow SO_3 + H_2O$ .

Результаты экспериментальных наблюдений после извержения в 1982 г. вулкана Эль-Чичон показали, что время жизни SO<sub>2</sub> в стратосфере не увеличилось и сохранилось на уровне 30— 40 дней. Этот экспериментальный факт говорит о том, что окисление HOSO<sub>2</sub> происходит, по-видимому, по первой схеме под действием молекулярного кислорода.

# 4

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ФОТОХИМИИ АТМОСФЕРЫ

## 4.1. Введение

Математическое моделирование фотохимических процессов с участием газов и аэрозолей в разных слоях атмосферы быстро и широко развивалось с начала 70-х годов. В бурном развитии фотохимии загрязненной нижней атмосферы и особенно «чистой фоновой» верхней тропосферы и стратосферы результаты, полученные с помощью фотохимических моделей, опережали в 70-е годы результаты немногочисленных измерений низкого содержания фотохимически активных малых газов (МГ), производившиеся в основном с аэростатов и самолетов с использованием дорогостоящей аппаратуры. Результаты измерений в отдельных точках в отдельные дни сравнивались, проверялись и согласовывались с рассчитанными модельными значениями концентрации МГ. Эти значения часто использовались для экстраполяции данных измерений в пространстве и времени.

Лишь в середине 80-х годов появились данные спутниковых измерений глобальных распределений концентрации в стратосфере озона, водяного пара, оксидов азота, метана, которые позволили проверить и уточнить модельные распределения, о чем будет сказано ниже. Глобальные концентрации ряда важных для фотохимии атмосферы «короткоживущих» химически активных газов (свободных атомов и радикалов) вообще не могут быть измерены. Расчетные распределения содержания этих радикалов в атмосфере служат сейчас и, вероятно, будут служить в будущем основным источником сведений о них.

Фотохимические и радиационно-фотохимические модели служат основным инструментом исследования, прогноза изменений газового и аэрозольного состава, а также радиационного режима атмосферы в результате фотохимических превращений под действием внешних возмущений разного масштаба и происхождения.

Отсюда следует необходимость и значение математического моделирования фотохимических процессов в атмосфере для познания ее фотохимии. Для создания фотохимических моделей необходимо иметь многочисленные данные о многих процессах в атмосфере: от взаимодействия между атомами, молекулами и фотонами излучений в радиационных и фотохимических превращениях до глобальных переносов примесей движениями воздуха планетарного масштаба. Эти данные необходимы для расчетов с помощью моделей, которые синтезируют в себе, таким образом, результаты изучения многих разделов физики и химии атмосферы. В то же время модели фотохимических превращений атмосферных примесей разных масштабов в пространстве и времени находятся в основе способов количественной оценки и прогноза изменений состава и состояния примесей под действием внешних и внутренних возмущений естественного и антропогенного происхождения.

В фотохимических превращениях составляющих атмосферы помимо газофазных и гетерофазных (на поверхности и внутри ча-



Рис. 4.1. Схема взаимодействий моделей радиационных, фотохимических и динамических процессов, определяющих состав и климат атмосферы.

стиц аэрозоля) фотохимических реакций определенную роль играют взаимодействия излучений Солнца, поверхности Земли и атмосферы с ее газами и аэрозолями и переносы последних движениями атмосферы различных масштабов. Эти химические, радиационные и динамические процессы описываются разными моделями, тесно связанными друг с другом, так что обычно выходные результаты одной модели служат исходными данными для другой. На рис. 4.1 представлена схема взаимодействий и типы моделей, описывающих указанные процессы в атмосфере. В идеальном случае все эти «блочные» модели следует объединить в одну трехмерную модель общей циркуляции атмосферы (ОЦА) с включением фотохимических процессов. Однако такая модель при сколько-нибудь подробном описании последних слишком громоздка и недоступна для самых мощных современных ЭВМ. Кроме того, малые изменения температурного и динамического климатических режимов в результате природных и антропогенных изменений состава атмосферы трудно достаточно четко выделить на фоне больших «погодных» колебаний и шумов, образующихся внутри модели, и надо уметь «отфильтровывать» такие шумы.
В настоящее время созданы и исследованы модели, описывающие радиационные и фотохимические процессы и их взаимодействие, а именно радиационно-конвективные и фотохимические и их сочетания — радиационно-фотохимические модели [62, 76]. Пока еще не разработаны хорошо модельные описания процессов переноса примесей воздушными массами, пригодные для их интерактивного (взаимодействующего) включения в радиационно-фотохимические модели. В фотохимических моделях глобальный перенос часто параметризуется заданным климатически упорядоченным и макротурбулентным переносом в эйлеровом полуэмпирическом приближении [26, 76].

Помимо известных общих недостатков этого приближения такая параметризация не описывает важной связи между переносом и изменениями полей температуры, вызванными радиационными и фотохимическими процессами в атмосфере. Моделирование этой связи с использованием лагранжева описания динамики планетарных волн в стратосфере будет изложено ниже.

#### 4.2. Фотохимические модели

#### 4.2.1. Основные уравнения

В основе уравнений фотохимических моделей находятся известные физические законы сохранения массы и энергии рассматриваемых субстанций. Соответственно уравнение сохранения массы субстанции можно записать в виде

$$d\rho c_i/dt = \partial \rho c_i/\partial t + D^i c_i = P^i - L^i, \qquad (4.1)$$

где  $c_i$  — объемное отношение смеси *i*-й субстанции (отношение числа ее молекул к числу молекул воздуха в единице объема);  $\rho$  — плотность воздуха; D — оператор переноса субстанции движениями воздуха;  $P^i$  и  $L^i$  — интенсивности ее образования и разрушения соответственно.

Если объем изолирован или если переносом ее молекул через границы объема можно пренебречь по сравнению с ее внутренними источниками и стоками, то

$$\partial \rho c_i / \partial t = P^i - L^i = P^i - \Lambda_i \rho c_i$$

и для установившегося состояния фотохимического равновесия имеем

$$P^{i} = L^{i}; \quad c_{i}^{*} = P^{i}/\rho\Lambda_{i}, \tag{4.2}$$

 $c_i^*$  — фотохимически равновесное отношение смеси субстанции. Если масштаб времени *T* рассматриваемого процесса (например, времени переноса) существенно больше  $\tau^i$  ( $\tau^i \ll T$ ), то приближенно выполняются условия фотохимического равновесия и отношение смеси определяется выражением (4.2). Величина *T* часто связана с выбранным шагом по времени  $\Delta t$  при численном решении эволюционных уравнений (4.1) для совокупности субстанций. При такой разностной аппроксимации по времени субстанции с  $\tau^i \ll \Delta t$  можно рассматривать как фотохимически равновесные и находить распределения их концентраций из обычной алгебраической системы уравнений вида (4.2). Эволюция содержания остальных субстанций со временами жизни  $\tau^i$ , сравнимыми и бо́льшими  $\Delta t$ , следует находить из решения полных уравнений (4.1) шагами по времени, и их можно назвать динамическими субстанциями.

К динамическим относят фотохимически долгоживущие соединения, газы-источники типа CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, галогенуглеводородных соединений; к фотохимическим равновесным — короткоживущие радикалы OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, CO, NO и др. Озон можно считать динамической субстанцией в нижней стратосфере и в некоторых частях тропосферы, но в верхней стратосфере и мезосфере он близок к фотохимическому равновесию. Такими разными свойствами в разных частях атмосферы обладают и другие соединения.

Почти каждая фотохимически активная субстанция в атмосфере образуется и распадается при нескольких фотохимических реакциях. Кроме того, часто в одной и той же реакции разрушаются и производятся соединения, которые входят в одну и ту же группу, сравнительно быстро переходят друг в друга и обычно находятся в фотохимическом равновесии. Поэтому удобно рассматривать группы «родственных» соединений, находящихся между собою в фотохимическом равновесии или близких к нему условиях и имеющих общие или сходные фотохимические источники и стоки. Среди таких групп в главе 3 названы:

1) группа нечетного кислорода O<sub>x</sub>: O(<sup>3</sup>P); O(<sup>1</sup>D); O<sub>3</sub>, в которой атомарный кислород в разных состояниях находится в фотохимическом равновесии с O<sub>3</sub>;

2) группа нечетного азога NO<sub>y</sub>: N, NO; NO<sub>2</sub>; NO<sub>3</sub>; HNO<sub>2</sub>; HNO<sub>3</sub>; HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> иногда с подключением N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в которую входит также пара NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>. В этой группе фотохимическое равновесие выполняется менее точно для связи HNO<sub>3</sub> и отчасти HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> с остальными ее составляющими;

3) группа нечетного водорода HO<sub>x</sub>: H; OH; HO<sub>2</sub>, все составляющие радикалы которой имеют фотохимическое время релаксации порядка секунд и находятся в тесном фотохимическом равновесии между собой и со своими весьма многочисленными источниками и стоками;

4) группа нечетного хлора  $Cl_y$ : Cl, ClO, OClO, ClOO, HCl, HOCl, ClONO<sub>2</sub>, в которой можно выделить пару наиболее активных радикалов  $Cl_x = Cl + ClO$ . В группе фотохимическое равновесие выполняется лишь приближенно для связей HCl и ClONO<sub>2</sub> с другими составляющими, особенно в нижней стратосфере и тропосфере.

Аналогичные группы можно образовать для соединений, содержащих другие галогеновые элементы: иод, бром, фтор. Для группы нечетного кислорода выражения для интенсивности источников и стоков  $O_x$  с учетом разрушения озона в других циклах можно записать в виде

$$P^{0} = 2J_{1} [O_{2}] + J_{6} [NO_{2}];$$
  

$$L^{0} = 2k_{19} [O] [O_{3}] + k_{35} [O] [OH] + k_{38} [O_{3}] [OH] + k_{36} [HO_{2}] [O] + k_{53} [O] [NO_{2}] + k_{45} [O_{3}] [NO] + k_{69} [CI] [O_{3}] + k_{84} [O] [CIO].$$

С учетом соотношений фотохимического равновесия

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_6 + k_{53}[\text{O}]}{k_{45}[\text{O}_3] + k_{91}[\text{CIO}]}; \quad \frac{[\text{CI}]}{[\text{CIO}]} = \frac{k_{84}[\text{O}] + k_{91}[\text{NO}]}{k_{69}[\text{O}_3]}$$
(4.3)

выражения для Р<sup>0</sup> и L<sup>0</sup> принимают следующий вид:

$$P^{0} = 2J_{1} [O_{2}] + 2J_{6} [NO_{2}]; L^{0} = 2k_{19} [O] [O_{3}] + + \{k_{35} [OH] + k_{36} [HO_{2}]\} [O] + \{k_{38} [OH] + 2k_{45} [NO] + + 2k_{69} [Cl]\} [O_{3}],$$
(4.4)

ИЛИ

$$P^{0} = 2J_{1} [O_{2}]; L^{0} = 2k_{19} [O] [O_{3}] + + \{k_{35} [OH] + k_{36} [HO_{2}]\} [O] + k_{38} [OH] [O_{3}] + + 2k_{53} [O] [NO_{2}] + 2k_{84} [O] [CIO].$$
(4.5)

В этих выражениях явно выделяются члены, вносящие вклад в разрушение озона в отдельных циклах. Упрощение выражения для вклада водородного цикла, аналогичное выражениям для остальных циклов, не получается из-за сложной зависимости для фотохимического равновесия между НО и НО<sub>2</sub>

$$P^{N} = 2k_{24} [N_{2}O] [O(^{1}D)] + Q^{N}_{\kappa} + Q^{N}_{M}, \qquad (4.6)$$

где  $Q_{\kappa}^{N}$  и  $Q_{M}^{N}$  — интенсивности образования NO<sub>y</sub> при взаимодействии молекул газов воздуха с частицами космического излучения и с молниями. Стока в группе NO<sub>y</sub> в атмосфере нет, и удаление ее составляющих из атмосферы происходит путем их переноса в нижнюю тропосферу и вымывания там облаками и осадками. Так как  $\tau$  для HNO<sub>3</sub> в нижней стратосфере и тропосфере составляет сутки и более и сравнимо с  $\tau$  для NO<sub>y</sub> [9], то целесообразно выделение HNO<sub>3</sub> из группы и запись интенсивностей ее источников и стоков в виде

$$P^{\text{HNO}_3} = k_{127} [M] [\text{OH}] [\text{NO}_2]; \quad L^{\text{HNO}_3} = [\text{HNO}_3] \{J_5 + k_{49} [\text{OH}]\}. \quad (4.7)$$

Суточное изменение концентрации  $NO_3$  и  $N_2O_5$  надо учитывать при моделировании суточного и особенно сезонного изменения в высоких широтах (в период полярной ночи) содержания составляющих азотного цикла в атмосфере (см. п. 3.3). Для группы нечетного хлора  $Cl_y = Cl + ClO + HCl + HOCl + ClONO_2$ интенсивность источника

$$P^{\text{Cl}} = \{J_{12} + k_{89} \text{ [OH]}\} [\text{CH}_3\text{Cl}] + 2J_{13} [\text{CF}_2\text{Cl}_2] + 3J_{14} [\text{CFCl}_3] + 3\{J_{15} + k_{90} \text{ [OH]}\} [\text{CH}_3\text{CCl}_3] + 4J_{16} [\text{CCl}_4], \quad (4.8)$$

определяется содержанием и скоростью фотолиза газов — источников газогенуглеводородов в основном в стратосфере, а удаление  $Cl_y$  из атмосферы, как и NO<sub>y</sub>, не фотохимическое — перенос в нижнюю тропосферу и вымывание облаками и осадками; в основном в виде HCl. Так как для HCl величина т превосходит сутки выше уровня 20 км и месяцы ниже этого уровня, то иногда в моделях выделяют HCl из группы  $Cl_y$  и для HCl вводят

$$P^{\text{HCl}} = [\text{Cl}] \{ k_{71} [\text{CH}_4] + k_{70} [\text{H}_2] + k_{73} [\text{HO}_2] \}, L^{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \{ J_{17} + k_{78} [\text{OH}] + k_{83} [\text{O}] \}.$$
(4.9)

В группе нечетного водорода  $HO_x = H + OH + HO_2$  фотохимическим стоком  $L^{HO_x}$  служат многие реакции взаимодействия активных радикалов  $HO_x$  с активными радикалами, атомами и молекулами других циклов. Реакции  $HO_x$  с соединениями «четного водорода»  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O_2$  и фотолиз  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  формируют фотохимический источник  $HO_x$ . Поскольку время фотохимической релаксации составляющих группы  $HO_x$  мало́, они обычно находятся в фотохимическом равновесии и  $L^H = P^H$ . Из условий этого равновесия получаются алгебраические уравнения для определения концентрации H, OH и HO<sub>2</sub> [62].

Аналогичные выражения получаются для интенсивностей P и L других указанных выше групп нечетных и четных соединений. В этих выражениях часто удается произвести упрощения, используя равенства фотохимического равновесия, однако в целом характер P и L сохраняется, т. е. они являются алгебраическими рациональными функциями от плотностей соединений [A], а также от скоростей фотохимических реакций k и скоростей k и скоростей k и скоро

Наряду с уравнениями эволюции групп соединений, использующими соотношения фотохимического равновесия, в некоторых фотохимических моделях составляются уравнения баланса содержания отдельных соединений в виде уравнений (4.1) без использования соотношений фотохимического равновесия [107, 216]. При этом число дифференциальных уравнений в модели существенно возрастает, ужесточаются требования к шагу разностей аппроксимации по времени, увеличивается «жесткость» системы (см. ниже). Отсюда резко растут требования к объему оперативной памяти и к быстродействию ЭВМ причисленной реализации модели. Однако отказ от соотношений фотохимического равновесия позволяет значительно точнее и полнее описывать переходные режимы в фотохимических атмосферных процессах, например, процессы при восходе и заходе солнца и т. п.

## 4.2.2. Определение скорости фотодиссоциации различных соединений

Величина J на некоторой высоте z при зенитном угле Солнца  $\theta_0$ определяется как

$$J(\theta_0, z) = \int_{\lambda} F(\lambda, \theta_0, z) \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda, \qquad (4.10)$$

где  $\varphi(\lambda)$  — квантовый выход реакции или вероятность диссоциации молекулы после поглощения ею фотона;  $\sigma(\lambda)$  — сечение поглощения молекулы;  $F(\lambda, \theta_0, z)$  — плотность актинического потока солнечного излучения на длине волны  $\lambda$ .

Плотность актинического потока солнечной радиации определяется как

$$F(\lambda, \theta_0, z) = \int_{4\pi} I(\lambda, \theta_0, z) d\Omega,$$

где  $I(\lambda, \theta_0, z)$  — интенсивность излучения в телесном угле  $d\Omega$ , а интегрирование охватывает все возможные направления прихода излучения из верхней и нижней полусферы;  $\sigma(\lambda)$  и  $\phi(\lambda)$  — величины, определяемые лабораторными измерениями, а  $F(\lambda, \theta_0, z)$ находится из расчета поля радиации в рассеивающей и поглощающей атмосфере с заданным распределением оптических свойств составляющих атмосферы.

Существующие численные методы [48] позволяют в принципе рассчитать  $F(\lambda, \theta_0, z)$  с точностью, определяемой лишь надежностью задаваемых оптических параметров атмосферы. Однако возможности современных вычислительных машин заставляют применять различные упрощенные методы и параметризации в виде суммы

$$I(\theta_0, z) = \sum_{k} \sigma_k \varphi_k F_k(\theta_0, z) \Delta \lambda_k,$$

где  $\sigma_k$ ,  $\varphi_k$ ,  $F_k(\theta_0, z)$  — средние для некоторого интервала длин волн  $\Delta\lambda_k$ . Выбирая достаточно большие  $\Delta\lambda_k$ , можно было бы существенно снизить трудоемкость вычислений по сравнению с монохроматическим расчетом. Такой подход наиболее приемлем для областей континуального поглощения, где коэффициент  $\sigma(\lambda)$  меняется незначительно. В спектральных интервалах, где  $\sigma(\lambda)$ испытывает сильные колебания (в областях разрешенных полос поглощения), обычно используют различные модели полос поглощения, параметры которых определяются путем измерения или квантово-механических расчетов. Примером такой модели является параметризация сечений поглощения молекулярного кислорода в области полос Шумана—Рунге [71], позволяющая свести громоздкие монохроматические расчеты к расчетам в конечном числе спектральных интервалов.

Наиболее простым и чаще всего используемым в первых фотохимических моделях способом расчета  $F(\theta_0, z)$  является метод учета прямого поглощения, в котором отбрасывается вклад рассеянного излучения в  $F_k(\theta_0, z)$ . Тогда

$$F_k(\theta_0, z) = F_k(\infty) e^{-\tau/\cos \theta_0},$$

где  $F_h(\infty)$  — внеатмосферная плотность потока солнечного излучения,  $\theta_0$  — зенитный угол Солнца,  $\tau$  — оптическая толщина поглощения от верхней границы атмосферы до уровня z;  $\tau$  определяется количеством и поглощающими свойствами основных атмосферных газов (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) и может быть легко рассчитана при известных сечениях поглощения и концентрациях этих газов в столбе атмосферы.

Как показано в ряде работ [99], такой метод значительно (до двух раз) занижает скорость фотодиссоциаций некоторых атмосферных газов, и его использование не позволяет производить расчеты с учетом влияния облачности и аэрозоля. При учете рассеяния имеем

$$F_{k}(\theta_{0}, z) = F_{k}(\infty) e^{-\tau/\cos \theta_{0}} + \int_{4\pi} I_{k}(\theta_{0}, z) d\Omega,$$

где интеграл описывает вклад диффузного излучения.

Методы расчета диффузного излучения описаны в ряде монографий, например в работе [48], в которой приводится иерархия методов решения уравнения переноса в рассеивающей и поглощающей среде. Исходя из требований, предъявленных к точности и трудоемкости вычислений, авторы фотохимических моделей выбирают наиболее приемлемый для конкретной модели способ расчета рассеянной радиации [76].

#### 4.2.3. Краевые и начальные условия

Для эволюционного уравнения (4.1) достаточно задавать величину  $c_i^{(0)}$  в начальный момент t=0 в каждой точке (узле вычислительной сетки) рассматриваемой области пространства. Значения  $c_i^{(0)}$  во многих случаях задаются почти произвольно из-за в среднем малого времени влияния начального состояния на фотохимические процессы в атмосфере в связи с их обычно высокой интенсивностью и четкой периодичностью (суточной и годовой) изменения условий их протекания.

Для моделей всех размерностей краевые условия задаются на верхней и нижней границах рассматриваемого слоя атмосферы; в глобальных двумерных моделях вводятся еще условия на полюсах, обычно условия «твердой стенки» — нулевого горизонтального потока примеси на полярной вертикали. Нижнее краевое условие: на уровне  $r = r_0$  (например, подстилающая поверхность или тропопауза) задаются:

а) значение концентрации соединения

$$c_i|_{r=r_0} = \varphi_1(x, y),$$
 (4.11)

где *x*, *y* — горизонтальные координаты, которые могут быть сферическими;

б) значение потока молекул соединения через уровень  $r = r_0$ 

$$\Pi_{i}|_{r=r_{0}} = \varphi_{2}(x, y)$$
(4.12)

в) комбинация вида

$$[\Pi_{i} + \theta_{H}^{i}c_{i}]_{r=r_{a}} = \varphi_{3}(x, y)$$
(4.13)

с некоторым параметром  $\theta_{II}^i$ , описывающая процесс взаимодействия молекул соединения с подстилающей поверхностью. К таким процессам относят осаждение или полное поглощение соединения поверхностью, или его полное отражение ею:

$$c_i|_{r=r_0} = 0$$
 или  $\prod_i|_{r=r_0} = 0.$  (4.14)

Краевое условие на верхней границе  $r = r_H$  (обычно на уровнях тропопаузы, стратопаузы или мезопаузы) может быть условием «стенки»:  $\prod_i |_{r=r_o} = 0$  или условием вида

$$\left[\partial\rho c_{i0}\partial t + L^{i}\right]_{r=r_{H}} = P^{i}\left|_{r=r_{H}}, \qquad (4.15)$$

получающимся из уравнения (4.2) после «отключения» в нем атмосферного переноса  $D^i c_i$ . Частным случаем этого условия может быть условие фотохимического равновесия  $[L^i - P^i]_{r=r_H} = 0$ , обычно приводящееся к равенству

$$c_i|_{r=r_H} = \varphi_4(x, y, c_k|_{r=r_H}),$$
 (4.16)

где  $c_h|_{r=r_H}$  — концентрация соединений, входящих в уравнение фотохимического равновесия. Основанием для такого условия обычно служит значительно больший вклад фотохимических процессов в балансе содержания соединения в верхней атмосфере по сравнению с вкладом процессов его атмосферного переноса [9].

Для фотохимически инертных или слабо реагирующих соединений используют условие вида

$$[\Pi_i + \theta_B^i c_i]_{r=r_H} = \varphi_5(x, y) \quad (\varphi_5(x, y) = 0), \tag{4.17}$$

в котором параметр  $\theta^i_B$  связан с параметрами вертикального турбулентного переноса примеси в слое  $r > r_H$ , прилегающем к рассматриваемому, обычно со значениями параметров переноса на уровне  $r = r_H$  [26]. Это условие описывает влияние такого переноса на содержание соединения в части рассматриваемого слоя, прилежащей к его верхней границе  $r = r_H$ .

#### 4.3. Осреднения в фотохимическом моделировании

#### 4.3.1. Осреднение фотохимических процессов

При пространственном осреднении в фотохимических моделях возникает проблема правильного осреднения членов вида J[A], k[A][B], k[A][B][C] в выражениях интенсивностей фотохимических источников и стоков типа приведенных выше. Например, равенство  $\overline{k[A][B]} = \overline{k[A][B]}$  для реакции N + O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (черта сверху означает пространственное осреднение) существенно нарушается при полном горизонтальном осреднении трехмерных модельных распределений [O<sub>3</sub>] и [NO<sub>x</sub>], полученных из трехмерной фотохимической модели [7]. Однако проверка выполнения этого равенства для указанной реакции и реакции NO<sub>2</sub>+O  $\rightarrow$  NO+O<sub>2</sub> при зональном осреднении вдоль 60° с. ш. в слое 30—3 гПа в январе—марте 1979 г. по материалам спутниковых измерений концентрации оксидов азота и озона показала, что погрешность равенства не превосходит 5 % и превышает 15 % лишь в отдельные дни с высокой активностью динамических процессов в полярной стратосфере. Таким образом, использование в двумерных моделях среднезональных значений скоростей реакции и плотностей реагирующих газов, вероятно, допустимо при современной точности модельных оценок [139].

Наряду с погрешностью, вносимой осреднением по пространству, значительную погрешность в выражении вида k[A][B] и  $J_A[A]$  в составляющих интенсивности фотохимических источников и стоков вносит осреднение по времени, особенно осреднение суточного хода, в котором ночью все  $J_A = 0$  и фотохимически «короткоживущие» МГ изменяют свою концентрацию на несколько порядков величины. Здесь, как и в пространственном осреднении, использование равенств вида

$$\overline{k[A][B]} = \overline{k}[\overline{A}][\overline{B}] \quad \text{if } \overline{J_A[A]} = \overline{J_A}[\overline{A}], \quad (4.18)$$

где черта сверху означает суточное осреднение, может приводить к значительным погрешностям. Было показано [107], что для реакции (P127) образования HNO<sub>3</sub> и суммы реакций

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2, \tag{P45}$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$
, (P53)

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O,$$
 (P6)

определяющих разрушение озона молекулами NO<sub>x</sub>, минимальная погрешность в равенствах вида (4.18) не превосходит 20-40 %

вне полярных широт в слое стратосферы 30—40 км, но достигает 80—100 % ниже этого слоя и превосходит на порядок величины выше.

Поэтому в ряде моделей суточное изменение фотохимических процессов в атмосфере рассчитывается явно с дополнительным дроблением шага по времени  $\Delta t$  и учетом сферичности атмосферы и рефракции солнечного излучения при восходе и заходе Солнца [107]. Однако такое детальное описание недоступно большинству моделей по ряду причин, в том числе из-за ограничений вычислительной техники. Поэтому в моделях, как правило, вычисляются среднесуточные значения при определенных параметризациях суточного хода всех моделируемых величин.

Среди таких параметризаций часто употребляется так называемая прямоугольная волна со скачкообразными переходами от дневных к ночным условиям [211]. Вводя соотношение

$$\overline{c} = t^d c^d + t^n c^n,$$

где  $t^d$  и  $t^n$  — доля продолжительности дня и ночи, сут;  $c^d$  и  $c^n$  — средние значения величины за день и ночь для любого слагаемого в выражениях фотохимического источника (стока), записанного в виде  $k_{ij}c_ic_j$ , имеем:

$$\overline{k_{ij}c_ic_j} = k_{ij}^d t^d c_i^d c_{j.}^d + k_{ij}^n t^n c_i^n c_j^n.$$
(4.19)

Здесь  $c_i$  — концентрация *i*-го соединения;  $k_{ij}$  — скорость фотохимической реакции, которая для реакции фотодиссоциации при  $k_{ij} = J_i$ , а  $c_j \approx 1$  будет:  $k_i^d = J_i^d$ ,  $k_i^n = 0$ . Выражение (4.19) — точное для представления среднесуточных величин — имеет погрешность для реально изменяющихся по суткам  $k_{ij}$ ,  $c_i$  и  $c_j$ , зависящую от продолжительности переходного периода между ночью и днем. Для большинства рассматриваемых фотохимически «короткоживущих» соединений с заметным суточным ходом эта погрешность не превосходит 5—10 %.

Следуя [211] и обозначив

$$r = c^n/c^d$$
,  $\alpha = t^d + rt^n$ ,  $\overline{c} = \alpha c^d$ ,

имеем

$$\overline{k_{ij}c_ic_j} = \beta_{ij}k_{ij}\overline{c_ic_j}, \quad \beta_{ij} = (t^d + t^n r_i r_j)/\alpha_i\alpha_j, \quad (4.20)$$

$$\overline{k_{ij}c_ic_j} = J_i^d \overline{c}_i t^d, \qquad (4.21)$$

где среднедневное значение скорости  $J_i^d$  часто находят как мгновенную для некоторого эффективного среднедневного зенитного угла Солнца. Для «долгоживущих» соединений  $r \approx 1$ ,  $\alpha$  и  $\beta \approx 1$ и равенства (4.20) выполняются точно. У «короткоживущих» радикалов  $r \ll 1$ ;  $\alpha \approx t^d$ ;  $\bar{c} \approx t^d c^d$  и в случае реакции между двумя такими радикалами  $\beta \approx 1/t^d \approx 2$  при одинаковой продолжительности дня и ночи. Для реакции между «долгоживущими» *i* и «короткоживущими» *j* соединениями:  $r_i \approx 1$ ;  $r_j \ll 1$ ;  $\alpha_i \approx 1$ ;  $\alpha_j = t^d$ ;  $\beta_{ij} \approx 1$ . При часто встречающихся ночных нулевом источнике и ненулевом стоке соединения A с постоянной во времени скоростью  $\Lambda^A = (\alpha_i + \alpha_j) t^d$ 

 $=L^{A}/[A]$  нетрудно получить  $r_{A} = \left(1 - e^{-\Lambda^{A}t^{n}}\right) / \Lambda^{A}t^{n} \approx 1 - \Lambda^{A}t^{n}/2 + \dots$  при  $\Lambda^{A}t^{n} \ll 1$ .

Из приведенного краткого анализа следует, что равенства вида (4.18) выполняются в ряде случаев с практически достаточной точностью при использовании в выражениях вида (4.21) для интенсивности фотодиссоциации ее среднедневной скорости  $J^d$  и коэффициента доли  $t^d$  продолжительности дня в сутках.

Во многих случаях расчета средней амплитуды суточных колебаний  $c^i$  приходится численно находить величины  $\beta_{ij}$  и  $\gamma_{ji} = -\overline{J}_i/J_i^d$  прямым счетом суточного изменения всех величин, входящих в выражения (4.20) и (4.21), и их суточным осреднением. Полученные  $\beta_{ij}$  и  $\gamma_{ji}$  используют как поправочные коэффициенты при счете эволюционных уравнений вида (4.1) для среднесуточных величин с большим, чем сутки, шагом по времени [216].

#### 4.3.2. Эйлерово пространственно-временное осреднение

В большинстве одномерных фотохимических моделей вводится глобальное горизонтальное осреднение, непозволяющее учитывать сезонное изменение в атмосфере и на подстилающей поверхности. В одномерной модели вводятся среднегодовые, постоянные по времени параметры, в частности вертикальный перенос параметризуется вертикальной макротурбулентной диффузией с полуэмпирическим коэффициентом  $K_z$ , изменяющимся только с высотой. Основываясь на известном факте более быстрого горизонтального перемешивания в тропосфере и стратосфере одного полушария по сравнению со скоростью обмена через экватор, в некоторых одномерных моделях горизонтальное осреднение ограничивается внетропическими широтами северного полушария и вводится сезонное изменение  $K_z$  и других параметров атмосферы и подстилающей поверхности [26, 62, 76].

В операторе вертикального переноса

$$D_{i}\widetilde{c}_{i} = \partial \rho \widetilde{c}_{i}/\partial t + \partial \rho \left[ \widetilde{V}_{r}\widetilde{c}_{i} - k_{rr} \partial \widetilde{C}_{i}/\partial r \right] / \partial r \qquad (4.22)$$

иногда вводится дополнительный параметр  $V_r = V_r + K_{\varphi r} \operatorname{ctg} \varphi$ . Здесь  $\tilde{a}$  — означает осреднение величины a по указанной зоне;  $\varphi$  — широта;  $K_{rr}$  и  $K_{\varphi r}$  — составляющие тензора коэффициентов Эйлеровой среднезональной макротурбулентной диффузии (см. ниже), а член  $V_r$  описывает эффект зонально осредненной вертикальной составляющей квазигоризонтального макротурбулентного переноса примеси с оседанием от экватора к полюсам [26].

переноса примеси с оседанием от экватора к полюсам [26]. В одномерной фотохимической модели среднезональной тропосферы [103] использовано осреднение по вертикали, основанное на использовании наблюдаемого сравнительно слабого изменения с высотой отношений смеси ряда малых газов (МГ) в этом слое атмосферы. Такое осреднение, однако, не получило широкого распространения, вероятно, из-за сильного температурного расслоения тропосферы и из-за значительного изменения ее высоты с широтой.

В двумерных моделях среднезональной атмосферы обязательно учитываются сезонные изменения всех параметров в обоих полушариях. До 80-х годов среднезональный перенос в меридиональной плоскости (r,  $\varphi$ ) слоя a < r < a + H;  $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$  атмосферы для вертикального и меридионального потоков примеси описывался эйлеровыми выражениями

$$F_{r} = \overline{\rho c V_{r}} + \overline{\rho c' v_{r}'} = \overline{\rho} (\overline{cV_{r}} - K_{rr} \partial \overline{c} / \partial r - K_{r\varphi} \partial \overline{c} / r \partial \varphi),$$
  

$$F_{\varphi} = \overline{\rho c V_{\varphi}} + \overline{\rho c' V_{\varphi}'} = \overline{\rho} (\overline{cV_{\varphi}} - K_{\varphi r} \partial \overline{c} / \partial r - K_{\varphi \varphi} \partial \overline{c} / r \partial \varphi), \quad (4.23)$$

где  $V_r$ ,  $V_{\varphi}$  — составляющие скорости упорядоченного меридионального переноса;  $K_{rr}$ , ...,  $K_{\varphi\varphi}$  — составляющие эйлерова тензора коэффициентов макротурбулентной диффузии, a — радиус Земли. Было построено несколько глобальных распределений состав-

Было построено несколько глобальных распределений составляющих, входящих в эти выражения по данным за МГГ (1957— 1958 гг.) и другим данным наблюдений, особенно за распространением в стратосфере и тропосфере пассивных консервативных трассеров — радиоактивных естественных аэрозолей и продуктов ядерных взрывов в атмосфере. В этих распределениях максимальные значения  $K_{\varphi\varphi}$  и  $K_{r\varphi}$  находятся в зоне субтропического разрыва тропопаузы и расположенного там струйного течения в зимнем полушарии, минимальные — в тропической нижней стратосфере и в полярной летней стратосфере. Максимум  $K_{rr}$  приходится на тропосферу умеренных широт летом, минимум — на нижнюю стратосферу тех же широт летом и нижнюю стратосферу тропиков. Выше уровня 25 км — верхней границы нижней стратосферы — отмечается рост с высотой всех составляющих тензора [26, 76].

Такое эйлерово описание вихревого переноса используется в ряде двумерных фотохимических моделей и воспроизводит качественно, а для многих МГ и количественно эффект атмосферного переноса соответствующий данным наблюдений [26, 101].

Однако, как отмечалось в [26], измерения содержания примесей в заданном объеме, обусловленные такой параметризацией атмосферного переноса, представляют собой разность двух примерно одинаковых и больших по величине составляющих, свя-

занных с упорядоченным  $\rho \bar{c} \bar{V}$  и вихревым  $\rho c' \bar{V}'$  переносами (а — вектор). Таким образом, суммарный эффект этих составляющих эйлерова переноса, изменяющих содержание примесей в разных направлениях, определяется со значительной погрешностью. Это отчасти связано с невыделением из итогового переноса

сильного эффекта смешения воздушных масс планетарными волнами, которое при зональном осреднении не производит, вообще говоря, результирующего переноса.

Объяснение этого явления представлено на рис. 4.2, где схематично изображены стационарные планетарные волны в атмосфере полушария с проекциями на плоскость ( $\varphi$ ,  $\psi$ ) ( $\psi$  — долгота). Траектории смещения этими волнами теплых и холодных воздушных масс с соответственными отклонениями ( $\Delta \theta' \ge 0$ ) потенци-



Рис. 4.2. Схема идеализированной структуры планетарной волны и формируемого ею межширотного переноса тепла [9] X — холод, Т — тепло; φ — широта; λ — долгота; θ — потенциальная температура; υ, ψ — составляющие скорости ветра.

альной температуры  $\theta$  указаны в проекциях на плоскости ( $\varphi$ ,  $\lambda$ ) и ( $\varphi$ , z). В меридиональной плоскости ( $\varphi$ , z) кольца так называемого стоксова дрейфа масс показывают отсутствие результирующего их среднезонального межширотного смещения, однако такой перенос тепла от экватора к полюсу при этом происходит, так как из рисунка видно, что на юг стационарной волной смещаются более холодные массы, которые там нагреваются и волной же смещаются на север. Итоговый межширотный массоперенос может производиться лишь нестационарными и неконсервативными планетарными волнами [9, 76].

## 4.3.3. Квазилагранжево пространственно-временное осреднение в двумерных моделях

В последние годы развивается переход к квазилагранжеву описанию глобального переноса с явным выделением переноса планетарными волнами и введением так называемой остаточной циркуляции. Если  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$  — среднезональные (эйлеровы) скорости циркуляции,  $\theta$  — потенциальная температура,  $y = a\varphi$  и z — координаты в меридиональной плоскости, то составляющие скорости остаточной циркуляции  $\bar{v}_0$ ,  $\bar{w}_0$  могут быть получены из зонально усредненных уравнений неразрывности и энергии при отбрасывании в последнем  $\partial \theta / \partial t$ , а также меридионального упорядоченного и вертикального макротурбулентного потоков тепла в виде

$$\bar{v}_{0} = \bar{v} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\rho \bar{v}' \theta'}{\partial \theta / \partial z} \right),$$
  
$$\bar{w}_{0} = \bar{w} - \frac{1}{\cos \varphi} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\bar{v}' \theta'}{\partial \theta / \partial z} \right).$$
(4.24)

Для примерно стационарных консервативных планетарных волн с малыми амплитудами уравнения неразрывности и энергии примут следующий вид:

$$\frac{1}{\cos\varphi} \frac{\partial \left(\bar{v}_0 \cos\varphi\right)}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \left(\rho\bar{w}_0\right)}{\partial z} = 0, \qquad (4.25)$$

$$\bar{w}_0 \ \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} = Q, \tag{4.26}$$

где Q — внединамический приток тепла. В большей части стратосферы последнее уравнение выполняется приблизительно, т. е. остаточная циркуляция зависит от притока тепла и вертикального градиента потенциальной температуры и совпадает с так называемой диабатической циркуляцией [76, 203].

Вторые слагаемые правой части равенства (4.24) определяют «стоксовый дрейф», производимый планетарными волнами и указанный на рис. 4.2. Для стратосферы со стационарными планетарными волнами траектории переноса консервативной примеси выходят из зоны приэкваториальной тропопаузы, поднимаются в субтропиках, затем в нижней стратосфере опускаются, а на больших высотах траектории поднимаются над летним полюсом и опускаются над зимним, создавая известный перенос Брюера—Добсона (рис. 4.3).

Для указанного выше случая примерно стационарных консервативных планетарных волн переносы тепла и инертной примеси остаточной циркуляцией будут чисто адвективными, т. е. соблюдаются уравнения (4.25) и (4.26), и уравнение баланса массы

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{v}_0 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w}_0 \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = P - L.$$
(4.27)

Если фотохимическое «время жизни» переносимого в планетарной волне соединения сравнимо или меньше времени движения массы воздуха вдоль длины волны, то волна может переместить эту массу в область с другим фотохимическим «временем жизни»



Рис. 4.3. Среднезональные сезонные функции тока (кг/(м·с)), рассчитанные по двумерной модели [112].

(например, с другим значением скорости фотодиссоциации). Таким образом, получается «фотохимический перенос» соединения стационарными планетарными волнами, аналогичный переносу тепла от экватора к полюсу, указанному выше. Примером такого явления может служить перенос озона в стратосфере высоких широт зимой. Холтоном [126] предложен способ горизонтального планетарного осреднения остаточной циркуляции, позволяющий параметризовать эффект производимого ею переноса в одномерной модели введением эффективного коэффициента вертикальной макродиффузии. Этот коэффициент зависит от параметров разложения  $w_0(y, z)$  в ряд по полиномам Лежандра  $P_n(\sin \varphi)$  и учитывает время фотохимической релаксации переносимых примесей. Это позволяет включить в одномерную фотохимическую модель эффект важной обратной связи: влияние изменений поля температуры на интенсивность вертикального переноса примесей.

К адвективному переносу остаточной циркуляцией необходимо добавить диффузию примеси, производимую в меридиональной плоскости не планетарными волнами, а вихрями меньшего масштаба. Эта диффузия во многих моделях описывается тензором вида (4.23), но с разделением его на симметричное и антисимметричное слагаемые

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_C + \mathfrak{R}_A, \tag{4.28}$$

где в тензоре  $\Re_A$  в отличие от симметричного тензора  $\Re_C$  в (4.23)

122

 $K_{yz} = -K_{zy}$ . Антисимметричный тензор  $\Re_A$  определяется меридиональной циркуляцией и вместе с ней производит эффективную циркуляцию переноса, в общем отличную от указанных выше остаточной и диабатической для нестационарных и планетарных волн. Симметричный тензор  $\Re_C$  производит лагранжево рассеяние масс воздуха и для неконсервативных примесей, которое зависит от их «времени жизни» (времени фотохимической релаксации) [9, 76].

Оценки составляющих этих тензоров производились в ряде работ с использованием наблюдаемого и модельного лагранжевого рассеяния различных трассеров. Было получено, что в стратосфере величины  $K_{uv}$  и  $K_{zz}$  для симметричного тензора  $\Re_C$  имеют порядок 10<sup>-1</sup> и 10 м<sup>2</sup>/с соответственно, т. е. они почти в 10 раз меньше величины составляющих эйлерового тензора Я в (4.23), но в тропосфере Кии и Каг больше и по значению почти не отличаются от эйлеровых составляющих. Вклад «времени жизни» примесей в составляющие тензора  $\Re_c$ , связанный с указанным выше «фотохимическим переносом», еще плохо определен и заметно различен у разных авторов. Составляющие антисимметричного тензора  $\Re_A$ рассчитываются по притокам и стокам энергии вместе с остаточной циркуляцией, но в целом вносят сравнительно малый вклад в составляющие тензора Я. Получающаяся циркуляция переноса хорошо «работает» в стратосфере, но хуже в тропосфере, особенно в периоды крупных возмущений (весенние перестройки циркуляции в высоких широтах).

В итоге в существующих двумерных фотохимических моделях для глобального переноса используются как «классическое» эйлерово описание с заданной или рассчитываемой в динамическом блоке меридиональной циркуляцией и заданным тензором макродиффузии  $\Re$  в (4.23), так и указанный выше подход с остаточной (диабатической) циркуляцией. Составляющие циркуляции и тензора диффузии либо определяются по заданным притокам тепла, либо находятся из трехмерной модели общей циркуляции атмосферы. Параметры переноса не определяются в этих моделях полностью динамическими процессами в атмосфере и уточняются при сравнении модельных распределений фотохимически активных примесей с данными их натурных изменений [9, 76].

## 4.3.4. Ограничения и упрощения при реализации трехмерных моделей

В трехмерных моделях из-за большого объема фотохимической информации, необходимой для включения в атмосферную модель фотохимических превращений, и ограниченной возможности памяти и быстродействия самых мощных современных ЭВМ приходится вводить большие ограничения и упрощения в модельные представления фотохимических, а также динамических и радиационных процессов. Анализ подобных моделей, опубликованных в 70-х годах и содержащих сильно упрощенные схемы фотохимических превращений, приведен в [7].

В последние годы для моделирования атмосферного переноса в трехмерных моделях стали использовать поля ветра (переноса воздушных частиц), полученные в контрольных просчетах модели с учетом лишь динамических процессов (без фотохимии). Это позволяет строить достаточно подробные блоки фотохимических превращений в модели с заданным полем трехмерного переноса: так в [116] на подобной 12-уровенной спектральной модели иссле-довали динамику озона и HNO<sub>3</sub> в нижней и средней стратосфере в январе и феврале — периоде резких стратосферных потеплений. Эти модельные представления качественно хорошо согласуются с данными фактических измерений концентрации этих газов со спутника «Нимбус-7» в январе-феврале 1979 г., в частности модель воспроизводит поступление в полярную стратосферу воздушных масс с высоким содержанием озона из низких широт. Однако в этой и других подобных моделях перенос не взаимодействует с фотохимическими эффектами и их влиянием на радиационные нагревание и выхолаживание, возможно значительными в стратосфере. Такой разрыв взаимодействия сильно снижает ценность моделей для изучения и прогноза внешних (в частности, антропо-генных) влияний на состав и климатический режим атмосферы (см. п. 6.2).

Ряд исследований с использованием подробной сезонно изменяющейся трехмерной модели общей циркуляции атмосферы, созданной в Лаборатории геофизической гидродинамики Принстонского Университета, США, был проведен с целью изучения влияния заданного и невозмущенного глобального атмосферного переноса на распространение газа со сравнительно простой фотохимией. Исследованы газы, имеющие наземные источники в фотохимические стоки в основном в стратосфере, такие, как N<sub>2</sub>O и СН4, а также выделено влияние фотохимических источников и стоков на содержание газа с более сложной фотохимией, такого, как озон. Сопоставление модельных изменений содержания этих газов с измеренными в отдельных точках у земной поверхности или в свободной атмосфере позволяет установить вклад и важные особенности факторов фотохимии и атмосферного переноса в формирование глобальных распределений, указанных МГ в тро-посфере и стратосфере. В частности, таким образом исследовано мало известное глобальное распределение интенсивности наземного источника N<sub>2</sub>O [154].

# 4.4. Численные методы, используемые в фотохимических моделях

Основные уравнения моделей — уравнения сохранения массы примесей вида (4.1) — являются эволюционными и, как правило, интегрируются шагами по времени с разностной аппроксимацией

производных. Если воспользоваться представлением для интенсивности фотохимического стока  $L^i = \rho c_i / \tau_i = q_i / \tau_i$ , введенным выше, то уравнение (4.1) для *i*-го соединения можно записать в виде

$$\tau_i \frac{\partial q_i}{\partial t} + \tau_i D \frac{q_i}{\rho} + q_i = \tau_i P^i = Q^i, \qquad (4.29)$$

где  $q_i = \rho c_i$  — плотность примеси,  $\tau_i$  — время ее фотохимической релаксации. Для фотохимически «короткоживущих» примесей это уравнение имеет малый параметр  $\tau_i$  при производной и относится к классу «жестких» уравнений. Из теории таких уравнений следует, что при малых значениях  $\tau_i$  решения имеют «пограничный слой» в окрестности решения «вырожденного» уравнения — уравнения (4.29) при  $\tau_i = 0$ , т. е. выражения

$$q_i = Q^i; \ c_i = Q^i / \rho,$$
 (4.30)

которые определяются источниками и стоками примеси. В этом пограничном слое любое решение уравнения (4.29) быстро приближается к стационарному решению (4.30) фотохимического равновесия. Вне пограничного слоя решения уравнения (4.29) ведут себя более плавно и обладают обычными свойствами решений эволюционных уравнений [63].

В фотохимических моделях всегда рассматриваются системы уравнений вида (4.29) для  $i=1, 2, \ldots$ , которые можно записать в векторно-матричном виде

$$d\mathbf{q}/dt = F(\mathbf{q}, \mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)}, \ldots),$$
 (4.31)

где  $\mathbf{q} = [q_1, q_2, \ldots, q_n]$  — вектор плотностей рассматриваемых примесей в этом уравнении зависит от многих параметров: фотохимии, радиации и переноса, — входящих в векторы  $\mathbf{i}^{(k)} = [f_1^{(k)}, f_2^{(k)}, \ldots, f_n^{(k)}]$ . Поведение системы будет определяться величиной  $\tau_{\min} = \min \{\tau_i\}$  наименьшего времени фотохимической релаксации соединений системы, т. е. временем релаксации наиболее «короткоживущего» соединения. Основное «предельное» решение  $\mathbf{q}_*$  вырожденного уравнения  $F(\mathbf{q}, \mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)}, \ldots) = 0$  соответствует состоянию равновесия в системе, включающему не только фотохимические реакции, но и учитывающему влияние установившегося переноса примесей движениями атмосферы.

Для качественных и количественных исследований поведения решений системы (4.31) удобно ее линеаризовать в окрестности некоторого значения вектора **q**, например равновесного **q**<sub>0</sub>, используя разложение

$$F(\mathbf{q}, \mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)}, \ldots) = F(\mathbf{q}_0, \mathbf{f}_0^{(1)}, \mathbf{f}_0^{(2)}, \ldots) + \frac{\partial F}{\partial \mathbf{q}}\Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} (\mathbf{q}-\mathbf{q}_0) + \ldots$$

Линеаризованная система для отклонений  $\Delta \mathbf{q} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_0$  будет иметь следующий вид:

$$d \Delta \mathbf{q}/dt = \mathbf{A}_0 \Delta \mathbf{q} + \Phi_0, \qquad (4.32)$$

где  $\mathbf{A}_0$  — так называемая матрица Якоби  $\|\partial F_i/\partial q_i\|$  с элементами — частными производными правых частей системы (4.31) по составляющим  $q_i$  искомого решения. У жестких систем, к которым относятся системы фотохимических моделей, эта матрица, как правило, «плохо обусловлена», т. е. ее число обусловленности

$$N(\mathbf{A}) = \max_{i} |\lambda_{i}| / \min_{i} |\lambda_{i}|,$$

где  $\hat{\lambda}_i$  — собственные числа матрицы, намного больше единицы. Для устойчивости равновесного решения **q**<sub>0</sub> очевидно достаточна отрицательная определенность матрицы **A** на рассматриваемом промежутке времени  $t_0 < t < t_0 + T$  [51].

промежутке времени  $t_0 < t < t_0 + T$  [51]. У жестких систем для любого момента  $t_1$  из этого промежутка можно выделить интервал  $t_1 < t < t_1 + t_{\Pi C}$  пограничного слоя. Для значений t из этого интервала величины  $dq_i/dt$  могут достигать очень больших значений, но при  $t > t_1 + t_{\Pi C}$ , за пределами пограничного слоя, эти величины резко уменьшаются. Физически это означает, что решение системы в интервале пограничного слоя может испытывать резкие и сильные изменения (колебания), но после его прохождения амплитуда и частота этих колебаний резко падает, и решение (состояние системы) приближается к равновесному (не обязательно стационарному) состоянию [63].

Отсюда вытекает, что при численном решении системы (4.29) или (4.31) для избежания вычислительных трудностей не следует помещать расчетные моменты времени  $t_k$  внутри интервала пограничного слоя, т. е. разумно выбирать шаг по времени  $\Delta t_k = t_{k+1} - t_k$  большим этого интервала, если целью исследования являются долговременные квазистационарные изменения в системе. Если же необходимо изучить относительно быстрые переходные режимы в системе, то нужно выбирать  $\Delta t_k \ll t_{\Pi C}$ , чтобы внутрь интервала пограничного слоя попало достаточное число узлов разностной аппроксимации. Так как  $t_{\Pi C}$  зависит от времени т фотохимической релаксации соединений, входящих в систему, и определяется наименьшим из них, то, очевидно, для второй цели необходимо

$$\Delta t_k \ll \tau_{i_{\min}} = \min_i \tau_i. \tag{4.33}$$

В практике вычислений к величине  $\Delta t_k$ , заданной из условий вычислительных или вытекающих из постановки задачи, нужно бывает «приспособить» величину  $t_{\Pi C}$ . Для этого из динамической системы (4.29) лучше исключить уравнения баланса для более «короткоживущих» соединений с  $\tau_i \ll \Delta t_k$ . Для этих  $q_i$  (i = 1, 2, ..., m) с интервалом  $t_{\Pi C}^i$ , попадающим внутрь шага  $\Delta t_k$ , фак-

тически выполняются условия фотохимического равновесия и  $q_i$  определяются из уравнений (4.30). Одновременно порядок дифференциальной системы n уменьшается до n - m, и в ней остаются «динамические» переменные с i = n - m + 1, n - m + 2, ..., n.

Во многих фотохимических моделях к «динамическим» переменным, рассчитываемым по полным уравнениям (4.29) с учетом атмосферного переноса, относят концентрации газов-источников (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, XΦУ) и суммарные концентрации составляющих указанных групп нечетного кислорода, азота, хлора и других галогенов. Содержание остальных соединений, в том числе составляющих этих групп, рассчитывают по алгебраическим уравнениям фотохимического равновесия. В некоторых моделях атмосферный перенос учитывают и при определении концентраций ряда газов-«резервуаров» со значительным временем фотохимической жизни τ, таких, как указанные выше HNO<sub>3</sub>, HCl, а также H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ClONO<sub>2</sub> и др.

При счете уравнений (4.31) для «динамических» переменных численными методами в момент  $t_k$  интенсивности фотохимических источников и стоков P и L считаются известными с предыдущего шага  $t_{k-1}$ . После определения содержания концентраций «динамических» соединений, концентрации всех остальных соединений в момент  $t_k$  находятся решением уравнений фотохимического равновесия разными методами итераций. Это дает возможность рассчитать величины P и L в момент  $t_k$  для совершения перехода к моменту  $t_{k+1}$  [62, 216].

Существуют иные подходы к расчету эволюции. Например, концентрации всех соединений считаются по нестационарным уравнениям вида (4.29) с малыми шагами по времени  $\Delta t$ , удовлетворяющими условию (4.33), но без учета атмосферного переноса, т. е. по уравнению вида

$$\partial q_i / \partial t + L_i = P_i, \tag{4.34}$$

для соединений с малым временем  $\tau$  относительно времени переноса консервативной примеси движениями в этой части атмосферы. Здесь не используется концепция фотохимического равновесия, вносящая заметную погрешность, например, при моделировании суточного изменения фотохимических процессов в атмосфере, когда их быстрое изменение при восходе и заходе Солнца нарушает фотохимическое равновесие и у «короткоживущих» соединений [107].

При интегрировании по времени эволюционных уравнений (4.29) и (4.34) используются способы разностных аппроксимаций по *t*, которые разработаны и для уравнений динамики атмосферы: явные, неявные или полунеявные, чаще с сохранением второго порядка точности аппроксимации, в которых для уравнения вида

$$\partial u/\partial t = f(u); \ u_k = u(t_k)$$

используется аппроксимация

$$u_{k+1} = u_{k-1} + f(u_k) \cdot 2\Delta t; \ t_{k+1} = t_k + \Delta t.$$

В многомерных моделях с оператором переноса *D* используют известные методы «расщепления» с разделением по времени в эволюционных уравнениях

$$\partial q/\partial t + Dq/\rho = P - L = F(q, t), \qquad (4.35)$$

процессов фотохимических и переноса:

$$q_{k+1/2} - q_{k} = -\Delta t D q / \rho |_{k+1/2}, \qquad (4.36)$$

$$q_{k+1} - q_{k+1/2} = \Delta t F(q_{k+1/2}, t_{k+1/2}).$$
(4.37)

Для решения неявного уравнения (4.36) по каждой из пространственных переменных можно провести расщепление или для двух переменных использовать известный метод переменных направлений. Устойчивые решения с хорошей степенью точности аппроксимации доставляет также известный метод матричной прогонки [26, 51].

Среди численных методов интегрирования эволюционных уравнений вида (4.35) по времени наряду с известными методами Рунге—Кутта и др. часто используется многошаговый метод Гира, включающий итерации по Ньютону. Этот метод «жестко устойчив» при счете систем дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений, возникающих в фотохимических моделях [113].

При решении явного функционального уравнения (4.37) возникают отмечавшиеся выше проблемы его жесткости и ограничения на величину  $\Delta t$ . Для снятия таких ограничений явное уравнение изменяется неявным или полунеявным, что, однако, снижает степень разностной аппроксимации по времени эволюционного уравнения (4.35) от второй до первой степени для неявного уравнения:

$$q_{k+1} - q_{k+1/2} = \Delta t F(q_{k+1}, t_{k+1}).$$
(4.38)

Такое неявное функционное (нелинейное алгебраическое) уравнение решается различными итерационными методами. Например, для известного метода Ньютона—Рафсона [51] на шаге итерации S+1 после шага S решается следующая система линейных алгебраических уравнений, записанная в матричной форме:

$$\left\{ l - \Delta t \, \frac{\partial F}{\partial q} \left( q_{k+1}^{(S)}, t_{k+1} \right) \right\} \left\{ q_{k+1}^{(S+1)} - q_{k+1}^{(S)} \right\} = \\ = \Delta t F \left( q_{k+1}^{(S)}, t_{k+1} \right) - q_{k+1}^{(S)} + q_k.$$

При достаточно большом числе переменных q обращение матрицы порядка N на каждом шаге S делает весьма громоздкой численную реализацию этого метода.

В разных моделях фотохимических процессов с участием определенных групп соединений в различных частях тропосферы и стратосферы в этот или другие итерационные методы вводятся разные дополнительные предположения и приемы для ускорения сходимости итерационного процесса. Нелинейность функционального уравнения (4.38) приводит к заметной зависимости скорости этой сходимости и даже самой сходимости решения уравнения от выбора начального значения  $q_k^0$  итерации. Это начальное значение не должно сильно отличаться от предельного решения.

Для контроля точности и исключения ошибок в счете на ЭВМ эволюционных уравнений составляются и считаются балансовые равенства для основных или всех «динамических» переменных

после каждого шага или после нескольких шагов по времени. Для уравнения (4.35) в области D с границей  $\Gamma$  на интервале времени  $t_k < t < t_{k+1}$  уравнение баланса будет иметь вид

$$\int_{D} q_{k+1} dV - \int_{D} q_k dV + \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \left[ \int_{\Gamma} \Pi_q dS - \int_{D} F(q, t) dV \right] = \delta_k, \quad (4.39)$$

где dV и dS — элементы объема и границы L;  $\Pi_q$  — поток примеси через границу  $\Gamma$ ;  $\delta_k$  — невязка уравнения. Вычисление невязки используется как мера точности счета и устойчивости алгоритма, а также служит средством контроля ошибок счета на ЭВМ, правильности используемых значений параметров и коэффициентов [26]. Для двумерных фотохимических моделей с фиксированным эйлеровым среднезональным переносом в слое атмосферы до уровня 35 км в интервале  $t_k < t < t_{k+1}$  (1—3 месяца) невязка обычно не превышает 2—4 % для отношения  $\delta_k / \int q_k \, dV$ , что ха-

### рактеризует общую точность модельных результатов [62].

#### 4.5. Сравнение модельных результатов с данными наблюдений

Сравнение с данными наблюдений является основным средством проверки и уточнения моделей и их параметров. Главной трудностью при этом сравнении было и остается малое число и недостаточная точность измерений содержания в атмосфере МГ, особенно фотохимически активных с малым временем фотохимической жизни. Для проверки моделей необходимы одновременные измерения в одном и том же месте концентрации не отдельных МГ, а комплекса соединений, фотохимически связанных друг с другом, совместно с характеристиками, определяющими скорости реакций — температуры, потоков радиации Солнца в разных спектральных интервалах. До последнего времени имевшиеся результаты отдельных самолетных и аэростатных зондирований относились к отдельным районам, в основном США, Канады, Западной Европы, и к датам летних или осенних месяцев [76].

Положение несколько улучшилось после опубликования ре-зультатов одновременных дистанционных измерений глобальных распределений концентраций ряда основных МГ несколькими

приборами со спутника «Нимбус-7», запущенного в конце октября 1978 г. Наиболее полный ряд измерений концентрации МГ относится к периоду ноябрь 1978 г. — май 1979 г., ряды измерений, например, общего содержания озона продолжаются до настоящего (1991 г.) времени. Среднемесячные и среднезональные изолинии распределения отношения смеси О<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> в стратосфере в указанный период приведены в [76] вместе с распределениями температуры. Эти и ряд других данных, а в большей степени исходный материал неосредненных результатов измерений, записанный на магнитных лентах, широко и успешно используются для проверки фотохимических моделей и расчета распределений содержания МГ, фотохимически тесно связанных с измеренными соединениями.

Меньше охвачены наблюдениями тропосфера и притропопаузный слой стратосферы ниже озонного максимума, пока недоступные спутниковым дистанционным измерениям. Здесь помимо измерений на сети наземных станций концентрации озона в приземном слое в секторе Западная Европа — Африка (проект TROZ) и в западном полушарии (сеть GMCC) [76, 114] проведены серии меридиональных самолетных зондирований по проектам GAMETAG в конце 70-х годов и STRATOZ в 80-е годы [28, 65]. Однако однородность и сопоставимость этих данных значительно хуже указанных выше результатов спутниковых измерений, и их использование для проверки и уточнения фотохимических моделей еще впереди.

Указанные выше данные измерений концентрации МГ со спутника «Нимбус-7» используются для расчета с помощью моделей распределений тех МГ, концентрация которых не измерена и которые участвуют в фотохимическом образовании и разрушении озона. При этом содержание хлора и его соединений, не измеренное на «Нимбусе-7», или определялось с помощью дополнительной одно- или двумерной среднезональной фотохимической модели, или задавалось однородное для рассматриваемой части стратосферы отношение смеси Сl<sub>u</sub>, составляющие которого считались находящимися в фотохимическом равновесии [77, 131, 168]. В этих расчетах, как и в модели [162], не учитывается перенос МГ движениями атмосферы, и рассчитываемые концентрации выше уровня 20 км считались находящимися в фотохимическом равновесии. Специальные оценки [140] точности этого предположения показали, что в стратосфере выше уровня 20 км погрешности, связанные с межсуточными изменениями концентрации фотохимически короткоживущих МГ, малы по сравнению с погрешностями при осреднении суточного изменения в моделируемых фотохимических процессах.

На рис. 4.4 сравниваются рассчитанные по одномерной модели [162] вертикальные профили озоноактивных МГ с их одновременно измеренными концентрациями на 30° с. ш. в апреле 1985 г. при заходе Солнца в эксперименте ATMOS с космического корабля США «Спейслэб-3» [162]. Хорошо согласуются данные для



Рис. 4.4. Вертикальные профили отношений смеси МГ, измеренные в апреле 1985 г. около 30° с. ш. (1) и рассчитанные по одномерной фотохимической модели (2) для условий времени и места измерений, приведенных в [162].

всех МГ, кроме HOCl, выше уровня 35 км и ClONO<sub>2</sub> около этого уровня.

Как указано в п. 3.2, измеренные со спутника «Нимбус-7» распределения озона для марта 1979 г. оказались больше модельных на 10-20 % около уровня 30 км и на 30 % на уровне 50 км. В п. 3.2 рассмотрены дополнительные возбужденные состояния атомарного кислорода как возможные причины этого расхождения. Было также отмечено [168], что в модели дефицит озона достигает максимума 10 % в слое 35-45 км и на 30° с. ш. в марте при снижении на 20-60 % скоростей реакции разрушения озона составляющими группы HO<sub>x</sub> и NO и изменении их температурной зависимости. Такое изменение величин k улучшает и согласие расчетных и измеренных концентраций NO2, и не только на 30° с. ш. в марте 1979 г., но и в южном полушарии в декабре 1978 г., хотя в этот месяц на уровне 37 км и в южном полушарии модельные концентрации озона остаются на 10-20 % меньше измеренных. По данным работы [76], последние оценки констант скорости k<sub>84</sub> для реакции  $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$  и  $k_{37}$  для реакции  $OH + HO_2 \rightarrow Cl + O_2$  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> довольно близки к измеренным.

В [77] с данными измерений на «Нимбусе-7» для двух двухнедельных периодов в феврале и марте 1979 г. сравниваются результаты расчетов с помощью фотохимической модели с 32 МГ и 77 реакциями без использования условий фотохимического равновесия и с учетом переноса МГ вдоль лагранжевых траекторий на изэнтропических поверхностях от 500 К (20 км) до 1400 К (~40 км). Эти траектории рассчитывались на период до 10— 12 сут в средних северных и южных широтах по данным спутниковых зондирований термобарических полей в те же периоды, причем вертикальные смещения относительно изэнтропических поверхностей определялись по радиационным притокам тепла. Концентрация хлорсодержащих МГ в фотохимической модели считалась известной и находящейся в фотохимическом равновесии между собой и с концентрацией остальных МГ при суммарном содержании  $Cl_y$ , равном 2,5—3,0 млрд<sup>-1</sup>.

Сравнение измеренных и модельных концентраций O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> при содержании CH<sub>4</sub>, полученном по данным спутника SAMS вдоль указанных траекторий в отдельных точках в околополуденные моменты времени, показывает в целом хорошее их согласие с учетом погрешностей измерений и расчета концентраций, построения траекторий, горизонтального и вертикального рассеяния воздушной массы при ее движении вдоль траектории. Однако на высоте 35—40 км модельные концентрации O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> лучше согласуются с измеренными при использовании в расчетах значений k из перечня CODATA-82, а не из JPL-85. В частности, в реакции (P36): O+HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  OH+O<sub>2</sub> следует увеличить на 80— 90 % температурную зависимость. Для согласования модельных и измеренных концентраций HNO<sub>3</sub> на уровне 850 K (около 30 км) следует использовать в модели нижний предел возможных значений k для реакции (P127): OH+NO<sub>2</sub>+M  $\rightarrow$  HNO<sub>3</sub>+M.

Приведенные в [77] карты траекторий на рассмотренных уровнях показывают, что если в период 15—24 марта 1979 г. траектории следуют примерно вдоль кругов широты, то в период 21 февраля—2 марта — в период весенней перестройки полярной стратосферной циркуляции — траектории описывали почти замкнутые кривые в Северо-американском секторе — области «взрывного потепления». Поэтому использование измеренных в этот период концентраций МГ для сравнения с их модельными среднезональными значениями может привести к значительным ошибкам.

#### 4.6. Оценки точности и чувствительности моделей

## 4.6.1. Чувствительность к точности параметров фотохимических реакций

Исследовалась чувствительность модельных результатов к погрешностям модельных параметров, которые наиболее значительны для скоростей фотохимических реакций, особенно для их оценок, существовавших в 70-е годы. Как показано в [104], вариации скоростей некоторых реакций в пределах оценок их точности в 1975 г. приводили даже к смене знака изменения содержания озона под действием антропогенного выброса оксидов азота в слой атмосферы около тропопаузы. Достаточно полное исследование чувствительности к погрешностям в модельных данных проделано лишь для одномерных фотохимических моделей. В табл. 4.1 указаны группы соединений («семейств»), на расчетное

#### Таблица 4.1

№ ре- акции	Реакция	F	$\Delta k/k$ %	Группы соединений со зна- чимым влиянием
<b>P</b> 45	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	1,2	44	$O_x$ , $NO_y$ , $C_y$ , $Cl_y$
<b>P</b> 127	$ \begin{array}{c} \mathrm{NO}_2 + \mathrm{OH} + \mathrm{M} \rightarrow \\ \rightarrow \mathrm{HNO}_3 + \mathrm{M} \end{array} $	1,15 ÷ 85	$30 \div 240$	$NO_y$ , $HO_y$ , $Cl_y$
P132	$ \begin{array}{c} \mathrm{NO}_2 + \mathrm{HO}_2 + \mathrm{M} \rightarrow \\ \rightarrow \mathrm{HO}_2 \mathrm{NO}_2 + \mathrm{M} \end{array} $	1,4 ÷ 2,0	<b>9</b> 0 ÷ 2 <b>9</b> 0	$NO_y, HO_y, C_y, Cl_y$
<b>P</b> 37	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	1,3	<b>7</b> 0	$NO_y$ , $HO_y$ , $C_y$ , $Cl_y$
<b>P</b> 78	$HCI + OH \rightarrow CI + H_2O$	1,2	44	$O_x$ , $NO_y$ , $C_y$ , $Cl_y$
<b>P</b> 143	$\begin{array}{c} CIO + NO_2 + M \rightarrow \\ \rightarrow CIONO_2 + M \end{array}$	70 ÷ 380		$O_x$ , $NO_y$ , $HO_y$ , $C_y$ , $Cl_x$
	1	1		

#### Группы соединений, на содержание которых по расчетам на одномерной фотохимической модели оказывает значимое влияние неопределенность *F* констант скорости некоторых реакций [34]

Примечания. 1. Для (P127) и (P132) даны пределы изменений F в зависимости от высоты и температуры. 2. Группа С $_y$  включает СО, СН<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO.

содержание которых может значимо влиять погрешность определения констант скорости некоторых важных для атмосферы реакций. Значимым влияние считалось в том случае, если изменение константы F скорости реакции на 1 % приводило к изменению концентрации соединений, участвующих в реакции, более чем на 40 %, либо других соединений, входящих в эту же группу, более чем на 25 %.

Сложнее оценить погрешность определения скорости фотодиссоциации (фотолиза) J и влияние этой погрешности на модельные распределения малых составляющих. Как следует из (4.10), погрешность определения скорости фотодиссоциации складывается из погрешностей сечения поглощения  $\sigma(\lambda)$ , потока излучения  $F(\lambda)$  и квантового выхода реакции фотодиссоциации  $\phi(\lambda)$ , причем все эти погрешности мало изучены и могут быть значительными.

На рис. 4.5 для некоторых соединений представлены вертикальные профили отношений скорости фотодиссоциации  $J_{\text{max}}$ , рассчитанной с использованием верхних границ погрешностей для всех входящих в (4.10) функций, к «стандартной» скорости фотодиссоциации  $J_{\text{станд}}$ , соответствующей среднесуточным значениям для равноденствия и зенитного угла Солнца 60°. Оценки погрешностей для  $F(\lambda)$  взяты из [196], для  $\sigma(\lambda)$  из [53] с учетом рекомендаций [118] для фотодиссоциации озона, закиси азота и азотной кислоты. Для отношений  $J_{\min}/J_{\text{станд}}$ , где  $J_{\min}$  получена при нижних границах указанных погрешностей, графики близки к зеркальному отражению кривых на рис. 4.4 относительно оси ординат при логарифмическом масштабе по оси абсцисс. Данные, приведенные на рис. 4.4, показывают, что отношение  $J_{\max}/J_{\text{станд}}$  меньше двух лишь для озона и диоксида азота. В целом неточности определения скоростей фотодиссоциации заметно выше неточностей определения констант скоростей газофазных реакций k.

Расчеты концентрации малых газовых составляющих атмосферы с использованием максимальных, минимальных и «стандартных» скоростей фотодиссоциации показали, что наибольшее влияние оказывают скорости фотодиссоциации О<sub>2</sub>, О<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub>. Зависимость от скорости фотодиссоциации молекулярного кислорода максимальна (до 3—4 раз) в нижней стратосфере для Cl и NO, а в тропосфере — для O(<sup>4</sup>D). От скорости фотодиссоциации



озона с образованием  $O({}^{1}D)$  при  $\lambda < 310$  нм зависят концентрации  $O({}^{1}D)$  в тропосфере и нижней стратосфере, а также концентрации Cl и CFCl<sub>3</sub> выше уровня 30 км, зависимость концентрации этих составляющих от скорости фотодиссоциации озона с образованием  $O({}^{3}P)$  при  $\lambda > 310$  нм меньше в 2—2,5 раза. От изменений скорости фотодиссоциации закиси и диоксида азота

Рис. 4.5. Вертикальные профили отношений скоростей фотолиза  $J_{\max}/J_{\text{станд}}$  для некоторых соединений.

 $I - O_2$ ; 2 — суммарное для  $O_3$ ; 3 — для  $O_3$  с образованием  $O(^{1}D)$ ; 4 — для  $NO_2$ ; 5 — для  $HNO_3$ ; 6 — для  $N_2O$ .

зависят в основном концентрации составляющих группы нечетного азота, причем их отклонение не превышает 2—2,5 раза и лишь для  $N_2O$  выше уровня 35 км достигает 4—6 раз. Таким образом, сильная зависимость расчетных значений малых составляющих от скоростей фотодиссоциации, особенно  $O_2$  и  $O_3(J_1$  и  $J_2)$ , требует повышенной точности их определения, особенно в диапазоне «жесткого» ультрафиолета.

Для оценки характеристик (коэффициентов) чувствительности отдельных моделируемых величин  $M_i$  к отдельным модельным параметрам  $P_j$  было предложено [140] использовать логарифмические безразмерные частные производные от  $M_i$  по  $P_j$ :

$$S_{ij} = \partial \ln M_i / \partial \ln P_j = \frac{P_j}{M_i} (\partial M_i / \partial P_j).$$
(4.40)

В сочетании с величинами  $f_i$ , характеризующими неопределенность значений параметров  $P_j$ , суммарный фактор неопределенности  $u_i$  для моделируемой концентрации  $[M_i]$  определяется выражением

$$u_i = \exp \sqrt{\sum_i \left( S_{ij} \ln f_j \right)^2}. \tag{4.41}$$

При этом величина  $[M_i]$  заключена в пределах от  $[M_i]/u_i$  до  $[M_i] \cdot u_i$ . Такой подход возможен и удобен в случаях, когда  $[M_i]$  в фотохимической модели находится из аналитических выражений, поскольку в этом случае  $\partial M_i/\partial P_j$  можно вычислить прямым дифференцированием.

Этот подход был применен при расчете концентраций фотохимически короткоживущих соединений, находящихся в стратосфере в фотохимическом равновесии с долгоживущими газами, для которых распределение содержания считалось известным и было взято большей частью из данных измерений со спутника «Нимбус-7» [140]. Как указывалось выше, концентрации [*M<sub>i</sub>*] фотохи-

соединений мически равновесных могут быть найдены из алгебраических выражений и к ним вполне применим предлагаемый прием. На рис. 4.6 представлены вертикальные профили фактора неопределенности и для составляющих группы нечетного водорода HO<sub>r</sub> на 35° с. ш. для полуденных условий и указанных данных спутниковых измерений в период 26 марта — 1 апреля 1979 г. Величина и мало изменяется по высоте и лишь для H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, источник которой определяется ре-



Рис. 4.6. Вертикальные профили факторов неопределенности *и* составляющих группы водорода HO<sub>x</sub> [140].

акцией (P41):  $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ , заметно растет в нижней стратосфере. Этот рост связан с большей погрешностью используемых данных спутниковых измерений в этом слое и с большей неопределенностью модельных значений содержания газов группы нечетного NO, влияющих на концентрацию HO<sub>x</sub> в нижней стратосфере, и с минимальной температурой для рассматриваемой части атмосферы. В целом же модельная концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> нижней стратосфере имеет погрешность почти лва на в порядка величины больше даже при использовании известных измеренных значений для части МГ.

Более полный, чем изложенный прямой «аналитический» метод оценки неопределенностей модельных величин в ФХМ, анализ чувствительности модели по всем ее параметрам дает известный метод Монте-Карло. Он состоит в получении распределений моделируемых величин по заданным распределениям вероятностей исходных и задаваемых в модели параметров путем многократного просчета модельных уравнений со значениями этих параметров из указанных распределений [76, 118]. Большой объем вычислений, представляющий основное ограничение на использование этого метода, может быть существенно сокращен применением современных методов теории планирования эксперимента. При этом нет необходимости вводить упрощения в уравнения для ускорения счета отдельных вариантов. В проведенных исследованиях методом Монте-Карло обычно используются однородные распределения для внешних параметров модели (скоростей фотохимических



Рис. 4.7. Распределения числа реализаций метода Монте-Карло для стандартных содержания озона на уровне 32 км (а), общего содержания озона (б) и для изменений этих величин (%) от роста N<sub>2</sub>O на 25 % и Cl<sub>u</sub> до 15 млрд<sup>-1</sup> и удвоения концентрации CH<sub>4</sub> (в, г) [118].

реакций, параметров переноса, параметров процессов, формирующих фотолиз соединений и др.). На выходе фотохимических моделей получаются распределения типа представленных на рис. 4.7 для общего содержания озона и концентрации озона на уровне 32 км в исходной атмосфере и для их изменений от модельных антропогенных возмущений, состоящих в удвоении содержания CH<sub>4</sub>, роста [N<sub>2</sub>O] на 25 % и [Cl<sub>y</sub>] до 15 млрд<sup>-1</sup>. Из этих и подобных распределений находят статистические характеристики точности модельных оценок и их чувствительности к погрешностям в исходных данных и в параметрах. Так на рис. 4.7 в и  $\varepsilon$  в случае упомянутых выше внешних возмущений для относительных изменений  $\Delta[O_3]$  на уровне 32 км и общего содержания озона средние значения составляют —7,7 и —22,1 % со среднеквадратическими отклонениями 6,4 и 10,3 % соответственно. Если во всех внешних модельных параметрах вместо фактической ввести 10 %ную погрешность, то эти отклонения соответственно уменьшатся до 3,8 и 5,9 %, т. е. почти вдвое. Аналогичные оценки в этой работе получены и для других моделируемых величин и их изменений. Такая полнота анализа неточностей моделей методом Монте-Карло оправдывает его трудоемкость и дороговизну из-за больших затрат машинного времени ЭВМ.

# 4.6.2. Чувствительность динамико-фотохимических моделей к модельным представлениям атмосферного переноса и значениям его параметров

Для нескольких двумерных среднезональных моделей исследовалось влияние параметризаций атмосферного переноса [76, 132]. Как отмечалось в п. 4.3.2, в таких моделях используются два основных подхода в этих параметризациях: эйлерово описание среднезональных упорядоченных и макротурбулентных потоков примеси выражениями (4.23) и квазилагранжевый среднезональный упорядоченный перенос «остаточной», или «диабатической», циркуляцией (4.24), на которую еще накладывается макротурбулентная диффузия, значительно менее интенсивная, чем при эйлеровом подходе. Использование квазилагранжева подхода к тропосферному переносу пока не приводит к хорошим результатам из-за менее определенных и более изменчивых интенсивностей источников и стоков тепла в тропосфере и влияния других, трудно учитываемых факторов [76].

Сравнение распределений отношений смеси газов-источников фотохимически озоноактивных радикалов, таких, как N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub> (рис. 4.8), показывает, что модели с «эйлеровым переносом» дают более сглаженные по широте поля концентраций и не воспроизводят ряд наблюдаемых (в основном со спутников) особенностей распределений в стратосфере. Ближе к наблюдаемым распределениям, в том числе к вертикальным профилям концентраций на разных широтах в стратосфере, модельные поля газовисточников с квазилагранжевым переносом, в которых перенос Брюера—Добсона (см. рис. 4.3) производит более резкие тропические максимумы и полярные минимумы концентрации на одном уровне атмосферы. То же имеет место для распределений концентраций суммарных нечетных азота NO<sub>y</sub> и хлора Cl<sub>y</sub> с фотохимическими источниками, но без фотохимических стоков в стратосфере. Вертикальные профили концентраций также ближе к наблюдаемым у моделей с квазилагранжевым переносом, особенно в стратосфере тропиков и высоких широт, где на эти профили существенно влияют вертикальные составляющие переноса Брюера—Добсона (см. рис. 4.8). Параметризация атмосферного переноса мало влияет на отношения концентраций отдельных составляющих групп  $NO_y$  и  $Cl_y$ , которые в основном определяются фотохимическими процессами.

Широтно-сезонное распределение суммарного озона X качественно удовлетворительно воспроизводится моделями с квазилагранжевым и эйлеровым атмосферными переносами. Однако при эйлеровой параметризации значение X в тропиках выше наблюдающихся, а в весенних полярных максимумах в обоих полушариях оно ниже. Этот эффект, вероятно, связан с недостаточной интенсивностью в эйлеровой параметризации переноса Брюера—



Рис. 4.8. Среднезональное отношение смеси метана (млн<sup>-1</sup>) в июле, рассчитанное по моделям с эйлеровой (1) и квазилагранжевой (2) параметризациями переноса [76].

Добсона, определяющего формирование указанных особенностей распределения X.

Чувствительность модельных распределений озона и других МГ к параметрам атмосферного переноса подробно исследовалась в [132] для двумерной среднезональной динамико-фотохимической модели с интерактивной (взаимодействующей с моделируемым полем температуры) остаточной циркуляцией разной интенсивности в стратосфере и разными значениями коэффициентов макродиффузии. Такое исследование на одной модели более представительно, чем сравнение результатов разных двумерных моделей даже с одинаковым описанием фотохимических процессов. На рис. 4.9 сравниваются широтно-сезонные распределения X для двух вариантов динамико-фотохимической модели: с интенсивной и комбинированной циркуляцией (интенсивной и слабой выше и ниже уровня 100 гПа соответственно), а также измеренное со спутника среднее значение X за 1979—1981 гг. В вариантах A, B (B—со слабой остаточной циркуляцией) и C (см. рис. 4.9 a—e) используются одни и те же коэффициенты макродиффузии с  $K_{yy}$ . рассчитываемым из уравнения для потенциального вихря,  $K_{yz}$  из совпадения отношения  $K_{yz}/K_{yy}$  с углом наклона изэнтроп к изобарическим поверхностям, как для эйлеровых выражений (4.23) [26];  $K_{zz}$  растет от 0,2 м<sup>2</sup>/с в верхней тропосфере до 10 м<sup>2</sup>/с в нижней тропосфере. Из рис. 4.9 видно, что интенсивная циркуляция варианта A сильно завышает перенос озона в стратосфере от экватора к полюсам и только ее комбинация со слабой цирку-



ляцией в варианте *C* приводит к близости модельных и наблюдаемых полей *X*. Изменения величин  $K_{yy}$ ,  $K_{yz}$ ,  $K_{zz}$  (уменьшение  $K_{yy}$  до  $2 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/с везде;  $K_{yz} = 0$  в стратосфере — вариант *D* или увеличение  $K_{yy}$  до 40 м<sup>2</sup>/с в верхней стратосфере — вариант *F*) в целом мало влияют на поля *X* как в стационарной, так и в возмущенной численных реализациях модели. В последней было принято: рост концентрации Cl<sub>y</sub> от 2,5 до 8,2 млрд<sup>-1</sup>, рост концентрации N<sub>2</sub>O на 20 % и удвоение концентрации CH<sub>4</sub>, в результате чего среднеглобальное среднегодовое общее содержание озона уменьшилось на 2,4—2,5 % в случае вариантов с комбинированной циркуляцией и на 2,0—2,1 % в случае вариантов B и A. При этом следует отметить, что при измеренном со спутника в 1979—1981 гг. значении, равном 298 Д. Е., модельные значения составляют 320 Д. Е., т. е. на 7,4 % больше для всех вариантов, кроме варианта A. Из сравнения измеренних и рассчитанных для вариантов B, C отношений смеси метана в марте следует, что «слабая» циркуляция совсем не воспроизводит измеренные распределения метана в стратосфере, а увеличенное значение  $K_{zz}$  в верхней стратосфере у варианта F приводит к завышению модельной концентрации метана в этом слое по сравнению с измеренной, особенно в тропиках.

Эти результаты показывают определяющий вклад остаточной меридиональной циркуляции и относительно второстепенную роль согласованной с ней макротурбулентной диффузии в формирова-



Рис. 4.10. Межширотные распределения среднезонального суммарного содержания HNO<sub>3</sub> в стратосфере, рассчитанные по двумерной фотохимической модели с остаточной циркуляцией [76].

A — K<sub>yy</sub> = 0; B — K<sub>yy</sub> = 1·10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>/с; C — K<sub>yy</sub> = 3·10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>/с; D — K<sub>yy</sub> = 1·10<sup>6</sup> м<sup>2</sup>/с; пунктир — по модели с эйлеровой параметризацией переноса. Измеренные значения: I — в апреле — мае 1980 г.; 2 — в декабре; 3 — в мае. нии модельного распределения содержаний озона и других МГ в стратосфере, близких к реально наблюдаемым. В то же время макродиффузия существенна в формировании распределений суммарных содержаний МГ. Из рис. 4.10 следует, что для такого содержания HNO<sub>3</sub> в стратосфере, рассчитанного по двумерной среднезональной динамико-фотохимической модели с остаточной циркуляцией, близость модельного меридионального распределения к измеренному достигается для величины  $K_{yy} = (3 \div 10) \times \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}$ . Близко также к измеренному (кроме тропической зоны) модельное распределение суммарного содержания HNO<sub>3</sub> для варианта такой же модели с эйлеровой параметризацией переноса [76].

#### 4.6.3. Чувствительность моделей к внешним факторам

Большое внимание исследователей привлекало изучение чувствительности различных «чисто» фотохимических и комбинированных моделей к изменениям внешних параметров и факторов, обычно к таким, которые близки или имитируют ожидаемые антропогенные их изменения в будущем. К таким широко используемым «стандартным» изменениям обычно относят удвоение современных содержаний (чаще в нижней атмосфере) CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O (или рост N<sub>2</sub>O на 20 %), рост отношения смеси нечетного хлора Cl<sub>y</sub> в стратосфере до уровня 8 или 15 млрд<sup>-1</sup> от современного (около 2 млрд<sup>-1</sup>). Иногда изменения содержания хлора в атмосфере задаются 20- или 40-кратным увеличением содержания  $\Phi$ -11 и -12 в нижней атмосфере [76].

На рис. 4.11 приведены вертикальные профили изменений среднеглобальных среднегодовых концентраций озона  $\Delta[O_3]$  в результате влияния указанных стандартных изменений содержания озоноактивных МГ, рассчитанные на одномерной радиационнофотохимической модели с заданным коэффициентом вертикальной турбулентной диффузии Kz (т. е. без интерактивного переноса), но с учетом влияния изменений температуры на скорость фотохимических реакций. Это изменение температуры (охлаждение верхней и средней стратосферы) приводит к росту там  $\Delta$  [O<sub>3</sub>] при удвоении CO<sub>2</sub>, а также к снижению  $\Delta$  [O<sub>3</sub>] в этих же слоях при увеличении Cl<sub>y</sub> и их охлаждении. Снижение  $\Delta$  [O<sub>3</sub>] на 10-20 % на уровне максимума ∆ [O<sub>3</sub>] в слое 30-40 км в радиационнофотохимической модели по сравнению с фотохимической без учета изменений температуры происходит при росте содержания не только Cl<sub>y</sub>, но и остальных парниковых газов, приводящем к охлаждению средней и верхней стратосферы, которому способствует и падение концентрации озона. Таким образом, чувствительность радиационно-фотохимической модели к возмущениям парниковых МГ заметно меньше чувствительности стандартной фотохимической модели с фиксированной температурой.

Из рис. 4.11 также следует частичная компенсация влияний отдельных возмущений на  $\Delta$  [O<sub>3</sub>], так как суммарное  $\Delta$  [O<sub>3</sub>] от

всех возмущений оказывается меньше  $\Delta[O_3]$  от отдельных из них, особенно от роста концентрации  $Cl_y$ , наиболее важного для озона в стратосфере. Такой же эффект имеет место для двумерных среднезональных динамико-фотохимических моделей: если для случаев роста только концентрации  $Cl_y$  в стратосфере примерно до



Рис. 4.11. Вертикальные профили изменений (%) среднегодовой среднеглобальной концентрации озона  $\Delta[O_3]$ , рассчитанных по радиационно-фотохимической модели в случае увеличения содержания  $Cl_y$  до 8 млрд<sup>-1</sup> в стратосфере (1), удвоения концентрации  $CO_2$  (2), CH<sub>4</sub> (3) и CO (4), увеличения содержания  $N_2O$  на 20% (5) и сумарный эффект (6).



Рис. 4.12. Значения  $\Delta X/X$  в апреле для  $\Delta[\mathrm{Cl}_y] = 7$  млрд<sup>-1</sup> в стратосфере, рассчитанные с помощью разных двумерных моделей [76].

1 — радиационно-фотохимическая с эйлеровым переносом; 2 — модель с остаточной циркуляцией; 3 — среднегодовое среднеглобальное изменение общего содержания озона, рассчитанное на одномерной радиационно-фотохимической модели с той же фотохимией для того же изменения.

15 млрд<sup>-1</sup>, уменьшение общего содержания озона  $\Delta X/X$  составляет 1,1—1,3 % на 1 млрд<sup>-1</sup> роста концентрации Cl<sub>y</sub>, то при учете удвоения содержания CH<sub>4</sub> и 20 %-ного роста содержания N<sub>2</sub>O В тропосфере  $\Delta X/X$  составляет 0,7 % на 1 млрд<sup>-1</sup>  $\Delta$  [Cl<sub>y</sub>] [76].

На рис. 4.12, на котором представлены значения  $\Delta X/X$  в апреле для  $\Delta [Cl_y] = 7$  млрд<sup>-1</sup> в стратосфере, рассчитанные с помощью двумерных среднезональных моделей, видно, что так же как и для современной озоносферы, модель с эйлеровой параметризацией переноса дает более сглаженный меридиональный профиль изменений общего содержания озона, чем ДФМ с интерактивной остаточной циркуляцией в стратосфере. Сравнение профиля  $\Delta X/X$ этой последней модели в апреле со среднегодовым среднеглобальным значением  $\Delta X/X$ , рассчитанным на ее одномерном варианте (линия 3 на рис. 4.12), показывает значительно большее (почти в два раза) ожидаемое уменьшение общего содержания озона в месяц в зоне его максимума в высоких широтах как северного полушария, так и южного. Большее падение общего содержания озона в периоды и в районах его современных наблюдаемых максимумов и меньшее в тропиках, в зоне минимума, получается и в численных опытах с другими среднезональными сезонными фотохимическими моделями [76].

Этот прогноз ожидаемого уменьшения пространственно-временных различий изменений общего содержания озона в будущем, реализации более сглаженного поля суммарного озона при уменьшении его среднеглобального среднегодового значения содержания на несколько процентов следует дополнить прогнозом изменений хотя бы средних уровней средне- и маломасштабной изменчивости общего содержания озона во времени и пространстве, важных для практических целей. Для решения этой пока еще совсем не изученной задачи, вероятно, потребуется создание и развитие стохастических моделей эволюции озоносферы под антропогенным влиянием.

## СОВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА И МАЛЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ

#### 5.1. Изменения содержания малых газов, имеющих природные источники

Современные характеристики содержания и атмосферных циклов рассматриваемых ниже малых газов (МГ) приведены в табл. 5.1.

#### 5.1.1. Углекислый газ

Углекислый газ (диоксид углерода СО<sub>3</sub>) вносит наибольший вклад в повышение температуры воздуха и подстилающей поверхности вследствие «парникового» эффекта.

В последние годы наиболее изучены сезонные и пространственные изменения интенсивности атмосферных источников и стоков углекислого газа на подстилающую поверхность. Эти изменения отражают вариации скорости обмена СО2 между атмосферой и растительностью суши и моря (фотосинтез и дыхание растений) и между атмосферой и океаном [6, 38, 45]. Поэтому сезонный максимум концентрации СО2 в нижней атмосфере наблюдается в конце зимы и весной, а минимум - в конце лета и осенью, причем амплитуда сезонного изменения его концентрации уменьшается от севера к югу по мере уменьшения доли площади суши с растительностью в общей площади зонального пояса. Значительные межгодовые изменения скорости прироста концентрации СО<sub>2</sub> в нижней атмосфере, которые отмечались на островных и прибрежных станциях на Тихом океане (при среднем приросте отношения смеси CO<sub>2</sub> на 1,2 млн<sup>-1</sup>/г почти нулевой прирост в первой половине 1983 г.), связаывают с повышением на несколько градусов Цельсия температуры поверхности тропической зоны восточной части Тихого океана — явлением Эль-Ниньо в конце 1982 — начале 1983 г. По некоторым оценкам, при этом около 6 Мт СО<sub>2</sub> могло поступить в атмосферу из океана, что составляет почти треть годового выброса CO<sub>2</sub> в атмосферу в ре-зультате сжигания всех видов топлива [38]. Подробнее об атмо-сферном и геосферных циклах CO<sub>2</sub> и изменениях его содержания см. в работе [6].
		Табл	ица 5.1			
Среднее фоно	вое содержание некоторых (тренд) и средн	малых газов т нее время пре	в различных бывания в ча	частях ат ости атмоо	мосферы, сферы	скорость его изменени
La3	Часть атмосферы	Период из- мерения, годы	Отношение смеси в 1990 г., млрд-1	Тренд, %/год	т число лет	Примечания
CO2	Вся атмосфера	1960—1969 1980—1989	$3,2.10^{5}$ $3,4.10^{5}$	$\begin{array}{c} 0,25\\ 0,4 \end{array}$	5-100	Сезонная амплитуда уб вает к югу
CH4	Северная тропосфера Южная тропосфера	19801988	1700 1600	1,0 1,0	10	Слабый максимум зимо минимум летом
CO	Северная тропосфера Южная тропосфера	1970—1984 1980—1987	150-200 50-100	$^{1,8}_{2-5(?)}$	0,2	Сезонное изменение, син ное с изменением содеј

Примечания	Сезонная амплитуда убы- вает к югу	Слабый максимум зимой, минимум летом	Сезонное изменение, синфаз- ное с изменением содержа- ние СО <sub>2</sub>	Однородно в тропосфере Сильно изменчиво Максимум летом, минимум зимой	В тропосфере с высотой постоянно, в стратосфере убывает	То же	То же То же	Убывает с высотой в тро- посфере и стратосфере	Аналогично ССІ <sub>2</sub> F <sub>2</sub> То же "	"
т число лет	5100	10	0,2	>20 0,01	110	70	40 1,5	7	20 110 110	75
Тренд, %/год	0,25 0,4	1,0 1,0	$2^{-1,8}{2-5(?)}$	$egin{array}{c} 0,25 \ 1 \ (?) \ 0 \ (?) \end{array}$	3,6 4,3	3,8 4 2	, <del>1</del>	4,5	7,1 11,3	12
Отношение смеси в 1990 г., млрд-1	$3,2.10^{5}$ $3,4.10^{5}$	1700 1600	150-200 50-100	$0, \frac{308}{1-10}$	0,43 $0,40$	$0,25 \\ 0,23$	0,13 0,60	$^{0,15}_{0,12}$	$\begin{array}{c} 0,10\\ 0,03-0,04\\ 0,002\\ 0,002 \end{array}$	0,002
Период из- мерения, годы	1960—1969 1980—1989	19801988	1970—1984 1980—1987	1980—1987 1975—1986 1975—1986	1979—1988 1979—1988	1979—1988 1979—1988	1979—1988 1979—1988	1979—1988 1979—1988	$1985-1987 \\ 1984-1987 \\ 1985-1987 \\ 1985-1987 \\ 1987$	1985-1987
Часть атмосферы	Вся атмосфера	Северная тропосфера Южная тропосфера	Северная тропосфера Южная тропосфера	Вся тропосфера Тропосфера Стратосфера	Северная тропосфера Южная тропосфера	Северная тропосфера Южная тпопосфера	Вся тропосфера То же	Северная тропосфера Южная тропосфера	Северная тропосфера То же "	"
La3	CO2	CH4	CO	N2O NO, NO2	CCI <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CFC13	CCI4 CH <sub>s</sub> CI	CH3CCI2	CHCIF <sub>2</sub> CCI <sub>2</sub> FCCIF <sub>2</sub> CBrF <sub>2</sub>	CBrCIF <sub>2</sub>

Углекислый газ практически не участвует в фотохимических преобразованиях газов в атмосфере и влияет на стоки озона через производимый им парниковый эффект, приводящий к охлаждению стратосферы и меньшему нагреванию тропосферы, а также к соответственному изменению скорости фотохимических реакций и влажности тропосферы.

### 5.1.2. Оксид углерода

Оксид углерода (CO), в отличие от диоксида углерода, не оказывает заметного влияния на потоки солнечной и тепловой радиации, но быстрый, в основном антропогенный, рост его содержания и значительная, как и у метана, роль в фотохимии озона и других МГ в тропосфере приводят к необходимости мониторинга CO в глобальной атмосфере и дальнейшего количественного исследования его атмосферного цикла. Значительные амплитуды сезонного изменения концентрации CO в тропосфере и различия в его содержании по полушариям связаны с малым временем жизни. Фазы сезонного изменения CO в тропосфере северного полушария почти одинаковы с таковыми для CO<sub>2</sub>, однако максимум концентрации CO в конце зимы по сравнению с максимумом концентрации CO<sub>2</sub> в большей степени обусловлен сжиганием разных видов топлива, а минимум CO в конце лета считается связанным с деятельностью почвенных бактерий. Меньшая интенсивность этих источников и стоков в южном полушарии приводит к меньшему содержанию CO в тропосфере [38].

### 5.1.3. Метан

Примерно две трети метана (CH<sub>4</sub>), поступающего в атмосферу, имеют биологическое происхождение, и интенсивность этого источника подвержена значительному антропогенному влиянию. Поэтому скорость роста его содержания в атмосфере возрастала в XIX и XX вв. и, наверное, будет возрастать в будущем. Среднеглобальное отношение смеси метана за последние десять лет росло на 16 млрд<sup>-1</sup> в год, или около 1 % в год [143, 144].

По косвенным оценкам, в связи с быстрым ростом содержания метана в атмосфере возрос «расход» ОН на его окисление, процесс, являющийся основным фотохимическим стоком СН<sub>4</sub> в атмосфере, и содержание ОН уменьшилось примерно на 20 % по сравнению с его содержанием в доиндустриальный период [143]. С другой стороны, тот же рост СН<sub>4</sub> в стратосфере приводит к увеличению влажности в его верхней части, а окисление водяного пара возбужденным атомарным кислородом O(<sup>1</sup>D) основной источник ОН во всей атмосфере. К сожалению, из-за трудностей измерений низких и изменчивых уровней влажности в стратосфере до сих пор не удалось проверить прямыми измерениями обусловленный увеличением содержания метана рост влажности в средней и верхней стратосфере в последние десятилетия. Наземные источники и стоки закиси азота  $(N_2O)$  изучены хуже, чем в случае метана. Известно, что значительная, хотя и неопределенная доля  $N_2O$  также имеет биосферное происхождение, а к антропогенным составляющим можно отнести выбросы в атмосферу от сельскохозяйственных азотных удобрений и от сжигания биологического топлива. Отношение смеси  $N_2O$  весьма однородно в тропосфере и не испытывает заметных сезонных изменений.

Оксид (NO) и диоксид азота (NO<sub>2</sub>), объединяемые в одну группу NO<sub>x</sub>, а также другие соединения нечетного азота NO<sub>y</sub> (см. п. 3.3) играют ведущую роль в фотохимии озона. Основным источником NO<sub>y</sub> в стратосфере служит окисление N<sub>2</sub>O с максимумом интенсивности в тропиках на уровне около 30 км; менее существенно поступление NO из мезосферы. Значительный источник NO<sub>y</sub> в верхней тропосфере — выбросы продуктов сгорания двигателей транспортной авиации, максимальные на уровне около 10 км в средних широтах северного полушария и сравнимые по величине с источником от окисления N<sub>2</sub>O. В последние десятилетия интенсивность выбросов авиации возрастала на несколько процентов в год, маловероятно снижение этой скорости роста и в будущем [29].

Содержание NO<sub>4</sub> в нижней тропосфере, «промываемой» осадками, зависит от интенсивности этого вымывания и от мощности наземных природных и антропогенных источников: сжигания топлива и биомассы, грозовых разрядов, разложения азотных удобрений. Из-за малого времени жизни NO<sub>x</sub> в нижней тропосфере (до 1-2 недель) их концентрация сильно изменчива, особенно в городах, промышленных зонах и их окрестностях. Поэтому трудно выделить и оценить эволюцию фоновых концентраций NO<sub>x</sub> и NO<sub>и</sub> в нижней (и не только в нижней) атмосфере, и такие данные пока не известны. По косвенным оценкам, интенсивность источников NO<sub>x</sub> (в основном, от сжигания топлива) в зоне 30- $60^{\circ}$  с. ш. возрастала примерно на 4 % в год до 1973 г. и на 1 % в год после, достигнув в 1980 г. 22 Мт N в год. Около 2 Мт азота в год образуют молнии с максимумом интенсивности в тропиках и 10 Мт N в год производит биосфера суши с максимумом в средних и субтропических широтах северного полушария. Наблюдаемый рост содержания озона в тропосфере северного полу-шария примерно на 1 % в год может быть следствием роста концентрации NO<sub>2</sub> в нижней атмосфере, где фотодиссоциация NO<sub>2</sub> — основной фоновый источник озона [6]. Прямые измерения [96], суммарного содержания NO2 в столбе стратосферы в 1975-1986 гг. не обнаружили его тренда в обоих полушариях.

# 5.2. Изменения содержания малых газов, имеющих в основном антропогенное происхождение

Основным источником активных соединений хлора в стратосфере, как уже отмечалось в п. 3.5, являются галогенорганические соединения. Из этих соединений наибольшее, постоянное во времени и в пространстве отношение смеси в нижней тропосфере имеют природный хлористый метил (CH<sub>3</sub>Cl) и отчасти природного происхождения четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>). В 30-х годах начался быстрый рост производства и выбросов в атмосферу почти не встречающихся в природе галогенсодержащих соединений — хлорфторуглеводородов.

### 5.2.1. Основные характеристики хлорфторуглеводородов

Хлорфторуглеводороды выпускаются различными фирмами под своими торговыми наименованиями --- фреоны, арктоны, эскимоны, хладоны, как правило, с цифровым кодом, состоящим из двух- или трехзначного числа. Последняя цифра кода (число единиц) означает число атомов фтора в молекуле, предшествую-щая (число десятков) — число атомов водорода, увеличенное на единицу, а третья цифра от конца (число сотен) — число атомов углерода, уменьшенное на единицу. В тех случаях, когда нет необходимости подчеркивать фирменную принадлежность соединений, вместо фирменного наименования используют аббревиатуру ХФУ (хлорфторуглероды) или ее английский аналог CFC (chlorofluorocarbons). Для обозначения бромированных хлорфторуглеродов в последнее время стали использовать условное название галон (halon) с четырехзначным кодом, цифры которого последовательно означают число атомов углерода, фтора, хлора и брома в молекуле. Широкому использованию хлорфторуглеродов в различных отраслях промышленности и в быту способствует их химическая стойкость, негорючесть и малая токсичность. Так, в СССР для ХФУ-12 установлена предельно допустимая концен-трация (ПДК) 6000 мг/м<sup>3</sup>, для ХФУ-22 — 3000 мг/м<sup>3</sup>. В США считается, что вдыхание в течение 2 ч воздуха, содержащего до 20 % многих ХФУ, не вызывает вредного действия на здоровье человека.

Мировое ежегодное производство  $X\Phi Y$  в настоящее время близко к 2 млн. т, кроме того, в мире производится большое количество хлорорганических соединений, значительная часть которых также попадает в атмосферу, а затем переносится в стратосферу. В табл. 5.2 приведены данные о производстве некоторых галогенорганических соединений в 1985 г. и годовой рост их производства. Оценки производства  $X\Phi Y$  в будущем будут рассмотрены в главе 6. Из приведенных в табл. 5.2 галогенорганических соединений  $X\Phi Y$ -11 и -12 широко используются в качестве пропеллента (распылителя) в аэрозольных упаковках бытового,

промышленного и медицинского назначения. ХФУ-11 считается лучшим вспенивателем при производстве различных пенопластов, ХФУ-12 - незаменимое рабочее тело для холодильников, морозильников и кондиционеров различного назначения. Все ХФУ являются хорошими растворителями и в значительном количестве используются для очистки различных поверхностей. Так, ХФУ-113 считается лучшим средством для очистки печатных плат, полупроводников и особенно микросхем. Метилхлороформ также является хорошим растворителем и широко используется для очистки поверхностей в различных отраслях промышленности — от электроники до судостроения. Четыреххлористый углерод используется в основном в качестве полупродукта при производстве ХФУ-11 и -12, в меньшем количестве CCl<sub>4</sub> применяется как растворитель и средство для фумигации (протравливания) зерна в элеваторах. Галоны-1301 и -1211 все больще используются для тушения пожаров в вычислительных центрах и других скоплениях дорогостоящей электроники путем заполнения помещения негорючим и нетоксичным газом, невзаимодействующим с элементами электроники. В последнее время раствор оксида этилена в ХФУ-12 получил широкое применение в качестве стерилизующего средства в медицине и в медицинской промышленности. Только в США для этой цели в 1985 г. использовалось около 8 тыс. т ХФУ-12.

#### Таблица 5.2

Соединение	Формула	Производство в 1985 г., тыс. т.	Годовой прирост, %
ХФУ-11 ХФУ-12 ХФУ-113 Метилхлороформ Четыреххлористый уг лерод Галон-1301 Галон-1211	$\begin{array}{c} CFCl_3\\ CF_2Cl_2\\ CFCl_2 CF_2Cl\\ CH_3CCl_3\\ CCl_4\\ CF_3Br\\ CF_2ClBr\end{array}$	341,5 443,7 163,2 544,6 1029,0 10,8 10,8	$1,4-5,2 \\ 0,3-4,3 \\ 3,9-9,2 \\ 0,9-5,0 \\ 0,8-4,8 \\ 1,1-7,6 \\ 0,9-7,6 $

Производство некоторых галогенорганических соединений в 1985 г. [122]

Стойкие хлорфторуглероды и другие галогенорганические соединения, поступающие в атмосферу у поверхности Земли, под действием турбулентного перемешивания и упорядоченных вертикальных потоков переносятся в стратосферу, где под действием ультрафиолетового излучения подвергаются фотолитическому разложению с выделением активных атомов хлора или брома в случае бромсодержащих соединений. Энергия связи С—СІ в ХФУ около 290—310 кДж/моль, что соответствует фотонам с длиной волны примерно 400 нм. Однако при длинах волн более 200 нм сечение поглощения ХФУ мало́, и это препятствует их фотодиссоциации в атмосфере ниже уровня 20 км. На больших высотах при поглощении молекулой ХФУ фотона в «окне прозрачности» 170 нм  $\leq \lambda \leq 210$  нм между континуумом Шуманна — Рунге молекулярного кислорода и полосой Хартли озона происходит разрыв наиболее слабой связи С—СІ и выделяется активный атом хлора, например:

$$CF_3Cl + hv \rightarrow CF_3 + Cl.$$
 (P14)

Квантовый выход этих реакций близок к единице.

Дальнейшая судьба высокоактивных радикалов CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CFCl<sub>2</sub> и подобных им изучена мало. Наиболее вероятным первичным актом представляется присоединение молекулы озона или кислорода:

$$CF_3 + O_3 \rightarrow CF_3O + O_2,$$
  

$$CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O_2.$$

Энергетически возможна последующая реакция:

 $CF_3O_2 + NO \rightarrow CF_3O + NO_2$ .

Радикал CF<sub>3</sub>O может реагировать с NO<sub>2</sub> или с NO, образуя стабильный фтороксид углерода:

$$CF_3O + NO_2 \rightarrow CF_2O + NO_2F$$
,  
 $CF_3O + NO \rightarrow CF_2O + NOF$ .

Другие радикалы, продукты фотолиза ХФУ, будут вести себя подобным образом.

# 5.2.2. Распределение концентрации хлорфторуглеводородов в атмосфере

Интенсивные измерения концентрации и вертикального распределения галогенированных углеводородов (галокарбонов) в стратосфере начались в 80-е годы. За это время накоплено достаточно большое количество данных, которые необходимы для оценки вклада отдельных соединений в общий баланс хлора в стратосфере и тем самым для оценки их возможного влияния на озон. Кроме того, экспериментальные данные о вертикальном распределении отдельных соединений позволяют уточнить скорость их фотохимического разложения и проверить результаты модельных расчетов, включая учет процессов переноса. К сожалению, короткий период времени, прошедший с начала измерений, не всегда позволяет выявить тренды в концентрации отдельных соединений. Однако накопленные данные о динамике производства и выбросов некоторых антропогенных галокарбонов позволяют восстановить с помощью численного моделирования рост их концентрации с начала производства до настоящего времени и дать прогноз на будущее.

Опубликованные до настоящего времени данные о вертикальном распределении галокарбонов в стратосфере обобщены на рис. 5.1. Большая часть галокарбонов в стратосфере быстро разлагается вследствие фотодиссоциации, и их концентрация выше уровня 20 км быстро уменьшается. Довольно резко по форме вертикального профиля отличаются от других хлорфторуглеродов CCl<sub>2</sub> — CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub> — CF<sub>3</sub>, CClF<sub>2</sub> — CClF<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>. Эти соединения, содержащие много атомов фтора, очень стойки, и низкая скорость их фотодиссоциации приводит к формированию



Рис. 5.1. Обобщенные данные о вертикальном распределении галокарбонов в стратосфере.

 $\begin{array}{l} 1- {\rm CBrCiF_2} \ (галон-1211), \ 2- {\rm CBrF_3} \ (галон-1301), \ 3- {\rm CCl_4}, \ 4- {\rm CH_3CCl_5}, \ 5- {\rm CCl_3F} \ (X\Phi {\rm Y}-11), \\ 6- {\rm CCl_2FCCiF_2} \ (X\Phi {\rm Y}-113), \ 7- {\rm CClF_2CF_3} \ (X\Phi {\rm Y}-15), \ 8- {\rm CF_3CI} \ (X\Phi {\rm Y}-13), \ 9- {\rm CF_2CF_3} \ (X\Phi {\rm Y}-116), \\ 10- {\rm CClF_2CCiF_2} \ (X\Phi {\rm Y}-114), \ 11- {\rm CH_3Cl_1} \ 12- {\rm CCl_5F_2} \ (X\Phi {\rm Y}-12), \ 13- {\rm CHCiF_2} \ (X\Phi {\rm Y}-22), \ 14- {\rm CF_4} \ (X\Phi {\rm Y}-14). \end{array}$ 

профиля с очень малым вертикальным градиентом концентрации (см. главу 6).

Содержание хлорфторуглеводородов в атмосфере довольно быстро увеличивается. Давно выпускаемые соединения имеют 4—7 % прироста в год, а «новые» галогенсодержащие соединения, такие, как бромсодержащие галоны и ХФУ-113, -114 и -115, лишь недавно обнаруженные в атмосфере, имеют прирост более 10 % в год. Принятыми международными соглашениями производство и выбросы в атмосферу галонов и других галогенсодержащих соединений с высоким озоноразрушающим потенциалом должно быть ограничено или совсем прекращено в 90-е годы (см. п. 9.3). Исходя из этого, едва ли можно ожидать в ближайшие десятилетия существенного увеличения содержания в тропосфере галогенсодержащих соединений с высоким озоноразрушающим потенциалом (галоны, ХФУ-11, -12, -113, -114, -115, CCl<sub>4</sub>), но вместе с тем галогенорганические соединения с низким озоноразрушающим потенциалом ХФУ-22 и -123, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) будут производиться и выбрасываться в атмосферу в быстро возрастающем количестве, так что их содержание в атмосфере сравнительно скоро может стать заметным.

На двумерных фотохимических моделях неоднократно рассчитывались вертикальные профили ряда галокарбонов. Удовлетво-



Рис. 5.2. Среднезональное отношение смеси (трлн<sup>-1</sup>) СFCl<sub>3</sub> (ХФУ-11) и CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ХФУ-12): среднее по измерениям за октябрь 1979 г. — март 1980 г. и рассчитанное по двумерной фотохимической модели [31].

рительно совпадают расчетные и измеренные профили для CCl<sub>3</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, однако содержание CCl<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>Cl, рассчитанное на модели, обычно в несколько раз выше измеренного. Возможно, что в моделях недостаточно учитываются механизмы разложения, кроме фотодиссоциации. Эти соединения в общем менее стойкие, чем фторированные углеводороды, могут разлагаться, взаимодействуя с гидроксилом и другими активными радикалами, присутствующими в стратосфере.

На рис. 5.2 представлено среднезональное отношение смеси ХФУ-11 и -12 в меридиональной плоскости, рассчитанные по двумерной фотохимической модели и согласующиеся с данными наземных и самолетных измерений в конце 1979 г. [31]. Максимум концентраций находится в нижней тропосфере средних широт северного полушария — промышленной зоне основных выбросов этих хлорфторуглеродов. Большие скорости фотолиза ХФУ-11

Подчеркнутые цифры для ХФУ-12 (в скобках — для ХФУ-11) указывают место и значения измеренных величин.

приводят к более быстрому убыванию его концентрации с высотой в стратосфере по сравнению с уменьшением концентрации ХФУ-12.

Подобные распределения отношения смеси имеют и другие галогенорганические соединения. Те из них, у которых не все атомы водорода замещены галогенами и которые могут поэтому разрушаться путем окисления гидроксилом и атомарным кислородом в нормальном и возбужденном состояниях, имеют более быстро убывающую с высотой и к югу от средних широт концентрацию и среднее время жизни в атмосфере примерно несколько десятков лет (до 10—30 лет). Так как эти газы с низким озоноразрушающим потенциалом создают парниковый эффект и многие из них имеют сильные полосы поглощения в «окне прозрачности» тропосферы в области 8—13 мкм, рост их содержания будет выхолаживать стратосферу и в меньшей степени нагревать тропосферу. Поэтому их влияние на озон будет сходно с влиянием  $CO_2$ , даже если не учитывать их прямого вклада в разрушение озона путем выделения хлора и брома в стратосфере. Отсюда следует необходимость мониторинга галогенсодержащих соединений с низким озоноразрушающим потенциалом для изучения их вклада в парниковый эффект и атмосферный цикл озона.

# 5.3. Современные межгодовые изменения содержания озона вне полярных зон

### 5.3.1. Прямые оценки трендов

Проблема изучения внутри- и межгодовых изменений как общего содержания озона в столбе, так и его концентрации на отдельных уровнях атмосферы интенсивно изучалась в последние годы во всем мире. В 1987 г. в США была проведена специальная программа исследований «Озонные тренды», в которой критическому анализу были подвергнуты данные всех озоноизмерительных систем с 1968 г. [181]. В табл. 5.3 представлены полученные по этой программе линейные тренды (скорости изменений среднемесячного общего содержания озона) для трех широтных зон северного полушария за 1969—1986 гг. Отрицательные тренды общего содержания озона увеличиваются от лета к зиме и от средних широт к высоким. Значения среднеквадратических отклонений трендов, приведенные в таблице, велики, так что уровень 95 %-ной значимости (2 $\sigma$ ) превосходят лишь тренды зимних месяцев средних и высоких широт [181].

Такая низкая значимость оценок  $\Delta X$  связана с сильной изменчивостью поля общего содержания озона и концентрации озона во времени и пространстве. Изменчивость во времени приводит к заметным изменениям величины и знака межгодового тренда, как это видно из рис. 1.8, на котором указаны такие изменения за 1926—1988 гг. для озонометрической станции Ароза (Швей-

#### Таблица 5.3

#### Оценки трендов (%) среднемесячных значений общего содержания озона и их средних квадратических отклонений, осредненных по зональным поясам за 1969—1986 гг. по данным наземных измерений спектрофотометрами Добсона ( $\overline{\Delta X} \pm 1\sigma$ ) [181]

	Границы зональных поясов					
Месяц	53—64° с. ш.	<b>4</b> 0—52°с.ш.	30—39°с.ш.			
Январь Февраль Март Апрель Май Июнь Июнь Июль Август Сентябрь Октябрь Ноябрь Декабрь Среднегодовая Средняя за зиму Срепия за лето	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c} -2,6\pm2,1\\ -5,0\pm2,2\\ -5,6\pm2,3\\ -2,5\pm1,7\\ -1,3\pm1,1\\ -1,8\pm1,0\\ -2,2\pm1,0\\ -2,9\pm1,0\\ -2,9\pm1,0\\ -1,5\pm1,5\\ -2,4\pm1,3\\ -5,5\pm1,7\\ -3,0\pm0,8\\ -4,7\pm1,5\\ -2,1\pm0,7\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -2,2\pm1,5\\ -1,2\pm1,9\\ -3,5\pm1,9\\ -1,7\pm1,3\\ -1,7\pm0,9\\ -3,3\pm1,0\\ -1,3\pm1,0\\ -1,0\pm1,0\\ -1,0\pm0,9\\ -0,9\pm0,8\\ -0,1\pm0,8\\ -2,1\pm1,1\\ -1,7\pm0,7\\ -2,3\pm1,3\\ -1,9\pm0,8\end{array}$			

цария). За 1969—1986 гг. тренд общего содержания озона менял знак не менее двух раз по всем регионам, и поэтому общее изменение общего содержания озона за этот период, составляющий 18 лет, плохо отражает его межгодовые изменения. Большой вклад в «шумы» трендов вносят и кратковременные изменения поля общего содержания озона.

### 5.3.2. Осреднение общего содержания озона по воздушным массам

Для снижения уровня «шумов» при определении статистических характеристик метеополей целесообразно производить их осреднение по областям с переменными границами, занимаемыми основными воздушными массами тропосферы и нижней стратосферы каждого полушария [59, 70]. Примеры распределения общего содержания озона по арктической (АМ), умеренной (УМ) и тропической (ТМ) воздушным массам были приведены на рис. 1.4. Из этого рисунка видно, что значения общего содержания озона внутри каждой воздушной массы различаются меньше, чем в соседних, очертания изотерм на АТ<sub>30</sub> примерно следуют за их границами. При значительном межсуточном изменении этих границ их среднемесячные положения испытывают регулярные сезонные изменения, что следует из рис. 5.3, на котором указаны такие изменения для среднемесячных среднезональных высот и широт границ воздушной массы. Весеннее смещение к югу среднемесячных границ АМ и УМ приводит к весеннему максимуму площадей этих масс. Осенью имеет место обратное явление, что приводит к увеличению амплитуды сезонного колебания общей массы озона M, находящейся в границах воздушной массы, что отмечалось в табл. 1.6. Большая однородность полей общего содержания озона в воздушной массе приводит к снижению в 2—4 раза вариаций  $\sigma_X$  для  $X_A$ ,  $X_y$  и  $X_T$ , что в свою очередь существенно увеличивает значимость оценок статистических характеристик наблюдаемых полей и их изменений со временем.

Из рис. 5.4, на котором приведены сезонные изменения  $X_A$ ,  $X_y$  $X_T$ , осредненные по периодам западной (W) и восточной (E) фаз



Рис. 5.3. Сезонные изменения среднезональных среднемесячных высот (a) и широт границ воздушных масс (б). Индекс N для границы на поверхности 300 гПа, индекс S — на поверхности 200 гПа [59].

направления зонального потока в слое 19-31 км экваториальной стратосферы известного квазидвухлетнего колебания этого потока (см. п. 1.1 и рис. 1.8), видно заметное превышение Х во всех воздушных массах в É фазе над таковыми в W фазе в месяцы первого полугодия и отсутствие его в остальные месяцы. Для марта это превышение в АМ достигает 22 Д.Е., или 5 % со значимостью (доверительной вероятностью) в 99,9 %. В остальные месяцы до июня для АМ эта значимость превышает 90 %, для УМ — не меньше 70 % (99 % в марте) и для ТМ в феврале — мае не меньше 65 % (85 % в марте). Такое значимое различие средних значений общего содержания озона по воздушным массам связано с их низкими  $\sigma_X$  (отмеченными отрезками на рис. 5.4) и отражает определяющий вклад межширотного переноса озона в нижней стратосфере в формирование его содержания в высоких и средних широтах в указанные месяцы. Известно также, что интенсивность переноса в Е фазах квазидвухлетнего колебания заметно выше, чем в W фазах (см. ниже п. 5.5).

На рис. 5.5 представлены значения трендов X по воздушным массам и месяцам всего рассматриваемого периода 1975—1986 гг. и его полупериодов 1975—1980 и 1981—1986 гг. [37]. Эти полупериоды совпадают с фазами роста и убывания солнечной активности и интенсивности озонообразующего УФ излучения Солнца



Рис. 5.4. Сезонные изменения среднемесячных значений обозона щего содержания (Д. Е.), осредненных по воздушным массам: арктической (АМ), умеренной (УМ), тропической (ТМ) — и по периодам E и W фаз квазидвух-1975летнего цикла за (отрезки 1986 гг. отмечают  $2\sigma_{X}$  [37].

Рис. 5.5. Линейные тренды среднемесячных значений обшего содержания озона (%/год), осредненных по воздушным массам: арктической (AM), умеренной (YM) И тропической (ТМ) — для пе-1975риодов 1975-1980, 1986 и 1981—1986 гг. [37].

Отрезки отмечают 95 %-ные доверительные интервалы трендов, *I* — оценки трендов без учета корреляиии членов ряда по времени.



в 21-м цикле известного 11-летнего колебания его активности. Соответственно изменяется общее содержание озона во всех воздушных массах в месяцы теплого полугодия с уровнем значимости, превышающим 95 % в большинстве месяцев всех сезонов. Уменьшение X (отрицательные тренды) почти во всех воздушных массах в месяцы холодного полугодия в оба полупериода согласуется с оценками, приведенными в табл. 5.2, что, вероятно, связано с антропогенным влиянием на озоносферу. Большие, но слабо значимые отрицательные тренды  $X_{\rm T}$  в январе — апреле 80-х годов, очевидно, отражают известное сильное воздействие на концентрацию озона в тропиках продуктов мощного извержения вулкана Эль-Чичон в апреле 1982 г. на юге Мексики. Это







воздействие было максимальным в январе — марте 1983 г. [6, 15].

Суммарные тренды за весь период 1975—1986 гг. малы по величине и малозначимы (особенно для ТМ) по сравнению с трендами по полупериодам. В связи с отмеченным выше существенвлиянием квазидвухлетнего колебания на среднемесячное ным общее содержание озона по воздушным массам в некоторые месяцы возникает задача определения его трендов раздельно по периодам Е и W фаз квазидвухлетнего колебания. Попытка такого определения по полупериодам не дала сколько-нибудь значимого результата почти во всех случаях, поскольку трех-четырех точек, по которым находился тренд, было недостаточно для его достоверного определения. Значимость получается выше для трендов по всему периоду 1975-1986 гг., определяемых по пяти - семи точкам. Оценки таких трендов и их среднеквадратическое отклонение приведены на рис. 5.6 для января — июня и разных воздушных масс. Из рисунка видно, что в марте - мае, когда наблюдается значимое различие в средних Х, имеет место и различие их трендов в E и W фазах квазидвухлетнего колебания на уровне 70-90 % значимости для Ху и Хт и менее значимо для ХА. Значимость отличия трендов от нуля выше для Е фазы и достигает 70-90 % в марте — мае, не превосходя 50 % в другие месяцы

и в марте — мае в W фазе. Важно отметить, что если для AM тренды общего содержания озона отрицательны в обоих фазах, то для VM и TM в марте — мае тренды X отрицательны в W фазе с меньшими  $X_y$  и  $X_T$  и положительны в E фазе с большими  $X_y$  и  $X_T$  (см. рис. 5.4), т. е. наблюдается тенденция к усилению различия значений этих величин в фазах квазидвухлетнего колебания в рассматриваемый период. Сравнение значений трендов  $X_y$  и  $X_T$  на рис. 5.6 с их значениями на рис. 5.5 для периода 1975—1986 гг. без разделения по фазам показывает почти вдвое большие значения трендов, что указывает на целесообразность оценок в будущем трендов общего содержания озона для E и W фаз квазидвухлетнего колебания раздельно.

# 5.3.3. Крупномасштабные аномалии общего содержания озона в 80-е годы

Помимо междугодовых изменений планетарно осредненных полей общего содержания озона значительное внимание привлекли крупномасштабные аномалии X в зимне-весенние периоды нечетных годов в 1980—1990 гг. В табл. 5.4 представлены средние отклонения X над отдельными регионами северного полушария в периоды этих аномалий. Аномалия 1982—1983 гг. была самой глубокой, длительной и устойчивой из всех наблюденных в северном полушарии. Она началась над некоторыми станциями Европы и Северной Америки уже в ноябре и в большом масштабе в декабре 1982 г. Максимума она достигла в Америке в феврале (в среднем  $\Delta X$  было равно —36), а в Европе — в марте 1983 г. ( $\Delta X = -50$ ), и продолжалась до апреля, местами до мая.

### Таблица 5.4

Регион	Декабрь 1982 г.—	Декабрь 1984 г.—	Декабрь 1986 г.—
	май 1983 г.	май 1985 г.	май 1987 г.
Арктика	+14	+8	
Европа			
северная	-29	-9	$-10 \\ -16 \\ -5$
средняя	-25	-3	
южная	-11	-10	
Северная Америка			
северная часть	-21	$-26 \\ -23$	-19
южная часть	-11		+2
Азия			
восточная	-16	17	+4
южная	-6	17	+3
Тропики	-21	18	+8

# Отклонения $\Delta X$ (Д. Е.) средних за зимне-весенний период значений X от средних многолетних

Замечательным было ее большое географическое распространение. Она захватила всю Европу, а также Северную Америку ( $\Delta X = -40$  в апреле). Аномалия была заметна и на Дальнем Востоке, где в Нагаево  $\Delta X = -30$  в январе, а в Саппоро  $\Delta X = -28$ , на Окинаве  $\Delta X = -7$  в апреле. Аномалия, очевидно, ослабевала на юге. Обращает на себя внимание длительная аномалия над Тихим океаном, где на Мауна-Лоа с декабря по март  $\Delta X = -20$ . Исключением в этот период была Восточная Сибирь, где в Якутске практически не отмечалось устойчивой аномалии.

Сравнение со значениями индекса зональной циркуляции  $I_3$  показало, что весь период аномалии характеризовался (с недолгими перерывами) большими положительными отклонениями  $I_3$  от нормы, т.е. усилением зональной циркуляции в средних широтах. Такое повышение  $I_3$ , очевидно, и задерживало стратосферный перенос озона из тропической области его образования в более высокие широты, где и возникла нехватка озона. Так создавалась обратная связь между  $\Delta X$  и  $\Delta I_3$  (их коэффициент корреляции составлял 0,41 в Европе и 0,44 в Америке).

Аномалия 1985 г. началась заметно позднее, в январе, и в большом масштабе развилась лишь в феврале, а затем продолжалась до мая, т. е. она была более длительной, чем в 1983 г. В марте в Европе в среднем  $\Delta X = -29$ , в Америке  $\Delta X = -41$ , аномалия возникла и в Восточной Сибири, где ее не было в 1983 г., и охватила почти все полушарие. В Америке, где пятидневные средние  $\Delta X$  падали в Нэшвилле до -102, аномалия просуществовала также до мая. Там ход изменений общего содержания озона повторял, как обычно, довольно близко ход  $\Delta I_3$ с обратным знаком, изредка лишь немного запаздывал. В Европе такая зависимость была хорошо заметна лишь в январе и в начале февраля. В пятой пятидневке февраля там, однако, началось резкое ослабевание циркуляции, почти не сказавшееся на продолжавшейся тут отрицательной аномалии озона. Связь их восстановилась только в конце марта вместе с новым ростом  $I_3$ .

В 1986—1987 гг. аномалия была в общем более слабой и кратковременной, чем предыдущие, в особенности в Европе. На ее севере аномалия наметилась рано — в ноябре 1986 г., когда в Лервике в среднем  $\Delta X = -49$ . В средней Европе падение X началось в последней пятидневке декабря, продолжалось затем до 2-й пятидневки февраля и длилось в Европе практически только 1,5 месяца. Аномалия в Нью-Дели была слабой и почти незаметной в других пунктах юга Азии.

В Северной Америке аномалия наметилась уже в 3—4 пятидневках декабря, когда в Нэшвилле  $\Delta X$  падало до —51. Затем она усилилась и пятидневные средние в среднем падали до —40, а в Боулдере даже до —113. Однако на северо-востоке, в Карибу и Торонто недолгое уменьшение концентрации озона заметно было только в декабре. В Восточной Азии возникали лишь кратковременные аномалии — в Саппоро до —87 (примерно одновременно с американскими). Зависимость X от изменений  $I_3$  в Европе была довольно правильной, и коэффициент корреляции  $\Delta X$  и  $\Delta I_3$  достигал —0,57. Аномалия в декабре — январе в Америке была связана с резким увеличением  $I_3$  в начале декабря и продолжалась в хорошем согласии с изменениями циркуляции до середины января. Однако в конце этого месяца  $I_3$  упал очень сильно (до —1,89) и низкие его значения наблюдались весь февраль (в среднем  $I_3 = -1,30$ ). Однако отрицательная аномалия содержания озона сохранялась и в это время, и таким образом обычная обратная связь  $\Delta X$ и  $\Delta I_3$  была нарушена, как это случилось в Европе в 1985 г.

По предварительным данным, зимне-весенняя аномалия общего содержания озона в феврале — апреле 1989 г. была более выражена над западными районами европейской части СССР и слабее — над Восточной Сибирью и Дальним Востоком.

Из рис. 5.12 (см. ниже) видно, что во все периоды указанных аномалий имела место W фаза квазидвухлетнего колебания, в которой обычно ослаблен межширотный обмен в стратосфере. Такое ослабление, сопровождаемое, как отмечалось выше, усилением зонального переноса и индекса I<sub>3</sub>, очевидно, способствует формированию указанных аномалий.

### 5.3.4. Изменения вертикальных распределений озона

На рис. 5.7 представлены оценки среднегодовых вертикальных распределений озона за 1979—1986 гг., т. е. за период убывания солнечной активности и УФ излучения Солнца в 21-м цикле по данным спутниковых и наземных измерений в средних широтах. Максимальное уменьшение концентрации озона происходит около уровня 40 км. По спутниковым данным, степень этого убывания



достигает почти 4 % в северном полушарии и 5 % в южном, где в южных средних широтах, повидимому, сказывается влияние антарктической озонной «дыры» (см. ниже) и примерно вдвое больше по наземным измерениям методом обращения (см. п. 2.3.2). Такое расхождение связано с значительной погрешностью, вноси-

Рис. 5.7. Изменения вертикальных распределений среднегодовых концентраций озона по данным измерений со спутников SAGE между 1979—1980 и 1985— 1986 гг. в зоне 20—50° с. ш. (1) и 20— 50° ю. ш. (2), по данным наземных измерений методом обращения между 1979 и 1986 гг. [181] (3) и по модельным Δ[0<sub>3</sub>]% оценкам между 1980 и 1986 гг. для северного полушария [137] (4).

последний большими мой в метод массами аэрозолей стратосфере от продуктов упомянутого выше извержения в вулкана Эль-Чичон в Мексике, поэтому данные наземных измерений в этом случае не могут считаться надежными. Ближе к спутниковым профилям изменения вертикального распределения озона находятся модельные профили, полученные на одномерной радиационно-фотохимической модели для того же периода с использованием фактических данных по изменению УФ излучения Солнца и роста содержания озоноактивных МГ в атмосфере. Модельные результаты объясняют максимум уменьшения концентра-

озона на уровне при-ЦИИ 40 км совместным мерно влиянием уменьшения интенсивности фотолиза  $CO_2$ и роста содержания озоноразрушающих радикалов хлора в верхней стратосфере от поступления туда гало**г**енорганических соединений. Оба эти фактора наиболее эффективно снижают KOHцентрацию озона на высоте 40 км [137, 181].

Рис. 5.8. Изменения со временем среднемесячного парциального давления озона в приземном слое воздуха на станциях м. Барроу, Аляска (а) и Мауна-Лоа (б) [114].



По данным наблюдения методом обращения на 35 станциях и на трех пунктах озонозондирования в северном полушарии было найдено, что в зимне-весенних аномалиях 1983 и 1985 гг. уменьшение содержания озона происходило в нижней стратосфере, на высотах 16—21 и 21—28 км соответственно [84].

Заметное падение концентрации озона в верхней стратосфере в 1980—1986 гг. должно было вызывать ее охлаждение, поскольку ее температура в значительной степени определяется радиационным нагреванием от озона. Данные в основном ракетных измерений температуры выше 40 км в тропиках в 1985—1986 гг. показали ее понижение на 2—4 К по сравнению с данными за 1979— 1980 гг. при большом разбросе значений отдельных измерений. Ниже уровня 40 км систематических изменений температуры не обнаружено [181]. Такие изменения согласуются по порядку величины с оценками, полученными с помощью радиационно-фотохимических моделей, хотя в их одномерных вариантах не учитывается межширотный перенос тепла. Это показывает, что обнаруженное в 1980—1986 гг. похолодание верхней стратосферы связано главным образом с радиационными эффектами от снижения содержания озона [137].

На рис. 5.8 приведены межгодовые изменения концентрации озона в приземном слое воздуха на фоновых станциях мыс Барроу (Аляска, 71° с. ш., 157° з. д.) и Мауна-Лоа (о. Гавайи, 19,5° с. ш., 156° з. д.). При значительных сезонных колебаниях имеет место положительный линейный тренд, составляющий  $0,8 \pm 0,4$  % в год (на уровне 2 $\sigma$ ) в обоих пунктах. В нижней тропосфере над населенными и промышленно развитыми районами средних широт северного полушария скорость роста [O<sub>3</sub>] достигает 1—2 %/год и летом наблюдается продолжительный максимум [O<sub>3</sub>] в результате интенсивного фотохимического образования озона в загрязненной оксидами азота нижней тропосфере этих районов [6, 153].

Над океанами, малонаселенными регионами суши и в южном полушарии содержание озона в тропосфере мало́ и в основном определяется его поступлением из стратосферы. По данным немногочисленных измерений, роста его содержания со временем не наблюдается. На фоновых станциях о. Самоа (14° ю. ш., 171° з. д.) и Южный полюс выделен мало значимый отрицательный тренд в 1976—1987 гг. В тропосфере тропиков концентрация озона низка и изменчива, но в отдельные сезоны, например в сентябре—октябре в Бразилии, близка к значению, наблюдаемому в промышленных регионах средних широт северного полушария, что, вероятно, связано с фотохимическим образованием озона в атмосфере, загрязненной дымами от сжигания тропических лесов [153].

### 5.4. Озонная «дыра» в Антарктике и ее эволюция

Первое сообщение об измеренном на английской антарктической станции Хелли-Бей (76° с. ш., 26° з. д.) существенном с конца 70-х годов уменьшении среднего общего содержания озона весной (в сентябре — октябре) появилось в мае 1985 г. и послужило началом быстрого и широкого развития наблюдательных и модельных исследований этого необычного и сначала непонятного явления. В настоящее время опубликованы сотни статей с результатами таких исследований и ряд обзорных статей и их сборников [30, 181, 194, 199, 204].

### 5.4.1. Результаты наблюдений за озоном

На рис. 5.9 и 5.10 представлены сезонные изменения общего содержания озона по данным наземных измерений на Южном полюсе и со спутников в зоне 79—81° ю. ш. за ряд лет, а на рис. 5.11 даны спутниковые карты распределения его средних значений в октябре 1979—1987 гг.



Рис. 5.9. Сезонное изменение среднесуточного общего содержания озона (Д. Е.) над Южным полюсом в 1978, 1986 и 1987 гг. [114].



Рис. 5.10. Изменения в сентябре—ноябре среднесуточного общего содержания озона, осредненного по зоне 79—81° ю. ш. в разные годы [181, 194].





Из этих представлений видны «нормальные» сезонные изменения общего содержания озона в южном полушарии (для 1979 г.) и аномалии, начавшиеся и прогрессирующие в 80-е годы. В южном полушарии в отличие от северного максимум среднезонального общего содержания озона во все месяцы приходится не на околополюсный район, а на зону 50—60° ю. ш. В Антарктике после длительного минимума в течение полярной ночи весенний максимум отмечается в ноябре — декабре. Явление озонной «дыры» состоит в устойчивом уменьшении общего содержания озона в околополюсной зоне в сентябре — октябре (в октябре

1987 г. оно было почти влвое меньсравнению с его значепо ше ниями в октябре 1979 г. (см. рис. 5.10)).также в более позла нем наступлении весеннего максимума, интенсивность которого, так же как и общее содержание другие месяцы 80-х гоозона В не отличается существенным дов. образом средних «клима-OT ИХ тических» значений предыдущих Как 60-е—70-е лет. и в годы,

Рис. 5.12. Вертикальные профили парциального давления озона, измеренные в 1987 г. над обсерваторией Мак-Мёрдо (72° ю.ш., 167° в.д.) 29 августа (1), 6 октября (2), 5 ноября (3) [181].



рост общего содержания озона в Антарктике начинается после весеннего разрушения зимнего околополюсного стратосферного вихря и увеличения обмена воздухом между околополюсной и субполярной зонами. В 80-е годы такое разрушение наступало позже, в частности, как видно из данных рис. 5.10, в 1985, 1987 и 1990 гг. оно наступило лишь в декабре и зимний режим был более продолжительным. Как видно из рис. 5.11, снижение общего содержания озона весной происходит и в субарктической зоне, где находится его максимум.

Уменьшение концентрации озона, как следует из рис. 5.12, на котором приведены данные озонозондирования на станции Мак-Мёрдо в 1987 г., происходит в основном на высоте 12—24 км, в слое максимума концентрации. В отдельные дни озонозонды показывали полное отсутствие озона на некоторых уровнях в слое 15—20 км. Уменьшение концентрации озона сопровождалось понижением температуры. Это можно видеть на рис. 5.13, на котором приведены графики изменения по годам среднемесячных значений общего содержания озона и температуры на уровне 70 гПа (16 км) в октябре в околополюсном районе Антарктиды. С 1979 по 1987 г. при уменьшении общего содержания озона вдвое  $\Delta T$  составило 10 К, а на некоторых станциях на уровне 20—24 км среднее  $\Delta T$  в октябре достигает 18—20 К. Такое похолодание нижней антарктической стратосферы лишь частично может быть объяснено снижением радиационного нагревания от озона при уменьшении его содержания в этом слое. Оно способствует большей устойчивости зимнего стратосферного вихря из-за увеличения горизонтального контраста температуры между полюсом и субполярной зоной, что ускоряет зональный поток воздуха вокруг полюса (термический ветер).



Рис. 5.13. Межгодовые изменения в октябре в области около Южного полюса среднемесячных значений общего содержания озона X(I), температуры T на уровне 70 гПа (2), максимальные среднеквадратические отклонения  $\sigma_X$ в зоне 40—70° ю.ш. в сентябре (3) (указаны E и W фазы квазядвухлетнего цикла по годам) [193, 194].

На бо́льшую устойчивость полей озона в годы с W фазой квазидвухлетнего колебания и на уменьшение их изменчивости с усилением интенсивности «озонной дыры» в 80-е годы указывает и график межгодового изменения максимального среднеквадратического отклонения общего содержания озона в зоне 40—70° ю. ш. в сентябре (см. рис. 5.13). Из рисунка видно синхронное межгодовое изменение общего содержания озона и T с более интенсивным падением в октябре 1980, 1983, 1985 и 1987 гг., когда имела место отмеченная выше W фаза квазидвухлетнего колебания, а менее интенсивные минимумы других лет приходились на периоды E фазы. Весьма слабыми были интенсивности минимумов общего содержания озона и T в сентябреоктябре 1988 г. при «досрочно» наступившей E фазе. В этом году околополюсный минимум общего содержания озона не снижался ниже 200 Д. Е. и был сильно смещен на Западную Антарктиду. Поэтому наблюдения за содержанием озона на советских антарктических станциях, расположенных в Восточной Антарктиде (Мирный, 67° ю. ш., 93° в. д.; Молодежная, 68° ю. ш., 45° в. д.; Восток, 78° ю. ш., 107° в. д.), в 1988 г. вообще не показали появления озонной «дыры», а общее содержание озона в этот период было не меньше чем в 70-е годы. Температуры нижней стратосферы в октябре 1988 г. были выше на 5—10 К температуры в октябре 1987 г. над Южным полюсом и на указанных станциях [13].

### 5.4.2. Озон в высоких широтах северного полушария

Поля общего содержания озона в Арктике измеряются большим числом станций и более длительное время, чем в Антарктике. Однако область вблизи Северного полюса почти не охвачена данными измерений и остается в значительной мере недоказанным полюсный максимум общего содержания озона северного полушария как среднегодовой, так и весенний среднесезонный [58, 76].

Рассмотренное в п. 5.3 приблизительно однородное пространственное распределение общего содержания озона в основных воздушных массах северного полушария более всего нарушается в холодное полугодие в арктической массе (AM).

Анализ ежедневных карт показывает, что в ложбинах АМ, формирующихся над восточной частью Евразии, с границей между АМ и УМ, смещенной к югу до 40—45° с. ш., происходит быстрое накопление озона с сентября по март с одновременным ростом температуры на уровне 30 гПа до —40...—30 °С. Эта область на уровне 10 гПа смыкается с тихоокеанским антициклоном и постепенно распространяется на дальневосточное побережье Ледовитого океана, Аляску, Северо-Западную Канаду. Область с низкими и медленнее растущими значениями общего содержания озона обычно возникает над северными районами Атлантики и Западной Европы в гребне теплой и влажной УМ с границей между УМ и АМ, сдвигающейся до 70—80° с. ш., и смыкающейся с областью зимнего холодного воздуха над полюсом, не освещенным Солнцем. Над всей областью холода (—60 °С и ниже на поверхности 30 гПа) располагается циркумполярный циклонический вихрь. Так, например, 17 марта 1986 г. (см. рис. 1.4) различие между минимальным значением общего содержания озона в центре циклона и его максимальным над Чукоткой достигало 290 Д. Е., а температура — более 40 К.

290 Д. Е., а температура — более 40 К. Поэтому в арктической воздушной массе целесообразно выделять две области: теплую (ТАМ) и холодную (ХАМ) — и исследовать динамику содержания озона в каждой отдельно. На рис. 5.14 представлены сезонные изменения среднемесячных значений общего содержания озона по АМ  $X_A$  и ее областям  $X_{TA}$  и  $X_{XA}$  и еще для сравнения по УМ  $X_y$  с границами областей, про-



Рис. 5.14. Сезонные изменения среднемесячных значений общего содержания озона (Д. Е.), осредненных по разным воздушным массам.





Рис. 5.15. Межгодовые изменения около Северного полюса в апреле средних значений общего содержания озона X (1) и температуры T на уровне 70 гПа (2) (указаны фазы E и W квазидвухлетнего цикла по годам) [194].

веденными в каждом месяце по изотермам на  $AT_{30}$  с температурой  $T_A$ , ближайшей к средней  $T_A$  по всей AM и округленной до 5 К. Эти  $T_A$  также даны на рисунке.

Межгодовые изменения средних за апрель значений общего содержания озона и температуры на уровне 70 гПа около Северного полюса на рис. 5.15 показывают также сильную зависимость от E и W фаз квазидвухлетнего колебания не только общего содержания озона, но и температуры, аналогичную представленной на рис. 5.13 для Южного полюса. Однако в отличие от последней зависимости в Арктике нет тренда температуры — охлаждения стратосферы, хотя намечается тренд уменьшения общего содержания озона в обеих фазах квазидвухлетнего колебания в арктической воздушной массе и ее теплом и холодном секторах в феврале — апреле.

Низкие значения  $X_{XA}$  в феврале — марте и его большие по величине отрицательные тренды позволяют предположить начало образования арктической озонной «дыры» над полюсом и еврочейским сектором Арктики, особенно в годы с W фазой квазидвухлетнего колебания, хотя степень уменьшения общего содержания озона в этой «дыре» (на 8—12 % за 1985—1986 гг. по сравнению с 1979—1980 гг., т. е. на 1,5—2 % в год) много меньше, чем в антарктической «дыре».

### 5.4.3. Измерения концентрации других малых газов

Многочисленные попытки объяснить неожиданное явление озонной «дыры» в Антарктике в первые годы после ее открытия были сильно затруднены очень малым числом данных измерений почти всех озоноактивных МГ в антарктической стратосфере. В 1986—1987 гг. были проведены широкомасштабные программы наземных, самолетных, аэростатных и спутниковых измерений содержания некоторых малых газов, а также метеоэлементов в Антарктике, которые дали основную информацию для понимания этого явления.

Наиболее новым и важным результатом этих программ измерений явилось прежде всего обнаружение со спутников и лазерным зондированием с наземных станций и с самолетов полярных стратосферных облаков в холодной нижней стратосфере в июне июле в слое 15—22 км и в августе — сентябре в слое 10—18 км при температуре ниже 200 К. Эти облака исчезают к октябрю при весеннем потеплении стратосферы (см. п. 1.3).

Кроме того, наземные и самолетные измерения обнаружили существование зимой и весной в зоне полярного стратосферного вихря высоких концентраций оксида и диоксида хлора (ClO и OClO), примерно на два порядка величины превышающих их средние значения вне зоны вихря в августе и сентябре, но быстро уменьшающихся в октябре [73, 194, 199, 204].

На рис. 5.16 и 5.17 приведены меридиональные разрезы концентраций СЮ, озона и ряда других МГ (оксидов азота), полученные в августе — сентябре 1987 г. самолетными зондированиями от Огненной Земли примерно вдоль Антарктического полуострова. При зондированиях с 23 августа до 9 сентября [O<sub>3</sub>] почти не изменяется вдоль маршрута полета на высоте 18—19 км, в то время как [ClO] резко возрастает после пересечения самолетом границы полярного вихря: от 0,1—0,2 до 0,6—0,8 млрд<sup>-1</sup>. Зондирования



Рис. 5.16. Меридиональные распределения концентрации О<sub>3</sub> и СЮ на высоте около 18 км по данным самолетных измерений вдоль Антарктического полуострова в 1987 г. в период с 23 августа по 9 сентября (*a*), с 16 по 23 сентября (б) [204].



Рис. 5.17. Меридиональные распределения концентрации малых газов на высоте около 18 км по данным самолетных измерений вдоль Антарктического полуострова в сентябре 1987 г. [204].

I — граница полярного стратосферного вихря.

9—22 сентября показали резкое (в 2—3 раза) падение [O<sub>3</sub>] в зоне вихря и повышенной [ClO], причем отдельные флуктуации этих концентраций вдоль маршрута зондирования имеют тесную отрицательную корреляцию.

В зоне полярного вихря сильно снижаются концентрации метана, а также оксидов азота и их основного источника в нижней стратосфере — закиси азота (N<sub>2</sub>O). Поскольку источники CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O наземные, то снижение концентрации N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> показывает отсутствие дополнительного поступления газов-источников в зону антарктического стратосферного вихря. Снижение в зоне концентрации ClONO<sub>2</sub> — газа, инертного к озону, продукта «нейтрализации» двух активных озоноразрушающих радикалов ClO и NO<sub>2</sub>, указывает на некоторый механизм «выключения» ClONO<sub>2</sub> из системы реакций фотохимического стока озона в области

и в период озонной «дыры». Как указывалось в п. 3.4, ClONO<sub>2</sub>, связывающий ClO и NO<sub>2</sub>, сильно снижает скорость фотохимического разрушения озона в стратосфере.

Одновременные аэростатные измерения содержания озона и аэрозолей над Мак-Мёрдо в 1986—1987 гг. [199] показали повышенные концентрации последних в слоях уменьшения [O<sub>3</sub>], причем эти слои были достаточно тонкими с резкими границами. Аэрозольные слои образовывались в июне на уровне 18—22 км, к середине октября оседали в слой 10—16 км и исчезали при повышении его температуры в результате прогревания Солнцем.

Интенсивные наземные, аэростатные и самолетные измерения проводились в январе и феврале 1984—1989 гг. в гренландском и норвежском секторах Арктики, над Шпицбергеном и Землей Франца Иосифа, т. е. над районами преимущественного расположения холодной области арктической массы (ХАМ).

Полярные стратосферные облака были обнаружены в январе в слое 16—25 км лидарными зондированиями и измерениями с помощью аэрозольных спектрометров с самолетов, а также спутниковыми измерениями (SAM-II) в областях около 60° с. ш. и севернее при температуре ниже 196 К на уровне 50 гПа (около 20 км). В меньшем числе случаев при температуре ниже 188 К наблюдались более крупные частицы водно-ледовых полярных стратосферных облаков типа II в январе и феврале 1989 г. (см. п. 1.3). Образованию областей с такими низкими температурами в рассматриваемом регионе норвежского сектора Арктики, помимо полярной ночи, способствуют вертикальные движения верхней тропосферы и нижней стратосферы, вызванные обтеканием Скандинавских гор крупномасштабными потоками. В областях таких движений измерялось падение температуры до 10 К за время, равное нескольким часам.

Самолетные измерения вне, на границе и внутри полярного стратосферного вихря показали резкий рост концентрации оксида хлора: от 20—50 трлн.<sup>-1</sup> (иногда 100 трлн.<sup>-1</sup>) вне вихря до 500— 800 трлн.<sup>-1</sup> внутри его на уровне около 19 км — аналогичный росту концентрации ClO в антарктическом полярном стратосферном вихре (см. выше). Отмечаются значительная изменчивость концентрации ClO в пространстве и четкая связь повышенных концентраций ClO с областями, занятыми полярными стратосферными облаками чаще за несколько суток до измерения и находившимися в зоне полярной ночи при низкой температуре. При выносе этих воздушных масс в низкие широты, освещенные Солнцем, аэростатные измерения отмечали сильное снижение в них концентрации озона [125]. Концентрация BrO на уровне 19 км составляла 2—8 трлн.<sup>-1</sup> внутри и вне вихря, но вне зоны полярной ночи BrO не обнаружено. Повышенные содержания OClO (10<sup>13</sup> молекул на 1 см<sup>2</sup> днем и 10<sup>14</sup> молекул на 1 см<sup>2</sup> ночью) в слое атмосферы выше уровня 8—9 км — уровня самолетного зондирования — были лишь незначительно ниже наблюдавшихся в Антарктике. Содержание HCl и ClONO<sub>2</sub> максимально (до 3.10<sup>15</sup> молекул на 1 см<sup>2</sup>) на границе вихря, но быстро убывает к центру вихря (см. рис. 5.16). Низкое содержание HCl и ClONO<sub>2</sub> в зоне полярного вихря показывает переход атомов хлора из этих газов-резервуаров в активные радикалы ClO и OClO.

Очень низкое, аналогичное антарктическому, содержание NO и NO<sub>2</sub> в полярном вихре выше 8—9 км составляло  $3 \cdot 10^{14}$  молекул на 1 см<sup>2</sup>, а концентрация NO<sub>2</sub> на высоте 19 км уменьшилась с 15 млрд.<sup>-1</sup> в середине января до 1—2 млрд.<sup>-1</sup> в конце месяца. При этом содержание HNO<sub>3</sub> в зоне вихря достигало  $3 \cdot 10^{16}$  молекул на 1 см<sup>2</sup>, что в несколько раз превосходит его содержание в зоне антарктической озонной «дыры». Таким образом, денитрификация арктического полярного вихря оказывается заметно меньшей, чем антарктического. В меньшей степени происходит и «обезвоживание» стратосферы: при среднем отношении смеси H<sub>2</sub>O, равном 5 млн.<sup>-1</sup>, в арктической стратосфере отношение смеси H<sub>2</sub>O уменьшается до 2 млн<sup>-1</sup>.

Возможным объяснением такого различия между полярными областями может быть преобладание водно-ледяных полярных стратосферных облаков типа II с более крупными и быстрее оседающими частицами в нижней стратосфере Антарктики, что приводит к более сильному обезвоживанию этой части стратосферы. Было показано [191], что  $HN_3$  может находиться на частицах с радиусом свыше 1 мкм, сравнительно быстро оседающих из стратосферы, и поэтому ее денитрификация может происходить без обезвоживания. Вероятно, это и имеет место в Арктике в конце зимы. Более высокое содержание  $HNO_3$  в стратосфере Арктики, возможно, также связано с меньшей интенсивностью ее удаления полярными стратосферными облаками типа I, менее интенсивными и более изменчивыми, чем в Антарктике. Возможно, что частицы этих облаков, содержащие  $HNO_3 \cdot 3H_2O$  (см. выше), оседая в более теплые слои нижней стратосферы Арктики, испаряются и газообразная  $HNO_3$  остается в зондируемом с самолета слое стратосферы.

В целом, изменения содержания озоноактивных МГ в арктическом полярном вихре в конце зимы — начале весны почти аналогичны таковым в зоне антарктической озонной «дыры» в августе — сентябре — в начале ее периода. Создаются условия для развития фотохимических процессов сильного разрушения озона в нижней стратосфере Арктики — формирования «дыры». Указанные выше небольшие уровни падения общего содержания озона в европейском и атлантическом секторах Арктики в середине 80-х годов в феврале — марте, очевидно, вызваны интенсивным воздухообменом стратосферы этих секторов и всей Арктики с более низкими широтами, что приводило к поступлению оттуда озона и заметному восполнению его фотохимических потерь в зоне действия полярных процессов галогенного озоноразрушения (см. выше). Именно этот воздухообмен, отсутствие антарктической изоляции околополюсной воздушной массы в конце зимы не позволяют развиваться арктической озонной «дыре». Однако большая изменчивость такого воздухообмена между годами и по сезонам может создать условия для изоляции холодной массы в арктической стратосфере и быстрому и сильному снижению общего содержания озона. Вышеприведенные данные показывают, что такие условия более вероятны при *W* фазе квазидвухлетнего колебания и в холодной области арктической массы, располагающейся в среднем над более населенными и экономически развитыми секторами Арктики. Поэтому особое внимание должно быть уделено изучению условий образования и созданию способов прогноза весеннего снижения общего содержания озона в Арктике.

## 5.4.4. Причины и процессы образования озонной «дыры»

Гипотез, объясняющих образование данной «дыры», было предложено свыше десятка сразу после ее обнаружения, когда еще материалов наблюдений было мало. Эти гипотезы делились на динамические, пытавшиеся объяснить явление особенностями динамических процессов в антарктической стратосфере, и на фотохимические, связывающие разрушение озона в околополюсной нижней стратосфере с особыми газофазными и гетерогенными фотохимическими реакциями, происходящими на поверхности частиц полярных стратосферных облаков [30, 199, 201]. После проведения многих натурных, лабораторных и модельных исследований сформировалось более полное представление о многих процессах, формирующих антарктическую озонную «дыру», как фотохимических, так и динамических [73, 181, 199, 201, 204].

Основной вклад динамических процессов в формирование озонной «дыры» в Антарктике состоит в образовании области полярного стратосферного вихря, не освещенного Солнцем зимой и почти не обменивающегося воздухом с окружающими его широтами. Низкие температуры к концу зимы приводят к формированию в нижней стратосфере полярных облаков двух типов: облаков типа I, состоящих в основном из  $HNO_3 \cdot 3H_2O$  (тригидрат азотной кислоты) при T < 196 К (-77 °C), и водно-ледяных типа II с более крупными частицами при T < 188 К (-85 °C). Часть частиц полярных стратосферных облаков оседает в тропосферу, часть испаряется при освещении Солнцем и потеплении зоны полярного вихря.

Данные спутниковых измерений аэрозольной прозрачности стратосферы [177] показали, что частота появления облаков в нижней антарктической стратосфере в сентябре и октябре тесно отрицательно коррелирует с ее температурой, увеличиваясь в 80-е годы, особенно в нечетные годы с *W* фазой квазидвухлетнего цикла (см. рис. 5.13).

Оседая в тропосферу со скоростью около 2 км за неделю, частицы полярных стратосферных облаков удаляют из слоя 15— 25 км многие МГ, участвующие в фотохимии озона. Среди таких МГ следует назвать пассивные к озону соединения, связывающие активные озоноразрушающие радикалы. Это HNO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, HCl, ClONO<sub>2</sub>, из которых HNO<sub>3</sub> и HCl прямо включаются в состав ледяных частиц, а другие связываются на их поверхности гетерогенными реакциями (см. п. 3.5.1) и преобразуются в HOCl и Cl<sub>2</sub>, разлагаемые фотолизом до ClO и Cl. Разлагая и удаляя ClONO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> и оксиды азота из нижней полярной стратосферы, облака создают там в течение полярной ночи наблюдаемые высокие концентрации ClO и низкие HNO<sub>3</sub>, HCl и NO<sub>2</sub> (см. рис. 5.17) [183, 201].

Однако из рис. 5.16 видно, что разрушение озона в области высоких концентраций СІО становится заметным лишь в сентябре, когда эта область освещается Солнцем. Это говорит об определяющей роли газофазных реакций, включающих фотодиссоциацию. Для описания взаимодействия озона с соединениями хлора в полярной стратосфере предложены более сложные, чем рассмотренные в п. 3.5, 3.6, хлорные, хлорно-водородные и хлорно-бромные циклы.

С использованием данных упомянутых выше самолетных зондирований и имеющихся оценок скоростей фотохимических реакций был рассчитан [73] относительный вклад каждого из циклов в наблюдавшееся в период с 20 августа по 25 сентября 1987 г. уменьшение концентрации озона в слое стратосферы 13,5-18,2 км, охваченном самолетным зондированием. С учетом погрешностей непосредственных измерений озона, ClO и BrO, доли хлорно-бромного цикла и хлорного цикла, включающего образование и разрушение  $Cl_2O_2$  и  $Cl_2$  составили  $18 \pm 6\%$  и  $40 \pm 12\%$  соответственно. Хорошо известный хлорный каталитический цикл разрушения озона с участием Cl и ClO дает лишь 3 % из-за низкой концентрации атомов кислорода. Вклад цикла, включающего об-разование хлорноватистой кислоты (HOC1) из СІО и HO2 и ее последующую фотодиссоциацию, менее определен, поскольку концентрация пергидроксила (HO<sub>2</sub>) не измерялась; для принятой в расчетах концентрации  $HO_2^{-}$  0,5  $\div$  1,0 трлн.<sup>-1</sup> он составляет 3-6%. Вклады других возможных циклов реакций между озоном и соединениями хлора, по оценкам [73], оказались незначительными — менее 1 %. Суммарный вклад указанных выше циклов в измеренную скорость уменьшения содержания озона превышает 60 %, однако если учесть, что интегральная интенсивность фотохимического стока озона должна быть увеличена на 20 ± ±10 %, из-за поступления озона извне, то суммарный вклад этих циклов составляет примерно половину.

Было высказано [73] предположение, что в зимней полярной стратосфере в результате тримолекулярной реакции может образовываться комплекс ClO·O<sub>3</sub>, каталитически разрушающий озон с восстановлением ClO:

 $ClO \cdot O_3 + O_3 \rightarrow ClO + 3O_2$ ,

в том числе и в ночных условиях.

К сожалению, отсутствие оценок скоростей некоторых реакций этого и других циклов не позволяет рассчитать их вклад в фотохимическое разрушение озона в области и в период озонной «дыры», однако основной вклад  $Cl_2O_2 = ClOOC1$  можно считать хорошо установленным.

К динамическим факторам, участвующим в формировании антарктической озонной «дыры», относят существенное ослабление в 80-е годы интенсивности зимних планетарных возмущений и вызываемых ими планетарных волн в тропосфере и стратосфере южного полушария. Это ослабление приводит к увеличению длительности антарктической зимы и существования полярного вихря, уменьшению интенсивности межширотного переноса озона и тепла в антарктическую зону из низких широт. Из рис. 5.11 видно, что уменьшение общего содержания озона в октябре 80-х годов происходит не только в области его околополюсного минимума, но и в большей по абсолютной величине зоне его субантарктического максимума, который как и весенний арктический максимум обусловлен зимним максимумом межширотного переноса воздуха в нижней стратосфере. Охлаждение воздуха в антарктическом полярном вихре и увеличение продолжительности его существования способствуют появлению полярных стратосферных облаков и росту влияния гетерогенных реакций на фото-химию озона, а также к ускорению струйного течения на границе области вихря и к усилению ее изоляции от субантарктической зоны.

В обзоре [199] сделан вывод, что фотохимические процессы, приводящие к образованию «дыры», действуют в основном в сентябре с уменьшающейся со временем интенсивностью, а в октябре минимум общего содержания озона в околополюсной области формируется и поддерживается динамическими факторами, в частности задержкой весеннего разрушения зимнего полярного вихря и перестройки антарктической стратосферной циркуляции (см. рис. 5.10).

Наблюдались значительные и быстрые изменения общего содержания озона весной над Антарктикой, которые трудно объяснить действием фотохимических процессов. Так, по данным спутниковых наблюдений, 5 сентября 1987 г. общее содержание озона над Антарктическим полуостровом на площади около 3 млн. км<sup>2</sup> уменьшилось на 25 Д. Е. за 24 ч и достигло значения менее 200 Д. Е. Эта область низкого общего содержания озона, двигаясь над морем Уэдделла, существовала до 16 сентября, когда она слилась с двумя другими областями низкого содержания озона около Южного полюса. Данные самолетных лидарных измерений в этой воздушной массе в указанный период показали низкие концентрации озона и повышение — аэрозолей в слое 14—19 км, а синоптический анализ отметил усиление меридионального переноса в нижней стратосфере из средних широт южного полушария в высокие в рассматриваемом секторе [123, 209]. Из рис. 5.11 нетрудно определить, что среднее за октябрь среднезональное общее содержание облаков вдоль 80° ю. ш. в нечетные годы 1979—1987 (с W фазой квазидвухлетнего колебания) убывало со скоростью в 9% в год и за восемь лет уменьшилось вдвое (период полуубывания  $T_{1/2} = 8$  лет), что соответствует и другим оценкам роста средней интенсивности озонной «дыры» в Антарктике [181, 204]. В то же время данные измерений фоновых глобальных концентраций  $X\Phi Y$ -11 и -12 и оценки средних концентраций суммарного нечетного хлора в стратосфере в 1970—1985 гг. [199] указывают на их рост с примерно одинаковой скоростью (в 4—5% в год) и временем удвоения  $T_2 = 15$ —18 лет. Таким образом, наблюдаемые скорости роста содержания в атмосфере фотохимических факторов озонной «дыры» примерно вдвое меньше скорости роста ее интенсивности в 80-е годы, что позволяет сделать вывод о почти одинаковом вкладе фотохимических и динамических факторов в формирование этого нового явления.

Итак, наблюдаемое явление антарктической озонной «дыры» есть результат многих атмосферных (и не только атмосферных) процессов различного происхождения, накладывающихся и взаимодействующих друг с другом в особых условиях зимней и весенней антарктической стратосферы.

## 5.5. Теория и моделирование озонных «дыр»

Анализ данных наблюдений, приведенных в п. 5.4, показал, что зимне-весенние полярные уменьшения содержания озона в нижней стратосфере являются результатом очень многих сложных, взаимодействующих физических и химических процессов, большинство которых еще мало или совсем не изучены. Поэтому пока еще не созданы достаточно полные теория и модели антарктической и тем более арктической озонных «дыр», а в последнем случае само существование этой «дыры» надежно не установлено.

По сути самого явления его модели должны быть нестационарными динамико-фотохимическими с не менее чем двумерным описанием динамики антарктической стратосферы (трехмерным для арктической), а в фотохимические блоки модели должны включаться гетерогенные реакции на частицах полярных стратосферных облаков с малоизвестными параметрами. Атмосферные циклы частиц тоже еще надо моделировать.

Таким образом, модель всей системы процессов явления, даже когда она будет создана, будет весьма громоздкой, трудно регулируемой и вряд ли доступной самым мощным современным ЭВМ.

Поэтому в последнее время создаются модели отдельных блоков или подсистем явления, в основном либо фотохимических, либо динамико-радиационных. В п. 5.3 были указаны циклы гетерогенных и газофазных фотохимических реакций, разрушающих озон в условиях полярного стратосферного вихря над Антарктикой в сентябре — октябре, а также изложены результаты диагностических количественных оценок вклада ряда этих циклов в измеренное разрушение озона для уникального набора данных самолетных зондирований в августе—сентябре 1987 г. над Западной Антарктидой. Эти оценки [73] существенно зависят от принятых в расчетах параметров реакций, объясняют четырьмяпятью каталитическими циклами больше половины измеренного количества разрушенного озона и предлагают несколько дополнительных, возможно участвующих в нем циклов газофазных реакций с пока еще не известными параметрами. Только еще начинают измеряться в лабораториях параметры отдельных гетерогенных реакций [152]. Поэтому создание полных моделей гетеро- и газофазных фотохимических процессов зимне-весеннего разрушения озона в полярных областях — дело будущего, может быть и близкого.

Большее развитие получили динамико-радиационные модели. Часть этих моделей учитывает отдельные (по мнению авторов главные) фотохимические процессы. Логически четкий модельный эксперимент был проведен [146] на трехмерной 26-уровенной спектральной модели общей циркуляции слоя атмосферы до уровня 1 гПа (49-50 км) с примерным горизонтальным разрешением 5 × 8°. С контрольным «стандартным» вариантом модели сравнивался вариант, в котором от середины августа до середины ноября задавалось зонально однородное уменьшение концентрации озона в слое 200-10 гПа, в основном воспроизводящее антарктическую озонную «дыру», наблюдавшуюся в сентябре --октябре 1985 г. Рассмотрение изменений в модельных полях радиации и температуры, вносимых озонной «дырой», показало охлаждение слоя 100-30 гПа (16-24 км) на 2 К к середине октября и на 7 К к концу ноября, в середине которого содержание озона было восстановлено. В ноябре нагревание верхней стратосферы на уровне около 2—3 гПа (40—44 км) также до-стигло максимума, равного 6 К, и было вызвано в основном динамическими процессами, имеющими значительную междугодовую изменчивость. Полученное выхолаживание нижней стратосферы заметно меньше наблюдавшегося в октябре 1985-1987 гг. (см. рис. 5.13). Изменение температуры нижней стратосферы до середины октября в основном определяется динамическим фактором — слабыми нисходящими движениями воздуха. Весеннее резкое «взрывное» потепление в нижней полярной стратосфере в возмущенном варианте не наступает до декабря, в то время как в контрольном варианте оно происходит в ноябре. Такая же за-держка потепления наблюдается в годы с интенсивной озонной «дырой» (см. рис. 5.10).

Представленное модельное исследование показало, что само уменьшение содержания озона в антарктической нижней стратосфере сильно влияет на ее радиационный и динамический режимы даже без учета изменений внешних факторов (планетарных волн). Нисходящие движения воздуха в зоне «дыры» и слабое нагревание (менее 0,1 К/сут) в сентябре не соответствуют результатам ряда радиационно-динамических моделей, объясняющих озонную «дыру» восходящими потоками, для которых требуется радиационное нагревание не менее 0,5 К/сут [30, 199]. Попытки объяснить высокие скорости нагревания радиационными эффектами полярных стратосферных облаков требуют маловероятных значений оптической толщины и радиационных свойств этих облаков [199]. Признаки нисходящих потоков в области озонной «дыры» выявлены при аэростатных и спутниковых аэрозольных зондированиях [181, 199]. Косвенным признаком нисходящих потоков являются и низкие измеренные концентрации газов трассеров вертикальных потоков, таких, как N<sub>2</sub>O (см. рис. 5.17).

Исследования внешних к озонной «дыре» радиационно-динамических факторов на диагностических моделях с использованием данных наблюдений показали падение интенсивности тропосферного воздействия на стратосферную циркуляцию южного полушария в 80-е годы в октябре, что может понижать температуру в антарктической нижней стратосфере независимо от наличия в ней озонной «дыры» и поддерживает ее существование в этом месяце. Исследования межгодовых изменений интенсивности планетарных волн и межширотного переноса тепла в нижней стратосфере весной в зоне 45—70° ю. ш. [170] показали бо́льшую ин-тенсивность переноса в годы с Е фазой квазидвухлетнего колебания и меньшую — в годы с W фазой, причем в 1979—1987 гг. это падение в W фазе происходило более заметно, чем в Е фазе. На рис. 5.18 представлены средние межширотные потоки в сентябре — октябре в указанной зоне на трех уровнях: полные и от стационарной планетарной волны с волновым числом 1, из рисунка видно, что волновая составляющая определяет изменения полного потока. Меньшая интенсивность потока тепла и озона в годы с W фазой приводит к большему весеннему снижению общего содержания озона и температуры в околополюсной области.

Максимальные междугодовые изменения общего содержания озона (до 30—40 Д. Е. весной) с максимумами в *E* фазе квазидвухлетнего колебания в зонах 60—80° с. и ю. ш. получены [120] с помощью глобальной двумерной среднезональной радиационнодинамико-фотохимической модели стратосферы с упрощенной газофазной фотохимией и без учета изменений волновых возмущений 80-х годов. Модельные изменения общего содержания озона в высоких широтах связаны с колебаниями межширотного упорядоченного переноса в средних широтах, несколько маскируемых противофазными колебаниями вихревого переноса, параметризуемого в модели недостаточно полно.

Влияние междугодовых изменений интенсивности межширотного переноса в фазах квазидвухлетнего колебания в 80-е годы по сравнению с предыдущим периодом отражается и на изменениях общего содержания озона в средних широтах южного и северного полушария (см. рис. 5.10 и оценки трендов на рис. 5.15).



Рис. 5.18. Межгодовые изменения межширотного потока тепла в сентябре и октябре, осредненного по зоне 45-70° ю. ш. [170].

а — полные, б — вызванные стационарной планетарной волной с волновым числом единица; *I* — по данным Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды, 2 — по данным Национального метеоцентра США.

Попытки воспроизвести наблюдаемые особенности антарктической озонной «дыры» на глобальных дву- и трехмерных моделях циркуляции и фотохимии атмосферы не привели пока к успеху. Модели со стандартными фотохимическими блоками без учета гетерогенных реакций не дают резкого снижения общего содержания озона весной в Антарктике [30]. Включение в фотохимический блок модели дополнительного удаления озона и оксидов азота, параметризующих гетерогенные реакции в полярных стратосферных облаках, также задаваемых в модели извне [19], вряд лиможно считать решением проблемы, поскольку эти параметры при отсутствии сведений о них становятся в модели подгоночными к данным измерений.

Для моделирования частичной изоляции околополюсной области антарктической стратосферы зимой и весной в двумерных фотохимических моделях искусственно сильно снижают значения параметров межширотного обмена на границе полярного вихря (коэффициента  $K_{yy}$  вихревой диффузии) [130], что опять вряд ли помогает исследованию явления.

Более полезной для исследования антарктической озонной «дыры» представляется попытка ее диагностического анализа с помощью двумерной среднезональной модели общей циркуляции стратосферы и переноса трассеров в изэнтропических координатах [210]. В модели использованы наблюденные температуры стратосферы южного полушария для августа — ноября каждого из 1979—1985 гг. и данные для остальных месяцев и для северного полушария из осредненного массива за 1979—1982 гг. Без привлечения каких-либо дополнительных данных, без фотохимических блоков разрушения озона, описывая лишь его перенос, модель воспроизводит 60—80 % наблюдаемого уменьшения общего содержания озона на 75 и 85° ю. ш. в сентябре — октябре (хуже в ноябре) каждого года из указанных, причем получены и междугодовые изменения в E и W базах квазидвухлетнего колебания. Худшее согласование модельного и наблюденного значений в сентябре и октябре 1985 г., а также вертикального профиля озона (отсутствие в модельном вертикальном распределении озона минимума в слое 15—20 км), очевидно, связано с эффектом не учитываемых в модели гетерогенной и газофазной фотохимии озона.

Таким образом, динамические процессы в антарктической стратосфере, вероятно, ответственны за большую часть явления озонной «дыры». Вклад таких процессов в межгодовые изменения интенсивности озонной «дыры» будет, очевидно, заметным и в будущем, но на фоне роста интенсивности фотохимического разрушения озона в области полярного вихря вследствие общего роста содержания нечетного хлора в стратосфере, доставляемого галогенсодержащими органическими газами.

В итоге можно заключить, что новое и неожиданное явление (менее выраженной — арктической) озонной антарктической «дыры» есть результат взаимодействия комплекса фотохимических, динамических и радиационных процессов и их изменений во всей глобальной атмосфере. Само существенное уменьшение содержания озона оказывает заметное влияние на динамику, состав и радиационный режим всей внетропической части стратосферы южного полушария. Поэтому теория и модельное описание этого явления могут быть получены на основе достаточно подробной трехмерной модели циркуляции атмосферы до стратопаузы с подробным фотохимическим блоком, включающим образование полярных стратосферных облаков и гетерогенные фотохимические процессы. Многие параметры и характерстики этой модели еще не ясны и должны определяться из диагностических исследований на материале метеонаблюдений и измерений состава и строения атмосферы полярных областей.
# ОЖИДАЕМАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА И МАЛЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРИРОДУ И ОБЩЕСТВО

# 6.1. Возможные природные и антропогенные влияния на состав атмосферы

Прогноз ожидаемого изменения содержания газов и аэрозолей в атмосфере под влиянием природных факторов и деятельности человечества есть основная цель и итог изучения рассматриваемой проблемы, и потому он привлекал и привлекает внимание исследователей. В проблеме такого прогноза первым и важным этапом является установление основных природных и антропогенных факторов, определяющих изменение состава атмосферы и составление прогноза ожидаемой эволюции этих факторов.

Обычно прогнозы ожидаемой эволюции таких факторов составляются в виде нескольких сценариев, фиксирующих состояние факторов в определенные будущие моменты времени. Рассматриваются, как правило, несколько сценариев: с максимально возможным изменением интенсивности или другой количественной характеристики фактора, с минимально возможным изменением и промежуточные, наиболее вероятные сценарии, чаще экстраполирующие на будущее наблюдаемые в настоящем и близком прошлом тенденции эволюции фактора. Соответственно такому «пучку», или «вееру», сценариев находятся пределы промежутка возможных изменений состава атмосферы в будущем, обычно сильно расширяющиеся со временем [6, 195, 217].

Все это в большей степени относится к антропогенным факторам, которые становятся, а в ряде случаев уже стали основными в изменении состава атмосферных газов. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно взглянуть на рис. 1.5, на котором представлена эволюция содержания  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $N_2O$  в нижней атмосфере за последние столетия. Что касается природных факторов, то заметное влияние на состав атмосферы в глобальном масштабе и в основном в средней атмосфере могут оказать изменения солнечной активности и крупные вулканические извержения. Ниже будут подробнее рассмотрены воздействия известного 11-летнего цикла солнечной активности на стратосферные газы.

Регулярность этого цикла облегчает прогнозирование такого воздействия, однако максимум активности, определяющий воздействие, сильно изменяется от цикла к циклу и еще плохо прогнозируется [111].

Совсем непредсказуемы извержения вулканов, особенно крупных, например Эль-Чичона в 1982 г., которые только и могут оказывать заметное влияние на состав и радиационный режим стратосферы (см. рис. 1.10, 1.11). Мало изучены механизмы влияния на состав стратосферы (на озон, оксиды азота) газовых и аэрозольных продуктов извержений разного типа [15, 21]. Поэтому эффекты возможных крупных вулканических извержений обычно не учитываются в прогностических сценариях. Данные немногих наблюдений за такими эффектами показывают их относительную кратковременность, что позволяет относить их к флуктуациям состава атмосферы, входящим в наблюдаемые «шумы» и не воздействующим на направление и скорость общей эволюции состава атмосферы.

Поскольку скорость интенсивности антропогенного воздействия на природу возрастает экспоненциально, через несколько десятилетий оно будет полностью определять изменение состава атмосферы, подавляя указанные выше природные факторы. Модельные исследования [137] показали, что уже в период 21-го 11-летнего солнечного цикла (1975—1986 гг.) в изменения содержания озона и фотохимически с ним связанных соединений азота в средней и верхней стратосфере почти одинаковый вклад вносили колебания УФ излучения Солнца, вызванные изменениями активности Солнца и ростом содержания активного хлора, разрушающего озон в этих слоях атмосферы. Последний фактор является результатом роста антропогенного выброса в атмосферу хлорорганических соединений, прежде всего ХФУ-11 и -12, который был весьма интенсивен в 70-е годы и составлял около 10 % в год, 80-е годы — 5 % в год [217]. Очевидно, в текущем 22-м (1986-1997 гг.) и особенно в следующем 23-м солнечных циклах этот антропогенный фактор будет определять изменения состава не только нижней, но и глобальной верхней стратосферы. Поэтому при оценке наиболее важных долговременных изменений содержания озона и других радиационно-активных газов в атмосфере, определяющих их воздействие на биосферу и климат, следует учитывать лишь изменения антропогенных факторов, формирующие эволюцию состава атмосферы. В последнее время были составлены и опубликованы несколько сценариев ожидаемых антропогенных выбросов CO<sub>2</sub> и других МГ в атмосферу и их содержания в ее разных частях.

В табл. 6.1 приведены некоторые оценки текущих (1985— 1990 гг.) и ожидаемых после 1990 г. скоростей изменений глобального выброса в атмосферу основных озоноактивных газов.

На рис. 6.1 приведены графики ожидаемого изменения во времени годовых глобальных выбросов в атмосферу ряда парниковых и озоноактивных газов по четырем сценариям, разработан-

ra30B
озоноразрушающих
Н
радиационно-активных
атмосферу
8
выбросов
интенсмвности
роста
Сценарии

Таблица 6.1

	США), %/год	2000—2040 rr.				-1,0	6'0	-0,6	1,0 <sup>Γ</sup>	2,5	2,7	3,9д	2,1д
	Университета Осло (АООС <sup>а</sup> , (	1991—2000 rr.		1,7 млрд <sup>-1</sup> 0.20 %/год		2,5	0,5	4,4	3,6	2,7	4,8	9,8	2,6
o [204]		1986—1990 rr.	0,56 %/год		1,7 млрд <sup>-1</sup> 0,20 %/год	5,6	3,7	0,5	3,5	-3,3	9,5	16,5	10,6
Сценарий п	га Осло, без н, %/год	1991-2000 rr.				2,7	3,0	3,0	3,6	2,7	2,7	5,6	1,5
	Университет контроля	1986—1990 rr.				3,2	4,0	4,3	3,0	3,5	3,2	10,2	4,4
	Кембриджского униве рситета 0,76 %/год 1,0 %/год	0,25 %/год		875-1095 <sup>в</sup> кт/год		3,0 %/год	3,0 %/год	3,0 %/ron	I	1			
	Сценарий НАСА, 1985—2015 гг.	[181]	0,5 %/ron	1,0 %/rog	0,25 %/год	265 кт/год	412 КТ/ГОД	l	131 КТ/ГОД	454 кт/год	1	1	}
	Сценарий ГГО, 1985—2030 гг.,	[6] Mo1/%	0,52	1,4 (1,0-2,0)6	0,2(0-0,4)	0 (-35)	0 (	0 (35)	0 (35)	0 (-35)	1	1	1
	La3		c02	CH4	N2O	CFC1 <sub>3</sub>	CF2Cl2	$C_2F_2Cl_3$	ccl	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	Ф-22	CF <sub>2</sub> ClBr	CF <sub>3</sub> Br

<sup>а</sup> Оценки Агентства по охране окружающей среды с учетом ограничений Монреальского протокола.

б Значения для среднего, минимального и максимального сценариев.

- в Выбросы 1986 г.; рост до 110 % к 1989 г.; до 90 % к 1994; до 65 % к 1999.
- г Примерно постоянный указанный рост выброса после 2010 г.
- <sup>д</sup> Примерно постоянный выброс после 2020 г.



Рис. 6.1. Ожидаемые изменения во времени годовых выбросов в глобальную атмосферу малых газов по сценариям A, B, C и D, разработанным Межправительственной группой экспертов по изменениям климата (IPCC) [195].

ным Межправительственной группой экспертов по изменениям климата (IPCC). В основном эти оценки сделаны по публикуемым и обычно не полным статистическим сведениям о производстве галогенорганических соединений и по наблюдаемым скоростям роста содержания газов в нижней атмосфере на фоновых станциях. Наблюдаемые скорости экстраполируются более надежно на ближайшие годы и менее надежно на первые десятилетия XXI в. В некоторых оценках, приведенных в обзорах [195, 204], экстраполяции на 90-е годы и на XXI в. сделаны с учетом ограничений на производство ряда галогенорганических соединений, накладываемых Монреальским протоколом 1987 г. [57]. Однако и эти ограничения на могут служить надежным ориентиром для экстраполяций. В июне 1990 г. на совещании стран-участниц этого протокола в Лондоне было предложено сократить производство и выбросы в атмосферу галогенорганических соединений, перечисленных в Монреальском протоколе, начиная с 1995 г. до 50 % от уровня 1986 г. (первоначально предполагалось сократить до 80 % в 1993 г. и до 50 % в 1998 г.) и вообще прекратить их производство после 2000 г. (см. п. 9.3). В настоящее время трудно определить, насколько такие резкие ограничения будут реально выполняться, но ясно, что приводимые на рис. 6.1 и в табл. 6.1 оценки роста выбросов в XXI в. очень ненадежны и в ряде случаев наверняка завышены.

Известно несколько прогнозов эволюции антропогенных выбросов в атмосферу СО2, СН4, N2O, основанных на модельных оценках ожидаемых темпов и характера развития мировой энергетики в конце XX и XXI вв. [6, 215], а также на моделях развития системы мировой экономики [62]. Однако из-за значительного числа трудно оцениваемых параметров и различных допущений в используемых моделях получаются довольно широкие пределы возможных значений роста выбросов. Так, например, по модели ООН развития мировой экономики для роста выбросов СН<sub>4</sub> получены следующие пределы: в 1980—1990 гг. 0,5—1,8 % в год, в 1990—2000 гг. 0,6—2,0 % в год; для N<sub>2</sub>O эти пределы составляют 0,2—0,8 % в год. Такие пределы возможных значений практически не позволяют получить прогностические оценки, которые были бы более надежными, чем формальные экстраполя-ции в табл. 6.1 или кривые на рис. 6.1. В таблице и на рисунке оценки для газов, кроме галогенорганических соединений, почти совпадают и сохраняют неизменным уровень прироста в XXI в. В сценариях С и D IPCC (см. рис. 6.1) эти уровни снижаются во второй половине XXI в. Неучет ограничений Монреальского протокола в сценариях ГГО, НАСА, университетов Кембриджа и Осло (см. табл. 6.1) не позволяет использовать эти сценарии для периодов после 1992 г. Из-за весьма вероятного введения в эти периоды более жестких ограничений на выбросы в атмосферу перечисленных в Протоколе газов маловероятны для них и сценарии A и B IPCC (см. рис. 6.1); для этих газов более ве-роятны сценарии C и D с полным прекращением их выброса в атмосферу после 2020 г. Для CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O сценарий *В* IPCC остается вероятным, а сценарий *А* — верхней границей возможных изменений их годовых выбросов в атмосферу. Можно ожидать сохранения современных темпов роста новых галогенорганических соединений, на которые Монреальским протоколом не накладывается ограничений.

Весьма возможно появление в атмосфере новых галогенорганических соединений со слабым озоноразрушающим потенциалом и с быстрорастущими выбросами. Все новые галогенорганические соединения являются парниковыми газами. И хотя их непосредственное влияние на содержание озона в атмосфере мало; их участие в потеплении в тропосфере и особенно в охлаждении стратосферы может воздействовать на концентрацию озона в этих слоях и на его общее содержание.

На фотохимические процессы образования и разрушения озона в атмосфере большое влияние оказывают выбросы оксида углерода (CO) и особенно оксидов азота NO и NO<sub>2</sub>, как наземные, так и в верхней тропосфере (транспортная авиация). Имеющиеся данные наблюдений показывают заметный рост концентрации этих газов в тропосфере (см. табл. 5.1), однако из сценариев, приведенных в табл. 6.1, лишь в сценарии ГГО принят годовой прирост (%) концентрации CO в нижней тропосфере и NO<sub>x</sub> == = NO + NO<sub>2</sub> от наземных источников и самолетов в слое 5—15 км:

		Источник No <sub>x</sub>			
Сценарий	со	наземный	самолеты		
Минимальный Средний Максимальный	0 2 5	0 2 5	0 3 7		

Здесь крайние значения составляют заведомые нижнюю и верхнюю границы всех возможных в настоящее время и мало известных приростов содержания этих газов в тропосфере [6, 29].

В итоге следует заключить, что существующие сценарии эволюции антропогенных выбросов в атмосферу радиационно-активных (парниковых) и фотохимически активных газов, даже построенные на эволюционирующих экономических моделях, вряд ли смогут использоваться для количественных прямых прогнозов изменения состава атмосферы, концентрации озона и даже его общего содержания. Подобные сценарии больше пригодны для качественных исследований возможных будущих изменений газового состава атмосферы для разных крайних и средних указанных выше сценариев эволюций антропогенных выбросов в атмосферу. Такие исследования ведутся на одно- и двумерных фотохимических, радиационно-фотохимических и динамико-радиационно-фотохимических моделях. В последних, наиболее сложных и наименее разработанных, описываются взаимодействия между тремя этими группами основных процессов в стратосфере, определяющими ее состав и динамику (см. п. 4.1). Для исследования свойств моделей и их чувствительности к внешним возмущениям обычно используют эффекты, вызванные стационарными возмущениями, например удвоением современных содержаний CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, 20-кратным увеличением содержания галогенорганических соединений и т. п. (см. п. 4.5). Ясно, что прогностическое значение этих модельных эффектов ограничено.

## 6.2. Последствия роста содержания галогенорганических соединений в атмосфере

В табл. 6.2 приведены оценки выброса основных галогенорганических соединений в 1985 г., их озоноразрушающего потенциала и вклада каждого из них в суммарное разрушение озона от этого выброса за год, полученного умножением озоноразрушающего потенциала на долю данного соединения в суммарном выбросе. Надо сразу отметить, что эти потенциалы в таблице и в приложении к Монреальскому протоколу от 1988 г. определены на одномерной фотохимической модели Лоуренсовской ливерморской национальной лаборатории (США) без детального описания использованных при этом предположений и параметров. Их значения могут ме-

#### Таблица 6.2

Оценки выбросов некоторых галогенорганических соединений, их озоноразрушающего потенциала (ОРП), вкладов в разрушение О<sub>3</sub> и в содержание нечетного хлора (Cl<sub>y</sub>) в стратосфере 1985 г. [194, 204]

			Вклад в 1985 г., %			
Соединение	выорос в стра- тосферу в 1985 г., кт	ОРП относитель- но CFCl <sub>3</sub>	в разрушение озона	в суммарный хлор**		
$CFCl_a$ $CF_2Cl_2$ $CCl_a$ $CF_2ClCFCl_2$ $CH_3CCl_3$ $CHF_2Cl$ $CF_3Br$ $CF_2BrCl$ $CF_3CFCl_2$ $CF_3CFCl_2$ $CF_3CFCl_2$ $CHF_2CFCl_2$ $CHF_2CFCl_2$ $CHF_2CFCl_2$ $CHF_2CFCl_2$ $CHF_2CFCl_2$	281 (238)* 370 (418)* 66 138 474 72 3 3 Мал Мал 0 0	$ \begin{array}{c} 1,0\\ 1,0\\ 1,1\\ 0,8\\ 0,12\\ 0,05\\ 11,4\\ 2,7\\ 0,8\\ 0,5\\ 0,05\\ 0 \end{array} $	30,4 (25,8)* 40,0 (44,7)* 7,6 11,7 5,1 0,4 3,7 0,9 Мал Мал 0 0	25 21 16 6 13 — — — — — — — — — — — —		

\* В скобках приведены оценки по данным [122].

\*\* Оценки общего вклада, кроме хлористого метила (CH<sub>3</sub>Cl), дающего 19 %

няться в зависимости от этих предположений и параметров, они будут уточняться по мере развития исследований, поэтому приведенные значения следует считать предварительными [194].

Из табл. 6.2 видно, что основной и почти одинаковый вклад в суммарное разрушение озона вносят ХФУ-11 и -12, далее идут ХФУ-113 и CCl<sub>4</sub>; вклад остальных соединений, включая метилхлороформ (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>), незначителен, хотя выбросы метилхлороформа наибольшие. Хлорфторуглероды ХФУ-11, -12, -113, а также галоны входят в перечень соединений, использование которых ограничивается Монреальским протоколом, однако они продолжают широко



Рис. 6.2. Изменение во времени среднегодового среднеглобального отношения смеси в тропосфере для ХФУ-11 и -12 [204].

1 — расчет при сохранении выброса на уровне 1989 г., 2 — при выполнении ограничений Монреальского протокола, 3 — при сокращении выброса 1989 г. на 77 % для ХФУ-11 и на 85 % для ХФУ-12, 4 — при полном прекращении выбросов после 1989 г.

производиться. Так, в Англии из этих соединений 62 % используются в аэрозольных баллонах, 12 % как растворители, 8 % — в холодильниках и кондиционерах и 18 % — в производстве пенопластов [204]. Из произведенных в мире в 1988 г. 1,14 Мт галогенорганических соединений 30 % использовалось в холодильниках и кондиционерах, 19 % — в аэрозольных баллонах и как растворители и 28 % — в производстве пенопластов [164], причем 30—60 % от произведенных ХФУ, используемых в холодильниках и пенопластах с закрытыми ячейками, сразу не попадают в атмосферу. По общим оценкам, ХФУ-11 и -12 явились источником примерно половины содержания нечетного хлора  $Cl_y$  в стратосфере (2,5 млрд<sup>-1</sup> к 1987 г.) при вкладе природного  $CH_3Cl$  лишь 19 %, т. е. в настоящее время более 80 % соединений хлора в стратосфере имеет антропогенное происхождение [181].

На рис. 6.2 представлены графики рассчитанных на одномерной фотохимической модели изменений со временем средних тропосферных отношений смеси ХФУ-11 и -12 от 1950 до 2050 г. при разных предположениях об их выбросах после 1989 г. и при 3 %-ном росте выбросов от уровней выброса 1985 г., приведенных в табл. 6.2. Сохранение уровня выбросов 1989 г. приведет к нримерному утроению современной концентрации к 2050 г. и почти к ее удвоению при соблюдении Монреальских ограничений. Для сохранения неизменными уровней 1989 г. необходимо сокращение выбросов 1989 г. на 77 % для ХФУ-11 и на 85 % для ХФУ-12. Такого сокращения и потребовало совещание членов ЕЭС, проходившее весной 1989 г. [165]. Даже нереальное полное прекращение выбросов ХФУ-11 и -12 после 1989 г. лишь немного снижает их концентрацию к 2050 г. (максимально вдвое для ХФУ-11). Из рис. 6.3, на котором представлены изменения до 2000 г.

концентраций ХФУ-11 и -12 и нечетного хлора Cl<sub>u</sub>, средних за



Рис. 6.3. Изменение со временем среднезонального среднего за холодный период отношения смеси XФУ-11 (1--3, 7--9) и XФУ-12 (4--6, 10--12). Расчет для среднего варианта сценария ГГО (см. табл. 6.1): 1, 4 - 45° с. ш., 0 км; 2, 5 - 45° с. ш., 18 км; 3, 6 - 41° с. ш., 0 км [31]. Измеренные значения: 7, 10 - 45° с. ш. [114, 182, 184]; 8, 11 - 40° с. ш., 18 км [150]: 9, 12 - Южный полюс [114, 184].

зиму на ряде широт и уровней атмосферы и рассчитанных на двумерной среднезональной фотохимической модели [31], видна значительная неоднородность концентраций, особенно в период роста интенсивности наземных источников  $X\Phi Y$  с максимумом в промышленно развитых и населенных средних широтах северного полушария. Изменения концентрации  $X\Phi Y$ -11 и -12 в приземном слое воздуха этой зоны следуют за изменением интенсивности источника быстрее, чем изменения концентрации в стратосфере и тропосфере южного полушария, которые, согласно сценариям B и C (см. рис. 6.1), предложенным для сравнения с фотохимическими моделями на рабочей встрече в США в сентябре 1988 г., будут расти до 2000 г. даже при снижении выбросов к 2000 г. до 5—15 % от уровня 1989 г.

Более равномерно по широте распределено содержание суммарного нечетного хлора  $Cl_y$  в стратосфере с максимумами в высоких широтах на уровне 30—32 км, где расположены максимумы интенсивности источника  $Cl_y$  от фотолиза хлорорганических соединений и их окисления возбужденным атомарным кислородом O (<sup>1</sup>D).

При сохранении до 2000 г. выброса на уровне 1989 г. интенсивность источника  $Cl_y$  к 2000 г. увеличится на порядок величины по сравнению с уровнем выброса 1985 г., как и концентрация  $Cl_y$ . На скорость изменения содержания  $Cl_y$  до 2000 г. слабо повлияет снижение выброса галогенорганических соединений в 90-е годы, предусмотренное Монреальским протоколом даже по минимальному сценарию *С*. Эти снижения повлияют на рост содержания  $Cl_y$  лишь после 2000 г., как это видно из рис. 6.4, на котором представлены рассчитанные на фотохимической модели [164] изменения отношения смеси  $Cl_y$  по годам для нескольких величин и времени их введения ограничений на выбросы. Из рис. 6.4 видно, что



Рис. 6.4. Рассчитанные по фотохимической модели изменения со временем среднегодового среднеглобального отношения смеси Cl<sub>y</sub> в средней и верхней стратосфере для сценариев выброса галогенорганических соединений [164].

а — ограничения Монреальского протокола, б начало выполнения этих ограничений с 1989 г., т. е. на 4 года раньше; θ — сокращение выброса на 85 % с 1989 г.; г → на 95 %; д → сокращение выброса на 95 % с 2003 г.; е — то же, что в д. но на 4-5 лет раньше

ограничения Монреальского протокола недостаточны для остановки роста содержания  $Cl_y$  в стратосфере в XXI в., даже если бы решили ввести их немедленно, при этом сокращение выбросов на 85 % прекратило бы рост содержания  $Cl_y$  в XXI в. и только 95 %-ное сокращение выброса снижает содержание  $Cl_y$  в стратосфере к 2100 г. до уровня 70-х годов, причем время введения этого сокращения не столь существенно.

На рис. 6.5 и 6.6 приведены изменения общего содержания озона, ожидаемые в XXI в. для сценариев из табл. 6.1 и рассчитанные по одно- и двумерным динамико-радиационно-фотохимиче-



Рис. 6.5. Рассчитанные по сценариям табл. 6.1 изменения со временем среднегодового среднеглобального общего содержания озона [204].

3 1 — выполнение ограничений Монреальского протокола; 2—сохранение выброса галогенорганических соединений на уровне 1985 г.; 3 — то же на 3 % при постоянном содержании метана в тропосфере; 4 — прирост выброса галогоринических соединений на 3 % при 1 %-ном годовом приросте метана.

ским моделям. При ограничениях Монреальского протокола среднеглобальное общее содержание озона снижается не более чем на 1 % от уровня 1985 г., как и широтно-сезонное изменение этого отклонения, максимум которого в 1 % достигается зимой в околополюсных районах. При сохранении в XXI в. выброса галогенорганических соединений на уровне 1985 г. снижение общего содержания озона также невелико для сценариев с растущим содержания СО и метана (см. табл. 6.1). Как видно из рис. 6.6, рассчитанное на двумерной радиационно-фотохимической модели с фиксированным переносом максимальное снижение общего со-

Рис. 6.6. Рассчитанные на двумерной радиационно-фотохимической модели по сценарию НАСА сезонно-широтные изменения (%) среднезонального общего содержания озона за 1985— 2000 гг. [181].



держания озона за 1985—2000 гг. весной около полюсов не превосходит 1,5 %; для периода 1985—2010 гг. это снижение увеличивается в 1,5—1,8 раза при том же распределении.

Однако рис. 6.5 показывает, что при том же сценарии выброса галогенорганических соединений, но без роста содержания метана и тем более при 3 %-ном росте выбросов ХФУ падение общего содержания озона к середине XXI в. становится значительным: 4— 6 % среднеглобально. Особенно быстрое нелинейное падение происходит после того, как объемное отношение смеси  $Cl_y$  в стратосфере превзойдет «критическое» значение, равное 8—10 млрд<sup>-1</sup>. Этот порог нелинейного разрушения озона впервые отмечен в 1983 г. [93] и связан с началом разрушения озона при «надпороговых» концентрациях  $Cl_y$  не только в верхней, но и в нижней стратосфере, в слое максимума концентрации озона.

На рис. 6.7 представлены вертикальные профили изменений среднегодового среднеглобального отношения смеси озона в 2100 г., рассчитанные на одномерной радиационно-фотохимической модели по приведенным на рис. 6.1 сценариям IPCC, когда ожидаются следующие уровни Cl<sub>y</sub> в верхней стратосфере и изменения общего содержания озона от уровней 1985 г.:

Сценарий	Концентрация Сі <sub>у</sub> , млрд-і	Уменьшение общего содержа- ния озона, %			
A (A*)	15,8 (16,4)	11,3 (7,3)			
B	15,8	15,7			
C	6,0	3,5			
D	5,9	3,8			

Примечание. В скобках приведены значения, рассчитанные при условии сохранения абсолютной влажности в тропосфере (сценарий  $A^*$ ). В остальных вариантах сохранялась относительная влажность.

Отсюда видно, что для сценариев C и D с «докритическим» содержанием  $Cl_y$  уменьшение общего содержания озона в 2100 г. составляет 3—4 %, падение концентрации озона в верхней стратосфере компенсируется ее ростом в средней стратосфере и частично в тропосфере. При «сверхкритических» содержаниях  $Cl_y$  в сценариях A и B, заметное уменьшение  $[O_3]$  в нижней стратосфере приводит и к значительному дефициту общего содержания озона, наибольшему в сценарии B с минимальным ростом  $[O_3]$  в тропосфере, связанным с отсутствием роста выброса метана и СО в атмосферу в этом сценарии (см. рис. 6.1, 6.7 и ниже). Степень снижения общего содержания озона от выбросов галогенорганических соеди-



Рис. 6.7. Рассчитанные по одномерной радиационно-фотохимической модели вертикальные профили ожидаемых в 2100 г. изменений среднегодовой среднеглобальной концентрации озона для различных сценариев IPCC.

1-с сохранением в тропосфере абсолютной влажности (сценарий A\*); сценарии с сохранением относительной влажности A (2), B (3) и C (4).



Рис. 6.8. Рассчитанные на двумерных моделях изменения (%) среднезональной концентрации озона за 1985—2015 гг. по сценарию НАСА [181].

а — на радиационно-фотохимической модели для апреля; б — на фотохимической модели для августа.

нений при росте содержания метана в тропосфере следует и из графиков, приведенных на рис. 6.5. Меридиональные распределения изменения среднезональной концентрации озона за 1985— 2015 гг. в апреле и августе для сценария НАСА (см. табл. 6.1) представлены на рис. 6.8. При значительном расхождении количественных оценок на рис. 6.8 *а* и *б* для одного и того же сценария и разных периодов для разных двумерных моделей качественный характер изменений сходен: уменьшение концентрации в верхней стратосфере, максимальное уменьшение в полярной верхней стратосфере и относительно меньший прирост содержания озона в тропосфере с максимумом в верхней тропической тропосфере.

# 6.3. Последствия роста содержания СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, СО и Н<sub>2</sub> в атмосфере

Объединение этих газов, разных по происхождению, в одну группу оправдано их сходным компенсирующим воздействием на разрушение озона галогенорганическими соединениями, хотя механизмы этого воздействия различны.

### 6.3.1. Последствия роста содержания СО2

Углекислый газ в атмосфере фотохимически почти инертен, но является основным парниковым газом. Рост его почти однородного отношения смеси в атмосфере заметно изменяет ее температуру, а с нею и скорости фотохимических реакций, а также динамику и перенос примесей, особенно в стратосфере (см. п. 4.3). Парниковыми газами являются также CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O и все галогенорганические соединения, однако вклад CO<sub>2</sub> в парниковый эффект в прошлом и настоящем составляет более половины суммарного вклада всех веществ и определяет скорость его развития [6].

Охлаждение стратосферы, усиливающееся с высотой, при росте содержания СО2 уменьшает скорость основной реакции разрушения озона в стратосфере оксидом азота NO (см. приложение II) и способствует увеличению его концентрации на 20-40 % при охлаждении стратосферы на уровне около 40 км примерно на 10 К в случае удвоения современного отношения смеси CO<sub>2</sub> (см. п. 4.6.2) [62]. Примерно такое же максимальное понижение температуры  $\Delta T$  на уровне стратопаузы в XXI в. дают одно- и двумерные радиационно-фотохимические и динамико-радиационнофотохимические модели для сценариев, указанных в табл. 6.1, и сценария А (см. рис. 6.1). Согласно этим сценариям, отношение смеси CO<sub>2</sub> должно достигнуть 500 млн<sup>-1</sup>, т. е. почти удвоиться по сравнению с доиндустриальным отношением смеси. равным 270-280 млн<sup>-1</sup>. Различие в степени уменьшения содержания озона в верхней стратосфере по оценкам двух моделей (см. рис. 6.8) отчасти вызвано тем, что в одной из них не учитывается влияние изменений температуры на скорость фотохимических реакций, что приводит к уменьшению количества разрушаемого озона.

Парниковое потепление тропосферы на 2—4 К к середине XXI в. также повлияет на содержание озона в тропосфере. Здесь существенный вклад в тропосферную фотохимию озона помимо рассмотренных ниже CH<sub>4</sub>, CO и H<sub>2</sub> вносит рост влажности в тропосфере при ее потеплении и соответственное увеличение концентрации радикалов OH и HO<sub>2</sub>, определяющих фотохимический сток тропосферного озона (см. п. 3.4). Так, рост среднегодового содержания озона в нижней тропосфере (см. рис. 6.7) к 2100 г. по сценарию A\* (без роста абсолютной влажности тропосферы) на 84 % от уровня 1985 г. и по сценарию A на 73 % (с ростом абсолютной влажности на 25 %) отражают это обстоятельство.

### 6.3.2. Последствия роста содержания СН<sub>4</sub>, СО и Н<sub>2</sub>

Значительное влияние на изменение содержания озона не только в тропосфере, но и в стратосфере оказывает быстрый рост в настоящем и будущем выбросов в атмосферу СН<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>. Подробные обзоры источников метана [5, 94] показывают, что наблюдаемый в настоящее время 1 %-ный годовой прирост фоновой концентрации СH<sub>4</sub> в приземном слое воздуха, вероятно, в будущем может еще увеличиться. В увеличение интенсивности выброса СО в атмосферу помимо окисления растущего содержания СH<sub>4</sub> значительный вклад внесут продукты сгорания, а также окисление неметановых углеводородных соединений биосферного происхождения [6, 76]. Наконец, ожидаемое широкое использование водородного топлива в мировой экономике может привести к резкому росту (по имеющимся оценкам [49], на несколько порядков величины) содержания в атмосфере H<sub>2</sub>, которое в настоящее время составляет 0,5— 0,6 млрд<sup>-1</sup>, мало изменяясь по широте и с высотой. К сожалению, многие имеющиеся сценарии (см. табл. 6.1) не учитывают этих важных особенностей антропогенных воздействий на состав глобальной атмосферы и имеются лишь отдельные модельные исследования их последствий [35].

Рассмотрим влияние увеличения содержания СН<sub>4</sub>, СО и H<sub>2</sub> на тропосферный озон. Помимо прямого участия СН<sub>4</sub> и СО в формировании озона существенное увеличение его концентрации может быть обусловлено уменьшением концентрации ОН и HO<sub>2</sub>, которые являются окислителями СН<sub>4</sub>, СО и других малых газов и, кроме того, входят в фотохимический сток озона (см. п. 3.2).

Так, по оценкам на одномерной радиационно-фотохимической модели со сценарием ГГО, в котором учтен рост выбросов СО и  $NO_x$  в тропосфере (см. табл. 6.1), вклад ОН и  $HO_2$  в фотохимический сток озона уменьшается с 39 % в 1985 г. до 22 % в 2030 г. При эотм концентрация гидроксила в тропосфере уменьшается на 20—40 % для сценария ГГО (см. табл. 6.1), т. е. на ту же величину, что и за последние 100 лет до настоящего времени (см.  $n_4 5.1$ ).

Из рис. 6.9 видно, что для сценария A\* IPCC (максимального) при сохранении абсолютной влажности тропосферы средняя концентрация ОН в XXI в. в нижней тропосфере почти не изменяется, в то время как для остальных сценариев при росте влажности тропосферы с ее потеплением средняя концентрация гидроксила резко возрастает во второй половине XXI в. при уменьшении общего содержания озона и росте интенсивности УФ излучения Солнца в диапазоне УФ-В (см. п. 6.6.2). Это излучение по реакциям

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D), \qquad (P2)$$

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow OH + OH$$
 (P22)

в основном образует ОН из водяного пара в тропосфере.

Высокое содержание ОН и низкая (а в некоторых случаях уменьшающаяся) концентрация СН<sub>4</sub> и СО после 2030 г. в сценариях *B*, *C* и *D* (см. рис. 6.1) приводят к слабому росту содержания  $O_3$  в тропосфере и существенному уменьшению общего содержания озона вследствие его потерь в стратосфере (см. рис. 6.8).

Если рост концентрации СО в стратосфере не оказывает заметного влияния на содержание стратосферного озона (см. рис. 4.11 и оценки чувствительности фотохимических моделей к увеличению содержания СО [76]), то рост концентрации СН<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> в средней и особенно в верхней стратосфере существенно влияет на ее фотохимию. Как показано в п. 3.3, окисление СH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> гидроксилом — основной источник H<sub>2</sub>O в средней и верхней стратосфере, а рост влажности этих слоев усиливает их выхолаживание и способствует увеличению содержания озоноразрушающих окислителей ОН и HO<sub>2</sub>. Но наиболее важный эффект прироста содержания СH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> выше уровня 20—30 км — связывание атомарного Cl в HCl по известным реакциям

 $CH_4 + Cl \rightarrow HCl + CH_3; H_2 + Cl \rightarrow HCl + H.$ 



Рис. 6.9. Изменения со временем рассчитанных с помощью одномерной радиационно-фотохимической модели по сценариям A, B, C и D IPCC среднегодовых среднеглобальных концентраций CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, OH, XФУ-12 и -22.

1 — высокий выброс, 2 — низкий выброс, 3 — контроль, 4 — ускоренный контроль.

Скорость второй реакции на порядок величины ниже скорости первой, и поэтому она может быть существенной лишь при увеличении концентрации H<sub>2</sub> в верхней стратосфере на несколько порядков величины, чего нельзя исключать при будущем широком использовании экологически чистого и непроизводящего парниковый<sup>1</sup> эффект водородного топлива. Исследования на одно- и двумерных радиационно-фотохимических и динамико-радиационно-фотохимических моделях показали, что увеличение содержания метана в тропосфере в 1,6-2,0 раза по сравнению с современным уменьшает концентрацию атомов хлора в стратосфере почти вдвое по сравнению с увеличенным содержанием хлора в сценариях роста или сохранения современного выброса галогенорганических соединений в атмосферу, не учитывающих рост содержания СН4 в тропосфере или считающих этот рост минимальным, менее 1 % в год. При этом ожидаемое снижение среднеглобального среднегодового общего содержания озона также уменьшается в 1,5—1,8 раза. Для аналогичного эффекта H<sub>2</sub> его концентрация в нижней атмосфере должна вырасти в 10-30 раз по сравнению с современной, что вполне возможно в XXI в. [35, 204].

Таким образом, рассматриваемые малые газы хотя бы частично компенсируют влияние галогенорганических соединений, являющихся угрозой озонному щиту Земли. Эта компенсация осущест-вляется, во-первых, косвенным путем — вследствие радиационного выхолаживания стратосферы за счет роста содержания CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, что приводит к уменьшению скорости фотохимического разрушения стратосферного озона (этому выхолаживанию способствует и увеличение влажности стратосферы в результате окисления СН<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>). Во-вторых, рост содержания СН<sub>4</sub> и СО в тропосфере приводит к росту содержания в ней озона при интенсификации его фотохимического источника и ослаблении фотохимического стока в результате уменьшения концентраций ОН и НО2, истраченных на окисление СН<sub>4</sub> и СО. Рост содержания озона в тропосфере замедляет уменьшение общего содержания озона. И наконец, в-третьих, рост концентрации СН4 и Н2 в стратосфере связывает активные радикалы хлора и существенно уменьшает их содержание и озоноразрушающий эффект в средней и верхней стратосфере.

Эти эффекты рассматриваемых газов изучены еще недостаточно даже на моделях, мало освещены пути и интенсивности ожидаемой эволюции их атмосферных циклов, кроме, пожалуй, увеличения интенсивности источников метана. Растущее понимание роли этих газов в химии атмосферы и особенно озоносферы требует быстрой ликвидации этого пробела в знаниях.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Т. е. продукт сгорания H<sub>2</sub>O не производит парникового эффекта.

### 6.4. Последствия роста содержания оксидов азота в атмофере

Группа оксидов азота занимает основное место в атмосферной фотохимии озона, но ожидаемая эволюция их атмосферных циклов, их возможное взаимодействие с другими группами озоноактивных малых составляющих и влияние всего этого на озоносферу изучены еще очень мало. В сценарии эволюции выбросов малых газов (см. табл. 6.1) включается только экстраполяция современного тренда роста содержания N<sub>2</sub>O в нижней атмосфере и лишь в сценарии ГГО учтены ожидаемые тенденции роста выбросов NO<sub>x</sub> = = NO + NO<sub>2</sub> от наземных источников и от транспортной авнации [6]. Имеющиеся данные исследований и оценки текущих и ожидаемых антропогенных выбросов CO, N<sub>2</sub>O и NO<sub>x</sub> в атмосферу за 1960—2025 гг. [138], приведены в табл. 6.3. Из таблицы видно, что

#### Таблица 6.3

Оценки глобальных годовых выбросов в атмосферу СО, N<sub>2</sub>O и NO<sub>x</sub> от производства энергии в пересчете на углерод (С) и азот (N) [138]

Год		со	N	2O	NO <sub>x</sub>		
	Выброс, 10 <sup>13</sup> гС	Рост, %/год	Выброс 1019 г N	Рост %/год	Выброс 10 <sup>13</sup> г N	Рост %/год	
1 <b>96</b> 0	8,3	4,2	2,9	2,9	1,0	3,5	
1975	15,3	-1,20,5	4,5	2,9	1,7	2,3	
2000	11,2-13,3	0.2-0.4	9,2	1.6	3,0-3,1	1.6	
2025	11,8—15		13,7		4,64,7	-,-	

текущий прирост выброса  $N_2O$  и  $NO_x$  от сжигания топлива находится на уровне около 3 % в год, а в XXI в. ожидается прирост около 1,6 % в год. Прирост выбросов  $NO_x$  транспортной авиации составлял 6 % в год в 1975—1980 гг. и 8 % в год в 1980—1985 гг., и нет признаков снижения темпов этого роста в близком будущем [135].

Графики роста со временем среднегодового глобального отношения смеси озона в приземном слое воздуха, рассчитанные поодномерной модели для сценария ГГО (см. табл. 6.1), показывают тесную связь скорости этого роста с интенсивностью роста выбросов NO<sub>x</sub> в тропосферу. Для сценария с максимальными 5 %-ными и 7 %-ными годовыми приростами соответственно наземного и самолетного источников NO<sub>x</sub> концентрация озона в тропосфере увеличивается на 4 % в год и удваивается за 50 лет.

Для среднего сценария с 2 %-ным годовым ростом наземногоисточника концентрация озона в тропосфере имеет наблюдаемый в настоящее время 0,8 %-ный годовой прирост (см. рис. 5.17) при 7 %-ном самолетном источнике. Минимальный сценарий дает годовой прирост 0,5 % при 3 %-ном годовом приросте последнего источника. Соответственно получаются 50 и 30 %-ные суммарные увеличения концентрации озона в приземном слое воздуха за 50 лет. Сходные, но меньшие по величине ожидаемые приросты содержания озона в тропосфере получаются по другим фотохимическим моделям (см. рис. 6.7) согласно сценариям, не учитывающим прямых выбросов NO<sub>x</sub> в тропосферу и их роста во времени. Тогда рост содержания озона в тропосфере определяется увеличением содержания CH<sub>4</sub> и прямым производством озона в нижней



Рис. 6.10. Зависимость изменений общего содержания озона (ΔX/X) от концентрации NO<sub>y</sub>, определяемой кратностью η современного содержания N<sub>2</sub>O в приземном слое воздуха [147]. *a* — для [Cl<sub>y</sub>] в 1, 8, 15, 22 млрд<sup>-1</sup>; *б* — для зависимости изменения общего содержания озона от [Cl<sub>y</sub>] для кратностей η = 0, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8.

стратосфере и верхней тропосфере вследствие усиления там озонопроизводящего солнечного излучения при снижении содержания озона в средней и верхней стратосфере [93, 129, 204].

Исследования взаимодействий хлорной  $Cl_y$  и азотной  $NO_y$  групп (суммарного содержания нечетных хлора и азота) и их воздействия на озон в стратосфере проводились на одномерных радиационно-фотохимических моделях при широких изменениях содержания газов этих групп, не наблюдаемых в настоящее время, но возможных в будущем [36, 147]. Эти исследования оказывают существенное влияние на концентрацию озона в стратосфере и его общее содержание отношения [Cl<sub>y</sub>] и [NO<sub>y</sub>]. Выражая это отношение через  $\eta = [Cl_y]/[NO_y]$ , указанные авторы исследуют модельную связь изменений концентрации озона и его общего содержания с величиной  $\eta$ . На рис. 6.10 приведены графики изменений общего содержания озона для разных [Cl<sub>y</sub>] и [NO<sub>y</sub>], причем [NO<sub>y</sub>] характеризуются степенью отклонения концентрации N<sub>2</sub>O в приземном слое воздуха — основного источника NO<sub>y</sub> в стратосфере — от его современного значения (0,30 млн<sup>-1</sup> по объему). При низком содержании оксидов азота в стратосфере — меньше современного — общее содержание озона очень сильно зависит от содержания Cl<sub>y</sub> и эта зависимость резко слабеет, если содержание Cl<sub>y</sub> в 2—3 раза превышает современное.

Исследования связей модельных концентраций O<sub>3</sub>, Cl<sub>y</sub> и NO<sub>x</sub> на разных уровнях стратосферы показали почти функциональную линейную связь [O<sub>3</sub>] =  $a\eta + b$  на уровне 20 км и выше с разными постоянными a < 0 и b > 0 на разных уровнях и коэффициентом корреляции между [O<sub>3</sub>] и  $\eta$ , превышающим 0,98. Эта связь имеет место для  $\eta < 1$  и нарушается при  $\eta > 1$ , когда падение [O<sub>3</sub>] с ростом  $\eta$  резко усиливается, становясь нелинейным [36].

Почти для всех сценариев, приведенных в табл. 6.1, отношение  $\eta < 1$  и имеет место его линейная связь с [O<sub>3</sub>]. Однако у вариантов сценариев с интенсивным ростом выбросов галогенорганических соединений в атмосферу, когда отношение смеси Cl<sub>y</sub> существенно превышает 10 млрд<sup>-1</sup> по объему, на уровнях средней и верхней стратосферы происходит перераспределение вклада групп малых газов в фотохимический сток озона. Вклад NO<sub>y</sub> по сравнению со средним современным, равным 85—70 %, уменьшается до 75—15 % на этих уровнях к 2030 г. по максимальному сценарию ГГО, а вклад Cl<sub>y</sub> увеличивается до 15—80 % по сравнению с современным, равным 10—20 %; вклады остальных групп малых газов — O<sub>x</sub> и HO<sub>x</sub> — сохраняются на прежнем уровне. Такому изменению способствует и изменение содержания составляющих групп NO<sub>y</sub> и Cl<sub>y</sub>: при росте доли Cl и ClO в [Cl<sub>y</sub>] по реакции

$$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$$
 (P75)

сильно уменьшается доля NO и растут доля NO<sub>2</sub> в  $[NO_y]$ , а также доля Cl в  $[Cl_y]$ , а замена k[NO] на k[Cl] увеличивает скорость разрушения озона в 2000 раз [36].

В п. 5.3 отмечалась роль хлорнитрата ClONO<sub>2</sub> как нейтрализатора озоноактивных радикалов ClO и NO<sub>2</sub>, связывающего их в нижней, а отчасти и в средней атмосфере. Исследования на одномерной радиационно-фотохимической модели показали, что на высоте 20—30 км, в слое максимума плотности озона концентрация ClONO<sub>2</sub> пропорциональна содержанию Cl<sub>y</sub>. Увеличение содержания NO<sub>y</sub> несколько уменьшает концентрацию ClO и, частично нейтрализуя сток озона, способствует росту его концентрации в этом слое стратосферы. В отличие от этого рост концентрации Cl<sub>y</sub> в стратосфере всегда приводит к уменьшению содержания озона. В целом же группы Cl<sub>y</sub> и NO<sub>y</sub> являются антагонистами во вкладе в фотохимический сток озона: рост содержания Cl<sub>y</sub> уменьшает скорость разрушения озона группой NO<sub>y</sub> при сохранении концентрации NO<sub>y</sub> и наоборот: рост содержания NO<sub>y</sub> снижает скорость разрушения озона Cl<sub>y</sub> при сохранении концентрации Cl<sub>y</sub> [147]. Таким образом, содержание составляющих группы нечетного азота в стратосфере может оказать существенное влияние на скорости и степень воздействия галогенорганических соединений на стратосферный озон и на его общее содержание. Поэтому в сценариях ожидаемой эволюции, состава атмосферы и, в частности, озоносферы в XXI в. надо больше внимания уделять оценкам выбросов в атмосферу всех оксидов азота, а не только N<sub>2</sub>O из разных источников. В зависимости от уровней выброса в атмосферу оксидов азота, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> воздействие галогенорганических соединений на озон в XXI в. может быть очень разным по степени и вряд ли надежно обнаруживаемым (кроме полярных зон) до 2000 г.

Следует отметить, что в приведенных оценках не учитывались гетерогенные реакции на частицах полярных стратосферных облаков, формирующие антарктическую озонную «дыру» (см. п. 5.3). По мере радиационного выхолаживания стратосферы частота появления этих облаков и соответственно роль таких реакций в озоносфере будет возрастать не только в высоких широтах, однако в настоящее время еще трудно дать количественные оценки этому эффекту.

### 6.5. Оценки влияния возможных изменений в озоносфере на климат

Хотя основное внимание исследователей и общественности привлекают увеличение притока УФ излучения Солнца к поверхности Земли в результате уменьшения общего содержания озона, последствия изменений в озоносфере для радиационного и термического климата глобальной атмосферы рассматривались лишь в некоторых работах [6, 7, 181, 195].

Все климатические оценки последствий изменений содержания озона в разных частях атмосферы получены на различных численных моделях климата, обычно на радиационно-конвективных моделях с повышенной точностью счета радиационного блока, позволяющей проследить малые изменения в потоках излучения, вызванные изменениями концентрации озона. Сложность проблемы связана с многозначностью радиационных эффектов озона, поглощающего солнечное коротковолновое излучение наиболее интенсивно в УФ части, имеющего полосы в видимой части и интенсивную полосу в ИК «окне прозрачности» на длине волны 9,6 мкм. Поэтому изменения содержания озона в разных слоях атмосферы приводят к разнозначным изменениям потоков радиации и температуры воздуха на разных широтах и уровнях. На рис. 6.11—6.13 представлены изменения среднегодовых сред-

На рис. 6.11—6.13 представлены изменения среднегодовых среднезональных потоков теплового и солнечного излучения на нижней и верхней границах атмосферы и обусловленных ими изменений температуры для случаев А-удвоения содержания озона в стратосфере — и В-уменьшения вдвое содержания озона в стратосфере и его удвоения в тропосфере. Эти изменения рассчитаны на стационарной энергобалансовой радиационно-конвективной модели, подробно описанное в [62]. Как показало сравнение, такая модель оценивает климатические эффекты изменений радиационных факторов подобно большим трехмерным моделям общей циркуляции атмосферы [33].

Анализ данных рис. 6.11 и 6.12 показывает, что рост (снижение) содержания озона в стратосфере снижает (увеличивает) потоки So и Sh максимально в тропиках, очевидно, вследствие изменения поглощения озоном солнечного излучения в УФ и види-



Рис. 6.11. Рассчитанные с помощью энергобалансовой радиационно-конвективной модели меридиональные распределения изменений среднезональных потоков коротковолнового излучения Солнца  $\Delta S$  для случаев A и B.

Нисходящий поток ΔS<sup>1</sup> на нижней границе безоблачной атмосферы (1) и с учетом облаков (2); уходящий поток ΔS<sup>1</sup><sub>H</sub> на верхней границе безоблачной атмосферы (3) и с учетом облаков (4).

мой области. Облачность и рост содержания озона в тропосфере снижают изменения  $\Delta S_0^{\dagger}$  и  $\Delta S_H^{\dagger}$ . Рост  $\Delta I_0^{\dagger}$  вследствие парникового эффекта, как и рост температуры приземного слоя воздуха Ts в случаях А и В вызваны разными факторами: в случае А — вследствие увеличения содержания озона в стратосфере происходит нагревание и повышение ее температуры, почти одинаковые по широте. Почти вдвое сильнее парниковый эффект в случае В (увеличение содержания озона в тропосфере). Усиленное поглощение тепловой радиации от поверхности Земли и тропосферы стратосферным озоном, содержание которого увеличилось, в случае А а малое  $\Delta I_H^{\dagger} > 0$ приводит к снижению  $I_{H}^{\uparrow}$ , в случае В вызвано снижением поглощения тепловой радиации при уменьшении содержания озона в стратосфере. В меридиональных распределениях  $\Delta T_s$ на рис. 6.13 значительное повышение  $\Delta T_s$  производится учитываемыми в энергобалансовых моделях обратными связями.



Рис. 6.12. То же, что на рис. 6.11, но для потоков длинноволнового излучения атмосферы  $\Delta I$  на ее границах для случаев A и B изменений содержания озона.



Рис. 6.13. Меридиональные распределения изменений среднезональной среднегодовой температуры приземного слоя воздуха  $\Delta T_s$ , рассчитанные на энергобалансовой радиационно-конвективной модели без учета обратных связей (1, 2) и с их учетом (3, 4) для разных вариантов изменений содержания озона (1, 3 — случай A; 2, 4 — случай B) (а), а также для вертикальных профилей изменений среднезональной среднегодовой температуры  $\Delta T$  (6).

1. Рост абсолютной влажности при условии сохранения относительной влажности в тропосфере увеличивает  $\Delta T_s$  почти вдвое вне полярных областей.

2. Известная обратная связь температура — альбедо подстилающей поверхности  $A_s$  [33] увеличивает  $\Delta T_s$  в несколько раз (в восемь раз в случае B) в северной полярной области, где происходит существенное изменение площади, покрытой снегом и морским льдом. Ограничение снизу такой площади поверхностью Антарктиды в южной полярной области сужает там сферу действия обратной связи  $T_s \rightleftharpoons A_s$  и соответственно прирост  $\Delta T_s$  в этой области. В целом ожидаемое в XXI в. уменьшение содержания озона в стратосфере и его рост в тропосфере качественно соответствует случаю B (см. рис. 6.11—6.13) и производит четкий парниковый эффект, подобный, хотя и меньший по величине, эффекту удвоения содержания СО<sub>2</sub>, который на энергобалансовой модели дает  $\Delta T_s = 2,5$  К в тропиках и 5,5 К в северной полярной зоне, что близко к оценкам, полученным на трехмерных стационарных моделях климата [33].

Оценки климатических эффектов изменений содержания озона на таких моделях общей циркуляции атмосферы весьма немногочисленны. Помимо исследований, указанных в обзоре [7] и выполненных в 70-е годы, на климатической модели Национального центра атмосферных исследований США были исследованы климатические эффекты антарктической озонной «дыры» (см. п. 5.5) и эффекты глобального уменьшения концентрации озона в слое атмосферы до уровня 0,9 гПа ( $\sim$  50 км) [145]. В последней работе численные эксперименты производились на 26-уровенной спектральной модели общей циркуляции атмосферы с 15 горизонтальными гармониками (что приблизительно соответствует сетке 4,5° по широте  $\times$  7,5° по долготе) для условий января и фиксированной температуры поверхности океана. Эффекты изменения содержания озона определялись как среднезональные и средние по 240 последним модельным суткам из 300 суток счета варианта с возмущением, начинавшегося на 150-е сутки счета контрольного варианта.

В качестве возмущений рассматривались 50, 75 и 100 %-ное (полное) уменьшение наблюдаемой и использованной в модели концентрации озона, а также ее изменения, полученные на двумерной радиационно-фотохимической модели, подобные, но в 3—4 раза превышающие представленные на рис. 6.8 а. Следуя идее, высказанной в работе [108], радиационные и температурные эффекты изменения содержания озона рассчитывались на двумерной радиационной модели, состоящей из 20 радиационно-конвективных моделей для зон шириной 9° ш. каждая, от Северного до Южного полюса, в которых при расчете среднезональных потоков радиации и температуры используются значения скорости динамического нагревания атмосферы  $Q_{\rm R} = -Q_{\rm p}$ , где  $Q_{\rm p}$  — среднезональная скорость радиационного нагревания атмосферы, определяемая из установившегося поля потоков излучения в контрольном варианте модели

общей циркуляции атмосферы. Такая двумерная модель с фиксированным динамическим нагреванием удобна для приближенного учета динамических факторов в оценках влияния изменений содержания в атмосфере радиационно-активных примесей.

На рис. 6.14 показано изменение среднезональной температуры  $\Delta T$ , рассчитанное с помощью таких моделей при 75 % ном уменьшении концентрации озона. Видно заметное различие полей  $\Delta T$  для моделей общей циркуляции атмосферы, с фиксированным динамическим нагреванием, с бо́льшими значениями и менее однородным полем у последней. Такое различие сохраняется и для 50 % ного и особенно для 100 % ного (полного) уменьшения содер-



Рис. 6.14. Изменения среднезональной температуры (К) для января при 75 %-ном уменьшении содержания озона, рассчитанные с помощью радиационной модели с фиксированным динамическим нагреванием (а), на модели общей циркуляции атмосферы (б) [145].

жания озона, когда —  $\Delta T$  в верхней стратосфере достигает 100-120 К для модели общей циркуляции атмосферы и даже 200 К для модели с фиксированным динамическим нагреванием в летнем южном полушарии. Однако при неоднородном изменении концентрации озона, когда, согласно оценкам на двумерной радиационно-фотохимической модели, концентрация озона уменьшается в верхней стратосфере максимально на 30-50 % и растет в тропосфере тропиков максимально на 20 % (подобно распределению на рис. 6.8  $\alpha$ ), имеет место хорошее согласие полей  $\Delta T$  для обенх моделей, почти полное в средней стратосфере и ниже. В целом поле  $\Delta T$  довольно близко к представленному на рис. 6.13 б. Отсюда делается вывод о непригодности модели с фиксированным динамическим нагреванием для оценки радиационных и термических эффектов однородного уменьшения концентрации озона и о возможности ее использования для практически важного случая неоднородного уменьшения содержания озона [145].

Из рис. 6.15, на котором приведены распределения в меридиональной плоскости среднезональной составляющей зонального переноса U в январе, видно, что при 50 % ном уменьшении содержания озона ослабляется струйное течение границы полярной ночи, а при 75 %-ном уменьшении оно практически исчезает и несколько усиливаются субтропические струйные течения у тропопаузы. При полном исключении озона исчезает максимум восточного переноса в верхней стратосфере южного полушария, однако при 50 %-ном уменьшении содержания озона распределение почти не изменяется по сравнению с контрольным вариантом, лишь интенсивности струй



Рис. 6.15. Рассчитанные на модели общей циркуляции атмосферы среднезональные скорости (м/с) зонального переноса для января [145]. а — контрольный вариант, б — при 75 %-ном уменьшении содержания озона.

в верхней стратосфере ослабляются на 20—40 %. Рассчитанные составляющие так называемой остаточной меридиональной циркуляции в стратосфере (см. п. 4.2.3) при 50 % ном уменьшении концентрации озона не изменяются по сравнению с контрольным вариантом, немного уменьшаются при 75 % -ном сокращении и становятся совсем малыми при полном исчезновении озона. Соответственно при неоднородном изменении концентрации озона, ожидаемом по двумерной радиационно-фотохимической модели к середине XXI в., модельная стратосферная циркуляция почти не изменяется.

Изложенные результаты показывают, что влияние ожидаемых изменений содержания озона на глобальный климат может стать заметным в XXI в., когда эти изменения внесут вклад в рост парникового эффекта, причем по величине и распределению этот вклад не будет заметно отличаться от вклада других парниковых газов (метана, галогенорганических соединений и др.). Нет основания ожидать заметных количественных и тем более качественных изменений циркуляции в глобальной стратосфере, хотя парниковый эффект в целом с охлаждением стратосферы и нагреванием тропосферы должен вызывать ослабление статической устойчивости в стратосфере и усиление воздухообмена через тропопаузу [7].

# 6.6. Возможные влияния изменений в озоносфере на природу и человека

Воздействия изменений в озоносфере на природу и человека многообразны, но делятся на два основных вида: 1) воздействие увеличенного потока УФ излучения Солнца на биосферу при уменьшении общего содержания озона, 2) токсическое воздействие увеличенной концентрации озона в нижних слоях тропосферы как интенсивного окислителя на растительность, органы дыхания человека и животных, а также на объекты неорганического мира.

### 6.6.1. Изменения потоков ультрафиолетового излучения

Хотя основное внимание физиков и биологов уже давно привлекает защитная функция озоносферы от УФ излучения Солнца, она изучена еще недостаточно, особенно в важной части оценки прямых и косвенных эффектов воздействия увеличенных доз УФ облучения в разных спектральных интервалах на биологические объекты.

С точки зрения биологической эффективности обычно выделяют три области спектра ультрафиолетового излучения: УФ—А от 320 до 400 нм (ближний ультрафиолет); УФ—В, или эритемное излучение, от 290 до 320 нм (средний ультрафиолет); УФ—С, или бактерицидное излучение, от 190 до 290 нм (дальний ультрафиолет). Наиболее сильнодействующее УФ—С излучение полностью поглощается молекулярным кислородом в коротковолновой части и озоном в длинноволновой и никогда не достигает поверхности Земли. Наибольшую опасность для биосферы представляет УФ—В излучение, частично поглощаемое озоном в основном в его коротковолновой части [9, 115].

Воздействие ультрафиолетового излучения на человека зависит от дозы: при малых и умеренных дозах УФ—В излучение оказывает тонизирующее действие, укрепляет защитные силы организма. При действии УФ—В излучения происходит покраснение кожи, называемое эритемой, благодаря чему это излучение называют эритемным; через некоторое время покраснение проходит и появляется загар [92].

При действии повышенных доз ультрафиолетового излучения эритема может превращаться в ожог и, кроме того, происходят повреждения важнейшего компонента живых клеток — нуклеиновых кислот. Действие ультрафиолетового излучения на различные структуры клеток кожи очень сильно зависит от длины волны излучения и в пределах УФ — В части спектра. Для учета влияния УФ—В излучения с различной длиной волны используют весовой множитель, учитывающий относительную биологическую эффективность. Часто этот множитель называют спектром действия излучения. На рис. 6.16 показаны графики спектралньой зависимости относительной биологической эффективности (спектра действия) для эритемы и для повреждения ДНК.

Интенсивность потока УФ—В излучения особенно сильно зависит от зенитного угла Солнца θ и количества озона на пути прохождения излучения или общего содержания озона X. Поэтому



Рис. 6.16. Спектральные плотности распределения относительной биологической эффективности (спектра действия) [92].



особый интерес представляют оценки зависимости изменений суммарной интенсивности УФ излучения  $D(\theta, X)$ , взвешенного по спектрам действия для основных видов биологических поражений, от изменений общего содержания озона для разных зенитных углов Солнца. Это позволило бы оценивать степень опасности тех или иных изменений общего содержания озона на разных широтах для определенных типов биологических поражений.

Вообще спектральная интенсивность  $I(\lambda, \theta, X)$  УФ нисходящего потока на подстилающей поверхности зависит еще и от рассеяния и поглощения излучения молекулами газов воздуха, аэрозолями и облаками, причем существенное влияние облачности наиболее сложно и наименее изучено. В более простом случае безоблачной атмосферы для небольших  $\Delta X$  (при  $\Delta X/X$ , не превышающих 10— 20%) расчетами для средних условий в средних широтах [92] было получено, что так называемый фактор радиационного умножения равен двум, т. е. отношения относительных изменений общего содержания озона и суммарной УФ «дозы» D определенного биологического воздействия:

$$\frac{\Delta D(\theta, X)}{D(\theta, X)} \Big| \frac{\Delta X}{X}, \quad \text{где} \quad D(\theta, X) = \int P(\lambda) I(\lambda, \theta, X) d\lambda,$$

 $P(\lambda)$  — «спектр действия». Таким образом, для 1 %-ного уменьшения общего содержания озона эритемная доза в среднем увеличивается примерно на 2 %, независимо от X и  $\theta$ .

Уточнение и расширение сферы, охватываемой этими оценками, сделано в [115] для безоблачной атмосферы с учетом молекулярного и аэрозольного (для материкового негородского аэрозоля) рассеяния и поглощения УФ излучения и для сезонно-широтного распределения среднедневного зенитного угла Солнца  $\theta$  (рис. 6.17).



Рис. 6.17. Широтное и сезонное изменения среднедневного (эффективного) зенитного угла Солнца [115].

Из рисунка видно, что  $\bar{\theta} \ge 50^{\circ}$  всегда, даже в тропиках. Расчеты показали небольшое сезонно-широтное изменение значений фактора радиационного умножения: от 1,9 (минимального и постоянного по сезонам в тропиках) до 2,2 (максимального в высоких широтах зимой) для эритемы и от 2,5 в тропиках до 2,8 для  $\bar{\theta} \approx 90^{\circ}$  для разрушения ДНК, т. е. в обоих случаях отклонения среднесуточного фактора радиационного умножения по всем широтам и сезонам от среднеглобальных равных 2,0 для эритемы и 2,7 для разрушения ДНК не превосходит 7—10 % в каждую сторону, что не намного выше точности самих расчетов [115].



Рис. 6.18. Рассчитанное по измеренным изменениям общего содержания озона на спутнике «Нимбус-7» за период с 1979/1980 по 1987/1988 гг. повышение полной суточной дозы УФ поражения (%) [194].

а — ДНК, б — наземная растительность.

Для  $\Delta X/\overline{X} > 10-15$  % фактор радиационного умножения начинает увеличиваться с ростом  $\Delta X$  и его зависимость от внешних параметров усложняется. Однако для практически имеющихся в настоящее время и ожидаемых в близком будущем значений  $\Delta X$  использование постоянных во времени и пространстве значений фактора радиационного умножения (для безоблачной атмосферы!) вполне оправдано и существенно упрощает оценки возможных поражений УФ излучением природных объектов.

На рис. 6.18 показано повышение полной суточной УФ дозы для поражения ДНК и наземной растительности в среднем, взвешенной по плотностям относительной биологической эффективности (см. рис. 6.16) и рассчитанной по измеренным изменениям общего содержания озона прибором TOMS на спутнике «Нимбус-7» за 1979—1988 гг. Видно, что в северном полушарии в тропиках это повышение не превосходит 10 % и достигает 50—60 % лишь в Антарктике в зоне и в период антарктической озонной «дыры». Увеличение обычно низких уровней УФ—В излучения в этой зоне обсуждается в п. 6.6.3. Пока трудно судить об опасности такого прироста средних суточных доз поражения ДНК и растительности, но очевидно, что этот прирост меньше межсуточных и тем более сезонных изменений суточных доз, связанных с таким изменением не только общего содержания озона, но и облачности, аэрозолей и т. д., влияющих на потоки УФ излучения Солнца.

### 6.6.2. Поражения ультрафиолетовой радиацией

Наибольшее внимание уделяется исследованиям возникновения заболеваний (особенно раковых) кожи под действием усиленного УФ облучения [92]. Однако необходимо отметить, что само упоминание слова «рак» в широкой печати и подсчет возможного увеличения числа случаев заболевания раком иногда носят спекулятивный характер.

Раком кожи болеют все расы и национальности. Он встречается среди жителей Гренландии и чернокожих жителей Африки, в джунглях Юго-Восточной Азии и в городах Америки и Европы. Но все же это заболевание чаще встречается у людей со светлой кожей, особенно у тех, кто продолжительное время подвергается воздействию лучей Солнца и колебаниям атмосферных условий. Возникают эти опухоли чаще всего на открытых, не защищенных одеждой, частях тела (голова, руки, шея).

Под систематическим воздействием лучей Солнца в облучаемых участках кожи постепенно могут наступать различные дегенеративные изменения, которые и являются тем патологическим фоном, на котором чаще всего возникает рак кожи.

Одной из самых элокачественных опухолей с большой наклонностью к метастазированию является элокачественная меланома. Однако для меланомных образований их связь с УФ дозой менее ясна.

Эпидемиологические исследования в США в 1971—1972 гг. показали нелинейный рост числа раковых заболеваний с возрастом человека (накопление УФ эритемной дозы в течение жизни), рост, почти вдвое больший у мужчин, чем у женщин, и с примерно вдвое большей скоростью роста с возрастом у жителей Далласа ( $32,8^{\circ}$  с. ш.), чем у жителей Сан-Франциско ( $37,8^{\circ}$  с. ш.) и Миннеаполиса—Сент-Пола ( $45^{\circ}$  с. ш.). Систематизация и обобщение всех этих сведений позволили построить статистическую модель прямой пропорциональности числа случаев рака кожи эритемной УФ дозе. Учитывая полученный выше фактор радиационного усиления этой дозы, равный в среднем двум, получается коэффициент связи роста числа случаев заболевания раком кожи с уменьшением общего содержания озона, равным двум (с пределами возможных изменений 0,7—5,0).

Однако нужно учитывать не столько прямую полную эритемную УФ дозу потока, сколько эффективную на облучаемом объекте — человеке. Эффективная доза меньше полной из-за непостоянного пребывания человека под солнцем, экранирования кожи одеждой и др. Специалисты США приняли линейное падение с широтой отношения эффективной дозы к полной от 0,40 на  $30^{\circ}$  с. ш. до 0,17 на 50° с. ш. С учетом этой широтной зависимости оценки ожидаемого роста числа случаев заболеваний раком кожи по трем городам США при 5 %-ном уменьшении общего содержания озона и 10 %-ном росте полной дозы представлены в табл. 6.4. Из этой таблицы видно, что коррекция эритемной дозы УФ в сторону учета фактического воздействия эритемной радиации на кожу реального человека снижает процент роста числа заболеваний раком кожи и выравнивает его по широте до значений, примерно одинаковых с ростом приведенной УФ дозы. Такая однородность по широте облегчает оценки последствий роста УФ излучения. В некоторых публикациях, например в [89], указывалось и это можно видеть из данных табл. 6.4, что 11—14 %-ное увеличение

### Таблица 6.4

#### Оценки числа случаев заболеваний раком кожи в 1971—1972 гг. в трех городах США и его ожидаемого роста при 10 %-ном увеличении прямой полной эритемной УФ дозы [92]

		Число на 100 т	случаев ъс. чел.	Рост числа случаев, %		
Город, широта	Пол	исходное	приведен- ное	полная эффектив- ная доза	приведен- ная эффек- тивная доза	
Миннеаполис, 45° с. ш. Сан-Франциско, 37,8° с. ш. Даллас, 32,8° с. ш.	Мужской Женский Мужской Женский Мужской Женский	201 115 250 133 539 259	135,8 80 334,2 166,8 482,8 233,4	36,6 28,1 20,2 18,1 17,5 16,1	14,6 11,3 11,9 10,6 11,3 10,4	

относительного числа заболеваний (вероятности, заболевания), ожидаемое при 5%-ном уменьшении общего содержания озона, может иметь место и при его стандартном значении при переезде человека из Миннеаполиса в Сан-Франциско, а при его переезде в Даллас вероятность заболевания раком кожи более чем удваивается.

В публикациях [89, 92] указана также возможность раковых поражений глаз (сетчатки) УФ—В излучением, признаки которых были получены в опытах с животными, однако определенные выводы для человека не были сделаны.

Материалы по оценкам воздействия повышенных уровней УФ—В излучения на разные живые объекты приведены в [92]. Они довольно многочисленны, но часто мало способствуют формированию определенного вывода. Так, почти все опыты в оранже-

реях с разными растениями, облучаемыми УФ лампами, показывают значительную задержку их развития и накопления биомассы через подавление фотосинтеза, особенно лиственными растениями и среди них корнеплодами, горохом, салатом и др. Но все это получено при уровнях УФ потока, в сотни раз превосходящих естественные и соответственно невозможных при ожидаемом уменьшении общего содержания озона. Немногие опыты в натурных условиях с экранированием в УФ диапазоне не дали определенных итогов, их результаты, весьма разнозначные, не позволяют сделать даже качественные выводы. Это обусловлено в первую очередь тем, что на рост и развитие растений в этих условиях влияет большое число факторов — температура и влажность почвы и воздуха, освещенность и многие другие. В экспериментах, проводимых в натурных условиях, контролировать все эти факторы очень трудно и на фоне их изменения сложно выявить влияние УФ излучения.

Лабораторные и натурные опыты показали заметное подавление фотосинтеза у фитопланктона новышенным УФ потоком, но в самом приповерхностном слое воды. Из-за интенсивного поглощения водой УФ—В потока (50 % его поглощается в 5 см слое пресной воды) воздействие роста этого потока на весь слой фитопланктона в приповерхностном слое водоемов толщиной в десятки метров, вероятно, остается несущественным. То же относится к насекомым и другим беспозвоночным. Имеющиеся данные указывают на слабое прямое влияние УФ—В повышенного потока на популяции насекомых, но более существенное влияние на их личинки и гусеницы.

В ходе развития живые организмы выработали различные механизмы защиты их от поражающего действия УФ излучения [1, 92]. На молекулярном уровне поражение генетических структур клетки УФ излучением может быть ликвидировано репарационными (восстановительными) механизмами. К таким механизмам относятся фотореактивация ближним УФ-А излучением, и темповая реактивация — мало изученный процесс с участием ряда специфических ферментов. Репарационные механизмы особенноважны для одноклеточных организмов, поскольку они могут обес-печить жизнь при существующем на поверхности Земли широком диапазоне изменения интенсивности и суммарных доз УФ излучения. У растений, особенно произрастающих в высокогорных районах, защитным механизмом является образование пигментов типа антоцианина. Большая разница в дозах УФ излучения между севером и югом привела к выработке в ходе эволюционного развития защитных механизмов и у человека. Одним из таких защитных механизмов является темный цвет кожи у южных народов. Так, в США за период 1969—1971 г. среди белого населения зарегистрировано 4,5 случая заболевания меланомной формой рака кожи на 100 тыс. человек, а среди негров — всего 0,7, т. е. в 7,5 раза меньше [121].

В отличие от широкого фронта измерений и исследований состава и динамики атмосферы Антарктики, проведенных в последние годы, почти нет сведений о последствиях явления озонной «дыры» для природы и человека в Антарктике. При широком масштабе измерений содержания озона почти нет публикаций данных измерений потока УФ радиации Солнца на подстилающую поверхность в диапазонах А (с длинами волн 320—400 нм) и В (275— 320 нм) [1, 58].

Не изучена климатология УФ излучения в Антарктике (не больше она известна и в Арктике), да и в населенных средних широтах северного полушария мало сведений об УФ климате. Можно отметить статью [4] и монографию [92], в которых помещены в основном результаты расчетов распределений потоков УФ излучения для разных областей (не полярных) с их сезонным изменением.

Потоки УФ излучения Солнца в Антарктике для станции Мак-Мёрдо, 78° ю. ш., в сентябре—ноябре рассчитывались для условий безоблачной атмосферы с учетом лишь рэлеевского рассеяния и в отношении к потоку, рассчитанному для условий Майами (Флорида, США, 26° ю. ш.), принятых как характерные для населенных средних широт [110]. Расчеты показали, что уменьшение общего содержания озона при одинаковой высоте Солнца приводит к существенному изменению нисходящего УФ потока именно в диапазоне В (280 нм  $< \lambda < 315$  нм) в отличие от потоков в диапазоне А (315  $< \lambda < 400$  нм), на который больше влияет высота Солнца над горизонтом. Зависимость от общего содержания озона отношений суммарного биологически активного нисходящего потока в разные дни весны к такому потоку 21 декабря на Мак-Мёрдо показывает, что уменьшение общего содержания озона от 300 до 150 Д. Е. в октябре приводит к наступлению примерно ноябрьских уровней потока и октябрьских уровней — в сентябре при падении общего содержания озона до 100 Д. Е. Таким образом, наибольшее наблюдавшееся снижение ОСО в области озонной «дыры» приводит к более раннему (примерно на месяц) наступлению весенне-летних условий для УФ излучения в Антарктике.

Биологические и другие эффекты УФ облучения сильно зависят от облучаемого объекта и его расположения относительно отражающей излучение подстилающей поверхности. Если объект облучается не только сверху падающим УФ, потоком, но и снизу отраженным, то при альбедо поверхности, равном 95 % и встречающемся в Антарктике, суммарный падающий и отраженный поток в Мак-Мёрдо 5 ноября при уменьшении общего содержания озона до 140—150 Д. Е. достигнет уровня такого потока в Майами 21 июня над морем или растительностью с низкими значениями альбедо. Интегрирование потока во времени дает суточную биологически активную дозу 5 ноября с ОСО в 150 Д. Е., в 1,5— 1,6 раза бо́льшую ее значения 21 декабря в Мак-Мёрдо с ОСО в 350 Д. Е., а суточная доза 5 октября с ОСО в 110 Д. Е. будет лишь на 20—25 % меньше [110].

Известны лишь единичные и притом качественные оценки влияния более продолжительных летних уровней потока УФ излучения на антарктическую биосферу [106]. В этой работе рассмотрение объектов антарктической биосферы, подверженных такому излучению, показывает, что «критическим» элементом в системе связей природы Антарктики является фитопланктон поверхностных вод антарктических морей, особенно морей Уэдделла и Росса, ближе расположенных к области озонной «дыры». Возможное угнетение жизнедеятельности и сокращение биомассы фитопланктона в результате усиления УФ излучения весной может привести к поражению составляющих пищевой цепи, которая начинается фитопланктоном: мелкие ракообразные (криль) — рыба — пингвины и птицы — морские млекопитающие (киты, тюлени), часть которых питается крилем непосредственно (киты). К сожалению, количественные (да и качественные) характеристики этой пищевой цепи почти не изучены, реальность этой возможности в настоящее время оценить очень трудно.

Автор этой гипотезы провел на антарктической станции Мак-Мёрдо опыты по облучению проб фитопланктона в морской водепониженным УФ потоком (экранированием и фильтрацией спектра солнечного излучения при облучении сосудов с пробами) и нашел заметные эффекты воздействия. В экранированных от УФ-А и УФ-В излучения пробах продуктивность фитопланктона была в 2-4 раза выше, чем в контрольных. Таким образом, УФ излучение угнетает жизнедеятельность фитопланктона, причем в большей степени самых малых размеров — нанопланктона. Изучение влия-ния озонной «дыры» на природу Антарктики только начинается и, несомненно, представляет собой важную и актуальную часть общей задачи экологии: исследование возможных последствий «утоньшения» озонного «щита» атмосферы для земной биосферы. Эта часть усложняется слабой изученностью антарктической биосферы и сложными условиями проведения натурных исследований в этом регионе. Однако можно надеяться на появление в ближайшие годы важных результатов в этой области.

В заключение следует отметить, что приспособление различных видов, популяций и экосистем к повышенным уровням УФ—В излучения и выработка ими защитных механизмов возможны лишь в случае медленного и небольшого роста этих уровней, что, очевидно, не имеет места в Антарктике в период озонной «дыры».. В целом же проблема влияния роста УФ—В излучения на биосферу находится лишь на начальной стадии исследований, высокая актуальность которых очевидна.

### 6.6.4. Токсикология повышенных концентраций озона

Прямые токсические воздействия повышенных концентраций •озона в нижней атмосфере на объекты природы и на человека исследуются давно и широко при гигиенических исследованиях последствий загрязнения нижней атмосферы в городах и промышленных регионах. Обзоры направлений и результатов этих исследований приведены во многих публикациях, среди которых можно отметить такие монографии, как [20, 23, 64], а также многие •статьи в журналах по охране окружающей среды.



Рис. 6.19. Зависимость среднего по группе людей форсированного объема выдоха (%) после 2-часового их пребывания в атмосфере с повышенной концентрацией озона с перемежающимися нагрузками [208].

1 — легкая нагрузка (объем вентиляции легких  $V_{\rm B} < < 23$  л/мин); 2 — средняя ( $V_{\rm B} = 24-43$  л/мин); 3 — тяжелая ( $V_{\rm B} = 44-63$  л/мин); 4 — очень тяжелая ( $V_{\rm B} > 64$  л/мин).

Так, в обзорной статье [208] систематизированы многие результаты экспериментальных исследований воздействия озона на органы дыхания человека. Как обобщение многих опытов получена зависимость форсированного объема выхода легких после двухчасового пребывания в атмосфере, обогащенной озоном, при разной интенсивности дыхания (рис. 6.19). Видно, что падение форсированного объема выдоха с ростом концентрации озона значительно больше для более интенсивного дыхания, что может быть обусловлено сужением бронхов. Исследования поражений озоном поверхностных тканей дыхательных путей и легочных бронхов у человека и лабораторных животных (мышей) не дали определенных результатов. Остается не ясной возможность переноса на человека многочисленных данных опытов над животными, исследования по проблеме продолжаются. Отмечено усиление воздействия озона на мышей при повышении температуры воздуха.
В 50-е—60-е годы при развитии реактивной транспортной авиации высказывались опасения поражения пассажиров повышенными концентрациями озона в воздухе на околотропопаузном уровне крейсерских полетов. Прямые измерения концентрации озона в пассажирских кабинах, однако, не обнаружили таких концентраций из-за разрушения озона в компрессорах и воздуховодных систем вентиляции кабин [52].

Воздействие повышенных концентраций озона в приземном слое воздуха на растительность и на материалы органического и неорганического происхождения интенсивно изучается в последние десятилетия в основном в связи с общей проблемой воздействия кислотных дождей, газообразных оксидов азота и серы на окружающую среду [41, 64]. Причем поражающее действие оказывают, как правило, семь окислителей, в которой озон занимает лишьчасть, и выделить его эффект из суммарного очень трудно, хотя токсичность озона выше таковой у газообразных оксидов азота и серы.

Воздействия этих окислителей на растительность и степеньих воздействия весьма различны и зависят от многих факторов: возраста растения или его частей, вида воздействия (краткое острое поражение или хроническое поражение при более низких уровнях), вида растения (хвойные деревья поражаются сильнее, чем лиственные) и условий его существования (сильнее поражаются растения, растущие на бедных почвах) [64]. Отмечено значительное поражение повышенными концентрациями озона лесов Южной Калифорнии, где создались благоприятные условия для фотохимического образования озона в загрязненном приземном слое воздуха (смог Лос-Анджелеса).

Воздействие озона на материалы также широко изучается, и накоплено уже много данных. Такое воздействие значительно более интенсивно в загрязненной атмосфере городов и промышленных регионов по сравнению с сельской и неосвоенной человеком местностью. Сравнительно хорошо изучена коррозия металлов, наиболее интенсивная при совместном воздействии  $O_3$  и  $SO_2$ . Формирующиеся растворимые сульфаты металлов образуют электролиты, и во влажном воздухе дальнейшее разрушение металла может происходить и без участия  $O_3$  и  $SO_2$ , но в городах его скорость всегда в несколько (до 10) раз выше, чем вне их. На строительные материалы озон воздействует в комбинации с  $SO_2$  при взаимодействии сульфатов с карбонатом кальция в материале.

Существенно прямое воздействие озона на органические материалы: ткани, пластмассы, резину. Здесь более подвержены разрушению синтетические ткани из полиэфиров (например, лавсана) и нейлона по сравнению с хлопчатобумажными и ацетатными. Обесцвечиваются и разрушаются красочные покрытия, особеннона органической основе (масляные). Очень сильное разрушение озоном резины приводит к необходимости включать в нее специальные антиоксиданты [64]. Попытки оценки общего экономического ущерба от повышения содержания озона в приземном слое воздуха еще далеки от совершенства, но несомненно, что этот ущерб велик и достигает заметной доли от ВНП [215].

В целом ожидаемые изменения в озоносфере Земли как в стратосфере (уменьшение общего содержания озона и рост УФ—В облучения), так и в тропосфере (токсическое поражение природы, человека и окружающей его среды) причиняют большой ущерб и должны быть сведены к минимуму.

7

# ИЗМЕНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА И КЛИМАТА ПРИ ВОЗМОЖНОЙ ЯДЕРНОЙ ВОЙНЕ.

## 7.1. Атмосферные эффекты ядерного удара

Проблемы исследования последствий возможного массированного ядерного удара (ядерной войны) для природы, в том числе для погоды и климата, а также для биосферы интенсивно изучались в последние годы. Результаты этих исследований международными группами ученых представлены в книгах [24, 56, 61]. Основное внимание в них уделялось изменениям погодных и климатических характеристик атмосферы и подстилающей поверхности под влиянием множественных ядерных взрывов и их прямых последствий, влияющих на живую природу и хозяйственную деятельность человека в разных регионах. Изучались также изменения газового состава атмосферы, в частности изменения озоносферы, приводящие к существенным изменениям радиационного режима атмосферы, включая изменения уровней УФ излучения Солнца на подстилающей поверхности, производящих, как известно (см. п. 6.6), значительные воздействия на биосферу.

После опубликования указанных книг появились новые результаты по проблеме, некоторые новые данные полевых опытов по измерениям аэрозолей — продуктов сгорания разных органических материалов — в экспериментальных устройствах и при лесных пожарах малого масштаба были приведены в статьях [44, 117]. Некоторые уточнения модельных оценок понижения температуры приземного воздуха во внутриматериковых регионах в период «ядерной ночи» при сильном замутнении атмосферы дымом пожаров после ядерных ударов указывались, например, в работах [155, 192, 198]. По изменениям газового состава атмосферы, озона и УФР Солнца появились лишь публикации [54, 55, 213].

В настоящем разделе представлены основные результаты исследований изменения содержания озона и других радиационно активных примесей атмосферы и потоков УФ излучения на подстилающей поверхности в результате массированного ядерного удара. Другие геофизические и климатические последствия этого удара достаточно освещены в указанной выше литературе и здесь не затрагиваются.

# 7.1.1. Сценарии и атмосферные эффекты возможных ядерных ударов

Составлено более десятка вариантов возможных ядерных ударов, описание и анализ которых приведены в [61]. При разных параметрах этих ударов, в основном это место и общий объем мощности (энергия тротилового эквивалента — т. э.) произведенных взрывов, различий в сценариях немного: удары большой мощ-ности — около 10 Гт т. э. (1 Гт = 10<sup>9</sup> т) и выше, средней — около 5 Гт и малой — около 1 Гт и меньше общей мощности наносятся почти одновременно в нескольких регионах средних широт северного полушария. При взрывах в воздухе всегда образуются оксиды азота (NO и NO<sub>2</sub>) в количестве около 1 · 10<sup>32</sup> молекул на 1 Мт т. э. (1 Мт = 10<sup>6</sup> т). В огненный шар, затем в облако взрыва, произведенного на поверхности суши или в нижней атмосфере, вовлекается много или частично испарившихся и сконденсировавшихся, или оплавленных частиц грунта и разных предметов из эпицентра взрыва. При взрыве над водой в облако вовлекаются массы водяного пара и капель воды всего около 1 Мт на 1 Мт т. э. и около 3—5 кт (1 кт = 10<sup>3</sup> т) при взрыве над сушей [24, 61].

Все эти продукты ядерного взрыва вместе с его облаком поднимаются выше или ниже уровня тропопаузы в зависимости от мощности взрыва E и его высоты. Для взрывов в нижней атмосфере или на поверхности Земли — основной их массы во всех сценариях — облака с продуктами попадают в стратосферу для E > 20-200 кт и остаются в тропосфере для меньших мощностей.

По оценкам [54], в огненном шаре и в облаке ядерного взрыва озон образуется и разрушается под действием ультрафиолетового и ионизирующего излучений. Однако эффекты образования и разрушения озона сравнительно невелики и их можно не учитывать при оценках долговременных и крупномасштабных воздействий взрывов на атмосферу.

В устойчиво стратифицированной стратосфере с температурой, растущей с высотой, массы воздуха и примесей задерживаются на месяцы и годы и сравнительно быстро распространяются по горизонтали в пределах северного и южного полушария. Крупные частицы аэрозоля и капли воды размером 0,1 мм и больше быстро выпадают из облака в районе взрыва, унося бо́льшую долю радиоактивных изотопов — осколков взрыва. Значительная доля активности остается на мелких частицах и каплях, которые задерживаются в стратосфере на месяцы и годы вместе с газообразными продуктами взрывов, такими, как оксиды азота, и рассеивается глобально с облаками взрыва. Дольше всего в стратосфере остаются частицы размером менее 1 мкм (субмикронные). По разным оценкам, их количество колеблется от 12 до 80 Мт на 5000 Мт т. э. общей мощности ядерного удара [24].

Если облако взрыва остается в хорошо перемешиваемой по вертикали тропосфере, то аэрозольные продукты взрыва удаляются из него за 2—4 недели, газовые — немного медленнее. Если облако маломощного взрыва не поднимается выше 3—5 км, то газы и аэрозоли из него удаляются примерно за неделю, в основном путем захвата частиц и молекул газа — оксидов азота — каплями обычных облаков и осаждения на земную поверхность при выпадении снега и дождя. За несколько недель облако взрыва, двигаясь с зональным переносом в основном вдоль круга широты, огибает земной шар, радиоактивные выпадения из него и концентрация продуктов взрыва в облаке занимают широтную зону шириной до несколько тысяч км (10—20° ш) [56, 61].

#### 7.1.2. Пожары и их продукты

Массовые ядерные взрывы вызывают крупномасштабные пожары, при которых возможно попадание дымовых частиц в верхнюю тропосферу и нижнюю стратосферу и воздействие их на поля излучений, на озон и озоноактивне газы. Большие массы сажевых частиц поступили в нижнюю и среднюю тропосферу в результате массовых пожаров на нефтяных и газовых месторождениях Ирака и Кувейта во время «неядерной» войны в районе Персидского залива в первой половине 1991 г. [87].

Возможны пожары следующих типов (табл. 7.1).

#### Таблица 7.1

Вид пожара	Площадь, млн. км <sup>2</sup>	Продол- житель- ность, сут	Сгоревшая масса, Гт	Масса СО <sub>2</sub> , Гт	Масса частиц, Мт
Городской Лесной и степной Топливо*	0,7 1,0 —	1 10 30	5-10 3-6 0,3	10—20 5—10 1	200—400 100—200 100
Bcero			8-16	1530	400700

Оценки параметров пожаров ядерного удара и выбросов их основных продуктов [24, 61]

\* Источники и склады топлива.

1. Пожары в крупных городах, городских скоплениях (агломерациях), промышленных районах с высокой концентрацией горючего материала на единицу площади. Такие пожары в средних широтах северного полушария могут продолжаться несколько суток и в них может сгореть около 60 % всего горючего материала, образующего дымы и частички сажи.

2. Лесные пожары с продолжительностью 10—15 сут на площади примерно 0,3—4 млн. км<sup>2</sup>, в которых может сгореть около одной трети всего горючего материала.

3. Пожары на топливных складах, разработках, месторождениях угля, нефти, газа занимают малую площадь и, по оценкам,

в них может сгореть порядка 10 % общего горючего материала. Такие пожары продолжаются обычно месяц и более, а пожары торфяников, нефтяных и газовых скважин и открытых месторождений твердого топлива (угля, сланцев) могут продолжаться несколько лет [61, 205].

По данным многочисленных наблюдений в лесных пожарах на больших площадях дым поднимается до высоты 2—3 км. На такую же или меньшую высоту поднимаются дымы пожаров на разработках топлива. По модельным расчетам и данным наблюдений за большими пожарами в городах, например при бомбардировках городов во время второй мировой войны, струи дыма в таких пожарах, а также в пожарах на больших нефтяных складах иногда поднимаются до высоты 8—12 км, достигают тропопаузы и частично проникают в стратосферу. Основная масса частиц продуктов пожаров остается в тропосфере и имеет примерно одинаковую по ее высоте концентрацию.

По оценке ряда исследований, масса аэрозолей — пыли ядерного взрыва — и сажи — частиц дымов массовых пожаров — изменяется в довольно широких пределах. Для вероятной средней суммарной мощности ядерного удара в 5—10 Гт, половину которой составляют наземные взрывы, в атмосферу выбрасывается 0,5—2 Гт частиц пыли. Часть из них попадает в стратосферу, где оказывается не более 12—80 Мт (2—4%) субмикронных (меньше 1 мкм) оптически активных частиц.

В «спокойных» условиях в глобальной стратосфере до уровня 30 км находится 0,2—1 Мт субмикронных аэрозолей, в основном капель серной кислоты, образующихся при окислении разных газов, содержащих серу. Мощные взрывные извержения вулканов забрасывают большое количество таких газов и частиц в нижнюю стратосферу. Через 2—3 месяца в ней остается 10—20 Мт частиц, которые ослабляют потоки солнечного излучения в течение 1— 3 лет [15].

Как было указано в п. 1.3, ослабление слоем аэрозоля прямого потока излучения (его поглощение и рассеяние) характеризуют оптической плотностью  $\tau = \ln (I_0/I)$ , где  $I_0$  — поток излучения до прохождения слоя. Для фонового стратосферного аэрозоля  $\tau =$ = 0,01—0,03. После извержения вулкана Эль-Чичон в Мексике в апреле 1982 г. она составила 0,6—0,8, т. е. видимое прямое излу<sup>4</sup> чение Солнца было ослаблено в  $e^{0.6-0.8} = 1,8-2,2$  раза. Для фонового тропосферного аэрозоля  $\tau = 0,1-0,2$  вне тропиков и  $\tau = 0,2-$ 0,3 в тропиках.

Если в стратосфере частицы пыли взрыва главным образом рассеивают излучение Солнца и значительная часть рассеянной радиации направляется вниз и достигает поверхности Земли, то сажевые частицы в основном поглощают видимое излучение и уменьшают его общее пропускание атмосферой в 6—8 раз по сравнению с пылью при одинаковых т. Обратная ситуация имеет место в случае теплового излучения: по сравнению с частицами пыли частицы сажи поглощают его в несколько раз слабее.

Микроскопические исследования частиц дыма городских и лесных пожаров в последние годы показали, что частицы имеют неправильную форму и состоят из цепочек комплексов (агрегатов) более мелких элементов. Такая форма является промежуточной между одномерными «иголками» и двумерными «чешуйками», но ближе к последним. Коэффициенты поглощения и рассеяния видимой радиации такими частицами в несколько раз больше таковых для сферических частиц того же объема, которые использовались в первых оценках оптических свойств дымов пожаров от ядерного удара. Соответственно поглощение должно быть увеличено для одной и той же массы дыма [74]. Однако результаты недавних исследований возможных видов и масс разного горючего материала и степени их выгорания при ядерном ударе показали, что первые оценки этих горючих масс и массы дыма от пожаров, приведенные в табл. 7.1, завышены в несколько раз. Так, вместо приведенных в табл. 7.1 400-700 Мт частиц дыма в настоящее время 150 Мт рассматриваются как верхний предел, а 15 Мт — как нижний. В итоге суммарное значение т, наиболее существенное для модельных расчетов, не изменяется заметным образом от его первых оценок. По [212], т равно 0,5 для малых эффектов, 1,0 для «ядерной осени», 3,0 для «номинальной ядерной зимы» и 5,0 для экстремально мощного ядерного удара, производимого во всех случаях летом. Поглотив излучение Солнца, дымы пожаров нагреваются сами, нагревают окружающий их воздух и воздушные массы, содержащие дым и другие продукты пожаров, летом при высоком Солнце над горизонтом могут подниматься на большую по сравнению с начальной высоту, способствуя более интенсивному перемешиванию этих продуктов в тропосфере и их проникновению в стратосферу [155].

Суммарная масса субмикронных частиц дымов пожаров от возможного ядерного удара может достигнуть 100-200 Мт и меньше зависит от общей мощности удара, чем общая масса пыли. Общая масса аэрозолей, попадающая в атмосферу после ядерного удара, сравнима с массой аэрозолей, поступающих в спокойную стандартную атмосферу или образующихся в ней из газов в настоящую эпоху примерно за год. Выше указывалось, что среднее время пребывания аэрозоля в тропосфере средних широт составляет 1-З недели, поэтому можно ожидать, что концентрация аэрозолей продуктов ядерных взрывов и пожаров — в средних широтах северного полушария после ядерного удара с общей мощностью 5— 10 Гт будет в 50—100 раз больше наблюдаемой в настоящее время фоновой концентрации аэрозолей в этих широтах. Такая концентрация аэрозолей может сохраняться в течение нескольких недель, пока длятся пожары, при этом значение т повышается до нескольких единиц, а интенсивность солнечной радиации, достигающей поверхности Земли, составит доли процента и будет соответствовать условиям сумерек или даже лунной ночи [61]. Замедленному удалению аэрозолей из атмосферы будет способствовать уменьшенный захват частиц дыма каплями и кристаллами облаков и осадков, содержание которых в прогретой тропосфере, вероятно, снизится. Высказанное ранее предположение о разрушении озоном сажевых частиц в атмосфере не подтвердилось недавними прямыми лабораторными исследованиями [74].

За время своего существования облака вероятных ядерных ударов и дыма вызванных ими пожаров в ряде регионов (Европа, Северная Америка, Восточная Азия) зоны 30—60° с. ш. успеют обогнуть земной шар, частично перемешаться и, образовав зонально однородную пелену в указанной зоне, начнут распространяться в другие широты. Согласно проведенным модельным расчетам, такое распространение будет происходить преимущественно в нижней стратосфере из северного в южное полушарие со скоростью, превышающей наблюдаемую скорость межширотного переноса примесей в стандартной невозмущенной атмосфере [56, 155]. Этому способствует увеличение межполушарного градиента температуры в верхней тропосфере и стратосфере, вызванное их аэрозольным нагреванием.

#### 7.1.3. Климатические эффекты аэрозолей и газов ядерного удара

Рассеяние и распространение аэрозолей ядерных взрывов и пожаров в глобальной атмосфере и сильное ослабление ими потока солнечного излучения на подстилающей поверхности приводят к сравнительно быстрому и существенному охлаждению поверхности суши, имеющей малую теплоемкость, и прилегающего к ней слоя нижней тропосферы. Первые модельные расчеты давали понижение температуры приземного слоя воздуха  $\Delta T_s = 15 - 25$  К в случае максимального охлаждения в средних частях материков через 15-20 сут после ядерного удара. Из-за большой теплоемкости океана быстрое снижение потока солнечного излучения на поверхности не повлияет заметным образом на его температуру, как и на температуру приземного слоя воздуха над океаном, островами и прибрежными районами материков. При этом в средних частях материков зоны 30-70° с. ш. может быстро наступить «ядерная зима» с выпадением снега, замерзанием рек и озер даже летом, что нанесет непоправимое поражение как природной растительности, так и агросистемам, в том числе и в тропиках, где растительность погибнет при понижении приземной температуры воздуха на 5—10 К. Резкий градиент  $\Delta T_s$  между холодными материками и оставшимися теплыми океанами приведет к сильным ветрам на побережьях типа зимних муссонов, к штормам и ураганам [56].

В последние годы исследования оптических свойств аэрозоля и некоторые другие модельные предположения внесли уточнения в модельные оценки  $\Delta T_s$ , заметно понизив их, так что для условий июля в зоне 50—70° с. ш. при максимальной предполагаемой массе дымов пожаров 100—200 Мт в средних частях материков  $T_s$  понижается на 10—12 К, оставаясь выше 0°С, а в тропиках максимальное  $\Delta T_s$  составит около 5 К [155].

Подъем слоя дыма и сажи, нагретого поглощенным солнечным излучением, на большую высоту в тропосфере и в нижнюю стра-тосферу может изменить характер и итог взаимодействия поглощающих радиацию частиц с потоками коротковолнового излучения Солнца и длинноволнового излучения поверхности Земли и атмосферы. В результате прогревания Солнцем слоя тропосферы или нижней стратосферы с частицами дыма и сажи тепловое излучение этого слоя может привести к нагреванию поверхности Земли вместо охлаждения, т. е. к «ядерному лету» вместо «ядерной зимы». Согласно оценкам [42], при выносе в январе в нижнюю стратосферу всего северного полушария и тропиков южного 11 Мт са-жевого аэрозоля максимальное  $\Delta T_s = 2-3$  К в июле в высоких широтах северного полушария и 0,1-0,2 К в тропиках при средней  $\overline{\Delta T_s} = 0.5$  К по всему полушарию.

Однако это потепление может быть частично или полностью перекрыто влиянием пыли или других аэрозольных продуктов взрывов, в основном рассеивающих, а не поглощающих солнечное излучение в слое выше слоя дыма и сажи. Эти аэрозоли аналогично аэрозолям от взрывных крупных вулканических извержений увеличивают планетарное альбедо и оптическую толщину т на несколько десятых, понижая  $\overline{\Delta T_s}$  на 1—3 К на несколько месяцев, т. е. на время жизни таких аэрозолей в нижней стратосфере. Экранируя частично солнечное излучение от слоя дымов пожаров, слой пылевых частиц снижает нагревание дымового слоя и его конвективный подъем из нижней тропосферы.

Все эти эффекты будут значительно слабее выражены при весьма вероятном «пестром», неоднородном горизонтальном покрытии атмосферы газовыми и аэрозольными продуктами взрывов и пожаров, полученном в трехмерном моделировании их распространения с помощью модели общей циркуляции атмосферы [117, 155].

Сильное изменение термического режима атмосферы и подстилающей поверхности существенно изменит воздухо- и влагообмен в атмосфере. Прогревание тропосферы выше ее нижнего слоя приведет к ее примерной изотермии и сильно снизит в ней вертикальный воздухообмен и перенос водяного пара от подстилающей поверхности в слой облакообразования. Повышение температуры в этом слое и существенное уменьшение испарения с охлажденной поверхности суши приведут к почти полному исчезновению облаков и осадков над материками. Над океанами испарение может усилиться при усилении ветров, но ослабленный вертикальный обмен в средней и верхней тропосфере приведет к образованию лишь низких облаков со слабыми осадками, которые будут выпадать на акваториях океанов. Переносу облаков с океанов на материки будут препятствовать отмеченные выше ветры типа зимних муссонов. В целом влагооборот между океаном, атмосферой и сушей резко снизится, как снизится и удаление из атмосферы облаками и осадками аэрозолей и газов — продуктов взрывов и пожаров. Эти обстоятельства будут больше способствовать увеличению

продолжительности ядерной «зимы» или «осени», как ее еще те-

перь называют, чем при «стандартных» условиях в атмосфере. Модельные расчеты показывают окончание «зимы» или «осени» через 3—4 месяца после ядерного удара по мере рассеивания облаков аэрозолей и увеличения интенсивности солнечного излучения, достигающего подстилающей поверхности. Удаление из атмосферы газовых продуктов ядерных взрывов — оксидов азота будет происходить медленнее, чем удаление аэрозолей, и разогревание ими стратосферы до уровня 30 км может продолжаться достаточно долго — несколько месяцев и более, что будет приводить к дополнительному потоку длинноволнового излучения в тропосферу и к нагреванию подстилающей поверхности — «ядерное лето» после «ядерной зимы» [55, 61].

Длительные сроки пребывания аэрозольных и особенно газовых примесей в атмосфере приведет к их почти глобальному горизонтальному распространению в слоях тропосферы и стратосферы, и для оценки влияния этих примесей можно применять одномерные радиационно-фотохимические модели с детальными радиационными и фотохимическими блоками, позволяющими получить такие оценки.

## 7.2. Модельные оценки изменений состава, радиационного и термического режимов атмосферы после ядерных ударов

#### 7.2.1. Оценки эффектов без учета влияния аэрозолей

Оценки изменений состава атмосферы сделаны в основном с использованием одномерных радиационно-фотохимических моделей, в которых задаются оптические свойства аэрозолей — продуктов ядерных взрывов — и эволюция со временем концентрации частиц пыли и дыма пожаров в тропосфере и стратосфере. Вертикальные распределения этих концентраций в начальный момент также задаются, а вертикальные профили малых газов — продуктов взрывов — и газов, взаимодействующих с ними фотохимически, рассчитываются в моделях с использованием профилей параметров вертикального переноса — коэффициентов макротурбулентной диффузии К<sub>z</sub> для «стандартных» условий. В некоторых работах величина К<sub>z</sub> существенно уменьшалась в тропосфере, чтобы отразить влияние ее прогревания и роста вертикальной статической устойчивости на интенсивность вертикального переноса примесей [55, 61, 213].

Более простой случай отсутствия существенного аэрозольного выброса в атмосферу при ядерных взрывах большой мощности реализуется, например, при отдельных воздушных взрывах на значительной высоте или при массовом ядерном ударе над водной поверхностью или относительно небольшим островом.

Так как объем облака взрыва практически пропорционален его мощности, то средняя начальная концентрация в нем оксидов азота [NO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> на момент его максимального развития будет почти одинаковой и составлять около 10<sup>13</sup> молекул в 1 см<sup>3</sup> для различных мощностей взрыва. Учет взаимодействия NO<sub>x</sub> с газами атмосферы при формировании облака не изменяет заметно это значение, как и учет эффекта образования озона в результате ультрафиолетового излучения огненного шара взрыва и ионизации воздуха его ядерными излучениями. Расчеты на простой фотохимической модели для [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> = 1,0 · 10<sup>13</sup> молекул в 1 см<sup>3</sup> показали, что на уровне 30 км концентрация падает до 0,1 начального значения [O<sub>3</sub>] уже через 10—15 мин и до 0.01 — через 2 ч. а на Таблица 7.2 высоте 20 км 0,1 [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> дости-Изменение (%) со временем общего гается примерно за 4 ч при содержания озона относительно его учете только фотохимических начального значения в столбе процессов и в околополуден-

ных условиях. Эти процессы

 $[NO_x]_0$ . Так, для  $[NO_x]_0 = 10^{12}$ 

**vстано**вления

в 1

0,1[O<sub>3</sub>]₀ на уровне 30 стигается лишь через

озона

при

Из табл. 7.2, в которой при-

менее

меньших

км ло-

3—4 ч

облака

см<sup>3</sup> значения

разрушения

интенсивны

молекул

после

[54].

начального значения в столое атмосферы, проходящем через центр облака взрыва разной мощности [54]

Мощность взрыва, Мт	Время, ч				
	3	10	30	70	
10 2,0	35 75	54 69	67 83	90 97	

ведены оценки снижения со временем общего содержания озона в столбе атмосферы, проходящем через центр облака взрыва различной мощности, видно, что время восстановления начального содержания озона даже для одиночного взрыва может составлять несколько суток. Эти оценки полубез учета «затягивания озонной дыры» диффузией озона чены с ее краев, невозможного в одномерной фотохимической модели. Использование этой модели для оценки степени разрушения озона учета аэрозольных эффектов при распространении в слое без стратосферы 5-20 км оксидов азота от ядерного удара с суммарной мощностью 10 Гт, когда [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> в слое составит 2.10<sup>11</sup> молекул в 1 см<sup>3</sup>, показало уменьшение начального общего содержания озона максимально на 7 % на 12-е сутки после взрыва. Это уменьшение достигнет максимума, равного 30 %, через три месяца, если учесть разогревание слоя с аэрозольными продуктами взрыва солнечным излучением на десятки кельвинов. При этом учитывалось увеличение содержания озона под слоем с его уменьшением при росте там потока озонообразующего ультрафиолетового излучения Солнца, но не учитывался рост содержания озона в тропосфере под действием газовых продуктов пожаров, не рассмотренных в модели [54].

В других модельных исследованиях учитывались газовые продукты массовых пожаров, которые могут внести значительные изменения в содержание малых газов в нижней атмосфере. В табл. 7.3 приведены оценки роста средних в зоне 30—70° с. ш. концентраций некоторых газов тропосферы в слое 0—6 км в результате пожаров средней интенсивности, в основном лесных, происходящих на большой площади после ядерного удара [55]. Эти оценки основаны на приведенных в табл. 7.4 данных натурных измерений относительно  $CO_2$  выбросов в атмосферу ряда газов в результате сгорания биомассы.

Таблица 7.3

Объемные отношения смеси  $\overline{c}$  газов — продуктов пожаров ядерного удара, средние в слое 0—6 км тропосферы зоны 25—70° с. ш.  $c_0$  и их превышение над стандартными значениями газов в приземном слое [55]

Газ	<i>с</i> млн—1	<i>с</i> <sub>0</sub> млн-1	č∕c₀	2ē/co
$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH}_4\\ \mathrm{H}_2\\ \mathrm{N}_2\mathrm{O}\\ \mathrm{NO}_{\boldsymbol{x}} \end{array}$	30,8 4,3 0,49 1,0 0,068 0,145	340 0,12 1,6 0,6 0,30 0,003	0,090 35,8 0,31 1,7 0,23 48	0,18720,623,40,4697

#### Таблица 7.4

Оценки отношений газов — продуктов сгорания биомассы к образующемуся при этом CO<sub>2</sub> (37 % биомасса саванны, 30 % сельхозотходы, промышленная и топливная древесина) [100]

	Оценка, % (по объему)			
Газ	средняя	пределы изменения		
CO CH4 H2 N2O NOx CH3Cl	$14 \\ 1,6 \\ 3,3 \\ 0,22 \\ 0,47 \\ 23,4 \cdot 10^6$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		

Из табл. 7.3 следует, что при росте концентраций СО<sub>2</sub> и СО — прямых продуктов сгорания углеродосодержащих горючих материалов — на единицы и десятки процентов, концентрация оксидов азота возрастает на 1—3 порядка величины в дополнение к такому

же росту их содержания в верхней тропосфере и нижней стратосфере от облаков ядерных взрывов.

существенное увеличение содержания оксидов азота Такое в стандартных тропосфере и стратосфере оказывает значительное, но разного знака влияние на озон [62, 76]. Так как фотолиз NO2 основных источников атомарного кислорода служит одним из в тропосфере (см. п. 3.2), то рост содержания NO и NO<sub>2</sub> приводит к увеличению концентрации тропосферного озона. В период «ядерной ночи» или «сумерек» при слабых потоках излучения Солнца в нижней атмосфере фотолиз NO2 затруднен, а содержание в атмосфере ОН и НО2, окисляющих NO снова до NO2, падает почти период «ядерных сумерек» концентрация Поэтому в до нуля. озона падает и в тропосфере, и в стратосфере и начинает возра-



Рис. 7.1. Изменение со временем отклонения концентрации озона ( $\Delta[O_3]/[O_3]$ ) в приземном слое воздуха относительно «стандартных» уровней для NO<sub>x</sub>, заброшенных ядерным ударом общей мощностью 5 Гт в различные слои атмосферы [55]. Без учета аэрозолей: 1-25-40 км; 2-15-30 км; 3-6-20 км; с аэрозолями: 4-25-40 км; 5-6-20 км.

стать в тропосфере лишь после рассеяния дыма и пыли пожаров и взрывов и начала восстановления уровней солнечного излучения в этих слоях на всех уровнях.

Длительное сохранения высоких концентраций оксидов азота в стратосфере будет усиливать разрушение озона и препятствовать восстановлению его исходной фоновой концентрации. Высокие концентрации NO<sub>2</sub> и NO в тропосфере в первые после «ядерной ночи» недели вызовут заметное увеличение содержания озона и замедлят соответствующий рост потока УФ—В радиации к подстилающей поверхности при уменьшении общего содержания озона. Эти процессы представлены на рис. 7.1—7.4, на которых показана эволюция со временем изменений концентрации озона на разных уровнях и общего содержания озона для среднегодовых условий



Рис. 7.2. Изменение со временем ∆X/Х относительно стандартных уровней для тех же условий и обозначений, что на рис. 7.1 [55].



Рис. 7.3. Изоплеты изменений со временем отклонений концентрации озона (%) в стратосфере относительно «стандартных» уровней для продуктов ядерного удара общей мощностью 5 Гт, аэрозолями в слое 0—20 км и NO<sub>x</sub> в слое 12—30 км [213].





после ядерного удара с общей мощностью 5 Гт и с начальной общей оптической толщиной ослабления солнечного излучения аэрозолями  $\tau_0 = 4-5$ , которая убывает со временем:  $\tau = \tau_0/2 \approx 2$  через месяц после удара. Представленные графики рассчитаны на сходных одномерных радиационно-фотохимических моделях, дающих близкие радиационные и термические эффекты в атмосфере: у обеих максимальное прогревание в стратосфере достигает 100—110 К.

Как видно из графиков, максимальное уменьшение общего содержания озона происходит в первые два-три месяца и достигает 50 % в модели [213], где аэрозольный слой простирается до уровня 20 км, а слой от ядерных взрывов располагается между уровнями 12 и 30 км. Среди вариантов начальных распределений продуктов ядерных ударов в модели [55] к этому распределению близки варианты 4 и 5. У первого из них слой оксидов азота, образовавшихся в результате взрывов, достигает высоты 30 км, а у второго — 20 км при такой же высоте верхней границы аэрозольного слоя. В этих вариантах максимальное уменьшение общего содержания озона составляет около 40 %, с учетом 30— 50 %-ного роста содержания озона в нижней атмосфере в течение второго месяца после ослабления поглощения солнечного излучения аэрозолем. Это увеличение содержания озона в тропосфере, вызванное присутствием оксидов азота — продуктов пожаров, — не учитывается в модели [213], как не учитывается и в аналогичной радиационно-фотохимической модели, в которой максимум уменьшения общего содержания озона достигает 20 % через месяц после удара для аналогичного начального профиля «взрывных» NO<sub>x</sub> [61].

Как видно из рис. 7.3, основной вклад в падение общего содержания озона вносит уменьшение концентрации озона в слое его максимума. Рисунок 7.4 показывает, что примерно одинаковый вклад в уменьшение общего содержания озона вносят как ускорение его каталитического разрушения в результате увеличения содержания оксидов азота в слое их заброса с облаками взрывов, так и увеличение скоростей реакций этого разрушения с повышением температуры при нагревании этого слоя вследствие поглощения излучения Солнца аэрозолем и NO<sub>2</sub>. Такие же модельные оценки вклада механизмов разрушения озона получены в модели [55].

Аэрозольное нагревание верхней тропосферы и нижней стратосферы прекращается через 1—2 месяца после ядерного удара, а нагревание этих слоев оксида азота уменьшается медленнее и спадает только через 3—5 месяцев. При этом уменьшается тепловое разрушение озона, но остается его каталитическое разрушение оксидами азота, поэтому восстановление содержания озона в слое его максимума (на высоте 18—25 км) происходит медленно, затягивается до года и более (см. рис. 7.3). Соответственно долго остается низким и общее содержание озона (см. рис. 7.2), несмотря на повышение его концентрации в тропосфере. Сохранение на несколько месяцев (до года) высокой концентрации озона в приземном слое воздуха (см. рис. 7.1) маловероятно из-за относительно быстрого удаления облаками и осадками оксидов азота из нижней тропосферы. В приведенных оценках [55] этот процесс не учитывается в связи с упомянутым выше предположением о почти полном исчезновении облаков и осадков над материками, однако они остаются над океанами, хотя и с меньшей интенсивностью.

Приведенные на рис. 7.2 и 7.4 значения служат верхней границей возможных реальных значений общего содержания озона, поскольку все указанные выше радиационно-фотохимические модели не учитывают прямого разрушения озона и озоноактивных радикалов пылевым и сажевым аэрозолем, которое, несомненно, весьма значительно в первые недели после ядерного удара, когда концентрация частиц этих аэрозолей велика. Особенно существенным аэрозольное разрушение озона будет для случаев маломощных ядерных взрывов, когда облака с пылью и оксидами азота не поднимаются выше 10-12 км и заведомо остаются в слое атмосферы, расположенном ниже слоя максимума плотности озона (18-25 км). Тогда разрушение озона оксидами азота в слое максимума почти не происходит, если только конвекцией нагретых летним солнцем аэрозольных масс они не будут подняты в слой 18—25 км, что, впрочем, маловероятно в термодинамически устойчивой нижней стратосфере. Все разрушение озона в тропосфере будет производиться аэрозолями, а снижение его концентрации и уменьшение общего содержания будут связаны в основном с падением интенсивности источников озона — фотолиза О2 и NO2 — УФ излучением Солнца при ослаблении его аэрозольными слоями. После рассеяния и удаления аэрозолей и при повышенной концентрации NO2 и Оз в тропосфере общее содержание озона может быстро восстановиться и даже превзойти исходный уровень, как это видно на рис. 7.2, для случаев ядерных ударов, состоящих из многих маломощных взрывов.

Очевидно, что указанное выше долговременное изменение вертикального распределения концентрации озона вместе с повышенной концентрацией оксидов азота в слое облаков удара окажет заметное влияние на вертикальное распределение температуры в глобальной атмосфере и таким образом — на климат. Такое влияние может оказаться существенным после сравнительно быстрого (за 1—2 месяца) удаления из атмосферы аэрозольных продуктов ядерного удара.

# 7.2.3. Изменение потока УФ излучения на подстилающей поверхности

Основной биологический эффект уменьшения общего содержания озона — рост опасного УФ—В излучения Солнца, экранируемого озоном, оценивается в рассмотренных выше радиационнофотохимических моделях. На рис. 7.5 и 7.6 представлены расчетные изменения со временем отклонений от стандартных наземных потоков УФ излучения Солнца на разных длинах волн и в целом по УФ—В диапазону. Из рисунков видно, что после нулевых значений в первый месяц после удара, связанных с явлением «ядерной ночи» или «ядерных сумерек», уровень УФ—В потока быстро возрастает, особенно в коротковолновой части, где излучение интенсивно поглощается озоном, и в случае отсутствия аэрозолей (кривая 1 на рис. 7.5). Поток с длиной волны 0,32 мкм — длинноволновой границей УФ—В полосы — почти не изменяется после восстановления через три месяца от удара (кривая 2 на рис. 7.5).

Аэрозоли взрыва интенсивно ослабляют УФ поток к поверхности Земли. Кривая 2 на рис. 7.6 показывает, что при нахождении



Рис. 7.5. Изменение со временем отклонений потока УФ излучения  $\Delta I/I_0$  на подстилающей поверхности относительно стандартных уровней для тех же условий, что на рис. 7.3, для длины волны 305 нм (1), 320 нм (2) [213].



Рис. 7.6. Изменение со временем отклонений суммарного потока УФ излучения  $I/I_0$  на подстилающей поверхности относительно стандартных уровней для тех же условий, что на рис. 7.1 при забросе NO<sub>x</sub> в слой 26—40 км без учета аэрозолей (1), в слой 6—20 км с учетом аэрозолей (2).

«взрывного» NO<sub>x</sub> в слое 6—20 км, ниже слоя максимума плотности озона, когда падение общего содержания озона не превосходит 10 %, уровень потока УФ—В излучения не поднимается выше своего стандарта, т. е. эффект усиления аэрозольного поглощения этого потока превосходит эффект уменьшения его поглощения озоном.

Таким образом, изменение уровня УФ—В излучения на подстилающей поверхности — биологически наиболее важного последствия воздействия массового ядерного удара на озоносферу — определяется сопоставимыми по величине, но разного знака воздействиями оксидов азота и аэрозолей — продуктов удара на озон и непосредственно на УФ—В излучение. По оценкам, полученным с помощью радиационно-фотохимической модели, слой NO<sub>x</sub> при ядерном ударе суммарной мощностью 4 Гт ослабляет увеличение УФ—В потока при уменьшении общего содержания озона примерно на 20 %. Отсюда следует, что разные качественно и количественно характеристики газовых и аэрозольных продуктов и влияние ядерного удара на атмосферу могут привести к разным не только по величине, но и по знаку изменениям интенсивности биологически активного УФ—В излучения на подстилающей поверхности. Однако это не позволяет сложить или осреднить эти и другие разнозначимые влияния продуктов ядерных взрывов в итоговый нулевой или близкий к нему эффект. В разных условиях некоторые из воздействий могут преобладать, а одновременное воздействие разных факторов может наносить поражение, значительно более тяжелое, чем от каждого фактора отдельно — производить так называемый синергический эффект [61]. Проблема оценки изменений УФ—В потока к подстилающей

Проблема оценки изменений УФ—В потока к подстилающей поверхности требует дальнейшего излучения с более точным анализом и учетом вклада аэрозолей ядерного удара в эти изменения.

# 7.2.4. Возможные последствия атмосферных эффектов ядерного удара для природы и общества

Помимо рассмотренных выше изменений температуры атмосферы и подстилающей поверхности, изменений содержания озона и интенсивности УФ—В излучения Солнца, заметные последствия для природы и общества могут иметь изменения газового состава нижней атмосферы и химического состава осадков. Здесь мы не рассматриваем поражение ионизирующей ядерной радиацией от продуктов ядерного взрыва, составляющее отдельную большую проблему, с некоторыми положениями которой можно ознакомиться в статьях [8, 24] и в некоторых популярных статьях, например, опубликованных в журнале «Природа» № 6 за 1985 г.

Газовые продукты лесных и особенно городских пожаров, а также повышенное содержание озона в приземном слое воздуха в течение нескольких месяцев после удара будет наносить серьезное токсическое поражение всей живой природе не только в регионах, подвергшихся ударам, но и, возможно, во всей зоне средних широт северного полушария. Дополнительное и существенное поражение почвы и растительности будет вызвано сильно закисленными и зараженными осадками — снегом и дождем, которые будут «вымывать» газовые и аэрозольные продукты пожаров и взрывов из нижней атмосферы. Отмеченное выше уменьшение испарения и облачности над материками в широтной зоне ядерных ударов, а значит, и уменьшение интенсивности и объема осадков, будет увеличивать концентрацию токсичных веществ в дождевой воде и снеге. Такие высокотоксичные осадки будут более глубоко поражать почву, растительность, строения, промышленные объекты, а малый объем осадков будет затруднять смыв токсичных веществ с поверхности почвы, грунтов, строений, листьев растительности.

«Ядерная зима» и «ядерная осень», а также повышение УФ-В излучения поражают особенно сильно леса и другую раститель. ность средних широт весной и летом в период их роста и развития. Растения, переносящие зимой в состоянии покоя температуры воздуха в десятки градусов Цельсия ниже нуля и повышенное УФ-В облучение, в период вегетации и других активных фаз жизни растения погибают при слабых морозах, а для южных растений губительно понижение температуры на 10-15 К в течение нескольких дней. Значительно более быстрое наступление «ядерной зимы» по сравнению с обычной сменой сезонов не позволяет растениям, еще не завершившим свои сезонные фазы развития и размножения, приспособиться к снижению освещенности и температуры. Тропическая растительность и тропические экосистемы в целом очень чувствительны к понижению температуры воздуха даже до 10-15 °С на недели и месяцы, так как совсем не приспособлены к таким понижениям. Они будут поражены во все сезоны даже небольшим понижением температуры на окраине зоны «ядерной зимы» или «осени» [61].

Если растительность и другая биота на суше мало поражаются такими последствиями ядерного удара, как слабые изменения температуры и влажности, то существенным может оказаться поражение биоты не только токсичными веществами — продуктами взрывов и пожаров, но и повышенным уровнем УФ—В излучения Солнца при уменьшении общего содержания озона в течение длительного времени. Как видно из рис. 7.5 и 7.6, такое повышение УФ—В потока значительно даже при среднегодовых условиях.

На островах и побережьях меньшее понижение приземной температуры уменьшает вероятность поражения природы холодами, но остается воздействие сильных ветров и снижения освещенности, что может угнетать развитие фитопланктона и этим причинять серьезный ущерб пищевым цепям морских организмов. Эти организмы в океане в основном защищены от поражений: температурного, УФ—В и поражения ионизирующей радиацией от ядерных взрывов.

Все это кратковременные эффекты только на период «ядерной зимы» или «осени», длящийся несколько недель или месяцев в широтной зоне основных ядерных ударов. Долговременные последствия таких ударов будут продолжаться годы и охватывать всю Землю. В южном полушарии будут происходить явления, сходные с описанными выше, но в заметно ослабленном виде из-за задержки во времени и существенно большей площади океанов в этом полушарии. В северном полушарии на поверхности суши, пораженной «ядерной зимой», обычными загрязнениями и радиоактивными выпадениями, будут происходить процессы вторичного поражения и перестройки экосистем, в основном описанные в [61], так же как и процессы поражения среды обитания человека.

# 8

# ВЛИЯНИЕ ПУСКОВ РАКЕТ И ПОЛЕТОВ САМОЛЕТОВ НА ОЗОННЫЙ СЛОЙ АТМОСФЕРЫ

## 8.1. Состав продуктов сгорания

Состав продуктов сгорания определяется составом топлива и режимом его сгорания. В первых ступенях ракет-носителей, создающих наибольшее по массе количество продуктов сгорания, используются как твердые ракетные топлива, так и жидкие. Все ракетные топлива содержат горючее и окислитель. Свойства и особенности использования различных ракетных топлив подробно рассмотрены в [3, 22]. В большинстве авиационных двигателей окислителем служит кислород окружающего воздуха, а в качестве горючего используются либо жидкие углеводороды (бензин, керосин), либо сжиженные газы (водород, природный газ).

## 8.1.1. Твердые ракетные топлива

Твердые ракетные топлива используются в первых ступенях американских («Спейс Шаттл», «Титан») и европейских («Ариан») ракет-носителей. Продукты сгорания такого топлива содержат как неактивные или малоактивные по отношению к озону соединения — молекулярный азот (N<sub>2</sub>), диоксид углерода (CO<sub>2</sub>), оксид углерода (CO), водяной пар (H<sub>2</sub>O), — так и озоноактивные — хлористый водород (HCl), твердые частицы оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), свободные атомы и радикалы (H; OH).

Реальный состав продуктов сгорания отличается от рассчитываемого для условий термодинамического равновесия на срезе двигателя. Продукты сгорания после выхода из двигателя перемешиваются и взаимодействуют с воздухом, в результате чего происходит «дожигание» таких соединений, как молекулярный водород и оксид углерода. и уменьшение вследствие реакций рекомбинаций содержания озоноактивных свободных атомов и радикалов. При попадании окружающего воздуха в высокотемпературную струю продуктов сгорания возможно образование оксидов азота по цепному механизму, предложенному Зельдовичем:

$$\frac{N_2 + O \rightarrow NO + N}{O_2 + N \rightarrow NO + O},$$
  
$$\frac{N_2 + O_2 \rightarrow 2NO}{N_2 + O_2 \rightarrow 2NO},$$

~
ŝ
12
Ы
.5
B
Ľ,

Состав (% по массе) и количество (*M*, кг) продуктов сгорания, выбрасываемых в разные слои атмосферы твердогопливными двигателями "Шаттла", без учега дожигания [91] и с его учегом ]178]

Источник		[16] [16]	[178] [178]		[16] [16]	[178] [178]		[16] [16]	[178] [178]	[91] [178]	
Bcero		<b>134 962</b> 100	150 748 100		410 078 100	477 988 100		418 624 100	352 972 100	963 664 981 708	
ON	, , ,		1697 1,13		11	4618 0,97		11	293 0,09	6608	
О°н	<b>ы</b> й слой	15 870 11,76	27 154 18,01		48 100 11,73	85402 17,86		49 900 11,92	32 468 9,20	113 870 145 024	
Al2O3	ій пограничн	43 300 32,08	39 284 26,06	опосфера	131 600 32,09	126 385 26,44	ратосфера	134 100 32,03	110 304 31,25	309 000 275 973	
Cl <sub>2</sub>	Іоверхностны	92 0,07	2741 1,82	Tp	278 0,07	96572,02	Cri	284 0,07	293 0,08	654 12 601	
НСІ	I	31 000 23 <b>,</b> 64	24 666 16,36		96 900 23,63	78 517 16,43		98 <b>8</b> 00 23,60	59 732 16,92	227 600 162 915	
CO2		6 000 4,89	55 075 36,53		20100 4,90	172570 36,10		20 440 4 ,88	147 684 41,84	47 140 375 329	
co		37 200 27,56	131 0,09		113 100 27,58	839 0,18		115 100 27,50	2198 0,62	265 400 3 168	
Пара- метр		87	87		88	88		88	×8	WW	
Высота, км		00,5	0-0.5		0,510	0,5—13		1050	13—50	Bcero	

который прерывается при реакции атомов азота с содержащимся в продуктах сгорания гидроксилом:

### $N + OH \rightarrow NO + H.$

Эти вторичные процессы сильно зависят от геометрии струи продуктов сгорания, от ее температуры, скорости и турбулентного режима, что затрудняет оценку состава попадающих в атмосферу загрязнений.

В табл. 8.1 приведен состав продуктов сгорания твердотопливного двигателя ракеты «Шаттл» с учетом дожигания. Поскольку процесс дожигания зависит от температуры и плотности окружающего воздуха, состав продуктов сгорания приведен для трех слоев атмосферы: поверхностного пограничного, тропосферы и стратосферы. В табл. 8.1 приведено количество воды, образующейся только при сгорании твердого топлива. Одновременно с твердотопливным двигателем «Шаттла» работают и жидкостные двигатели орбитального блока (второй ступени), выделяющие 19500 кг водяного пара у поверхности пограничного слоя (0-0,5 км), 62 200 кг в тропосфере (0,5-10 км) и 118 000 кг в стратосфере (10-50 км). Данные, приведенные в табл. 8.1, показывают, что происходит почти полное дожигание оксида углерода и, по-видимому, молекулярного водорода, содержание которого в исходных продуктах сгорания превышает 2 %. Необходимо особенно отметить, что при дожигании происходит окисление хлористого водорода с образованием свободного хлора (Cl<sub>2</sub>), который на свету быстро диссоциирует, образуя высокоактивные свободные атомы хлора. Различие порядка 10 % в общих массах оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) между данными [91] и [178] в табл. 8.1 по-видимому, объясняются погрешностями использованной для расчета дожигания диффузионно-кинетической модели.

Содержащиеся в продуктах сгорания частицы оксида алюминия могут влиять на малые составляющие атмосферы через гетерогенные реакции, протекающие на их развитой поверхности [40, 43, 46]. К сожалению, в литературе нет надежных данных о распределении числа частиц оксида алюминия по размерам или об их суммарной поверхности. По разным данным, размер частиц оксида алюминия, образующихся при сгорании, лежит в пределах 0,1— 100 мкм.

#### 8.1.2. Жидкие ракетные топлива

Современные жидкостные ракетные двигатели наиболее широко используют двухкомпонентные жидкие ракетные топлива, состоящие из горючего и окислителя. В качестве горючего в первых ступенях мощных ракет используются керосин, гидразин  $H_2N$ — $NH_2$ , монометилгидразин (ММГ)  $CH_3$ — $NH_2$ , несимметричный диметилгидразин (НДМГ) ( $CH_3$ ) $_2N$ — $NH_2$ , смесь 50 % гидразина и 50 % НДМГ, называемая аэрозин-50, и сжиженный водород. В качестве окислителя используются азотная кислота с растворенным диоксидом азота, четырехоксид азота  $N_2O_4$  и сжиженный кислород. Свойства и особенности применения компонентов жидких ракетных топлив подробно рассмотрены в [3, 22]. Топливо керосинкислород используется в двигателях первой ступени советских ракет «Союз» и «Энергия», аэрозин-50 — четырехоксид азота в европейской ракете «Ариан», НДМГ — четырехоксид азота в советской ракете «Протон», топливо из сжиженных водорода и кислорода — в орбитальном блоке «Шаттл» и в ракете «Энергия» [3, 22].

При взаимодействии компонентов жидкого ракетного топлива образуются фотохимически малоактивные продукты полного сгорания — диоксид углерода, вода, молекулярный азот и небольшое количество свободных атомов (H, O, N) и радикала гидроксила (OH), появляющихся вследствие быстрого охлаждения («замораживания») равновесного состава продуктов сгорания при высокой температуре. В выбросах появляются также продукты неполного сгорания — оксид углерода и молекулярный водород. Определить содержание этих продуктов, как и свободных атомов водорода и азота, можно путем термохимических расчетов.

В качестве примера в табл. 8.2 приведены состав и количество продуктов сгорания, выбрасываемых в атмосферу на разных высотах керосин-кислородными и водород-кислородными двигателями

Габлица	8	.2
---------	---	----

Состав и количество (г/см высоты атмосферы) продуктов сгорания, выбрасываемых двигателями ракеты "Энергия" в атмосферу на разную высоту [14]

Высота, км	со	CO <sub>2</sub>	н	H2	H₂O	Bcero
0	1912	1908	$\begin{array}{c} 1,27\\ 0,04204\\ 0,03829\\ 0,03488\\ 0,03477\\ 0,02842\\ 0,04343 \end{array}$	750,1	3099	7670
10	72,25	71,86		28,30	116,7	289,2
20	59,95	59,70		23,54	97,48	240,7
30	49,75	49,60		19,57	81,43	200,4
40	42,28	41,21		16,28	68,02	167,8
50	36,92	36,86		14,56	60,84	149,2
60	24,04	23,89		9,655	43,45	101,0

ракеты «Энергия». При расчетах не учитывалось их дожигание при взаимодействии с кислородом воздуха когда образуются озоноактивные оксиды азота по механизму Зельдовича (см. выше). Из табл. 8.2 следует что жидкостные ракетные двигатели не выбрасывают значительных масс озоноактивных газов и аэрозолей.

### 8.1.3. Продукты сгорания авиационных топлив

Загрязнение атмосферы в целом и особенно стратосферы выхлопными газами дозвуковой авиации и сверхзвуковых транспортных самолетов первого поколения подробно рассматривалось в ходе выполнения программы СИАП [89, 91].

Все современные дозвуковые самолеты и сверхзвуковые самолеты первого поколения («Конкорд», Ту-144) в качестве топлива используют керосин различных сортов, а окислителем служит кислород окружающего воздуха. В настоящее время бензин используется в ограниченном количестве в поршневых двигателях небольших самолетов, летающих на сравнительно малых высотах.

Озоноактивными компонентами выхлопных газов являются оксиды азота и в меньшей степени оксид углерода. Продукты полного сгорания — диоксид углерода и вода — являются парниковыми газами.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что содержание оксидов азота в выхлопных газах реактивных двигателей, выражаемое через эмиссионный индекс (г  $NO_2$  на 1 кг топлива), однозначно зависит от температуры воздуха, поступающего в камеру сгорания. Температура воздуха на входе в камеру сгорания определяется степенью сжатия турбокомпрессора и зависит от высоты и скорости полета. Для снижения температуры воздуха и снижения содержания оксидов азота в выхлопных газах используют впрыскивание воды или части топлива между турбокомпрессором и камерой сгорания, а также уменьшают степень сжатия в турбокомпрессоре.

В двигателях, установленных в наиболее распространенных в настоящее время дозвуковых самолетах «Боинг-707, -727», DC-8, -9, в крейсерском режиме образуется около 6 г NO<sub>2</sub> на 1 кг израсходованного топлива. В двигателях, установленных на широкофюзеляжных самолетах «Боинг-747», DC-10, А-300, «Локхид-1011», образуется до 16 г NO<sub>2</sub> на 1 кг топлива. Наибольшее количество диоксида азота (18 г на 1 кг топлива) образуется в двигателях «Олимпус-593» и НК-144, устанавливавшихся на сверхзвуковых транспортных самолетах первого поколения «Конкорд» и Ту-144 [91].

Учитывая возможное влияние оксидов азота на стратосферный озон, в ходе выполнения программы СИАП была проанализирована возможность снижения, содержания оксидов азота как путем совершенствования двигателей, так и путем перехода на другие виды топлива — сжиженный природный газ и сжиженный или сжатый водород. Результаты этого анализа показали, что только создание новых двигателей, а не модернизации существующих, может заметно снизить эмиссию оксидов азота. Однако и двигатели нового поколения по уровню эмиссии оксидов азота далеки от теоретически возможного минимума.

Получено также, что использование «экологически чистого» топлива (природный газ, водород) не решает проблему эмиссии оксидов азота, а наоборот, при использовании водородного топлива усугубляет ее [91].

# 8.2. Модельные оценки влияния на озон продуктов сгорания ракетных и авиационных топлив

#### 8.2.1. Модели, используемые для оценок

Для проведения численных экспериментов использовались и используются почти все описанные в главе 4 математические фотохимические модели. Для оценки глобальных эффектов часто применяются одномерные модели с вертикальной турбулентной диффузией и хорошо развитой фотохимией примесей. Впервые такие модели использовались при выполнении программы СИАП для оценки влияния оксидов азота, содержащихся в самолетных выбросах [89]. Позже на одномерной модели были сделаны оценки влияния 60 ежегодных пусков «Шаттла». Результаты показали, что глобальное уменьшение общего содержания озона будет находиться в пределах 0,2—0,3 % [206]. В работе [14] одномерная модель была использована в качестве региональной для оценки степени разрушения озона в области диаметром 550 км при пуске одной или одновременно 12 ракет «Энергия» и «Шаттл».

Двумерные зонально осредненные высотно-широтные модели с развитой фотохимией были использованы для оценки стационарного влияния на озон оксидов азота, содержащихся в выхлопных газах самолетов и ракет. Источники выбросов самолетов были локализованы на разных широтах и уровнях, а ракет — на широте расположения мест их запусков [132, 179, 214].

В [2, 14, 39] для оценки влияния пусков отдельных ракет на стратосферный озон используются локальные диффузионно-фотохимические и «ящичные (боксовые)» фотохимические модели.

В диффузионно-фотохимической одноуровенной модели в основных уравнениях (4.2) сохранения массы *i*-й составляющей

$$\partial q_i/\partial t - A^i q_i = f(q_i, t) = P_i - L_i$$

оператор переноса  $A^i q_i$  для горизонтальной нестационарной турбулентной диффузии записывается в виде

$$A^{i}q_{i} = K_{r}(t) \partial (r \partial q_{i}/\partial r)/r \partial r, \qquad (8.1)$$

где *r* — расстояние по горизонтали от оси струи продуктов сгорания. Турбулентная диффузия в горизонтальной плоскости принимается изотропной. Коэффициент турбулентной диффузии в соответствии с [90] принимается в виде

$$K_r(t) = Bt^{\alpha}. \tag{8.2}$$

Если  $K_r(t)$  выражать в см/с, то по данным многочисленных наблюдений за скоростью горизонтального рассеяния искусственных дымовых облаков в верхней тропосфере и стратосфере  $\alpha = 1.6$ , а  $\beta = 6.5$ .

Для «ящичной» модели оператор переноса записывается в виде

$$A^{i}q_{i} = (q_{ie} - q_{i}) dS_{r}^{(i)}/S_{r}^{(i)} dt, \qquad (8.3)$$

где  $q_i$  и  $q_{ie}$  — концентрации *i*-й составляющей внутри и вне «ящика», а  $S_r^{(i)}(t)$  — площадь горизонтального основания «ящика», т. е. сечения струи продуктов сгорания.

т. е. сечения струи продуктов сгорания. В фотохимических блоках локальных моделей используют развитые фотохимические схемы, учитывающие реакции соединений кислородного, азотного, хлорного семейств (групп). Учитывая, что локальные модели описывают процессы, продолжающиеся несколько часов, в фотохимические схемы обычно не включают медленные реакции образования активных соединений из газов-источников N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, ХФУ и других.

#### 8.2.2. Модельные оценки влияния пусков ракет на озон

С помощью «ящичной (боксовой)» модели в работе [39] были проведены расчеты влияния на стратосферный озон оксидов азота и соединений хлора, содержащихся в продуктах сгорания космических систем «Шаттл» и «Энергия». Вследствие упомянутого выше недостатка надежных данных о составе продуктов сгорания, рассматривались два возможных варианта: по оценкам [14] вариант A и по оценкам [16]— вариант B. Состав и количество озоноактивных выбросов на разных высотах для обоих вариантов указаны в табл. 8.3. В численной реализации модели с оператором

		"Шатт	"Энергия"				
Высота, км	HCI	Cl2	Cl <sub>2</sub> NO			NO	
	A	В	A B		A	B	
4 8 16 24 32 40	38,0 22,6 12,6 10,0 8,9 8,0	6,1 3,9 2,6 1,9 1,2 0,9	22,0 13,1 6,7 3,8 2,2 1,3	2,5 1,1 0,8 0,6 0,4 0,9	28,6 17,0 8,7 4,9 2,9 1,7	0,3 0,2 0,2 0,2 0,25 0,3	

Таблин	ia 8	.3
A GOVINIE	u u	••

Состав и масса (т) озоноактивных соединений в выбросах ракетных двигателей по оценкам [14] (А) и [16] (В)

(8.1) конечные разности по времени и горизонтальной координате растут со временем от  $\Delta t = 5$  с и  $\Delta r = 0,2$  км в начале до  $\Delta t = = 30$  мин и  $\Delta r = 12$  км в конце рассматриваемого периода времени.

Разрушение озона гетерогенными реакциями на аэрозолях с  $Al_2O_3$  в выбросах «Шаттла» (см. табл. 8.1) оценивалось грубо, следуя предложенной в [14] модели: для аэрозолей со средним радиусом  $\bar{r}_0 = 0,1$  мкм и коэффициентом «прилипания»  $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$  для озона (см. п. 3.1.4). За время запуска принимались полдень или полночь на 30° с. ш. для «Шаттла» и на 45° с. ш. для «Энер-

гии». Полученные изменения во времени концентрации озона на уровнях 24 и 40 км приведены на рис. 8.1. Меньшие массы выбросов в случае варианта B производят и меньшие разрушения озона, которые меньше на уровне 24 км (в слое максимума его плотности) для «Энергии», не выбрасывающей хлорсодержащих соединений. Выброс «Шаттлом» HCl и Cl<sub>2</sub> приводит к почти полному разрушению озона, продолжающемуся до нескольких часов на уровне 40 км. Малые выбросы NO в варианте B для «Энергии» вызывают и относительно слабое уменьшение концентрации озона (максимум в 10 раз), бо́льшие на уровне 40 км, где ее стандартное значение в 7,5 раз меньше, чем на высоте 24 км. Во всех вариантах максимальное уменьшение концентрации озона проис-



Рис. 8.1. Изменение со временем относительного уменьшения концентрации озона на уровне 24 км (а) и 40 км (б) при запусках «Шаттл» (1, 2) и «Энергии» (3, 4) [39].

1, 3 — выбросы по сценарию А; 2, 4 — по сценарию В.

ходит через 800—1000 с (около 15 мин) от начального момента, за который принимается момент вертикальной стабилизации струи выбросов двигателей. Радиус «туннеля» с разрушенным озоном около 1 км в период его полного развития. Быстрое его «закрытие» производится диффузией озона из окружающей атмосферы.

Как раз в этот период рассчитанное дополнительное разрушение озона аэрозолями с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает максимума, равного примерно 30 % от относительного отклонения концентрации озона, вызванного лишь газофазными реакциями. Вне периода 400— 1500 с (7—25 мин) это дополнительное аэрозольное разрушение озона не превосходит 5 %. Эта оценка аэрозольного эффекта, скорее всего, занижена и нуждается в уточнении.

Содержание  $Cl_2$  в выбросах «Шаттла» в случае варианта *B* по сравнению с содержанием HCl в варианте *A* приводит к более быстрому и глубокому разрушению озона в туннеле при дневных запусках, когда при быстром фотолизе  $Cl_2$  образуются озоноразрушающие атомы Cl. Поэтому ночные запуски «Шаттла» в варианте *B* производят в 3—4 раза меньшее воздействие на озон. Хлористый водород, содержащийся в выбросах «Шаттла», в варианте *A* почти одинаково медленно при дневных и ночных запусках освобождает Cl и озонный «туннель» существует на 1,0—1,5 ч дольше, чем в варианте *B*. Таким образом, локальное воздействие запусков ракет на озон может быть значительным (особенно для запусков «Шаттла»), но оно кратковременно и ограничено небольшим пространством вблизи струи выброса.

На одноуровенной диффузионно-фотохимической модели, учитывающей более 100 реакций 32 компонентов были проведены расчеты разрушения озона под влиянием продуктов сгорания жидкого ракетного топлива НДМГ — тетраоксид азота [2]. Как уже говорилось выше, в литературе нет надежных данных о составе продуктов сгорания жидких топлив, поэтому с учетом данных [91] был принят их условный состав (табл. 8.4). Количество продуктов сгорания на высоте 30 км было принято равным 65 г/см, что, как

Таблица 8.4

Состав и количество продуктов сгорания топлива НДМГ-тетраоксид азота, принятый в расчетах

Компонент	Количество, % по объему
$\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ \mathrm{NO} \\ \mathrm{H}_2 \\ \mathrm{N}_2 \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{H} \end{array}$	13,8 39,6 0,7 5,1 32,0 1,3 · 10 <sup>-3</sup> 8,5 0,3

следует из табл. 8.2, примерно в три раза меньше выбросов ракеты «Энергия», по-видимому, близко к выбросам ракет «Ариан» и «Протон».

Результаты расчетов разрушения озона на высоте 30 км показаны на рис. 8.2. Как видно, одновременно с расширением зоны влияния продуктов сгорания, уже через 20 мин после пролета ракеты в центре струи начинается восстановление озона. Через 3 ч содержание озона в центре бывшей струи близко к 90 % от



Рис. 8.2. Изменение со временем и в пространстве относительного уменьшения концентрации озона на уровне 30 км в струе продуктов сгорания жидкотопливной ракеты [2].

Цифры у кривых — время после пролета ракеты.

фонового значения, что можно принять за практически полное восстановление озона. Максимальный радиус зоны с 50 %-ным разрушением озона близок к 1,5 км и достигается примерно через час после пролета ракеты. Эти результаты близки к приведенным на рис. 8.1 данным о разрушении озона выбросами ракет «Энергия» и «Шаттл».

Приведенные оценки показывают, что влияние пусков отдельных ракет, даже таких мощных, как «Энергия» и «Шаттл», оказывает лишь локальное и сравнительно кратковременное влияние на стратосферный озон. Однако растущая интенсивность пусков ракетно-космических систем, особенно с твердотопливными двигателями, выбрасывающими в стратосферу долгоживущие соединения хлора и частицы оксида алюминия, вызывает озабоченность о возможных глобальных эффектах. Уже говорилось, что при первых оценках [206] глобального влияния 60 пусков в год «Шаттла» было получено уменьшение общего содержания озона на 0,2— 0,3 %. Недавно были проведены [14] более надежные оценки глобального влияния пусков ракет на стратосферный озон. Для оценок использовалась двумерная зонально осредненная радиационнофотохимическая модель, учитывающая обратные температурные связи и гетерогенные процессы. Принималось, что «Шаттл» запускается на 30° с. ш., а «Энергия» — на 45° с. ш.

Расчеты показали, что в случае регулярного ежемесячного пуска «Шаттла» в течение четырех лет, через пять лет общее содержание озона снижается на 0,3 % к югу от 40° с. ш. и на 0,4—0,6 % к северу от 50° с. ш. При аналогичных пусках «Энергии» уменьшение общего содержания озона составляет 0,1 % к югу от 50° с. ш. и 0,3—0,4 % к северу от 60° с. ш. Осредненное по северному полушарию уменьшение общего содержания озона для «Шаттла» составляет 0,3 %, а для «Энергии» — 0,2 %.

В работе [179] на двумерных фотохимических моделях для 10 запусков «Шаттла» в год получено, что максимальный прирост содержания нечетного хлора не превышает 0,5 % от фонового, а концентрация озона уменьшается на 0,1—0,2 % на высоте примерно 40 км в зоне 30—60° с. ш.

Таким образом, глобальное влияние пусков ракетно-космических систем даже с довольно высокой интенсивностью представляется пренебрежимо малым, что следует и из сравнительно низкой интенсивности этого источника озоноактивных соединений по сравнению с другими природными и антропогенными источниками.

# 8.2.3. Модельные оценки влияния на озон полетов стратосферной авиации

В 1971 г. Джонстон [133] первым назвал выбросы оксидов азота NO и NO<sub>2</sub> реактивными двигателями высотных (сверхзвуковых) транспортных самолетов возможной серьезной причиной заметного уменьшения слоя стратосферного озона. Предполагая, что 500 таких самолетов, летающих на высоте 20 км, будут сжигать 77 Мт топлива и выбрасывать 1,8 Мт NO<sub>2</sub> (2,4 · 10<sup>34</sup> молекул NO<sub>x</sub>) в год глобально, Джонстон в расчетах на достаточно грубой одномерной фотохимической модели нашел стационарное среднегодовое глобальное уменьшение концентрации озона от 3 % на высоте 20 км до 23 % на высоте 30 км при уменьшении общего содержания озона на 13 % и при почти 50 % -ном возможном снижении концентрации озона в «коридоре» полетов.

Последние оценки [135] сделаны для стационарных среднегодовых режимов воздействия постоянных по времени выбросов NO<sub>x</sub> и H<sub>2</sub>O на разных высотах и широтных зонах и для разных концентраций нечетного хлора в стратосфере. Интенсивность и размещение в атмосфере выбросов сверхзвуковых самолетов приведены в табл. 8.5 вместе с оценками уменьшения общего содержания озона, глобального и по полушариям. Расчеты проведены на двумерной радиационно-фотохимической модели для современной концентрации нечетного хлора ( $Cl_v$ ), равной 2,8 млрд<sup>-1</sup> на уровне 50 км. Во всех вариантах таблицы принято одинаковое количество сжигаемого топлива 77 Мт/год, а суммарный выброс NO в стратосфере для индекса эмиссии 15 г/кг, равный 2,4 · 10<sup>34</sup> молекул в год, совпадает с оценкой интенсивности естественных источников оксидов азота по всей стратосфере [99].

#### Таблица 8.5

Оценки ожидаемого уменьшения общего содержания озона для выбросов оксидов азота в зоне 37—49° с. ш. в разных слоях стратосферы, рассчитанные на двумерной радиационно-фотохимической модели [135]

Индоко	Выброс, 1033		Уменьшение общего содержания озона, %			
эмиссии, г/кг	молекул в год	са, км	глобальное	северное по- лушарие	южное полу- шарие	
40 5 15 15 15 15 15 15	63 8 24 24 24 24 24 24 24	$\begin{array}{c} 21 - 24 \\ 21 - 24 \\ 15 - 18 \\ 18 - 21 \\ 21 - 24 \\ 24 - 27 \\ 27 - 30 \\ 20 \\ 20 \\ 22 \end{array}$	19,1 2,8 0,7 7,6 8,6 9,6 10,1	27,9 4,3 0,9 10,4 13,1 15,6 16,4 16,4	6,7 1,2 0,4 5,9 3,9 3,5 3,5 3,4	
15 15 7 15	24 24 12 24	30—33 33—36 33—36 21—24	9,8 9,2 5,1 11,0/9,4	16,0 14,4 8,4 12,5/9,4	3,4 3,2 1,6 9,5/9,3	

Примечания. 1. Для современных авиационных двигателей индекс эмиссии составляет 40 г NO<sub>x</sub> на 1 кг сжигаемого топлива, для проектируемых -15 г/кг, для двигателей, ожидаемых после 2000 г., -5 г/кг. 2. Для индекса эмиссии 15 г/кг в числителе дан выброс в зоне 0-12° с. ш., в знаменателе – выброс, равномерно распределенный по северному полушарию,

Из таблицы видно, что при одном и том же количестве выбрасываемого NO<sub>x</sub> в основном коридоре полетов транспортной авиации в средних широтах северного полушария полеты на уровне около 20 км дают уменьшение общего содержания озона на порядок величины больше, чем в случае полетов на высоте 15-16 км, а его максимальное уменьшение, как глобальное, так и в северном полушарии (10 и 16 %) вызывают полеты на высоте 28-30 км между слоями максимума плотности озона (20-26 км) и максимума его отношения смеси (30-36 км). Полеты в слое 28-30 км в южном полушарии разрушают почти в пять раз меньше суммарного озона, чем в северном, а полеты на высоте около 20 км — в два раза меньше. Выбросы в приэкваториальной зоне 0—12° с. ш., как и выбросы, равномерно распределенные по северному полушарию, приводят к почти одинаковому уменьшению общего содержания озона в обоих полушариях.

Специальный анализ чувствительности оценок уменьшения общего содержания озона в результате выбросов сверхзвуковых самолетов к содержанию в стратосфере озоноактивных газов и водяного пара в выбросах производился на одномерной радиационнофотохимической модели. Учет в этой модели водяного пара, выбрасываемого в стратосферу на уровне 20 км при сжигании в ней 77 Мт топлива, приводит к снижению оценок общего содержания озона, полученных без учета водяного пара, на 4 % для современного индекса эмиссии 40 г/кг и на 12 % для индекса эмиссии 5 г/кг. При удвоении концентрации СН4 в стратосфере снижение оценок общего содержания озона для тех же условий происходит на 13 % для индекса 40 г/кг и на 30 % для индекса 5 г/кг. Значительна чувствительность оценок к отношению смеси нечетного хлора  $(Cl_y)$  в стратосфере в случае небольших выбросов NO<sub>x</sub>: для полетов на уровне 20 км при росте содержания Cl<sub>y</sub> от 1,1 млрд<sup>-1</sup> в 1960 г. до 7,9 млрд<sup>-1</sup>, ожидаемому в первой половине XXI в., падение общего содержания озона для индекса эмиссии, равного 15 г/кг, увеличивается на 30 % (от 9 до 12 %), а для индекса эмиссии 5 г/кг — в 2,2 раза (от 3 до 6,6 %) [135].

Таким образом, при ожидаемом в XXI в. росте содержания  $Cl_y$ в стратосфере даже в условиях выполнения принятых недавно ограничений выброса XФУ в 90-х годах и прекращения их выброса в атмосферу в XXI в. большие технико-экономические усилия по снижению индекса эмиссии NO<sub>x</sub> авиационными двигателями будут в значительной мере обесценены большим уменьшением общего содержания озона на единицу выброса NO<sub>x</sub> при повышенном содержании Cl<sub>y</sub>.

На рис. 8.3 представлены рассчитанные на двумерной радиационно-фотохимической модели сезонно-широтные изменения общего содержания озона и меридиональные распределения изменений концентраций озона в январе при выбросе 2,4.10<sup>34</sup> молекул в год в зоне 37-49° с. ш. на уровнях 18-21 и 33-36 км. Из рисунка видно, что максимум относительного уменьшения общего содержания озона приходится на полярную зону северного полушария; меньший — в августе-октябре и больший — в марте-мае при полетах на указанных выше низких и высоких уровнях соответственно. Меридиональное распределение снижения концентрации О<sub>3</sub> показывает, что полеты на высоте около 35 км помимо ее уменьшения (максимум на 25 % в слое 15-20 км и почти такое же на высоте 20 км) производят еще более резкое снижение кон-центрации О<sub>3</sub> с максимумом до 60 % на уровне и к северу от принятого коридора полетов в средней стратосфере. Второй максимум удваивает максимум изменения общего содержания озона и смещает его на период сезонного максимума содержания озона в атмосфере.

Воздействие выбросов двигателей сверхзвуковых самолетов на озон оценивалось и с помощью одно- и двумерных фотохимических моделей для сходных сценариев полетов. Полученные результаты были близки к вышеприведенным. Резкое (на порядок величины) усиление падения общего содержания озона при выбросах  $NO_x$  на высоте около 20 км по сравнению с его значениями на уровне 15—17 км (см. табл. 8.5) связано с коэффициентом вертикальной макротурбулентной диффузии  $K_{zz}$ , используемой в модели. Для двумерной фотохимической модели наряду с основным вариантом В рассматривался вариант A, в котором  $K_{zz}$  и  $K_{yy}$  в тропосфере были увеличены вдвое, а в стратосфере оставлены без изменения и принято более плавное их изменение с высотой на уровнях тропопаузы. Для варианта A при таких же выбросах  $NO_x$  и широте



Рис. 8.3. Относительное изменение (%) среднезонального общего содержания озона по широтам и сезонам  $(a, \delta)$ , а также среднезональной концентрации озона на первое января  $(\theta, e)$  при выбросе  $24 \cdot 10^{33}$  молекул NO<sub>x</sub> за год в зоне  $37-49^{\circ}$  с. ш. в слое 18-21 км  $(a, \theta)$  и в слое 33-36 км  $(\delta, e)$  [135].

их области глобальное изменение общего содержания озона уменьшается до 0,01 % и до 3,3 % при выбросах на высоте 15—17 и 19—21 км, т. е. в 70 раз (!) и вдвое соответственно по сравнению с оценками варианта B, указанными в табл. 8.5. Для выбросов NO<sub>x</sub> на уровне 30 км и выше глобальное уменьшение общего содержания озона почти одинаково в обоих вариантах. Такая высокая чувствительность оценок к модельным параметрам связана еще и с грубым пространственным (особенно вертикальным) разрешением в моделях (шаг сетки по высоте во многих из них равен 3 км) [135].

В то же время возможно более точное определение воздействия на озон выбросов NO<sub>x</sub> в слое 15—20 км имеет большое практическое значение для рекомендаций оптимальных уровней крейсерских полетов сверхзвуковых самолетов, оказывающих минимальное

влияние на общее содержание озона. Для решения этой важной задачи возможности имеющихся двумерных фотохимических моделей с постоянными среднегодовыми параметрами переноса и коэффициентами макродиффузии, не меняющимися с широтой, очевидно, недостаточны. Необходимо использование трехмерных моделей с высоким пространственным разрешением в верхней тропосфере и нижней стратосфере, с учетом реальной географии маршрутов полетов таких самолетов и сезонного изменения их интенсивности. Актуальность этой задачи связана еще и с тем. что, согласно оценкам, приведенным в табл. 8.5, общее уменьшение обшего содержания озона при ожидаемых в XXI в. значениях выбросов NO, на высоте 20 км и выше может превзойти ожидаемое уменьшение общего содержания озона в результате роста концентрации Cl<sub>v</sub> в стратосфере, особенно при выполнении ограничений Монреальского протокола на выброс ХФУ в атмосферу (см. п. 6.2). Тогда выбросы сверхзвуковых самолетов могут стать основным каналом антропогенного воздействия на озоносферу, тем более что инженеры считают маловероятным достижение индекса эмиссии 5 г на 1 кг сожженного топлива в начале XVI в., а использование водородного топлива может увеличить выброс NO<sub>x</sub> (см. п. 8.1.3).

Необходимо также оценить локальное и региональное воздействие на озон газов в реактивной струе двигателей отдельного самолета или облака газов от суточного числа летящих по трассе. Такие оценки еще не делались, но опыт аналогичных исследований для выбросов двигателей космических ракет (см. п. 8.22) показывает, что такие локальные эффекты могут быть значительно более интенсивными, чем глобальные.

# МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ И ОХРАНЫ ОЗОНОСФЕРЫ

## 9.1. Первые шаги международного сотрудничества. Программа изучения средней атмосферы (МАП—МАК)

Исследования атмосферного озона почти с самого начала их развертывания в странах Европы и Северной Америки координировались международными геофизическими и метеорологическими организациями. Мощный толчок к созданию и началу работы международной наземной озонометрической сети дал Международный геофизический год (МГГ - МГС, 1957-1959 гг.), в течение которого был открыт ряд новых станций, измерявших общее содержание озона, в том числе пять на территории СССР. С тех пор функционирует Международный центр данных по озону при метеослужбе Канады, регулярно публикующий сводки результатов измерений общего содержания озона по 120 станциям (из них 45 станций на территории СССР). Международная комиссия по озону Международной ассоциации по метеорологии и физике атмосферы Международного союза по геодезии и геофизике, регулярно по високосным годам проводит международные научные симпозиумы по озону, последний из которых проходил в августе 1988 г. в Гёттингене (ФРГ).

Резкое усиление научного и общественного интереса к проблемам озоносферы произошло в начале 70-х годов почти одновременно с открытием других, помимо кислородного цикла Чепмена, фотохимических циклов образования и разрушения озона. Внешней причиной этого усиления послужило решение о создании сверхзвуковых транспортных высотных самолетов «Конкорд» Англии и Франции и Ту-144 СССР. Фирма «Боинг» в США, объявившая сначала о разработке проекта такого самолета, затем отказалась от него, не получив ассигнований на это от правительства. В это время Джонстон [133] в США опубликовал свои оценки возможного значительного ускорения разрушения озона в стратосфере оксидами азота (NO и NO<sub>2</sub>), выбрасываемыми реактивными двигателями, если ежедневная интенсивность полетов составляет 500.

В связи с этими оценками и отчасти в порядке конкурентной борьбы с фирмами Англии, Франции и СССР в США в 1972 г.

была организована правительственная программа СИАП (Оценка воздействий на климат), в которой около 100 млн. долларов было отпушено на комплексные исследования с целью выяснить к концу 1974 г. степень возможного влияния выбросов двигателей сверхзвуковых самолетов на озон и аэрозоли стратосферы и возможных последствий этого влияния для климата и биосферы Земли [11]. К выполнению программы были привлечены широкие круги специалистов не только США, но и ряда других западных Франция проводили значительно стран. Англия и меньшие по объему исследования по отдельным разделам самостоятельно под руководством национальных комиссий. В результате интенсивных и хорошо скоординированных исследований в 1975 г. были опубликованы щесть монографий СИАП, содержащие много новой и ценной информации, не потерявшей своего значения по некоторым разделам и до настоящего времени. Общий вывод всех исследований, однако, был отрицательным: планировавшиеся полеты сверхзвуковых самолетов на уровне 15-16 км, даже при их значительной интенсивности, не должны привести к уменьшению общего содержания озона более чем на десятые доли процента даже при указанной выше интенсивности полетов. Как известно, в настоящее время фактически эксплуатируется около двух десятков «Конкорд», однако коммерческие полеты почти прекращены из-за экономической нерентабельности.

Программа СИАП существенно расширила знания о составе и динамике стратосферы, о фотохимии озона, сделала проблему озоносферы Земли предметом постоянного внимания ученых и общественности. Еще в период выполнения СИАП в 1974 г. Молина и Роуленд [166] указали на опасность для озона роста производства и выброса в атмосферу фреонов и других содержащих галогены органических газов, что подробно рассмотрено в п. 5.2.2. Широкое общественное движение в США в защиту озона привело к запрету использования фреонов-11 и -12 в бытовых аэрозольных баллонах в этой стране в 1978 г., несмотря на сильное противодействие этому крупных химических компаний.

Развивались и международные исследования атмосферного озона. Они заняли заметное место в Программе исследований средней атмосферы (МАП) и ее продолжении МАС, в ряде разделов которой планировались полевые и лабораторные измерения и модельные исследования циклов озона в озоноактивных составляющих в стратосфере и мезосфере. Планы и результаты этих исследований принимались и обсуждались на ряде совещаний и симпозиумов МАП—МАС в последние годы.

Результаты этих обсуждений, публикации в средствах массовой информации и общий быстрый рост «экологического самосознания и совести» общества привели к расширению интереса и сотрудничеству в вопросах озоносферы не только среди ученых, но и среди общественных и государственных деятелей, а также к участию в них международных организаций.
## 9.2. Международные организации и охрана атмосферного озона. Венская конвенция и Монреальский протокол

В марте 1977 г. Программа Объединенных Наций по окружающей среде (ЮНЕП) созвала в Вашингтоне (США) одно из первых совещаний по озонному слою с участием ряда международных правительственных и неправительственных организаций. Совещание заслушало обзорные доклады от ряда стран и международных организаций, в частности от Международной организации гражданской авиации с оценками воздействия на озон полетов сверхзвуковых самолетов (см. п. 9.1).

Вашингтонское совещание приняло пространный «Мировой план действий по озоновому слою», касающийся наблюдений, теории и моделей озона, изучения его воздействий на биосферу и на человека, наблюдения за ультрафиолетовой радиацией Солнца, статистики вызываемых ею заболеваний, влияния ее на экосистемы. Предусмотрен был и сбор данных об опасных для озона загрязнениях атмосферы. Был учрежден Координационный комитет ЮНЕР по озонному слою. Этот комитет собирался ежегодно, заслушивал доклады о развитии и результатах исследований озоносферы. Так, на сессии Комитета в Париже в 1979 г. Всемирная организация здравоохранения представила доклад о воздействии УФ радиации на заболевания раком кожи и о влиянии уменьшения содержания озона на наземные и водные организмы.

Для дальнейшего активного развития проблемы озона и малых газов большое значение имели два мероприятия, происходившие в 1985 г. Решительным шагом в этом направлении был созыв Конференции полномочных представителей по охране озонного слоя в Вене 18—22 марта 1985 г. при участии 44 государств, в том числе СССР, и ряда международных организаций. Там была разработана и принята Венская конвенция об охране озонного слоя. В ней официально было заявлено, что может возникнуть пагубное воздействие изменений озонного слоя на здоровье человека и на окружающую среду и что «меры по охране озонного слоя требуют международного сотрудничества».

По Конвенции ее участники обязались вести систематические наблюдения за озоном и его распределением и изучать: 1) физические и химические процессы, воздействующие на озонный слой; 2) влияние изменений озонного слоя на климат; 3) воздействие этих изменений и интенсивности ультрафиолетовой радиации Солнца на здоровье человека, его иммунологическую систему и на другие биологические явления, а также рассмотреть виды хозяйственной деятельности и вещества, могущие влиять на озонный слой.

В круг этих исследований должно входить и моделирование слоя озона с учетом химических и радиационных процессов,

лабораторные измерения коэффициентов реакций и сечений поглощения ряда таких малых газовых примесей, как оксиды азота, соединения хлора и др., наблюдения за содержанием озона и других примесей и создание необходимых для этого приборов. Очень важным было и указание на необходимость «изучения атмосферной динамики» — переноса примесей и озона. Действительно, параметризация динамических процессов — наиболее трудный элемент моделирования местных изменений озоносферы, равно как и изменений климата.

В Вене был установлен список веществ (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, хлорофторометаны и др.), могущих влиять на озон. Очень важным было указание на необходимость взаимной информации государств не только об исследованиях, но и о производстве и использовании упомянутых веществ, о законах и административных мерах, связанных с охраной озонного слоя. Сравнительно коротко в Конвенции была сформулирована проблема «озон и климат».

Значение Венской конвенции было очень велико: она впервые подняла исследование озона на уровень задач правительств и государств, обязав их вести большие работы, обмениваться информацией и т. д.

Проблема изменений климата в его зависимости от малых газовых составляющих широко обсуждалась на международной, весьма представительной Объединенной конференции Программы окружающей среды ООН, ВМО и Международного совета научных союзов в Филлахе (Австрия) 9—15 октября 1985 г. Ее участники отметили, что многие важные современные социальные и экономические мероприятия (гидротехнические, сельскохозяйственные и др.) подготавливаются без учета условий климата и его возможных изменений. Проблема этих изменений включает в себя и вопрос о разрушении озонного слоя.

Было указано, что парниковый эффект и ожидаемое потепление климата зависят от накопления в воздухе не только диоксида углерода, но и озона, метана, фреонов и других, играющих не меньшую в целом роль, чем CO<sub>2</sub>. Так, проблема озона и климата были связаны более тесно, чем это было сделано Венской конвенцией. Оценки показали, что общий эффект упомянутых газов в 2030 г. может привести к потеплению глобального климата Земли на 1,5—4,5 °C. Местные изменения климата, однако, предсказать гораздо труднее. Как и в случае распределения содержания озона, они должны сильно зависеть от динамических явлений различных масштабов. Вероятно, местные различия потепления будут меньше в тропической зоне, а в высоких широтах в особенности осенью и зимой они будут гораздо значительнее. Они скажутся и на изменениях стока рек, более частых засухах в средних широтах и т. д. [195].

Исходя из этих данных Конференция обратилась к правительствам, которым следует принять во внимание ее выводы о будущих изменениях климата. Она предложила также широкую научную программу мониторинга состава атмосферы и солнечного излучения, построения их моделей, изучения взаимодействия атмосферы с океаном и экологическими системами, изучения истории климата, колебаний уровня моря и др.

Венская конференция в марте 1985 г. создала специальную рабочую группу экспертов для подготовки подробного протокола о хлорофтороуглеродах, которые могут быть опасны для озонного слоя. Когда такой протокол был разработан, специальная дипломатическая конференция по нему собралась в Монреале, в Канаде, 14—16 сентября 1987 г., в штаб квартире Международной организации гражданской авиации.

Протокол установил, что требуется постоянный контроль за изготовлением, продажей, применением и содержанием в атмосфере ряда веществ — хлорфторуглеводородов, указанных в табл. 9.1. К этому списку могут быть добавлены и другие ве-

Таблица	9.1
---------	-----

Галогенуглеводородные газы, подлежащие контролю по Монреальскому протоколу

Группа	Газ	Время жизни в атмосфере *, число лет	Озоноразру- шающий по- тенциал
I	CFCI <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CI <sub>2</sub>	60 120	1,0
II	$C_2F_3CI_3$ $C_2F_4CI_2$ $C_2F_5CI$ $CF_2BrCI$ $CF_3Br$ $C_2F_4Br_2$	90 200 400 1215 110 	0,8 1,0 0,6 3,0 10,0
* Оценка	по данным [194].		

щества. И действительно, недавно по инициативе СССР в него был включен метилхлороформ (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>). Монреальский протокол установил, что с 1 июля 1993 г. потребление хлорфторуглеводородов странами-участниками протокола должно быть уменьшено до 80 %, а с 1 июля 1998 г. — до 50 % от уровня 1986 г. [57].

Монреальский протокол подписал и Советский Союз, учитывая жизненное значение предписанных им мер для благополучия народов страны и всего мира. Протокол вступил в силу с 1 января 1989 г. К настоящему времени (лето 1991 г.) он подписан 70 странами, но еще не подписан Китаем и Индией.

Значения озоноразрушающего потенциала (ОРП) газов, приведенные в табл. 9.1, определяются как значение уменьшения общего содержания озона, проинтегрированное по бесконечному промежутку времени от начального момента, в который в атмосферу выбрасывается заданная масса сравниваемого газа X, одинаковая с массой эталонного газа. Относительный ОРП есть отношение ОРП газа X к ОРП эталонного газа. За эталонный газ принимается  $X\Phi Y$ -11 или -12 с примерно равным ОРП. Значение ОРП зависит от среднего времени жизни газа в атмосфере, также указанного в табл. 9.1. Так у  $X\Phi Y$ -114 и -115 ОРП близко к единице из-за больших т при слабой интенсивности их разложения в стратосфере и высвобождения озоноразрушающих ClO и Cl.

Значение озоноразрушающего потенциала применяется при оценке объема допустимого производства, использования и продажи другой стране контролируемого газа. Для газа с ОРП = 0,5 разрешаемое количество будет вдвое больше чем для газа с ОРП = 1. Расчеты значений ОРП производятся на разных фотохимических моделях. Уточнение ОРП, приведенных в табл. 9.1 и указанных в Монреальском протоколе, было сделано недавно [194]. В этом уточнении существенная роль должна принадлежать периоду времени Т, для которого определяется ОРП. Бесконечный промежуток практически бессмыслен, а для реальных периодов, равных нескольким годам или десяткам лет, ОРП некоторых газов будут сильно отличаться от приведенных в табл. 9.1. Очевидно для таких периодов Т ОРП таких долгоживущих газов, как ХФУ-114 и -115, будут заметно меньше приведенных в таблице, так как эти газы с малой скоростью распада в стратосфере не успеют доставить туда заметное количество соединений хлора. Полезно также оценивать ОРП газа относительно ХФУ-11 или -12 не для их условных одинаковых масс, однократно выбрасываемых в атмосферу, а для реальных, измеренных выбросов в прошлом и в настоящем, а также ожидаемых в будущем для разных прогностических сценариев.

Таким же образом можно (и нужно!) оценивать и относительный парниковый потенциал, т. е. сравнительный вклад парниковых радиационно-активных газов в парниковое потепление нижней атмосферы [27].

## 9.3. Международное сотрудничество последних лет по проблеме озона.

## Лондонские дополнения к Монреальскому протоколу

Учитывая возрастающий общественный интерес к вопросам атмосферного озона, особенно усилившийся после открытия в 1985 г. озонной «дыры» над Антарктидой, Всемирная метеорологическая организация и Международная комиссия по озону (MKO) Международной Ассоциации по метеорологии и физике атмосферного озона, особенно усилившийся после открытия атмосферы (МАМФА) выступили в 1988 г. с заявлениями о значении и новых путях исследований озона. Под руководством ВМО метеослужба Канады с 1960 г. издает оперативные «Мировые данные об озоне». Для использования таких мировых данных большое значение имел ряд организованных ВМО международных сравнений основных озонометрических приборов, крайне важный для оценок трендов озона.

В октябре 1988 г. в Гааге (Нидерланды) была проведена Научная конференция ЮНЕП по изучению озонного слоя, на которой сделаны научные обзоры и анализ последних данных наблюдений за содержанием озона и его изменениями в разных регионах. Особое внимание уделялось результатам широких и интенсивных исследований Антарктической озонной «дыры» (см. п. 5.4.1), проводившихся в августе—октябре 1987 г. на Антарктических научных станциях и самолетной экспедицией США в секторе Антарктического полуострова. Обсуждались также данные наблюдений за озоном и модельные оценки его изменений в других регионах и в глобальном масштабе.

На конференции были рассмотрены состояние подписания и ратификации странами Монреальского протокола, практические меры по его введению в действие. Согласно Венской конвенции, ВМО и ЮНЕП силами наиболее крупных и известных в мире ученых и научных групп должны готовить и представлять странам — участникам конвенции научные обзоры текущего состояния озоносферы каждые четыре года. Первый этап — «всеобъемлющий» обзор «Атмосферный озон —1985» в трех томах был подготовлен в основном специалистами США с участием отдельных европейских ученых при финансовой и организационной поддержке ВМО и ЮНЕП, а также Комиссии европейских сообществ и Министерства научных исследований и технологии ФРГ [76].

На конференции в Гааге были согласованы планы и авторские коллективы очередного обзора «Атмосферный озон—1989», в составлении которого приняли участие и советские специалисты. Первый вариант обзора был составлен к августу 1989 г. и опубликован окончательно в начале 1990 г. В отличие от обзора «Атмосферный озон—1985» этот обзор содержит подробное описание явления антарктической озонной «дыры» и его эволюции в 80-е годы, а также озона в Арктике. Существенно расширены объемы наблюдений и охват ими не только озона, но и многих других озоно- и радиационно-активных субстанций в атмосфере.

В «Мировых данных об озоне» в Канаде публикуются данные наблюдений за общим содержанием озона со все возрастающего числа обсерваторий.

Непрерывные спутниковые наблюдения как за общим содержанием озона, так и за его вертикальным распределением уже около десяти лет ведутся в США. Хотя их данные не поступают в широкое обращение, они уже позволили сделать много важных обобщений и открытий, в частности упомянутой озонной «дыры», построить мировые карты суточных и среднемесячных распределений общего содержания озона. Эти спутниковые данные были использованы и в СССР для оценки вековых трендов озона [37, 66].

Наблюдательная база исследований озона быстро расширяется благодаря большому международному сотрудничеству. Она тем

самым становится все более надежной основой и для моделирования озонного слоя, рекомендуемого программам и ВМО.

Появление антарктической озонной «дыры» и установление ее связи с ростом выброса фреонов в атмосферу в последние десятилетия резко усилили интерес к проблеме озона не только широких общественных кругов защитников окружающей среды во всем мире, но и правительств ряда стран. Модельные расчеты и прогностические оценки, произведенные в последние годы, показали недостаточность ограничений Монреальского протокола для прекращения роста содержания радикалов хлора в страто-сфере и соответственно уменьшения общего содержания озона в XXI в. (см. п. 6.1.3 и рис. 6.3). Появились высказывания о необходимости ужесточения этих ограничений вплоть до немедленного и полного прекращения производства и выброса в атмосферу галогеносодержащих органических газов. Такие требования были выдвинуты в конце 1988 г. — начале 1989 г. в Западной Европе и громко прозвучали на Международной конференции по озону в Лондоне в феврале 1989 г., созванной по инициативе премьер-министра Великобритании М. Тэтчер и проходившей при ее участии. Конференция высказалась за принятие решительных мер по защите озоносферы в глобальном масштабе [165]. Такими мерами называлось полное прекращение производства и использования газов, контролируемых Монреальским протоколом, к 2000 г. и сокращение этого производства и использования в начале 90-х годов до 5-15% от уровня 1985-1986 гг. Эти предложения получили поддержку развитых стран, особенно Северной Европы, однако развивающиеся страны, такие, как Индия, Китай, возражали, указывая на значительный экономический ущерб от таких ограничений для этих стран.

В апреле 1989 г. в Хельсинки собралась Конференция сторон Венской конвенции по охране озонного слоя с участием делегатов и наблюдателей от 60 стран. Проблемы, обсуждавшиеся на Конференции, были уже много шире, чем в Вене. Были рассмотрены и многочисленные вопросы, возникшие в течение прошедших четырех лет. Была отмечена необходимость содействия «Глобальной системе наблюдений за озоновым слоем» ВМО, охватить ею более подробно тропическую зону и южное полушарие. Ее следует дополнить в части мониторинга озона и малых газов в тропосфере и обратить большое внимание на озон полярных областей.

Небходимо стимулировать интерес к изучению озона в развивающихся странах и расширить их участие в исследованиях, тем более, что ожидаемое увеличение ультрафиолетовой радиации должно быть наибольшим в тропических областях. Этим странам должны помочь соответствующие научные институты развитых стран.

Было рекомендовано ускорить исследование генетической устойчивости культурных растений к ультрафиолетовой радиации и выбора на его основе таких видов, которые обеспечат производство необходимого продовольствия. Следует рассмотреть воздействие на атмосферу возможных заменителей хлорфторуглеводородов, в частности их парниковый эффект, а также свойства других веществ, еще не включенных в списки опасных для озона соединений.

Вслед за этим мероприятием в Хельсинки 2—5 мая 1989 г. прошло Совещание сторон Монреальского протокола по веществам, разрушающим озонный слой. Делегаты Совещания призвали государства принять более решительные меры по спасению озонного слоя, в том числе по полному прекращению производства газов, отмеченных в табл. 9.1, к 2000 г., а известная международная пацифистская организация «Гринпис» в обращении к Совещанию призвала уже сегодня полностью прекратить изготовление этих веществ. На совещании было решено учредить особый «Целевой фонд» из добровольных взносов участников, для покрытия расходов по деятельности экспертов, рабочих групп и т. д.

Все эти предложения были «узаконены» на конференции стран участников Монреальского протокола, проходившей в Лондоне в июне 1990 г. Конференция подготовила Лондонский протокол, расширяющий, дополняющий и уточняющий Монреальский протокол. В Лондонском протоколе запрет на производство и использование газов I группы (см. табл. 9.1) вводится с 2000 г., а 50 %-ное сокращение уровня их производства в 1986 г. должно быть достигнуто в 1995 г. Производство галонов должно быть «заморожено» на уровне 1989 г. и прекращено после 2000 г., но их использование в пожаротушении с выбросом в атмосферу следует максимально ограничить и в крупных масштабах использовать лишь в исключительных случаях.

Производство и использование  $CH_3CCl_3$  намечено снизить на 70 % к 2000 г. и прекратить совсем в 2005 г. Для  $CCl_4$  снижение на 85 % предусмотрено к 1995 г. и полное прекращение в 2000 г. Для развивающихся стран решено предоставить 10-летний льготный период, обязав их прекратить полностью производство контролируемых газов не в 2000, а в 2010 г. Для этих же стран намечено создать специальный фонд в 240 млн. долларов США для финансирования помощи для создания технологий в разных сферах производства, не использующих контролируемые газы. В руководство фонда избираются представители 14 стран: 7 развитых и 7 развивающихся во главе с представителем Финляндии на первый трехлетний срок, после чего состав руководства должен меняться. Штаб-квартиру фонда намечено разместить в Қанаде.

Международная общественность встретила эти решения в целом положительно как действенные и конкретные. М. Толба — исполнительный директор ЮНЕП назвал их примером глобальных экологических проблем, имеющим большие последствия в будущем.

Эти решения уже достаточно активно начали претворяться в жизнь. Исполнительные международные комитеты и комиссии по озонной проблеме были созданы и стали вести необходимую

организационную и оперативную работу. Ряд развитых стран, прежде всего Западной Европы и Япония, объявили о своих намерениях «досрочно» выполнить требования Монреальского протокола и его Лондонского дополнения и в ближайшие годы и месяцы значительно сократить или прекратить производство, продажу и использование контролируемых газов.

Рамки и практика Международной конвенции по охране озона атмосферы уже служат примером для построения других международных соглашений по охране окружающей среды. Например, ведутся переговоры и подготовка к введению аналогичных ограничений на выброс в атмосферу парниковых газов и прежде всего углекислого газа для снижения скорости потепления климата. Очевидно, это значительно более сложная задача, чем введение ограничений и запрета на производство и использование ХФУ, и для ее успешного решения практический опыт проведения в жизнь соглашений по озону имеет особенно большую ценность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенное выше позволяет заключить, что глобальная проблема антропогенного воздействия на озонный щит Земли в атмосфере из разряда возможных и ожидаемых в будущем стала реальной с быстро растущим значением. Для предотвращения озонной катастрофы в ближайшие десятилетия усилиями международных организаций при энергичной поддержке правительств, научных и общественных кругов развитых стран приняты эффективные меры по снижению, а потом и по полному прекращению наиболее опасного антропогенного воздействия на озоносферу — производства, использования и выброса в атмосферу галогеноуглеродных газов (фреонов). Монреальский протокол 1987 г. и его Лондонские дополнения 1990 г. — первые в мире общемировые соглашения в области охраны элемента геосферы. Эти соглашения служат примерами действенного международного сотрудничества в решении глобальных проблем защиты среды (природы) и человека. примера можно привести разработку Конвенции В качестве по глобальному климату, а также регулирование выбросов в атмосферу парниковых газов, прежде всего СО2, которое уже несколько лет обсуждается на разных международных форумах.

Рассчитываются сравнительные оценки потенциальных парниковых эффектов разных газов, по примеру оценок озоноразрушающих потенциалов для фреонов и галонов (см. табл. 9.1), включенных в Монреальский протокол. Оценки парниковых потенциалов помогут установить количественные критерии для выбросов в атмосферу парниковых газов в будущем международном соглашении об их ограничении. Методы и оценки парниковых потенциалов, как и озоноразрушающих потенциалов газов, должны совершенствоваться и уточняться по мере увеличения наших знаний об их свойствах.

Настоящая научная революция в науке об атмосферном озоне и в фотохимии атмосферы, происшедшая в 70-х—80-х годах, явилась заметной частью научно-технической революции в мире во второй половине XX в. Основная особенность современного бурного развития науки об озоне состоит в широком фронте и комплексном характере исследований при тесной кооперации отдельных ученых и групп разных специальностей: физиков, химиков, математиков, биологов. Характерно также сочетание теоретических исследований на математических моделях с лабораторными измерениями тонких элементарных процессов фотохимических реакций и с широким спектром натурных опытов и измерений содержания весьма малого количества примесей на разных и чаще высоких уровнях тропосферы и стратосферы с использованием самых современных измерительных и сложных средств и платформ, особенно космических. Примером в организации и координации таких разных подходов и методов исследований послужила упомянутая в п. 9.1 программа СИАП 1972—1975 гг., созданная в США и по существу впервые развернувшая широкий и комплексный фронт интенсивных исследований конкретной глобальной научной проблемы, в результате которых были получены основные сведения о химическом составе и фотохимии озоносферы и о последствиях ее истощения, сохраняющие свое значение.

и о последствиях ее истощения, сохраняющие свое значение. Комплексность и координация исследований озона с того периода привели к быстрому достижению существенных результатов. Так, первые сообщения об обнаружении озонной «дыры» весной в Антарктике появились во второй половине 1985 г. И уже через три года, после комплексной экспедиции США в августе — сентябре 1987 г., международная группа специалистов опубликовала данные, почти полностью объяснившие механизм и характер этого сложного явления — результата тесного взаимодействия ряда радиационных, динамических и фотохимических процессов в особых условиях стратосферы Антарктики. Эти исследования и их результаты решающим образом стимулировали указанные выше мероприятия по охране озоносферы.

Заметный вклад в проблему озона внесли результаты советскоамериканского сотрудничества в области охраны окружающей среды. Проведены регулярные озонозондирования на советских станциях в Антарктике и Арктике, американский озонометр успешно работает на советском спутнике «Метеор-3» с августа 1991 г.

Несмотря на все эти достижения, в науке об атмосферном озоне остается еще немало пробелов и нерешенных вопросов. Недостаточно разработана гетерогенная фотохимия озона и атмосферных примесей, что особенно отражается на понимании фотохимических эффектов полярных стратосферных облаков.

В фотохимии тропосферы (и тропосферного озона) еще мало изучены очень важные источники фотохимических активных газов и их связь с климатом и его изменениями, причем эти источники и связи весьма различны в разных регионах суши и моря. Вообще фотохимия тропосферы более сложна и менее изучена, чем фотохимия стратосферы, хотя и более важна как среда обитания человека и биоты. Поэтому фотохимия глобальной тропосферы включена как первая и Одна из основных подпрограмм — «Международная программа глобальной химии атмосферы» в известную Международную геосферно-биосферную программу (МГБП) «Глобальные изменения», начатую в конце 80-х годов и намеченную к выполнению в течение 90-х годов.

Можно надеяться, что эти будущие исследования и хорошо координированные международные усилия ученых и специалистов многих отраслей науки и техники позволят заполнить существующие пробелы в знаниях глобальной проблемы антропогенного воздействия на озоносферу и найти пути к ликвидации этой угрозы будущему природы и человечества. Приложение I

## реакции фотодиссоциации

Ме реакции	Реакция	Порог, нм	Қвантовый выход
1.a	$O_2 + hv \to O(^3P) + O(^3P)$	242	φ=1 при 175 нм <λ<200 нм
1.6	$O_2 + hv \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	175	$\phi = 1$ при 133 нм $< \lambda < 175$ нм
2.a	$\mathrm{O}_3+\hbar\mathrm{v} ightarrow\mathrm{O}\left({}^3\mathrm{P} ight)+\mathrm{O}_2\left({}^3\Sigma_{\mathrm{g}}^{-} ight)$	1180	ф = 1 при λ ≥ 320 нм
2.6	$O_3 + \hbar v \rightarrow O (^1D) + O_2 (^1 \Delta_g)$	310	φ=0,9 при λ ≪ 300 нм
3.a	$H_2O_2 + h_V \rightarrow OH + OH$	578	φ=1 при λ ≥ 190 нм
3.6	$ m H_2O_2 + \hbar v  ightarrow  m H +  m HO_2$	332	ф == 0,12 при λ == 193 нм
4.a	$H_2O + \hbar v \rightarrow H_2 + O (^{3}P)$	246	$\phi = 0,003$ при $\lambda = 174$ нм
4.6	$H_2 O + hv \rightarrow H + OH$	242	φ=1 при 175 нм ≪λ≪190 нм
5.a	$HNO_3 + hv \rightarrow OH + NO_2$	598	$\phi = 1$
5.6	$HNO_3 + \hbar\nu - HNO_2 + O (^{3}P)$	401	φ=0,03 при λ= 266 нм

## Приложение II

# **КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА**

№ ре- акции	Реакция	A cm <sup>3</sup> /c	$E/R \pm \Delta (E/R) K^{-1}$	<i>k</i> (298 K) cm³/c
19	$0+0_3 \rightarrow 0_2+0_2$	8,0.10-12	$2060\pm250$	8,0.10-15
20	$0(1D) + 0_{3} \rightarrow 0_{2} + 0 + 0$	1,2.10-10	0千100	1,2.10-10
21	$H + HO \leftarrow {}^{2}H + (O^{1})$	1,0.10-10	0千 100	1,0.10-10
22	$HO + HO - O_2H + (D_1)O$	2,2.10-10	$0 \pm 100$	$2, 2.10^{-10}$
23	$O(^{1}D) + N_{2}O \rightarrow N_{2} + O_{2}$	4,9.10-11	$0 \pm 100$	4,9.10-11
24	$O(I_1) + N_2O \rightarrow NO + NO$	6,7.10-11	$0\pm100$	6,7.10-11
25	$O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow OH + CH_{3}$	1,4.10 <sup>-10</sup>	0千100	1,4.10-10
26	$O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow H_{2} + CH_{2}O$	1,4.10-11	$0\pm100$	1,4.10-11
27	$O(^{1}D) + CF_{2}Cl_{2} \rightarrow \Pi podykTbl$	1,4.10-10	$0 \pm 100$	1,4.10 <sup>-10</sup>
28	$O(^{1}D) + CFCl_{3} \rightarrow \Pi pogyktbi$	$2, 3.10^{-10}$	$0 \pm 100$	2,3.10-10
29	$O(^{1}D) + CCI_{4} \rightarrow \Pi podykrbi$	3,3.10-10	$0 \pm 100$	3,3.10 <sup>-10</sup>
30	$O(^{1}D) + N_{2} \rightarrow O + N_{2}$	1,8.10-11	$-(110 \pm 100)$	2,6.10-11
31	$0(^{1}D) + 0_{2} \rightarrow 0 + 0_{2}$	3,2.10-11	$-(70 \pm 100)$	4,0.10-11
32	$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + O_2$	I	ł	4,0.10-17
	$O_2\left({}^1\Sigma_g^+\right)+N_2\to O_2\left({}^3\Sigma_g^-\right)+N_2$	2,0.10-15	$0\pm 200$	$2, 0.10^{-15}$
33	$O_2 \left( {}^1 \Delta_g \right) + O_2 \rightarrow O_2 \left( {}^3 \Sigma_g^- \right) + O_2$	3,0.10-18	$200 \pm 200$	1,6.10 <sup>-18</sup>

k (298 K) cm <sup>3</sup> /c	≪1,4.10 <sup>-19</sup>	2,9.10-11	3,3.10-11	5,9.10-11	1, <u>1.10-10</u>	6,8.10-14	1,9.10-12	1,7.10-12	1,7.10 <sup>-12</sup>	2,0.10-15	$6, 7.10^{-15}$	8,5.10-17	1,8.10-14	8,6.10-10	2,9.10-11	3,4.10-11	1,5.10 <sup>-13</sup> (1 arm.)	4,6.10-12	8,3.10-12	
$E/R \pm \Delta (E/R) K^{-1}$		$470 \pm 200$	$-(120\pm100)$	$-(200 \pm 100)$	$-$ (250 $\pm$ 200)	$940\pm300$	$240 \pm 240$	$160\pm100$	$-(600\pm 200)$	$500 \pm 500$	$2000\pm400$	$3600 \pm 400$	$1400 \pm 200$	$3400\pm750$	$-(150\pm100)$	$0\pm100$	Ние	-(380+270)	$-(240\pm80)$	
A cm <sup>4</sup> /c	1	1,4.10-10	2,2.10-11	3,0.10 <sup>-11</sup>	4,8.10-11	1,6.10-12	4,2.10-12	2,9.10-12	2,3.10 <sup>-13</sup>	1,1.10-14	$5, 5.10^{-12}$	1,5.10-11	2,0.10-12	7,8.10-11	1,7.10-11	3,4.10-11	См. примечан	1,3.10-12	3,7.10-12	
Реакции	$O_2(^{1}\Delta_g) + N_2 \rightarrow O_2(^{3}\Sigma_g^{-}) + N_2$	$H + O_{3} \rightarrow OH + O_{2}$	$0 + 0H \rightarrow 0_2 + H$	$0 + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$0H + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$0H + O_{3} \rightarrow HO_{2} + O_{2}$	$O + OH \rightarrow H_2O + O$	$\left  \text{ OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \right $	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2$	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{O}_3 \rightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2$	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$N + 0_{2} \rightarrow N0 + 0$	$NO + O_{3} \rightarrow NO_{2} + O_{2}$	$HO_2NO_2 + O \rightarrow OH + NO_2 + O_2$	$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	$OH + HO_2 NO_2 \rightarrow NO_2 + H_2 O + O_2$	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	
№ ре- акции		34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	40	47	48	49	50	51	

№ ре- акции	Реакция	A cm <sup>3</sup> /c	$E/R \pm \Delta (E/R) K^{-1}$	k (298 K) cm³/c
52	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	1,2.10 <sup>-13</sup>	$2450 \pm 150$	3,2.10 <sup>-17</sup>
53	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$6, 5 \cdot 10^{-12}$	$-(120\pm120)$	9,7.10 <sup>-12</sup>
54	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_3$	1	]	$<2,0.10^{-21}$
55	$N + O_2 (^1\Delta_g) \rightarrow NO + O$	1	I	≪1,0.10 <sup>-16</sup>
56	$0 + CH_3 - HCHO + H$	$1, 1 \cdot 10^{-10}$	$0\pm 250$	$1, 1.10^{-10}$
57	$OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$	$2, 3 \cdot 10^{-12}$	$1700 \pm 200$	$7, 7.10^{-15}$
58	$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$1, 5 \cdot 10^{-13} \cdot (1 + 0, 6P_{arw})$	$0 \pm 300$	$1, 5 \cdot 10^{-13}$ (1 + 0, 6 $P_{arm}$ )
59	$OH + H_2CO \rightarrow H_2O + HCO$	1,1.10-11	$0\pm 200$	1,0.10-11
60	$HO_3 + CH_2O \rightarrow HOCH_2OO$	$6, 7 \cdot 10^{-15}$	$-(600\pm 600)$	$5,0.10^{-14}$
61	$\rm CH_3O + O_2 \rightarrow \rm CH_2O + HO_2$	3,9.10 <sup>-14</sup>	$900\pm300$	1,9.10-15
62	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	$3, 5 \cdot 10^{-12}$	$-(140\pm140)$	$5, 5.10^{-12}$
63	СН <sub>3</sub> + О <sub>3</sub> → Продукты	$5, 4 \cdot 10^{-12}$	$220\pm150$	$2, 6.10^{-12}$
64	$CH_3O_3 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$4, 2 \cdot 10^{-12}$	$-(180\pm180)$	$7, 6.10^{-12}$
65	$NO_3 + CH_2O \rightarrow HNO_3 + HCO$	1	l	$5, 8 \cdot 10^{-16}$
99	$CH_{s}O + NO_{2} \rightarrow HCHO + HONO$	1	1	$<3,0.10^{-13}$
67	$CH_{3}O_{2} + HO_{2} \rightarrow CH_{3}O_{2}H + O_{2}$	3,3.10 <sup>-13</sup>	$-(800 \pm 400)$	$4, 8.10^{-12}$
68	$HOCH_2OO \rightarrow HO_2 + HCHO$	$2, 4 \cdot 10^{-12} c^{-1}$	$7000 \pm 2000$	$1, 5 \cdot 10^2 c^{-1}$
69	$CI + O_3 \rightarrow CIO + O_2$	2,9.10-11	$260 \pm 100$	1,2.10-11
20	$CI + H_2 \rightarrow HCI + H$	3,7.10-11	$2300\pm200$	$1, 6.10^{-14}$
11	$CI + CH_4 \rightarrow HCI + CH_3$	1,1.10-11	$1400\pm150$	1,0.10-13

№ ре- акции	Реакция	A cm³/c	$E/R \pm \Delta (E/R) \ K^{-1}$	k (298 K) cm <sup>s</sup> /c
72	Ci + HCH0 → HCl + HCO	8,1.10 <sup>-11</sup>	$30 \pm 100$	7,3.10-11
73	$CI + HO_2 \rightarrow HCI + O_2$	I,8.10 <sup>-11</sup>	$-(170\pm 200)$	3,2.10-11
74	$CI + HO_2 \rightarrow CIO + OH$	4,1.10-11	$450 \pm 200$	9,1.10 <sup>-12</sup>
75	$CO+O+CI+O_2$	3,0.10-11	$-(70\pm70)$	3,8.10 <sup>-11</sup>
76	$CIO + O_3 \rightarrow CIOC + O_2$	1,0.10-12	>4000	$<1,0.10^{-18}$
77	$CIO + HO_2 \rightarrow HOCI + O_2$	4,8.10-13	-(700+250)	$5, 0.10^{-12}$
78	$HCI + OH \rightarrow H_2O + CI$	2,6.10-12	$350 \pm 100$	8,0.10 <sup>-13</sup>
79	HOCI + OH $\rightarrow$ CIO + H <sub>2</sub> O	3,0.10-12	$500 \pm 500$	$5,0.10^{-13}$
80	CIO + CIO - CIOO + CI	Į	1	$3, 4 \cdot 10^{-15}$
81	CI0 + CI0 → OCI0 + CI	1	1	1,7.10 <sup>-15</sup>
82	$CIO + CIO \rightarrow CI_2 + O_2$	I	ſ	4, <b>0</b> .10 <sup>-15</sup>
83	HCI $+ 0 \rightarrow CI + 0H$	1,0.10-11	$3300 \pm 350$	1,5.10 <sup>-16</sup>
84	$CIO + O \rightarrow CI + O_2$	3,0.10-11	$-(70 \pm 70)$	3,8.10-11
85	$CIONO_2 \rightarrow \Pi pogykru$	2,9.10-12	$800 \pm 200$	$2,0.10^{-13}$
86	$CIO + HO_2 \rightarrow HCI + O_3$	1	1	<b>≪</b> 2,0.10 <sup>-14</sup>
87	$c_1 + oc_1 o - c_1 o + c_1 o$	3,4.10-11	$-(160\pm 200)$	5,8.10-11
88	$0CIO + NO \rightarrow NO_2 + CIO$	2,5.10-12	$600 \pm 300$	$3,4.10^{-13}$
89	CH <sub>3</sub> CI + OH → CH <sub>2</sub> CI + H <sub>2</sub> O	<b>2</b> ,1.10 <sup>-12</sup>	$1150\pm200$	4,4.10-14
06	$CH_3CCI_3 + OH \rightarrow CH_2CCI_3 + H_2O$	5,0.10-12	$1800 \pm 200$	1,2.10-14
10	$CIO + NO \rightarrow NO_2 + CI$	6,4.10-12	$-(290\pm100)$	1,7.10-11
92	$CIONO_2 + H_2O \rightarrow HOCI + HNO_3$	ł	1	<2,0.10 <sup>-21</sup>

№ ре- акции	- Реакция	A cm³/c	$E/R \pm \Delta (E/R) K^{-1}$	k (298 K) cm <sup>3</sup> /c
<u>9</u> 3	$CIONO_2 + HCI \rightarrow CI_2 + HNO_3$			<1.0.10 <sup>-20</sup>
94	$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$	1,7.10-11	$800 \pm 200$	1,2.10-12
95	$Br + OCIO \rightarrow BrO + CIO$	2,6.10-11	$1300 \pm 300$	3,4,10 <sup>-13</sup>
96	$Br + HO_2 \rightarrow HBr + O_2$	1,5.10-11	$600 \pm 600$	$2,0.10^{-12}$
67	$HBr + O \rightarrow OH + Br$	5,8,10-12	$1500 \pm 200$	3,8.10-14
<b>6</b> 8	$BrO + O \rightarrow Br + O_2$	3,0.10-11	$0\pm 250$	3,0.10-11
66	$HBr + OH \rightarrow Br + H_2O$	1,1.10-11	$0\pm 250$	1,1.10-11
100	$BrO + O_3 \rightarrow Br + O_2 + O_2$	$\sim 1,0.10^{-12}$	>1600	$<5,0.10^{-15}$
101	$BrO + NO \rightarrow Br + NO_2$	8,8,10-12	$-(260\pm130)$	2,1.10-11
102	BrO + ОН → Продукты	J	I	1,0.10-11
103	$BrO + CIO \rightarrow Br + OCIO$	$1, 6 \cdot 10^{-12}$	$-(430\pm 200)$	6,8.10 <sup>-12</sup>
	$BrO + ClO \rightarrow Br + ClOO$	2,9.10 <sup>-12</sup>	$-(220\pm 200)$	6,1.10 <sup>-12</sup>
	$BrO + CIO \rightarrow Br + CI + O_2$	5,8.10 <sup>-13</sup>	$-(170\pm 200)$	1,0.10 <sup>-12</sup>
104	$BrO + BrO \rightarrow Br + O_2 + Br$	$1, 4 \cdot 10^{-12}$	$-(150\pm 150)$	$2, 3.10^{-12}$
	$BrO + BrO \rightarrow Br_2 + O_2$	<b>6</b> , 0 • 10 <sup>-14</sup>	$-(600\pm600)$	4,4•10 <sup>-13</sup>
105	$Br + H_2O_2 \rightarrow HBr + HO_2$	1,0.10-11	>3000	<5,0.10 <sup>-16</sup>
106	$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2$	ł	1	$5 \cdot 10^{-12}$
107	ОН + СFСl <sub>8</sub> → Продукты	$\sim 1,0.10^{-12}$	>3700	<5,0.10 <sup>−18</sup>
108	$OH + CF_2Cl_2 \rightarrow \Pi polyktik$	$\sim 1,0.10^{-12}$	>3600	<6,0.10 <sup>-18</sup>
109	$H_sS + O \rightarrow SH + OH$	9,2.10 <sup>-12</sup>	1800 ± 550	2,2.10-14
110	$CS_2 + 0 \rightarrow CS + SO$	3,2.10-11	$650 \pm 150$	3,6.10 <sup>-12</sup>

№ ре- акции	Реакция	A cm³/c	$E/R \pm \Delta (E/R) K^{-1}$	k (298 K) cm³/c
111	$cso + o \rightarrow co + so$	2,1.10-11	$2200 \pm 150$	1,3.10-14
112	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	2,3.10-12	$0 \pm 200$	$2, 3 \cdot 10^{-12}$
113	$S + O_3 \rightarrow SO + O_2$	J	I	1,2.10 <sup>-11</sup>
114	$H_2 S + OH \rightarrow SH + H_2O$	$6, 0.10^{-12}$	$75\pm75$	4,7.10 <sup>-12</sup>
115	СSO + ОН → Продукты	1,1.10 <sup>-13</sup>	$1200\pm500$	1,9•10 <sup>-15</sup>
116	$\rm HOSO_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + SO_3$	1,3.10 <sup>-12</sup>	$330\pm200$	4,4.10 <sup>-13</sup>
117	$SO_2 + HO_2 \rightarrow \Pi polyktin$	ļ	I	<1,0.10 <sup>-18</sup>
118	$SH + O_2 \rightarrow OH + SO$	ł	1	$<4,0.10^{-19}$
119	$SH + O_3 \rightarrow HSO + O_2$	9,0.10 <sup>-12</sup>	$280\pm200$	3,5.10 <sup>-12</sup>
120	$SH + NO_2 \rightarrow HSO + NO$	2,9.10-11	$-(240\pm100)$	6,5.10-11
121	$HSO + O_2 \rightarrow \Pi$ polyktei	I	I	<2,0.10 <sup>-17</sup>
122	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$2, 6.10^{-13}$	$2400\pm500$	8,4.10 <sup>-17</sup>
123	$\mathrm{SO} + \mathrm{O_3} \rightarrow \mathrm{SO_2} + \mathrm{O_2}$	3,6.10 <sup>-12</sup>	$1100\pm200$	$9, 0.10^{-14}$
124	$SO + NO_2 \rightarrow SO_2 + NO$	1,4.10-11	$0\pm50$	1,4.10 <sup>-11</sup>
125	$cs + 0 \rightarrow c0 + s$	$2, 7.10^{-10}$	$760\pm250$	2,1.10-11
Пр	имечание. Константа скорости реакции (Р49)	зависит от температуры и да	вления: $k$ (M, $T$ ) =	
$= k_0 +$	$\frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [M]}{k_2 + k_3 [M]}, \text{ rge } k_0 = 7, 2 \cdot 10^{-15} \text{ exp } (785/T), k_2 = 10^{-15} \text{ exp } (785/T), k_3 = 10^{-15} \text{ exp } (785/T), k_4 = 10^{-15$	$= 4, 1 \cdot 10^{-16} \exp((1440/T), k_3)$	=1,9.10 <sup>-33</sup> exp (72	5/T).

## Приложение III

порядка
TPETPELO
РЕАКЦИЙ
СКОРОСТИ
КОНСТАНТЫ

о давления Ис	exp (T/696)	exp (7/353)	$300)^{0,6} = \exp(-T/502) \exp(-T/913)$	$\begin{array}{c c} 800, \theta.2 \\ 00, 0.1 \\ 80/T \\ c^{-1} \\ 0, 34 \\ 0, 34 \\ \end{array}$	0,6	
Предел высоког <i>k</i> oo см	2,8•10 <sup>-12</sup>	5,2.10-11	7,5.10 <sup>-11</sup> ( $T/3$ 3,0.10 <sup>-11</sup>	2,0.10 <sup>-12</sup> ( $T/3$ 9,7.10 <sup>14</sup> ( $T/3$ ( $Y/3$ ( $X exp$ ( $-110$	4,7.10 <sup>-12</sup>	1
Предел низкого давления <i>k</i> o, см <sup>6</sup> /с	$(7/300)^{-2,0}$	$5,7.10^{-3*}(I/300)^{-2.0}$ $2,2.10^{-30}(T/300)^{-2.9}$ $9,6.10^{-30}(T/200)^{-2.9}$	$5,9.10^{-32}$ ( $T/300$ ) <sup>-1,0</sup> $6,9.10^{-31}$ ( $T/300$ ) <sup>-0,8</sup>	2,7.10 <sup>-30</sup> ( $T$ /300) <sup>-3.4</sup> 2,2.10 <sup>-3</sup> ( $T$ /300) <sup>-4.4</sup> X X exp (11080/ $T$ ) cm <sup>3</sup> /c	$\begin{array}{c} 1,5\cdot10^{-31} \left( T/300\right) ^{-3.2}\\ 1,8\cdot10^{-31} \left( T/300\right) ^{-3.2}\end{array}$	3,3.10 <sup>-3*</sup> exp (530/1)
Реакция	$0 + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $(M = O_2)$	$(M = N_2)$ $OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$ $(M = O_2)$ $(M - M_2)$	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 + M$ $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$ $(M = O_2)$ $(M = N_2)$	$1 \text{ NO} + \text{ NO} + \text{ O}_2 \rightarrow \text{ NO}_2 + \text{ NO}_2$
Nº ре- акции	126	127	128 129	130 131	132	133

№ ре- акции	Реакция	Предел низкого давления kı, смª/с	Предел высокого давления <i>k</i> oo см <sup>3</sup> /с	P <sub>c</sub>
134	$M \rightarrow NO_2 + M$ $(M = O_2)$	$8,6.10^{-32} (T/300)^{-1.8}$	$3,0.10^{-11} \left(T/300 ight)^{0,3}$	exp ( <i>T</i> /1850)
135 136	$(M = N_2)$ $NO + OH + M \rightarrow HNO_2 + M$ $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$ $(M = O_2)$	$7,4\cdot10^{-31}(T/300)^{-2.4}$ $2,2\cdot10^{-30}(T/300)^{-2.4}$	1,0.10 <sup>-11</sup> 5,2.10 <sup>-11</sup>	exp ( <i>T</i> /1300) exp ( <i>T</i> /353)
137 138	$(M = N_2)$ $CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$ $CH_3O_8 + NO_2 + M \rightarrow CH_3O_2NO_2 + M$	$2, 6 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-2,3}$ $8, 0 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-3,3}$ $2, 3 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-4,0}$	$\begin{array}{c} 2, 2 \cdot 10^{-12} \left( T / 300 \right)^{1,0} \\ 8, 0 \cdot 10^{-12} \end{array}$	0,27 exp ( <i>—T</i> /327)
139 140 141 142	$\begin{array}{l} CH_{3}O_{2}NO_{2} + M \to CH_{3}O_{3} + NO_{2} + M \\ CIO + CIO + M \to CI_{2}O_{2} + M \\ CI + O_{2} + M \to CIOO + M \\ HO_{2}NO_{2} + M \to HO_{2} + NO_{2} + M \\ (M = O_{2}) \end{array}$	$9.10^{-6} \exp \left(-9690/T\right) \operatorname{cm}^{3}/\mathrm{c}$ $1, 8.10^{-32} \left(T/300\right)^{-3.6}$ $2, 7.10^{-33} \left(T/300\right)^{-1.5}$ $3, 6.10^{-6} \exp \left(-10\ 000/T\right)$	$\begin{array}{c} 1,1\cdot10^{16} \exp\left(-10560/T\right)\mathrm{c}^{-1}\\ 6,0\cdot10^{-12} & -\\ 3,4\cdot10^{14}\exp\left(-10420/T\right)\mathrm{c}^{-1} \end{array}$	0,6 0,6
	$(M = N_2)$	$5.0.10^{-6} \exp(-10\ 000/T)$ $\cos^{3/c}$		
143 144 145 145 146 147 148	$CIO + NO_2 + M \rightarrow CIONO_2 + M$ $CF_3 + O_2 + M \rightarrow CF_3O_2 + M$ $CFCI_2 + O_2 + M \rightarrow CFCI_2O_2 + M$ $BrO + NO_2 + M \rightarrow BrONO_2 + M$ $SO_2 + OH + M \rightarrow HOSO_2 + M$ $SO_2 + O + M \rightarrow SO_8 + M$	$\begin{array}{c} 1,7\cdot10^{-31} \ (T/300)^{-3.4} \\ 1,9\cdot10^{-29} \ (T/300)^{-4.7} \\ 5,0\cdot10^{-30} \ (T/300)^{-4.0} \\ 5,0\cdot10^{-31} \ (T/300)^{-3.0} \\ 5,0\cdot10^{-31} \ (T/300)^{-3.3} \\ 4,0\cdot10^{-32} \ \mathrm{exp} \ (-1000/T) \end{array}$	2,0-10 <sup>-11</sup> 1,0-10 <sup>-11</sup> 6,0-10 <sup>-12</sup> 2,0-10 <sup>-12</sup> 2,0-10 <sup>-12</sup>	exp(-T/430)0,40,50,6exp(-T/327)exp(-T/380)-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Э. Л., Седунов Ю. С. Человек и стратосферный озон. — Л.: Гидрометеоиздат, 1979.

2. Александров Э. Л.. Упэнэк Л. Б. Оценка влияния компонентов ракетного топлива и продуктов его сгорания на содержание озона в стратосфере. В кн.: Экологические проблемы создания и применения ракетно-космической техники. М.: Энергия, 1991.

3. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. Теория ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1989. 464 с.

4. Андриенко Л. М., Белинский В. А. Естественная ультрафио-

летовая радиация. — Светотехника, 1974, № 7, с. 12—15. 5. Андронова Н. Г., Кароль И. Л. Эволюция интенсивности источников атмосферного метана. — Труды ГГО, 1985, вып. 494, с. 70—76.

6. Антропогенные изменения климата/Под ред. М. И. Будыко и Ю. А. Из-раэля. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 406 с.

7. Атмосферный озон и изменения глобального климата/Э. Л. Александров, И. Л. Кароль, Л. Р. Ракипова, Ю. С. Седунов, А. Х. Хргиан. Л.: Гидрометеоиздат, 1982.— 167 с.

8. Баев А. А., Бочков Н. Н., Иванов В. И. Медицинские и эколого-биологические последствия ядерного конфликта.-- В кн.: Климатические и биологические последствия ядерной войны. М.: Наука, 1986, с. 124-140.

9. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. — Л.: Гидрометеоиздат, 1987.— 414 с.

10. Бронштэн В. А. Серебристые облака и их наблюдение. М.: Наука, 1984.-- 127 c.

11. Будыко М. И., Кароль И. Л. Исследование СІАР.— Метеорология и гидрология, 1976, № 9, с. 103—111. 12. Будыко М. И., Ронов А. Б.,

Яншин А. Л. История атмосферы.— Л.: Гидрометеоиздат, 1985.— 208 с.

13. Вариации атмосферного озона в весенне-летний период по данным советских антарктических станций/А. И. Воскресенский, В. В. Не А. М. Свешников, Ф. М. Шаламянский.— Метеорология и гидрология, Нестеров. 1989. № 2, c. 113—116.

14. Бурдаков В. П., Еланский Н. Ф., Филин В. П. Влияние запусков ракет «Шаттл» и «Энергия» на озонный слой Земли.- Вестник АН CCCP, 1990, № 12, c. 72–81.

15. Вулканы, стратосферный аэрозоль и климат Земли/М. Л. Асатуров, М. И. Будыко, К. Я. Винников и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 256 с.

16. Гончаренко Н. Н., Коробков В. А. Оценки изменений, вносимых в атмосферу струей ракетного двигателя. В кн.: Экологические проблемы создания и применения ракетно-космической техники. М.: Энергия, 1991.

17. Гущин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон в атмосфере. — Л.: Гидрометеоиздат, 1983. — 238 с.

18. Гущин Г. П., Соколенко С. А. Макет нового прибора для измерения суммарного озона. Труды ГГО, 1984, вып. 472, с. 35-40.

19. Деминов И. Г. О влиянии изменения состава малых газовых примесей на термический режим озоносферы.— Оптика атмосферы, 1989, т. 1, № 9, c. 63-72.

20. Десслер Х. Г. Влияние загрязнений воздуха на растительность.-М.: Лесная промышленность, 1981.— 384 с.

21. Звенигородский С. Г., Смышляев С. Влияние вулканических извержений на газовый состав атмосферы.- Метеорология и гидрология, 1988, № 3, c. 119–123.

22. Зрелов В. Н., Серегин Е. Л. Жидкие ракетные топлива. М.: Химия, 1975.

23. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды.— М.: Гидрометеоиздат, 1984.— 560 с. 24. Израэль Ю. А. Крупномасштабные геофизические и экологические

последствия возможной ядерной войны. В кн.: Климатические и биологические последствия ядерной войны. М.: Наука, 1986, с. 46-65.

25. Исследования озоносферы Земли по спутников/В. А. Иозенас, В. А. Краснопольский, А. П. Кузнецов, А. И. Лебединский. Изв. АН СССР,

ФАО, 1969, т. 5, № 2, с. 149—152. 26. Кароль И. Л. Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. — Л.: Гидрометеоиздат, 1972. — 380 с.

27. Кароль И. Л. Оценки потенциального парникового эффекта гало-

генуглеводородных газов.— Метеорология и гидрология, 1991, № 7, с. 57—63. 28. Кароль И. Л., Розанов Е. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере.— Л.: Гидрометеоиздат, 1983.— 192 с.

29. Кароль И. Л. О возможных антропогенных изменениях газового состава и температуры до 2000 года. — Метеорология и гидрология, 1986, № 4, c. 115-123.

30. Кароль И. Л. Уменьшение содержания озона в стратосфере Антарктики в весенние периоды 80-х годов. Изв. АН СССР, ФАО, 1987. т. 23. № 11, c. 1123—1130.

31. Кароль И. Л., Бабанова В. В. Глобальное распространение в атмосфере хлорфторуглеводородов.— Метеорология и гидрология, 1987, № 3, c. 39-46.

32. Кароль И. Л., Озолин Ю. Э., Розанов Е. В. Фотохимическая модель суточного хода малых газовых составляющих стратосферы — В кн.: Атмосферный озон. Л.: Гидрометеоиздат, 1987, с. 182-185.

33. Кароль И. Л. Введение в динамику климата Земли. Л.: Гидрометеоиздат, 1988.— 215 с.

34. Кароль И. Л., Киселев А. А. Оценка влияния точности величин скоростей фотохимических реакций на расчет содержания малых газов в атмо-сфере Изв. АН СССР, ФАО, 1988, т. 24, № 6. с. 663—666.

35. Кароль И. Л., Киселев А. А. Модельные оценки влияния метана и водорода на озон при повышенном содержании соединений хлора в средней и верхней стратосфере. — Химическая физика, 1989, т. 8, № 12.

36. Кароль И. Л., Киселев А. А. Изменения фотохимии и газового состава глобальной стратосферы под возможным антропогенным влиянием.--

Метеорология и гидрология, 1990, № 9, с. 14—19. 37. Кароль И. Л., Клягина Л. П., Шаламянский А. М. Тренды общего содержания озона в основных воздушных массах северного полушария в 1975—1986 годах.— Метеорология и гидрология, 1990, № 8, с. 84—88.

38. Кароль И. Л. Мониторинг радиационно-активных газов атмосферы. В кн.: Физические аспекты теории климата. Л.: Гидрометеоиздат, 1990, c. 28-46.

39. Кароль И. Л., Озолин Ю. Э., Розанов Ю. Э. Воздействие запусков космических ракет на озон и другие газы атмосферы.- В кн.: Экологические проблемы создания и применения ракетно-космической техники. М.:

Энергия, 1991. 40. Касимовская Э. Е., Ларин И. К., Мессинева Н. А. О каталитической активности некоторых металлов и их оксидов по отношению к озопу. В кн.: Фотохимические процессы земной атмосферы. М.: Наука, 1990, c. 26-30.

41. Кислотные дожди/Ю. А. Израэль, И. М. Назаров, А. Я. Прессман, Ф. Я. Ровинский, А. Г. Рябошапко, Л. М. Филиппова. Л.: Гидрометеоиздат, 1988.— 206 с.

42. Климатические последствия выноса дыма в стратосферу/М. П. Коломеев, С. С. Хмелевцов, С. А. Воловиков, Ю. Г. Кауфман. Изв. АН СССР, ФАО, 1989, т. 25, № 9, с. 998—1000.

43. Климовский А. О., Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. Лабораторные исследования гетерогенных реакций NO<sub>x</sub> на веществе, моделирующем аэрозоль (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).- В кн.: Фотохимические процессы земной атмосферы. М.: Наука, 1990, с. 34—37.

44. Комплексные исследования микрофизических и оптических свойств дымового аэрозоля/Г. С. Голицин, А. Х. Шукуров, А. С. Гинзбург, А. Г. Сутугин, А. В. Андронова.— Изв. АН СССР, ФАО, 1988, т. 24, № 3, с. 227—295.

45. Кобак К. И. Биотические компоненты углеродного цикла. Л.: Гидрометеоиздат, 1988.—248 с.

46. Лабораторные исследования гетерогенных реакций озона на веществе, моделирующем аэрозоль (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/В. С. Ткалич, А. В. Бавин, А. О. Климовский, А. А. Лисаченко, В. А. Юшков. В кн.: Фотохимические процессы земной атмосферы. М.: Наука, 1990, с. 31-34.

47. Лебединец В. Н. Модель аэрозольной составляющей термосферы экзосферы.— Труды Института экспериментальной метеорологии. 1976. и вып. 4 (61), с. 46-84.

48. Лиоу Ку-Нан. Основы радиационных процессов в атмосфере.--Л.: Гидрометеоиздат, 1984.— 376 с.

49. Макнейл Р. Энергетические горизонты; водородные газы, глубина

залегания и чистое небо. — Импакт, 1987, № 4, с. 86—99. 50. Макарова Е. А., Харитонов А. В. Распределение энергии в спектре Солнца и солнечная постоянная. — М.: Наука, 1972. — 288 с.

51. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1977.— 455 c.

52. Махта Л., Комхир У. Озон в кабинах самолетов.— Бюллетень ВМО, 1973, т. 22, № 4, с. 270—276.

53. Мерзон Д. Е. Сечения поглощения газов ближней УФ области спектра, формирующих поле радиации в земной атмосфере. Проблемы физики атмосферы, 1986, вып. 18, с. 42-63.

54. Моделирование воздействия атмосферных ядерных взрывов на содер-жание озона в стратосфере/Ю. А. Израэль, В. Н. Петров, Д. А. Северов, Р. М. Фатахетдинов.— Метеорология и гидрология, 1990, № 12, с. 5—15.

55. Моделирование изменений газового состава и температурного режима атмосферы в результате возможной ядерной войны/Ю. А. Израэль, И. Л. Кароль, А. А. Киселев, Е. В. Розанов.— ДАН СССР, 1988, т. 301, № 2. с. 310— 313.

56. Моисеев Н. Н., Александров В. В., Тарко А. М. Человек и биосфера. М.: Наука, 1985. 271 с.

57. Монреальский протокол по проблеме веществ, разрушающих озонный слой.—Бюллетень ВМО, 1988, т. 37, № 2, с. 118—121.

58. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. — Л.: Гидрометеоиздат, 1980. — 288 с.

59. Поля озона и температуры в границах воздушных масс/И. Л. Кароль, Л. П. Клягина, А. Д. Фролов, А. М. Шаламянский. Метеорология и гидрология, 1987, № 10, с. 47—52.

60. Поляк И. И. Численные методы анализа наблюдений. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975.—212 с.

61. Последствия ядерной войны. Физические и атмосферные эффекты.--М.: Мир, 1988.— 319 с.

62. Радиационно-фотохимические модели атмосферы/Под ред. И. Л. Кароля. — Л.: Гидрометеоиздат, 1986. — 192 с. 63. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноруцкий И. Г.

Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1978. 208 с.

64. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. — Л.: Гидрометеоиздат, 1986. — 183 с.

65. Тимофеев Ю. М. Спутниковые методы исследования газового состава атмосферы.— Изв. АН СССР, ФАО, 1989, т. 25, № 5, с. 451—472.

66. Фиолетов В. Э. Долгопериодные вариации и тренды общего содержания озона в северном полушарии. Метеорология и гидрология, 1989, № 7, c. 39—46.

67. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1973.— 216 c.

68. Хргиан А. Х. Аномалия озона в 1983—1985 гг. над северным полу-шарием.— Изв. АН СССР, ФАО, 1987, т. 23, № 11, с. 1131—1133. 69. Хргиан А. Х. Аномалия атмосферного озона в северном полуша-

рии в 1982—1987 гг.— Метеорология и гидрология, 1989, № 7, с. 115—123.

70. Шаламянский А. М., Ромашкина К. И. Распределение и трансформация общего содержания озона в различных воздушных массах.— Изв. АН СССР. ФАО, 1980, № 12, с. 1258—1267. 71. Allen M., Frederick J. E. Effective photodissociation cross-secti-

ons for molecular oxygen and nitric oxide in the Schumann-Runge bands --

J. Atm. Sci., 1982, vol. 39, No. 9, p. 2066—2079. 72. Anderson G. P., Barth C. A., Cayla F. Satellite observations of the vertical ozone distribution in the upper stratosphere.— Ann. Geophys.,

1969, vol. 25, No. 1, p. 341-345. 73. Anderson J. G., Brune W. H., Lloyd S. A. Kinetics of O<sub>3</sub> de-struction by CIO and BrO within the Antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data.-J. Geophys. Res., 1989, vol. 94, No. D9, p. 11 480-11 520.

74. A p p le by L., Harrison R. M. Environmental effects of nuclear war.— Chem. in Britain, 1989, vol. 25, No 12, p. 1223—1226. 75. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A. Evaluted kinetic and

photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III .- J. Phys. Chem.

Ref. Data., 1989, vol. 18, No. 2, p. 881—1097. 76. Atmospheric Ozone 1985. Assessment of our understanding of the processes controlling the present distribution and changes .- WMO, Geneva, 1986, vol. I-III.

77. Austin J. et al. Photochemical model comparisons wiht LIMS observations in a stratospheric trajectory coordinate system.- Quart. J. Roy. Met. Soc., 1987, vol. 113, No. 475, p. 361-392. 78. Barat J. The fine structure of the stratospheric flow revealed by dif-

ferential sounding.-J. Geophys. Res., 1983, vol. 88, No. C9, p. 5219-5228.

79. Barnes R. A., Simeth P. G. Design of a rocket-borne radiometers for stratospheric ozone measurements.- Rev. Sci. Instrum., 1986, vol. 57, No. 4, p. 544—557.

80. Barnes R. A., Chamberlian M. A., Parsons C. L. An improved rocket ozonesonde (ROCOZ—A) northern mid-latitude ozone measurements from 1983 to 1985.—J. Geophys. Res. D, 1989, vol. 94, No. 2, p. 2239—2254. 81. Barnett J. J., Corney M. Midlle atmosphere reference model deri-

ved from satellite data.- Handbook for MAP, 1985, vol. 16, p. 47-85.

82. Basher R. E. Review of the Dobson spectrophotometer and its accuracy.-WMO Global ozone researh and monitoring project. Report No. 13, Ge-

neva, 1982. — 94 p. 83. Berg W. W., Crutzen P. J., Grahek F. E. First measurements of total chlorine and bromine in the lower stratosphere.— Geophys. Res. Lett.,

1980, vol. 7, No. 11, p. 937—940.
 84. Bojkov R. D. The 1983 and 1985 anomalies in ozone disribution.
 A perspective.— Mon. Weather Rev., 1987, vol. 115, No. 10, p. 2187—2201.

85. Bojkov R. D., Mateer C. L. On the relative quality and performance of  $G.O_3O.S.$ —total ozone measurements.—In: Atmospheric Ozone. Proc. Ozone Symp., Halkidiki, Greece, 1984, p. 335-340. 86. Broadfoot A. L. The solar spectrum 2100-3200 A.- Astrophys. J.,

1972, vol. 173, No. 3, p. 681-689.

87. Browning K. A., et al. Environmental effects from burning oil wells in Kuwait.— Nature, 1991, vol. 351, No 623, p. 363—367. 88. Cheung A. S. C., Yoshino K., Parkinson W. H. Herzberg

continuum cross section of oxygen in the wavelength region 193.5-204.0 nm and band oscillator strengths of the (0,0) and (1,0) Schumann-Runge bands.-Can. J. Phys., 1984, vol. 62, No. 12, p. 1752-1762.

89. CIAR. Climatic Impact Assessment Programm. Report of findings: The effects of stratospheric pollution by aircraft. DOT-TST-75-50, Washington, DC, 1974.

90. CIAP. Monograph 1. The natural stratosphere of 1974. DOT-TST-75-51, Washington, DC, 1975.

91. CIAP. Monograph 2. Propulsion effluents in the stratosphere. DOT— TST-75-52, Washington, DC, 1975.
92. CIAP. Monograph 5. Impacts of climatic change on the biosphere. P. 1 Ultraviolet radiation effects. DOT-TST-75-55, Washington, DC, 1975.
93. Cicerone R. J., Walters S., Liu S. G. Nonlinear response of stratospheric ozone column to chlorine injections.—J. Geophys. Res., 1983, vol. 88, No. C6, p. 3647-3661.

94. Cicerone R. J., Oremland R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane.— Glob. Biogeochem. Cycles, 1988, vol. 2, No. 4, p. 299-327.

95. Claude H., Hartmannsgruber R., Kohler U. Measurement of atmospheric ozone profiles using the Brewer/Mast sounde. Preparation, proce-dure, evalution.— WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, 1987, Report No. 17.

96. C of f e y M. T. On the temporal change of stratospheric  $NO_2$ .— Geophys. Res. Lett., 1988, vol. 15, No. 4, p. 331-334.

97. Connel P. S., Wuebbles D. J. Calculated effects on ozone of chlorocarbon growth scenarios.— Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1988.

98. Craig H., Chou C. C., Welhau J. A. The isotopic composit of methane in polar ice cores.— Science, 1988, vol. 242, No. 4885, p. 1535—1539. 99. Crutzen P. J., Fishman J. Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets on CH<sub>4</sub>, SO, H<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>Cl.— Geophys. Res. Lett.,

1977, vol. 4, No. 8, p. 321-324.

100. Crutzen P. J., Heidt L. E. Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>Cl and COS.-Nature, 1979, vol. 282. No. 5736, p. 253-256.

101. Crutzen P., Gidel L. T. A two dimensional photochemical model of the atmosphere.— J. Geophys. Res., 1983, vol. 88, No. C11, p. 6641—6661. 102. Deluisi J. J. Shortened version of the Umkehr method for observing

the vertical distribution of ozone.- Appl. Optics, 1979, vol. 18, No. 18, p. 3190-3197.

103. Dignon J., Hameed S. A model investigation of the impact of increases of anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions between 1967 and 1980 on tropospheric ozone.-- J. Atm. Chem., 1985, vol. 3, No. 4, p. 491-506.

104. Duewer W. H., Wuebbles D. J., Ellsaesser H. W. NO<sub>x</sub> catalytic ozone destruction: sensitivity to rate coefficients.-J. Geophys. Res., 1977,

vol. 82, No. 6, p. 935-942. 105. Dutsch H. U., Staehelin J. Discussion of 60 year total ozone record at Arosa based on measurements of the vertical distribution and meteorological parameter.- Planet and Space Sci., 1989, vol. 37, No. 12, p. 1587-1599.

106. E1-Sayed S. Z. et al. Effect of ultraviolet radiation on Antarctic marine phytoplankton.- In: Antarctic ecosystems. Springer Verlag, 1990, p. 379-385.

107. Fabian P., Pyle J. A., Wells R. J. Diurnal variation of minor constituents in the stratosphere modeled as a function of latitude and season.-J. Geophys. Res., 1982, vol. 87, No. C6, p. 4981-5000. 108. Fels S. B., Mahlman J. D., Schwarzkopf M. D. Stratospheric

sensitivity to perturbations in ozone and carbon dioxide: Radiative and dynamical response. – J. Atm. Sci., 1980, vol. 37, No. 10, p. 2265–2297. 109. Frederick J. E., Mental J. E. Solar irradiance in the stratosphere:

Implications for the Herzberg continuum absorption of  $O_2$ .— Geophys. Res. Lett., 1982, vol. 9, No. 4, p. 461-464.

110. Frederick J. E., Snell H. E. Ultraviolet radiation levels during the Antarctic spring.- Science, 1988, vol. 241, No. 4864, p. 438-440.

111. Frohlich C. Variability of the solar "constant" on time scales of

minutes to years.— J. Geoph. Res., 1987, vol. 92, No. D1, p. 796—800. 112. Garcia R. R., Solomon S. A numerical model of the zonally averaged dynamical and chemical structure of the middle atmosphere. J. Geoph. Res., 1983, vol. 88, No. C2, p. 1379-1400.

113. Gear Ch. W. Simultaneous numerical solution of differential-algebraic

equations.— IEEE Transact. on Circuit Theory, 1971, vol. CT—18, No. 1, p. 89—95.

114. Geophysical monitoring for climatic change.— Summary Report 16, 1987, NOAA, Boulder, Colo., 1988; Geophysical monitoring for climatic change.— Summary Report 17, 1988, NOAA, Boulder, Colo., 1989.

Summary Report 17, 1988, NOAA, Boulder, Colo., 1989. 115. Gerstl S. A. W., Zardecki A., Wiser H. L. Biologically damaging radiation amplified by ozone depletions.— Nature, 1981, vol. 294, No. 5839, p. 352—354.

 116. Gille J. C., Lyjak L. V. Transport of trace species deduced from LIMS observations.— MAP Handbook, 1986, vol. 18, p. 360—362.
 117. Golitsyn G. S., MacCracken M. C. Possible climatic consequen-

117. Golitsyn G. S., MacCracken M. C. Possible climatic consequences of a major nuclear war.— World Clim. Res. Progr. WCP—142, WMO/TD, 1987, No. 201, 25 p.

118. Grant K. E., Connell P. S., Wuebbles D. J. Monte Carlo uncertainty analysis of stratospheric ozone in ambient and perturbed atmospheres.— J. Geoph. Res., 1987, vol. 92, No. D.

119. Grass R. D., Komhyr W. D. Traveling standard lamp calibration checks on Dobson ozone spectrophotometers during 1983.—Atmospheric Ozone. Proc. Ozone Symp., Halkidiki, Greece, 1984, p. 376—380.

120. Gray L. J., Pyle J. A. A two-dimensional model of the quasibiennial oscillation of ozone.— J. Atm. Sci., 1989, vol. 46, No. 2, p. 203—220.

121. Halocarbons: environmental effects of chlorofluoromethane release.— Nat. Acad. Sci., Washington, D. C., 1976.—125 p.

122. Hammitt J. K., Camm F., Connell P. S. Future emisson scenarios for chemicals that may deplete stratospheric ozone.— Nature, 1987, vol. 330, No. 6150, p. 711—716.

123. Hartmann D. L., Heidt L. E., Loewenstein M. Transport into the South Pole vortex in early spring.—J. Geoph. Res., 1989, vol. 94, No. D14, p. 16779—16796.

124. Heath D. F., Krueger A. J., Roeder H. A. The solar backscatter ulraviolet and total ozone mapping spectrometer (SBUV/TOMS) Nimbus G.— Opt. Eng., 1975, No. 14, p. 323–331.

125. Hoffmann D. J., Deshler T. Evidence from baloon measurments for chemical depletion of stratospheric ozone in the Arctic winter of 1989—1990.—
Nature, 1991, vol. 349, No. 241, p. 300—305.
126. Holton J. R. A dynamically based transport parametrization for one

126. Holton J. R. A dynamically based transport parametrization for one dimensional photochemical models of the stratosphere. J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D2, p. 2681-2686.

127. Holton J. R. An introduction to dynamic meteorology.— N. Y.: Acad. Press. 1979.— 391 p.

128. Isaksen I. S. A., Midtbo K. H., Sunde J. A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociations rates.— Geoph. Norvegica, 1977, vol. 31, No. 5, p. 11–26.

129. Isaksen I. S. A., Stordal F. Ozone perturbations by enhanced levels of CFC's,  $N_2O$  and  $CH_4$ : A two-dimensional diabatic circulation study including uncertainty estimates.— J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D4, p. 5249—5263.

130. I saksen J. S. A. et al. Studies of Arctic stratospheric ozone in a 2-D model including some effects of zonal asymmetries.— Geophys. Res. Lett., 1990, vol. 17, No. 5, p. 557-560.

131. Jackman C. H., Stolarski R. S., Kaye J. A. Two-dimensional monthly average ozone balance from limb infrared monitor of the stratosphere and stratospheric and mesospheric sounder data.—J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D1, p. 1103—1116.

132. Jackman C. H., Douglass A. R., Guthrie P. D. The sensitivity of total ozone and ozone perturbation scenarios in a two-dimensional model due to dynamical inputs.—J. Geoph. Res., 1989, vol. 94, No. D7, p. 9873—9887.

133. Johnston H. S. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust.— Science, 1971, vol. 173, No. 8104, p. 517—522.

134. Johnston H. S., Paige M., Yao F. Oxygen absorpton cross section in the Herzberg continuum and between 206 and 327 K .-- J. Geoph. Res., 1984, vol. 89, No. D7, p. 11661-11665.

135. Johnston H. S., Prather M. J., Watson R. T. The atmospheric effects of stratospheric aircraft. A topical review.-- NASA Ref. Publ., 1991. No. 1250, Wash D. C., 36 p. 136. Jones R. I., Pyle J. A. Observations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O by the Nimbus

7 SAMS: A comparison with in situ data and two-dimensional numerical model calculations.- J. Geoph. Res., 1984, No. 89, p. 5263-5279.

137. Karol I. L., Kiselev A. A., Rosanov E. V. Model assessment of of ozone and ozone active atmospheric gas content changes due to antropogenic influences and to solar activity variations.— In: Proc. of the Ozone Sympos., Gettingen, A. Deepak Publ., 1989.

138. Kavanaugh M. Estimates of futures CO, NO<sub>2</sub> and NO emissions from energy combustion.— Atm. Environ., 1987, vol. 21, No. 3, p. 463—468. 139. Kaye J. A. Analysis of the effects of zonal averaging on reaction rate

calculation in two dimensional atmospheric model.-J. Geoph. Res., 1987, vol. 92, No. D10, p. 11965-11970.

140. Kaye J. A., Jackman C. H. Concentrations and uncertainties of stratospheric trace species inferred from limb infrared monitor of the stratosphere data. I. Methodology and application to OH and HO2 .- J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D1, p. 1117-1135.

141. Keating G. M., Young D. F. Interim reference ozone models for the middle atmosphere.— Handbook for MAP, 1985, vol. 16, p. 205—229.

142. Kerr J. B. Ground based measurements of nitrogen dioxide using the Brewer spectrophotometer.— 9n: Proc. of the Ozone Sympos., Gettingen. A. Deepak Publ., 1989.

143. Khalil M. A. K., Rasmussen R. A. Atmospheric methane: trends over the last 104 years.- Atm. Environm., 1987, vol. 21, No. 11, p. 2445-2452.

144. Khalil M. A. K., Rasmussen R. A., Shearer M. J. Trends of atmospheric methane during the 1960' s and 70' s .-- J. Geoph. Res., 1989. vol. 94,

No. D15, p. 18279—18288. 145. Kiehl J. T., Boville B. A. The radiative—dynamical response of a stratospheric-tropospheric general circulation model to changes in ozone.-J. Atm. Sci., 1988, vol. 45, No. 12, p. 1798-1817. 146. Kiehl J. T., Boville B. A., Briegleb B. P. Response of a gene-

ral circulation model to a prescribed Antarctic ozone hole.— Nature, 1988, vol. 332, No. 6164, p. 501-504.

147. Kinnison D., Johnston H., Wuebbles D. Ozone calculations withh large nitric oxide and chlorine change.-J. Geoph. Res., 1988, vol. 93, No. D11, p. 14165—14175. 148. Komhyr W. D. Electrochemical concentration cells for gas analysis.—

Ann. Geophys., 1969, vol. 25, No. 1, p. 203-210.

149. Komhyr W. D. Operations handbook - ozone observations with a Dobson spectrophotometer .- WMO Global ozone research and monitoring project. Report No. 6, Boulder, Colo, 1980, 125 p.

150. Leifer R., Larsen R., Toonkel L. Trends in stratospheric concentrations of trace gases in the Northern Hemisphere during the years 1974-1979.— Geoph. Res. Lett., 1982, vol. 9, No. 7, p. 755-758. 151. Leroy B., Rigaud P., Hicks E. Visible absorption cross-section of NO at 208 K and 235 K.— Ann. Geophys., 1987, vol. A5, No. 4, p. 247-250.

152. Leu M. T. Laboratory studies sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere.- Geoph. Res. Lett., 1988, No. 15, p. 17-20.

153. Logan J. A. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends and anthro-

pogenic influence.— J. Geoph. Res., 1985, vol. 90, No. D6, p. 10463—10482. 154. Mahlman J. D., Levy H., Moxim W. J. Three-dimensional simulations of stratospheric  $N_2O$ : predictions for other trace constituents.— J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D2, p. 2687-2707.

155. Malone R. C., Auer L. H., Glatzmaier G. A. Nuclear winter: Three dimensional simulations including interactive transport. scavenging and

solar heating of smoke.—J. Geoph. Res., 1986, vol. 91, No. D2, p. 1039—1053. 156. Mankin W. G., Coffey M. T. Increased stratospheric hydrogen chloride in the El Chichon cloud.— Science, 1984, vol. 226, No. 4671, p. 170—172.

157. Mateer C. L., Dutsch H. Uniform evaluation of Umkehr obser-

vations from the World Ozone Network.- Boulder, Colo. 1964.

158. Mateer C. L. On the information content of Umkehr observation.--J. Atm. Sci., 1965, vol. 22, No. 4, p. 370-381.

159. Mateer C. L., Heath F., Krueger A. J. Estimation of total ozone from satellite measurements of backscattered ultraviolet earth radiance.— J. Atm.

Sci., 1971, vol. 28, No. 7, p. 1307—1311. 160. McCormick M. P., Steele H. M., Hamill P. Polar stratospheric cloud sightings by SAM—II.— J. Atm. Sci., 1982, vol. 39, No. 6, p. 1387—1397.

161. McCormick M. P., Trepte C. R. Polar stratospheric optical depth rved between 1978 and 1985.—J. Geoph. Res., 1987, vol. 92, No. D4, observed between p. 4297-4306.

162. McElroy M. B., Salawitch R. J. Changing composition of the global stratosphere.— Science, 1989, vol. 243, No. 4892, p. 763—770.
163. McElroy M. B., Prather M. B., Wofsy S. C. Photochemical model of the stratospheric trace gases.— Nature, 1984, vol. 312, No. 5846, p. 227— 231.

164. McFarland M. Chlorofluorocarbons and ozone.- Env. Sci. Technol., 1989, vol. 23, No. 10, p. 1203-1207.

165. McGourty C. London ozone meeting wins some hearts.- Nature, 1989, vol. 338, No. 6221, p. 101.

166. Molina M., Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. - Nature, 1974, vol. 249, No. 5460, p. 810-812.

167. Murcray D. G., Goldman A., Murcray F. H. Stratospheric distribution of ClONO2.- Geoph. Res. Lett., 1979, vol. 6, No. 11, p. 857-859.

168. Natarajan M., Callis L. B., Boughner R. E. Stratospheric photochemical studies using Nimbus 7 data. I. Ozone photochemistry.— J. Geoph. Res. 1986, vol. 91, No. D1, p. 1153-1166.

169. Naujokat B. An update of the observed quasi-biennial oscillation of the stratospheric winds over the tropics .- J. Atm. Sci., 1986, vol. 43, No. 17, p. 1873—1877.

170. Newman P. A., Randel W. J. Coherent ozone-dynamical changes during the southern hemisphere spring 1979-1986.-J. Geoph. Res., 1988. vol. 93, No. D10, p. 12585-12606.

171. Nicolet M., Kennes R. Aeronomic problems of the molecular oxygen photodissociation. I. The O<sub>2</sub> Herzberg continuum.— Aeron. acta A, 1986, No. 307, 42 p.

172. Nicolet M., Cieslik S., Kennes R. Aeronomic problems of molecular oxygen photodissociation. II. Theoretical absorption cross sections of the Schumann-Runge bands at 79 K.- Aeronom. acta A. 1988, No. 331, 41 p.

173. Noxon J. F. Stratospheric NO<sub>2</sub>. 2. Global behavior - J. Geoph. Res., 1979, vol. 84, No. C8, p. 5067-5076.

174. Pearman G. L, Etheridge D. E., DeSilva R. Evidence of changing concentrations of atmospheric CO2, N2O and CH4 from air bubbles in Antarctic ice. Nature, 1986, vol. 320, No. 6059, p. 248-250.

175. Poole L. R., McCormick M. P. Airborne lidar observations of Arctic polar stratospheric clouds. Indications of two distinct growth stages .--Geoph. Res. Lett., 1988, vol. 15, No. 1, p. 21-23. 176. Poole L. R., McCormick M. P. Polar stratospheric clouds and

the Antarctic ozone hole .-- J. Geoph. Res. 1988, vol. 93, No. D7, p. 8423---8430.

177. Poole L. R., Solomon S., McCormick M. P. The interannual variability of polar stratospheric clouds and related parameters in Antarctica during September and October. — Geoph. Res. Lett., 1989, vol. 6, No. 10, p. 1157. 1160.

178. Potter A. E. Environmental effects of the Space Shuttle Program.-AIAA Pap., 1981, No. 81-0241, 7 p.

179. Prather M. J., Garcia M. M., Douglass A. R. The Space Shut-

tle's impact on the stratosphere. J. Geoph. Res., 1990, vol. 95, No. D11, p. 18583-18590.

180. Prather M. J., Watson R. T. Stratospheric ozone depletion and future levels of atmospheric chlorine and bromine.- Nature, 1990, vol. 344, No. 6, p. 729-734.

181. Present state of knowledge of the upper atmosphere.- NASA Ref. Publicat. 1208.: NASA, 1988, 200 p.

182. Prinn R. G., Simmonds P. G., Rasmussen R. A. The atmospheric life-time experiment.- J. Geoph. Res., 1983, vol. 88, No. C13, p. 8353-8367.

183. Pyle J. Reactions on ice crystals .- Nature, 1988, vol. 334, No. 6, p. 297.

184. Rasmussen R. S., Khalil M. A. K. Atmospheric trace gases: trends and distribution over the last decade .- Science, 1986, vol. 232, No. 4758,

p. 1623-1624. 185. Rawcliffe R. D., Elliott D. D. Latitude distribution of ozone at high altitudes, deduced from a satellite measurement of the Earth's radiance at 2840 A.- J. Geoph. Res., 1966, vol. 71, No. 21, p. 5077-5089.

186. Raynaud D., Chappelaz J., Barnola J. M. Climate and CH<sub>4</sub> cycle implications: glacial — interglacial CH<sub>4</sub> change in the Vostok ice core.— Nature, 1988, vol. 333, No. 6174, p. 655-657.

187. Reiter R., Jager H. Results of 8-year continuous measurements of aerosol profiles in the stratosphere with discussion of the importance of stratospheric aerosol to an estimate of effects on the global climate.- Meteorol. and Atmos. Phys., 1986, vol. 35, No. 1-2, p. 19-48.

188. Rinsland C. P., Goldman A., Murcray D. G. Tentative iden-tification of the 780 cm<sup>-1</sup>  $v_4$  band Q branch of chlorine nitrate in high-resolution solar absorption spectra of the stratosphere.— J. Geoph. Res., 1985, No. 90, p. 7931-7943.

189. Robbins D. E. NASA—JSC measurements during "la campagne d'intercomparaison d'ozonometres", Gap. France, June 1981.-Planet. Space Sci.,

1983, vol. 31, No. 7, p. 761-765. 190. Russell J. M. The global distribution and variability of stratospheric constituents measured by LIMS. Adv. Space Res., 1984, vol. 4, No. 4, p. 107-116.

191. Salawitch R. J., Gobbi G. P., Wofsy S. C. Denitrification in the Antarctic stratosphere.— Nature, 1989, vol. 339, No. 6225, p. 525—527. 192. Schneider S., Thompson S. L. Nuclear autumn.— Foreign Affairs,

1986, vol. 65, p. 981-1003.

193. Schoeberl M. R., Stolarski R. S., Krueger A. J. The 1988 Antarctic ozone hole depletion; comparison with previous year depletions.— Geoph. Res. Lett., 1989, vol. 16, No. 5, p. 377—380.

194. Scientific Assessment of Atmospheric Ozone: 1989.- United Nations Environment Programme, World Meteorological Organization, 1990.

195. SCOPE 29. The greenhouse effect climatic change and ecosystems. (B. Bolin, B. Döös et al.) Wiley, 1986.

196. Simon P. C. Solar irradiance between 120 and 400 nm and its variations.— Solar phys., 1981, vol. 74, No. 2, p. 273—290. 197. Simonaitis R., Leu M. T. An upper limit for the absorption cross

section of the oxygen  $C^3\Delta_u \longrightarrow a^1\Delta_g$  transition.— Geoph. Res. Lett., 1985, vol. 12, No. 12, p. 829-832.

198. Singer S. F. Reanalysis of the nuclear winter phenomenon.- Meteor. and Atmosph. Phys., 1988, vol. 38, No. 4, p. 228-239.

199. Solomon S. The mystery of Antarctic ozone "hole" .-- Rev. Geophys., 1988, vol. 26, No. 1, p. 131-148.

200. Solomon S., Sanders R. W., Carroll M. A. Visible and nearultraviolet spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica. 6. Observations of the diurnal variations of OCIO and BrO.-J. Geoph. Res., AAOE special issue, 1989.

201. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion .- Nature, 1990, vol. 347, No. 6291, p. 347-354.

202. Stanford J. L., Davis J. S. A century of stratospheric cloud re-ports: 1870—1972.— Bull. Amer. Meteorol. Soc., 1974, vol. 55, No. 3, p. 213—219. 203. Stordal F., Isaksen I. S. A., Horntveth K. Adiabatic circula-

tion two dimensional model with photochemistry simulations of ozone and longlived tracers with surface sources.-J. Geoph. Res., 1985, vol. 90, No. D3, p. 5757-5776.

204. Stratospheric ozone 1988. UK Strat. Ozone review group. Second report.- London Her Majesty's Stationery Office, 1988, 71 p.

205. The effects on the atmosphere of a major nuclear exchange.- National Research Council USA, Nat. Acad. Press, Washington, DC, 1985.

206. The stratosphere: present and future .- NASA Ref. Publicat. 1049: NASA, 1979.— 432 р.

207. Thekaekara M. P. Extraterrestrial solar spectrum, 3000-6100 A at 1-A intervals. Appl. Opt., 1974, vol. 13, No. 13, p. 518-522. 208. Tilton B. E. Health effects of tropospheric ozone. Env. Sci. and

Technol., 1989, vol. 23, No. 3, p. 257-263.

209. Tuck A. F. Synoptic and chemical evolution of the Antarctic vortex in late winter and early spring, 1987, on ozone procession.- J. Geoph. Res., 1989, vol. 94, No. D9, p. 11687-11737. 210. Tung K. K., Yang N. U. Dynamical component of seasonal and year-

to-year changes in Antarctic and global ozone - J. Geoph. Res., 1988, vol. 93, No. D10, p. 12537-12559.

211. Turco R. P., Whitten R. C. A note on the diurnal averaging of aeronomical models.— J. Atm. Terr. Phys., 1978, vol. 40, No. 1, p. 13-20.

212. Turco R., Sagan C. Policy implications of nuclear winter.— AMBIO, 1989, vol. 18, No. 7, p. 372—376. 213. Vupputuri R. K. R. The effect of ozone photochemistry on atmo-

spheric and surface temperature changes due to large atmospheric injections of smoke and NO by a large scale nuclear war. Atm. Environm. 1986. vol. 20, No. 4, p. 665-680.

214. Widhopf G. F., Taylor T. D. Numerical experiments on stratospheric meridional ozone distributions using a parameterized two-dimensional mo-del.- Proc. Third Conference on CIAP, 1974, p. 376-389.

215. World Resources.— Basic Books Inc.: New York, 1987.— 369 p. 216. Wuebbles D. J., MacCraken M. C., Luther F. M. A proposed reference set of scenarios for radiatively active atmospheric constituents.— Car-bon Dioxide Research Division Report DOE NBB-0066. U. S. Department of Energy. Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore, CA, 1984.

## оглавление

Πĵ	редисловие	3
1.	Строение и состав атмосферы	6  13 25 31
2.	. Методы и приборы для измерения содержания озона в атмосфере	3 <b>9</b>
	<ul> <li>2.1. Особенности измерения содержания озона</li></ul>	-40 $41$ $44$ $46$ $48$ $51$ $55$ $57$ $59$ $-60$
	<ul> <li>2.3.3. Спутниковые методы и приборы для измерения озона .</li> <li>2.3.4. Спутниковый прибор TOMS для измерения общего со- держания озона</li></ul>	64 68 70
3.	Фотохимия озона и малых составляющих атмосферы	72
	<ul> <li>3.1. Фотохимические процессы в атмосфере и основы химической кинетики</li> <li>3.1.1. Реакции фотодиссоциации</li> <li>3.1.2. Скорости газообразных гомогенных реакций</li> <li>3.1.3. Каталитические циклы</li> <li>3.1.4. Гетерогенные реакции в атмосфере</li> <li>3.1.5. Время релаксации малых газовых составляющих</li> <li>3.2. Фотохимия нечетного кислорода</li> <li>3.3. Фотохимия нечетного водорода</li> <li>3.4. Фотохимия нечетного водорода</li> <li>3.5. Фотохимия нечетного водорода</li> <li>3.5. Фотохимия нечетного кислорода</li> <li>3.6. Фотохимия стратосферного брома</li> <li>3.7. Фотохимия стратосферного фтора</li> <li>3.8. Фотохимия серы в стратосфере</li> </ul>	<b>73</b> <b>78</b> <b>80</b> <b>81</b> <b>83</b> <b>88</b> <b>91</b> <b>99</b> <b>103</b> 104 105
4.	Математические модели в фотохимии атмосферы	10 <b>7</b>
	<ul> <li>4.1. Введение</li> <li>4.2. Фотохимические модели</li> <li>4.2.1. Основные уравнения</li> <li>4.2.2. Определение скорости фотодиссоциации различных соединений</li> <li>4.2.3. Краевые и начальные условия</li> </ul>	109 113
	4.3. Осреднения в фотохимическом моделировании	116 116

		4.3.2. Эйлерово пространственно-временное осреднение 4.3.3. Квазилагранжево пространственно-временное осреднение	118
		в двумерных моделях	120
		моделей	123
	<b>4</b> .4.	Численные методы, используемые в фотохимических моделях	124
	4.5.	Сравнение модельных результатов с данными наблюдений	129
	4.6.	Оценки точности и чувствительности моделей	132
		4.6.1. Чувствительность к точности параметров фотохимиче-	
		462 Чувствительность линамико-фотохимических молелей к мо-	
		лельным представлениям атмосферного переноса и значе-	
		ниям его параметров	137
		4.6.3. Чувствительность моделей к внешним факторам	141
5.	Совр	еменные изменения содержания озона и малых газов в атмо-	144
	сфер	e	144
	5.1.	Изменения содержания малых газов, имеющих природные	
			_
		5.1.1. УГЛЕКИСЛЫИ ГАЗ	146
		5.1.2. Оксид улерода	140
		5.1.0. Include $32073$ w upvrue over the agora	147
	52	Изменения солержания малых газов имеющих в основном антро-	1-17
	0.2.	погенное происхожление	148
		5.2.1. Основные характеристики хлорфторуглеводородов	_
		5.2.2. Распределение концентрации хлорфторуглеводородов в ат-	
		мосфере	1 <b>5</b> 0
	5.3.	Современные межгодовые изменения содержания озона вне по-	
		лярных зон	153
		5.3.1. Прямые оценки трендов	
		5.3.2. Осреднение общего содержания сзона по воздушным	154
			104
		в 80-е голы	158
		534 Изменения вертикальных распределений озона	160
	5.4.	Озонная «лыра» в Антарктике и ее эволюция	162
	0.11	5.4.1. Результаты наблюдений за озоном	_
		5.4.2. Озон в высоких широтах северного полушария	167
		5.4.3. Измерения концентрации других малых газов	169
		5.4.4. Причины и процессы образования озонной «дыры»	173
	5.5.	Теория и моделирование озонных «дыр»	176
6.	Ожи и ее	идаемая эволюция содержания озона и малых газов в атмосфере в влияние на природу и общество	18 <b>1</b>
	6.1.	Возможные природные и антропогенные влияния на состав	
		атмосферы	_
	6.2.	Последствия роста содержания галогенорганических соедине-	
		ний в атмосфере	187
	6.3.	Последствия роста содержания СО <sub>2</sub> , СН <sub>4</sub> , СО и Н <sub>2</sub> в атмосфере	193
		6.3.1. Последствия роста содержания CO <sub>2</sub>	
	<u>.</u>	6.3.2. Последствия роста содержания СН <sub>4</sub> , СО и H <sub>2</sub>	194
	6.4.	Последствия роста содержания оксидов азота в атмосфере	198
	0.D.	Оценки влияния возможных изменений в озоносфере на климат	201
	0.0.	возможные влияния изменении в озоносфере на природу и	007
		человска	207
		669 Поражения ильтрафиолеторой рализиией	
		6.6.3. Оценки влияния озонных «дыр» на природу полярных	211
		6.6.4. Токсикология повышенных концентраций озона	214 <b>2</b> 16

7.	Изменения атмосферного озона и климата при возможной ядерной войне	219
	7.1. Атмосферные эффекты ядерного удара	—
	ударов	220
	7.1.2. Пожары и их продукты	221
	7.1.3. Климатические эффекты аэрозолеи и газов ядерного удара	224
	7.2. Модельные оценки изменении состава, радиационного и терми-	226
	7.21 Опенки эффектов без упета влидния зарозолей	220
	7.2.1. Оценки эффектов осо учета влияния аэрозонен	228
	7.2.3. Изменение потока УФ излучения на полстилающей по-	
	верхности	232
	7.2.4. Возможные последствия атмосферных эффектов ядерного	
	удара для природы и общества	234
0		
0.	сферы	236
		200
	ол. Состав продуктов сторания	_
	819 Жилине ракетные топлина 819 Жилине ракетные топлина	238
	813 Пролукты сторания авиационных топлив	239
	8.2. Молельные оценки влияния на озон пролуктов сгорания ракет-	
	ных и авиационных топлив	241
	8.2.1. Модели, используемые для оценок	
	8.2.2. Модельные оценки влияния пусков ракет на озон	242
	8.2.3. Модельные оценки влияния на озон полетов стратосфер-	
	ной авиации	246
9.	Международное сотрудничество в области изучения и охраны озо-	051
	носферы	251
	9.1. Первые шаги международного сотрудничества. Программа изу-	
	чения среднеи атмосферы (МАП—МАК)	
	9.2. Международные организации и охрана атмосферного озона. Бен-	053
	93 Мажиуиародное сотрудиинство последних лет по проблеме озона	200
	Лонлонские дополнения к Монреальскому протоколу	256
	rondonekne donosnenns k monpeasbekomy nporokomy	200
3a	ключение	261
Πι	риложение I. Реакции фотодиссоциации	263
Π	риложение II. Константы скоростей реакций второго порядка	265
Π	оиложение III. Константы скоростей реакций третьего порядка	271
Cn	исок литературы	273

## CONTENT

<ol> <li>Atmospheric structure and composition</li></ol>	3
<ul> <li>1.1. Atmospheric properties and dynamics</li></ul>	6
2. Methods and instruments for ozone measuring in the atmosphere         2.1. General features of ozone content measurements         2.2. Ground-based optical methods         2.1. The Behr—Lambert—Bouger law         2.2.1. The Behr—Lambert—Bouger law         2.2.2. Double beam scheme of measurements         2.2.3. Multiwave scheme of measurements         2.2.4. Dobson's spectrophotometer         2.2.5. Brewer's ozone spectrophotometer         2.2.6. Gushin's filter ozonometer         2.2.7. Instrument control and precision of measurements         2.3.0. Optical methods of ozone vertical profile measurements         2.3.1. Filter rocket ozonometers         2.3.2. Umkehr method of ozone vertical profile measurements	13 25 31
<ul> <li>2.1. General features of ozone content measurements</li> <li>2.2. Ground-based optical methods</li> <li>2.2.1. The Behr—Lambert—Bouger law</li> <li>2.2.2. Double beam scheme of measurements</li> <li>2.2.3. Multiwave scheme of measurements</li> <li>2.2.4. Dobson's spectrophotometer</li> <li>2.2.5. Brewer's ozone spectrophotometer</li> <li>2.2.6. Gushin's filter ozonometer</li> <li>2.2.7. Instrument control and precision of measurements</li> <li>2.3.1. Filter rocket ozonometers</li> <li>2.3.1. Filter rocket ozonometers</li> <li>2.3.2. Umkehr method of ozone vertical profile measurements</li> </ul>	39
2.3.1. Filter rocket ozonometers	
2.3.3. Satellite instruments and methods for ozone measurements 2.3.4. Satellite TOMS (Total ozone mapping spectrometer) 2.4. Chemical methods of ozone measurements	60 64 68 70
3 Atmospheric group and trace gas photochemistry	72
<ul> <li>3.1. Atmospheric obtained in the gas photochemistry</li></ul>	73 73 78 80 81
3.2. Odd oxygen photochemistry3.3. Odd nitrogen photochemistry3.4. Odd hydrogen photochemistry3.5. Odd chlorine photochemistry3.6. Stratospheric bromine photochemistry3.7. Stratospheric fluoride photochemistry3.8. Stratospheric sulfur photochemistry	83 88 94 99 103 104 105
4. Mathematical models in atmospheric photochemistry	107
<ul> <li>4.1. Introduction</li> <li>4.2. Photochemical models</li> <li>4.2.1. Basic equations</li> <li>4.2.2. Photodissociation rate of various compounds</li> <li>4.2.3. Initial and boundary conditions</li> <li>4.3.4. Averaging in photochemical modelling</li> <li>4.3.1. Averaging of photochemical processes</li> <li>4.3.2. Eulerian averaging in space and time</li> </ul>	109 113 114 116 118

	4 4.4. Nu 4.5. Co 4.6. Ev 4 4	<ul> <li>4.3.4. Simplifications and restrictions in the three dimensional model realizations</li> <li>umerical methods used in photochemical models</li> <li>omparison of model results with observations</li> <li>a.4.1. Sensitivity to photochemical parameter precision</li> <li>a.6.2. Sensitivity to model parameterization of atmospheric transport and to values of its parameters</li> <li>a.6.3. Sensitivity to external factors</li> </ul>	123 124 129 132  137 141
5.	Contem	nporary changes of ozone and trace gas content in the atmo-	144
	5.1. Cł 5.3. 5	hanges of trace gas content with natural sources	144
	5 5 5.2. Ch	1.3. Methane 1.4. Nitrous oxide and other nitrogen oxides	147
	5 5 5.3. Co	2.1. Basic features of chlorofluorocarbons	150
	sp. 5 5 5	there outside of polar regions	153  154 158
	5 5.4. Ar 5 5 5 5	5.3.4. Changes in vertical ozone profiles	160 162  167 169
	5 5.5. Th	5.4.4. Causes and processes of ozone "hole" formation heory and modelling of ozone "holes"	173 176
6.	The ex	spected evolution of ozone and trace gas content in the atmo- and its effects on man and nature	181
	6.1. Po	ossible anthropogenic and natural effects on the atmospheric	_
	6.2. Ev 6.3. Ef	valuation of effects of CFC content increase in the atmosphere ffects on ozone of $CO_2$ , $CH_4$ , $CO$ and $H_2$ content increase in the mosphere	187 193
	6.4. Ef	ffects on ozone of nitrogen oxides content increase in the	198
	6.5. As 6.6. Ef 6	ssessment of possible ozone content change effects on climate	201 207
	6 6	caused by total ozone reduction	211 214
	6	6.6.4. Toxic effects of tropospheric ozone	216
7.	Atmosp	pheric ozone changes in possible nuclear war	219
	7.1. At 7 7	tmospheric effects of nuclear war 7.1.1. Scenarios and atmospheric effects of possible nuclear war 7.1.2. Large scale fires and their products	220 221 224
	7.2. M	odel evaluations of atmospheric composition, radiation and tem- erature changes caused by nuclear war	224
	7	7.2.1. Effects caused by gases of nuclear explosions	228

7.2.3. UV flux changes at the ground surface	232 234
<ol> <li>Cosmic rockets launching and high lying aircraft effects on ozone</li> <li>8.1. Composition of rocket and aircraft exhausts</li> <li>8.2. Model assessment of local and global effects of cosmic rockets launching of high flying aircraft effects on ozone</li> </ol>	236 — 241
<ul> <li>9. International cooperation in atmospheric ozone study and protection</li></ul>	251  253 256
Conclusion	261
Annexes	263 265 271
References	273

### Монография

## Александров Эрик Леонидович, Израэль Юрий Антониевич, Кароль Игорь Леонидович, Хргиан Александр Христофорович

### ОЗОННЫЙ ЩИТ ЗЕМЛИ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ

Редактор О. Д. Рейнгеверц. Художник Г. Б. Бурмистров. Художественный Е. Н. Чукаева. Технический редактор Н. Ф. Грачева. Корректор О. В. Андреева. Художественный редактор

ИБ №

Сдано в набор 14.01.92. Подписано в печать 27.04.92. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага кн.-журн. Литературная гарнитура. Печать высокая, Печ. л. 18. Кр.-отт. 18. Уч.-изд. л. 20,03. Ти-раж 3000 экз. Индекс МОЛ.145. Заказ № 6, Гидрометеоиздат. 199226, Санкт-Петербург, ул. Беринга, 38.

Типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени ГПО «Техническая книга» Мининформ-печати РФ. 190000, г. Санкт-Петербург, Прачечный переулок. 6.