

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ЛГМИ
Вып. 101

АТМОСФЕРНЫЙ ОЗОН

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ (МЕЖВУЗОВСКИЙ)

346421

Ленинградский
Гидрометеорологический ин-т
БИБЛИОТЕКА
Л-д 198103 Малоохтинский пр., 98

ЛЕНИНГРАД
1988

УДК 551.510.534

SSI.510.534 + SSI.5(067)

Атмосферный озон. Межвузовский сборник научных трудов. Л., изд. ЛГМИ. 1988, вып. 101, 140 с.

В сборнике рассматриваются вопросы пространственно-временного распределения общего содержания и концентрации атмосферного озона, вариации озона в тропосфере, результаты лабораторных и натурных исследований.

Сборник предназначен для специалистов в области метеорологии, физики озоносферы, а также для студентов старших курсов вузов, обучающихся по специальности «Метеорология».

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

К. В. Кондратович, д-р геогр. наук, проф. (отв. редактор) (ЛГМИ), *В. И. Воробьев*, д-р геогр. наук, проф. (ЛГМИ), *Г. П. Гушин*, д-р техн. наук (ГГО), *В. В. Осечкин*, канд. геогр. наук (отв. секретарь) (ЛГМИ), *Л. Н. Юганов*, канд. физ-мат наук (ААНИИ).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования атмосферного озона осуществляются в ЛГМИ с 1965 г. За истекший период в институте выполнено много работ основополагающего значения и накоплен большой опыт интерпретации данных наблюдений и обобщения литературных источников.

В последние годы в институте по некоторым проблемам атмосферного озона успешно развиваются собственные научные направления: разработка новых хемилюминесцентных составов для озонотрии, автоматизация озонотрических наблюдений, исследование роли кислородно-озонового механизма в современных изменениях климата Земли и др. Все это позволило некоторые результаты выполненных в ЛГМИ исследований объединить в представленном здесь первом тематическом сборнике по атмосферному озону и смежным вопросам физики озоносферы.

Существенное ослабление плотности озонового слоя, наблюдаемое в последнее десятилетие, вызывает тревогу всего человечества. Этой серьезной проблеме посвящена статья И. Г. Демина. Методами численного фотохимического моделирования автор рассчитывает состояние озоносферы и глобальной температуры на ближайшие 100 лет в результате длительных антропогенных воздействий. Вопросы фотохимии и динамики стратосферы рассмотрены также в работах Г. А. Кокина, С. Г. Звенигородского, С. П. Смышляева, В. А. Юдина, В. А. Зубова. Асимптотические методы в задачах фотохимии предлагают использовать В. А. Марков и В. А. Федотов.

Климатические аспекты озоносферы рассматриваются в работах Е. И. Басманова, К. В. Кондратовича, В. В. Осечкина, Е. В. Гниловского. Статья Е. И. Басманова посвящена климатологии общего содержания озона (ОСО). На основе изучения статистической структуры пространственно-временного распределения озона с учетом типизации крупномасштабных процессов автор намечает некоторые подходы к проблеме долгосрочного прогноза озона. Природа климатических максимумов ОСО над районами мировых магнитных аномалий обсуждается в работах К. В. Кондратовича, В. В. Осечкина, Е. В. Гниловского. В этой статье впервые дана оценка вклада парамагнитного дрейфа молекулярного кислорода атмосферы в формирование климатических максимумов ОСО. Проблема климатического тренда тропосферного озона посвящена работа А. Х. Хргиана, который на основании эпизоди-

ческих наблюдений концентрации приземного озона (преимущественно по данным некоторых обсерваторий Центральной Европы) впервые вычислил вековой ход тропосферного озона за последние 100 лет. А. Х. Хргиан обратил внимание на связь вариаций тропосферного озона как с циркуляционными условиями данного региона, так и с геофизическими катастрофами (извержение вулканов, падение Тунгусского метеорита и т. п.).

Роль аэрозоля и соединений серы в балансе тропосферного озона рассмотрена в работах Л. С. Ивлева, В. П. Булатова и др. Здесь авторы обобщают данные лабораторных и натурных экспериментов.

В сборнике представлена также приборная часть исследований. В. А. Кононков, С. Г. Лебедев и др. разработали хемилюминесцентный озонметр для измерения вертикального распределения плотности озона. Действие прибора основано на хемилюминесцентной реакции озона с сухим органическим соединением — родамином С. Озонметр позволяет определять тонкую структуру вертикального распределения озона. А. Г. Попов и Т. Д. Жуковская дали оценку точности сетевого широкополостного фильтрового озонметра при различных уровнях атмосферных загрязнений. В работе А. В. Шашкина и Л. А. Соколовой описывается созданная ими автоматическая комплексная установка для измерения оптических характеристик атмосферы.

Некоторые физико-химические проблемы озоносферы рассмотрены в работах В. В. Осечкина и Е. В. Гниловского (нуклон-ядерные взаимодействия космических лучей), Р. С. Стебловой (роль нейтральных компонент в ионосфере), Ф. Д. Чернышева и др. (вопросы диссоциации кислорода электронным ударом).

Исследованию общего содержания и концентрации озона над морскими акваториями посвящены работы Ю. Н. Гуляева, А. В. Дикиниса, В. В. Яковлева. В этих статьях исследуется связь озона с синоптическими условиями в атмосфере. Авторы обращают внимание на роль атмосферного озона как предиктора прогноза адвективных туманов над водной поверхностью. Аэро-синоптические условия вариаций общего содержания озона рассмотрены также в статье П. М. Мушенко и Л. И. Толстобровой.

Отметим, что в сборнике наряду с работами поискового инициативного характера представлены результаты исследований по хоздоговорной тематике. Это прежде всего работы по проблеме «Мировой океан» (проект «Система»), утвержденной ГКНТ СССР (шифр 05.02, № 378 от 14.08.1986 г.). В частности, по этой проблеме еще предстоит физически обосновать и разработать методику прогноза современных изменений климата для Северной Атлантики на основе сопряженности геомагнитного поля и термобарического поля тропосферы, связующим звеном которой является озоносфера. Разумное сочетание фундаментальных исследований в области физики озоносферы с более широкой постановкой ла-

бораторных и натурных экспериментов, по-видимому, в ближайшие годы позволит объяснить физическую природу этой сопряженности.

Редколлегия сборника считает своим долгом с благодарностью вспомнить профессора Сергея Васильевича Солонина, по инициативе и под руководством которого в ЛГМИ начались первые исследования атмосферного озона.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ВАРИАЦИИ ОЗОНА И ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДНЕЙ АТМОСФЕРЫ ПРИ АНТРОПОГЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЯХ

В последние годы интенсивно исследуется проблема возможного изменения глобального климата в результате антропогенного загрязнения атмосферы [1, 7—9]. Связано это с тем, что отходы увеличивающейся с каждым годом промышленной деятельности существенно изменяют состав атмосферы. Так, к настоящему времени на основе обширного экспериментального материала четко прослеживается увеличение фонового содержания углекислого газа, окиси углерода, метана, закиси азота, хлорфторуглеродных соединений [1, 7—9].

Уже первые проведенные автором оценки [2, 3] возможных последствий такого антропогенного изменения состава атмосферы показали, что неконтролируемые выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду могут привести к значительным изменениям в распределении озона и термического режима атмосферы. При этом было отмечено, что многие особенности обнаруженных эффектов существенно зависят от характера взаимосвязей между фотохимическими, радиационными и динамическими факторами и особенно от температурных обратных связей.

Для более тщательного исследования влияния таких взаимосвязей на характер изменения озона и температуры атмосферы при антропогенных возмущениях автором была разработана численная одномерная радиационно-фотохимическая модель озоносферы с более полными, чем в [2, 3], радиационной и фотохимической схемами. Это позволило на основе совместного решения уравнений радиационного баланса и уравнений непрерывности для каждой составляющей выявить как в спокойных, так и возмущенных условиях совершенно новые особенности в распределении температуры и тридцати трех малых нейтральных составляющих: O_3 , $O(^1D)$, $O(^3P)$, H , OH , HO_2 , H_2 , H_2O_2 , H_2O , N , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , N_2O , CO , CH_4 , CH_3 , CHO , CH_2O , CH_3O , CH_3O_2 , CH_3O_2H , Cl , ClO , HCl , $HOCl$, CCl_4 , $ClONO_2$, CH_3Cl , $CFCl_3$, CF_2Cl_2 .

В настоящей работе исследуются пространственно-временные вариации состава и температуры озоносферы при антропогенных загрязнениях, содержащих CO_2 , CH_4 , N_2O , NO_2 , H_2O и хлорфторуг-

лероды (ХФУ). Расчеты проводятся для весеннего периода времени на широте 35°N в области высот от 0 до 55 км. Взаимодействие всех нейтральных компонентов учитывается в 115 фотохимических реакциях. Основными оптически активными компонентами считаются водяной пар, углекислый газ и озон. Характерная для этих составляющих тонкая структура спектров учитывается для полос поглощения 2,7 и 15 мкм для CO_2 , 0,175—0,9 и 9,6 мкм для O_3 , 0,94, 1,1, 1,38, 1,87, 2,7, 3,2 и 6,3 мкм и вращательные полосы для H_2O . При выбросах в атмосферу загрязняющих веществ, содержащих метан, закись азота и хлорфторметаны, учитываются притоки тепла, обусловленные переносом собственного длинноволнового излучения в таких полосах поглощения, как 9,22 и 11,82 мкм для CFCl_3 , 8,68, 9,13 и 10,93 мкм для CF_2Cl_2 , 4,5, 7,78, 8,57 и 16,98 мкм для N_2O и 7,66 мкм для CH_4 . Входные данные и методы вычисления распределения малых нейтральных составляющих и температурной стратификации озоносферы в достаточно полном объеме даны автором в работах [3, 4]. Плотность атмосферы вычисляется из гидростатического уравнения. Распределение водяного пара в области нижней стратосферы и в тропосфере определяется по заданным профилям относительной влажности. Температурный градиент в области тропосферы считается постоянным и равным $-6,5 \text{ K/км}$. Облачность атмосферы принята однослойной с мощностью облачного покрова в 1 км и с нижней границей на уровне 5 км.

Проведенные расчеты показывают, что фоновое распределение состава и температуры озоносферы вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Хорошо отражены, например, основные особенности в распределении озона (рис. 1, а). Удачно воспроизводится и температурная стратификация атмосферы (рис. 1, б).

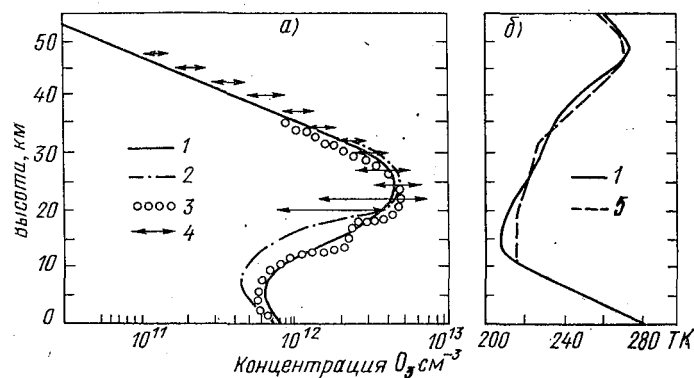


Рис. 1. Вертикальные профили фонового распределения озона (а) и температуры (б) средней атмосферы: 1 — модельные профили; 2, 3, 4, 5 — данные наблюдений соответственно из [11, 10, 12, 13].

Расчеты «отклика» озоносферы на антропогенные воздействия проводятся при удвоении N_2O , инъекции в стратосферу двигателями сверхзвуковой авиации (СЗА) NO_2 ($1,0 \cdot 10^9$ кг/год) и H_2O ($2,0 \cdot 10^{11}$ кг/год) на уровне 20 км, удвоении CH_4 , двадцатикратном увеличении хлорфторметанов (ХФМ) и удвоении CO_2 .

Полученные результаты показывают, что антропогенные загрязнения атмосферы приводят к существенным изменениям как в распределении озона (рис. 2, а, 3, а, 3, в), так и температуры

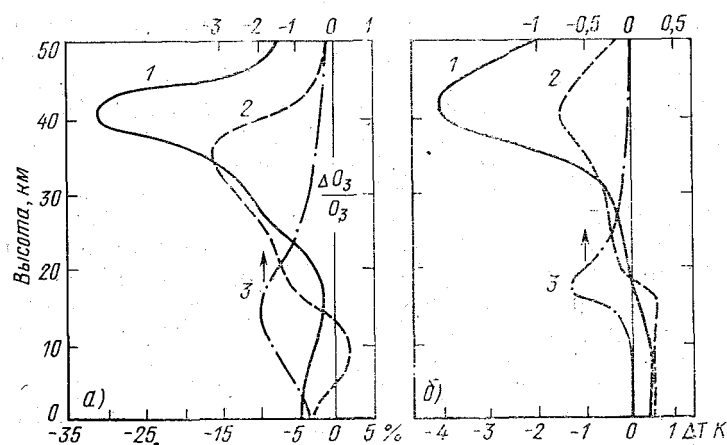


Рис. 2. Вертикальные профили изменения озона (а) и температуры (б) при антропогенных возмущениях:
1 — при $20 \cdot XFM$; 2 — при $2 \cdot N_2O$; 3 — при выбросах СЗА.

(рис. 2, б, 3, б, 4). Причем совместное действие всех рассматриваемых возмущений не является суммарным и приводит к значительно меньшим вариациям озона (рис. 3, в, кривые I и IV) и температуры (рис. 4, кривые I и IV). Такой обнаруженный нелинейный эффект, как уже было показано ранее в [5, 6], почти полностью обусловлен сложным характером взаимосвязей между радиационными и фотохимическими процессами, в которых значительную роль играют температурные обратные связи (ТОС). Особенно важна роль трех основных механизмов таких связей. Первый из них — это зависимость химических реакций от температуры, второй — связь между изменениями температуры и плотностью атмосферы и третий — связь между изменениями температуры и содержанием водяного пара при заданном профиле относительной влажности. Сравнение расчетов вариаций озона и температуры, вызванных совместным действием названных выше возмущающих факторов, с учетом всех трех механизмов ТОС (рис. 3, в и рис. 4, кривые I) и без их учета (рис. 3, в и 5, кривые IV), с учетом

третьего и первого (рис. 3, в и 5, кривые II) и второго и первого (рис. 4, в и рис. 4, кривые III) механизмов дают возможность выявить основные особенности каждого из них.

Так, зависимость химических реакций от температуры (т. е. первый механизм ТОС) обуславливает «буферное» свойство озона, суть которого заключается в следующем. Четко выраженная температурная зависимость важнейших химических реакций, формирующих озонный слой атмосферы, приводит к тому, что понижение (повышение) температуры замедляет (увеличивает) как прямые, так и каталитические процессы разрушения озона и увеличивает (уменьшает) его плотность, т. е. создается обратная отрицательная связь. Для оценки эффективности этой связи на всех высотах была просчитана чувствительность модели к внешним изменениям температуры с учетом только первого механизма и

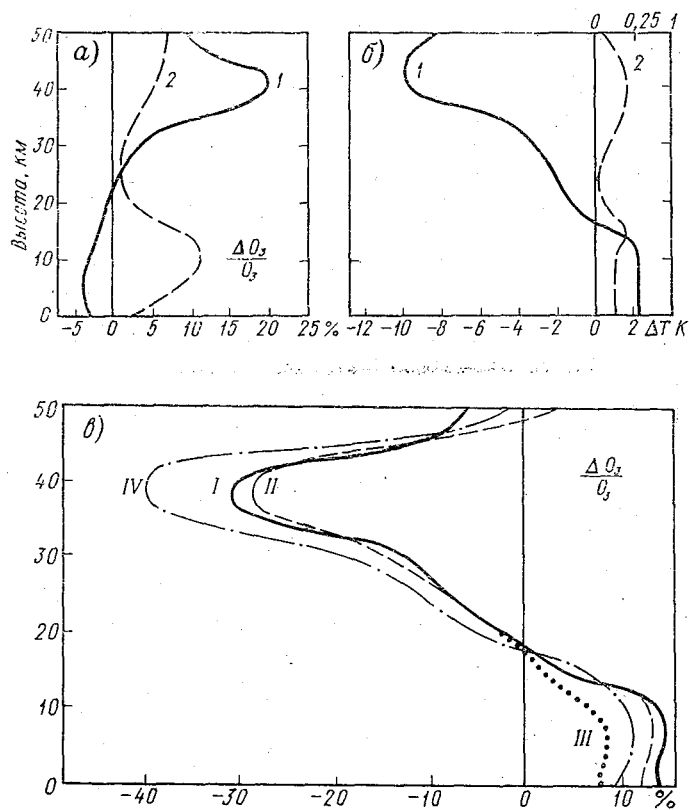


Рис. 3. Вертикальные профили изменения озона (а, в) и температуры (б) при антропогенных возмущениях: 1 — при $2 \cdot \text{CO}_2$; 2 — при $2 \cdot \text{CH}_4$; I, II, III, IV — при одновременном воздействии $2 \cdot \text{CO}_2$, $2 \cdot \text{CH}_4$, $20 \cdot \text{ХФМ}$ и $2 \cdot \text{N}_2\text{O}$.

вычислена производная $d \ln \bar{O}_3 / d(1/T)$. Результаты расчетов показывают (рис. 5, а), что наибольшее действие этот механизм оказывает в области 38—43 км, т. е. там, где определяющую роль в формировании озонного слоя играют реакции чепменовского цикла.

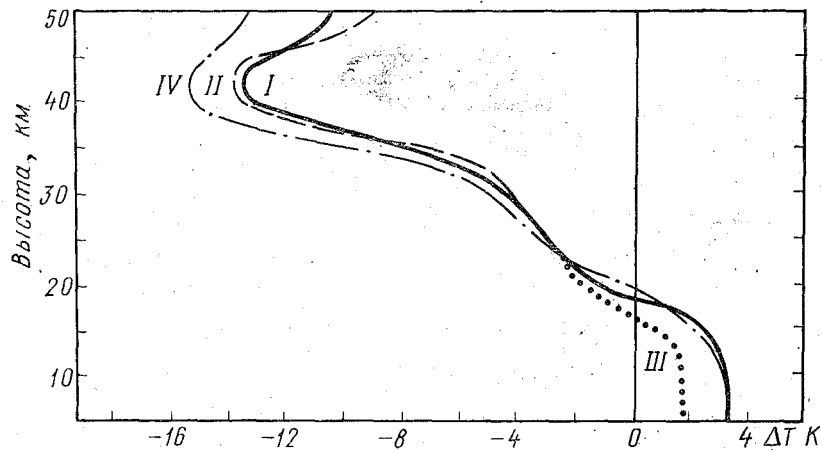


Рис. 4. Вертикальные профили изменения температуры при антропогенных возмущениях (условные обозначения см. на рис. 3).

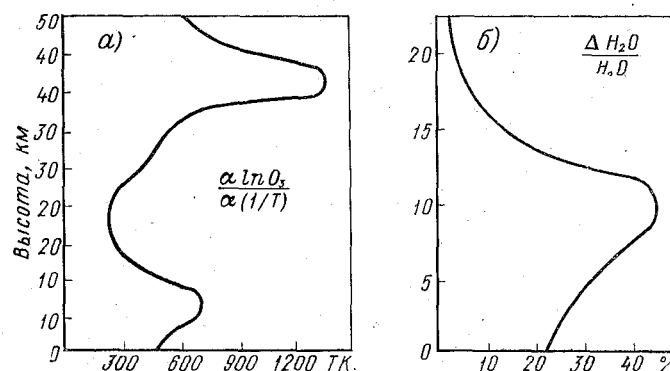


Рис. 5. Характерные проявления первого (а) и третьего (б) механизмов температурной обратной связи.

Действие второго механизма ТОС наиболее значительно в верхней области стратосферы (рис. 3, в, рис. 4, кривые I и II). Сильные температурные вариации на рассматриваемых высотах (рис. 4) приводят к заметным изменениям плотности атмосферы

и, как следствие, к значительному изменению молекулярного кислорода, оптической толщи, скоростей фотодиссоциаций и радиационных притоков тепла.

Третий механизм полностью проявляется в области нижней стратосферы и в тропосфере (рис. 3, в и рис. 4, кривые I и III).

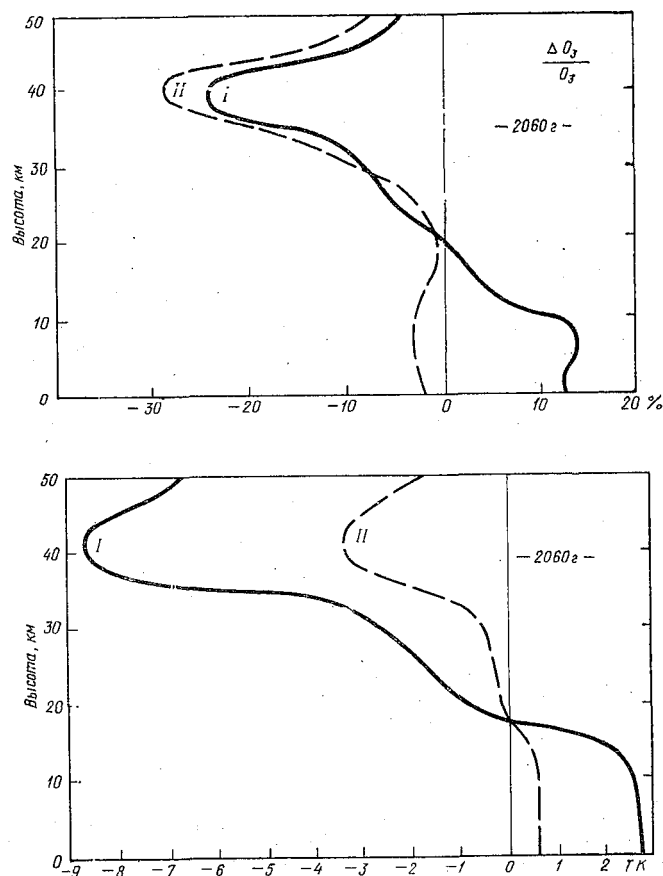


Рис. 6. Вертикальные профили изменения озона (а) и температуры (б) при антропогенных возмущениях. I — при одновременном воздействии CO_2 , CH_4 , N_2O и ХФУ; II — при ХФУ.

Из-за значительного «парникового» эффекта, обусловленного антропогенными загрязнениями, существенно увеличивается здесь содержание водяного пара (рис. 5, б). Это приводит к еще большему возрастанию температуры в этой области, т. е. образуется положительная обратная связь, дающая дополнительное увеличение

поверхностной температуры Земли (рис. 4) на $\sim 1,5$ К, что составляет $\sim 43\%$ от общей величины парникового эффекта.

Проведенные расчеты дают, однако, всего лишь моментальный «снимок» возможных последствий антропогенных воздействий. С тем чтобы проследить временной ход изменений озона и температуры в результате антропогенных изменений состава атмосферы, были использованы рекомендации NASA [9] по возможному изменению состава на ближайшие 100 лет. Результаты расчетов при использовании этих данных показывают, что общее содержание озона при загрязнениях, обусловленных хлорфторуглеродными соединениями, на сегодняшний день уменьшается примерно с $-0,8\%$ до $-8,5\%$ на 2080 г. При этом относительные изменения озона и абсолютные изменения температуры довольно значительны, они достигнут, например, к 2080 г. на уровне 40 км соответственно -38% и $-4,5$ К.

Так, в общем содержании озона после 2060 г. прослеживается тенденция к постепенному ослаблению его уменьшения. Объясняется это тем, что при все возрастающих выбросах в окружающую среду метана и углекислого газа содержание озона начинает значительно увеличиваться во всей области озоносферы, компенсируя тем самым уменьшение в распределении озона, вызванное загрязнением атмосферы закисью азота и хлорфторуглеродами. Для относительного изменения озона (рис. 6, а) проявляется другая интересная особенность. Выше 25 км совместное действие всех возмущающих факторов (рис. 6, а, кривая I) приводит к почти такому же воздействию, что и хлорфторуглеродные загрязнения (рис. 6, а, кривая II). Это определяется фактически тем, что изменения озона из-за выбросов CO_2 и N_2O на каждой из высот почти одинаковы по величине, но противоположны по знаку.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для объективной оценки возможных последствий антропогенных воздействий на атмосферу необходимо все учитываемые процессы рассматривать самосогласованно и оценку изменения состава и температуры озоносферы проводить обязательно при одновременном воздействии всех возмущающих факторов.

В заключение автор выражает признательность Э. И. Гинзбургу, А. М. Задорожному и И. Л. Каролу за многочисленные обсуждения и дискуссии по затронутым в этой работе вопросам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будыко М. И. Климат в прошлом и будущем. — Л.: Гидрометеониздат, 1980. — 351 с.
2. Деминов И. Г. О роли притоков тепла в формировании термического режима стратосферы и нижней мезосферы. — Материалы второго всесоюзного симпозиума по современным проблемам атмосферного озона. Тбилиси, 1978, с. 22.
3. Деминов И. Г. Радиационная фотохимическая модель озоносферы. Температурная обратная связь. — Материалы рабочего совещания по исследованию атмосферного озона. Тбилиси, 1982, с. 43—47.

4. Деминов И. Г., Гинзбург Э. И., Задорожный А. М. Численное моделирование озоносферы. — Новосибирск, 1985. — 114 с. Деп. в ВИНТИ НГУ; № 2014—85.
5. Деминов И. Г., Гинзбург Э. И. Роль водородных составляющих при оценке влияния антропогенных воздействий на распределение озона и температуры в средней атмосфере. — Тез. докл. Всесоюзного совещания по фотохимии. М., 1985, с. 41.
6. Деминов И. Г., Гинзбург Э. И. Роль температурных обратных связей при оценке влияния антропогенных воздействий на распределение озона и температуры в средней атмосфере. Всесоюзный симпозиум по фотохимическим процессам земной атмосферы. Сборник тезисов докладов. Черногоровка, 1986, с. 99—101.
7. Кароль И. Л. Газовые примеси в атмосфере и изменения глобального климата. — Метеорология и гидрология, 1983, № 8, с. 108—116.
8. Кондратьев К. Я. Стратосфера и климат. — Итоги науки и техники. Сер. Метеорология и гидрология, 1981, т. 6. — 223 с.
9. Atmosphere ozone 1985: Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change. — WMO global ozone research and monitoring project. Report N 16, 1985. — 1369 p.
10. Dütsch H. U. Photochemistry of atmospheric ozone. — Advances in Geophysics. 1971. Vol. 15, p. 219—232.
11. Hering W. S., Borden T. R. Ozonesonde observations over North America. — AFCRL Report 64—30 (14), vol. 4, 1964. — 365 p.
12. Krueger A. J., Foster G. M. Regular rocket ozone sounding data report: march, april and may, 1976. — First Quart. Report, August, 1976. — 20 p.
13. U. S. Standard atmosphere 1976. US Government Printing Office, Washington, D. C., 1976. — 227 p.

УДК 551.510.41 : 551.510.534

Г. А. КОКИН (ЦАО), С. Г. ЗВЕНИГОРОДСКИЙ, С. П. СМЫШЛЯЕВ (ЛГМИ)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АЭРОЗОЛЯ НА СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ ГАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АТМОСФЕРЫ

В работах [13, 15, 19] показано, что между содержанием некоторых малых составляющих и аэрозольных частиц в атмосфере наблюдается отрицательная корреляционная связь. Такая зависимость может быть объяснена двумя механизмами взаимодействия газовых и аэрозольной компоненты: вторичным рассеянием солнечной радиации в атмосфере аэрозольными слоями или аэрозольными облаками, что приводит к изменению скоростей протекания фотодиссоциационных процессов, и гетерогенными реакциями. Первый из названных механизмов изучался в последние годы на базе точных численных методов решения уравнения переноса солнечного излучения [3, 12].

Особенности протекания гетерогенных реакций в атмосфере пока еще слабо изучены. В настоящее время известны лишь единич-

ные оценки в этой области [10, 14, 23], причем существенно, что в этих работах рассматриваются отдельные типы реакций.

В рамках настоящей работы авторы сделали попытку проанализировать возможную роль гетерогенных процессов различных типов для стратосферы и тропосферы и предложили методику параметризации гетерогенных реакций. Все количественные оценки сделаны на базе одномерной фотохимической модели атмосферы.

Считая гетерогенный распад реакцией первого порядка, а режим соударений молекул газа с аэрозольной частицей — свободно-молекулярным, можно, согласно [10], записать для скорости стока газа, реагирующего с поверхностью аэрозольных частиц, следующее соотношение:

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = - \frac{1}{4} \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{3C_m}{\bar{r}} \gamma X_j. \quad (1)$$

Здесь X_j — концентрация частиц взаимодействующего газа; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; $\bar{r}$ — средний радиус аэрозольных частиц; γ — константа реакции, определяемая как отношение количества соударений, вызывающих реакцию к общему числу соударений; ρ — средняя плотность аэрозольного вещества; μ — молекулярный вес реагирующего газа; C_m — массовая концентрация аэрозоля ($C_m = \rho n_m$, где n_m — концентрация аэрозоля).

Соотношение (1) справедливо лишь в том случае, когда рассматривается отдельный гетерогенный процесс взаимодействия одного газа с одним типом поверхности с константой γ . В случае, когда один и тот же газ реагирует с несколькими типами поверхностей с различными константами реакции, требуется другая форма записи, учитывающая химическую разнородность аэрозольного вещества:

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = - \frac{1}{4} \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} A \left(\sum_{i=1}^k \gamma_i \rho_i \eta_i \right) X_j. \quad (2)$$

Здесь $A = 4\pi \bar{r}^2 n_m$ — удельная поверхность аэрозоля; $\bar{r}^2$ — среднеквадратичный радиус; k — количество реакций; η_i — часть вещества данного химического типа в общей массе аэрозоля; ρ — параметр обводнения; γ_i — константа i -й реакции.

Такая форма записи имеет преимущество в том, что в правой части (2) вместо двух средних параметров ρ и $\bar{r}$ стоит только среднеквадратический радиус, который легко может быть найден как соответствующий момент функции распределения аэрозольных частиц по размерам. В частности, в настоящей работе использовалась для стратосферы ZOLD функция с параметрами, рекомендованными в [22], а для тропосферы, где имеют место три моды в размерах аэрозоля, для каждой из мод использовалась функ-

ция распределения в виде обратной гамма-функции, предложенная в [8] с параметрами из [5].

Стратосфера является сравнительно сухой областью атмосферы, поэтому взаимодействие газов происходит непосредственно с поверхностью аэрозольных частиц, лишенных водяной оболочки. Основная химическая фракция в составе стратосферного аэрозоля — концентрированная серная кислота (70—80%). Остальные (примерно 20%) — силикаты, нитраты, металлы, главным образом в виде ядер с сернокислой оболочкой.

Таким образом, для стратосферы основной тип гетерогенных реакций — реакции с поверхностью сернокислотного аэрозоля. Из вышесказанного очевидно, что для этих реакций $\eta = 0,8$. К сожалению, пока нет полной ясности относительно величин γ , хотя в последнее время начали появляться работы, в которых приводятся данные лабораторных исследований для некоторых гетерогенных реакций с участием сернокислотного аэрозоля [1, 7].

Помимо серной кислоты в стратосферном аэрозоле содержится незначительное количество пылевой фракции, причем ее доля в общей массе стратосферного аэрозоля возрастает после извержения вулканов. Результаты химических анализов, приведенные в [11], показывают, что вулканические выбросы состоят в основном из SiO_2 — 60—80%, кроме того CaCO_3 — 3—10%, сульфатов — 10—30%, соединений алюминия, железа — до 10%. Основным видом последнего типа соединений — Al_2O_3 , для которого лабораторные эксперименты показали большую величину константы распада озона, лежащую в интервале значений 10^{-5} — 10^{-6} [18]. Однако к использованию этих значений констант распада озона на Al_2O_3 в условиях атмосферы надо подходить весьма осторожно, так как условия протекания реакции на поверхности таблетки чистого Al_2O_3 , по-видимому, отличаются от условий на реальном аэрозоле, где большая часть Al_2O_3 содержится в алюмосиликатных конгломератах.

Вышеизложенные соображения позволяют получить оценки среднего времени жизни некоторых малых газов при реакции гетерогенного распада в стратосфере и сравнить их с временами жизни в фотохимических реакциях и средним временем, обусловленным динамическим переносом. Для оценок скорости гетерогенного стока использовано соотношение (2) и параметры аэрозоля из модели [6], которая по замыслу ее авторов соответствует средним фоновым условиям стратосферы.

Основной особенностью тропосферы, с точки зрения протекания в ней гетерогенных процессов, является наличие большого количества молекул воды в различных агрегатных состояниях. Согласно современным представлениям, тропосфера рассматривается как некий фильтр, ограничивающий перенос растворимых и реактивных в воде газов в вышележащие слои атмосферы. Процесс выведения растворимых и реактивных в воде газов в облаках и

осадках отражается в фотохимических моделях путем задания коэффициентов вымывания, обычно имеющих значения в интервале 10^{-6} — $5 \cdot 10^{-6}$. Однако взаимодействие газов с облачными и дождевыми каплями не исчерпывает всех возможных видов гетерогенных взаимодействий в тропосфере. В ряде работ [14, 23] рассмотрены процессы выведения некоторых газов посредством реакций, протекающих на обводненном аэрозоле, каковым предполагается абсолютно весь тропосферный аэрозоль. Однако, согласно оценкам [17], с эффективностью, близкой к 100%, обводняются лишь крупные частицы, с радиусом порядка 1 мкм и более, тогда как из частиц с радиусом 0,1—0,2 мкм обводняется не более 1% от их общего количества. При этом обводнение зависит от гигроскопичности ядра, температуры, влажности и т. д. С другой стороны, поверхность аэрозоля в тропосфере сосредоточена именно в первой, наиболее мелкодисперсной моде, а это означает, что и в тропосфере существенную роль играют гетерогенные реакции с «сухим» аэрозолем.

Для параметризации гетерогенных реакций в тропосфере и включения их в фотохимическую модель атмосферы использовалась тропосферная аэрозольная модель [5], включающая в себя три моды аэрозоля. Для всех мод используется барометрическая формула для распределения аэрозоля по высоте: $N = N_0 \exp(-z/H_0)$, где N_0 — приземная концентрация; H_0 — эмпирически определяемый параметр.

Первая мода — ядра конденсации ($r \leq 0,2$ мкм). Модальный радиус $\bar{r} = 0,03$ — $0,04$ мкм, $N_0 = 5 \cdot 10^3$ — 10^4 см $^{-3}$, $H_0 = 2$ — 3 км.

Вторая мода — химически образующиеся и растущие частицы ($0,2 \leq r \leq 1$ мкм). Модальный радиус $\bar{r} = 0,30$ — $0,45$ мкм, $N_0 = 5$ — 300 см $^{-3}$, $H_0 = 2$ — $1,5$ км.

Третья мода — дисперсионные частицы ($r > 1$ мкм). Модальный радиус $\bar{r} = 5$ — 8 мкм, $N_0 = 10^{-4}$ — 10^{-5} см $^{-3}$, $H_0 = 0,5$ — 1 км.

В рамках настоящей работы предполагалось, что обводнение аэрозольных частиц происходит при влажностях выше 70%, при влажностях 50—70% аэрозоль гидратируется, а при более низких влажностях поверхность аэрозоля рассматривается как сухая.

Химический состав тропосферного аэрозоля значительно более разнообразный по сравнению со стратосферой, а концентрации его велики. Это делает гетерогенные реакции в тропосфере важным элементом баланса некоторых малых газовых составляющих. В этой связи необходимо особо упомянуть о тропосферном озоне. Наличие большого количества окислов металлов в составе тропосферного аэрозоля позволяет поставить вопрос о необходимости более подробного исследования гетерогенного распада озона в тропосфере.

Для исследования влияния гетерогенных процессов на содержание малых газовых составляющих использовалась одномерная фотохимическая модель атмосферы, включающая 64 химических

реакции и 16 процессов фотодиссоциации. Подробное описание модели дано в [21].

Гетерогенное разрушение озона на аэрозоле, содержащем от 10 до 17% Al_2O_3 , рассматривалось авторами настоящей статьи в работе [9]. Оказалось, что концентрация озона в тропосфере для фоновых аэрозолей может уменьшаться до 10% относительно газовой фазы. В работе [4] рассмотрено гетерогенное разрушение озона в тропосфере и стратосфере для случаев экстремального аэрозольного загрязнения (вулканы, ядерные взрывы). Максимальное уменьшение, достигающее 10—80%, было отмечено в тропосфере и нижней стратосфере, причем на высотах 18—20 км отмечался локальный минимум концентрации озона, что соответствует экспериментальным данным [20].

Исследование гетерогенного разрушения радикалов OH и HO_2 на тропосферном аэрозоле проводилось при участии авторов настоящей статьи в работе [1]. Оказалось, что разрушение радикалов в тропосфере приводит к увеличению концентрации озона. Этот эффект легко объясняется преобладающей ролью HO_x в фотохимическом разрушении озона в тропосфере [16].

Таким образом, отдельное рассмотрение гетерогенного разрушения озона и гидроксильных радикалов показывает, что эти процессы могут оказывать эффекты разного знака на содержание озона в тропосфере. Поэтому назрела необходимость исследования совместного влияния на озон гетерогенного разрушения различных малых атмосферных составляющих.

346.421
В настоящей работе проведено исследование совместного влияния «чистого разрушения» озона на аэрозоле и гетерогенного разрушения OH и HO_2 на содержание озона в тропосфере и стратосфере.

На рис. 1 приведен высотный профиль величины $\alpha = \frac{[\text{O}_3]_a - [\text{O}_3]_m}{[\text{O}_3]_a}$, где $[\text{O}_3]_m$ — концентрация озона для чистой молекулярной атмосферы; $[\text{O}_3]_a$ — концентрация озона для атмосферы, где наряду с молекулярными процессами происходят процессы разрушения озона и гидроксильных радикалов на аэрозоле. Для сравнения там же приведены аналогичные величины, показывающие раздельное влияние на озон этих гетерогенных процессов.

Следует отметить, что если для тропосферы рассматриваемые процессы частично компенсируют влияние друг друга на озон, то в стратосфере оба процесса приводят к уменьшению концентрации озона. При этом гетерогенное разрушение гидроксильных радикалов ведет к уменьшению озона в стратосфере за счет увеличения NO_x , которые играют определяющую роль в разрушении озона в стратосфере [16]. Увеличение NO_x происходит из-за уменьшения скорости реакции $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$.

Таким образом, рассмотрение только двух процессов показывает, что концентрация озона в аэрозольной атмосфере подвер-

жена сложным изменениям, обусловленным особенностями распределения различных малых газов.

Вместе с тем некоторые оценки [2] показывают, что гетерогенному разрушению в атмосфере могут подвергаться такие газы, как CH_3OOH , HNO_3 , H_2O_2 . Рассмотрение этих процессов может внести коррективы в оценки изменения распределения озона в аэрозольной атмосфере. К сожалению, для этих газов не существует пока надежных экспериментальных данных для констант гетерогенного разрушения.

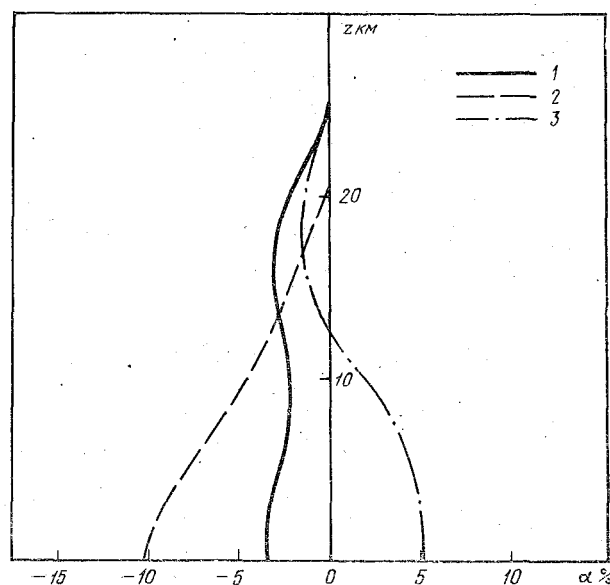


Рис. 1. Изменение концентрации озона в аэрозольной атмосфере по сравнению с чисто молекулярной.
1 — учтено разрушение на аэрозоле O_3 , OH и HO_2 ;
2 — учтено разрушение озона; 3 — учтено разрушение OH и HO_2 .

Проведенное исследование достаточно наглядно, на наш взгляд, иллюстрирует важность учета гетерогенных процессов при рассмотрении баланса озона и некоторых других малых газовых составляющих атмосферы. Тем не менее, слабая экспериментальная изученность ключевых гетерогенных процессов обуславливает скорее качественный, нежели количественный характер оценок. Существующий экспериментальный материал позволяет варьировать константы реакций в достаточно широких пределах, что, безусловно, сказывается на получаемых оценках.

Для иллюстрации роли констант гетерогенных реакций был проведен численный эксперимент, в котором константа разруше-

ния озона изменялась от 10^{-6} до 10^{-2} . Результаты изменения концентрации озона приведены на рис. 2. Видно, что у поверхности Земли концентрация озона может уменьшиться от 4 до 25%.

Таким образом, приведенные результаты должны трактоваться, прежде всего, как иллюстрация необходимости более тщательного экспериментального изучения гетерогенных процессов как в лабораторных, так и в натурных экспериментах, поскольку сама

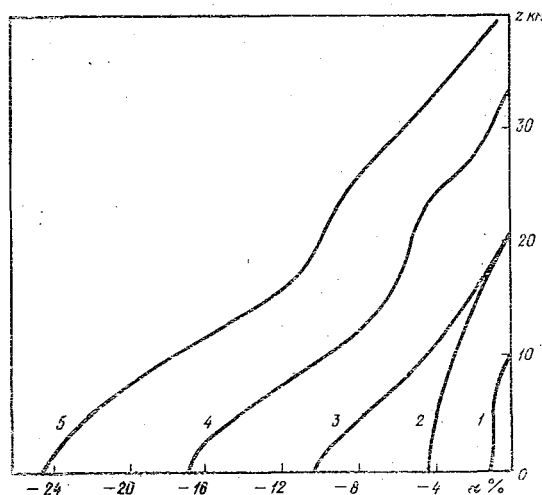


Рис. 2. Изменение расчетных концентраций озона при различных значениях константы гетерогенного стока O_3 (γ) по отношению к газовой фазе (α соответствует рис. 1).
 1 — $\gamma=10^{-6}$; 2 — $\gamma=10^{-5}$; 3 — $\gamma=5 \cdot 10^{-5}$
 4 — $\gamma=10^{-4}$; 5 — $\gamma=10^{-2}$.

методика параметризации гетерогенных процессов, представленная в настоящей работе, и ее численная реализация в рамках фотохимической модели обеспечивают достаточную точность и статистическую обоснованность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Кучерявый С. И. и др. Влияние на газовый состав тропосферы гибели радикалов OH и HO_2 на аэрозолях. — Химическая физика, 1987, № 1, с. 81—86.
2. Звенигородский С. Г. Параметризация фотохимических процессов в аэрозольной атмосфере. — В сб.: Параметризация некоторых видов непреднамеренного и направленного воздействий на атмосферу. Л., изд. ЛПИ, 1984, вып. 84, с. 96—107. (ЛГМИ).
3. Звенигородский С. Г., Излев Л. С., Демьянников А. И. Сравнение некоторых алгоритмов решения уравнения переноса. — Тез. докл. VI Всесоюзного

симпозиума по распространению лазерного излучения в атмосфере. Томск, 1981, т. I, с. 197—200.

4. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П. О возможном изменении содержания озона при интенсивном возмущении аэрозольной компоненты. — Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1985, № 10, с. 1056—1063.

5. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л., изд. ЛГУ, 1982.—366 с.

6. Креков Г. М., Рахимов Р. Ф. Оптико-локационная модель континентального аэрозоля. — Новосибирск: Наука, 1982.—268 с.

7. Розенштейн В. Б., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкович О. П., Малхасян Руб. Т. Изучение реакций радикалов HO_2 с помощью комбинированного спектрометра ЭПР/ЛМР. Гибель на поверхности. — Кинетика и катализ, 1985, т. XXVI, вып. 3, с. 536—542.

8. Смирнов В. И. Об аппроксимации эмпирических распределений по размерам облачных капель и других аэрозольных частиц. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1973, № 1, с. 54—65.

9. Смышляев С. П., Аронова Е. Г. Численное моделирование особенностей вертикального профиля тропосферного озона. — В сб.: Параметризация некоторых видов непреднамеренного и направленного воздействий на атмосферу. Л., изд. ЛПИ, 1984, вып. 84, с. 116—121. (ЛГМИ).

10. Cadle R. D., Crutzen P. J., Ehhalt D. Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere. — J. Geophys. Res., 1975, v. 80, N 24, p. 3381—3385.

11. Cadle R. D., et al Trace constituents emitted to the atmosphere by Hawaiian volcanoes. — Chemosphere, 1973, N 6, p. 231—234.

12. Fiocco G., et al. Sensitivity of the photodissociation rates of O_3 , NO_2 , HNO_3 , H_2O_2 to the solar radiation diffused by ground albedo and scattered by molecules and aerosols. — COSPAR 21 Meeting, Budapest, 1981, p. 114.

13. Graedel T. E., Farrow L. A., Weber T. A. The influence of aerosol on the chemistry of the troposphere. — Int. Journ. of chem. Kin. Symp. N 1, 1975, p. 581—594.

14. Graedel T. E. et al Proc. Symp. on turbulent diffusion and air pollution. — Boston, Mass., Amer. Met. Soc., 1974, p. 115—120.

15. Grams G., Fiocco G. Stratospheric aerosol layer during 1964 and 1965. — J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 14, p. 3523—3542.

16. Johnston H. S., Podolske J. Interpretation of stratospheric photochemistry. — Rev. Geophys. Space Phys., 1978, v. 16, N 4, p. 491—515.

17. Isaksen I. S. A., Crutzen P. J. Uncertainties in calculated hydroxyl radical densities in the troposphere and stratosphere. — Geophysica Norvegica, 1977, v. 31, N 4—6, p. 1—11.

18. Klimovskii A. O., Bavin A. V., Tkach A. A., Lisachenko A. A. Interaction of ozone with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface. — React. Kinet. Catal. Letters, v. 23, N 1—2, 1983, p. 95—98.

19. Pittock A. B. Possible destruction of ozone by volcanic material at 50 mbar. — Nature, 1965, v. 207, N 4993, p. 182—187.

20. Pittock A. B. A thin stable layer of anomalous ozone and dust content. — J. Atm. Sci., 1966, v. 23, N 5, p. 538—542.

21. Talrose V. L., Poroikova A. I., Zvenigorodskij S. G., Smyshljaev S. P., Kasimovskaja E. E. Proc. Quadr. Intern. Ozone Simp. in Halkidiki, Greece. — Reidel, 1985, p. 721—730.

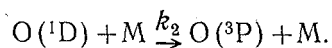
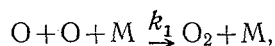
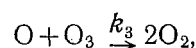
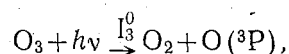
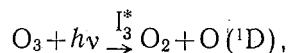
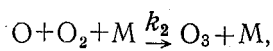
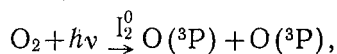
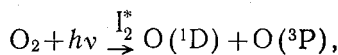
22. Toon O. B., Pollack J. B. A global average model of atmospheric aerosols for radiative transfer calculations. — J. Appl. Meteor., 1976, v. 15, p. 225—246.

23. Warneck P. On the role of OH and HO_2 radicals in the troposphere. — Tellus, 1974, v. 26, N 1—2, p. 39—47.

ПРИМЕНЕНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ЗАДАЧАХ ФОТОХИМИИ АТМОСФЕРЫ

В настоящей работе дается пример асимптотического подхода к анализу фотохимических уравнений баланса атмосферного озона на кислородной модели Чепмена. Исходная система уравнений подвергнута дополнительным преобразованиям, естественным с точки зрения линейной алгебры. Полученные уравнения позволяют сократить количество интегрируемых переменных. Для решения этих уравнений предложено разложение по малому параметру.

Процессы, связанные с балансом атмосферного озона, описываются системами нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Ряд особенностей интегрирования таких систем связан с тем, что коэффициенты этих уравнений могут различаться на несколько порядков. Учет этого обстоятельства рассмотрим на примере цикла Чепмена, включающего следующие стадии:



Этой схеме непосредственно соответствует система уравнений химической кинетики для концентраций атомарного кислорода N_1 , молекул кислорода N_2 и озона N_3 следующего вида [1]:

$$dN_2/dt + I_2 N_2 + k_2 N_1 N_2 N = k_1 N_1^2 N + 2k_3 N_1 N_3 + I_3 N_3,$$

$$dN_1/dt + 2k_1 N_1^2 N + k_2 N_1 N_2 N + k_3 N_1 N_3 = 2I_2 N_2 + I_3 N_3, \quad (1)$$

$$dN_3/dt + I_3 N_3 + k_3 N_1 N_3 = k_2 N_1 N_2 N,$$

где N — полная концентрация молекул смеси, $I_2 = I_2^0 + I_2^*$, $I_3 = I_3^0 + I_3^*$.

Представим систему (1) исходных уравнений в матричной форме

$$d\vec{x}/dt = L\vec{f}, \quad (2)$$

где $\vec{x} = (N_2, N_1, N_3)$,

$$\vec{f} = \begin{pmatrix} I_2 N_2 \\ k_2 N_1 N_2 N \\ k_1 N_1^2 N \\ k_3 N_3 N_1 \\ I_3 N_3 \end{pmatrix} \quad L = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & -1 & -2 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Выделим линейно независимые столбцы матрицы L с номерами 2, 3, 4, отвечающие линейно независимым стадиям, и составим из них матрицу

$$M = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ -1 & -2 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Нетрудно получить связь между матрицами L и M :

$$MS = L,$$

$$\text{где } S = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Подставим выражение L через M в систему (2). Обозначив через $\vec{g} = S\vec{f}$, получим

$$d\vec{x}/dt = M\vec{g}, \quad (3)$$

где $\vec{g} = (k_2 N_1 N_2 N, k_1 N_1^2 N - I_2 N_2 - I_3 N_3, k_3 N_1 N_3 + I_3 N_3)$.

Матрица M не может быть приведена к диагональному виду, так как она не является нормальной: $MM^* \neq M^*M$, где M^* — сопряженная к M матрица. Собственные числа матрицы M удовлетворяют уравнению $\lambda(\lambda+2)^2=0$ и равны $\lambda_1=0$, $\lambda_2=-2$. Собственному числу $\lambda_1=0$ отвечает собственный вектор $\vec{e}_1=(1, -1, 1)$, а кратному собственному числу $\lambda_2=-2$ — пара, состоящая из собственного вектора $\vec{e}_2=(1, 1, -1)$ и присоединенного вектора $\vec{e}_3=(-2, 1, 1)$, удовлетворяющего условию $M\vec{e}_3=\lambda_2\vec{e}_3+\vec{e}_2$.

Переход к базису $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ осуществляется матрицей

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad T^{-1} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \\ 0 & 2 & 2 \end{pmatrix}$$

В новом базисе матрица M имеет жорданову форму:

$$M' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

Преобразуем систему (3):

$$\frac{d(T^{-1}\vec{x})}{dt} = (T^{-1}MT)(T^{-1}\vec{g}) = M'(T^{-1}\vec{g}). \quad (4)$$

Обозначим через $\vec{\gamma} \equiv T^{-1}\vec{x}$, $\vec{h} \equiv T^{-1}\vec{g}$.

Вектор $\vec{\gamma}$ имеет смысл «новых» концентраций:

$$\gamma_1 = (2x_1 + x_2 + 3x_3)/4,$$

$$\gamma_2 = (2x_1 + 3x_2 + x_3)/4,$$

$$\gamma_3 = (x_2 + x_3)/2.$$

Первое уравнение системы (4) относительно $\vec{\gamma}$ имеет очевидное решение: $\gamma_1 = \text{const.}$ Физический смысл такого решения состоит в законе сохранения количества атомов в рассматриваемом цикле реакций.

Выпишем систему (4) явно, используя во втором уравнении свойство сохранения количества атомов:

$$\begin{aligned} d/dt(N_1 + 2N_2 + 3N_3) &= 0, \\ \frac{1}{2} d/dt(N_1 - N_3) &= -k_2 N_1 N_2 N - k_1 N_1^2 N + I_2 N_2 + I_3 N_3, \\ \frac{1}{2} d/dt(N_1 + N_3) &= k_1 N_1^2 N + I_2 N_2 - k_3 N_1 N_3. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что то же самое может быть получено непосредственно из системы (1), однако заранее неизвестно, каким преобразованием ее нужно подвергнуть. Как будет показано далее, переменная $N_1 - N_3$ меняется быстро, а переменная $N_1 + N_3$ — медленно. Формальная алгебра дает рецепт такого разделения на семейства для произвольного числа уравнений.

Зададим начальные значения при $t=0$: $N_j(t=0) = N_{j0}$, $j=1, 2, 3$ и перейдем к безразмерным концентрациям $M_j \equiv N_j/N_{j0}$.

Введем безразмерное время $s = t/\tau$, где временной масштаб τ выбирается в соответствии с требуемой подробностью описания процессов, и запишем систему (5) в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \frac{N_{10}}{\tau} \frac{d}{ds} M_1 + \frac{2N_{20}}{\tau} \frac{d}{ds} M_2 + \frac{3N_{30}}{\tau} \frac{d}{ds} M_3 &= 0, \\ \frac{1}{2} \left(\frac{N_{10}}{\tau} \frac{dM_1}{ds} - \frac{N_{30}}{\tau} \frac{dM_3}{ds} \right) &= -k_2 N_{10} N_{20} N M_1 M_2 - \\ &- k_1 N_{10}^2 N M_1^2 + I_2 N_{20} M_2 + I_3 N_{30} M_3, \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{N_{10}}{\tau} \frac{dM_1}{ds} + \frac{N_{30}}{\tau} \frac{dM_3}{ds} \right) = -k_1 N_{10}^2 N M_1^2 + I_2 N_{20} M_2 - k_3 N_{10} N_{30} M_1 M_3.$$

Будем считать величины M_j , $j=1, 2, 3$ и их производные порядком единицы. Коэффициенты при них определяют в этом случае соотношения между членами уравнений.

Фиксируем значения коэффициентов на высоте 30 км.
 $N=3,83 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $k_1=8,23 \cdot 10^{-33} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2=1,01 \cdot 10^{-33} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$,
 $k_3=8,25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $I_2=1 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$, $I_3=7,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Выберем начальные значения N_{j0} равными $N_{10}=5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, $N_{20}=8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{30}=2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что близко к равновесным концентрациям по [1]. После подстановки значений коэффициентов в уравнения могут быть выделены множители, задающие порядок слагаемых:

$$10^8 \frac{d}{ds} M_1 + 10^{17} \frac{d}{ds} M_2 + 10^{14} \frac{d}{ds} M_3 = 0,$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{10^8}{\tau} \frac{dM_1}{ds} - \frac{10^{13}}{\tau} \frac{dM_3}{ds} \right) = -k_2' 10^{10} M_1 M_2 - k_1' 10^3 M_1^2 + I_2' 10^6 M_2 + I_3' 10^{10} M_3, \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{10^8}{\tau} \frac{dM_1}{ds} + \frac{10^{13}}{\tau} \frac{dM_3}{ds} \right) = -k_1' 10^3 M_1^2 + I_2' 10^6 M_2 - k_3' 10^6 M_1 M_3.$$

Штрихи над новыми коэффициентами далее будем опускать.

Пусть коэффициенты M_j в начальных данных заданы в виде рядов $M_j(s=0) = \sum_{k=0}^{\infty} A_j^k \varepsilon^k$, где $\varepsilon=10^{-1}$ — малый параметр. Будем искать решение системы (7) также в виде разложений по степеням параметра ε :

$$M_j = \sum_{k=0}^{\infty} M_j^k \varepsilon^k, \quad j=1, 2, 3. \quad (8)$$

Подставим разложения (8) в систему (7), сгруппируем слагаемые, содержащие ε в одинаковых степенях, и приравняем коэффициенты при ε^m , где m — целое число, по отдельности нулю. В зависимости от выбора временного масштаба получаются различные уравнения относительно M_j^k , $j=1, 2, 3$, $k=0, 1, 2, \dots$

Зададим $\tau=10^{-2} \text{ с}$. При этом из первого уравнения системы следует

$$dM_2^{(k)}/ds = 0, \quad k=0, 1, 2, \quad dM_2^{(k)}/ds = -dM_3^{(k-3)}/ds, \quad k=3, 4, 5, \dots, 8,$$

из третьего уравнения следует:

$$dM_3^{(k)}/ds = 0, \quad k=0, \dots, 4, \quad dM_3^{(k)}/ds = -dM_1^{(k-5)}/ds, \quad k=5, 6,$$

из второго уравнения имеем:

$$\begin{aligned} dM_3^7/ds + dM_1^2/ds &= I_2 M_2^0 - k_3 M_3^{(0)} M_1^{(0)}, \\ dM_1^{(0)}/ds &= -k_2 M_1^{(0)} M_2^{(0)} + I_3 M_3^{(0)}, \\ dM_1^{(1)}/ds &= -k_2 (M_1^{(0)} M_2^{(1)} + M_1^{(1)} M_2^{(0)}) + I_3 M_3^{(1)}, \\ dM_1^{(2)}/ds &= -k_2 (M_1^{(0)} M_2^{(2)} + M_1^{(1)} M_2^{(1)} + M_1^{(2)} M_2^{(0)}) + \\ &+ I_3 M_3^{(2)} - I_2 M_2^{(0)} + k_3 M_3^{(0)} M_1^{(0)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Легко получить решения выписанных уравнений:

$$\begin{aligned} M_2^{(k)} &= \text{const}, \quad k=0, \dots, 7, \quad M_3^{(k)} = \text{const}, \quad k=0, \dots, 4, \\ M_1^{(0)} &= (A_1^{(0)} - A_1^{(0, f)}) e^{-ds} + A_1^{(0, f)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $A_1^{(0, f)} = I_3 M_3^{(0)} (k_2 M_2^{(0)})^{-1}$, $d = k_2 M_2^{(0)}$;

$$M_1^{(1)} = (A_1^{(1)} - A_1^{(1, f)} - \gamma_1 s) e^{-ds} + A_1^{(1, f)},$$

где $A_1^{(1, f)} = I_3 (M_3^{(1)} - M_2^{(1)}/M_2^{(0)}) (k_2 M_2^{(0)})^{-1}$,

$$\gamma_1 = k_2 M_2^{(1)} (A_1^{(0)} - I_3 (k_2 M_2^{(0)})^{-1});$$

$$M_1^{(2)} = (A_1^{(2)} - A_1^{(2, f)} - \gamma_2 s - \gamma_3 s^2) e^{-ds} + A_1^{(2, f)},$$

где выражения для коэффициентов также несложно выписать.

Концентрация атомарного кислорода приходит к квазиравновесному значению, как видно из формулы (10), за характерное время $\Delta s = 1/d$, что соответствует $\Delta t = 10^{-2}/d$ с.

При другом значении $\tau = 10^7$ с получаем для старших членов:

$$\begin{aligned} dM_3^{(0)}/ds &= I_2 M_2^{(0)} - k_3 M_1^{(0)} M_3^{(0)}, \\ &- k_2 M_1^{(0)} M_2^{(0)} + I_3 M_3^{(0)} = 0, \\ dM_2^{(0)}/ds &= 0. \end{aligned}$$

Выразим $M_1^{(0)}$ из второго уравнения и подставим в первое:

$$dM_3^{(0)}/ds = I_2 M_2^{(0)} - k_3 I_3 (k_2 M_2^{(0)})^{-1} M_3^{(0)2}. \quad (11)$$

Уравнение Рикатти (11) сводится к системе двух линейных дифференциальных уравнений первого порядка подстановкой $M_3^{(0)} = u/v$ и имеет решение

$$M_3^{(0)} = \sqrt{\beta/\alpha} (1 - 2e^{-\sqrt{\alpha\beta}s} / e^{-\sqrt{\alpha\beta}s} + [2/(1 - A_3^{(0)} \sqrt{\alpha/\beta}) - 1] e^{\sqrt{\alpha\beta}s}),$$

где $\alpha = k_3 I_3 (k_2 M_2^{(0)})^{-1}$, $\beta = I_2 M_2^{(0)}$.

Время перехода к квазиравновесному значению $M_3^{(0,t)} = (k_2/I_2 I_3 k_3)^{1/2}$ определяется величиной

$$(\alpha\beta)^{-1/2} = (k_2/I_2 k_3 I_3)^{1/2}.$$

Следует отметить, что наличие в системе быстро меняющейся переменной приводит к тому, что характерное время изменения других переменных, озона в данном случае, увеличивается на несколько порядков по сравнению с «временем жизни» $\tau_i = L_i^{-1}$, где L_i — коэффициент при линейном члене в уравнении

$$dx_i/dt = R_i(\vec{x}) - L_i x_i,$$

обобщающем уравнения системы (1). При решении задач моделирования пространственно-временных распределений малых составляющих атмосферы сопоставление роли динамических и химических факторов должно проводиться с использованием такого характерного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. — Л.: Гидрометеониздат, 1980. — 287 с.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974. — 400 с.

УДК 551.510.534

В. А. ЮДИН, В. А. ЗУБОВ (ЛГМИ)

ВИХРЕВОЙ ПЕРЕНОС КОНСЕРВАТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПЛАНЕТАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Введение. При исследовании распределения компонент газового состава стратосферы с помощью среднезональных фотохимических моделей (СЗФХМ) обоснованный выбор значений коэффициентов вихревого перемешивания (КВП) представляет собой одну из наиболее важных проблем. Результаты ряда последних работ [1—3] показывают, что определяющий вклад в крупномасштабный вихревой перенос стратосферных примесей в зимний период вносят квазистационарные планетарные волны (ПВ) с зональными числами $m=1,2$. В летнее время влияние стационарных ПВ на вихревые потоки примесей, тепла, импульса незначительно ввиду слабого проникновения таких колебаний из тропосферы в верхние слои [4]. В данной работе рассмотрены вопросы определения КВП реагирующей примеси, обсуждаются аспекты моделирования высотно-широтного распределения компонент газового состава с по-

мощью развитого в [1—3, 5] формализма «остаточной» циркуляции (ОСЦ) для расчета адвективного переноса. На основе спутниковых данных об амплитудах и фазах ПВ [6] получены меридиональные разрезы КВП консервативной примеси и скоростей стоковой циркуляции для среднеширотного пояса зимнего полушария. Сформулирован подход к решению задачи расчета среднеширотного вертикального распределения примесей с учетом воздействия стационарных диссипирующих ПВ в рамках одномерной фотохимической модели (ФХМ-1).

Крупномасштабный перенос примесей в СЗФХМ

Традиционная форма записи уравнений СЗФХМ в эйлеровых переменных имеет вид

$$\frac{\partial \bar{r}}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \bar{r}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{r}}{\partial z} + \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial y} F_y \cos \theta + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \bar{\rho} F_z = \bar{Q}, \quad (1)$$

где $\bar{r}$ — объемное отношение смеси рассматриваемой компоненты газового состава; t — время, z — высота; $dy = a d(\theta)$, y — координата в меридиональном направлении, a — радиус Земли, θ — широта; $\bar{v}$, $\bar{w}$ — меридиональная и вертикальная компоненты скорости ветра; $\bar{Q}$ — фотохимические источники и стоки примеси; ρ — плотность воздуха. Черта над буквой обозначает зональное осреднение по долготе λ .

Как видно из (1), динамика переноса примеси в СЗФХМ определяется структурой поля скоростей меридиональной циркуляции $(\bar{v}, \bar{w})$ и вихревых потоков $F_y = \bar{v}' r'$, $F_z = \bar{w}' r'$, где штрихованные переменные представляют собой незональные отклонения от средnedолготных величин. Структура трехмерных малых пульсаций r' описывается уравнением

$$\frac{\partial r'}{\partial t} + \frac{\bar{u}}{a \cos \theta} \frac{\partial r'}{\partial \lambda} + v' \frac{\partial \bar{r}}{\partial y} + w' \frac{\partial \bar{r}}{\partial z} = Q', \quad (2)$$

где u — зональная скорость ветра.

Структура поля скоростей $(\bar{v}, \bar{w})$ определяется высотно-широтным распределением неадиабатических радиационных притоков тепла и вихревых потоков тепла и импульса, создаваемых в результате распространения волновых колебаний. Современное описание воздействия волн на формирование среднезональной структуры поля температуры, скорости ветра и концентраций газового состава основано на теореме «неускорения» [5, 7—9]. В соответствии с ней стационарные незатухающие малые колебания создают такой вихревой перенос нереагирующей примеси ($\bar{Q} = Q' = 0$), который компенсируется адвекцией вихревого происхождения. Такой класс адиабатических колебаний не вызывает переноса импульса, тепла и массы. Указанная компенсация адвективного и вихревого

переноса при использовании эйлеровых скоростей $(\bar{v}, \bar{w})$ представляет собой дополнительный источник ошибок в численных реализациях СЗФХМ, затрудняет выделение основных динамических и химических процессов, определяющих перенос рассматриваемых примесей. Для преодоления этих трудностей при решении задач среднезональной динамики и фотохимии целесообразно перейти к полю скоростей «остаточной» циркуляции $(\bar{v}^*, \bar{w}^*)$, которые связаны с $(\bar{v}, \bar{w})$ соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{v}^* &= \bar{v} - \bar{v}^S, \quad \bar{w}^* = \bar{w} - \bar{w}^S, \\ \bar{v}^S &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \rho \frac{\bar{v}' T'}{S}, \quad \bar{w}^S = - \frac{1}{\cos \theta} \left(\frac{\partial}{\partial y} \frac{\bar{v}' T'}{S} \cos \theta \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где S — параметр статической устойчивости. Величины $\bar{v}^S$ и $\bar{w}^S$ описывают так называемую стоксову циркуляцию, создаваемую волновыми движениями. Отметим, что каждая пара величин $(\bar{v}, \bar{w})$, $(\bar{v}^S, \bar{w}^S)$, $(\bar{v}^*, \bar{w}^*)$ подчиняется среднезональному уравнению неразрывности, записанному в логарифмически-изобарической системе координат:

$$\frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial \bar{v}^* \cos \theta}{\partial \theta} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \rho \bar{w}^* = 0. \quad (4)$$

С помощью (3)–(4) запишем (1) в терминах скоростей ОСЦ:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{r}}{\partial t} + \frac{1}{a \cos \theta} \frac{\partial \bar{v}^* \bar{r} \cos \theta}{\partial \theta} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \rho \bar{w}^* \bar{r} &= \bar{Q} - \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} F_y^* \cos \theta - \\ &- \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \rho F_z^*, \end{aligned} \quad (5)$$

причем F_y^* и F_z^* связаны с F_y и F_z соотношениями

$$F_y^* = F_y - \psi \bar{r} / dz, \quad F_z^* = F_z + \psi \bar{r} / dy, \quad (6)$$

где $\psi = \bar{v}' T' / S$. При рассмотрении в качестве пульсаций стационарных адиабатических ПВ вихревые потоки F_y^* и F_z^* обращаются в нуль и для консервативной примеси уравнение неразрывности (5) с учетом (4) имеет вид

$$\bar{r} / dt + \bar{v}^* \bar{r} / dy + \bar{w}^* \bar{r} / dz = 0. \quad (7)$$

Для вышеуказанного класса волн обращаются в нуль остаточные вихревые потоки тепла и импульса в уравнениях среднезональной циркуляции [5, 9]. Таким образом, основное преимущество использования формализма скоростей ОСЦ заключается в возможности исключить взаимную компенсацию вихревых и адвек-

тивных процессов переноса субстанции, которая существует при описании переноса в рамках традиционного эйлерова подхода.

Кратко рассмотрим вопрос определения вихревых потоков F_y^* и F_z^* реагирующей примеси, которые создают затухающие нестационарные ПВ. Для линейных волн с зональным числом m и частотой σ при условии, что $r'(\lambda, t) \propto \exp(im\lambda + i\sigma t)$ решение (2) с учетом $Q' = -A_r r' - A_T T' \bar{r}$ записывается в виде

$$r' = \frac{i}{D} \left(v' \frac{\partial \bar{r}}{\partial y} + w' \frac{\partial \bar{r}}{\partial z} + T' A_T \bar{r} \right) [(\sigma_r + k_x \bar{u}) + i(A_r + \sigma_i)], \quad (8)$$

где $D = (\sigma_r + k_x \bar{u})^2 + (A_r + \sigma_i)^2$; $k_x = m/(a \cos \Theta)$, $\sigma_r = \text{Re}(\sigma)$, $\sigma_i = \text{Im}(\sigma)$. Величина σ_i описывает скорость роста амплитуды волны и отражает нестационарность волновых движений. Величина A_r^{-1} представляет собой фотохимическое время жизни, параметр A_T определяет температурную зависимость скоростей химических реакций. Из входящих в (8) волновых характеристик наиболее труднодоступна для измерения величина w' , которую обычно оценивают с помощью уравнения притока тепла:

$$w' = -\frac{i}{S} (\sigma_r + k_x \bar{u}) T' - \frac{v'}{S} \frac{\partial \bar{T}}{\partial y} - \frac{\alpha + \sigma_i}{S} T', \quad (9)$$

где α — коэффициент радиационного затухания волновой энергии. Используя (8) и (9), запишем выражения для F_y^* и F_z^* :

$$\begin{aligned} F_y^* &= -\frac{\Omega_i}{D} \bar{v}'^2 \frac{\partial \bar{r}}{\partial y} + (K_{yz}^a + K_{yz}^s) \frac{\partial \bar{r}}{\partial z} - K_T^y \bar{r}, \\ F_z^* &= -(K_{yz}^a - K_{yz}^s) \frac{\partial \bar{r}}{\partial y} - \frac{\Omega_i}{D} \bar{w}'^2 \frac{\partial \bar{r}}{\partial z} - K_T^z \bar{r}, \\ K_{yz}^a &= -(DS)^{-1} [\Omega_r^2 \bar{v}' T' + \Omega_\alpha \Omega \bar{v}' i T'], \\ K_{yz}^s &= (\Omega_r / D) S^{-1} \left[\Omega_\alpha \bar{v}' T' + \Omega \bar{v}' i T' + \bar{v}'^2 \frac{\partial \bar{T}}{\partial y} \right], \\ K_T^y &= -A_T [-\Omega_A \bar{v}' T' + \Omega \bar{v}' i T'] / (DS), \\ K_T^z &= A_T \left[\bar{T}'^2 (\Omega_A^2 + \Omega_\alpha \Omega_r) + \frac{\partial \bar{T}}{\partial y} (\Omega_r \bar{v}' T' + \Omega \bar{v}' i T') \right] / (DS). \end{aligned} \quad (10)$$

Причем $\Omega_r = A_r + \sigma_i$, $\Omega_\alpha = \alpha + \sigma_i$, $\Omega_A = A_r + k_x \bar{u}$, $\Omega = \sigma_r + k_x \bar{u}$. Сравнение (10) с традиционной формой записи вихревых потоков через компоненты K -тензора вихревой диффузии [10] показывает, что

$$K_{yy} = \frac{A_r + \sigma_i}{D} \bar{v}'^2, \quad K_{yz} = -K_{yz}^a - K_{yz}^s,$$

$$K_{zy} = K_{yz}^a - K_{yz}^S, \quad K_{zz} = \frac{A_r + \sigma_l}{D} \bar{w}'^2. \quad (11)$$

Следовательно, если пренебречь связью фотохимических процессов с колебаниями температуры $A_T = 0$ и $K_T^y = K_T^z = 0$, то вихревые потоки F_y^* и F_z^* можно представить в «градиентном» виде [10]. Для консервативной примеси $A_r = A_T = 0$ имеем:

$$K_{yy} = \sigma_l \bar{v}'^2 / D, \quad K_{yz} = -K_{yz}^a - K_{yz}^S, \quad (12)$$

$$K_{zy} = K_{yz}^a - K_{yz}^S, \quad K_{zz} = \sigma_l \bar{w}'^2 / D.$$

В случае стационарных волн $\sigma_l = 0$ тензор остаточной вихревой диффузии консервативной примеси антисимметричен, причем

$$K_{yz} = -K_{zy} = \frac{\alpha}{\sigma_r + k_x \bar{u}} \frac{\bar{v}' i \bar{T}'}{S}. \quad (13)$$

Из (13) видно, что незатухающие колебания ($\alpha = 0$) не создают вихревого переноса консервативной примеси.

Расчеты характеристик вихревого переноса консервативной примеси

Модель консервативной примеси описывает глобальное распределение компонент газового состава, фотохимические времена жизни которых A_r^{-1} значительно превосходят временные масштабы динамических процессов $(\sigma_r + k_x \bar{u})^{-1}$. Интерес к переносу таких долгоживущих примесей связан с тем, что высотно-широтные распределения концентраций семейства нечетного азота NO_x в верхней стратосфере, озона ниже 30 км, хлористых соединений согласно [1—3, 9] могут быть вполне удовлетворительно описаны с помощью модели консервативной примеси. На основе спутниковых данных, опубликованных в [6], в качестве проекта среднеклиматической модели высотно-широтной структуры стационарных ПВ ($m=1$), были рассчитаны зимние значения K_{yz} и K_{zy} для консервативной примеси. Высотно-широтный ход значений α рассчитывается с помощью параметризации Фелса [11], которая учитывает зависимость α от вертикального волнового числа $k_z = d\varphi/dz$, где φ — фаза ПВ. Значения $\bar{u}$ и $\bar{T}$ заимствованы из тех же спутниковых измерений [12]. Таким образом, использованные нами данные об амплитудах и фазах ПВ являются согласованными с характеристиками фонового состояния атмосферы.

Значения v' оценивались по распределению колебаний геопотенциала Φ' с помощью квазигеострофических соотношений. С учетом уравнения гидростатики выражения для расчета K_{yz} и значений ψ в терминах Φ' имеют вид

$$K_{yz} = \frac{\alpha}{u} \frac{H}{2Rf} \frac{\partial |\Phi'|^2}{\partial z}, \quad \psi = \frac{k_x k_z H}{Rf} \frac{|\Phi'|^2}{S}, \quad (14)$$

где $H = \bar{RT}/g$, R — газовая постоянная, g — ускорение свободного падения; f — параметр Кориолиса.

На рис. 1 представлен меридиональный разрез январских значений K_{yz} для среднеширотного пояса северного полушария на высотах 20—80 км. Видно, что максимальные абсолютные значения K_{yz} расположены в окрестности высот 50 и 30 км и возрастают по мере продвижения в высокоширотную область. Сравнение с ранее опубликованными высотно-широтными сечениями K_{yz} , построенными в [13] по данным о среднесезонной зимней дисперсии горизонтальных компонент скорости ветра и температуры, показывает, что для высот 30—60 км в области широт 40°—70° N

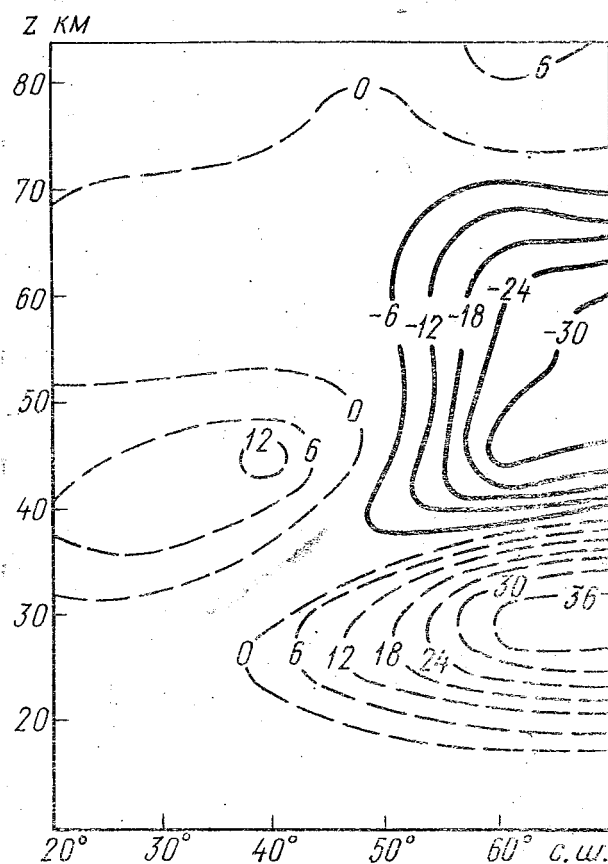


Рис. 1. Высотно-широтное сечение рассчитанных январских значений K_{yz} , ($10^2 \text{ м}^2/\text{с}$).

наблюдается хорошее качественное и количественное совпадение с выполненными расчетами. Ниже 30 км наблюдается обращение знака K_{yz} , что не соответствует результатам, приводимым в [13]. Причина указанного расхождения, по-видимому, состоит в процедуре сезонного осреднения, используемой в [13], тогда как наши результаты соответствуют конкретному месяцу зимы. Заметим, что кроме того полученные разрезы K_{yz} не учитывают процессов вихревого переноса, создаваемого нестационарными колебаниями.

Расчеты значений K_{yz} для января южного полушария показали незначительный вклад ПВ с $m=1$ в вихревой перенос примесей в летний период, что соответствует слабому проникновению стационарных ПВ в верхние слои при восточных зональных ветрах [4].

Отметим, что абсолютные значения K_{yz} очень чувствительны к выбору значений α , которые помимо k_z зависят от инфракрасного переноса излучения в полосах молекул CO_2 и O_3 [11]. Знак величины K_{yz} (14) определяется знаком вертикального градиента амплитуды геопотенциала. Использование при расчете амплитуд геопотенциала $|\Phi'|$ и K_{yz} аналитической модели вертикальной структуры ПВ, обсуждаемой в [8, 14], показало, что такой подход не воспроизводит наблюдаемую структуру характеристик ПВ и значений КВП.

С помощью спутникового материала о структуре ПВ [6] проведены оценки скоростей стоковой циркуляции $\bar{v}^S$, $\bar{w}^S$ для январских условий. Высотно-широтные разрезы значений $\bar{v}^S$ и $\bar{w}^S$ приведены на рис. 2. Полученные абсолютные значения $|\bar{v}^S|$ и $|\bar{w}^S|$

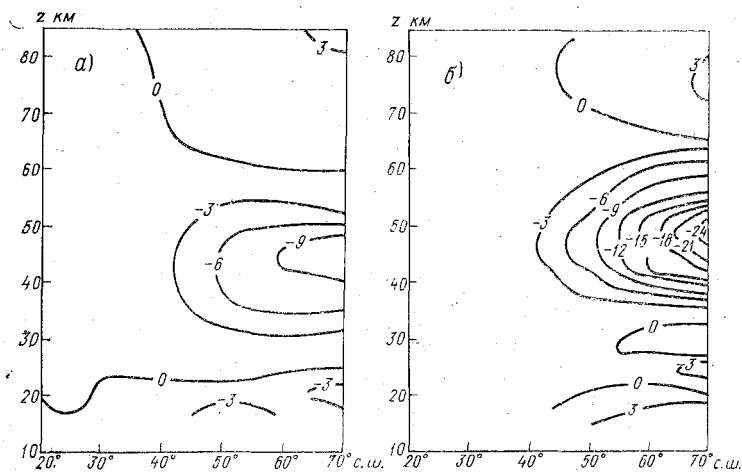


Рис. 2. Высотно-широтное сечение рассчитанных значений январских скоростей стоковой циркуляции: а) $\bar{w}^S$ (мм/с); б) $\bar{v}^S$, 10^{-1} (м/с).

по величине сравнимы со значениями $|\bar{v}|$ и $|\bar{w}|$, используемыми в эйлеровых СЗФХМ [1, 2]. Таким образом, необходимо подчеркнуть, что скорости стоковой циркуляции, создаваемой стационарными ПВ в зимний период не являются малой поправкой, и для корректного изучения реальной адвекции примеси в СЗФХМ необходимо исключать скорости стокова дрейфа из значений $\bar{v}$, $\bar{w}$ на высотах стратопазы (рис. 2) высоких широт.

Волновой перенос консервативных примесей в одномерных моделях фотохимии

Во втором разделе работы рассмотрены вопросы описания переноса примесей ПВ в СЗФХМ. При решении ряда задач фотохимии атмосферы полезным инструментом по-прежнему являются одномерные фотохимические модели (ФХМ-1), в которых динамика переноса примесей описывается с помощью скоростей вертикального упорядоченного переноса $\langle \bar{w}^* \rangle$ и коэффициента вертикальной диффузии $\langle K \rangle$ [15]. Для вывода уравнений ФХМ-1 проведем осреднение входящих в (5) среднезональных величин по широте на рассматриваемом интервале $\Theta_1 - \Theta_2$ по следующему правилу:

$$\langle r(z) \rangle = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \bar{r}(\Theta_1 z_1 t) \cos \Theta d\Theta / \beta,$$

$$\text{где } \beta = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \cos \Theta d\Theta.$$

В результате осреднения получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle r \rangle}{\partial t} + (\bar{v}^* \bar{r} + F_y^*) \cos \Theta \Big|_{\Theta_1}^{\Theta_2} \beta^{-1} + (\beta \rho_0)^{-1} \frac{\partial \rho_0 \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} (\bar{w}^* \bar{r} + F_z^*) \cos \Theta d\Theta}{\partial z} = \\ = \langle Q \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

где ρ_0 — среднеширотное значение плотности воздуха в интервале $\Theta_1 - \Theta_2$. В зависимости от значений Θ_1 и Θ_2 возможны альтернативные подходы к выводу уравнений ФХМ-1. Так, в [15] рассмотрена процедура осреднения уравнений СЗФХМ по всему интервалу широт ($\Theta_1 = 90^\circ \text{ N}$, $\Theta_2 = 90^\circ \text{ S}$) для неконсервативных примесей на высотах 15—50 км. Основным результатом [15] является метод расчета величины $\langle K \rangle$. Согласно [15] величина $\langle K \rangle$ зависит от времени жизни примеси и высотной структуры упорядоченного вертикального переноса $\langle \bar{w}^* \bar{r} \rangle$. В [15] не рассматривается вопрос о влиянии ПВ на динамику переноса примеси в ФХМ-1. В этой связи полезно получить уравнения ФХМ-1, описывающие воздействие на перенос долгоживущих примесей стационарных ПВ для средних широт зимнего полушария. Представляя величину $\bar{r}$ в виде

$$\bar{r}(z, \Theta, t) = \langle r(z) \rangle + \tilde{r}(z, \Theta, t)$$

и считая, что $|\tilde{dr}/dz| \ll |d\langle r \rangle/dz|$ (именно в этом приближении целесообразно использовать ФХМ-1), запишем выражения для осредненных по Θ вихревых потоков примеси, входящих в (15):

$$\beta^{-1} F_y^* \cos \Theta \Big|_{\Theta_1}^{\Theta_2} = w_b d\langle r \rangle/dz, \quad (16)$$

$$\beta^{-1} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} F_z^* \cos \Theta d\Theta = \langle K_{yz} \rangle \langle \bar{dr}/dy \rangle,$$

где $w_b = K_{yz}(\Theta_1) \cos \Theta_1 - K_{yz}(\Theta_2) \cos \Theta_2$; $\langle \bar{dr}/dy \rangle$ — осредненный по Θ в интервале $\Theta_1 - \Theta_2$ меридиональный градиент объемного отношения смеси. С учетом (16) уравнение (15) для реагирующей примеси можно представить в виде

$$d\langle r \rangle/dt + w_b \langle dr \rangle/dz + (\rho_0)^{-1} d\rho_0 \langle \bar{dr}/dy \rangle \langle K_{yz} \rangle/dz + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial z} \rho_0 \langle K \rangle \frac{\partial \langle r \rangle}{\partial z} = \langle Q \rangle - \bar{v}^* \bar{r} \cos \Theta \Big|_{\Theta_1}^{\Theta_2}. \quad (17)$$

Значения $\langle K \rangle$ для неконсервативной примеси можно определить используя метод, предложенный в [15]. При этом выражения для $\langle K \rangle$, полученные в [15], необходимо модифицировать с учетом рассматриваемого интервала осреднения $\Theta_1 - \Theta_2$. Учет воздействия стационарных диссипирующих ПВ, как видно из (17), приводит к появлению в уравнениях ФХМ-1 члена $w_b d\langle r \rangle/dz$, отражающего вертикальный упорядоченный перенос примеси волнового происхождения. Для примесей, характеризующихся значительными широтными градиентами концентраций, третий член (17)

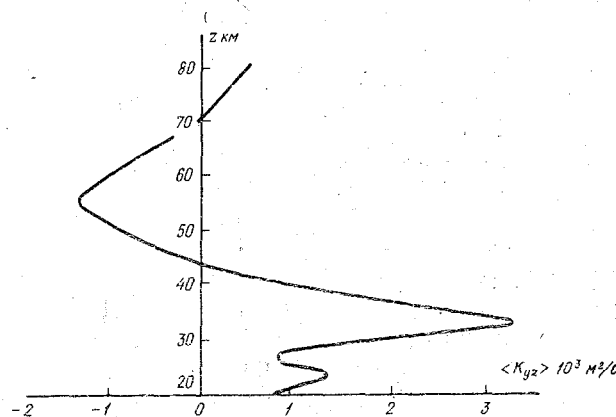


Рис. 3. Вертикальная структура осредненных по широтному интервалу $30^\circ\text{N} - 60^\circ\text{N}$ значений K_{yz} .

описывает локальный приток (либо сток) примеси, связанный с вертикальными неоднородностями величин ρ_0 , $\langle K_{yz} \rangle$, $\langle d\bar{r}/dy \rangle$. Высотный профиль величины $\langle K_{yz} \rangle$, связанный с распространением стационарной ПВ с $m=1$ в январе для $\Theta_1=30^\circ \text{ N}$, $\Theta_2=60^\circ \text{ N}$ приведен на рис. 3. Видно, что значительные градиенты значений $\langle K_{yz} \rangle$ на $z=30-50$ км могут создавать для таких примесей, как озон, водяной пар дополнительное перераспределение концентраций газовых компонент по высоте за счет отличных от нуля значений $\langle d\bar{r}/dy \rangle$.

Учет каждого из членов уравнения (17) для вертикального переноса конкретных стратосферных примесей может быть корректно осуществлен с помощью численного интегрирования уравнений ФХМ-1, что является дальнейшим прикладным развитием данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogers C. F., Pyle R. A. Stratospheric tracer transport, a modified diabatic circulation model. — Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 1984, v. 110, p. 219—237.
2. Garsia R. R., Solomon S. A numerical model of the zonally averaged dynamical and chemical model structure of the middle atmosphere. — J. Geophys. Res., 1983, v. 88, p. 1379—1400.
3. Rood R. B., Schoeberl M. R. Ozone transport by diabatic and planetary waves circulation on a β -plane. — J. Geophys. Res., 1983, v. 88, p. 8491—8504.
4. Кирюшов Б. М. Численное моделирование неzonальных составляющих поле метеозаэлементов в страто- мезосфере. — Тр. ЦАО, 1984, вып. 160, с. 3—11.
5. Dunkerton T. J. A lagrangian mean theory of wave, mean-flow interaction with applications to nonacceleration and its breakdown. — Rev. Geophys. Space Phys., 1980, v. 18, N 8, p. 387—400.
6. Barnett J. J., Corney M. Planetary waves. — Handbook for MAP, v. 16, 1985, p. 86—144.
7. Hartmann D. L., Garsia R. R. A mechanistic model of ozone transport by planetary waves in the stratosphere. — J. Atmos. Sci., 1979, v. 36, p. 350—364.
8. Clark I. H., Rogers C. F. The transport of conservative gases by planetary waves. — J. Atmos. Sci., 1979, v. 35, p. 2232—2235.
9. Stordal F., Isaksen S. A., Hornqvist K. A diabatic circulation twodimensional model with photochemistry: simulations of ozone and longlived tracers with surface sources. — J. Geophys. Res. v. 90, N D3, p. 5757—5776.
10. Reed R. J., German K. S. A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large-scale mixing. — Mon. Weath. Rev., 1965, v. 93, p. 313—321.
11. Fels S. B. A parametrization of scale-dependent radiative damping rates in the middle atmosphere. — J. Atmos. Sci., 1982, v. 39, p. 1141—1152.
12. Barnett J. J., Corney M. Middle atmosphere reference model derived from satellite data. — Handbook for MAP, v. 16, 1985, p. 47—86, University of Illinois, Urbana.
13. Kao S. K., Kau W. S. Vertical and off-diagonal eddy diffusivities in the Northern Hemispheric Stratosphere and lower mesosphere.
14. Кидиярова В. Г., Ракипова Л. Р., Шерба И. А. Влияние условий распространения планетарных волн на термический режим стратосферы и мезосферы внетропических широт. — В кн.: Исследования верхней атмосферы Земли. — Тр. III Международного симпозиума по космической метеорологии. Л.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 198—205.
15. Holton J. R. Transport parametrization for I—D photochemical model. — J. Geophys. Res., 1986, v. 91, N D2, p. 2681—2686.

КЛИМАТОЛОГИЯ ОЗОНА И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ДОЛГОСРОЧНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Современные исследования озона, роль которого в формировании географической оболочки и сохранении жизни на Земле трудно переоценить, включают изучение изменчивости его общего содержания в атмосфере в пространственном и временном масштабах.

Для исследования географического распределения общего содержания озона (ОСО) в атмосфере и его климатологии были использованы среднемесячные данные 41 станции Американского, Атлантического и Европейского секторов внетропических широт северного полушария (районирование по Б. Л. Дзердзеевскому [2]), наблюдающие ОСО по спектрофотометру Добсона с 1957 г. [4].

За неимением места для подробного описания всех климатологических характеристик распределения озона, сошлемся на среднее многолетнее распределение ОСО за 1957—1969 гг., рассчитанное нами по 5-градусным широтным зонам и представленное в таблице. В ней хорошо заметны значительные (более 50%) широтные различия в ОСО между полярными и субтропическими широтами и 2-месячное запаздывание максимумов и минимумов в годовом ходе ОСО субтропических широт по сравнению с полярными. Отклонения весеннего максимума и осеннего минимума от среднегодового значения ОСО наиболее ярко выражены в зоне широт 70—75° с. ш. и равны 25% весной и 21% осенью. В зоне 30—35° с. ш. плавность годового хода ОСО подчеркивается незначительными (около 8%) отклонениями соответствующих максимумов и минимумов.

Долготные различия в распределении ОСО в атмосфере изучались методом сравнения рассчитанных нами и сведенных в таблицу среднемесячных и среднегодовых значений ОСО по 5-градусным зонам названных ранее секторов между собой и с глобальным распределением озона по этим же зонам [3]. Эти различия оказались в значительном превышении среднего ОСО по 5-градусным широтным зонам в Американском секторе над ОСО Атлантического сектора (до 16% в зоне 35—40° с. ш.), Европейского (до 12% в зоне 55—60° с. ш.) и глобального ОСО аналогичных широт (до 11% в зоне 55—60° с. ш.).

Из результатов сравнительного анализа таблицы видно, что во внетропических широтах в атмосфере Американского сектора озона больше, чем в Европейском и Атлантическом секторах. Американский сектор вносит значительный вклад и в глобальное со-

Среднее ОСО (Д. Е.) по широтным зонам северного полушария

Зона, °	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	За год
Американский сектор													
70-75	391	458	484	472	421	375	342	314	304	324	361	383	396
55-60	416	451	455	440	418	378	360	338	312	332	351	372	385
50-55	381	417	427	412	385	365	346	324	309	307	333	363	364
45-50	377	410	416	399	385	356	340	325	308	304	317	353	358
40-45	355	385	395	381	371	341	328	319	305	298	305	328	343
35-40	336	362	368	362	352	337	336	325	308	296	300	317	333
30-35	294	312	310	314	331	327	319	311	298	288	280	285	306
Атлантический сектор													
60-65	335	375	408	405	388	369	342	323	305	295	282	297	341
55-60	354	374	401	396	386	364	349	336	302	290	284	310	344
50-55	344	374	388	395	386	361	347	328	302	292	295	309	340
35-40	291	313	330	335	332	319	293	287	281	260	256	281	300
30-35	314	345	356	360	360	351	327	319	305	300	304	314	329
Европейский сектор													
75-80	352	366	433	325	403	355	352	288	284	277	291	317	342
65-70	338	393	418	421	383	343	311	297	277	255	271	246	331
55-60	350	401	414	404	367	345	328	310	295	286	291	313	343
50-55	357	385	394	392	380	361	338	323	303	296	300	315	348
45-50	337	370	376	388	361	342	317	304	293	284	292	308	332
40-45	335	355	366	368	351	337	316	305	295	284	288	313	326
35-40	345	364	373	375	361	346	322	315	310	301	301	326	337

держание озона в атмосфере. Анализ также указал на значительные различия в содержании озона в атмосфере над материками и океаном. Из таблицы следует, что в атмосфере над Атлантическим океаном озона значительно меньше, чем над Северной Америкой и Европой. Справедливости ради, следует заметить, что в Атлантическом секторе озонометрические станции расположены крайне неравномерно и сосредоточены на севере и востоке Атлантики.

Годовой ход ОСО в атмосфере особенно ярко выражен в полярных широтах. В средних он также достаточно четко выражен и лишь в субтропических и тропических он несколько сглаживается, сохраняя, однако, свой максимум и минимум.

Годовой максимум ОСО в полярных и средних широтах повсеместно приходится на весенние месяцы, когда в марте наблюдаются максимальные значения ОСО на всех исследуемых широтах, за исключением зоны широт $30-35^\circ$ с. ш., где максимум значения ОСО запаздывает на два месяца и наступает только в мае.

Минимальные значения ОСО на всех исследуемых широтах наблюдаются в сентябре. Исключение снова составляют южные широты, где минимум в годовом ходе наступает позже. Для зоны широт $35-40^\circ$ с. ш. он приходит в октябре, а в зоне $30-35^\circ$ с. ш. минимум ОСО наблюдается с 2-месячным запаздыванием, т. е. в ноябре.

Для всех зон внетропических широт характерны значительные экстремальные среднемесячные отклонения ОСО. Амплитуды этих отклонений часто превышают 50%. Даже для зоны $30-35^\circ$ с. ш. с плавным годовым ходом ОСО они равны 29%. Особенно непостоянно ОСО в континентальных районах средних широт, где значительны как положительные аномалии (до 45%), так и отрицательные (до 48%). Особенно часто здесь повторяются отрицательные аномалии. Надо полагать, что экстремальные значения ОСО в межсуточном ходе содержания озона в атмосфере значительно выше сглаженных усреднением среднемесячных значений ОСО. Знание экстремумов интересно и важно по многим причинам. Они характеризуют изменчивость ОСО, связанную с явлениями переноса озона в атмосфере.

Особый интерес представляют случаи экстремального снижения ОСО, так как они позволяют исследовать возможные биологические последствия антропогенного уменьшения слоя озона в атмосфере. Эти случаи дают своего рода естественную модель явлений, происходящих или могущих произойти в географической оболочке при предполагаемом возможном разрушении слоя озона антропогенными факторами.

Отсюда следует важный вывод о том, что как для своевременной и оперативной подготовки научных исследований и экспериментов, так и для своевременного предотвращения нежелательных последствий экстремальных значений ОСО на биосферу и чело-

века, необходима разработка методов долгосрочного прогноза изменений ОСО в атмосфере отдельных географических районов.

К настоящему времени можно считать установленным, что географическое распределение озона, его годовые, межсуточные и другие колебания невозможно объяснить, не принимая во внимание циркуляцию атмосферы. Изменчивость озона, безусловно, наиболее характерная черта его режима в атмосфере. Связь этих вариаций с пространственно-временными особенностями общей циркуляции атмосферы является важным предметом исследования. На этом пути можно ожидать как возможность прогноза режима озона, так и информацию о некоторых трудно наблюдаемых особенностях циркуляции атмосферы, индикатором которых может оказаться режим состояния озона. Известно, что в нижней стратосфере — верхней тропосфере озон является консервативным элементом, он переносится вместе с воздушными течениями на значительные расстояния. Следовательно, надо ожидать, что содержание озона в любом географическом районе связано с условиями циркуляции атмосферы и соответствующими макросиноптическими положениями.

Для изучения связи ОСО с типовыми макросиноптическими ситуациями была использована типизация элементарных циркуляционных механизмов (ЭЦМ) Б. Л. Дзердзеевского, В. М. Курганской и З. М. Витвицкой [1], позже усовершенствованная Б. Л. Дзердзеевским и дополненная календарем последовательной смены ЭЦМ [2]. Для проверки результатов параллельно и независимо использовались индексы атмосферной циркуляции по А. Л. Кацу.

Для расчетов использовались данные по продолжительности действия в днях за месяц следующих обобщенных групп циркуляции атмосферы: широтная западная (ШЗ), долготная северная (ДС), долготная южная (ДЮ), широтная западная и долготная южная (ШЗДЮ), широтная западная и стационарное положение (ШЗСП), долготная северная и стационарное положение (ДССП), долготная северная и широтная западная (ДСШЗ), долготная северная и долготная южная (ДСДЮ), долготная южная и стационарное положение (ДЮСП) [2].

Предварительный графический анализ годового хода продолжительности действия обобщенных групп циркуляции атмосферы и годового хода ОСО в атмосфере показал, что одни группы циркуляции асинхронно совпадают с годовым ходом озона с опережением на три месяца, другие — находятся в противофазе к первым. Было сделано предположение, что первые группы циркуляции атмосферы переносят воздушные массы, богатые озоном, и способствуют повышению его общего содержания, а вторые — бедные озоном и способствуют снижению его содержания в районе наблюдения, т. е. из взаимодействия этих двух типов обобщенных групп циркуляции и рождается результат географического распределения озона. Рассчитанная нами многолетняя среднемесячная разность между озonoактивными группами и деозонирующими дает

наглядное представление об озоноактивности атмосферной циркуляции в каждом конкретном месяце. Годовой ход озона асинхронно совпадает с годовым ходом этой разности.

Обработка и анализ статистического материала производились на ЭВМ типа ЕС-1022. Анализировалась как синхронная корреляционная связь между ОСО и группами циркуляции, так и асинхронная со сдвигом от 1 до 12 мес. в сторону запаздывания изменений ОСО после изменений циркуляции атмосферы (автокорреляция). Результаты изучения корреляционной связи подтвердили данные предварительного графического анализа и показали, что к озоноактивным, оказывающим наибольшее положительное влияние на ОСО, относятся группы с положительным коэффициентом корреляции r : ШЗ ($r=0,48$), ДС ($r=0,67$), ШЗСП ($r=0,47$), ДССП ($r=0,48$). К деозонирующим, оказывающим отрицательное воздействие на ОСО, относятся группы ШЗДЮ ($r=-0,63$), ДСШЗ ($r=-0,60$), ДЮСП ($r=-0,55$) при 3-месячном сдвиге во времени, когда изменения озона запаздывают по отношению к циркуляции атмосферы. Средняя ошибка коэффициентов корреляции $\pm 0,05$. За неимением места эти данные приводятся только для станций Мусони ($51^{\circ}16'$ с. ш.), Форт-Коллинс ($40^{\circ}34'$ с. ш.) и Стерлинг ($38^{\circ}59'$ с. ш.).

Заметим сразу же, что трехмесячное запаздывание озона относительно обобщенных озоноактивных групп циркуляции атмосферы, например ДС, присуще всем исследуемым широтам от ст. Резольют ($74^{\circ}43'$ с. ш.) до ст. Стерлинг ($38^{\circ}59'$ с. ш.), но в субтропической зоне (ст. Нашвилл, $36^{\circ}15'$ с. ш.) запаздывание возрастает до 4 мес., а в тропической атмосфере (ст. Таллахасси, $30^{\circ}26'$ с. ш.) — до 5 мес. При этом коэффициенты корреляции снижаются, что свидетельствует об ослаблении в субтропической и тропической зонах динамических связей между озоном и меридиональной циркуляцией всего полушария. Это связано с тем, что полярные вторжения достигают субтропиков в ослабленном виде и дают там небольшие изменения озона.

Выявленное нами запаздывание изменений ОСО по отношению к смене циркуляции, отнюдь не противоречит прежним представлениям о том, что изменения озона происходят сразу же при прохождении фронтов, циклонов и других синоптических процессов макромасштабного характера. Макроциркуляция сглаживает процессы более низкого ранга и создает «интегральный» эффект накопления или убывания общего количества озона. Именно этот эффект и объясняет в какой-то степени явление инерции переноса озона по отношению к сменам типов циркуляции. Более того, это запаздывание свидетельствует о существовании неизвестных нам типов циркуляционных механизмов еще более высокого ранга по сравнению с известными типами макроциркуляционных процессов в атмосфере. Очевидно, известные нам типы, главным образом тропосферных циркуляционных механизмов, являются только индикаторами более крупномасштабных процессов, происходящих во

всей толще атмосферы или, по крайней мере, значительной ее части.

Для проверки полученных результатов и выводов аналогичное исследование было проведено с использованием индексов циркуляции атмосферы по А. Л. Кацу. Идентичность полученных результатов подтверждает наличие асинхронной зависимости географического распределения озона от циркуляции атмосферы.

Обнаруженные закономерности сохраняют свое значение и хорошо согласуются между собой по всем станциям высоких и средних широт, ослабевая, а порою и прекращаясь, лишь в субтропической и тропической зонах. Полученные результаты дают ключ к использованию асинхронной зависимости содержания озона от различных групп циркуляции атмосферы в долгосрочных прогнозах ОСО с заблаговременностью от 1 до 12 месяцев. Эту зависимость можно применять и при использовании изменчивости озона как трассера атмосферных процессов для изучения скорости, времени и направления межширотного воздухообмена.

Для проверки справедливости полученной статистической зависимости ОСО от различных обобщенных групп циркуляции атмосферы была предпринята попытка прогнозирования среднемесячного значения ОСО для некоторых озонметрических станций северного полушария по предшествовавшей какой-либо группе циркуляции с различной заблаговременностью при различных коэффициентах корреляции по уравнению регрессии $y = a + bx$, где y — продолжительность действия какой-либо одной группы циркуляции в днях за месяц; a — свободный член уравнения регрессии; b — коэффициент уравнения регрессии; x — величина ОСО в Д. Е. Прогнозируемая величина (ее в дальнейшем условимся обозначать x_n) будет

$$x_n = (y - a) / b.$$

Погрешность P вычислялась как отношение разности между прогнозируемым x_n и фактически наблюдаемым x_f к x_n , выраженное в процентах, т. е. $P = [(x_n - x_f) / x_n] 100\%$.

Значительная часть долгосрочных прогнозов ОСО для озонметрических станций полярных и средних широт имеет погрешность в пределах среднеквадратического (стандартного) отклонения $\sigma = 3,6\%$. Для сравнения заметим, что точность современных озонметрических наблюдений 4—5%.

Оценивая прогнозы ОСО в атмосфере, следует иметь в виду, что предлагаемая методика прогнозов отнюдь не претендует на совершенство. Цель пробных прогнозов — только попытка показать возможность прогнозирования ОСО по предшествовавшей циркуляции атмосферы. С другой стороны, географическое распределение озона (а значит, и погрешность его прогноза) зависит не только от атмосферной циркуляции, но и от других факторов, действующих нерегулярно. Этими факторами могут быть как космиче-

ские воздействия на ОСО (солнечные вспышки, космическое излучение и др.), так и антропогенные (пуски космических ракет, ядерные взрывы, загрязнения атмосферы продуктами промышленности и транспорта при неблагоприятной метеорологической обстановке и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзердзеевский Б. Л., Курганская В. М., Витвицкая З. М. Типизация циркуляционных механизмов в северном полушарии и характеристика синоптических сезонов. — Тр. НИУ ГУГМС, 1946, сер. 2, вып. 21.—80 с.
2. Дзердзеевский Б. Л. Циркуляционные механизмы в атмосфере северного полушария. — М.: Наука, 1968.—240 с.
3. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1973.—296 с.
4. Ozone data for the world. — Ed by Canad. Atmos. Envir. Service and WMO, 1960—1982.

УДК 551.510.534

К. В. КОНДРАТОВИЧ, В. В. ОСЕЧКИН, Е. В. ГНИЛОВСКОЙ (ЛГМИ)

О РОЛИ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА АТМОСФЕРЫ В МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИМАТИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА

Пространственно-временное распределение общего содержания озона в атмосфере объяснить с помощью современной фотохимической теории пока не удастся. Включение в теорию динамических факторов по существу лишь усложнило проблему. Основные противоречия фотохимической теории с данными наблюдений в настоящее время не разрешены. И уже совсем не в состоянии фотохимическая теория объяснить природу климатических максимумов общего содержания озона, географически расположенных над мировыми (положительными) магнитными аномалиями (ММА): над Северной Канадой, Восточной Сибирью и австралийским сектором Антарктиды. Для объяснения последнего эффекта предлагаются различные механизмы [2, 4—7, 10, 11, 13, 15—18].

В настоящей работе обсуждается механизм, в определенной степени объясняющий природу климатических максимумов общего содержания озона. Разработал этот механизм К. В. Кондратович [4]. Сущность его заключается в исключительно высокой парамагнитной восприимчивости атмосферного кислорода. Если эта особенность кислорода доминирует в атмосфере, то над районами ММА должны наблюдаться повышенные значения общего содержания

кислорода и, следовательно, озона. Что касается озона, то климатические данные, действительно, подтверждают его повышенное содержание над районами ММА. Относительно содержания кислорода над районами ММА вопрос пока остается открытым.

Рассмотрим некоторые магнитные свойства кислорода. Здесь и далее будем следовать терминологии и математической символике, принятой в монографии С. В. Вонсовского [3], которую вполне можно назвать энциклопедией магнетизма.

Кислород в силу своей исключительности обладает удельной парамагнитной восприимчивостью ($\chi_{уд} = 106 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$), превышающей в 2,5 раза магнитную восприимчивость такого сильного парамагнетика, как окись азота, и на 2—3 порядка выше восприимчивости большинства парамагнитных газов. Что же касается атмосферных газов, то все они, кроме двух названных выше, диамагнитны. Воздух же в целом парамагнитен из-за высокой парамагнитной восприимчивости кислорода.

Классическая теория парамагнетизма разработана Ланжевеном. Ван Флек обобщил эту теорию с позиции квантовой механики.

Согласно квантомеханическим представлениям магнитная восприимчивость системы слабозаимодействующих частиц в том случае, когда электронные оболочки у них не обладают шаровой симметрией, обычно выражается обобщенной формулой Ланжевена — Дебая [3].

Ввиду громоздкости этой формулы приводить ее здесь нет смысла. Для физического понимания факторов, обуславливающих природу парамагнитной восприимчивости, ограничимся общим представлением формулы Ланжевена — Дебая:

$$\chi = \chi_{\text{орн}}^{\text{пар}} + (\chi_{\text{вф}}^{\text{пар}} - \chi_{\text{прец}}^{\text{диам}}), \quad (1)$$

где χ — полная магнитная восприимчивость системы атомов или ионов; $\chi_{\text{орн}}^{\text{пар}}$ — вклад в восприимчивость от ориентационного парамагнетизма; эта специфически «квантовая» часть парамагнетизма связана с виртуальными квантовыми переходами между «нулевыми» (при $H=0$, H — напряженность магнитного поля) стационарными состояниями атома; $\chi_{\text{вф}}^{\text{пар}}$ — вклад в восприимчивость от ванфлековского поляризационного парамагнетизма. Эта парамагнитная добавка восприимчивости несимметричных атомов и молекул впервые получена Ван Флеком [20]. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что ванфлековский парамагнетизм совершенно не похож на обычный ориентационный парамагнетизм. Существенным различием между ними является то, что $\chi_{\text{вф}}^{\text{пар}}$ практически не зависит от температуры, а $\chi_{\text{орн}}^{\text{пар}}$ сильно зависит от температуры. В парамагнетиках с повышением температуры роль поляризационного парамагнетизма будет возрастать, поскольку ориентационный парамагнетизм с температурой умень-

шается [3, 20]. $\chi_{\text{прец}}^{\text{диам}}$ — вклад в восприимчивость от прецессионного диамагнетизма; эта «классическая» чисто диамагнитная часть связана с прецессией электронных орбит в магнитном поле.

Таким образом, из формулы (1) следует, что парамагнитная восприимчивость состоит из низкочастотной части восприимчивости ориентационного парамагнетизма ($\chi_{\text{ори}}^{\text{пар}}$) и высокочастотной части ванфлековского поляризационного парамагнетизма ($\chi_{\text{вф}}^{\text{пар}}$) с диамагнитной добавкой за счет прецессионного диамагнетизма ($\chi_{\text{прец}}^{\text{диам}}$).

Теперь оценим составляющие формулы (1). Для этого напомним, что мы рассматриваем проявление атмосферного кислорода в магнитном поле Земли. Для этих условий (слабые магнитные поля и «нормальные» температуры) энергия элементарных магнетиков становится значительно меньше средней тепловой энергии, т. е. мы можем записать $\mu_B H \ll kT$, где μ_B — магнетон Бора; H — напряженность магнитного поля в месте нахождения магнетика; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

В этом случае ($\mu_B H \ll kT$) энергетические разности структуры электронных уровней атомов также малы по сравнению со средней тепловой энергией, что, в свою очередь, означает наличие мультиплетов. В таких условиях высокочастотная часть парамагнитного момента отсутствует, т. е. ванфлековский поляризационный парамагнетизм $\chi_{\text{вф}}^{\text{пар}} = 0$.

В парамагнетике диамагнитная добавка к магнитной восприимчивости всегда мала, поэтому ею также можно пренебречь ($\chi_{\text{прец}}^{\text{диам}} \approx 0$).

Таким образом, парамагнитная восприимчивость кислорода для условий земной атмосферы и геомагнитного поля определяется лишь одной низкочастотной частью восприимчивости ориентационного парамагнетизма $\chi_{\text{ори}}^{\text{пар}}$; это означает, что

$$\chi = \chi_{\text{ори}}^{\text{пар}}. \quad (2)$$

Соотношение (2) представляет собой частный случай обобщенной формулы Ланжевена — Дебая и в рассматриваемом случае имеет фундаментальное значение.

В терминах квантовой механики энергия взаимодействия магнетика и магнитного поля имеет вид $(m_L + 2m_S)\mu_B H$, где m_L — магнитное орбитальное число атома, m_S — магнитное число атома. В силу условия $m_L \mu_B H \ll kT$ и $m_S \mu_B H \ll kT$, опуская преобразования, выполненные в монографии [3], получим выражение для парамагнитной восприимчивости

$$\chi^{\text{пар}} = \frac{N\mu_B^2}{kT} \left[\frac{\Sigma m_L^2}{2L+1} + \frac{4\Sigma m_S^2}{2S+1} \right], \quad (3)$$

где N — полное число атомов в единице объема парамагнетика;

L — суммарное орбитальное число системы атомов; S — результирующее спиновое число системы атомов. Учитывая, что

$$\sum_{m_L=-L}^{+L} m_L^2 = \frac{1}{3} (2L+1)L(L+1) \text{ и } \sum_{m_S=-S}^{+S} m_S^2 = \frac{1}{3} (2S+1)S(S+1), \quad (4)$$

получим следующее выражение для парамагнитной восприимчивости

$$\chi^{\text{пар}} = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)]. \quad (5)$$

Из квантовой механики известно, что $L(L+1) = |\vec{L}|^2$ и $|\vec{L}|^2 = \Lambda$, где Λ — проекция орбитального момента электронов на ось молекулы. Теперь, подставляя Λ^2 вместо $L(L+1)$ в выражение (5), получим

$$\chi^{\text{пар}} = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + \Lambda^2]. \quad (6)$$

Основное состояние молекулы кислорода $^3\Sigma$; в ряде случаев наблюдается синглетная форма кислорода: при насыщенных валентностях кислород становится исключением из правила валентностей Гайтлера — Лондона. Основное состояние молекул кислорода $^3\Sigma$ впервые обнаружено по его поведению в магнитном поле. Впоследствии это состояние было подтверждено спектроскопически Миллекеном [3] путем тщательного анализа кислородных полос. В случае кислорода мультиплетная структура мала по сравнению с kT , поэтому приняв значения $S=1$ и $\Lambda=0$ в формуле (6), получим более простое выражение:

$$\chi_{\text{мол}}^{\text{пар}} = \frac{8N\mu_B^2}{3kT} = \frac{0,993}{T}, \quad (7)$$

где $\chi_{\text{мол}}^{\text{пар}}$ — молярная парамагнитная восприимчивость кислорода.

Из формулы (7) следует, что магнитная восприимчивость кислорода обратно пропорциональна температуре. Эта зависимость вошла в историю физики как закон Кюри, по имени ученого, впервые ее обнаружившего на примере газообразного кислорода.

Как было отмечено выше, кислород обладает сильно выраженными парамагнитными свойствами и его парамагнетизм представляет собой ориентационный парамагнетизм. Поэтому магнитные моменты молекул кислорода испытывают ориентирующее действие магнитного поля, благодаря которому кислород приобретает параллельную намагниченность. Это и является причиной появления положительной магнитной восприимчивости ($\chi > 0$). В то же время ориентация магнитных моментов молекул кислорода (установление молекулярного магнитного порядка вдоль внешне-

го намагничивающего поля) будет разрушаться хаотическим тепловым движением, что будет проявляться в резкой зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры. Поскольку парамагнитная восприимчивость кислорода, согласно закону Кюри, находится в обратной зависимости от температуры, то проявления ориентационного парамагнетизма будут ослабевать с увеличением температуры и усиливаться с ее уменьшением. В реальных условиях земной атмосферы именно эту картину (зимне-весенний максимум озона) мы и наблюдаем.

С понижением температуры ориентационный парамагнетизм начинает доминировать над тепловым движением молекул, что приведет к ускорению молекул кислорода в область с повышенной магнитной напряженностью. При этом произойдет деформация молекулы, т. е. она приобретает «наведенный момент», или «эластическую поляризацию» [20].

Если ориентационный парамагнетизм кислорода имеет место, то представляет интерес оценить степень накопления кислорода в областях с повышенной напряженностью магнитного поля.

Энергия ориентации, относенная к одной молекуле кислорода, равна

$$W = - (\vec{\mu}_m \vec{B}) = \frac{\chi \mu_0 H^2}{N_L}, \quad (8)$$

где $\vec{\mu}_m$ — магнитный момент молекулы кислорода; $\vec{B}$ — магнитная индукция; μ_0 — магнитная постоянная; H — напряженность магнитного поля; χ — магнитная восприимчивость кислорода; N_L — число Лошмидта.

Учитывая, что парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре ($\chi = C/T$), где C — постоянная Кюри, T — абсолютная температура), перепишем выражение (8) для энергии магнитной ориентации:

$$W = - \frac{C \mu_0 H^2}{N_L T}. \quad (9)$$

Из формулы (9) следует, что в областях с пониженной температурой (по сравнению с фоновой) и повышенными значениями напряженности геомагнитного поля энергия ориентации молекул кислорода будет больше, чем ее энергия на периферии. Повышенная энергия ориентации приведет к большому числу сориентированных вдоль поля молекул и, следовательно, к дрейфу молекул в области с повышенной магнитной напряженностью. Энергия ориентации в этих областях, в свою очередь, будет препятствовать появлению теплового движения молекул.

Обозначим напряженность и температуру воздуха на периферии ММА через H_1 и T_1 ; в районе ММА соответственно H_2 и T_2 . На основании экспериментальных данных $H_2 > H_1$ и $T_2 < T_1$.

Выражения для энергии единичных объемов кислорода в областях 1 и 2 перепишем в следующей форме:

$$W_1 = W_0(T_1) - \frac{C_{\mu_0} H_1^2 \alpha N_1}{N_L T_1}, \quad (10)$$

$$W_2 = W_0(T_2) - \frac{C_{\mu_0} H_2^2 \alpha N_2}{N_L T_2}, \quad (11)$$

где $W_0(T_1)$ и $W_0(T_2)$ — энергии теплового движения в областях 1 и 2 до «включения» магнитного поля; N_1 и N_2 — количество молекул воздуха в единице объема в областях 1 и 2; α — относительное количество молекул кислорода в воздухе.

В результате дрейфа молекул воздуха из области 1 в область 2 энергия W_2 увеличится на некоторую величину ΔW . Через определенное время между областями 1 и 2 установится подвижное равновесие, т. е. $p_1 = p_2$. Это, в свою очередь, влечет за собой равенство энергий:

$$W_2 = W_1 + \Delta W. \quad (12)$$

Из кинетической теории газов известно, что внутренняя энергия молекул газа определяется соотношением $i/2 N k T$. Отсюда внутренняя энергия ΔW , записанная для ΔN молекул воздуха, поступивших в область 2 из области 1, будет равна

$$\Delta W = \frac{i}{2} \Delta N k T_1, \quad (13)$$

где i — число степеней свободы (для молекулы кислорода $i=5$).

Подставляя в (12) выражения (10), (11) и (13), получим

$$W_0(T_2) - \frac{C_{\mu_0} H_2^2 \alpha N_2}{N_L T_2} = W_0(T_1) - \frac{C_{\mu_0} H_1^2 \alpha N_1}{N_L T_1} + \frac{i}{2} \Delta N k T_1. \quad (14)$$

Поскольку энергии теплового движения для макромасштабных областей 1 и 2 по порядку величины примерно равны, то можно записать $W_0(T_1) \approx W_0(T_2)$. Далее из области 1 в область 2 перейдет только часть молекул воздуха, которая попадет под влияние парамагнитного дрейфа, т. е. часть молекул кислорода $\Delta N_{O_2} = \alpha \Delta N$, где ΔN — число молекул воздуха в единице объема; $\alpha = 0,21$ (относительное содержание кислорода в атмосфере). Эту величину ΔN_{O_2} можно получить из соотношения (14):

$$\Delta N_{O_2} = \frac{2}{5} \frac{C_{\mu_0} \alpha}{k N_2 T_1} \left[\frac{H_2^2}{T_2} N_2 - \frac{H_1^2}{T_1} N_1 \right]. \quad (15)$$

Учитывая, что $N_1 = \frac{P_1}{k T_1}$ и $N_2 = \frac{P_2}{k T_2}$, получим

$$\Delta N_{O_2} = \frac{2}{5} \frac{C \alpha^2 P_{\nu_0}}{k^2 N_L T} \left[\frac{H_2^2}{T_2^2} - \frac{H_1^2}{T_1^2} \right]. \quad (16)$$

Мы оценили выражение (16) относительно ΔN_{O_2} для высот $z=0$ и $z=20$ км для экстремальных условий: 1) напряженность геомагнитного поля на периферии ММА в средних широтах $H_1=0,5 \cdot 10^5$ нТл (район Ленинграда); в районе ММА $z=0,7 \cdot 10^5$ нТл (один из пунктов Восточной Сибири); для $z=20$ км напряженность геомагнитного поля рассчитывалась с учетом среднего вертикального градиента модуля напряженности $dH/dz = -25$ нТл/км [18]; 2) значения температуры воздуха у земли принимались -60°C и $+30^\circ\text{C}$; на высоте 20 км значения температуры воздуха были соответственно -70°C и -30°C .

При расчете ΔN_{O_2} для высоты 20 км в первое и второе сла-
гаемые выражения (16) вводились множители $e^{\frac{m_{O_2} g z}{k T_2(z)}}$ и $e^{\frac{m_{O_2} g z}{k T_1(z)}}$ соответственно (m_{O_2} — масса молекулы кислорода; k — постоянная Больцмана). Очевидно, что при $z=0$ оба множителя равны 1.

Оценка ΔN_{O_2} по формуле (16) показала, что ΔN_{O_2} для высоты $z=0$ и $z=20$ км составляет 10^{17} м^{-3} , что на 7 порядков меньше фоновой числовой плотности кислорода на указанных высотах [12].

Таким образом, первые грубые предварительные расчеты показали, что сток кислорода в районы ММА за счет его высокой парамагнитной восприимчивости незначителен.

Однако здесь мы должны подчеркнуть, что ничтожное влияние парамагнетизма кислорода вовсе не отрицает существования глубоких, практически неисследованных физических связей между общим содержанием озона, геомагнитным полем и термобарическим полем тропосферы.

Данные современных наблюдений по-прежнему указывают на высокую степень сопряженности между указанными геофизическими полями. Если не ориентационный парамагнетизм, то какой-то другой механизм должен непременно управлять распределением кислорода в атмосфере, а следовательно, и содержанием озона.

Например, отмечена связь между изменениями содержания кислорода в атмосфере и изменениями температуры воздуха в фанерозое (рис. 1 [1]). При этом изменения температуры воздуха следовали за изменениями содержания кислорода с некоторыми запаздываниями (в палеомасштабе). Эти результаты, а также все предшествовавшие и современные данные наблюдений свидетельствуют о высокой детерминированности связей между указанными полями. Механизм этой связи еще предстоит выяснить.

Обратную зависимость между общим содержанием озона и температурой воздуха в нижней тропосфере обнаружил еще Добсон в 20-е годы нашего столетия. Последующие многочисленные расчеты простых корреляционных связей между этими величинами подтвердили обнаруженную Добсоном зависимость. Мак-Кракен

[19] и Л. Р. Ракипова [9] теоретически обосновали эту зависимость на сложных численных радиационно-фотохимических моделях.

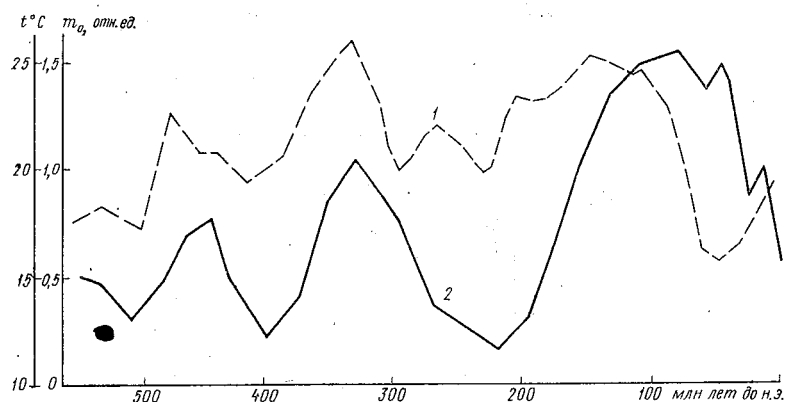


Рис. 1. Изменения относительного содержания кислорода и температуры в фанерозое.
1 — температура; 2 — кислород.

Ракипова показала, что «оранжерейный эффект» озоносферы в радиационном балансе системы земля — атмосфера незначителен. Ракипова [9] в своей модели учла проявления длинноволновой и солнечной коротковолновой радиации и показала, что суммарный радиационный эффект за счет экранирующего действия коротковолновой радиации приводит к понижению температуры в подозоновом слое при увеличении общего содержания озона. Поэтому под климатическими очагами повышенного общего содержания озона будет происходить формирование климатических ложбин холода. По-видимому, представление об оранжерейном воздействии озоносферы нуждается в тщательной проверке и, возможно, даже в пересмотре сущности этого явления применительно к озону.

Теперь рассмотрим циркуляционные эффекты в атмосфере в связи с обсуждаемым механизмом.

Известно, что основные элементы структуры недипольного геомагнитного поля постепенно перемещаются в западном направлении со скоростью 0,18—0,24 град./год [8, 14]. Кинг [17] показал, что за очагами повышенной напряженности геомагнитного поля в западном направлении следуют тропосферные ложбины и гребни (рис. 2 [17]). Если формирование тропосферных очагов холода связано с областями повышенного содержания озона в стратосфере, то в западном направлении будут смещаться климатические озоновые максимумы. Следовательно, в масштабе десятилетий в тропосфере и стратосфере произойдет полная перестройка циркуляционных условий.

Если западный дрейф геомагнитного поля и высотных бариче-

ских образований сохранится в ближайшие десятилетия, то прохождение секторов высокой магнитной напряженности в Атлантике и Тихом океанах будет сопровождаться изменением географической локализации и интенсивности исландской и алеутской депрессий. Постепенное возрастание напряженности магнитного поля в восточном секторе и ослабление в западном секторе Атлантики, по-видимому, должно привести к относительной интенсификации циклонической деятельности в районе Ньюфаундленд — юг Гренландии. Будут подвержены климатическим изменениям и другие регионы Земли: прежде всего это Восточная Сибирь, Индийский

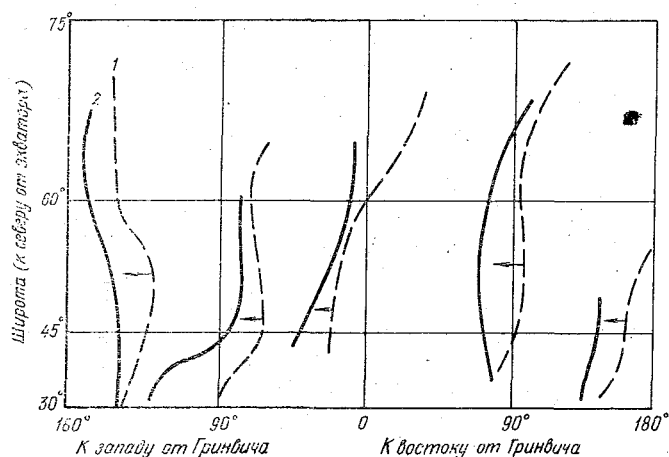


Рис. 2. Средние положения ложбин и гребней на изобарической поверхности 500 гПа в северном полушарии в различные годы.
1 — 1933 г.; 2 — 1951 г.

океан и Южная Африка. Климатический центр Сибирского антициклона переместится к западу от Байкала, климатическая ложбина холода — к Уралу, над Европейской частью СССР будет расположен климатический гребень тепла. Заметим, что при такой локализации гребня над ЕТС чаще возникают засухи. Ложбины холода над Австралийским сектором Антарктиды переместятся к югу Африки. Такая перестройка циркуляции будет обуславливать существенное изменение климатических в указанных регионах: в регионе, над которым будет расположен климатический гребень, увеличится повторяемость засух; в регионе, над которым будет доминировать климатическая ложбина, увеличится повторяемость выноса холодных воздушных масс, понизится в среднем температура воздуха, увеличится влагосодержание тропосферы.

Существование сопряженности современных изменений климата и магнитного поля открывает принципиальную возможность

геофизического прогноза изменений климата. При этом следует иметь в виду, что, наряду с современными совпадениями высокой напряженности геомагнитного поля с основными очагами холода в тропосфере, необходимо учитывать, что изменение климата в течение по крайней мере нескольких веков находится в соответствии с западным дрейфом элементов магнитного поля.

В заключение отметим, что данные наблюдений пространственно-временного распределения общего содержания озона, геомагнитного и термобарического полей тропосферы позволяют высказаться в пользу продолжения поиска механизма их сопряженности.

Авторы выражают благодарность В. Г. Самойловичу и Э. Л. Поташкину за полезные замечания и обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будыко М. И., Ронов А. В., Яншин А. Л. История атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1985.—208 с.
2. Витинский Ю. Н., Оль А. Н., Сазонов Б. И. Солнце и атмосфера Земли. — Л.: Гидрометеиздат, 1976.—351 с.
3. Вонсовский С. В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971.—1032 с.
4. Кондратович К. В. Долгосрочный прогноз поля давления по району Северной Атлантики в холодное время года. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. геогр. наук. — Л., 1964.—20 с.
5. Кондратович К. В., Горбунов О. Д. О сопряженности между геомагнитным полем и термобарическим полем тропосферы. — В сб.: Вопросы метеорологических прогнозов. Л., изд. ЛПИ, 1971. вып. 43, с. 116—120. (ЛГМИ).
6. Кондратович К. В., Осечкин В. В., Гниловской Е. В. Оценка стока атмосферного кислорода в районы мировых аномалий с повышенной геомагнитной напряженностью. Л., 1987. Деп. в ВНИИГМИ МЦД 11.06.1987, № 656-ГМ.
7. Осечкин В. В., Гниловской Е. В., Кондратович К. В. О происхождении весеннего максимума общего содержания озона в полярных и субполярных районах обоих полушарий. — Л., 1987. Деп. в ВНИИГМИ МЦД 11.06.1987, № 657-ГМ.
8. Почтарев В. И. Нормальное магнитное поле Земли. — М.: Наука, 1984.—232 с.
9. Ракипова Л. Р., Ефимова Л. К. Динамика верхних слоев атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1975.—255 с.
10. Сазонов Б. И. Высотные барические образования и солнечная активность. — Л.: Гидрометеиздат, 1964.—130 с.
11. Сазонов Б. И. О возможной роли частиц космических лучей в солнечно-тропосферных связях. — Тр. ГГО, 1966, вып. 198, с. 89—106.
12. Справочник по геофизике. — М.: Наука, 1965.—571 с.
13. Чуканин К. И. Некоторые особенности атмосферной циркуляции и геомагнитного поля. Известия АН СССР, геофизическая. — 1964, № 3.—с. 430—435.
14. Яновский В. М. Земной магнетизм. — М.: Наука, 1978.—700 с.
15. Bucha W. Direct relations between solar activity and atmospheric circulations: its effect on changes of weather and climate. — *Studia geophys. et geod.* 1983, vol. 27, N 1, p. 19—45.
16. King J. W. Solar radiation changes and the weather. — *Nature*, 1973, vol. 245, N 5426, p. 443—446.
17. King J. W. Weather and the Earth's magnetic field. — *Nature*, 1974, vol. 274, N 5427, p. 131—134.
18. Kondratovitch K. V., Osetchkin V. V. Secular changes of geomagnetic field and of ozonosphere is a factor of the present climatic trends IAMAP/IAPSO

Joint Assembly, Honolulu, Hawaii, USA, 5—16 August 1985. — Leningrad: Leningrad Hydrometeorological Institute, 1985.—23 p.

19. *McCracken M. C.* Climate model results of stratospheric perturbations Proc. IV Conf. CIAP. — Washington, D. C. 1976, p. 183—194.

20. *Van Vleck J. H.* The theory of electric and magnetic susceptibilities. — Oxford: The Oxford Clarendon Press., 1932.—384 p.

УДК 551.510.534

А. Х. ХРГИАН (МГУ)

О ВЕКОВЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА

Озон, имеющийся в тропосфере, имеет большое значение для всех биологических процессов, но вместе с тем в высоких концентрациях может быть и вредным для живого существа. Он энергично взаимодействует со многими другими компонентами атмосферы (окислами азота, метаном и т. д.) и является важным фактором атмосферной химии и загрязнения атмосферы [1, 2]. Следует иметь в виду, что большая часть тропосферного озона поступает из стратосферы. Поэтому его режим находится в большой зависимости от тропосферно-стратосферного обмена и процессов макромасштабного переноса [3, 4].

В последние годы обнаружилось, что концентрация приземного озона во многих областях Земли заметно возросла. Так, в Хоэнпейсенберге (ФРГ) в 1967—1982 гг. она увеличилась на 50—70% [5]; над мысом Аркона (ГДР) — с $0,015 \cdot 10^{-6}$ в 1956 г. до $0,024 \cdot 10^{-6}$ (по массе) в 1977 г. [6], а на трех горных обсерваториях США, расположенных выше 3-х км — с $0,037 \cdot 10^{-6}$ в 1977 г. до $0,048 \cdot 10^{-6}$ в 1982 г.

По Р. Божкову [7], в тропосфере на уровнях от 850 до 400 гПа этот тренд равен 0,4 до 2,0% в год; выше уровня 250 гПа он меняет знак и равен 1—3% в год [7]. Это различие показывает, что изменения приземного озона связаны заметно с изменениями вертикального обмена воздухом.

Все сказанное привлекает интерес к оставшимся без внимания наблюдениям приземного озона, сделанным в Вене в конце XIX — начале XX в. простым химическим методом. Метод, разработанный Шенбейном, заключался в следующем: раствор йодистого калия и крахмала наносился на бумагу и во время экспозиции на открытом воздухе озон окислял KI, выделяя йод, окрашивающий крахмал в синий цвет, который оценивался затем по специальной цветовой шкале. Непрерывный ряд таких наблюдений был сделан в Вене с 1853 по 1919 г.: вначале (до 1872 г.) по 10-ступенной шкале цветов, позднее — по улучшенной 14-ступенной [8]. Средние многолетние количества приземного озона Q составили 4,8 в пер-

вый период и 6,7 во второй. Позднее (1900—1940 гг.) подобным методом были сделаны наблюдения в Афинах [9].

В 1875 г. А. Леви в Париже предложил количественный метод определения озона по окислению раствора мышьяковисто-кислого натрия в мышьяково-кислый натрий Na_2AsO_4 . Серия таких наблюдений была сделана в Париже в парке Монсури в 1886—1899 гг. [10].

Непродолжительные наблюдения в Париже [10] в 1886—1899 гг. показали, что увеличение озона составило примерно $0,035 \text{ мг/100 м}^3$ в год ($\sim 1,7$) %; в этот же период в Вене — 0,3 %.

Наблюдения в Афинах в 1900—1920 гг. не обнаружили систематического тренда (в Вене в это время тренд также был близок к нулю), но в последующее двадцатилетие Q уменьшилось вдвое [9]. Поскольку, по мнению авторов, в 1900—1940 гг. Афины были «наполовину сельской местностью», то предположительно падение Q зависело от векового уменьшения частоты меридиональных синоптических процессов (по классификации Б. Дзердзеевского).

Рассматривая количество озона в Вене в 1853—1872 гг. (Q_1), в 1873—1919 гг. (Q_2) и в Париже в 1886—1899 гг. (Q_3), заметим, что тогда различия лета и зимы (годовой ход) были несколько иные, чем в настоящее время. Если представить их годовой ход в виде $Q_i = Q_{i0} + A_i \cos \omega t$, то отношение $c_i = A_i / Q_{i0}$ было соответственно $c_1 = 0,146$, $c_2 = 0,225$ и $c_3 = 0,224$. Современные данные для ГДР указали [11] на большие значения c — более резкий годовой ход. Так, в Кальтеннордхейме, на холмах Тюрингского леса, $c = 0,28$, на мысе Аркона в Балтийском море $c = 0,40$, в Вансдорфе, на окраине Дрездена, $c = 0,71$. Влияние города при этом особо сказывается на понижении зимних значений c . На возвышенностях современное увеличение c менее заметно, в Хоэнпейсенберге ($h = 975 \text{ м}$) $c = 0,29$, на Брокене ($h = 1145 \text{ м}$) — 0,35.

В годовом ходе величины Q_1 и Q_2 обнаруживали максимум, как показывает простейшая интерполяция по средним месячным, соответственно 10 и 16 июня, а Q_3 немного раньше — 30 мая. В настоящее время в Хоэнпейсенберге на уровне обсерватории максимум Q приходится на 19 июня, в хорошем согласии с ходом Q_1 , Q_2 , а на уровне 10 км, по данным озонного зондирования, — на 13 апреля.

В табл. 1 указаны годовые амплитуды A величины r_3 — отношения смеси озона (в $\text{ppbm} = 10^{-9}$ по массе) по данным упомянутого зондирования:

Годовые амплитуды коэффициента A

Таблица 1

Высота, км	1	4	5	10
$A (10^{-9})$	21,1	27,3	29,4	75,7

Годовую волну озона, распространяющуюся благодаря перемешиванию воздуха в тропосфере сверху вниз, можно представить в следующем виде:

$$A(z) = A \cdot H \exp[-(H-z)\sqrt{\omega|2k_z|}],$$

где $H=10$ км, $\omega=2\pi/\tau$, τ — год. Так, по значениям A из табл. 1 можно оценить коэффициент турбулентного перемешивания k_z , равный $2,8$ м²/с в слое 5—10 км, и $k=13,5$ м²/с в слое 1—4 км, что находится в удовлетворительном согласии с другими оценками турбулентности атмосферы.

Интересно сопоставить ход Q_1 и Q_2 в Вене с колебаниями климата Европы. Мы сравнили этот ход прежде всего с аномалиями ΔT (отклонениями температуры от многолетней средней) по данным о средних температурах 4 обсерваторий Центральной Европы (Базель, Де-Бильт, Вена и Потсдам) более чем за 200 лет (1760—1970) [12]. В табл. 2 указаны коэффициенты корреляции Q_1 и Q_2 . Хорошо видна устойчивая отрицательная корреляция — обратная связь Q_i и ΔT . Похолодания (особенно в весенний период) приносили увеличение Q_i , а потепление (особенно осенью) — понижения Q_i . Очевидно, в этом сказывалось влияние меридиональных (арктических) вторжений. При этом наиболее холодными были март и апрель 1883 г. (соответственно $\Delta T = -3,6^\circ$ и $-1,5^\circ$ и $\Delta Q = +1,8$ и $+2,1$), а также октябрь 1907 г. ($\Delta T = +2,7^\circ$, $\Delta Q = -3,8$). Напомним, что сходную зависимость от меридиональности циркуляции обнаружили наблюдения в Афинах в 1900—1940 гг. [9].

Коэффициенты корреляции (ΔT , Q) и (W , Q)

Таблица 2

Месяц	ΔT		W	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
Январь	-0,10	-0,07	+0,25	+0,17
Февраль	-0,28	-0,27	+0,36	+0,27
Март	-0,41	-0,33	+0,07	+0,11
Апрель	-0,22	-0,31	+0,36	+0,18
Май	-0,36	-0,48	+0,22	+0,30
Июнь	-0,16	-0,31	+0,57	+0,32
Июль	-0,16	-0,35	-0,02	+0,35
Август	+0,09	-0,31	+0,03	+0,24
Сентябрь	-0,16	-0,44	+0,39	+0,25
Октябрь	+0,16	-0,47	+0,37	+0,41
Ноябрь	-0,01	-0,21	-0,28	+0,17
Декабрь	+0,20	-0,26	+0,30	+0,34

Мы сравнили также ход Q_1 и Q_2 со средней облачностью W в Хоэнпейссенберге [5], расположенном в 400 км западнее Вены. Была обнаружена довольно устойчивая положительная связь с W .

(табл. 2). Ее можно объяснить, как известно, тем, что рассеянная облаками вверх радиация усиливает фотохимическое образование озона в стратосфере. С другой стороны, усиление меридиональной циркуляции, увеличивающее Q_2 , должно увеличивать и облачность (коэффициент корреляции между ΔT и W равен $-0,51$). Какой-либо зависимости Q_1 и Q_2 от аномалий давления воздуха в Центральной Европе, по данным [12], не обнаружено. Не обнаружено также зависимости Q_1 и Q_2 от солнечной активности (коэффициент корреляции Q и чисел Вольфа был всего $+0,09$).

Далее мы рассмотрели изменения озона в периоды атмосферных катастроф. К ним относились извержения вулканов Кракатау 26 августа 1883 г., Мон-Пеле 8 мая 1902 г. (и последовавшее вскоре извержение Санта-Мария в Гватемале 24 октября 1902 г.), вулкана Катмай 6 июня 1912 г., а также падение Тунгусского метеорита 30 июня 1908 г. После всех извержений происходило резкое уменьшение солнечной радиации более чем на 10–12% и затем медленное очищение атмосферы [13].

На рис. 1 представлены изменения озона в Вене в месяцы, следовавшие за указанными четырьмя событиями. После них всегда Q уменьшалось с запаздыванием около 4 месяцев после каждой катастрофы. Аномалия была особо глубокой после извержения Кракатау ($\Delta Q = -2,2$) и Катмай ($\Delta Q = -4,3$).

По данным [13], извержение Кракатау в Индонезии выбросило в воздух огромное (до 19 км^3) количество пепла и дыма на высо-

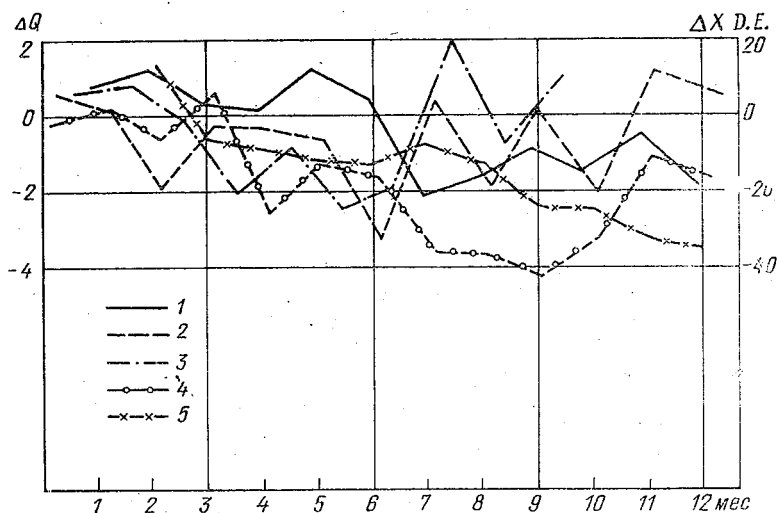


Рис. 1. Изменения приземного озона.
1, 2 — после извержения Кракатау, Мон-Пеле соответственно; 3 — после падения Тунгусского метеорита; 4 — после извержения Катмай; 5 — изменения общего количества озона после извержения Агунга.

ту до 70 км. Это создало плотный аэрозольный слой, распространившийся на всю Землю и вызвавший повсеместно характерный пурпурный цвет зари. В 1884 г. достигавшая поверхности Земли солнечная радиация уменьшилась на 12% и замутнение продолжалось до начала 1886 г. Снижение уровня приземного озона стало заметным с февраля 1884 г. и пониженные значения Q наблюдались, с небольшими перерывами, до сентября 1885 г. (почти 20 месяцев).

Можно сравнить эти изменения озона с возникшими после извержения вулкана Агунг в марте 1963 г. на о. Бали (Индонезия). Общее содержание озона X , по данным европейских обсерваторий, понизилось уже вскоре после извержения (рис. 1) и в марте 1964 г. ΔX достигло 31 Д. Е. ($\sim 9\%$). В Индии, однако, изменение озона было незначительным. Плотность приземного озона на м. Аркона упала с $55 \cdot 10^{-6}$ г/м³ летом (1962 г.) до $39 \cdot 10^{-6}$ г/м³ в июне — августе (1963 г.) ($\Delta Q = -30\%$). Она оставалась пониженной до 1965 г. [12]. Таким образом, эффекты Агунга и Кракатау были подобными.

Извержение Мон-Пеле в мае 1902 г. принесло кратковременное замутнение, но зато довольно заметное похолодание. В декабре 1902 г. ΔT достигла $-2,1^\circ$ в Центральной Европе и $-3,5^\circ$ в Петербурге. В ноябре 1902 г. отрицательная аномалия озона ΔQ упала до 3,3.

Падение Тунгусского метеорита не сказалось заметно на притоке радиации, но, тем не менее, возникшая аномалия озона достигла $-2,4$ и длилась до января 1909 г.

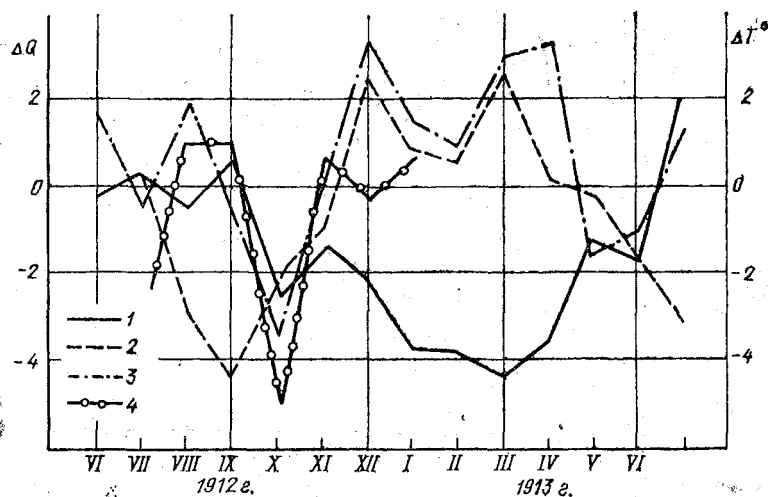


Рис. 2. Эффекты извержения Катыма. 1 — изменения приземного озона в Вене; 2, 3, 4 — изменение температуры в Центральной Европе, в Петербурге и в Архангельске соответственно.

Наиболее крупной катастрофой было извержение Катмай на Аляске, выбросившее в июне 1912 г. $19,5 \text{ км}^3$ пепла и подвергшее более чем на сутки в темноту большую область на северо-западе Америки. Замутнение атмосферы очень быстро распространилось в высоких широтах и уменьшило приток радиации на 22% [13]. Влияние его на температуру было очень велико: аномалия температуры достигла в сентябре в Центральной Европе $-4,4^\circ$, в Хоэнпессейберге $-6,3^\circ$, в Аргангельске в октябре $-4,9^\circ$ (рис. 2). В 1913 г. аномалия стала положительной, длительной и очень глубокой; ΔQ с января по апрель 1913 г. была ниже -3 .

Таким образом, при всех катастрофах происходило убывание озона, по-видимому, распространявшееся постепенно из стратосферы в тропосферу. Вероятно, объяснить эти аномалии можно лишь молекулярными процессами большой длительности в верхней атмосфере, не связанными непосредственно с температурой нижней атмосферы. Очевидно, даже упрощенные наблюдения приземного озона могут обнаружить влияние многих крупномасштабных атмосферных факторов на озон. Они расширяют наши сведения о геофизических процессах, происходивших в довольно далеком прошлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. — Л.: Гидрометеониздат, 1986. — 184 с.
2. Fishman J., Vucovich F. M., Browell A. M. The photochemistry of synoptic-scale ozone synthesis. Implications for the global tropospheric ozone budget. — Journ. Atm. Chem., 1985, 3, № 3, p. 299.
3. Colbeck J., Harrison R. M. The frequency and causes of elevated concentrations of ozone at ground levels at rural sites in north-west England. — Atm. Environ, 1985, 19, № 10, p. 1577.
4. Colbeck J., Harrison A. M. Dry deposition of ozone: some measurements of deposition velocity and vertical profiles to 100 metres. — Atm. Environ, 1985, 19, № 11, p. 1807.
5. Attmanspacher W., Hartmannsgruber R., Lang P. Langzeittendenzen des Ozons der Atmosphäre auf Grund der im 1967 begonnenen Ozonmessreihen am meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg. — Meteor. Rundsch, 1984, 37, № 6, p. 193.
6. Penkett S. A. Ozone increases in ground-level European air. — Nature, 1984, 311, № 5981, p. 14.
7. Bojkov R. D., Reinsel G. C. Trends in tropospheric ozone concentration; Proc. Quadri; Ozone Sympos.-Halkidiki, 1984, p. 775.
8. Lauscher F. Aus der Frühzeit atmosphärischer Ozonforschung. — Wetter und Leben, 1983, 35, № 8, p. 69.
9. Mariolopoulos E. G., Repapis C. C., Zerefos C. S., Varotsos C. J., Ziomus B. A. A neglected long-term series of ground-level ozone. Proc. Quadri; Ozone Sympos. — Halkidiki, 1984, p. 788.
10. Levy A. Ozone. Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. Tome I, 1900, p. 96.
11. Warmbt W. Ergebnisse langjähriger Messungen des Bodennahen Ozons in der DDR. Zeitschr. Meteor. 1979, 29, № 1, p. 24.
12. Linke F., Baur F. Meteorologisches Taschenbuch. Bd. I, 1962, 741, Bd. II, 1970, 696.
13. Логинов В. Ф., Пивоварова З. И. Оценка вклада естественных и антропогенных факторов в изменчивость солнечной радиации на поверхности Земли. — Метеорология и гидрология, 1983, № 3.

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРОПОСФЕРЕ С УЧАСТИЕМ
ВОССТАНОВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ И ОЗОНА**

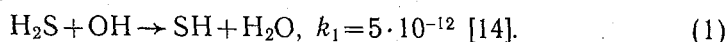
За последние десятилетия отмечается значительное повышение потребления органического топлива. Это привело к увеличению количества серы, выбрасываемой в атмосферу, что вызвало рост числа работ, направленных на изучение химии этих соединений. В результате проведенных исследований был накоплен большой экспериментальный материал по атмосферному циклу серы, дана оценка мощности ее источников, получены сведения о величинах пространственно-временного распределения содержания сернистого газа, сульфатов и восстановленных соединений серы (ВСС) в различных регионах земного шара [1, 6, 15].

Настоящая работа посвящена анализу современных представлений о механизме окисления ВСС в тропосфере. Основным вопросом тропосферной химии соединений серы можно считать выяснение источников и природы ее окисленных форм. Именно они определяют ряд важнейших атмосферных явлений. В этой связи можно отметить следующее. Мощность источников серосодержащих соединений антропогенного происхождения, основу которых составляет SO_2 , поддается численному расчету на основании информации о потреблении топлива, мощности промышленных предприятий и автотранспорта. Количественные оценки вклада ВСС в фоновую концентрацию окисленных форм соединений серы в атмосфере затруднены ввиду большого разброса данных об их эмиссии с различных типов подстилающей поверхности. Они основываются на измерениях фоновых концентраций соединений серы и количественных кинетических характеристиках механизма окисления ВСС. Полученные в последнее время данные об элементарных реакциях с участием серосодержащих радикалов потребовали пересмотра некоторых аспектов механизма окисления ВСС в атмосфере.

Рассмотрим вначале процессы, инициирующие окисление ВСС в атмосфере, реакции серосодержащих радикалов и механизм их окисления. Далее будет дана оценка влияния окисления ВСС на фоновые концентрации атмосферного озона и двуокиси азота.

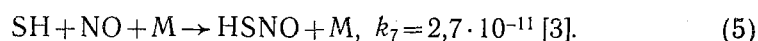
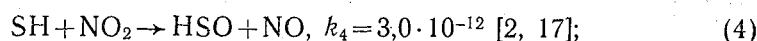
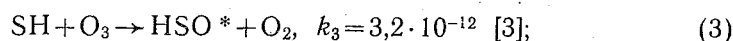
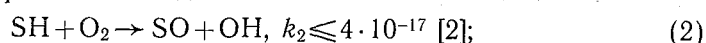
Окисление сероводорода. Сероводород в природе образуется в основном как продукт сульфатного метаболизма в анаэробных условиях и в процессах гниения органических веществ. Антропогенные источники H_2S носят локальный характер, как правило, связанный с деятельностью промышленных предприятий, имеют малую мощность и не играют существенной роли в цикле ВСС. Согласно существующим представлениям, окисление серо-

водорода в атмосфере инициируется реакцией с гидроксильными радикалами:



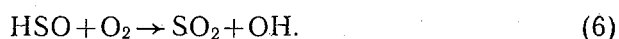
Здесь и далее значения констант скорости выражены в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Прямой фотолиз H_2S не играет важной роли. Время жизни H_2S , определяемое скоростью реакции (1), составляет в атмосфере около двух суток.

Перейдем к реакциям окисления моногидрида серы. К настоящему времени выполнен ряд работ, в которых реакции SH с основными компонентами атмосферы (при давлении 760 Торр) исследовались прямыми методами:

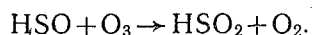
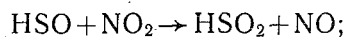


Полученные в работах [2, 3, 12] значения констант скорости реакций (2)–(5) показывают, что при типичных атмосферных концентрациях O_2 , O_3 , NO_2 и NO [3], окисление моногидрида серы может протекать по реакции (2), если $k_2 > 10^{-20}$ или по реакции (3) и (4), если $k < 10^{-20}$. Последние кинетические исследования [3, 12] отдают предпочтение второму каналу, т. е. реакциям (3) и (4). Если это действительно так, то механизм окисления H_2S совпадает с окислением NH_3 [5] в том плане, что SH, как и NH_3 , окисляется не молекулярным кислородом, а атмосферными примесями. Одновременно для химии атмосферы первостепенным становится вопрос о роли ВСС в химических процессах, определяющих фоновые концентрации NO_2 и O_3 .

Согласно [3], образующийся в реакциях (3) и (4) радикал HSO окисляется молекулярным кислородом:



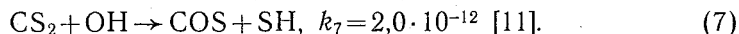
В работе [12] была получена оценка значения константы скорости реакции $\text{HSO} + \text{O}_2$ меньше 10^{-17} и высказано предположение, что радикал HSO окисляется в тропосфере не молекулярным кислородом, а реакционноспособными примесями, например NO_2 или O_3 :



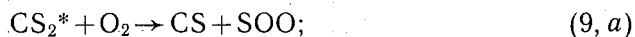
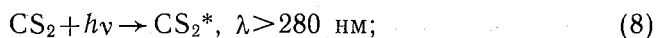
Вопрос о продуктах и константе скорости реакции (6) в настоящее время остается открытым. Вместе с тем можно утверждать, что на одну окисленную молекулу H_2S образуется одна молекула SO_2 , следовательно, сероводород может являться важным источником сернистого газа в атмосфере районов, свободных от

антропогенного воздействия. Этот вывод является правильным, если радикалы HSO и HSO₂ не будут гидролизироваться молекулами воды, образуя реакционноспособные кластеры. В случае, если образование кластера, а не молекулы SO₂, является более предпочтительным, то окисление H₂S не приводит к образованию тропосферной двуокиси серы. Это, естественно, ставит вопрос о правильности имеющихся представлений о механизме ее образования в атмосфере районов, свободных от антропогенного воздействия.

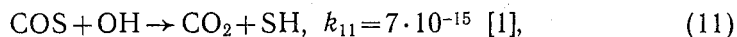
Окисление дисульфида углерода и карбонилсульфида. Существует два подхода, интерпретирующих механизм окисления CS₂. В первом принимается, что реакцией, инициирующей окисление, является взаимодействие с радикалом OH [15]:



Во втором подходе предполагают фотохимическое инициирование окисления [18]:



Авторы первого подхода приводят следующие аргументы. В рамках современных представлений считается, что реакция (7) является основным источником карбонилсульфида в тропосфере [16]. Учитывая, что в тропосфере COS может окисляться только по реакции [1]



для стационарных условий может быть записано равенство

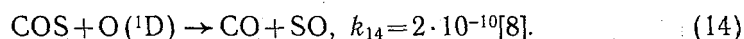
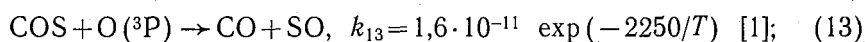
$$[\text{CS}_2]/[\text{COS}] = k_{11}/k_7.$$

Измеренное соотношение [COS]/[CS₂] в тропосфере колеблется в диапазоне 0,2—0,5 и совпадает с определенным в лабораторных условиях отношением констант скорости [11]. В то же время реальность протекания процесса (8)—(10) была показана в лабораторных экспериментах с использованием методики флеш-фотолиза [1]. Однако, по-видимому, точность этих экспериментов не позволяет считать процесс (8)—(10) доминирующим в окислении тропосферного дисульфида углерода и сейчас трудно отдать предпочтение какому-либо из двух подходов.

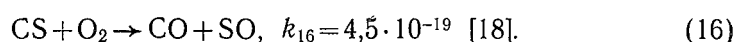
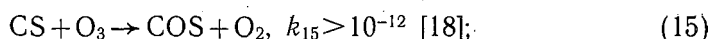
Карбонилсульфид, как уже говорилось выше, в тропосфере окисляется по реакции (11). Это соединение имеет низкую реакционную способность [13] и достигает стратосферных высот, где фотолизируется [4]:



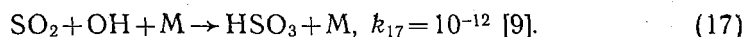
или реагирует с атомарным кислородом



Из серосодержащих радикалов наименее изучены реакции сульфида углерода. О его реакционной способности имеются только косвенные сведения. Считается, что CS выводится из атмосферы в реакциях с озоном и молекулярным кислородом [18]:



Конечный продукт окисления ВСС в атмосфере — двуокись серы — трансформируется по гомогенному и гетерогенному каналам. В первых работах по химии атмосферного SO_2 потенциальными окислителями этого соединения считались O_3 , O_2 , HO_2 и N_2O_5 [1]. К настоящему времени установлено, что основной вклад в процесс газофазного окисления SO_2 при давлении 160 Торр вносит реакция [9]:



Образующийся в реакции (17) радикал HSO_3 окисляется молекулярным кислородом и впоследствии гидролизует молекулами воды, образуя высокореакционную кластерную систему, которая реагирует с примесными атмосферными газами (NO , NO_2 , NH_3), образуя через ряд последовательных превращений сульфатные аэрозоли с типичным составом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. По каналу гомогенного газофазного окисления SO_2 выводится от 30 до 40% сернистого газа [1, 15]. Гетерогенные процессы стока, по которым выводится более половины SO_2 , принято подразделять на «сухие» и «влажные» [1]. Первый процесс связан с адсорбцией SO_2 на поверхности аэрозолей, второй — с вымыванием SO_2 из атмосферы с осадками [10]. Сульфатные аэрозоли выводятся из атмосферы за счет процессов седиментации и пресинитации.

Рассмотренные химические процессы не затронули дальнейшей судьбы сульфатных аэрозолей и сернистого газа, удаленных из атмосферы. Если предположить, что глобальный цикл серы замкнут, то удаленные окисленные формы должны быть частично восстановлены до ВСС и поступить обратно в атмосферу. Из этого предположения следует, что рост антропогенного загрязнения сернистым газом может привести к увеличению фоновых концентраций ВСС. Поэтому вопрос о том, какая часть удаляемой из атмосферы антропогенной серы превращается в ходе биогенных процессов в восстановленные формы, привлек к себе внимание. Последние измерения показали, что, по-видимому, имеется тенденция к увеличению потока в атмосферу [1].

На основании проведенного анализа данных о химии ВСС в атмосфере можно сформулировать задачи химической кинетики, решение которых обеспечит прогресс в рассматриваемой области:

1. Определение констант скорости реакции $\text{SH} + \text{O}_2$, $\text{SH} + \text{O}_3$ в температурном интервале 300—250 К.
2. Исследование механизма процесса, инициирующего окисление CS_2 в тропосфере.
3. Изучение реакций радикала CS с O_2 и O_3 прямыми методами.
4. Изучение реакций радикалов HSO и HSO_2 с молекулами H_2O .

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов В. П., Егоров В. И., Козлинер М. З. Химическая трансформация восстановленных соединений серы в атмосфере. М., 1984. Деп. ВИНТИ 01.03.1984 № 1216—84.—24 с.
2. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. Определение констант скорости реакций $\text{SH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HSO} + \text{NO}$ и $\text{HSO} + \text{NO}_2 \rightarrow$ продукты. — Химическая физика, т. 3, № 9, 1984, с. 1300.
3. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. Механизм окисления сероводорода в атмосфере. — Химическая физика, т. 5, № 8, 1986, с. 1031.
4. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1980.
5. Поройкова А. И., Саркисов О. М., Ческис С. Г. Атмосферный озон. — М.: Наука, 1983, с. 36.
6. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в атмосфере. М., 1986.
7. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И., Пастухов Б. В., Черханов Ю. П. Фоновое содержание озона, пыли, соединений азота и серы в атмосфере (по мировым данным). — В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природной среды. — Л.: Гидрометеониздат, с. 3.
8. Crutzen P. I. The possible importance of COS for the sulfate layer of the stratosphere. — Geophys. Res. Lett. 1976, v. 3, N 1, p. 73.
9. Davis D. D., Ravishankara A. R., Fischer S. SO_2 oxidation via the hydroxyl radicals: atmospheric fate of HSO_x radical. — Geophys. Res. Lett., 1979, v. 6, N 2, p. 113.
10. Georgii H. W. Harge scale spatial and temporal distribution of sulfur compounds. — Atmospheric Environment. 1978, v. 12, p. 681.
11. Kurylo M. I. Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the reaction of OH radical with COS and CS_2 . — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 58, N 2, p. 238.
12. Lovejoy E. R., Wang N. S., Howard C. I. Kinetic studies of the reaction of HSO with NO_2 , NO and O_2 . — J. Phys. Chem. 1987, v. 91, p. 5749.
13. Logan I. A., Wofsy S. C., Prather M. I. Oxidation of CS_2 and COS. Sources for atmospheric SO_2 . — Nature, 1974, v. 281, N 1, p. 185.
14. Stuhl F. Determination of the rate constant for the reaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ by pulse photolysis — resonance fluorescence method. — Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1974, N 2, p. 230.
15. Sze N. D., Ko M. K. W. Photochemistry of COS, CS_2 , CH_3SCH_3 and H_2S : Implication for the atmospheric sulfur cycle. — Atmospheric Environment, 1980, v. 14, N 5, p. 1223.
16. Sze N. D., Ko M. K. W. Is CS_2 a precursor for atmospheric COS. — Nature, 1979, v. 278, p. 731.

17. Wang N. S., Lovejoy E. R., Howard C. I. Temperature dependence of the rate constant for reaction $\text{HS} + \text{NO}_2$. — J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 5743.

18. Wine P. H., Chameides W. L., Ravishankara A. R. Potential role of CS_2 photooxidation in tropospheric sulfur chemistry. — Geophys. Res. Lett., 1981, v. 8, p. 543.

УДК 551.509

Л. С. ИВЛЕВ (ЛГУ)

О ВЛИЯНИИ ПЫЛЕВЫХ ВЫНОСОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА

Введение. Зависимость между содержанием аэрозолей и концентрацией атмосферного озона по экспериментальным данным впервые была отмечена в работе [32], а затем исследовалась в работах [4, 5, 7, 9, 31, 39]. Эта зависимость оказалась достаточно сложной и неоднозначной, что обусловлено протеканием в атмосфере ряда физических и химических процессов, в которых взаимное влияние аэрозолей и озона различно. Во-первых, наличие озона в атмосфере может способствовать возникновению аэрозольных частиц [1, 15, 17], во-вторых, аэрозольные частицы, в частности пылевые, могут способствовать гибели молекул озона [4, 5, 7], в-третьих, в атмосфере возможны процессы, которые одновременно меняют содержание аэрозолей и озона, в-четвертых, возможно влияние аэрозолей на содержание озона в атмосфере через радиационные процессы. Кроме того, эти факторы могут различным образом влиять на общее содержание озона в атмосфере и на его концентрацию в приземном слое. Особую остроту вопрос зависимости между содержанием аэрозолей, в том числе в пылевых выносах, и концентрацией озона приобрел в связи с исследованием проблемы последствий ядерной войны [10, 38].

Гетерогенные процессы гибели молекул озона

Распад молекул атмосферного озона в гетерогенных процессах известен давно [11, 18, 31, 32, 37]. В частности, Л. Алдазом были сделаны оценки скоростей стока атмосферного озона на земную и океаническую поверхности. Сток атмосферного озона на аэрозоли до работы А. Питтока [32] предполагался пренебрежимо малым. Наблюдавшееся им резкое уменьшение концентрации стратосферного озона при одновременном увеличении концентрации аэрозольных частиц с $d > 1$ мкм до $\approx 0,9$ см⁻³ на высоте 20—21 км потребовало более глубокого изучения этого эффекта. Лаборатор-

ные исследования (под руководством Р. Кейдла [31]) эффективности развала молекул озона в растворах 75%-ной серной кислоты при -50°C и в присутствии ионов различных металлов (Mn, Ni, Cu, Al, Fe), а также аммония показали [31], что стратосферные кислотные аэрозоли не могут являться причиной заметных изменений концентрации стратосферного озона. Однако следует отметить, что этот результат оставляет вне обсуждения возможность развала молекул озона при облучении сернокислотных частиц солнечной радиацией. Кроме того, в атмосфере присутствуют не только сернокислотные, но также частицы, содержащие окислы металлов Fe, Al, Mg, Ca, Na. Лабораторное определение коэффициентов эффективности гибели молекул озона на некоторых веществах, моделирующих естественные твердые аэрозольные частицы [5, 7], приводит к выводу, что некоторые из этих веществ, в частности Al_2O_3 , могут эффективно способствовать гетерогенному развалу молекул озона ($\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 10^{-5}$). Оценки, сделанные в [14], а затем более тщательно повторенные в работе [4], дают основание утверждать, что при выбросе в стратосферу аэрозолей, содержащих алюмосиликаты и окислы алюминия в концентрациях, соответствующих экспериментально наблюдаемым, на них может гибнуть значительная доля стратосферного озона (до 20—40%). По данным работы [36], гетерогенный коэффициент скорости стока озона в тропосфере равен $1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

В оценках возможности выведения озона из стратосферы нельзя также отказываться от механизма адсорбционного поглощения молекул озона как жидкими, так и твердыми аэрозольными частицами. Интенсивность адсорбционного механизма в значительной степени определяется физико-химическими свойствами поверхности (удельной поверхностью, наличием других адсорбентов) для жидких частиц pH раствора, а также разностью температур поверхности частиц и окружающей воздушной среды. Последняя может быть довольно значительной для высот больше 20 км, а также в момент резкого изменения радиационного режима атмосферы, например, при солнечных затмениях. При достаточно хорошо развитой поверхности частиц ($s \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$) и массовой концентрации $m \geq 10^{-6} - 10^{-5} \text{ г}$ адсорбционный сток в течение нескольких минут может вызвать значительное ($\geq 5\%$) изменение содержания озона в атмосферном столбе. Адсорбция и частичная десорбция молекул озона дадут характерную временную зависимость изменения содержания озона в атмосфере. Возможно, адсорбция молекул озона в водных каплях играет также существенную роль во временных вариациях концентрации атмосферного озона. Практически все одновременные изменения концентрации озона и водяного пара в атмосфере показывают четкую антикорреляционную зависимость. Например, в работе А. Маренцо [30] приведены обширные данные по одновременным измерениям концентраций O_3 , CO и H_2O в обсерватории Пик дю Миди (рис. 1). Хотя эти данные приводятся как доказательство существования

фотохимических процессов, регулирующих содержание озона в тропосфере, объяснение получаемых зависимостей частичной потерей озона возможно при абсорбции и последующем их развале в водных каплях [26]. В частности, в работе [37] обсуждается

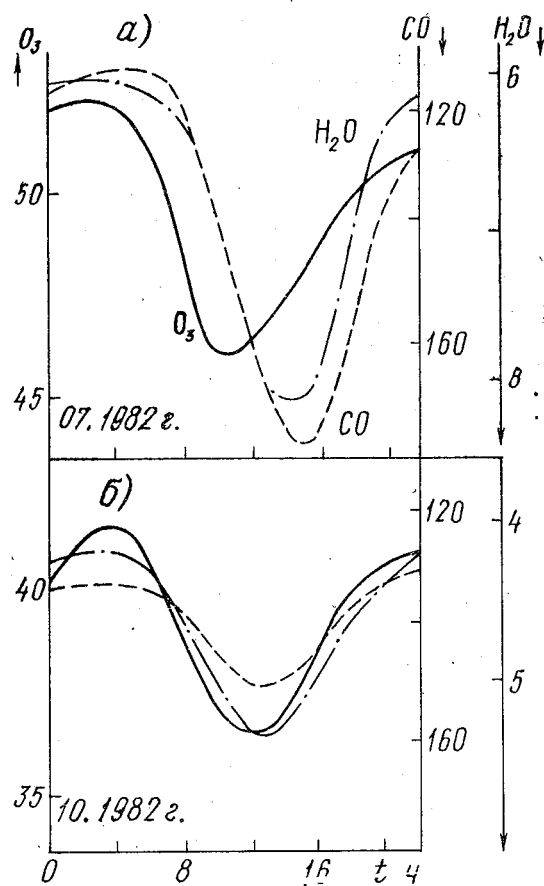


Рис. 1. Вариации концентраций озона O_3 (млрд $^{-1}$), CO (млрд $^{-1}$), H_2O (гПа) в приземном слое атмосферы (обсерватория Пик дю Миди: а — июль; б — октябрь 1982 г.) [30].

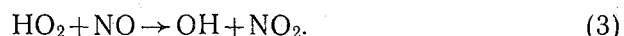
роль ионов гидроксида HO_2 и перекиси водорода H_2O_2 в процессах разрушения молекул озона в воде. Времена жизни молекул озона в каплях воды по оценкам [37] в зависимости от наличия примесей варьируют от часа до суток.

Фотохимические процессы в загрязненной атмосфере

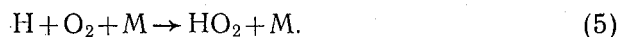
Изменение содержания озона в загрязненной тропосфере может происходить как в результате газофазных реакций, не обязательно ведущих к образованию аэрозолей, так и в результате гетерофазных реакций. Процесс генерации молекул озона в тропосфере в первую очередь определяется наличием в ней окислов азота:



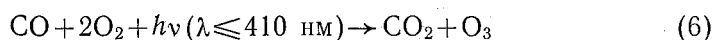
Образование O_3 регулируется присутствием в атмосфере гидроксида HO_2 и окиси азота NO :



При загрязнении атмосферы продуктами неполного сгорания, в частности окисью углерода CO , последний будет определять интенсивность образования OH и HO_2 , а в конечном итоге интенсивность образования озона [29]:



Суммарная реакция (1—5) имеет вид

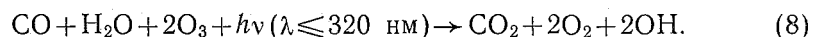


в присутствии H , OH , HO_2 , NO_x .

Цепочка реакций (1—5) может идти с разной скоростью в зависимости от концентрации NO , так как конкурентом реакции (3) по образованию NO_2 является реакция развала молекул озона:



Только при $\text{NO} \geq 1$ млрд⁻¹ HO_2 преимущественно реагирует с NO (3), а не с O_3 . Реакция гибели озона в загрязненном воздухе в конечном виде будет [24, 29]:



Образование озона в нижних слоях атмосферы может происходить и при загрязнении воздуха различными углеводородами [28, 35]. При этом обычно наблюдается возникновение мелкодисперсных аэрозолей [16, 17, 20, 41]. Численное и лабораторное моделирование фотохимических процессов в загрязненной атмосфере с присутствием различных органических соединений, проведенное в работах [20, 21, 25, 28, 35, 41], приводит к выводу, что разные углеводороды по-разному взаимодействуют с реагентами в реакциях генерации и гибели озона. В процессах образования озона практически не участвуют предельные углеводороды. Озон играет

важную роль в окислении ряда углеводородов, в частности, терпенов. Отчетливо проявляется корреляционная связь между концентрацией ненасыщенных углеводородов и окислов азота, от которых в первую очередь зависит образование молекул озона. Пероксиаллнитраты, образующиеся при антропогенных загрязнениях нижних слоев атмосферы, являются резервуарами окислов азота NO_x . В результате в нижних слоях атмосферы обычно наблюдается хорошая корреляция между загрязнением воздуха органическими соединениями и концентрациями озона и тонкодисперсных аэрозолей (рис. 2).

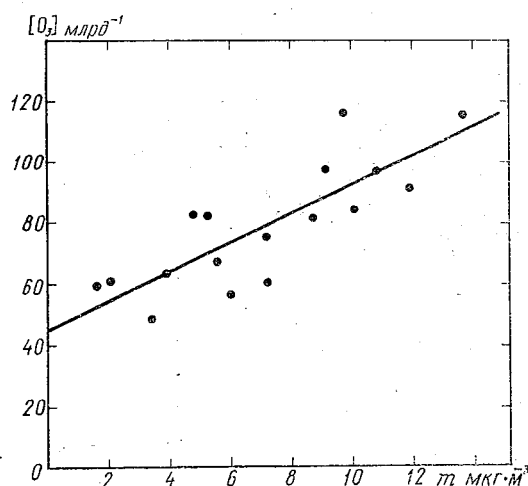


Рис. 2. Корреляционная зависимость между концентрациями озона O_3 (млрд⁻¹) и серо-содержащих аэрозолей m_3 (мкг/м³) [29].

Влияние радиационного режима аэрозольной атмосферы на концентрацию озона

В работах [3, 9, 11, 14] и др. достаточно подробно обсуждается влияние интенсивности солнечного излучения, в том числе спектрального излучения, на генерацию атмосферного озона. Для интегрального потока солнечной радиации отмечается хорошая корреляционная зависимость, которая определяется не только прямым участием солнечной радиации в фотохимических процессах, но и температурной зависимостью скорости некоторых реакций (в частности с участием углеводородов), а также влиянием солнечного излучения на физико-химические процессы в атмосфере (диффузия, адвекция, конвекция, фазовые переходы). Следует отметить, что воздействие радиации на содержание озона во всей толще и в нижних слоях атмосферы может быть различным. Например, увеличение общего содержания озона (OCO) может повлечь его

уменьшение в приземном слое из-за ослабления интенсивности озонообразующей радиации. Такого рода антикорреляционная зависимость иллюстрируется на рис. 3, где до 72-й минуты параллельных наблюдений общего содержания озона и концентрации приземного озона в Алма-Ате обнаруживается синхронный зеркальный ход вариаций ОСО и $[O_3]$ (измерения ОСО проводились Б. К. Бектургановым). Отсутствие этой зависимости после 72-й минуты наблюдений связано с резким усилением интенсивности коротковолнового излучения при значительном подъеме солнца над горизонтом.

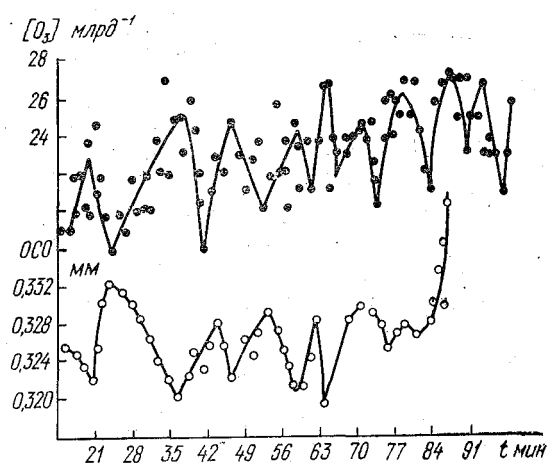


Рис. 3. Связь между общим содержанием озона (мм) и его концентрацией в приземном слое (г. Алма-Ата, 1 августа 1986 г.)

Таким образом, краткий обзор теоретических и экспериментальных данных показывает, что проблема влияния аэрозолей, в частности пылевых выносов, на содержание озона в атмосфере однозначно не решается. Хотя можно наблюдать заметное уменьшение его в тех слоях, куда попадают аэрозольные загрязнения, но это может быть вызвано не только прямым эффектом гетерогенного развала молекулы озона на пылевых частицах. Поэтому представляют большой интерес параллельные синхронные наблюдения содержания озона и аэрозолей в атмосфере.

Методика эксперимента

Измерения концентрации озона в приземном слое атмосферы проводились автором статьи в летне-осенние периоды 1983—1987 гг. на актинометрической станции ГГО им. А. И. Воейкова в пос. Карадаг Крымской области, в различных районах Ленин-

града, в пойме р. Сейм, вблизи Рыльска, Курской области, в Алма-Ате и вблизи Алма-Аты, на территории Астрофизического института АН Казахской ССР с помощью озонметра «DASIBI-1003 АН», имеющего чувствительность 10^{-9} , относительную ошибку измерений $\leq 3\%$ и период измерения $\tau \approx 25$ с. Методика измерений приземных концентраций озона и обработки результатов измерений изложена в работе [2]. Параллельные измерения концентрации аэрозолей осуществлялись с помощью фотоэлектрического счетчика АЗ-5. В экспериментах 1984—1985 гг. также проводились синхронные измерения падающей солнечной радиации с помощью безынерционного актинометра. Параллельные измерения концентрации озона и атмосферных аэрозолей (ноябрь 1985 г.) проводились в Северной Атлантике в приводном слое атмосферы на уровне 4,5 м от поверхности воды с борта научно-исследовательского судна «Профессор Дорофеев» В. П. Челибановым. Измерение концентрации озона осуществлялось хемилумinesцентным датчиком, разработанным ЦАО. Хемилумinesцентный озоночувствительный элемент представлял собой диск из высококремнеземного пористого стекла (ВКПС) с адсорбированным на его поверхности 3, 4, 5-триоксипензойной кислотой и ксантеновым красителем. Активация озоночувствительного элемента проводилась с использованием блококалибратора — стандартного генератора озона. Чувствительность использовавшегося метода измерений $[O_3] \approx 10^8$ молекул/см³ при нормальных давлении и температуре. Метод обладает малой инерционностью $\tau \approx 0,1$ с и погрешностью меньше 7%. Одновременно измерялось общее содержание озона в толще атмосферы спектральным стандартным методом с помощью оптического озонметра ЭО-29, установленного в специальном карданном подвесе, что позволяло при отсутствии прямой солнечной радиации определять содержание озона по наблюдению облачного неба в зените. Оценки общего содержания пылевой компоненты в атмосфере производились с помощью измерений спектральной зависимости рассеянной радиации солнечного излучения в зените, а также измерений спектрального ослабления солнечной радиации. Яркость безоблачного неба в зените измерялась фотоэлектрическим фотометром постоянного излучения ФПЧ с набором интерференционных светофильтров для видимой области спектра от $\lambda = 478$ нм до 797 нм и пределами измерения яркости ФПЧ от $2 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^4$ кд/м². Параметры используемых светофильтров представлены в табл. 1.

Строгая ориентация объектива фотометра на зенит достигалась установкой прибора в специальном кардановом подвесе. На объективе фотометра устанавливалась бленда с матированным черным покрытием диаметром 45 мм и высотой 120 мм. С измерением яркости неба в зените судовым секстантом определялась и высота солнца над горизонтом. С помощью спектральных фотометрических измерений прямой солнечной радиации осуществлялась также оценка общего содержания водяного пара в атмосфере.

Таблица 1

Параметры светофильтров

Тип светофильтра, условное обозначение	Фактическая длина волны в максимуме пропускания (λ нм)	Коэффициент пропускания, (Т %)	Ширина полосы пропускания, ($0,5 T_{\max}$ нм)
1F 475	478	36	9
1F 500	505	9	17
1F 550	558	31	12
1F 600	607	33	10
1F 625 Ca	640	19	21
1F 650	670	27	9
1F 725	779	25	17
1F 750	750	20	18
1F 775	797	31	20

Все измерения сопровождались стандартными метеорологическими наблюдениями и анализом общей синоптической ситуации. Для использованных в настоящей работе материалов не наблюдалось вторжений стратосферных воздушных масс в тропосферу, поэтому все случаи сильных повышений концентрации озона обусловлены только процессами в тропосфере.

Результаты наблюдений

Заметное уменьшение концентрации озона в пос. Карадаг наблюдалось, когда приходила воздушная масса со стороны работающей в поселке котельной установки. При этом происходило одновременное увеличение концентрации аэрозолей, обусловленное приходом частиц с $r \leq 0,6$ мкм. Зависимость была однозначной: $\Delta[O_3] \approx 10-15\%$ при увеличении счетной концентрации частиц на $80-100 \text{ см}^{-3}$. Была также обнаружена хорошая корреляция между изменениями максимальных дневных и минимальных ночных концентраций озона за весь период наблюдений, что, очевидно, свидетельствует о низком уровне загрязнения атмосферы в районе наблюдений [3, 13]. Это подтверждается и низким значением отношения максимальной дневной и минимальной ночной концентрации (< 3). Сравнивались суточные ходы концентрации озона в ясные и пасмурные дни. Так же, как и в работе [3], оказалось, что при меньшей суммарной радиации в пасмурные дни образуется меньшее количество озона, причем радиация уменьшается при облачности в большей мере, чем концентрация озона (в дневном максимуме в 1,7 и 1,2 раза соответственно). Это, вероятно, объясняется изменением спектрального состава солнечного излучения, приходящего к приземному слою атмосферы при появлении облачности и, как следствие, изменением соотношения интенсивностей озonoобразующей и озоноразрушающей радиации. С целью

моделирования влияния аэрозолей на содержание озона в приземном слое за счет уменьшения приходящей солнечной радиации были проведены синхронные измерения концентрации O_3 , аэрозолей с $\tau \geq 0,2$ мкм и величины приходящей солнечной радиации при модуляции последней облаками, затеняющими солнце. Типичный результат таких наблюдений представлен на рис. 4. Отчетливой зависимости между величиной ИСР и концентрацией озона не обнаружено. В то же время наблюдались заметные изменения счет-

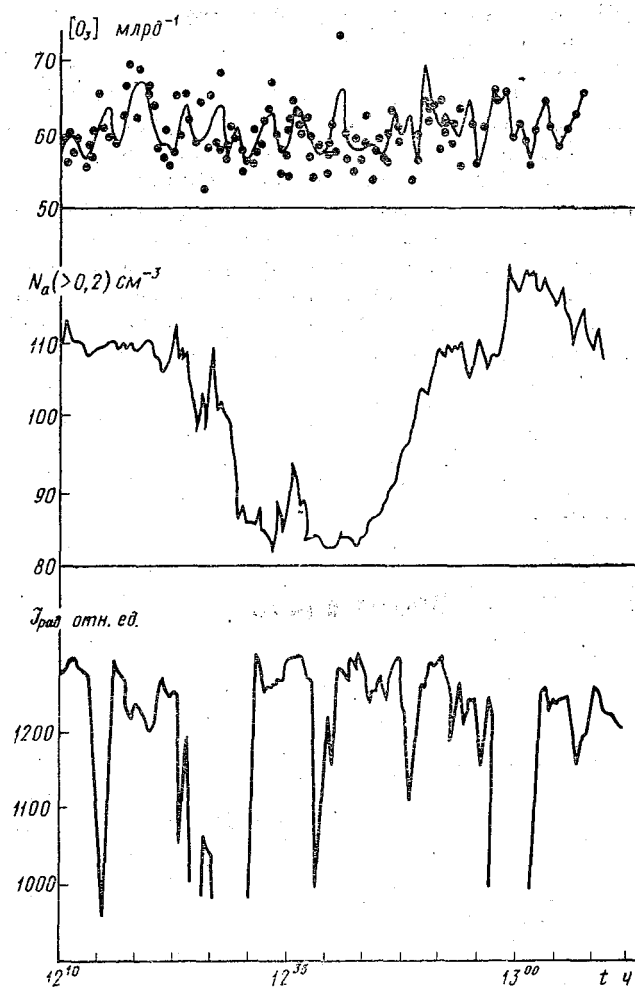


Рис. 4. Результаты синхронных измерений O_3 (млрд $^{-1}$), аэрозолей N_a (см $^{-3}$) для $r \geq 0,2$ мкм и интенсивности солнечной радиации $J_{рад}$ (отн. ед.) (пос. Карадаг, август 1984 г.).

ной концентрации аэрозольных частиц, что объясняет этот эффект возникновением при модуляции солнечного излучения над фотоэлектрическим счетчиком восходящих и нисходящих воздушных потоков.

Исследования связи между концентрацией озона и содержанием аэрозолей в приземном слое показали, что минимум концентрации озона не соответствует минимальному содержанию грубодисперсной фракции аэрозолей ($r \geq 1$ мкм), а максимум сопровождается минимальной концентрацией частиц в диапазоне $r = 0,2 - 0,25$ мкм). Возможно, это объясняется гибелью молекул при аэрозолеобразовании и не согласуется с результатами работы [15].

Сходные данные были получены также для измерений в летние периоды в г. Рыльске и в районе Старого Петергофа. В Ленинграде и Алма-Ате таких определенных связей обнаружено не было. Специально был проведен анализ зависимостей концентрации озона от пыли городского происхождения для зимних условий в Алма-Ате, т. е. при условиях, когда фотохимические процессы в приземных слоях атмосферы ослаблены. Некоторые данные приведены в табл. 2. Видно, что обнаруживаются одновременно обе зависимости O_3 от концентрации аэрозолей N_a . Если N_a очень малы, то связи между O_3 и N_a не обнаруживается. При средних концентрациях N_a преобладает отрицательная корреляция, а при высоких значениях N_a — положительная.

Таблица 2

Концентрации озона $[O_3]$ и аэрозолей N_a в приземном слое. Алма-Ата (декабрь 1987 г.)

Время	$N_a (r \geq 0,2 \text{ мкм}), \text{ см}^{-3}$	$[O_3] \text{ млрд}^{-1}$	Время	$N_a (r \geq 0,2 \text{ мкм}), \text{ см}^{-3}$	$[O_3] \text{ млрд}^{-1}$
1	2	3	4	5	6
8.12.87			11.12.87		
15.00	26	23,6	0.00	105	30,2
18.00	56	18,5	3.00	65	15
21.00	31	12,6	6.00	10	12,5
23.00	4,5	13,9	9.00	5,0	10
9.12.87			11.00	1,5	6,2
0.00	12	13,6	12.00	0,65	10,8
3.00	22	13,1	12.30	5,0	11,4
6.00	20,5	14,6	13.00	3,5	12,8
9.00	11,2	14,3	14.00	21	17,2
12.00	24	27,8	15.00	4,0	11,6
15.00	70	14,9	15.30	7,0	15,2
18.00	85	27,2	16.00	55	19
21.00	25	16,8	16.30	4,0	12,1
			18.00	3,5	10,5

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
10.12.87			12.12.87		
0.00	45	14,3	11.00	45	13,8
3.00	38	12,3	13.00	0,40	13,2
6.00	45	12,4	13.30	92	29,6
9.00	38	11,5	14.30	91	23,3
12.00	150	44,9	15.30	40	22,1
15.00	90	28,5	17.00	100	28,2
18.00	120	27,2			
21.00	150	39,5			
13.12.87			14.12.87		
9.00	3,0	22	10.45	7,0	11,9
10.00	7,0	19	11.00	26	11,7
13.00	25	18	11.30	27	11,5
16.00	85	16,8	14.30	80	15,6
16.30	80	13,3	14.45	70	17,8
16.45	85	19,5	15.00	65	16,2
17.00	80	19,8	15.30	68	15,3
20.00	50	7,6	19.00	85	14,5
20.15	55	11,7	19.30	55	13,3
20.30	30	7,4	20.00	65	18,0
20.45	25	10	20.30	60	13,4
			23.30	20	11,4
14.12.87			15.12.87		
0.00	7,0	12,5	0.00	4,0	9,5
0.30	9,0	9,8	0.30	3,0	8,7
1.00	8,0	9,2	1.00	4,0	7,2
1.30	5,0	9,3	1.30	4,0	6,8
3.00	3,5	9,4	2.00	3,5	7,0
5.00	2,7	9,7	3.00	4,5	4,0
6.00	11	8,8	5.00	4,7	3,5
6.15	12	7,7			
6.35	11	9,1			
9.00	13	8,0			
10.30	14	6,8			

Для отдельных конкретных реализаций в пос. Карадаг были отмечены достаточно сильные антикорреляционные связи между концентрацией озона и аэрозолей (рис. 5). Причем в этих случаях изменения концентрации озона наблюдались раньше изменений концентрации аэрозолей ($\Delta t \approx 10$ мин).

Эти измерения подтверждают наличие неоднозначности интерпретации связи между содержанием озона и аэрозолей в атмосфере. Поэтому особый интерес представляют наблюдения зависимости между концентрацией озона и аэрозолей в измерениях, прове-

денных на научно-исследовательском судне «Профессор Дорфеев». В этот период наиболее мощный пылевой вынос с Африканского континента наблюдался 18—19 ноября 1985 г. в момент нахождения судна на широте $\varphi=25^{\circ}55'$ и долготе $\lambda=16^{\circ}18' W$. На рис. 6 представлено пространственно-временное распределение приведенной концентрации озона, относительной влажности и давления воздуха для значений указанных величин на 12 ч. каждого дня. Можно отметить достаточно отчетливо выраженное падение концентрации озона в приводном слое, начавшееся 19 ноября, заметное уменьшение относительной влажности с 15 ноября по

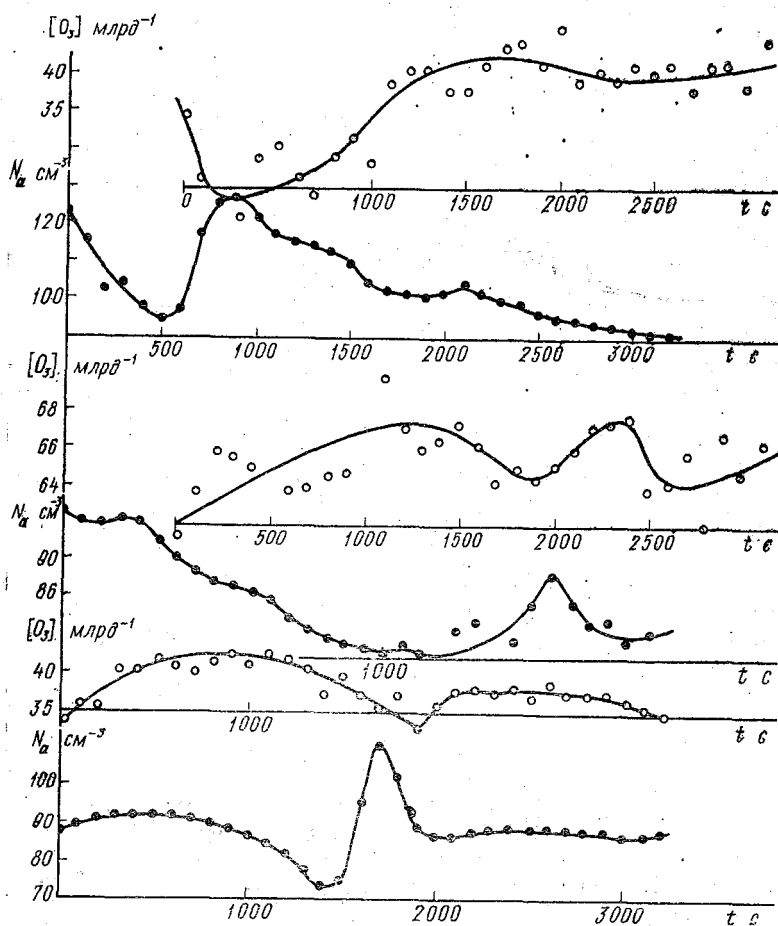


Рис. 5. Примеры связи вариаций концентрации озона O_3 (млрд^{-1}) и аэрозолей N_a (см^{-3}) для $r \geq 0,2$ мкм (пос. Карадаг, август 1983 г. Наблюдается сдвиг по фазе колебаний O_3 и N_a примерно на 500 секунд.

23 ноября. Причем уменьшение давления началось несколько раньше, чем концентрации озона в приводном слое, и продолжалось до 24 ноября. Отметим, что восстановления концентрации озона до значений, наблюдавшихся перед вторжением в атмосферу пылевого слоя с Африканского континента, не было до 28 ноября. Более детальная картина изменения концентрации озона в приводном слое 19 ноября приведена на рис. 7, на котором также представлены данные по суточному ходу относительных интенсивностей рассеянной солнечной радиации в зените на разных

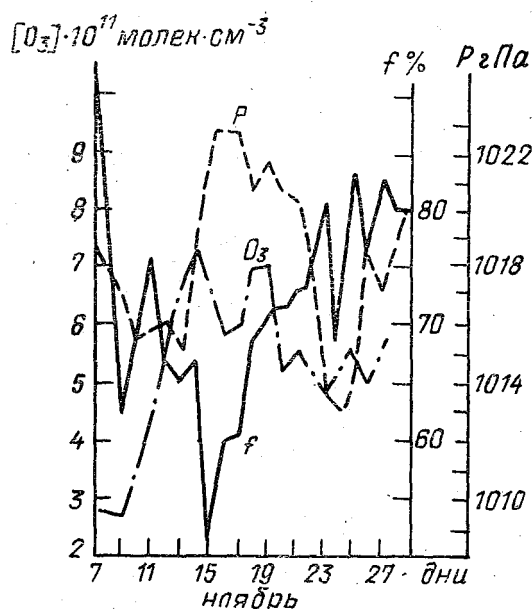


Рис. 6. Пространственно-временное распределение приводной концентрации озона O_3 , давления воздуха P , относительной влажности f в ноябре 1985 г. в Северной Атлантике. Значения параметров приведены на 12.00 по Гринвичу. Координаты судна: $\varphi \approx 25^\circ 55' - 30^\circ 26' \text{ N}$, $\lambda \approx 12^\circ 00' - 17^\circ 00' \text{ W}$.

длинах волн. Уменьшение наблюдается с утра, несколько ослабляясь в период с 10 ч до 14 ч 30 мин. Минимум концентрации озона обнаруживается в 15 ч 30 мин, почти точно совпадая с максимумом общего содержания пылевой компоненты в толще атмосферы.

Как измерения спектрального ослабления солнечной радиации, так и измерения спектральной интенсивности рассеянной солнечной радиации свидетельствуют не только о заметном увеличении содержания аэрозольной компоненты в атмосфере 19 ноября, но

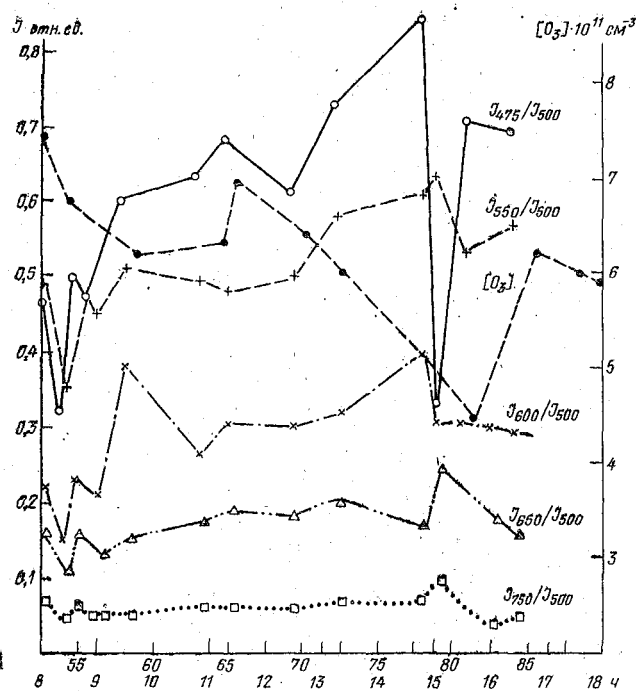


Рис. 7. Суточный ход O_3 и относительной яркости в зените $J_{отн}$ 19 ноября 1985 г. ($\varphi \approx 26^\circ 03' N$, $\lambda \approx 16^\circ 17' W$).

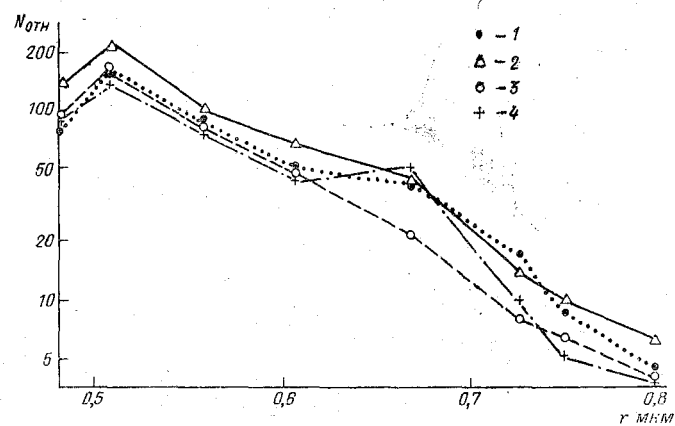


Рис. 8. Дисперсность атмосферных аэрозолей в период прохождения пылевого выброса над судном по относительной интенсивности рассеянной радиации. 1—09 ч 20 мин; 2—12 ч 00 мин; 3—15 ч 20 мин; 4—16 ч 20 мин (по Гринвичу).

и об измерении дисперсности частиц с повышением их содержания в атмосфере. Предположив, что показатель преломления вещества частиц равен 1,5, было проведено восстановление спектра размеров частиц по методике, описанной в [6, 8] для разного времени суток (рис. 8). Оно показало, что уже с 12 ч наблюдается некоторое повышение относительно концентрации частиц в области размеров 620—670 нм, которое наиболее отчетливо проявляется в послеполуденное время.

Обсуждение результатов

Полученные данные убедительно свидетельствуют о существенной роли стока озона на пылевых частицах. Эта величина в приземном слое атмосферы достигает значений $2 \cdot 10^7$ см³/с при общей площади поверхности аэрозольных частиц $s \approx 4 \cdot 10^{-7}$ см²/см³. Приближенная оценка величины эффективности активных столкновений озона с поверхностью аэрозольных частиц дает величину $\gamma \approx 2-5 \cdot 10^{-6}$, что хорошо согласуется с приведенным в работе [7] значением для алюмосиликатов. Эти результаты позволяют более однозначно связать данные о корреляционной зависимости между уменьшением концентрации озона в приземном слое и увеличением концентрации аэрозольных частиц в Карадаге, Ленинграде, Рыльске и Алма-Ате. Некоторое несоответствие полученных данных по корреляционным связям между концентрациями мелкодисперсных частиц и озона с данными работы [15], вероятно, обусловлено тем, что в нашей работе и в [15] несколько разные характеристики аэрозолей. Автор предполагает это разногласие объяснить после проведения более широкого комплексного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альмогеа Х. Р., Кабрера К. Л., Свистов П. Ф. Некоторые данные о приземном слое на Кубе. — Материалы докладов рабочего совещания по исследованию атмосферного озона. Тбилиси, 1982, с. 247—251.
2. Борисов В. В., Ивлев Л. С., Сирота В. Г. Временные вариации концентрации озона в приземном слое атмосферы. — Известия АН СССР, Физика атмосферы и океана, 1987, т. 23, 12, с. 1330—1332.
3. Бригаев А. С., Фарапонова Г. П., Халикова Р. Х. Содержание озона в г. Москве при различных метеорологических условиях. Труды ЦВГМО, 1979, вып. 13, с. 56—61.
4. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П. О возможном изменении содержания озона при интенсивном возмущении аэрозольной компоненты. — Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, 1985, т. 21, 10, с. 1056—1063.
5. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л., изд. ЛГУ, 1986.—366 с.
6. Ивлев Л. С., Андреев С. Д. Оптические свойства атмосферных аэрозолей. Л., изд. ЛГУ, 1986.—359 с.
7. Ивлев Л. С., Сирота В. Г., Скобликова А. Л., Хворостовский С. Н. Спектрофотометрическое исследование кинетики взаимодействия озона с оксидами. — Тр. ЦАО, 1982, вып. 149, с. 77—81.
8. Кондратьев К. Я. Актинометрия. — Л.: Гидрометеониздат, 1965.—691 с.

9. Кондратьев К. Я. Природные и антропогенные изменения климата. — Итоги науки и техники. Метеорология и климатология, т. 16. М., 1986.—349 с.
10. Кондратьев К. Я. Современное состояние исследований антропогенных воздействий на атмосферный озон. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1983, т. 19, 12, с. 1235—1251.
11. Перов С. Н., Хргиан А. Х. Проблемы физики атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1978.—382 с.
12. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. — Л.: Гидрометеиздат, 1986—184 с.
13. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И., Першин Ю. Н. Исследование фонового содержания озона в приземном слое атмосферы. — В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природной среды. — М.: Гидрометеиздат, 1982, вып. 1. с. 74—82.
14. Современное состояние исследований озоносферы в СССР. — Труды Всесоюзного совещания по озону. Под ред. Г. А. Кокина, А. Х. Хргиана. — М.: Гидрометеиздат, 1980.—268 с.
15. Allshuller A. P. Relationships involving fine particle mass, fine particle sulfur and ozone during episodic periods of sites in and around St. Louis, Mo. Atmos. Environ. 1985, 19, 2, 265—276.
16. Allwicker E. R., Whitby R. A. Specific nonmethane hydrocarbons and their relationship to ozone in an earsten urban area, Manhattan. — J. Geophys. Res. 1980, 85, c 12, 7475—7487.
17. Atkins D. M. F., Cox R. A., Eggleton A. E. G. Photochemical ozone and sulfuric acid aerosol formation over southern England. — Nature, 235, 372—376.
18. Cadle R. D., Crutzen P., Ehhalt D. Heterogeneous chemical reaction in the stratosphere. — J. Geoph. Res., 1975, 80, 30, 3381—3387.
19. Chatfield R., Harrison H. Tropospheric ozone. I Evidence for higher background values. — J. Geophys. Res. 82, 5965—5968, 1977.
20. Crutzen P. I. Gidel L. T. A two—dimensional photochemical model of the atmosphere. 2. The tropospheric budgets of the antropogenic chlorocarbons, CO, CH₄, CH₃Cl and the effect of various NO_x sources an tropospheric ozone. — J. Geophys. Res., 1983, 88, c. 11, 6641—6661.
21. Evans G., Finkelstein P., Martin B., Possiel H. Graves M. Ozone measurements from a network of remote sites. — J. Atmos. Control Associat, 1983, 33, 4, 291—296.
22. Derwent R. G. Two-dimensional model studies of the impact of aircraft emission on tropospheric ozone. — Atmos Environ. 1982, 16, 1997—2007.
23. Fehsenfeld F. C., Bollinger M. G., Lin S. C., et al. A study of ozone in the Colorado Mountains. — J. Atmos. Chemistry. 1983, 1, 87—105.
24. Fishman G., Seiler W. Correlative nature of ozone and carbone monoxide in the tropospheric implications for the tropospheric ozone budget. — J. Geophys. Res. 1983, 88, 6, 3662—3670.
25. Fishman G. Solomon S. Crutzen P. G. Observation and theoretical evidence in support of significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. — Tellus. 1979, 31, 432—446.
26. Garland G. A. Elterman A. W., Penkett S. A. The mechanism for dry deposition of ozone to seawater surface. — J. Geophys. Res. 1980, 85, c12, 7488—7492.
27. Gillani N. Y., Wilson W. E. Formation of ozone and aerosols in power plant plumes. — Ann. N. Y. Acad. Sci. 1980, 338, 276—296.
28. Hatakeyama S., Ohna M., Weng J.-M., Takagi H., Akimoto H. Mechanism for the formation of gaseous and particulate product from ozone—cycloalkene reactions in air Environ. Sci. — Technol. 1987, 21, 1, 51—52.
29. Liu S. K., Kley D., Mc Farland M., Muhlman Y. D., Levy H. I. On the origin of tropospheric ozone. — J. Geophys. Res. 1980, 85, c. 12, 7546—7552.
30. Marengo A. Variations of CO and O₃ in the troposphere: evidence of O₃ photochemistry. — Atmos. Environ. 1986, 20, 5, 911—918.

31. Olszyna K., Cadle R. D., De Pena R. Y. Stratospheric heterogeneous decomposition of ozone. — *G. Geophys. Res.* 1979, 84, c4, 1771—1775.
32. Pittock A. B. A thin stable layer of anomalous ozone and dust content. — *G. Atmos. Sci.* 1966, 23, 5, 538—542.
33. Pratt Y. C., Hendrichson R. C., Chevone B. G., Christopherson D. A., O'Brien M. V., Krufo S. V. Ozone and oxides of Nitrogen in the rural uppermid-western USA. — *Atmos. Environ.* 1983, 17, 10, 2013—2023.
34. Routhier F., Dennet F., Davis D. D., et al. Lree tropospheric and boundary layer airborne measurements of ozone the altitude range of 58°S to 70°N. — *G. Geophys. Res.* 1980, 85, c12, 7307—7321.
35. Takamoko F., Akimoto H., Okuda M. Photochemical reactivity and ozone formation in 1-olfin-nitrogen oxide-air systems. — *Environ. Sci. Technol.* 1981, 15, 665—671.
36. Sehmel G. A. Particle and gas dry deposition a review. — *Atmos. Environ.*, 1980, 14, 983—1011.
37. Stachelin G., Hoigne G. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. — *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16, 676—681.
38. Vupputuri R. R. The effect of ozone photochemistry on atmospheric and surface temperature changes due to large atmospheric injections of smoke and NO_x by a large scale nuclear war. — *Atmos. Environ.* 1986, 20, 4, 665—680.
39. Vupputuri R. K. R., Blanchet G. P. The possible effect of El Chichon eruption on atmospheric thermal and chemical structure and surface climate. — *Geofis. intern.* 1984, 23, 3, 433—447.
40. Wolff G. T., Lioy P. J., Taylor R. S. The diurnal variations of ozone at different altitudes on a rural mountain in the Eastern United States. *J. Atmos. Pollution Control Assoc.* 1987, 37, 45—48.
41. Iokouchi G., Ambe G. Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes. — *Atmos. Environment*, 1985, 19, 1271—1276.

УДК 551.510

В. А. КОНОНКОВ, С. П. ПЕРОВ (ЦАО),
С. Г. ЛЕБЕДЕВ, В. Г. СИРОТА, В. П. ЧЕЛИБАНОВ (ЛГМИ)

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАКЕТНОГО ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОЗОНОМЕТРА

Гетерогенная хемилюминесценция, наблюдаемая при озоноллизе некоторых органических веществ, лежит в основе работы хемилюминесцентных озонметров контактного типа — перспективных устройств, используемых в атмосферном мониторинге [2]. По поводу возможного влияния на работу хемилюминесцентных датчиков озона (композиция: галловая кислота — родамин С) таких параметров реальной атмосферы, как [O₃] и температура, в литературе высказываются достаточно противоречивые суждения.

Одни авторы считают [2], что зависимость интенсивности хемилюминесценции ($J_{хл}$) от [O₃] прямо пропорциональна и может быть описана эмпирическим уравнением вида

$$J_{хл} = \chi [O_3]^m, \quad (1)$$

где χ — параметр, характеризующий чувствительность используемой композиции (некоторая постоянная величина); $m=1$ в самом широком диапазоне изменения концентрации озона.

Другие (например [4, 5]), напротив, приводят данные эксперимента, свидетельствующие о существенной нелинейности зависимости $J_{\text{хл}} = f([\text{O}_3])$, когда m в уравнении (1) принимает значения $\approx 0,5$. Еще менее однозначны немногочисленные результаты исследования зависимости хемилюминесценции от температуры. Недостаточно изучено влияние давления и массового расхода газа в химическом гетерогенном реакторе хемилюминесцентного озонметра на $J_{\text{хл}}$.

Целью настоящей работы является метрологическое исследование зависимости $J_{\text{хл}}$ от $[\text{O}_3]$, температуры T , давления P и скорости потока F озонсодержащего газа в широком диапазоне изменения указанных параметров.

Техника и методика эксперимента. Исследования датчика проводили в следующих диапазонах значений параметров:

$$[\text{O}_3] = 1,6 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, T = 223 \dots 313 \text{ К},$$

$$F = 2,8 \dots 26,4 \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1} *, P = 78 \dots 1013 \text{ гПа}.$$

Чувствительный элемент исследуемого датчика озона (химического реактора) представлял собой круглую пластинку из высококремнеземного пористого стекла с хорошо развитой поверхностью ($\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$), пропитанную раствором галловой кислоты и родамина C в ацетоне, с последующей сушкой в вакууме. Размеры пластинки: диаметр 40 мм, толщина 2 мм. Выходным сигналом датчика являлась величина анодного тока ФЭУ, пропорциональная интегральной интенсивности хемилюминесценции композиции под действием озона. Линейность характеристики преобразования ФЭУ и его стабильность работы в ходе опытов периодически контролировались.

Для приготовления озонвоздушных и озонкислородных смесей использовали блок пробоподготовки прибора 652 ГС-01, в котором проводилась предварительная сушка и очистка воздуха от примесей, и блок фотолитического или электроразрядного озонатора приборов АДС-4М или АДС-4 соответственно. Содержание озона в газовых смесях контролировалось в ходе опытов оптическими газоанализаторами озона «Dasibi» (модель 1003-АН) или анализатором прибора АДС-4М. С целью исключения возможного гетерогенного распада озона все озоноподводящие газовые коммуникации установки были изготовлены из молибденового стекла и фторопласта Ф-4. Температуру газа и зоны реакции контролировали медным термометром сопротивления. Реактор и подводящие газ коммуникации были помещены в теплоизолирующий бокс, куда по-

* Расход газа в 1 (н) $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ численно равен объемному расходу в $1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ газа при нормальных условиях.

давали хладагент. Концентрация озона, давление и расход озон-воздушной, озонкислородной смеси измеряли с погрешностью, не превышающей $\pm 3\%$, а температуру озонсодержащего газа и зоны реакции — $\pm 0,2\%$. В ходе эксперимента через реакционную камеру датчика продували озонвоздушную и озонкислородную смесь газов при различных значениях исследуемых параметров. Подробнее методика эксперимента описана в работе [1].

Результаты эксперимента и их обсуждение. После начала продувки реактора озонсодержащей газовой смесью наблюдается некоторый период времени, когда интенсивность хемилюминесценции мала. Дальнейшая продувка реактора приводит к плавному возрастанию уровня $J_{хл}$ до его некоторого стационарного значения. При такой процедуре хемилюминесцентная композиция «активируется»*, датчик озона приобретает наибольшую чувствительность и становится подготовленным для проведения метрологических исследований. Полученные экспериментальные данные по зависимости интенсивности хемилюминесценции от концентрации озона на входе в реактор показали, что в области малых концентраций $[O_3] = 1,6 \cdot 10^{11} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при любом значении массового расхода газа в пределах исследуемого интервала наблюдается прямо пропорциональная зависимость (рис. 1). При увеличении диапазона изменения концентрации озона $1,6 \cdot 10^{11} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$ пропорциональная зависимость между интенсивностью хемилюминесценции и $[O_3]$ нарушается. Особенно хорошо это проявляется при невысоких массовых расходах газа $2,73 \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \text{ — } 5,57 \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

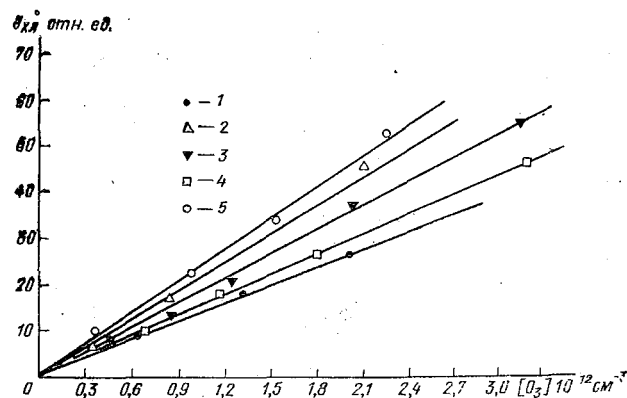


Рис. 1. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации озона при различных массовых расходах газа, $T=298 \text{ К}$.
 1 — 26,40 (н) $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; 2 — 16,40; 3 — 9,45; 4 — 5,57;
 5 — 2,78.

* Активировка датчика — термин, предложенный авторами работы [1].

Эта нелинейность $J_{\text{хл}} = f([\text{O}_3])$ накладывает определенные ограничения на такой важный эксплуатационный показатель хемилюминесцентного озонметра, как его динамический диапазон измеряемых концентраций озона.

Исследование влияния температуры зоны гетерогенной хемилюминесцентной реакции при малой ($dT/dt \leq 0,1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) скорости изменения температуры показало слабую зависимость $J_{\text{хл}}$ от T как для озонвоздушной, так и озонкислородной смеси (рис. 2, а). Такое поведение системы согласуется с известной слабой зависимостью скорости внутримолекулярных переходов между электронными уровнями и квантовым выходом люминесценции от температуры [3]. Однако исследование хемилюминесцентной систе-

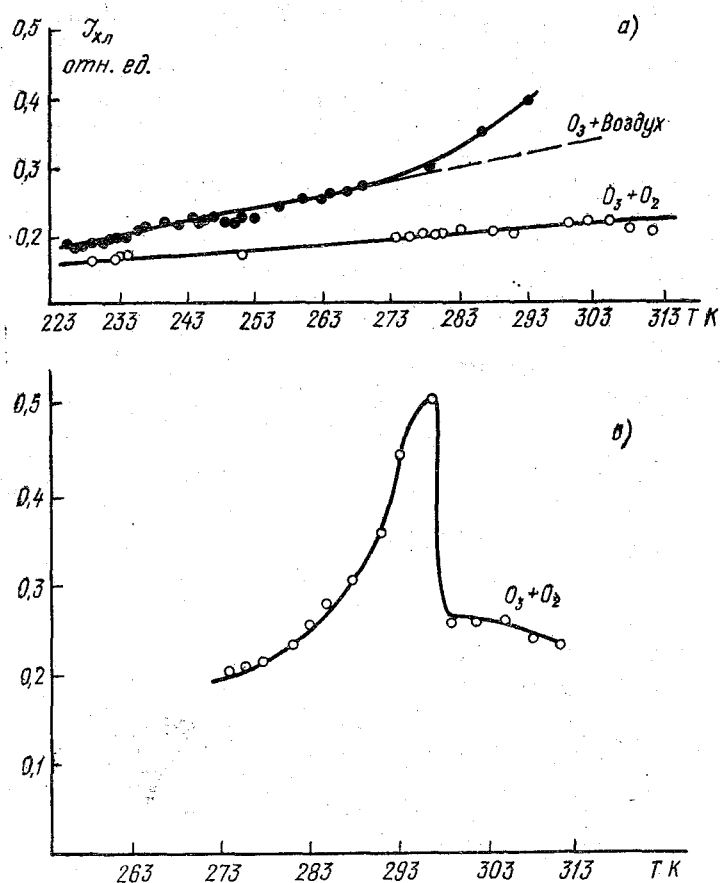


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от температуры при $dT/dt \leq \pm 0,1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (а) и $dT/dt > 0,1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (б). $[\text{O}_3] = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $Z = 30 \text{ н} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $P = 1020 \text{ гПа}$.

мы (когда $dT/dt \leq 0,1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) нам представляется довольно специфичным, поскольку такая скорость изменения температуры, по-видимому, не всегда реализуется в условиях натурального ракетного эксперимента. Исследования, проведенные при $dT/dt > 0,1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, выявили факт кратковременного (десятки секунд) увеличения интенсивности хемилюминесценции с превышением стационарного значения $J_{\text{хл}}$ в 7...10 раз (рис. 2, б). Увеличение интенсивности хемилюминесценции наблюдается лишь в случае нагрева и не наблюдается при охлаждении чувствительного элемента. Это может быть объяснено температурной зависимостью стационарной концентрации некоторых промежуточных продуктов, образующихся при озонлизе галловой кислоты и определяющих $J_{\text{хл}}$.

Снижение стационарной концентрации промежуточных продуктов должно приводить к увеличению быстродействия хемилюминесцентного датчика в целом. Последний желательно эксплуатировать в условиях повышенной температуры зоны реакции. При этом возможное изменение температуры в ходе реакции должно быть сведено к минимуму.

Менее существенно влияет на интенсивность хемилюминесценции давление и массовый расход (при $F \geq 1,5 \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) озонсодержащего газа (рис. 3, табл. 1, 2).

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации озона в озонвоздушной смеси, величины массового расхода, давления газовой смеси и температуры, когда указанные парамет-

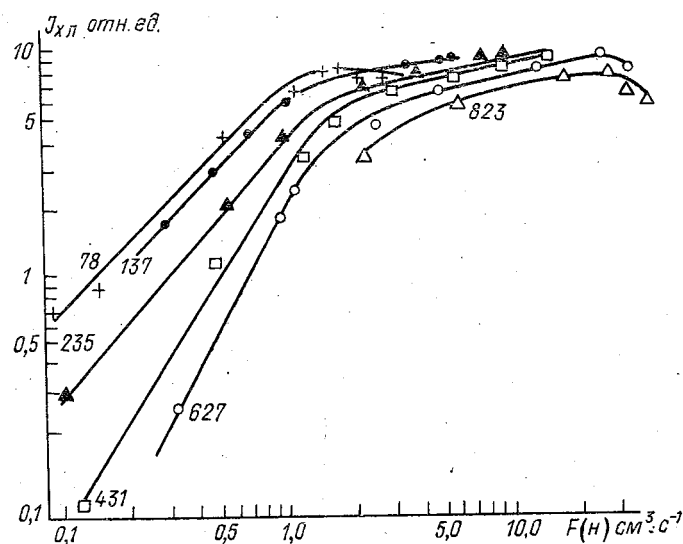


Рис. 3. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от массового расхода газа при различных давлениях (гПа). $[\text{O}_3] = 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Обозначения см. на рис. 1.

ры меняются достаточно медленно, может быть представлена степенным уравнением

$$J_{\text{хл}} = \chi [\text{O}_3]^m P^n F^l [1 + 0,031 (T - 273)]. \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов дает следующие значения коэффициентов: $m = 0,97 \pm 0,08$, $n = -0,22$, при $F \approx (1,5 \dots 30,0) \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $P > 200 \text{ гПа}$, $T = (223 \dots 313) \text{ К}$, $[\text{O}_3] = 1,5 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $m = 0,97 \pm 0,08$, $n = -8,3 \cdot 10^{-4}$, при $F \approx (1,5 \dots 30,0) \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $P \leq 200 \text{ гПа}$, $T = (223 \dots 313) \text{ К}$, $[\text{O}_3] = 1,5 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $l = 0,1$ при $[\text{O}_3] \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$. При больших $[\text{O}_3] (\geq 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3})$ зависимость $J_{\text{хл}}$ от F становится более существенной, причем $J_{\text{хл}}$ стремится к некоторому постоянному значению при больших $(\geq 10 \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1})$ расходах.

Таблица 1

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации озона и массового расхода озонсодержащего газа

$[\text{O}_3] \text{ см}^{-3} \cdot 10^{12}$				$J_{\text{хл}}$ отн. ед.			
$F \text{ (н) см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$							
26,4	19,40	9,45	2,78	26,4	19,40	9,45	2,78
5,30	10,90	10,85	21,84	75	145	134	238
4,68	7,10	8,45	15,95	64	105	103	176
3,44	5,27	7,96	14,55	53	78	101	163
3,39	5,62	6,43	11,67	53	78	80	134
3,36	5,56	5,19	8,90	52	75	69	104
2,47	5,08	4,28	6,94	40	73	52	82
2,58	4,57	3,26	4,04	38	70	43	52
1,36	3,82	2,75	2,18	29	55	34	32
1,13	2,37	2,13	0,86	19	40	23	10
0,78	1,91	1,67		11	27	13	
0,16	0,73	1,29		7,5	13	15	

Выводы

1. В области натуральных концентраций $[\text{O}_3]$ зависимость $J_{\text{хл}} = J_{\text{хл}} [\text{O}_3]$ близка к линейной ($m = 0,97$), что подтверждает целесообразность применения хемилюминесцентного метода для целей озонметрии.

2. Показана слабая зависимость $J_{\text{хл}}$ от F ($l = 0,1$) при $[\text{O}_3] \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Это позволяет снизить требования к постоянству массового расхода анализируемого газа при разработке к эксплуатации хемилюминесцентных озонметров.

Таблица 2

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации озона и
массового расхода

F (н) $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$[\text{O}_3]$ $\text{см}^{-3} \cdot 10^{-12}$	$I_{\text{хл}}$ отн. ед.	22,80	0,73 0,51	15 9
26,40	5,30	75	19,40	10,90	145
	4,68	64		7,10	105
	3,44	53		5,27	78
	3,39	53		5,62	78
	3,36	52		5,56	75
	2,47	40		5,08	73
	2,58	38		4,57	70
	1,86	29		3,82	55
	1,13	19		2,37	40
	0,78	11		1,91	27
	0,16	4,5		0,73	13
22,80	9,12	122	16,40	15,17	196
	5,73	83		12,24	165
	5,38	80		10,09	135
	4,30	69		8,13	108
	4,87	68		6,62	93
	3,79	59		6,38	87
	2,88	56		6,35	88
	3,44	54		5,62	74
	2,10	32		3,95	57
	1,48	23		2,85	41
5,57	13,32	155	9,45	1,64	37
	10,95	130		1,53	18
	9,25	111		1,00	12
	6,96	84		10,85	134
	5,08	65		8,45	103
	3,77	47		7,96	101
	2,10	26		6,43	80
	0,91	9		5,19	69
2,78	0,62	5	7,50	4,28	52
	21,84	238		3,36	43
	15,95	176		2,75	34
	14,55	163		2,13	23
	11,67	134		1,67	18
	8,90	104		1,29	15
	6,94	82		13,77	160
	4,04	52		10,78	128
27,00	2,18	32	5,57	10,73	125
	0,86	10		8,85	106
	6,03	94		6,91	86
	4,68	74		6,08	74
	3,15	50		4,57	55
	2,10	36		3,01	35
				1,51	17
			5,57	18,00	206

3. При измерениях повышенных концентраций озона ($\geq 1,6 \cdot 10^{12}$ см⁻³) характерных, например, для воздуха некоторых производственных помещений, целесообразно использование больших массовых расходов (≥ 10 н см³·с⁻¹).

4. Обнаружена слабая линейная зависимость $J_{\text{хл}}$ от T . Определены коэффициенты температурной зависимости $J_{\text{хл}} = J_{\text{хл}}(T)$ для озонкислородной и озонвоздушной смесей $(1,017 \pm 0,002) \text{ K}^{-1}$ и $(1,031 \pm 0,002) \text{ K}^{-1}$ при $dT/dt \leq 0,1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Показано, что при больших скоростях изменения температуры характер температурной зависимости меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кононков В. А. Хемилюминесцентный ракетный метод определения вертикального распределения озона в стратосфере. — Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. — Долгопрудный, 1984. — 23 с.
2. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1980. — 267 с.
3. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
4. Van Dijk I., de Leeuw P. The quantitative determination of ozone by reaction with Rhodamine B (Philips) — In: Proc. 3d Ozone Int. Instit. Congress, Paris, 4—6 may, 1977, p. 9.
5. Hodgeson I. A., Krost K. I., O'Keefe A. E. et al. Chemiluminescent measurement of atmospheric ozone, Response characteristics and operating variables. — Anal. Chem., 1970, v. 42, N 14, p. 1795—1802.

УДК 551.508.952

А. Г. ПОПОВ, Т. Д. ЖУКОВСКАЯ (ЛГМИ)

К ВОПРОСУ О ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА ШИРОКОПОЛОСНЫМИ ФИЛЬТРОВЫМИ ПРИБОРАМИ

За годы существования регулярных озонметрических наблюдений на сети станций СССР задача получения достоверной информации об общем содержании озона (ОСО) в атмосфере становится в ряд основных. Причиной является огромное биологическое значение озона наряду с возрастанием опасности последствий антропогенного воздействия на озоносферу. Об актуальности этих вопросов, точности измерений ОСО, его естественных колебаниях, аномалиях можно судить по резко увеличившемуся в последние годы числу публикаций на озонную тематику.

По оценке Г. П. Гущина [1], точность измерений ОСО широкополосными фильтровыми приборами М-83 и М-124, работающими на озонметрической сети СССР [2, 3], не превышает 7%. Среди большого числа погрешностей, составляющих эту величину, практически не учитывается влияние, оказываемое наличием в атмосфере

ре веществ, имеющих селективное поглощение в области рабочих длин волн озонетров М-83 и М-124. Работы [4, 5] посвящены возможному учету влияния на точность измерения ОСО двуокиси серы и двуокиси азота. Количество SO_2 и NO_2 , содержащихся в воздухе, зависит от присутствия источников этих ингредиентов в радиусе до 400 км от озонетрической станции, а также от метеоусловий данного района. Причем в ряде случаев их концентрации в десятки и сотни раз могут превышать фоновые.

В работе [5] было показано, что влияние на точность измерений ОСО оказывают именно эти газовые примеси, так как из всех газовых примесей, имеющих селективное поглощение в ближнем ультрафиолете, только эти вещества достигают в атмосфере значительных концентраций.

NO_2 и SO_2 участвуют в фотохимических циклах атмосферного озона, нарушают его естественное содержание, могут вызвать необратимые процессы разрушения ОСО, что приведет к увеличению прихода на Землю жесткого ультрафиолетового излучения.

При экстремальных значениях SO_2 и NO_2 в $5 \cdot 10^{-2}$ атм·см погрешности в измерении ОСО могут достигать соответственно 100% и 40%. Вопрос точности измерений ОСО в загрязненной атмосфере неизбежно связан с точной количественной оценкой влияния примеси, что, к сожалению, не всегда возможно. Однако на основании выводов из работ [4, 5] можно построить номограмму истинных значений ОСО при различных концентрациях загрязняющих веществ. На рис. 1 и 2 приведены номограммы для расчета истинных значений ОСО в зависимости от концентраций SO_2 и NO_2 . Расчет производился для высот Солнца более 20° , так как при высотах Солнца ниже 20° наблюдается ложный суточный ход озона вследствие различия оптических масс озона, атмосферы и загрязнений. Истинное содержание озона определяется следующим образом:

$$\Omega_{\text{ист}} = \Omega \pm \Delta\Omega,$$

где Ω — значение ОСО, измеренное по озонетру.

Величина $\Delta\Omega$ определялась из номограмм для одного из озонетров, причем как для различных концентраций SO_2 и NO_2 , так и при отсутствии этих загрязнений.

Номограммы, представленные на рис. 1 и 2, позволяют при наличии сведений о концентрациях SO_2 и NO_2 в день наблюдений получить истинные значения ОСО.

По данным работ [6, 7], в которых приводятся вертикальные распределения концентраций SO_2 в тропосфере над урбанизированными районами Европы, эти значения составляют 20—50 мгк/м³ в нижнем километровом слое до 0,2—0,3 мгк/м³ на высоте 9 км. Авторы рассчитали общее содержание SO_2 в единичном столбе атмосферы над этим районом, которое составило $3 \cdot 10^{-3}$ атм·см. Используя вышеприведенные номограммы, можно рассчитать погрешность измерения ОСО для промышленных районов Европы.

которая в зависимости от значений OCO и концентрации SO_2 составила от 2% до 15%.

К сожалению, экспериментальные данные по измерениям вертикального профиля NO_2 в тропосфере практически отсутствуют. В одной из немногих работ по измерению вертикального распределения окислов азота в тропосфере, в которой приводятся данные по самолетному зондированию, тропосферные концентрации NO_2 в слое 0—8 км уменьшаются по экспоненте [8]. Используя данные табл. 8 из этой работы по фоновой концентрации NO_2 в приземном и приземном слое воздуха, мы получили, что макси-

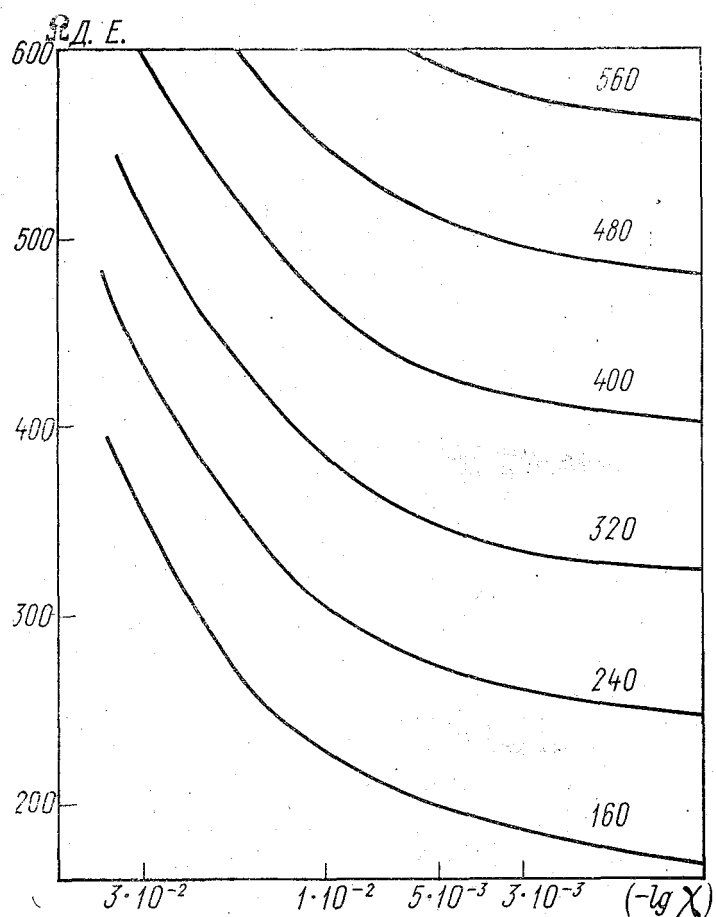


Рис. 1. Номограмма для определения истинных значений OCO при различных концентрациях SO_2 .

$\Omega_{\text{ист}}$ — истинное значение OCO ; Ω — значение OCO , измеренное по озонметру; x — концентрация SO_2 ($-\lg x$).

мальные погрешности, вызванные присутствием антропогенной двуокиси азота, не превышают 2%.

В качестве основных результатов работы можно привести следующие:

— составлены номограммы для учета поправок, вносимых антропогенными SO_2 и NO_2 при измерении ОСО широкополосными фильтровыми озонометрами типа М-83;

— по литературным данным для промышленных районов Европы подсчитано, что погрешности, вызванные фоновым содержанием в атмосфере SO_2 в некоторых случаях могут достигать 15%,

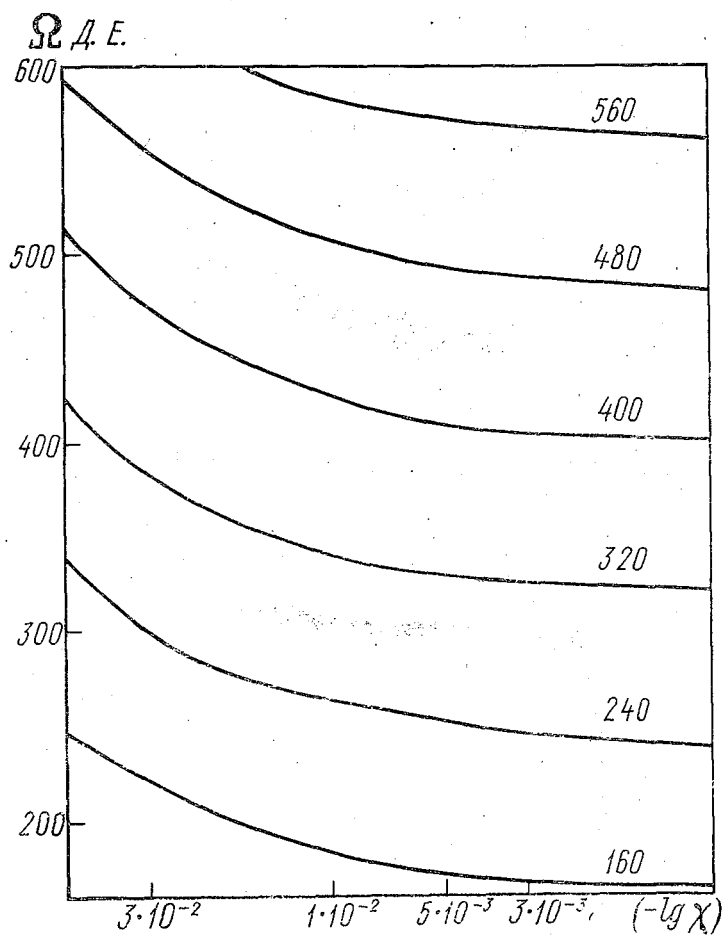


Рис. 2. Номограмма для определения истинных значений ОСО при различных концентрациях NO_2 .

$\Omega_{\text{ист}}$ — истинное значение ОСО; Ω — значение ОСО, измеренное по озонометру; χ — концентрация NO_2 ($-\lg \chi$).

причем они возрастают с уменьшением общего содержания озона в атмосфере;

— влияние NO_2 не превышает 2% в максимальных из зарегистрированных фоновых загрязнений промышленных районов и при минимальных значениях ОСО. Таким образом, учитывать влияние двуокиси азота следует лишь в том случае, когда измерения ОСО проводятся непосредственно в очаге или в факеле загрязнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуцин Г. П. Исследование атмосферного озона. — Л.: Гидрометеониздат, 1963.—269 с.
2. Гуцин Г. П. Озонометрическая сеть СССР. — Метеорология и гидрология. 1979. № 3, с. 111—116.
3. Гуцин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон. — Л.: Гидрометеониздат, 1983.—238 с.
4. Жуковская Т. Д., Попов А. Г. Об ошибках, возникающих при измерении суммарного озона в присутствии сернистого ангидрида. Л., 1986. Деп. в ВИНТИ 3.12.1986, № 8243-В-86.
5. Попов А. Г., Жуковская Т. Д. О влиянии естественных и антропогенных загрязнений на измерение суммарного озона. — В кн.: Тез. докл. на Всесоюзном симп. по фотохимическим процессам земной атмосферы. М., изд. Ин-та химической физики АН СССР, 1987, с. 128.
6. Georgii H. W. Large Scale Spatial and Temporal Distribution of Sulfur Compounds. — *Atm. Environ.*, 1981, vol. 15, № 1—2, p. 681—690.
7. Iost D. Aerological Studies on the Atmospheric Sulfur budget. — *Tellus*, 1974, vol. 26, № 2, p. 206—213.
8. Noxon J. F. Stratospheric NO_2 Global Behaviour. — *J. Geophys. Res.*, 1979, vol. 84, NC 4, p. 5067—5072.

УДК 551.508.952

А. В. ШАШКИН, Л. А. СОКОЛОВА (ЛГМИ)

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ АТМОСФЕРЫ С ПОМОЩЬЮ АВТОМАТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Исследование спектров прямой и рассеянной солнечной радиации является одним из способов измерения физических характеристик атмосферы. Чем точнее в большем числе точек и с большим разрешением производится спектрометрирование, тем, при прочих равных условиях, более подробные данные об атмосфере могут быть получены [2, 4]. В настоящее время эту задачу помогает решать применение ЭВМ в спектральной аппаратуре, использование цифровых методов регистрации, обработки и хранения информации.

Опыт использования микроЭВМ в полевом автоматическом спектральном комплексе (АСК) в ЛГМИ был произведен летом 1986 г. на учебной базе практики института в пос. Даймище Ленинградской области. АСК создан на базе серийной установки КСВУ-6 и предназначен для измерения как спектров прямой и рассеянной солнечной радиации, так и радиации от других источников в диапазоне 200—2000 нм с разрешением до 0,02 нм в ультрафиолетовой области. В состав АСК (рис. 1) входят фотоэлектрическая следящая система для автоматической наводки на солнце с точностью $\pm 1'$ (1), кварцевый объектив (2), двойной монохроматор на сменных дифракционных решетках МДР-6 (3); набор фотоприемников, рассчитанных на регистрацию сигналов в различных спектральных диапазонах (4), блок усилителей фототока (5), цифровой вольтметр (6), микроЭВМ ДЗ-28 (7), устройство связи микроЭВМ с периферийными устройствами (8), дисплей (9), печатающая машинка «CONSUL-256» (10), графопостроитель (11) и ряд других устройств.

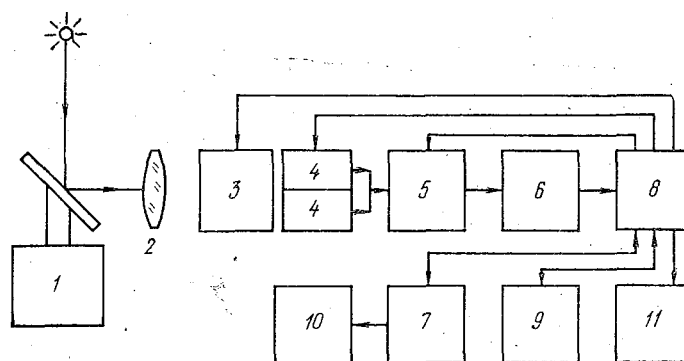


Рис. 1. Блок-схема автоматического спектрального комплекса.

Для управления работой АСК была создана программа, состоящая из отдельных, относительно самостоятельных блоков. Комбинируя эти блоки различным образом, можно в короткое время переходить от одних типов измерений к другим.

Летом и осенью 1986 г. на АСК проведена серия полевых измерений изменчивости интенсивности прямой солнечной радиации в ультрафиолетовой (УФ) области спектра с целью получения данных об атмосферном озоне и аэрозоле.

Для измерений был выбран участок спектра от 320 до 330 нм. В этом участке коэффициент поглощения озона, с одной стороны, имеет достаточную для измерений величину, а с другой — не так велик, чтобы препятствовать измерениям в утренние и вечерние часы. Спектрометрирование производилось с разрешением около 0,2 нм с шагом по спектру 0,025 нм в 401 точке. Время сканирова-

ния спектра составляло от 1 до 5 мин, в зависимости от необходимой точности. Измеренная информация предварительно обрабатывалась (учитывался темновой ток, находились средние для каждой точки спектра значения интенсивности), записывалась в цифровом виде на магнитную ленту и выводилась на графопостроитель (рис. 2). Для контроля за ходом измерений коротким методом Бугера вычислялась спектральная оптическая толщина атмосферы $\tau(\lambda)$ и выводилась на графопостроитель (рис. 3). В том же спектральном диапазоне, но с разрешением 1 нм проводились измерения рассеянного света из зенита неба после захода солнца.

Спектральная информация, полученная с помощью АСК, может быть использована для исследования как общего содержания озона, так и для вертикального распределения и временного хода. Причем эти измерения существенно отличаются большей точностью, высоким спектральным разрешением и большим количеством измеряемых точек.

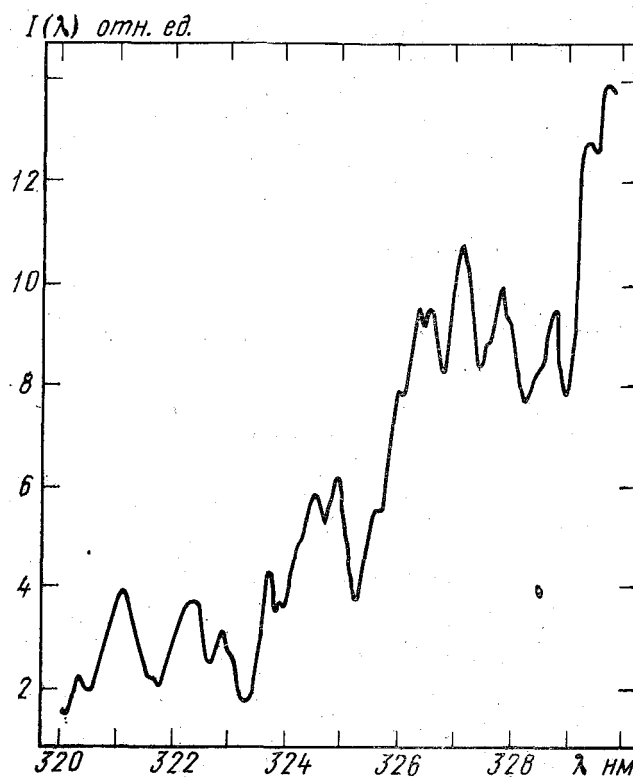


Рис. 2. Регистрограмма спектра прямого солнечного излучения, полученная на АСК в 9 ч 03 мин. 6 октября 1986 г.

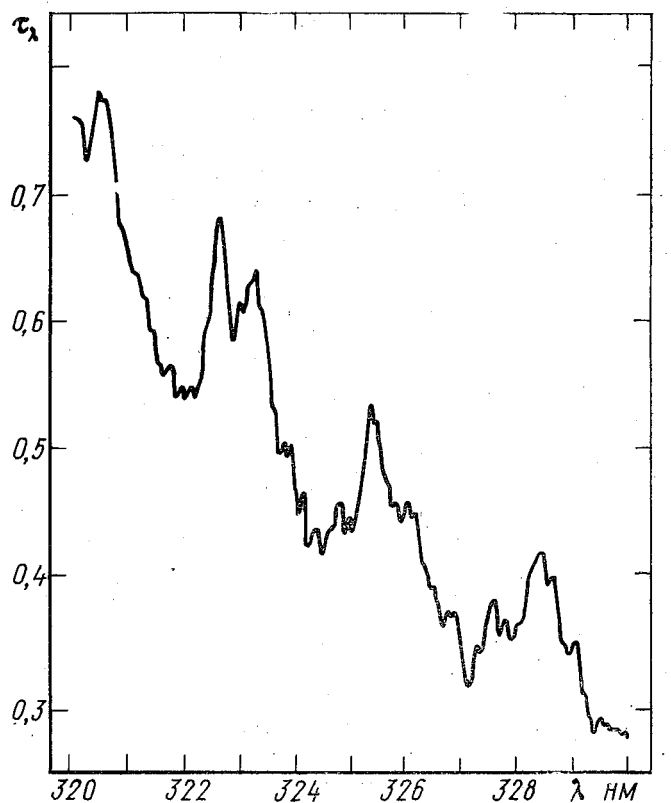


Рис. 3. Спектральная толщина атмосферы, соответствующая спектру, изображенному на рис. 2.

Анализ измерений указывает на необходимость при обработке спектральных данных учета возможного влияния на изменчивость УФ радиации некоторых МГС, таких, как SO_2 , NO_2 , N_2O_4 и, как следствие, возможность определения их содержания в атмосфере.

АСК можно использовать как для измерений рассеянной солнечной радиации, так и для измерения оптических характеристик атмосферы в ночное время по луне.

Для организации эффективной эксплуатации АСК создана численная модель оптического спектрального наземного эксперимента. Численная модель позволяет определять величины интенсивностей прямой солнечной радиации при различных оптических характеристиках атмосферы, отсчеты спектральных приборов, измеряющих эту радиацию, при этом можно произвольно задавать аппаратную функцию прибора, его спектральную чувствительность и погрешности. Блок интерпретации измерений численной модели

может обрабатывать и реальные спектры прямой солнечной радиации. Кроме известных методик обработки данных спектральных измерений с целью определения спектральной оптической толщины атмосферы, описанных, например в работах [2, 4, 7, 9—11], для определения содержания в атмосфере озона и других МГС мы используем обобщенный метод наименьших квадратов.

Известно, что получаемая в результате обработки спектральных измерений оптическая толщина атмосферы $\tau(\lambda_j)$ имеет вид

$$\tau(\lambda_j) = \sum_{i=1}^M x_i \alpha_i(\lambda_j) + \tau_a(\lambda_j) + \varepsilon(\lambda_j), \quad (1)$$

$$i=1, 2, \dots, M; j=1, 2, \dots, N,$$

где x_i — содержание в атмосфере i -й оптически-активной компоненты с известным коэффициентом поглощения $\alpha_i(\lambda_j)$; $\tau_a(\lambda_j)$ — спектральная оптическая толщина аэрозоля; $\varepsilon(\lambda_j)$ — случайная ошибка измерения на длине волны λ_j .

В (1) не включена релеевская компонента, так как она известна достаточно точно и заранее вычитается из общей оптической толщины.

Для определения x_i и $\tau_a(\lambda_j)$ необходимо кроме данных измерений (1) иметь дополнительную априорную информацию о спектральном ходе τ_a [1, 3, 8, 6]. Получить наилучшую несмещенную оценку x_i и $\tau_a(\lambda_j)$ можно с помощью обобщенного метода наименьших квадратов [5]. Для этого априорная информация об аэрозольной оптической толщине задается в виде дисперсионной матрицы D , компоненты которой имеют вид

$$D_{j_1, j_2} = \sum_{k=1}^K (\tau_{ak}(\lambda_{j_1}) - \bar{\tau}_{ak})(\tau_{ak}(\lambda_{j_2}) - \bar{\tau}_{ak}) \quad (2)$$

$$\bar{\tau}_{ak} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \tau_{ak}(\lambda_j),$$

где k — номер аэрозольной спектральной оптической толщины атмосферы из набора различных $\tau_a(\lambda)$, составленного по экспериментальным данным [1, 3, 6, 8]. Если (1) переписать следующим образом:

$$\tau(\lambda_j) = \sum_{i=1}^M x_i \alpha_i(\lambda_j) + \bar{\tau}_a + (\tau_a(\lambda_j) - \bar{\tau}_a) + \varepsilon(\lambda_j),$$

$$\text{где } \bar{\tau}_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \tau_a(\lambda_j),$$

$$\tau(\lambda_j) = \sum_{i=0}^M x_i \alpha_i(\lambda_j) + \varepsilon'(\lambda_j), \quad \text{или}$$

$$\tau_j = \sum_{i=0}^M x_i \alpha_{ij} + \varepsilon_j', \quad (3)$$

$$x_{O_3} = \bar{\tau}_a \text{ и } \alpha_{O_j} = 1 \text{ для всех } j, \varepsilon_j' = \varepsilon_j + (\tau_{a,j} - \bar{\tau}).$$

В выражении (3) ε_j' уже не является случайной ошибкой, так как ее компоненты скоррелированы. Перепишем (3) в векторном виде:

$$\vec{T} = A\vec{X} + \vec{\varepsilon}'.$$

Для нахождения оценки компонент X' используем обобщенный метод наименьших квадратов:

$$\vec{X}^* = (A'D^{-1}A)^{-1}A'D^{-1}\vec{T}, \quad (4)$$

причем дисперсионная матрица оценки

$$E = (A'DA)^{-1}, \quad (5)$$

где D — дисперсионная матрица скоррелированных компонент вектора $\vec{\varepsilon}'$.

В настоящее время на основе литературных данных о $\tau_a(\lambda)$ проведены расчеты дисперсионной матрицы D при различных погрешностях измерений, которые позволяют найти приближенные формулы расчета ее компонент для произвольных M . Написана и отлажена программа, вычисляющая среднюю аэрозольную толщину и содержание оптически активных газов (это компоненты вектора $\vec{X}$) в атмосфере по формуле (4) и погрешностей по (5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов О. А., Смирнов А. В. Спектральная прозрачность прибрежной атмосферы. — Исследование земли из космоса, 1986, № 5.
2. Кузнецов Г. И. Многоволновая методика и аппаратура для исследования атмосферного озона и аэрозоля. — Известия АН СССР, ФАО, 1975, т. 11, № 6, с. 647—651.
3. Малкевич М. С., Георгиевский Ю. С., Чавро И. А., Шукуров А. Х. Статистические характеристики спектральной структуры ослабления радиации в приземном слое воздуха. — Известия АН СССР, ФАО, 1977, т. 13, № 12.
4. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат. — 1980.
5. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. — М.: Мир, 1980, с. 64.
6. Таварткиладзе К. А. О статистических характеристиках спектральной структуры оптической толщины атмосферы. — Известия АН СССР, ФАО, 1976, т. 12, № 6.
7. Фоменко Е. Л., Шашкин А. В. Статистический способ задания априорной информации об аэрозоле при определении общего содержания озона. — В сб.: Проблемы физики атмосферы. Л., изд. ЛГУ, 1986. Вып. 18.

8. Шифрин К. С., Волгин В. М., Волков Б. Н. Аэрозольная оптическая толщина атмосферы над морем. — Исследование Земли из космоса. 1985. № 4, с. 21—31.

9. King T. D., Byrne P. M. A Method for Inferring Total Ozone Content from the Spektral Variation of Total Optical Depth Obtained with a Solar Radiation. — J. Atmos. Sci., November, 1976, vol. 33, p. 2242—2250.

10. Garricon L. M., Doda D. D., Green A. E. S. Total ozone determination by spektra diometry in the middle ultraviolet. — Appl Optics, 1979, vol. 18, N 6, p. 850—855.

11. Kombyr W. D. Dobson spehtropliotometer systematic total ozone measurements error. — Geoph. Reseach Lettlers, 1980, vol. 7, N 2, p. 161—163.

УДК 551.510.534

В. В. ОСЕЧКИН, Е. В. ГНИЛОВСКОЙ (ЛГМИ)

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ НУКЛОН-ЯДЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В ОЗОНОСФЕРЕ

В последние годы многие исследователи все чаще обращают свое внимание на возможную роль космических лучей (КЛ) в пространственно-временном распределении озона в атмосфере. Такое повышенное внимание специалистов к проблеме взаимодействия КЛ с атмосферой, по-видимому, вызвано большим желанием разрешить некоторые противоречия современной фотохимической теории.

Открытие излучения, приходящего из космоса, принадлежит Виктору Гессу [10]. Ему же впервые удалось обнаружить широтный эффект КЛ [14], означавший наличие высокой отрицательной корреляции ($r = -0,75 \pm 0,13$) между интенсивностью КЛ и горизонтальной составляющей напряженности магнитного поля Земли (МПЗ). Наличие высокой корреляции однозначно указывало на существенную роль структуры МПЗ в пространственном распределении интенсивности КЛ в атмосфере.

Последующие исследования природы КЛ показали, что при их взаимодействии с атомами атмосферных газов происходят ядерные реакции, ведущие к ядерным расщеплениям и образованию радиоактивных изотопов. Поскольку для производства ядерных расщеплений необходима энергия $E_0 \geq 1$ ГэВ, то это означает, что широтный эффект ядерных расщеплений в атмосфере (рис. 1 [7]) тесно связан с широтным эффектом первичных космических частиц. Широтный эффект скорости образования радиоизотопов наиболее четко выражен в стратосфере. В тропосфере же указанная зависимость не имеет ярко выраженного хода за счет резкого падения интенсивности КЛ на этих высотах (рис. 2 [13]).

В пространственном распределении интенсивности КЛ наблюдаются, в частности, две характерные особенности: наличие максимума интенсивности в полярных и субполярных районах земного шара и максимума в вертикальном распределении интенсивности КЛ в слое 50—100 г·см⁻², т. е. там, где имеет место максимум числа ядерных расщеплений. Пространственная сопряженность этих максимумов с соответствующими максимумами в географическом и вертикальном распределениях озона не могла не привлечь внимания метеорологов-озоноведов. Более того, было замечено, что в полярных и субполярных районах в зимне-весеннее

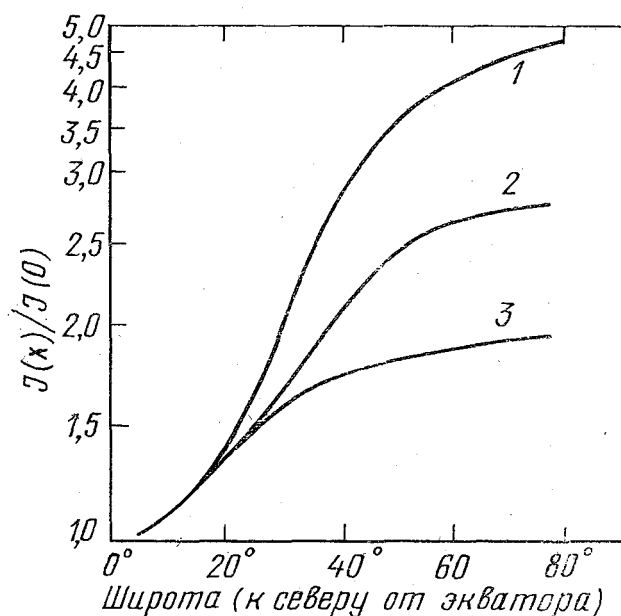


Рис. 1. Широтный эффект ядерных расщеплений и медленных нейтронов на различных глубинах атмосферы:
1, 2, 3 — глубины атмосферы 310, 680 и 1030 г·см⁻² соответственно:

время ниже основного озонowego максимума происходит формирование вторичного максимума плотности озона. Действительно, исследователям показалось очень заманчивым связать обнаруженные особенности в распределении озона с воздействием на озоносферу галактических космических лучей (ГКЛ). Впервые на эти явления обратил внимание Б. И. Сазонов [11], который происхождение вторичного максимума в вертикальном распределении плотности озона связал с дополнительной диссоциацией молекулярного кислорода, вызванной лучистой энергией, высвободившейся за

счет нуклон-ядерных взаимодействий ГКЛ в атмосфере. Позднее это же отметил В. Ф. Логинов [6]. Общие рассуждения о возможном воздействии ГКЛ на формирование вторичного максимума плотности озона приводятся в монографии Юнге [13]. Роль ГКЛ в пространственно-временном распределении озона в атмосфере с несколько иных позиций рассмотрена в работе [8].

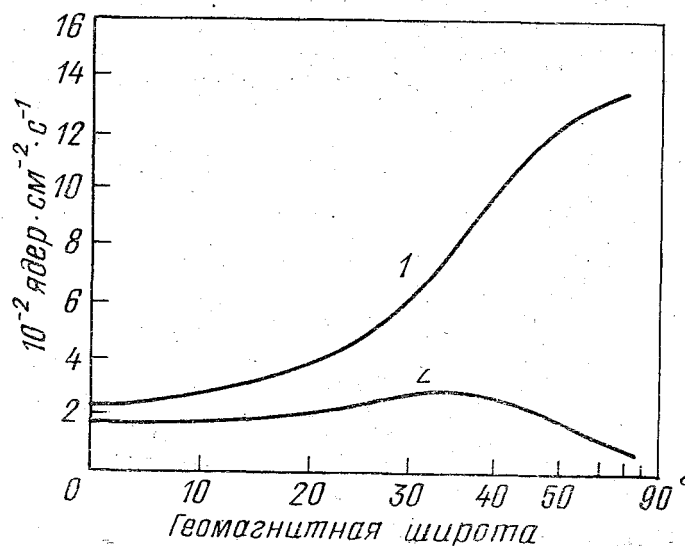


Рис. 2. Общая (1) и тропосферная (2) скорости образования ^7Be в зависимости от геомагнитной широты.

Связь между интенсивностью заряженных частиц внеземного происхождения и концентрацией озона в стратосфере впервые отметил Рассул [16]. В последующие годы проблема «космические лучи — атмосферный озон» была предметом многочисленных исследований. В большинстве работ, выполненных по этой проблеме, приводятся оценки влияния солнечных и галактических КЛ на стационарный режим озоносферы без учета энергии, высвобождаемой при ядерных превращениях.

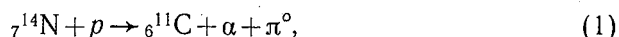
Механизмы воздействия КЛ на озоносферу можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся механизмы, при которых диссоциация молекулярного кислорода происходит в результате непосредственного взаимодействия молекулы кислорода с космической частицей; ко второй группе механизмов относятся механизмы, при которых диссоциацию молекулярного кислорода вызывают γ -кванты, образующиеся в результате ядерных реакций КЛ в атмосфере.

В настоящей работе рассматриваются механизмы второй группы. К этим механизмам относятся реакции образования нейтраль-

ных π -мезонов (π^0 -мезонов) и реакции с участием нейтронов с последующим образованием γ -квантов. Именно эти реакции впервые предложил исследовать Б. И. Сазонов [11] для объяснения природы упомянутого выше вторичного максимума в вертикальном распределении плотности озона в атмосфере.

Поскольку в составе ГКЛ более 90% протонов [5], нуклон-ядерные взаимодействия будем рассматривать преимущественно на примере воздействия протонов на ядра атомов воздуха. Учитывая сказанное выше, рассмотрим также ядерные реакции с участием нейтронов.

Рождение π^0 -мезонов происходит в результате неупругого соударения первичных протонов КЛ с ядрами атомов воздуха. Учитывая специфический состав атмосферы, наиболее вероятны столкновения с космических частиц с ядрами атомов азота:



где ${}^7_{14}\text{N}$ и ${}^6_{11}\text{C}$ — атомы азота и углерода, соответственно; p — первичный протон; α — вторичная α -частица. Не следует забывать, что в атмосфере параллельно с реакцией (1) происходит столкновение протонов также с ядрами других атомов: кислорода, углерода и т. п.

Механизм (1) — не единственный источник образования π^0 -мезонов. Возможны и другие пути их рождения [1, 2]. Однако в силу малой вероятности этих реакций в атмосфере рассматривать их не имеет смысла.

π^0 -мезон — короткоживущая элементарная частица, время ее жизни составляет $1,2 \cdot 10^{-16}$ с [7]. По этой причине она практически не участвует в ядерно-каскадном процессе. Несмотря на это, радиационный распад π^0 -мезонов является значительным источником электронно-фотонной компоненты КЛ. Распад π^0 -мезона осуществляется по следующей схеме:



Распад π^0 -мезонов возможен также и по другой схеме:



Отношение вероятности распада π^0 -мезона на электронно-позитронную пару [реакция (3)] к вероятности двухфотонного распада [реакция (2)] обычно вычисляют методами квантовой электродинамики по данным соответствующих измерений. Так, измерения Линденфельда и сотрудников [2] показали, что число электронно-позитронных пар составляет 0,73% от числа γ -квантов, т. е. распад на пары составляет 1,45% от общего числа распадов. Для сохранения импульса необходимо, чтобы излучалось по меньшей мере два кванта. В системе центра инерции мезона импульсы обоих квантов равны по величине и направлены в противоположные сто-

роны. Из приведенных оценок следует, что вклад реакции (3) незначителен.

Реакции пинообразования дают значительный вклад в энергетику (по сравнению с другими ядерными реакциями) лишь при энергиях первичных частиц не менее 1 ГэВ, т. е. при энергиях, рассматриваемых в настоящей работе.

Процесс генерации π^0 -мезонов при энергиях первичных частиц ~ 1 ГэВ носит преимущественно одноактный характер. Доля энергии, теряемая первичными космическими частицами на генерацию π^0 -мезонов, в первом соударении с ядром мала и составляет $\sim 10-15\%$ [4]; она слабо зависит от энергии первичных частиц в диапазоне рассматриваемых нами энергий.

Для того чтобы оценить роль распада π^0 -мезонов в энергетике озонообразования, нам следует сравнить энергетику озонообразующей радиации солнца и энергетику лучистой энергии, высвобождаемой во время реакции (2).

Для рассматриваемой задачи в указанном сопоставлении достаточно ограничиться сравнением порядков величин. Из изложенного ниже будет видно, почему вводится это ограничение.

Поток солнечной озонообразующей радиации на верхней границе атмосферы по порядку величины составляет 10^7 фотон $\cdot$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$. Оценим также по порядку величины соответствующий поток лучистой энергии, рождающейся в результате реакций (1) и (2).

Количество π^0 -мезонов (N_{π^0}), рождающихся в атмосфере под воздействием ГКЛ [реакция (1) и ей подобные] в столбе атмосферы с поперечным сечением 1 см 2 в 1 с можно вычислить по следующей формуле [3]:

$$N_{\pi^0} = \sigma_{\pi^0} \Gamma \bar{m} \Delta h_{O_3} N_p \Delta E_0, \quad (4)$$

где σ_{π^0} — инклюзивное сечение образования π^0 -мезонов при взаимодействии протонов с ядрами атомов воздуха (в рассматриваемой задаче речь идет именно об инклюзивном множественном процессе образования конкретной элементарной частицы — π^0 -мезона без учета рождения других частиц); Γ — множественность образования π^0 -мезонов при ядерных взаимодействиях; $\bar{m}$ — средняя числовая плотность воздуха в озоносфере в слое Δh_{O_3} от высоты 10 км до верхней границы атмосферы; произведение $\bar{m} \Delta h_{O_3}$ представляет собой количество частиц воздуха в столбе атмосферы толщиной Δh_{O_3} ; N_p — количество протонов космического происхождения, поступающих на 1 см 2 верхней границы атмосферы в интервале энергий $\Delta E_0 = 1$ МэВ.

Оценим формулу (4). Сечение образования π^0 -мезонов (σ_{π^0}) на ядро атома углерода составляет $1,7 \pm 0,4$ мбарн, или $\approx 2,10^{-27}$ см 2 [2]. Поскольку атомные веса кислорода и азота несколько больше атомного веса углерода, то σ_{π^0} для ядер двух

последних газов будут также немного больше. Это различие легко оценить по формуле $\sigma_{\pi^0} = \sigma_0 A^{2/3}$, где σ_0 — геометрическое сечение нуклона; A — атомный вес химического элемента. Ниже мы убедимся в том, что для тех оценок, которые мы получим, эти различия в значениях совершенно незначительны. В интервале энергий $\Delta E_0 = 700\text{—}3000$ МэВ [12] количество протонов $N_p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (МэВ $^{-1}$) [7], произведение $\bar{m} \Delta h_{\text{O}_3} = 6 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2}$, множественность $\Gamma \approx 2$ [7]. Подставив перечисленные значения в формулу (4), получим, что в столбе атмосферы 1 см^2 в слое от 10 км до верхней границы атмосферы образуется примерно $0,11 \pi^0$ -мезонов в 1 с, т. е. величина совершенно ничтожная.

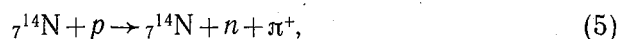
При средней энергии космического излучения $E_0 \leq 3$ ГэВ вероятность рождения в атмосфере вторичных π^0 -мезонов очень мала. В ядерно-каскадных процессах π^0 -мезоны практически не участвуют. Поскольку распад каждого π^0 -мезона сопровождается рождением двух квантов лучистой энергии в области жесткого рентгена (в наиболее коротковолновой части спектра озонообразующей радиации), то общее количество квантов (N_γ), образующихся в одноактных процессах в столбе атмосферы, равно $N_\gamma \approx 2 \cdot 0,11 = 0,22$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина равносильна образованию 4-х молекул озона в столбе атмосферы сечением 1 см^2 в 1 с, или $5,2 \cdot 10^6$ молекул озона за полярную ночь. Таким образом, энергетический вклад распада π^0 -мезонов в озонообразующую радиацию на 8 порядков меньше энергетического вклада солнечной лучистой энергии.

Рассмотрим теперь роль ядерных реакций с участием нейтронов в качестве второго дополнительного источника озонообразования. Выше было отмечено, что формирование постоянного максимума интенсивности КЛ на глубине $50\text{—}100 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ определенно указывает на размножение компоненты КЛ, генерирующей ядерные расщепления. Такой компонентой являются нейтроны сравнительно небольшой энергии ($E_0 \sim 1$ ГэВ).

В отличие от π^0 -мезонов нейтроны в атмосфере участвуют в многочисленных ядерных превращениях, составляющих основу ядерно-каскадного процесса. Измерения показали, что высотные зависимости ядерных расщеплений и скорости рождения нейтронов совпадают. В глубине атмосферы (рис. 1) широтный эффект нейтронов и ядерных расщеплений уменьшается.

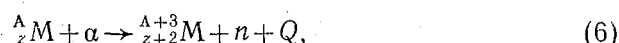
Образование нейтронов в атмосфере происходит преимущественно путем ядерных реакций с помощью тяжелых заряженных частиц. Нейтрон — нестабильная частица. Он распадается на протон, электрон и антинейтрино. Период полураспада нейтрона составляет ~ 11 мин [9]. Однако нас будут интересовать не пути распада нейтронов, а способы их рождения в атмосфере и, что еще более важно в нашем исследовании, эффективность тех ядерных реакций с участием нейтронов, которые являются источниками испускания γ -квантов.

Рождение нейтронов в атмосфере может происходить в результате бомбардировок ядер атомов воздуха протонами ГКЛ [1]:



где n — нейтрон; π^+ — положительный π -мезон.

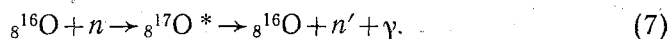
Нейтроны в атмосфере могут также рождаться под воздействием первичных α -частиц космического происхождения. Такие ядерные превращения происходят по реакциям, которые в общем виде можно записать следующим образом [9]:



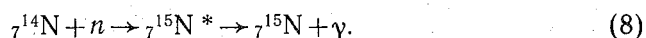
где M — химический элемент; A — атомный вес элемента; Z — порядковый номер элемента; Q — энергия реакции.

Основной вид взаимодействия нейтронов с веществом — это взаимодействие их с ядрами. Взаимодействие нейтронов с электронами среды имеет существенно меньшее значение, поскольку из-за отсутствия у нейтронов электрических зарядов, силы, действующие между нейтроном и электроном, очень малы. Главными процессами взаимодействия нейтронов с веществом являются неупругое рассеяние, упругое рассеяние и захват ядрами. Процесс упругого рассеяния наиболее эффективен при облучении нейтронами обогащенных протонами веществ. При этом рождаются протоны отдачи, которые приводят к ионизации и возбуждению молекул среды. Испускания γ -квантов этот процесс не обеспечивает, поэтому на нем останавливаться далее не будем.

Рождение γ -квантов происходит в результате неупругого рассеяния нейтронов и реакции захвата нейтронов ядрами. При неупругом рассеянии образуется возбужденное ядро (компаунд-ядро) и, в соответствии с законом сохранения энергии, процесс происходит лишь в том случае, если энергия бомбардирующего нейтрона превышает минимальную энергию возбужденного ядра. На средних ядрах (кислород, азот, углерод) неупругое рассеяние наблюдается уже при энергиях ~ 1 МэВ [9]. Процесс неупругого рассеяния заключается в том, что нейтрон n' , испущенный возбужденным ядром, имеет энергию, которая меньше энергии бомбардирующего нейтрона n . Переход возбужденного ядра в основное состояние сопровождается γ -излучением, т. е. имеет место реакция (n, n', γ) . Реакция неупругого рассеяния на примере кислорода записывается следующим образом:



Реакция захвата нейтронов ядрами атомов воздуха происходит одновременно с реакцией (7). При захвате нейтрона ядром образуется возбужденное составное ядро, переходящее в основное состояние путем испускания одного (иногда нескольких) γ -кванта:



Процесс (8), называемый радиационным захватом, в общем виде записывается как реакция (n, γ) . Вероятность радиационного захвата уменьшается при увеличении энергии нейтрона и для быстрых нейтронов мала по сравнению с вероятностью процесса рассеяния. Ниже, с помощью простых оценок, мы покажем, что эффективность реакции (7) значительно выше эффективности реакции (8).

Оценим энергетический вклад реакции (7) и (8) в процессы озонообразования. Длина пробега космического протона в атмосфере, выраженная как число молекул воздуха N_0 на пути протона в столбе атмосферы с поперечным сечением 1 см^2 равна $N_0 = 1/\sigma$, где σ — эффективное поперечное сечение взаимодействия. Приняв $\sigma = 0,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [2], найдем, что $N_0 \sim 5 \cdot 10^{24}$ молек $\cdot \text{см}^{-2}$. Поскольку число молекул в единичном столбе атмосферы почти на порядок больше, получим, что число образовавшихся нейтронов равно числу космических частиц, поступающих в единичный столб атмосферы в единицу времени, умноженному на множественность процесса. Принимая поток КЛ равным $J = 3 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (7), а множественность $\Gamma = 2$ [7], найдем, что скорость образования нейтронов в атмосфере приблизительно равна $J_n \approx 5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. значению, близкому к величине, полученной экспериментально (7 нейтронов по данным В. С. Мурзина [7]).

Сечение образования γ -квантов по реакции (7) составляет 115 ± 22 мбарн, или $1,15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2$ [1], сечение реакции (8) равно $\sim 2 \cdot 10^{-28} \text{ см}^2$ [2]. Из реакций (7) и (8) следует, что один нейтрон порождает один γ -квант. Отсюда энергетические эквиваленты реакций (7) и (8) для условий, перечисленных выше [см. расчет реакций (1) и (2)], оцениваются по формуле, аналогичной формуле (4).

Для реакции (7) имеем $1 \cdot 15 \cdot 10^{-25} \cdot 2 \cdot 6 \cdot 10^{24} \cdot 5 = 6,9 \approx 7$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; для реакции (8) — $2 \cdot 10^{-28} \cdot 2 \cdot 6 \cdot 10^{24} \cdot 5 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, откуда суммарный выход реакций (7) и (8) составляет $6,91 \approx 7$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Следует отметить, что во вторичных процессах энергетика образования γ -квантов будет значительно меньше, что необходимо учитывать в более тонких расчетах.

Таким образом, энергетический вклад в лучистую энергию реакций с участием нейтронов также незначителен, несмотря на то, что реакция рассеяния нейтронов на ядрах атомов воздуха больше чем на порядок превышает энергетический вклад реакции распада π^0 -мезонов. Что касается роли энергетического вклада нейтронов, образующихся в атмосфере под действием солнечных космических лучей, то их вклад на 3 порядка меньше, чем энергетический вклад нейтронов, образующихся под воздействием ГКЛ [15]. Отметим, что в атмосфере при нуклон-ядерных взаимодействиях ГКЛ возможны проявления и других дополнительных источников γ -квантов: γ -излучение остаточных ядер при переходе их из возбужденных состояний в основное тормозное излучение под воз-

действием электрического поля ядра и атомных электронов, радиационный распад положительных π -мезонов и т. п. Однако энергетический вклад этих источников еще меньше вклада источников, рассмотренных в настоящей работе.

В заключение обратим внимание, что рассмотренные механизмы не в состоянии объяснить пространственно-временное распределение озона в атмосфере. Это связано с исключительной слабостью энергетических источников нуклон-ядерных взаимодействий в атмосфере не только в их мгновенном проявлении, но и в результате кумулятивного эффекта в сезонном и годовом масштабах.

Авторы выражают искреннюю благодарность профессору МГУ В. С. Мурзину за полезные консультации по некоторым вопросам физики космических лучей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барашенков В. С., Тонеев В. Д. Взаимодействие высокоэнергетических частиц и атомных ядер с ядрами. М.: Наука, 1972.—648 с.
2. Бете Г., Гофман Ф. Мезоны и поля. Т. II. Мезоны. М.: Иностранная литература, 1957.—514 с.
3. Блатт Дж., Вайскопф В. Теоретическая ядерная физика. М.: Иностранная литература, 1954.—658 с.
4. Григоров И. А., Мурзин В. С. Взаимодействие первичных космических лучей разных энергий с веществом.—Известия АН СССР, сер. физическая. 1953, т. 17, № 1, с. 21—38.
5. Дорман Л. И., Смирнов В. С., Тясто М. П. Космические лучи в магнитном поле Земли. М.: Наука, 1971.—399 с.
6. Логинов В. Ф. Географическое распределение озона и магнитное поле Земли.—Вестник ЛГУ. 1969, № 24, с. 137—139.
7. Мурзин В. С. Введение в физику космических лучей. М.: Атомиздат, 1979.—303 с.
8. Осечкин В. В., Гниловской Е. В., Кондратович К. В. О происхождении весеннего максимума общего содержания озона в полярных и субполярных районах обоих полушарий. Л., 1987. Деп. в ВНИИГМИ МЦД 11.06.1987, № 657-ГМ.—27 с.
9. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986.—440 с.
10. Росси Б. Космические лучи. М.: Атомиздат, 1966.—236 с.
11. Сазонов Б. И. О возможной роли частиц космических лучей в солнечно-тропосферных связях. Тр. ГГО, 1966, вып. 198, с. 89—106.
12. Хаякава С. Физика космических лучей. Ч. I. Ядерно-физический аспект. М.: Мир, 1973.—418 с.
13. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965.—424 с.
14. Hess V. H. On the seasonal and atmospheric temperature effect in cosmic radiation.—Phys. Rev., second series. 1940. Vol. 57 N 9, p. 781—785.
15. Lingelfelter R. E. The cosmic-ray neutron leakage flux.—J. Geoph. Res. 1963. Vol. 68, N 20, p. 5623—5639.
16. Rasool S. I. Effect of certain extra-terrestrial phenomena on atmospheric ozone and on the height of tropopause.—XII General Assembly of IUGG, Helsinki, 26.VII.1960—6.VIII.1960, p. 85.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВО ВРЕМЯ ПОЛНОГО СОЛНЕЧНОГО ЗАТМЕНИЯ ЗА СЧЕТ НЕЙТРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ

В нижней ионосфере неоднократно проводились ракетные измерения электронной концентрации в периоды солнечных затмений. Эксперименты показывают, что к моменту полной фазы затмения на высоте 70 км электронная концентрация уменьшается на 1,5—2 порядка. На высоте 85—90 км она уменьшается всего в 2—3 раза. Эти измерения служат базой для расчетов коэффициентов рекомбинации [1]. Однако столь важные результаты, используемые в практике, до сих пор не получили объяснения в рамках существующих теорий.

Современная концепция нижней ионосферы исходит из сложной системы фотохимических реакций. Мы отказались от нее для периода солнечного затмения. Если учесть изменения в спектральном составе ультрафиолетового (УФ) излучения в ходе затмения, то оказывается возможным объяснить затменный эффект в нижней ионосфере при помощи простой схемы взаимодействия электрона с нейтральными компонентами. Следует подчеркнуть, что при таком подходе достигается согласие с экспериментом.

С этой целью из компонент, формирующих электронную плотность, нужно выделить те, которые активно поглощают излучение в близком УФ диапазоне. Разобьем все процессы, в которых участвует электрон [2, 3], на пять групп. Нас интересует вторая группа реакций. Она характеризует расход электронов на образование отрицательных ионов. Распишем ее в стандартных символах [2]. Видно, что в каждой реакции этой группы участвует хотя бы одна компонента, которая поглощает УФ излучение:

$$\begin{aligned} \text{Расход на отри-} &= [K_1 O_1 + K_2 O_2 + K_3 O_2 O_2 + K_4 O_2 N_2 + K_5 NO_2 N_2 + \\ \text{цательные ионы} &\quad + K_6 O_3] N_e. \end{aligned} \quad (1)$$

Охарактеризуем количество поглощаемой энергии произведением

$$[n]_h \sum_{\lambda} I_{\lambda} \sigma_{\lambda} = E, \quad (2)$$

где I_{λ} — интенсивность излучения длины волны λ , пришедшего на данный уровень атмосферы h ; σ_{λ} — сечение; $[n]_h$ — концентрация компоненты-поглотителя. Суммирование производится по всему диапазону поглощения данной компонентой. Высотное распределение этого параметра для O_2 и O_3 представлено на рис. 1, а. Для наглядности рис. 1, а охватывает ряд других компонент, которые поглощают энергию в том же диапазоне. Видно, что основной вклад в поглощение близкого УФ излучения вносят O_2 и O_3 . Зна-

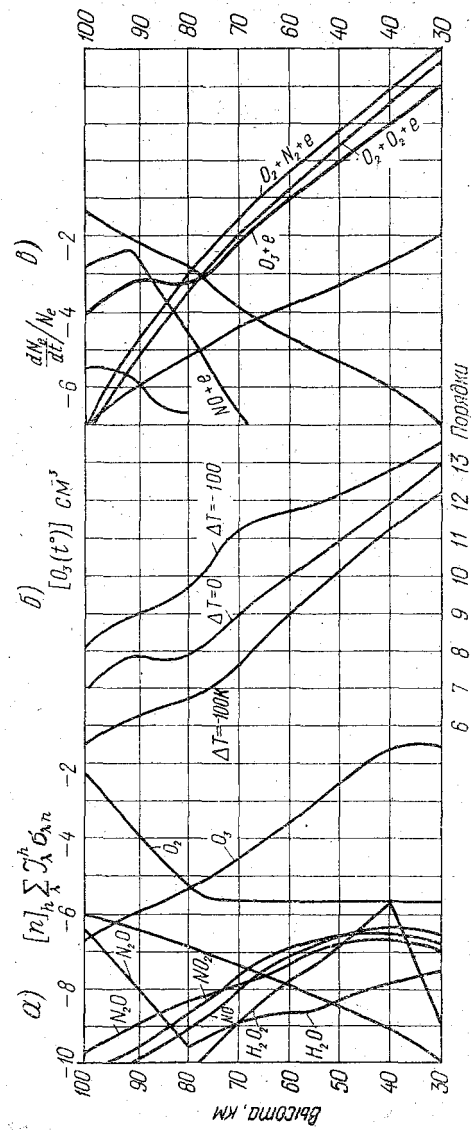
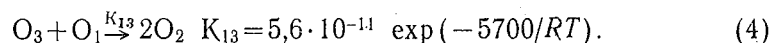
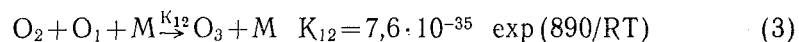


Рис. 1. Количество УФ излучения, поглощаемого различными компонентами атмосферы (а), профили концентрации озона при изменении температуры атмосферы (б), парциальная убыль электронно-нейтральной концентрации, обусловленная нейтральными компонентами (е).

чимостью других составляющих на несколько порядков ниже. Высота около 80 км разграничивает зоны влияния. Выше 80 км доминирует кислород, ниже 80 км — озон [4]. Эти две составляющие атмосферы могут служить каналом связи между изменениями в УФ излучении и вариациями электронной концентрации.

В период солнечного затмения температура атмосферы понижается. Рассмотрим роль этого фактора. Известно, что на высотах ниже 90 км концентрация O_2 вообще меняется незначительно. Активность озона проявляется в сильной зависимости его концентрации от температуры. При этом скорость образования озона (3) уменьшается с повышением температуры, а скорость разрушения (4), наоборот, увеличивается:



K_{12} и K_{13} взяты из работы [2]. В результате изменение температуры приводит к суммарному эффекту обоих процессов. Численные эксперименты, приведенные нами, показывают, что при сохранении неизменными всех входных параметров (плотности компонент, распределения энергии в спектре Солнца, сечений, набора реакций и т. д.) достаточно изменить только температуру среды, чтобы вызвать заметные изменения в плотности озона, рис. 1, б. Видно, что на высоте 70 км при понижении температуры на 100 К плотность озона увеличивается на два порядка.

Теперь обратимся к реакциям второй группы. Рис. 1, в иллюстрирует парциальную убыль электронной концентрации, которую создают нейтральные компоненты. Скорости реакций и высотное распределение компонент взяты из [2]. Для сравнения приведены потери на нейтрализацию ионами O^+ и O_2^+ . Видно, что выше 85 км среди нейтральных компонент приоритет принадлежит атомарному кислороду. В диапазоне 70—85 км электроны в основном расходуются в реакции с молекулами озона, ниже 70 км — молекулами O_2 и N_2 . Вклад озона резко увеличивается при понижении температуры (рис. 1, в).

Все рассмотренные факторы (поглощательная способность, зависимость от температуры и приоритет в парциальном расходе электронной концентрации) позволяют заострить внимание в период солнечного затмения только на роли кислородных составляющих.

Чтобы рассчитать изменение концентрации O_2 и O_1 в ходе затмения, необходима модель затмения. Известно, что по мере приближения к полной фазе, благодаря потемнению к краю диска, уменьшается доля коротковолнового излучения. Учесть этот эффект в настоящее время можно достаточно корректно, используя прямые измерения для $\Delta\lambda = 2000\text{—}3000 \text{ \AA}$ [6] и данные в курсах астрофизики для $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ [7].

Модель затмения строилась следующим образом. Диск Солнца делился на 10 коаксиальных колец окружностями с радиусами R : 0,95; 0,925; 0,875; 0,825; 0,750; 0,650; 0,600; 0,400; 0,200. Если I_λ° — излучение с элемента площадки ΔS в центре диска, I_λ^n — излучение n -го кольца для той же λ , Θ — гелиоцентрический угол, тогда потемнение к краю диска для данного кольца n и данной λ будет

$$\alpha_\lambda^n = I_\lambda^n \cos \Theta^n, I_\lambda^\circ. \quad (5)$$

В пределах n -го кольца I_λ^n и α_λ^n считались неизменными. Суммарное излучение со всех колец оказалось равным излучению полного диска Солнца до начала затмения I_λ .

$$\sum_{n=1}^{10} I_\lambda^n = \sum_{n=1}^{10} I_\lambda^\circ \alpha_\lambda^n \sec \Theta^n S_n = I_\lambda^n. \quad (6)$$

Здесь S_n — площадка n -го кольца для полностью открытого Солнца. В период частных фаз с шагом в 1 мин рассчитывались ΔS_n — площади n -х колец, не покрытых диском Луны и подставлялись в [7] вместо S_n . Солнечный спектр делился на участки $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ для далекого ультрафиолета, $\Delta\lambda = 25 \text{ \AA}$ и $\Delta\lambda = 50 \text{ \AA}$ соответственно для близкого ультрафиолета и видимой области [5]. Все это потребовало много тысяч входных параметров для моделирования затмения.

Получив данные о спектральном составе УФ излучения по ходу затмения, можно рассчитывать концентрации O_3 и O_1 . Исходя из соображений приоритета кислородных составляющих, мы ограничили кислородной атмосферой. Рассматривается неравновесная модель [8]

$$\begin{aligned} \frac{dO_3}{dt} &= K_{12}O_1O_2M - \left[\sum_{1350}^{11800} I_\lambda \sigma_\lambda + K_{13}O_1 \right] O_3 \\ \frac{dO_1}{dt} &= 2 \sum_{1350}^{2424} I_\lambda \sigma_\lambda O_2 + \sum_{1350}^{11800} I_\lambda \sigma_\lambda O_3 - [K_{12}O_2M + K_{13}O_3 + K_{11}O_1M]O_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Результаты моделирования показаны на рис. 2. На высоте 90 км (рис. 2, а) эффект затмения выражен слабо для обеих компонент. Но уже на высоте 85 км концентрация O_3 увеличивается почти на порядок (рис. 2, б).

Оценим теперь парциальное изменение электронной концентрации в ходе затмения. Практически из всей совокупности реакций мы рассматриваем только две реакции и, учитывая линейную зависимость dN_e/dt от O_1 и O_3 , представляем затменный эффект как наложение на стационарное состояние. Соответственно решаем уравнение (8), где * — затменные данные.

$$\Delta N_e^*/N_e^* = -(K_1O_1^* + K_6O_3^*)\Delta t. \quad (8)$$

Незатменное распределение электронной концентрации для высот 60—90 км построено по [9], а для высот 50—60 км — по [10]. Если от кривой отложить убыль ΔN_e^* , рассчитанную по [9], то получим оставшуюся плотность для соответствующего момента времени.

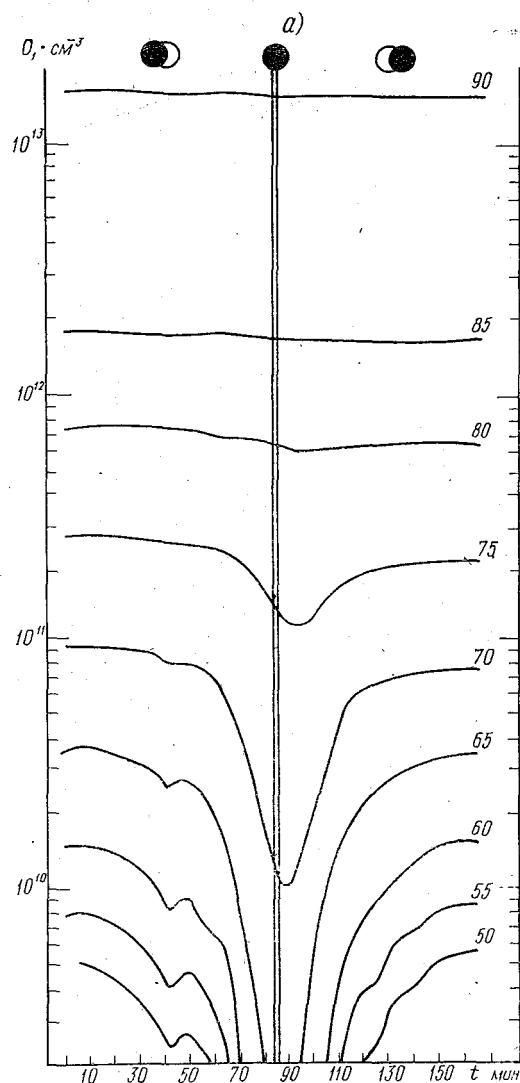
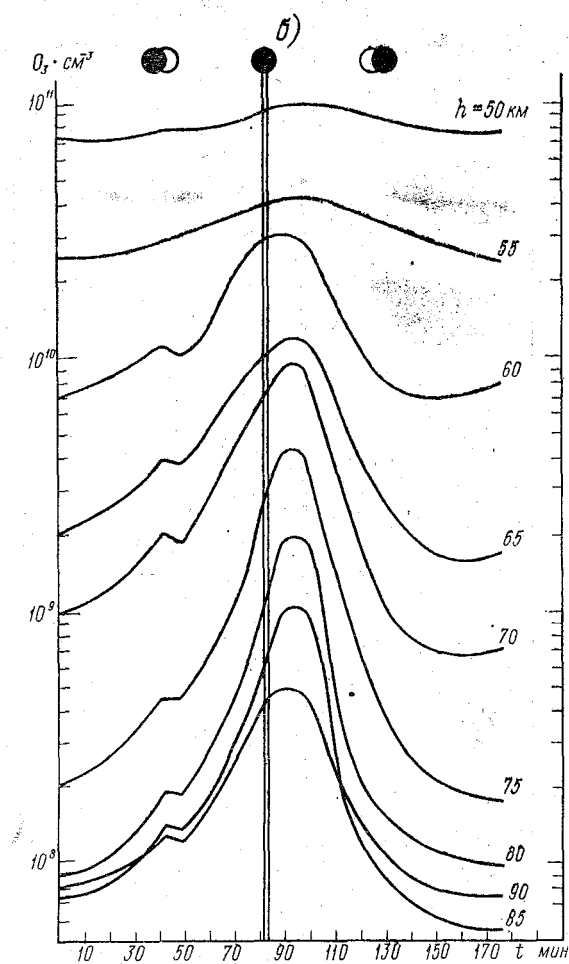


Рис. 2. Изменение O_1 (а) и O_3 (б) по ходу затмения.



мени. Расчеты проводились с шагом в 1 минуту. На рис. 3 они воспроизведены для следующих минут после 1-го контакта: 25-й, 49-й, 65-й, 72-й, 82-й, 84-й, 89-й и 92-й. Моделированное распределение N_e^* в период полной фазы заштриховано между двумя жирными линиями, которые соответствуют началу и концу полного затмения. Значения электронной концентрации, измеренные на ракетах [9] в период полной фазы затмения, отмечены на рис. 3 звездочками. Они хорошо укладываются между моделированными значениями для II-го и III-го контактов.

Согласованность измеренных и моделированных значений в период полной фазы затмения хорошо прослеживается на высотах от 60—87 км. На высоте 90 км уже намечается небольшое рас-

хождение. Убыль электронной концентрации на этой высоте нельзя объяснить только взаимодействием с O_1 и O_3 .

Расчеты, проведенные в работе, построены на общей модели Солнца при корректном учете потемнения к краю диска в функции длины волны. В этом отношении они универсальны. Их можно адаптировать к любому конкретному затмению, вводя зенитное расстояние Солнца и продолжительность полной фазы затмения.

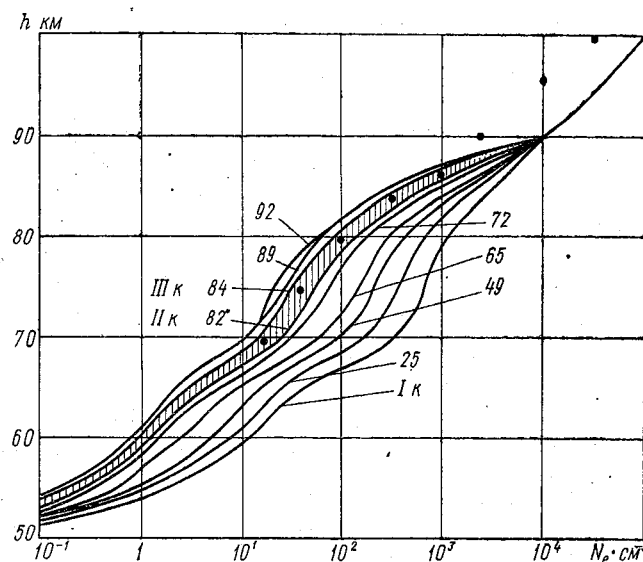


Рис. 3. Парциальная убыль электронной концентрации по ходу затмения, обусловленная только компонентами O_1 и O_3 .

Однако конкретные затмения приведут только к незначительному отклонению от основного результата. Он состоит в том, что на высоте 70 км электронная концентрация уменьшается на 1,5—2 порядка, а на высоте 85—90 км — всего в 2—3 раза. Это регистрируется ракетными измерениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sechrist C. F. Jr., Radio Sci., 1970, v. 5, p. 663—671.
2. Hunt B. G. JATP, 1973, v. 35, p. 1755—1798.
3. Turco R. P. and Sechrist S. F. Jr., Radio Sci., 1972, v. 7, p. 725—737.
4. Steblova R. S. The KAPG Symposium on atmospheric ozone, Belsk, July 8, 1974, Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sci., 1974, v. 90, p. 77—93.
5. Steblova R. S., Utirobin V. G., Chertok E. I. and Starkova L. I. The Symposium on atmospheric ozone, Belsk, July, 8, 1974, Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sci., 1975, v. 90, p. 105—116.
6. Blamont J. E. et Bonnet R. M., Acad. C. R. Sci., Paris, Ser. B, 1966, t. 262, 156—162; Ser. B, 1967, t. 264, 1158—1165.

7. Курс астрофизики и звездной астрономии. Т. 3. М., Наука, 1964, с. 375.
8. Thekarakara M. P. The extraterrestrial Solar Spectrum, 1973, Illinois, p. 71—133.
9. Belrose J. R., Ross D. B. and McNamara A. G. JATP, v. 34, p. 627—640.
10. Mechly A. E. and Sechrist C. F., Jr., JATP, 1972, v. 34, p. 641—651.

УДК 551.590.21

Ф. Д. ЧЕРНЫШЕВ, Т. Ю. ЩЕГЕЛЬСКАЯ, В. И. ГИБАЛОВ,
В. Г. САМОЙЛОВИЧ (МГУ)

ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОРОДА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Вследствие неустойчивости и высокой реакционной способности озона уровень его концентрации в естественных (в атмосфере) или в искусственных условиях (в плазме барьерного разряда) определяется интенсивностью двух процессов: образования озона и его разложения. Первый процесс является достаточно хорошо изученным, и в настоящее время принято считать, что он включает одну реакцию — тримолекулярное взаимодействие атомарного кислорода, молекулярного кислорода и третьей частицы, энергетически стабилизирующей образовавшуюся молекулу озона. Предлагаются, правда, и другие механизмы образования озона: с участием возбужденных частиц и отрицательных ионов [1, 2], но они представляются нам менее вероятными.

Участие в образовании озона атомарного кислорода приводит к необходимости учитывать реакцию диссоциации молекулярного кислорода. Для случая барьерного разряда речь идет о реакции диссоциации под действием электронного удара; для атмосферных процессов это, в основном, фотолиз в области вакуумного ультрафиолета. Обе эти реакции существенным образом зависят от энергии сталкивающихся частиц.

Разложение озона в барьерном разряде связывают обычно с атомно-молекулярными реакциями [3] или с реакцией диссоциации молекулы озона при столкновении с электроном [4]. Возможно участие в этих процессах возбужденных частиц [5]. Равенству скоростей образования и разложения озона отвечает так называемая «стационарная концентрация» озона. Для типичного барьерного разряда ее величина составляет обычно 5—10% (в зависимости от конструкции разрядника).

По нашему мнению, существует еще одна возможность возникновения стационарной концентрации: за счет уменьшения скорости диссоциации кислорода электронным ударом, что связано с воздействием образующегося в разряде озона на функцию распределения электронов по энергиям [6]. Вполне вероятно, что средняя энергия электронов снижается при увеличении концентрации озона.

на, что и приводит, в конечном счете, к появлению его стационарной концентрации.

С целью выяснения роли указанного механизма образования стационарной концентрации озона нами были проведены эксперименты на специально собранной установке. Установка позволяла получать смеси кислород-аргон и аргон-озон требуемого состава для изучения реакций образования и разложения озона в таких смесях. (Смеси аргон-озон получали по известной методике адсорбции озона на силикагеле [7]). Концентрация озона определялась спектрофотометрически. Давление газовой смеси во всех опытах было равно атмосферному, температура составляла 20 °C. Аргон был выбран в качестве компонента по следующим причинам: во-первых, аргон является третьим (по распространению) компонентом атмосферы и может играть определенную роль в аэрономических реакциях озона; во-вторых, аргон, как было показано ранее [8], является, вероятно, инертным разбавителем для кислорода и не вносит специфических осложнений, как, например, азот в реакцию электросинтеза озона.

Была проведена серия экспериментов по образованию озона из кислорода в смесях с аргонном; при этом концентрация кислорода менялась в пределах от 0,1% до 100%. Кинетические кривые для таких смесей приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, константа скорости образования озона зависит от концентрации кислорода. Причем существуют две области, где эта зависимость исчезает. Это происходит при малых (меньше 0,4%) и больших (более 40%) концентрациях кислорода. Если считать вклад ионного тока достаточно малым, то константу скорости диссоциации кислорода для реакции



можно рассчитать по формуле

$$k_d = 1/2 \frac{[O_3]}{[O_2]} \frac{v_{др}}{d} \frac{v_{об} e}{I_{ср}}. \quad (2)$$

Здесь $[O_3]$ — концентрация озона на выходе из озонатора; $[O_2]$ — концентрация кислорода в смеси; $v_{др}$ — дрейфовая скорость электронов; $v_{об}$ — объемная скорость газа; $I_{ср}$ — среднее значение силы тока, проходящего через озонатор; d — величина разрядного промежутка; e — заряд электрона.

(При выводе выражения (2) предполагалось, что все O-атомы, возникающие в реакции (1), превращаются в озон. Это допущение оправдывается малыми геометрическими размерами озонатора: площадь электродов $\approx 20 \text{ см}^2$).

На рис. 2 приведены значения средней энергии электронов, соответствующие величине константы диссоциации k_d из выражения (2). Данные взяты из [9]. На этом же рисунке приведены значения средней энергии электронов, рассчитанные по методу, предложенному в работе [10]. На рис. 3 приведены данные по за-

висимости величины k_d , рассчитанные по уравнению (2), и соответствующие значения k_d из [2]. Расхождение кривых может быть связано с тем фактом, что при выводе уравнения (2) значение скорости дрейфа электронов в газе принималось равным этой величине при напряженности поля в момент пробоя, в то время как дрейф электронов происходит и при более низких значениях напряженности. Оценить же действительную величину дрейфовой скорости весьма сложно.

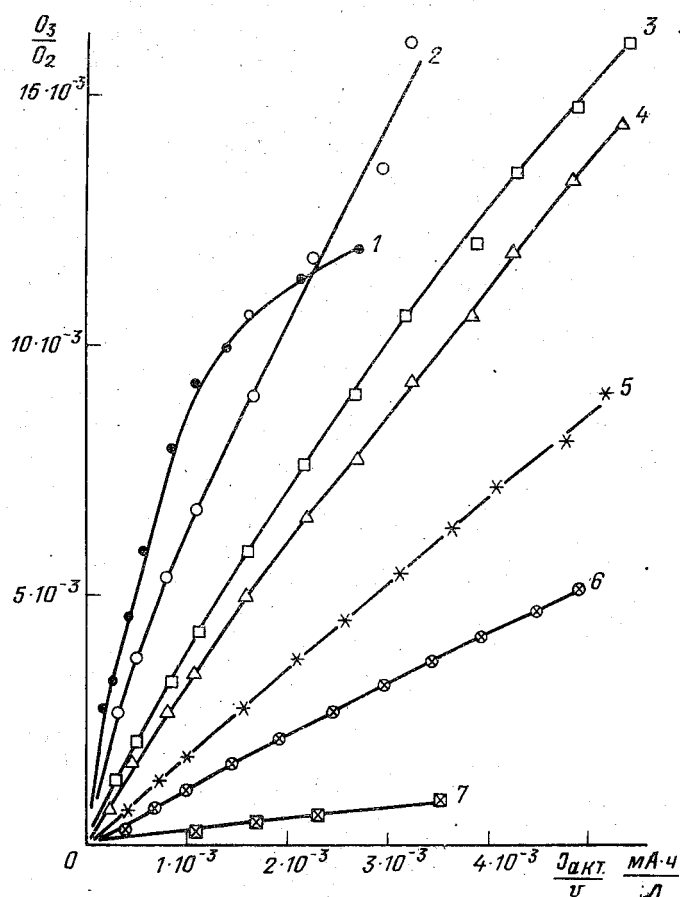


Рис. 1. Кинетические кривые образования озона из смеси O_2 и Ag:
1 — 0,2%; 2 — 0,8% O_2 ; 3 — 1,6% O_2 ; 4 — 2% O_2 ; 5 — 4% O_2 ;
6 — 10% O_2 ; 7 — 100% O_2 .

Также нами была предпринята попытка оценить влияние озона на среднюю энергию электронов. Для этого использовались

смеси аргон-озон. К сожалению, кривые синтеза озона (рис. 1) свидетельствуют, скорее, об определенном влиянии аргона на кинетику смеси. Из-за низкой энергии диссоциации озона (~ 1 эВ) трудно представить себе инертный разбавитель, в котором можно было бы гарантировать отсутствие распада озона при взаимодействии последнего с метастабильными атомами газа-разбавителя.

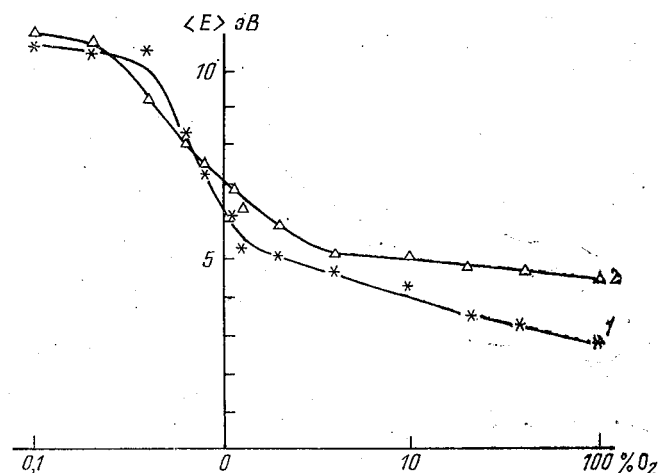
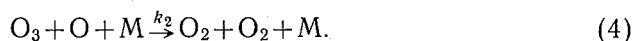
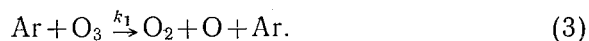


Рис. 2. Кривые зависимости значений средней энергии электронов от концентрации O_2 в смеси кислород—аргон: 1 — данные, соответствующие k_d , рассчитанной по (2) [9]; 2 — рассчитаны по методу, предложенному в [10].

Более того, независимость количества распавшихся молекул озона от содержания его в смеси (см. рис. 4), особенно в начальной части кривой — случай малых энерговкладов, свидетельствует скорее всего о том, что механизм распада озона в этом случае можно представить в виде



Константа скорости реакции (4) k_2 взята из [2].

В соответствии с указанным механизмом были проведены расчеты скорости распада озона в смесях аргон-озон, результаты которых приведены на рис. 5. Как следует из этих расчетов, удовлетворительное совпадение с экспериментом наблюдается при значении $k_1 \leq 10^{-14}$ см³/с.

Таким образом, по экспериментально определенным значениям констант диссоциации кислорода в смесях кислород-аргон оценена средняя энергия электронов в такой смеси в барьерном разряде. Также показано, что при разложении озона в смесях аргон-озон существенную роль играет, вероятно, реакция взаимодействия возбужденного аргона с озоном с константой скорости $\sim 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$.

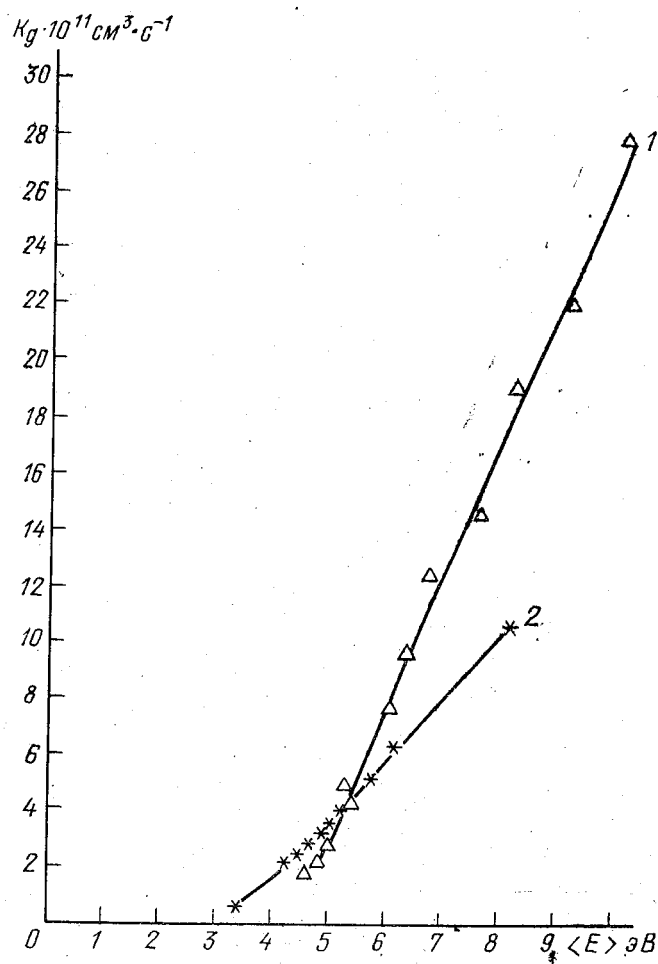


Рис. 3. Кривые зависимости величины константы диссоциации кислорода от средней энергии электронов в смеси кислород — аргон: 1 — рассчитаны по методу, предложенному в [10]; 2 — данные взяты из [2].

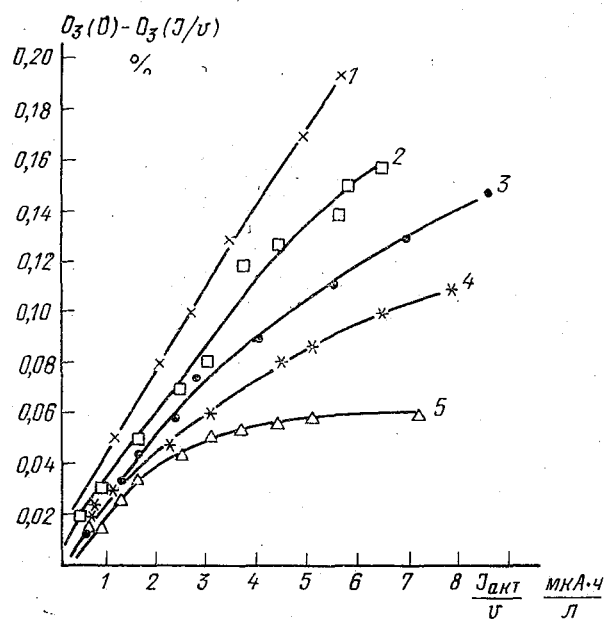


Рис. 4. Кривые зависимости количества разложенного озона от энерговклада в газ при разной начальной концентрации озона в смеси озон — аргон: 1 — 1,46% O_3 (o); 2 — 0,6% O_3 (o); 3 — 0,28% O_3 (o); 4 — 0,12% O_3 (o); 5 — 0,067% O_3 (o).

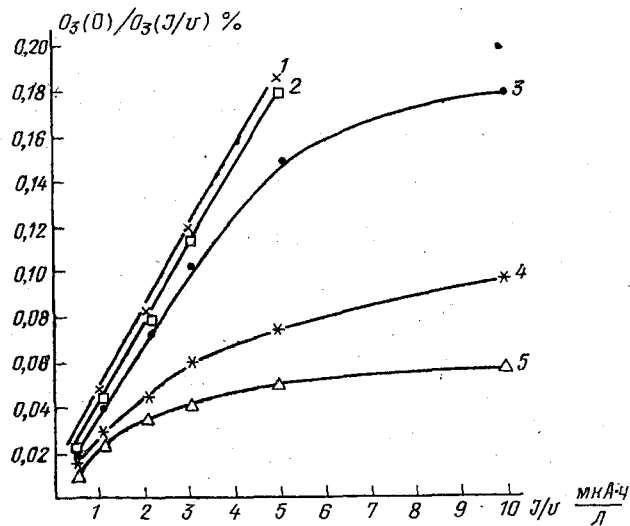


Рис. 5. Расчетные данные зависимости степени распада озона от энерговклада в газ при значении k_d , равном 10^{-14} см³/с для разных начальных концентраций озона в смеси аргон — озон: 1 — 1,46% O_3 (o); 2 — 0,6%; 3 — 0,28%; 4 — 0,12%; 5 — 0,067%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sigimitzu H., Moriwaki T., Okazaki S. J. *Chimie Physique*, 1984, v. 81, p. 423—424.
2. Eliasson B. *Electrical Discharge in Oxygen. Part 1: Basic Data; Rate Coefficients and Cross Sections*. Baden-Dättwil: Brown Boveri Forschungszentrum, 1985.
3. Филиппов Ю. В., Кобозев Н. И. *Физическая химия*. 1961, т. 35, № 9, с. 2078—2082.
4. Самойлович В. Г., Попович М. П., Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В. — *Физическая химия*, 1966, т. 40, № 3, с. 531—535.
5. Гибалов В. И., Самойлович В. Г., Филиппов Ю. В. — *Физическая химия*, 1981, т. 55, с. 471—479.
6. Gellotta R. J., Mielezare S. R., Kuyatt C. B. *J. Phys. Lettr.*, 1974, v. 24, p. 428.
7. Clyne M. A. A., Mckenney D. J., Thrush B. A. *Trans. Farad. Soc.*, 1966, v. 62, p. 3354.
8. Филиппов Ю. В., Вендило В. П. — *Физическая химия*, 1961, т. 35, № 3, с. 624—628.
9. Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U. *Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric-Barrier Discharges*. Baden-Dättwil: Brown Boveri Forschungszentrum, 1986.
10. Бычков В. Л., Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кинетические коэффициенты электронов и процессы электрон-молекулярных соударений в слабоионизованной плазме. — В кн: *Химия плазмы*, вып. 10. Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1983, с. 146—168.

УДК 551.575

Ю. Н. ГУЛЯЕВ, А. В. ДИКИНИС (ЛГМИ)

О ВОЗМОЖНОСТИ УТОЧНЕНИЯ ПРОГНОЗА ТУМАНА НАД ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПО ДАННЫМ СУДОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА

Поле атмосферного озона представляет значительный интерес с точки зрения рассмотрения его в качестве своеобразного индикатора воздушных масс, а значит, и их свойств, таких, как термический режим, влагосодержание и другие характеристики, которые определяются особенностями тех географических районов, где они формируются. Авторы [1] считают, что знание расположения точных границ воздушных масс позволило бы рассматривать их как единый синоптический объект, обладающий в пределах этих границ определенными свойствами, а характеристики воздушных масс использовать для анализа погодных явлений и в численных методах прогноза погоды, разработке проблем общей циркуляции атмосферы.

Поскольку с определенными воздушными массами связаны метеорологические явления, ухудшающие метеорологическую дальность видимости, такие, как осадки и туманы, заслуживает внима-

ния вопрос об изменчивости уровня концентрации озона. Теоретические и экспериментальные исследования [2, 3, 4] показали, что основное влияние на формирование поля атмосферного озона оказывают адвективный и турбулентный перенос. Поэтому представляет интерес попытка использовать наблюдаемые изменения концентраций озона в приводном слое тропосферы с целью прогноза явлений погоды, особенно для акваторий океанов и морей, где существенно сказывается на точности их прогнозов дефицит метеорологической информации.

В период 6-го Атлантического рейса УЭС ЛГМИ «Профессор Сергей Дорофеев» производилось измерение концентраций озона хемилюминесцентным озонометром. Регистрация велась непрерывно на КСП-4. На рис. 1 и 2 показано временное распределение приводной концентрации озона, атмосферного давления и относительной влажности воздуха в районах плавания судна в период октябрь — ноябрь 1985 г. Из комплексного сопоставления результатов измерений концентраций O_3 и метеорологических явлений и величин видно, что прохождение поверхностей раздела воздушных масс, как правило, четко прослеживается по ходу концентрации O_3 вблизи водной поверхности. Так, например, прохождение теплых фронтов отмечалось уменьшением концентрации озона (30.09, 01.10, 02.10, 13.10, 20.10, 23.10.1985 г.), увеличение концентрации отмечалось при прохождении холодных фронтов и антициклонов (04.10, 09.10, 16.10.1985 г. и др.), что не противоречит выводам, сделанным в работах [1, 2, 3].

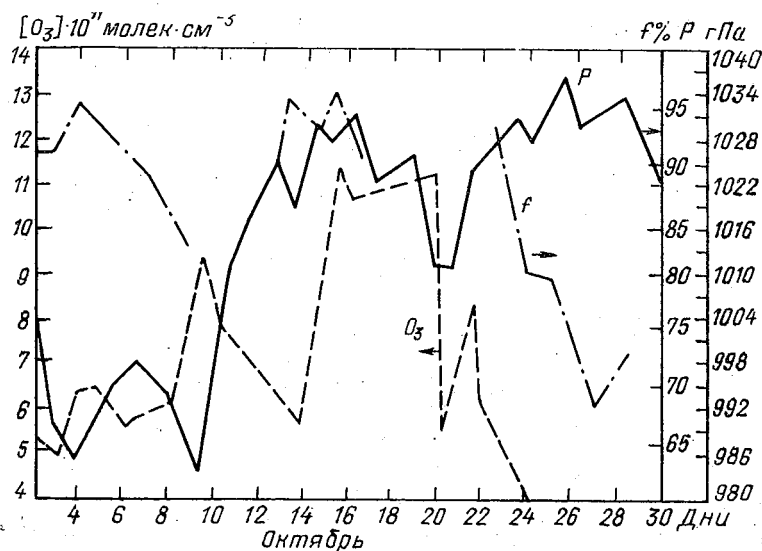


Рис. 1. Пространственно-временное распределение приводной концентрации озона, атмосферного давления и относительной влажности в октябре 1985 г. в районах плавания УЭС.

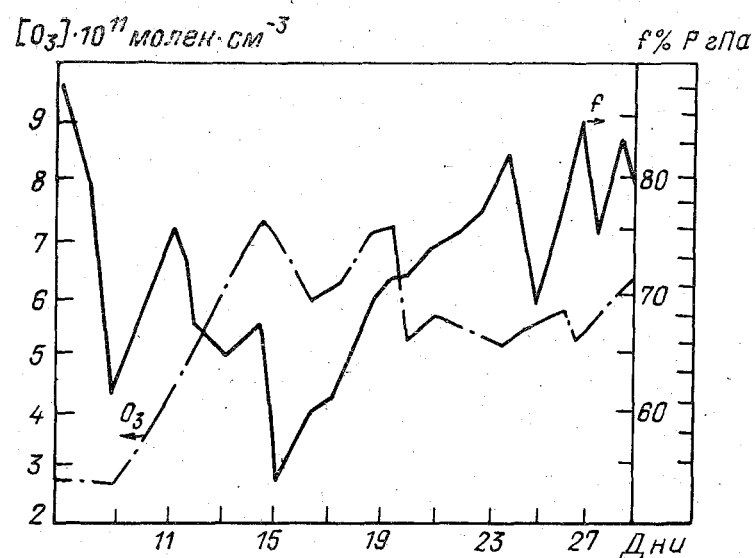


Рис. 2. Пространственно-временное распределение приведенной концентрации озона, атмосферного давления и относительной влажности в ноябре 1985 г. в районах плавания УЭС (значения параметров приведены на 12.00 СМТ каждого дня).

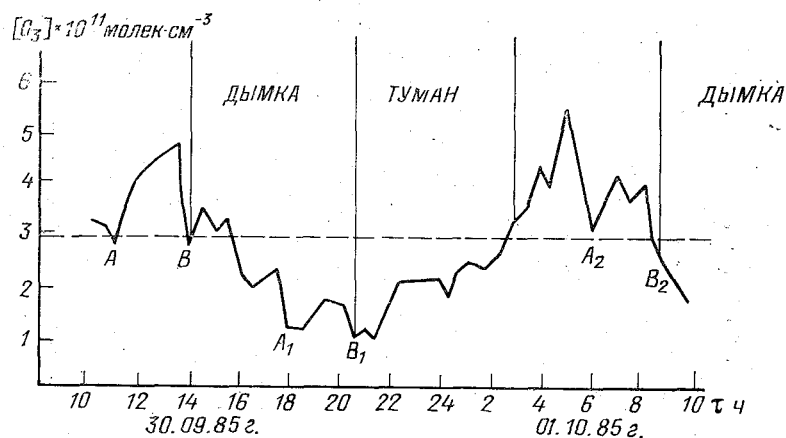


Рис. 3. Суточный ход концентрации озона в период образования дымки и тумана (Южная Балтика).

Заслуживает внимания анализ поведения концентрации озона в период образования дымки и тумана (30.09.1985—01.10.1985 г.) (рис. 3). На рисунке показан суточный ход концентраций озона

и сопутствующих атмосферных явлений. Судно в это время находилось в районе Южной Балтики. Наблюдалось прохождение теплового фронтального раздела с мощной системой слоистых облаков. Следует отметить, что началу образования дымки и тумана (в этом и других случаях, например, 29.10.1985 г., рис. 4) предшествовало снижение концентрации озона за 2—3 ч до момента образования указанных явлений (точки А, А₁, А₂, рис. 3). Изменение концентрации озона происходило волнообразно, с периодом в 2—3 ч, то есть образованию дымки и тумана предшествовало резкое изменение теплофизических параметров приподнятого слоя тропосферы (точки А, А₁, А₂) перед переходом влаги в новое агрегатное состояние (точки В, В₁, В₂), что было зафиксировано измерением концентраций озона в воздушных массах.

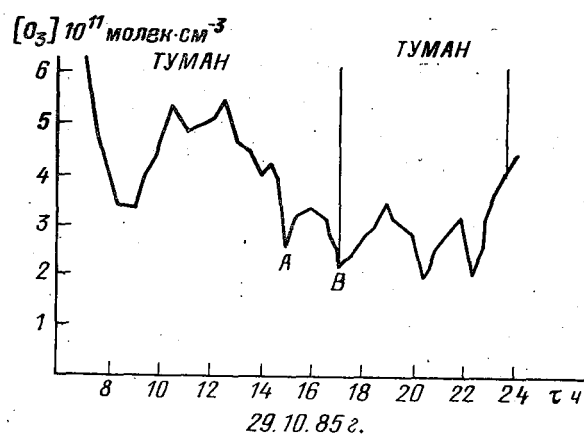


Рис. 4. Суточный ход концентрации озона в период образования дымки и тумана (Норвежское море).

В период образования и сгущения тумана наблюдается минимум концентрации озона (рис. 3 и 4). В работе [1] приводятся данные о чрезвычайно высокой растворимости газообразного озона частицами облаков, туманов и осадков. Разрушение озона в воде существенно зависит от наличия в ней примесей и концентрации ионов гидроксила. В работе [5] показано, что увеличение числа дней с туманом в летний и осенний периоды в северном полушарии над океанами связано с усилением влияния на их образование трансформации теплых воздушных масс, поступающих из субтропических широт и перемещающихся над более холодными течениями океана. Формирование погодных условий в указанный период в районе плавания УЭС определялось влиянием обширного циклона, медленно перемещающегося к югу от Исландии и прохождением фронтов, связанных с циклоном.

Целым рядом авторов [1, 2, 3, 4] было замечено, что увеличение концентрации озона вблизи поверхности земли сопровождается понижением влажности. Снижение уровня концентрации озона, наблюдавшееся 7, 19—20 октября (рис. 1) связано с выпадением обложных осадков. Резкое уменьшение концентрации озона 23—26 октября наблюдалось в период, когда в области антициклона образовался радиационный туман оседания облаков слоистых форм. За счет инверсии сжатия облака типа Sc и St опустились до водной поверхности. Слабо развитая турбулентность в приводном слое, а также уменьшение скорости ветра с высотой способствовали сохранению тумана, а значит, и пониженной концентрации озона в приводном слое. В дни с антициклонической погодой суточный ход концентрации озона имел довольно выраженный максимум в полуденные часы.

Выводы

Анализ процессов образования туманов в районах плавания УЭС в период октябрь — ноябрь 1985 г. показал, что их возникновение связано преимущественно с адвекцией воздушных масс, а также с оседанием слоистых облаков и перемещением активных фронтальных разделов. Этим крупномасштабным процессам соответствует увеличение приземной концентрации озона за счет его трансформации из верхних слоев атмосферы. В последующем за 3—5 ч. до начала образования тумана наблюдается постепенное уменьшение концентрации озона. Этот процесс носит волнообразный характер. Следовательно, статистически обоснованное значение длины волны $A - B$ позволит с большей степенью точности давать время начала туманов для акваторий морей и океанов. Данный вывод касается прежде всего адвективных туманов воздушных течений и морских течений (по классификации [5]) и предфронтальных туманов, обусловленных адвекцией теплого воздуха, насыщенного водяным паром в области выпадения фронтальных осадков и его адиабатическим охлаждением при фронтальном падении давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бритаев А. С., Осторгский Н. Н., Песков Б. Е. Озон в приводном слое тропической зоны Атлантического океана. — Тр. МГЭ, «Тропэкс-72» 1974, с. 520—525.
2. Морачевский В. Г., Коханович М. М. Туманы морских акваторий и побережий. Л., изд. ЛПИ, 1984, с. 48 (ЛГМИ).
3. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. — Л.: Гидрометеониздат, 1973, с. 291.
4. Шаламянский А. М. Горизонтальное распределение общего содержания озона по данным самолетного зондирования 1974—1977 гг. — Тр. ГГО, 1980, вып. 419, с. 126—135.
5. Шаламянский А. М., Ромашкина К. И., Ионина Н. Д., Волкова Н. В. Воздушные массы в полях общего содержания озона, температуры и давления. — Тр. ГГО, 1985, вып. 499, с. 125—134.

АЭРОСИНОПТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЕЙ СУММАРНОГО ОЗОНА

Для решения ряда актуальных вопросов, возникающих в связи с предполагаемой проблемой ослабления озонового слоя в атмосфере, а также при оценке климатических ресурсов и моделировании атмосферных процессов для диагноза и прогноза изменения суммарного озона (СО) кроме количественных характеристик его пространственно-временной изменчивости первостепенное значение имеет в настоящее время исследование связи колебаний СО с конкретными атмосферными процессами. Основываясь на результатах такого исследования, Г. П. Гушин разработал модель суммарного озона, позволяющую дать новую интерпретацию среднего широтного распределения СО, а также сезонных и короткопериодных его колебаний [1].

Основным отличием модели суммарного озона Г. П. Гушина от моделей других авторов [2, 3, 4 и др.] является привлечение новых сведений о горизонтальном распределении СО. Имеется в виду тот экспериментально установленный факт, что струйные течения (СТ) делят поле СО на три воздушных массы с характерными значениями СО: арктическую, умеренную и тропическую [5, 6].

Согласно концепции Г. П. Гушина механизмом, обеспечивающим существование и разделение в свободной атмосфере различных воздушных масс с разными, но равномерно распределенными значениями СО, является интенсивное горизонтальное макротурбулентное перемешивание. Само это перемешивание вызывается струйным течением, горизонтальным сдвигом скорости ветра слева и справа от оси СТ и волнообразным искривлением оси СТ. При этом само СТ является своего рода подвижной границей между различными воздушными массами, препятствующей обмену между ними.

Географическое разделение воздушных масс на арктическую, умеренную и тропическую (или экваториальную) предусматривает наличие у них специфических однородных свойств, особенно температуры, в горизонтальном направлении и определенного типа стратификации, т. е. вертикального распределения температуры [7]. Следовательно, можно предположить, что смена воздушных масс должна сопровождаться сменой типа стратификации, а наличие интенсивного перемешивания циклонами и антициклонами помимо или наряду с выравниванием поля СО в каждой воздушной массе с неизбежностью должно вызывать выравнивание термобарических полей (в первую очередь температуры) в горизонтальном направлении.

Возникает вопрос, прослеживаются ли различные воздушные массы по средним значениям метеорологических величин или их комплексам так, как они прослеживаются по средним значениям СО.

Прежде, чем рассмотреть этот вопрос, напомним об известных связях СО и температуры на разных высотах в атмосфере и об особенностях статистической структуры вертикальных профилей температуры в атмосфере Северного полушария.

По данным различных авторов [1, 8, 9 и др.], средние значения коэффициентов корреляции между суммарным озоном и температурой $R(X, T)$ в тропосфере отрицательны, а в нижней стратосфере — положительны (рис. 1). При этом экстремальные значения положительных и отрицательных коэффициентов наблюдаются соответственно в стратосфере в среднем на уровне 150 гПа и в тропосфере — на уровне 850 гПа.

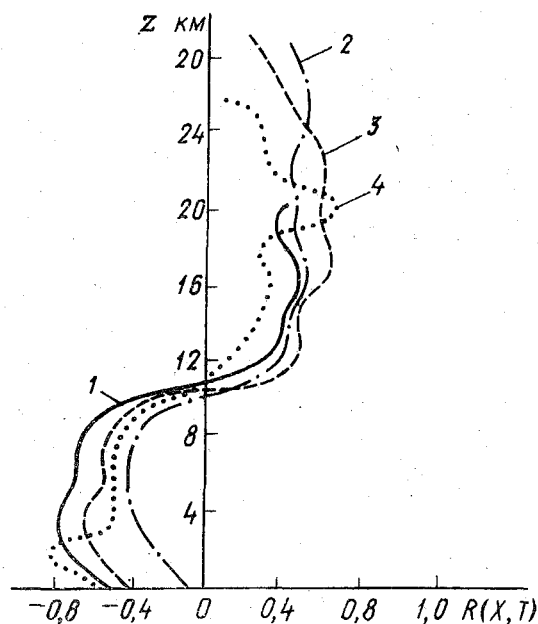


Рис. 1. Вертикальные профили коэффициентов корреляции между СО и температурой воздуха. Октябрь 1975 г.
1 — Одесса; 2 — Красноярск; 3 — Нагаево; 4 — Сковородино.

Так как общность свойств воздушной массы определяется ее формированием в определенном очаге — над определенной подстилающей поверхностью и в однородных радиационных условиях, то не меньшую роль в формировании аэросиноптических условий

образования и разрушения озона может играть пограничный слой атмосферы. Поэтому в качестве комплексного термодинамического параметра (n_x), определяющего аэросиноптические условия формирования СО, предлагается использовать отношение

$$n_x = \frac{H_{150}}{H_{850}},$$

где H_{150} и H_{850} — геопотенциальные высоты уровней 150 гПа и 850 гПа соответственно.

В данной работе по средним многолетним значениям СО за 1957—1969 гг. [4] и средним многолетним аэрологическим данным справочника [10] за 1961—1969 гг. построены совмещенные карты распределения СО и n_x за год и за отдельные месяцы. Условия данной публикации не позволяют поместить их все в статье, поэтому ограничимся только описанием этих карт.

Изолинии средних годовых значений n_x в их пространственном распределении по территории СССР принимают положение, близкое к зональному. Зону сгущенных изолиний n_x можно интерпретировать как многолетнее полярное струйное течение. Южнее этой зоны расположено размытое поле изолиний n_x , которое следует рассматривать как площадь, занятую умеренной воздушной массой со сравнительно равномерным распределением значений как n_x , так и СО. Севернее СТ расположена арктическая воздушная масса с высокими значениями параметра n_x .

Хотя в работе области с тропической массой воздуха не рассматривались, проведенный анализ позволяет сделать предварительный вывод о том, что воздушные массы прослеживаются не только по средним значениям СО, но и по значениям параметра n_x , представляющего собой комплекс термодинамических величин (температуры и давления).

Для окончательных суждений необходима проверка на более обширном материале наблюдений, включающих сведения об индексе n_x на всей территории Северного полушария.

Из анализа среднемесячных совмещенных карт распределения СО и n_x следует, что после осеннего равноденствия в октябре месяце поле n_x упорядочено, изолинии n_x в большинстве своем расположены вдоль параллелей, четко выявлен максимум значений n_x в районе Северного полюса, поле СО очень размыто.

В январе над Средней Азией оформляется зона минимальных значений СО (рис. 2). От января к апрелю происходит формирование между меридианами 25 и 50° в. д. гребня значений n_x , повышение содержания СО над всей Евразией. К июлю поле СО уменьшается повсеместно, поле n_x размывается, распадаясь на отдельные очаги (рис. 3).

Более подробное исследование рассматриваемого в статье вопроса на основе данных синхронных аэрологических и озонметрических измерений, надеемся, даст не только более убедительные результаты, но и возможность установления количественных соотношений между полями суммарного озона и формирующими их аэросиноптическими условиями.

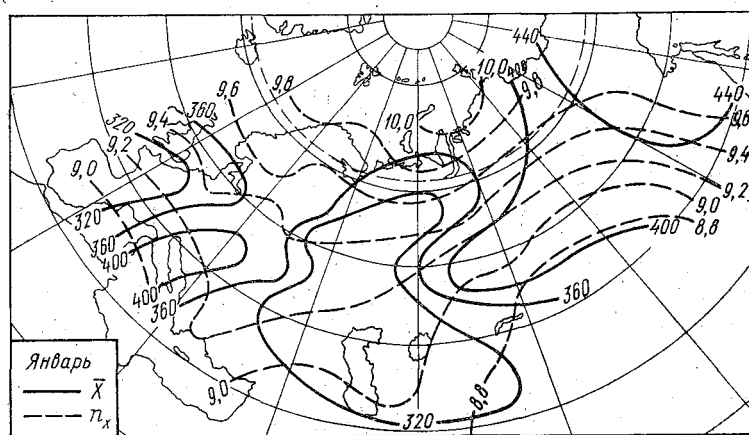


Рис. 2. Пространственное распределение средних многолетних значений суммарного озона ($\bar{X}$) и параметра n_x . Январь.

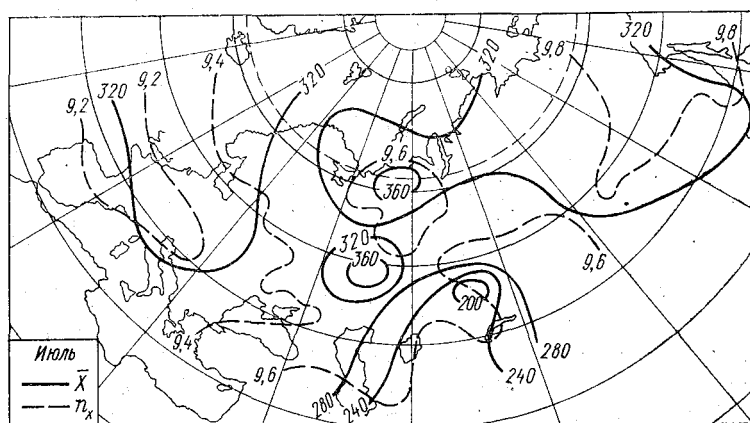


Рис. 3. Пространственное распределение средних многолетних значений суммарного озона ($\bar{X}$) и параметра n_x . Июль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуцин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1983.—237с.

2. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1980. — 287 с.
3. Россби К. Природа циркуляции в нижней части атмосферы. — В кн.: Атмосфера Земли и планет. Пер. с англ. — М.: Иностранная лит-ра, 1951, с. 25—57.
4. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1973. — 291 с.
5. Шаламянский А. М. Горизонтальное распределение общего содержания озона по данным самолетных измерений 1974—1977 гг. — Тр. ГГО, 1980, вып. 419, с. 126—135.
6. Шаламянский А. М., Ромашкина К. И. Распределение и изменение общего содержания озона в различных воздушных массах. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1980, т. 16, № 12, с. 1258—1265.
7. Хромов С. П., Мамонтова Л. И. Метеорологический словарь — Л.: Гидрометеиздат, 1974. — 567 с.
8. Гуцин Г. П. Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. — Л.: Гидрометеиздат, 1963. — 270 с.
9. Гуцин Г. П. К методике измерения общего содержания озона на мировой сети станций. — Тр. ГГО, 1978, вып. 406, с. 63—75.
10. Справочник статистических характеристик температуры и влажности в свободной атмосфере над СССР. Ч. 3. /Под ред. В. С. Комарова. — М.: Гидрометеиздат, 1972—1975. — 142 с.

УДК 551.510.534

В. В. ЯКОВЛЕВ (ЛГМИ)

ШИРОТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА НАД АТЛАНТИЧЕСКИМ ОКЕАНОМ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ СУДОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования последних десятилетий убедительно показали, что пространственно-временные вариации малых газовых составляющих атмосферы оказывают существенное влияние на формирование климата Земли. Одной из таких малых компонент атмосферы является озон, вековые изменения которого во многом обуславливают географическое распределение тропосферных очагов тепла и холода, а следовательно, и изменение климата. Мировая озонметрическая сеть достаточно скудна. Еще более малочисленны данные об озоне над огромными акваториями океанов. Между тем потребность в озонметрических данных непрерывно растет. Об этом свидетельствует организация различных крупных международных научно-исследовательских программ (GASP¹, GAMETAG² и др.).

Цель настоящей работы — пополнить банк данных новыми результатами озонметрических наблюдений и на их основе проанализировать широтный ход общего содержания озона (OCO)

¹ GASP — Global Atmospheric Sampling Program.

² GAMETAG — Global Atmospheric Measurement Experiment on Tropospheric Aerosol and Gases.

над Атлантическим океаном. Наблюдения проводились автором совместно с С. П. Смышляевым с борта научно-исследовательского судна «Профессор Визе» во время 46-го Антарктического рейса (12.11.1985 г. — 16.04.1986 г.). Маршрут движения см. на рис. 1. Измерения ОСО велись с пеленгаторной палубы судна с помощью фильтрового экспедиционного озонометра ГГО (ЭО № 33), как правило, по семь часовых серий ежедневно. Всего было выполнено около 700 измерений ОСО. Данные за день осреднялись по времени и координатам.

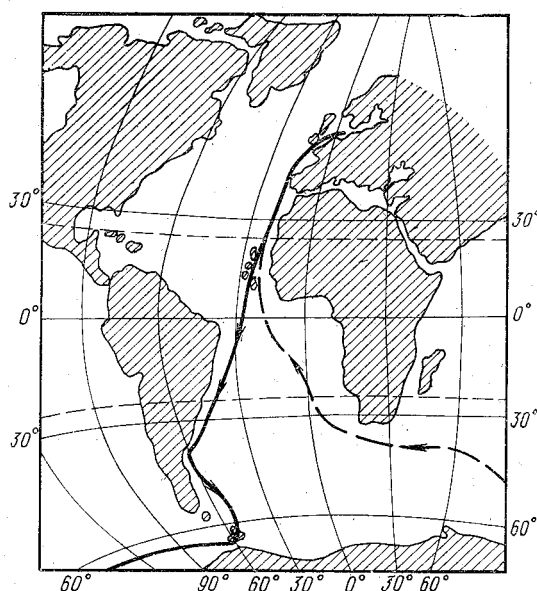


Рис. 1. Район измерений озона с научно-исследовательского судна «Профессор Визе».
 — ноябрь — декабрь 1985 г.;
 - - - март — апрель 1986 г.

Важно отметить, что результаты наблюдений ОСО были получены в осенний и весенний сезоны северного полушария и в летний — южного полушария. В целом полученные данные (рис. 2) отражают выявленные ранее тенденции изменений озона с широтой [1—7], хотя величины ОСО над отдельными районами отличаются от средних, определенных для отдельных широтных зон обоих полушарий, что вполне естественно, поскольку они соответствуют определенным условиям циркуляции конкретного района.

По пути движения судна в Антарктиду наблюдения проводились в ноябре — декабре 1985 г. с 17° с. ш. до 62° ю. ш. Изменение ОСО с широтой над Атлантическим океаном в этот период характеризуется следующими особенностями:

- максимум ОСО ($\Omega \approx 320$ Д. Е.) отмечен на широте $\varphi \approx 55^\circ$ S;
- минимум ОСО ($\Omega \approx 250$ Д. Е.) — на широте $\varphi \approx 5^\circ$ N;
- наибольший меридиональный градиент (около 2 Д. Е./град.) отмечен между 35° — 50° ю. ш.

Во время обратного движения судна из Антарктиды наблюдения проводились в марте — апреле 1986 г. с 55° ю. ш. до 40° с. ш. Они характеризуются следующими особенностями:

- максимум ОСО в южном полушарии ($\Omega \approx 300$ Д. Е.) отмечен на широте $\varphi \approx 55^\circ$ S; в северном полушарии ($\Omega \approx 380$ Д. Е.) — на широте $\varphi \approx 40^\circ$ N;
- минимум ОСО ($\Omega = 226$ Д. Е.) — на широте 2 — 5° N;
- наибольший меридиональный градиент отмечен между 30° и 40° с. ш. (около 4 Д. Е./град.) и 35° и 55° ю. ш. (около 3 Д. Е./град.).

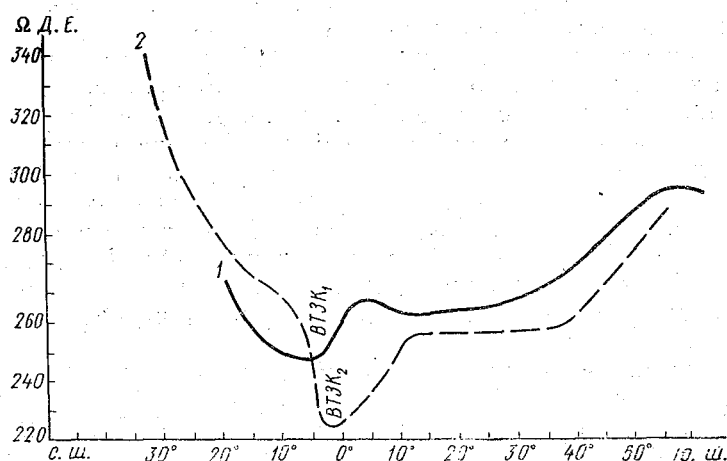


Рис. 2. Широтное распределение общего содержания озона над Атлантическим океаном.
1 — ноябрь — декабрь 1985 г.; 2 — март — апрель 1986 г.

Наблюдения показали, что близ уровня моря в тропиках межсуточные изменения температуры (2 — 3°) и давления (1 — 2 гПа) были незначительные и метеоусловия достаточно устойчивы, в то время как в свободной атмосфере происходили резкие изменения температуры, давления, циркуляционных условий, сопровождавшихся резкими колебаниями ОСО.

Как уже отмечалось, в ноябре 1985 г. был обнаружен хорошо выраженный минимум ОСО ($\Omega \approx 250$ Д. Е.) на широте $\varphi \approx 5^\circ$ N. Так называемый «озонный экватор» объясняется сходимостью пассатов северного и южного полушарий и мощным восходящим движением воздуха, заполняющим стратосферу воздухом с малым содержанием озона, поступающим из нижних слоев атмосферы.

ры [7]. Область минимума ОСО прослеживалась в экваториальной зоне и во время обратного движения судна в марте 1986 г. В этом случае «озонный экватор» также находился во внутритропической зоне конвергенции (ВТЗК) между 2° и 5° с. ш. ($\Omega = 226$ Д. Е.).

Как видно из рис. 2, на фоне низких маломеняющихся значений ОСО в зоне южных тропиков непосредственно над экватором просматривается местный максимум ($\Omega \approx 270$ Д. Е.). Вероятно, это объясняется тем, что нисходящие движения в экваториальной зоне южного полушария над Атлантикой замыкают циркуляционную тропическую ячейку, одной из ветвей которой являются восходящие движения во ВТЗК [9]. Эти нисходящие движения приводят к переносу богатых озоном стратосферных воздушных масс в тропосферу, где озон разрушается медленно и тем самым увеличивается его общее содержание.

Очень важной чертой меридионального озона является резкое различие, как бы разрыв между полярными и умеренными зонами, с одной стороны, и тропической зоной, с другой [10].

Обращает на себя внимание (см. рис. 2) ярко выраженная граница между относительно высокими значениями озона в южном полушарии к югу от 40° ю. ш. (более 300 Д. Е.) и относительно малыми к северу от нее (около 260 Д. Е.). Предварительный анализ аэрологической информации, полученной в период рейса, позволяет полагать, что наблюдаемый разрыв в значениях озона связан с положением проходящего здесь субтропического струйного течения. Это согласуется и с предположением Мак-Доуэла и Раманатана [8] о существовании в южном полушарии вблизи 55° ю. ш. кольцеобразной области повышенного содержания озона во всех сезонах года.

Сравнительный анализ наблюдений в Антарктиде и в умеренных широтах также показывает, что между 40° и 60° ю. ш. находится пояс максимальных величин ОСО ($\Omega \approx 300$ Д. Е.). Возникновение области повышенного содержания озона в средних широтах и резкое его уменьшение к 30° ю. ш. можно объяснить действием квазипостоянного субтропического струйного течения южного полушария, которое способствует накоплению озона на $50-60^{\circ}$ ю. ш. [4, 10].

Таким образом, наблюдения за общим содержанием атмосферного озона в Атлантическом океане в ноябре — декабре 1985 г. и марте — апреле 1986 г. показали значительную изменчивость озона во времени и пространстве. Зона внутритропической сходимости пассатов отмечена понижением содержания озона (250 Д. Е. — в ноябре, 226 Д. Е. — в апреле), что можно объяснить интенсивными восходящими движениями в этой области. Южнее ВТЗК наблюдался местный максимум озона (270 Д. Е.), связанный с нисходящими движениями в экваториальной зоне южного полушария над Атлантикой, замыкающими циркуляционную тропическую ячейку, одной из ветвей которой являются упомянутые выше восходящие движения во ВТЗК.

В широтном ходе ОСО в южном полушарии отмечены максимальные значения между 50 и 60° (320—340 Д. Е.), связанные с действием квазипостоянного субтропического струйного течения, которое способствует накоплению озона на 50—60° ю. ш. В этих же широтах отмечены наибольшие меридиональные градиенты ОСО (2—4 Д. Е./град).

В заключение хотелось бы отметить необходимость продолжения судовых озонметрических наблюдений. Несмотря на то что сведения о режиме и вариациях озона как одного из важнейших климатообразующих факторов имеют особое значение для осуществления климатического мониторинга, существенным пробелом остается недостаточное число данных наблюдений над океанами, особенно над Атлантикой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуцин Г. К. О распределении общего содержания озона над океанами. — Метеорология и гидрология, 1982, № 6, с. 60—67.
2. Гуцин Г. К. Основные черты горизонтального распределения общего содержания озона в Атлантическом океане. — Тр. ГГО, 1973, вып. 312, с. 76—82.
3. Гуцин Г. К. Основные особенности в распределении общего содержания озона над акваториями океанов. — Тр. ГГО, 1976, вып. 357, с. 83—105.
4. Гуцин Г. П. Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. — Л.: Гидрометеиздат, 1964.—341 с.
5. Гуцин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон в атмосфере. — Л.: Гидрометеиздат, 1983.—238 с.
6. Каримова Г. У. Атмосферный озон как индикатор динамики атмосферных процессов над океаном. — Тр. ААНИИ, 1979, т. 360, с. 82—89.
7. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Атмосферный озон и его изменения, связанные с циркуляцией над Атлантическим океаном. — Известия АН СССР, Физика атмосферы и океана, 1966, т. 2, № 8, с. 859—871.
8. Кулькарни Р. Н. Сравнение колебаний озона и его распределения по высоте в средних широтах в обоих полушариях. — В сб.: Озон в земной атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1966, с. 82—88.
9. Холтон Д. Р. Динамическая метеорология стратосферы и мезосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1979.—236 с.
10. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1973.—291 с.

УДК 551.510.534

Л. И. ТОЛСТОБРОВА (ЛГМИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛЯ СУММАРНОГО ОЗОНА НАД СРЕДНЕЙ АЗИЕЙ И КАЗАХСТАНОМ

В качестве основных характеристик статистической структуры полей суммарного озона (СО) исследовались два первых центральных момента: пространственные и временные автокорреляционные функции. Исходным материалом послужили среднемесячные зна-

чения $CO(X)$, рассчитанные по данным озонметрической сети территории СССР, ограниченной координатами $48-80^\circ$ в. д. и $38-58^\circ$ с. ш. за 1973—1984 гг. [8]. В указанный сектор, кроме озонметрических станций Средней Азии и Казахстана, вошли Свердловск, Омск и Куйбышев. Хотя используемый материал не был однородным и равномерно распределенным в течение года, что объясняется спецификой наблюдений за озоном [8], двенадцатилетний ряд данных CO позволил использовать его при климатологической оценке состояния озоносферы. Недостающие значения X восстанавливались путем интерполяции по методу скользящих средних. Ошибки восстановления не превышали ошибки самих измерений.

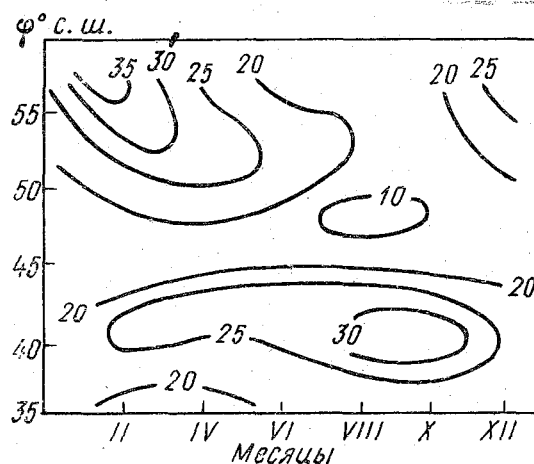


Рис. 1. Широтно-временное распределение среднеквадратических отклонений суммарного озона (Д. Е.) в районе Средней Азии и Казахстана.

По данным исходного материала были построены гистограммы распределений генеральной совокупности X и рядов отдельных пунктов. Первая достаточно хорошо аппроксимируется кривой Гаусса, а остальные представляют собой несимметричные усеченные нормальные распределения. Широтно-сезонные вариации CO над исследуемым районом соответствуют общепринятым представлениям: максимум весной, минимум осенью. Как сами значения CO , так и их годовые амплитуды максимальны в высоких широтах, минимальны в низких. На широтно-сезонные колебания CO накладывается влияние аэросиноптических условий данного района. Самым тесным образом связаны с атмосферным озоном струйные течения [3], разделяющие воздушные массы на тропическую, умеренную и арктическую со свойственными им определенными значениями CO [7].

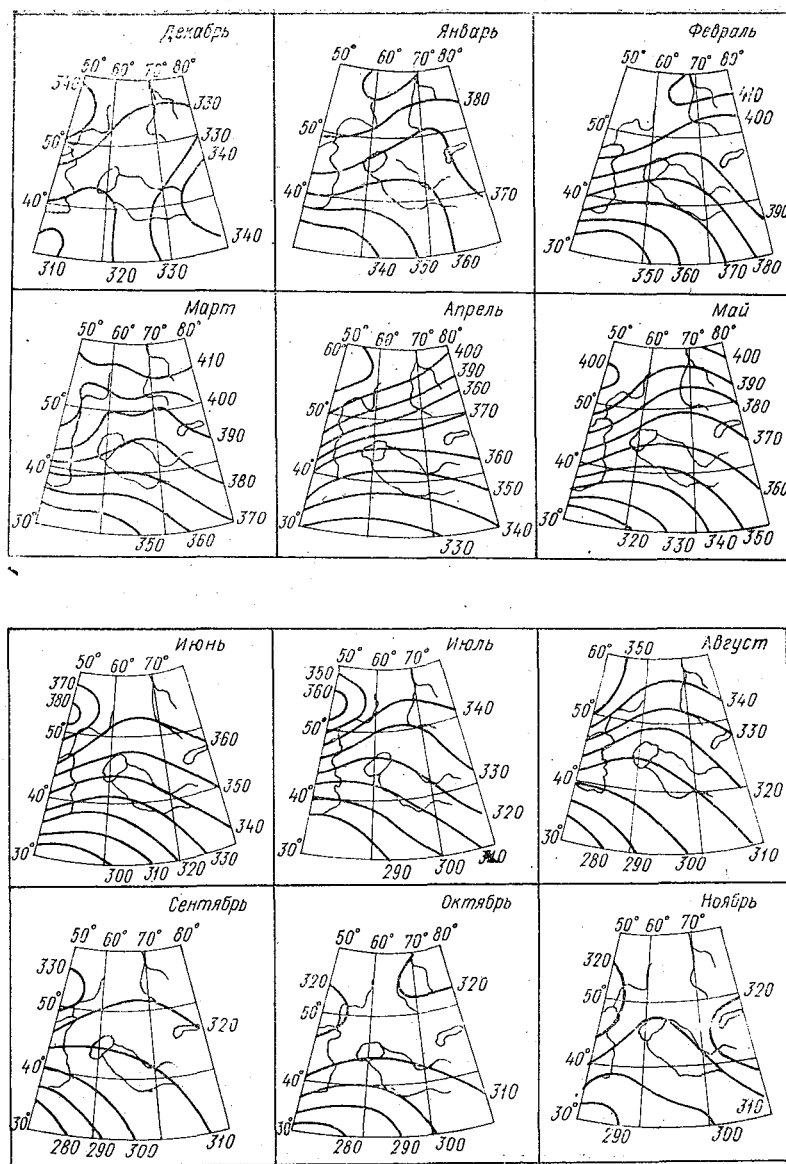


Рис. 2. Пространственное распределение средних многолетних значений суммарного озона (Д. Е.) над Средней Азией и Казахстаном.

Широтно-временное распределение среднеквадратических отклонений X (рис. 1) показывает, что наибольшие отклонения X (25—35 Д. Е.) наблюдаются в северной части сектора в зимне-весенний период и в южной части сектора почти в течение всего года, где наиболее вероятны колебания соответственно полярно-фронтального и субтропического струйных течений (СТ). Колебания СТ вызывают соответствующие колебания СО. Наблюдавшиеся в пределах 43—50° с. ш. минимальные отклонения суммарного озона (10—20 Д. Е.) обусловлены практически отсутствием смены воздушных масс в этом районе.

В пространственном распределении средних многолетних значений СО (рис. 2) характерным является тенденция к зональному распределению. Некоторое нарушение зональности распределения СО в основном связано с сезонными вариациями термобарических полей над рассматриваемой территорией. Летом (рис. 2, а) наличие относительного максимума суммарного озона в северо-западной части сектора является следствием максимума повторяемости северо-западных холодных воздушных вторжений [2]. Осенью (рис. 2, б) на фоне все еще довольно высокой повторяемости северо-западных холодных вторжений на распределение СО накладываются влияния северных и северо-восточных вторжений, способствующих формированию в северо-восточной части сектора области повышенных значений СО. Эта область максимума глубокой осенью и в начале зимы (рис. 2, в, г) перемещается южнее, вероятно, под влиянием юго-западной периферии антициклона, повторяемость которого максимальна в ноябре и довольно высока в течение всего указанного периода [2].

Пространственные (рис. 3) и временные (рис. 4) автокорреляционные функции свидетельствуют также об указанных выше свя-

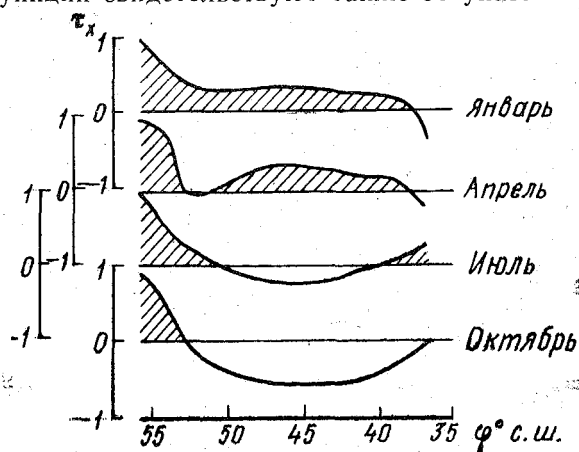


Рис. 3. Пространственные автокорреляционные функции среднемесячных значений суммарного озона в различные месяцы.

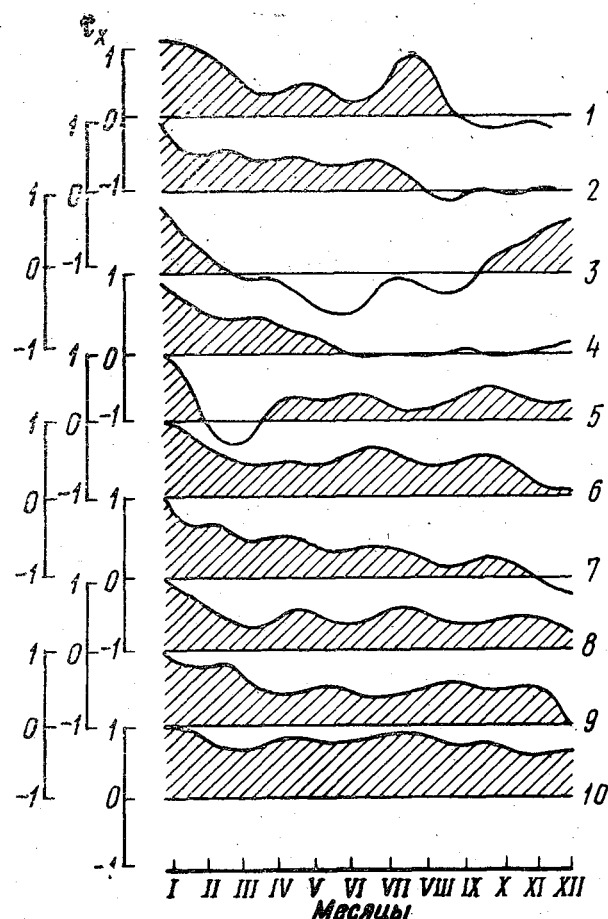


Рис. 4. Временные автокорреляционные функции среднемесячных значений суммарного озона в пунктах: 1) Свердловск; 2) Омск; 3) Куйбышев; 4) Караганда; 5) Гурьев; 6) Аральское море; 7) Алма-Ата; 8) Чарджоу; 9) Душанбе; 10) Ашхабад.

зях суммарного озона с воздушными массами. Тесная положительная зависимость между значениями СО (рис. 3) в Свердловске (56° с. ш.) и Омске (54° с. ш.) указывает, что эти пункты в подавляющем числе случаев оказываются в сравнительно однородной воздушной массе. Практическое отсутствие взаимосвязи между значениями суммарного озона, например, в Свердловске и Чарджоу (39° с. ш.), указывает на независимость этих значений: как правило, Свердловск и Чарджоу в течение года оказываются в различных воздушных массах (соответственно в арктической и

тропической). Сравнительно тесные, но обратные связи осенью, прослеживающиеся между значениями СО в Свердловске и в расположенных южнее его пунктах, являются, вероятно, следствием взаимодействия мощных высотных циклонов над Казахстаном с соседними антициклонами [1]. Указанная связь зависит от типа и интенсивности холодных вторжений, от географического положения и глубины мощного высотного циклона, от степени развития соседнего антициклона и расстояния между их центрами.

На юге Средней Азии, где при северных, северо-западных и западных вторжениях скорость перемещения воздушных масс заметно ослабляется (скорость перемещения облачных систем уменьшается соответственно в 9, 8 и 3 раза [5]), автокорреляционные временные связи суммарного озона (рис. 4, Чарджоу, Душанбе, Ашхабад) обусловлены преимущественно внутримассовыми вариациями.

В целом надо полагать, что Центрально-азиатская горная система приводит к нарушению зональности в распределении СО, ориентируя его изолинии с юго-запада на северо-восток. Однако, не исключено, что в районе Караганды и Аральского моря сравнительно низкие для этих широт значения СО являются следствием антропогенных воздействий (в районе космодрома), проявляющихся вдоль преобладающих здесь направлений (юго-западных) ветров в свободной атмосфере. Возможны и влияния выходов Южно-Каспийских и Мургабских циклонов, достигающих северных границ Казахстана. Все это представляет большой научный, практический и социальный интерес для изучения абиотической компоненты при фоновом мониторинге состояния окружающей природной среды и требует специального исследования.

На формирование полей озона над Средней Азией оказывает также влияние характер фазы квазидвухлетнего цикла в экваториальной стратосфере, от которого зависит существование определенных особенностей в процессах тропосферы над внетропическими широтами. Например, при восточной фазе квазидвухлетнего цикла в определенные периоды, особенно при интенсивных потеплениях в арктической стратосфере зимой, обнаружено резко аномальное повторение меридиальных процессов смешанной формы циркуляции, обусловивших экстремальные положительные аномалии температуры над Средней Азией [4]. В исследуемом районе указанное квазидвухлетнее влияние во временном ходе X прослеживается (рис. 5, а) на 4 месяца раньше, чем во временном ходе температуры воздуха T . Совмещенные экстремумами асинхронные кривые хода X и T обнаруживают некоторую согласованность. Особенно это заметно в временном ходе соответствующих скользящих семимесячных средних величин (рис. 5, б) по чередованию уровней их экстремальных значений.

Итак, в зависимости от формы атмосферной циркуляции взаимосвязи термобарических полей с полями суммарного озона могут быть синхронными и асинхронными, прямыми и опосредство-

ванными, положительными и отрицательными. Детальное изучение последних позволит установить количественные соотношения между озоном и термобарическими характеристиками, а обнаруживающиеся асинхронные связи между ними дают широкие возможности в оценке и прогнозе состояния озоносферы и нижней стратосферы. Последняя играет существенную роль в формировании тропопаузы [6]. Учет этого обстоятельства может быть полезным при прогнозировании метеорологических условий полетов самолетов на больших высотах и при решении ряда других задач, в частности, при исследовании механизма взаимодействия между стратосферой и тропосферой.

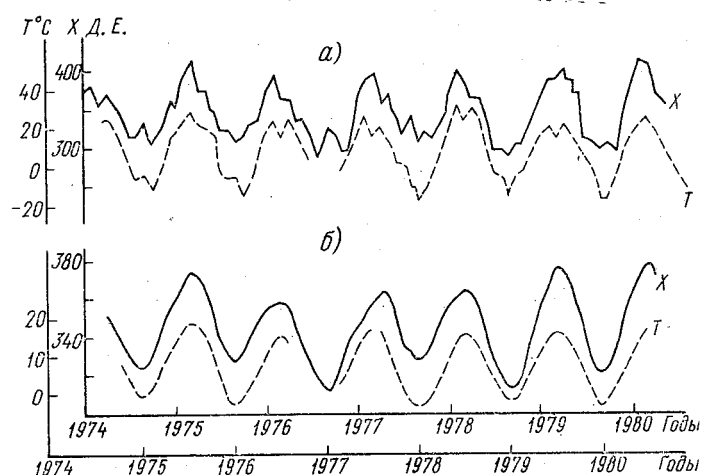


Рис. 5. Временной ход: а — среднемесячных значений суммарного озона (X) и температуры воздуха у поверхности Земли (T); б — скользящих семимесячных средних тех же величин. Аральское море, 1974—1980 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркова М. В., Дудкин О. И. Комплексный аэросиноптический анализ выдающегося высотного циклона над севером Средней Азии. — Труды САННИИ Госкомгидромета, 1983, вып. 86 (166), с. 9—23.
2. Войнова Т. А. и др. Статистические характеристики типов синоптических процессов Средней Азии. — Труды САННИИ Госкомгидромета, 1983, вып. 95 (176), с. 3—11.
3. Гуцин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон в атмосфере. — Л.: Гидрометеиздат, 1983.—238 с.
4. Инагамова С. И. Некоторые особенности макропроцессов в тропосфере над атлантико-евразийским сектором в экстремально холодные и экстремально теплые месяцы для территории Средней Азии. — Труды САННИИ ГМИ, 1978, вып. 54 (135), с. 78—86.
5. Қалбыдаев О. О скорости перемещения холодных фронтов по данным об облачности на снимках, полученных из космоса. — Труды САННИИ Госкомгидромета, 1983, вып. 85 (166), с. 73—76.

6. Мушенко П. М., Толстоброва Л. И. Влияние изменений термического состояния нижней стратосферы на параметры тропопаузы. — ВИНТИ, № 4184-84, 1984.—с. 15.

7. Шаламянский А. М., Ромашкина К. И. Распределение и изменение общего содержания озона в различных воздушных массах. — Изв. АН СССР ФАО, 1980, т. 16, № 12, с. 1258—1265.

8. Общее содержание атмосферного озона и спектральная прозрачность атмосферы. Справочные данные по станциям СССР за 1972—1982 гг. Под редакцией Г. П. Гущина. — Л.: Гидрометеиздат, 1978—1985 гг.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>И. Г. Деминов.</i> Пространственно-временные вариации озона и температуры средней атмосферы при антропогенных возмущениях	6
<i>Г. А. Кокин, С. Г. Звенигородский, С. П. Смышляев.</i> Оценка влияния аэрозоля на содержание некоторых малых газовых составляющих атмосферы	13
<i>В. А. Марков, В. А. Федотов.</i> Применение асимптотических методов в задачах фотохимии атмосферы	21
<i>В. А. Юдин, В. А. Zubov.</i> Вихревой перенос консервативных примесей планетарными волнами	26
<i>Е. И. Басманов.</i> Климатология озона и возможность его долгосрочного прогнозирования	36
<i>К. В. Кондратович, В. В. Осечкин, Е. В. Гниловской.</i> О роли парамагнитных свойств молекулярного кислорода атмосферы в механизме формирования климатических максимумов общего содержания озона	42
<i>А. Х. Хргиан.</i> О вековых изменениях тропосферного озона	52
<i>В. П. Булатов, М. З. Козлинер, Н. С. Лешенюк, В. Н. Хабаров.</i> Химические процессы в тропосфере с участием восстановленных соединений серы и озона	58
<i>Л. С. Ивлев.</i> О влиянии пылевых выносов на концентрацию атмосферного озона	63
<i>В. А. Кононков, С. П. Перов, С. Г. Лебедев, В. Г. Сирота, В. П. Челибанов.</i> Метрологическое исследование ракетного хемилюминесцентного озонметра	79
<i>А. Г. Попов, Т. Д. Жуковская.</i> К вопросу о точности измерений общего содержания атмосферного озона широкополосными фильтровыми приборами	86
<i>А. В. Шашкин, Л. А. Соколова.</i> Измерение спектральной оптической толщины атмосферы с помощью автоматического комплекса	90
<i>В. В. Осечкин, Е. В. Гниловской.</i> Оценка некоторых нуклон-ядерных взаимодействий космических лучей в озоносфере	96
<i>Р. С. Стеблова.</i> Изменение электронной концентрации во время полного солнечного затмения за счет нейтральных компонент	105
<i>Ф. Д. Чернышев, Т. Ю. Щегельская, В. И. Гибалов, В. Г. Самойлович.</i> Энергия электронов и константа диссоциации кислорода в барьерном разряде	112
<i>Ю. Н. Гуляев, А. В. Дикинис.</i> О возможности уточнения прогноза тумана над водной поверхностью по данным судовых измерений концентрации озона	118
<i>П. М. Мушенко, Л. И. Толстоброва.</i> Аэросиноптические условия формирования полей суммарного озона	123
<i>В. В. Яковлев.</i> Широтное распределение общего содержания озона над Атлантическим океаном по результатам судовых измерений	127
<i>Л. И. Толстоброва.</i> Исследование пространственно-временной статистической структуры поля суммарного озона над Средней Азией и Казахстаном	131

Межвузовский сборник научных трудов, вып. 101

АТМОСФЕРНЫЙ ОЗОН

Редактор *О. С. Крайнова*

Корректор *Р. В. Федорова*

Сдано в набор 21.04.88. Подписано в печать 22.12.88. М-27238. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Лит. гарн. Печать высокая. Печ. л. 8,7. Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 300 экз. Темплан 1988 г., поз 220. Зак. 288. Цена 1 р. 50 коп. ЛГМИ 195196, Малоохтинский пр., 98.

Типография ВВМУПП им. Ленинского комсомола