

УДК 523.4

Роль стратосферного аерозолі у формуванні озонного шару

О. В. Мороженко, А. В. Шавріна, О. А. Велесь

Головна астрономічна обсерваторія Національної академії наук України
03680, МСП, Київ-127, Голосіїв

Наближеними модельними розрахунками обґрунтовано ідею, що головну роль в ослабленні потужності озонного шару може відігравати аерозольне забруднення верхніх шарів земної атмосфери. Так, для зареєстрованого 10 %-го зменшення об'ємної концентрації головного озонного шару достатньо збільшення оптичної товщини чисто розсіюючого стратосферного аерозолі приблизно на 0.003 при радіусі частинок $r = 0.05$ мкм, або на 0.03 при $r = 0.10$ мкм.

РОЛЬ СТРАТОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ ОЗООНОВОГО СЛОЯ, Мороженко А. В., Шаврина А. В., Велесь А. А. — Приближенными модельными расчетами обоснована идея, согласно которой главную роль в ослаблении озонного слоя может играть аэрозольное загрязнение верхних слоев атмосферы. Так, зарегистрированное 10 %-е уменьшение объемной концентрации озона главного озонного слоя может быть обусловлено увеличением оптической толщины чисто рассеивающего стратосферного аэрозоля приблизительно на 0.003 при радиусе частиц $r = 0.05$ мкм или на 0.03 при $r = 0.10$ мкм.

THE IMPORTANCE OF THE STRATOSPHERIC AEROSOL IN THE FORMATION OF THE OZONE LAYER, by Morozhenko A. V., Shavrina A. V., Veles' A. A. — Our approximate model calculations substantiate the idea that the most important factor in the attenuation of the ozone layer may be the aerosol contamination of the upper atmospheric layers. For instance, a 10-percent decrease of the ozone volume concentration recorded in the main ozone layer may be caused by an increase of about 0.003 or 0.03 in the optical thickness of the purely scattering stratospheric aerosol when the particle radius r is 0.05 μm or 0.10 μm , respectively.

Перша інформація про зменшення потужності озоносфери з'явилась у 1985 р. [5], згідно з якою в 1980 р. над Антарктикою спостерігалась так звана озонна дірка. Переобробка попередніх спостережень показала, що зменшення потужності озоносфери прослідковується щонайменше до 1970 р. [10, 11]. Дещо пізніше зменшення потужності озонного шару було зареєстроване над європейським та американським континентами. Виявилось, що в дійсності концентрація озону зменшується (до 10 %) лише для висот більше 10 км, в той час як в нижній тропосфері має місце приблизно таке ж саме збільшення. Ці зміни було приписано збільшенню газового забруднення атмосфери, в першу чергу фреонами та окислами азоту. Всупереч цій

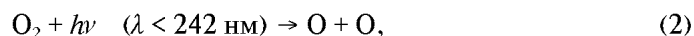
загальноприйнятій думці ми висловили припущення, що зменшення потужності основного озонного шару ($h > 20$ км) зумовлене збільшенням концентрації стратосферного аерозолю [1, 8], про що й буде йти мова нижче.

Як відомо [3], основним механізмом утворення озону є реакція потрійних зіткнень атомарного та молекулярного кисню:



де M — довільна третя молекула.

Що стосується джерел поповнення атмосфери атомарним киснем, то головним є дисоціація молекулярного кисню. У стратосфері домінуючою є реакція фотодисоціації молекулярного кисню в процесі поглинання сонячного випромінювання:



(порогова енергія дисоціації $h\nu_0 = 5.117$ еВ), а в тропосфері — реакції двокомпонентних



та трикомпонентних



зіткнень. Тут B — також молекула довільного газу.

Реакція (2) означає, що при поглинанні фотона, в залежності від його енергії, молекула A переходить у збуджений стан A^* , який може бути обертовим, коливальним чи електронним, або буде відповідати умовам, при яких відбуваються процеси дисоціації чи іонізації молекули. Швидкість утворення збуджених молекул визначається рівнянням

$$d[A^*]/dt = [A] \int_{\nu_0}^{\infty} E_{\nu} \exp[-(\tau_0^g(\nu) + \tau_0^a(\nu))/\mu] \alpha_{\nu} d\nu = [A]J. \quad (5)$$

Тут $[A^*]$ та $[A]$ — об'ємні концентрації збуджених та незбуджених молекул, E_{ν} — інтенсивність сонячного випромінювання на верхній межі атмосфери, ν_0 — частота, яка відповідає пороговій енергії для реакції фотодисоціації, $\tau_0^g(\nu) = \tau_p^g(\nu) + \tau_n^g(\nu)$ та $\tau_0^a(\nu) = \tau_p^a(\nu) + \tau_n^a(\nu)$ — оптичні товщини газової та аерозольної складових атмосфери як суми розсіюючих та поглинаючих (в молекулярних смугах поглинання) складових, α_{ν} — монохроматичний коефіцієнт поглинання даного газу, J — коефіцієнт швидкості фотодисоціації, при розрахунках якого, наскільки нам відомо, до цього часу враховувалась лише газова складова атмосфери.

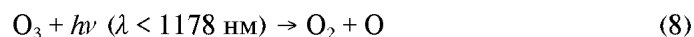
Швидкість $d[C]/dt$ двокомпонентних реакцій (3) визначається як

$$d[C]/dt = [A][B]k_{AB}, \quad (6)$$

де k_{AB} — коефіцієнт швидкості дисоціації в процесі двокомпонентних зіткнень, величина якого визначається ефективним перерізом зіткнення двох молекул, нормованими функціями розподілу швидкостей молекул, а також відносною скалярною швидкістю зіткнень. Для трикомпонентних реакцій

$$d[C]/dt = [A][B][M]k_{ABM}. \quad (7)$$

Що стосується знищення молекул озону, то тут також основними є реакції фотодисоціації



($h\nu_0 = 1.052$ еВ) та зіткнення молекули озону з атомом кисню



Протягом відповідного часу між озоном та молекулярним киснем встановлюється рівновага, яка визначається відношеннями

$$[\text{O}_3]/[\text{O}_2] \approx (k_{12}J_2[\text{M}]/k_{13}J_3)^{1/2} \quad (10)$$

вдень, та

$$[\text{O}_3]/[\text{O}_2] \rightarrow k_{12}[\text{M}]/k_{13} \quad (11)$$

вночі. Тут J_2 , J_3 — коефіцієнти фотодисоціації атомів кисню та озону відповідно; k_{12} та k_{13} — коефіцієнти швидкостей дисоціації в процесі подвійного зіткнення молекул кисню та озону.

Інші газові складові відіграють значно меншу роль в фотохімії озону, тому ми не будемо їх враховувати. Зробимо лише виняток для молекул, у склад яких входять атоми хлору, оскільки основну роль в зареєстрованому зменшенні озону приписують фреонам.

Як відомо, фреони безпосередньо не взаємодіють з озоном. Руйнівну роль відіграє атом хлору, який вивільняється в реакції фотодисоціації:



Як видно, для цих реакцій необхідні більш енергетичні кванти, ніж для реакцій фотодисоціації кисню, а тому лише через значну спектральну залежність оптичної товщини навіть чисто газової атмосфери значення коефіцієнтів J для цих реакцій будуть меншими, ніж для молекул кисню. Що стосується атомів фтору, то для їхнього відриву необхідна взаємодія молекули фреону зі значно енергетичнішими фотонами, завдяки чому ймовірність цього процесу досить мала.

Як видно з виразу (5), значення коефіцієнта швидкості реакції фотодисоціації може змінюватись через зміну сонячної сталої або значення оптичної товщини атмосфери. Так, зареєстровані зміни потужності сонячного випромінювання в далекій УФ-ділянці спектру [3] можуть спричинити зміну об'ємної концентрації стратосферного озону в межах 3 % [9]. У цьому випадку зміна J не буде залежати від висоти Сонця над горизонтом.

Інша ситуація буде при зміні $\tau_0(\lambda)$, тому що це завжди буде призводити до зміни залежності коефіцієнта швидкості реакції фотодисоціації від висоти Сонця. Якщо зміна оптичної товщини зумовлена варіаціями аерозольної складової атмосфери, то зміни величини J будуть визначатися спектральною залежністю $\tau_a(\lambda)$, тобто розміром частинок та спектральним значенням комплексного показника заломлення. Завдяки спектральній залежності оптичної товщини зміна величини останньої сильніше проявиться для тих газів, для яких реакція фотодисоціації відбувається при взаємодії з фотонами більшої енергії.

Очевидно, що різниця в зміні коефіцієнта J різних газів буде найбільшою для дрібних частинок. По-перше для дрібного аерозолу (а саме такі частинки тривалий час можуть утримуватись у верхніх шарах атмосфери) оптична товщина досить сильно збільшується зі зменшенням довжини хвилі. Так, при середньому радіусі частинок 0.1 мкм розсіююча складова оптичної товщини при переході від довжини хвилі 1178 нм до 242 нм збільшується приблизно в 50 разів. По-друге, практично для всіх мінералів, а також значного класу конденсатів показник заломлення є комплексним, а уявна його частина збільшується зі зменшенням довжини хвилі (принаймні для довжин хвиль менше 400 нм). Тому повна оптична товщина буде показувати ще сильнішу спектральну залежність. Поява аерозольної складової призведе до зменшення концентрації атомарного кисню, внаслідок чого зменшиться продуктивність утворення молекул озону, а також швид-

кість розпаду останніх. Але завдяки тому, що для реакції (2) необхідна взаємодія з більш енергійним фотоном, ніж для реакції (8), поява аерозольної складової зумовить більше уповільнення процесу утворення молекул озону, ніж зменшення швидкості його руйнації в процесі реакції фотодисоціації (8). Внаслідок цього зменшення концентрації стратосферного озону буде зумовлено не збільшенням швидкості руйнації останнього, а зменшенням продуктивності його утворення, а згаданої вище рівноваги між озоном та молекулярним киснем вдень (вираз (10)), буде досягнуто при менших концентраціях $[O_3]$.

Важливо відзначити, що збільшення аерозольного забруднення верхніх шарів атмосфери також послаблює руйнівну силу фреонів. Це зумовлено тим, що основні реакції зі створення атомарного хлору проходять при взаємодії з фотонами $\lambda < 226$ нм, тобто, швидкості цих реакцій зменшаться навіть більше, ніж для молекулярного кисню.

На сучасному етапі наших знань про аерозольне забруднення верхніх шарів атмосфери не існує реальної можливості строго промодельовати зміну коефіцієнтів J під впливом аерозольного ослаблення. Справа в тому, що використання експоненти у виразі (5) навіть при чисто газовій атмосфері не зовсім коректне. При строгому підході вже при $\tau_0 > 0.1$ необхідно розраховувати функцію пропускання земної атмосфери з урахуванням багатократного розсіювання. Це означає, що у випадку газово-аерозольної атмосфери необхідні (крім даних про газову складову) ще дані про спектральні залежності оптичної товщини, альbedo однократного розсіювання та індикатриси розсіювання аерозольної складової, значення яких можна розрахувати лише при наявності даних про спектральні значення комплексного показника заломлення частинок та параметри функції розподілу їх за розмірами. Нам не відомі такі дані для стратосферного аерозолі, тому ми обмежимося лише оцінкою можливого ефекту аерозольної складової на процес утворення озону. Проведемо розрахунки в рамках наступних допущень.

1. Атмосферний шар для висот більше 30 км є оптично однорідним та ізотермічним;
2. Аерозольні частинки є чисто розсіюючими однорідними сферами, їхня дійсна частина показника заломлення для всіх довжин хвиль рівна 1.33;
3. Функція розподілу частинок за розмірами описується нормально-логарифмічним законом

$$N(r)dr = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp[-(\ln^2 r/r_0)/(2\sigma^2)] d\ln r, \quad (15)$$

де $N(r)$ — кількість частинок радіусом r в інтервалі dr , r_0 — середнє геометричне значення радіуса частинок, а $\sigma^2 = 0.1$ — дисперсія логарифма радіусів.

Розрахунки велись для двох значень $r_0 = 0.05$ та 0.10 мкм. Для оптичної товщини на довжині хвилі $\lambda = 1$ мкм, згідно з експериментальними даними «Nimbus-7» [6], приймалися значення $\tau_0 = 0.001$, 0.01 та 0.100 . Спектральні величини $\tau_a(\lambda)$ знаходились перерахунком відповідних спектральних залежностей фактора ефективності розсіювання для цих розмірів частинок [4]. Для молекул кисню та озону використані значення $\alpha(\nu)$, які отримані відповідно в роботах [12] та [9] в лабораторних умовах при температурі 230 К зі спектральною роздільною здатністю біля 0.1 нм.

В таблиці показані відносні (по відношенню до концентрації озону при чисто газовій атмосфері $[O_3]_0$) зміни концентрації озону для трьох значень μ для перерахованих вище моделей аерозольної складової верхніх шарів атмосфери.

Відносні зміни концентрації озону $[O_3]_a/[O_3]_0$, % для трьох значень μ

μ	r_a (1 мкм)				
	0.001	0.010	0.001	0.010	0.100
	$r_0 = 0.05$ мкм		$r_0 = 0.10$ мкм		
1.00	96	68	99.6	95.4	60
0.94	96	66	99.5	95.1	57
0.64	95	55	99.3	93.2	44

Як видно, зареєстроване зменшення об'ємної концентрації озону у верхніх шарах атмосфери на 10 % дійсно може бути зумовлене згаданим вище аерозольним забрудненням стратосфери. При цьому для частинок з радіусом 0.05 мкм необхідні менші потужності аерозольного забруднення, ніж для частинок з радіусом 0.10 мкм, що зумовлено різними спектральними значеннями коефіцієнта розсіяння для цих частинок.

Звичайно, наші розрахунки не можуть претендувати на високу достовірність, але можуть розглядатись як підтвердження ідеї, що збільшення аерозольного забруднення верхніх шарів земної атмосфери дійсно призведе до зменшення потужності озонового шару та що при строгому моделюванні процесів утворення та руйнації озону необхідно враховувати ослаблення сонячного випромінювання стратосферним аерозолем.

Робота виконана при фінансовій підтримці Міністерства освіти та науки України (Грант 6/49).

1. Велесь А. А., Мороженко А. В., Шаврина А. В. О влиянии стратосферного аэрозоля на процессы образования озонового слоя // Естественные и антропогенные аэрозоли: Сб. тезисов 2-й Международ. конф. — С.-Петербург, 1999.—С. 103.
2. Хит Д. Ф., Текакара М. П. Солнечный спектр в области 1200—3000 Э // Поток энергии Солнца и его изменения / Под ред. О. Уайт. — М: Мир, 1980.—С. 212—232.
3. Чемберлен Дж. Теория планетных атмосфер. — М.: Мир, 1981.—352 с.
4. Яновицкий Э. Г., Думанский З. О. Таблицы по рассеянию света полидисперсной системой сферических частиц. — Киев: Наук. думка, 1972.—121 с.
5. Farman J. C., Gardiner B. G., Shanklin J. D. Large losses of ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction // Nature.—1985.—315, N 1.—P. 207—210.
6. Hansen J. Climate forcings and feedbacks // Long-term monitoring of global climate forcings and feedbacks: NASA Conf. Publ. 3234. — New York, 1992.—P. 6—12.
7. Keating G. M. The response of ozone to solar activity variations: A review // Solar Phys.—1981.—74, N 2.—P. 321—347.
8. Morozhenko A. V., Shavrina A. V. The conception of gas and aerosol pollution monitoring (for altitudes more than 30 km) on board the International Space Station // Sixteenth Coll. on high resolution molecular spectroscopy. Dijon. 6—10 September 1999, Program and Abstracts. Post—Deadline Posters.—P. 8.
9. Orphal J. et al. Absorption cross-sections of O_3 at atmospheric temperatures (203—293 K) and pressures (100—1000 mbar) in the 12500—40000 cm^{-1} spectral range measured using FTS // Chem. Phys. Lett.—2000. (<http://www-iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec.html>).
10. Reinsel G. C., Tiao G. C., DeLuisi J. J., et al. Analysis of upper stratospheric umkehr ozone profile data for trends and the effect of stratospheric aerosols // J. Geophys. Res.—1984.—89, —P. 4833—4840.
11. Tiao G. C., Reinsel G. C., Pedrick J. H., et al. A statistical trend analysis of ozonozonde data // J. Geophys. Res.—1986.—91.—P. 13121—13136.
12. Yoshino K., Esmond J. R., Cheung A. S.-C., et al. High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O_2 // Planet. and Space Sci.—1992.—40, N 2/3.—P. 185—192.

Поступила в редакцию 30.04.00