

С. П. Перов
А. Х. Хргиан

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА



ЛЕНИНГРАД
ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ
1980

Посвящена проблеме озона в ее современном развитии, химическим и физическим свойствам молекулы озона, методам его наблюдения, фотохимическим теориям озона, взаимодействующего с соединениями азота, хлора и т. д., данным о его вертикальном распределении и общем содержании в различные сезоны и над различными широтами, образованию, переносу и разрушению озона в стратосфере и тропосфере и динамическим свойствам озона в связи с общей циркуляцией атмосферы. Внимание уделено новейшим исследованиям озона, в том числе антропогенным влияниям на озон, и фотохимии озона.

Предназначена для учащихся, научных работников и инженеров, связанных в своей деятельности с проблемами атмосферы и ее освоения.

The book «The Modern Problems of Atmospheric Ozone» by S. P. Petrov and A. Kh. Khrgian deals with the modern concept of ozone problem: the chemical and physical properties of ozone molecule, observational practices, photochemical theory of ozone interacting with nitrogen, chlorine and other compounds, data on ozone vertical distribution, general cycle of formation, transport and destruction of ozone and total content during different seasons and in various latitudes in stratosphere and troposphere, dynamical properties of ozone in connection with atmospheric circulation. Attention is paid to recent investigations of ozone as well as anthropogenic impact on ozone and its photochemistry.

The monograph is meant for students, research workers and engineers dealing with atmospheric problems.

История научных идей, которые возникали, развивались и порой снова впадали в безвестность, очень поучительна для того, кто хочет понять пути человеческого познания. Так, например, теория рассеяния света, возникшая в XIX в. с целью объяснить лишь голубой цвет неба, в наше время стала важнейшим орудием исследования атмосферы

Когда в 1938 г. известный английский геофизик Сидней Чепмен делал в Москве, в большом зале Гидрометеорологического института, доклад об изучении верхней атмосферы (незадолго до этого он опубликовал первые опыты фотохимической теории ионосферы и слоя озона), один из молодых слушателей задал ему вопрос «Зачем оно нужно?» В ответ Чепмен привел рассказ об одной светской даме, посетившей лабораторию известного профессора и спросившей его иронически: «Какая польза от изобретения еще одного нового прибора?» На это профессор, рассердившись, ответил «Скажите, какая польза от еще одного новорожденного ребенка?»

Прошли годы, и проблема верхней атмосферы (и атмосферного озона) из новорожденного ребенка выросла во взрослого, очень деятельного и разносторонних способностей человека, занявшего в науке прочное место. И прикладные задачи авиации, и динамика атмосферы, вопросы ее загрязнения и климата, и сами условия жизни человека оказались зависящими от изменений малой составляющей атмосферы — озона

Взрыв исследований в середине XX в. сделал свой большой вклад и в учение об озоне. Возникли новые методы наблюдений, в том числе космические, собраны обширные данные о распределении озона, построены его уточненные теории и, говоря языком современной геофизики, модели озона атмосферы. Этими исследованиями заинтересовались также биологи, социологи и экономисты.

В книге «Физика атмосферного озона» [127] мы попытались, начав с исторических данных, изложить физические основы учения об озоне. В данной монографии мы показываем, в каком направлении это учение развивалось далее и, главное, какие проблемы оно породило. Сюда относятся биологическая опасность озона и регулируемой им ультрафиолетовой радиации, необходимость создания метрологии озона, развитие фотохимии атмосферы, содержащей окислы азота и хлора, выяснение мощности больших источников и стоков озона, оценка создаваемого им в верхней атмосфере нагревания и многое другое.

Изучение этих проблем сейчас идет вширь и вглубь, привлекая многих специалистов смежников. Но именно геофизики должны заботиться об единстве исследований, о совместимости методов измерений, о правильном физическом смысле моделей и о том, чтобы в прикладных исследованиях использовались точные данные об озоне. В объединении новых данных состояла одна из задач нашей монографии.

Главы I и V—IX написаны А. Х. Хргианом, гл. II—IV — С. П. Перовым.

Как и при написании предыдущей монографии 1973 г., неоценимую помощь оказали нам коллеги из Международной комиссии по атмосферному озону — А. С. Бритаев, Г. П. Гушин, Г. И. Кузнецов (СССР), Х. У. Дютш (Швейцария) — ныне Президент Комиссии, А. Дзевульская-Лосева (ПНР), Р. Божков (ВМО), В. Атманшпахер, Х. Петцольд, П. Фабиан (ФРГ), Б. У. Бовилль (Канада), П. Крутцен (Швеция), К. Грасник (ГДР), А. Мани (Индия), Д. Уолшоу (Англия) — секретарь Комиссии, А. Васси, Б. Лутьер, Ж. Виллен, П. Эмдье (Франция) и Э. Хилсенрат, Д. Хит (США). Они помогли нам присылкой регулярных выпусков «Ozone data for the World», наблюдений обсерватории Хознпейсенберг (ФРГ), наблюдений Института геофизики Польской Академии наук, трудов Лаборатории атмосферной физики Технологического института в Цюрихе и многочисленных оттисков новейших исследований. Наши советские коллеги Г. П. Гушин, В. М. Искандарова, Г. У. Каримова, А. Л. Ошерович, А. И. Репнев, Д. Ф. Харчилава много помогли как материалами, так и при составлении библиографии по атмосферному озону на русском языке за 1975—1978 гг. Большое значение для работы имели и опубликованные в 1973 и 1978 гг. труды международных симпозиумов по озону в Арозе (1972) и в Дрездене (1976).

Авторы выражают благодарность Л. С. Рябовой и Н. А. Петренко за большую и квалифицированную помощь в подготовке рукописи, библиографии и таблиц для монографии.

§ 1. Проблема озона

Проблема озона возникла — лучше сказать, была признана важной проблемой физики атмосферы — только полвека тому назад. Именно в 1920-х гг. было обнаружено, что верхняя атмосфера обладает рядом особенных свойств, отсутствующих у нижних слоев воздуха. Так, в 1923 г. был открыт в ней теплый слой как путем сумеречных наблюдений, которые делал В. Г. Фесенков в Харькове, так и путем наблюдений за возгоранием и угасанием метеоров, выполненных Ф. А. Линдеманом и Г. М. Добсоном в Англии. Еще ранее В. Слайфер и Р. Рэлей описали таинственное, как тогда казалось, свечение ночного неба, рождающееся тоже в верхней атмосфере и включавшее зеленые и красные спектральные линии. Через два года после открытия Фесенкова и Добсона Дж. Мак-Леннан в США доказал, что в ночном небе светится атомарный кислород, и положил этим самым начало атмосферной химии свободных радикалов. Среди последних обнаружился позднее и светящийся интенсивно на ночном небе (в инфракрасных лучах спектра) гидроксил ОН. В том же 1925 г. В. И. Виткевич в Москве обнаружил и замечательные акустические свойства верхней атмосферы, обусловленные, в частности, сезонной сменой ее циркуляции.

В 1925 г. были также экспериментально определены высоты главных ионосферных слоев и определена в них высокая концентрация свободных электронов, а в 1927 г. было открыто и поглощение радиосигналов в области ниже слоя *E*, там, где мы теперь помещаем слой *D* с его необычными химическими свойствами — с обилием свободных радикалов. В 1928 г. наблюдалось впервые «мировое эхо» — отражение радиосигналов от магнитосферы Земли — первое свидетельство о существовании этой крайней области атмосферы.

В 1930 . . . 1931 гг. С. Чепмен в Англии предложил первую фотохимическую теорию озона («кислородную»), образующегося при упругих столкновениях молекул O_2 и атомов O с третьей молекулой M . Таким образом за короткое время был обнаружен ряд процессов и свойств верхней атмосферы. Со многими из них был связан озон, и это придавало большой интерес его наблюдению.

В 1926 . . . 1931 гг. были созданы новые приборы для наблюдения озона и его вертикального распределения, определены его оптические характеристики, открыты многие пункты наблюдений и даже сделана попытка выяснить, как меняется озон с прохождением цикло-

нов и антициклонов. В 1929 г. в Париже был проведен первый международный симпозиум, посвященный озону, а в 1931 г. П. Гетт опубликовал и первую монографию об атмосферном озоне, переведенную на русский язык в 1933 г.

Эта вспышка интереса была очень полезной для прогресса учения об озоне — так, например, сконструированный тогда спектрофотометр Добсона до сих пор служит основой сети наблюдений озона во всем мире. Интерес этот, однако, заглох в начале 1930-х гг. То была эпоха развития динамической метеорологии, гораздо более актуальной в ту пору задачи, чем наблюдение верхних слоев.

Ракетная техника, развившаяся в пору второй мировой войны, заставила вновь заинтересоваться проблемой более высоких слоев атмосферы, для наблюдений которых она, кстати, предложила и отличные «носители» приборов. Уже в 1946 и 1949 гг. с помощью трофейных ракет V-2 в США были выполнены первые наблюдения озона до высот 35 . . . 70 км. В 1947 г. один из авторов этих строк опубликовал обзор скромных еще в то время знаний об озоне, в том числе о переносе озона течениями атмосферы.

Вскоре появились почти одновременно уже четыре подробных обзора проблемы озона. Монография Р. Крэга (США, 1950) была посвящена главным образом результатам наблюдений озона, книга И. А. Прокофьевой (СССР, 1951) — выводам теории, методам и результатам наблюдений, монография Ш. Фабри (Франция, 1951) — физическим свойствам озона и способам его определения, книга К. Лангло (Норвегия, 1952) — метеорологическим связям озона. С этого момента внимание к озону атмосферы прочно утвердилось в программах работ многих метеорологических служб.

В 1954 г. на сессии Международной ассоциации метеорологии и физики атмосферы (МАМФА) в Риме К. Р. Раманатан, основываясь на данных отличной сети станций Индии, сделал доклад, пробивший новый путь в науке, «Атмосферный озон и общая циркуляция атмосферы». Там же Абдул Халек доложил об открытии им озонного мирового минимума над Афганистаном, а А. Брюер — о связи озона с различными характеристиками вихря в атмосфере, в том числе с вертикальными движениями последней. Немного позднее независимо К. Раманатан в Индии и Г. И. Кузнецов в СССР открыли «континентальный эффект» озона. Г. И. Кузнецову принадлежит и установление связи колебаний озона умеренного пояса и индекса циркуляции — наиболее крупномасштабной из динамических связей озона.

Международный геофизический год 1957-58 г. дал энергичный толчок развитию сети наблюдений озона. Так, в СССР был построен упрощенный новый озонметр, позволивший организовать наблюдения во многих пунктах нашей обширной страны. С 1960 г. началась при содействии Всемирной метеорологической организации и Канадской метеорологической службы регулярная публикация данных всей мировой озонметрической сети (об общем количестве озона).

И практика и необходимость проверить теорию озонного слоя требовали, конечно, данных о вертикальном распределении озона в атмосфере. В МГГ был рекомендован для этого «метод обращения», предложенный еще в 1931 г. П. Гетцем. Но вместе с тем шла разработка озонных зондов. Вскоре появились хорошие модели электрохимического зонда А. Брюера (Англия) и хемилюминесцентного зонда В. Регенера (США). Ряд регулярных (еженедельных) зондирований был сделан в 1962 . . . 1964 гг. над США и распространен затем на некоторые другие части Американского материка, на Антарктиду и океаны. О классических сериях таких зондирований, сделанных в Швейцарии, ФРГ и также в США, мы скажем ниже, в гл. V. Материал этих зондирований очень ценен и для теории озона, и для опытов его прогноза.

Самолетные зондирования озона тропосферы, предпринятые в СССР в 1960 г. А. С. Бритаевым, открыли дополнительно путь для изучения связей переноса озона, облаков и стратификации атмосферы.

Примерно с 1965—1966 гг. бурное развитие наблюдений озона несколько замедлилось, уступив место работе теоретической мысли. Эта новая стадия науки об озоне должна была оправдать усилия, затраченные на наблюдения [128].

Новая эпоха была отмечена большим интересом к фотохимической теории озона. Первый опыт обобщения теории дал Х. У. Дютш в 1946 г. Лишь в 1965 г. Б. Хант в США выступил с новым вариантом теории, указав на сильное влияние водяного пара стратосферы и порождаемых им радикалов OH и HO_2 на фотохимию озона, на более сильное разрушение озона, чем предполагавшееся старой, кислородной теорией. В 1965 . . . 1968 гг. в СССР был опубликован ряд работ В. И. Бекорюкова, Ю. А. Шафрина, В. М. Березина и др. Они создали «фотодинамическую теорию», учитывавшую уже турбулентность, вертикальные движения и общую циркуляцию атмосферы.

Новое, весьма плодотворное и эффективное развитие фотохимическая теория получила в 1970 г., когда П. Крутцен в Швеции высказал идею о влиянии азотных соединений. Он обратил внимание на окислы азота, выбрасываемые сверхзвуковыми самолетами. В этом, предполагалось, состоит опаснейшее загрязнение атмосферы, угрожающее разрушить слой озона и поставить человечество под большую радиационную опасность от ультрафиолетовой радиации Солнца. Выяснилось, что искусственные азотные удобрения, применяемые сейчас в большом количестве, тоже увеличивают количество окислов азота в атмосфере. Позднее, в 1974 г., распространилась идея, что фреоны, широко применяемые в холодильной и другой промышленности, тоже разрушают озон.

Современное исследование озона идет под знаком этих тревожных, беспокоящих уже широчайшие круги общественности представлений о загрязнении, угрожающем озону, и о необходимости наблюдать за его изменениями. Следить надо, конечно, и за нали-

нием в атмосфере малых, но влияющих на озон газовых примесей. Следует развивать и фотохимическую теорию в ее наиболее совершенной форме — в виде различных фотодинамических моделей атмосферы. Их ценность зависит только от того, как успешно они объясняют известное нам химическое строение атмосферы.

Новая эпоха отмечена появлением в США и в СССР искусственных спутников Земли, наблюдающих атмосферный озон. Эти наблюдения дают огромное количество информации, за один месяц превышающей количественно весь материал, собранный наблюдателями прежних лет. Использование этого материала для развития новых идей о закономерностях озона — страница ближайшего будущего науки.

§ 2. Озон и жизнь

Величайшую важность не только для исторической геологии, но и для современного человека имеет вопрос о соотношении жизни и озона, который имеется в атмосфере. Можно полагать, что жизнь — растительный и животный мир — смогла развиваться на Земле только тогда, когда возник достаточно мощный «озонный щит», предохраняющий ее от ультрафиолетовой радиации Солнца. Ясно, что об этом щите и его судьбе мы должны заботиться и в настоящее время.

Хотя возраст Земли оценен сейчас довольно точно — около $4,5 \cdot 10^9$ лет, о первичной атмосфере Земли нам известно очень мало. Если Земля возникла из космического протопланетного облака, в составе которого вначале содержался в большой пропорции водород, то несомненно этот водород был очень рано потерян Землей. Геологи полагают, что известная нам атмосфера Земли вторичная, образовавшаяся из вулканических газов или выделенная из геологических пород. В этих газах не было свободного кислорода (как почти нет его в атмосферах других планет). Такая вулканическая атмосфера Земли содержала около 10^9 лет назад, вероятно, лишь H_2 , H_2O , N_2 и CO_2 . Тогда на Земле почти не было жизни. Проникавшая сквозь такую атмосферу ультрафиолетовая радиация с длиной волны менее 307 нм могла разрушать ДНК живых клеток (лучше сказать, препятствовать их размножению, если бы они возникли). Лишь мощный слой воды мог в те далекие времена защитить живое вещество от радиации. Позднее (и мы увидим ниже, что означает это слово «позднее») в атмосфере появился кислород, а из него возник и защитный слой озона.

А. Можно полагать, что водяной пар (например, пар вулканических газов) начал разлагаться под действием ультрафиолетовой радиации с $\lambda = 134 \dots 237$ нм по реакции $H_2O + h\nu \rightarrow OH + H$. При этом атомы водорода H могли ускользать из верхней горячей атмосферы — такой процесс изучен сейчас хорошо — со скоростью $10^7 \dots 10^8$ атомов с 1 см^2 в секунду. В дальнейшем при реакции $OH + OH \rightarrow H_2O + O$ образовывался свободный кислород.

Э. Хестведт и С. Хенриксен [257] в исследовании, опубликованном в университете в Осло в 1973 г., полагают, что именно таков был главный источник кислорода в атмосфере давних геологических эпох. Специалисты геологи, однако, считают, что так возникавший O_2 почти весь быстро расходовался на окисление пород земной поверхности.

В. Известно, что фотосинтез растений, вначале первичных одноклеточных водорослей (защищенных слоем воды от избыточной радиации), а затем и более сложных водорослей тоже мог выделять свободный кислород. Это могло происходить, например, по реакции $CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + O_2$. Продуктом дальнейшего преобразования молекул $HCOOH$ было живое вещество. Этому процессу отводят первое место Л. Беркнер и Л. Маршалл [153], пишущие, что до возникновения жизни, в отсутствие больших океанических областей, источники кислорода были незначительны, а поглощение его на окисление было велико, так что равновесный уровень его был низок ([153, с. 310]).

При этом важна более точная оценка опасной радиации, которая первоначально тормозила возникновение живого вещества. Так, в работе Беркнера и Маршалла было принято, что для жизни — для ДНК — опасна спектральная область с $\lambda = 240 \dots 285$ нм при энергетической освещенности в этой области более 10^{-3} Вт·м⁻². Позднее М. Ратнер и Дж. Уокер [364] выбрали другой критерий. Хотя у более длинных волн эффект, разрушающий ДНК, убывает, энергия лучей Солнца в этих волнах много больше, а защитная способность других органических веществ, окружающих клеточное ядро, мала. При этом опасной дозой ультрафиолетовой радиации является 10^{-1} Вт·м⁻² для всей области спектра с $\lambda \leq 302$ нм.

Так или иначе процессы А и В привели к самому замечательному событию всей геологической истории — к так называемому эволюционному взрыву. После того как в архейской эре сотни миллионов лет существовали лишь примитивные организмы — бактерии и водоросли, отчасти даже анаэробные организмы в мелководных морях и озерах, в палеозойской эре развитие жизни быстро поднялось на высокую ступень. В силурийский период происходило развитие богатой жизни в море, где появились многочисленные роды рыб, а в конце его, около 440 млн. лет назад, появилась растительность на суше — предки современных папоротниковидных и плаунов. В следующем периоде — девонском, примерно 370 млн. лет назад, расцвела пышным цветом и животная жизнь на суше в покрывавших ее уже богатых лесах. Так начался период усиленной фотосинтеза и быстрого накопления кислорода O_2 в атмосфере.

Отложения каменного угля свидетельствуют как об ассимиляции атмосферной углекислоты, так и о выделении кислорода в атмосферу. Несомненно, что в образовавшейся кислородной атмосфере возник слой озона, а озонный экран, вначале, конечно, вблизи

поверхности Земли. При содержании кислорода около 0,1 современного его количества (PAL — present atmospheric level) слой озона приподнялся уже в стратосфере

Рисунок 1 показывает, как слой озона, зародившийся при концентрации кислорода около $3 \cdot 10^{-4}$ PAL, вскоре достиг на уровне максимума озона концентрации $N_3 = 10^{13}$ молекул в 1 см^3 и постепенно распространился в более высокие слои атмосферы при накоплении O_2 от $3 \cdot 10^{-4}$ PAL до 1 PAL [257]. Замечательно, что расчет фотохимического равновесия образующегося таким образом

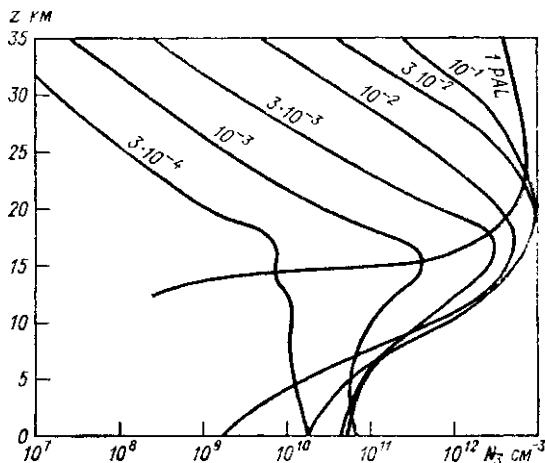


Рис 1 Развитие слоя озона при увеличении количества кислорода в земной атмосфере от $3 \cdot 10^{-4}$ от его современного количества (PAL) до настоящего времени По [257]

озонного слоя и его эволюции, сделанный Хестведтом и Хенриксом, принявшими во внимание водородные реакции, а также новейшие расчеты Блэка и Карвера [156], рассмотревших реакции с метаном CH_4 и окислами азота NO_x , дали почти такие же результаты, как и расчеты для простой кислородной атмосферы, сделанные Ратнером и Уокером.

На рис. 2 показано, как пропускала такая формирующаяся со временем — с накоплением кислорода — озоносфера радиацию Солнца до поверхности Земли. Почти вся радиация с $\lambda < 280 \text{ нм}$ отфильтровывалась уже при $2 \cdot 10^{-2}$ PAL. Этот момент, вероятно, отметил собой появление развитой жизни на суше.¹ Еще несколько ранее при $(2 \dots 3) \cdot 10^{-3}$ PAL такому отфильтровыванию помогал слой воды толщиной примерно 2 м, также ослабляющий ультрафиолетовую радиацию. Тогда, наверное, жизнь могла начать раз-

¹ Более новые расчеты Левина поднимают этот предел до 10^{-1} PAL.

виваться интенсивно в воде, в теплых прибрежных водах или неглубоких озерах.

Что можно сказать теперь о гипотезах А и В?

Если учесть, что источником кислорода была фотодиссоциация водяного пара, то эволюционный взрыв мог произойти лишь при очень быстром — по геологической шкале времени — насыщении атмосферы водяным паром, который начал энергично разлагаться на солнечном свете. При этом приходится допустить, что водоемы,

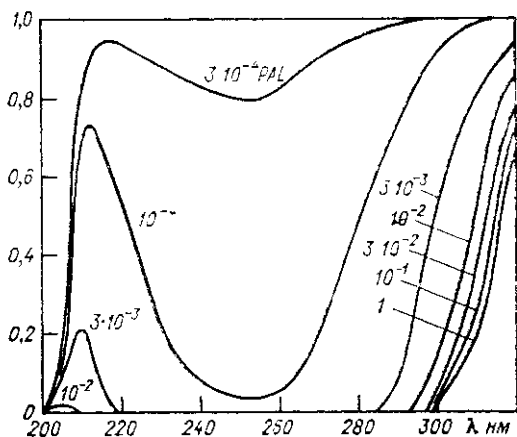


Рис 2 Пропускание (огн ед) ультрафиолетовой радиации Солнца слоем озона, образующимся при различном содержании кислорода в атмосфере, от $3 \cdot 10^{-4}$ PAL до его современного уровня По [257]

подходящие для развития в них жизни, появились на Земле раньше этого события — более раннее развитие жизни в них хорошо доказано геологическими данными.

Если же предположить, что жизнь сама постепенно образовала фотосинтетический источник кислорода, после того как процесс А или жизнь в море создали первичное повышение уровня кислорода до $(2 \dots 3) \cdot 10^{-3}$ PAL, то быстрота эволюционного взрыва хорошо объясняется таким механизмом с сильной положительной обратной связью. Объясняется и последовательность развития жизни в воде и на суше.

§ 3. Проблемы новейшего времени

Исследование геологической истории кислорода и озона представляет большой интерес. Когда в 1970 г. возникла идея о влиянии инжектируемых в воздух стратосферной авиацией окислов азота на возможное разрушение слоя озона, оказалось, что она имеет ближайшее отношение к проблеме озон—жизнь. Опасность ультра-

фиолетового ожога, который подвергнется при разрушении озона биосфера (и все человечество), весьма очевидна. Сходную роль в разрушении озона, вероятно, могут играть и азотные удобрения [187].

В 1974 г. возникло также представление о каталитическом разрушении озона хлором, заносимым в стратосферу фреонами CF_xCl_y — веществамн, которые широко применяются в холодильной и аэрозольной технике. Один из дальнейших поборников этой гипотезы в США Г. Джонстон писал в 1975 г., также ссылаясь и на роль авиации, что, если только не вмешаются какие-либо специальные, неизвестные механизмы, загрязнение стратосферы (авиацией и фреонами) создаст сильное убывание (large reduction) стратосферного озона. Подробные вычисления, учитывающие двумерные и трехмерные движения атмосферы, позволили сделать определенные выводы для случая фреонов, когда сильное убывание озона неизбежно [273].

Эти выводы вызвали сенсацию. Всемирная метеорологическая организация выступила в 1976 г. с проектом «Глобального исследования и мониторинга озона» и рекомендовала странам — членам ВМО вести регулярные наблюдения за озоном для определения трендов и будущих угроз озонному щиту и для оценки возможного влияния изменений озона на климат. Проект энергично поддержала и Международная комиссия по атмосферному озону. В марте 1977 г. этот вопрос был рассмотрен в «Программе Организации Объединенных Наций по окружающей среде (UNEP)». В мае того же года в Женеве собрались специалисты, изучившие современные приборы и возможности координированных наблюдений наиболее биологически активной части солнечного спектра — между 290 и 320 нм (которую мы в дальнейшем будем сокращенно обозначать УФ-В). 1978 г. специальный циркуляр ВМО уже рекомендовал государствам организацию наблюдений ультрафиолетовой радиации.

Идея об опасности разрушения слоя озона и о ее далеко идущих последствиях привела к созданию в США специальной «Программы определения климатических влияний» (CIAP) (под общим руководством Департамента транспорта США), подразумевающая под последними эффекты выбросов стратосферной авиации. С этой целью в 1972 . . . 1975 гг. было созвано четыре конференции специалистов по проблемам авиации, физике атмосферы, по загрязнению и озону, и издано три обширных обзора. Аналогичная программа по изучению последствий стратосферных полетов (COVOS) была создана во Франции.

Следует заметить, что в настоящее время главной чертой распределения радиации УФ-В по земному шару является ее широтная зависимость. Вычисления показывают, что тропический пояс должен получать до 360 . . . 420 Вт·ч·м⁻² УФ-В за месяц. Ее приход в умеренных и полярных широтах особенно зимой гораздо меньше.

Таким образом, разрушение озона должно по-разному сказаться в тропической и умеренной зоне на населении, по-разному приспособ-

соблениом (акклиматизированном) к избытку радиации. В результате мы приходим как к проблемам климатологии радиации, так и к более сложным биологическим и даже общественным проблемам.

Вернемся, однако, к геофизическим аспектам озона.

Как мы увидим в гл. VIII, распределение озона сильно зависит от течений атмосферы. Существует общая циркуляция озона между тропиками и полярной областью: движениями меньшего масштаба озон переносится в циклонах и струйных течениях и пр. Описаны даже вторжения, к счастью очень кратковременные, богатого озоном воздуха в нижнюю, обитаемую тропосферу.

Нередко наблюдаемые изменения озона помогают распознать формы движений воздуха в стратосфере. Они иногда свидетельствуют даже о связи этих движений с такими сугубо тропосферными объектами, как фронты и фёны [211]. Исследование физических связей озона стало ценно для специалистов по динамике атмосферы. Такова, например, связь весенней либо осенней перестройки циркуляции стратосферы с нагреванием последней, вызванным озоном. Пока, однако, такие связи еще очень мало используют в обиходе синоптики.

Более простой, возможно, является разрабатываемая сейчас задача прогноза локальной концентрации озона «на месте», т. е. на эшелоне стратосферного самолета. Действительно, по данным «Глобальной программы анализа проб атмосферы» (GASP), в кабине такого самолета нагнетаемый туда воздух содержит до 40% от концентрации озона во внешней стратосфере и может быть непосредственно вреден пассажирам и команде.

Следует помнить, что в концентрации более $5 \cdot 10^{-6}$ по объему озон — ядовитый газ, опасный из-за вызываемого им раздражения дыхательных путей и его канцерогенных свойств.

В последние годы выяснилось, что развитие промышленности и автотранспорта рождает особое и мощное загрязнение в городах, в котором участвует и озон. Между окислами азота и несгоревшими углеводородами, например, выхлопных газов на солнечном свете происходят разнообразные фотохимические реакции, образующие, в частности, озон. В городах возникает так называемый фотохимический смог — густая дымка, содержащая до $1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ озона. Она поражает растительность, раздражает дыхательные пути и слизистую оболочку глаз человека и т. д. Впервые описанный в Лос-Анджелесе такой смог теперь наблюдается во многих больших городах США и Европы, в особенности в Голландии. Не исключено его появление и в СССР.

Изучение смога заставляет обратить более пристальное внимание на фотохимию нижней тропосферы и ее примесей. С другой стороны, науку сейчас интересует вопрос о различных возможных источниках озона в тропосфере.

Чтобы понять связь фотохимических и динамических процессов, в которых участвует озон тропосферы и стратосферы, очень полезны теоретические модели озонового слоя, описывающие его

режим — либо стационарный, либо меняющийся в течение суток, сезона и пр. Эти модели учитывают, что на озон могут влиять многие малые составляющие как естественные (метан CH_4 , закись азота N_2O), так и загрязняющие атмосферу соединения хлора и пр. Одномерные и особенно двумерные модели озоносферы сложны, требуют знания скоростей многих реакций, потоков солнечной радиации и пр. Параметры их, описывающие турбулентность и течения воздуха, должны быть совместимы, а результаты расчетов малых составляющих атмосферы — соответствовать данным наблюдений. В то же время такие модели очень полезны, они указывают рациональное направление будущих исследований и наблюдений озона и связанных с ним явлений загрязнения и изменения радиации. В своем докладе на сессии МАМФА в 1974 г. в Мельбурне Х. У. Дютш сказал, что, если сейчас основное внимание уделяется решению комбинированной проблемы фотохимии и транспорта озона, в будущем предпочтение будет отдаваться исследованию зависимости между озоном и динамикой стратосферы — сложной системы с обратной связью [215].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЗОНА

§ 4. Общие сведения об озоне.

Его молекулярные и термодинамические константы

Химический элемент кислород существует в атмосфере в виде трех аллотропических видоизменений: O_2 — молекулярном, O — атомарном и O_3 — трехатомном, называемом озоном и образуемом при химическом соединении первых двух. Поэтому многие свойства молекулы озона могут быть лучше поняты, исходя из свойств молекулярного и атомарного кислорода. Это в особенности относится к реакциям чепменовского цикла (§ 11), в которых участвуют все три разновидности кислорода O , O_2 , O_3 .

На основании изучения спектральных свойств озона были получены сведения о строении его молекулы. Как отмечено в [102], молекула O_3 явилась классическим примером использования спектральных данных для расчета длины связей и размеров центрального угла. Согласно общепринятой в настоящее время модели молекулы O_3 , атомы в ней располагаются в вершинах равнобедренного тупоугольного треугольника, причем расстояния между атомами равны $(1,278 \pm 0,003) \cdot 10^{-8}$ см, а значение центрального угла составляет $116^\circ 50' \pm 30'$. Масса молекулы O_3^{16} составляет $7,97 \cdot 10^{-23}$ г.

В молекулу озона могут входить атомы более тяжелых изотопов кислорода O^{17} и O^{18} . По приближенным оценкам в атмосферном озоне содержится около 0,21% молекул $O^{16}O^{18}O^{16}$ и 0,41% молекул $O^{16}O^{16}O^{18}$. Учет кроме основного и других изотопов делается при расчете параметров тонкой структуры полос поглощения озоном в ИК области.

Газообразный озон при стандартных температуре и давлении имеет плотность $\rho_{г0} = 2,144 \cdot 10^{-3}$ г·см⁻³. Теплоемкость газа c_p уменьшается с понижением температуры: при 473 К $c_p = 904$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹, при 273 К $c_p = 795$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹, при 100 К $c_p = 690$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

Озон сжижается при температуре 161,3 К (температура кипения) в темно-синюю жидкость плотностью 1,46 г·см⁻³. Удельная теплота испарения жидкости 316 000 Дж·кг⁻¹. При температуре 90 К жидкий озон имеет плотность 1,57 г·см⁻³, а непосредственно перед затвердеванием его плотность составляет 1,614 г·см⁻³. Температура затвердевания, по данным разных авторов, отличается на 2—3 К и составляет около 78 К. Твердая кристаллическая структура озона имеет темно-фиолетовый цвет.

Характерный запах озона ощущается при концентрации 10^{-4} %. Некоторые считают присутствие запаха озона чуть ли не показателем

телем чистоты воздуха. В действительности, как показывают биологические и медицинские исследования, озон — сильнодействующий яд, обладающий, помимо общетоксического действия, такими свойствами, как мутагенность, канцерогенность, радиомиметический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации). По токсичности озон превосходит, например, синильную кислоту.

Озоно-кислородные смеси взрывоопасны при концентрациях озона от 20 до 100%. Именно взрывоопасность концентрированных смесей озона долгое время была основным препятствием к исследованию его физических и химических свойств. Несмотря на то что промышленное производство озона существовало еще с начала XX в., наиболее фундаментальные свойства его молекулы были исследованы в 50-х гг., когда во многих странах были предприняты попытки использования концентрированного озона в качестве окислителя в ракетных системах.

Потенциал ионизации озона 12,8 эВ, сродство к электрону по разным данным 1,9 . . . 2,7 эВ, т. е. достаточно сильно (более сильным сродством обладают только фтор и его окислы, а также нестабильные частицы — атомы и свободные радикалы).

Полезные сведения о физико-химических свойствах озона читатель найдет в монографии С. Д. Разумовского и Г. Е. Зайкова [102].

§ 5. Единицы измерения озона

Специалисты, работающие в различных областях физики, химии, биологии, метеорологии, обычно используют свои, часто весьма специфичные единицы измерения количества озона. Многие из этих единиц несут печать истории и традиций, другие вошли в моду совсем недавно.

Основной единицей измерения озона следует считать концентрацию (количество) молекул в единичном объеме N_3 . Эта величина называется также числовой плотностью частиц (молекул или атомов). Она выражается в м^{-3} , см^{-3} . Очевидно, эта единица имеет ясный физический смысл; другие единицы количества озона могут быть образованы с помощью ее на основе фундаментальных констант физики — чисел Авогадро N_A , Лошмидта N_L , постоянной Больцмана k и закона для идеального газа

$$p = NkT = N_L \frac{R}{N_A} T. \quad (5.1)$$

Напомним, что один моль газа при стандартном давлении ($1,013 \cdot 10^5$ Па = 1013 мбар) и температуре (273,16 К) занимает объем $V_0 = 22,4136$ л. При этом число молекул в объеме V_0 равно $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Число молекул в 1 см^3 — число Лошмидта $N_L = N_A / V_0 = 2,686 \cdot 10^{19}$. Универсальная газовая постоянная равна $R = kN_A = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$, $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

С помощью соотношения (5.1) можно перейти от концентрации озона N_3 к его парциальному давлению p_3 , выражаемому обычно в нанобарах. Эта единица используется для представления измерений озона химическими озонозондами.

Для характеристики удельного количества озона употребительна так называемая плотность (парциальная плотность) озона ρ_3 , выражаемая в $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. ρ_3 и p_3 связаны друг с другом через температуру:

$$p_3 = 1,7322 \cdot 10^{-3} T \rho_3. \quad (5.2)$$

В настоящее время в физико-химических исследованиях озоносферы часто используется единица — отношение смеси, не вполне точно иногда называемая относительной концентрацией. Этой единицей пользуются также специалисты по контролю окружающей среды и гигиенисты для описания чистоты приземного воздуха:

$$r_{3v} = N_3/N = p_3/p. \quad (5.3)$$

Употребительны следующие единицы: млн^{-1} (10^{-6} по объему), млрд^{-1} (10^{-9}).

Кроме объемного используется также массовое отношение плотностей озона и воздуха, выражаемое, как и r_{3v} , в безразмерных единицах (микрограммах озона на грамм воздуха):

$$r_{3m} = \frac{M_{O_3}}{M} r_{3v} = 1,6571 r_{3v}, \quad (5.4)$$

где $M_{O_3} = 47,9982$ и $M = 28,9644$ — молекулярные массы озона и воздуха (по углеродной шкале).

Рассмотренные выше «химические» единицы количества озона, в частности выражаемые в граммах или миллиграммах на 100 м^3 , употреблялись химиками еще в середине прошлого века. Возникновение современных оптических методов наблюдения озона привело к образованию и употреблению такого понятия, как приведенная толщина озона. Она выражается в единицах длины: сантиметрах, миллиметрах или микронах. Общее количество (содержание) озона в атмосфере, обозначаемое далее через X , в вертикальном столбе воздуха над наблюдателем определяется толщиной того слоя, который образовал бы весь озон в этом столбе, если его привести к нормальным условиям: $p = 1013$ мбар, $T = 273,16$ К. Для X используются такие единицы: атмосферо-сантиметры (атм-см) и миллиатмосферо-сантиметры (матм-см), которые в последнее время стали называть единицами Добсона — Д. Е. (в иностранной транскрипции — D. u.). По модели озоносферы для средних широт [292] $X = 0,345$ атм-см = 345 Д. Е. Эта величина эквивалентна количеству озона в $7,39 \cdot 10^{-3}$ кг, или $9,27 \cdot 10^{22}$ молекул, содержащихся в вертикальном столбе атмосферы с сечением 1 м^2 .

Чтобы характеризовать приземную концентрацию озона или его вертикальное распределение при измерениях оптическим способом, используют приведенную толщину на пути в 1 км. Эту величину

обозначают ϵ и измеряют в атм-см. Ее можно связать с парциальным давлением озона в нанобарах через температуру воздуха T :

$$p_3 = 10 \frac{R}{V_0} T \epsilon = 37,0951 T \epsilon, \quad (5.5)$$

а также с парциальной плотностью озона в $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$

$$\rho_3 = 10^{-5} \left(\frac{M_{O_3}}{V_0} \right) \epsilon = 2,1415 \cdot 10^{-5} \epsilon. \quad (5.6)$$

Коэффициенты для взаимного перевода единиц измерения озона N_3 , ρ_3 и ϵ содержатся в табл. 1.

Общее количество озона в атмосфере X можно выразить через

$$\begin{aligned} X &= \int_{z_0}^{z_{\text{макс}}} 4,6697 \cdot 10^4 \rho_3 dz = -4,6697 \cdot 10^4 \int_{p_1}^{p_{\text{мин}}} \frac{\rho_3}{g \rho} dp = \\ &= \frac{4,6697 \cdot 10^4}{g} \cdot 1,6571 \int_{p(z_{\text{макс}})}^{p(z_0)} p_3 d \ln p. \end{aligned} \quad (5.7)$$

При этом в (5.7) использовано уравнение гидростатики $dp = -g \rho dz$, где g — ускорение свободного падения, ρ — плотность воздуха. Если использовать шкалу давлений в логарифмическом масштабе для обозначения высоты $\left(\lg \frac{p}{p_0} \sim z \right)$, то по измеренной кривой распределения озона можно легко перейти к суммарной оптической толще по формуле (5.7). Такой прием используется при анализе озонограммы, узаконенной Всемирной метеорологической организацией формой представления результатов зондирования с помощью озонозондов. Озонограмма (см. рис. 43) объединена с эмаграммой (термодинамической диаграммой) для удобства сравнения стратификации озона и температуры [127]. Шкала геометрических высот, нанесенная справа, рассчитана для стандартного распределения температуры и поэтому может отличаться от истинной высоты, соответствующей данному давлению. При запусках озонозондов, полет которых прослеживается радиолокатором, шкала давлений (слева по оси ординат) вычисляется по барометрической формуле, причем температура, как правило, измеряется датчиком, установленным на озонозонде.

На озонограмме приведены также линии равных отношений смеси $r_{3m} = 1,657 \cdot p_3/p = \text{const}$. При вертикальных движениях воздуха, если пренебречь фотохимическими процессами (роль которых практически ничтожна ниже 30 км), r_{3m} остается постоянным, а парциальное давление озона p_3 изменяется: уменьшается при подъеме и увеличивается при опускании воздушных масс. При интенсивном перемешивании воздуха в слое r_{3m} выравнивается. Из анализа вертикальных зондирований атмосферы химическими озоно-

Таблица 1. Коэффициенты перевода единиц измерения количества озона

Величина	Единицы измерения	Концентрация молекул N_3		Плотность ρ_3		Приведенная толща на 1 км ϵ	
		см ⁻³	м ⁻³	мкг·м ⁻³	кг·м ⁻³	атм·см·км ⁻¹	Д Е·км ⁻¹
Концентрация молекул N_3	см ⁻³	(0)	(-6)	1,255 (10)	1,255 (19)	2,687 (14)	2,687 (11)
	м ⁻³	(6)	(0)	1,255 (16)	1,255 (25)	2,687 (20)	2,687 (17)
Плотность ρ_3	мкг·м ⁻³	7,970 (-11)	7,970 (-17)	(0)	(9)	2,141 (4)	2,141 (1)
	кг·м ⁻³	7,970 (-20)	7,970 (-26)	(-9)	(0)	2,141 (-5)	2,141 (-8)
Приведенная толща на 1 км ϵ	атм·см·км ⁻¹	3,722 (-15)	3,722 (-2)	4,670 (-5)	4,670 (4)	(0)	(-3)
	Д Е км ⁻¹	3,722 (-12)	3,722 (-18)	4,670 (-2)	4,670 (7)	(3)	(0)

Примечание. Число в скобках означает степень десяти. Например, дана плотность ρ_3 в кг·м⁻³. Необходимо перейти к приведенной толще ϵ в Д Е·км⁻¹. Имеем $\epsilon = 4,670 \cdot 10^3 \rho_3$.

зондами следует, что, как правило, в тропосфере турбулентность развита гораздо сильнее, чем в стратосфере. Тропопауза обычно является той границей, где высотный градиент dr_{zm}/dz резко увеличивается (см. подробнее § 36).

В практике озонметрических наблюдений вертикального распределения озона с помощью химических и оптических озонозондов используется прием сравнения с общим содержанием озона X , измеренным наземным прибором. Если с помощью оптического метода определяется среднее содержание озона $\bar{\epsilon}_i$ в каждом слое толщиной Δz_i , то общее содержание озона X_n в слоях определяется простым суммированием: $X_n = \sum_{i=1}^n \bar{\epsilon}_i \Delta z_i$. При этом так называемый остаточный озон $X - X_n \ll X$ может включать некоторое количество озона в тропосфере, где измерения оптическим методом затруднены из-за сильного аэрозольного влияния, а также весь оставшийся озон выше максимальной высоты зондирования (обычно 30 . . . 35 км). Оценку $X - X_n$ можно сделать, используя данные табл. 2, составленной по среднеширотной модели [292], для которой $X = 0,345$ атм-см = 345 Д. Е.

Таблица 2 Абсолютное и относительное содержание озона в слоях толщиной 10 км по модели [292]

Содержание озона	Слой Δz_i атмосферы км									
	0	10	10	20	20	30	30	40	40	50
Абсолютное Д Е	26,6		119,8		142,6		43,0			7,5
Относительное, %	7,7		34,8		41,4		13,6			2,2

Изменчивость в слое 0 . . . 10 км составляет 75%, а в слое 30 . . . 50 км — 15% [292]. Поэтому при сравнении данных по X , измеренному наземным прибором с точностью 5% и вычисленному по результатам оптического зондирования озонозондом в слое 10 . . . 30 км с точностью 10% и данным табл. 2, может быть расхождение до 23%. В действительности, изменчивость озона в рассмотренных слоях может быть гораздо больше, чем по модели [292], и расхождение в определении X двумя методами будет, по-видимому, превосходить 30%.

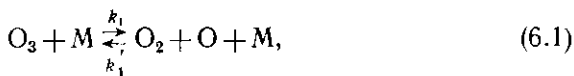
Не менее важным является этот вопрос при использовании химических озонозондов, поскольку коэффициент пересчета показаний прибора в абсолютное содержание определяется по X (см. § 24).

§ 6. Некоторые физико-химические свойства озона

Химические свойства озона отличаются двумя главными особенностями — нестойкостью и окисляющей способностью. Находясь в воздухе в малых количествах, озон разлагается сравнительно

медленно, присутствие в воздухе NO_2 , Cl_2 и других газов-катализаторов (в отсутствие солнечного света), а также каталитическое действие окислов некоторых металлов (Ag , Cu , Fe , Mn) ускоряют разложение озона.

При повышении температуры разложение озона ускоряется. Термическое разложение озона стало классическим примером так называемой спиново-разрешенной термодиссоциации, который часто приводится в учебниках по химической кинетике. Механизм реакции можно представить следующим образом:



Константы скоростей в (6.1) и (6.2) следующие: $k_1 = 7,8 \cdot 10^{14} \times \exp(-23\,340/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_1' = 1,24 \cdot 10^{13} \exp(-1090/RT) \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2 = 2,9 \pm 0,9 \cdot 10^{12} \exp(-3700/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Термический распад O_3 изучался в струевых (см. § 8) и статических условиях при $T = 360 \text{ К}$, а также методом ударных волн при $T = 800 \text{ К}$. Реакция (6.2) приводит к кажущемуся удвоению скорости мономолекулярного распада, однако при высоких температурах в ударной волне влияние этой реакции уменьшается, что приводит к переходу от удвоенной к нормальной скорости мономолекулярной диссоциации. Между данными при прямой и обратной реакциях не наблюдается существенного различия [121]. На рис. 3 и 4 приведены результаты экспериментов разных авторов по определению температурных зависимостей коэффициентов в (6.1) и (6.2), суммированных в [273].

При сравнительно низких температурах стратосферы и мезосферы обратная реакция (6.1) является главной для образования атмосферного озона, ее коэффициент измерен в настоящее время с точностью в несколько процентов. Реакция (6.2) долгое время считалась главным каналом деструкции (гибели) атмосферного озона. Сейчас доказана решающая роль в деструкции озона малых примесных составляющих атмосферы: окислов азота, хлора, водородосодержащих компонентов, играющих роль газов-катализаторов.

Озон обладает сильными окислительными свойствами. При обычной температуре большинство металлов окисляются озоном. Серебро чернеет в воздухе, содержащем озон, с ртутью он образует окись HgO . Озон способен образовывать озониды щелочных металлов, из которых лучше других известны озониды калия и аммония. Озониды имеют красный цвет и парамагнитны. Последнее обусловлено ионом O_3^- . Озониды могут рассматриваться как стабильные радикалы. Как мы видели в § 4, присоединение электрона к молекуле озона сопровождается выделением энергии примерно 2 эВ. Энергия разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в ионе O_3^- , по-видимому, меньше энергии диссоциации молекулы O_3 . В ряду молекулярных анионов

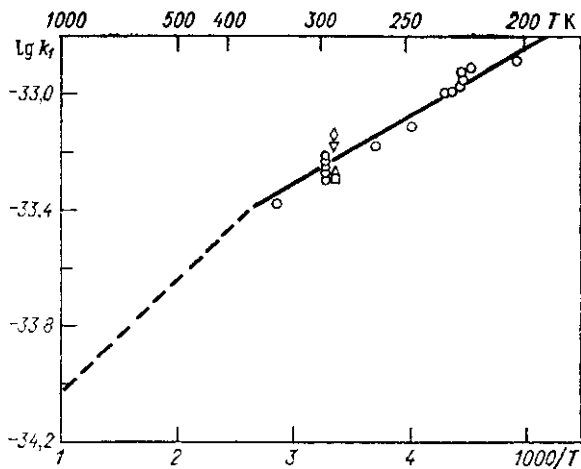


Рис 3 Зависимость константы скорости k_1 реакции (6 1) от температуры по данным разных авторов
Пунктир— K/k_1' где K — константа Равновесия [273]

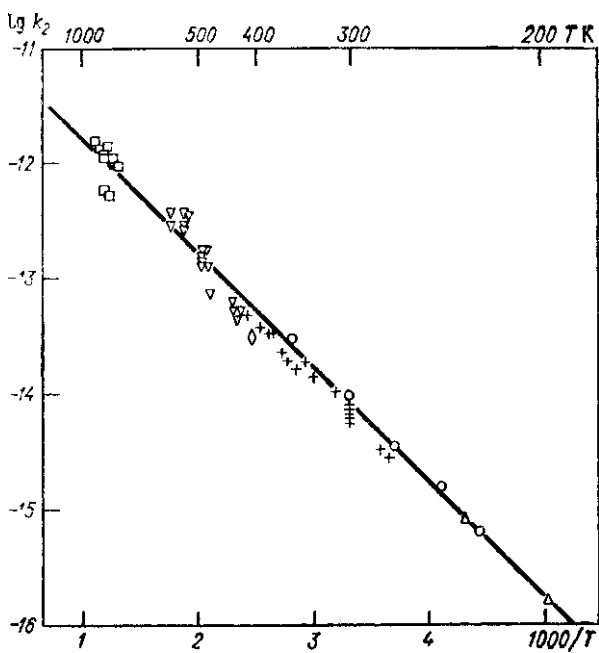
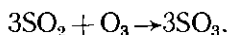


Рис 4 Зависимость константы скорости k_2 реакции (6 2) от температуры по данным разных авторов [273]

кислорода O_3^- наименее прочен, хотя длина связи у него меньше, чем у O_3 и O_2 , и составляет $(1,19 \dots 1,22) \cdot 10^{-8}$ см; центральный угол у иона O_3^- около 100° [102].

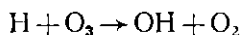
В большинстве реакций окисления один атом кислорода входит в состав продуктов, а два выделяются в виде молекулы O_2 . Одним из исключений из этого правила является пример с SO_2 :



Реакции озона с различными газами в атмосфере приведены в приложении 1. Константы этих реакций в большинстве своем были уточнены в последние годы в связи с общим интересом к атмосферному озону. Исключение, пожалуй, составляют реакции озона с окислами азота NO и NO_2 , изученные достаточно подробно еще в 50-е гг. Реакция

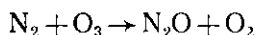


является главным каналом деструкции озона в атмосфере Земли. Она интересна также тем, что сопровождается хемилюминесценцией в видимой и ИК областях. Другая, важная для физики атмосферы, реакция



приводит также к возбуждению радикалов OH и к возникновению мощной гидроксильной эмиссии на высотах 70 . 100 км.

В качестве одного из парадоксов следует отметить химическое взаимодействие довольно инертной молекулы азота с озоном при сравнительно низких температурах. Реакция



протекает менее чем за 1 мин при 570 К, но выход продуктов мал вследствие каталитического разложения озона. Другой интересный факт связан с неожиданно обнаруженной способностью озона окислять платину и ее аналоги [102].

Гетерогенные реакции озона (с поверхностями) представляют интерес по нескольким причинам. в связи с необходимостью транспортировать газовые смеси, содержащие озон, для подбора эффективных катализаторов — разрушителей озона в газовых промышленных отходах, для борьбы с сильным разрушающим действием озона на некоторые материалы (резины, пластики), используемые в авиации, электротехнике и других отраслях, а также при работе с озоном в лабораторных установках.

Стекло, фторопласты, некоторые металлы и их окислы (Ni , W , CrO_3 , CdO , Bi_2O_3) сравнительно мало влияют на скорость распада озона. Другие окислы более эффективны, например NiO , $NiO-Fe_3O_4$, гопкалит (смесь окислов марганца) увеличивают разложение в 10 . . . 100 раз по сравнению с указанными выше. Особенно активно идет разложение на активированном угле, металлах переменной валентности (Mn , Co , Fe), фосфорном ангидриде P_2O_5 ,

перекиси бария BaO_2 . Большинство чистых металлов покрывается пленкой окисла: PbO_2 , AgO или Ag_2O_3 , HgO .

Взаимодействие озона с тефлоном (фторопластом), стеклом, нержавеющей сталью, алюминием, полиэтиленом, поливинилом, майларом и алюминиевой фольгой изучалось при пропускании воздуха с микроконцентрациями озона через трубки, сделанные из исследуемых материалов [136]. Трубки из чистого тефлона пропускали озон без потерь. Стеклянные трубки для достижения такого эффекта требовали небольшого экспонирования в озоне. Трубки из нержавеющей стали, алюминиевые трубки и фольга, пленки из майлара должны были выдерживаться в озоне (при концентрациях порядка 10^{-2} млн $^{-1}$) в течение нескольких часов, прежде чем они обеспечивали сохранность 90% и более от начального содержания озона. Более быстрая обработка озоном достигалась при нескольких экспонированиях в пределах от 5 до 15 мин при концентрациях 10 млн $^{-1}$. Авторы рекомендуют использовать при измерениях озона в небольших потоках только тефлон и стекло, так как все другие материалы нуждаются в предварительной тщательной обработке озоном [136]. Поверхности из тефлона являются наиболее подходящими, если учесть еще, что тефлон достаточно хороший вакуумный материал. Однако и тефлон может химически взаимодействовать с озоном, правда очень медленно, с выделением таких продуктов, как CO_2 и CF_2O [195].

Очень давно было замечено свойство озона разрушать натуральный каучук. Современные разновидности синтетического каучука обладают различной стойкостью к озону. Бутадиен-стирольная и бутадиен-нитрильная резины в этом отношении похожи на натуральный каучук. Напротив, этиленпропиленовый фторкаучук, а также сульфохлорированный полиэтилен характеризуются отличной стойкостью к действию озона. Разрушение каучука озоном используется как положительное свойство в некоторых простых методах количественного определения содержания озона в атмосферном воздухе (см. § 19).

Одна из важных реакций озона с неорганическими соединениями — разложение иодистого калия KI — будет рассмотрена в § 19, так как она широко используется в качестве одного из стандартных методов количественного определения озона.

К гетерогенным реакциям озона, на которых мы вкратце останавливались выше, стали проявлять пристальный интерес в последние годы в связи с расчетом моделей озоносферы. Принципиальное значение для исследований проблемы тропосферного озона имеют расчеты глобального стока озона у поверхности Земли. По обобщенным данным [127], значения потока озона (в спокойном воздухе), направленного к поверхности, могут меняться в пределах двух порядков, от 10^{10} см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ для морской воды умеренных широт до 10^{12} см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ для кустов можжевельника.

Определенный интерес для исследователей тропосферных процессов (грозы, дождей, туманов) имеет растворимость озона в воде

и особенно ее зависимость от температуры. Данные по растворимости озона в воде сильно различаются у разных авторов [102]. При нормальных условиях в 1 л воды растворяется 1 г озона; с уменьшением температуры растворимость увеличивается. Присутствие в растворах следов металлов переменной валентности, сильных кислот и других соединений приводит к каталитическому разложению озона.

В последние годы ряд зарубежных фирм использует в качестве растворителя озона при его больших концентрациях фторхлорметаны (фреоны). Озон, растворенный во фреоне, относительно безопасен в обращении и может долгое время сохраняться в специальных баллонах, в которых он и транспортируется к потребителю.

В заключение отметим очень важные и интересные хемилюминесцентные реакции озона с некоторыми органическими соединениями. Наиболее известна реакция с этиленом C_2H_4 (см. § 19). Насчитывается около 40 красителей, которые в той или иной степени флюоресцируют при наличии озона в воздухе. Таковы родамин С (в иностранной транскрипции В) — 3,6 бис-диэтиламинофлуорангидрохлорид, имеющий формулу $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, люминол $C_8H_7N_3O_2$ (3-аминофталгидразид), эозин — Y, феносафранин, рибофлавин, эйхрозин. Первые два были использованы при разработке чувствительных, быстро реагирующих анализаторов атмосферного озона, часть из которых подробно описана в § 25.

§ 7. Оптические характеристики озона

Спектральные коэффициенты поглощения озона изучены достаточно подробно. В микроволновой области $(9 \dots 118) \cdot 10^9$ Гц найден 21 переход. Некоторые интенсивные линии уже использованы для измерения озона в атмосфере (см. § 21). Озон имеет ряд колебательно-вращательных полос поглощения в ИК области спектра, в том числе и достаточно сильные с максимумами около 4,75, 9,57 и 14,2 мкм и более слабые с максимумами около 3,28, 3,57 и 5,75 мкм. Ряд слабых полос есть в красной и в ближней ИК области от 711 до 960 нм. Наиболее интересна полоса поглощения озона при $\lambda = 9,57$ мкм (волновое число $\nu = 1043$ см $^{-1}$), имеющая фундаментальное значение для спутниковых наблюдений озона. Она имеет отчетливую тонкую структуру, т. е. состоит из ряда близко расположенных спектральных линий. Краткий обзор современных знаний о характеристиках полосы $\lambda = 9,57$ мкм дан в монографии К. Я. Кондратьева и Ю. М. Тимофеева [71]. Обширные лабораторные исследования поглощения озона в этой полосе были проведены Уолшоу [420] и А. П. Гальцевым [33]. Их данные хорошо согласуются с результатами современных расчетов, в которых учитываются полоса 1103 см $^{-1}$, полосы других изотопов, а также тонкая структура около 10 000 линий. Одна из трудностей использования лабораторных данных применительно к измерениям в атмосфере — зависимость поглощения озона от давления [127].

Сравнительно интенсивная область поглощения, впервые обнаруженная Шаппюи, занимает интервал 550 ... 610 нм и имеет два отчетливых максимума при $\lambda = 602$ нм и $\lambda = 575$ нм. В газообразном виде при концентрациях в воздухе 15 ... 20% озон имеет заметный голубоватый оттенок, который связан с этим поглощением. Известен также эффект, объясняемый поглощением озоном в полосах Шаппюи: при заходе Солнца за горизонт на противоположной стороне небосвода наблюдается серовато-синяя граница земной тени [127].

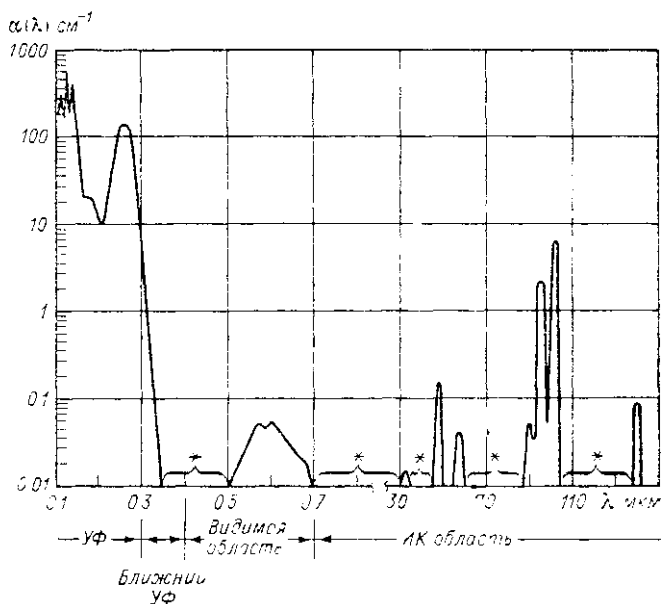


Рис. 5 Коэффициент поглощения озона в различных областях спектра

Значками отмечены области, где коэффициент поглощения меньше $0,01 \text{ см}^{-1}$

Коэффициенты поглощения озона $\alpha(\lambda)$ определяются на основе закона Бера—Ламберта

$$I_{\lambda} = I_0 \cdot 10^{-\alpha_{\lambda} X},$$

когда луч света с начальной интенсивностью I_0 ослабляется до I_{λ} слоем поглощающего вещества X . Здесь $\alpha(\lambda)$ — десятичный объемный коэффициент поглощения, измеряемый в см^{-1} . Очевидно, экспоненциальный коэффициент больше в 1,434 раза. Сечение поглощения отдельной молекулы озона $\sigma(\lambda)$ в см^2 связано с $\alpha(\lambda)$.

$$\alpha(\lambda) = 0,434 N_L \sigma(\lambda).$$

На рис. 5 приведены основные полосы, где $\alpha(\lambda) > 0,01$, в УФ, видимой и ИК областях. Максимальные коэффициенты поглощения

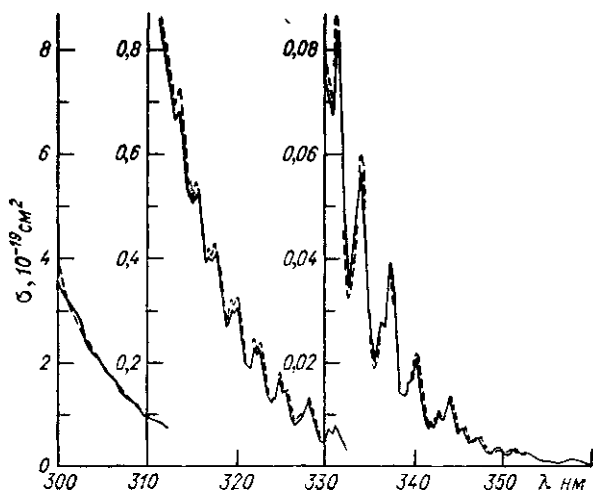


Рис. 6 Поглощение озоном в полосах Хьюгинса

Пунктир — экспериментальные результаты Грисса и Инна и Танаки (см. в [263])

Таблица 3. Сравнение сечений поглощения молекулы озона (см²) при различных длинах волн [263]

Автор	Длина волны, нм		
	253,65	289,36	296,73
Инн и Танака (1953 г.)	1,14 (—17)	1,46 (—18)	5,75 (—19)
Херн (1961 г.)	1,15 (—17)	1,47 (—18)	5,96 (—19)
Де Мор и Рэгер (1964 г.)	1,15 (—17)	1,48 (—18)	5,86 (—19)
Григс (1968 г.)	1,13 (—17)	1,48 (—18)	5,98 (—19)
Вигру (1953 г.)	1,06 (—17)	1,56 (—18)	5,85 (—19)

Автор	Длина волны, нм		
	302,15	331,15	576,95
Инн и Танака (1953 г.)	2,84 (—19)	5,74 (—21)	4,46 (—21)
Херн (1961 г.)	2,86 (—19)	4,76 (—21)	4,76 (—21)
Де Мор и Рэгер (1964 г.)	2,84 (—19)	5,57 (—21)	4,74 (—21)
Григс (1968 г.)	2,82 (—19)	4,97 (—21)	4,74 (—21)

Примечание Число в скобках означает степень десяти

наблюдаются в УФ области. В вакуумном ультрафиолете ($\lambda < 200$ нм) спектр поглощения озона представляет континуум с несколькими диффузными полосами с максимумами 75, 112, 121,6, 133, 145 и 173 нм.

Подробные исследования коэффициентов поглощения озона производились в трех областях спектра: 175 ... 210, 210 ... 360,

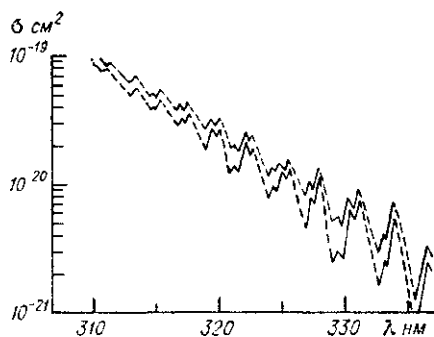


Рис 7. Температурная зависимость коэффициента поглощения озона в полосах Хюггинса по данным Вигру [413]. Пунктиром отмечены проинтерполированные данные (верхняя кривая — при 291 К, нижняя — при 198 К)

450 ... 850 нм. Полоса Хартли (210 ... 300 нм) была исследована Инном и Танаккой, Григсом (рис. 6), Де Мором и Рэпером, которые использовали источник света с непрерывным спектром, и Херном, использовавшим линейчатый источник (см. в [263]). Их данные находятся в хорошем согласии (табл. 3). Вигру изучал температурную зависимость поглощения O_3 в области 245 ... 345 нм, где на континуум накладываются полосы Хюггинса (табл. 4, рис. 7).

Как видно из табл. 4, эффект уменьшается для коротких длин волн, где, вероятно, он замаскирован экспериментальной погрешностью. Таким образом, это свидетельствует о том, что температурная зависимость связана с полосами, а не с континуумом. Это также доказывает, например, сравнение $\sigma(\lambda)$ при $\lambda = 331,2$ нм и

Таблица 4 Температурная зависимость сечения поглощения озона по Вигру

Длина волны, нм	Отношение сечений поглощения при разных температурах		
	$\frac{\sigma_{181\text{ К}}}{\sigma_{300\text{ К}}}$	$\frac{\sigma_{214\text{ К}}}{\sigma_{300\text{ К}}}$	$\frac{\sigma_{243\text{ К}}}{\sigma_{300\text{ К}}}$
250,0	0,96	0,98	0,98
260,6	0,96	0,98	0,98
269,7	0,97	0,97	0,98
279,9	0,96	0,96	0,98
290,6	0,92	0,94	0,96
300,4	0,90	0,91	0,95
310,0	0,88	0,88	0,92
319,0	0,67	0,73	0,81
320,0	0,91	0,86	0,90
329,9	0,50	0,57	0,69
331,2	0,90	0,86	0,90
340,1	0,89	0,86	0,89

$\lambda = 329,9$ нм, соответствующих максимумам и минимумам кривых поглощения, приведенных на рис. 6 и 7. Минимум связан с поглощением высокими вращательными уровнями, и, следовательно, $\sigma(\lambda)$ должно здесь, как установлено, сильнее зависеть от температуры, чем в максимуме.

В области 175 . . . 210 нм, где расположено важное атмосферное «окно» для солнечной радиации (рис. 8), имеется три источника данных: Григса, Инна и Танаки, Танаки и др. [263]. Рекомендуется использовать последние.

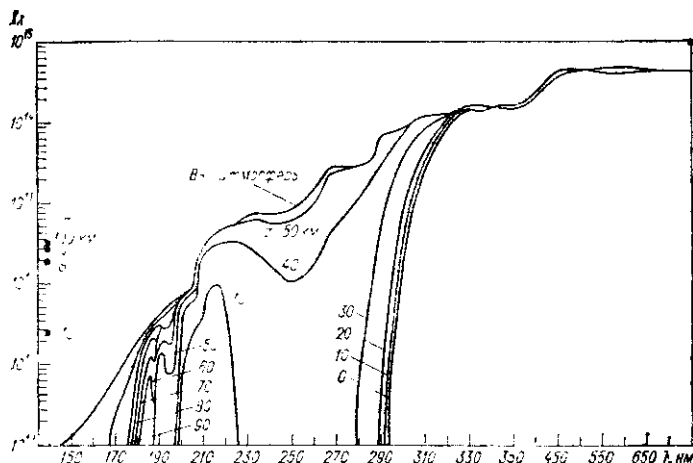


Рис. 8 Интенсивность солнечной радиации в 10^{14} фотон·м⁻² × с⁻¹ нм⁻¹ на различных высотах в зависимости от длины волны (при нормальном падении солнечных лучей)

Точки — интенсивность линии L_α . Основное поглощение радиации озоном в центре полосы Хартли происходит между 30 и 40 км

При оптических измерениях озона в воздухе всегда стоит вопрос о специфичности поглощения. Присутствие в воздухе паров ртути, нитробензола, бензальдегида может внести ошибки, если используется УФ область. При наземных определениях общего содержания озона X следует учитывать возможную поправку в поглощении за счет атмосферной двуокиси азота. Напомним, что сопоставление наблюдений приземного озона в чистом воздухе высокогорья, проведенных двумя методами — оптическим и химическим, указывает на некоторое дополнительное поглощение УФ области спектра. Оно может быть связано с поглощением гипотетическими комплексами O_3-O_2 и O_3-N_2 , исследованными в лабораторных экспериментах В. И. Диановым-Клоковым и его сотрудниками [48].

ФОТОХИМИЯ ОЗОНА И ЕГО МОДЕЛИ

В 1929 г. С. Чепмен на симпозиуме по озону в Париже рассмотрел впервые схему фотохимических реакций в воздухе, которая в принципе объясняла существование в атмосфере слоев повышенной концентрации озона и атомарного кислорода. Более обстоятельно теория Чепмена была изложена им в 1930 г. [179]. В дальнейшем шло уточнение этой теории по мере получения новых данных о солнечной радиации и скоростях химических реакций. Однако для согласования наблюдаемых и расчетных данных о плотности озона потребовалось ввести в рассмотрение динамические факторы: циркуляцию, турбулентность, вертикальные потоки воздуха.

Этот перечень важных для проблемы озона динамических факторов настолько широк, что сейчас наметилась тенденция их параметризации, например, путем введения одного или нескольких коэффициентов турбулентности в зависимости от масштабов и размерности модели.

Другое развивающееся направление, чисто фотохимическое, было связано с расширением наших знаний о химическом составе и реакциях в атмосфере — об азотных, водородных и других соединениях и их важной роли как катализаторов — разрушителей озона. Это расширение резко увеличило количество рассматриваемых в теории озона химических реакций.

Современная фотохимическая модель озоносферы должна быть основана на возможно более точном знании солнечного спектра и его вариаций, химического состава атмосферы, ослабления потока солнечной радиации за счет ее поглощения и рассеяния в атмосфере, результирующей способности солнечной радиации диссоциировать молекулы различных газов, констант скоростей химических реакций газов атмосферы.

Информация о солнечном спектре, равно как и о составе атмосферы, получается из наблюдений с помощью приборов — детекторов, тщательно калибруемых в лаборатории. Данные о сечениях элементарных процессов поглощения, о скорости фотодиссоциации (фотолиза) и химических реакций основаны на фундаментальных лабораторных измерениях. Остановимся на последнем вопросе подробнее.

§ 8. Сечения поглощения, фотодиссоциации и константы скоростей химических реакций. Лабораторные методы их определения

Внеатмосферный поток «монохроматического» солнечного излучения $q_{\lambda 0}$ ослабляется в атмосфере при проникновении до уровня z в соответствии с законом Ламберта—Беера:

$$q_{\lambda}(z) = q_{\lambda 0} e^{-\tau_{\lambda}(z)} = q_{\lambda 0} T_{\lambda}(z), \quad (8.1)$$

где $\tau_{\lambda}(z)$ — суммарная оптическая толщина на высоте z , обусловленная всеми поглотителями x_i при заданном зенитном угле Солнца Z .

$$\tau_{\lambda}(z) = \sec Z \sum_i \int_z^{\infty} \sigma_{\lambda}(x_i, h) n(x_i, h) dh. \quad (8.2)$$

Обычно считают сечение поглощения газа σ_{λ} не зависящим от высоты h , однако оно может зависеть от температуры и давления.

На рис. 9 приведены зависимости эффективных сечений поглощения некоторых газов от длины волны, играющие важную роль в фотохимии озона. Отметим, что выражение для τ может быть использовано для определения высотного распределения концентрации интересующей газовой компоненты $n(x_i, h)$.

Лабораторные измерения σ_{λ} основаны на наблюдении поглощения света в кювете известной длины, содержащей заданное количество поглотителя.

Скорость фотолиза I какой-либо молекулы в спектральном интервале $\lambda_1 \dots \lambda_2$ выражается

$$I = - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_{\lambda} \sigma_{\lambda} q_{\lambda} d\lambda, \quad (8.3)$$

где φ_{λ} — вероятность фотолиза молекулы при поглощении одного кванта света, или квантовый выход. Это — статистическая величина, равная отношению количества диссоциированных молекул к числу поглощенных квантов.

Как правило, требуется учесть и продукты фотолиза, которые могут быть различны в различных участках спектра. При этом квантовым выходом $\varphi(P)$ для формирования данного продукта фотолиза P называется количество его частиц, приходящихся на один фотон, поглощенный молекулой данного типа. Часто под фотолизом молекулы понимают суммарный процесс, включая первичный акт фотолиза молекулы и последующие вторичные реакции. Суммарный квантовый выход Φ при этом может быть больше 1 ($\varphi \leq 1$ всегда). Например, при фотолизе озона $\Phi(-O_2) = 2$ вследствие реакции $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$ и $O + O_3 \rightarrow 2O_2$.

Описание аппаратуры и методов измерения φ , наиболее типичных для этой задачи, содержится, например, в работах [276, 321], авторы которых определяли φ для NO_2 , HNO_3 , O_3 .

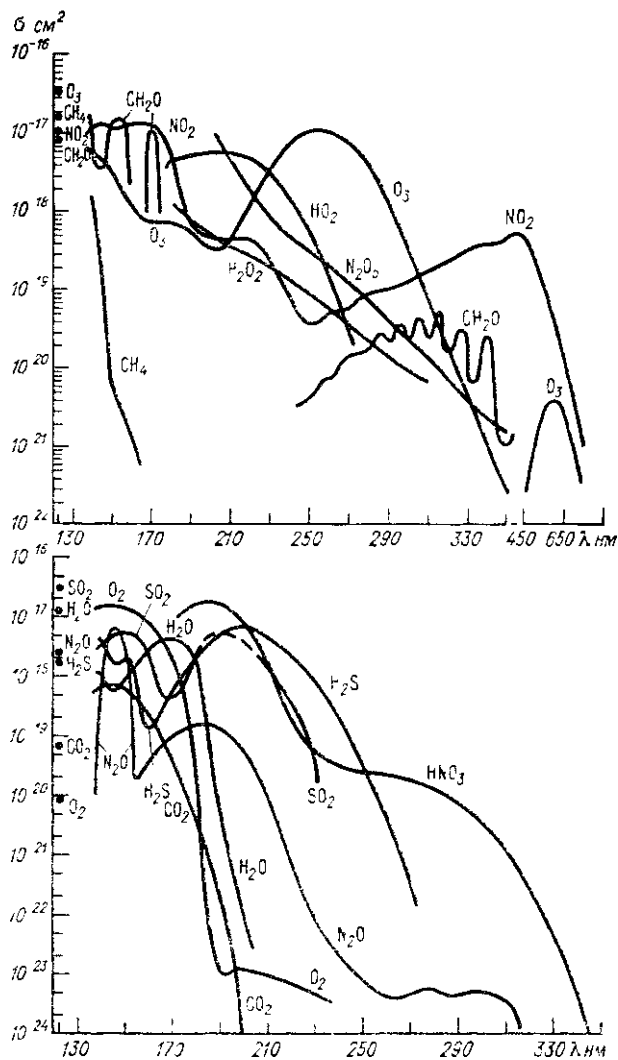


Рис 9 Сечение поглощения некоторых газов, присутствующих в атмосфере, в зависимости от длины волны. Точками отмечены σ указанных газов для линии L_{α} ($\lambda = 121.6$ нм)

Экспериментальные данные (если они есть) по φ и σ обладают следующими недостатками: отсутствие хорошего спектрального разрешения (иногда использованы дискретные наборы длин волн), недостаточная обоснованность достоверности или степени достоверности. Пределы точности данных по φ обычно даются, исходя из дисперсии повторяющихся измерений, и редко бывают менее 10%. Еще более серьезной является проблема абсолютной точности. Единственный практический путь объективной оценки надежности данных по φ — сравнение результатов разных авторов, использующих различную методику. Обзор экспериментальных данных по φ для атмосферных газов дан в [276, 425]. Расчеты скоростей фотолиза различных газов для реальной атмосферы выполнены в [407].

Перейдем к рассмотрению химических реакций, скорости которых можно определить из формул. Например,



Уравнения для концентраций частиц $[A]$, $[B]$, $[AB_2]$ выражаются через k_t — константу скорости реакции

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB_2]}{dt} = k_t [A] [B]^2. \quad (8.5)$$

В атмосфере Земли имеют место как быстрые, так и медленные реакции, в которых участвуют два или три газа. Физический смысл константы k_t , равно как и понятие «быстрой» или «медленной» реакции, можно понять из следующего элементарного описания двойных и тройных столкновений частиц в равновесном максвелловском газе [96]. Пусть смесь газов состоит из частиц трех сортов твердых упругих сфер с диаметром d_i , массой m_i и числовой плотностью N_i , выраженной в см^{-3} . Число двойных столкновений частиц первого и второго сорта

$$n_{12} = N_1 N_2 v_{12} \sigma_{12}, \quad (8.6)$$

где средняя относительная скорость пары частиц $v_{12} = \left(\frac{8kT}{\pi m_{12}} \right)^{1/2}$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $\frac{1}{m_{12}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, а среднее кинетическое сечение $\sigma_{12} = \pi d_{12}^2$ определяется через средний диаметр столкновения $d_{12} = \frac{1}{2} (d_1 + d_2)$.

Для тройных столкновений

$$n_{123} = n_{12} (p_{13} + p_{23}) = n_{12} \left(\frac{n_{13}}{V_1} + \frac{n_{23}}{V_2} \right) \tau_{12}, \quad (8.7)$$

где p — вероятность столкновения третьей частицы в момент столкновения двух частиц, $\tau_{12} = d v_{12}$ — время столкновения

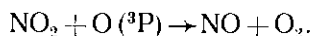
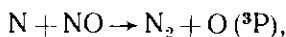
Подставляя в формулы $d = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $m = 2,7 \cdot 10^{-23}$ г (для атома кислорода), получим для интервала температур 130 . . . 300 К

$$n_{12} = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} N_1^2 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$n_{123} = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-32} N_1 N_2 N_3 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

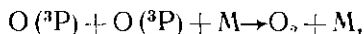
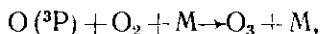
Предположение о твердых упругих сферах приводит, таким образом, к скоростям реакций, имеющим значение $10^{-10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для двойных и $10^{-32} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$ для тройных реакций. Кинетическая теория газов позволяет учесть зависимость эффективного диаметра молекул $\sigma_{\text{эф}}$ от температуры, пользуясь, например, моделью Сэзерленда (притягивающиеся сферы). Для многих реакций, однако, более существенна температурная зависимость в форме Аррениуса $Ae^{-E/RT}$; A — так называемый предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — газовая постоянная.

Примерами быстрых реакций являются реакция дезактивации возбужденного атома О (^1D): $\text{O} (^1\text{D}) + \text{M} \xrightarrow{k} \text{O} (^3\text{P}) + \text{M}$, константа которой меняется в зависимости от рода частиц М от $5 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-19}$. К быстрым реакциям ($k \approx 10^{-11}$) относятся, например, очень важные процессы с участием окислов азота:



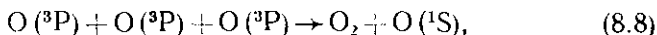
Реакции озона с О, ОН, NO, имеющие константу, на три порядка меньшую (10^{-14}), являются еще достаточно быстрыми по сравнению с его реакцией с NO_2 ($k \approx 10^{-17}$), SO_2 ($k < 10^{-22}$), CH_4 ($k \approx 10^{-24}$).

Наиболее известными, исследованными ранее другими тройными реакциями являются



константы которых лежат в пределах от 10^{-33} до 10^{-34} (очевидно только несколько процентов тройных столкновений приводят к комбинации).

Отметим также известную реакцию Чепмена



предложенную им для объяснения свечения ионого неба ($\lambda = 557,7$ нм). Николе оспаривал эффективность этого процесса, которая по его расчету получалась слишком высокой (1%). Однако сравнительно недавно в лаборатории для реакции (8.8) получено $k = 4,8 \cdot 10^{-33}$, что соответствует эффективности 20% (см. в [121]).

Основные данные о константах газозависимых химических реакций были получены на основе струевой методики при температурах 200 . . . 800 К и общих давлениях (0,1 . . . 10) 133,32 Па. Ламинарный пуазейлевый поток смеси реагентов (струя) создается в ре-

акционной трубе при откачке мощным насосом. Для получения атомов и возбужденных молекул в разряднике — диссоциаторе используется радиочастотный (1 . . . 300 МГц) разряд с внешними электродами («безэлектродный разряд»). Струевая методика стала мощным и универсальным количественным методом с 1958 г., когда Ф. Кауфман разработал надежный и красивый метод определения концентрации атомов кислорода с помощью хемилюминесцентного титрования двуокисью и окисью азота.

Особо следует отметить дальнейшее развитие струевой методики для исследования реакций с участием простых радикалов в основном состоянии, в частности гидроксильных радикалов (1970—1971 гг.), а также CN , ClO , BrO , HNO [121].

Флэш-фотолиз — второй тип генератора активных частиц — относительно чистый, так как выбор длины волны источника (обычно импульсной УФ лампы) позволяет выбрать тип образующихся частиц и степень их возбуждения. Одним из главных ограничений этого метода является относительно низкая концентрация продуктов, однако прогресс лазерной технологии позволяет использовать все большие мощности в импульсе и повышать таким образом концентрацию. Характерный временной масштаб изучаемого явления составляет при этом 1 мкс, на три порядка меньше, чем в разрядном струевом методе. Использование лазеров на красителях в качестве источников фотолиза поможет увеличить спектральную селективность и диапазон и уменьшить временной масштаб изучаемой реакции до 10 нс [139].

Существуют и другие методы создания атомов и радикалов для определения их скоростей реакций: ударная труба, системы с пламенем, импульсный радиолиз. Все они являются менее универсальными и имеют ограниченное применение.

Пожалуй наиболее сложной задачей является создание метода регистрации продуктов изучаемых реакций. Большинство из перечисленных ниже методов измерения количества активных атомов и радикалов представляет интерес и в области исследования химического состава озоносферы и находит здесь все более широкое применение.

Спектроскопический абсорбционный метод поглощения на известной линейной базе известным компонентом позволяет получать пространственно-временные характеристики реакций с пороговой чувствительностью около 10^{13} см^{-3} .

В хемилюминесцентном методе используется свойство некоторых реакций создавать продукты в электронно-возбужденных состояниях, которые переходят в основное энергетическое состояние с испусканием световых квантов (см. § 25).

Метод резонансной флуоресценции заключается в создании и регистрации возбуждаемой в атомах флуоресценции при поглощении ими резонансного излучения, вызываемого, как правило, разрядными лампами с сильным самосбращением резонансных линий.

Масс-спектрометр является, вероятно, наиболее разносторонне применимым прибором в кинетических исследованиях. Несмотря на методическую сложность этого метода, с его помощью была получена обширная информация о кинетике элементарных реакций, а также непосредственно о составе верхней атмосферы. Пределы обнаруживаемой концентрации в этом методе $10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) используется в сравнительно сложных и относительно громоздких радиотехнических системах для детектирования парамагнитных частиц. Чувствительность этого высоко специфичного метода 10^{11} см^{-3} . Лазерный магнитный резонанс, который начали изучать всего несколько лет назад [262], также используется для детектирования парамагнитных молекул, плотность которых превосходит 10^8 см^{-3} .

Наиболее старым и классическим является тепловой метод каталитического датчика, на поверхности которого происходит экзотермическая реакция рекомбинации атомов или радикалов.

Искусное использование этих разнообразных методов позволило в последние годы провести исследование важных для химии озоносферы реакций с участием таких активных составляющих, как $\text{O} (^1\text{D})$, $\text{O} (^1\text{S})$, $\text{H} (^2\text{S})$, $\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2})$, $\text{Br} (^2\text{P}_{3/2})$, $\text{OH} (\text{X}^2\text{П})$, $\text{CN} (\text{X}^2\Sigma^+)$, ClO , R_2O и конечно O_3 [121].

О точности получаемых констант скоростей: для струевых методов она определяется ошибками измерения давления, температуры, сечения трубы, скоростей подачи реагентов и составляет около 25%, для флэш-фотолиза она зависит также от учета диффузии продуктов из зоны реакции, но составляет меньшую величину — 10%.

В литературе встречаются случаи, когда константы одних и тех же реакций, измеренные в различных лабораториях и оцениваемые авторами с ошибкой примерно 10%, отличаются на порядок величины. Это большая разница связана с неучитываемыми (или занижаемыми) авторами систематическими ошибками эксперимента [192].

Таким образом, специалисты, разрабатывающие численные модели озоносферы, сталкиваются, как правило, с проблемой выбора наиболее надежной константы из всех, имеющих в их распоряжении. В последнее время стали появляться обзорные работы, обобщающие богатую информацию по кинетике реакций и анализирующие достоверность результатов с указанием предпочтительных констант [139, 180, 246, 263]. Однако и здесь остается элемент субъективизма.

Задачами ближайшего будущего в области изучения фотохимии озона, как это указано в документе Всемирной метеорологической организации [4], являются как проведение лабораторных исследований, так и проведение критического обзора и оценка существующих данных для выдачи наиболее точных констант в качестве входных параметров моделей. При этом предполагается необходимость получения требуемых констант различными методами.

В заключение подчеркнем еще раз, что лабораторный физико-химический эксперимент, являющийся сложным, трудоемким и дорогостоящим, остается тем фундаментом, на котором строится натурный эксперимент в атмосфере и создаются фотохимические модели озоносферы.

§ 9. Солнечное излучение, его вариации, их возможное влияние на озон

Солнечное ультрафиолетовое (УФ) излучение с длинами волн $120 \text{ нм} < \lambda < 200 \text{ нм}$ поглощается молекулярным кислородом уже в нижней термосфере и мезосфере (50 . . . 120 км), определяя в значительной мере там содержание атомарного кислорода и сопутствующего ему озона. Излучение с большими длинами волн ($200 \text{ нм} < \lambda < 300 \text{ нм}$) поглощается кислородом и озоном в верхней и нижней стратосфере и определяет фотохимию стратосферного озона.

Исследования солнечного УФ излучения ранее проводились хотя и эпизодически, но достаточно детально в области крайнего ультрафиолета (КУФ) с $\lambda < 100 \dots 130 \text{ нм}$, важного для образования ионосферы. В последние годы эти исследования стали расширяться и дополняться систематическими наблюдениями в длинноволновой области с $\lambda > 100 \text{ нм}$, включая диапазон ближнего ультрафиолета (БУФ), с $\lambda > 150 \text{ нм}$. Получено сравнительно много новых, но пока еще сильно отличающихся между собой данных о спектральном распределении энергии и его вариациях.

Здесь уместно сослаться на мысль, высказанную Г. С. Ивановым-Холодным и Г. М. Никольским в предисловии к их монографии «Солнце и ионосфера», что «чисто ионосферные проблемы оказались неразрывно связанными с «чисто солнечными», поскольку для того, чтобы построить физическую модель образования ионосферы, необходимо прежде всего составить представление об условиях образования и характера изменения коротковолнового УФ излучения Солнца» [4]. Эта идея целиком относится и к условиям образования озоносферы. Более совершенные модели озоносферы должны строиться на фундаменте более точных моделей излучения Солнца.

В настоящее время под солнечной моделью обычно понимают совокупность физических параметров, описывающих равновесное состояние самых внешних «сфер», слоев Солнца: фотосферы, хромосферы и короны. Среднее их состояние характеризует модель, в которой сглажены все пространственно-временные неоднородности и возмущения. Ее, очевидно, можно назвать также и статической моделью. Одна из таких моделей была предложена в 1976 г. П. Леммером и описана в обзорной работе П. Бонне [160].

Несколько упрощая картину, можно сказать, что каждому диапазону солнечного спектра соответствует излучающая его опреде-

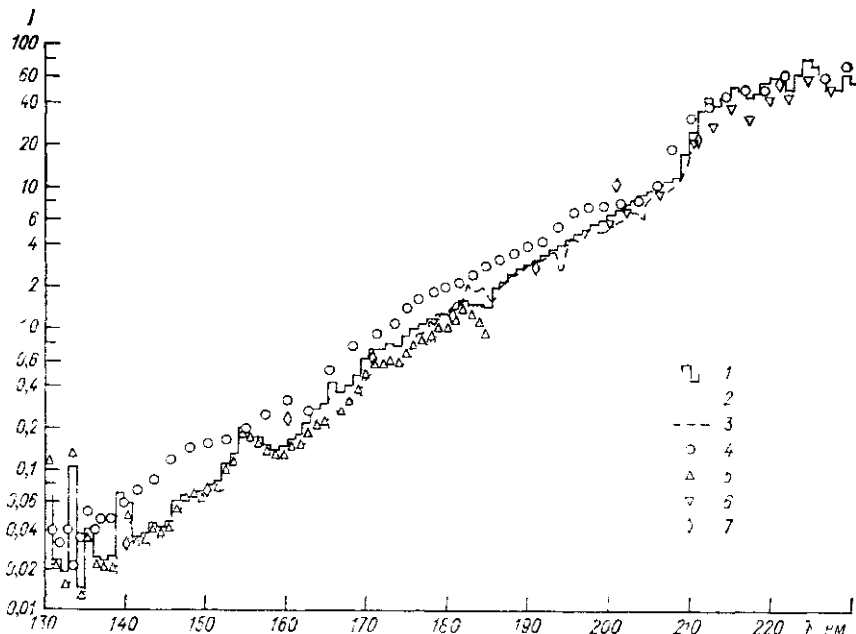


Рис 10 Интенсивность солнечной радиации в $10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{нм}^{-1}$ за пределами атмосферы как функция длины волны по данным разных авторов (см в [253])

1 — Доннели и Поуз (1973) 2 — Героук и Свирбалс (1976) 3 — Брюкнер и др. [1971], 4 — Аккерман (1971) 5 — Ротман (1974) 6 — Симон (1975) 7 — Теакакара (1973-1974)

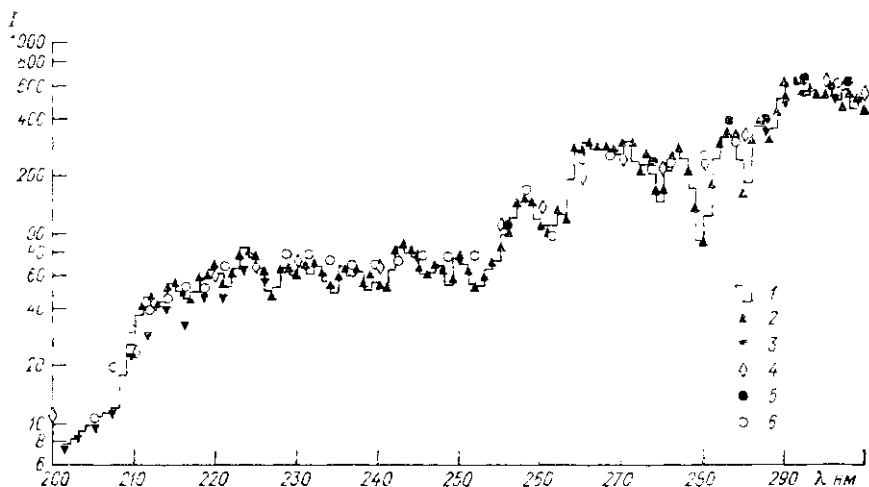


Рис 11 Интенсивность солнечной радиации в $10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{нм}^{-1}$ за пределами атмосферы как функция длины волны в диапазоне 200 - 300 нм по данным разных авторов (см в [253])

1 — Доннели и Поуз (1973) 2 — Бродфут (1972) 3 — Симон (1975), 4 — Теакакара (1973-1974) 5 — Хит (1973) 6 — Аккерман (1971)

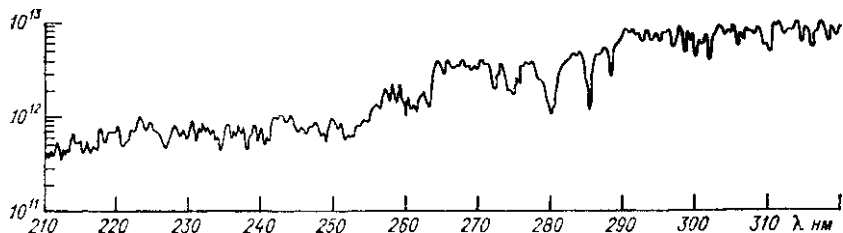


Рис. 12 Интенсивность солнечной радиации в 10^5 фотон $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1} \text{нм}^{-1}$ за пределами атмосферы как функция длины волны для интервала 210–320 нм по данным Бродфута (1972) (см. в [253])

ленная область солнечной атмосферы. Для фотохимии озона имеет значение солнечный спектр с $\lambda < 1180$ нм. В инфракрасной и видимой областях спектр является непрерывным, со слабыми линиями поглощения, которые при $\lambda < 300$ нм становятся более заметными. Около $\lambda \approx 210$ нм интенсивность непрерывного спектра Солнца резко падает. В качестве возможной причины обычно рассматривается поглощение AlI в солнечной атмосфере, который имеет здесь порог ионизации и начало континуума. Подобные ионизационные пороги и связанные с ними континуумы наблюдаются и в спектре других элементов: H, Mg, Si, Fe и C. Они являются основными поглотителями в области 300–120 нм. При $\lambda < 190$ нм в спектре Солнца появляются эмиссионные линии, значение которых быстро возрастает с уменьшением λ по сравнению с линиями поглощения, практически исчезающими при $\lambda < 150$ нм. При $\lambda < 140$ нм хромосферные и корональные эмиссионные линии начинают доминировать над эмиссией континуума.

Наши знания о солнечном излучении в УФ области спектра основаны на аэростатных, ракетных и спутниковых измерениях. Результаты измерений солнечного спектра, полученные в основном в последние годы, представлены на рис. 10–12, взятых из работы Д. Хита и М. Текакары [253], обобщающей данные 10 экспериментов, проведенных с 1960 г. Данные различных авторов в некоторых областях спектра существенно отличаются: результаты Симона, например, ниже результатов Аккермана в интервале 195–225 нм в несколько раз.

Наиболее полная информация о распределении энергии в УФ спектре Солнца, рекомендуемые значения, а также описание используемых бортовых приборов содержатся в методическом руководстве КОСПАР, подготовленном коллективом специалистов с участием Делабудиньера, Хинтереггера, Шмидтке и Симона [268].

Солнечное излучение, падающее на границу атмосферы, испытывает изменения двух типов. Изменения первого типа связаны с эллиптичностью орбиты Земли и создают относительные изменения потока энергии в 6,6% от минимума в начале июля до максимума в начале января. Изменения второго типа, гораздо менее регуляр-

ные, связаны с цикличностью солнечных процессов, а также с внезапными проявлениями солнечной активности. Они проявляются, в частности, в сильных изменениях температуры и плотности термосферы, что было надежно установлено многочисленными наблюдениями за торможением спутников (27-дневная и 11-летняя периодичности). Однако прямых измерений радиации в диапазоне КУФ, ответственном за эту изменчивость термосферы между минимумом и максимумом активности, не проводилось (до 1976 г.). Недостаточно изучен вопрос об амплитуде этих вариаций и для области УФ с $\lambda > 120$ нм. Д. Хит и М. Текаекара приводят пример 27-дневной изменчивости с довольно значительной амплитудой: от 1% при $\lambda = 300$ нм до 20% для линии L_α ($\lambda = 121,6$ нм) [253]. Их данные относятся к периоду максимума солнечной активности. В другой работе, также с участием Хита, проанализированы результаты наблюдений за изменчивостью той же линии при каждом обороте Солнца (27 дней) с апреля 1969 г. по ноябрь 1972 г. Так как обычно у Солнца существует два (реже четыре) магнитных сектора, всего за это время было зафиксировано 117 прохождений границ магнитных секторов Солнца через его центральный меридиан. Наблюдалось два максимума радиации, разделенные 13,5 днями. Удвоенная амплитуда колебаний УФ составляет 1,5% [374]. По-видимому, выводы Хита и Текаекары о размере амплитуды, превышающем 10% [253], относятся к исключительным, редким условиям. Обычно же наблюдаемые 27-дневные вариации УФ излучения недостаточны, чтобы вызвать заметные эффекты в мезосфере, как было показано в [92]. Авторы этой работы Г. В. Гридчин, Е. А. Жадин, А. И. Ивановский, В. А. Марчевский исследовали влияние различных механизмов на формирование статических свойств атмосферы в рамках одномерной модели и сделали следующий вывод. Если наблюдаемые вариации в параметрах даже самых нижних слоев атмосферы (например, 27-дневные) реальны, то для их объяснения необходимо привлечь динамическую (резонансную) теорию. Из теории приливов можно получить связь между вариациями давления и потока тепла на нижнем уровне (при условии равенства нулю вертикальной скорости на этом уровне). Для одной моды колебаний эта связь имеет вид

$$\sigma \delta P_0 = \frac{\gamma(\gamma-1)}{2C_0} \frac{gH}{h-\gamma H} \delta S_0, \quad (9.1)$$

где σ — частота возмущений, $\gamma = c_p/c_v$ — отношение теплоемкостей, h — динамически эквивалентная глубина, C_0 — скорость звука. Из формулы следует, что для моды $h \approx \gamma H$ имеет место резонанс и амплитуда колебаний δP_0 может быть очень большой даже при малом изменении приложенной силы S_0 .

Результаты измерений в УФ с $\lambda > 120$ нм, проводившихся в период последнего, 20-го цикла солнечной активности, закончившегося в 1976 г., заставляют сделать предположение о возможной значительной, более 50%, изменчивости в области БУФ [180,

268]. Так, по результатам измерений Видал-Мадьяра, проведенных на спутнике OSO-5 с 1969 по 1975 г., различия энергий линий L_{α} ($\lambda = 121,6$ нм) между максимумом и минимумом активности составляют 40%. Для $\lambda \approx 200$ нм результаты Аккермана с соавторами по измерениям, выполненным при максимуме активности в 1968...1969 гг., на 40...50% выше данных Симона, Салина и Симона, Брюкнера и др., относящихся к 1972...1973 гг. к той же части спектра, когда активность пошла на убыль. Аналогичная тенденция наблюдалась для УФ вблизи $\lambda = 220$ нм также по данным Аккермана (1968...1969 гг.), Бродфута (1970 г.) и Симона

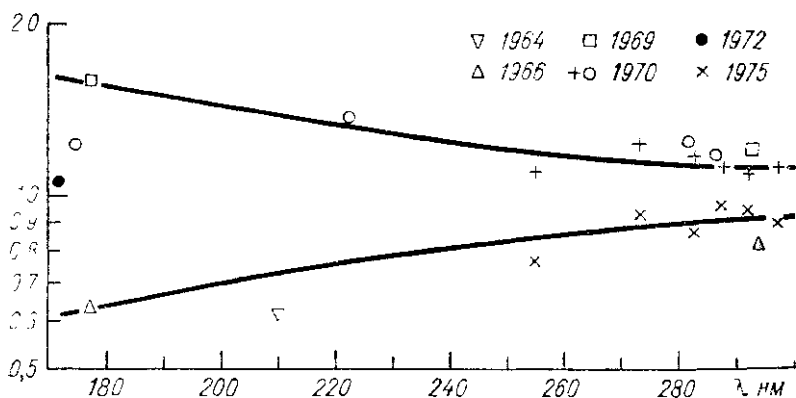


Рис. 13. Относительные изменения интенсивности солнечной радиации как функция длины волны в диапазоне 170–300 нм. (Анализ Д. Хита и М. Текаекары [253])

Верхняя и нижняя кривые соответствуют максимуму и минимуму солнечной активности.

(1972...1973 гг.) [268]. Весьма неожиданным явился анализ Д. Хита [253] как своих собственных измерений, так и измерениях других авторов в период 1964–1975 гг. Как видно из рис. 13, изменчивость «максимум–минимум активности» близ границы континуума и полос Шумана–Рунге ($\lambda = 185$ нм) достигает фактора 3 (!). Такая большая амплитуда в сравнительно длинноволновой области УФ требует существенного пересмотра существующих солнечных моделей [160].

Можно предположить, что отмеченные выше значительные колебания УФ должны сказываться в атмосферных процессах также и ниже 100 км, тем или иным способом влияя на строение атмосферы, в частности на атомарный кислород и озон. Действительно, еще в 1920-е гг. Рэлей и Джонс отметили положительную корреляцию интенсивности зеленой линии ($\lambda = 557,7$ нм) атомарного кислорода в свечении ночного неба с относительным числом солнечных пятен R_z в ходе 11-летнего цикла Солнца [5].

Для озона, спутника атомарного кислорода, вопрос о существовании и объяснении 11-летнего цикла не является очевидным. В стратомезосфере озон тесно связан с азото- и водородосодержащими компонентами, о поведении которых в этом цикле практически ничего не известно. Отмечен факт повышения температуры стратосферы в зимний период в средних широтах [386], что приводит к увеличению скоростей озоноразрушающих реакций, таких, например, как $O_3 + O \rightarrow 2O_2$, $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$. Это может компенсировать в некоторой мере эффект увеличения УФ радиации.

Статистический анализ связи озона с солнечной активностью приводил иногда к противоположным выводам. Так, например, Кристи нашел для общего содержания озона отрицательную корреляцию с активностью через 22 месяца и положительную корреляцию через 75 месяцев после максимума цикла [182]. Похожие результаты уже получены Виллетом из анализа связи числа солнечных пятен и средней широты пятен на Солнце с усредненным по всему земному шару общим содержанием озона в 1925 . . . 1959 гг. [428]. Однако Ю. Лондон показал, что результаты Виллета статистически незначимы [301]. Изучая корреляцию между числом R_z и средними годовыми значениями X в Арозе (1932 . . . 1969 гг.) и Оксфорде (1951 . . . 1969 гг.), Лондон выяснил, что корреляция эта исчезает при более строгом статистическом анализе [303] (см. гл. VII).

Следует отметить, что амплитуды длиннопериодных изменений общего содержания озона составляют всего несколько процентов, что приблизительно соответствует точности самых надежных приборов Добсона и значительно меньше точности большинства приборов, составляющих мировую сеть.

По-видимому, связь озона с R_z , так же как и ее наблюдения, осложняется такими явлениями, как запыляющие атмосферу вулканические (особенно мощные) извержения, испытания термоядерного оружия в атмосфере, а в последние годы — усиление антропогенных источников окислов азота и хлора.

Нам представляется, что проявления солнечной активности (за счет изменчивости УФ радиации) надо искать в тех слоях атмосферы, где суммарное влияние азотных и водородных компонент минимально и фотохимическое равновесие озона устанавливается достаточно быстро. Как мы увидим ниже, наиболее «подходящим» для этого является слой вблизи стратопавзы (45 . . . 55 км). Для поиска таких проявлений в средней стратосфере использовались данные озонозондов. Петцольд, измерявший вертикальное распределение озона оптическими озонозондами [340], сделал вывод, что содержание озона в слое его максимума (20 . . . 30 км), так же как максимум, линейно растет с числом R_z . Этот вывод был подвергнут тщательной статистической проверке по данным гораздо более многочисленных выпусков химических озонозондов Лондоном и Дютшем. Они рассчитали, в частности, корреляцию озона по слоям с числом солнечных пятен со сдвигом от 1 до 57 месяцев [300]. Как общее количество озона X , так и его количество в стратосфере на

уровнях 10 . . . 15 и 28 . . . 33 км не обнаружило значимой корреляции с R_z .

Менее надежным, но очень важным ввиду своей доступности является материал наблюдений по методу обращения. Значительные изменения (на 10 . . . 20%) озона в верхней стратосфере в период 1960 . . . 1970 гг. с максимумом в 1970 . . . 1971 гг. указывают на возможное влияние R_z . А. С. Бритаев, используя данные о вертикальном распределении озона, полученные по наблюдениям эффекта обращения во время МГГ—МГСС, показал, что в периоды активного Солнца имеет место повышение плотности атмосферного озона выше 35 . . . 40 км по отношению к периодам спокойного Солнца. Для этой цели А. С. Бритаев использовал средние кривые распределения атмосферного озона за пятилетний период [22]. П. Ф. Бойченко, используя метод обращения, обнаружил 27-дневные вариации озона в стратомезосфере над Волгоградом [15].

§ 10. О фотодиссоциации кислорода и озона

Источником молекул озона в атмосфере является солнечное ультрафиолетовое излучение, диссоциирующее молекулярный кислород. Фотолиз O_2 начинается при $\lambda = 242,4$ нм и имеет место вплоть до порога ионизации ($\lambda = 102,6$ нм). Область 242,4 . . . 202,6 нм, континуум Герцберга, характеризуется слабым поглощением, причем коэффициент поглощения зависит от давления газа (частоты столкновений), приводящего к лоренцовому уширению спектральных линий. В области «вакуумного ультрафиолета» расположены полосы ($\lambda = 200$. . . 175 нм) и континуум Шумана—Рунге ($\lambda = 125$. . . 175 нм). Спектральные границы областей являются до некоторой степени условными и слегка варьируют, по данным разных авторов.

Подробный анализ процессов фотодиссоциации кислорода и озона представлен в работах [263, 425]. Поглощение кислородом и области 180 . . . 210 нм сильно меняется с длиной волны, так как на слабый континуум поглощения в этой области накладывается система колебательно-вращательных полос Шумана—Рунге. Метод расчета коэффициентов диссоциации кислорода и других малых примесей, обещающий дать хорошее решение проблемы полос, был недавно предложен Г. Кокартсом [281].

Имеющиеся измерения сечения поглощения O_2 в области континуума Герцберга обладают некоторым расхождением [263], особенно при $\lambda > 230$ нм, где появляется поглощение озоном, и при $\lambda < 215$ нм, где сказывается влияние полос Шумана—Рунге.

Коэффициенты поглощения озона были рассмотрены в гл. II. Важную роль в фотохимии озона играет не только его фотолиз, но также и продукты этого фотолиза, начинающегося в ближней ИК области при $\lambda = 1180$ нм. Таблица 5 указывает на различные комбинации состояний атома и молекулы кислорода, появление которых

Таблица 5. Энергетические состояния атома О и молекулы О₂ кислорода при фотолизе озона, соответствующие данной длине волны (нм)

О	О ₂		
	$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$
³ P	1180	(611)	(463)
¹ D	(411)	310	266
¹ S	(237)	199	179

Примечание. В скобках указаны длины волн, при которых комбинация состояний является спиново-запрещенной [425].

энергетически возможно при данной (и меньшей) длине волны. Эффективность появления этих продуктов определяется квантово-механическим правилом сохранения спина молекулы О₃.

Появление атома кислорода в возбужденном состоянии вблизи $\lambda = 310$ нм (D-граница) существенным образом ограничивает глобальное содержание озона в атмосфере, так как ведет к возникновению азотного и водородного циклов, разрушающих озон. По оценке Крутцена [186], сдвиг D-границы, например, на 10 нм в сторону меньших длин волн уменьшает скорость фотолиза CO(¹D) озона более чем на порядок на 16 км, в 4 раза на 25 км, в 2 раза на 30 км и т. д.

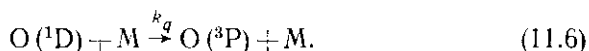
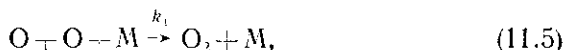
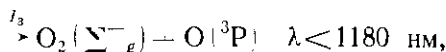
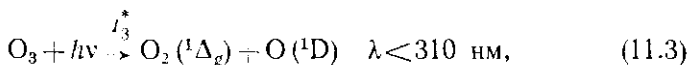
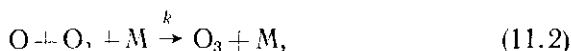
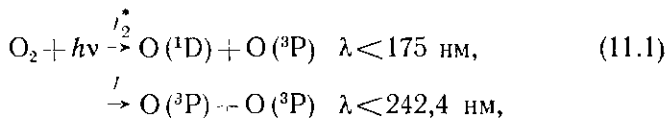
Не менее важный аспект этой реакции связан с фотохимическими процессами у поверхности Земли (см. гл. VI). Поэтому было предпринято много усилий, чтобы исследовать квантовую эффективность реакции $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g)$ в переходной D-зоне. Обзор результатов 15 работ дан в [321]. Автор этой работы Моортгат опубликовал также результаты своих собственных экспериментов, которые можно считать наиболее надежными. Переходная D-зона занимает около 20 нм, в ней происходит плавное возрастание $\phi(O(^1D))$ от нуля при 320 нм до единицы при 300 нм. Существенна также зависимость $\phi(T)$. при $\lambda = 313$ нм ϕ меняется от 0,2 при 200 К до 0,5 при 310 К.

При расчете скоростей фотодиссоциации возникает вопрос об учете рассеянной радиации. Одним из результатов работы Крутцена [186] является оценка вклада этой радиации в скорость фотолиза О₂ над экватором для различных высот: 50 км — 1%, 30 км — 10%, 20 км — 50%, 16 км — 100%. Важную роль в фотолизе озона играет рассеяние, а также отражение от облачного покрова, особенно в полосах Шаппюи. Фиокко и др. [231] рассмотрели эффект поверхностного альбедо и рассеянной молекулами и аэрозолями радиации на фотолиз озона и других важных для аэрономии примесей: NO₂, NO₃, HNO₃, H₂O₂. Учитывалось поглощение О₃, H₂O и О₂ в спектральной области 200 . . . 730 нм. Аэрозоли характеризовались распределением по размерам и их комплексным показателем прелом-

ления. Результаты расчетов показывают, что все эти факторы необходимо учитывать, если ставится задача добиться точности нескольких процентов при расчете концентраций примесей. По мнению авторов, их результаты могут объяснить отрицательные корреляции между содержанием аэрозоля и озона, наблюдавшиеся теми же авторами в слое стратосферного аэрозоля.

§ 11. Кислородный цикл Чепмена

Рассмотрим этот цикл для всей озоносферы, включая нижнюю термосферу. Цикл включает следующие основные процессы и реакции:



Реакция (11.6) еще не рассматривалась Чепменом.

Константы реакций (11.2), (11.5), (11.6), вообще говоря, зависят от природы частицы М. Поэтому для атмосферного воздуха, состоящего из i сортов частиц, здесь и в дальнейшем под k_m можно понимать некоторую эффективную величину, определяемую через индивидуальные константы k_{mi} i -го сорта частиц и числовую плотность последних N_i (или объемное содержание в процентах α_i):

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^n k_{mi} N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \sum_{i=1}^n k_{mi} \alpha_i.$$

Составляя баланс гибели и появления атомов N_1 и молекул кислорода N_2 и озона N_3 , мы получим следующие уравнения для неустановившихся процессов в «чистом» воздухе (состоящем из O_2 , N_2 , O_3 , O), понимая под N_i числовую плотность соответствующего

аллотропического соединения кислорода, а под N — сумму плотностей частиц всех сортов в см^{-3} :

$$\frac{dN_2}{dt} + I_2 N_2 + k_2 N_1 N_2 N = k_1 N_1^2 N = 2k_3 N_1 N_3 + I_3 N_3, \quad (11.7)$$

$$\frac{dN_1}{dt} + 2k_1 N_1^2 N + k_2 N_1 N_2 N + k_3 N_1 N_3 = 2I_2 N_2 + I_3 N_3, \quad (11.8)$$

$$\frac{dN_3}{dt} + I_3 N_3 + k_3 N_1 N_3 = k_2 N_1 N_2 N. \quad (11.9)$$

Сумма (11.8) и (11.9) дает

$$\frac{1}{2} \frac{d(N_1 + N_3)}{dt} + k_3 N_1 N_3 + k_1 N_1 N = I_2 N_2. \quad (11.10)$$

Здесь под I мы понимаем сумму $I + I^*$. Сумму $N_1 + N_1^* + N_3$ часто называют «нечетным» кислородом и обозначают O_x .

Рассмотрим случай фотохимического равновесия в освещенной Солнцем озоносфере ($d/dt = 0$). Разрешая (11.9) относительно N_1 , подставляя N_1 в (11.10) и производя необходимые преобразования, получим выражение для N_3 :

$$[N_3]_e = N_2 \left[\frac{I_2/I_3 k N_2 N (1-x)^2}{I_3 k_1/k_2 k_3 + N_2 (1-x)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (11.11)$$

где $x = N_3/kN_1N_2$, $k = k_2/k_3$ — отношение констант создающей и разрушающей озон реакций, заметно зависящее от температуры. В стратосфере величина x мала, но в мезосфере она постепенно возрастает примерно до 0,1 на 80 км и 0,5 на 90 км.

Для анализа поведения O_x разделим атмосферу на две части условной границей, где днем $N_1 = N_3$ (55 . . . 60 км). Для области ниже этой границы $N_2 \gg I_3 k_1/k_2 k_3$ и (11.11) упрощается:

$$[N_3]_e^2 = \frac{k_2}{k_3} N N_2^2 \frac{I_2}{I_3}. \quad (11.12)$$

Процессы установления фотохимического равновесия для атомов $O(^3P)$ и $O(^1D)$ определяются уравнениями:

$$\frac{dN_1}{dt} + k_2 N_2 N N_1 = 2I_2 N_2 + I_3 N_3, \quad (11.13)$$

$$\frac{dN_1^*}{dt} + k_2 N N_1^* = I_2^* N_2 + I_3^* N_3. \quad (11.14)$$

Причем в реальных условиях «квазиравновесия» первые члены в правых частях уравнения всегда существенно меньше, чем вторые.

Для оценок времени установления квазиравновесных концентраций получаем следующие формулы:

$$t_1 = \frac{1}{k_2 N_2 N} \approx 2 \frac{T^4 \cdot 10^{-10}}{p^2}; \quad t_1^* = \frac{1}{k_q N} \approx \frac{6 \cdot 10^{-7}}{p},$$

где p — давление воздуха в миллибарах. На уровне стратопазы $t_1 \approx 1$ с, $t_1^* \approx 10^{-5}$ с. Таким образом, атомы кислорода быстро «подстраиваются» под озон, содержание которого может сильно отличаться от $[N_3]_e$. В условиях равновесия

$$N_1 = \frac{2I_2 N_2 + I_3 N_3}{k_2 N_2 N + k_3 N_3}, \quad (11.15)$$

$$N_1^* = \frac{I_2^* N_2 + I_3^* N_3}{k_q N}. \quad (11.16)$$

Подставляя выражение (11.15) в (11.10) и опуская малые члены, получим выражение

$$\frac{dN_3}{dt} + \frac{2k_3 I_3 N_3^2}{k_2 N_2 N} = 2I_2 N_2, \quad (11.17)$$

которое является частным случаем специального уравнения Риккати. Определяя время t_3 установления концентрации озона, равной 50% от его фотохимически равновесной величины (11.12), получим

$$t_3 = \frac{\ln 3 [N_3]_e}{4I_2 N_2} \approx 0,275 \frac{[N_3]_e}{I_2 N_2}. \quad (11.18)$$

При этом, очевидно, считается, что начальное содержание было равно нулю. Если, например, взять начальное значение равным половине значения при фотохимическом равновесии $[N_3]_e$, то за t_3 будет достигнуто 80% от $[N_3]_e$ и т. д. Формула (11.18) вместе с упрощенной формулой (11.12) была получена и использована Николе [330] для расчета высотных профилей N_3 и t_3 при различных зенитных углах Солнца (и, следовательно, I) для высот, меньших 55 км (рис. 14). Величина t_3 составляет приблизительно 10^4 с на 50 км, нарастая в глубь стратосферы до 10^5 с на 40 км и достигая почти 100 дней на 30 км. На рис. 14 представлены также результаты расчетов N_1 и N_3 в чистом воздухе, выполненные Гридчиным и др. для мезосферы и термосферы [34]. Отличительной чертой этого расчета является использование самосогласованной одномерной модели, в которой учтены процессы диффузии, включая турбулентную (см. § 18).

Рассмотрим теперь фотохимические процессы для O_x в мезосфере и нижней термосфере, выше выбранного нами уровня 55...60 км. Здесь $N_1 > N_3$, скорость фотодиссоциации озона

велика ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ с) и уже N_3 быстро подстраивается под квазиравновесное содержание атомов кислорода. Из (11.9) следует

$$N_3 = \frac{k_2 N_2 N N_1}{I_3 + k_3 N} \approx \frac{k_2 N_2 N N_1}{I_3} \quad (11.19)$$

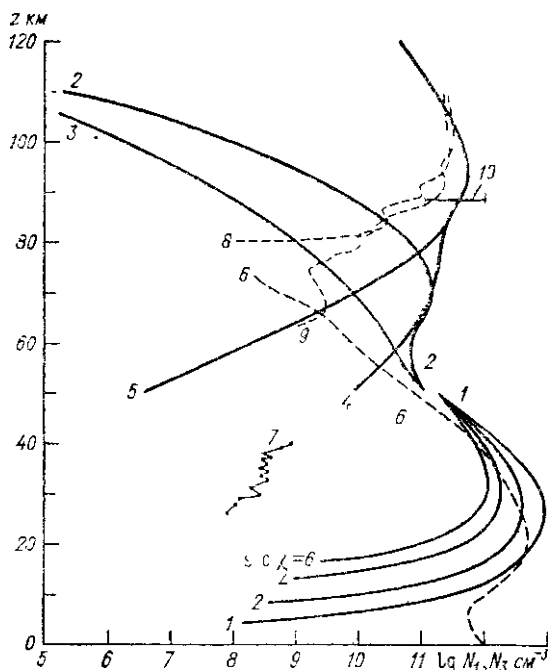


Рис. 14 Высотные профили концентрации атомарного кислорода N_1 и озона N_3 по фотохимической теории Чепмена для кислородно-азотной атмосферы и некоторые результаты измерений N_1 и N_3

1 — результаты расчетов N_3 для различных Z без учета диффузии по [330] 2 (ночь) 3 (день) — N_3 с учетом диффузии по [111] 4 (день) 5 (ночь) — N_1 без учета диффузии по [114] 6 — эмпирическая модель N_3 для средних широт (см. гл. IX) 7 — результаты дневных измерений N_1 [138] 8 (ночь) 9 (ночь) — результаты измерения N_1 [200] 10 — по данным экспериментов [344]

Подставляя N_3 в (11.10), получим уравнение, аналогичное (11.17),

$$\frac{dN_1}{dt} + 2k_1 N \left(1 + \frac{k_3 k_2 N_2}{k_1 I_3} \right) N_1^2 = 2I_2 N_2 \quad (11.20)$$

В освещенной Солнцем атмосфере время установления равновесия на уровне 50% от

$$[N_1]_e = \left[\frac{I_2 V_d}{k_1 N \left(1 + \frac{k_3 k_2 N_2}{k_1 I_3} \right)} \right] \quad (11.21)$$

составляет

$$t_1(50\%) = 0,275 \frac{[N_1]_e}{I_2 N_2},$$

изменяясь от сотен часов на высоте 90 км до 8 ч на 70 км (табл. 6). Если подставить в формулу (11.21) соответствующие значения коэффициентов для уровня 100 км, то получим $[N_1]_e > N_2$, что говорит о необходимости рассмотрения в схеме Чепмена процессов диссоциации (11.1). Решение (11.7) имеет вид

$$N_2 = N_2^0 e^{-I_2 t} + \frac{k_1 N N_1^2}{I_2} \left(1 - e^{-I_2 t}\right), \quad (11.22)$$

где N_2^0 — концентрация для $t = 0$, а I_2 есть сумма $I_2 + I_2^*$

Расчет $t_{2\text{dis}} = 1/I_2$ для 100 км дает величину примерно $3 \cdot 10^6$ с = 35 суток = 70 дней с 12-часовой освещенностью каждый. При нулевой оптической толще $I_2 \approx 10^{-6}$ с и $t_{2\text{dis}} \approx 20$ дней. Таким образом, для установления фотохимического равновесия в термосфере требуется достаточно большое время. Поэтому там необходимо учесть движение и диффузию, которые должны создавать вертикальные потоки атомов О вниз и молекул О₃ вверх.

На рис. 14 кривые N_1 , N_3 для дневных и ночных условий взяты по одномерной самосогласованной модели для «чистой» (О₂, N₂, О₃, О) мезотермосферы (50 . . . 500 км), разработанной Гридчиным и др. [114] Расчет сделан для области экватора в период равноденствия. Авторы учли молекулярные и турбулентные процессы вертикального переноса для всех компонент, кроме озона (последний, как мы знаем, быстро подстраивается к атомарному кислороду).

Для оценки времени рекомбинации атомов кислорода ночью получаем решение уравнения (11.8):

$$N_1 = \frac{N_1^0}{1 - 2k_1 \Lambda \Lambda_1^0 t},$$

из которого следует

$$N_{1r} = \frac{n - 1}{2k_1 \Lambda \Lambda_1^0 \Lambda}$$

— характерное время, необходимое для убыли первоначальной концентрации N_1^0 ($t = 0$) в n раз.

Используя модельные расчеты N_1 , можно оценить t_1 при $n = 2$ на различных высотах в ночных условиях.

H км	110	100	90	80	70	60
t_1 с	10^8	$3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$

Таблица 6 Стандартные параметры атмосферы, коэффициенты реакций, равновесные концентрации озона и атомарного кислорода и характерные времена их установления для кислородной модели Чепмена на высотах от 10 до 100 км

Параметр	Высота км				
	10	20	30	40	50
N см ⁻³	8,60 (18)	1,85 (18)	3,83 (17)	8,31 (16)	2,14 (16)
N_2 см ⁻³	1,80 (18)	3,86 (17)	8,00 (16)	1,74 (16)	4,46 (15)
T К	223,3	216,7	226,5	250,4	270,7
k_1 см ⁻⁶ с ⁻¹	8,49 (-33)	9,01 (-33)	8,24 (-33)	6,75 (-33)	5,77 (-33)
k_2 см ⁻⁶ с ⁻¹	1,08 (-33)	1,15 (-33)	1,04 (-33)	8,46 (-34)	7,28 (-34)
k_3 см ⁻³ с	7,48 (-16)	5,50 (-16)	8,25 (-16)	2,02 (-15)	4,08 (-15)
I_1 с ⁻¹		1 (-12)	1 (-10)	7,0 (-10)	1,5 (-9)
I_2 с ⁻¹	4,0 (-4)	4,2 (-4)	7,0 (-4)	3,4 (-3)	8,4 (-3)
$[N_3]_e$ см ⁻³		3,80 (13)	2,31 (13)	1,47 (12)	1,16 (11)
i_3 с		2,71 (7)	7,94 (5)	3,32 (4)	4,78 (3)
$[N_3]_e$ см ⁻³		1,85 (7)	5,06 (8)	4,10 (9)	1,42 (11)

Параметр	Высота км				
	60	70	80	90	100
N см ⁻³	6,44 (15)	1,72 (15)	3,84 (14)	7,17 (13)	1,34 (13)
N_2 см ⁻³	1,35 (15)	3,60 (14)	8,02 (13)	1,50 (13)	2,80 (12)
T К	247,0	219,6	198,6	198,6	198,6
k_1 см ⁻⁶ с ⁻¹	6,93 (-33)	8,77 (-33)	1,07 (-32)	1,07 (-32)	1,07 (-32)
k_2 см ⁻⁶ с ⁻¹	8,63 (-34)	1,12 (-33)	1,64 (-33)	1,64 (-33)	1,64 (-33)
k_3 см ⁻³ с	1,84 (-15)	6,05 (-16)	5,19 (-16)	5,19 (-16)	5,19 (-16)
I_2 с ⁻¹	2,2 (-9)	4,2 (-9)	1,5 (-8)	7,0 (-8)	3,2 (-7)
I_3 с ⁻¹	1,04 (-2)	1,04 (-2)	1,04 (-2)	1,04 (-2)	1,04 (-2)
$[N_3]_e$ см ⁻³	3,40 (10)	2,15 (10)	2,09 (9)	1,94 (8)	3,20 (7)
i_3 с	3,11 (10)				
$[N_3]_e$ см ⁻³	9,64 (9)	3,16 (11)	4,23 (11)	1,11 (12)	7,11 (12)
i_1 с	4,68 (10)				
i_{1r}	4,35 (3)	5,76 (4)	9,69 (6)	2,90 (7)	2,19 (6)
	2,40 (5)	1,05 (5)	2,87 (5)	5,87 (7)	4,89 (5)

Примечания. 1 Число в скобках означает степень десяти. Например, 7,0 (-8) есть 7,0 10^{-8} . Температура и плотность взяты из стандартной атмосферы. 2 Значения $[N_3]_e$ и $[N_3]_e$ для высот менее 60 км рассчитаны соответственно по формулам (11.11) и (11.15) для высот более 60 км — по формулам (11.19) и (11.21). Для высоты 60 км приведены результаты расчета соответственно по формулам (11.11) и (11.15), в числителе и по формулам (11.19) и (11.21) в знаменателе.

Подведем некоторые итоги нашего рассмотрения чепменовского цикла реакций. Схема цикла достаточно хорошо объясняет основные черты распределения озона и атомарного кислорода в стратосфере, мезосфере и нижней термосфере: наличие максимума содержания озона в средней стратосфере (25—30 км) и соответственно максимума относительной концентрации (35—40 км), увеличение концентрации O с увеличением высоты и существование максимума абсолютной концентрации его близ 90—100 км, сильную суточную (день—ночь) изменчивость озона выше 60 км и атомарного кислорода ниже 80 км.

Количественные оценки концентраций, их сравнение с наблюдаемыми, а также оценка характерного времени реакций позволяют сделать следующие важные выводы. С увеличением плотности воздуха t_3 возрастает и озон становится фотохимически более «медлителен». Здесь вступают в силу факторы турбулентного перемешивания и вертикальных перемещений. Благодаря им нижняя стратосфера и тропосфера в сильной степени (с точки зрения фотохимии) насыщены озоном, который является здесь трассером атмосферных движений. Надо иметь в виду, что благодаря большому времени жизни озона в отсутствие ультрафиолетовой радиации озон может выступать как трассер и на больших высотах, например в полярной области зимой.

Аналогична роль атомарного кислорода на высотах 90—100 км, где время его рекомбинации около месяца. Наблюдения за ночной эмиссией с $\lambda = 557,7$ нм, проведенные с ИСЗ, уже подтвердили большую роль синоптических процессов для этого важного слоя, пограничного между термосферой и мезосферой [208].

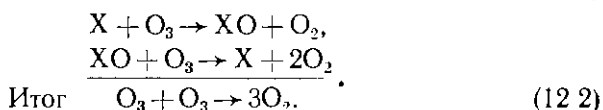
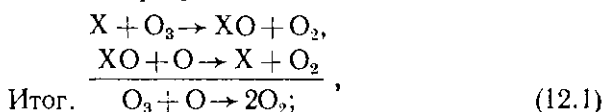
Слой 50—80 км является областью с относительно быстрой отзывчивостью озоносферы к изменениям радиации Солнца, которые вызывают здесь значительные суточные изменения N и O_3 . Ниже 50 км концентрация атомарного кислорода очень мала, а озон изменяется лишь в пределах нескольких процентов (возможно, следуя суточным изменениям температуры и константы k), выше 60 км ночью N_3 увеличивается за счет N_1 , так как днем при $h > 60$ км всегда $N_1 > N_3$.

§ 12. Водородный цикл

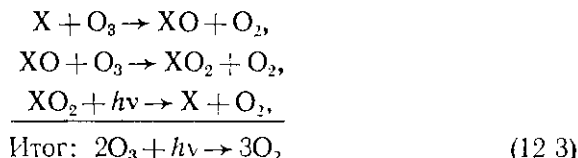
Долгое время схема реакций Чепмена была достаточной как для объяснения немногочисленных известных фактов, так и для теоретического анализа фотохимии кислорода. Уточнение химических констант, появление новых экспериментальных данных указали на недостаточность теории Чепмена.

При расчете глобального образования O_3 с учетом только кислородных реакций, как показал Джонстон [273], получается огромный избыток его. Оказалось, что реакция (11.4) разрушает

только около 20% образующегося озона, а перенос озона через тропопазу составляет всего около 1%. Таким образом, должны существовать дополнительные реакции, приводящие к гибели O_3 . Этот эффект должен быть существенным даже при относительно малых содержаниях других газов. Так развилось представление о газах-катализаторах, участвующих в таких циклах реакций с озоном, при которых они вновь восстанавливаются, пройдя цепь химических превращений. Как отметили В. Л. Тальрозе, А. И. Поройкова, И. К. Ларин, П. С. Виноградов, Э. Е. Касимовская [125], важные для озоносферы циклы могут представлять два типа окислительно-восстановительных превращений:



Следует отметить, что исходное вещество — катализатор должен иметь фотохимическое происхождение, обусловленное первоисточником — солнечной радиацией. С другой стороны, сами фотоны последней могут участвовать в таком, например, каталитическом цикле:



Эффективность того или иного катализатора в атмосфере определяется несколькими факторами его содержанием, скоростью его взаимодействия с озоном и атомарным кислородом — «нечетным» кислородом, определяющей их гибель, и, наконец, скоростью его выбывания из цикла. Отношение второго фактора к третьему называется длиной цепи в цепном механизме разрушения озона ν_x и означает число частиц нечетного кислорода O_x , разрушенных одной частицей катализатора X . В случае кислородного цикла Чепмена катализатором является атом O и

$$\nu_{O_x} = \frac{2k_1(O)(O_3)}{2k_2(O)(O_3)} = 1.$$

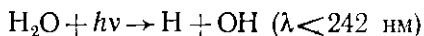
Для других веществ (соединений азота, хлора, водорода и др.) ν_x может достигать значений порядка 10^7 . Длина цепи в таком случае определяется уже не химическими реакциями, и ее обрыв связан с физическими процессами турбулентной диффузии, которая удаляет X из стратосферы. «Физический» обрыв цепи можно характе-

ризовать величиной $1/\tau = K_2 H^{-2}$, где $H = kT/mg$ — высота однородной атмосферы, а K_2 — важный определяющий параметр любой одномерной модели озоносферы, коэффициент турбулентной (вихревой) диффузии. Этот параметр определяется, например, по распределению некоторых других составляющих (CH_4 , N_2O , H_2), концентрация которых зависит также от фотохимических реакций. Понятие о характерном времени пребывания примеси τ в данном слое было впервые введено Леттау [299]. В тропосфере $H \approx 7$ км, $K_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и τ — порядка одного месяца. В относительно спокойной стратосфере $H \approx 6,5$ км, $10^3 < K_2 < 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $1 \text{ год} < \tau < 2 \text{ года}$.

Таким образом, в модельных расчетах озоносферы огромная роль принадлежит атмосферным динамическим факторам.

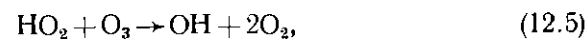
Состав малых составляющих — потенциальных катализаторов — и их высотное распределение интенсивно изучались в последнее время как экспериментально, так и теоретически с помощью одномерных и других моделей [180]. Исследования показали, что в атмосфере существуют малые примеси (с относительной концентрацией по объему $10^{-5} \dots 10^{-10}$), которые с точки зрения их воздействия на озон удобно объединить в несколько групп в зависимости от их участия в соответствующем цикле. «нечетного» водорода HO_x (OH , HO_2 , H , H_2O_2 и др.), «нечетного» азота NO_x (NO , NO_2 , HNO_3 , N , NO_3 , HNO_2 , N_2O_5 и др.), «нечетного» хлора ClO_x и брома BrO_x . Большинство из этих веществ находятся в атмосфере в виде газа или пара, некоторые могут входить в состав твердых или жидких частиц — аэрозолей, поверхность которых каталитически активна по отношению к O_3 . Некоторые молекулы или их комплексы могут быть заряженными, т. е. существуют в виде положительных и отрицательных ионов. Поэтому можно говорить и об аэрозольном и ионном циклах разрушения O_3 .

Далее мы рассмотрим последовательно главные циклы химических реакций в озоносфере и их основные характеристики. Водородный цикл, менее существенный для прямого разрушения озона в стратосфере (где он разрушает около 10% озона), становится преобладающим в мезосфере и нижней термосфере. История открытия цикла началась в 1950 г., когда В. И. Красовский и Дж. Мейнел показали, что гидроксил OH является источником интенсивного инфракрасного излучения ночного неба. Это натолкнуло Бейтса и Николе на необходимость изучения фотохимии влажного воздуха. В том же 1950 г. они указали на важную роль водородных составляющих H и OH как катализаторов химических реакций в мезосфере [151]. Источником H и OH в атмосфере является фотолит H_2O с основной реакцией (см. также [425]):

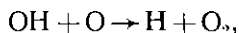
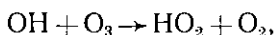


В работе Р. Кейдла [170] в 1964 г. было отмечено, что такие частицы могут появляться вследствие реакций $\text{O} (^1\text{D})$ с метаном, водой и водородом, особенно ниже 60 км. По-видимому, Хэмпсон

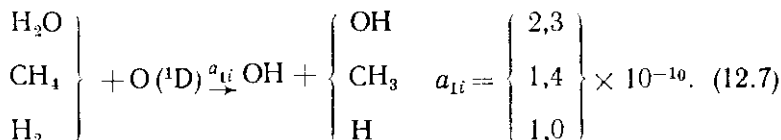
[245] был первым, кто предложил в 1965 г. учитывать дополнительную к классической каталитическую цепь реакций для стратосферы:



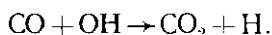
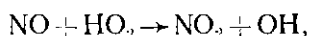
Эта идея была использована затем Хантом непосредственно для расчетов профиля озона [265]. Значение константы реакции (12.5), использованное им (10^{-14}), долгое время считалось слишком низким, чтобы объяснить особенности распределения озона в стратосфере. Лабораторные эксперименты последних лет дали еще более низкое значение этой константы ($10^{-15} \dots 10^{-16}$), что, однако, не умаляет роли данной реакции. Выше 40 км необходимо учесть следующие цепи реакций:



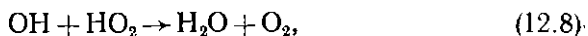
Современные данные о распределении водяного пара, метана и молекулярного водорода в атмосфере показывают, что источником радикала OH в стратосфере являются следующие реакции:



Таким образом, наличие $\text{O}(^1\text{D})$ в стратосфере (фотолиз $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$) обеспечивает постоянное образование радикала OH в течение дня. Источником трех упомянутых газов является земная поверхность. Диффундируя сквозь воздух вверх, они проникают и в стратосферу. Метан образуется главным образом бактериями в болотах и озерах. Атомарный водород H, радикал перекиси водорода пергидроксил HO_2 и гидроксил OH испытывают быстрые взаимные превращения при участии атома кислорода O. При этом их концентрация стремится к равновесному состоянию. Для полноты исследования необходимо было бы ввести в рассмотрение и такие компоненты, как H_2O_2 , NO_2 и HNO_3 , однако оценки показывают, что их влияние на распределение основных компонент OH и HO мало. Только близ тропопаузы следует учесть реакции с NO и CO:

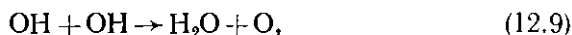


Обрыв цепей в водородных циклах происходит главным образом при взаимодействии



сопровождающемся образованием молекул воды, которая может уходить из стратосферы в тропосферу. Эта реакция и ее скорость являются одним из весьма важных (и чувствительных) факторов фотохимии стратосферы и, следовательно, фотохимии озона. Скорость этой реакции большая — $10^{-10} \dots 10^{-11}$.

Вода образуется также при реакции двух радикалов OH:



но скорость этой реакции меньше ($2 \cdot 10^{-12}$).

Общий анализ основных реакций с участием водородных соединений позволил М. Николе [330] составить следующее соотношение:

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{a_5 [\text{O}] + a_{76} [\text{CO}]}{a_7 [\text{O}] + a_{26} [\text{NO}] + a_{6b} [\text{O}_3]} \left[\frac{a_1 [\text{M}] [\text{O}_2]}{a_1 [\text{M}] [\text{O}_2] + a_2 [\text{O}_3]} + \frac{a_6 [\text{O}_3]}{a_5 [\text{O}] + a_{36} [\text{CO}]} \right]. \quad (12.10)$$

Основные реакции водородного цикла и их константы скоростей указаны в табл. 7.

Таблица 7. Основные реакции водородного цикла, по М. Николе [330], и их константы [180]

Реакции	Обозначение константы скорости, по [330]	Значение константы скорости по [180]
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 \quad \text{M}$	a_1	$2,1 \cdot 10^{-32} \exp \left(\frac{290}{T} \right) \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	a_2	$1,2 \cdot 10^{-10} \exp \left(\frac{560}{T} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	a_5	$1,0 \cdot 10^{-10} \exp \left(-\frac{250}{T} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	a_6	$1,5 \cdot 10^{-12} \exp \left(-\frac{1000}{T} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	a_7	$1,0 \cdot 10^{-10} \exp \left(-\frac{250}{T} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{OH}$	a_{6b}	$7,3 \cdot 10^{-14} \exp \left(-\frac{1275}{T} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	a_{17}	$3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	a_{28}	$8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	a_{16}	$1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

На высотах, близких к стратопause, выражение (12.10) упрощается:

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{a_6}{a_7} \cdot \frac{a_1 [\text{M}] [\text{O}_2]}{a_1 [\text{M}] [\text{O}_2] + a_2 [\text{O}_3]}. \quad (12.11)$$

Для мезосферы Андерсон и Донахью [140] использовали следующие выражения, связывающие OH , HO_2 и H :

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{H}]} \frac{a_5 [\text{O}]}{a_1 [\text{O}_2] [\text{M}] + a_2 [\text{O}_3]}, \quad (12.12)$$

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{a_1 [\text{O}_2] [\text{M}] + a_6 [\text{O}_3] \{a_1 [\text{O}_2] [\text{M}] + a_2 [\text{O}_3]\} / a_5 [\text{O}]}{a_7 [\text{O}]}. \quad (12.13)$$

Для средней стратосферы

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{a_6}{a_{6b}},$$

а близ тропопаузы

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{a_{36} [\text{CO}] + a_6 [\text{O}_3]}{a_{26} [\text{NO}] + a_{6b} [\text{O}_3]}.$$

Экспериментальные данные определения HO_x в озоносфере чрезвычайно скудны. Измерения концентрации (OH) , сделанные Андерсоном в интервале высот 45 . . . 60 км, дали значение около $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. В работе [180] есть ссылка на позднейшие данные Андерсона и Девиса, согласно которым

Высота, км	7	12	30	40	45	55
$[\text{OH}]$, см^{-3}	$(2 \pm) \cdot 10^6$	$(4 \pm 2) \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	10^7	10^7

При этом отмечено, что большинство данных Андерсона получено при больших зенитных углах Солнца, а данные Девиса — при малых.

Очень важны систематические наблюдения за содержанием водяного пара в стратосфере, так как вода — основной источник OH по реакции (12.7). Единственный долговременный ряд измерений концентрации H_2O в нижней стратосфере (14 . . . 26 км), выполненных в США [313], обнаруживает в стратосфере увеличение количества водяного пара на 50% между 1964 и 1969 гг., небольшое изменение его между 1970 и 1974 гг. и резкое падение начиная с 1974 г. [180].

§ 13. Азотный цикл

В начале 1968 г. В. Н. Конашенков в работе «О фотохимической теории озона» (Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1968, т. 4, № 7, с. 797—799) проанализировал основные несоответствия между теоретическими и экспериментальными данными об озоне и сделал вывод о существовании дополнительной убыли озона

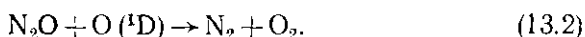
в слое до 50 км за счет присутствия в атмосфере малых примесей, включая окислы азота NO , NO_2 , и их реакций с атомарным кислородом.

В 1968 г. Г. П. Гушин в своей докторской диссертации «Исследование озона в земной атмосфере» рассмотрел вопрос о стационарной и нестационарной концентрации озона в атмосфере, содержащей окислы азота NO и NO_2 , добавив к классическим реакциям Чепмена (11.1) — (11.5) реакции (13.3), (13.4) и фотолиз NO_2 . По его расчетам, в стационарных условиях на высоте 20 км уменьшение плотности озона должно составлять около 50% по сравнению с классической равновесной концентрацией. Выше 25 км влияние окислов азота на фотохимию озона, по Г. П. Гушину, оказалось пренебрежимо мало. Отметим, однако, что данные о содержании NO и NO_2 в стратосфере в ту пору (до 1973 г.) почти отсутствовали.

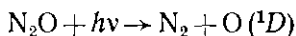
В 1970 г. П. Крутцен высказал мнение, что баланс озона в стратосфере зависит очень сильно от окислов азота NO_x , образующихся за счет окисления закиси азота N_2O , выделяющейся на поверхности Земли [187]. Вслед за этим Джонстон привлек общее внимание, указав на потенциальную опасность частичного разрушения озоносферы вследствие развития сверхзвуковой авиации, загрязняющей стратосферу окислами азота [272]. С этого времени началось бурное развитие фотохимии озоносферы, продолжающееся вот уже 10 лет. Закись азота образуется благодаря деятельности микроорганизмов в почве и океане (денитрификация). Газ этот сравнительно инертен и диффундирует вверх через тропосферу в стратосферу. В стратосфере он распадается при реакции



параллельно с которой идет реакция

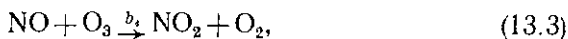


Скорости этих реакций примерно одинаковы и константы их имеют значение около $5 \cdot 10^{-11}$ [180]. Вертикальное распределение молекул N_2O контролируется также процессом фотодиссоциации



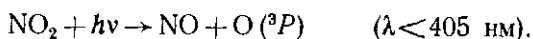
(и реакциями (13.1), (13.2)) и в сильной степени зависит от параметра вертикального перемешивания K_z .

Окись азота — сильный катализатор распада озона:



$b_1 = 2,1 \cdot 10^{-12} \exp(-1450/T) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $b_2 = 9,12 \cdot 10^{-12} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и почти не зависит от T при 235 . . . 350 К.

В освещенной Солнцем атмосфере NO_2 диссоциирует:



Соответствующий коэффициент фотодиссоциации I_{NO_2} близок к 10^{-2} с^{-1} в мезосфере и верхней стратосфере и уменьшается на уровне 15 км до $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, т. е. константа времени этого процесса около 2 мин. Следовательно, в условиях равновесия

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{b_4 [\text{O}_3]}{I_{\text{NO}_2} + b_3 [\text{O}]} \quad (13.5)$$

В средней и нижней стратосфере, где $I_{\text{NO}_2} \gg b_3 [\text{O}]$, рассматриваемое отношение (13.5) прямо пропорционально концентрации озона:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{b_4}{I_{\text{NO}_2}} [\text{O}_3]. \quad (13.6)$$

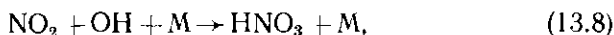
Выше 35 км $b_3 [\text{O}] \gg I_{\text{NO}_2}$, и это отношение (13.5) уже практически не зависит от $[\text{O}_3]$:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{b_4 b_2 [\text{M}] [\text{O}_2]}{b_3 I_3} \quad (13.7)$$

Как показывает расчет, максимум $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] \approx 3$ находится над тропической зоной ($\pm 20^\circ$ широты) на высоте около 14 км (± 2 км). Это отношение уменьшается к полюсам как в зимнем, так и в летнем полушарии до 0,3 ... 0,5 в слое 0 ... 20 км и остается близким к 1 в слое 20 ... 30 км. В верхней стратосфере значение отношения возрастает, достигая 4 на 40 км и 50 на 50 км.

Рассмотренная выше схема азотного цикла является упрощенной. В действительности отношение $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ может зависеть от быстрых реакций $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$, $\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$, константы скоростей которых имеют порядок $10^{-11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}$. В этом случае в числителе правой части (13.5) будут два дополнительных члена, $[\text{HO}_2] b_{\text{NO}+\text{HO}_2}$ и $[\text{ClO}] b_{\text{NO}+\text{ClO}}$. Если принять, например, для высоты 30 км $[\text{ClO}] = 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, то $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ будет почти в 2 раза больше, чем без учета дополнительных реакций.

Обрыв цепи азотного цикла происходит, в частности, при реакции двуокиси азота с радикалом гидроксила.



константа которой равна (см. также примечание к приложению 1):

$$b_{22} = \frac{5 \cdot 10^{-12} [\text{M}]}{2,5 \cdot 10^{18} + [\text{M}]} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Образующаяся азотная кислота может диффундировать в тропосферу и быстро вымываться оттуда. Для баланса HNO_3 важны в последующем реакция



и процесс фотолиза при $\lambda < 588 \text{ нм}$

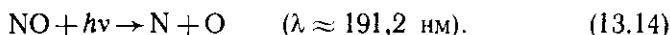
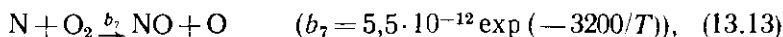
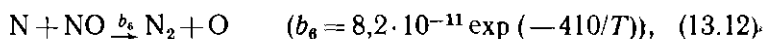


В условиях фотохимического квазиравновесия отношение

$$\frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{b_{22} [\text{M}] [\text{OH}]}{I_{\text{HNO}_3} + b_{27} [\text{OH}]} \quad (13.11)$$

приблизительно равно 1 на 25 км, увеличиваясь до 10 (на высоте 10 . . . 15 км под широтой 60 . . . 70° зимой) и до 5 (на этих же широтах и высотах летом). Выше 25 км отношение быстро уменьшается до 0,03 на 40 км на всех широтах, за исключением широт, больших 50° зимой, где оно имеет порядок 0,1.

Важная роль атомарного азота для фотохимии термосферы и частично мезосферы была отмечена М. Николе [329] и А. Д. Даниловым [46]. Рассмотрим соответствующие реакции в применении к озоносфере:



Скорости фотодиссоциации I_{NO} , вызванной радиацией Солнца, указаны в табл. 8.

Таблица 8. Скорость фотодиссоциации окиси азота на различных высотах [165]

Высота, км	$I_{\text{NO}} \text{ с}^{-1}$	Высота, км	$I_{\text{NO}} \text{ с}^{-1}$
100	$1,3 \cdot 10^{-5}$	60	$7 \cdot 10^{-6}$
90	$1,3 \cdot 10^{-5}$	50	$2,2 \cdot 10^{-6}$
80	$1,2 \cdot 10^{-5}$	40	$7 \cdot 10^{-7}$
70	10^{-5}	30	$3 \cdot 10^{-8}$

В стратосфере концентрация атомов азота равна

$$[\text{N}] = \frac{[\text{NO}] I_{\text{NO}} + P(\text{N})}{b_6 [\text{NO}] + b_7 [\text{O}_2]}, \quad (13.15)$$

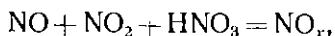
где $P(\text{N})$ — мощность дополнительного к фотодиссоциации источника атомов N.

Уравнение баланса для окиси азота записывается:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} + [\text{NO}] (I_{\text{NO}} + b_6 [\text{N}]) = b_7 [\text{O}_2] [\text{N}] + P(\text{NO})$$

$$P(\text{NO}) = 2 \cdot 10^{-10} [\text{N}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})]. \quad (13.16)$$

Скорость изменения концентрации «нечетного» азота (NO , NO_2 , NO_3 , N , HNO_3 , HNO_2), в основном определяемого тремя компонентами [165]



может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_x]}{dt} + \frac{2b_6 I_{\text{NO}} [\text{NO}_x]^2}{R(b_6 [\text{NO}_x] + Rb_7 [\text{O}_2])} = \\ = \frac{Rb_7 [\text{O}_2] - b_6 [\text{NO}_x]}{Rb_7 [\text{O}_2] + b_6 [\text{NO}_x]} \cdot P(\text{N}) + P(\text{NO}), \end{aligned}$$

где

$$R = \frac{[\text{NO}_x]}{[\text{NO}]} = 1 + \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} + \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{NO}]},$$

последние члены в этом выражении вычисляются из уже известных нам соотношений (13.5) — (13.7) и (13.11).

Надо помнить, что существует постоянный источник атомов азота — галактические космические лучи, проникающие до самых нижних слоев атмосферы. По расчетам М. Николе [331], соответствующий максимум $P(\text{N}) = 40 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ лежит на высотах от 13 до 15 км над геомагнитными широтами, большими 60° . Это дает суммарный вклад по всем высотам, равный $(5 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для магнитно-полярных областей и $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для тропических. Амплитуда модуляции $P(\text{N})$, связанная с важным для космических лучей 11-летним циклом солнечной активности, достигает $12 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для высот (15 ± 2) км для геомагнитных широт, больших 60° . Существует гипотеза, по которой 11-летние вариации общего содержания озона объясняются этой модуляцией. Однако поставленный для ее проверки численный эксперимент Рао-Вуппутури [363] для двумерной модели с учетом всех циклов (кроме галлоидного) обнаружил лишь незначительное (менее 1%) уменьшение отношения смеси озона в нижней полярной стратосфере в результате широтно-высотной зависимости $P(\text{NO})$. Детальные расчеты Брассера и Крутцена, сделанные независимо, дали тот же результат [4].

Повышенная концентрация NO , в особенности в мезосфере и стратосфере, может наблюдаться после мощных протонных вспышек на Солнце [190]. Наиболее примечательные события такого рода на Солнце наблюдались в последние годы в ноябре 1960 г., сентябре 1966 г. и августе 1972 г. Последствия последней чрезвычайно мощной протонной вспышки 4 августа 1972 г. (день 218-й на рис. 15) были зарегистрированы в верхней стратосфере спутником «Нимбус-4» [251] методом обратного ультрафиолетового рассеяния.

Важную роль для фотохимии мезосферы играет также транспорт окиси азота из термосферы, особенно в полярных широтах. На высоте 100 км поток NO вниз зависит от K_{zz} и может достигать $10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на 80 км, если $K_{zz} \approx 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [163].

Учитывая рассмотренные выше основные реакции азотного, водородного и кислородного циклов, можно записать уравнение баланса озона в кислородно-водородно-азотной атмосфере:

$$\frac{d[O_3]}{dt} + 2k_3^e [O_3]^2 + \{a_2 [H] + (a_5^e + a_6) [OH] + (a_7^e + a_{8b}) [HO_2] +$$

$$+ 2b_3^e [NO_2]\} [O_3] = 2I_2 [O_2]. \quad (13.17)$$

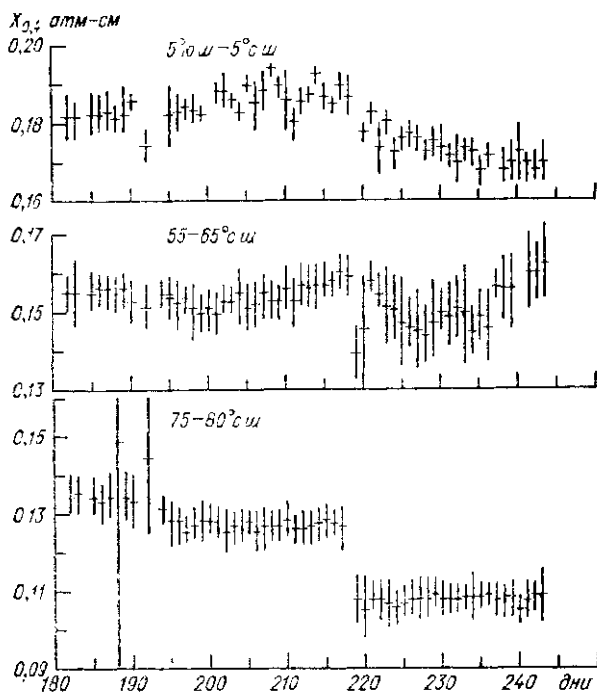


Рис. 15. Временные вариации общего содержания озона выше 4 мбар (около 40 км) в зависимости от широты по измерениям методом обратного УФ рассеяния со спутника «Нимбус-4» в 1972 г.

1 августа (день 218 в) произошла большая протонная вспышка от Солнца.

Здесь индекс «e» означает, что соответствующая константа должна быть умножена на отношение $\frac{[O(^3P)]}{[O_3]} = \frac{I_3}{k_3 [M] [O_2]}$.

Вклад различных членов в скорость разрушения озона в стратосфере виден из рис. 16 [163].¹

¹ Авторы работы [221] уточнили значения этих скоростей в стратосфере и мезосфере. Реакция (11.4), по их оценкам, вносит максимальный вклад в гибель озона на высотах 45—50 км. Выше 50 км основная роль принадлежит реакции $O + OH$.

Мы не учли в (13 17) галоидного цикла, дающего лишь небольшой вклад в суммарную деструкцию озона (в размере нескольких процентов), а также менее значительных (по существующим сейчас представлениям) ионного и аэрозольного циклов (см § 15—17).

Дополнением к рис 16 может служить табл 9, отражающая суммарный вклад различных циклов в скорость деструкции «не-

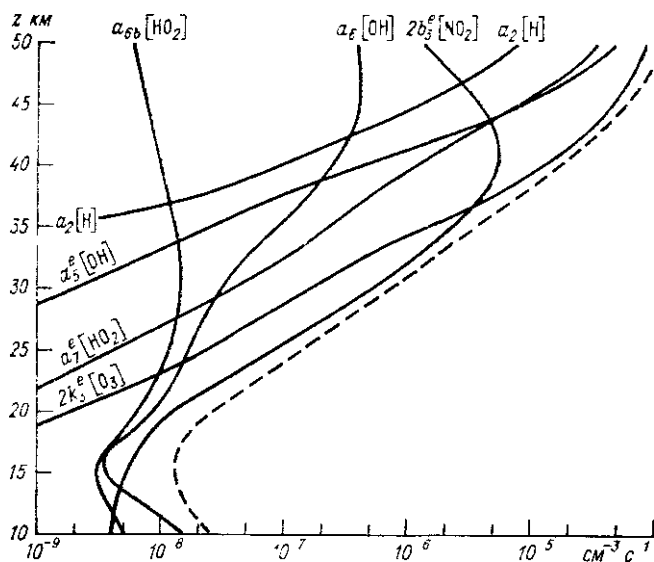


Рис 16 Суммарная скорость убывания молекул озона (пунктир) и ее составляющие как функции высоты при $\sec Z = 2$ согласно расчетам по уравнению (13 17)

Z — зенитный угол Солнца

четного» кислорода на высотах 15 — 50 км по оценкам В Л Тальрозе и др [125] и Г Джонстона [273], как видно, отлично совпадающим

Таким образом, рассмотрение циклов, дополнительных к кислородному, позволило объяснить, во-первых, наблюдавшееся ранее расхождение между расчетными концентрациями озона по Δ чеп-

Таблица 9. Вклад (%) различных циклов в деструкцию «нечетного» кислорода

Цикл	По В Л Тальрозе и др [125]	По Г Джонстону [27]
O_x	17	18
HO_x	9	11
NO_x	70	70
ClO_x	4	Не рассматривался

меновой схеме и результатами наблюдений озона в области фотохимического равновесия (40 км и выше), во-вторых, сбалансировать значения глобального производства и разрушения озона [273]

Важным следствием теории этих циклов является существенное уменьшение характеристического времени t_{O_3} ниже 30 км если в чисто кислородной схеме t_{O_3} увеличивалось с уменьшением высоты, доходя, например, до 10 лет на 20 км, то по новой схеме $t_{O_3} \approx 2$ года на 16 км и затем уменьшается в тропосфере

Для мезосферы и нижней термосферы фотохимические процессы с участием азотных и водородных компонент рассмотрены подробно А. Д. Даниловым и М. Н. Власовым [46, 47], И. Изаксеном [270], Н. П. Бобковым и А. Е. Микировым [11, 14], Дж. Андерсоном и Т. Донахью [140]. При этом обнаружилась важная роль процессов переноса для распределения малых составляющих атмосферы. Следует подчеркнуть, что в этой трудной области исследований атмосферы существуют значительные расхождения как между моделями и экспериментальными данными, так и между самими экспериментальными данными о концентрациях

§ 14. О фотохимическом равновесии озона вблизи стратопauзы (50 км) и его связи с солнечной активностью

Поведение озона вблизи уровня стратопauзы, формируемой как максимум в температурном профиле за счет поглощенной озоном УФ радиации Солнца, представляет интерес по следующим соображениям

Во первых, фотохимическое равновесие при освещении Солнцем здесь устанавливается настолько быстро, что процессами переноса (адвекция и диффузия) можно заведомо пренебречь

Во-вторых, как показывают расчеты, в слое 45 — 55 км зависимость равновесной концентрации озона $[N_3]_e \sim I_2/I_3$ по схеме Чепмена от зенитного угла Солнца χ пренебрежимо мала в широких пределах изменения последнего (см. рис. 14), что существенно облегчает анализ разнородного, полученного при различных χ , экспериментального материала. Максимальное влияние изменчивости планетарного альбеда (наличие или отсутствие снега или облаков) на величину I_3 не превосходит на этом уровне нескольких процентов

В-третьих, суточный ход концентрации озона на высоте 50 км невелик, менее 10% по [14, 258], что позволяет при дальнейшем анализе включить в рассмотрение и данные ночных наблюдений

Наконец, суммарное влияние присутствующих в атмосфере водородных и азотных озоноактивных составляющих по модельным расчетам [172, 221] минимально именно вблизи уровня 50 км. Выше этого уровня резко возрастает роль радикалов OH и HO₂, ниже — превалирует азотный цикл (NO_x). Учет соответствующих

реакций с этими компонентами может быть параметризован в (11.12). Как показал М. Николе [330], для области фотохимического равновесия вблизи стратопавзы из формул (13.17) и (11.12) можно записать

$$[N_3]^2 = \frac{k_2}{k_3} [M] [O_2]^2 \frac{I_2}{I_3 (1 + A)}, \quad (14.1)$$

где

$$A = \frac{a_3 [OH] + a_7 [HO_2] + 2b_3 [NO_2]}{2k_3 [N_3]}.$$

Для оценки A используются формула (12.11) и данные табл. 7. Если принять для высоты 50 км $[OH] \approx [HO_2] \approx [NO_2] \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$, то получим $A \approx 1$.

Таким образом, для расчета и анализа поведения важного параметра $Y = \frac{I_2}{I_3 (1 + A)} \sim \frac{[N_3]^2}{k(T) [M]^3}$, $k(T) = \frac{k_2(T)}{k_3(T)}$ необходимо располагать экспериментальными данными о N_3 , M , T . Для уровня 50 км погрешности измерения температуры и плотности воздуха на сети станций ракетного зондирования изменяются в пределах нескольких процентов [350].

Что касается погрешности измерения озона, то для оптического и хемилюминесцентного методов, разработанных в США, она составляет около 10 % [258, 291].

Оценки показывают, что при указанных выше погрешностях измерения N_3 , T и $[M]$ максимальная погрешность определения параметра Y составит 35...40 %.

Имея ряд наблюдений озона в течение длительного периода, можно проследить за изменением его содержания и изменением параметра Y в ходе 11-летнего цикла Солнца, с тем чтобы проверить выводы Д. Хита о существовании значительных 11-летних вариаций потоков УФ радиации Солнца в диапазоне 190...270 нм.

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных результатов, следует остановиться на обстоятельстве, связанном с температурной зависимостью основной константы химического равновесия озона k (см. § 11). Она играет важную роль в области высот так называемого устойчивого фотохимического равновесия (где $t_3 < 10$ сут), которая для средних широт расположена приблизительно выше 30 км летом и 40 км зимой:

$$k = \frac{k_2}{k_3} = \frac{1,1 \cdot 10^{-34} e^{510/T}}{1,1 \cdot 10^{-11} e^{-2150/T}} = 10^{-23} e^{2660/T}. \quad (14.2)$$

Подставляя (14.2) в (11.12), можно оценить чувствительность озона к температурным изменениям:

$$\frac{1}{[N_3]_e} \frac{d[N_3]_e}{dT} = 0,5 \frac{dk}{k} = -1330 \frac{dT}{T^2}.$$

При $T = 270$ К и $\Delta T = \pm 10, \pm 20$ К, получим процентное изменение N_3

$$\left(\frac{\Delta [N_3]_e}{[N_3]_e} \right) \approx \mp 20\%, \mp 35\%.$$

Взаимозависимость плотности озона и температуры была исследована в работе [148], авторы которой проанализировали синхронные наблюдения этих двух параметров со спутника «Нimbus-4». Для слоя 0,9 . . . 1,9 мбар (несколько ниже 50 км) они получили высокий отрицательный коэффициент корреляции — 0,97. Аналогичные выводы следуют из работы Гази, Эбея и Хита [238], в которой опубликованы карты средних температур и концентраций озона близ поверхности 2 мбар для октября 1970 г. (в области 80° ю. ш. . . 80° ю. ш.) и для января 1971 г. (в области 0° . . . 70° с. ш.). Авторы, предположив существование фотохимического равновесия на уровне 2 мбар (45 км) на экваторе в январе и на 80° ю. ш. в октябре (начало южного полярного дня), получили зависимость $r_{3m}(T)$, которая соответствует числителю в показателе экспоненты (14.2) около 1800. Обратная корреляция озона и температуры, соответствующая практически чисто кислородной схеме Чепмена, установлена теми же авторами по данным измерений r_{3m} и T в экваториальной зоне северного полушария для уровня 2 мбар в январе. Так, увеличение температуры на 10 К с 1 по 30 января 1971 г. сопровождалось 20 %-ным уменьшением содержания озона r_{3m} . Возможная причина этого явления станет ясной из дальнейшего рассмотрения экспериментальных данных о влажности на 50 км в средних и тропических широтах (см. рис. 19).

Полезно оценить температурную зависимость $r_{3m}(T)$ при $A \gg 1$ в случаях кислородно-азотного и кислородно-водородного циклов. Воспользуемся данными о константах соответствующих реакций (см. § 12 и 13): $a_5 = a_7 = 1,0 \cdot 10^{-10} e^{-250/T}$, $b_3 = 9 \cdot 10^{-12}$. В первом случае $r_{3m} \sim [M]^2 e^{510/T}$, т. е. приблизительно в 2,5 раза слабее, чем для чисто кислородной схемы. Во втором случае кислородно-водородного цикла $r_{3m} \sim [M]^2 e^{760/T}$.

Сложнее оценить эту зависимость для кислородно-водородного цикла при $A \approx 1$, что соответствует современным модельным представлениям [221]. Расчет показывает, что при $[OH] \approx [HO_2] = 10^7$ см⁻³, $N_3 = 6 \cdot 10^{10}$ см⁻³; $260 \text{ К} < T < 280 \text{ К}$ изменение A будет от 1,3 до 2,1, а температурная зависимость будет соответствовать $r_{3m} \sim [M] \exp\left(\frac{2400 \pm 30}{T}\right)$, т. е. практически очень близка к чисто кислородной. $\Delta T = \pm 10$ К соответствует $\Delta N_3/N_3 = \mp 18\%$.

Из приведенных простых оценок связи озон — температура можно заключить, что дальнейший анализ такой связи в слое 45 . . . 55 км необходим и может дать дополнительную информацию о концентрациях озонотактивных компонент и их вариациях.

Сейчас мы перейдем к анализу имеющегося экспериментального материала наблюдений озона на высоте 50 км. Таблица 10, состав-

Таблица 10. Результаты измерений концентрации озона на высоте 50 км по солнечной активности — числа Вольфа R_z и параметр радионизлучения S_0 (для

Автор	Метод	Широта	Дата	T, K	$N, \text{см}^{-3}$
Джонсон [201] Эванс	УФПС	32° с. ш.	14 VI 1949	275	2,345 (16)
	УФПС Спутник «Ариель-II»	0 . 50 с. ш.	Апрель — сентябрь 1964	273	2,405 (16)
Крюгер [288]	УФПС	4° с. ш.	07 III 1965	275	2,266 (16)
Карвер и др. [174]	УФПЛ	30° ю. ш.	09 XII 1965	275	2,335 (16)
Бобков, Микиров [12]	УФПЛ	48° с. ш.	21 VI 1967	278	2,422 (16)
	УФПЛ	48° с. ш.	21 VI 1967	278	2,422 (16)
	УФПЛ	48° с. ш.	21 VI 1967	278	2,422 (16)
	УФПЛ	48° с. ш.	23 VI 1967	278	2,422 (16)
	УФПЛ	48° с. ш.	23 VI 1967	278	2,422 (16)
Крюгер [288]	УФПС	22° с. ш.	17 IX 1967	272	2,280 (16)
	УФПС	22 с. ш.	13 X 1967	273	2,243 (16)
	УФПС	22° с. ш.	19 X 1967	273	2,243 (16)
	УФПС	22° с. ш.	22 X 1967	273	2,243 (16)
	УФПС	22° с. ш.	25 X 1967	273	2,243 (16)
Крюгер [288]	УФПС	59° с. ш.	19 VII 1968	281	2,604 (16)
Хилсенрат [259]	ХЛ	38 с. ш.	16 IX 1968	270	2,311 (16)
Сиссонс [392]	УФПС	30° ю. ш.	09 XII 1969	275	2,335 (16)
Хилсенрат [258]	ХЛ	38° с. ш.	06 III 1970	268	2,025 (16)
	ХЛ	38° с. ш.	07 III 1970	268	2,025 (16)
Крюгер [288]	УФПС	31° с. ш.	18 VI 1970	275	2,337 (16)
	УФПС	55° с. ш.	17 X 1970	265	2,060 (16)
	УФПС	9 с. ш.	06 XI 1970	274	2,304 (16)
Миллер и др. [401]	ОУФР Спутник «Нимбус-4»	20° с. ш.	Декабрь 1970	273	2,195 (16)
	ОУФР Спутник «Нимбус-4»	20° с. ш.	Январь 1971	274	2,158 (16)

данным разных авторов, некоторые обобщенные параметры и индексы
 $\lambda = 10,7 \text{ см}$)

$[O_2] \text{ см}^{-3}$	$r_{3m} 10^6 \text{ МКГ/Г}$	$Y = \frac{I_2}{I_3 (1+A)}$	$\frac{r_{3m}}{V_{Ne2660/T}}$	$\frac{r_{3m}}{V_{Ne1800/T}}$	R_2	S_0
1 (11)	7,5	1,26 (— 7)	3,89 (— 16)	1,86 (— 15)		
5,1 (10)	3,51	2,52 (— 8)	1,74 (— 16)	0,84 (— 15)		
6,4 (10)	4,67	5,09 (— 8)	2,46 (— 16)	1,18 (— 15)	26	76,7
7,0 (10)	5,10	5,89 (— 8)	2,66 (— 16)	1,27 (— 15)	26	74,5
8,5 (10)	5,81	8,12 (— 8)	3,12 (— 16)	1,47 (— 15)	15	76,7
1,0 (11)	6,84	1,12 (— 7)	3,67 (— 16)	1,73 (— 15)	7	75,0
1,0 (11)	6,84	1,12 (— 7)	3,67 (— 16)	1,73 (— 15)	84	121,3
1,4 (11)	9,57	2,20 (— 7)	5,14 (— 16)	2,41 (— 15)	79	122,9
1,0 (11)	6,84	1,12 (— 7)	3,67 (— 16)	1,73 (— 15)	84	121,3
7,3 (10)	5,30	5,82 (— 8)	2,64 (— 16)	1,28 (— 15)	79	122,9
6,4 (10)	4,72	4,90 (— 8)	2,41 (— 16)	1,17 (— 15)	84	121,3
8,6 (10)	6,34	8,84 (— 8)	3,24 (— 16)	1,57 (— 15)	79	122,9
5,1 (10)	3,76	3,11 (— 8)	1,92 (— 16)	0,93 (— 15)	83	122,6
6,7 (10)	4,94	5,36 (— 8)	2,53 (— 16)	1,22 (— 15)	80	133,1
8,3 (10)	5,27	6,89 (— 8)	2,88 (— 16)	1,33 (— 15)	83	122,6
7,0 (10)	4,50	3,86 (— 8)	2,15 (— 16)	1,06 (— 15)	80	133,1
1,17 (11)	7,59	1,30 (— 7)	3,95 (— 16)	1,89 (— 15)	36	131,7
8,0 (10)	6,50	8,48 (— 8)	3,19 (— 16)	1,59 (— 15)	39	127,6
6,0 (10)	4,50	4,07 (— 8)	2,21 (— 16)	1,10 (— 15)	65	135,4
7,5 (10)	5,31	6,56 (— 8)	2,76 (— 16)	1,32 (— 15)	55	130,8
6,7 (10)	5,38	5,12 (— 8)	2,47 (— 16)	1,25 (— 15)	50	113,3
8,3 (10)	5,96	7,82 (— 8)	3,06 (— 16)	1,47 (— 15)	62	119,3
8,5 (10)	6,50	9,47 (— 8)	3,37 (— 16)	1,62 (— 15)	80	130,1
7,2 (10)	5,50	7,11 (— 8)	2,92 (— 16)	1,40 (— 15)	85	137,3

Автор	Метод	Широта	Дата	T K	N см ⁻³
Крюгер [288]	УФПС	22° с ш	24 II 1971	275	2,134 (16)
	УФПС	22° с ш	03 III 1971	273	2 185 (16)
Мартини и др [198]	УФПС	48° с ш	13 IX 1974	271	2 350 (16)
Гилли и др [240]	ИКР Спутник «Нимбус 6»	38° с ш	22 VII 1975	274	2,380 (16)
Хилсенрат [240]	ХЛ	38° с ш	22 VII 1975	274	2,380 (16)
Крюгер [240]	УФПС	38° с ш	22 VII 1975	274	2,380 (16)
Мартини и др [198]	УФПС	48 с ш	12 IX 1975	271	2,350 (16)
	УФПС	48° с ш	19 IX 1975	271	2,350 (16)
Коньков Перов	ХЛ	48° с ш	19 XII 1975	245	1 952 (16)
	ХЛ	48° с ш	24 XII 1975	263	1 819 (16)
Крюгер [290]	УФПС	38 с ш	Март 1976	268	2 025 (16)
Крюгер [290]	УФПС	38° с ш	Май 1976	276	2 258 (16)
Крюгер [291]	УФПС	38° с ш	Июль 1976	274	2 380 (16)
Гунтер и др [243]	УФПС Спутник	5° с ш	17 XII 1976	272	2 294 (16)

Примечание Число в скобках означает степень десяти например 3 37 рассчитаны по стандартной атмосфере [183] либо взяты из работы автора
диагности Солнца (Луны), ХЛ — хемилюминесцентный метод ОУФР — метод
(9,6 мкм) радиометра

ленная на основе большого числа ракетных пусков за период с 1949 по 1977 г и с привлечением спутниковых данных, иллюстрирует, с одной стороны, отдельные большие отклонения от среднего (вероятно, из-за больших ошибок некоторых экспериментов), а с другой — явное влияние солнечной активности на N_3 для 50 км. Максимальные концентрации озона на 50 км наблюдаются в годы повышенной активности, минимальные — в годы спокойного Солнца. Оценки показывают, что изменениями температуры, плотности и химического состава в периоды максимума и минимума активности Солнца нельзя полностью объяснить этот озонный эффект. Увеличение средней температуры стратосферы средних широт с усилением активности должно приводить, согласно Швентеку [386], даже к противоположному эффекту. Роль NO_x и NO_y минимальна на высоте 50 км, однако точная оценка влияния вариаций этих компонент, особенно NO_y затруднительна. Тем не менее

$[O_3]$ см ⁻³	r_{3m} 10 ⁶ мкг/г	$Y = \frac{I_2}{I_3 (1+A)}$	$\frac{r_{3m}}{\sqrt{\frac{r_{3m}}{Ne} 2660/T}}$	$\frac{r_{3m}}{\sqrt{\frac{r_{3m}}{Ne} 1800/T}}$	R_z	S_0
7,0 (10)	5,43	7,51 (— 8)	2,95 (— 16)	1,41 (— 15)	102	146,3
					101	150,7
9,4 (10)	7,12	1,14 (— 7)	3,69 (— 16)	1,78 (— 15)	93	128,0
					84	123,8
4,0 (10)	2,82	1,53 (— 8)	1,36 (— 16)	0,66 (— 15)	9	104,2
					7	105,4
5,3 (10)	3,70	2,92 (— 8)	1,87 (— 16)	0,90 (— 15)	55	80,5
					58	80,1
5,9 (10)	4,10	3,59 (— 8)	2,07 (— 16)	1,00 (— 15)	55	80,5
					58	80,1
6,5 (10)	4,50	4,32 (— 8)	2,27 (— 16)	1,09 (— 15)	55	80,5
					58	80,1
7,1 (10)	5,40	5,63 (— 8)	2,60 (— 16)	1,27 (— 15)	80	80,1
					80	77,2
6,5 (10)	4,90	4,64 (— 8)	2,36 (— 16)	1,15 (— 15)	66	75,5
					51	75,5
8,0 (10)	6,78	3,78 (— 8)	2,13 (— 16)	1,23 (— 15)	43	71,9
					40	71,4
5,0 (10)	4,80	4,30 (— 8)	2,26 (— 16)	1,16 (— 15)	26	72,0
					9	73,8
5,6 (10)	4,60	4,25 (— 8)	2,26 (— 16)	1,12 (— 15)		
5,7 (10)	4,20	4,25 (— 8)	2,25 (— 16)	1,07 (— 15)		
6,0 (10)	4,20	3,76 (— 8)	2,12 (— 16)	1,02 (— 15)		
3,7 (10)	2,67	1,47 (— 8)	1,32 (— 16)	0,64 (— 15)		84,4
						80,4

(— 16) есть $3,37 \cdot 10^{-16}$ Температура и плотность атмосферы в день эксперимента (если указано) УФС (УФПЛ) — метод поглощения ультрафиолетовой радиации обратного ультрафиолетового рассеяния ИКР — метод инфракрасного

мы имеем в достаточной степени веский аргумент в пользу вывода Хита об увеличении амплитуды связанных с солнечной активностью колебаний ультрафиолетовой радиации в сторону более коротких длин волн (см рис 13) Основной вклад в I_2 и I_3 на высоте 50 км вносит радиация Солнца соответственно в интервалах 190 — 210 и 260 — 270 нм [407] Используя данные рис 13, получим

$$\left(\frac{I_2}{I_3} \right)_{\max} \left(\frac{I_3}{I_2} \right)_{\min} = \frac{(I_2)_{\max}}{(I_2)_{\min}} \frac{(I_3)_{\min}}{(I_3)_{\max}} \approx 2,075 = 1,5$$

Эта величина соответствует соотношению нормированных на температуру ($k_2/k_3 = k(T)$) и плотность N концентраций озона r_{3m}

$$\left(\frac{r_{3m}}{\sqrt{\frac{k_2}{k_3} N}} \right)_{\max} \left(\frac{r_{3m}}{\sqrt{\frac{k_2}{k_3} N}} \right)_{\min} \approx 1,25$$

и удовлетворительно согласуется с данными табл. 10 и относительным ходом параметра $\frac{r_{sm}}{V N \frac{k_2}{k_3}}$ на рис. 17. В двух последних графах

табл. 10 содержатся индексы солнечной активности, R_z — цюрихские числа (Вольфа) и S_0 ($\lambda = 10,7$ см). Первое число означает индекс, относящийся ко дню, предшествующему рассматриваемому. На рис. 18 представлены величины Y в зависимости от суточных индексов R_z и S_0 .

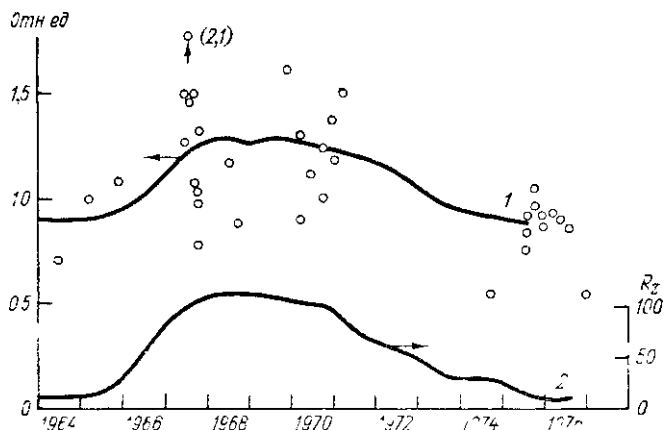


Рис 17 Временная изменчивость нормированного параметра $\frac{r_{sm}}{V N e^{1800/T}}$, рассчитанного для высоты 50 км (1), и R_z (2) в период 1964 — 1976 гг.

До некоторой степени неожиданный вывод был сделан Ватанабе и Томацу из анализа ракетных наблюдений профилей озона в в страто- и мезосфере (на высоте 35 . . . 75 км). В 1965 . . . 1975 гг. над Кагосимой (31° с. ш., Япония) было проведено 10 успешных таких запусков, причем был использован метод поглощения ультрафиолетовой радиации Солнца [424]. Эти авторы получили среднюю летнюю концентрацию озона на высоте 50 км, равную $N_3 = (4,18 \pm 2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, по результатам трех зондирований, проведенных 23 июня 1966 г., 22 сентября 1973 г. и 26 августа 1975 г. Для семи зимних пусков (13 декабря 1965 г., 5 декабря 1966 г., 12 января 1969 г., 25 января 1970 г., 22 февраля 1972 г., 19 февраля 1973 г., 17 января 1975 г.) средняя величина равнялась $(8,41 \pm 2) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, т. е. была в 2 раза больше, чем летняя. Аналогичное сезонное различие сохранялось для всего интервала высот 35 . . . 75 км. По мнению авторов, различие это объясняется сезонным ходом водородных компонент HO_x , зависящим от содер-

жания водяного пара, и, в частности, наблюдаемая разница может объясняться сезонным ходом влажности в мезосфере и изменением концентрации H_2O от 2 до 20 млн⁻¹. Однако этот сезонный эффект не подтверждается данными других авторов (см. табл. 10). Легко заметить также, что летние значения N_3 японских исследователей относятся к годам спокойного Солнца, в то время как большинство зимних приходится в основном на годы активного Солнца

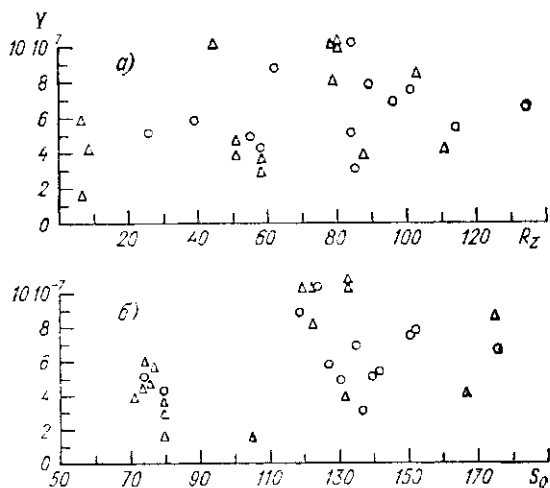


Рис 18 Результаты расчета параметра Y как функции числа R_z (а) и как функции S_0 — индекса радиоизлучения Солнца при $\lambda = 10,7$ см (б). Треугольники — по данным Крюгера [288]

Однако рассмотрение сезонного эффекта озон—вода заслуживает более пристального внимания в связи с результатами прямых ракетных измерений влажности, полученными А. В. Федынским и В. А. Юшковым в Центральной аэрологической обсерватории [228]. Был зарегистрирован большой (более чем на порядок) сезонный ход содержания влаги на высотах от 30 до 80 км как для средних, так и для тропических широт северного полушария (рис. 19), а также отмечен большой широтный эффект. На рис. 19 представлены результаты наших расчетов величины Y по данным ракетных измерений озона и температуры над о. Уоллопс (38° с. ш.) в течение 1976 г. [293] — периода минимума солнечной активности. Изменчивость Y от зимы к лету составляет около 50%, т. е. равна тому же значению, что и для эффектов максимум—минимум солнечной активности. Однако заметим, что N_3 над о. Уоллопс почти не меняется с марта по сентябрь и уменьшается к декабрю приблизительно в 1,5 раза — результат, обратный тому, который получили Ватанабе и Томацу.

Сделаем попытку оценить амплитуду сезонных колебаний суммы окислов водорода $[\text{HO}_x] = [\text{HO}] + [\text{HO}_2]$. Имеем $\frac{1+A_s}{1+A_w} = 1,5$ ($I_2/I_3 = \text{const}$). При $A \approx 1$ получим $[\text{HO}_x]_s/[\text{HO}_x]_w = 2 \dots 3$, причем это отношение возрастает при $A \rightarrow 0$.

Если учесть путем соответствующего пересчета в данных табл. 11 и рис. 17 сезонный ход Y в соответствии с кривой 1 на рис. 19, то наш основной вывод не изменится не только в качественном, но и в количественном отношении, по-прежнему

$$\left(\frac{I_2}{I_3}\right)_{\text{макс}} : \left(\frac{I_2}{I_3}\right)_{\text{мин}} \approx 1,5.$$

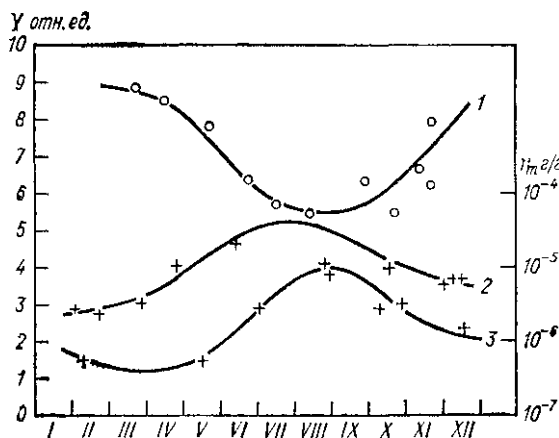


Рис 19 Сезонный ход параметра Y на высоте 50 км над о. Уоллопс в 1976 г (1), относительного содержания водяного пара над Волгоградом (2) и Тумбой (3) по данным 1977 1979 гг

Из проведенного анализа данных наблюдений за озоном на уровне 50 км следуют два принципиально важных вывода. Первый — о значительных вариациях ультрафиолетовой радиации Солнца, численно согласующихся с результатами анализа Д. Хита. Второй — о соответствующих вариациях поглощаемой атмосферным озоном энергии Солнца, приводящих к большему нагреванию стратосферы и мезосферы в период максимума активности. Это должно проявляться в поведении термодинамических характеристик атмосферы, в ее климате. В частности, нам представляется, что большие широтные контрасты в поглощаемой энергии на стратосферных и мезосферных уровнях зимой должны приводить к усилению макротурбулентного воздухообмена между экватором и полюсом и, как следствие, к возрастанию среднезимней температуры, что и наблюдалось Швентеком [386].

С теоретической точки зрения этот важный вопрос был рассмотрен Л. Р. Ракиповой в 1972 г. [103]. В этой и последующих рабо-

тах [104—106] ею было дано физическое обоснование озонного механизма влияния солнечной активности на климат атмосферы, рассмотрена роль антропогенных факторов и 11-летней цикличности Солнца в вариациях стратосферной циркуляции и температуры.

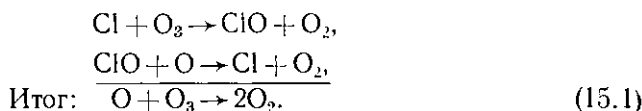
В работе [141] проанализированы ракетные данные, полученные на сети станций США в 1965 . . . 1976 гг. Несмотря на ряд существенных изменений в методике обработки данных, что важно главным образом для высот, больших 45 . . . 50 км, обнаруживается статистически значимое увеличение температуры (порядка нескольких градусов на высотах 25 . . . 55 км во всех широтных зонах) в период максимума солнечной активности по сравнению с периодом ее минимума. Это подтверждает качественно наши выводы.

Более тщательный анализ связи содержания озона вблизи стратопавзы (50 ± 5) км с УФ радиацией и температурой можно будет провести уже в ближайшем будущем по мере накопления данных начавшихся в 1976 г. систематических ракетных одновременных наблюдений за озоном, УФ радиацией, температурой [290, 291, 293]

§ 15. Роль галогенов в фотохимии озона. Антропогенные воздействия на озоносферу

В 1974 г. в Канадском журнале химии была опубликована большая серия работ, посвященная химии верхней атмосферы. В частности, там были напечатаны статьи: Столярского и Цицероне [400], Вовси и Мак-Элроя [430]. В этих работах впервые был введен в рассмотрение хлорный цикл разрушения озона.

Атомарный хлор, исключительно активный реагент, в стратосфере образуется при фотолизе хлористого метила CH_3Cl , имеющего естественное земное (океаническое) происхождение. Естественный хлор дает незначительный вклад в разрушение озона



Каталитическая эффективность ClO_x уменьшается реакцией



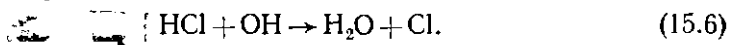
с последующей диссоциацией NO_2



Стоком хлора является образование соляной кислоты HCl , в основном при реакциях хлора с метаном и радикалом перекиси водорода



Равновесие между ClO_x и HCl определяется именно этими двумя реакциями и реакцией восстановления



Константы скоростей для наиболее важных реакций, включающих хлор, сейчас известны достаточно хорошо. Необходимо отметить, что катализ разрушения озона хлором приблизительно в 6 раз эффективнее катализа окисью азота, но вместе с тем превращение в «инертную» соляную кислоту также более эффективно, чем превращение в «инертную» азотную кислоту, так что оба процесса в итоге фактически сравнимы по эффективности.

В том же 1974 г. всеобщее внимание (и не только специалистов) привлекла работа Молины и Роуланда [320], обративших внимание на антропогенный быстро усиливающийся источник хлора в озоносфере — фторхлорметаны (или фреоны). Фторхлорметаны CFCl_3 и CF_2Cl_2 (имеющие коммерческие наименования «фреон-11» и «фреон-12») широко используются в холодильниках и в качестве газопропеллента — в бытовых аэрозольных баллончиках. Фреоны — инертные газы, и поэтому легко проникают из тропосферы в стратосферу, где на высотах 30...40 км диссоциируют под действием УФ радиации в области «окна» 180...225 нм между полосами Шумана—Рунге и Хартли (см. рис. 8).

По оценкам Ассоциации химиков-производителей США, суммарное глобальное производство фреона-11 к 1976 г. составило $3,43 \cdot 10^9$ кг и фреона-12 — $5,08 \cdot 10^9$ кг [4] в год при ежегодном увеличении на 10...15 %. В настоящее время вклад антропогенных ClO_x в деструкцию озона мал (менее 1 %), но можно ожидать, что за счет долгоживущих (десятки лет) в атмосфере фреонов сч возрастает со временем. При продолжающемся выбросе фторхлорметанов концентрация ClO_x может возрасти в ближайшее десятилетие в несколько десятков раз и количество озона в атмосфере Земли вследствие (15.1) и (15.2) значительно уменьшится [4].

Такие количественные оценки суммарного уменьшения озона основаны на расчетах с использованием одномерных моделей с переносом — вертикальной турбулентной диффузией, описываемой параметром K_{zz} . Эти расчеты включают средние концентрации ряда важных атмосферных составляющих, найденные из натурных экспериментов, и наиболее точные из полученных в последнее время оценок скоростей (измеренных в лаборатории) около ста химических реакций. Если брать средние для земного шара расчеты, без учета широтных и долготных различий, то в настоящее время антропогенное разрушение озона лежит в пределах от 0,5 до 2 %, а долговременный эффект (к 2000 г.) в установившемся случае продолжающегося выброса фреонов со скоростью на уровне производства в 1972 г. может составить около 10 % от среднего количества озона с фактором неопределенности около 2 раз. Предварительные расчеты с помощью моделей, учитывающих широтные вариации, дали для разрушения озона то же значение.

Атомы хлора могут высвобождаться в стратосфере также при реакциях с участием других молекул (CCl_4 , CH_3Cl , CH_3Cl_3 , CHClF_2 и т. д.). Атмосферная химия четыреххлористого углерода схожа с химией фреонов. Главный его вероятный сток — фотолиз. Но количество CCl_4 , выбрасываемого в атмосферу в настоящее время, мало по сравнению с количеством фторхлорметанов. Оценки других источников газообразного хлора, включая промышленность, вулканическую деятельность и будущие старты космических аппаратов, приведены в работе [384].

Хлоруглеродные молекулы, содержащие C—H-связи (CH_3Cl , CH_3CCl_3 , CHClF_2), имеют сильный сток в тропосфере в виде, например, таких реакций:



Молекулы, содержащие двойные углеродные связи, например $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ и $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$, также в основном удаляются реакциями, происходящими в тропосфере. Тем не менее небольшая доля каждой такой составляющей проникает в стратосферу и освобождает здесь атомы Cl. Поэтому важен непрерывный мониторинг этих дополнительных составляющих и оценка для каждой из них относительной роли тропосферного и стратосферного стоков. Этот вывод в еще большей степени относится к фреонам. Как было отмечено совещанием экспертов ООНПОС,¹ одним из наиболее критических факторов в их бюджете является возможность тропосферного стока фреонов. Поскольку ежегодно диссоциирует всего около 1 % общего количества фреонов, даже малый тропосферный сток оказал бы на их накопление огромное влияние. Например, если тропосферный сток составляет всего 2 % от производства фреонов, максимальное разрушение озона уменьшится на 2/3.

Укажем на один из возможных вариантов тропосферного стока — гетерогенный фотолиз. Группа исследователей во главе с Ф. Кортэ (ФРГ) установила, что фреоны (11 и 12), адсорбированные силикагелями, разлагаются под действием солнечного ультрафиолета, при этом выделяются углекислый газ и водородный хлорид [91]. Адсорбционные характеристики исследованных силикагелей сходны с теми же характеристиками многих разновидностей пыли и песка, реально существующих в тропосфере.

Важная особенность гипотетического процесса разрушения озона показана на рис. 20, на котором представлено ожидаемое процентное уменьшение озона как функция высоты для 1972, 2000 и 2025 гг. Обращает на себя внимание резкий пик вблизи уровня

¹ ООНПОС — Программа ООН по окружающей среде. Совещание экспертов ООНПОС, назначенных правительствами, межправительственными и неправительственными организациями, проходило в Вашингтоне (США) 1—9 мая 1977 г. и было посвящено озоновому слою.

40 км, т. е. близ области, где фреоны наиболее быстро диссоциируют и где преимущественно образуется озон. Согласно рис. 20, наблюдать уменьшение озона за счет хлорного цикла лучше всего близ высоты 40 км. Для этой цели, очевидно, пригодны спутниковые методы обратного УФ рассеяния, ракетные методы и наземные наблюдения по эффекту обращения. В некоторых из имеющихся измерений, сделанных методом обращения (рис. 21), как указывается в отчете экспертов ПООНПОС, можно обнаружить следы уменьшения озона на этих высотах в недавнем прошлом, но гораздо отчетливее увеличение озона на этих высотах обнаруживается между 1963 и 1973 гг. Последнее, как мы уже видели, могло быть связано с влиянием солнечной активности.

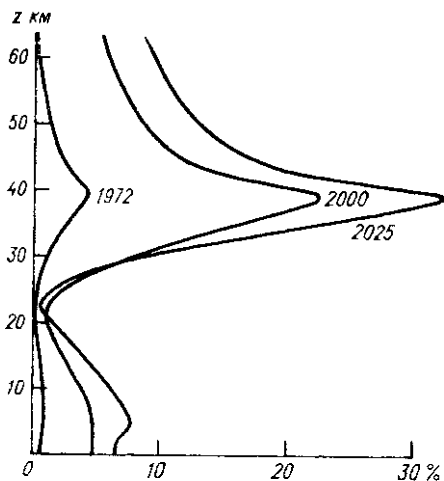


Рис 20 Уменьшение озона в результате выброса фторхлорметанов на уровне их производства в 1973 г в зависимости от высоты. Показаны результаты расчетов по модели Крутцена для 1972, 2000 и 2025 гг

меньше. Учитывая точность метода обращения, как косвенного метода, сейчас нельзя с уверенностью утверждать, что тенденция роста изменений озона с высотой реальна, а не связана с методикой эксперимента.

В литературе имеется указание на уменьшение озона в верхней стратосфере над австралийскими станциями вслед за извержением вулкана Агунг в марте 1963 г. (о. Бали, Индонезия, 8° ю. ш. и 115° в. д.). На рис. 22 видно, что уменьшение запаздывало в точках, удаленных по широте от места извержения, так, как будто облако пыли распространилось меридионально. Поскольку высота облака вулканической пыли вряд ли превышала 25...30 км, а убывание озона, как указывалось, растет с высотой до 50 км, возможно, что указанного уменьшения озона не было и что наблюдения по методу обращения в замутненной атмосфере могут быть неточны [4].

Амплитуды колебаний содержания озона в слое 42...47 км составляют, по Энджеллу и Коршоверу [4], для 4 европейских, 3 японских, 3 индийских и 2 австралийских станций 20...25%, а для станций Кагосима и Брисбен около 40 %, что практически совпадает с оценкой, полученной по ракетным данным для 50 км. Следует отметить, что тренды озона в этом слое подобны трендам в более низких слоях, а также тренду в общем содержании озона, хотя в последнем случае амплитуда его существенно

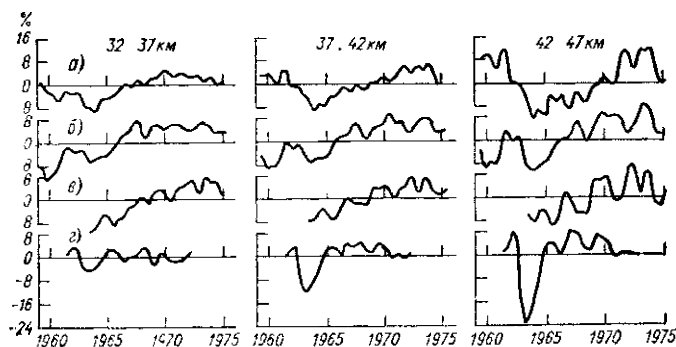


Рис 21. Временные вариации содержания озона (отклонения в процентах от среднего) в слоях стратосферы 32—37, 37—42 и 42—47 км по наблюдениям с помощью спектрофотометра Добсона методом обращения на станциях в Европе (а), Японии (б), Индии (в) и Австралии (г)

Среднее вычислено для всего интервала наблюдений (годовые вариации исключены) и последовательным сезонным значениям дважды применено сглаживание 1—2—1 (с делением на 4)

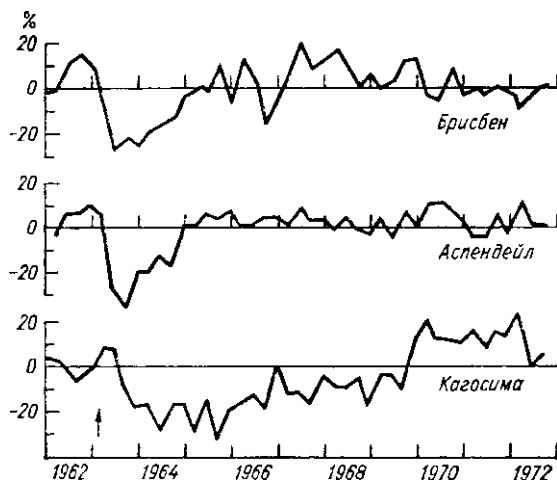
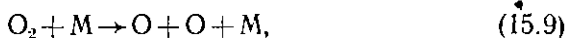


Рис 22 Временные вариации содержания озона (отклонения в процентах от среднего) в слое 42—47 км в Брисбене (27 ю ш, 153 в д), Аспендейле (38 ю ш, 145 в д) и Кагосиме (31 с ш, 131 в д) по наблюдениям эффекта обращения

Годовые вариации исключены, но сезонные значения не сглажены. Стрелкой отмечено время извержения Агунга

Рассматривая антропогенное влияние на озоносферу, мы должны здесь вновь вернуться к азотному циклу, рассмотренному в § 13. В 1946 г. Я. Б. Зельдович опубликовал работу, ставшую классической, об азотно-кислородных реакциях в воздухе, нагретом до высоких температур. Важным следствием процессов термической диссоциации газов воздуха является образование атомов О и N и окиси азота NO [67]:



Окись азота эффективно образуется при температурах, превышающих 2000 К, например при ядерных взрывах и в реактивных двигателях. Последний источник может стать серьезной проблемой фотохимии стратосферы в случае появления большого флота высотных самолетов. Этой проблеме, как и проблеме фторхлорметанов, в последние годы были посвящены обширные исследования [67, 144, 163, 256, 272]. Хотя имеются значительные неопределенности и в измерениях имеющихся NO_x в атмосфере, и в теории (в последнем случае порядка фактора 2), роль NO_x в фотохимии озона достаточно хорошо установлена. Сейчас можно было сделать два основных вывода. Во-первых, планируемая на ближайшее время сверхзвуковая транспортная авиация благодаря малой высоте полета (17 км) и ограниченному числу (менее 50) не должна оказать существенного или отличного от естественных изменений влияния на озон. Однако большой флот сверхзвуковой авиации, действующий на больших высотах, согласно модельным прогнозам, может заметно повлиять на слой озона, так что общий уровень выбросов двигателей, возможно, следует определить международным соглашением [4]. Основные оценки суммированы в табл. 11 (результаты отчета по Программе оценок воздействия на климат (ПОВК)) и табл. 12 (отчет Национальной Академии наук США), относящихся к северному полушарию. Более высокие оценки в табл. 12 объясняются в основном использованием в моделях других коэффициентов вертикального турбулентного перемешивания, полученных, в частности, путем изучения распределения в стратосфере углерода-14.

В последнее время была также выдвинута теория о том, что увеличенное использование сельскохозяйственных удобрений и растений, способных к фиксации азота, может повлиять на круговорот азота и повести к увеличению количества закиси азота N_2O , выделяющейся с поверхности Земли и проникающей затем в стратосферу. Это явление может увеличить эффективность азотного цикла и уменьшить содержание озона. Указанный источник N_2O может также возрасти за счет увеличения кислотности осадков. Проблема является чрезвычайно сложной, поскольку требует тщательного рассмотрения глобального круговорота азота с учетом многих источников, стоков, резервуаров и обратных связей между ними. Суть вопроса в следующем. Основная часть азота

Таблица 11 Оценка доли уменьшения озона на 100 самолетов, действующих в стратосфере

Тип самолета	Сгорание в год топлива ¹ , кг/год	Высота, км	Удельный выброс (УВ) без контроля, г/кг топлива	Процент уменьшения озона в северном полушарии		
				без контроля	контроль	
					$1/6$ от сегодняш- него	$1/60$ от сегодняш- него
Дозвуковые ² 707/DC-8	1 10 ³	11	6	0,0034	0,000 70	0,000 70
232/DC-10/L-1011	1,5 10 ³	11	15	0,010	0,002 0	0,000 20
232/747	2,1 10 ³	11	15	0,014	0,002 5	0,000 25
232/747-SP	2,0 10 ³	13,5	15	0,079	0,014	0,001 4
Сверхзвуковые «Конкорд»	4 10 ³	13,5	18	0,39	0,068	0,006 8
Будущие сверхзвуковые	3 10 ³	16,5	18	1,74	0,32	0,032
	6 10 ³	16,5				

¹ Дозвуковые предполагаются работающими на больших высотах 5,4 ч в день, 365 дней в году. сверхзвуковые — 4,4 ч в день, 365 дней в году.

² Существующий дозвуковой флот состоит из 1217 машин 707/DC-8, 232/DC-10/L-10011 и 232/747, летающих на средней высоте 11 км. По той же оценке, он вызывает уменьшение озона на 0,1 %.

Таблица 12. Уменьшение стратосферного озона на 100 самолетов, действующих в стратосфере

Тип самолета	Уменьшение озона, %	Фактор неопределенности, %
Дозвуковые существующие	0,02	10
проектируемые	0,2	10
Сверхзвуковые существующие	0,7	3
прежде проектировавшиеся	3	2

(около $4 \cdot 10^{15}$ т) существует в атмосфере Земли в виде молекулярного азота. Остальная часть ($6 \cdot 10^{14}$ т) распределена между отложениями (96 %), океаном (3 %), почвой (0,04 %) и биосферой, масса которой составляет всего лишь 10^{10} т (10^{-3} %) на суше и $8 \cdot 10^8$ т (10^{-4} %) в океане. Тем не менее именно биологические процессы регулируют обмен азота между этими двумя резервуарами. Азот — основной элемент питания, но прежде чем он может попасть в состав живых тканей, он должен быть фиксирован, т. е. превращен из газообразного N_2 в такие полезные для биосферы соединения, как аммиак NH_3 и ион NO_3^- . При этом расходуется энергия диссоциации молекулы N_2 , равная 226 ккал (946 кДж) на моль. Как правило, это происходит или в результате побочного процесса при горении — в моторах самолетов или автомобилей, или в стационарных источниках энергии, или в результате применения удобрений в сельском хозяйстве¹.

Фиксация N_2 должна уравниваться (в геологическом масштабе времени) обратным процессом денитрификации, благодаря которому азот снова возвращается в атмосферу в форме N_2 и N_2O (и в некоторых случаях NO). Легко показать, что при отсутствии этого обратного процесса запасы атмосферного N_2 истощились бы за время порядка 10^7 лет. Основная часть азота биосферы возвращается в атмосферу в виде N_2 , выход N_2O относительно суммы $N_2 + N_2O + 0,5 NO$, обозначаемый через α [275], может варьироваться от 0,025 до 0,1 для суши и от 0 до 1 для океана. (Наиболее вероятное глобальное значение α составляет 5...8 %). Величина α для почвы зависит от температуры, влажности, содержания кислорода и кислотности (щелочности). Как мы уже видели (см. § 13), большая часть (95 %) N_2O в стратосфере разлагается, образуя N_2 , но 5 % ее разлагается с образованием NO , и это именно тот источник окиси азота, который дает главный вклад в баланс NO_x .

Ожидается, что увеличенная фиксация азота, которая возросла вследствие химизации сельского хозяйства за последние 25 лет

¹ По оценкам, приведенным в [4], в 1974 г. естественные процессы в основном за счет симбиотических ассоциаций бактерий (*Rhizobium*) с растениями семейства бобовых составили общий источник фиксированного N_2 в $1,8 \cdot 10^8$ т в год. В том же году сгорание и образование из азотных удобрений давало приблизительно одинаковый вклад — $4 \cdot 10^7$ т в фиксацию N_2 .

в 30 раз и вырастет по крайней мере еще в 5 раз к началу XXI в., приведет и к соответствующему увеличению скорости денитрификации, образованию N_2O , NO и, следовательно, уменьшению озона. Г. Джонсон оценивает процентное уменьшение озона $\Delta N_3/N_3$, предполагая прирост азотных удобрений в 10^8 т в год, по формуле

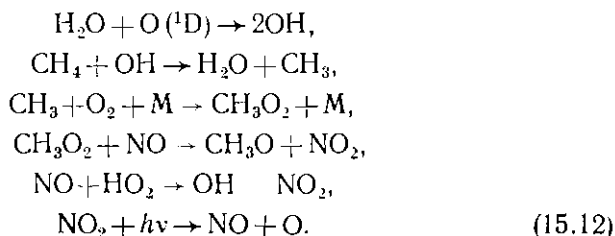
$$\frac{\Delta N_3}{N_3} = 1,5\beta\alpha\tau, \quad (15.11)$$

где β — коэффициент, учитывающий эффективность денитрификации в течение нескольких десятилетий ($\beta \approx 0,6$); τ — время жизни N_2O в атмосфере, по различным оценкам, 5 лет $< \tau < 160$ лет. Таким образом, при $\tau = 80$ лет и $\alpha = 0,1$ содержание озона уменьшится на 12 %.

Несколько меньший эффект был получен в расчете С. Лиу, Р. Цицероне, Т. Донахью и У. Чемейдса [394], которые сделали вывод, что будущий рост и использование азотных удобрений, производимых промышленностью, может вызвать в течение следующих 50 лет глобальное уменьшение озона на 1...2 %. Однако, спустя столетия, содержание озона может уменьшиться на 10%, если почва будет являться основным источником атмосферного N_2O .

Убыль озона может быть еще больше, если генетиками будут созданы новые зерновые культуры, способные к симбиотической фиксации азота тем же способом, что у бобовых. Могут существовать кратковременные смещения между аэробными и анаэробными процессами, а также увеличение кислотности дождя. Оба эти процесса ведут к росту количества N_2O . Различные виды промышленной деятельности, например выброс серы при сгорании ископаемого топлива и плавление сульфидов металлов, ведут к тому же результату.

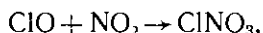
Проблема загрязнения тропосферы окислами азота относится как к стратосферному, так и к тропосферному озону. Количество последнего хотя и мало по сравнению с первым, но тем не менее составляет заметную часть общего содержания. Количество озона в тропосфере может возрасти за счет превращения NO в NO_2 с последующим фотолизом, образованием атомарного кислорода (и затем озона) по реакциям:



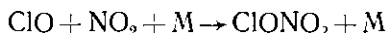
Образование озона в приземном слое может резко возрастать в сильно загрязненных городских и промышленных районах, где имеется новый источник активного водорода — углеводороды, вы-

деляющиеся при сжигании ископаемого топлива. Содержание HO_2 , в основном ответственного за превращение NO в NO_2 в «чистой» атмосфере, возрастает на несколько порядков как следствие окисления углеводородов. Образуются и другие радикалы типа RO_2 , также содействующие образованию озона $\text{RO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{RO} + \text{O}_3$. Локально образующийся таким путем озон может переноситься на большие расстояния.

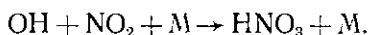
Возрастание озона при реакциях (15.12) в верхней тропосфере за счет выброса NO из двигателей самолетов явилось своего рода фотохимическим сюрпризом при анализе антропогенных аспектов азотного цикла. Другим сюрпризом была реакция с образованием нитрата хлора



влияющая на химический обрыв цепей в азотном и хлорном циклах каталитического разрушения озона. Потенциальная важность этой реакции для фотохимии озона была понята не сразу. Однако именно с учетом этой реакции окончательная оценка уменьшения озона в отчете Национальной Академии наук США за счет продолжающегося выброса фреонов на уровне 1973 г. была снижена с 14 до 7,5 %, или в 1,85 раза. Последующие расчеты и измерения показали, что концентрация нитрата хлора в стратосфере много меньше 2 млрд^{-1} , т. е. значительно меньше, чем считалось ранее. Вероятной причиной этой низкой концентрации является более эффективная реакция гидроксила с двуокисью азота, чем с окисью хлора, из-за которой скорость реакции

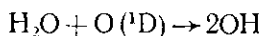


много медленнее скорости реакции

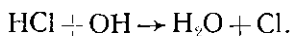


Именно из-за этого цифра 7,5 % является заниженной.

Не исключено, что такие чисто «фотохимические» неожиданности могут встретиться и в дальнейшем. Так, сейчас не выяснена до конца роль водяного пара, содержание которого может возрасти в стратосфере при повышении температуры тропической тропопаузы за счет перераспределения энергии, благодаря разрушению озона фреонами вблизи уровня 30 км. (Существенный источник энергии сосредоточен в полосах Шапюи, где количество солнечных квантов велико). Увеличение количества радикалов OH в результате реакции



ведет к разрушению хлористого водорода и образованию каталитически активного хлора.



Оценки антропогенных влияний различных веществ на озон проводятся детальнее с помощью моделей различной сложности, примеры которых будут рассмотрены в § 18.

§ 16. Аэрозольный цикл атмосферного озона

Так называемый эффект «стенки», сильно осложняющий лабораторные исследования химических реакций, важных для аэронамики, существует и в верхней атмосфере. Он обусловлен гетерогенными процессами на аэрозольных частицах, в большей или меньшей степени влияющих на баланс малых составляющих атмосферы и в том числе озона. Например, время, за которое молекула сталкивается с частицей аэрозоля, составляет приблизительно 10^{-4} с на высоте 20 км. Для таких относительно инертных в химическом отношении газов, как озон, время пребывания в нижней стратосфере, которое определяется динамикой воздухообмена с тропосферой, равно $10^7 \dots 10^8$ с. Поэтому даже при эффективности гибели на поверхности 10^{-4} убыль рассматриваемого газа будет значительной. Назовем этот процесс аэрозольным циклом.

Этот цикл действует и в мезосфере на высотах 80 ... 100 км. Здесь наблюдаются слои повышенной концентрации мелких частиц (в том числе мезосферные облака), концентрации активных атомов и радикалов О, Н, ОН и др. велики, а относительная частота столкновений молекул с аэрозолем может быть больше, чем в стратосфере.

В верхней атмосфере, где длина свободного пробега газовой частицы l велика по сравнению с характерным размером частиц \bar{r} , $l \gg \bar{r}$, можно использовать для изучения аэрозольного цикла простые формулы свободномолекулярного режима. Поток атомов или молекул на единицу поверхности в секунду выражается через концентрацию n и среднюю арифметическую скорость $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi M}$. Здесь R — газовая постоянная, T — температура, M — молекулярный вес. Он равен $Q = n\bar{v}/4$. Если предположить, что частицы имеют сферическую форму и радиус \bar{r} , то их общая поверхность, приходящаяся на 1 см^3 воздуха, составит

$$\frac{4\pi\bar{r}^2 C_m}{\frac{4}{3}\pi\bar{r}^3 \rho} = \frac{3C_m}{\bar{r}\rho}, \quad (16.1)$$

где ρ — плотность аэрозольного вещества в $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, C_m — его массовая концентрация в воздухе, также в $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, хотя обычно она выражается в $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$. Считая гибель частиц на поверхности реакцией первого порядка, запишем ее скорость в виде

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n\bar{v}}{4} \frac{3C_m}{\bar{r}\rho} \gamma \quad (16.2)$$

и характерное время аэрозольного цикла τ_a :

$$\tau_a = \frac{4\rho\bar{r}}{3C_m\gamma\bar{v}}, \quad (16.3)$$

где γ — коэффициент гибели атома или молекулы на поверхности.

В плотных слоях атмосферы l может быть соизмеримо или даже меньше \bar{r} . В случае произвольного числа Кнудсена $Kn = l/\bar{r}$. В. И. Смирнов [111] получил для потока частиц, исчезающих на единичной поверхности сферы,

$$Q' = \frac{Dn}{\bar{r} \left(1 + \lambda_0(\gamma) \frac{l}{\bar{r}} \right)}. \quad (16.4)$$

Здесь $D \approx \frac{1}{3} \bar{v} l$ — коэффициент диффузии, а

$$\lambda_0(\gamma) = \lambda_0(1) + \frac{4(1-\gamma)}{3\gamma},$$

$\lambda_0(1)$ монотонно изменяется от 1,3 при $Kn = \infty$ до 0,7 при $Kn = 0$. При $Kn \approx 1$, $\lambda_0(1) \approx 1$, $\gamma \ll 1$, $Q \approx Q'$, т. е. даже для самых крупных частиц ($\bar{r} = 10$ мкм) в стратосфере можно использовать соотношение (16.2), как это было сделано в [171]. При $Kn \rightarrow 0$ необходимо употреблять более общую формулу (16.4).

Чтобы рассчитать аэрозольный сток озonoактивной компоненты за счет процессов рекомбинации, сорбции, коагуляции и др., необходимо иметь информацию о концентрации, спектре и микрофизических характеристиках частиц и изучить поверхностные явления на границе двух фаз при условиях, господствующих в стратосфере.

Интенсивные исследования аэрозоля верхней атмосферы начались еще в 1960-х гг., однако проблема происхождения и природы этих частиц до конца не решена и сегодня [72]. Главными источниками стратосферных аэрозолей являются. а) мощные извержения вулканов, выбрасывающих пыль и газы непосредственно в стратосферу, б) перенос тропосферных аэрозолей через тропопаузу мощными конвективными потоками в низких широтах, в) космическое вещество в виде пыли и метеоритов [56].

Космический источник аэрозолей бывает двух видов. Субмикронные внеземные частицы из межпланетного пространства могут достигать поверхности Земли в почти неизменном виде благодаря их плавному торможению в самых верхних слоях атмосферы. Более крупные частицы испытывают частичное или полное расплавление, которое приводит к рассеянию капель или паров в воздухе. Оценивая размеры частиц, образовавшихся за счет конденсации паров, теряющихся с поверхности метеоров при их вхождении в атмосферу, Росинский и Сноу предположили, что диаметры частиц должны быть приблизительно пропорциональны размеру метеора и обычно не превышают 0,01 мкм (10 нм), при этом объемные медианные диаметры частиц достигают от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ мкм через 1 мин после испарения [83]. В работе А. К. Рыбакова [107] суммированы результаты измерений метеорных тел, наблюдений метеоров, изучения микрократеров на образцах лунных пород и других методов, на основе которых подсчитан приток метеорного

вещества в атмосферу Земли — $2,5 \cdot 10^4$ т в год, что существенно меньше оценок, принятых ранее, $10^6 \dots 10^7$ т в год [83]. Приняв в качестве источника космической пыли величину со значением 10^5 т в год, средние радиус и плотность частиц $\bar{r} = 10^{-6}$ см, $\bar{\rho} = 9$ г·см $^{-3}$, получим поток частиц $n_p v_s = 10^3$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. При скоростях оседания $v_s \approx 1$ см·с $^{-1}$ плотность частиц $n_p \approx 10$ см $^{-3}$. Эта оценка удовлетворительно согласуется с оценкой $15 \dots 50$ см $^{-3}$ [140], полученной для мезосферного слоя над летним полюсом. Это может служить косвенным аргументом в пользу вывода о коагуляционной природе мезосферных облаков, возникающих при сравнительно высокой относительной влажности воздуха и высоких значениях счетной концентрации аэрозольных частиц [101].

Оценим характерное время гетерогенных реакций атомов кислорода τ_a (О) и водорода τ_a (Н), которые достаточно эффективно могут рекомбинировать на чистых металлах и их окислах [84, 429]. Взяв $\rho = 9$ г·см $^{-3}$, $C_m = 7 \cdot 10^{-14}$ г·см $^{-3}$, $v_s = 1$ см·с $^{-1}$, получим

$$\tau_a(\text{О}) \approx 3 \cdot 10^9 \bar{r} / \gamma_{\text{О}}; \quad \tau_a(\text{Н}) \approx 8 \cdot 10^8 \bar{r} / \gamma_{\text{Н}},$$

что при $\gamma = 0,1 \dots 0,01$ [429] и $\bar{r} \leq 10^{-6}$ см [дает $\tau_a(\text{О}) \leq 3 \cdot 10^4 \dots 3 \cdot 10^5$ с, $\tau_a(\text{Н}) \leq 8 \cdot 10^3 \dots 8 \cdot 10^4$ с. Эти значения сравнимы со временем турбулентной диффузии в области мезопаузы: $\tau_d = 10^4 \dots 10^6$ с при $K_{zz} = 10^5 \dots 10^7$ см 2 ·с $^{-1}$.

По мере коагуляции и оседания концентрация частиц уменьшается, размер растет, трансформируется их распределение по размерам [155]. При благоприятных термодинамических условиях в атмосфере образуются аэрозольные слои и даже облачные системы — мезосферные (серебристые) и перламутровые (на высоте 30 ... 40 км) облака. С. Д. Андреев, Л. С. Ивлев, Н. К. Спажакина, Е. Л. Янченко, собрав данные о преимущественных высотах появления аэрозольных слоев в северном полушарии, нашли, что в летней стратосфере эти высоты около 45, 30, 24 и 18 км, уменьшаясь на несколько километров от экватора к полюсу [101]. Для высот, меньших 25 ... 30 км, занос аэрозолей из тропосферы уже становится значительным и концентрация частиц возрастает. Аэрозольные слои в средней стратосфере часто считают сульфатными, вероятно образующимися при окислении сернистого газа вулканического происхождения.

Сильные извержения вулканов, заметно влияющие на поведение стратосферы, случаются сравнительно редко. Тем не менее они представляют редкую возможность детальнее наблюдать и исследовать влияние аэрозоля на химию и термодинамику стратосферы. Одним из наиболее катастрофических в историческую эпоху было извержение Кракатау (Индонезия) в 1883 г. Оно вызвало подъем эруптивных облаков на высоту 30 км. Последним очень мощным извержением явилось извержение вулкана Агунг на о. Бали (8° ю. ш., Индонезия) 17 марта 1963 г. Как и при извержении Кракатау, частицы и газы были выброшены высоко в стратосферу.

Влияние этого события на оптические характеристики атмосферы (в частности, замутненность) наблюдалось затем в течение нескольких лет [184]. Появление повышенного содержания аэрозолей вызвало подъем температуры воздуха в стратосфере приблизительно на 5°C . Повышение температуры было наибольшим на уровне 17 . . . 19 км, где с апреля по июнь 1963 г. наблюдалась максимальная замутненность.

Данные по методу обращения, полученные на австралийских станциях, указывают на уменьшение концентрации озона в средней и верхней стратосфере в последующие несколько лет. Однако истинный механизм этого явления остался неизвестен. Возможно, он связан с выбросом при извержении большого количества газообразного хлора [384], эффективного катализатора гибели озона. В связи с этим интересна и поучительна история наблюдения и интерпретации слоя пониженного (примерно на 20 %) количества озона на высоте 20 . . . 21 км, существовавшего в период извержения Агунга. Этот достаточно тонкий, около 2 км, слой был зарегистрирован над несколькими станциями с помощью озонзондов и описан Дютшем [212] и Питтоком [346]. Слой существовал достаточно долго, над Боулдером (США), например, он отмечался с 8 марта по 10 апреля 1963 г. После извержения Агунга, которое произошло, как сказано, 17 марта, над Боулдером и другими станциями наблюдался слой пыли на тех же самых высотах, что и слой, обедненный озоном. Питток вначале предположил, что произошло каталитическое разрушение озона на аэрозольных частицах [345], но потом отказался от этой гипотезы и присоединился к объяснению Дютша о квазигоризонтальной адвекции бедного озоном тропического воздуха [212]. Грэмс и Фиокко [242]¹ нашли отрицательную корреляцию между содержанием пылевых частиц, выброшенных Агунгом, и содержанием озона в слое 15 . . . 20 км, считая пыль ответственной за изменчивость озона, но не развили дальше эту идею.

Одной из причин, почему Питток отказался от каталитического механизма, было относительно малое содержание частиц, другой — низкая, как он полагал, эффективность разрушения озона на поверхности аэрозолей. Согласно современным представлениям, большая часть стратосферного аэрозоля состоит из капелек серной кислоты (кристаллов) и раствора сульфата аммония, причем процент серной кислоты в них тем больше, чем меньше радиус капли [155]. Растворенные в жидкости соли металлов могут существенно увеличить каталитическую активность капель. По оценкам, приведенным в [171], $\gamma(\text{O}_3)$ лежит в пределах 10^{-1} . . . 10^{-6} для частиц почвы и, по-видимому, в этих же пределах для жидкой или кристаллической фазы аэрозоля.

¹ Это было первое применение лидара для наблюдения атмосферного аэрозоля.

Для оценок влияния гетерогенных процессов на озон по формулам (16.1), (16.2) Р. Кейдл, П. Крутцен и Д. Эхальт [171] построили по экспериментальным данным Дж. Розена среднее распределение C_m по высоте (табл. 13) и использовали одномерную модель П. Крутцена [189], ρ было принято равным $2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Результаты расчетов приведены на рис. 23 в зависимости от параметра γ/\bar{r} . На рис. 23 видно, что при любых γ/\bar{r} эффект гетерогенных реакций на озон резко уменьшается выше 25 км. Приняв $\gamma = 10^{-5}$, $\bar{r} = 0,1 \text{ мкм}$, получим процент уменьшения озона в нижней стратосфере около 5 %, что, по-видимому, близко к реальному эффекту.

Важным выводом работы [171] было установление влияния гетерогенных реакций с участием О и O_3 на концентрацию других малых составляющих: возрастание количеств NO и CO, уменьшение NO_2 , HNO_3 , NO_2 , H_2O_2 с тем большим эффектом, чем больше γ/\bar{r} .

Однако предположение $C_m = 0$ при $h > 25 \text{ км}$ [171] является слишком категоричным. В табл. 14, заимствованной из работы Л. С. Ивлева и Б. И. Огородникова, приведены результаты химического анализа аэрозольных проб воздуха на отдельные элементы и их массовые концентрации [56]. Пробы брались на высоте 31 км во время двух дрейфовых полетов аэростатов 19 и 23 августа 1968 г.

Учитывая, что в аэрозолях должны присутствовать такие элементы, как кислород, азот, углерод и др., авторы увеличили суммарную массовую концентрацию в 1,5 раза и получили $C_m = 0,5 \dots 0,65$, что почти в 2 раза больше, чем на высоте 18...19 км по данным табл. 13. Оценка по формуле (16.2) показывает, что убыль O_3 и особенно О при такой C_m может быть су-

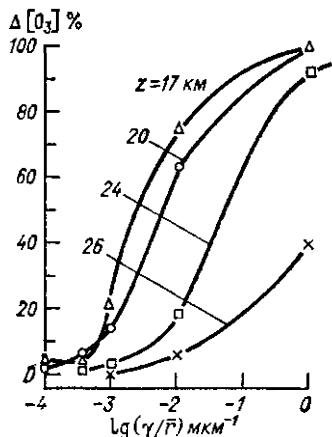


Рис. 23 Уменьшение концентрации озона для различных высот (в процентах от концентрации, рассчитанной для атмосферы без аэрозолей) в функции γ/\bar{r}

Учен суммарный эффект разложения озона и рекомбинации атомарного кислорода на поверхности аэрозоля

Таблица 13 Модель массовой концентрации стратосферного аэрозоля [171]

Высота, км	C_m мкг м ⁻³	Высота, км	C_m мкг м ⁻³
15	0,104	21	0,156
17	0,18	23	0,078
18	0,30	25	0,022
19	0,26	26	0,00

Таблица 14. Массовые концентрации ($\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$) элементов в аэрозолях на высоте 31 км

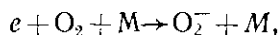
Измерения	Элемент							
	Mg	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Si	SO_4^{-2}
7-й полет	0,0240	0,0250	0,0700	0,0025	0,015	0,036	0,12	0,050
Фон	0,0040	0,0040	0,0200	0,0025	0,015	0,004	0,02	0,005
8 й полет	0,0120	0,0670	0,0680	0,0680	0,068	0,012	0,08	0,002

щественна. Не исключено, что изрезанность профилей $N_1(z)$ и $N_3(z)$, иногда наблюдаемая выше 30 км, объясняется наличием слоев аэрозоля.

Среднее время жизни аэрозольных частиц, влияющее на эффективность аэрозольного цикла деструкции озона, значительно увеличивается с высотой между тропопаузой и верхней стратосферой. Оценки дают значения около одного месяца на уровне тропопаузы, от 1 до 2 лет на 20 км и от 4 до 20 лет на 50 км. Эти оценки основаны на наблюдениях за осколочными продуктами ядерных взрывов и естественной радиоактивностью атмосферы. Например, для осаждения частиц радиусом 0,3 мкм и плотностью около $2,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ с высоты 20 км до 10 км требуется около двух лет [83].

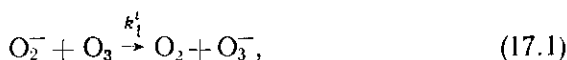
§ 17. Ионный цикл

В озоносфере присутствуют заряженные частицы — ионы, которые постоянно создаются под действием галактических космических лучей, реже — при воздействии энергичных частиц солнечного происхождения, а также за счет распада радиоактивных ядер атмосферных примесей. Концентрация свободных электронов в рассматриваемой области высот ничтожна ввиду очень быстрой реакции прилипания [110]



поэтому самая нижняя часть ионосферы Земли ($z < 60 \text{ км}$) состоит из положительных и отрицательных ионов.

Б. М. Смирнов впервые предложил рассмотреть гипотетический цикл разрушения озона с участием отрицательных ионов на примере реакций [110].

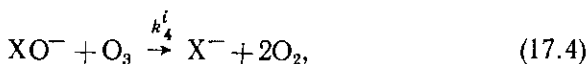
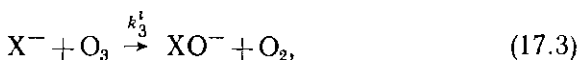


Б. М. Смирнов попытался определить, при какой плотности ионов скорость разрушения озона в ионном цикле равна скорости его образования за счет обычного кислородного цикла с участием фотолиза молекулярного кислорода, полагая $\int I_2 N_2 dh = 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}$. Считая $k_1^i \approx k_2^i = 4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, он вычислил среднюю концентрацию ионов, считая ее не зависящей от высоты:

$$\bar{N}_i = [\text{O}_2^-] + [\text{O}_3^-] = \frac{\int_{h_1}^{h_2} 2I_2 N_2 dh}{\int_{h_1}^{h_2} k_1^2 [\text{O}_3] dh} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}.$$

Такие концентрации (и даже большие) наблюдаются в стратосфере. Однако Смирнов отмечает, что средняя плотность ионов в стратосфере значительно меньше этой величины и что ионный цикл не вносит заметного вклада в баланс озона. Тем не менее, по его мнению, этот цикл требует особого внимания.

Пока мы не обладаем достаточно полной информацией об ионно-молекулярных процессах в стратосфере, о составе ионов и о константах скоростей наиболее важных реакций, можно говорить лишь о самых общих свойствах этих процессов. И. К. Ларин и В. Л. Тальрозе оценили возможный масштаб влияния заряженных частиц на гибель озона в стратосфере [85]. Они предложили рассматривать ионный цикл в обобщенном виде:

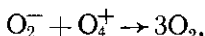


Мы имеем дело в сущности с двумя циклами, двумя цепными процессами — (17.3), (17.4) и (17.3), (17.5), лимитирующими стадиями которых являются реакции (17.4) и (17.5) соответственно, а обрыв цепи определяется рекомбинацией ионов (или каким-либо конкурирующим ионообменным процессом). Длина цепи v_4 или 5 любого из этих процессов

$$v_4 \text{ или } 5 = \frac{k_4^i \text{ или } 5 [\text{O}_x(h)]}{[\text{XO}^-(h)] \alpha_i},$$

где $\text{XO}^-(h)$, $\text{O}_x(h)$ — высотные распределения концентраций XO^- , O_3 ($x = 3$), O ($x = 1$); α_i — коэффициент рекомбинации XO^- .

В случае $\text{X} = \text{O}$ имеет место рекомбинация типа



константа которой $\alpha_i = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при температурах стратосферы [110].

И. К. Ларин и В. Л. Тальрозе отметили, что в случае рекомбинационного обрыва цепи с увеличением N_i скорость рекомбинации $[XO^-(h)] \alpha_i$ растет, а длина цепи v уменьшается и может стать $v < 1$, после чего действие ионов на озон прекратится. Предельная концентрация N_i определяется условием $v = 1$. Подобно Б. М. Смирнову, авторы вводят критерий эффективности цепных процессов (17.3), (17.4) и (17.3), (17.5) по отношению к скорости образования озона

$$\alpha_{3, 4 \text{ или } 5} = \frac{\int_{h_1}^h k_4 \text{ или } 5 [XO^-(h)] [O_x(h)] dh}{\int_{h_1}^h 2I_2 N_2 dh} \quad (17.6)$$

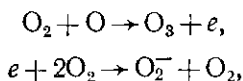
Критерии $\alpha_{3, 4}$, $\alpha_{3, 5}$, очевидно, являются интегральными характеристиками, относящимися к основному слою озона между высотами h_1 и h_2 (были взяты 15 и 50 км). Иногда удобнее пользоваться этими критериями в дифференциальной форме. В частности, можно оценить максимально возможный вклад в деструкцию озона на уровне его абсолютного максимума. Считая $\alpha_i = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $[O_3] = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, получим по формуле для $v_{4 \text{ или } 5}$ предельную концентрацию ионов $[O_2^-]_{\text{lim}} = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. При этом предельная скорость гибели молекул озона составит

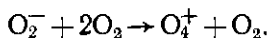
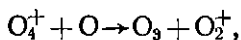
$$\frac{(k_4') [O_3]^2}{\alpha_i} = 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1},$$

что на 6—7 порядков больше скорости разрушения за счет основных циклов (NO_x HO_x) на этих высотах (20 . . . 30 км). Таким образом, буквально за считанные секунды весь озон в слое максимума может исчезнуть.

Расчет по формуле (17.6) для реакций (17.1) и (17.2) в предположении концентрации ионов $N_i = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ дает все же достаточно большую величину $\alpha_{1, 2} = 0,6$. И. К. Ларин и В. Л. Тальрозе подвергли сомнению предположение о равенстве констант $k_1 = k_2$, сделанное Б. М. Смирновым. Они оценили величину k_2 по данным о радиолитическом образовании озона [26] и нашли ее существенно меньшей ($k_2 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), а это резко снижает полученные выше оценки как максимальной ($10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}$), так и реальной ($\alpha_{1, 2} = 0,6$) гибели озона. Максимальный вклад (при $[O_3^-] \approx 10^6 \text{ см}^{-3}$) ограничивается 10 %, а реальный вклад (при $[O_3^-] \approx 10^4 \text{ см}^{-3}$) не превышает 0,2 %.

Авторы этой интересной работы [85] указали также на вероятность существования в атмосфере двух циклов, производящих озон:





Однако, по их оценкам, вклад этих механизмов мал по сравнению с обычным образованием озона по реакции $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$.

Отметим, что большой вклад ионный цикл разрушения озона должен вносить в нижней стратосфере ($h < 20$ км) и тропосфере высоких геомагнитных широт, где скорость ионообразования под действием космических лучей должна быть выше. По оценке М. Николе [331], в 4—5 раз по сравнению с теми же высотами над экватором. В зимнюю полярную ночь ионный и аэрозольный циклы, по-видимому, преобладают над обычными (химическими) механизмами разрушения озона. Действительно, при отсутствии солнечной радиации каталитическое разрушение озона соединениями O_x , NO_x , ClO_x , NO_x должно прекратиться. Исключение составляет NO_x -цикл, поскольку космические лучи производят атомы азота и имеется, таким образом, постоянный источник NO, равный примерно $10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [331]. Поэтому необходимы подробные комплексные измерения электрических, аэрозольных и озоновых характеристик зимней полярной стратосферы.

§ 18. Моделирование процессов в озоносфере

В последние 10 . . . 15 лет были созданы модели различной сложности, которые описывают фотохимические и динамические явления с участием озона в атмосфере от уровня Земли до высот 100 . . . 120 км [66, 140, 164, 273, 277, 305, 388].

Неотъемлемой составной частью всех моделей озоносферы является фундаментальная модель Чепмена. Оригинальное исследование роли и значения чепменовского цикла для озоносферы проделал в последние годы Г. Джонстон [273]. Задавшись стандартными модельными распределениями озона и температуры, он рассчитал мгновенные скорости образования и гибели озона в глобальном масштабе.¹ Такой метод очень полезен, поскольку нет необходимости детально учитывать перенос в тропосферу — по оценке Джонстона, он составляет 1 % от скорости образования озона. Правда, в скрытом виде этот фактор входит и в указанную модель, поскольку эмпирические распределения озона и температуры несут на себе печать крупномасштабных динамических процессов. С раз-

¹ Элемент объема озоносферы задавался определенным шагом по широте, долготе и высоте, так что всего было 43 000 ячеек. В каждой ячейке рассчитывался поток солнечного излучения с шагом $\Delta\lambda = 1 \text{ нм}$ в области $\lambda > 190 \text{ нм}$. Усреднение скоростей реакций производилось по широтным зонам, а затем шло суммирование по высоте и долготе, что давало искомые глобальные значения мгновенных скоростей.

вitiем спутниковых методов наблюдения температуры, озона и других важных примесей модель может быть использована для уточнения роли отдельных циклов в глобальном балансе озона.

Пример модели Джонстона не типичен в том смысле, что большинство других исследователей вводит в модели явления переноса—циркуляции атмосферы. Конкретный физический смысл используемых параметров переноса зависит от пространственно-временных масштабов моделируемых явлений, а также от их сложности. Однако в основе динамической части любой модели всегда лежит деление движений на упорядоченные и турбулентные (диффузионные). Среди последних для нас наиболее важны макротурбулентные движения из-за больших рассматриваемых масштабов переносов. Макротурбулентность можно аппроксимировать совокупностью горизонтальных вихрей и вертикальных замкнутых ячеек.

Ввиду сложности вертикального профиля озона и его сильных широтных различий в первую очередь наибольший интерес представляет модель циркуляции атмосферы в виде замкнутой ячейки. Эта двумерная (2М — по современной классификации) модель исследует влияние вертикального и меридионального переносов на озон. Ряд исследований под руководством А. Х. Хргиана был направлен на разработку такой модели [3, 6, 9, 35].

Как известно, связь общего количества озона с вертикальными движениями воздуха рассматривалась еще в первые годы наблюдений за озоном. В дальнейшем представление о ней было выражено в виде так называемого принципа Добсона—Норманда (см. гл. VIII). Доказательство этого принципа дала, в частности, работа Д.Ф. Харчилавы [123], который получил отрицательные коэффициенты корреляции между вертикальной скоростью w и изменением общего содержания озона ΔX . При этом w вычислялось по адиабатической формуле с использованием данных карты АТ₂₀₀.

В. М. Березин и Ю. А. Шафрин с помощью численного метода рассмотрели влияние вертикальной скорости и турбулентности на вертикальное распределение озона [9], используя уравнения непрерывности и фотохимического образования озона. Величины w у них были сравнительно большими, от $8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ на 15 км до $17 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ на 35 км. При восходящем движении, по их модели, происходит быстрое смещение максимума плотности озона вверх. При этом уменьшение ΔX за сутки достигает 27 %; при нисходящем движении максимум должен смещаться вниз, а увеличение ΔX за сутки — составлять 14 %. Влияние турбулентности на X практически отсутствует (из-за больших w).

Одни только упорядоченные вертикальные движения, очевидно, не могут объяснить полностью изменения X , особенно сезонно-широтные. Анализ данных по распределению водяного пара и озона заставил Брюера [166], а затем Добсона [202] сделать предположение о существовании атмосферных потоков, переносящих озон в меридиональном направлении. С другой стороны, Мергатройд и Синглетон, изучая источники и стоки тепла в стратосфере и мезо-

сфере, уточнили гипотезы Брюера и Добсона и предложили в 1961 г. свою известную модель вертикально-меридиональной циркуляции [322]. По этой схеме, в стратосфере существует меридиональный перенос со скоростью порядка $10^2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а над тропиками потоки воздуха направлены вверх с $w = 10^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Авторы отметили существование сезонных вариаций этой циркуляции и предсказали, что можно будет обнаружить и другие типы процессов переноса.

Следуя вышеуказанной модели, В. И. Бекорюков рассмотрел стационарное распределение озона при совместном влиянии такой циркуляции в виде большой меридиональной ячейки и фотохимии [6]. Решение уравнения переноса озона, учитывая фотохимические источники озона, но пренебрегая диффузией его при скоростях того же порядка, что и в схеме Мергатройда — Синглтона, качественно объяснило картину распределения озона для зимне-весеннего периода: обнаружилось большое X в высоких широтах и малое — в низких, низкорасположенный максимум плотности озона в высоких широтах и высокоподнятый — в низких, а также наличие двойного максимума вертикального распределения N_3 в средних широтах.

М. А. Гусев усложнил эту модель, введя в нее сезонную изменчивость характеристик ячейки циркуляции по синусоидальному закону [35]. Фотохимический коэффициент и равновесная плотность озона были заданы как функции времени. Рассчитанные пространственно-временные концентрации озона хорошо соответствовали наблюдаемым.

Более полно сформулировал и решил задачу А. В. Артемьев [3], который ввел в расчет параметры турбулентности, зависящие от сезона, высоты и широты, а также фотохимический источник озона с учетом водородных составляющих. Максимальные вертикальные скорости в выбранной им схеме, обусловившие наилучшее соответствие данным наблюдений, составляли $0,45 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, меридиональные — $1,15 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и в целом для полушария были близки к вычисленным Мергатройдом.

Недостатком одноячейковой схемы меридиональной циркуляции озона явилось большое расхождение с данными наблюдений в районе полюсов, экватора и в летне-осенний период.

Экспериментальная проверка схемы одноячейковой циркуляции затруднительна, потому что нет прямых методов измерения вертикальных скоростей, а меридиональные трудно вычислить из-за наложения на упорядоченные (средние) потоки турбулентных движений различных масштабов. Скорость их можно определить из решения уравнений динамики, используя эмпирические значения среднезональных потоков количества движения и энергии. Полученные таким образом в работе Винсента [417] схемы летней и зимней циркуляции отличаются от одноячейковой схемы: зимой две ячейки прямой тропической и обратной среднеширотной циркуляции проникают из тропосферы в стратосферу, образуя нисходящий поток в зоне $30 \dots 50^\circ \text{ с. ш.}$; летняя циркуляция пред-

ставляет несколько слабых и мелких ячеек с преимущественным подъемом воздуха в стратосферу на $40 \dots 50^\circ$ с. ш.

Рассмотренные примеры важны, поскольку они намечают путь моделирования более сложных явлений озона, в которых замкнутая ячейковая циркуляция входит как необходимый элемент.

Объектом исследования в современных моделях является не только озон, но и многочисленные озonoактивные примеси при возможно более широком учете динамических факторов. Разработка таких моделей возможна только с помощью мощных ЭВМ.

Одна из характеристик сложности модели — ее размерность. Различают одномерные (1М), двумерные (2М) и трехмерные (3М) модели.

Простейшим вариантом (своего рода 0М-моделью) является модель резервуаров («ящиков»), удобная для приближенных оценок, а также при малом числе экспериментальных данных. Примером приложения такой модели к исследованию поведения фреона-11 (CFCI_3) является работа [286], в которой используются два параметра λ_1 , λ_2 переноса примеси из одного резервуара — тропосферы в другой — стратосферу (λ_1), и — наоборот (λ_2). Система уравнений модели:

$$\frac{dN_1}{dt} = P - \lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2, \quad (18.1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - (\lambda_2 + \lambda_3) N_2, \quad (18.2)$$

где N_1 , N_2 , P — количество фреона в тропосфере, стратосфере и скорость его промышленного производства соответственно; λ_3 — параметр, описывающий продолжительность существования молекулы фреона в стратосфере до ее фотолиза. Параметры λ_1 и λ_2 были определены независимо методом радиоактивных трассеров [285]. Используя результаты прямого экспериментального определения фреона-11 в стратосфере, тропосфере и на уровне Земли, с помощью этой модели удастся оценить скорость фотолиза и полупериод существования молекулы CFCI_3 в атмосфере, очень длинного и равного $15 \dots 30$ годам ($\lambda_3 \approx 2 \dots 4$ года).

Одномерные модели поведения озона и малых примесей максимально сложны и репрезентативны фотохимически. Они используются для: а) выяснения роли отдельных химических реакций и их изменчивости в вертикальном направлении, а также роли отдельных составляющих, информация о которых скудна или вообще отсутствует; б) определения суточных вариаций примесей; в) определения основного параметра переноса в 1М-модели — коэффициента турбулентной диффузии. Результаты расчетов с помощью 1М-модели могут быть использованы как параметры и граничные условия в более сложных моделях. Система уравнений 1М-модели с i компонентами имеет следующий вид [189]:

$$\frac{\partial (N r_i)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(N K_z \frac{\partial r_i}{\partial z} \right) = P_i - L_i, \quad (18.3)$$

где $r_i(z, t)$ — относительная концентрация (отношение смеси) i -й компоненты как функция высоты z и времени t ; N — числовая плотность воздуха; P_i и L_i — скорости образования и разрушения компоненты, вычисляются по формулам § 8. При этом должны быть заданы модельные распределения температуры и плотности по высоте и концентрации или потоки малых примесей на границах рассматриваемой области. Примеры стационарных и нестационарных 1М-моделей можно найти в работах Ханта [264, 265], Джонстона [272], Столярски и Цицероне [400], Вовси и Мак-Элроя [430], Шимазаки и Огава [388], И. Л. Кароля и Е. Н. Коменской [68].

Диффузионный (вихревой, турбулентный) поток $\varphi = K_z \frac{\partial N r_i}{\partial z}$ в (18.3) записан по аналогии с уравнением Фика для обычной диффузии, причем K_z — формальный аналог коэффициента молекулярной диффузии. Вертикальные профили K_z , определяемые независимо из анализа распределения в атмосфере какого-либо трассера (тепло, O_3 , N_2O , CH_4 , изотопы), существенно различаются у разных авторов [144, 183], (см. в [163]) как по виду профиля $K_z(z)$, так и по абсолютному значению до двух порядков. Наиболее надежными можно считать данные о K_z , полученные из наблюдений радиоактивного изотопа углерода C_{14} [277].

Макротурбулентная диффузия примеси в реальной атмосфере носит в основном анизотропный характер, создаваемый ею перенос направлен преимущественно горизонтально. В общем виде макротурбулентный поток φ_i для примеси r_i в направлении x_i может быть представлен

$$\varphi_{x_i} = K_{ij} \bar{\nabla} r_j,$$

где K_{ij} — тензор второго ранга.

Вообще говоря, компоненты тензора должны существенно зависеть от временного (и, следовательно, пространственного) масштаба явлений. Для 2М-модели, в которой координатами являются широта и высота, поведение компонент тензора K_{ij} иллюстрируется кривыми на рис. 24, построенными по данным ряда работ. В частности, эти зависимости K_{ij} от координат были подтверждены результатами известного французского эксперимента с шарами постоянного давления «Эол», дрейфовавшими в нижней стратосфере [184]. Из рис. 24 видно, что для $t \leq 10$ с турбулентность изотропна ($K_{zz} = K_{yy}$), при $t > 100$ с она существенно анизотропна и при больших t $K_{ij} \rightarrow \text{const}$. Приведенные на рис. 24 данные относятся к $z = 16$ км; очевидно, для других высот и в различное время года численные значения K_{ij} могут сильно отличаться.

И. Л. Кароль приводит примеры вертикальных профилей среднесезонных коэффициентов макротурбулентной диффузии K_{ij} , которые были рассчитаны им для разных широт по данным аэрологи-

ческого и ракетного зондирования ветра и по наблюдениям радиоактивных трассеров [66, 67]. Надо сказать, что использование радиоактивных трассеров (как естественных, так и искусственных) для изучения динамики атмосферы получило в последние десятилетия чрезвычайно широкое распространение. Рассчитанные таким образом параметризованные характеристики переноса с успехом используются в проблеме озона.

Однако модели, использующие тензор K_{ij} , имеют и очевидный недостаток: совпадение расчетного и измеренного распределения

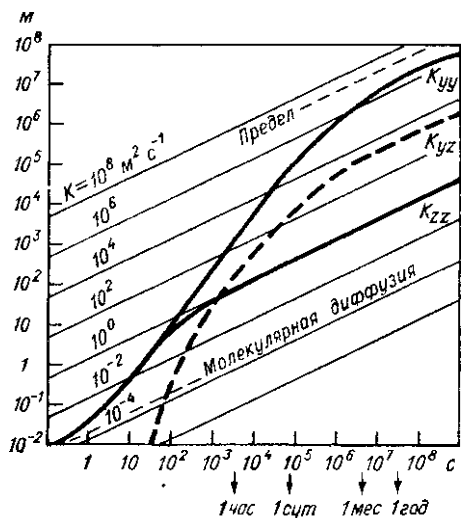


Рис 24 Зависимости коэффициентов турбулентной диффузии K_{zz} , K_{yy} , K_{yz} (составляющих тензора турбулентной диффузии) от масштабов времени и пространства

какой-либо примеси еще не дает уверенности в правильном выборе всех параметров задачи, особенно при их большом числе. Разные комбинации их значений могут дать близкие расчетные распределения. Кроме того, наблюдаемый перенос может отличаться в отдельные годы и в разных районах от климатических средних и приводить временами к появлению тех или иных особенностей переноса примеси. И. Л. Кароль приводит в качестве иллюстрации следующие примеры. Радиоактивные продукты серии испытаний, проведенных в высоких широтах в октябре 1958 г., выпали почти полностью за один год в пределах лишь северного полушария. Это привело к неправильному выводу о том, что продукты ядерных испытаний в высоких широтах всегда выпадают быстро и только в одном полушарии, в отличие от продуктов испытаний в тропиках, которые распространяются в оба полушария. Второй пример был связан с анализом измерений на высоте 17...20 км средней плотности ионов SO_4^- в стратосферных аэрозолях, которая увеличилась более чем на порядок в 1969 г. по сравнению с 1960...1962 гг., а к началу 1971 г. снова уменьшилась в 3—4 раза. Максимум SO_4^- в 1969 г. следовало объяснить повышенным его переносом через тропопазу в этом году по сравнению с другими годами [67].

Фотохимические 2М-модели, в которых учтен и упорядоченный и макротурбулентный перенос, описаны в работах Хестведа [256], Рао-Вуппутури [362, 363, 419], Принна и др. [351] и Брассера

и Бертен [164, 184]. Остановимся на модели [164], в которой исследовалось влияние окислов азота на озоносферу:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \Phi(N_i) = P(N_i) - L(N_i),$$

$$N_1 = [\text{O}_x]; \quad N_2 = [\text{N}_2\text{O}]; \quad N_3 = [\text{NO}_y] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + [\text{HNO}_3]. \quad (18.4)$$

В геоцентрической сферической системе координат при условии распределения компонент зонально однородными член переноса упрощается:

$$\nabla \Phi = \frac{\partial \Phi_y}{\partial y} + \frac{\Phi_y}{a} \operatorname{tg} \lambda + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z}. \quad (18.5)$$

Здесь a — радиус Земли, λ — широта; Φ_y , Φ_z — меридиональная и вертикальная компоненты переноса, которые при адвекции выражаются через компоненты скорости \bar{v} , \bar{w} :

$$\Phi_y^{\text{adv}} = \bar{N}_i \bar{v}, \quad \Phi_z^{\text{adv}} = \bar{N}_i \bar{w}.$$

Значения \bar{v} и \bar{w} были взяты из модели циркуляции атмосферы Куннольда и др. [142]. Эта модель, называемая иногда метеорологической, чтобы подчеркнуть неучет в ней химических реакций, основана на решении уравнений сохранения количества движения, энергии и массы воздуха с учетом гидростатического равновесия и соответствующих граничных условий. На «фон» полученных упорядоченных движений накладывается «шум» в виде составляющих турбулентных потоков:

$$\Phi_y^t = - \left[K_{yy} \frac{\partial \bar{N}}{\partial y} + K_{yz} \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \right], \quad (18.6)$$

$$\Phi_z^t = - \left[K_{zy} \frac{\partial \bar{N}}{\partial y} + K_{zz} \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \right]. \quad (18.7)$$

С учетом уравнения неразрывности в стационарном случае

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\operatorname{tg} \lambda}{a} \right) V^* + \frac{\partial W^*}{\partial z} = 0$$

и после ряда преобразований и упрощений, положив $L(N_i) = \beta r_i$ (линеаризация), $K_{yz} = K_{zy}$, уравнение (18.4) приобретает вид

$$\begin{aligned} N \frac{\partial r_i}{\partial t} - K_{yy} \frac{\partial^2 r_i}{\partial y^2} + 2K_{yz}^* \frac{\partial^2 r_i}{\partial y \partial z} - K_{zz}^* \frac{\partial^2 r_i}{\partial z^2} + V^{**} \frac{\partial r_i}{\partial y} + \\ + W^{**} \frac{\partial r_i}{\partial z} + \beta^* L_i = P_i, \end{aligned} \quad (18.8)$$

где «эффективные» меридиональная и вертикальная скорости равны:

$$V^{**} = V^{*} \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\lg \lambda}{a} \right) K_{yy}^{*} + \frac{\partial K_{yz}^{*}}{\partial z} \right], \quad (18.9)$$

$$W^{**} = W^{*} \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\lg \lambda}{a} \right) K_{yz}^{*} + \frac{\partial K_{zz}^{*}}{\partial z} \right], \quad (18.10)$$

а индекс * означает умножение соответствующей величины на N , например $K_{ij}^{*} = K_{ij} N$.

Граничные условия задачи ставились для верхней границы — стратопазы и были взяты из решения 1М-модели ($r_{\text{NO}} = r_{\text{NO}} = 10^{-9}$, для O_3 предполагалось наличие фотохимического равновесия), а на поверхности Земли были заимствованы из наблюдений ($[\text{O}_3] = 5 \cdot 10^{11}$, $r_{\text{NO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$, $r_{\text{NO}} = 3 \cdot 10^{-9}$).

Весьма примечательным явился выбор K_{ij} так, чтобы наилучшим образом удовлетворить наблюдаемым распределениям озона в северном полушарии. Зависимость K_{ij} от широты и высоты была разделена.

$$K_{ij}(\lambda, z) = K_{ij}(\lambda, 20) \gamma_{ij}(z). \quad (18.11)$$

На рис. 25 представлены для примера широтные профили $K_{ij}(\lambda, 20)$ на высоте 20 км и высотные профили $\gamma_{ij}(z)$ для времени летнего и зимнего солнцестояния. Считалось также, что K_{ij} между этими моментами менялось по закону синуса. Нестационарная двумерная модель Брассера и Бертен может служить поэтому для описания изменчивости O_3 и NO_x в течение года.

Авторы отмечают, что машинное время, нужное для таких модельных расчетов, было велико, не позволяя использовать этот вариант модели (модель А) для исследований с меняющимися параметрами. Такие исследования можно сделать с помощью упрощенного варианта (модель В), в котором не учтена адвекция и рассматривается стационарный случай. Компоненты тензора K_{ij} , описывающего совместно упорядоченный и турбулентный перенос, выбраны для модели В следующим образом. $K_{yy} = 10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $K_{zz} = 1 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ на всех широтах как для лета, так и для зимы, $K_{yz} = 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (для зимы) и $K_{yz} \approx 8 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (для лета) для широт $10 \dots 80^\circ$, в остальных зонах шириной 10° K_{yz} меняется по линейному закону, убывая до $K_{yz} = 0$ на полюсе и экваторе. Модель В позволяет анализировать влияние различных физических и химических параметров стратосферы, что не удастся сделать в модели А из-за ее громоздкости.

С помощью этих численных моделей Брассер и Бертен построили пространственные разрезы O_3 , NO_2 , NO , HNO_3 для различных месяцев, выяснили годовой ход этих компонент на различных высотах, установили основные направления переноса озона, оценили

влияние отдельных фотохимических циклов на суммарное содержание озона по широтам и т. д. Сделанная ими оценка влияния стратосферных полетов самолетов типа «Конкорд» показала, что уменьшение составит 0,25 % на 100 эксплуатируемых самолетов, что удовлетворительно согласуется с оценками других авторов.

Трехмерные модели, создававшиеся для изучения общей циркуляции атмосферы и моделирования климата Земли, были использованы также и для анализа распределения озона [305]. Однако их главная ценность состоит в численном описании меридиональной и вертикальной циркуляции атмосферы и систем течений воздуха синоптического масштаба. Разработанная в Массачусетском технологическом институте слож-

ная математическая модель Куннольда и др. [142] позволила, например, описать систему ячеек циркуляции в тропосфере (ячеек Гадлея, Ферреля и полярную) и стратосфере. Возможно, что в ближайшем будущем 3М-модели будут применяться для проверки и уточнения способов параметризации переноса, используемых в более простых моделях. Кроме того, детальная численная 3М-модель общей циркуляции, учитывающая фотохимические реакции, позволит оценить и обратное влияние изменений содержания озона, вызванных каким-либо возмущением, на динамику атмосферы.

Совещание экспертов по моделированию озоносферы и процессов обмена между тропосферой и стратосферой, состоявшееся в конце апреля 1977 г. в Женеве [376], отметило, что пока еще нельзя рекомендовать какой-либо единый способ параметризации турбулентной диффузии. Наблюдения стратосферных ветров и распределений отдельных примесей в глобальном масштабе все еще скудны для вычисления средних скоростей (в том числе вертикальных движений), необходимого для построения 2М-моделей. Главные трудности в построении моделей здесь определяются: а) большим различием исходных данных, например, о средних ветрах и коэффициентах турбулентности, заимствованных из различных комплексов наблюдений, б) несовместимостью распределения некоторых малых примесей с общей схемой параметризации переноса и, наконец, в) отсутствии общих критериев оценки моделей — нередко для них необходимым считается только правильное представ-

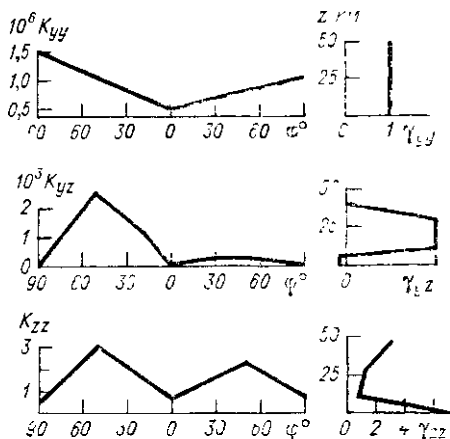


Рис. 25 Зависимости коэффициентов K_{ij} ($\lambda, 20$) ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$) и γ_{ij} (безразмерны) от широты и высоты для модели А Брасера и Бертен

ление сезонных изменений озона. На совещании была выработана таблица констант более ста фотохимических реакций, дана оценка точности этих констант (от 10 % до двух порядков) и установлен приоритет тех примесей, информация о которых необходима в качестве начальных условий в моделях: сюда входят «долгоживущие» примеси — N_2O , H_2O , CH_4 , CO_2 , фреоны, CCl_4 и «короткоживущие» — NO , NO_2 , HCl , ClO и пр. В докладе экспертов была высказана весьма примечательная рекомендация об объединении численного и натурного экспериментов, говорящая о том, что программы экспериментов могут и должны широко использовать модели, чтобы установить необходимую точность приборов, их размещение и частоту наблюдений по ним, с целью охвата всевозможных изменений наблюдаемых примесей. Для такой цели — помочь организации эксперимента — более всего подходят 2М-модели.

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЙ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА

При экспериментальном изучении атмосферы, в том числе озона и малых составляющих, используются две различные группы методов: контактные (в иностранной литературе употребителен термин *in situ*) и дистанционные. В первом случае прибор непосредственно анализирует окружающий его воздух, во втором — измерение происходит «на расстоянии» от прибора, причем в качестве носителя информации об удаленном объеме атмосферы используется обычно электромагнитное или (гораздо реже) акустическое излучение. Классификацию методов можно связать также с расположением измерительного устройства. Наряду с наземными — стационарными и передвижными — наблюдательными средствами в последнее время, в частности в озонometрии, интенсивно развивались спутниковые, ракетные, аэростатные (шарозондовые) и самолетные методы наблюдений.

В этой главе мы рассмотрим основные методы измерений озона, более подробно останавливаясь на тех, которые получили сейчас наиболее широкое распространение. Во всех методах используются данные о фундаментальных свойствах молекулы озона, которые были исследованы первоначально в лаборатории. Поэтому целесообразно вначале остановиться на лабораторных методах абсолютного определения озона.

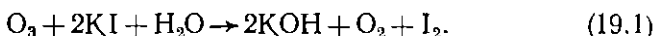
§ 19. Лабораторные и наземные методы измерения озона

По всей вероятности, наиболее корректным абсолютным методом лабораторных измерений озона является оптический, точнее спектроскопический, метод, в котором в качестве основы используется коэффициент поглощения. Коэффициенты поглощения озона неоднократно измерялись в УФ области (см. § 7). Очень тщательные измерения поглощения озона для отдельных ртутных эмиссионных линий были проделаны Херном [250]. Опубликованные им значения считаются наиболее точными и используются при калибровках приборов по озону. В своих экспериментах Херн работал со значительными концентрациями озона в поглощающей кювете, причем для измерения количества молекул озона был использован физический метод — наблюдение их полного разложения

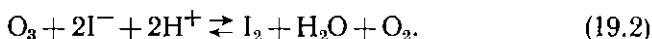
при температуре около 200 °С. При этом после восстановления первоначальной температуры измерялось повышение давления в соответствии с превращением двух молекул озона в три молекулы кислорода: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$.

Точность измерения коэффициента поглощения, определявшаяся в работе Херна точностью измерения разности давлений (около 2 %), в настоящее время может быть существенно увеличена, если использовать появившиеся в последние годы прецизионные измерители давления — баротроны.

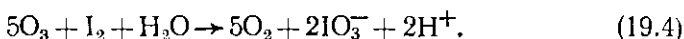
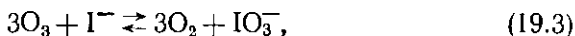
Многочисленные варианты применяющихся химических и электрохимических образцовых методов озонотрии основаны на реакции озона с иодистым калием [318]:



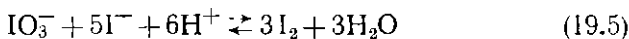
Химический метод анализа весьма чувствителен, так как на 1 мкг реагирующего озона выделяется 5,3 мкг иода. Раствор приобретает желтый цвет, а его проводимость возрастает по мере возрастания концентрации КОН. Оба эффекта могут использоваться для определения содержания озона. Этот метод детально изучался с точки зрения стехиометрии $\text{O}_3 : \text{I}_2$, которая в нейтральной среде оказалась близкой к единице, согласно уравнению



В щелочной среде стехиометрический коэффициент может меняться в результате образования ионов иодата IO_3^- при двух возможных реакциях:



Поэтому определение иода (а следовательно, и озона) приводит к заниженным (иногда до 60 %) значениям. Ошибки можно избежать, если перед измерением иода окислить раствор. Тогда вновь образуется иод

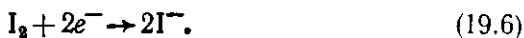


и общий стехиометрический коэффициент реакций (19.2) — (19.5) становится равным единице.

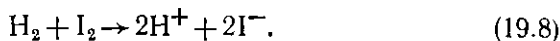
При проведении иодометрических лабораторных калибровок следует внимательно следить за составом озонгазовой смеси, так как некоторые вещества — оксиданты (примером которых может служить NO_2) — вступают в реакцию подобно озону, другие — восстановители (H_2S , SO_2 , NH_3) — вызывают обратную реакцию. В этой неспецифичности состоит один из главных недостатков метода при его использовании для наблюдений в тропосфере и особенно вблизи поверхности Земли и около крупных промышленных центров.

Более существенный его недостаток, имеющий принципиальное значение для эталонирования, был, по-видимому, обнаружен в последних исследованиях ряда авторов при сравнении метода иодометричн с физическими спектральными методиками. Согласно полученным имн результатам, стехиометрия $O_3 : I_2$ превышает единицу и, таким образом, может приводить к ошибкам от 10 до 25 % в зависимости от относительной влажности воздуха [161, 197, 306]. Тем не менее иодометрические методы как ручные, так и воплощенные в автоматические приборы, много лет широко использовались при наблюдениях на озонметрических станциях и самолетах и дали много полезной информации. Наибольший вклад здесь внесли А. Эмерт, В. Регенер, А. Васси и Ж. Карбенэ — за рубежом, в СССР — П. Ф. Свистов, А. С. Бритаев. Обзоры модификаций метода и конкретных приборов содержатся в монографии А. Х. Хргиана [127], в работе А. Васси [29] и других источниках [102, 260, 298, 318, 352, 405]. Отметим, что KI — не единственный реагент для химической озонметрии. С. Д. Разумовский и Г. Е. Заиков рекомендуют вместо KI использовать раствор метилолеата (или некоторых других непредельных соединений) в уксусной кислоте, либо раствор метилолеата в четыреххлористом углероде [102].

Важную роль в атмосферных исследованиях озона играют электрохимические анализаторы. Они основаны на той же реакции (19.2), но не являются абсолютными приборами. Количество галогена (иногда используют KBr) измеряется по электрическому току, возникающему в результате катодного восстановления в электрохимической ячейке:



Реакция окисления на аноде может проходить согласно двум процессам, соответствующим либо принципу электролитической ячейки, либо принципу гальванического или топливного элемента. В первом варианте два электрода в растворе иодида находятся под слабым (десятые доли вольта) напряжением поляризации, которая приводит к образованию на катоде слоя водорода и реакциям:



На аноде образуется эквивалентное количество иода:



Если каким-либо способом воспрепятствовать попаданию на катод образовавшегося на аноде иода, то сила электрического тока в цепи ячейки будет пропорциональна количеству озона, вступающего в реакцию с иодидом. В идеальном случае один моль озона соответствует двум числам Фарадея. Этот метод часто называют амперо- или кулонометрическим. К сожалению, он не является абсолютным, так как реальная электролитическая ячейка имеет, как правило,

коэффициент полезного действия 50...75 %, меняющийся от прибора к прибору. Кулонометрический датчик подвержен тем же самым вредным влияниям атмосферных оксидантов и восстановителей, что и иодометрический метод.

На рис. 26 представлена схема работающего на этом принципе коммерческого прибора, разработанного фирмой Маст [312]. Ана-

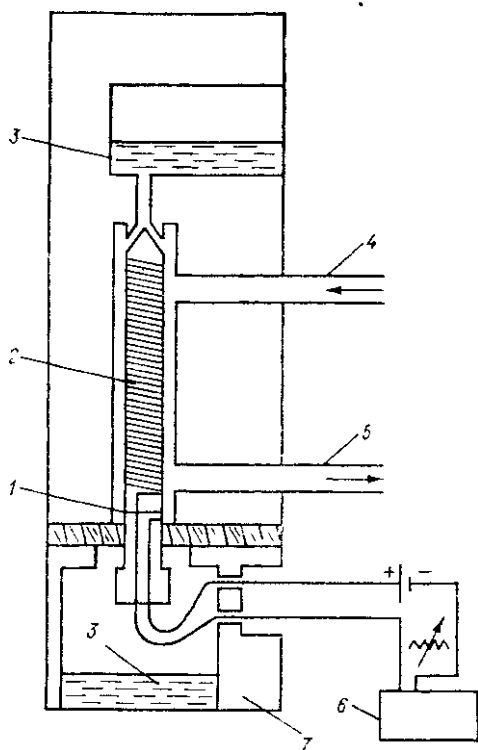


Рис 26 Электрохимический кулонометрический анализатор озона

1 — анод, 2 — катод, 3 — резервуар с раствором KI, 4 — вход газа, 5 — выход газа (к насосу), 6 — регистратор, 7 — корпус

электрохимического анализатора, используется электролит, состоящий из нейтрального раствора бромистого калия и следов иодида. Другой особенностью является использование угольного анода, на котором происходит хемосорбция кислорода [255]. Преимуществом такого детектора является простота схемы и статичное состояние электролита. Для улучшения стабильности и избирательности был использован дифференциальный гальванический элемент, состоящий из двух платиновых катодов, соединенных с одним анодом. К одному из катодов воздух подается через

аналогичное устройство было применено Брюером и Мильфордом для озонозонда [168]. В этих устройствах внешний воздух захватывается с помощью насоса и течет через кольцевой зазор, окружающий стержень из стекла, на котором находится обмотка из платиновой проволоки (катод). Анодом является платиновое кольцо, находящееся внизу стержня. Раствор иодида вводится в верхнюю часть стержня и под действием силы тяжести тонким слоем стекает по стержню, поглощая молекулы озона из потока воздуха. Выделяемый при реакции иод восстанавливается на катоде, а образующийся на аноде иод выводится из ячейки потоком раствора, стекающего со стержня вниз. Этот очень чувствительный метод имеет порог регистрации озона примерно $2 \cdot 10^{-4}$ млн⁻¹.

В гальваническом или топливном элементе, представляющем второй тип

серебряный или алюминиевый фильтр, который устраняет только озон. В зависимости от того, насколько эффективен фильтр, детектор является стабильным и имеет хорошую избирательность.

В. З. Альперин разработал вариант непроточной ячейки для кулонометрического определения микроконцентраций озона [11]. Действие ячейки основано на стехиометрической реакции озона с галогидным раствором (2 % NaBr; 0,001 % NaI; 0,1 % Na_2PO_4 ; 0,1 % NaNH_2PO_4), приводящей к высвобождению галогена с последующим его восстановлением на платиновом электроде гальванической ячейки. Снимаемый с электродов ячейки потенциал пропорционален количеству озона, реагирующего с бромидом в широком диапазоне значений концентраций озона. А. С. Бритаев использовал эту ячейку для измерения вертикального профиля озона в атмосфере от Земли до 30 км [24]. Было отмечено, что время переходного процесса в ячейке составляет 30 . . 45 с, средняя относительная ошибка измерений 6 %. Лабораторные испытания прибора свидетельствовали о высокой точности и надежности его работы.

В настоящее время на основе устройства В. З. Альперина разработан серийный электрохимический газоанализатор «Атмосфера II» — автоматический промышленный переносный показывающий прибор периодического действия, предназначенный для определения содержания озона и хлора в атмосфере. Он имеет два диапазона измерения озона 0 . . . 0,1 и 0 . . . 0,5 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$, класс точности 20, время начала реагирования не более 1 мин, а время переходного процесса в ячейке 7 мин [69].

Электрохимические анализаторы, с успехом использовавшиеся в практике лабораторных и натурных исследований в 60-х гг, уступают свое место новым серийным приборам — автоматическим хемилюминесцентным анализаторам. Этому способствовали не только имеющиеся исследования газовой фазной хемилюминесценции озона в смеси с этиленом, но и разработка высокостабильных фотохимических генераторов озона, которые стало возможным встраивать в каждый прибор с целью его периодической калибровки в процессе эксплуатации [261, 316]. Калибровочная смесь готовится из атмосферного воздуха, очищаемого фильтром с активированным углем. После этого воздух направляется в кварцевую трубку, освещаемую ртутной лампой, производящей фотоллиз кислорода и образование озона. Постоянство равновесной концентрации озона зависит от стабильности разряда лампы, ее спектра, температуры и расхода воздуха. С этой целью блок фотореактора помещают в термостатический кожух, питание лампы стабилизируют, а забор воздуха осуществляют с помощью стабильного в работе мембранного компрессора.

Хемилюминесцентные озонометры обладают хорошей избирательностью, линейностью в диапазоне их показаний 0,003 . . . 30 млн^{-1} , стабильностью и используются как вторичные эталоны при измерениях атмосферного озона. Основными элементами при-

боров, освоенных в производстве многими фирмами США, Японии и других стран, являются реакционная камера, в которую подаются постоянные количества воздуха и этилена, и блок фотометра с подходящим ФЭУ. Другие функциональные узлы изображены на рис. 27.

В работе [230] подробно исследовались характеристики хемилюминесцентных анализаторов трех фирм США: РЕМ, модель 612;

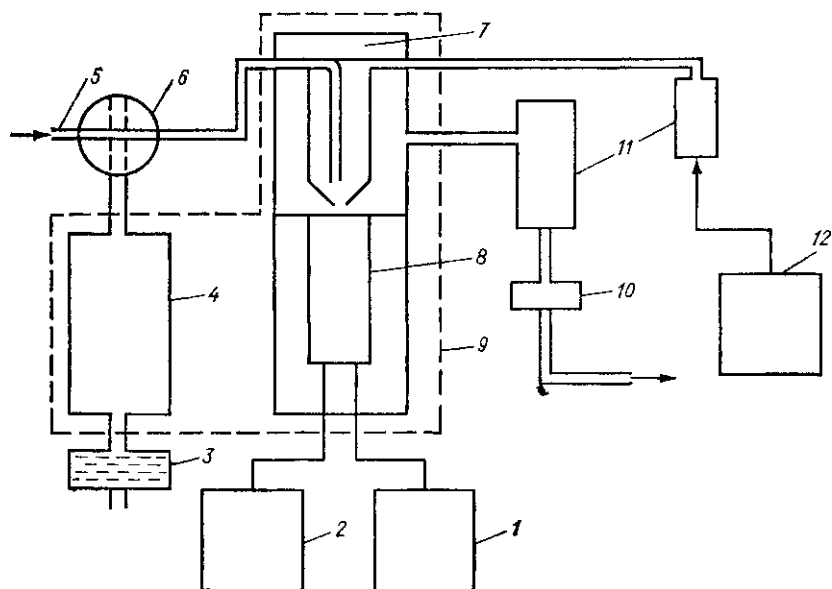


Рис. 27 Схема хемилюминесцентного анализатора озона

1 — блок стабилизации температуры, 2 — электропитание ФЭУ, 3 — воздушный фильтр, 4 — блок калибровки, 5 — забор пробы, 6 — трехходовой кран, 7 — блок реакционной камеры, 8 — ФЭУ, 9 — термостат, 10 — регулятор расхода, 11 — расходомеры, 12 — емкость с этиленом

Bendix, серия 8000 и МЕС, модель 1100. Все приборы выпуска 1972...1973 гг. Экспериментально были изучены следующие параметры: зависимости выходных сигналов от изменения потоков анализируемого газа и этилена; время запаздывания после начала всасывания воздуха; постоянная времени; влияние материалов фильтров на гибель озона, а также частотные характеристики шумов (и причины появления последних). Шумы определяют величину минимально обнаруживаемой концентрации около $0,005 \dots 0,02 \text{ млн}^{-1}$, что иногда отличалось от паспортных данных прибора более чем на порядок. Приборы были подвергнуты сравнению в течение месяца непрерывной работы: отмечался дрейф нуля, изменение скоростей потоков и др. Тем не менее максимальные раз-

личия показаний не превышали 10 %, корреляция между каждой парой приборов лучше 0,97.

В США отсутствует государственная служба стандартов, существующая в СССР и других странах. Поэтому представляют интерес результаты сравнения хемилюминесцентных приборов четырех фирм (названия которых в статье закодированы) из 10 различных лабораторий с целью оценки точности озонометрических измерений в загрязненной городской атмосфере [315]. Статистическая обработка данных позволила получить соотношения для стандартных отклонений как в пределах одной лаборатории (повторяемость), так и между лабораториями (воспроизводимость). Для диапазона концентраций $0 \dots 0,5 \text{ млн}^{-1}$ повторяемость изменялась линейно в зависимости от концентрации в диапазоне $0,01 \dots 0,04 \text{ млн}^{-1}$, а воспроизводимость — нелинейно в диапазоне $0,01$ до $0,09 \text{ млн}^{-1}$. Некоторые трудности возникли при определении пороговой чувствительности приборов. Значение этого параметра было оценено в $0,006 \dots 0,009 \text{ млн}^{-1}$, что значительно хуже значения $5 \cdot 10^{-4} \text{ млн}^{-1}$, приведенного в рекламных проспектах.

Хемилюминесцентные анализаторы, в которых происходит реакция озона с родамином С, адсорбированным на специальной подложке, начали выпускаться недавно [409], и они еще не прошли систематической проверки. Более подробно мы остановимся на этом методе в § 25. Отметим, что анализаторы с родамином более удобны в обращении и портативны, так как для них не нужен, в отличие от предыдущих, громоздкий и взрывоопасный баллон с этиленом. Оба типа приборов практически не чувствуют наличия других веществ (NO_x , H_2O_2 , Cl_2 , C_3H_8 , SO_2 , H_2S), которые обычно ухудшают надежность других химических методов измерений озона [318].

Мы рассмотрели выше только наиболее часто используемые методы. Однако было предложено и много других методов, описание которых можно найти в работах [29, 102]. Упомянем наиболее интересные.

1. Метод индикаторных трубок в одном из вариантов основан на гашении озоном флуоресценции люминола. После пропускания через трубку заданного количества газовой смеси ее освещают ртутной лампой и по длине погашенного участка трубки определяют концентрацию озона. В других случаях используют изменение окраски фуксина из красной в фиолетовую. Для цветных (колориметрических) реакций с озоном рекомендованы также фенолфталени ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$), N-фенил-2-нафтиламин, индигокармин, диацетилдигидролутидин и др. Длинные цепочки таких молекул разрушаются при взаимодействии с озоном. Эти методы просты и наиболее удобны при экспресс-анализе.

2. В методе радиоактивной сетки, осушенный воздух с озоном продувается через радиоактивный слой из клатратных соединений хинольных групп и радиоактивных атомов Kr^{85} . Реакция $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_3\text{Kr}^{85} + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr}^{85}$ приводит

к освобождению атомов криптона, которые регистрирует счетчик. Это один из самых чувствительных методов, обнаруживающий 10^{-4} млн $^{-1}$, однако возможно параллельное влияние других окислителей.

3. Тепловой каталитический метод применяется не только для обнаружения атомов кислорода, водорода и других газов в лабораторных струевых системах, но и для измерения как больших (1 . . . 7 %), так и малых (0,01 . . . 1 млн $^{-1}$) концентраций озона. В чувствительном дифференциальном методе один из термисторов покрывают катализатором — гопкалитом (смесью металлических окислов), другой, без покрытия, служит как опорное сопротивление в мостовой схеме. Недостатком прибора является постепенное падение активности катализатора и возможное влияние перекисей. Заманчива идея использовать этот сравнительно простой метод в аэрологических приборах.

4. Метод разрушения резины использует свойство озона оказывать сильное действие на сырую или вулканизированную естественную резину, полоска которой после экспозиции испытывается на разрыв [152, 162, 185, 210, 383]. Мерой количества озона после соответствующей калибровки может служить также время экспозиции, после которого начинается разрушение резины. Некоторые авторы достигли таким методом хорошей точности, примерно 10 % [375].

Подведем некоторые итоги. Химические и электрохимические методы, обладающие хорошей чувствительностью и относительной конструктивной простотой, не являются в достаточной степени избирательными. Они могут использоваться скорее для измерения суммы окислителей, нежели одного озона. Следует отметить вместе с тем, что электрохимический метод внедрен рядом стран в практику сетевых аэрологических наблюдений озона на баллонах (см. § 24). Хемилюминесцентные и оптические анализаторы, имеющие хорошую избирательность, чувствительность, стабильность, инерционность, точность, будут, очевидно, все шире использоваться в мониторинге атмосферного озона и в различных исследовательских программах.

В связи с возрастающими требованиями повышения точности и стандартизации таких измерений возникла острая необходимость создания озонного эталона, точнее говоря, замены иодометрической методики определения озона, долгое время считавшейся абсолютной, на более совершенную. По-видимому, в ближайшем будущем для этих целей будет использована УФ спектроскопия смесей озона с другими газами.

§ 20. Измерение общего содержания озона оптическими наземными методами. Метод обращения

Этому вопросу, история которого насчитывает почти 70 лет, посвящена обширная литература. Очерк истории дан в монографии [127], где можно также найти основную ее библиографию. Здесь мы остановимся лишь на основных методах оптической озонотрии и кратко осветим последние работы по ней.

Измерение общего содержания озона X в вертикальном столбе атмосферы базируется на законе Беера—Бугера—Ламберта для монохроматической (λ) радиации, дающем соотношение

$$\lg I_{\lambda} = \lg I_{0\lambda} - \alpha_{\lambda} \mu X - \beta_{\lambda} m - \delta_{\lambda} m', \quad (20.1)$$

где I_{λ} и $I_{0\lambda}$ — энергетические освещенности или интенсивности радиации на уровне наблюдения и за пределами атмосферы соответственно; α_{λ} — десятичный коэффициент поглощения озона, зависящий от λ ; β_{λ} и δ_{λ} — коэффициенты молекулярного и аэрозольного рассеяния; μ , m и m' — относительные длины путей, по которым луч от какого-либо источника (Солнце, Луна, звезда, спутник) распространяется через слой озона, воздушную массу атмосферы и аэрозольный слой соответственно.

Практически нам выгоднее определять X из измерений интенсивностей для двух длин волн (λ_1 и λ_2):

$$X = \frac{L_0 - L_1}{(\alpha_1 - \alpha_2) \mu} - \frac{(\beta_1 - \beta_2) m}{(\alpha_1 - \alpha_2) m} - \frac{(\delta_1 - \delta_2) m}{(\alpha_1 - \alpha_2) \mu}, \quad (20.2)$$

где L_0 и L_1 — десятичные логарифмы отношения интенсивностей радиации двух длин волн за пределами атмосферы и на уровне наблюдателя. Коэффициент поглощения озона в полосах Хюггинса (300 . . . 340 нм) быстро уменьшается с увеличением λ , поэтому λ_1 и λ_2 можно выбрать так, чтобы разность $\alpha_1 - \alpha_2$ была достаточно большой, повышая тем самым точность наблюдений, $\beta(\lambda)$ — хорошо известная функция. Массы озона μ и атмосферы m также могут быть рассчитаны в зависимости от зенитного расстояния Солнца. Величина L_0 , строго говоря, не является константой и ее необходимо постоянно контролировать, лучше всего по наблюдениям со спутников. В их отсутствие практически она определяется из наблюдений L при разных μ и дальнейшей линейной экстраполяцией до $\mu = 0$. Найденное таким способом L_0 включает инструментальную поправку данного прибора и, по-видимому, может создавать источники некоторой систематической ошибки при изменениях активности Солнца.

Однако главным препятствием, ограничивающим точность измерений с помощью (20.2), является аэрозольная поправка — последний член в (20.2). Она связана с чрезвычайно изменчивыми в пространстве и времени характеристиками (количество, состав) атмосферного аэрозоля. Классическим способом уменьшить влияние

аэрозольного эффекта является измерение интенсивности двух пар длин волн (AD или CD). Оно было предложено Добсоном [203], допустившим, что дифференциальное аэрозольное ослабление для одной пары (A или C) очень близко к ослаблению для другой пары (D). Из-за возможных быстрых вариаций аэрозоля необходимо стремиться к одновременности измерений обеих пар. По такому принципу работает, в частности, спектрограф, описанный А. Брюером [167].

Важный методический вопрос наблюдений X связан с размером спектрального интервала, в котором определяется «монохроматическая» радиация. Дело в том, что любой спектральный прибор (точнее говоря, его фотоприемник) регистрирует радиацию, прошедшую через атмосферный и приборный «фильтр» в определенном, хотя и малом, но конечном диапазоне длин волн. Оптические характеристики прибора не должны меняться со временем, их можно контролировать. Атмосферная же часть фильтра, естественно, изменчива, и это вносит существенную неточность в формулу (20.1). Эффект спектральной ширины фильтра, часто называемый по имени английского исследователя Форбса, легко понять из следующего рассуждения.

При наблюдениях за опускающимся к горизонту Солнцем, радиация, сильнее поглощаемая в слое озона, ослабевает быстрее, чем радиация с меньшим коэффициентом поглощения. Последняя преобладает все больше, и эффективный коэффициент поглощения фильтра уменьшается, т. е. происходит кажущееся увеличение прозрачности атмосферы и уменьшение X . Кажущееся уменьшение X возникает из-за того, что мы считаем коэффициент α_λ постоянным. Этот эффект, однако, можно учесть. Если к тому же ввести в рассмотрение спектральную чувствительность фотоприемника S_λ и функцию пропускания фильтра τ_λ , то (20.1) сохраняет вид [149]:

$$\lg R = \lg R_0 - \bar{\alpha}\mu X - \bar{\beta}m - \bar{\delta}m', \quad (20.3)$$

где

$$R = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q(\lambda) d\lambda \text{ и } Q(\lambda) = I(\lambda) S(\lambda) \tau(\lambda)$$

— интегральный и «монохроматичный» отсчеты прибора. Однако «эквивалентные» коэффициенты $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, $\bar{\delta}$ здесь уже являются функциями X , μ , m , m' и поэтому при вычислении X надо использовать метод последовательных приближений.

Учет спектральной чувствительности озонометрического прибора был разработан Г. П. Гушиным [146]. В работах Л. Г. Большаковой, А. Л. Ошеровича, И. В. Пейсахсона [19], Р. Д. Божкова [158] было, например, показано, что при использовании фильтров с полушириной полосы пропускания от 10 до 40 нм так может возникать ошибка до 40 % в определении X . Даже для эталонного прибора — спектрофотометра Добсона — этим эффектом пренебрегать не следует (ошибка его может достигать примерно до 1 %)

[149]. Как показывают сравнения различных озонметрических приборов, применяя более широкополосные фильтры, гораздо труднее ввести и аэрозольную поправку. Поэтому ряд исследователей предпочитали работать с аппаратурой высокого спектрального разрешения. Укажем на работы Э. и А. Васси, Р. С. Стебловой, В. А. Филимохина [115, 122, 411]. При наблюдениях по Солнцу спектр «привязывается» к реперным фраунгоферовым линиям, причем можно использовать в расчетах большое число длин волн λ , легче учесть величины L_0 и δ . Все это позволило А. Васси считать наблюдения с помощью спектрографа высокого разрешения абсолютным методом озонотрии.

В настоящее время все измерения X во всем мире привязаны к шкале спектрофотометра Добсона, лучшие экземпляры которого при высококвалифицированном обращении с ними считаются эталонами, имеющими точность $\pm (1 \dots 1,5) \%$, если наблюдать солнечный свет [180, 205], и $\pm 3,5 \%$, если наблюдать свет, рассеянный в зените [205].¹ Прибор Добсона — двойной кварцевый монохроматор, спроектированный так, чтобы максимально ослабить рассеянный внутри прибора свет [207] (рис. 28). Это особенно важно при наблюдениях Солнца низко под горизонтом, когда интенсивность выделяемого спектрального интервала может быть на шесть порядков меньше общей интенсивности. Квазипараллельный пучок световых лучей вводится внутрь прибора с помощью гелиостата и, пройдя через окно 7 и призму полного внутреннего отражения 10, направляется на щель 8 шириной 0,4 мм. За щелью находится плоскопараллельная кварцевая пластинка 9, поворотом которой можно смещать луч и тем самым направлять на основную щель 11 свет определенной длины волны. Луч разлагается в спектр, дважды проходя призму 17, за которой расположено зеркало 18. Радиация, соответствующая выбранным длинам волн λ_1 и λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$), падает соответственно на щели 11 и 12 шириной 0,4 и 1,2 мм со спектральными интервалами 0,9 и 3 нм. На пути луча с λ_2 расположен оптический нейтральный фильтр-клин 14, ослабление которого меняется путем его перемещения. Конструкция прибора допускает выделение еще нескольких длин волн, в частности, в синей части спектра для контроля прозрачности атмосферы и аэрозольного ослабления. В этом случае ахроматизирующая линза 1 фокусирует луч на щели 13. Лучи после прохождения щелей снова собираются призмой 2 и, пройдя вторую компенсирующую пластину 3, падают через щель 4 и собирающую линзу 5 на фотоумножитель 6, высокое напряжение которого можно регулировать. Обтюратор 15 с секторными прорезами, вращаемый мотором, позволяет прерывать попеременно лучи с различными λ с частотой

¹ Как отмечено в [180], такая точность является труднодостижимой. Для сетевых спектрофотометров Добсона реально можно ставить задачу практического достижения точности $\pm (2 \dots 3) \%$ измерения X при наблюдении Солнца и $\pm 5\%$ при наблюдении рассеянного света небом в зените [180].

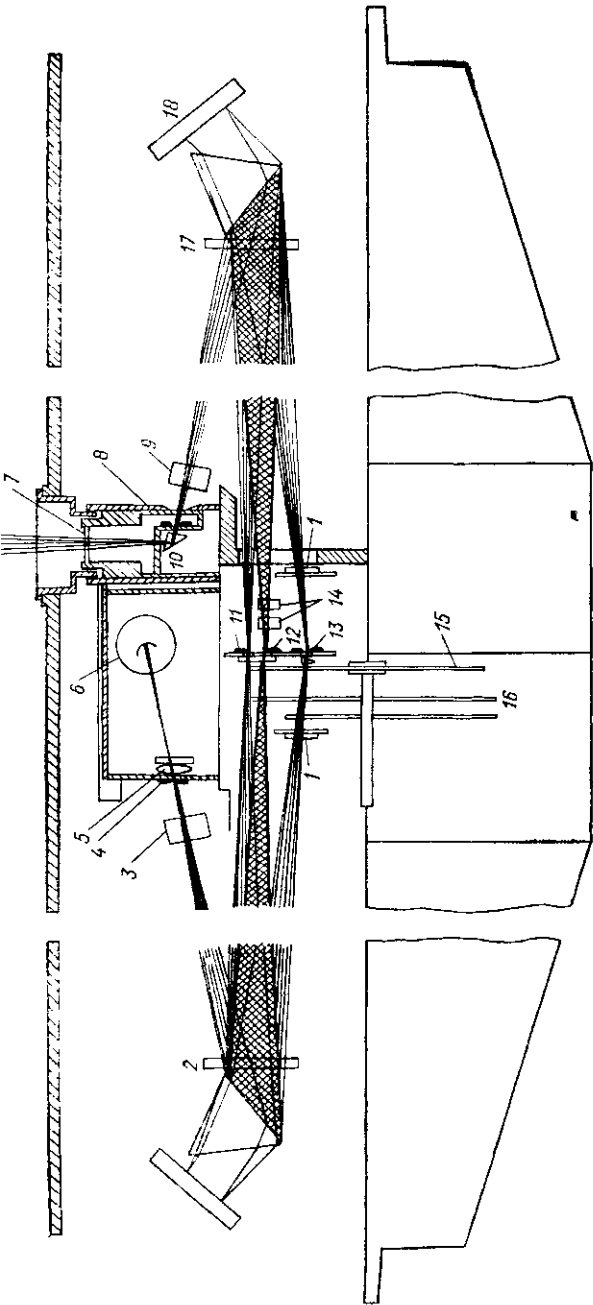


Рис 28 Спектрофотометр Добсона. Оптическая схема

1 — ахроматическая линза 2 — призма 3 — компенсирующая пластинка 4 — выходная щель 5 — собирающая линза 6 — ФЭУ, 7 — входное окно 8 — оптический фильтр 9 — призма 10 — плоскопараллельная пластинка 11 — щель 12 — призма 13 — щель 14 — дифракционная решетка 15 — зеркало 16 — обьектив 17 — фотоприемник 18 — зеркало

примерно 22 Гц (в последних моделях 80 Гц), а заслонка 16 позволяет выбрать соответствующую пару длин волн. Переменный ток ФЭУ, возникающий при различных интенсивностях радиации двух выбранных длин волн, подается на усилитель, выпрямляется далее механическим коммутатором, насаженным на одну ось с обтюратором 15, и измеряется микроамперметром. Если с помощью оптического клина уравновесить сигналы для двух длин волн, микроамперметр регистрирует нуль. Отсчет по шкале, связанной с клином, позволяет определить логарифм отношения радиации для двух выбранных длин волн. Производя измерение для другой пары длин волн, по специальным таблицам рассчитывают X .

Международные сравнения национальных эталонов, регулярно проводимые в последние годы [41, 44, 220, 244] позволяют унифицировать наблюдения всей сети спектрофотометров Добсона и других озонметрических приборов. В частности, сравнения в Бельске (ПНР, 24 июня - 6 июля 1974 г.), в которых участвовали Англия, Венгрия, ГДР, Египет, Индия, Канада, Польша, СССР, США и Швейцария, показали, что одновременные единичные измерения X могут отличаться для разных приборов до 15 %. Ряд приборов регистрировал даже ложный дневной ход X , что, по мнению Г. П. Гущина, можно объяснить ошибками в определении внеатмосферных констант L_0 [244].

В последние годы в некоторых приборах Добсона (особенно старого выпуска) были заменены или усовершенствованы электронные блоки и электромеханические узлы. Программа модификации и стандартизации 6 приборов Добсона на сети станций Индии была проведена, например, в 1974...1976 гг. [181]. На симпозиуме в Арозе (август 1972 г.) Ребер описал схему, позволяющую полностью автоматизировать такие наблюдения озона [353]. На симпозиуме в Дрездене (август 1976 г.) он уже доложил о результатах двухлетних автоматических наблюдений в Арозе [354].

Принципиально новая оптико-электронная схема спектрометра была предложена А. Брюером [167]. Прибор его построен по схеме (рис. 29) спектрографа Эберта с одной дифракционной решеткой (30 мм шириной, 1200 линий на 1 мм), работающего в спектре третьего порядка. Четыре щели, расположенные в фокальной плоскости, соответствуют четырем выбранным длинам волн. Рассеянный свет в приборе ослабляется применением комбинированного светофильтра из кобальтового стекла (4 мм) и кристалла NiSO_4 (2 мм). Щели открываются при быстром движении миниатюрных затворов на строго определенное время, в течение которого фотумножитель, работающий в режиме счета фотонов, подключается к одному из четырех счетчиков. Цикл измерений занимает около $\frac{1}{8}$ с и повторяется 512 раз в течение примерно 64 с, после чего один раз определяется X по отношению накопленных сигналов (при этом фон ФЭУ вычитается).

Детальное исследование инструмента и сравнение со стандартным прибором Добсона выявили ряд его недостатков, в частности

температурную зависимость прозрачности фильтра из NiSO_4 [279]. При дальнейшем совершенствовании прибора, как полагают, может быть достигнута точность лучше 1 %. Следует еще раз подчеркнуть, что в описанном приборе используется практически одновременная регистрация интенсивностей четырех длин волн

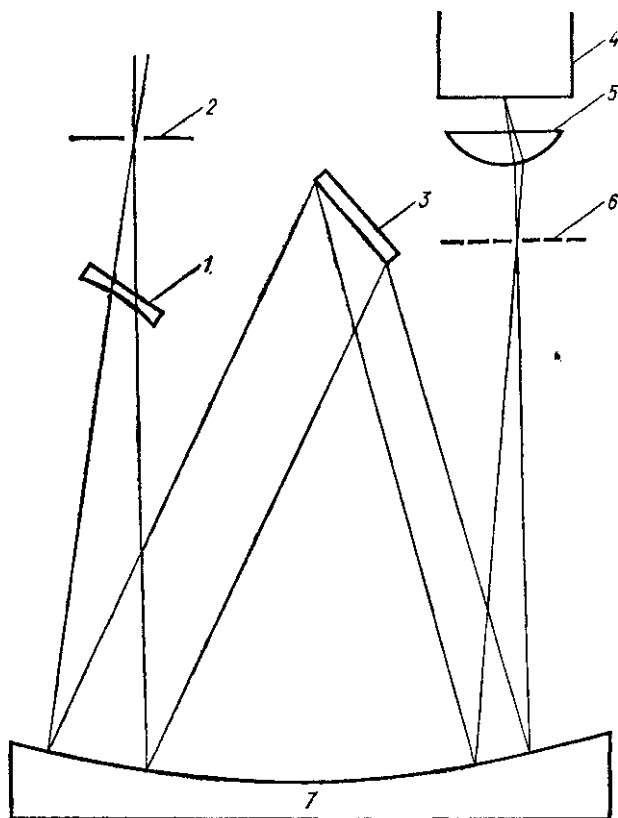


Рис. 29 Оптическая схема озонметра Брюера

1 — корректирующая линза, 2 — входная щель, 3 — дифракционная решетка, 4 — ФЭУ, 5 — линза Фабри, 6 — выходные щели, 7 — зеркало

(из которых можно комбинировать различные пары), что особенно важно при наблюдениях в оптически неустойчивой атмосфере.

Отечественные оптические монохроматоры, выпускавшиеся сериями, ДМР-1 и затем ДМР-4 были использованы в качестве основы для целей озонотрии В. А. Иозенасом и А. П. Кузнецовым [58], А. С. Бритаевым [23], Г. И. Кузнецовым [296]. ДМР-4 — кварцевый монохроматор первого типа со сложением дисперсий, обладает высоким разрешением в ультрафиолетовой области ($3,3 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$), компактен и удобен в обращении. Прибор можно

расположить на специальной конструкции, позволяющей легко его поворачивать на 360° по азимуту и на 90° по углу места. Благодаря этим качествам он может быть использован также в экспедиционных условиях, на корабле, самолете и т. д.

На базе ДМР-4 А. С. Бритаев создал полукомпенсационный озонметр, в котором используется метод ослабления с помощью специальных нейтральных фильтров — черненных латунных сеток или пластинок с напыленной платиной, которые можно сменять перед входной щелью монохроматора. Для калибровки его применяется стабильный источник излучения — люминофор, светящийся под действием радиоактивного трития [23].

Г. И. Кузнецов применил аналогичный прибор для автоматической регистрации спектра прямой и рассеянной радиации в диапазоне 300 . . . 800 нм. Прием сигналов, изменяющихся в пределах солнечного спектра и спектра рассеянного света на восемь порядков, осуществляется посредством использования логарифмических усилителей и «солнечно-слепых» ФЭУ, чувствительность которых резко убывает с ростом длины волны. Положение выбранных длин волн легко контролируется по известным фраунгоферовым линиям. Расчет по многоволновой (было использовано 9 волн в [296]) методике позволяет более точно учесть аэрозольную поправку и повысить точность измерений до 2%. С помощью разработанного Кузнецовым комплекса аппаратуры решается большой класс задач по определению суммарного содержания в атмосфере озона, двуокиси азота и, конечно, аэрозоля [78, 79]. Важные в методическом и научном отношении результаты были получены Кузнецовым с этим прибором в исключительных условиях чистой атмосферы высокогорья на Кавказе и Памире.

С помощью аппаратуры хорошего спектрального разрешения, такой, какая описана выше, возможно получить также информацию о вертикальном распределении озона методом обращения, впервые предложенным Гетцем. Суть метода в следующем. Если прибор ориентировать в зенит безоблачного неба при относительно низком Солнце, то он будет регистрировать солнечный свет, рассеянный атмосферой на всех высотах. Поскольку основная масса озона находится в средней стратосфере, то свет, рассеиваемый более низкими слоями, порожден лучами Солнца, прошедшими предварительно большую часть толщи озона по длинному наклонному пути почти вдоль его слоя и, следовательно, в значительной степени ослабленными. Свет, рассеиваемый атмосферой выше основного слоя озона, проходит через этот слой вертикально вниз по относительно короткому пути. По мере опускания Солнца поглощение озоном УФ радиации, проходящей по наклонному пути вдоль слоя озона, становится все больше и больше, так что доля УФ радиации, рассеянной над основным слоем озона и мало ослабленной последним, становится все более и более преобладающей. Следовательно, потоки коротковолновой радиации, для которой эти эффекты наиболее сильны, при достаточно низком Солнце начинают относительно

преобладать над потоками длинноволновой радиации. Наблюдая это явление с помощью измерений потоков радиации двух длин волн, можно рассчитать вертикальное распределение озона. Метод, конечно, не дает детального распределения, а лишь сглаженное, однако позволяет надежно вычислить такие его параметры, как высота центра тяжести озона, полуширина слоя, наклон кривой (шкалу высот) выше максимума.

П. Ф. Бойченко усовершенствовал конструкцию прибора А. С. Бритаева [23] применительно к условиям сетевых наблюдений, разработал совместно с Ю. Н. Рыбиным оптимальную методику и вычислительную схему [16, 108], провел большой ряд наблюдений вертикального распределения (ВР) озона и получил статистические связи ВР с другими параметрами атмосферы и солнечной активностью [15]. В частности, предложенный Ю. Н. Рыбиным и П. Ф. Бойченко способ аппроксимации вертикального распределения озона по данным об обращении позволяет исключить недостатки способа обработки кривых обращения, принятого на мировой озонометрической сети, тем самым повысив достоверность данных. Результаты их пересчета кривых обращения, наблюдаемых в Аспендейле (Австралия) одновременно с прямыми озонными зондированиями, показали, что точность предложенной схемы обработки кривых обращения сравнима с точностью электрометрических озонозондов.

Г. В. Розенберг и Г. Г. Микиртумова разработали методику сумеречных измерений высотного распределения озона в мезосфере [93]. Методика основана на концепции сумеречного слоя и заключается в измерении относительных изменений рассеянной радиации сумеречным слоем в области полос поглощения Шанпюи при наблюдении в плоскости, перпендикулярной плоскости солнечного вертикала. Методика сумеречных наблюдений может служить удачным и необходимым дополнением к методу обращения.

Осветим также некоторые новейшие достижения в области фильтровых озонометров, создание которых являлось всегда заманчивым из-за удобства работ с ними и малых размеров самих приборов. Продолжая большой цикл работ, начатых под руководством С. Ф. Родионова в Ленинградском государственном университете еще в 1940-х гг., А. Л. Ошерович, Л. Г. Большакова, Н. С. Шпаков, В. Т. Зарубайло используют в новом озонометре диэлектрические интерференционные фильтры с шириной полосы пропускания около 2 нм и пропусканием вне этой полосы на четыре—шесть порядков меньше, чем в максимуме. Влияние рассеянного света исключается малым, менее 2° , углом зрения прибора. Приемником радиации служит фотоусилитель, который может работать в режиме фотоэлемента, что позволяет расширить динамический диапазон прибора до девяти порядков и проводить наблюдения как по Солнцу, так и по Луне и зениту неба. Методика определения X по формуле (20.2) при этом учитывает, как мы уже отмечали, зависимость коэффициента поглощения озона от ширины фильтра.

Ошибка измерений X составляет 5...10 % в зависимости от степени влияния аэрозоля [269].

Разработка аналогичного прибора проводилась в последние годы в Новой Зеландии В. А. Метьюзом, Р. Е. Бешером и Г. Фрезером [314], а на симпозиуме в Дрездене в 1976 г. участникам был продемонстрирован уже его серийный образец. Использование узкополосных интерференционных фильтров в серийных приборах выдвигает перед создателями последних ряд проблем: на параметры фильтров влияют температура и влажность, оптическая ориентация, их старение, технология напыления и т. д. Нужна также специальная калибровка приборов [150]. Озонометры с узкополосными фильтрами пока еще уступают в точности приборам с призмами или дифракционной решеткой, но разница в точности не столь уж велика и, по-видимому, будет сокращаться.

Большая часть работающих приборов мировой озонометрической сети — это озонометры М-83 конструкции Г. П. Гущина [39, 42, 244]. Особенностью прибора является использование набора широкополосных стеклянных фильтров, а особенностью методики — интегральный метод расчета X по отношению

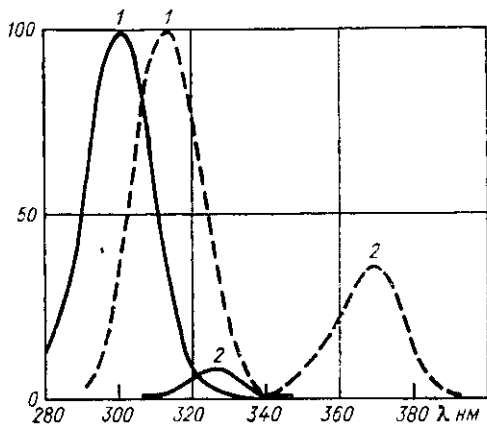


Рис 30 Относительная спектральная чувствительность модернизированного озонометра М-83 с парой фильтров 1 и 2 (сплошная линия)

Для сравнения дана также характеристика с парой фильтров 1 и 2 (пунктир), использованных в первом варианте прибора

двух сигналов I_1 и I_2 фотометра:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \tau(\lambda) I_0(\lambda) 10^{-(\mu X \alpha + m\beta + m'\delta)} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} S(\lambda) \tau(\lambda) I_0(\lambda) 10^{-(\mu X \alpha + m\beta + m'\delta)} d\lambda}, \quad (20.4)$$

где λ_1 , λ_2 и λ_3 , λ_4 — спектральные интервалы фильтров. По мнению автора, если они достаточно близки или частично перекрываются, как это сделано в модернизированном варианте прибора (рис. 30), можно предположить $\delta_\lambda \approx \text{const}$ и таким образом исключить соответствующие зависящие от аэрозоля члены с $m'\delta$ из (20.4). Упрощенная таким образом формула (20.4) использована для расчета озонной номограммы, представленной на рис. 31. Информация о распределении энергии в солнечном спектре $I_0(\lambda)$

берется из эмпирической модели и может уточняться по мере появления новых данных о нем. Возможность такого уточнения считается важным преимуществом интегрального метода по сравнению с наблюдением двух выделенных длин волн. Калибровка индивидуального прибора М-83 включает всего три операции [244]: измерение его относительной спектральной чувствительности в рабочих областях фильтров, определение температурных поправок (K_t) и

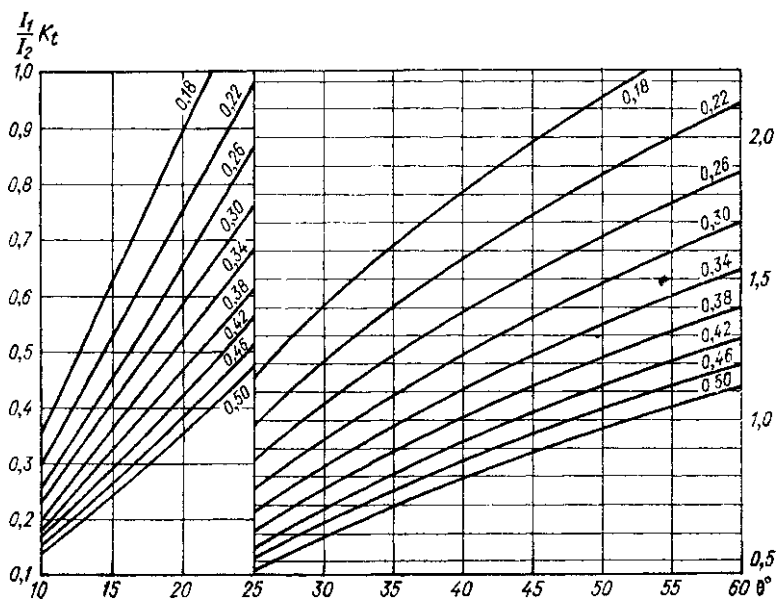


Рис. 31. Номограмма для расчета общего содержания озона по показаниям прибора М-83 (ось y) при различных высотах Солнца (ось x)

определение градуировочных коэффициентов для вычисления X из наблюдений по зениту неба [131].

Регулярные сетевые измерения X с подобным прибором в СССР начались в 1957 г. В настоящее время функционируют 45 таких станций, из которых 17 расположены в европейской, 27 — в азиатской части СССР и одна станция — в Антарктиде. В дополнение к ним проводятся систематические наблюдения на научно-исследовательских судах и самолетах. Обширную сеть станций удалось создать в сравнительно короткий срок благодаря простоте эксплуатации, портативности и сравнительно малой стоимости озонметра М-83. Многолетние измерения интегральным методом позволили получить ценные сведения о больших различиях и сильном сезонном ходе озона над территорией СССР и над акваториями океанов [36], а также обнаружить некоторые важные связи озона с аэро-синоптическими условиями.

Опыт длительной эксплуатации озонметров М-83 выявил их некоторые недостатки, которые при определении X были источником как случайных, так и систематических ошибок, в отдельных случаях довольно значительных и доходивших до 50 %. В Главной геофизической обсерватории, методическом центре озонметрической сети СССР, после многолетних испытаний различных комбинаций цветных стекол в 1971 г. была выбрана для дальнейшего использования в озонметре М-83 пара фильтров, от которой можно было ожидать существенного увеличения точности измерений X . К 1974 г. модернизированные озонметры были установлены на всех советских озонметрических станциях. В процессе модернизации прибора М-83, кроме нового набора светофильтров, было изготовлено новое контрольное устройство с коррегирующим светофильтром, отсекающим длинноволновую часть спектра излучения контрольной лампы, заменены отсчетные приборы, поставлен патрон с осушающим силикагелем и т. д., что позволило улучшить эксплуатационные характеристики и надежность озонметра М-83 (см. гл. VII).

Согласно плану, каждый прибор М-83 проходит раз в два года сравнение со спектрофотометрами Добсона — национальным эталоном (прибор № 108, находящийся на базе ГГО в Воейково, под Ленинградом) и прибором № 9 в Феодосии (Крым). На этих же базах наблюдатели регулярно проходят обучение и стажировку. В промежутках между сравнениями приборы М-83 проверяются на месте по специальной методике.

Изложим основные выводы о точности измерений модернизированного озонметра М-83, следуя детальному анализу, проведенному Г. П. Гузиным, К. И. Ромашкиной, А. М. Шаламянским [45]. Суммарная погрешность среднего за день значения X по озонметру М-83 относительно эталона складывается из случайной погрешности (± 2 Д. Е.), систематической погрешности, определяемой условиями наблюдений данного дня (± 12 Д. Е.), систематической погрешности, определяемой условиями данного месяца и изменением спектральной чувствительности озонметра (± 10 Д. Е.), и составляет в сумме ± 24 Д. Е., или $\pm (5 \dots 8) \%$, в зависимости от значения X . Основную роль, по-видимому, здесь играет погрешность, обусловленная селективностью аэрозольного ослабления.

С новыми фильтрами можно проводить надежные наблюдения по зениту неба при любых условиях погоды, если только нет осадков и высота Солнца не менее 10° [36]. Это особенно важно для исследований в средних и высоких широтах, где облачная погода часта, и таким образом можно собрать большее число наблюдений и расширить их период.

Опыт использования наземных методов измерения X , рассмотренных выше, оказался чрезвычайно полезным при разработке методики измерений и оценок фоновых концентраций других газовых примесей в атмосфере. Выше уже отмечалось, что Г. И. Кузнецов использовал разработанный им прибор для параллельного наблю-

дения O_3 , NO_2 , H_2O и аэрозоля. Еще несколько раньше Кулкарни применил спектрофотометр Добсона для измерений суммарного количества NO_2 [294]. В настоящее время методы оценки фоновых концентраций газовых примесей в толще атмосферы по спектрам ослабленного солнечного (или лунного) света на уровне Земли интенсивно входят в практику исследований таких компонент, как CO , CH_4 , NO_2 , N_2O , H_2O , OH , HNO_3 , CF_2Cl_2 и др. [109, 297, 348, 416]. Чтобы успешно применять этот метод, необходимо наличие изолированных спектральных линий или полос поглощения изучаемых примесей, знание их спектроскопических параметров (интенсивности, полуширины и контура), а также характера вертикального распределения температуры и концентраций газа. К сожалению, лишь в редких случаях такую спектральную линию или полосу можно считать изолированной от других. Обычно необходимо учитывать поглощение в крыльях соседних и даже дальних линий и полос. В обзорной работе И. Я. Скляренко [109] описан, в частности, метод, позволяющий при наблюдении некоторой линии поглощения определенного газа рассчитать численно вклад дополнительного поглощения, не связанного с этим газом. Этот метод требует учета реального профиля температуры, давления, влажности.

Логическим продолжением и развитием наземных оптических методов наблюдения озона и малых примесей является спутниковый метод наблюдения какого-либо светила после восхода или до захода его через переменную толщу земной атмосферы. Изменение оптической толщины происходит также при подъеме регистрирующего прибора на аэростате или ракете. Эти методы дают нам сведения о вертикальном распределении той или иной примеси.

§ 21. Радиометоды наблюдения озона. Лазеры

Кроме наблюдений в УФ части спектра, неоднократно делались попытки использовать инфракрасные полосы поглощения озона, особенно полосы с $\lambda = 9,6$ мкм. Определенный вклад в разработку этого вопроса внесли работы Стронга, Гуди, Уолшоу, Эпштейна, Вигру и др. [222, 241, 402, 415], но непосредственно такой метод не получил распространения. Однако идеи и результаты перечисленных авторов, касающиеся наблюдений озона в ИК лучах, были потом с успехом использованы уже для диапазона миллиметровых радиоволн [317, 387, 398].

Следует сказать, что микроволновая спектроскопия уже давно и прочно завоевала себе место в лабораторном эксперименте как метод исследования молекулярных структур. С ее помощью спектры многих молекул были измерены и изучены в лаборатории при тщательно контролируемых условиях с большой точностью. Однако использование наземных радиометодов для измерения озона и других газов атмосферы встречало долгое время большие технические и методические трудности [343, 382]. Благодаря прогрессу

радиоастрономических наблюдений молекулярных спектров далеких галактических объектов в начале 1970-х гг. удалось реализовать также радионизмерения озона, водяного пара и других составляющих в верхних слоях атмосферы, вплоть до 80 км. Для наблюдения озона была использована сильная вращательная линия с частотой 110,836 04 ГГц, соответствующая колебательному переходу $K_-, K_+ = 6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$. Измерение общего содержания озона и его параметризованного ВР в интервале высот 0 . . . 50 км было проведено таким способом в январе 1973 г. на 11-метровом радиотелескопе Национальной радиоастрономической обсерватории в Китт-Пик (США, шт. Аризона) при наблюдении поглощения радиоизлучения Солнца [317]. Полученная довольно низкая величина $X = 137$ Д. Е. свидетельствует о том, что ряд трудностей метода еще предстоит преодолеть (об этом говорят сами авторы).

Интересные результаты как в методическом, так и в геофизическом аспекте были получены Пенфилдом с соавторами, применившими для наблюдения мезосферного озона 5-метровый телескоп обсерватории Макдональда в Форт-Дэвисе (США, шт. Техас), на высоте 2083 м [317]. Информация о профиле и интенсивности линии 110,8 ГГц излучения озона, характеризующая как общее содержание, так и вертикальное распределение молекул в мезосфере, была получена с помощью радиоспектрометра высокого (0,25 МГц) разрешения (рис. 32 и 33). Наблюдение лоренцовского уширения линии позволяет отделить излучение озона мезосферы от излучения основной массы стратосферного озона. Оценка содержания озона в верхней части мезосферы производится главным образом по доплеровскому уширению линии, которое выше 70 км преобладает над лоренцовским. Резкое уменьшение содержания озона в мезосфере было обнаружено таким способом в первые 50 мин после восхода Солнца (см. рис. 33). По оценке авторов [317], на высоте 60 км N_3 уменьшилось с $8 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^9$ см $^{-3}$, на 70 км — с $1,7 \cdot 10^9$ до $8 \cdot 10^8$ см $^{-3}$, на 80 км — с $5 \cdot 10^8$ до $1,4 \cdot 10^8$ см $^{-3}$, т. е. в 2—3 раза. Это находится в хорошем согласии с результатами прямых ракетных измерений (см. гл. V). С помощью того же радиотелескопа в тот же

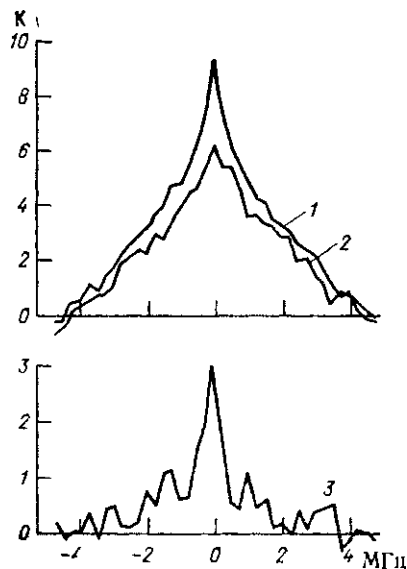


Рис. 32 Ночной (1), дневной (2) и разностный (3) (ночь—день) эмиссионные спектры озона на частоте 110,8 ГГц

день были сделаны наблюдения озона методом поглощения, которые подтвердили, за небольшим исключением, данные эмиссионного метода [317].

Для наблюдений озона в миллиметровом диапазоне спектра благоприятны высокогорные обсерватории из-за необходимости исключить радиоизлучение нижних слоев атмосферы, в частности их водяного пара. По этой же причине удобнее вести наблюдение при низкой относительной влажности воздуха.

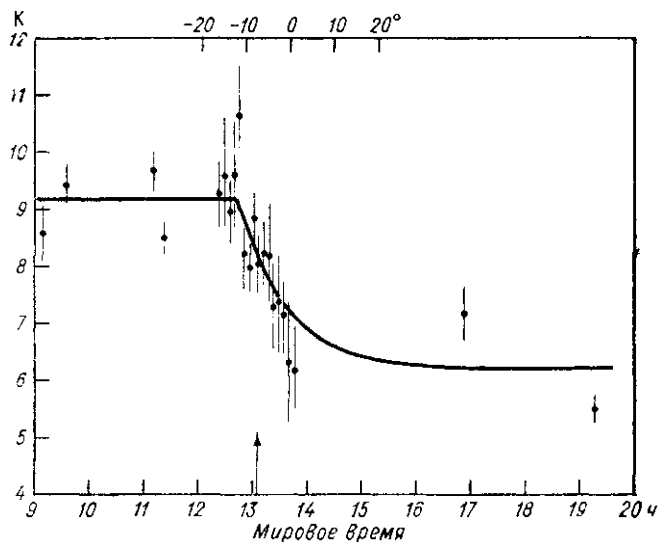


Рис. 33. Интенсивность в центре линии 110,8 ГГц как функция времени в период восхода Солнца, угол возвышения которого указан на верхней шкале без поправок на рефракцию

Ошибка измерения (вследствие шумов) показана вертикальной чертой в каждой точке. Сплошная линия — аппроксимация по методу наименьших квадратов для модели экспоненциального разрушения озона. Стрелка — момент восхода Солнца на 60 км.

Пассивное микроволновое зондирование атмосферы развивается сейчас дальше: увеличивается число наблюдаемых компонент, делаются опыты установки микроволновой аппаратуры на спутники [235, 343], идет разработка «радиоастрономической» методики определения химического состава, степени и характера загрязнения мезосферы [90]. В частности, наблюдения, выполненные с помощью 36-метрового телескопа Хайтекской обсерватории в Уэстрофорде, обнаружили случай повышенного содержания водяного пара в мезосфере (15 млн^{-1}).

К перспективным наземным (также самолетным, а в будущем, возможно, и космическим) методам мониторинга атмосферы следует отнести лазерную локацию, различные аспекты которой подробно изложены в монографии В. М. Захарова и О. К. Костко [53]. В ла-

зериом методе используются весьма информативные эффекты взаимодействия электромагнитной волиы с атмосферой, позволяющие судить о свойствах последней: рассеяние на молекулах и аэрозольах, спонтанное комбинационное рассеяние, резонансное рассеяние и поглощение, деполяризация, доплеровское уширение и сдвиг частоты излучения, флуктуации амплитуды и фазы световой волны. Для озонотрии особенно удобен метод сравнительного поглощения. В работе Н. В. Ванина, А. В. Мигулина и С. Ю. Рыбакова [27] рассматривалась возможность лазерного зондирования этим методом, когда ширина линии зондирующего излучения превышает ширину линии поглощения исследуемого газа.

О. К. Костко, Н. Д. Смирнов, В. В. Фадеев предложили использовать метод сравнительного поглощения для дистанционных измерений концентрации стратосферного озона. Рассчитав интенсивность рассеянного назад излучения, они выбрали спектральный диапазон (300 . . . 320 нм), в котором такие измерения возможны с точностью, лишь немного уступающей спектрофотометру Добсона, и пространственным разрешением на высоте максимума озона около 1 км [75]. А. Гибсон и Л. Томас, используя метод удвоения частоты регулируемого лазера на красителе с энергией в импульсе 0,2 Дж, определяли вертикальное распределение озона до высоты 20 км, используя две длины волны : 303,5 и 308,0 нм. По данным этих измерений, средняя концентрация озона в слое 5 . . . 15 км равнялась $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [239]. В 1977 г. опубликованы первые результаты измерения лазерным методом вертикальных профилей озона до 26 км [412].

§ 22. Методы измерения озона с помощью бортовой оптической аппаратуры

Методика наблюдения оптического поглощения с помощью подъемных средств довольно стара и поэтому подробно изучена. Она была впервые применена в 1934 г. при подъемах спектрографа на аэростатах [370]. Ракеты дали возможность доставлять аппаратуру на весьма большие высоты. Так удалось сделать измерение озона в 1946 г. до 50 км [271], а в дальнейшем и до 90 км, используя в качестве источника света как Солнце и Луну, так и яркие звезды [174, 377]. В самые последние годы метод был распространен на высоты термосферы вплоть до 115 км при наблюдении захода («затмения») звезды за горизонт [399].

При оптических наблюдениях в верхних слоях атмосферы почти исчезает основное ограничение наземного метода — аэрозольное поглощение, а использование в полосе Хартли спектральных интервалов с очень сильным поглощением увеличивает диапазон высот и точность измерений. Подробный разбор методик и области применения ракетных оптических наблюдений дал Фромен [233]. Использование светофильтров при них также требует тщательного

учета эффекта Форбса. При расчете вертикального профиля озона из данных интегрального ослабления необходимо применять метод последовательных приближений. Очень важно, что ракетный метод позволяет определять внеатмосферную константу I_0 , т. е. максимальный уровень сигнала при достаточно малой оптической толщине.

До появления химических озонозондов основные данные о широтных различиях вертикального распределения озона были получены с помощью оптических приборов, поднимаемых на стандартных шарах-баллонах. В середине 1950-х гг. появились во многом похожие зонды В. Кульке и Х. Петцольда [338], А. Васси [410], Кобаяши и др. [280].

В 1963 . . . 1965 гг. А. С. Бритаев и В. А. Иозенас в СССР разработали и испытали модель оптического радиозонда, в котором вращающаяся четырехпозиционная револьверная обойма позволяла периодически менять светофильтры. Фотоусилительный тракт периодически калибровался в полете путем измерения темнового тока ФЭУ и светового потока постоянной интенсивности от люминофора [25]. Характерными чертами рассмотренных полетных приборов являлись: наличие рассеивающего свет элемента, назначение которого уменьшить влияние угла падения прямых солнечных лучей при раскачке, выделение с помощью фильтров двух спектральных интервалов — рабочего и контрольного; сравнительно небольшой вес и совмещение со стандартными измерениями метеопараметров. Один из недостатков этих зондов заключался в суммарной регистрации как прямого, так и рассеянного света, усложнявшего и загроублявшего методику расчета озона.

На симпозиуме в Дрездене (1976 г.) Х. К. Петцольд доложил о новом комбинированном оптическом зонде для измерения озона, водяного пара и замутненности атмосферы параллельно со стандартными наблюдениями температуры и давления. Это миниатюрная обсерватория весом 7 кг, в ней использованы дешевые стеклянные и интерференционные фильтры (см. табл. 15). Две пары фильтров

Таблица 15. Характеристики светофильтров оптического зонда Петцольда

№ п.п.	Номинальная длина волны нм	Полуширина, нм	Марка фильтра	Толщина, мм
1	350	15	СС 19	1,6
2	365	15	UG 11	6
			WG 1	1
			VG 11	6
3	1210	50	Интерференционный фильтр	Не указана
			(Шотт)	
4	1380	50	То же	» »

служат для измерения озона и водяного пара, комбинация из второго и третьего фильтров — для измерения аэрозоля.

Оригинальное устройство для ввода световых лучей позволяет сократить до минимума влияние рассеянной радиации. На рис. 34 схематически показан вращающийся барабан *A* с щелью *C*, модулирующий с частотой 20 оборотов в секунду поток солнечной радиации. Свет, прошедший через щель *C*, отражается диффузным экраном *B* на зеркало *D* и далее через четыре световодные трубки *E*₁₋₄ попадает на фотодатчики *F*₁₋₄ — селеновые фотоэлементы для УФ и германиевые диоды для ИК радиации. Фотометры калибруются в лаборатории, как это принято, с помощью ксеноновой и галоидной ламп.

Методика расчета количества $\epsilon(z)$ поглотителя (приведенного к нормальным условиям) на 1 см пути основана на соотношении

$$\epsilon(z) = \frac{\lg \frac{I_1(z_2)}{I_2(z_2)} - \lg \frac{I_1(z_1)}{I_2(z_1)}}{(z_2 - z_1) \sec Z \cdot \alpha_{ef}} + K, \quad (22.1)$$

где $I_i(z)$ — интенсивность радиации в спектральном интервале i на высоте z ; Z — зенитный угол Солнца; α_{ef} — эффективный коэффициент поглощения; K — малая поправка за счет рэлеевского и аэрозольного ослабления.

Полученные таким способом профили концентрации озона на высотах 5...30 км имеют изрезанный характер, со вторичными максимумами, подтверждающими высокую точность и большое достигаемое разрешение по высоте. Петцольд полагает, что одновременные измерения O_3 и H_2O помогут лучше разделять процессы вертикального и горизонтального переноса, а параллельное наблюдение O_3 и замутненности поможет изучить вторичные эффекты, мешающие при спутниковых измерениях озона.

Формула (22.1) является, очевидно, обобщением формулы, применяемой при наземных измерениях X . В верхней стратосфере и мезосфере, где аэрозольное и рэлеевское рассеяние весьма малы, могут быть использованы и наблюдения с одним фильтром. Второй

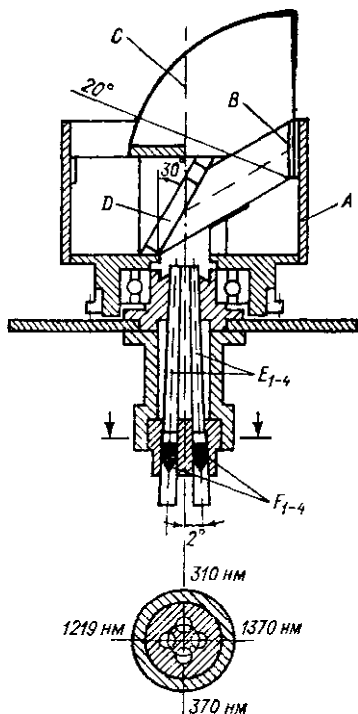


Рис 34 Схема оптического зонда Петцольда и Пискалара

A — вращающийся барабан, *B* — рассеиватель света, *C* — щель, *D* — зеркало, *E*₁₋₄ — световоды *F*₁₋₄ — фотодетекторы

(а иногда и третий фильтр) используется тогда для расширения высотного диапазона измерений озона [288, 323]. В этом случае необходимо введение эффективного коэффициента поглощения α_{ef} , зависящего от высоты z . При малых возвышениях источника света оптическая толщина F зависит от угла Z и от кривизны атмосферных слоев, так что

$$\varepsilon(z) = \frac{\lg \frac{I_1(z_2)}{I_1(z_1)}}{(z_1 - z_2) \alpha_{ef} F}; \quad (22.2)$$

α_{ef} зависит от спектральной чувствительности фотометра $\alpha(\lambda)$, определяемой в лаборатории, и от спектрального распределения радиации $I(\lambda, z)$ на данной высоте z :

$$\alpha_{ef}(z) = \frac{\int_{\lambda} \alpha(\lambda) S_{\lambda} I(\lambda, z) d\lambda}{\int_{\lambda} S_{\lambda} I(\lambda, z) d\lambda}. \quad (22.3)$$

Для фильтра с $\lambda = 260$ нм и полушириной $\Delta\lambda = 10$ нм α_{ef} может возрасти на 5 % на высотах от 45 до 80 км. Поскольку $I(\lambda, z)$ зависит от суммарного содержания $\int_z^{\infty} \varepsilon(z) dz$, для расчета $\varepsilon(z)$ и $\alpha_{ef}(z)$ используется ряд последовательных приближений [392]. Для расчета α_{ef} необходимо также знание $I_0(\lambda, \infty)$. Задача несколько осложняется в лунном варианте. Напомним, что когда Карвер с сотрудниками впервые исследовал ночное распределение озона в диапазоне 30...75 км, ему пришлось прокалибровать три ракетных фотометра в абсолютных единицах, чтобы получить $I_0(\lambda, \infty)$ для лунного света. Оказалось, что альbedo Луны резко уменьшается в ультрафиолетовой области, составляя в области 260...230 нм только 10...20 % от значения альbedo для видимой области [173, 174].

Различные варианты оптической ракетной аппаратуры, применявшиеся исследователями США, СССР, Франции, Японии, Австралии, Индии, ГДР начиная с 1946 г., можно условно разделить на два типа. Первый тип близок к оптическим озонозондам как по методике измерений, так и по размерам и весу. Измерения проводятся при сравнительно высоком Солнце при снижении ракетного зонда на парашюте в диапазоне высот 20...60 км. Для подъема таких приборов используются малые метеорологические ракеты типа «Аркас». Для второго типа аппаратуры нужны более мощные носители и телеметрические системы с высокой частотой опроса. Измерения осуществляются при малой высоте Солнца или Луны при быстром подъеме ракеты, как правило, в области высот 40...90 км.

Первый тип аппаратуры создавался преимущественно для оперативных синоптических наблюдений, второй — используется в специальных геофизических и аэрономических исследованиях, в ча-

стности при исследованиях суточного хода озона, его вариаций в мезосфере и при наблюдениях в период солнечного затмения. Озонзонд А. Крюгера, описанный им еще в 1964 г., применяется в качестве сетевого прибора с 1976 г. в США [287, 288, 290, 291]. В нем имеются 4 оптических канала для длин волн $\lambda_1 = 265$ нм, $\lambda_2 = 287,5$ нм, $\lambda_3 = 300$ нм, $\lambda_4 = 320$ нм, снабженные интерференционными фильтрами с $\Delta\lambda = 4$ нм. Первые три канала активные и служат для регистрации ослабленного озоном света, четвертый — пассивный, используется для сравнения. Как утверждает автор, влияние раскочки парашюта почти полностью устраняется благодаря практически синхронным измерениям в разных каналах при быстром (1 с) переключении фильтров. С помощью этого прибора уже получен богатый и, что важно, однородный материал, на основании которого разработана средняя модель вертикального распределения озона (см. рис. 14).

История ракетных исследований озона до 1970 г. в СССР уже освещалась [127]. В последние годы опубликованы описания аппаратуры и результаты, полученные с помощью советских метеорологических ракет МР-12 и М-100 в Институте прикладной геофизики (ИПГ) и Центральной аэрологической обсерватории (ЦАО) [10—14, 82, 380]. Чувствительный спектральный прибор, разработанный Н. П. Бобковым и А. Е. Микировым [12], использовался на ракете МР-12, в частности, для исследования суточного хода озона на высотах 40 . . . 72 км [13]. Полученные результаты имеют уникальный характер для описания вариаций озона мезосферы.

Группа сотрудников ЦАО под руководством Г. И. Кузнецова (МГУ) и А. Ф. Чижова с 1970 г. проводит ракетные исследования оптических характеристик атмосферы, в том числе озона, на ракетах МР-12 и М-100. Так определяются спектральные коэффициенты рассеяния, его поляризационные характеристики и вертикальный профиль озона [82, 380]. На некоторых ракетах М-100 установлен также фотометры для измерения озона, разработанные специалистами Германской Демократической Республики [198].

Наблюдение озона по методу оптического поглощения стало с 1962 г. использоваться и на спутниках [57]. Ныне в литературе утвердилось его название как «метода затмения». При заходе светила, наблюдаемому благодаря быстрому движению спутника, фотометр регистрирует вначале его более сильное излучение, постепенно уменьшающееся почти до нуля за счет поглощения увеличивающейся толщей озона. Зная общее содержание озона, можно рассчитать также плотность озона как функцию высоты. На симпозиуме в Дрездене в 1976 г. Г. Риглер доложил коллективную работу о методе и результатах измерения ночного озона над экватором между 42 и 114 км методом затмения звезды β Центавра [399]. Описанный им спектрометр-телескоп Принстонского университета был установлен на спутнике NASA «ОАО-3 Коперникус» для наблюдений в УФ области. С целью повышения точности отсчетов использовалось наблюдение наклонного движения звезды близ

лимба Земли, без захода за горизонт. Представленные результаты хорошо согласовались с ракетными данными Хилсенрата (см. в [333]) и указали на сравнительно большое содержание озона в мезосфере и нижней термосфере (рис. 35).

Если в роли источника взять Солнце, имеющее угловой диаметр около $0,5^\circ$, то поглощение лучей, приходящих к фотометру с верхнего его края, существенно отличается от поглощения лучей от

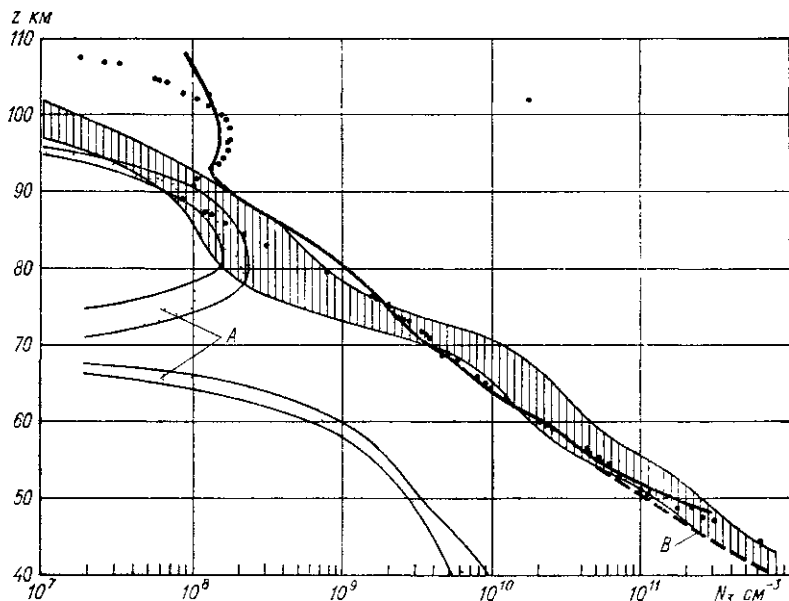


Рис. 35 Сравнение профилей концентрации озона, вычисленных по наблюдениям 26 июля 1975 г (сплошная линия) и 13—14 июня 1976 г (точки) со спутника «ОАО-3 Коперникус» над экватором, с данными спутниковых измерений (А) тем же методом Хейса и Робла [249] ($8,5^\circ$ с ш, 1973 г) и ракетными данными (В) Хилсенрата (5° с. ш, 1974 г.) Заштрихованная область — результат теоретических расчетов при различных значениях констант скоростей химических реакций [399]

нижнего края. При этом разрешение по высоте метода затмения будет уменьшаться с увеличением высоты орбиты. Методика расчета профиля озона в этом случае должна учитывать конечный размер солнечного диска, а также небольшую поправку на его потемнение от центра к краю [2, 57, 393]. Этот метод был использован учеными ГДР при наблюдениях на спутнике «Интеркосмос-11» [232]. При измерениях в широтной зоне от экватора до 20° ю. ш. были замечены сильные нерегулярные вариации концентрации озона вблизи мезопаузы. Выше 60 км озона оказалось меньше в 5...10 раз, чем в экспериментах Риглера. Максимальная высота измерений была 85 км.

Использование метода поглощения на баллонах, ракетах и спутниках иллюстрирует его возможности как абсолютного метода атмосферной озонотрии, особенно в стратосфере и мезосфере. Недостатком является его интегральность, сглаживание реально существующей тонкой структуры.

§ 23. Наблюдения озона со спутников методами ОУФР и ИК

Дистанционный метод спутниковой метеорологии позволяет охватить наблюдениями всю атмосферу Земли в различных участках спектра, а также судить о термодинамических свойствах и газовом составе атмосферы. Здесь мы остановимся на двух основных, уже апробированных и применяемых в практике методах измерения озона наблюдении обратного ультрафиолетового рассеяния Солнца и наблюдении собственного излучения озона в полосе 9,6 мкм (ОУФР и ИК методы).

Как и в методе обращения, со спутника можно наблюдать рассеянный в различных участках спектра и соответственно в различных слоях озоносферы свет. Очевидно, задача определения плотности озона упрощается в верхних слоях озоносферы, где молекулярное и аэрозольное рассеяние ослабевает, а поглощение возрастает по мере смещения наблюдаемых длин волн к середине полосы Хартли. Экспериментальные трудности, правда, увеличиваются, поскольку необходимо измерять с высокой точностью рассеянную радиацию в интервале 250 . . . 340 нм, где ее интенсивность меняется на четыре порядка, а линейная поляризация может изменяться от 0 до 100 % [252].

Впервые идея использовать рассеянную радиацию для определения профиля озона со спутника была высказана в работе [390], а практически апробирована 15 февраля 1961 г. в ракетном эксперименте А. А. Львовой, А. Е. Микирова и С. М. Полоскова при исследовании эффекта солнечного затмения на озон в стратосфере и мезосфере. Ракетный фотометр для наблюдения рассеянной радиации в интервале 220 . . . 320 нм сканировал по кругу полосу небесного свода с целью регистрации распределения по высоте яркости рассеянного света над горизонтом. Эта информация использовалась для вычисления профилей озона от 40 до 90 км [86].

Первые успешные измерения на спутниках серии «Космос» были осуществлены В. А. Иозенасом, В. А. Краснопольским, А. П. Кузнецовым и А. И. Лебединским в 1965 . . . 1966 гг. [60, 61]. Наблюдения в надир при сканировании спектра 225 . . . 325 нм за 50 с производились спектрофотометром с дифракционной решеткой, а чувствительность прибора контролировалась путем периодической регистрации прямой солнечной радиации, рассеянной матовой кварцевой пластинкой. Этот экспериментальный прием, использованный впоследствии на спутниках «Нимбус», позволяет также опреде-

лить альбедные характеристики атмосферы для различных длин волн. На рис. 36 приведены данные по альбедо, имеющие резкий спад при $\lambda = 300 \dots 310$ нм [252]. Из качественных физических соображений ясно, что более коротковолновая радиация быстрее и раньше поглощается и рассеивается по мере проникновения прямых лучей Солнца в атмосферу, чем длинноволновая, поглощаемая озоном слабее. При этом эффект большего рэлеевского рассеяния для коротковолновой радиации не может компенсировать эффекта ее большего поглощения. С целью анализа различных сторон этого физического явления и его использования для определения общего содержания и вертикального распределения озона В. А. Краснопольский использовал упрощенную двухслойную модель атмосферы [76]. Расчет отраженного в космос солнечного излучения показал, что спектр атмосферы в интервале $310 \dots 330$ нм определяется главным образом тропосферными процессами рассеяния и отражения от облаков и зависит от общего содержания озона. Особенно велика изменчивость амплитуды сигнала из-за влияния облачности, в 2—2,5 раза. При $\lambda < 300$ нм все излучение определяется рассеянием и поглощением озоном в стратосфере.

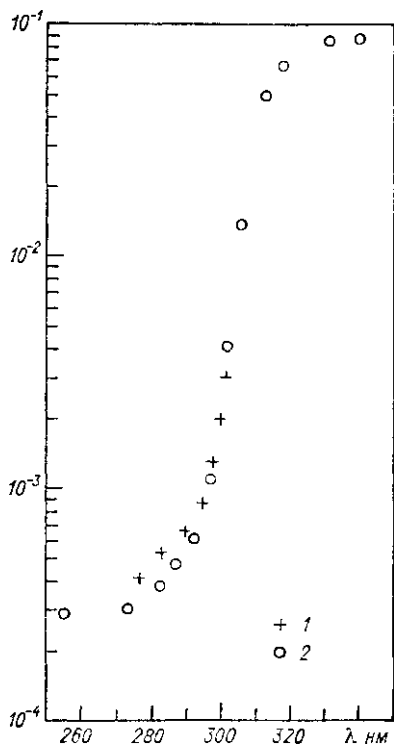


Рис. 36 Сравнение альбедных характеристик атмосферы в УФ области над экватором по данным, полученным на спутниках «Космос» (1965 . . . 1966 гг.) и «Нимбус-4» (1970 г.). Ось ординат — I/F_0 в ср^{-1}
1 — «Космос», 2 — «Нимбус-4»

Общее содержание молекул озона N_0 между прибором и некоторой высотой при наблюдении в надири определяется по формуле

$$N_0 = \int_z^{\infty} N_3 dz \approx \frac{1}{(K_{\lambda_1} - K_{\lambda_2}) \sec Z} \ln \frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}}, \quad (23.1)$$

где Z — зенитный угол Солнца; K_{λ_1} , K_{λ_2} — коэффициенты поглощения озона при различных λ ; A — некоторая функция, определяемая отношением прямой и рассеянной радиации, которое зависит от Z , λ , p и N_0 ; p — часть поля зрения прибора, занятая облаками или снежным покровом, альбедо которых считается максимальным.

Как и в случае спектрофотометра Добсона, для уменьшения влияния рассеяния на определение N_0 выбираются пары длин волн в полосе Хюггинса, одна из которых поглощается гораздо сильнее, чем другая (312,5 и 331,2, 317,5 и 339,8 нм для «Нимбус-4»).

Решение задачи о восстановлении вертикального профиля озона в стратосфере опирается на интегральное соотношение

$$I(\lambda, Z) = F_0(\lambda) \frac{3\beta_\lambda}{16\pi} (1 + \cos^2 Z) \int_0^1 e^{-(1+\sec Z)(\alpha_\lambda X_p + \beta_\lambda p)} dp, \quad (23.2)$$

где $F_0(\lambda)$ — солнечная радиация за пределами атмосферы в $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$; $I(\lambda, Z)$ — атмосферная радиация в $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$; X_p — количество озона в атмосфере в атм-см выше уровня с давлением p в паскалях. Коэффициенты рассеяния β_λ и поглощения α_λ измеряются соответственно в атм^{-1} и $\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; использована модель с однократным рассеянием.

В основе метода определения профиля озона в стратосфере лежит возможность зондирования различных толщ атмосферы лучом той или иной длины волны, так что каждому эффективному рассеивающему слою соответствует своя длина волны, зависящая от содержания озона и угла Солнца. На рис. 37 дан пример расчета таких слоев при угле $Z = 60^\circ$ и $X = 336 \text{ Д. Е.}$ с учетом всех порядков рассеяния [252].

Задача получения профиля озона по УФ спектру атмосферы предъявляет довольно высокие требования к измерительной аппаратуре. Как показал В. А. Краснопольский, чтобы получить ошибку в вычислении вертикального распределения озона около 10 %, необходимо измерять УФ спектр с точностью до 1 %. Отсюда следуют такие требования к прибору: во-первых, его поле зрения не должно быть слишком велико, иначе будет сказываться зависимость от угла зрения [76] ($\Delta\varphi = 0,5 \text{ ср}$ ведет к ошибке в 0,5 %); во-вторых, спектральное разрешение должно быть не хуже 2,5 нм (это соответствует ошибке в 0,5 %); в-третьих, отношение сигнал-шум должно быть достаточно высоким. В настоящее время все эти проблемы решены и сложность заключается в долговременном сохранении и периодическом качественном контроле приборных параметров с целью получения многолетних (11-летних) однородных данных.

Неожиданным и интересным было обсуждение вопроса об аэрозольном эффекте при измерении озона методом ОУФР в верхней стратосфере на симпозиуме в Арозе в 1972 г. [191]. Было отмечено несколько случаев аномального рассеяния света в районе 50 км, в частности, при сканировании горизонта фотометром, установленным на самолете Х-15, поднимавшимся до 80 км, и с помощью лидара. Наличие аэрозоля, очевидно, должно приводить к некоторому уменьшению озона, сглаженному математической обработкой по (23.2). Появление аэрозольных слоев на высоте около 50 км, по-видимому, относительно редкое явление (ниже и выше, около

80 км, их наблюдают чаще). Для исключения возможных ошибок необходимо совмещать измерения озона методом ОУФР и аэрозольного рассеяния в видимом свете при наблюдении лимба.

Глобальные измерения методом ОУФР на спутниках «Космос-65», «Космос-121», «ОГО-4», «Нимбус-4», «Эксплорер-Е» дали богатую информацию о пространственно-временных характеристиках озоносферы [60, 61, 289, 335] и были использованы для сопоставления данных по температуре,

измерявшейся синхронно [238]. Важные с методической точки зрения результаты были получены при сравнении различных спутниковых методов с ракетными и наземными методами. Например, стандартное расхождение по X между методом ОУФР на «Нимбус-4» и добсоновскими приборами составляло 20 Д. Е., удовлетворительное согласие в профилях озона наблюдалось по тому же «Нимбусу-4» и оптическому ракетозонду Крюгера; расхождение до 50 % в X наблюдалось по двум приборам, установленным на «Нимбусе-4»: ОУФР и спектрометру-интерферометру в полосе 9,6 мкм, о котором будет речь ниже.

Коротковолновые весовые функции, приведенные на рис. 37, можно «поднять» выше, в мезосферу, если использовать наблюдения в надир при больших зенитных углах Солнца. Такие наблюдения мезосферного озона проводились на спутнике «Atmospheric

Рис. 37 Эффективные рассеивающие слои для солнечной радиации, рассеянной от направления надир при зенитном угле Солнца 60° и $X = 336$ Д. Е.

Explorer E», запущенном в декабре 1975 г. на орбиту с малым (20°) наклоном к экватору. Высотные профили озона между 50 и 62 км и содержание его в столбе выше 56 км получают путем комбинирования данных по интенсивности ОУФР на длинах волн 255,5, 273,5 и 283,0 нм с расчетами на основе уравнений переноса с использованием параметризованного профиля озона. Первые результаты, опубликованные в [335], оказались труднообъяснимыми на основе существующих фотохимических моделей и эмпирической модели [292], хорошее согласие с которой наблюдалось выше 50 км только в вечернее время при $Z > 80^\circ$. Содержание озона выше 56 км днем, при $Z < 75^\circ$, оказалось больше модельного в 2—3 раза. Утром после восхода происходило возрастание озона, которое авторы объясняют фотодиссоциацией O_2 ($^1\Delta_g$).

Говоря о научных результатах первых опытов использования метода ОУФР, нельзя не отметить одно важное обстоятельство. Данные по УФ альбедо, приведенные на рис. 36, расходятся при $\lambda < 300$ нм. Это можно объяснить зависимостью содержания озона в верхней стратосфере от солнечной активности, которая была в 1970 г существенно выше, чем в 1965 . . . 1966 гг. Первые два года функционирования «Нимбус-4» (запущен в апреле 1970 г.) также подтвердили эту тенденцию: ОУФР на $\lambda \approx 290$ нм (30 . . . 40 км) не изменилось за этот период, в то время как радиация с $\lambda < 290$ нм за тот же период возрастала [252]. Эти результаты качественно согласуются с выводами § 14.

Метод ОУФР имеет, как мы видели, ряд недостатков, связанных с влиянием аэрозоля и необходимостью введения поправок на альбедо тропосферы и подстилающей поверхности. Одно из принципиальных ограничений метода — невозможность получения информации с участков атмосферы, не освещенных Солнцем. Этого недостатка лишен метод наблюдения собственного излучения озона в полосе 9,6 мкм. Технически метод более прост и позволяет производить дистанционные измерения в дневном и ночном полушариях, в любом географическом районе. Интерпретация результатов является более простой в том смысле, что в рассматриваемой области спектра можно пренебречь процессами рассеяния и влиянием прямой радиации Солнца. По идеологии этот метод относится к классическим методам обратных задач спутниковой метеорологии в ИК диапазоне. Основой для решения таких задач служит уравнение переноса излучения, ранее использовавшееся в астрофизике [112]. Постановка и общая характеристика задач метеорологического зондирования и математические аспекты решения содержатся в фундаментальной монографии К. Я. Кондратьева и Ю. М. Тимофеева [170].

Возможны два варианта наблюдений со спутника: в надири и по лимбу. Для первого случая приемник воспринимает излучение $I_{\Delta\nu}$ в спектральном интервале $\Delta\nu$ от системы атмосфера — Земля:

$$I_{\Delta\nu} = B_\nu [T(p_0)] \tau_{\Delta\nu}(p_0) + \int_{p_0}^0 B_\nu [T(p)] d\tau_{\Delta\nu}(p), \quad (23.3)$$

где $\tau_{\Delta\nu}(p)$ — функция пропускания слоя атмосферы от уровня с давлением p до верхней условной границы; p_0 — приземное давление; $B_\nu [T(p)]$ — функция Планка излучения абсолютно черного тела. Для лимбовых наблюдений

$$I_{\Delta\nu}(h) = \int_{X_2(h)}^{X_1(h)} B_\nu [T(X)] d\tau_{\Delta\nu}(X), \quad (23.4)$$

т. е. интегрирование производится вдоль направления X с граничными точками X_2 и X_1 линии визирования, соответствующими тангенциальной высоте h . В уравнениях (23.3) и (23.4) заложено предположение о локальном термодинамическом равновесии.

С формальной точки зрения решение уравнения вида (23.3) (интегральное уравнение Фредгольма первого рода) является неустойчивым: бесконечно малым изменениям $I_{\Delta\nu}$ могут соответствовать бесконечно большие вариации τ . При обработке измерений это означает, что небольшие погрешности в измерении $I_{\Delta\nu}$ могут приводить к недопустимо большой ошибке в определении искомой величины. Поэтому были разработаны методы регуляризации решения, регуляризующие алгоритмы. Общее понятие такого алгоритма для неустойчивых задач сформулировал академик А. Н. Тихонов [120].

В литературе существует длительная дискуссия о степени репрезентативности ИК измерений озона. Отмечено, что несмотря на относительно малое влияние других примесей, ИК излучение обладает сравнительно малой информативностью о распределении озона, позволяющей получить не более двух независимых параметров этого распределения [119].

Как было показано Ю. М. Тимофеевым, А. Д. Кузнецовым, Д. Шпенкухом, точность восстановления профиля озона зависит от: точности измерения $I_{\Delta\nu}$, точности задания характеристик поглощения реальной атмосферы, точности определения термической структуры атмосферы, облачной и термической неоднородности атмосферы в поле зрения прибора, оптимальности условий измерений и методики интерпретации имеющейся информации [118].

По-видимому, общепринятая точка зрения заключается в необходимости использования априорных данных, на основе взаимно-корреляционных связей между различными метеорологическими параметрами. Такой физико-статистический подход позволяет повысить точность восстановления профиля озона.

Как показывает численный анализ, наиболее существенны ошибки в задании вертикального профиля температуры: как правило, они составляют $2 \dots 4^\circ \text{C}$ и приводят к понижению точности определения профиля озона на $50 \dots 100\%$. Точность ухудшается на $20 \dots 40\%$ при лимбовых измерениях за счет ошибки ± 1 км в привязке данных измерений к значениям высоты линии визирования. Менее существенными являются погрешности задания содержания водяного пара, приземных давления и температуры, так как они приводят к понижению точности восстановления всего на $5 \dots 10\%$. Точность измерения теплового излучения озона в начале 1970-х гг. составляла $0,5 \dots 1\%$ и в настоящее время еще более повышена путем криогенного охлаждения детекторов спутниковых радиометров; эта погрешность не дает вклада более нескольких процентов. Гораздо сложнее обстоит дело с модельным описанием поглощения озоном в полосе $9,6$ мкм и его зависимостью от температуры и давления. Это связано с трудностями проведения высокоточных лабораторных измерений в этой полосе и относительно малочисленностью теоретических работ. Имеющиеся данные по пропусканию отличаются иногда на 20% и плохо согласуются с экспериментальными результатами.

Как отмечал Уолшоу, аномальное поведение функций пропускания озона обусловлено тем, что основная масса газа находится при малом атмосферном давлении, что ограничивает применение классического метода учета оптической неоднородности атмосферы [421].

Наблюдения поглощения и излучения атмосферным озоном в полосе 9,6 мкм проводились, начиная с 1941 г., когда Стронг доказал, что поглощение сильно зависит от давления воздуха [402]. Важное значение имели последующие работы Гуди, Уолшоу, Вигру и др. [196, 222, 241, 414, 415].

В последние годы цикл натурных наблюдений и исследований функции пропускания озона в 9,6 мкм проводится в Институте физики атмосферы АН СССР. Было показано, что в экстремальных участках полосы при $\nu = 1038$ и 1054 см^{-1} (минимум поглощения) и $\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$ (максимум) наблюдается аномальное соотношение $\tau_{\Delta\nu}^{\text{экс}} > \tau_{\Delta\nu}^{\text{расч}}$ ($\Delta\nu = 2 \dots 4 \text{ см}^{-1}$) [32]. Проведя детальный анализ наблюдений и данных Гуди и Уолшоу с учетом метеорологических факторов, М. С. Малкевич, Л. М. Шукурова, А. И. Чавро предложили гипотезу, объясняющую аномалию функции пропускания за счет расходования озона при химических реакциях образования аэрозольных частиц, поглощающих в области 9,6 мкм (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), а также за счет селективного поглощения в этой области частицами силикатов и глиноземов [88]. Таким образом, и в ИК методе аэрозоль оказывается замешанным в интерпретации результатов и в силу своей изменчивости в средней и нижней стратосфере может вносить там максимальную ошибку.

Рассматривая вертикальную структуру погрешностей восстановления профилей по спутниковым измерениям, Е. П. Борисенков, А. Е. Кайгородцев, О. М. Покровский установили, что наибольшие расхождения истинного профиля и приближенного решения как для надирных, так и для лимбовых измерений наблюдаются в слое 20 ... 30 км, содержащем уровень максимальной концентрации озона. На основе данных численных экспериментов с различными моделями они показали, что наибольшей эффективностью обладает методика восстановления, объединяющая оба вида одновременных независимых ИК измерений — по лимбу и в надир [20]. Отметим определенную аналогию с методом ОУФР: при измерениях в надир в более прозрачных спектральных интервалах получаемая информация об озоне относится к слоям атмосферы, расположенным ниже его максимума; данные же измерений в участках спектра с сильным поглощением содержат информацию о средней и верхней стратосфере. Лимбовые измерения углового изменения уходящего излучения, содержащие в основном сведения о профиле озона в средней и верхней стратосфере, позволяют несколько увеличить (как и в методе ОУФР) максимальную высоту зондирования. При этом структура спектральной информации оказывается аналогичной в различных интервалах рассматриваемой полосы поглощения [20].

Измерения общего содержания озона проводились на спутниках «Нимбус-3» и «Нимбус-4», запущенных на приполярные орбиты (между 80° с. ш. и 80° ю. ш.), с периодом обращения 107 мин [349]. Инфракрасный спектрометр-интерферометр (IRIS) на борту измерял уходящее излучение в области 7 . . . 25 мкм, включающей полосы поглощения углекислого газа около 15 мкм, по которым восстанавливается температурный профиль, необходимый для расчета X по полосе 9,6 мкм. Стандартное отклонение измеренных X от показаний наземных приборов Добсона составило 6 % [349]. Показания IRIS в общем удовлетворительно согласовались с данными УФ спектрометра, установленного на том же «Нимбусе-4», за исключением ряда случаев, когда наблюдалось расхождение до 40 % [252].

Инфракрасный радиометр светимости лимба (Limb Radiance Inversion Radiometer — LRIR) на «Нимбусе-6», выведенном на солнечно-синхронную полярную орбиту вокруг Земли в июне 1975 г., имел время жизни 6 мес за счет использования криогенного охлаждения и измерял излучение с вертикальным разрешением 3—4 км до высоты 55 км в полосах озона 9,6 мкм, CO_2 15 мкм и H_2O (вращательный спектр). Несмотря на то что оптимальные схемы расчета параметров атмосферы находятся еще в стадии испытаний, первые месяцы наблюдений дали ценные сведения. По картам, относящимся к южному (зимнему) полушарию, были отмечены стратосферные потепления. В частности, были отмечены характерные возмущения с волновым числом 2 на уровне 1 мбар и ниже как для озона, так и для температуры. Этот эффект был менее заметен на уровне 0,4 мбар (55 км). «Круглосуточные» наблюдения озона позволили также установить его малую суточную изменчивость на высотах 55 км, что, конечно, не было неожиданным.

Сообщение о приборе «Нимбуса-6» LRIR было сделано на дрезденском симпозиуме Гилли, Бейли и Андерсоном [240]. Авторы отметили тогда, что существуют лишь единичные случаи одновременных измерений спутниковым и ракетным методами. В качестве примера были представлены результаты сравнения данных LRIR с результатами ракетных методов Крюгера (оптический) и Хилсенрата (хемилюминесцентный), являющихся в настоящее время наиболее точными. Запуски ракет с полигона о. Уоллопс были приурочены к моменту прохождения «Нимбуса-6». Как видно из рис. 38, максимальное расхождение между данными LRIR и хемилюминесцентного метода (более точного на границе применимости оптического метода) достигает между 20 и 25 км величины в 50%, что лишний раз подтверждает выводы Е. П. Борисенкова и др. [20] о максимальной ошибке метода на этих высотах. Следует обратить внимание на хорошее согласие данных метода восстановления с ракетными данными в районе максимума относительной концентрации (30 . . . 35 км). Это подтверждает преимущества лимбовой ИК методики, дающей более подробную картину изменения озона с высотой, чем прибор ОУФР. На высотах, близких к центру тяжести

озона, ошибки возрастают, и, следовательно, измерения общего содержания озона этим методом менее надежны и менее точны.

Таким образом, использование комбинированной методики с помощью приборов ОУФР и ИК радиации в планируемой программе спутникового мониторинга озоносферы должно дать измерение как общего содержания, так и профиля озона в верхней стратосфере с большой точностью, обеспечивающей раннюю диагностику любого уменьшения озона, например за счет фотодиссоциации фреонов между 30 и 40 км, особенно в тропиках.

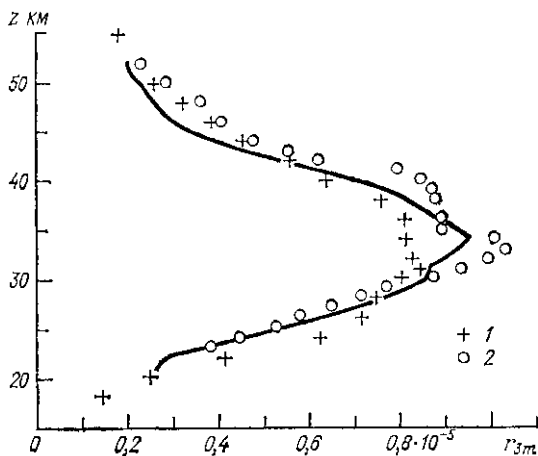


Рис. 38 Результаты сравнения данных восстановления профиля озона с «Нимбус-4» (сплошная линия) и прямых ракетных методов — хемилюминесцентного (1), оптического (2)

Кроме озона и метеорологических параметров предполагается вести наблюдение за аэрозолями, H_2O , NO_2 , HNO_3 , NO , CO , CH_4 и др. Комплекс таких измерений позволит получить не только геофизическую информацию, ценность которой возрастает при синхронных измерениях многих параметров, но и оперативно обрабатывать методику измерений отдельных параметров (например, озона), на которые влияют другие характеристики атмосферы.

Обработка, анализ и распространение получаемой информации будут невозможны без создания специальных центров с мощными ЭВМ. Представление о работе такого центра дает доклад Дж. Ловилла на дрезденском симпозиуме по атмосферному озону [385]. Он сообщил, что на новой серии спутников системы (DMSP) Block 5D устанавливается новый сканирующий 16-фильтровый радиометр. Схема получения и обработки информации такова, что за один оборот спутника аппаратура производит 190 поперечных сканирований в полосе ± 100 км. Сканирование состоит из 25 отдельных измерений, пространственное разрешение которых

составляет: в надире — круг диаметром 39,3 км (что в 2,4 раза меньше, чем у «Нимбуса-4»), на удалении ± 1000 км — эллипс $119,3 \times 64,5$ км. Таким образом, полное число измерений O_3 , H_2O и температуры за сутки составит 68 400, что в 30 раз больше, чем у ранее использовавшихся спутников. Контроль качества данных предусматривает сравнение с другими спутниковыми системами и с наземной сетью спектрофотометров Добсона. Выходной информацией являются еженедельные глобальные карты общего содержания озона с сеткой $1 \times 2^\circ$ для оперативных целей и ежемесячные карты.

§ 24. Химические озонозонды

Химические озонозонды предназначены для массовых, сетевых измерений вертикального распределения озона вплоть до высот 30 . . . 35 км. Они применяются очень широко — запускаются на баллонах, наполняемых водородом или гелием, в пунктах аэрологического зондирования или с научных судов в океане. Как правило, в них легкий анализатор озона объединен с обычным сетевым радиозондом. Это облегчает сопоставление данных об озоне со стандартными метеорологическими параметрами.

Регулярные зондирования озона начались в начале 1960-х гг в Боулдере (США) и Пуне (Индия) с 1964 г, Тальвиле (Швейцария) с 1966 г. и в настоящее время проводятся во многих странах Европы, Азии, Америки и в Австралии.

В электрохимическом озонозонде используется жидкостная кулонометрическая ячейка, в которой барботирование воздушной пробы осуществляется с помощью поршневого насоса. В растворе иодистого калия происходит реакция его с озоном и выделяется свободный иод, который у катода образует отрицательные ионы. Под действием поля, создаваемого небольшой разностью потенциалов между электродами (примерно 0,4 В) ионы I^- движутся к аноду, где восстанавливаются, а нейтральные молекулы I_2 реагируют с серебром и больше в раствор не возвращаются. Как мы видели (см. § 19), при стехиометрии KI-методики, равной единице, должен выполняться закон Фарадея и текущий по цепи ток будет пропорционален количеству озона, реагирующему с раствором в 1 с.

Этот датчик, называемый иногда просто баблером (англ. bubble — пузырек воздуха, пузыриться), был запатентован А. Брюером, а в дальнейшем в сочетании с радиозондом был разработан для массового выпуска в США фирмой Маст (Mast Development Company). Можно напомнить, что Брюер вначале предложил использовать в зонде другую конструкцию кулонометрического детектора, т. е. «трансмогрейфер» [168], использованный позднее в лабораторном варианте (см. рис. 26). Однако опыты по использованию его в полетном варианте не удовлетворили разработчиков, и они обратились к другому изобретению Брюера — баблеру.

Этот тип ячейки оказался более подходящим для специфических условий низких температур, давлений и механических помех (раскачка, болтанка) при подъеме радиозонда. Кроме США и Канады, где прибор с баблером впервые был внедрен в практику сетевых наблюдений, и другие страны, например Индия [310], ГДР [381] взяли за основу такой тип ячейки при разработке конструкции своих химических озонозондов.

Описываемая ячейка — небольшая, выполненная из полистирола камера, содержащая всего около 2 см³ раствора. В ней имеется цилиндрическая платиновая сетка (катод) и серебряная проволока длиной 3 см (анод). Раствор баблера приготавливают в два этапа. Вначале 2,50 г KI, 6,30 г Na₂HPO₄ · 12H₂O, 5,75 г NaH₂PO₄ · H₂O растворяют в 250 мл дистиллированной воды, в результате чего получается 1 %-ный раствор KI, содержащий буферные фосфаты. При запуске озонозонда используется этот раствор, разбавленный до 0,1 %. Он должен быть использован не позднее суток после этой операции.

Определенную трудность представляло создание оптимальных условий в баблере, внутреннее давление в котором практически равно давлению окружающей атмосферы. В баблере раствор, имеющий почти такие же точки кипения и замерзания, как у воды, должен быть предохранен как от закипания, так и от замерзания. Для защиты от низких температур прибор заключен в оболочку из пенопласта, которая рассчитана так, чтобы обеспечить постепенное падение температуры не ниже + 2 . . . + 7° С при подъеме зонда до максимальной высоты. Давление 6,1 мбар является нижним пределом, при котором точки кипения и замерзания раствора совпадают, и поскольку в баблере давление почти равно давлению окружающей атмосферы, измерения выше уровня 6,1 мбар ненадежны.

Баблер генерирует электрический ток от 0 до 11 мкА (в зонде ГДР до 7 мкА) в зависимости от количества озона в пробе воздуха. Блок преобразования создает при этом высокочастотные прямоугольные импульсы, идущие в передатчик, частота следования контролируется электротоком баблера, зависящим, как сказано, от содержания озона. В озонозонде ГДР, описанном К. Ренебеком и Д. Зонтагом [381], используется диапазон частот от 50 до 200 Гц с шириной импульса 350 мкс и амплитудой 25 В. Эти сигналы модулируют излучение передатчика советского радиозонда РКЗ-5.

За сравнительно долгое время применения электрохимического зонда было разработано несколько его моделей [311, 387], главным образом отличающихся электронными схемами и коммутатором. Последние модели Маст (730-7 и -8) предназначены для использования с радиозондами, работающими на частотах 400 и 1680 МГц, их насос снабжен электромоторчиком нового типа, не создающим помех в работе электронной схемы. В одном из вариантов переключатель американского радиозонда поочередно коммутирует сигналы, зависящие от электротока ячейки, метеопараметров, нулевого тока, калибровочного тока, температуры воздушного насоса.

Система переключения представляет печатную схему на родиевой пластинке, по которой движется коммутаторная щетка в виде трех отдельных платиново-родиевых проволок, что обеспечивает высокую надежность в работе. Коммутатор связан через редуктор с двигателем насоса и таким образом по радиоканалу передается необходимая для расчета озона информация о количестве воздуха, прокачиваемого насосом через баблер. В последнем варианте, (730-8) для переключения каналов с частотой $3,5 \pm 0,5$ с использована интегральная схема.

Вес собственно озонозонда сейчас составляет около 450 г [311]. С целью обеспечения его надежной работы при возможном смещении времени запуска по условиям погоды озонозонд вместе с батареями питания рассчитан на функционирование в течение 4 ч.

Рассмотрим некоторые методические трудности электрохимических измерений на зондах. Основное соотношение для определения парциального давления озона p_3 в нанобарах имеет вид

$$p_3 = 1,171t \frac{T_p}{T_0} if, \quad (24.1)$$

где t — время прокачки насосом 100 см^3 воздуха; T_p — температура насоса; $T_0 = 273 \text{ К}$; i — электроток в микроамперах и f — поправка Брюера на гибель озона во всасывающем устройстве ($f = 1,04$).

Дютш обратил внимание на то, что эффективность работы насоса может зависеть от давления воздуха. Такой вывод получился при сравнении первых данных озонозондов в Боулдере и данных метода обращения, применявшегося в Арозе [212]. Эффективность насоса, предположил Дютш, может несколько уменьшаться на больших высотах вследствие разности давлений в атмосфере и в цилиндре насоса. Лабораторные эксперименты Комхир показали, что такой эффект становится заметным при $p = 150$ мбар и быстро возрастает ниже 20 мбар, достигая 17 % при 10 мбар. Комхир отметил разброс значений производительности ($90 \% \pm 5 \%$) для разных экземпляров насосов.

В методике, применяемой в ГДР, в показания озонозонда вводится суммарная поправка, обусловленная изменением номинальной (устанавливаемой заводскими испытаниями) скорости прокачки насоса в зависимости от давления и изменения температуры ячейки. Эта поправка составляет 1 % при $p = 100$ мбар, 6,5 % при 30 мбар, 17 % при 10 мбар, достигая 26 % при 6 мбар [381]. В некоторых моделях озонозондов, например модели 730-7Т, для регистрации температуры насоса служит термистор. В индийском озонозонде температура насоса также измеряется в полете, однако поправки на производительность насоса при низких давлениях не вводятся. Методика измерений этим зондом разработана Сридхараном, ко-

торый установил, что такая поправка при давлениях ниже 20 мбар лежит в пределах общей точности измерений $\pm 5\%$.¹

Для уменьшения гибели озона в подводящих коммуникациях предполетная подготовка озонозонда включает прокачку больших (0,01 %) концентраций озона в течение длительного времени, от одного [337] до нескольких часов [396]. Однако полностью устранить явление гибели, по-видимому, не удастся, даже при тщательной подготовке. Дютш рассчитал величину f по 350 полетам зондов, сравнив общие количества озона X , измеренные озонозондом и параллельно спектрофотометром Добсона, и нашел $f = 1,11 \pm 0,14$. Правильность такой коррекции подтвердилась также статистической обработкой данных об озоне на высоких уровнях 10...20 мбар, на которых изменчивость озона стала существенно меньше после введения поправки [212].

Точность измеренных относительных изменений озона составляет 15 %, в то время как абсолютные величины измеряются с гораздо меньшей точностью — 35 % [212].

Важное методическое значение имеет сопоставление данных на подъеме и спуске, которые можно сравнивать при благоприятных ветровых условиях, если снабдить озонозонд парашютом. После разрыва оболочки зонд парашютирует со скоростью от 10 до 20 м·с⁻¹, что в 2—4 раза больше скорости подъема. Абсолютное и относительное сравнения двух профилей озона, получаемых так в одном эксперименте, позволяют при этом оценить постоянную времени прибора в реальных условиях. По лабораторным экспериментам, она составляет приблизительно 25 с, ограничивая, таким образом, вертикальное разрешение при подъеме масштабом высоты порядка 100 м. Наблюдаемые большие расхождения между подъемом и спуском в тропосфере, где содержание озона относительно мало и соответственно ошибки возрастают до 100 %, свидетельствует о преимуществе измерений на спуске, когда во всасывающем устройстве разрушение озона меньше.

Много ценной в методическом отношении информации было получено при сравнительных одновременных пусках химических и хемилюминесцентных озонозондов. Они в первую очередь отметили сильный сглаживающий эффект химического прибора, не позволяющий регистрировать тонкую структуру распределения озона, доступную хемилюминесцентному зонду. Сравнение хемилюминесцентных и химических озонозондов (данные приведены в обзорной работе Л. Г. Большаковой [17]) показало также, что в тропосфере

¹ Индийский электрохимический озонозонд был разработан в Лабораториях по исследованию озона в Пуне, принадлежащих Индийскому департаменту по метеорологии, и изготавливается серийно мастерскими Департамента там же. С 1964 г. озонозонды регулярно выпускаются в Пуне (18° с. ш.), а с 1971 г. — раз в две недели в Тривандруме (8° с. ш.) и Нью-Дели (28° с. ш.). Осуществление этой программы дает ценную информацию о поведении тропического озона и его связях с движениями воздушных масс из более северных районов.

первые из них показывают меньшие концентрации. Одной из причин этого может быть присутствие других окислителей, кроме озона, которые влияют на электрохимические измерения и не влияют на хемилюминесцентные.

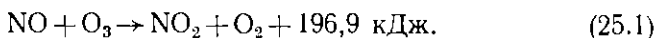
§ 25. Хемилюминесцентный метод измерения озона

Несмотря на многочисленные трудности методического, экспериментального и технологического характера, хемилюминесцентный метод измерения атмосферного озона давно завоевал себе славу в силу своей простоты и изящества. Он применяется в самых разнообразных условиях: в лаборатории, на борту самолета, аэростата, ракеты, при исследовании приземного озона. Там, где требуется высокая точность, быстрота, оперативность измерений, этот метод оказывается вне конкуренции.

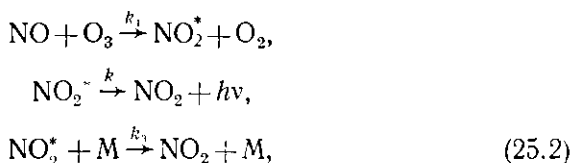
Хемилюминесценция — выделение света при химических экзотермических реакциях — является одной из разновидностей более общего явления люминесценции — свечения, вызываемого поглощением веществом какого-либо вида энергии. Процесс можно разделить на две стадии: возбуждение и люминесценцию. Стадия возбуждения включает образование в результате химической реакции частиц в возбужденном состоянии, из которого возможен переход с излучением — люминесценция. Эта вторая стадия приводит к излучению фотона, и возбужденная молекула переходит в нормальное состояние. Запрещенные квантовомеханическими правилами отбора переходы приводят к так называемой фосфоресценции, разрешенные — к флуоресценции. Хемилюминесценция — неравновесный процесс. В энергию возбуждения может перейти энергия, численно равная сумме теплового эффекта и энергии активации. Поэтому свечение должно наблюдаться в той спектральной области, которой соответствует энергия, выделяющаяся в одном элементарном акте возбуждения, или же в более длинноволновой области. Одновременно в области химической реакции интенсивно идет дезактивация богатых избыточной энергией продуктов реакции. Общая скорость реакции хемилюминесценции, очевидно, пропорциональна скорости образования продукта, квантовому выходу возбуждения и квантовому выходу люминесценции. Произведение двух последних коэффициентов представляет общий выход хемилюминесценции — КПД преобразования химической энергии в излучение. Для разных реакций он различается очень сильно — иногда на тринадцать порядков. Максимальный выход — несколько процентов — наблюдается лишь для небольшого числа реакций.

Хемилюминесцентные реакции могут протекать в жидкой, твердой и газовой фазах. Газофазные реакции, которые были исследованы ранее других и более подробно, отличаются сравнительными простотой химического механизма и высокой интенсивностью свечения, а также простотой структуры излучающих продуктов —

атомов и легких молекул. Кроме реакции с этиленом, одной из важных газозависимых хемилюминесцентных реакций, которая может быть использована для озонотрии, является



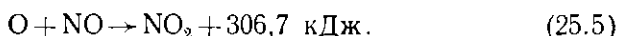
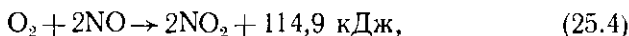
Если предположить следующий механизм реакции:



то интенсивность свечения можно записать в виде

$$I = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}] [\text{O}_3]}{k_2 + k_3 [\text{M}]}, \quad (25.3)$$

где k_1 , k_2 , k_3 — константы соответствующих реакций; М — гасящая молекула; звездочкой отмечено возбужденное состояние. Спектр свечения занимает широкую полосу в ближней ИК области с максимумом около 1,2 мкм и представляет мощный континуум с наложенной серией диффузных полос. Поскольку озон почти всегда находится в смеси с молекулярным и атомарным кислородом, то необходимо принять во внимание возможное наложение спектров при следующих реакциях:



Однако эффективность первой реакции мала, а эффект второй реакции может быть отделен фильтром, поскольку максимум ее свечения лежит в видимой области. При измерениях на ракете можно использовать один и тот же реактор с окисью азота для наблюдения вертикальных распределений атомарного кислорода (днем выше 60 км) и озона (ниже 60 км). Реакция озона с окисью азота происходит в атмосфере в естественных условиях и может явиться источником систематических ошибок при измерении O_3 , когда наблюдается вертикальное распределение свечения возбужденных молекул кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ с $\lambda = 1,27$ мкм. В частности, в некоторых работах по этому методу обнаруживается слишком высокое содержание озона ниже 40 км, т. е. на тех высотах, где абсолютные концентрации озона и окиси азота велики, а давление воздуха еще недостаточно велико для эффективной дезактивации возбужденного комплекса NO_2^* .

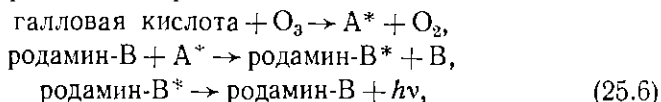
Большинство работ по более сложной и менее изученной хемилюминесценции в растворах выполнено с несколькими реакциями,

дающими яркое свечение: окисление люминола, люцигенина, акридина, реактивов Гриньяра и родственных им соединений [28]. Механизм возбуждения этих реакций исследован недостаточно, не выделены даже с достоверностью их стадии, на которых происходит возбуждение. Объясняется это как большой сложностью химического механизма реакций, идущих через многие промежуточные стадии, так и неясностью строения промежуточных соединений и их свойств. Тем не менее практически важно использовать многие такие реакции в озонотрии. Первый удачный опыт хемилюминесцентного измерения атмосферного озона относится, по-видимому, к 1935 г., когда М. А. Константинова-Шлезингер наблюдала в условиях высокогорной экспедиции на Эльбрусе [73] флюоресценцию акридина, образующегося при окислении раствора дигидроакридина озоном. В лабораторных условиях используется реакция озона со щелочным раствором люминола. А. Г. Степанова и Е. А. Божевольнов предложили для этого ячейку из пористого стекла и разработали метод для непрерывного определения озона в газовом потоке [116]. Еще раньше М. Г. Дмитриев и Н. А. Китросский применили бумагу, пропитанную смесью люминола с гематином в слабом растворе соды [49].

Важным этапом в развитии хемилюминесцентного метода явилась работа Берсиса и Вассилиу, исследовавшими свойства раствора галловой кислоты с родамином-В в этаноле [154]. Дело в том, что при использовании одного родамин-В, как, например, в методе В. Регенера [365—367], происходят довольно быстрое прямое окисление высвечивающего реагента и другие побочные эффекты. Галловая кислота используется в качестве акцептора озона, а родамин-В остается химически неизменным в ходе измерений, выступая как акцептор химической энергии и источник фотонов. Галловая кислота была выбрана по следующим причинам. 1) она содержит три гидроксильные группы и поэтому имеет хороший квантовый выход (при реакциях озона с полифенолами наблюдали быстрое возрастание суммарного света с возрастанием числа гидроксильных групп); 2) из-за наличия карбоксильных групп она не создает задержки, т. е. излучение света начинается одновременно с реакцией; 3) галловая кислота защищает родамин-В от непосредственного окисления; 4) продукты окисления галловой кислоты не окрашены и поэтому не оказывают экранирующего действия; 5) раствор галловой кислоты в этаноле не взаимодействует с кислородом; 6) для нее не характерно самосвечение; 7) возбужденные молекулы — продукты реакции озона с галловой кислотой — оказываются на таких энергетических уровнях, что передача энергии родамину-В, ответственному в конечном счете за испускание фотонов, становится возможной с удовлетворительным по значению квантовым выходом.

Родамин-В является хорошим акцептором энергии при реакции галловой кислоты с озоном, не самоизлучает, стабилен по отношению к кислороду, в присутствии галловой кислоты не окисляется непосредственно озоном. Присутствие небольшого количества влаги

не влияет на свойства родамина-В. Берсис и Вассилиу считают доказанным, что протекающие реакции можно записать в виде



где A^* — возбужденный промежуточный продукт, результат реакции галловой кислоты с озоном, В — конечный продукт окисления. Используя реакционную ячейку объемом 10 мл с отношением в растворе галловая кислота—родамин 50 : 1, авторы достигли постоянства чувствительности к озону в течение 20 ч непрерывной работы при потоке газа $64 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ и концентрации озона 100 млн^{-1} . Предельная чувствительность метода, правда, была невысока и составляла всего 3 млн^{-1} . Отметим еще довольно интересное (и важное для ракетной методики) обстоятельство. Взаимодействие галловой кислоты с озоном, передача энергии возбуждения родамину-В и последующее излучение идет в целом с гораздо меньшей временной задержкой, чем в случае реакции одного родамина-В с озоном.

Поэтому вполне естественной была попытка использовать эту комбинацию веществ в качестве чувствительной к озону поверхности твердого тела. В. Регенер применял уже с 1961 г. плексигласовые диски, покрытые специально приготовленной пастой на основе родамина-В, в анализаторах атмосферного озона, с помощью которых был проведен цикл пионерских исследований в свободной атмосфере (на зондах) и у поверхности земли [368]. Рандхава разработал малогабаритный ракетный прибор, в котором использовались аналогичные диски [358]. Е. Хилсенрат вместе с сотрудниками фирмы Панаметрикс создал уникальный комплекс ракетной аппаратуры, в котором был применен состав, использованный в [259], нанесенный на диск из пористого стекла.

И, наконец, надо упомянуть специально разработку промышленного анализатора с чувствительным хемилюминофором из родамина-В и галловой кислоты, который наносится на диск из спеченного стекла. Доклад об этом приборе был сделан представителями фирмы Филипс (Нидерланды) в 1977 г. на 3-м Конгрессе Международного института по озону в Париже [409]. Поскольку при измерениях в наземных и лабораторных условиях чувствительный элемент может быть подвержен влиянию влаги и других химически активных субстанций, для исключения этих вредных эффектов конструкторы применили автоматическую схему с периодической калибровкой элемента от встроенного генератора озона, аналогичного применяемому в приборах с этиленом (см. § 19). Сигнал калибровки используется для автоматической коррекции электронного усиления (нужной из-за возможного изменения чувствительности дисков) после каждого 80-секундного цикла, состоящего из 40-секундной экспозиции диска в газе без озона, 20 с измерения и 20 с калибровки. Максимальный коэффициент коррекции автоматической

калибровки 8, т. е. чувствительность диска может уменьшиться в 8 раз без изменения выходной чувствительности прибора.

Основные характеристики анализатора: время работы диска без замены на новый 3 месяца; номинальные пределы 0,17 и 0,50 млн⁻¹; шумы (максимальные отклонения) при концентрациях озона 0 и 500 млрд⁻¹ соответственно 0,15 и 3 млрд⁻¹, объемная скорость 0,6 л·мин⁻¹; температурный коэффициент менее 0,3% на 1°С; климатические условия: температура 0...35°С, влажность 10...95%, давление 533...1066 мбар. Благодаря высокой чувствительности твердотельных элементов к озону (в 100 раз большей по сравнению с реакцией между этиленом и озоном), меньшим габаритам и отсутствию громоздкого баллона с реагентом, описанный прибор может вытеснить существующие газофазные хемилюминесцентные анализаторы и стать основой для атмосферной озонотрии.

Первые в нашей стране исследования хемилюминесценции озона с родамином-С были проведены Л. Г. Большаковой и В. А. Васильевой. Ими были получены данные о спектре хемилюминесценции этой реакции, основная энергия которой оказалась сосредоточенной в интервале 550...650 нм [17, 18].

В Центральной аэрологической обсерватории в течение ряда лет проводится разработка хемилюминесцентного метода измерения озона на ракете [59, 74, 284]. В качестве подложки для реагентов (родамин-С и галловая кислота) используются диски из высококремнеземного пористого стекла (ВКПС). Такой тип подложки позволил обойтись без сложной процедуры приготовления пасты [367] и сделать диски нужных размеров с достаточной механической прочностью для использования в ракетных приборах. Образцы ВКПС получают путем термической и химической обработки определенной смеси исходных стекол, принадлежащих системе с $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В процессе термообработки они разделяются на две компоненты, одна из которых легко растворяется в кислотах. Получающаяся структура с эффективным радиусом пор порядка 10 нм обладает высокой удельной поверхностью (примерно 70 м²·г⁻¹), почти приближаясь по этому параметру к силикагелям.

Исследование полученных озоночувствительных образцов на реакцию с озоном проводится на вакуумной установке, упрощенная схема которой представлена на рис. 39. Первый вариант установки был описан ранее в [74].

Озоновоздушная смесь создается в баллоне 2 путем последовательных напусков кислорода высокой чистоты через включенный разрядник 6, а затем азота особой чистоты. При этом предусмотрен контроль влагосодержания этих газов. Для измерения содержания озона в смеси служит кювета 1, имеющая в торцах кварцевые пластины. Методика определения озона заключается в регистрации двух интенсивностей УФ излучения, при отсутствии и присутствии поглотителя в кювете. Узкий пучок света от кварцевой лампы 10 формируется диафрагмами и, проходя через кювету, попадает на

щель двойного монохроматора ДМР-4 12, который выделяет необходимый спектральный интервал вблизи $\lambda = 253,7$ нм. В качестве регистратора выходного сигнала, создаваемого ФЭУ-18А, расположенным за выходной щелью монохроматора, использовался усилитель постоянного тока ИМТ-05 с самописцем КСП-4.

Требуемые давления, концентрации озона и скорости воздушного потока в лабораторной и полетной реакционных камерах 3 и 4, которые содержат озоночувствительные диски, создавались при напуске озонированного воздуха из 2 через стеклянные капилляры

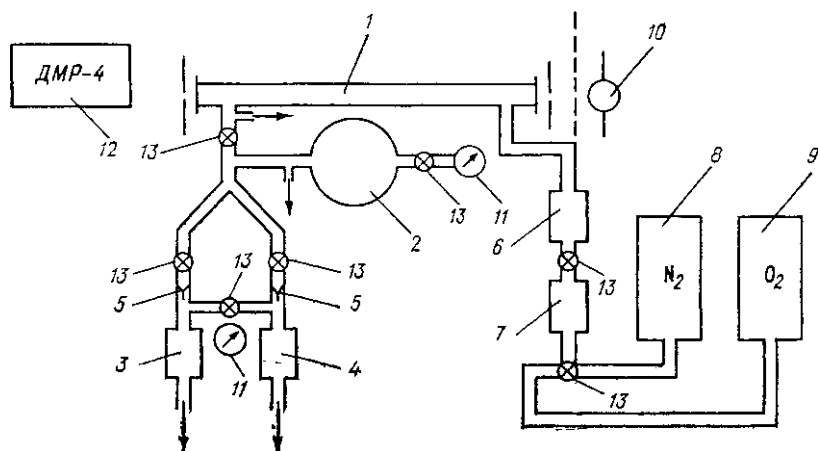


Рис 39 Вакуумная озонметрическая установка

1 — кювета, 2 — баллон для хранения озона 3 — лабораторная реакционная камера, 4 — полетная реакционная камера 5 — капилляры 6 — разрядник 7 — кулонометрический измеритель влажности, 8 — баллон с азотом особой чистоты 9 — баллон с кислородом высокой чистоты 10 — газоразрядная кварцевая лампа 11 — манометры 12 — монохроматор ДМР 4, 13 — вакуумные краны

5, проводимость которых была одинаковой. Для уменьшения гибели озона на стенках пришлось подвергать вакуумные коммуникации длительным экспозициям больших концентраций озона, добиваясь при последующих экспериментах строго стационарного режима и четкой повторяемости результатов. Для уменьшения влияния металлических поверхностей реакционных камер на озон были использованы вкладыши из тефлона.

Концентрация озона в камерах рассчитывалась по отношению давлений в баллоне и камере с учетом измеренной в кювете концентрации озона. При этом предполагалось, что гибелью молекул озона на стенках капилляра и трубках вакуумной системы можно пренебрегать. Это предположение следует, однако, тщательно проверить на опыте при низких давлениях.

Для экспериментального изучения влияния параметров озонвоздушной смеси на светимость озоночувствительных дисков было использовано три метода:

— метод непрерывной стационарной откачки при постоянном расходе через капилляр; в этом случае давление в реакционной камере постоянно и определяется скоростью откачки и расходом газа через капилляр, а объемная скорость зависит от установившегося давления и расхода газа;

— метод натекания в предварительно откачанный до определенного, малого, давления объем при постоянном расходе через капилляр; использование двух сильно отличающихся объемов позволяет исследовать динамические (инерционные) характеристики используемой системы и самих озоночувствительных дисков;

— метод натекания в те же объемы при переменном расходе через капилляр в относительно короткий промежуток времени (порционный напуск).

Использование этих методов вместе с техническими возможностями оборудования и аппаратуры позволило проводить эксперименты при следующих условиях: давление $10^3 \dots 10^5$ Па, относительная концентрация озона $1 \dots 1000$ млн $^{-1}$ (числовые плотности $10^8 \dots 10^{16}$ мол·см $^{-3}$), объемные скорости потока озонородной смеси: $0 \dots 10^3$ см 3 ·с $^{-1}$ (в стационарном режиме). Изменение последнего параметра в первом методе, к сожалению, пока ограничено малой производительностью используемого вакуумного насоса, что не позволяет установить точную границу диапазона, в котором сигнал образца не зависит от скорости потока. Тем не менее проведенные эксперименты с озоночувствительным диском в лабораторной реакционной камере (см. рис. 39) позволили сделать следующий важный для практики вывод:

При достаточно больших ($V > 10^3$ см 3 ·с $^{-1}$) объемных скоростях потока озонородной смеси над чувствительным элементом и при постоянной относительной концентрации озона интенсивность свечения элемента, регистрируемая фотоумножителем как функция давления, может быть представлена линейной зависимостью. Это важное обстоятельство следует учитывать при конструировании бортовых (ракетных, зондовых и самолетных) хемилюминесцентных озонметров и при создании и отработке методики обработки данных.

Сложнее обстоит дело с влиянием относительной концентрации озона r_{3m} на светимость чувствительного элемента. В общем виде можно записать

$$I = K p^n r_{3m}^m. \quad (25.7)$$

Здесь I — сигнал ФЭУ в микроамперах; p — давление; r_{3m} — в млн $^{-1}$; K — константа градуировки; $0,5 \leq n \leq m \leq 1$; при $V \rightarrow \infty$ $n \rightarrow 1$. По результатам экспериментов при ограниченных параметрах ($p < 6,7$ мбар, $r_{3m} < 20$) $n = m \approx 1$ и обработка данных полетных экспериментов производится по упрощенной формуле

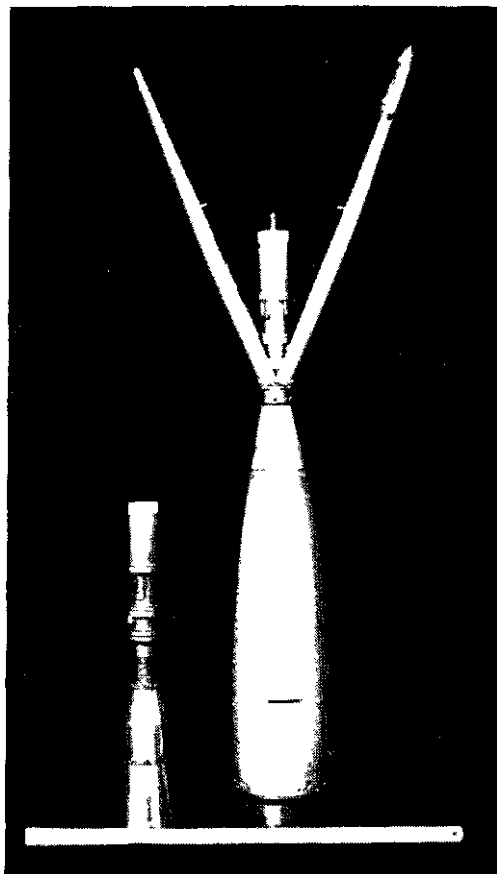
$$I = K p r_{3m}. \quad (25.8)$$

Достигнутая предельная чувствительность к озону разработанных хемилюминесцентных дисков составляет величину порядка 10^8 см^{-3} и ограничена главным образом величиной темнового тока использованных экземпляров ФЭУ-35.

Ракетный озонметр (рис. 40) состоит из следующих основных частей. реакционной камеры, фотоумножителя, усилителя постоян-

Рис. 40 Общий вид головной части метсорокеты М-100Б с аппаратурой хемилюминесцентного озонметра

Слева — блок реакционной камеры состыкованный с блоком электроники. Вверху головной части показаны разведенные защитные створки сбрасываемые после прохождения ракетой плотных слоев атмосферы и вскрывающие с помощью тросиков входные и выходные патрубки реакционной камеры. Для масштаба сфотографирована метровая линейка



ного тока с блоком контроля, преобразователя высокого напряжения, электропитания и телеметрической системы. Реакционная камера — это трубка полного давления Пито, открытая с двух концов. Поток воздуха через камеру проходит за счет разности давлений, возникающих на входе и выходе трубы. Проводимость реакционной камеры для воздушного потока является достаточно высо-

кой, так что постоянная времени системы менее 0,5 с. На входе и выходе реакционной камеры имеются две световые ловушки. Передняя часть трубки Пито имеет специальную конфигурацию (типа входного диффузора), чтобы уменьшить влияние угла атаки головной части ракеты при спуске на парашюте. Световая эмиссия диска регистрируется ФЭУ-35 и логарифмическим усилителем постоянного тока. Выходной сигнал фотометра передается на Землю 6 раз в секунду посредством стандартной телеметрической системы ракеты М-100, причем система эта калибруется в полете. Некоторые пара-

метры системы, нужные для расчета (высокое напряжение, калибровка усилителя, температура в различных частях озонозонда), также телеметрируются.

Реакционные камеры ракетных озонозондов были исследованы на установке (см. рис. 39). Абсолютная калибровка озонметров в первых экспериментах не производилась, поскольку основной задачей было испытание разработанной аппаратуры и опробование метода в условиях, близких к атмосферным.

В применявшихся ранее приборах интенсивность свечения хемилюминесцентного вещества была пропорциональна произведению концентрации озона и скорости потока [259, 357]. Таким образом, необходимо было точно знать скорость потока в камере. В рассматриваемом приборе использовался другой метод, поскольку в нем скорость потока на 2—3 порядка больше, чем в ранее описанных ракетных озонозондах [259, 357]. При этом интенсивность света пропорциональна концентрации озона и не зависит от скорости потока даже при больших изменениях последнего. Это было показано в лабораторных экспериментах [134] в диапазоне давлений 4 . . . 67 мбар.

Физическое объяснение этому явлению заключается в том, что скорость конвективной диффузии при большой скорости потока над поверхностью диска намного превосходит скорость диффузии газа в поры диска, так что равновесная концентрация молекул озона вблизи поверхности становится равной концентрации озона на входе в камеру (диффузионный пограничный слой исчезает). Этот факт очень важен для полетных экспериментов, так как изменение угла атаки зонда во время парашютирования не влияет на интенсивность света и можно использовать формулу (25.8).

При обработке показаний полетных озонметров, чтобы получить абсолютные концентрации озона в атмосфере, были использованы данные измерений общего содержания озона. Расчет параметров газа внутри прибора по параметрам свободной атмосферы проводился с помощью известных газодинамических соотношений для континуального режима.

С помощью ракет М-100Б в декабре 1975 г. на станции Волгоград были проведены два ночных измерения озона в атмосфере. Аппаратура озонметров работала удовлетворительно. Предварительные результаты этих наблюдений были доложены на Международном симпозиуме по атмосферному озону [284]. Рисунок 41 показывает два профиля плотности озона, определенные 19 и 24 декабря 1975 г. На рис. 42 представлены результаты обработки телеметрических сигналов ракетного озонметра при его спуске на парашюте в тропосфере. В правой части рисунка приведены все экспериментальные точки, соединенные прямыми, для нижнего километрового слоя. Высотное разрешение полученной информации об озоне составляет в тропосфере величину порядка 1 м. Аналогичная тонкая структура сигналов озонметра наблюдается и в стратосфере. Анализ полученных данных показывает существование неоднородностей

порядка десятков метров и больше в стратосфере и более мелких неоднородностей в тропосфере.

Тонкую структуру в распределении озона и температуры и их взаимную корреляцию наблюдали также с помощью хемилюминес-

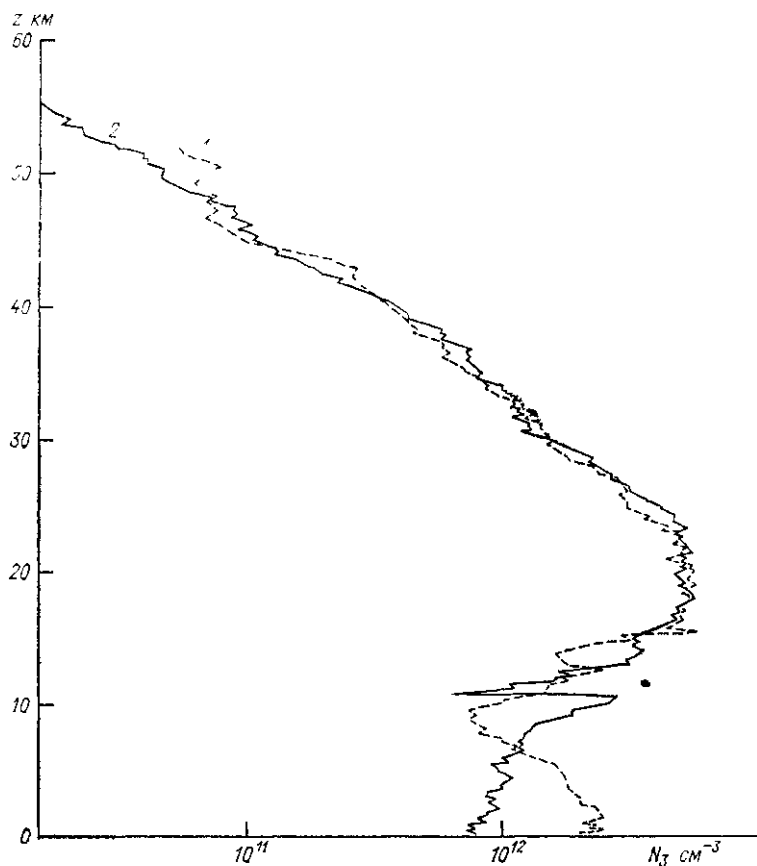


Рис. 41 Результаты измерений ночных профилей концентрации озона хемилюминесцентным методом на ракетах М 100Б 19 декабря (1) и 24 декабря (2) 1975 г

центного метода Регенер и Алдаз в 15-метровом слое над поверхностью Земли, причем амплитуда неоднородностей содержания озона с характерным размером 1—2 м достигала 50 % [368].

В стратосфере были зарегистрированы неоднородности размером 5 . . . 10 м с помощью хемилюминесцентного (газофазного работающего на этилене) озонметра, поднимаемого на аэростате. Более крупные (50 . . . 100 м и более) сходные неоднородности в профиле озона были отмечены как на подъеме, так и на спуске. Этот сложный

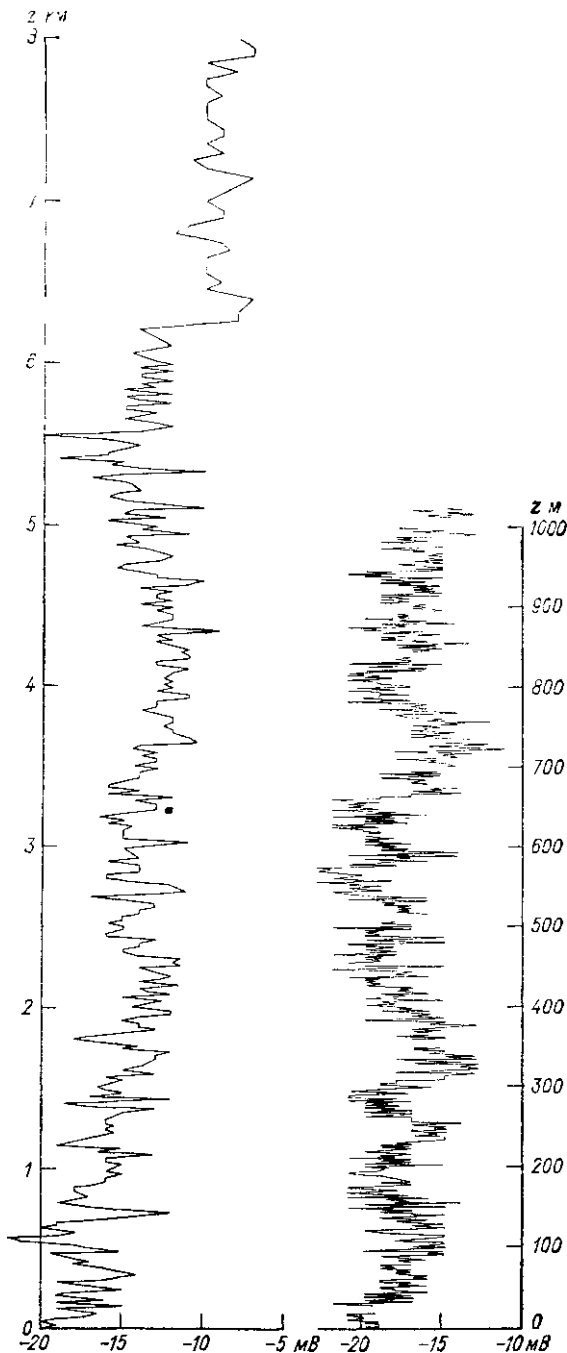


Рис 42 Запись телеметрических сигналов хемилюминесцентного ракетного зонда при спуске на парашюте в зависимости от высоты в нижнем километровом слое (справа) и результаты выборочной обработки телеметрических сигналов в слое 0—10 км (слева)

Телеметрический сигнал — 12 мВ соответствует примерно 10^{12} мол·см⁻³, а изменение от —10 до —15 мВ соответствует изменению концентрации озона около 30%

прибор (вес около 25 кг, размер до 2 м) разработан Эмдье и Бара [133].

Хемилюминесцентные датчики озона широко и с успехом использовались в зондовых и ракетных приборах в суровых условиях Арктики и Антарктики. Так было получено много новых результатов, в частности, о структуре верхней атмосферы и нижней мезосферы в период полярной ночи. Хилсенрат установил, что изменчивость озона в мезосфере в это время достигает фактора 10, причем во время зимних перестроек циркуляции (потеплений) содержание озона там возрастает [258]. Аналогичные данные получили Рандахава и Мегил, проводившие запуски малых ракет в период авроральной активности. Однако зарегистрированное увеличение концентрации озона выше 60 км в 5 раз по сравнению со спокойными условиями авторы не связывают непосредственно с прямым воздействием авроральных явлений, например потоков энергичных электронов, а видят основную причину в динамических процессах [359].

Хемилюминесцентный зонд был, разумеется, использован и для наблюдения суточного хода озона. При этом, вероятно, наиболее надежны данные Хилсенрата, обнаружившего выше 60 км увеличение ночной концентрации в 2 раза по сравнению с дневной [258].

Заключая рассмотрение основных аспектов хемилюминесцентного метода, подчеркнем, что этот метод измерения озона применительно к метеорологической ракете имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с оптическими и химическими методами:

- метод не требует внешнего источника УФ излучения (Солнца или Луны), поэтому он может быть использован в любое время суток (а в нижних слоях атмосферы при любой облачности);

- в отличие от оптического, интегрального метода, хемилюминесцентный метод позволяет проводить практически непрерывную регистрацию озона в функции высоты;

- использование метода не зависит от давления атмосферного воздуха, как у электрохимических методов;

- метод обладает высокой чувствительностью и малой инерцией; это позволяет использовать его на ракете на высотах от Земли до 100 км, что невозможно никаким другим методом;

- техническая реализация метода в прибор по своим весовым и габаритным характеристикам позволяет сделать его сетевым, пригодным для массового использования на метеорологической ракете (например, типа М-100) в комплексе с другими видами измерений (температуры, давления, плотности, атомарного кислорода, водяного пара и др.).

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЗОНА

Поскольку озон — один из наиболее стратифицированных газов атмосферы и его стратификация весьма изменчива, ее описание содержит большую информацию о влияющих на озон процессах, Вертикальное распределение (ВР) озона носит на себе сильный отпечаток как фотохимических, так и динамических процессов озоносферы — формы движения стратосферы и тропосферы.

Вместе с тем знание ВР важно для прогноза условий полета сверхзвуковой авиации. Действительно, нагнетаемый в салон самолета и содержащий много озона внешний воздух стратосферы может быть опасен для здоровья пассажиров и команды.

Главные черты ВР — это малое количество озона в тропосфере, резкое нарастание парциального давления озона p_3 , начиная с некоторого переломного уровня, так называемой озонопаузы $H_{оп}$, до максимального его значения $p_{3м}$ на уровне озонного максимума H_m и затем постепенное убывание p_3 на больших высотах. Можно характеризовать ВР с помощью озонограммы — с помощью кривой $p_3(z)$. Черты ВР зависят от фотохимических явлений и процессов переноса озона, а следовательно, от широты, сезона, географических условий, синоптических процессов и пр.

Специального внимания заслуживает мезосферный озон и изменения его при так называемых стратосферных потеплениях. Наблюдение озона в мезосфере необходимо для апробации фотохимических теорий, поскольку фотохимические процессы там интенсивны, а динамические существенно подавлены.

§ 26. Типы вертикального распределения озона

Существуют ли в атмосфере некоторые дискретные физические процессы, создающие характерные для них типы ВР озона? Так, в большом обзоре фотохимической проблемы озона [214], Х. У. Дютша нет формальной типизации ВР.

Фотохимическая теория, действительно, не дала Дютшу основания выделить какие-либо специальные формы озонного слоя. Однако в дальнейшем он говорит о «типичном летнем распределении озона в субтропическом воздухе», об «озоне полярного воздуха» и об его экваториальном распределении, вводя в изучение озона понятие о дискретных синоптических воздушных массах.

В том что, существует по крайней мере два главных типа ВР озона — тропический и полярный, убеждает нас ряд независимых доводов. Известно, прежде всего, что примерно под 30° широты в каждом полушарии проходит довольно четкая граница тропической области со сравнительно малым и очень постоянным общим содержанием озона X и полярной области, где X велико и притом очень изменчиво. Высокая и низкая тропопаузы, свойственные этим областям, близко совпадают в них с озонопаузой. Наконец, весьма четкое различие X и ВР по обе стороны струйного течения и резкие, хотя обычно небольшие, изменения озона у фронтов определению указывают, что озон меняется с воздушными массами.

Поэтому мы сохраним здесь основы нашей классификации типов ВР 1973 г., но не будем связывать с ней озон верхних слоев стратосферы. Изучая ВР, мы рассмотрим главным образом распределение парциального давления озона $p_3(z)$, помня, что распределение плотности $\rho_3(z)$ мало отличается от него. В то же время распределение отношения смеси озона $r_3 = 1,67 p_3/\rho$ совершенно иное. Из-за быстрого убывания давления воздуха p с высотой, например, максимум r_3 расположен значительно выше H_m , иногда на высоте 35 . . . 38 км.

Наблюдения, сделанные в различных широтах, показывают, что существуют три типа ВР (рис. 43).

Тропический тип (тип А). Слой озона находится в целом на сравнительно большой высоте и максимальное парциальное давление озона p_{3m} 130 . . . 160 нбар отмечается на высоте $H_m = 24 . . . 27$ км [310]. Слой этот довольно постоянен, однороден и почти не имеет тонкой структуры. Он содержит лишь небольшое общее количество озона, около 260 . . . 270 Д. Е., которое мало меняется с сезоном. Тип этот характерен для зоны, занимающей половину поверхности Земли — до 30° широты, и всегда наблюдается при высокой тропопаузе. Он преобладает, например, над Бальбоа (Панама, 9° с. ш.), о. Каитон (3° ю. ш.), Триваидрамом (Индия, 8° с. ш.) и Ла-Пасом (Боливия, 16° ю. ш.) [283].

Умеренный тип (тип В). Слой озона находится на меньшей высоте ($H_m = 19 . . . 21$ км) и имеет большее, чем при типа А, p_{3m} — до 190 нбар, изредка и более. Слой этот изменчивее, нередко имеет тонкую стратификацию и даже вторичный максимум p_3 непосредственно над тропопаузой. Величина X в слое значительно больше, чем при типе А, примерно 340 Д. Е. Она еще увеличивается к весне и убывает осенью.

Тип В преобладает в умеренном поясе — к северу и югу от 35° широты — и очень четко отличается от типа А. Он всегда связан с низкорасположенной полярной тропопаузой. Вертикальное распределение озона в нем хорошо изучено по данным наиболее известных обсерваторий в Арозе и Тальвилле (Швейцария), Боулдере (США), Бельске (ПНР) и т. д. Иногда не вполне правильно считают что их данные описывают «среднее ВР озона».

Полярный тип (тип С). Слой озона расположен низко ($H_m = 13 \dots 18$ км), очень мощный и часто состоит из нескольких более тонких слоев, дающих резкие изломы кривой $p_3(z)$. Среднее p_{3m} в нем до 200 нбар. Его структура связана обычно с тонкой стра-

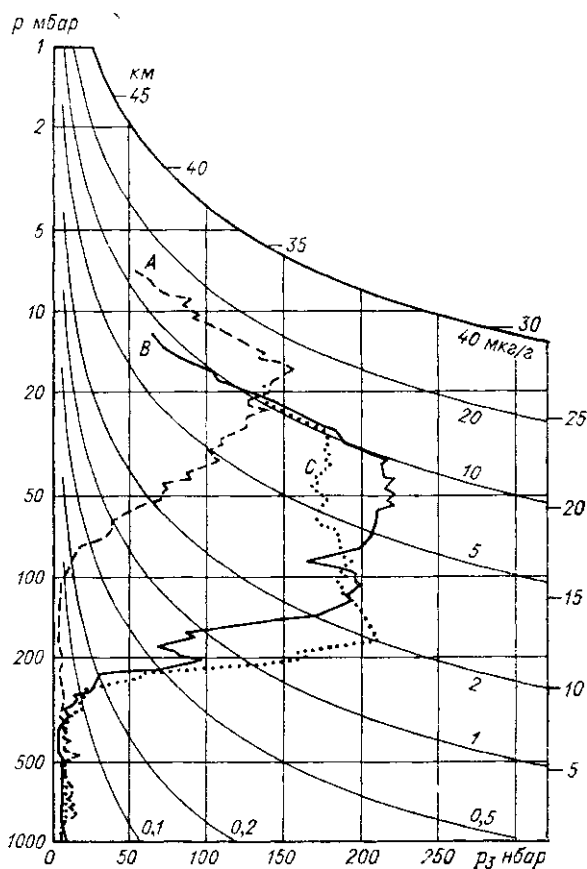


Рис 43 Характерное вертикальное распределение озона при различных его типах

Тип А о Кантон, 3° ю ш, 26 октября 1965 г, тип В Стерлинг (США), 39° с ш, 4 февраля 1965 г, тип С Бэрд (Антарктика), 80° ю. ш, 3 ноября 1964 г.

тификацией температуры (см. ниже), в частности с наличием вторичного максимума p_3 сразу над тропопаузой, в полярном воздухе довольно низко расположенной. Значение X при типе С велико, обычно $X > 400$ Д. Е. и может иногда превышать даже 600 Д. Е.

Тип С преобладает в полярных зонах и описывается, например, данными зондирования озона над Фербеиксом (Аляска, США) и обсерваториями Бэрд и Амундсен-Скотт в Антарктике. При нем

слой озона может опускаться, как и тропопауза, очень низко, до 5—6 км, создавая при этом повышение p_3 в тропосфере.

Между типами В и С существуют различные переходные формы. При типах В и С, очевидно, гораздо больше роль динамических процессов, при которых распределение озона сильнее зависит от различий вертикальных и горизонтальных переносов.

Факт, что тропический тип отличается малыми p_3 и X и большим H_m , а умеренный и полярный, наоборот, большими p_3 и X и малым H_m , не означает, к сожалению, что существуют тесная (отрицательная) связь и высокие коэффициенты корреляции $r(X, H_m)$ и $r(X, p_{3m})$, которые можно было бы использовать при прогнозе изменений озона. Малые ежедневные колебания p_3 , X и H_m , наблюдаемые в данном пункте, затемняют те изменения, которые происходят там, например, при смене тропической и полярной воздушной массы.

Вертикальное распределение озона в тропосфере, содержащей в тропическом поясе 4 . . . 8% (по данным А. Мани, даже до 10%), а в умеренном поясе более 10 % всего X , составит предмет особой главы этой книги.

§ 27. Среднее вертикальное распределение озона

Среднее ВР озона мы рассмотрим вначале по данным двух обсерваторий умеренного пояса — Хоэнпейссенберг (ФРГ, 48° с. ш.) и Стерлинг (США, 39° с. ш.). Над обеими обсерваториями преобладает тип распределения В, хотя порой тропические и арктические вторжения там заметно нарушают последнее.

На рис. 43 приведено среднее распределение озона над Стерлингом при наибольшем p_3 . В табл. 16 также указаны значения p_3 над Хоэнпейссенбергом в функции высоты z [147]. Тут и там во все месяцы года среднее p_3 в тропосфере немного повышается от уровня Земли вверх до высоты 2—3 км (до так называемой «пеплопаузы», см. [146]), т. е. существует довольно большой градиент dp_3/dz . Очевидно, в этом слое течет вниз поток озона, разрушающегося затем у поверхности Земли. Выше пеплопаузы p_3 в тропосфере несколько убывает с высотой, но отношение смеси $r_3 = 1,67 p_3/p$ все-таки растет и, следовательно, средний турбулентный поток озона направлен вниз.

Минимум p_3 достигается на высоте 7 . . . 10 км (около уровня 250 мбар). Выше происходит перелом градиента dp_3/dz и начинается быстрый рост p_3 с высотой — непосредственно над тропопаузой, в нижней стратосфере.

Как мы уже упоминали, иногда на высоте 12—13 км появляется местный, вторичный, максимум озона. В данных табл. 16 он замечен даже в средних значениях p_3 в период между мартом и июнем.

На рис. 43 и в табл. 16 мы видим, что в феврале слой озона опускается ниже всего и высота H_m максимального ' p_{3m} уменьшается

Таблица 16. Среднее годовое вертикальное распределение парциального давления озона p_3 над Хоэнпейссенбергом (ФРГ), 1967—1972 гг. (338 подъемов озонозондов)

z км	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
1	15	14	21	18	20	21	17	23	18	17	12	11	17
2	20	23	27	30	32	32	31	34	27	28	20	18	26
3	20	23	25	30	31	31	31	32	27	27	20	21	26
4	20	21	25	27	30	29	30	31	26	23	18	20	25
5	18	19	23	25	28	28	28	29	24	21	17	18	23
6	17	18	21	22	27	25	27	25	22	19	15	16	21
7	15	16	18	19	25	24	26	25	20	17	13	15	19
8	15	15	17	22	24	24	22	23	18	16	12	14	18
9	20	19	20	31	23	26	20	23	17	15	14	17	20
10	27	28	31	44	34	32	23	24	18	13	19	22	26
11	43	51	53	68	54	53	29	25	24	15	24	33	39
12	55	81	84	81	77	67	40	32	29	20	27	42	52
13	69	92	103	90	91	79	42	34	30	26	37	52	61
14	86	107	101	95	87	70	42	37	37	34	43	66	67
15	80	119	104	103	83	80	48	48	48	39	48	73	72
16	98	120	107	101	84	84	58	51	61	54	69	90	81
17	118	133	122	125	110	87	71	64	78	78	86	102	98
18	140	157	152	139	114	101	82	87	91	97	101	115	115
19	157	167	170	170	122	105	97	101	109	116	115	134	130
20	177	187	186	181	144	127	116	116	120	123	127	143	145
21	186	192	189	180	154	145	137	128	127	128	130	147	153
22	179	188	182	172	157	149	142	133	128	132	138	151	154
23	169	177	170	163	153	149	144	129	128	133	135	149	150
24	158	163	158	153	143	144	142	139	133	131	134	144	145
25	144	148	141	140	134	138	139	138	130	125	125	133	136
26	124	129	122	127	121	131	134	133	123	120	115	117	124
27	106	112	106	114	114	123	130	124	115	108	99	104	113
28	91	94	93	102	106	116	120	115	106	95	84	87	100
29	78	82	84	93	97	105	111	107	98	85	74	79	90
30	66	70	79	83	88	94	100	96	88	77	64	67	80
31	56	61	69	74	80	83	88	86	77	66	54	58	73
32	48	51	60	65	70	74	79	75	70	56	41	50	60
33	42	45	50	57	62	65	70	65	63	49	38	42	51
34	32	38	42	49	52	53	52	61	56	43	25	39	43
35	25	39	36	39	43	46	53	64	50	37	28	36	38

над Хоэнпейссенбергом до 20,8 км, а над Стерлингом до 22,0 км. На этих высотах среднее $p_{3м}$ в обоих случаях 189 нбар. Заметим, что зимой и весной $p_{3м}$ в отдельных случаях может быть довольно высоким, как, например, над Флоридой 18 января 1965 г., где было $p_{3м} = 277$ нбар на высоте 21 км, и над Бедфордом в США на следующий день, 19 января 1965 г. ($p_3 = 298$ нбар на высоте 13 км).

Начиная с мая среднее значение H_m в северном полушарии заметно возрастает, а $p_{3м}$ убывает. К осени слой озона в умеренных широтах как бы приподнимается до 24 км и давление озона на уровне H_m уменьшается до 137 нбар в Хоэнпейссенберге. Возможно, что

этот годовой ход свойств слоя озона зависит от появления при общем господстве типа В временами типа С зимой и типа А летом.

Средние кривые ВР над Бальбоа (Панама, 9° с. ш.) соответствуют приближенно характерным кривым для типа А (см. рис. 43). В тропической зоне и среднем всегда H_m около 26 км и $p_{3m} = 136 \dots 139$ нбар. Здесь круглый год, очевидно, и высота тропопаузы, и циркуляция атмосферы одинаковы, а соответственно постоянен и озон. Иногда H_m увеличивается до 28,2 км, как это наблюдалось, например, над Тривандрамом в Индии [310]. Лишь изредка тут случаются резкие разрастания слоя озона. Так, например, над Бальбоа 27 февраля 1963 г. p_3 увеличилось до $581 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ на высоте 24,9 км [283].

Наиболее велики различия озонного слоя летом и зимой в Арктике. Над Туле (76° с. ш.) зимой H_m уменьшается до 16 км и среднее p_{3m} возрастает до 207 нбар, а в отдельных случаях, как, например, 28 ноября 1964 г., до 262 нбар. Парциальная плотность озона p_3 над Туле достигала 27 февраля 1963 г. на высоте 15 км $795 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а над Гус-Бей 8 декабря 1964 г. на высоте 17,7 км — рекордного значения $826 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ (при $p_3 = 313$ нбар).

Летом p_{3m} над Туле убывает в среднем до 173 нбар. Выше 25—26 км (Дютш указывает в [214], что эта «высота обращения» довольно постоянна) сезонные различия p_3 меняют знак. Летом там p_3 больше в тропической зоне, чем в арктической. Это различие связано с так называемым эффектом Дютша (см. гл. VIII) — с переносом озона в верхней стратосфере из низких широт в высокие.

§ 28. Вертикальные разрезы p_3 и r_3

На рис. 44 представлен средний вертикальный разрез p_3 озона, отдельно для марта—апреля (сезон максимума озона в северном полушарии) и октября—ноября (сезон северного минимума) примерно до высоты 35 км. Разрез построен по данным всех наблюдений с помощью озонзондов и по эффекту обращения до 1970 г. [214].

В тропической зоне выделяется очень бедная озоном и вместе с тем высокая тропическая тропосфера, в которой везде $p_3 < 10$ нбар. Над ней главный слой озона высоко приподнят (до уровня 21—20 мбар). Значительно ниже (на уровне около 70 мбар в северном полушарии и около 80 мбар в южном) расположена ось главного слоя озона весной в умеренных широтах с $p_3 > 220$ нбар и $p_3 > 200$ нбар. В умеренных широтах тропосфера также богаче озоном ($p_3 > 20$ нбар), чем тропическая — под $40 \dots 50^\circ$ широты существуют, как мы увидим ниже, как бы частичные прорывы верхнего озона в нижнюю атмосферу (см. гл. VI).

Ниже оси главного слоя горизонтальный градиент p_3 направлен к экватору (кроме околополярных районов с более сложным распределением p_3), а выше оси — к полюсу. Он указывает направле-

ние горизонтального переноса озона большими вихрями атмосферы, длинными волнами и т. д.

Следует напомнить, что наблюдения эффекта обращения (без учета данных озонзондов) [146] дали гораздо меньшие значения

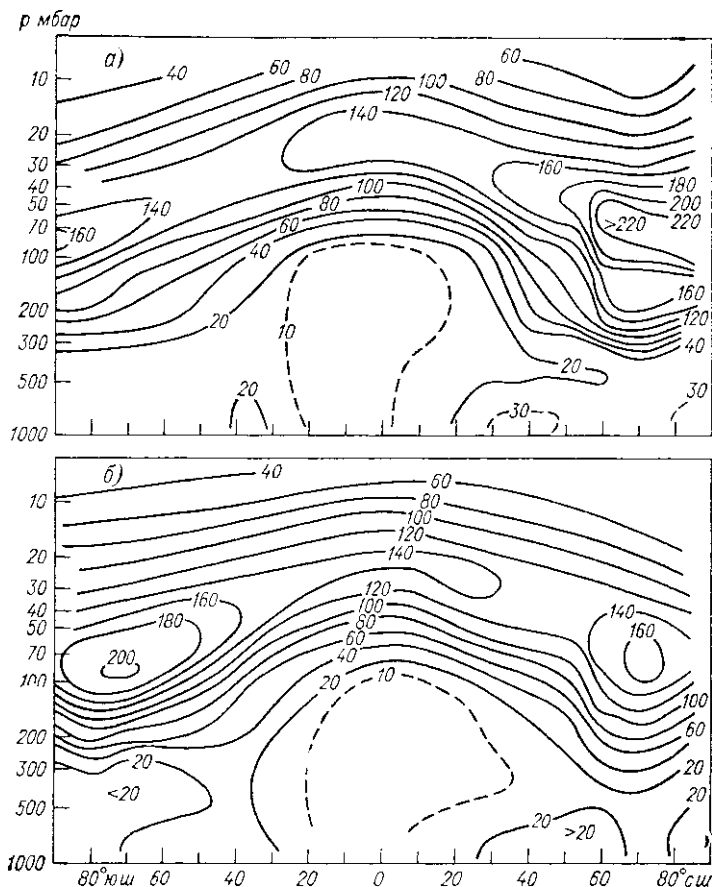


Рис 44 Вертикальный меридиональный разрез парциального давления p_3 озона в нанобарах [214]

а) март—апрель, б) октябрь—ноябрь

$p_{3м}$ (например, всего 140 нбар весной в северной полярной области вместо 220 нбар на нашем разрезе). Это показывает, как существенно сглаживает ВР метод обращения.

Существенно иначе выглядит вертикальный разрез r_3 — отношения смеси озона, например, для северного полушария (рис. 45) [213]. Поскольку $r_3 = 1,67 p_3/p$, уменьшающееся с высотой давление воздуха p сильно сглаживает распределение r_3 . Максимум $r_3 > 8 \cdot 10^{-6}$ находится весь год на средней высоте около 32—33 км.

Значения $r_3 > 5 \cdot 10^{-6}$ (такая концентрация озона уже весьма опасна для живых организмов) охватывают обширный слой атмосферы на высотах между 25 и 40 км от тропиков почти до самого полюса как осенью, так и весной. Лишь в нижней стратосфере граница области с $r_3 > 10^{-6}$ опускается в полярных широтах до $p = 180$ мбар весной и всего до $p = 120$ мбар осенью. Вероятно, форму этой границы повторяют также изолинии меньших r_3 внизу в тропосфере, где r_3 постепенно убывает с приближением к поверхности Земли.

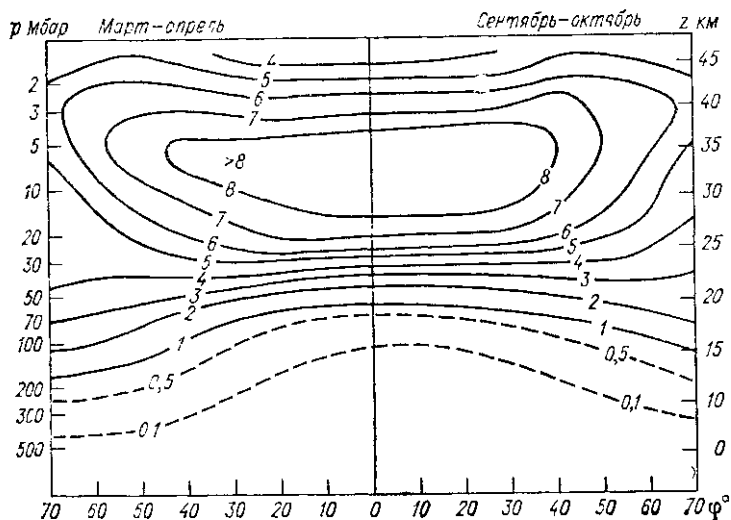


Рис 45 Вертикальный меридиональный разрез r_3 озона в млн $^{-1}$ в северном полушарии [213]

Ниже оси области максимальных r_3 вертикальное перемешивание воздуха создает в среднем поток озона вниз, а выше нее — поток озона вверх. Вертикальный градиент dr_3/dz , направленный вниз, особенно велик на высоте около 25 км в низких широтах — в области сильной инверсии, где, вероятно, перемешивание слабое.

В целом во всей атмосфере среднее $r_3 = 0,62 \cdot 10^{-6}$. Слой с высокими $r_3 > 6 \cdot 10^{-6}$ содержит не более 2 % всей массы атмосферы.

По разрезу p_3 можно оценить и среднюю температуру слоя озона. На уровне максимума p_3 в северном полушарии зимой в субарктической зоне температура эта около 213 К, летом — около 225 К, а в тропическом поясе — около 226 К. В умеренной зоне, например над Боулдером (США, 40° с. ш.), соответствующие температуры зимы 218 К и лета 223 К. Эти данные важны, в частности, для расчета фотохимических констант.

Нагревание (см. подробнее гл. IX), создаваемое в верхней стратосфере озоном, поглощающим ультрафиолетовую радиацию Солнца, достигает максимума на высоте около 47 км, где средняя

температура доходит летом до 290 К. На этой высоте $p_3 \approx 1$ нбар и $r_3 < 3 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом в стратосфере один над другим расположены максимум p_3 (22 . . . 27 км), максимум r_3 (32 . . . 33 км) и максимум нагревания атмосферы — 47 км. Поток ультрафиолетовой радиации, нагревающей озон и вместе с ним атмосферу, следовательно, между 32 и 47 км увеличивается с высотой очень существенно.

§ 29. Озонопауза и тропопауза

Еще в 1965 г. мы ввели понятие озонопаузы — уровня $H_{оп}$, на котором резко меняется, возрастая как бы скачком, вертикальный градиент dp_3/dz . Тогда же мы обнаружили по данным около 450 подъемов озонозондов в Северной и Южной Америке, в Антарктике и на Тихом океане очень четкую и тесную зависимость между высотой озонопаузы $H_{оп}$ и высотой тропопаузы $H_{тр}$.

Мы нашли, что в умеренных и полярных широтах, включая обсерваторию Амундсен-Скотт на Южном полюсе, озонопауза находится обычно ниже тропопаузы и разность $\Delta H = H_{оп} - H_{тр} < 0$. В среднем там летом $\Delta H = -0,29$ км. Наоборот, в тропическом поясе (обсерватории в Бальбоа и на о. Кантон) обычно $\Delta H > 0$ и летом в среднем $\Delta H = +0,58$ км. В частности, при зондировании в Бальбоа 27 февраля 1963 г. было $\Delta H = +1,02$ км [283].

Несколько позднее, в 1969 г., Шимизу показал, что над обсерваторией Сёва в Антарктике весь год $\Delta H < 0$ и в среднем $\Delta H = -1,25$ км.

Эти выводы уточнила Г. Ф. Иванова в 1972 г., используя [55] материал 1220 зондирований над Северной Америкой от Бальбоа до Туле (9 . . . 76° с. ш.). Большая часть ее данных, однако, относилась к умеренной зоне. В результате было обнаружено преобладание отрицательных ΔH (56,5% случаев). Средние ΔH не вычислялись.

Положительные ΔH — озонопауза, приподнятая над тропопаузой, — оказались, как и по нашим расчетам, преобладающими в тропическом поясе до 35° широты (рис. 46) (над Бальбоа одинаково во все сезоны). Наоборот, в высоких широтах во все времена года озонопауза была опущена ниже тропопаузы. Особенно интересны на рис. 46, конечно, промежуточные области наложения двух тропопауз (явления, известного давно) и двух соответствующих озонопауз (явления, описанного впервые).

Таким образом, в тропических широтах слой озона как бы приподнят (над тропопаузой) восходящим движением воздуха, а в высоких широтах опущен нисходящими течениями. Вероятно, при медленных вертикальных движениях воздуха озон более консервативен, чем распределение температуры. Лучистое равновесие поддерживает тропопаузу на сравнительно постоянной высоте, так что и воздух, и озон могут как бы течь сквозь нее.

Г. Ф. Иванова обнаружила и довольно тесную корреляцию изменений $H_{оп}$ и $H_{тр}$ над одной и той же обсерваторией, при $\varphi > 40^\circ$, с коэффициентами корреляции 0,57 ... 0,93 зимой и весной и 0,69 ... 0,97 летом и осенью.

В [55] построены также кривые сезонного хода величин $H_{оп}$ и $H_{тр}$ для отдельных обсерваторий США. Упомянутые выше раз-

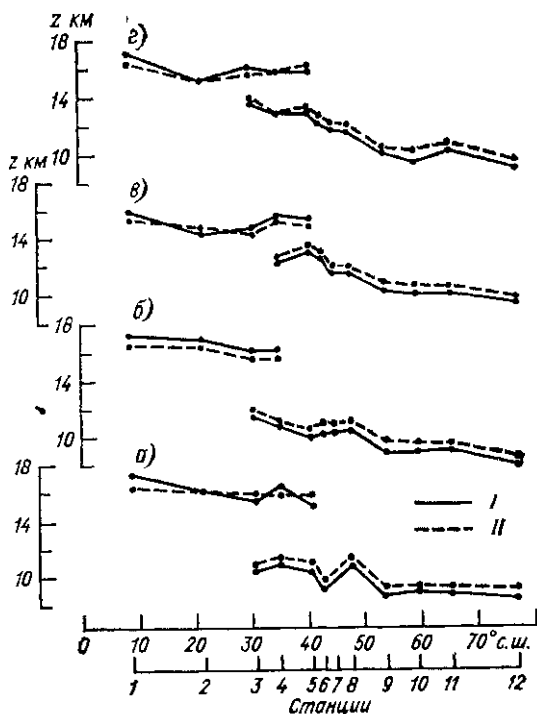


Рис 46. Широтное распределение высот озонопаузы $H_{оп}$ (I) и тропопаузы $H_{тр}$ (II) над Северной Америкой. По [55].

а — зима, б — весна, в — лето, г — осень. 1 — Бальбоа, 2 — Гранд Терк, 3 — Таллахасси, 4 — Нью Мексико, 5 — Форт Коллинс, 6 — Бедфорд, 7 — Грин Бей, 8 — Сизтл, 9 — Гус Бей, 10 — Черчилл, 11 — Фербенкс, 12 — Туле.

личия ΔH в тропической зоне и высоких широтах велики зимой и весной и малы летом. Летом, вероятно, предполагаемая вертикальная циркуляция озона существенно ослабевает.

По данным обсерватории Хоэнпейсенберг (ФРГ) за 1967 ... 1971 гг., в 132 случаях было $\Delta H < 0$, в 130 случаях $\Delta H = 0$ и в 32 случаях $\Delta H > 0$, как в тропическом воздухе. В среднем для первых двух групп наблюдений $\Delta H = -0,43$ км [248].

Над Антарктидой, как показала Г. У. Каримова [64], обычно $\Delta H < 0$ и в среднем над обсерваторией Амундсен-Скотт $\Delta H =$

$= -0,35$ км, над обсерваторией Бэрд $\Delta H = -0,25$ км и над базой Сёва $\Delta H = -0,88$ км. Случаются и гораздо большие ΔH . Например, 2 сентября 1964 г. над ст. Амундсен-Скотт было $H_{\text{тр}} = 11,2$ км, а $H_{\text{оп}} = 8,0$ км, 16 сентября 1970 г. над ст. Сёва соответственно 12,2 и 8,1 км.

Г. У. Каримова, правда, сомневается в том, что высокая концентрация озона в тропосфере в темный период года может быть связана с опусканием воздуха из стратосферы. Вместе с тем она приводит расчет скоростей нисходящих движений, которые достигли над базой Сёва значений $0,83 \dots 1,50$ см·с⁻¹ 7 сентября 1968 г., когда там озонопауза «размылась» [63].

Заметим тут, что существование резкой озонопаузы говорит, вероятно, о большом коэффициенте турбулентности K_z (либо больших вертикальных скоростях) в тропосфере по сравнению со стратосферой. Действительно, поток озона $Q = -K_z \frac{\partial p_3}{\partial z}$ должен быть приблизительно одинаков и тут и там, т. е. $K_{z \text{ стр}} \ll K_{z \text{ тр}}$.

§ 30. Вторичный максимум в вертикальном распределении озона

Неоднократно обращал на себя внимание вторичный максимум в вертикальном распределении озона, расположенный ниже главного максимума, обычно на высоте 12—13 км. Он довольно типичен для умеренных широт, в особенности зимой и весной (см. рис. 43, тип В), и сильнее выражен в циклонических условиях. Реже он отмечается в субтропических широтах и антициклонических ситуациях. В арктическом воздухе с его низким слоем озона оба максимума нередко как бы сливаются.

Вторичный максимум весьма изменчив. Так как он не может быть вызван фотохимическими причинами, было сделано много попыток найти ему динамическую причину. По Дютшу, «седло», разделяющее главный и вторичный максимумы, — след распространяющейся в сторону полюса тропической тропопаузы. Это значит, что две вершины кривой $p_3(z)$ определяются наложением тропической и полярной воздушных масс. Хартманнсгрубер [247] описал 28 случаев, когда вторичный максимум появлялся над ФРГ. Он нашел, что большей частью за этим наступало длительное потепление в тропосфере — относительные топографии слоев атмосферы OT_{500}^{300} , OT_{700}^{500} и OT_{1000}^{700} к 4-му дню (после появления максимума) увеличивались на 14%.

Кальво-Каналес [173] сопоставил профили ВР, наблюдавшиеся над Валь-Жуайе во Франции в течение 15 месяцев в 1963—1964 гг., с синоптическими положениями. Он предположил, что наличие двух максимумов p_3 — главного на 22...25 км и вторичного ниже, примерно в 3 раза более слабого, — связано с антициклоном с центром над Восточной Европой. Такая ситуация приводит к

вторжению во Францию 3—4 дня спустя юго-западного потока воздуха, распространяющегося вместе с атлантической депрессией.

Низкий и мощный вторичный максимум озона, по Кальво-Каналесу, появляется, когда над Центральной Европой находится мощный ($p > 1030$ мбар) антициклон и т. д. Вероятно, если антициклон — область упорядоченных нисходящих движений — захватывает и стратосферу, то нисходящее движение в слое над тропопаузой может объяснить значительное накопление озона.

Возможно, однако, прав Хартманнсгрубер, считающий, что еще не пришло время прогнозов погоды по данным отдельных зондирований озона.

§ 31. Тонкая структура слоя озона

Зондирования с хемилюминесцентными и электрохимическими озонозондами обнаруживают почти всегда тонкую структуру слоя озона — более или менее тонкие слои, в которых p_3 резко уменьшается и увеличивается и кривая ВР имеет зубцы. Современные безынерционные хемилюминесцентные датчики для озонозондов и ракет могут, как полагают, давать вертикальное разрешение таких неоднородностей в 5 . . . 10 м и даже менее.

Тонкая структура гораздо чаще наблюдается в нижней части слоя озона, чем в верхней, и чаще в умеренных и полярных широтах (рис. 47), чем в тропических, где зубцы на кривой $p_3(z)$ появляются весьма редко.

Сравнивая кривые ВР озона и температуры, мы почти всегда можем обнаружить в них своего рода соответствие, хотя в стратосфере изломы на кривой температуры малы. Обычно под инверсиями температуры, даже слабыми и тонкими, p_3 сильно убывает.

Характерный пример связи тонкой структуры стратификации озона и температуры приведен на рис. 47. Вершины малых стратосферных инверсий расположены на уровнях 73, 109, 138, 231 мбар, а в тропосфере — на уровне 580 мбар. Под каждой из них имеется слой с резко пониженным p_3 , в особенности под инверсиями 109 и 138 мбар в нижней стратосфере.

Этот вывод можно несколько обобщить. В слое между тропопаузой и главным максимумом озона каждый слой, в котором p_3 уменьшается с высотой на 20 нбар и более, обычно бывает связан с небольшой инверсией над ним. Возможно, что эта последняя ослабляет перемешивание в атмосфере и задерживает распространение озона сверху вниз (его конвекцию), уменьшая p_3 под инверсией.

Или же можно считать, что p_3 повышается и слабая инверсия образуется при наклонно-нисходящем притоке воздуха вдоль изэнтропической поверхности издалека, из слоя, более богатого озоном, при адвекции озона.

Так, например, Х. У. Дютш [214], рассматривая зондирования озона 30 января 1963 г. над Форт-Коллинсом (США) и затем над

Черчиллом (Канада), к которому была направлена линия тока от Форт-Коллинса, нашел, что нисходящее наклонное движение при этом опустило частный максимум на кривых p_3 с 132 мбар над Форт-Коллинсом до 230 мбар над Черчиллом и другой такой максимум — с 251 до 383 мбар, одновременно заметно обострив эти экстремумы.

Г. У. Каримова [64] связала максимумы на кривых p_3 , наблюдавшиеся 18 и 19 мая 1965 г. над обсерваторией Амундсен-Скотт

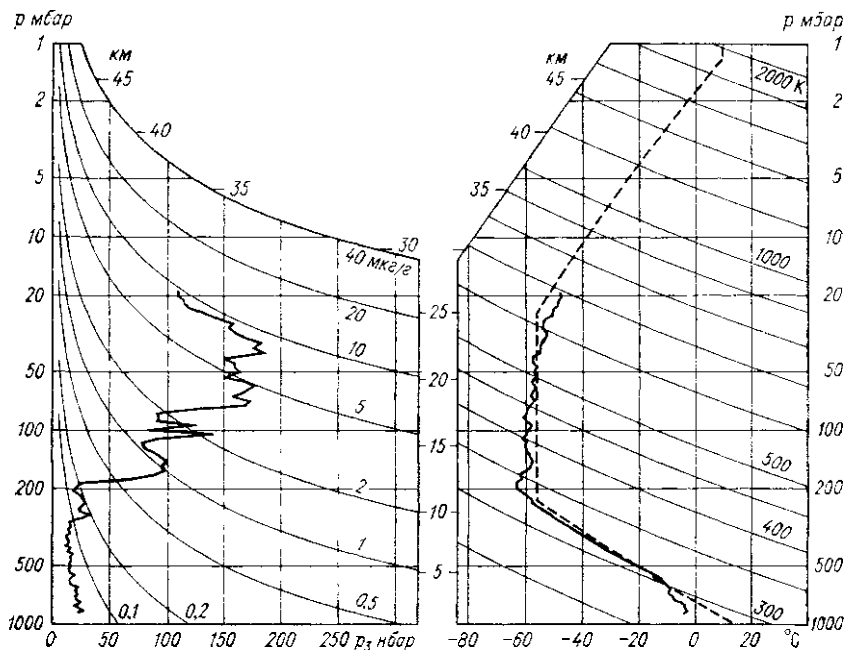


Рис. 47. Распределение озона и температуры над Стерлингом (США). 17 января 1964 г.

на уровне 400 . . . 350 мбар (в тропосфере) и над обсерваторией Бэрд (отстоящей от первой на 1100 км) на уровне 450 . . . 350 мбар, с притоком воздуха с севера. С помощью синоптической карты обнаружилось, что такой приток теплого морского воздуха произошел в области гребня. В последующем озон из этого слоя распространился в тропосфере вниз, создав повышенное его количество у поверхности Земли — до 56 нбар на ст. Амундсен-Скотт и до 42 нбар на ст. Бэрд. Г. У. Каримова полагает, однако, что прямой конвективной связи озона стратосферы и тропосферы, возникающей при провале или исчезновении тропопаузы, не бывает.

Несомненно, тонкую стратификацию озона, образование местных слоев повышенного или пониженного p_3 нельзя объяснить ни фотохимическими факторами, ни аэрозолем. По Л. С. Ивлеву, гетеро-

генный распад озона на малых частцах может привести к убыванию p_3 всего на 0,1—2,0 %.

Если в слое атмосферы толщиной ΔH , расположенном, например, под устойчивой инверсией, достигнуто *полное* перемешивание, то отношение смеси озона r_3 должно выравниваться во всем слое, и на озонограмме этот участок кривой пойдет параллельно кривой $r_3 = \text{const}$, косо поднимающейся влево. Налицо будет соответствующее убывание p_3 вверх ($\partial p_3 / \partial z < 0$) в этом слое. Если над ним, в инверсии, p_3 не изменится, то непосредственно под инверсией возникнет «провал» p_3 .

В слое между озонопаузой и уровнем главного максимума p_3 , где в общем ($\partial p_3 / \partial z > 0$), неодинаковые величины K_z и различная длительность перемешивания t могут дать различные формы таких провалов, кривые $p_3(z)$ будут заметно меняться со временем. В верхней части слоя озона в верхней стратосфере, где обычно ($\partial p_3 / \partial z < 0$), эффект перемешивания должен быть слаб.

Как известно из теории слоистообразных облаков, возникающих при перемешивании влажного воздушного слоя ограниченной толщины, время t выравнивания отношения смеси в таком слое толщиной ΔH равно

$$t \approx 3(\Delta H)^2 / K_z \pi^2. \quad (31.1)$$

При $K_z = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ — значении, типичном для стратосферы, при $\Delta H = 100 \text{ м}$ время t около получаса. Сходные особенности в слое озона, например слои с ($\partial p_3 / \partial z < 0$), могут, следовательно, возникать очень быстро.

Однако наблюдающиеся иногда слои с таким быстрым убыванием p_3 вверх, что в них и r_3 убывает, не могут быть объяснены конвекционным перемешиванием. Следует помнить также, что когда слой толщиной ΔH , вклинивается адвекцией между слоями с существенно иными значениями p_3 , то за время t , определенное в (31.1), перемешивание разрушит (размешает) этот слой. Так, например, при $K = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ слой толщиной 400 м должен разрушиться за 6 ч, если процесс адвекции не будет его поддерживать. Только сравнительно толстые слои с $\Delta H > 0,5 \text{ км}$ могут жить несколько суток и растекаться горизонтальными движениями воздуха на сотни километров.

§ 32. Сезонные изменения вертикального распределения озона

Результаты регулярных озонных зондирований в Боулдере (США), Гальвилле (Швейцария) и Хозенпейссенберге (ФРГ) детально характеризуют годовой ход вертикального распределения озона в умеренных широтах. По нему можно судить отчасти о процессах, управляющих изменениями озона в различных его слоях [218, 219, 248].

В тропосфере (рис. 48) [219] от уровня Земли до высоты 7—8 км (около 400 мбар) p_3 озона наибольшее летом, так же как и p_3 приземного озона (см. гл. VI). Иногда полагают, что и обмен воздухом между тропосферой и стратосферой в это время самый сильный.

Минимум p_3 в тропосфере приходится на ноябрь или декабрь, тоже аналогично приземному озону. Если обозначить через p'_3

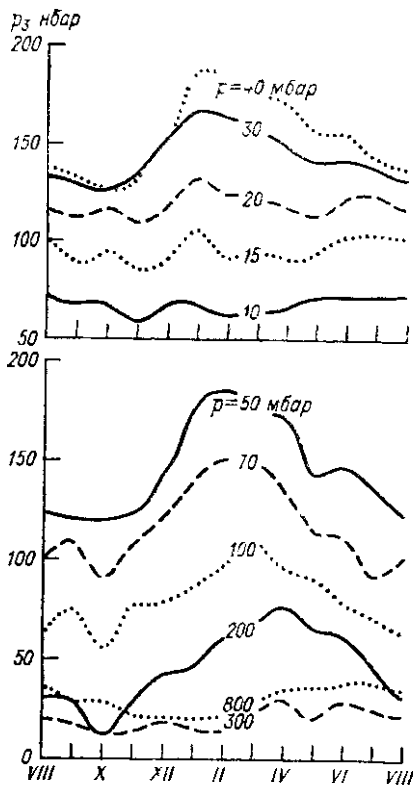


Рис. 48 Годовой ход парциального давления озона p_3 на уровнях от 300 мбар ($z \approx 9$ км) до 10 мбар ($z \approx 31$ км) над Цюрихом (Швейцария) По [219]

давление озона в месяц его максимума и через p''_3 — в месяц минимума (на данной высоте), то отношение $A = 2(p'_3 - p_3)/(p_3 + p_3)$ — относительная величина годовых различий p_3 — велико, больше 100 % в самой нижней тропосфере и существенно ослабевает в более высоких слоях, где $A \approx 50 \dots 60$ %.

С высоты 9 км (уровень 300 мбар, см. рис. 48) максимум p_3 сразу смещается на апрель, а еще несколько выше (до 25 км) — на март и февраль, минимум — на сентябрь или октябрь. Такой годовой ход определяет ход общего содержания озона (см. гл. VII) с максимумом поздней зимой или ранней весной. Он объясняется притоком озона в верхней стратосфере из низких широт и постепенным оседанием его вместе с опускающимся воздухом в более высоких широтах в течение всей зимы. Кривые годового хода p_3 в слоях ниже $p = 50$ мбар (см. рис. 48) ясно обнаруживают этот общий зимний максимум. Его резкость наибольшая (140 %) приблизительно на уровне 200 мбар —

существенно ниже уровня наибольшего p_3 . Отсюда вверх резкость непрерывно убывает, т. е. годовой ход p_3 ослабевает и выравнивается.

Начиная с высоты 26 км (в Боулдере с уровня 24 мбар, т. е. с 25,3 км, над Тальвиллем — с 19 мбар, т. е. с 26,8 км)¹ максимум

¹ Здесь и везде ниже для перевода давления воздуха p в высоту z использована стандартная (и справочная) атмосфера.

p_3 переходит на июль, как того требовала бы по простой фотохимической теории зависимость p_3 и N_3 от нарастающей летом суммы радиации I_2 . Здесь налицо либо преобладание фотохимических процессов над динамическими, либо существенное уменьшение фотохимического времени релаксации τ . Последнее, очевидно, становится тут заметно меньше времени динамических изменений поля озона, измеряемых 2—3 месяцами «Динамический» весенний максимум заметен как вторичный и на больших высотах, по крайней мере до 30 км (10 мбар).

Минимум озона в слоях выше 25 км приходится на ноябрь, он опережает по невыясненной еще причине минимум радиации.

Поскольку система фотохимических реакций на высотах более 25 км зависит еще и от температуры, это объяснение годового хода озона верхней стратосферы фотохимическими эффектами весьма предварительное.

§ 33. Изменчивость вертикального распределения озона

Изменчивость величины p_3 ото дня ко дню весьма различна на различных уровнях, и знание ее важно прежде всего для прогноза озона.

На рис. 49 представлено вертикальное распределение среднего квадратического отклонения $\sigma(p_3)$ в различные «озонные» сезоны по данным 182 зондирований над Потсдамом (ГДР) в 1967...1971 гг., обработанным Д. Шпенкухом и В. Делером [395]. Величина $\sigma(p_3)$ невелика в тропосфере и быстро возрастает в стратосфере до максимума на высоте 12...15 км, заметно ниже главного максимума p_3 . В январе—марте при западной стратосферной

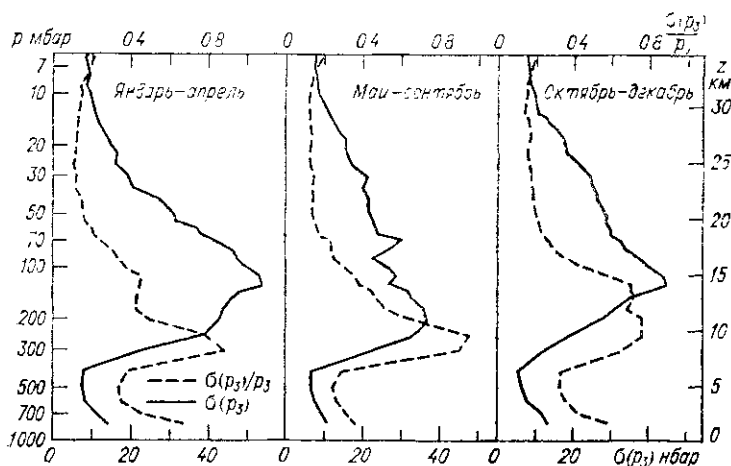


Рис. 49 Среднее квадратическое отклонение $\sigma(p_3)$ давления озона и относительная изменчивость $\sigma p_3/p_3$ над Берлином 1967...1971 гг. По [395]

циркуляции с ее многими возмущениями величина $\sigma(p_3)$ наибольшая, а летом, в мае—сентябре (в период восточной стратосферной циркуляции) — наименьшая, когда озон везде устойчивее, чем зимой и весной. Максимум относительной изменчивости $\sigma(p_3)/p_3$ располагается еще несколько ниже максимума $\sigma(p_3)$.

И абсолютная и относительная изменчивость p_3 выше уровня 15—16 км быстро убывают вверх. На уровне главного максимума p_3 умеренной широтной зоны (около 21 км) $\sigma(p_3)$ в 2—3 раза меньше, чем в нижней стратосфере. Стабилизация озона происходит в средней стратосфере в начале лета с установлением восточной циркуляции и постепенно оттуда распространяется вниз. Аналогично усиленная изменчивость озона возникает в октябре в слоях выше 100 мбар (примерно 16 км) и в следующие месяцы также как бы волной распространяется вниз [214]. С установлением зимнего типа западной циркуляции, развитием длинных волн, циклонов и т. д. быстрые колебания давления озона p_3 в средней стратосфере редки [213] и, как полагает Дютш, связаны лишь с такими крупномасштабными явлениями, как стратосферные потепления или значительные горизонтальные перемещения масс воздуха.

§ 34. Мезосферный озон

Поскольку в мезосфере процессы образования озона заметно отличаются от стратосферных и в то же время наблюдения его ведутся иными методами и результаты их довольно разрозненны, мезосферный озон следует рассматривать особо.

В стратосфере озон очень мало различается днем и ночью: количество N_1 атомов О в 1 см^3 незначительно по сравнению с концентрацией N_3 молекул озона O_3 . После захода Солнца вскоре О там почти весь переходит в озон, процессы разрушения и образования последнего таким образом «замораживаются» и ВР озона не меняется. Здесь, согласно гл. III,

$$N_3 \sim (N_2)^{3/2}. \quad (34.1)$$

Наоборот, в мезосфере выше 55 км N_1 уже превышает N_3 . Атомарный кислород О в течение ночи там постепенно исчезает, на высотах до 73 км быстро, выше — медленнее, образуя значительное количество озона. Убывание N_1 происходит тут также и благодаря реакции тройного столкновения $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$, которая несущественна для теории озона нижней стратосферы, поскольку в последней N_1 мало. В простейшем случае — для сухой атмосферы — фотохимические уравнения записываются в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= 2I_2N_2 + I_3N_3 - k_2N_1N_2^2 - k_3N_1N_3 - 2k_1N_1^2N_2, \\ \frac{dN_3}{dt} &= -I_3N_3 - k_3N_1N_3 + k_2N_1N_2^2, \end{aligned} \quad (34.2)$$

где в константах тройных столкновений k_1 и k_2 учтено наличие в качестве третьих частиц M вместе с кислородом O_2 также и четверного количества азота [214].

При учете всех членов, зависящих от N_1 , выше 70 км дневные концентрации O и O_3 по (34.2) оказываются заметно меньше, чем они были бы в равновесном состоянии. Ночные изменения в ходе этих реакций создают в течение всех суток существенную неравномерность как атомарного кислорода, так и озона.

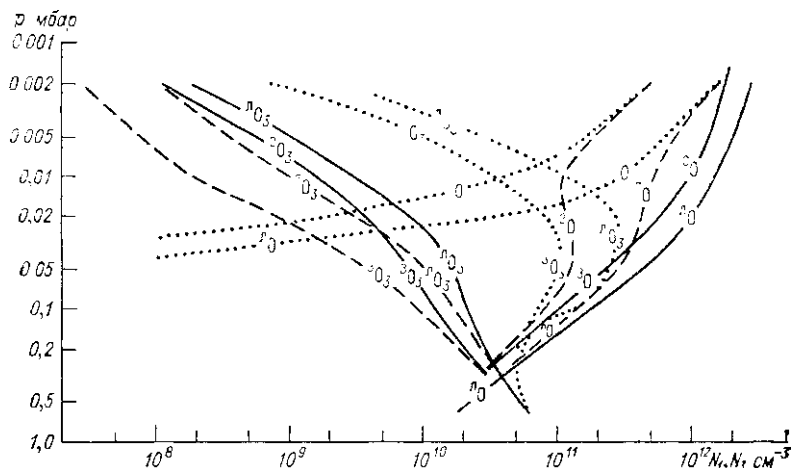


Рис 50 Рассчитанное по классической кислородной теории вертикальное распределение концентрации озона и атомарного кислорода для широты 45° выше 48 км. По [214]

Распределения для лета обозначены индексом «л» для зимы — индексом «з». Сплошные линии — равновесное распределение в полдень, штриховые — то же при учете неравномерности реакций, пунктирные линии — распределение в конце ночи

Согласно (34.2), после захода Солнца N_3 резко возрастает, как уже сказано, за счет убывающего атомарного кислорода. На высоте 80 км, например, это возрастание должно достигать полутора порядков. Как видно из рис. 50, на высоте около 75 км теоретически так должен возникать вторичный максимум озона с концентрацией N_3 около 10^{11} см⁻³ зимой и $3 \cdot 10^{11}$ см⁻³ летом.

Из второго уравнения (34.2) также видно, что ночью, когда $I_3 = 0$ (фотодиссоциация озона прекращается) растущее N_3 ($dN_3/dt > 0$) не может стать больше, чем $k_2 N_1 N_2^2 / k_3 N_1$, т. е.

$$N_3 \leq \frac{k_2}{k_3} N_2^2, \quad (34.3)$$

и поэтому выше слоя максимума N_3 должно быстро убывать с высотой, приблизительно как квадрат плотности воздуха (см. рис. 50).

Более совершенной и современной является, конечно, «влажная» теория мезосферного озона, учитывающая его реакция с молекулами HO , H_2O и HO_2 . Опыт такой теории для влажной мезосферы дали в 1972 г. Джордж с сотрудниками [237].

Рассчитанное так ВР озона для широты 30° (в равноденствие, в полночь либо в момент восхода Солнца) имело во всех случаях вторичный максимум озона на высоте $H_{m2} = 80 \dots 85$ км, где плотность озона N_{m2} была $(2 \dots 8) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Значения H_{m2} и N_{m2} при этом несколько увеличивались с повышением турбопаузы, т. е. зависели от явления перемешивания в мезосфере. Для широты $58,7^\circ$ (зима) эта модель предсказала лишь замедленное падение N_3 (малое dN_3/dz) выше 70 км.

К сожалению, мы очень мало знаем об истинной влажности воздуха мезосферы — величине, на которой основаны такие модели. Теоретически анализ данных зондирований озона мезосферы надо вести отдельно:

а) до высоты 55 км, где, согласно (34.1), $N_3 \sim N_2^{3/2}$;

б) выше 55 км, где N_3 меняется от дня к ночи и вместе с тем быстро убывает с высотой.

Мы уже приводили в [127] наблюдения А. Крюгера на Гавайских островах (22° с. ш.), сделанные с оптическим озонозондом и доложенные на симпозиуме в Монако в 1968 г. Для интервала высот 38 ... 52 км, соответствующего условию «а», Крюгер вывел эмпирическую формулу для ВР плотности озона в $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, которую можно записать в виде

$$\rho_3(z) = 51,4 \exp \left(- \frac{(z - 40)}{4,2} \right). \quad (34.4)$$

Согласно (34.4), на уровне 40 км $\rho_3(40) = 51,4 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и шкала высот H_3 для этой части слоя мезосферного озона равна 4,2 км. При распределении (34.4) содержание озона выше 40 км около 0,010 см, т. е. около 3 % от X . Это значит, что мезосферный озон составляет лишь малую долю всего озона атмосферы.

В докладе Андерсона с сотрудниками [137] по параллельным наблюдениям озона ракетным озонозондом и со спутника были определены $\rho_3(40) = 64 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $H_3 \approx 3,7$ км. Позднее наблюдения обоими этими методами 18 июня 1978 г. дали $\rho_3(40) = 61 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $H_3 = 4,8$ км. В 1972 г. А. Крюгер смог уже доложить результаты 21 ракетного зондирования озона [288] в районе от 58° ю. ш. до 64° с. ш. за 1965 ... 1971 гг. В среднем они дали $\rho_3(40) = 54 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $H_3 = 4,25$ км в интервале высот 40 ... 52 км во всех широтах.

Приведенные в докладе В. И. Конькова и С. П. Перова [284] на симпозиуме в Дрездене в 1976 г. данные хемилюминисцентных озонозондов, выпускавшихся в 1975 над Волгоградом, на высотах 40 ... 57 км обнаружили $H_3 = 4,53$ км при $\rho_3(40) = 130 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Таким образом, в интервале высот 40 ... 55 км эти различные по методу наблюдения дали близкие значения плотности озона

ρ_3 на исходной высоте 40 км и близкие значения N_3 , несколько меньшие теоретической, которая согласно (34.1) должна быть приблизительно 5,1 км. Что касается высот более 55 км, где теория предсказывает возможное появление вторичного максимума озона, то данные наблюдений тут весьма малочисленны.

В. Рид в 1968 г. наблюдал значительный вторичный максимум озона, с $N_3 = 4 \cdot 10^{10}$ на небольшой сравнительно высоте (около 60 км), который, по-видимому, нельзя связать с упомянутыми выше предсказаниями теории. Наблюдения Дж. Карвера [176], сделанные в 1967 . . . 1972 гг. по ультрафиолетовой радиации Луны, Хилсенрата [258] и Тайсона [406], использовавшие радиацию Солнца в области $\lambda = 215$ нм, охватили лишь слой до 68 . . . 70 км. Более интересны для этого данные У. Эванса и Э. Ллевеллина, наблюдавших [223] полосу излучения озона $\lambda = 1,27$ мкм в утренние и вечерние сумерки и обнаруживших в слое 80 . . . 95 км увеличение N_3 до $2 \cdot 10^8$. С ними согласуются и результаты наблюдений Робла и Хейса за оккультацией звезд, полученные с помощью прибора на Орбитальной астрономической обсерватории (ОАО-2). Из 11 таких наблюдений Робл и Хейс [379] нашли, что существует «пик» озона с $N_3 = (1 \dots 3) \cdot 10^8$ на высоте около 83 км и минимум N_3 на высоте 75 км. Изменения озона в этой области высот не обнаружили какой-либо зависимости от сезона или времени суток.

Более слабый ночной максимум озона с $N_3 = 1,8 \cdot 10^8$ на высоте 96 км по наблюдениям оккультации звезд с ОАО-3 в две ночи 1975—1976 гг. обнаружил Риглер [399]. Данные дневных наблюдений Мартини [198] с ракеты М-100 и Липперта с помощью спутника «Интеркосмос-11» не обнаружили до высот 85 км каких-либо характерных особенностей ВР мезосферного озона.

Недавно (в феврале 1975 г.) Х. Пенфильд [317] по наблюдениям вращательной линии излучения озона с $\lambda = 2,71$ мкм ($f = 110,8$ ГГц) смог изучить профили ВР озона днем и ночью в слое 50 . . . 80 км. Выяснилось, что выше 50 км содержание озона в течение 50 мин после восхода Солнца уменьшается вдвое, достигая в конце этого интервала времени 10^{16} молекул·см⁻². Это значит, что выше 50 км имеется всего 0,37 Д. Е. озона—в 2,5 раза меньше, чем предсказывает формула (34.4). Это экспериментальное доказательство — хотя и единичное — дневного убывания озона в мезосфере очень важно. Оно показывает, что время релаксации озона там очень невелико, и что озон в мезосфере должен находиться в состоянии фотохимического равновесия.

§ 35. О прогнозе вертикального распределения озона

Поскольку для авиации ближайшего будущего понадобится прогноз плотности ρ_{3i} (или парциального давления p_{3i}) озона на высоте z_i полета (эшелона), возникли многие попытки прогнозировать или давать диагноз p_{3i} по косвенным данным.

В 1968 г. Р. Божков [157] для этой цели рассмотрел около 8500 наблюдений ВР озона по методу обращения вместе с его X за 1956 . . . 1966 гг. Он показал, что, например, при сравнительно высоком X в умеренных и полярных широтах (см. табл. 17) коэффициент корреляции между X и p_3 достигает в III слое (125 . . . 62,5 мбар) значений 0,90 . . . 0,96, а в более низких широтах коэффициент корреляции $r(X, p_3)$ в IV слое (62,5 . . . 31,2 мбар) составляет 0,74 . . . 0,89. Это значит, что диагноз $p_3(z)$ в III слое; а также в ближайших более низких слоях по известному X возможен. На больших высотах, однако, $r(X, p_3)$ убывает и бесполезно для диагноза. Корреляция между различными слоями зимой лучше, чем летом.

Таблица 17. Коэффициент корреляции между X и $p_3(z)$ в различных частях слоя озона. Январь — август. По Р. Божкову [157]

Слой	Давление воздуха, мбар	$\varphi = 36$			$\varphi = 70$	$\varphi = 24^\circ$
		I—II	II—III	III—IV	Год	Год
II	250 . . . 125	0,89	0,87	0,48	0,94	0,19
III	125 . . . 62,5	0,87	0,84	0,47	0,97	0,45
IV	62,5 . . . 31,2	0,77	0,69	0,61	0,88	0,74
V	31,2 . . . 15,6	0,40	0,29	0,73	0,50	0,54
	X D F	335	350	270	344	245

В новейшее время с этой точки зрения Шпенкух и Делер [395] изучили корреляцию p_3 и температуры T , по данным 182 зондирований над Берлином в 1967 . . . 1971 гг. Использовались отсчеты p_3 на 46 уровнях z_i и T на 50 уровнях в слое 1000 и 6 мбар. Обнаружилась (см. также § 33) хорошая отрицательная корреляция между p_3 в слое примерно 350 . . . 30 мбар (8 . . . 23 км) и температурой тропосферы.

Идея составлять прогноз $p_3(z)$ по большему числу предикторов (например, по температуре на многих уровнях), однако, мало перспективна, поскольку предикторы тесно связаны друг с другом. Кроме того, очевидно, что такой прогноз p_3 годен лишь для ситуаций, «перебранных» при расчете r (например, в использованных в [395] 182 подъемах), а полон ли такой перебор, решить трудно.

Иную оценку можно дать использованию хорошей положительной корреляции (до +0,76 над Берлином) между озоном и температурой, начиная с уровня 14 мбар ($z \approx 28,5$ км), в январе—апреле — с уровня 17 мбар ($z \approx 27,5$ км). Ее же подтверждают озонные зондирования в Хознпейсенберге (ФРГ) в 1967 . . . 1972 гг., где коэффициент корреляции средних месячных p_3 и T достигает +0,63, а единичных их значений — до +0,80. Эта корреляция описывает нагревание верхней части слоя озона поглощаемой им ультрафиолетовой радиацией Солнца. Ее можно использовать и для оценки имеющейся на высотах более 28 км концентрации озона.

ТРОПОСФЕРНЫЙ ОЗОН. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Озон тропосферы — в особенности озон приземного слоя воздуха — один из важных элементов окружающей среды, в которой живет человек и растут возделываемые им культуры. Содержание озона в воздухе тропосферы в общем незначительно. Порой, однако, вследствие деятельности человека оно нарастает и становится опасным для живой природы.

С другой стороны, теория нам говорит, что вблизи поверхности Земли (и океана) озон активно разрушается — здесь находится главный сток озона. Таким образом, просачивание озона из его источника — стратосферы — и накопление его в приземном слое, зависящее от скорости разрушения, оказываются звеньями общего цикла озона.

Вероятно, фотодинамическая теория приземного слоя озона должна быть гораздо сложнее, чем для стратосферы, в особенности теория явлений загрязненного воздуха.

§ 36. Общее вертикальное распределение озона в тропосфере

Чтобы связать основные представления о тропосферном и стратосферном озоне, мы рассмотрим сначала самые общие черты его вертикального распределения (ВР) в тропосфере в целом. Лишь после этого мы перейдем к свойствам озона в тех слоях, которые непосредственно прилегают к поверхности суши либо океана.

В табл. 18 приведено среднее ВР давления озона p_3 и его отношения смеси $r_3 = 1,657 p_3/p$ на уровнях $p = 900 \dots 300$ мбар над тремя обсерваториями в умеренном климатическом поясе.

Таблица составлена по данным подъемов электрохимических озонзондов: 726 подъемов в Пайерне, 294 — в Тальвилле и 495 — в Боулдере [216, 219].¹

Таблица 10 показывает, что в нижней стратосфере — точнее, в пограничном слое — величина p_3 несколько возрастает с высотой (в особенности в зимние месяцы) и затем это возрастание сменяется

¹ Величины p_3 в этих таблицах для уровней 900 и 800 мбар нельзя непосредственно сравнивать с приведенными ниже данными для приземного слоя, поскольку эти уровни существенно выше поверхности Земли в указанных пунктах.

Таблица 18

Годовой ход вертикального распре

Уровень, мбар	I	II	III	IV	V	VI
Пайерн (Швейцария 47° с ш, 490 м p ₃ нбар						
900	17,00	24,18	28,25	35,34	37,82	37,73
800	22,20	25,11	28,80	35,96	35,91	34,92
700	21,51	23,66	26,58	32,22	32,97	33,23
600	19,33	21,40	24,26	28,99	30,56	30,84
500	16,16	18,95	21,64	25,22	25,76	28,71
400	13,82	15,55	17,64	21,24	22,61	25,32
300	14,57	19,02	23,48	25,16	22,09	25,87
r ₃ , 10 ⁻⁴						
900	31,30	44,51	52,01	65,06	69,63	69,46
800	45,98	52,00	59,64	74,47	74,37	72,32
700	50,91	56,00	62,91	76,26	78,04	78,65
600	53,39	59,11	67,01	80,07	84,41	85,18
500	53,55	62,80	71,71	72,91	85,33	95,14
400	57,24	64,41	73,06	87,98	93,65	104,88
300	80,47	105,05	129,68	138,96	122,00	142,88
Тальвилль (Швейцария, 47° с ш, p ₃ нбар						
900	13,04	17,38	22,58	27,26	32,00	37,79
800	19,57	20,00	26,42	33,22	33,28	35,17
700	19,30	20,67	23,50	30,65	30,28	33,33
600	17,52	18,67	21,38	28,70	29,60	30,92
500	14,87	16,24	18,65	24,61	23,40	27,54
400	13,65	13,67	15,04	22,48	19,92	27,00
300	13,96	12,29	21,38	28,52	17,80	29,21
r ₃ , 10 ⁻⁴						
900	24,01	32,00	41,57	50,18	58,91	67,55
800	40,53	41,42	54,72	68,80	68,92	72,84
700	45,68	48,92	55,62	72,55	71,67	78,89
600	48,39	51,57	58,83	79,27	81,86	85,40
500	49,27	53,82	61,81	81,50	77,55	91,27
400	56,55	56,63	62,31	93,13	82,53	111,86
300	77,11	67,89	118,10	157,54	98,33	161,36
Боулдер (США, 40° с ш, 1650 м p ₃ нбар						
800	21,94	23,65	29,32	30,94	32,16	30,70
700	26,11	25,94	30,62	32,42	33,56	32,73
600	24,17	23,98	27,59	30,02	30,86	29,35
500	20,66	22,15	24,74	26,87	27,94	25,91
400	17,48	20,01	20,37	22,59	23,90	20,73
300	20,82	28,54	27,36	29,02	25,41	19,74
r ₃ , 10 ⁻⁴						
800	45,35	48,98	60,72	64,08	66,60	63,62
700	61,80	61,40	72,48	76,74	79,44	77,47
600	66,76	66,23	76,20	82,92	85,23	81,06
500	68,30	73,40	81,99	89,05	92,59	85,86
400	72,42	82,90	84,39	93,59	99,02	85,88
300	115,00	157,65	151,14	160,31	140,36	109,04

деления тропосферного озона

VII	VIII	IX	X	XI	XII
-----	------	----	---	----	-----

над вр м). 1966 . . 1972 гг. [216]

40,53	39,02	34,03	28,92	17,46	11,68
38,19	36,35	32,77	28,14	23,09	21,40
33,85	32,59	30,07	25,52	22,01	21,08
32,13	30,00	26,86	23,70	20,52	19,60
28,43	27,54	23,64	19,18	17,51	16,48
25,37	23,59	21,09	14,92	14,45	14,56
23,54	20,13	16,82	11,78	15,01	16,65

74,61	71,84	62,69	53,24	32,14	21,50
79,09	75,28	67,87	58,28	47,82	44,32
80,12	77,14	71,18	60,40	52,10	49,90
88,74	82,86	74,19	65,46	56,68	54,14
94,21	91,27	78,34	63,56	58,03	54,61
105,08	97,71	87,35	61,80	59,85	60,31
130,01	111,18	92,90	65,06	82,90	91,96

515 м над вр м), 1966 . . 1968 гг [219]

36,00	32,83	25,83	27,08	12,90	12,05
37,50	35,58	27,67	27,17	20,67	19,73
34,23	31,33	25,17	24,25	19,43	19,32
33,05	28,92	22,92	22,08	17,95	18,09
28,27	27,25	20,75	18,50	15,76	15,55
26,36	22,33	19,08	14,92	12,00	14,50
23,32	20,17	15,92	11,83	13,19	17,91

66,23	60,44	47,55	49,85	23,75	22,18
77,76	73,70	57,30	56,27	42,82	40,87
81,02	74,16	59,58	57,40	45,99	45,73
91,28	79,88	63,30	60,98	49,58	49,96
93,69	90,31	68,76	81,31	52,23	51,53
109,21	92,51	79,05	61,81	49,71	60,07
128,82	111,42	87,94	65,35	72,86	98,93

над ур м) 1963 . . 1965 гг. [219]

35,32	33,04	22,36	23,13	21,30	17,41
34,54	33,04	23,99	24,18	23,76	23,47
32,10	29,33	22,87	21,91	22,38	22,56
28,72	26,18	20,11	19,07	19,33	19,86
25,61	23,07	16,96	14,63	16,96	16,69
18,52	20,77	14,31	12,35	16,34	16,15

73,15	68,42	46,31	47,90	44,11	36,06
81,76	78,20	56,78	57,23	56,24	55,55
88,66	81,01	63,17	60,52	61,81	62,31
95,18	86,76	66,64	63,20	64,06	65,86
106,10	95,58	70,26	60,61	70,26	69,15
102,30	114,73	79,05	68,22	90,26	89,21

убыванием вплоть до уровня 400 мбар ($z \approx 7$ км), близкого уже к тропопаузе. В летние месяцы слой возрастания p_3 с высотой не обнаруживается — тогда, вероятно, уровень максимума p_3 расположен ниже 900 мбар (в Боулдере ниже 800 мбар). Летом убывание p_3 распространяется от 900 (800) до 300 мбар ($z \approx 9$ км), так как тропопауза летом расположена несколько выше, чем зимой. Такой же тип ВР p_3 обнаруживают зондирования зимой и летом над Потсдамом (ГДР, 52° с. ш.) в 1966 . . . 1971 гг. [395].

Очень важно иметь в виду, что над всеми четырьмя упомянутыми обсерваториями умеренной широтной зоны на всех высотах от 900 до 300 мбар (и, несомненно, выше) и во все сезоны отношение смеси озона r_3 — концентрация озона по отношению к воздуху — возрастает с высотой, т. е. $\partial r_3 / \partial z > 0$. Этот общий вывод имеет глубокий смысл. Он означает, что при процессе вертикального переноса или перемешивания воздуха средний поток F озона направлен вниз. Поток F выражается произведением

$$F = K_3 \rho \frac{\partial r_3}{\partial z} \approx K_3 \frac{\partial \rho_3}{\partial z}, \quad (36.1)$$

где K_3 — коэффициент турбулентности для озона, ρ_3 — плотность озона и ρ — плотность воздуха.

Если далее предположить, что в средней и верхней тропосфере, например между уровнями 800 и 400 мбар, нет своих источников и стоков озона и, следовательно, F не меняется с высотой, средний коэффициент турбулентности K_3 должен меняться обратно пропорционально $\partial \rho_3 / \partial z$.

Весьма характерно несколько иное вертикальное распределение p_3 в околоэкваториальной зоне. На рис. 51 среднее ВР p_3 представлено для ст. Бальбоа (Панама, 9° с. ш.). Примерно на ее широте располагается северная ветвь внутритропической зоны конвергенции воздушных потоков (ВТЗК) в нижней тропосфере.

Пограничный слой, в котором p_3 возрастает с подъемом над уровнем моря, здесь довольно мощный — более 2 км. Из него, очевидно, идет интенсивный сток озона к поверхности Земли (моря). Сток этот был особенно интенсивен в день зондирования, 27 марта 1963 г., когда $\partial p_3 / \partial z$ было очень велико.

В тропиках над пограничным слоем часто наблюдается инверсия (так называемая пассатная инверсия). В слое инверсии p_3 убывает вверх и вместе с ним несколько убывает и r_3 . Это значит, что из тропического пограничного слоя озон может уходить благодаря диффузии (молекулярной либо турбулентной) как вниз, так и в некоторой степени вверх. Выше 750 мбар ($z \approx 2580$ м) атмосфера тропиков хорошо перемешана.

При наличии пассатной инверсии, следовательно, пограничный слой есть слой общего «вертикального» расхода озона. Этот расход может пополняться лишь горизонтальным притоком озона — при горизонтальной сходимости воздушных течений. Последняя, со-

гласно М. А. Петросянцу с сотрудниками [100], в этих широтах как раз очень сильна в слое от уровня моря до 2—3 км высоты.

Годовой ход p_3 и r_3 в тропосфере средних широт довольно простой. Максимум p_3 и r_3 приходится на летние месяцы (июнь—июль) и наступает в нижней тропосфере несколько позднее, чем в верхней. Минимум p_3 и r_3 в верхней тропосфере отмечается в октябре—но-

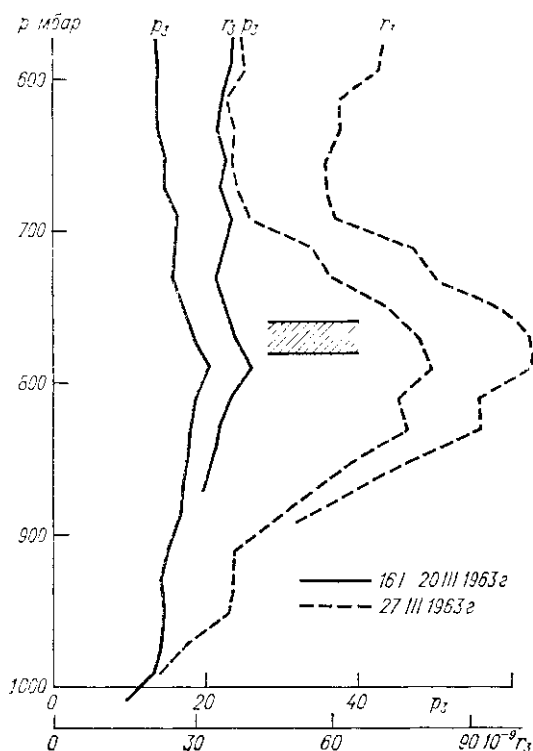


Рис 51. Вертикальное распределение p_3 в нанобарах и r_3 озона в нижней тропосфере над Бальбоа. Штриховкой отмечен слой пассатной инверсии, согласно «Справочной атмосфере» для тропической атмосферы [391]

ябре, лишь немного позднее минимума общего запаса озона в стратосфере. В нижней тропосфере, так же как и в приземном слое, минимум запаздывает до декабря—января.

Если предположить, что инжекция F_S озона сверху (мы назвали ее выше «просачиванием») из стратосферы в тропосферу меняется в течение года как [225]

$$F_S = a_1 + a_2 \sin \omega t \quad (36.2)$$

(она должна зависеть прежде всего от содержания озона в стратосфере) и время релаксации озона в тропосфере равно τ_T (т. е. за время τ_T из всех попавших в тропосферу молекул O_3 остается только $1/e$ часть), то N — общее число молекул O_3 в столбе тропосферы — опишется уравнением

$$\frac{dN}{dt} = a_1 + a_2 \sin \omega t - \frac{N}{\tau_T}. \quad (36.3)$$

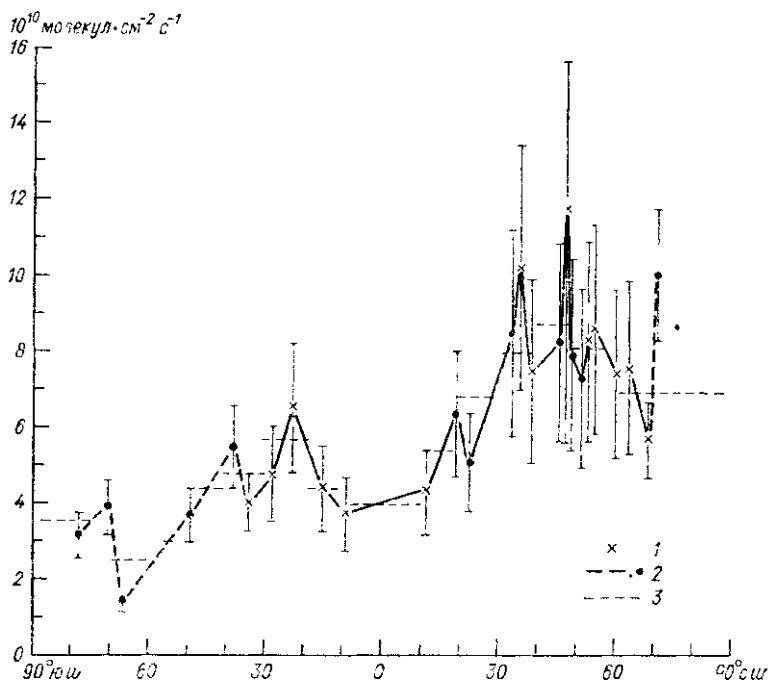


Рис 52 Средняя инжекция озона из стратосферы в тропосферу в функции широты. По [225]

1 — данные «Проекта ТРОЗ», 2 — данные других авторов, 3 — осреднение по зонам в 10° широты с использованием интерполяции за пределами 70° с. ш. и 80° ю. ш.

Решение его имеет вид

$$N = a_1 \tau_T + a_2 \beta \sin(\omega t - \delta), \quad (36.4)$$

где $\delta = \arctg \omega \tau_T$ и $\beta = \tau_T / (1 + \omega^2 \tau_T^2) \cos \delta$. Запаздывание годового хода тропосферного озона в целом по сравнению с ходом F_S поэтому тем больше, чем медленнее озон разрушается в тропосфере.

В полярных широтах северного полушария τ_T наименьшее — около 40 дней — и увеличивается на юг, особенно быстро в зоне $30 \dots 0^\circ$ с. ш. и затем медленнее до зоны $30 \dots 60^\circ$ ю. ш., где τ_T

в среднем около 90 дней. Зная из наблюдений годовой ход N , можно оценить и величину инжекции. Значение F_S достигает максимума (рис. 52) около $9 \cdot 10^{10}$ молекул·см⁻² с в поясе широт 40 . . . 50° с. ш. и убывает до $2,5 \cdot 10^{10}$ — в поясе 60 . . . 70° ю. ш. Очевидно, инжектируемый озон должен существенно перераспределяться горизонтальными течениями в тропосфере (см. выше). Амплитуда годового хода p_3 — например, отношение максимального из средних месячных p_3 к минимальному — велика в самом нижнем слое атмосферы, убывает к уровню около 700 мбар и затем медленно возрастает вверх. Она больше рассчитанной аналогично амплитуды годового хода X . Это значит, что инжекция озона в течение года должна меняться не только из-за колебаний X в стратосферном резервуаре, но и из-за меняющегося — усиливающегося летом — обмена воздухом между стратосферой и тропосферой.

Этот обмен и его механизмы мы рассмотрим подробнее ниже.

Еще в работе 1973 г. [127] мы рассмотрели распространение инжектируемого озона сверху вниз в тропосфере в течение года. Мы показали там, что запаздывание хода r_3 близ поверхности Земли должно быть тем больше, чем меньше коэффициент турбулентности K_z и чем меньше скорость разрушения озона у земли q (см. § 42).

Приведенные выше данные наблюдений хорошо подтверждают эту схему запаздывающей сверху вниз «волны» озона. Поскольку наибольший вклад в запаздывание, видимо, дает самый верхний слой тропосферы, вероятно, оно управляется очень небольшим коэффициентом турбулентности в слое близ тропопаузы и большим K_z в остальной части тропосферы, которую волна пробегает очень быстро вниз.

§ 37. Изменчивость тропосферного озона

Исследователь, знающий, какова точность используемых им данных, не делает выводов или открытий, от которых впоследствии ему придется отказываться. Изменчивость давления p_3 озона, например величину $\sigma(p_3)$ среднего квадратического его отклонения, важно знать для оценки надежности тех или иных заключений, сделанных исследователем, для опытов прогноза и пр. По данным зондирований над Потсдамом (ГДР, 52° с. ш.), полученным в 1967 . . . 1971 гг. и обработанным Д. Шпенкухом и В. Делером [395], величина σ , наименьшая на уровне 500 . . . 400 мбар, заметно возрастает в нижней тропосфере (см. табл. 19 и рис. 49). В нижнем слое последней заметно возрастает и относительная изменчивость $\sigma(p_3)/p_3$. Выше 400 мбар изменчивость тропосферного озона резко возрастает.

Заметим тут, что Питток [347] по данным зондирований над Аспендейлом (Австралия, 38° с. ш.) в 1965 . . . 1973 гг. обнаружил общий тренд — вековое убывание тропосферного озона. Оно составило около 22% за десятилетие на уровне 500 мбар

Таблица 19. Среднее квадратическое отклонение $\sigma(p_3)$ озона в Д. Е. на различных уровнях. Потсдам, 1967...1971 гг. N — число зондирований

Месяцы	N	Уровень, мбар					
		800	700	600	500	400	300
Январь — апрель	60	15,4	11,5	9,0	7,6	8,1	23,6
Май — сентябрь	86	11,5	9,4	7,7	6,5	7,2	22,9
Октябрь — декабрь	36	13,5	9,9	8,2	6,5	5,4	7,0

и 5...9% — на уровнях 900...800 мбар. Не исключено, что оно связано с влиянием находящегося на расстоянии всего 23 км большого города Мельбурна.

§ 38. Слоистая структура

Еще со времен классической работы А. С. Бритаева [21] известно, что в тропосфере обнаруживаются иногда, в особенности ночью, резко выраженные слои, богатые и бедные озоном. В них p_3 может сильно меняться в небольшом интервале высот. Так, при зондировании озона в районе Москвы 25 ноября 1960 г. над ночной приземной инверсией имелся на высоте 1100...1300 м слой, содержащий всего 10...11 $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ озона, а над ним на высоте 2000...2200 м слой, очень богатый (до 30 $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$) озоном (см. рис. 53). А. С. Бритаев наблюдал и некоторое увеличение озона в инверсиях над облаками и предположил, что особенности стратификации p_3 создаются меняющимся по высоте переносом (поток F) озона.

При этом очень важно замечание Бритаева о том, что иногда слои высокой p_3 , не связанные с инверсиями и пр., заставляют предположить в тропосфере существование источников и областей стока озона локального характера.

К сожалению, самолетные подробные вертикальные зондирования озона в последующем были немногочисленны, поскольку исследователи отдают предпочтение горизонтальным зондированиям. Упомянем лишь, что Ван-Доп и Гишери в докладе на дрезденском симпозиуме 1976 г. сообщили данные об озоне, полученные при трех полетах над Голландией до высоты не более 3,5 км. При них на борту самолета не было метеорографа и стратификацию температуры, весьма сглаженную, авторы определяли лишь по данным радиозонда. При полете 19 июля 1975 г. им удалось наблюдать сильное убывание озона под слоем инверсии, существовавшее, однако, в течение всего 1—2 ч. В области большого антициклона в период длительной жаркой погоды днем 7 августа 1975 г. они наблюдали

на высоте 500 м кратковременный очень высокий максимум ρ_3 (до $440 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$) и уменьшение ρ_3 на больших высотах. Реальность максимума подтвердили наблюдения на мачте вблизи трассы полета на высоте 214 м, давшие $\rho_3 = 200 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [209].

Для географического изучения озона тропосферы очень важен был так называемый «Проект ТРОЗ», организованный в 1969 г. в ФРГ Германским обществом содействия исследованиям [225]. Целью его было изучить меридиональное распределение озона тропосферы примерно между 10° з. д. и 40° в. д. над Западной Европой и Африкой. Для нас здесь наибольший интерес представляют данные горизонтальных зондирований озона в верхней тропосфере с рейсовых самолетов между 34° ю. ш. и 69° с. ш. На самолетах велись наблюдения с помощью электрохимической ячейки, такой же, как и применяемая в озонзонде Брюера—Маста. В тропической зоне между 15° ю. ш. и 15° с. ш. устойчиво наблюдалась низкая плотность озона — около $30 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. Оттуда она увеличивалась на юг и еще заметнее на север. Высокие «пики» ρ_3 чаще всего появлялись под 30° с. ш., между 40 и 45° с. ш. и под 65° с. ш., (рис. 54). П. Фабиан и П. Прухневич [225] определенно считают, что это главные области вторжения (инъекции) озона из стратосферы (см. § 36). Они полагают, что под 30 и 65° с. ш. образуются «складки тропопаузы» (см. § 39 и 55), а около 45° с. ш. проходят оси полярных струйных течений (СТ) — и те, и другие помогают озону просачиваться в тропосферу. В южном полушарии такие пики наблюдались редко и ρ_3 было в общем мало.

Зондирование в течение трех последовательных ночей 3...7 октября 1972 г. показало, что между 30 и 50° с. ш. инъекция озона была довольно изменчива, а в остальной части разреза весьма постоянна.

Авторы [225] решительно отвергли гипотезу о тропосферных источниках озона. По П. Фабиану, на основании глобальных наблюдений озона классическое представление о перемешивании описывает главнейший процесс, от которого зависит тропосферный озон, его распределение и его вариации. Фабиан отверг и гипотезу

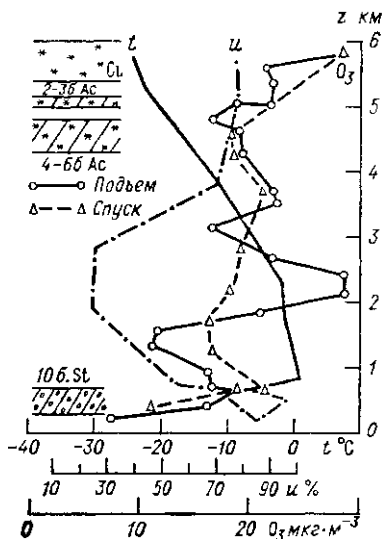


Рис 53. Вертикальное распределение плотности озона ρ_3 (подъем и спуск) температуры (t) и относительной влажности (u) при самолетном зондировании 25 ноября 1960 г. в районе Москвы По [21]

Чамейдеса и Уокера (см. § 42), доказывавших в 1973 г. и затем в 1976 г., что озон тропосферы находится в локальном фотохимическом, а не в динамическом равновесии.

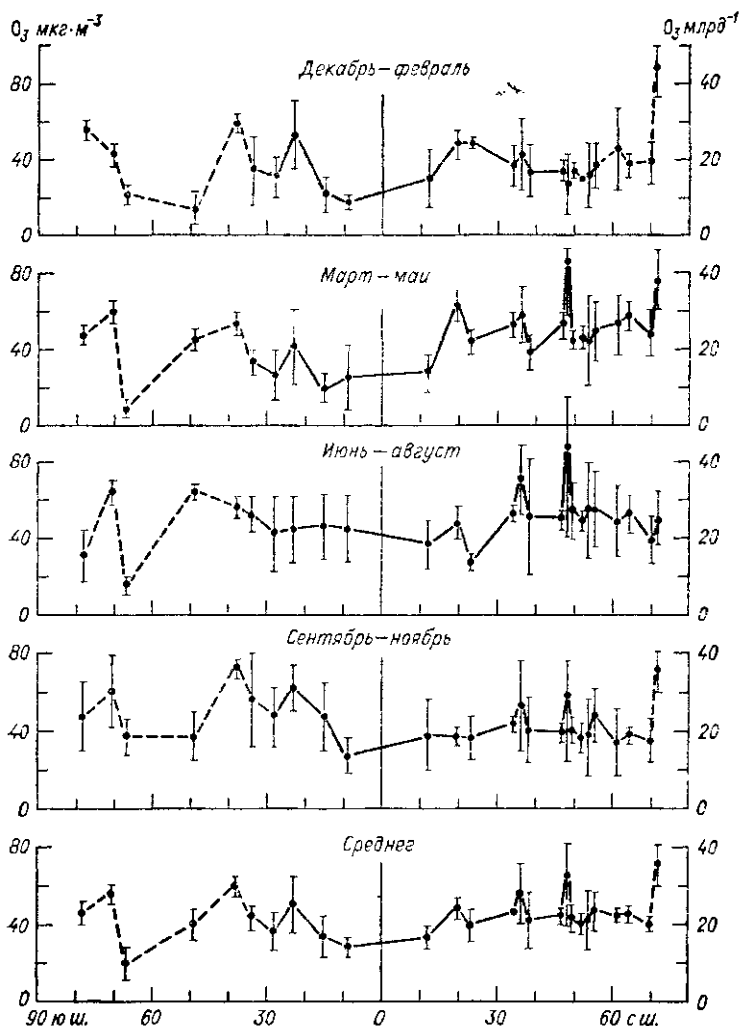


Рис. 54 Меридиональное распределение тропосферного озона. По [225]

Вертикальными черточками указано стандартное отклонение

Ряд горизонтальных зондирований озона также с рейсовых самолетов в верхней тропосфере и нижней стратосфере над СССР сделали С. В. Солонин и В. В. Осечкин [113], обнаружившие интересное явление — распределение озона как бы «пятнами».

§ 39. Обмен воздухом и озоном между стратосферой и тропосферой

Проблема обмена озоном между стратосферой и тропосферой — очень существенного элемента баланса озона — весьма трудна. Изучить, как происходит этот обмен, можно, лишь правильно понимая, что такое тропопауза. Следует ли ее считать материальной поверхностью, связанной с некоторой совокупностью частиц воздуха, или же называть тропопаузой лишь условную границу, разделяющую области неодинакового лучистого баланса или неодинаковой устойчивости и перемешивания?

Наблюдение показывает, что, например, на распределении ветра или CO_2 тропопауза почти не сказывается. Закись азота N_2O — газ, попадающий из почвы в атмосферу, и метан CH_4 , также тропосферного происхождения, лишь постепенно убывают над тропопаузой, вероятно, из-за сравнительно большого периода их жизни. В распределении озона тропопауза создает существенный разрыв, а для водяного пара она представляет как бы непроницаемую границу — над ней, вероятно, время жизни молекул H_2O по той или иной причине очень мало.

Таким образом, обмен различными газами сквозь тропопаузу происходит неодинаково.

Еще в 1963 г. Р. Ньюэлл [327] рассмотрел распределение в тропосфере и стратосфере водяного пара и радона с его дочерними продуктами (источники их находятся на поверхности Земли), стронция-90, попадающего в стратосферу, при ядерных взрывах, бериллия-7, образующегося там под действием космических лучей, и озона. Ньюэлл заключил, что большая часть обмена массой (между стратосферой и тропосферой) происходит при почти горизонтальном переносе вблизи бароклинических зон, струйных течений и разрывов тропопаузы. Как мы видим, эти выводы были сделаны по данным о примесях, имеющих весьма различные свойства и время жизни.

Позднее авторы, изучавшие обмен, либо представляли себе движения, приводящие к вертикальному переносу массы, как адиабатические, следующие вдоль наклонных изэнтропических поверхностей $\Theta = \text{const}$ (Θ — потенциальная температура), либо как неадиабатические движения воздуха, в котором происходит радиационный теплообмен. Следует помнить, что как упомянутые выше наблюдения Х. Тифенау, П. Фабиана и П. Г. Прухневича [405], так и обработка данных озонозондов США (1963 . . . 1965 гг.) для пограничного слоя, выполненная Э. Рейтером [372], указали на широты 30, 40 . . . 45 и, вероятно, 60° с. ш. как на зоны наиболее интенсивного вторжения стратосферного воздуха в тропосферу. Зону 30° широты иногда связывают с классическим представлением об области упорядоченного нисходящего движения в субтропических антициклонах, допуская, что это движение может увлекать воздух стратосферы.

Зону 40 . . . 45° авторы [225] связывают с осью субтропического струйного течения (СТ). Действительно, близ этой оси, как хорошо знают синоптики, тропопауза разрывается, облегчая обмен воздухом между полярной стратосферой и тропической тропосферой. Нужное для такого обмена агеострофическое отклонение ветра, несомненно, существует в СТ с его большими ускорениями, сжатием (при скоростях воздуха, сравнимых с звуковой) и интенсивной вертикальной циркуляцией. Влияние последней близ СТ обнаруживают и данные об озоне (см. § 58).

Трудно, однако, думать, что в области разрыва такой обмен идет вдоль изэнтропических поверхностей, хотя бы и претерпевающих тут «деформацию» [225]. Совсем нельзя допустить, что движение вдоль поверхностей $\theta = \text{const}$, опускающихся, как известно, в тропической тропосфере *вниз*, переносит вниз сквозь разрыв и озон. Известно, что последняя сравнительно бедна озоном, несомненно, из-за преобладания в низких широтах *восходящих* движений.

Изэнтропическая гипотеза была использована и в предположении о переносе озона в складках тропопаузы. Это представление развил Даниельсен еще в 1968 г., когда он счел образование таких складок даже «интегральной слагающей циклогенеза», о чем говорилось в работах [193, 194], и мы на нем остановимся детальнее.

Подробно гипотезу складок тропопаузы Даниельсен и Монен обсудили и, как они полагают, нашли ей решающие подтверждения в 1976 г. [194]. Они привели три вертикальных аэрологических разреза атмосферы поперек складок (построенные по данным радиозондирований над США 19, 27 и 28 апреля 1975 г.), а также данные наблюдений озона, температуры и (в одном случае) точки росы с самолета «Электра» на уровне полета около 6,4 км (440 мбар).

При этом авторы назвали (вполне произвольно) «складками тропопаузы» обычные простирающиеся до земли фронтальные зоны с характерной для них бароклинностью (кстати говоря, вовсе не типичной для воздуха стратосферы, который, как предполагается, опускается в «складках»), возникновением струйного течения над фронтом и резким уменьшением озона с теплой стороны СТ по сравнению с холодной.

Если бы движение вдоль изэнтропических поверхностей происходило от стратосферы до поверхности Земли, то оно повысило бы там температуру до $+40^\circ\text{C}$ и уменьшило бы влажность почти до 0%. Наблюдаемое же в складке повышение температуры по сравнению со смежным воздухом составило всего 13°C , а в другие дни и того меньше. При изэнтропическом движении оно соответствовало бы опусканию воздуха не более чем на 1,3 км. Несомненно, что говорить об изэнтропическом движении в области фронта поперек его линии совершенно бессмысленно. О малом нисходящем движении говорит и небольшое понижение точки росы t внутри складки — с -34 до -48°C . Истинный же стратосферный воздух, как известно, имеет $t = -80^\circ\text{C}$ и ниже. Над холодными участками фронтов (катафронтов), как хорошо знают синоптики,

небольшие нисходящие движения в тропосфере обычны и создают известные кратковременные прояснения погоды сразу за линией фронта, но понижения t до -80°C не бывает.

Смещение понятий фронта и тропопаузы — пример пренебрежения к повседневному опыту синоптика.

Представление о складках, опускающихся до Земли, авторам [194] понадобилось и для того, чтобы объяснить наблюдаемые иногда резкие повышения плотности озона вблизи поверхности Земли (см. § 40). Однако такие повышения очень редки и кратковременны, в то время как фронты — повседневное явление. Они регулярно сопровождаются небольшими изменениями озона, свойства которых хорошо изучены (см. гл. VIII).

Современные взгляды на обмен воздухом между тропосферой и стратосферой изложил в своем докладе на дрезденском симпозиуме 1976 г. Э. Рейтер [372]. Он отметил, что приблизительно только половина слоя озона принимает участие в таком обмене, вторая, верхняя, половина «зафиксирована» фотохимическим равновесием. Рейтер полагает, что когда вблизи СТ умеренных широт возникает циклон, то один такой циклогенетический процесс вовлекает около $6 \cdot 10^{11}$ т стратосферного воздуха в тропосферу, в целом около $8 \cdot 10^{13}$ т на земном шаре в год (из $4 \cdot 10^{14}$ т воздуха, имеющегося в стратосфере).

Рейтер сделал вывод (который он считает основным и вместе с тем «удивительным»), что средняя меридиональная циркуляция сквозь тропопаузу и в нижней стратосфере играет господствующую роль в обмене между тропосферой и стратосферой и что эта средняя меридиональная циркуляция не может быть отделена от крупномасштабного вихревого механизма, т. е. от движений синоптического масштаба. Она, кроме того, внутренне связана с развитием длинных планетарных волн (с волновыми числами 1, 2, 3). Рейтер при этом ссылаясь на Дютша, в докладе на симпозиуме указавшего также на значение длинных волн для глобального распределения озона.

Очевидно, тропопауза — не непроницаемая стенка, а лишь особенность в поле излучения, температуры и мелкомасштабной турбулентности. При медленном наклонном опускании воздушной массы ее начальная равновесная стратификация температуры $AA'A''$ (см. рис. 55, где A' — уровень тропопаузы в начальный момент) меняется. При чисто адиабатическом опускании вся масса нагрелась бы и ее слои AA' и $A'A''$ стали бы более устойчивыми (стратификация $BB'B''$). Однако радиационный процесс (неадиабатический) будет стремиться восстановить прежнее лучистое равновесие, такое, какое было в $AA'A''$, путем радиационного охлаждения слоев атмосферы.

Более быстрое радиационное охлаждение воздуха тропосферы создает охлаждение также и стратосферного воздуха непосредственно над B . В результате будет формироваться новая кривая стратификации $CC'C''$ с характерным временем радиационной релак-

сации t_r (порядка нескольких дней в тропосфере ниже $A'B'$) и над B будет формироваться новая тропопауза T . Под ней снизу будет «вгрызаться» турбулентность, еще охлаждающая верхнюю часть перемешиваемого слоя под T , т. е. обостряющая новую тропопаузу. Характерное время для этого турбулентного процесса $t_t = H^2/4K_z$ при коэффициенте турбулентности $K_z = 50 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и толщине слоя $H = 1 \text{ км}$ примерно равно 1,5 ч

Рис 55 Трансформация тропопаузы при нисходящем движении воздуха и образование новой тропопаузы
Штриховые линии — сухие адиабаты

Обратный процесс происходит при подъеме массы.

Вертикальные смещения тропопаузы в циклоне — вниз над холодным фронтом и вверх над теплым — играют именно такую роль. И замечание Э. Рейтера о дискретных процессах циклогенеза, и замечание Тифенау и П. Фабиана о перемешивающем действии старых циклонов [405] и роли разрывов тропопаузы — разные варианты этой же идеи.

§ 40. Приземный озон

Поскольку вблизи поверхности Земли (или моря) несомненно происходит очень активное разрушение озона, наблюдения его плотности ρ_3 в приземном слое очень важны для изучения всей проблемы озона. Всякий метеоролог хорошо знает о сильной зависимости всех явлений атмосферы от теплооборота, испарения и т. д. у подстилающей поверхности. Поэтому ему ясно, что всегда нужно учитывать, на какой высоте делаются наблюдения температуры, влажности и т. д. К сожалению, идея о правильном выборе стандартной высоты для наблюдений приземного озона еще не нашла признания.

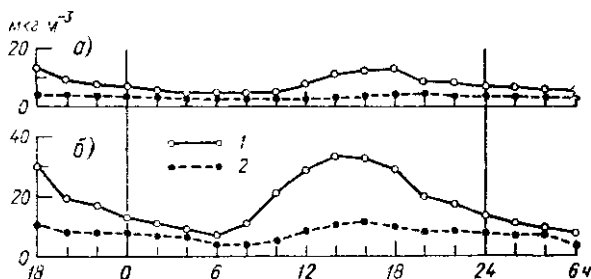


Рис. 56. Средний суточный ход плотности приземного озона в Дрездене—Вансдорфе на высоте забора проб воздуха (а) и 7 м (б). По [423]
1 — май—сентябрь 2 — октябрь—апрель

в озонметрии, и нередко авторы исследований забывают указать в своих работах, на какой высоте сделаны их наблюдения. Работа [423] хорошо иллюстрирует это наше замечание. В Вансдорфе, близ Дрездена, в 1956 . . . 1959 гг., когда забор проб воздуха производился на высоте 1,2 м над почвой, $\bar{\rho}_3$ составляло $7,2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а когда в 1960 . . . 1961 гг. высота была увеличена до 7 м, $\bar{\rho}_3$ стало $12,5 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. Озон приземного слоя меняется с сезоном, временем дня, географическим положением и высотой над уровнем моря. Вероятно, все эти факторы могут влиять на интенсивность притока озона из верхней тропосферы (рис. 56).

Вместе с тем не исключено образование озона и в самом приземном слое воздуха, например, при грозах, при некоторых видах загрязнения, в выхлопных газах автомашин и пр., о чем мы скажем в § 42 и 43.

Таблица 18 дает представление о географических и сезонных различиях ρ_3 . Она составлена как по данным озонного зондирования, так и по данным приземных наблюдений, к сожалению, не везде стандартизированных.

В пограничном слое (ср. наблюдения в Пайерие, Боулдере, Хоэипейсенберге [146] и Арозе), по крайней мере в умеренных широтах, ρ_3 и давление p_3 убывают с приближением к поверхности

Земли, причем летом сильнее, чем зимой. В приземном слое между высотами 25 и 5 м согласно [404] величина ρ_3 почти линейно убывает с приближением к подстилающей поверхности. Градиент $d\rho_3/dz$ резко возрастает, а ρ_3 на малых высотах (1...3 м) сильно убывает ночью (см. рис. 56), когда устойчивость атмосферы увеличивается. На возвышенностях значения ρ_3 приземного озона заметно больше, чем над низинами (табл. 20). Это видно, если сравнивать наблюдения [423] на Фихтельберге и на Брокене (в среднем $\rho_3 = 35\text{--}36$ мкг·м⁻³) с данными равнинных станций ГДР (21 мкг·м⁻³). Особо велики значения ρ_3 в Хоэнпейссенберге (ФРГ, 975 м над ур. м.) — 65 мкг·м⁻³. Сравнительно низкие значения ρ_3 на вершине Цугшлице в Австрии (3100 м над ур. м.) уже не относятся к пограничному слою.

Таблица 20. Плотность ρ_3 приземного озона в обсерваториях ГДР [423]

Обсерватория	Высота над уровнем моря, м	Высота забора проб, м	$\bar{\rho}_3$ мкг м ⁻³	ρ_1 мкг м ⁻³	$\frac{\rho_1 - \rho}{\rho_1}$
Дрезден — Вансдорф	246	1,2 ... 7,0	7,2 ... 12,5	101	223
Линденберг	98	1,2	21,2	98	150
Аркона	42	5	31,8	96	100
Больтенхаген	5	6	27,5	95	129
Кальтеннордхейм	487	3,2	21,6	99	135
Фихтельберг	1213	9	35,1	113	95
Брокен	1142	18	35,9	121	109

Примечание. ρ_1 — средний суточный максимум, ρ_2 — средний суточный минимум, $\bar{\rho}_3$ — среднее годовое ρ_3 за 1960...1961 гг.

Еще в 1956...1961 гг. наблюдения в Арконе, на севере о. Рюген в Балтийском море (см. [423]), отметили в среднем за год сравнительно высокие значения $\rho_3 = 32$ мкг·м⁻³, заметно большие, чем в континентальной части Западной Европы. В. Вармбт обнаружил в Северной Атлантике летом 1963 г. под 60...63° с. ш. малое ρ_3 — около 19 мкг·м⁻³ на высоте 5,5 м над водой. Над более теплым Баффиновым заливом ρ_3 достигло 23...28 мкг·м⁻³, близ Шетландских островов, под 60° с. ш. в области теплого Гольфстрима, — 48 мкг·м⁻³ и в проливе Бельт — 67 мкг·м⁻³ [422].

Наблюдения К. Р. Сридхарана с сотрудниками [397], сделанные в 1974 г. с исследовательского судна Индии «Даршак», обнаружили над открытым Индийским океаном более высокие (до 44 мкг·м⁻³) значения ρ_3 , чем близ его побережий (35—36 мкг·м⁻³). Те и другие, заметим, очень мало менялись в течение суток.

Годовой ход приземного озона весьма своеобразен, как это показывают, в частности, наблюдения в Валь-Жуайе близ Парижа. Обычно среднее ρ_3 выше всего в июне и ниже в декабре (рис. 57). При этом 54,7% всех наблюдений за 1967 и 1971...1977 гг.

в теплую половину года (март—август) и 69,0% в холодную (сентябрь—февраль) дают значения $\rho_3 = 0 \dots 19,9$ мкг·м⁻³ и соответственно 27,3 и 20,2 % — значения $\rho_3 = 20 \dots 39,9$ мкг·м⁻³ (рис. 58).

На фоне такого нормального хода сравнительно невысоких значений наблюдаются нередко выбросы ρ_3 до 180 ... 190 мкг·м⁻³. Число наблюдений $\rho_3 > 100$ мкг·м⁻³ составило 1,32 % в теплую и 1,57% — в холодную половину года. Значения $\rho_3 > 150$ мкг·м⁻³ наблюдались 7 раз в сентябре—ноябре и всего 2 раза летом. Ход их не связан поэтому ни с ходом общего количества озона (макси-

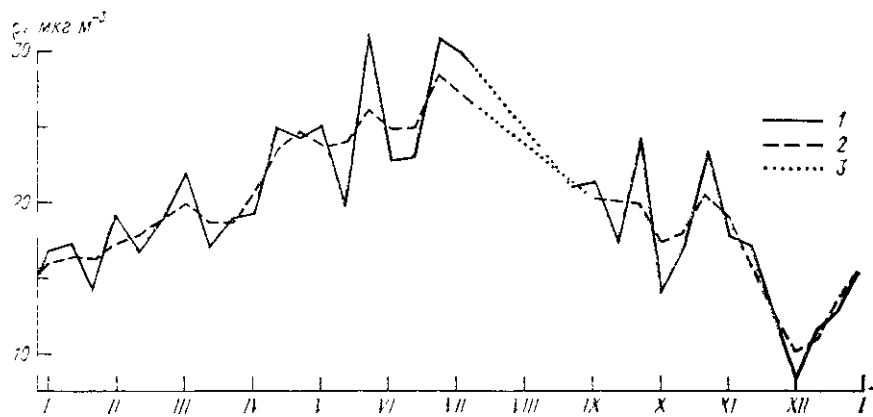


Рис. 57 Годовой ход плотности приземного озона в Валь-Жуане (Франция) по данным 1967, 1971 — 1977 гг. По [410]

1 — средние декадные данные 2 — сглаженные данные 3 — интерполяция

мум которого наблюдается весной), ни с ходом среднего ρ_3 . «Выбросы», вероятно, отражают независимый процесс — резкие усиления вертикального обмена.

Годовой ход ρ_3 , аналогичный среднему ходу в Валь-Жуае с максимумом летом, типичен для умеренного пояса (см. табл. 18).

Вероятно, этот максимум — след распространяющейся сверху из стратосферы «волны» озона. Сильное запаздывание ее, как видно из табл. 18, происходит уже в самой верхней тропосфере, откуда волна сравнительно быстро распространяется вниз. По А. Мани [310], тропосфера служит как бы хорошо перемешиваемым вторичным резервуаром озона, в особенности летом. Зимой же при устойчивой стратификации воздуха, например над Северной Индией, концентрация озона у земли становится малой, т. е. волна сильно затухает.

Запаздывание хода ρ_3 в высоких северных широтах несколько меньше, чем в умеренных, вероятно, потому, что главный, стратосферный резервуар озона там сильно опустевает к лету. В южном полушарии (ср. табл. 21 и 24) оно отсутствует — приземный озон меняется почти параллельно озону стратосферы.

Высокие максимумы — выбросы ρ_3 наблюдаются везде в умеренных и полярных широтах. В обсерватории Хозенпейссенберг замечательным было наблюдение, сделанное 26 февраля 1971 г., когда над ней прошли последовательно три холодных фронта [145]. Первый из них, прошедший около 6 ч среднего европейского времени, с сильным ветром (до $20 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) и снегопадом, давшим 2,3 мм осадков, вызвал первое, кратковременное повышение ρ_3 до $150 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. За ним главный фронт, с еще более сильным ветром

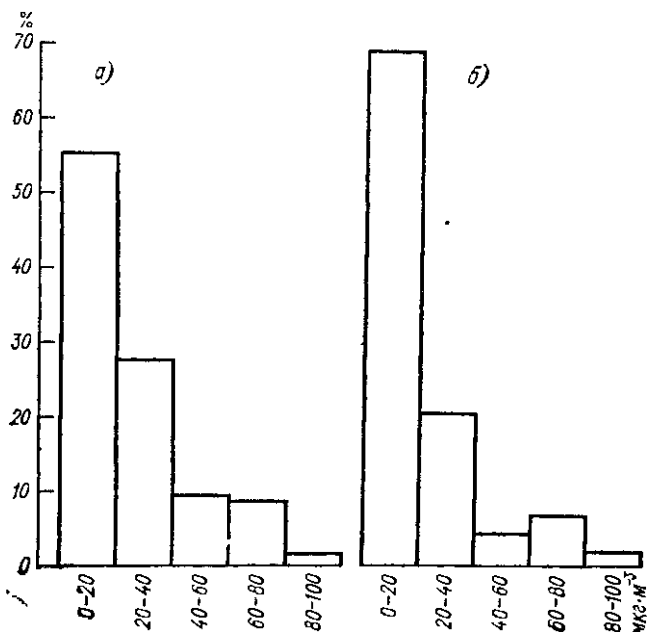


Рис. 58 Повторяемость значений плотности ρ_3 приземного озона в Валь-Жуайе, в марте—августе (а) и сентябре—феврале (б) Построено по [410]

и ливневым снегом, на 10 мин повысил ρ_3 до $830 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а третий фронт, более слабый, дал ненадолго $\rho_3 \approx 500 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. Ни грозы, ни молнии при этом не было, и градиент потенциала электрического поля, несмотря на метель, не превышал $3 \text{ кВ} \cdot \text{м}^{-1}$.

В тропосфере в этот день, как показало зондирование, ВР озона не отличалось от нормального, но на уровне 200 мбар был тонкий слой с ρ_3 около $625 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Процессы такого быстрого кратковременного вторжения воздуха из верхней тропосферы в нижнюю, однако, пока еще не удалось обнаружить по признакам температуры или влажности.

Минимум ρ_3 в северном полушарии наблюдается обычно в декабре или январе, также запаздывая по отношению к ходу X . Амплитуда годового хода (величина s_1 , если представить средний го-

довый ход в виде $\rho_3 = c_0 + c_1 \cos \omega t$) — довольно изменчивая от места к месту величина. Согласно табл. 21, c_1 меняется от 6 до 34, а отношение c_1/c_0 — от 0,15 до 0,59, не обнаруживая какой-либо географической зависимости. В среднем $c_1/c_0 = 0,35$.

М. Рахбар, анализируя длительный ряд наблюдений в Валь-Жуайе (1954 . . . 1970 гг.) и на о. Кергелен [355], обнаружил, что значения ρ_3 там заметно выше в четные годы, чем в нечетные, в особенности на о. Кергелен. Возможно, тут мы встретились снова с квазидвухлетней периодичностью озона, наблюдаемой также в стратосфере. Но там она гораздо слабее и имеет разный знак в обоих полушариях. Физическая причина ее пока столь же непонятна, как и эффект нечетных и четных годов в приземном слое.

§ 41. Суточный ход приземного озона

Еще в 1965 г. В. Вармбт [423] опубликовал довольно подробное описание суточного хода приземного озона, наблюдаемого на нескольких равнинных и горных обсерваториях ГДР. Вармбт заметил, что особенности суточного хода связаны с вертикальным распределением озона в приземном слое, давая таким образом возможность судить о процессах переноса и разрушения приземного озона. Он полагал, что суточные изменения приземного озона — в основном следствие обмена масс воздуха. Лишь при ослабленном зимой вертикальном обмене вступает в силу второй фактор — загрязнение воздуха дымом и пр., разрушающее озон.

Из [423] следовало, что и абсолютная и относительная амплитуда суточных изменений ρ_3 озона сильно увеличивается летом (до $\pm 20\%$ и более от среднего ρ_3) и уменьшается зимой, что она невелика в приморском климате и особенно на таких возвышенностях, как Фихтельберг (1213 м над ур. м.) и Брокен (1142 м над ур. м.) зимой. По-видимому, на равнинных обсерваториях максимум ρ_3 зимой наступает вскоре после полудня, летом запаздывает примерно до 16—17 ч, а минимум ρ_3 везде наблюдается утром в час восхода Солнца.

Более подробные ежечасные наблюдения в Вансдорфе, близ Дрездена, где вначале пробы воздуха брались на высоте 1,2 м, а позднее — на высоте 7 м, дали очень важный результат: на малой высоте суточный ход очень сильно сглажен и запаздывает почти на 4 ч по сравнению с большей высотой, а на последней он гораздо сильнее, в особенности летом, и опережает ход ρ_3 у Земли. Несомненно, что реакции разрушения близ поверхности Земли выравнивают и тормозят суточные изменения озона (см. рис. 56).

Очевидно, днем усиливающееся перемешивание пограничного слоя приносит в его нижнюю часть много озона, притекающего из стратосферы. Ночью же приток ослабевает и озон разрушается постепенно, начиная от поверхности Земли. Зимой части инверсии и задержка обмена масс тормозит приток озона сверху. Поэтому

Таблица 21. Плотность озона в приземном слое (мкг м^{-3}) и ее годовой ход ($\rho_2 = c_0 + c_1 \cos(\omega t - \varphi)$) [225]

Обсерватория	Широта	Годы наблюдений	Среднее $\rho_2 = c_0$	Амплитуда c_1	Дата максимума φ	Отношение c_1/c_0
Тромсё	69,5° с.	1970 . . . 1976	40,4	6,2	7 V	0,15
Бредкелен	63	1968 . . . 1970	45,7	13,8	20 IV	0,30
Кизе	60	1970 . . . 1972	44,8	12,5	15 V	0,28
Вестерланд	55	1971 . . . 1976	47,1	10,3	1 VII	0,22
Нордерней	53,5	1969 . . . 1976	41,9	15,7	3 VII	0,35
Линдау	52	1969 . . . 1976	34,4	11,7	6 VI	0,34
Хоэнпейсенберг	48	1969 . . . 1972	64,8	34,4	22 VI	0,53
Цугшпице	47,5	1969 . . . 1976	45,1	15,2	23 VI	0,34
Кальяри	38	1970 . . . 1976	41,0	8,0	25 VI	0,20
Кайруан	36	1970 . . . 1974	56,1	14,3	11 VII	0,25
Форт-Лами	12	1970 . . . 1975	33,4	6,9	15 VI	0,21
Луанда	9° ю	1970 . . . 1975	28,8	12,6	14 VII	0,44
Са да Бандейра	15	1970 . . . 1975	34,1	20,3	2 IX	0,59
Виндхук	23	1970 . . . 1976	50,6	11,7	20 X	0,23
Александр-Бей	28	1970 . . . 1974	36,7	13,6	15 IX	0,37
Херманус	34	1970 . . . 1976	44,3	14,6	3 IX	0,33

Примечание. Вероятная ошибка величины c_0 3 . . . 16 мкг м^{-3} , величины c_1 2,5 . . . 10 мкг м^{-3} , величина φ 8 . . . 53 дня.

ночное понижение p_3 тогда захватывает и всю первую половину дня.

Вармбт заметил также довольно точный и интересный параллелизм хода p_3 , хода радиоактивности приземного воздуха (создаваемой эксхалацией почвенного воздуха, содержащего радон, торон и пр.) и хода электропроводности λ (меняющейся, как известно, обратно запылению воздуха). Эти зависимости, если они не формальные, вводят в исследование приземного озона совсем новые факторы — изменчивость приземного слоя, меняющееся загрязнение и даже обмен воздуха между почвой и атмосферой.

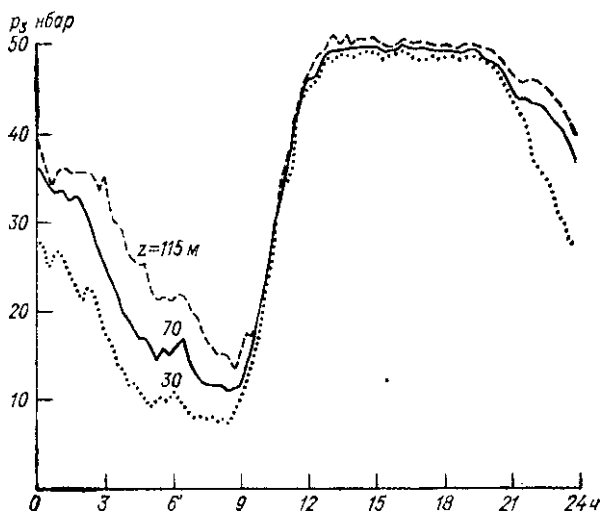


Рис. 59. Средний суточный ход давления озона p_3 на разных высотах в Холдербанке (Швейцария) Июнь—июль 1976 г. По [217]

Особую роль могут играть местные ветры. Так, по наблюдениям на обсерватории Мауна-Лоа (Гавайские острова, 3389 м над ур. м.) и на арктическом побережье в Литтл-Америке, p_3 достигает максимума ранним утром, когда местный ветер, текущий вниз по склону, наиболее силен. Очень детальные наблюдения суточного хода p_3 сделал в долине в Холдербанке (Швейцария, 350 м над ур. м.) на высотах 30, 70 и 115 м и опубликовал в 1976 г. [217] Х. У. Дютш. Заимствованный у него график (рис. 59) показывает, как отчетлива стратификация озона на этих высотах летней ночью и как сравнительно долго она сохраняется в утренние часы. Лишь вторжение долинного ветра около 9 ч утра перемешивает приземный слой, после чего весь день вплоть до захода Солнца вертикальные различия озона почти не заметны. Днем, очевидно, весь слой 30 . . . 115 м включен в хорошо перемешанную толщу атмосферы — приземный слой как бы утончается или пропадает в это время.

§ 42. Разрушение озона у земной поверхности

Скорость процесса разрушения озона вблизи земной поверхности — заключительного этапа циркуляции рождающегося в стратосфере озона — определяет и его количество в атмосфере в целом, и локальные различия приземного озона. Эту скорость оценивали как по непосредственным опытам с камерами, поставленными на тот или иной вид подстилающей поверхности (в том числе на поверхность моря [135]), так и путем расчета направленного вниз в нижней тропосфере потока озона F . Последний зависит от «озонного» коэффициента турбулентности K_3 и выражается в $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, как

$$F = K_3 \rho_n \frac{\partial r_3}{\partial z} = K_3 \frac{\partial \rho_3}{\partial z}, \quad (42.1)$$

где ρ_n — плотность воздуха. Градиент отношения смеси озона $\partial r_3 / \partial z$ обычно считают пропорциональным плотности озона ρ_3 при $z = 0$ (точнее говоря, вне ламинарного приземного подслоя), полагая, следовательно

$$F = q \rho_3, \quad (42.2)$$

где q — константа реакции или скорость разрушения в $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

В прежней упрощенной глобальной модели процесса такого разрушения Л. Алдас [135] принял, что $q = 0,60 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ над континентом, $0,04 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ над океаном и $0,02 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ над снегом. Общая скорость разрушения составила при этом в северном полушарии $3,9 \cdot 10^{29}$ молекул $\cdot \text{с}^{-1}$, в южном — $1,5 \cdot 10^{29}$ молекул $\cdot \text{с}^{-1}$ и всего — около $1,9 \cdot 10^9$ т озона в год — более половины всего количества озона в стратосфере. Алдас заметил, что если для области тропического леса q повысить в 5 раз (так называемый вариант В расчета), то скорость разрушения повысится до $2,1 \cdot 10^9$ т в год. Несомненно, что роль континентов в разрушении озона велика по сравнению с океаном.

Свойства величины q можно подробнее изучить, сопоставляя вертикальные профили озона r_3 и средней скорости ветра \bar{u} , которые можно описать выражениями [404]:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = m_u \frac{\bar{u}}{z}, \quad (42.3)$$

$$\frac{\partial r_3}{\partial z} = m_3 \frac{\Delta r_3}{z}, \quad (42.4)$$

используя так называемый показательный закон скорости ветра: в (42.3) и (42.4) m_u и m_3 постоянные (т. е. не зависящие от высоты) величины; Δr_3 — разность r между поверхностью и уровнем z .

Для нейтральной стратификации воздуха, как известно, касательное напряжение в потоке ветра τ равно

$$\tau = \rho_v \kappa^2 z^2 \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial z} \right)^2 = \rho_v u^{*2} \quad (42.5)$$

где κ — постоянная Кармана и u^* — скорость трения.

В то же время τ выражается как поток количества движения (момента) через K_m — коэффициент турбулентности для момента:

$$\tau = \rho_v K_m \frac{\partial \bar{u}}{\partial z}. \quad (42.6)$$

Из (42.3) и (42.5) имеем

$$u^* = \kappa m_u \bar{u}, \quad K_m = \kappa z u^* = \kappa^2 z m_u \bar{u}. \quad (42.7)$$

В итоге мы получаем для данной высоты z

$$F = \rho_v K_3 m_3 \frac{\Delta q}{z} = \rho_v \kappa^2 m_u m_3 \left(\frac{K_3}{K_m} \right) \bar{u} \frac{\Delta r_3}{z}. \quad (42.8)$$

Обозначая через c_3 коэффициент переноса

$$c_3 = \kappa^2 m_u m_3 \frac{K_3}{K_m},$$

можно записать

$$F = \rho_v c_3 \bar{u} r_3 \quad (42.9)$$

— уравнение, пригодное в принципе лишь для нейтральной стратификации атмосферы. Для устойчивой либо неустойчивой атмосферы c_3 может быть отличным (поскольку тогда $u^* = \kappa z \frac{\partial u}{\partial z} f(\xi)$, где $f(\xi)$ — параметр неустойчивости).

Наблюдения профилей r_3 были выполнены Х. Тифенау и П. Фабианом на плавучем маяке в открытом Северном море в 1972 г. на высоте от 1 до 20 м над поверхностью воды с помощью озонозонда Брюера. По этим наблюдениям для нейтральной стратификации было $c_3 = 0,0013 \pm 0,00018$, для неустойчивой стратификации (при числе Ричардсона $Ri = -0,15$) $c_3 = 0,002$ и при устойчивой атмосфере ($Ri = \pm 0,03$) $c_3 = 0,00065$.

Соответственно (42.9), скорость разрушения оказывается равной

$$q = 1,7 \cdot 10^{-5} \bar{u}_{10},$$

где \bar{u}_{10} — скорость ветра на уровне 10 м. При скоростях \bar{u}_{10} от 5 до 10 м·с⁻¹ это дает $q = 0,008 \dots 0,017$ см·с⁻¹. В последующем Регенер [369], пересмотрев данные этих наблюдений, отметил, что зависимость F от скорости ветра не должна быть столь значительна и что F должно быть около 0,08 ... 0,15 см·с⁻¹. Это в 2 ... 4 раза больше значения, принимавшегося ранее Алдасом [135].

Очевидно, в тех случаях, когда скорость разрушения озона мала (например, над океаном), градиенты озона $\partial r_3/\partial z$ должны быть также малы — вертикальное распределение r_3 должно быть весьма однородно, в особенности в тех слоях, где K_3 и K_m велики. Действительно, кривые ВР, наблюдаемые с помощью озонозондов авторами [404] в тех же условиях погоды, как и их наблюдения на маяке, в слое 25 . . . 1000 м обнаружили там градиенты $\partial r_3/\partial z \approx 0$. Авторы, однако, отметили, что ошибки озонозондов (порядка 8 %) могли исказить результаты вычисления $\partial r_3/\partial z$.

Очень малые, по их выражению, «замечательно малые», величины $\partial r_3/\partial z$ наблюдали Рангараджан, Дас и Мани в Индии [360] как над тропической зоной (Тривандрам, 8° с. ш.), так и над субтропической зоной (Дели, 28,5° с. ш.). Вместе с тем поток F там невелик, и, по оценке в [360], он равен всего 10^{11} молекул·см⁻², что соответствует $q = 0,13$ см·с⁻¹.

Наблюдения ρ_3 , сделанные Ван-Допом и Гишери на мачте высотой 214 м в Кабау, над лугами Голландии в 50 км от моря, дали днем 31 мая 1975 г. при холодном ($t \leq 11^\circ\text{C}$) и сильном ветре с моря и при значительной неустойчивости $q = 0,13$ см·с⁻¹. Ночные наблюдения в июле того же года дали там $q = 0,70$ см·с⁻¹. Корреляция между ρ_3 на высотах 5 и 214 м была очень тесной днем и уменьшалась ночью — поток тогда, очевидно, менялся с высотой [209].

И в Индии и в Голландии материк, покрытый растительностью (как в варианте «В»), создает таким образом сравнительно малые q , хотя и заметны превосходящие q над морем.

Наблюдения за вертикальным профилем озона и расчеты потока F сделал П. Вильбрандт [427] летом 1972 г. в Юго-западной Африке вблизи Цумеба (19° ю. ш., 1250 м над ур. м.) на мачте высотой 105 м в дневные часы. Место наблюдений окружала степь, местами поросшая кустарником и редкими деревьями. Для времени от 9 до 21 ч было получено среднее значение $q = 1,07 \pm 0,54$ см·с⁻¹, что соответствовало разрушению $F = 2 \cdot 10^{11}$ молекул·см⁻²·с⁻¹.

Вильбрандт сделал то же замечание, как Ван-Доп и Гишери: содержание озона в слоях 2,5 . . . 10 м и 97,5 . . . 105 м при неустойчивой стратификации (т. е. при хорошем перемешивании) меняется одинаково, с коэффициентом корреляции между ними +0,95, а при устойчивой стратификации может сильно различаться. В этом последнем случае, очевидно, и формула (42.1) теряет смысл.

Еще несколько ранее И. Гальбалли [236] опубликовал выводы из аналогичных наблюдений в Хэй (Австралия, 34° ю. ш.) в ноябре, т. е. летом, в степи с сухой почвой и пучками сухой травы и мертвой растительности. Гальбалли нашел при этом среднее значение $q = 1,18$ см·с⁻¹ и обнаружил, по-видимому, некоторое увеличение q с температурой.

Наблюдения Вильбрандта и Гальбалли дали таким образом q , существенно большие, чем упомянутые оценки q , сделанные для континента Алдасом. Это, вероятно, заставит поднять и оценки

общего разрушения озона, поскольку области степей на континентах Земли весьма обширны.

К сожалению, в нашем распоряжении нет новых хороших определений q для снежной поверхности. Поскольку значительные пространства континентов и замерзшего океана зимой покрыты снегом, его малое q должно существенно регулировать разрушение озона в нижней атмосфере.

Не раз возникала идея о том, что в тонком приземном слое идут также «объемные» процессы разрушения и образования озона, например за счет влияния повышенной температуры, фотохимических реакций, взаимодействия с газами и частицами аэрозоля.

Если бы соприкосновение с поверхностью Земли было бы единственной формой стока озона, то, по замечанию Риппертона и Вуковича [378, 418], следовало бы заключить, что неодинаковая реактивность подстилающей поверхности должна создавать огромные различия в концентрации O_3 в приземном и приводном слоях. Таких различий, однако, нет.

Упомянутые авторы сделали в сельской местности шт. Северная Каролина (США) в 1969 . . . 1971 гг. наблюдения с помощью озонозондов Брюера—Маста и хемилюминесцентного зонда, измерив N_3 на высотах 1, 5, 10, 20 и 40 м над поверхностью почвы. Их целью было определить значения обоих членов правой части уравнения

$$\frac{dN_3}{dt} = -\alpha N_3 + \frac{\partial}{\partial z} K_3 \frac{\partial N_3}{\partial z}. \quad (42.10)$$

Первый из них описывает скорость газозофазного разрушения озона в воздухе, второй — дивергенцию озона. Среднее значение скорости разрушения из восьми опытов равно $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а дивергенции — $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, что в 25 раз меньше первого члена.

Далее, однако, Риппертон и Вукович сделали осторожное заключение, что разрушающие озон агенты, по-видимому, происходят с земной поверхности и что этот факт затемняет различие между разрушением O_3 у поверхности Земли и разрушением его газами, выделяемыми земной поверхностью.

В последние годы детально обсуждался вопрос об образовании с участием озона мелкодисперсного аэрозоля, создающего характерную голубоватую дымку в естественной атмосфере.

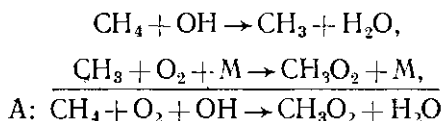
Еще в 1966 г. Уэнт [426] наблюдал в камере, в которую он поместил измельченные сосновые иглы и ввел немного озона, образование голубой дымки. Он отождествил частицы этой дымки с ядрами конденсации Айткена и сделал так далеко идущие выводы об образовании таким путем ископаемой нефти.

Дымку сосновых лесов, с частицами радиусом $r \approx 0,2 \text{ мкм}$, подробнее изучили Ю. С. Любовцева и В. Н. Капустин [62, 87] на о. Сааремаа, в Литве и окрестностях Абастумани. Дымка сбрас-

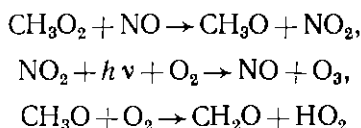
зуется независимо от влажности воздуха из паров терпенов,¹ выделяемых хвойными растениями и образующих при окислении частицы твердого аэрозоля. Легко найти, что при $r = 0,2$ мкм сечение рассеяния такой частицы (считая ее диэлектрической) меняется от $0,52 \cdot 10^{-9}$ см² для красных лучей до $2,4 \cdot 10^{-9}$ см² для фиолетовых, т. е. дымка должна иметь почти такой же голубой цвет, как небо. Ю. С. Любовева наблюдала во время процесса синтеза подобной природной дымки уменьшение содержания (расход) озона в приземном слое воздуха. Процесс этот пока мало изучен, но пути образования озона при окислении некоторых простейших органических соединений стали недавно известны.

В 1973 г. П. Крутцен [188] указал, что в стратосфере ряд фотохимических реакций может вести к образованию озона как с участием атомов О (по классической реакции $O + O_2 + M$), так и в цепи реакций окисления атмосферного метана. Метан CH_4 (как и упоминаемая ниже окись азота NO) — продукт почвенных процессов — газ, выделяемый земной поверхностью, по выражению Риппертона. Окисление метана идет через радикал CH_3O_2 , далее в радикал CH_2O и окончательно в окись углерода CO .

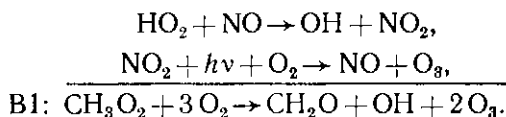
Первый шаг происходит в присутствии радикалов гидроксила OH , концентрация которого в тропосфере и нижней стратосфере примерно $(1,5 \dots 2,5) \cdot 10^6$ см⁻³.



Второй шаг выполняется более сложным образом, уже при участии радиации и окиси азота, и с возможным образованием озона:

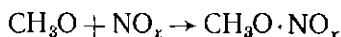
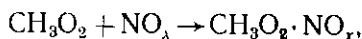


(так называемый пергидроксил, концентрация которого в тропосфере около $5,6 \cdot 10^8$ см⁻³),

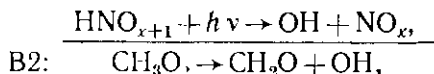
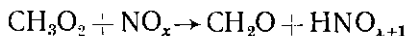


¹ Терпены — группа органических веществ с общей формулой $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3 \dots$. Они весьма распространены в растительном мире, в особенности в хвойных растениях всех видов. Наиболее распространен из них пинен $C_{10}H_{16}$. Он имеет точку кипения $156^\circ C$ и плотность 0,86. Он весьма реакционноспособен, легко взаимодействует с кислородом воздуха, водяным паром, галогенами, соединениями серы, активной глиной и т. д.

По данным некоторых исследователей, первая из реакций ряда В1 маловероятна, и вместо нее следует ввести две другие:

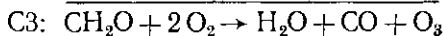
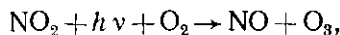
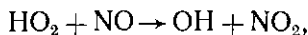
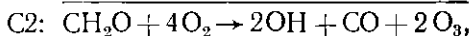
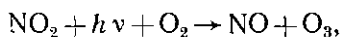
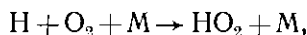
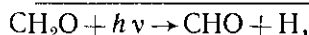
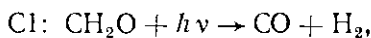


или же реакции:



причем происходит поглощение кванта энергии.

От CH_2O к CO ведет цепь реакций:



Таким образом, сочетание реакций (A + B1 + C1) дает при окислении одной молекулы CH_4 две молекулы O_3 , то же с C2 — 4O_3 и C3 — 3O_3 . Сочетание (A + B2 + C2 или C3) дает соответственно 2O_3 или O_3 . Крутцен построил эту интересную и важную (поскольку в стратосфере всегда присутствуют и CH_4 и NO) фотохимическую схему для стратосферы. В 1973 г. Чамейдес и Уокер перенесли ее же в фотохимию нижней тропосферы [177, 178]. Авторы пришли к утверждению, что характерные для тропосферы фотохимические процессы в целом определяют обилие озона в тропосфере, т. е. там приток озона из стратосферы играет второстепенную роль. Особо подчеркивается важность реакции



имеющей константу около $k = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, поскольку NO_2 с постоянной времени около $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ разлагается солнечной радиацией и дает снова NO и атом кислорода O . Последний затем приводит в действие «классическую реакцию» образования озона.

По оценкам и модельным расчетам Чамейдеса и Уокера, концентрация частиц HO_2 в нижней тропосфере около 10^9 см^{-3} , концентрация $\text{NO} — 10^{10} \text{ см}^{-3}$, и образование озона происходит со скоростью около $5 \cdot 10^6 \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. При средней концентрации его $N_3 = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ время жизни молекулы озона в нижней тропосфере τ (если следовать этому рассуждению) около $0,2 \dots 1$ сут. Это дало им право предположить, что такой процесс образования озона гораздо важнее, чем его приток из стратосферы со временем релаксации $20 \dots 40$ сут.

Такие же аргументы авторы развили в своей более поздней работе [178], где они, однако, допустили, что описанный механизм образования озона может быть неэффективен в верхней тропосфере и в областях, где концентрация NO_x мала.

Модель Чамейдеса и Уокера, очевидно, может хорошо объяснить суточный ход концентрации озона N_3 в приземном слое, поскольку образование атомов O при разложении NO_2 прямо зависит от прихода солнечной радиации. В этом, конечно, состоит сильная сторона гипотезы. Но в то же время при $\tau = 0,2 \dots 1,0$ сут нельзя с ее помощью объяснить, почему довольно высокая концентрация N_3 сохраняется и ночью, и во время полярной зимы, почему N_3 повышено над морем и вблизи холодных фронтов и т. д.

Если бы образование озона шло более интенсивно в приземном слое, где концентрации молекул CH_4 и NO в 1 см^3 наибольшие, то озон оттуда распространялся бы вверх и градиенты dr_3/dz и dr_3/dz были бы отрицательны. Мы видели, однако, в § 36, что, наоборот, в среднем $dr_3/dz > 0$. При приземных инверсиях, когда перенос заторможен, образование озона в приземном слое сильно повышалось бы там его концентрацию, на самом деле она убывает. Таким образом, число вопросов, которые ставит гипотеза Чамейдеса—Уокера, значительно больше числа тех, которые она решает. Для ее проверки надо спектроскопически измерить концентрации HO_2 , CH_3O_2 и т. д. в приземном слое воздуха.

В 1976 г. баланс озона в приземном слое изучил Х. У. Дютш по данным уже упомянутой непрерывной регистрации p_3 озона на уровнях 30, 70 и 115 м над почвой ([217], см. рис. 59). Он обнаружил, в частности, там перераспределение приземного озона при смене горных и долинных ветров: происходит как убывание озона на верхнем уровне (115 м) от восхода Солнца до 9 ч утра, так и его последующее резкое возрастание. Ровный, одинаковый на всех высотах его ход от 12 ч до самого захода, а также быстрое разрушение озона ночью на высоте 30 м по сравнению с высотой 115 м, по Дютшу, указывают на доминирующую роль стока озона у поверхности Земли в сочетании с явлениями переноса. Применяя, кроме того, привязные аэростаты для подъема озонозондов Брюера—

Маста на высоту 500 . . . 1000 м, Дютш обнаружил, что ночью озон убывает в свободной атмосфере лишь до высоты около 500 м и что в более высоких слоях ночью N_3 даже несколько растет. Это доказывает, что в условиях Швейцарии вклад фотохимических процессов в бюджет тропосферного озона довольно незначителен.

§ 43. Озон и электрические процессы в тропосфере

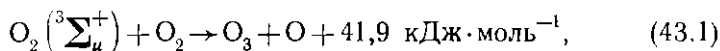
Специальный интерес имеет процесс образования озона в тропосфере под действием электрических разрядов — тихих (коронных) и грозových (молний). Такой процесс известен уже давно, но его интенсивность, охватываемые им области атмосферы, длительность и т. д. до сих пор изучены недостаточно.

Регистрация приземного озона, организованная в обсерватории Валь-Жуайе с 1954 г., и параллельная регистрация грозových разрядов обнаружили интересный факт: в 71 % случаев разряды сопровождались быстрым ростом концентрации озона, особенно резким при летних грозах и менее быстрым при грозах других сезонов.

Вместе с тем А. Васси нашла, что нарастание приземного озона обычно опережало развитие грозы, зимой в среднем на 4 ч 45 мин, летом на 3 ч.

Васси при этом отвергла идею, что увеличение обусловливается нисходящим потоком воздуха, поскольку она знала, что в тропосфере p_3 озона убывает с высотой. Но поскольку в тропосфере r_3 возрастает с высотой, то упорядоченный нисходящий ток воздуха должен всегда повышать r_3 и в то же время p_3 в приземном воздухе.

При приближении грозového облака и соответствующем увеличении электрического поля у поверхности Земли могут начаться тихие — коронные — разряды с острых — верхушек деревьев, мачт и даже с листьев травы. При таком разряде электроны уносят довольно значительную энергию. Разряд молнии, хотя бы и удаленной, создает широкий спектр электромагнитных излучений, в том числе ультрафиолетовых. Последнее при $\lambda \leq 250$ нм может создать возбужденные молекулы кислорода в состоянии $O_2(^3\Sigma_u^+)$, которые далее вступают в реакцию



что создает возможность образования озона



В разряде, тихом или молниевом, электроны с энергией выше 5,09 эВ могут диссоциировать молекулы кислорода



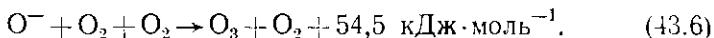
на что расходуется $209,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ энергии. После (43.2) классическая реакция образует озон. При меньшей энергии электрона ($3 \dots 5 \text{ эВ}$) может происходить диссоциативное прилипание



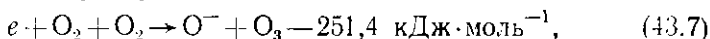
за чем может следовать либо реакция (43.2), либо реакция



Она может быть довольно быстрой при положительных температурах. Параллельно с ней может происходить и процесс

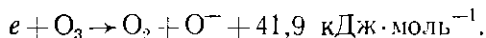
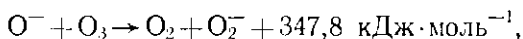


Озон может образовываться и при реакциях, в которых не участвует атом O, например



для которой пороговая энергия равна $2,6 \text{ эВ}$. За (43.7) может произойти реакция (43.5) или (43.6). При этом расход энергии на образование озона уменьшается до $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ионы O^- , и электроны могут разрушать молекулу озона с помощью реакции:



Эти реакции протекают быстро, так как не требуют энергии активации.

Если, например, при грозовом разряде выделяется энергия в 10^6 кДж , идущая на (43.7) с последующими (43.5) и (43.6), то ее достаточно, чтобы образовать $0,2 \dots 0,35 \text{ т}$ озона. Однако значительная часть энергии разряда расходуется на тепло и т. д.

Недавно Шланта и Мур [389] снова обратили внимание на все три возможности образования озона, а именно на

- 1) точечный тихий разряд в сильном электрическом поле,
- 2) разряд молнии,
- 3) нисходящее движение из более высоких слоев атмосферы около грозового облака.

Они поставили в 1970 г. специальные опыты в полевых условиях в Магдалин-Маунтине (шт. Нью-Мексико, США), в частности над эффектом тихих разрядов с острия и платформы, на которой росла трава. Пробы воздуха, бравшиеся непосредственно вблизи острия, при приближении грозы обнаруживали лишь небольшие, случайным образом колеблющиеся повышения ρ_3 не более чем на 30% . Во время грозы, когда градиент потенциала вблизи Земли менял знак и с острия истекал отрицательный заряд (как это было при грозе 23 июля 1970 г.) ρ_3 увеличивалось в 3 раза и более по сравнению с озоном при хорошей погоде. Большие временные повышения ρ_3 наблюдались под грозовым облаком также после разряда молнии.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ОЗОНА

§ 44. Материал наблюдений

Общее содержание озона в атмосфере — толщина его слоя, приведенного к нормальному давлению и температуре, — та характеристика озона, которая наблюдается проще и надежнее всего. Регулярные наблюдения за ней ведутся много лет по единообразным, разработанным весьма тщательно методам. Они дали основу почти для всех наших современных представлений об озоне. Новейшие опыты спутниковых наблюдений озона, покрывающих довольно равномерно весь земной шар, дают главным образом тоже информацию об общем содержании озона X . Знание X лежит в основе расчетов ультрафиолетовой радиации и пр.

Величина X , хотя и является на первый взгляд весьма суммарной и сглаженной характеристикой озона, обнаруживает тем не менее вполне определенные географические зависимости и связи с изменчивыми динамическими процессами атмосферы. В частности, ее вертикальные движения в связи с фотохимическими эффектами и горизонтальная адвекция находят свое отражение в различиях X . Можно полагать, что возможные антропогенные изменения озона удастся заметить прежде всего по наблюдениям X .

Общее содержание озона наблюдается сейчас регулярно на всех пяти континентах, а также в Арктике и Антарктике. Большие пробелы сети над океанами заполняются данными морских экспедиций [36, 80]. Так, в частности, Г. К. Гушин [36] использовал результаты своих более чем 1800 дней наблюдений общего содержания озона над океанами, в особенности над их тропической областью ранее малоизученной. Самолетные наблюдения общего содержания озона, начатые Г. П. Гушиным в 1958 г., ценны для горизонтальных зондирований озона, например, вблизи струйных течений или, наоборот, в однородных воздушных массах.

Сейчас освещены хорошо разработанными данными и полярные районы (например, в монографии Г. У. Каримовой [63]).

К сожалению, озон южного полушария все еще изучен хуже, чем озон северного полушария. Весьма интересен довольно длительный ряд наблюдений на Южном полюсе (обсерватория Амундсен-Скотт) в 1961 . . . 1971 гг.

Данные глобальных стационарных наблюдений X публикуются систематически, начиная с 1960 г., при содействии Канадской метеорологической службы (ныне именуемой Службой окружающей среды) и Всемирной метеорологической организацией в виде издания «Ozone data for the world».

Данные об общем содержании озона над СССР публикуются Главной геофизической обсерваторией. В сборниках [98, 99] приведены такие данные для 33 станций СССР за 1972 . . . 1975 гг. Все эти данные мы использовали для составления табл. 24. Число наблюдающих ОСО обсерваторий в 1969 г. достигло 138, но, однако, в 1975 г. в указанных изданиях были опубликованы сведения лишь с 80 обсерваторий.

Самые полные и подробно разработанные данные мы имеем сейчас о X в поясе широт $35 \dots 60^\circ$ с. ш. Разумеется, выводы из них, например о годовом или вековом ходе X , можно лишь с осторожностью переносить на иные широты и тем более на земной шар в целом. Следует всегда учитывать неодинаковый статистический вес заключений, полученных для разных широтных поясов. Так, в частности, для оценки долговременных изменений озона в 1957 . . . 1975 гг. мы имеем данные всего лишь 18 обсерваторий. Большая часть их относится именно к умеренным широтам северного полушария. К последним относится и большинство обсерваторий, наблюдающих озон в СССР после 1962 г.

При разработке данных о X , как это специально отметили, Дж. Лондон, Р. Божков, С. Ольтманс и Дж. Келли в большом «Атласе глобального общего озона» [143], следует помнить о наличии на мировой сети двух главных типов приборов — спектрофотометра Добсона и фильтрового озонметра М-83. Последний применяется в СССР — на обсерваториях и при судовых наблюдениях, а также в некоторых других странах. Начиная с 1972 г. модернизация прибора М-83 улучшила качество наблюдений с ним и устранила повышенный разброс его данных.

Мы сравнили данные о X , наблюдаемом по старой модели М-83 (А) между 1957 . . . 1971 гг. и по модернизированному прибору (Б) на ряде обсерваторий — в Душанбе, Ашхабаде, Алма-Ате, Свердловске, Омске и Иркутске (табл. 22). На южной группе этих обсерваторий введение нового прибора повысило наблюдаемые X в среднем на 47 Д. Е. (т. е. 14%), в отдельные месяцы — на 90 Д. Е., а на северной группе — в среднем на 15 Д. Е. (т. е. 4 %). Эти сравнения, однако, несколько затруднены тем, что введение нового прибора было не вполне одновременным на сети станций СССР.

Таблица 22. Разность наблюдений (Д. Е.) по озонметру по новой и старой модели

Обсерватория	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Свердловск	—9	—33	—25	—22	—9	+32	+32	+31	+22	—6	+17	+55
Омск	—7	—48	—37	—20	+6	+31	+49	+35	+39	+22	+25	+4
Иркутск	+3	+21	+34	+49	+43	+60	+75	+67	+49	+41	+40	+53
Душанбе	+5	+30	+40	+70	+66	+35	+39	+26	+16	+9	+1	—2
Ашхабад	+36	+35	+44	+49	+76	+85	+91	+94	+81	+60	+53	+54
Алма-Ата	+56	+48	+44	+51	+71	+68	+64	+78	+62	+43	+36	+41

§ 45. Проблема длительности периода наблюдений

Климатология озона, конечно, должна опираться на данные возможно однородных и длительных наблюдений, обеспечивающих наименьшую случайную ошибку и тем самым наилучшую сравнимость данных. Мы сравнили рассчитанные нами и широко использованные в этой книге средние значения X за период 1957...1975 гг. (длинный период) с данными наших прежних сводок [81, 126, 127], составившихся по более коротким рядам наблюдений (табл. 23). Видно, что использование 2-летнего ряда наблю-

Таблица 23. Сравнение общего количества озона (Д. Е.) в широтных зонах 50...55 и 30...35° с. ш., вычисленного для периодов наблюдений 1958...1959 гг. (А) и 1957...1975 гг. (Б)

Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Зона 50...55° с. ш.												
А	365	395	395	400	376	356	338	317	299	296	310	330
Б	369	401	411	407	383	357	334	321	306	301	308	322
Б — А	+4	+6	+16	+7	+7	+1	-4	+4	+7	+5	-10	-8
Зона 30...35° с. ш.												
А	276	288	308	306	307	310	291	283	272	265	260	274
Б	295	309	324	324	326	317	301	294	287	280	276	283
Б — А	19	21	16	18	19	7	10	11	15	15	16	9

дений МГГ 1958-59 г. могло приводить к немалым ошибкам — значения X в то время были заметно понижены. В то же время выяснилось, что выводы из 13- и 19-летнего рядов дают средние значения X , согласующиеся в пределах $\pm 5-6$ Д. Е. Такова в первом приближении точность современных многолетних данных об X .

§ 46. Среднее широтное распределение X

Среднее многолетнее распределение X по широтным поясам шириной в 5 или 10° представлено в табл. 24. Эти значения рассчитаны Н. А. Петренко по данным упомянутых сводок «Ozone data for the world» за 1957...1975 гг.

Таблица 24 показывает, что X в общем велико в полярных и высоких широтах северного полушария и убывает к экватору. С марта по июнь в северном полушарии наивысшие значения X , более 400 Д. Е., наблюдаются в полярной области. В мае—сентябре вторичный относительный максимум имеется под 50...55° с. ш. Между августом и февралем (включая «темные» месяцы полярной

Таблица 24. Среднее общее количество озона по широтным поясам

Пояс	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
70—90° с. ш.	361	392	435	446	416	356	325	292	276	294	306	326	352
60—70	367	408	431	428	396	344	318	305	296	294	311	311	351
55—60	384	425	432	412	382	347	327	313	301	304	312	333	356
50—55	369	401	411	407	383	357	334	321	306	301	308	322	352
45—50	359	386	389	392	358	335	317	303	293	290	302	329	339
40—45	364	387	398	384	364	344	318	308	301	298	310	333	342
35—40	331	349	353	349	341	328	313	303	295	286	289	311	321
30—35	295	309	324	324	326	317	301	294	287	280	276	283	301
20—30	256	263	275	284	290	286	276	270	267	266	254	251	270
0—20 ю. ш.	242	254	265	275	276	268	265	270	272	263	256	252	263
0—20° ю. ш.	260	261	261	263	263	264	263	266	268	269	263	261	264
20—30	268	262	263	262	262	268	273	282	293	298	288	278	275
30—40	282	276	272	275	285	302	315	323	332	328	312	297	300
40—50	315	302	297	294	315	327	347	354	374	368	338	328	330
50—60	315	303	299	311	327	340	347	362	394	375	367	335	340
60—70	322	302	295	270	275	302	300	290	317	348	370	350	312
70—80	316	299	282	276	275	283	284	304	287	302	347	349	300
80—90	310	286	282	285	286	282	289	294	304	312	364	352	304

области ноябрь—январь)¹ околополярная область отмечена местным минимумом озона.

На границе тропической широтной зоны имеется хорошо выраженный разрыв в поле X , подробно изученный автором и Нгуэн Тхи Киен в [130]. В мае этот разрыв расположен примерно под 28° с. ш., в октябре — под 25° с. ш. Севернее разрыва широтный градиент X велик — соответственно 4,4 и 2,2 Д. Е. на 1° широты, а к югу от разрыва распределение X весьма равномерно и величина X сравнительно мала (240 . . . 275 Д. Е.).

Этот разрыв разграничивает область преобладания тропического типа вертикального распределения (ВР) озона и области ВР умеренных широт — областей высокорасположенного и тонкого слоя озона и низкорасположенного мощного его слоя (см. гл. VIII). Однако весной, например в мае, отдельные высокие максимумы X распространяются на юг до 20° с. ш. Вместе с тем низкие минимумы X , типичные для тропической зоны, распространяются на север лишь до 28—30° с. ш. и то сравнительно редко.

В околоэкваториальной области наблюдается тонкая структура поля X . Там имеется небольшой местный минимум X , примерно под 7° с. ш., зона которого ранее была названа «озонным экватором». Он связан, несомненно, с линией сходимости воздушных течений — с северной ветвью внутритропической зоны конвергенции (ВТЗК) [100]. Аналогичный более слабый местный минимум X

¹ Следует помнить, что в зимние месяцы, в особенности в декабре, наблюдения обычно весьма отрывочны и данный вывод приближенный.

появляется в южном полушарии примерно под 4° ю. ш., связанный со слабой южной ветвью ВТЗК. Между ними располагается зона небольшого увеличения X близ экватора, отмечавшаяся при наблюдении с судов Г. К. Гушиным [36], Г. И. Кузнецовым [80] и др.

В южном полушарии тропическая зона также отличается сравнительно низкими (260 . . . 270 Д. Е.) и равномерно распределенными значениями X . Далее на юг X возрастает до зоны максимума X примерно под 50° ю. ш. Правда, о положении этого максимума можно судить лишь по наблюдениям немногих обсерваторий (Кергелен, Маккуори), но данные их довольно надежны.

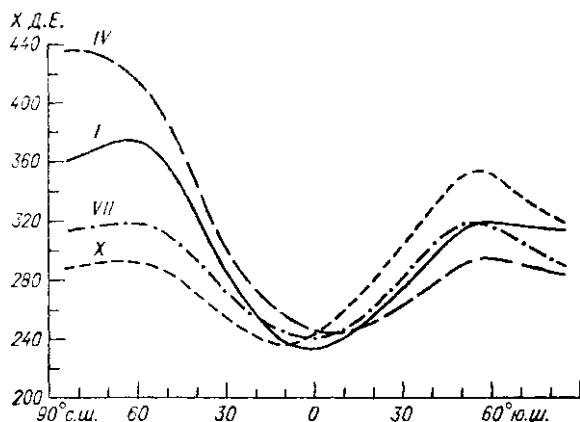


Рис. 60. Среднее распределение общего содержания озона в средних месяцы сезонов. 1957 . . . 1967 гг. По [143]

Вместе с тем в отличие от северного полушария в южном полушарии полярная область отмечена глубоким провалом в распределении X . Он хорошо виден и на графике широтного хода X (рис. 60), заимствованном нами у Дж. Лондона [143]. Конечно статистическая обеспеченность этого вывода невелика, но данные обсерватории Амундсен-Скотт на Южном полюсе, несомненно, подтверждают, что такой провал существует.

Широтный ход X более ярко выражен в весенние месяцы соответствующего полушария. Особенно четко виден тогда высокий максимум X в околополярных широтах на востоке Северной Америки и над Восточной Азией. В марте среднее значение X достигает 496 Д. Е. в Резольюте, 446 Д. Е. в Гус-Бее, 485 Д. Е. в Якутске, 495 Д. Е. в Нагаево и 472 Д. Е. в Иркутске. Величина \bar{X} на соответствующих широтах в это время над Западной Европой гораздо меньше и равна 419 Д. Е. в Тромсё, 407 Д. Е. в Леруике, 408 Д. Е. в Ленинграде и 405 Д. Е. в Оксфорде.

В табл. 25 приведен ряд случаев, когда \bar{X} в отдельные месяцы в 1957 . . . 1975 гг. превышало 480 Д. Е. Видно, что длительные большие повышения X наблюдаются вплоть до широты 41° . Хотя наблюдения по озонметру М-83 до 1972 г. делались менее точно, чем в последующие годы, новые наблюдения в общем не снизили отмечаемые максимальные значения \bar{X} .

Таблица 25. Значения $\bar{X} \geq 480$ Д. Е. для северного полушария. 1957 . . . 1975 гг.

Обсерватория	Год	Месяц	\bar{X}
Резольют	1973	III	556
Мурманск	1975	IV	484
Якутск	1962	II	576
	1975	III	570
Ленинград	1966	III	480
Нагаево	1960	II	573
	1974	II	531
Черчилл	1974	III	513
Рига	1970	II	565
Свердловск	1966	II	512
Омск	1971	II	536
Иркутск	1974	III	531
Большая Елань	1968	II	544
	1974	III	541
Владивосток	1962	III	492
Саппоро	1970	III	497

На основании вычисленного в табл. 24 среднего распределения озона по широтным поясам с учетом их площади можно рассчитать, что среднее X в северном полушарии увеличивается в марте до 331 Д. Е. и убывает в октябре до 278 Д. Е. В южном, наоборот, оно минимальное в марте — 274,9 Д. Е. и наибольшее в октябре — 312,8 Д. Е. Соответственно в среднем за год X в северном полушарии равно 301,6 Д. Е. и в южном — 292,1 Д. Е. Эти величины несколько больше тех, которые нами были рассчитаны в [127] по данным 1957 . . . 1969 гг.

Годовой ход глобального X , таким образом, следует за ходом озона в умеренных и высоких широтах соответствующего полушария — за процессом накопления озона в данном полушарии в течение зимы.

Примерно 44 % количества озона в марте и 46 % в октябре приходится на тропическую зону между 30° с. ш. и 30° ю. ш. Таким образом, тропический слой озона, мало меняющийся с сезоном и ото дня ко дню (как это мы увидим ниже), составляет около 35 % всего озона атмосферы.

Общая масса озона в атмосфере, считая, что площадь его слоя на высоте 24 км составляет $513,8 \cdot 10^6$ км², равна $3,267 \cdot 10^9$ т озона.

Это соответствует приблизительно массе $3,2 \text{ км}^3$ воды океана и составляет примерно $1/3800$ общей массы водяного пара атмосферы. В стратосфере, где масса пара приближенно соответствует 2 км^3 воды, озона несколько (на 60 %) больше, чем пара. Неудивительно что значение его для нагревания воздуха стратосферы также больше, чем значение H_2O .

§ 47. Экстремумы озона

Вопрос об экстремальных значениях количества озона — об отдельных его больших повышениях и понижениях — интересен по многим причинам. Они характеризуют его изменчивость, связанную с явлениями переноса озона. Далее, изменения озона в стратосфере, где летают современные самолеты, и в тропосфере, куда изредка проникают высокие концентрации озона, важны непосредственно для здоровья и благополучия человека. Случаи глубокого понижения X доставляют нам своего рода модель явлений при предполагаемом иногда будущем разрушении слоя озона антропогенными факторами.

Оценить, какие экстремальные значения X могут наблюдаться в данной области, нелегко. Данные таких наблюдений очень сильно (больше, чем данные о средних X) зависят от метода наблюдений по прямому или рассеянному свету, от прибора, частоты наблюдений и способа обработки. В частности, прежние наблюдения очень низких значений X , например, такие, как в Тромсё в 1942 . . . 1944 гг. (где отмечались значения $X = 68 \text{ Д. Е.}$), вряд ли надежны [128]. Очень низкие значения X , менее 200 Д. Е., на южных станциях СССР перестали наблюдаться с тех пор, как была введена улучшенная модель прибора М-83, например, в Ашхабаде и Душанбе.

Наивысшими для всего земного шара были значения $X_{\text{макс}} = 685 \dots 760$, наблюдавшиеся 19 . . . 20 октября 1967 г. на о. Кергелен. Однако о их точности высказывались сомнения, поскольку эти наблюдения были сделаны не по спектрофотометру Добсона. С тех пор значения $X_{\text{макс}}$ нигде в южном полушарии не поднимались выше 585 Д. Е. [63], а на о. Маккуори в сходных с о. Кергелен условиях наблюденное по спектрофотометру $X_{\text{макс}}$ было не выше 472.

В высоких широтах северного полушария наибольшие значения X наблюдались в 1960 г. ($X_{\text{макс}} = 675 \text{ Д. Е.}$) и в 1969 г., ($X_{\text{макс}} = 673 \text{ Д. Е.}$). Следует заметить, что введение в 1971 . . . 1972 гг. на сети СССР новых приборов М-83 в общем не снизило отмечаемые величины $X_{\text{макс}}$. Значения $X_{\text{макс}} \geq 600 \text{ Д. Е.}$ по-прежнему часто отмечаются в Восточной Сибири. Так, например, в Якутске 5 апреля 1975 г. наблюдалось $X = 660 \text{ Д. Е.}$, а в Нагаево 15 марта 1974 г. — даже $X = 662 \text{ Д. Е.}$ Это последнее значение было достигнуто в период повышения X в конце февраля

и марте 1974 г., сказавшегося также в Иркутске и в Большой Елани на Сахалине. Максимумы X везде отмечаются в месяцы с наибольшими средними значениями X — в конце зимы либо весной.

Еще труднее вопрос о надежной оценке минимумов X , хотя он и очень важен с точки зрения возможных биологических влияний пониженной мощности слоя озона. Несомненно, самые низкие значения X должны наблюдаться в тропических либо в субтропических широтах. Действительно, по сводке, сделанной в [130], наименьшие X_{\min} наблюдались близ экватора на о. Ган (191 Д. Е.), в Калькутте (196 Д. Е.), на Маунт-Эбу в Индии (201 Д. Е.), в Сринагаре в Кашмире (212 Д. Е.) и т. д. Большая часть таких данных о малых X_{\min} приходится на Средний Восток и Индию и, вероятно, связана с очень резкими особенностями летней циркуляции стратосферы в этом районе.

Особый интерес представляют очень низкие значения X_{\min} , порой меньше 180 Д. Е., наблюдавшиеся, согласно сводке И. М. Долгина и Г. У. Каримовой, в Арктике и Антарктике [65], в особенности на обсерватории Дюмон-Дюрвиль, как по озонметру М-83, так и по другим приборам. Было бы очень важно решить, насколько такие глубокие понижения X зависят там от огромной изменчивости озона или от способа наблюдения.

Для того чтобы оценить биологические последствия антропогенного уменьшения озона, необходимо подробнее исследовать озон там, где систематически значения X_{\min} очень низки. Для этого нужно сопоставить параллельные наблюдения нескольких обсерваторий с данными с ВР озона, об ультрафиолетовой радиации (в области спектра «В») и пр. Наиболее интересны в этом отношении, вероятно, Средний Восток и Сахара.

§ 48. Годовой ход общего количества озона

Годовой ход общего количества озона изучался в прошлом весьма подробно, и новейшие наблюдения очень мало добавляют к его анализу. Подробнее в этом отношении, чем ранее, мы смогли изучить озон в тропической зоне.

Краткие сведения о годовом ходе X нам нужны для суждения о междуширотном переносе озона, его накоплении в околополярных областях и т. п.

В области от Северного полюса до 35° с. ш. годовой максимум X отчетлив (см. табл. 24 и рис. 61) и приходится на конец зимы или начало весны, в среднем на последнюю декаду марта, а в зоне $45 \dots 50^\circ$ с. ш. — на начало апреля. Лишь местами, в областях с более мягким морским климатом (например, в Оксфорде, Потсдаме и Мурманске) максимум этот смещается на середину апреля. Минимум в годовом ходе X , наоборот, полог и «размазан», может наступать в сентябре, октябре (чаще всего — в 48 % всех

пунктов наблюдений) или даже в ноябре—декабре. Таким образом, годовой ход X не сходен с изменением сумм солнечной радиации или других метеорологических элементов. Амплитуды хода X в этой области велики на севере (до 215 Д. Е. в Арктике), уменьшаясь до 111 Д. Е. в зоне широт $50 \dots 60^\circ$ с. ш.

В субтропической и тропической зонах амплитуда годового хода быстро убывает от $45 \dots 80$ Д. Е. в поясе $25 \dots 40^\circ$ с. ш. до $11 \dots 30$ Д. Е. южнее его. Упомянутый разрыв в поле X под $25 \dots 28^\circ$ с. ш. сказывается и в годовом ходе — в существенном ослаблении этого последнего к югу от 25° с. ш. Большое постоянство X , таким образом, еще одна типичная черта тропического озона.

Южнее 34° с. ш. максимум X существенно запаздывает по отношению к зоне $34 \dots 40^\circ$ с. ш. и в области широт $10 \dots 34^\circ$ с. ш. в среднем приходится на середину мая (17 мая). Вблизи экватора, в Кодайканале (10° с. ш.) и на о. Ган ($0,5^\circ$ ю. ш.), существует двойной годовой ход X , с максимумами в мае и ноябре—декабре. Он отражает с некоторым запаздыванием, вероятно, двойной ход сумм солнечной радиации. Возможно, что последний в тропической зоне (в отличие от высоких широт) существенно контролирует изменения озона.

В Тайбее, на о. Тайвань, под 25° с. ш. амплитуда годового хода сравнительно велика (50 Д. Е.) и максимум X наступает поздно, в середине июня. Вероятно, летний муссон Восточной Азии, возникающий в июне, создает над морем нисходящее движение воздуха и накопление озона в стратосфере.

В южном полушарии двойной ход озона в тропиках не наблюдался. И в Уанкайо (12° ю. ш.), и в Брисбене ($27,5^\circ$ ю. ш.) максимум X , как и в умеренных широтах этого полушария, наблюдается весной, в среднем в последней декаде сентября. Как и в северном полушарии, осенний минимум озона выражен тут слабо. Он может приходиться на февраль, март либо апрель.

В высоких широтах южного полушария, как это отметила Г. У. Каримова, годовой ход X отличается более крутым, чем в северном полушарии, подъемом к максимуму в ноябре и затем олее

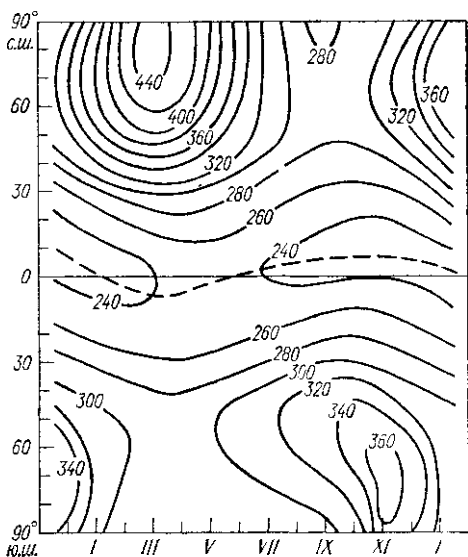


Рис. 61. Изоплеты годового хода общего содержания озона X в Д. Е. 1957... 1967 гг. По [143]

быстрым спадом. Амплитуды годового хода тут невелики (см. табл. 24) и равны всего 92 . . . 100 Д. Е. в поясе 50 . . . 70° ю. ш. и 75 . . . 80 Д. Е. южнее 70° ю. ш. Они гораздо меньше амплитуд, типичных для Арктики.

В литературе отмечалось явление второго, осеннего, максимума озона в южном полушарии, наблюдаемого в марте, апреле или даже в мае. Он обычно слаб и наблюдается не каждый год. В табл. 24 он намечается слегка в ходе X в широтах 70 . . . 90° ю. ш. Г. У. Каримова [63] о нем не упоминает.

Опыт гармонического анализа годового хода X в субтропическом поясе, сделанный в [130], был пополнен нами также и для широт 55 . . . 60° с. ш. Разлагая ход X в ряд вида

$$X = X_0 + c_1 \cos(\omega t - \varphi_1) + c_2 \cos(2\omega t - \varphi_2),$$

обнаружили, что если отсчитывать время t и фазы φ_1, φ_2 от 15 декабря, то в поясе широт 34 . . . 40° с. ш. $c_1 = 32,5$ Д. Е. и $\varphi_1 = 110^\circ$, т. е. максимум первой гармоники приходится на 5 апреля. Вторая гармоника с амплитудой $c_2 = 5,2$ Д. Е. и $\varphi_2 = 72^\circ$ имеет максимумы 25 февраля и 26 августа. Сочетание их дает главный максимум X около 23 марта. Вместе с тем второй максимум второй гармоники ослабляет и «размазывает» осенний минимум X .

Для пояса 55 . . . 60° с. ш. оказалось, что $c_1 = 64$ Д. Е., $\varphi_1 = 94^\circ$, т. е. амплитуда первой гармоники значительно больше, чем в поясе 34 . . . 40° с. ш., а фаза ее приблизительно такая же. Вторая же гармоника с $c_2 = 16,6$ Д. Е. и $\varphi_2 = 5^\circ$ лишь частично ослабляет этот высокий максимум X околополярных широт.

Происхождение второй гармоники хода X легко пояснить. Фотохимические процессы, образующие озон в стратосфере низких широт, в общем мало меняются в течение года, в высоких широтах летом усиливаются очень существенно, а зимой значительно ослабевают и создают тогда резкий широтный градиент фотохимически равновесного озона $G = -\partial X / \partial n$:

$$G = G_0 + G_1 \cos(\omega t - \varphi_g).$$

Запаздывание φ_g годового хода G тем меньше, чем больше скорость фотохимических процессов стратосферы.

Вместе с тем интенсивность переноса озона в высокие широты, описываемого коэффициентом макротурбулентности K , тоже меняется с сезоном немного, на малый угол φ_k , запаздывая по отношению к зимнему солнцестоянию:

$$K = K_0 + K_1 \cos(\omega t - \varphi_k).$$

Поток озона в высокие широты Q пропорционален произведению

$$GK = A_0 + A_1 \cos(\omega t - \varphi_A) + \frac{G_1 K_1}{2} \cos(2\omega t - \varphi_g - \varphi_k),$$

где A_0 , A_1 и φ_A — функции от K_0 , G_0 , $K_1 \dots$. Величина Q , очевидно, имеет слагаемые с годовым и полугодовым периодами. Наблюдаемые амплитуды $G_1 K_1/2$ полугодовой гармоникой хода X , таким образом, дают косвенную оценку меняющегося междуширотного переноса озона. О значении этого переноса, называемого иногда «эффектом Дютша», мы подробнее скажем в гл. VIII.

§ 49. Озон и солнечная активность

Поскольку фотохимические процессы образования озона в атмосфере зависят от коротковолновой радиации Солнца, часто предполагают, что меняющаяся активность Солнца, сказывающаяся на интенсивности его коротковолнового спектра, может влиять и на озон. Вместе с тем идея, что активность эта влияет и на динамические явления атмосферы, также заставляла искать зависимость озона от активности. Этот вопрос многократно обсуждался.

Поскольку активность Солнца меняется с 11-летним периодом, то соответствующие изменения озона следовало бы изучать лишь по рядам наблюдений, охватывающих несколько таких периодов, скажем, за 35 . . . 45 лет. Сейчас лишь в Арозе (Швейцария) продолжается ряд наблюдений X , начатый в 1926 г. и охватывающий, таким образом, полстолетия. Он, однако, не вполне однороден — методика наблюдений и вводимые поправки менялись со временем. Другие ряды наблюдений, например в Оксфорде (с 1951 г.), к сожалению, гораздо короче.

Нам уже приходилось обращать внимание на неоднозначные выводы ряда авторов о связи X и относительного числа солнечных пятен R_z [127]. Наши сравнения X на ряде станций умеренной зоны в годы с малой (1964 . . . 1966 гг.) и большой (1957 . . . 1959 гг.) активностью обнаружили понижение X на 3—4 % в первом из этих периодов по сравнению со вторым, в согласии со сходным выводом Г. П. Гущина. Оказалось, однако, что эта зависимость меняет знак в тропической области и не имеет таким образом общего характера.

В новейшее время связь годовых средних X и R_z подробно рассмотрели Дж. Лондон и С. Ольтманс [303], используя наблюдения в Арозе в 1932 . . . 1950, 1951 . . . 1969 гг. и в Оксфорде в 1951 . . . 1969 гг. Они рассмотрели связь X и R_z с различным сдвигом τ , т. е. коэффициент корреляции $r(X, R)$ значений $X(t)$ со значениями $R_z(t + \tau)$. В Арозе коэффициент $r(X, R_z)$ оказался наибольшим — до +0,42 при $\tau = -3$ года и до -0,40 при $\tau = +3$ года. Он был близок к 0 при $\tau = 0$, т. е. для непосредственной (синхронной) связи X и R_z . В Оксфорде значения $r(X, R_z)$ были заметно меньше и тоже близки к 0 при $\tau = 0$. Поскольку корреляция, например, при $\tau > 0$ означает, что изменения R_z следуют за изменениями озона, она, конечно, лишена физического смысла.

В табл. 26 представлены значения $r(X, R_z)$ из [130] для обсерваторий субтропического и тропического поясов между 40° с. ш.

и 38° ю. ш. для 1957 . . . 1969 гг. Поскольку в этой зоне фотохимическое образование озона сильнее всего, можно было надеяться именно в ней обнаружить воздействие меняющейся активности Солнца.

Таблица 26. Коэффициенты корреляции X и R_z в отдельные месяцы

Обсерватория	I	III	V	VIII	X	XII
Мессина	+0,51	-0,29	-0,54	+0,19	+0,01	+0,32
Татено	-0,14	+0,47	-0,24	+0,12	-0,11	-0,22
Кагосима	-0,23	-0,12	-0,11	-0,24	-0,24	-0,20
Нью-Дели	-0,36	-0,11	-0,52	+0,40	-0,63	-0,70
Ахмадабад	+0,19	+0,20	+0,34	-0,28	+0,16	-0,18
Брисбен	+0,54	+0,61	+0,65	+0,21	-0,20	+0,47
Аспендейл	-0,15	+0,53	+0,16	+0,06	-0,40	+0,33

Таблица 26, однако, не обнаруживает надежной зависимости X от R_z . Так, например, высокие положительные $r(X, R)$ в Брисбене в первую половину года сменяются более низкими во вторую, и приписать им физическое значение нельзя из-за наличия переменной корреляции X и R_z в близлежащем Аспендейле.

Таким образом, нет связи между числом пятен и общим количеством озона, которой можно было бы придать общий физический смысл. Заметим, что современные исследования проявления активности в нижней атмосфере, например книга Ю. И. Витинского с сотрудниками [31], так же как и программы исследований Специального комитета по солнечно-земным связям (SCOSTEP), почти не упоминают об озоне.

Вместе с тем есть указания на то, что в верхней части слоя озона содержание его зависит от активности Солнца. Еще в 1969 г. Х. Петцольд по данным подъемов оптических озонозондов в четырех пунктах Западной Европы обнаружил, что в период высокой активности 1957 . . . 1960 гг. (в 1957 г. величина R_z достигала абсолютного максимума за все 200 лет наблюдений) в слое между уровнями 50 и 20 мбар (около 20,6 . . . 26,5 км) p_z озона было значительно больше (до 180 нбар), чем в годы спокойного Солнца 1962 . . . 1965 гг. (p_z до 120 нбар). Петцольд даже вывел зависимость для $p_{z \text{ макс}}$:

$$p_{z \text{ макс}} = 120 + 0,34 R_z. \quad (49.1)$$

Позднее, в 1972 г., он уточнил эту связь, используя послонные данные озонных зондирований до 1972 г. Обозначая содержание озона в слое (в Д. Е.) через $X_v = a_v + b_v R_z$ и заимствуя значения a_v и b_v из [340], мы приводим их ниже:

Слой, км	30	25 . . . 30	20 . . . 25	15 . . . 20
a_v Д. Е.	120	69	92	49
b_v Д. Е.	-0,06	+0,19	+0,08	-0,03

Таким образом, прямая зависимость X от R_z существует, как и по (49.1), в главной части слоя озона на высотах от 20 до 30 км, а на больших высотах X уменьшается с ростом R_z .

Полное X меняется в цикле солнечной активности не более чем на 3 %. Петцольд предположил, что обнаруженная связь может быть вызвана колебаниями ультрафиолетовой радиации в окне прозрачности атмосферы — в области спектра около 210 нм.

Вероятно, проблема космических влияний на озон требует подробного изучения изменчивости более высоких слоев озона и дальней ультрафиолетовой области спектра Солнца.

§ 50. Долговременные колебания озона

Долговременные колебания общего количества озона — их тренд — важны для изучения связей озона с изменениями климата и общей циркуляции.

Ранее мы уже изучили непериодические (их можно также назвать вековыми) колебания X [127], происходившие, например в 1936 . . . 1945 гг. и протекавшие сходным образом в Западной Европе и на Дальнем Востоке. Так, например, высокая волна X , давшая в Тромсё в январе 1940 г. повышение X на 77 Д. Е., совпала с глубокой отрицательной аномалией температуры. Мы заключили тогда, что такие аномалии связаны не столько с отдельными вторжениями арктического воздуха, сколько с общей постепенной перестройкой циркуляции в северном полушарии.

Проблема долговременных колебаний озона в последующем рассматривалась не раз. В 1971 г. У. Комхир, Э. Баррет и Х. Вейкман [282] обнаружили по наблюдениям восьми обсерваторий в восточной части США в 1960 . . . 1969 гг. увеличение X примерно на 7 %. Это изменение X они связали с устойчивым углублением зимней ложбины в верхней тропосфере над востоком США, которое вызвало большой вынос арктического богатого озоном воздуха на юг. Увеличение X над США на 4,5 % заметил в 1973 г. также Г. Джонстон [278] и на 11 %, по данным за 1962 . . . 1970 гг., — Дж. Лондон и Дж. Келли [302].

Обзор в сборнике «Natural stratosphere» (а также [326]) обратил внимание читателя на трудность таких исследований из-за неравномерного распределения по земному шару обсерваторий, наблюдающих озон по спектрофотометрам Добсона, из-за неоднородности периодов их наблюдений и выборочности данных. Наблюдения X проводятся преимущественно при ясной погоде, т. е. при определенных типах циркуляции атмосферы (так называемый clear sky bias), и потому не описывают среднего состояния озоносферы.

Р. Ньюэлл составил детальный график вековых изменений X [326], сглаженный при помощи скользящих 12-месячных средних за 1956 . . . 1969 гг. (рис. 62). Этот график обнаруживает максимум

Х в середине 1963 г. и отчетливый глобальный минимум Х в северном полушарии около 1967 г. Последний наблюдался от Леруика (60° с. ш.) до Татено (36° с. ш.). При этом ход изменений Х в Леруике, Винья-ди-Валле, Татено и отчасти в Орхусе был во многом сходен. За этим минимумом последовал общий рост Х. Таков же ход Х и в южном полушарии от Претории (26° ю. ш.) до о. Маккуори ($54,5^\circ$ ю. ш.), где минимум наступил несколько ранее, в 1966 г. Максимум 1963 г. и минимум 1967 г. отчетливо были заметны в южном полушарии, например в Аспендейле (38° ю. ш.).

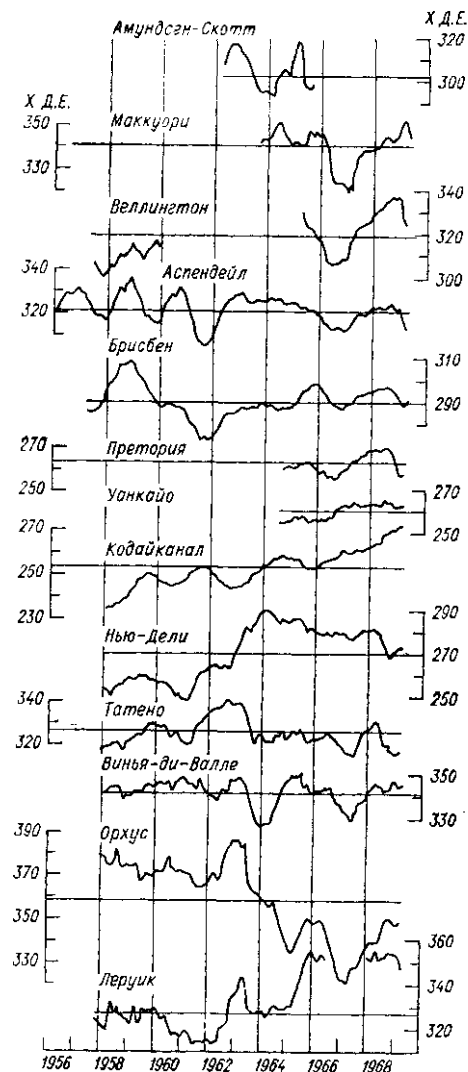


Рис. 62. Сглаженный ход общего содержания озона. 1956 ... 1969 гг. По [326]

наступил несколько ранее, в 1966 г. Максимум 1963 г. и минимум 1967 г. отчетливо были заметны в южном полушарии, например в Аспендейле (38° ю. ш.).

Наоборот, колебания Х в низких широтах, например в Нью-Дели (29° с. ш.) и особенно в Кодайканале (10° с. ш.), были совсем не похожи на изменения озона более высоких широт.

В недавнее время Р. Кулькарни [295] подробнее изучил тренд озона в южном полушарии по данным шести обсерваторий — от Дарвина в тропическом поясе до о. Маккуори в умеренном. Он построил уравнения квадратичной регрессии Х на время t в виде $X = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$. Такая регрессия обнаружила в Аспендейле — наиболее надежном пункте наблюдений — общее убывание Х между 1957 и 1964 гг. примерно на (14 ± 5) Д. Е. Убывание происходило быстро до 1969 г., позднее несколько замедлилось. На о. Маккуори до 1969 г. наблюдался слабый рост Х и затем его медленное убывание.

Одновременно шло понижение температуры стратосферы T_c на уровне 100 мбар над Австралией — на $\Delta T_c = -1,1^\circ \text{C} \pm 0,7^\circ \text{C}$ над Ас-

пендейлом и на $\Delta T_c = -1,5^\circ \text{C} \pm 0,7^\circ \text{C}$ над Брисбенем, т. е. ослабление циркуляции нижней стратосферы. Ни о каком усиленном фотохимическом разрушении озона, полагает Кулькарни, не может быть речи.

Мы составили (рис. 63) с помощью 12-месячных скользящих средних кривую вековых изменений X в Арозе и Татено между 1961 и 1976 гг. Кривые эти имеют определенное сходство, несмотря на то что пункты наблюдений разделяют 130° долготы. На них хорошо видны упомянутый максимум 1963 г. и минимум 1967 г. Очень высокий максимум X наблюдался в Арозе около ноября 1969 г., в Татено — немного позднее, в феврале—марте 1970 г. Оценку роли локальных факторов дают тут наблюдения в Орхусе, расположенном на 10° севернее Арозы: изменения X тут и там в 1969...1972 гг. шли почти параллельно, хотя максимум 1970 г. в Орхусе запоздал и был значительно выше, чем в Арозе в 1969 г. После 1971 г. кривые X на рис. 63 идут постепенно вниз.

Сходство и вместе с тем некоторые сдвиги в ходе X на близких и удаленных станциях (рис. 64), вероятно, следует приписать аналогии динамических процессов атмосферы самого большого масштаба — усилению либо ослаблению меридиональности циркуляции. Поскольку в тропическом поясе ход X отличался от хода в высоких широтах, то ясно, что вековые изменения X не были вызваны глобальными нарушениями фотохимического равновесия.

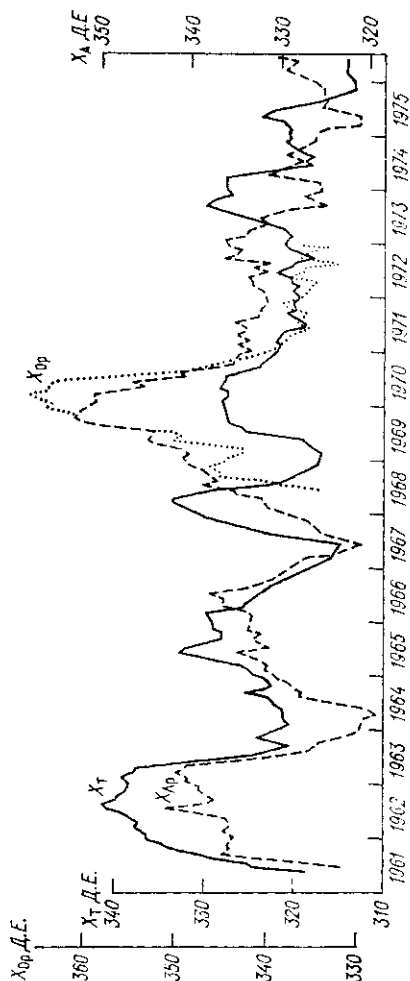


Рис. 63. Сглаженный вековой ход X в Арозе (Ар), Татено (Т) и Орхусе (Ор). 1961...1976 гг.

Нет сомнения, что в будущем для исследования многолетних трендов озона, в том числе таких, какие могут быть вызваны деятельностью человека, нужно будет применить хорошие статистические методы, исключая влияние годового хода X и, главное, влияние способов наблюдений при ясном и пасмурном, чистом и замутненном небе или роль неодинаковой частоты наблюдений на той или иной обсерватории.

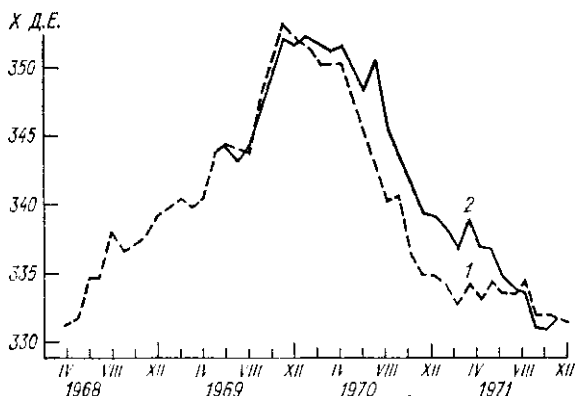


Рис. 64. Сглаженный вековой ход X на двух близких обсерваториях. 1969 . . . 1971 гг.

1 — Ароза, 2 — Хэмппейссенберг

§ 51. Изменчивость озона

Изменчивость озона — ее статистические характеристики — описывает, с одной стороны, устойчивость или надежность тех или иных норм (средних суточных, месячных либо многолетних), а с другой — характеризует интенсивность динамических процессов атмосферы, создающих колебания X .

Легко обнаружить, что статистическая функция распределения $N(X)$ ежедневных значений X не только не нормальная, но, несомненно, бимодальная функция. Двухвершинность кривых распределения X обнаружил впервые Г. И. Кузнецов (в 1961 г.) по данным обсерватории Винья-ди-Валле.

На рис. 65 изображены кривые распределения $N(X)$ значений X над Хэмппейссенбергом в 1969 . . . 1976 гг. для января — апреля (574 наблюдения, $X = 247 \dots 571$ Д. Е.) и мая — августа (706 наблюдений, $X = 278 \dots 432$ Д. Е.). Весной изменчивость озона значительно больше, чем, например, летом.

Кривая $N(X)$ для января — апреля имеет две вершины, при $X = 345$ Д. Е. и $X = 385$ Д. Е., как будто она складывается из двух кривых — одной, резко обрезанной со стороны малых X около 300 Д. Е. и с максимумом около 345 Д. Е., и другой, с $X = 385$ Д. Е.,

имеющей очень длинный «хвост» в сторону больших X . Повторяемость последних очень медленно убывает при $X > 400$ Д. Е. В 137 случаях (24 %) там наблюдалось $X > 400$ Д. Е.

Летом первая вершина, для меньших X , выражена еще более отчетливо и кривая распределения обрезана еще круче у $X < 300$ Д. Е. Но зато второй максимум тогда выражен лишь в виде замедленного падения $N(X)$ между 375 и 395 Д. Е. Случаев с $X > 400$ Д. Е. летом было всего 14 (2 %).

Колебания X , следовательно, таковы, как будто сменяются более или менее часто две массы воздуха — холодная и теплая —

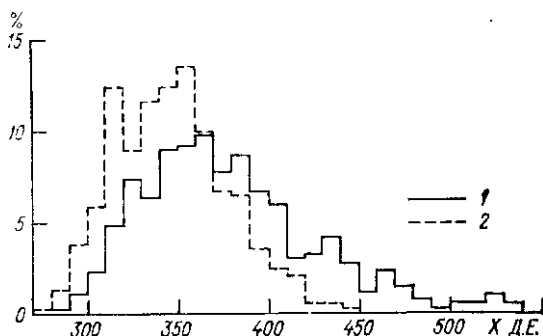


Рис. 65. Нормированные кривые распределения величин X над Хозенпейсенбергом в январе — апреле (1) и мае — августе (2). 1969 . . . 1973 гг.

с большим и меньшим количеством озона. В теплом воздухе X в общем невелико, мало изменчиво, почти не выходит за пределы 300—400 Д. Е. и его кривая распределения $N(X)$ почти симметрична. В холодном воздухе X заметно больше и изменчивее и, главное, часто может очень сильно повышаться. Эти повышения, захватывающие несколько дней подряд (см. § 47), усиливают аналогию нашей схемы «масс», бедных и богатых озоном, с обычной синоптической классификацией.

В зимне-весенний период обе массы появляются в умеренных широтах примерно одинаково часто, в летний холодная — очень редкое явление.

В дальнейшем мы будем описывать изменчивость озона с помощью среднего квадратического отклонения $\sigma = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / n}$, где \bar{X} — среднее значение за некоторый отрезок времени, X — отдельное значение, а n — число наблюдений. При нормальном распределении отклонений $X - \bar{X}$ в интервал $\bar{X} \pm 0,67 \sigma$ должна была бы попадать половина всех значений X .

Следует помнить, что наблюдаемая междусуточная изменчивость X зависит также от случайной ошибки прибора (кривых

Таблица 27. Изменчивость озона (σ) в Д. Е.

Станция	Период наблюдений, годы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Бельск	1966...1967	32	41	42	39	28	21	14	18	17	22	27	38
Ароза	1957...1975	31	45	43	38	29	21	20	16	12	20	20	35
Маунг-Абу	1973	7,4	10,1	7,5	5,3	10,0	5,8	7,8	5,6	3,7	7,5	6,6	7,1
Кодайканал	1973	5,4	6,3	8,4	7,2	6,4	4,9	4,1	3,7	5,4	3,9	8,5	5,0
Ган	1973	4,5	4,1	3,9	5,3	4,2	2,3	3,5	4,5	4,8	6,5	6,3	7,8

тарировки, поправок и пр.). При этом σ отдельного наблюдения таково, что

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{пр}}^2 + \sigma_{\text{ест}}^2,$$

где $\sigma_{\text{пр}}$ определяется случайной ошибкой прибора, а $\sigma_{\text{ест}}$ — действительными изменениями X . Очевидно, всегда

$$\sigma > \sigma_{\text{пр}}.$$

В табл. 27 приведены такие значения σ . Видно, что σ мало в низких широтах (2...8 Д. Е., или 1...3%). За пределами 25° с. ш. изменчивость сильно нарастает к умеренным широтам, где она может достигать 15...45 Д. Е., что составляет 10...12% от X .

В умеренных широтах изменчивость везде наибольшая зимой и весной, примерно с ноября по апрель, и резко уменьшается летом и осенью. Изменчивость, следовательно, наибольшая в период, когда широтные градиенты X наибольшие, т. е. когда благоприятны условия для горизонтальной адвекции озона.

Отзвук зимних сильных процессов междуширотного обмена воздухом заметен даже в тропическом поясе, например в Кодайканале в марте и апреле. Примечательно, что на о. Ган, близ экватора, изменчивость заметно меньше, чем в Кодайканале, расположенном всего на 10° севернее.

Г. У. Каримова [63] вычислила для ряда обсерваторий в Арктике и Антарктике $\Delta\Omega$ — среднюю абсолютную разность X в последовательные дни (табл. 28).

Если бы отклонения X в последовательные дни были случайными и независимыми, то $\Delta\Omega$ было бы порядка σ . Поскольку значения $\Delta\Omega$ в табл. 28 сравнительно невелики, ясно, что X день за днем изменяется постепенно, а не случайно, образуя статистически связанный ряд.

Таблица 28. Значения $\Delta\Omega$ в отдельные месяцы, по Г. У. Каримовой [63]

Обсерватория	Период наблюдений, годы	II	IV	VII	IX	X	XI
Леруик	1960 . . . 1966		25	16	19		
Резольют	1960 . . . 1966		22	12	14		
Тромсё	1960 . . . 1966		30	17	22		
Рейкьявик	1961 . . . 1966		34	25	22		
Фербенкс	1965 . . . 1966		15	12	15		
Халли-Бей	1956 . . . 1966	9			11	12	11
Арджентайн-Айлендс	1957 . . . 1965	14			25	24	22
Амундсен-Скотт	1961 . . . 1967	8					13
Бэрд	1963 . . . 1967	9				17	16

Г. У. Каримова отмечает, в частности, что $\Delta\Omega$ больше в циклонических областях, как, например, в Рейкьявике и Тромсё. В Антарктике $\Delta\Omega$ больше на ст. Арджентайн-Айлендс у открытого берега океана, чем недалеко от нее на ст. Халли-Бей на побережье глубоко вдающегося в материк моря Уэдделла. Таким образом, изменчивость зависит также и от физико-географических условий.

Отклонения средних месячных значений X за отдельные годы от средней их многолетней X_0 можно описать с помощью среднего

квадратического отклонения $\sigma_0 = \sqrt{\sum (\bar{X} - X_0)^2 / n}$ (табл. 29). Величина σ_0 характеризует многолетнюю изменчивость озона.

Поскольку вероятная ошибка (с вероятностью 50 %) многолетнего среднего X_0 , вычисленного за n лет наблюдений, равна $0,67 \sigma_0 \sqrt{n-1}$ из табл. 29, мы видим, что, например, 18-летний ряд наблюдений дает средние значения X_0 с точностью до 10 Д. Е. в зимние месяцы, до 1,5 Д. Е. в летние в умеренных широтах и с точностью до 1—2 Д. Е. в тропических широтах. Эти величины полезно знать для оценки, например, приводимых нами в табл. 24 многолетних средних X_0 для отдельных широтных зон.

Если возникнут глобальные антропогенные или космические изменения X_0 , их, вероятно, значительно легче будет обнаружить в тропической зоне.

Очевидно, что и малые значения σ не свидетельствуют с невозможности отдельных больших «выбросов» X , например при холодных вторжениях (см. гл. VIII). Такие выбросы, сколь они ни редки, составляют существенный элемент «озонной погоды».

Проблема изменчивости озона — временной, а также пространственной — близко связана с мониторингом озона. Так названа недавно глобальная система или организация регулярного слежения за изменениями озона и влияющих на него фотохимических и других факторов, в частности, многих малых примесей атмосферы. Исполнительный комитет Всемирной метеорологической организации в 1976 г. наметил как важные международные задачи:

Таблица 29. Изменчивость средних месячных значений $\bar{X}_{\text{ср}}$

Характеристика	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Результ (1957 ... 1975 гг.)												
% средних месячных σ средний за 18 лет	57,5	26,7	38,7	28,3	16,3	14,6	9,04	10,0	17,1	18,0	48,0	56,8
	13,9	6,5	9,4	6,8	3,9	3,5	2,2	2,4	4,1	4,4	11,6	13,8
Аюла (1926 ... 1959 гг.)												
% средних месячных σ средней за 32 года	21,2	22,0	21,2	19,4	14,0	11,1	9,7	9,7	11,7	10,8	9,1	14,8
	3,9	4,0	3,8	3,5	2,5	2,0	1,8	1,8	2,1	2,0	1,7	2,7
Мауна-Лоа (1957 ... 1975 гг.)												
% средних месячных σ средней за 14 лет	9,9	13,7	10,0	10,4	6,3	4,8	5,2	6,1	4,1	4,7	7,6	11,1
	2,8	3,8	2,8	2,9	1,8	1,4	1,5	1,7	1,1	1,3	2,1	3,1

а) определение уменьшения озона, за которое могут быть ответственны антропогенные загрязнения, в особенности влияние фторхлорметанов и окислов азота.

б) определение возможного влияния изменений количества озона в стратосфере на климатические условия и солнечную ультрафиолетовую радиацию на поверхности Земли,

в) необходимость создания долговременной программы мониторинга озонной системы для определения ее трендов и будущей угрозы озонному щиту Земли.

Оценки σ в табл. 29 характеризуют фон колебаний X , на котором надо изучать антропогенные или другие прогрессивные изменения озонного щита. Значение σ одного пункта, возможно, будет велико для их обнаружения, и, вероятно, для надежного мониторинга понадобится коллектив обсерваторий, работающих по единой программе.

Вопрос о таком коллективе рассмотрел А. Питток по данным группы обсерваторий Австралии. Если бы фоновые колебания X были независимы на каждой из M обсерваторий, входящей в группу, то точность коллективной оценки их тренда могла бы быть повышена в \sqrt{M} раз. Однако Питток показал, что колебания X связаны в пространстве даже на далеком расстоянии (см. табл. 30). Очевидно, в пределах умеренного и поляр-

Таблица 30. Коэффициенты корреляции R между X в весенне (август — октябрь) месяцы по данным пар обсерваторий южного полушария на расстоянии L [347]

Обсерватория	L км	R	p %
(Гобарт + Веллингтон) : Аспендейл	—	0,85	$\angle 1$
о. Маккуори : Аспендейл	1050	0,81	$\angle 1$
(Амундсен-Скотт + Бэрд) : Аспендейл	6000	0,71	$\angle 1$
Брисбен : Аспендейл	700	0,73	$\angle 1$
Дарвин : Аспендейл	1570	0,20	Большая
Арджентайн-Айлендс : Аспендейл	8000	-0,33	»
Дарвин : Брисбен	1400	0,44	»

Примечание. R^2 — доля изменчивости, определяемая корреляцией
 p — вероятность случайной корреляции.

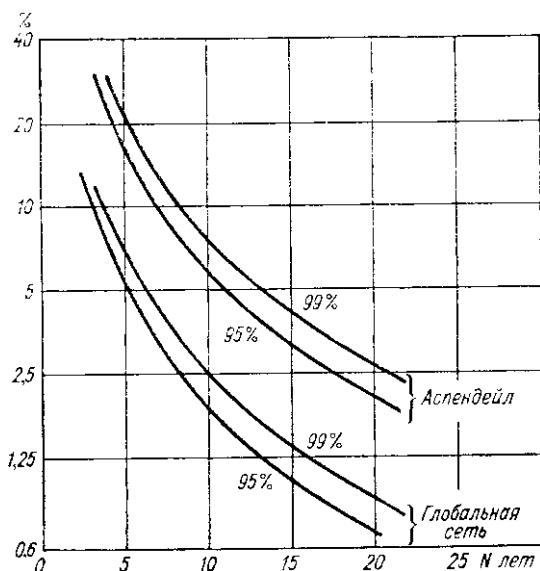


Рис. 66. Пределы надежной оценки тренда озона в процентах за десятилетие, по данным наблюдений одной обсерватории (Аспендейл) и глобальной сети обсерваторий за N лет. По [347]

ного поясов корреляция X может существовать на больших расстояниях — глобальные связи озона охватывают огромные области. В тропическом же поясе эти связи нарушены, так же как и при больших различиях долгот (на ст. Аспендейл и Арджентайн-Айлендс).

На рис. 66 показаны, по оценке Питтока, границы возможного (с надежностью 95 и 99 %) определения тренда озона по данным одной станции (Аспендейл) и по данным мировой сети по наблюдениям за N лет. Речь идет здесь, очевидно, о некоторой идеальной сети, использующей совершенно однородные приборы и методы наблюдений.

Изучение трендов может быть еще несколько уточнено, если исключить каким-либо способом из данных обсерваторий годовой ход X , отчасти ответственный за возникновение дальних связей, подобных описанным в табл. 30.

§ 52. Общие сведения. Принципы Дютша и Добсона

Поскольку фотохимическая теория и в ее простейшем варианте С. Чепмена, и в форме новейших ее сложных моделей не может объяснить многие изменчивые черты распределения озона в атмосфере, очевидно, озон принимает участие в географически обусловленных процессах циркуляции атмосферы. Несомненно, что в ближайшем будущем, по Х. У. Дютшу [215], изучение озона будет сводиться к исследованию зависимости между озоном и динамикой атмосферы — сложной системы с обратной связью.

Мы уже могли заметить [127], что изменения озона всех временных и пространственных масштабов — весьма чувствительный индикатор и природы и протяженности циркуляционных систем атмосферы. Подобным индикатором станут, наверное, в будущем и изменения других малых составляющих атмосферы — окислов азота, метана, радиоизотопов и пр. Однако озон по сравнению, например, с радиоизотопами не зависит от наличия облаков и осадков и в этом смысле более устойчив. Он гораздо консервативнее также и потенциальной температуры [213], данные о которой синоптики используют для анализа циркуляции атмосферы, в частности вертикальных движений.

На пути разработки динамики озона одни исследователи, авторы опытов усовершенствования фотохимической теории, с неохотой признают, что не все черты озона можно объяснить без учета динамических факторов. Другие исследователи пытаются объяснить все явления, выходящие за рамки фотохимической теории, макротурбулентным перемешиванием, т. е. с помощью некоторой условной и не претендующей на ясный физический смысл параметризации циркуляции атмосферы. Третьи же стремятся все явления детально истолковать, рассматривая адвекцию тех или иных масс воздуха.

Истина лежит, несомненно, где-то между указанными крайностями.

Фотохимическую теорию озона с представлением о крупном глобальном переносе озона объединяет гипотеза (или, лучше сказать, теория), разработанная в 1969 . . . 1971 гг. Х. У. Дютшем [213] и Г. М. Добсоном [204]. Они нашли, что в средней стратосфере тропических широт постоянно образуется фотохимический избыток озона, который оттуда должен уноситься меридиональной составляющей (meridional overturning) общей циркуляции и од-

новременно нисходящим движением в нижнюю стратосферу высоких широт. Там он надежно защищен от фотохимического разрушения и может накапливаться в количестве, значительно большем фотохимического порога. Этот процесс хорошо иллюстрирует рис. 67. При нем в тропическом «источнике» озона наблюдаемые концентрации его значительно меньше фотохимических, а в высоких широтах гораздо больше их.

Так происходит уже известное по гл. VII большое накопление озона в полярной стратосфере зимой.

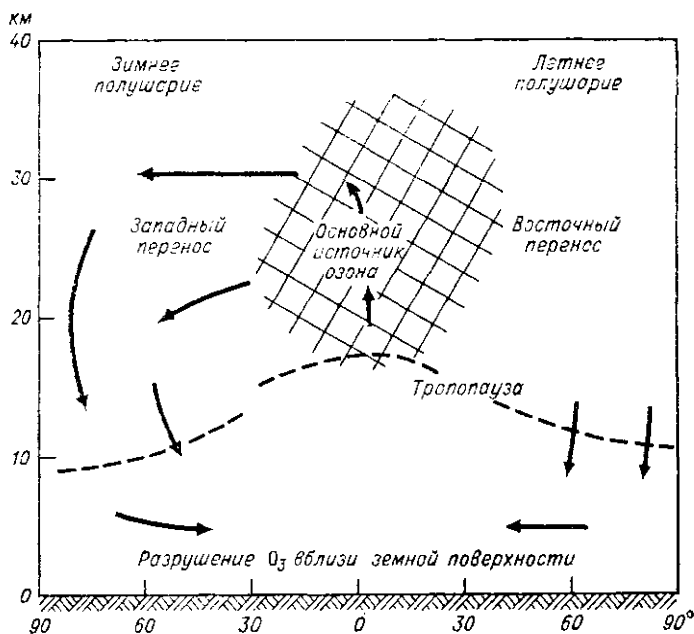


Рис. 67. Схематическая модель крупномасштабных потоков озона и сезонного цикла озона. По [213]

Наблюдения рассеянной атмосферной ультрафиолетовой радиации со спутника «Нimbus-4» в апреле 1970 г. непосредственно обнаружили, что выше уровня 10 мбар (около 31 км) над низкими широтами (10 . . . 15° с. ш.) имеется до 62,5 Д. Е. озона, а над 80° с. ш. — всего 35 Д. Е. Накопление озона в высоких широтах, таким образом, отсутствует в верхней стратосфере и ограничивается лишь средней и нижней [252] стратосферой.

Из стратосферы, как мы уже видели в гл. VI, озон может проникать и в тропосферу, где он разрушается.

Дютш и Добсон полагали [213], что перенос озона к северу (в северном полушарии) происходит главным образом зимой, когда преобладает общая западная циркуляция в стратосфере, и ослабевает летом с установлением там восточной циркуляции. К началу

осени этот ослабленный приток вместе с разрушением озона в тропосфере создает известный уже нам минимум в годовом ходе X . С восстановлением западной циркуляции в конце сентября накопление озона может начаться снова.

Таким образом, годовой ход X связан с самым крупномасштабным явлением циркуляции стратосферы — с ее сезонной сменой.

В южном полушарии, по [213], поток озона на юг достигает лишь средних широт, где этот озон и «оседает». Холод антарктической стратосферы (по сравнению с арктической), вероятно,

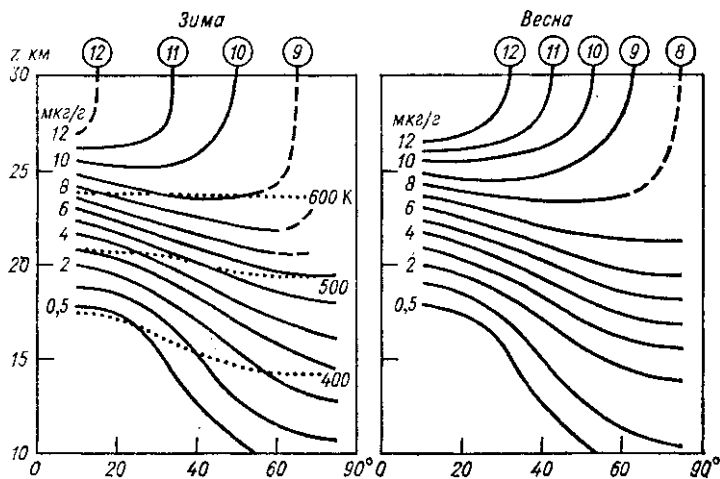


Рис. 68. Распределение отношения смеси озона в функции широты и высоты. По [204]

Пунктирные линии — изотермы Θ

тоже зависит от слабой адвекции более теплого воздуха, не переваливающего через южный полярный круг. Низкие температуры и минимум озона, таким образом, там имеют сходную причину.

Как заключил Г. М. Добсон по данным зондирований озона над Северной Америкой [204] и Х. У. Дютш по наблюдениям мировой сети [213], в стратосфере на уровнях выше 26 км отношение смеси r_3 во все сезоны довольно равномерно уменьшается к полюсам (см. рис. 45). Поэтому движения в сторону полюса должны туда переносить избыток озона. Добсон заметил, что такие движения должны происходить вдоль тех изэнтропических поверхностей $\Theta = \text{const}$, которые снижаются к полюсу сильнее, чем уровни $r_3 = \text{const}$. Последнее, как это видно из рис. 68, на высотах более 26 км даже поднимаются в сторону полюса, обеспечивая возможность указанного переноса.

Ниже уровня 22—24 км, наоборот, поверхности $r_3 = \text{const}$ резко снижаются к полюсу. Там, как это показал У. Херинг [254], вдоль поверхностей $\Theta = \text{const}$ значения r_3 резко уменьшаются

от полюса к тропикам (в особенности в слое 13 . . . 16 км), создавая возможность переноса озона в этом направлении.

Меридиональную скорость, необходимую для переноса озона в верхней стратосфере от экватора к высоким широтам, П. Фабнан [224] оценил в $0,4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, а скорость w нисходящего движения в этих широтах — в $0,1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. При таком переносе, по оценке Л. Алдаза (см. гл. VI), продолжительность жизни молекулы озона в стратосфере 1,5 . . . 2,3 года. Очевидно, так много времени нужно молекуле озона, родившейся в низких широтах, чтобы перейти из стратосферы в тропосферу, где ее ожидает сравнительно быстрое разрушение.

Здесь интересен расчет средних меридиональных и вертикальных скоростей, сделанный Р. Ньюэллом [328] для выбранного им примера — февраля 1964 г. над северным полушарием. Этот расчет был выполнен по синоптическим картам — по уравнению непрерывности, т. е. независимым от наблюдений озона методом. Рассчитанные вертикальные скорости достигали тогда на уровне 50 мбар (около 20,6 км) над циклонической областью востока Северной Америки $+ 2,2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а в антициклонической области над Северной Европой — $0,45 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. На уровне 10 мбар (около 31 км) под широтами $50 \text{ . . . } 60^\circ$ w было в среднем равно — $0,28 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (нисходящее движение), но ближе к полюсу оно заметно ослабевало. Эти скорости, получается, близки к предполагаемым гипотезой Дютша—Добсона.

В то время как по Дютшу и Добсону перенос идет путем медленной упорядоченной меридиональной циркуляции, другие исследователи, как, например, ученик Дютша Фаваргер, считают, что более важную роль играет неупорядоченный макротурбулентный перенос [227]. Дж. Хетчингс и Э. Фаркаш [266] в 1971 г., анализируя данные вертикальных зондирований озона над Крайстчерчем (Новая Зеландия, $43,5^\circ$ ю. ш.), заключили, что перенос озона на юг происходит с подвижными атмосферными вихрями. Величина этого переноса в слое между 70 и 20 мбар ($18,4 \text{ . . . } 26,5 \text{ км}$), по их оценке, составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ через 1 см параллельного круга. По [266], горизонтальный перенос озона на юг должен быть еще пылее в нижней стратосфере (на высотах 12—13 км), где скорость сета в упомянутых вихрях наибольшая. Этот вывод, очевидно, противоречит идее Дютша и Добсона о переносе в сторону полюса на высотах более 26 км. Вероятно, оценки переноса следует делать не по данным одной станции, как в [266], а по совокупности наблюдений всех станций.

В 1972 г. Дж. Лондон и Дж. Парк [304] изучили перенос озона с помощью численной модели общей циркуляции атмосферы, разработанной в Национальном центре атмосферных исследований США А. Касахарой и У. Вашингтоном. Так, в северном полушарии в период 5 . . . 20 февраля (рис. 69) средний турбулентный перенос озона должен был быть направлен к северу во всей зоне от 7° с. ш. до полюса. Он должен был под 45° с. ш. достигать макси-

мума — около $6,6 \cdot 10^{19}$ молекул $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в слое от 0 до 36 км. В согласии с [204], перенос озона в южном полушарии к югу оказался, по [304], значительно слабее, чем в северном к северу.

Вместе с тем модель Лондона и Парка указала и на большую роль упорядоченного переноса озона в зоне от экватора до 30° с. ш., сильно преобладающего тут над турбулентным, и на малую роль его в более высоких широтах.

В частности, из графиков зависимости переноса от высоты, составленных Лондоном и Парком (не приведенных здесь из-за недостатка места), следует, что под 45° ю. ш. действительно турбулентный перенос озона к югу преобладает на всех высотах от 6 до 36 км (в согласии с выводом Хетчингса и Фаркаш). Упорядоченная составляющая переноса существует там на высотах более 18 км, что уже ближе согласуется со схемой Дютша.

Составители обстоятельного обзора «Естественная стратосфера» (1974 г.) [373] считают, что перенос озона (и его распространение в тропосфере) определяют длинные волны общей циркуляции атмосферы, более всего волны с волновым числом $n = 3$.

При сильно меандрированном течении атмосферы (т. е. при больших амплитудах волн) в распространяющихся далеко к северу гребнях волн должно возникать восходящее движение, а в долинах волн на юге — нисходящее. Эти черты циркуляции опять-таки нарушают схему Дютша и Добсона и вместе с тем обращают наше внимание на роль длинных волн в распределении озона.

В новейшем аэрологическом исследовании общей циркуляции Настром и др. [324] в 1975 г. показали, что направленная к северу составляющая ветра, могущая обеспечить перенос туда озона на высотах более 25 км, на меридиане 90° з. д. (Северная Америка) существует в октябре и январе до 45° с. ш., в апреле — до 60° с. ш. и лишь летом распространяется дальше к северу. В этой

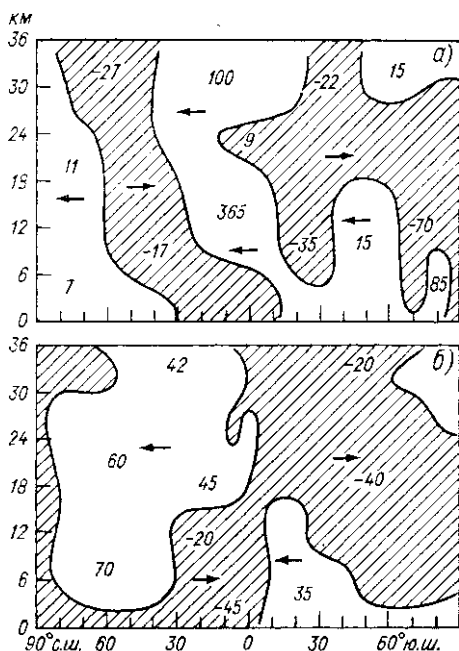


Рис. 69. Интегральный горизонтальный перенос озона в 10^{12} молекул $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ между высотами 0 и 36 км 5...20 февраля. По [304]

а — средний перенос, б — турбулентный перенос

области, очевидно, накопление озона не всегда захватывает высокие широты. В то же время на меридиане 70° в. д. (меридиане Бомбея и Ташкента) перенос с юга охватывает околополярную область — широты более 50° с. ш. — и, возможно, даже перехлестывает через полюс (рис. 70). Несомненно, перенос неодинаков под разными долготами.

В 1976 г. Прабхакара и Роджерс [403] заметили, что в полярных районах Северной Америки X нарастает особо сильно при интенсивной волновой деятельности в северном полушарии. Над Западной же Европой, как показал еще в 1961 г. Г. И. Кузнецов, наоборот, рост X над Исландией происходит, когда сильный зональный поток запирает истечение воздуха из полярной области.

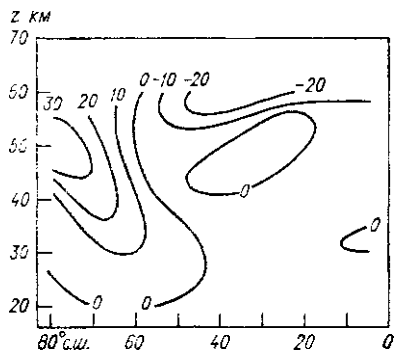


Рис. 70. Средняя меридиональная скорость воздушных течений в $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ в функции широты и высоты. Полдень, январь, 70° в. д. По [324]
Положительные скорости — южный ветер

широт, свидетельствуют и графики Настрома. Однако горизонтальный перенос озона в нижней стратосфере еще требует более подробного исследования.

Очень важен сделанный в [373] вывод, что на карте изолинии X сгущаются часто в областях сильной бароклинности атмосферы, т. е. в областях интенсивной вертикальной циркуляции и фронтов. На связь озона с последними мы обратим поэтому ниже большее внимание.

§ 53. Принцип Добсона и Норманда

Более детально и в то же время в меньших пространственных масштабах связь вертикального распределения озона и его количества с вертикальными движениями атмосферы устанавливает так называемый принцип Норманда—Добсона, высказанный еще в 1934 г. Он утверждает, что при наличии общего нисходящего потока, простирающегося на большую толщу атмосферы, озонированный воздух будет опускаться, а воздух, занимающий его место, вскоре тоже станет богат озоном и общее количество озона будет

постепенно увеличиваться. Обратный вывод будет тоже, очевидно, справедлив.

Этот принцип основан на факте (см. гл. VI), что на больших высотах, например выше 30 км, время фотохимической релаксации озона τ мало и там концентрация озона быстро устанавливается на уровне фотохимического равновесия. Озон, уносимый оттуда в нижнюю стратосферу, защищен в ней от фотохимического разрушения благодаря большому τ и может накапливаться там в большом количестве.

Принцип Норманда—Добсона широко использовался в интерпретации данных наблюдений озона.

Легко видеть, что индивидуальное изменение плотности озона ρ_3 в движущейся частице воздуха, пренебрегая диффузией озона, выражается как

$$\frac{d\rho_3(x, y, z, t)}{dt} = \alpha [\rho_{30}(x, y, z) - \rho_3(x, y, z, t)], \quad (53.1)$$

где ρ_{30} — равновесная плотность, зависящая от высоты и широты (плотности воздуха, O_2 и потока радиации), а $\alpha = 1/\tau$ (см. гл. III). Очевидно, α растет с высотой — скорость реакций, стремящихся приблизить величину ρ_3 к равновесной, увеличивается в верхней атмосфере.

Разворачивая (53.1), имеем

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_3 u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_3 v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_3 w) = \alpha [\rho_{30} - \rho_3], \quad (53.2)$$

где u, v, w — составляющие скорости движения воздуха, с которым переносится озон. При $u = v = 0$ (при отсутствии адвекции озона) формула (53.2) дает численную формулировку принципа Норманда—Добсона.

Ниже мы приведем ряд примеров, когда принцип Норманда—Добсона хорошо объясняет как изменения X озона при разнообразных атмосферных динамических процессах, так и изменения ВР озона. Такое простое объяснение в то же время бывает весьма детальным и прилагается как к кратковременным, так и к длительным динамическим процессам. Нередко при этом наблюдаемые изменения озона подсказывают, каково может быть поле вертикальных скоростей $w(x, y, z)$.

Принцип Норманда—Добсона проверяется при наблюдении слоев повышенной концентрации озона и повышенной температуры, вызванной адиабатическим нагреванием опускающегося воздуха (и наоборот). Пример такой связи дает вывод А. Крюгера, полученный при обработке наблюдений ВР озона со спутника «Нимбус-4» (1970 г.). Он заметил, что в более высоких широтах направленные вниз языки повышенного отношения смеси озона, по-видимому, связаны с местными более теплыми областями атмосферы, обнаруживаемыми инфракрасным спектрометром (IRIS). Такая связь, если ее подтвердит последующий анализ, ясно указывала на оседание [289].

§ 54. Некоторые квазистационарные черты распределения озона

Уже среднее географическое распределение X обнаруживает влияние общей циркуляции атмосферы и ее зависимости от времени. Во все сезоны (рис. 71) в северном полушарии существуют три об-

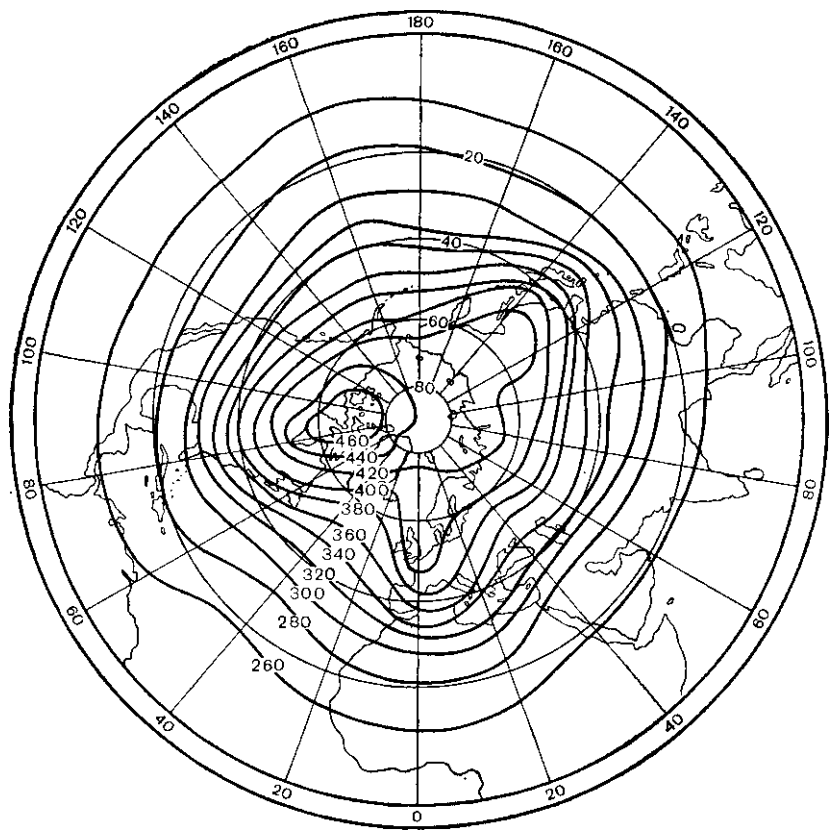


Рис. 71. Распределение общего содержания озона над северным полушарием в апреле. По [143]

ласти, или «гребня», повышенного количества озона. Они как бы направлены с севера на Центральную либо Восточную Европу (около 5° в. д.), на Восточную Азию (135° в. д.) и Северную Америку (около 82° з. д.). В среднем за год в азиатском и европейском гребнях X достигает 380 Д. Е., а в американском — даже 400 Д. Е., везде под широтами $55 \dots 56^\circ$ с. ш.

Сравнивая рис. 71 с картой давления воздуха на уровне моря, можно обнаружить, что азиатский гребень X сдвинут к юго-юго-

востоку от центра повышенного (приземного) давления в восточной части Якутии (вторичного центра большого сибирского антициклона) и что североамериканский центр смещен к юго-востоку от антициклона над северо-востоком Канады. Еще важнее связь X с высотным барическим полем. Оба озонных гребня расположены в глубоких ложбинах давления воздуха, хорошо видимых на картах абсолютной топографии AT_{500} и AT_{200} [52, 213, 307].

Ложбины эти связаны с областями очень сильной бароклинности (как бы заякорены ими) и мощных струйных течений, проходящих к востоку от них, над Японией и Курильскими островами и северо-западной Атлантикой. На это указывал, в частности, Дж. Ловилл в докладе 1974 г., составленном по данным спутниковых наблюдений озона [307].

Третья, более слабая такая ложбина, расположенная над Европейской территорией СССР, вероятно, создает приток воздуха с северо-запада на Западную Европу, т. е. адвекцию богатого озоном воздуха высоких широт. Действительно, например, над Парижем в период ноябрь—май на уровне 200 мбар (около 12 км) среднее направление ветра 302° , почти точно северо-западное. Однако с приземным полем давления европейский гребень озона не связан.

В то время как гребень озона существует почти весь год,¹ упомянутые выше приземные антициклоны и высотные ложбины существуют главным образом лишь в холодное полугодие. Поэтому пока еще нет простого объяснения, как возникают эти области высоких X в северном полушарии и почему накопление озона в высоких широтах неодинаково в различных географических областях. Лишь более частный факт — значения X , наибольшие под широтой около 55° , — имеет то объяснение, что перенос озона по схеме Дютша и Добсона не распространяется до полюсов и что пониженные над последними суммы радиации I_3 и особенно I_2 образуют там провал в поле озона (ср. гл. III и VII).

Хотя в южном полушарии изучить долготное распределение X гораздо труднее, там тоже намечаются три гребня озона. Главный из них, с $X \approx 400$ Д. Е., расположен в октябре (весной) к югу от Австралии, второй, с $X \approx 330$ Д. Е., — восточнее оконечности Южной Америки, и третий, весьма слабый, — несколько восточнее Южной Африки. Как положение этих гребней по отношению к материкам, так и слабость их по сравнению с их северными аналогами подсказывают, что формирование гребней озона зависит от свойств подстилающей поверхности и нижней атмосферы, о том же говорит область более глубокого провала озона над Антарктидой (см. гл. VII), чем провал его в Арктике.

На мировых картах распределения X за 1957...1967 гг., составленных Дж. Лондоном с сотрудниками [143], видна вытяну-

¹ Наблюдения, ведущиеся в СССР с 1972 г. с модернизированным озонометром М-83, действительно показали, в отличие от прежних данных, что дальневосточный максимум X также существует почти круглогодично.

тая вдоль экватора полоса очень низких значений X (около 240 Д. Е.). Однако позднейшие исследования обнаружили не одну, а две такие зоны пониженных значений X . Так, например, В. Ф. Белов с сотрудниками наблюдали [34] в ноябре 1965 г. над Атлантическим океаном наиболее низкие значения X под 18° с. ш. и 2° ю. ш. В. М. Ратьков в январе 1967 г. под долготами $165 \dots 180^\circ$ в. д. наблюдал два широтных минимума X , под 7° с. ш. и 11° ю. ш. Спутниковые наблюдения, сделанные Дж. Ловиллом и рассмотренные в его докладе 1974 г. [307], обнаружили в период с 19 апреля по 21 июля 1969 г. вытянутую между 120 и 170° в. д. область очень низких X — до 220 Д. Е. — в тропической зоне северного полушария и от 120° в. д. до 170° з. д. в южном полушарии. Там она под 7° ю. ш. очень ясно ассоциируется с южной ветвью внутритропической зоны конвергенции (ВТЗК) — с областью большой облачности и высокого альбедо. Как теперь хорошо известно после детальных наблюдений Тропических экспериментов 1972 и 1974 гг., существуют действительно две — северная и южная — ветки ВТЗК.¹ С ними, вероятно, связаны минимумы X , описанные в [34, 128, 307], как и ВТЗК, временами заметно смещающиеся по широте.

Г. К. Гушин в своих исследованиях озона над океанами [36] многократно наблюдал промежуточный между двумя ВТЗК, как он его назвал, «приэкваториальный» максимум озона летом 1968 и 1969 гг. и его изменения в течение года. Наблюдения Д. Хита со спутника «Нимбус-4», начатые в апреле 1970 г., также обнаружили этот максимум под 2° с. ш. между минимумами X под 7° с. ш. и 4° ю. ш. [252]. В последних X уменьшалось до 227 Д. Е. В 1972 г. Н. Ф. Еланский и В. М. Березин по данным спутниковых наблюдений 1966 г. описали приэкваториальный максимум (над Тихим океаном), в котором X достигало 320 Д. Е., в то время как в окаймлявших его областях минимумов X понижалось до 240 Д. Е. [8].

В физике атмосферы пока еще нет подробной динамической теории двух ветвей ВТЗК, но ясно, что циркуляция (а вместе с ней и изменения озона) в тропиках должна быть сравнительно сложна. Тут большая неустойчивость и мощная конвекция порождают сходимость потоков, как и на обычном фронте, при участии кориолисовой силы, т. е. при $\varphi \neq 0$. Как отметил и Дж. Ловилл, такая циркуляция должна, видимо, распространяться вверх, в стратосферу, создавая там сильные восходящие движения и затем интенсивный отток озона в более высокие широты.

При $\varphi = 0$ с обращением отклоняющей силы в 0 конвергенция течений в тропосфере ослабевает, а с ней и восходящие движения, что, вероятно, и создает локальный максимум озона. Известно, что многие острова близ экватора отличаются сухим климатом, т. е. ослабленной конвекцией.

¹ Им соответствуют два широтных минимума давления воздуха, разделенных зоной небольшого максимума давления и описанных, например, Р. Р. Белевичем и др. [7] в 1974 г.

Представление о воздушных массах и фронтах дает хорошую возможность изучить динамические свойства атмосферного озона на большом материале наблюдений.

Для проверки принципа Норманда—Добсона важны горизонтальные зондирования X с самолета. Такие наблюдения были сделаны в 1960 . . . 1970 гг. А. М. Шаламянским [132] и в 1976 г. Ю. Л. Трутце и Н. Ф. Еланским [7]. Они обнаружили, что в однородных воздушных массах озон распределен весьма равномерно. Там на отрезках протяжением 1000 . . . 2000 км X меняется обычно не более чем на 10 % как в арктических, так и в умеренных воздушных массах. Очевидно, в них и эффект вертикальных движений, и эффект Дютша очень однородны.

Вместе с тем близ фронта — границы двух воздушных масс (т. е. бароклинной зоны, см. § 52) — X резко меняется. Так, Р. Божков нашел, что за вторжением холодного фронта (в умеренных широтах) X повышается в среднем на $\Delta X = 28$ Д. Е. (иногда на 60 Д. Е.), а перед теплым фронтом понижается в среднем на 21 Д. Е. Аналогично, по новым данным Г. У. Каримовой [63], в 69 случаях фронтов над Арктикой значения ΔX при холодных и теплых фронтах составляют соответственно +17 и —18 Д. Е. Поскольку в [63] идет речь о вполне определенных синоптических процессах, можно считать, что 69 случаев — уже вполне достаточный объем статистической выборки для данной задачи.

Изменения озона при фронтах ставят перед нами дилемму: связаны ли эти изменения с оседанием воздуха и накоплением озона (или подъемом и расходом этого последнего) по принципу Норманда—Добсона или же они определяются горизонтальной адвекцией холодных и более богатых озоном масс воздуха (либо масс более теплых и бедных им).

О влиянии вертикальных движений говорят изменения высоты тропопаузы H_T . Еще в 1958 г. Х. Иохансен показал, что в период между апрелем и сентябрем, по данным 590 наблюдений в Тромсё (69° с. ш.), коэффициент корреляции между X и H_T $r(X, H_T)$ отрицателен — от —0,58 до —0,64. Это значит, что при низкой тропопаузе, типичной для арктического воздуха, X систематически повышено (и наоборот). Аналогично, по наблюдениям в Воейково в 1970 г., А. М. Шаламянский и Г. Ф. Иванова [132] нашли коэффициент корреляции между X и уровнем тропопаузы — давлением на ней p_T , равный $r(X, p_T) = 0,49 . . . 0,82$.

Более сложен вопрос о природе влияния фронтов на озон.

Если принять, что увеличение X при холодном фронте вызвано нисходящими движениями воздуха, то нам придется предположить, что над фронтом такое движение захватывает значительную область и толщу стратосферы. Этот вывод расширяет для синоптика понятие «тропосферные фронты», основанное на анализе поля температур, облаков и т. д. лишь в нижней и средней тропосфере. Если мы

примем вторую часть указанной выше дилеммы — предположим, что при фронте X увеличивается с адвекцией холодной массы, то нам придется также принять, что за фронтом вторгается поток, увлекающий значительную толщу воздуха стратосферы, богатого озоном.

Такой вывод, однако, подтверждают Л. А. Гаврилова и сотрудники [117], нашедшие, что в высоких широтах около 70% всех фронтов прослеживается как в тропосфере, так и в стратосфере обычно до высоты 15—16 км. По Л. А. Урановой [408], усиленный приток озона вверх порой даже обгоняет фронт в тропосфере, т. е. наблюдение X может быть полезно и для синоптического прогноза.

Иногда при холодном фронте концентрация озона резко увеличивается и в приземном слое воздуха. Так было, например, в упомянутом в гл. VI случае 26 февраля 1971 г. в обсерватории Хоэнпейссенберг (ФРГ, 975 м над ур. м.). Тогда, при холодном фронте, давшем сравнительно небольшое понижение температуры (всего на 4 °C), плотность озона в приземном слое воздуха временами повышалась до $840 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ при среднем ее значении $30 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Более общее исследование статистической связи озон—температура сделано в ГДР Д. Шпенкух и В. Делер [395] по данным $n = 182$ озонных зондирований над Потсдамом в 1967...1971 гг. Здесь связи устанавливались между температурой T_h на уровне p_h и парциальным давлением озона на уровне p_{zi} . Выяснилось, что, например, понижение температуры нижней атмосферы (на уровне 900 мбар) в период январь—апрель (для которого $n = 60$) связано с увеличением давления озона p_z в слое от 250 до 30 мбар (примерно 10,4...23,8 км) с коэффициентом корреляции $r(T_h, p_{zi}) = -0,1$. Наиболее репрезентативна для озоноактивных вторжений воздушных масс температура на уровне 600 мбар. Она определяет изменения озона с обратным знаком в нижней стратосфере — между 300 и 65 мбар (9,1...18,9 км) с высокой корреляцией, с $r(T_h, p_{zi})$ до $-0,51$.

Такого рода статистические связи можно использовать в дальнейшем для прогноза тех типов атмосферных процессов, которые «перебраны» в упомянутых 60 зондированиях. Оценить полноту этой выборки трудно. Иное дело, когда изучается характерный процесс, например фронт, отобранный по ряду других независимых хорошо изученных признаков. Тогда выборка с $n = 69$, подобная сделанной в [63], должна давать надежные результаты.

В отличие от холодных вторжений, синоптики, к сожалению, мало знают о вторжениях тропического воздуха (ТВ), которые должны приносить пониженное X . Вероятно, это понижение труднее обнаружить из-за более быстрой релаксации озона на больших высотах — в слое тропического озона.

Вторжения ТВ в умеренные широты более типичны для «бабьего лета» (в северном полушарии в сентябре или даже в октябре). Летом восточный поток в стратосфере очень устойчив и редко образует длинные волны, тропическому воздуху трудно проникнуть на се-

вер. Лишь осенью, когда стратосферная циркуляция перестраивается на менее устойчивую западную, вынос ТВ на север становится возможным.

Нам удалось по материалам Х. У. Дютша, В. Цюллига и Х. Линга [219] найти в осенние месяцы несколько случаев, когда над Тальвилем (Швейцария, 47° с. ш.) озонные зондирования обнаружили ВР озона и ход температуры, весьма сходные с тропиче-

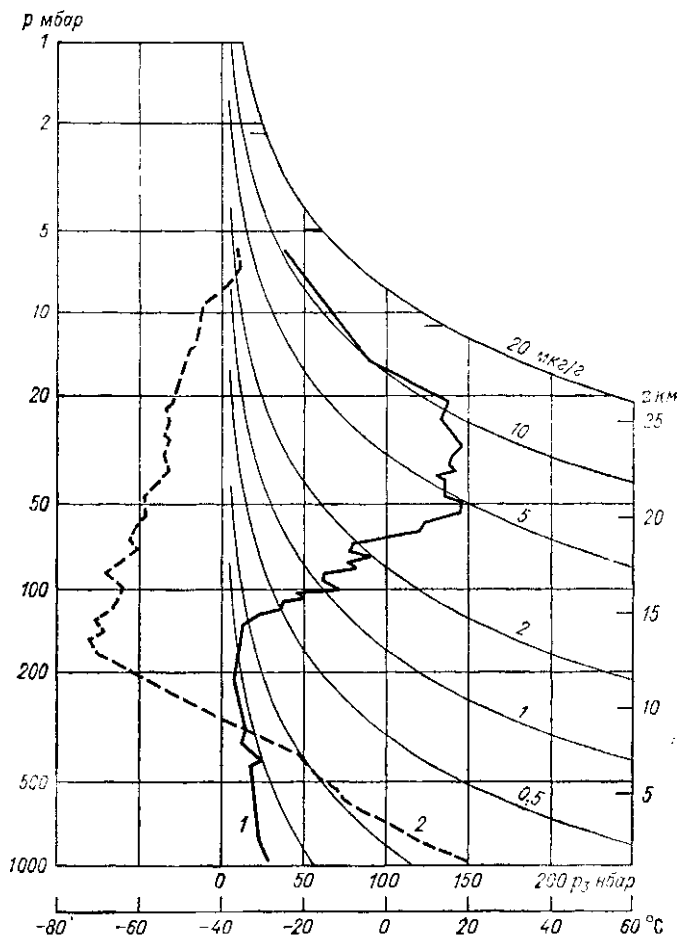


Рис. 72. Вертикальное распределение озона (1) и температуры (2) над Тальвилем (Швейцария) 16 октября 1967 г., соответствующее тропическому типу

Весьма низкое p_3 (8...20 нбар) имеется во всей тропосфере и охватывает высоты до уровня $p = 132$ мбар (около 14,4 км). Лишь выше 110 мбар ($z = 15,6$ км) p_3 начинает резко возрастать. Максимум $p_3 = 141$ нбар (сравнительно невысокий, значительно меньше типичного для умеренных широт) расположен высоко — на уровне около 23,9 км. Двойная тропопауза расположена на уровне соответственно 13,5 км, где она проявляется в распределении озона, и на уровне 16,9 км, где видна характерная тропическая тропопауза и озон существенно возрастает. По [216]

скими — с озонопаузой выше 16 км (100 мбар) и высокорасположенным максимумом p_3 . Так, 16 октября 1967 г. (рис. 72) над Швейцарией располагалась теплая тропическая масса воздуха с температурой 20 °C у поверхности Земли. В массе этой, как обычно, тропопауза была высокой ($H_T = 13,5$ км) и холодной ($T_T = -72$ °C). Давление озона p_3 начало нарастать лишь с высоты 14 км, а общее количество озона было невелико — 290 Д. Е. К 20 октября озонопауза и тропопауза там еще поднялись, соответственно до 16,3 и 14,1 км.

Над Тальвилем летом и осенью иногда двойное наслоение озона — первая озонопауза — видно непосредственно над полярной тропопаузой около 11 км, а затем нарастание p_3 вверх еще усиливается выше 16—17 км, хотя следа тропической тропопаузы при этом нет. Вероятно, изучив такие наслоения, станет яснее, как действует схема Дютша летом, когда верхний приток озона в высокие широты ослабевает, а отток его в нижнюю стратосферу и тропосферу более силен.

Совсем иные процессы связаны с ТВ над Боулдером (США), под 40° с. ш. на сильно нагретом горном плато. Здесь ТВ летом формируется «на месте» как постоянный тип воздушной массы, в которой, как правило, наблюдается малое количество озона и озонопауза и тропопауза находятся на высоте около 16 км с низкой температурой — около — 69 °C.

Упомянем еще случай 10 ноября 1976 г. в Хоэнпейсенберге (ФРГ, 975 м над ур. м.), когда исключительно высокая тропопауза ($H_T = 23$ км) и высокая температура нижней тропосферы (6,8 °C; на уровне 800 мбар средняя температура в этом месяце — 2 °C) свидетельствовали о вторжении теплого ТВ. В этот день X там понизилось до 280 Д. Е.

В тропической зоне также случаются резкие колебания X . Так, Г. И. Кузнецов [77] наблюдал между 25 и 30 сентября 1963 г. над Атлантическим океаном под 16° ю. ш. две последовательные волны холодного воздуха, пришедшие с юга и принесшие рост X с 258 до 398 Д. Е. Похолодание при этом было менее выражено в нижней атмосфере (на 2 °C) и более заметно в средней тропосфере (на 4 °C). Есть сведения и о резких повышениях X на о. Ган (под 0,5° ю. ш.).

Известно, что иногда холодные фронты могут смещаться до экватора, не разрушаясь, в отличие от ВТЗК. Анализ изменений озона при этом представлял бы существенный интерес для изучения динамики фронтов.

§ 56. Озон и длинные волны

Как известно, в верхней тропосфере и в стратосфере, до уровня 10 мбар и выше циркуляция атмосферы средних и высоких широт происходит в форме так называемых длинных волн. В северном полушарии отклонения зонального потока к северу называют греб-

нем волны, к югу — ее ложбиной. Развитие волн зависит от степени устойчивости зонального потока. Теоретически волны развиваются сильнее всего в поясе, расположенном южнее зоны больших меридиональных градиентов температуры — зоны большой бароклинности.

Число n длин волн L , укладывающихся на данном круге широты, называют волновым числом: $n = 2\pi \cos \varphi / L$. Волны могут быть стационарными и движущимися. Пример стационарных ложбин давления с повышенным X над Восточной Сибирью и Северной Америкой мы уже приводили выше. В 1958 . . . 1960 гг. довольно короткий ряд наблюдений привел Аллингтона и Бовилла к выводу, что в подвижных длинных волнах параллельно изменяются величина X и OT_{100}^{25} (т. е. средняя температура слоя между 25 и 100 мбар, или 16 . . . 25 км) и обратно им — поле давления. Гребням озона соответствуют области сравнительно теплой средней стратосферы и вместе с тем ложбины пониженного давления на уровне 200 мбар. Коэффициент корреляции между озоном и давлением был от $-0,23$ до $-0,55$, между озоном и температурой — от $+0,25$ до $+0,73$.

В СССР наблюдения X по отношению к длинным волнам сделали Г. П. Гущин [39] в 1963 г. и в 1973 г. А. М. Шаламянский и Г. Ф. Иванова [132], использовавшие при этом уже результаты 98 горизонтальных зондирований озона на самолете. Они нашли также, что гребням волн соответствуют меньшие, ложбинам — большие значения X . Наиболее репрезентативным для распределения озона оказалось положение волн на карте AT_{300} ($z \approx 9$ км).

Подробно исследовал ряд «волн озона» (опять-таки волн X — его общего содержания) в 1974 г. Дж. Ловилл [307] по наблюдениям с искусственного спутника Земли «Нимбус-3» в апреле—июле 1969 г. Он строил карты X , например северного полушария по определениям X в 20 . . . 30 тыс. точек, используя большую по объему информацию, чем дали все прежние наблюдения озона.

На приведенных в [307] картах (рис. 73) обнаружились в обоих полушариях яснее всего волны с $n = 4$. Они были хорошо выражены под широтами 60 и 40° ю. ш. (где тогда была зима), причем в первом случае X изменялось в пределах от 325 до 440 Д. Е., а во втором — всего от 325 до 360 Д. Е. В июне скорость движения волн под 60° ю. ш. была от $3,8$ до $13,3^\circ$ долготы в сутки (210 . . . 740 км \times сут $^{-1}$, в среднем 390 км \cdot сут $^{-1}$), под 40° ю. ш. — $6,3^\circ$ сут $^{-1}$ (около 540 км \cdot сут $^{-1}$).

Гребням озонных волн с $X > 380$ Д. Е. при этом соответствовали более высокие радиационные температуры (определенные по излучению $\lambda = 15$ мкм) атмосферы выше 16 км, аналогично данным Аллингтона и Бовилла. Ложбинам волн соответствовали более низкие температуры. Очевидно, накопление озона идет при нисходящих движениях нагревающегося при этом воздуха, и наоборот.

Движение некоторых волн озона хотя и с изменяющейся амплитудой Ловиллу удалось проследить почти в течение пол-оборота вокруг земного шара в восточном стратосферном потоке летом.

В этом кроется, очевидно, одна из причин малой изменчивости озона летом. Менее четко были видимы сравнительно слабые волны. Так, например, в [307] под 40° с. ш. в июне озон в волнах изменялся от 315 до 355 Д. Е. В низких широтах обоих полушарий картина волн была размытой, они имели вид отдельных пятен повышенных или пониженных (например, между 80 и 120° в. д.) значений X . Под 20° с. ш. в стратосфере замечалось движение областей более высоких и низких X к западу — наподобие восточных волн — со скоростью около $320 \text{ км} \cdot \text{сут}^{-1}$.

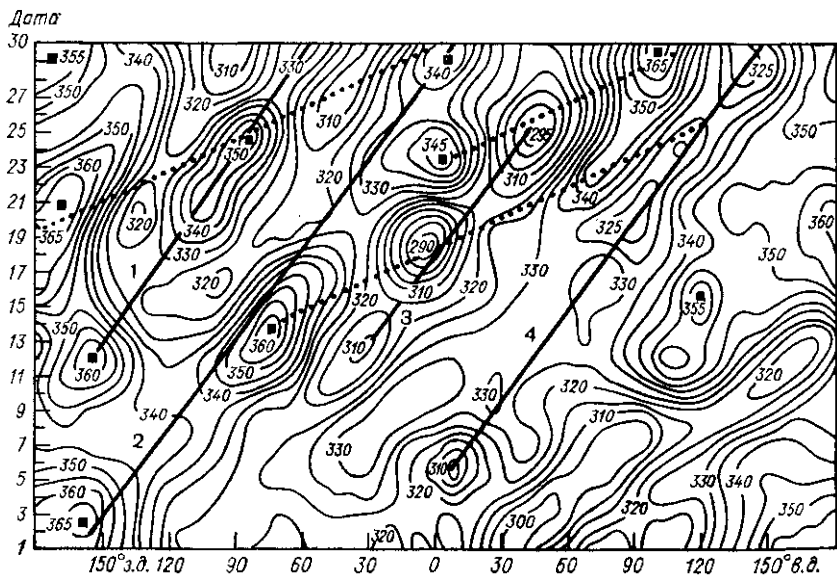


Рис. 73. Длинные волны озона, наблюдавшиеся Дж. Ловиллом в июне 1969 г. под 40° ю. ш. По [307]

Сплошные наклонные линии 1...4 — волновая скорость, пунктирные линии — эффекты групповой скорости. Черные квадратик — хорошо выраженные максимумы озона

Напомним, что в 1971 г. Б. Ламжавын [129], изучая изменения парциального давления озона p_3 на уровнях 100, 50 и 20 мбар, нашел, что в тыловой части ложбины озонный слой становится более мощным и опускается вниз, а в гребнях слой этот как бы приподнят и p_3 на всех уровнях значительно меньше, чем в ложбине, в особенности на уровне 100 мбар. Так наметилась уже схема вертикальных смещений слоя озона в длинных волнах. Необходимо более подробное исследование, которое связало бы горизонтальные и вертикальные движения в волнах с эволюцией слоя озона.

§ 57. Озон и тропические ураганы

Влияют ли тропические ураганы на распределение озона — вопрос важный потому, что в них энергия горизонтальных и вертикальных движений исключительно велика.

В тропическом урагане скорость ветра достигает $90 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и более и сильнейшая сжимимость потоков образует гигантские, иногда вырастающие до 20 км, стены грозových облаков. Вместе с тем центральная часть урагана — «глаз бури» (диаметром обычно 15 . . . 30 км) — область затишья и просвечивающих тонких облаков. Поскольку в глазу температура сравнительно высока, до 29°C на уровне моря и до 16°C на уровне 500 мбар (5,5 км), иногда полагали, что там происходит сильное нисходящее движение воздуха.

Ураганы развиваются только над морем. Над сушей они быстро разрушаются, и поэтому наблюдать в их области озон наземными средствами довольно трудно.

В 1964 г. в США удалось с помощью самолета, оборудованного хемилюминесцентным озонометром В. Регенера, прозондировать ураган Исель 14 октября над Флоридой. Полет происходил близ тропопаузы, находившейся на высоте 16,4 км. Над ней атмосфера была безоблачна [342]. Под тропопаузой, в области глаза наблюдалось очень малое отношение смеси озона $r_3 = 0,05 \cdot 10^{-6}$ и давление озона $p_3 = 3$ нбар. Температура там была очень низка — до -83°C (рис. 74). Очевидно, на этом уровне нисходящих движений в области глаза не было. Непосредственно над тропопаузой содержание озона было заметно больше, чем под ней, r_3 достигло $0,26 \cdot 10^{-6}$ и $p_3 = 16$ нбар. С высотой r_3 быстро нарастало до $r_3 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ на уровне 57 мбар приблизительно одинаково в северном и южном секторах урагана.

Во второй раз так удалось прозондировать озон в урагане Джинни 23 октября 1964 г. на Траверс-Джэксонвилле, под 31° с. ш. и 75° з. д. Диаметр глаза бури при этом был довольно велик — до 70 км, а облачные стены вокруг него достигали высоты лишь 12 км. В области глаза обнаружили сравнительно высокие температуры — до -32°C на высоте 9,1 км, где было $p_3 = 14 \dots 20$ нбар, и до -61°C , над верхним краем облачной стены. Вероятно, в интервале высот от 12 до 9 км нисходящее движение нагревало воздух примерно на 30°C .

Выше 12 км ($p < 200$ мбар) температура была близка к наблюдаемой в тот же день в Джэксонвилле, в 500 км от центра урагана, а p_3 было немного выше, чем наблюдавшееся на следующий день при зондировании озона над Таллахасси, в 800 км от центра урагана.

Наблюдения озона и температуры так дают информацию о некоторых чертах динамики урагана.

В 1975 г. Нгуэн Тхи Киен [130] изучила изменения X в Татено и Кагосиме (Япония) и в Тайбее на о. Тайвань в дни, когда поблизости от этих пунктов проходили тайфуны. Ниже приведены опре-

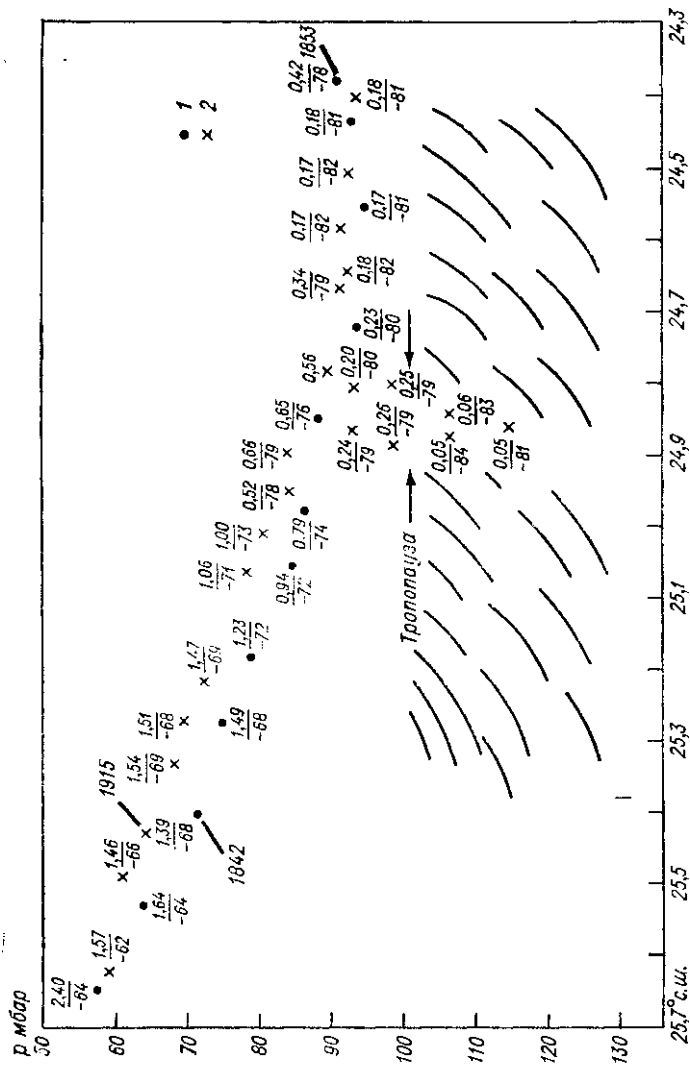


Рис. 74. Поперечный разрез верхней области урагана Исель по данным зондирования с самолета U-2. По [342]

В числителе — отношение смеси ρ_3 в 10^{-6} , в знаменателе — температура. l — полеты, направленные на юг, 2 — возвратные полеты. Зашифрована область перитрообразных облаков

деленные таким способом средние X в функции расстояния L от центра тайфуна в данный момент:

L км	101—200	201—400	401—600	601—800	801—1000
Число наблюдений . .	14	24	21	17	200
\bar{X} Д. Е.	280	283	294	288	302

Очевидно, в области тайфуна X заметно понижено, так, будто стратосфера здесь тоже принимает некоторое участие в восходящем движении.

§ 58. Струйные течения и озон

Струйное течение — узкий (300 . . . 400 км, иногда 40 км), быстрый (до $160 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) поток воздуха небольшой толщины (2 . . . 4 км, иногда до 6 км), прямолинейный или изгибающийся, включенный в более медленное окружающее течение в верхней тропосфере или нижней стратосфере. В тропосфере наиболее изучены субтропические струйные течения (СТ), развивающиеся преимущественно под $35 \dots 45^\circ$ широты. Струйные течения возникают над областями атмосферных фронтов, где велика бароклинность, способствующая энергичной вертикальной циркуляции воздуха. Поскольку скорость СТ приближается к скорости звука, в СТ происходит дополнительное сжатие струи из-за динамического уменьшения давления в быстром потоке.

Еще в 1961 г. Г. П. Гущин [38] по данным 1957 . . . 1958 гг. обнаружил, что в СТ, в зоне наибольших скоростей ветра, видимой, например, на карте барической топографии уровня 300 мбар, ($z \approx 9$ км), горизонтальный градиент X всегда повышен и по левую сторону от оси СТ (в северном полушарии) величина X значительно больше, чем по правую. Это различие наибольшее весной и ослабевает летом и осенью. Г. П. Гущин высказал мнение, что СТ оказывает барьерное действие на озон, находящийся слева от струи, не пропуская его в заметных количествах через зону струи (см. [40]).

В 1966 г. В. Ф. Васин и В. И. Воробьев рассмотрели более 1100 наблюдений X над СССР и Канадой за 1961 . . . 1963 гг. в полосе шириной около 550 км по обе стороны от осей СТ, определенных также по карте AT_{300} . При обычных зональных СТ общее содержание озона к северу от их оси в холодном воздухе было на $\Delta X \approx 40$ Д. Е. больше, а к югу в теплом воздухе на $\Delta X \approx 30$ Д. Е. меньше нормы. В 1967 г. Д. Ф. Харчилава [124] по данным наблюдений над Западной Европой и над Тбилиси и Абастумани показали, что различие X между левой и правой сторонами струи достигает в среднем 37 Д. Е. и нарастает с увеличением скорости СТ.

Когда в 1977 г. Н. Н. Виноградова [30] изучила «искривленные» СТ, вовлеченные в систему длинных волн (см. выше), и использовала для этого 1900 наблюдений над Северной Америкой, то выяснилось, что в области ложбины волны, т. е. там, где СТ искривлено циклонически, повышение ΔX слева от оси СТ наибольшее, в области же гребня, при антициклонической кривизне СТ, ΔX в холодном воздухе незначительно. Наоборот, отрицательные ΔX справа от оси велики ($\Delta X \approx -30$ Д. Е.) лишь в области гребня и мало заметны в области ложбины — «барьер» действует в них совершенно по-разному.

Наиболее сильный эффект СТ наблюдал 20...30 декабря 1966 г. В. М. Ратьков над Тихим океаном под 32° с. ш. и 165° з. д. Здесь, по обе стороны СТ со скоростью до $70 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, величины X различались на 120 Д. Е. и в то же время высота тропопаузы увеличивалась от 8 км в холодной массе воздуха до 17 км в теплой. Это субтропическое СТ действительно разделяло области тропического и полярного воздуха с их типичными X и вертикальным распределением температуры воздуха. В. М. Ратьков заключил, что СТ может быть не только «барьером» в указанном выше смысле, но и разделом областей нисходящих (к северу от оси СТ) и восходящих (к югу от оси) движений воздуха.

Таким образом, вопрос о связи X и СТ стал вопросом о динамической структуре СТ. Физика атмосферного озона и здесь непосредственно вторглась в область синоптической метеорологии.

Обработывая первые советские спутниковые наблюдения 1965...1966 гг. за озоном, Н. Ф. Еланский [50] показал, что слева от оси СТ обычно вытягиваются *узкие зоны* повышенных значений X , так что далее к северу от них X снова убывает. Это обстоятельство было упущено прежними исследователями. Аналогично справа от оси видна бывает узкая полоса пониженного X , за которой X снова несколько возрастает. Автор заключил, что барьер — граница между холодной и теплой массами воздуха — не может создать таких узких областей больших и малых X , параллельных СТ, и что, следовательно, СТ создает систему вертикальных движений, нисходящих слева и восходящих справа от него, быстро ослабевающих с удалением от оси струи.

В 1972 г. М. Фигейра [229] изучил СТ над Португалией и вблизи нее между 6 и 11 марта 1968 г. Данные ежедневного зондирования озона над Лиссабоном показали, что не только X увеличено, но и слой максимального p_3 озона понижен вместе с тропопаузой слева от оси СТ, как это было хорошо видно 9 марта (рис. 75). И слой максимума p_3 и тропопауза резко поднялись, когда 10 марта ось СТ отодвинулась на 750 км от берегов Португалии.

Еще несколько ранее, в 1971 г., Э. Рейтер в большом обзоре процессов переноса в атмосфере [371] показал, что вертикальные движения, вызванные СТ, захватывают стратосферу и увлекают ее озон и что динамика СТ чрезвычайно эффективна в перераспределении общего содержания озона в атмосфере. По данным ИСЗ «Ним-

бус-3» в 1969 г. о распределении X в масштабе земного шара Рейтер и Ловилл нашли, что области резких горизонтальных градиентов X отлично коррелируют со струйными течениями и более того величина градиента $\partial X/\partial n$ (выраженная в Д. Е. на 1 км) приближенно равна

$$\partial X/\partial n = 0,0016 V_m,$$

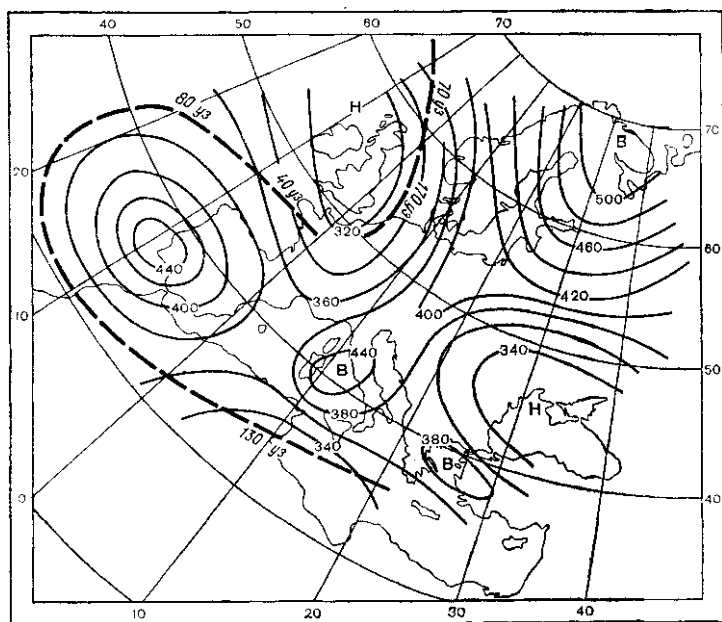


Рис. 75. Распределение общего содержания озона в Д. Е. 9 марта 1968 г. над юго-западной Европой по отношению к оси струйного течения (скорости ветра на оси указаны в узлах). По [229]

где V_m — скорость на оси СТ на уровне 250 мбар;

На карте распределения X над Тихим океаном 7 мая 1969 г., приведенной Ловиллом [307], хорошо видны вытянувшиеся вдоль оси СТ локальные полосы пониженных (до 270 Д. Е.) X справа от оси СТ и местное повышение X до 420 Д. Е. слева. Это распределение, полагает он, возникло благодаря вертикальному движению вокруг оси струйного течения и горизонтальной адвекции.

Идею о спиральном движении воздуха вокруг оси СТ, также основанную на наблюдениях озона, мы сформулировали независимо немного ранее Ловилла [127]. Но лишь детальные прямые радиоветровые наблюдения смогут проверить, существует ли действительно замкнутое спиральное движение воздуха вокруг СТ, о котором говорят, по-видимому, многие примеры наблюдений озона.

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ОЗОНА

Как мы уже упоминали во введении, более полувека назад был открыт теплый слой атмосферы на высоте около 60 км. Почти одновременно в 1923 г. В. Г. Фесенков в Харькове (из наблюдений хода убывания яркости сумерек) и Ф. А. Линдеман и Г. М. Добсон в Англии (из наблюдений возгорания и затухания метеоров) пришли к общему заключению, что такой слой с температурами до $+60^{\circ}\text{C}$ — постоянное явление.

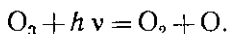
В 1932 г. Б. Гутенберг в Германии оценил из опыта скорость звука c на больших высотах атмосферы. Она доходит, по его расчетам, до $c = 370 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ на высоте 50 км и $c = 390 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ на 60 км, что соответствует температурам 288 и 296 К. Гутенберг нашел также, что повышение c и T с высотой происходит в основном в слое 35 . . . 50 км.

Еще несколько ранее возникла идея, что нагревание верхней атмосферы вызвано озоном, поглощающим часть энергии ультрафиолетовых лучей Солнца. Эта идея подняла интерес к проблеме озона. Однако в 1939 г. В. Н. Оболенский, учитывая более правильные данные о высоте слоя озона (20 . . . 25 км) и замечательный факт, что теплый слой существует также и зимой в Арктике, где никакого радиационного нагрева не может быть, высказал сомнение о связи теплого слоя и озона [97].

Проблема радиационных свойств атмосферы, содержащей озон, подвергалась много раз обсуждению в различных аспектах. Еще в 1957 г. К. Я. Кондратьев высказал мнение, что инфракрасное поглощение озона не играет существенной роли для тепличного эффекта, т. е. для температур нижней атмосферы. Этот правильный вывод, однако, не заслоняет того положения, что для верхней атмосферы, для переноса радиации, охлаждения, режима температур в ней и т. д. озон играет существенную роль.

В то же время о возмущениях давления, которые образует озон, о том, какие слагающие ветра он создает днем и ночью, зимой и летом в обоих полушариях, мы пока еще знаем немного. Напомним, что географические различия радиации, поглощаемой озоном в верхней стратосфере, велики и не смягчены (как это происходит с радиацией, достигающей поверхности Земли) атмосферным поглощением, изменчивостью облачности и пр. Вклад в циркуляцию, создаваемый озоном, должен быть поэтому регулярным и устойчивым.

Мы уже видели в гл. III, что озон может поглощать солнечную радиацию с длиной волны $\lambda = 1,14$ мкм и менее, распадаясь (диссоциируя) при этом на кислород молекулярный и атомарный:



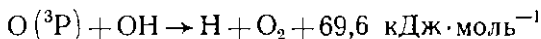
Если радиация имеет $\lambda < 1,14$ мкм, то часть поглощаемой энергии идет на диссоциацию, а остальная часть уносится частицами O_2 и O в виде кинетической энергии (т. е. тепла). При $\lambda < 308$ нм может образовываться возбужденная молекула O_2 [$^1\Delta_g$].

При поглощении ультрафиолетовой радиации с $\lambda < 266$ нм (с квантами $h\nu > 4,67$ эВ) атом O может возбуждаться до состояния O (^1D) с потенциалом этого электронного возбуждения 1,96 эВ, а молекула O_2 — подниматься из основного состояния O_2 [$^3\Sigma_g^-$] до возбужденного O_2 [$^1\Sigma_g^+$], на что нужно 1,62 эВ. Такая молекула, высвечиваясь, дает атмосферное излучение (полосу кислорода) с длиной волны $\lambda = 762$ нм, а атом O (^1D) — красное излучение с длиной волны 630...639 нм, например, в свечении ночного неба (СНН).

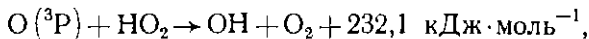
Наконец, при поглощении озоном радиации с длиной волны $\lambda \leq 236$ нм (квантов с $h\nu \geq 5,26$ эВ) может произойти возбуждение образующегося O до состояния O (^1S) с потенциалом 4,17 эВ. Переходя в состояние O (^1D), такой атом дает зеленое свечение с $\lambda = 558$ нм, тоже типичное для ночного неба.

Мы знаем, также из гл. II, что поглощение ультрафиолетовой радиации Солнца с $\lambda \leq 242$ нм ($h\nu \geq 5,09$ эВ) диссоциирует молекулы кислорода, причем образующиеся атомы могут оказаться либо в нормальном O (^3P), либо в возбужденном состоянии, запасая так энергию Солнца.

Нейтральные атомы O (^3P), возбужденные частицы O_2 и O могут легко вступать в химические реакции, т. е. превращать свою энергию в химическую, например



или



при которых, следовательно, может выделяться значительная тепловая энергия.

Упомянутое выше свечение неба может уносить из стратосферы выделяющуюся энергию. Однако в стратосфере плотность воздуха велика и частицы испытывают многочисленные столкновения. При этом до того как атом потеряет энергию возбуждения в виде красного или зеленого кванта, он (или возбужденная молекула) может быть «потушен» таким столкновением со сторонней частицей, которая унесет энергию возбуждения. Последняя переходит в тепловую.

В мезосфере столкновения частиц значительно реже, атомы успевают высвечиваться и возникает заметное свечение. В нем при-

существует также и инфракрасное свечение, создаваемое колебательно-возбужденной молекулой гидроксила OH , образующейся из пара H_2O . Однако энергия, даваемая СНН , незначительна, менее 10^{-7} энергии солнечных лучей. Это значит, что сток энергии, создаваемый СНН , пренебрежимо мал. В результате практически вся лучистая энергия, поглощаемая частицами O_2 , O_3 и H_2O в стратосфере, переходит там в тепло.

В мезосфере выше 80 км время жизни атомов $\text{O} (^3\text{P})$ и $\text{O} (^1\text{D})$ оказывается уже довольно большим. Кроме того, концентрация,

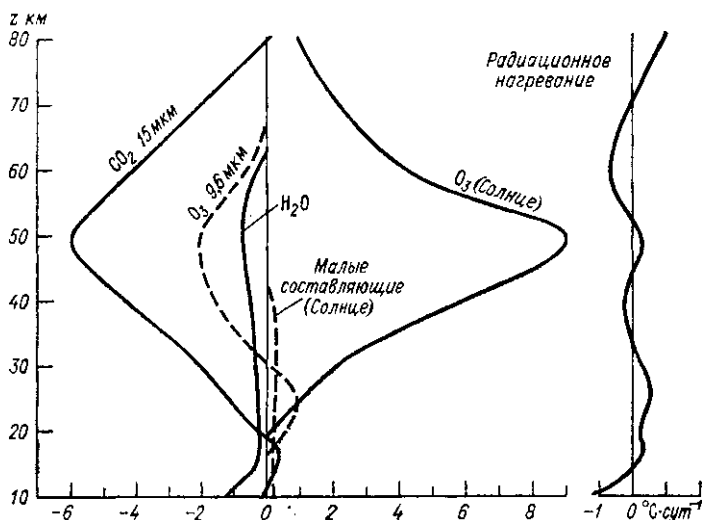


Рис. 76. Вертикальный профиль радиационного нагрева атмосферы, создаваемого различными газами, и его баланс (правая кривая). По [325]

например, $\text{O} (^3\text{P})$ резко возрастает выше 80 км (примерно до 95 км), что создает диффузионный (турбулентный) перенос атомов вниз, так же как и молекул OH . Такая диффузия, следовательно, нарушает локальный характер нагрева и создает вертикальные потоки химической энергии.

Общее представление о радиационном нагревании, связанном с озоном, дают рис. 76 и 77, заимствованные из расчетов Ньюэлла и Грея (см. [325]) 1971 г. Рисунки описывают местное нагревание атмосферы, в которой озон и другие малые составляющие поглощают ультрафиолетовую радиацию Солнца. Вместе с тем атмосфера охлаждается инфракрасным излучением углекислого газа (полоса излучения с $\lambda > 15$ мкм) и озона (полоса $\lambda = 9,6$ мкм). Это излучение почти точно компенсирует в глобальном среднем поглощенную энергию. Заметим тут, что расчеты для рис. 76 и 77 сделаны для температур стандартной атмосферы.

вышних, но гораздо меньших H продолжает нагреваемый слой в зимнее полушарие до $55 \dots 60^\circ$ широты (рис. 78).

На разрезах виден и вторичный, слабый, максимум H , связанный со слоем наибольшей плотности ρ_0 озона на высоте $22 \dots 26$ км. Однако в целом в нижней и средней стратосфере H невелико, менее $1^\circ\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$.

Над областями полярной ночи при $\varphi > 70^\circ$ возникают соответственно области охлаждения, до $H = -5^\circ\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$ в апреле над Антарктикой и до $-2,5^\circ\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$ в октябре — январе над Арктикой.

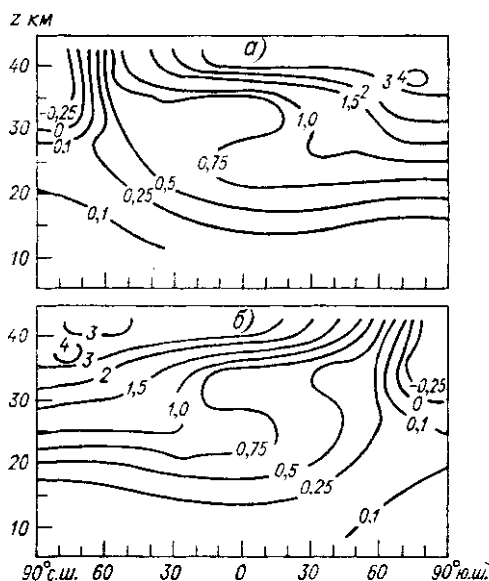


Рис. 78. Средний меридиональный разрез озонового нагревания атмосферы в $^\circ\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$. По [159]

а — январь, б — июль

Уже в этом различии замечается влияние подстилающей поверхности — континента и океана. Еще лучше оно видно на картах Божкова на высоких уровнях. Так, в частности, на уровне 36,5 км локальные максимумы $H > 2,5^\circ\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$ видны над областями уже известных нам по гл. VII гребней озона над Северной Америкой, Северной Европой и Восточной Азией.

Р. Божков заключил, что большие изменения зенитного расстояния Солнца и продолжительности солнечного сияния, в особенности над полярными районами, оказывают на величину нагревания гораздо большее влияние, чем обычные вариации в распределении поглощающего вещества, т. е. озона. Напомним тут, что величины H , найденные Божковым, меньше цитированных выше значений H по Дикинсону и др.

Нагревание, а следовательно и температура, сильно зависит от широты и сезона. Еще в 1967 г. Манабе и Уэзеральд оценили температуру атмосферы для вертикальных распределений озона, типичных для широт $0, 40$ и 80° . Они показали, что тропическое ВР озона должно создавать более острую и холодную тропопаузу и немного более теплую стратосферу выше 22 км. Оно понижает температуру близ поверхности Земли примерно на 1°C по сравнению со средним профилем ВР [309].

Наоборот, полярное ВР должно сглаживать распределение температур близ тропопаузы и охлаждать верхнюю стратосферу при-

мерно на 12°C на высоте 26 км по сравнению с умеренной стратосферой. Оно повышает температуру нижней тропосферы приблизительно на 1°C . Очевидно, в последней климатические эффекты озона незначительны, хотя в стратосфере они велики. По Дикин-сону [199], общее увеличение озона близ стратопauзы на 10 % может повысить глобальную температуру на 5°C .

Расчет предсказывает сильную зависимость разности (нагревание минус охлаждение) от широты и сезона. Она представлена на рис. 79 для северного полушария, по [159]. Наибольшее летнее нагревание обнаруживается на высоте 45 км над 30° с. ш., где оно доходит до $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$, а наибольшее зимнее охлаждение, до

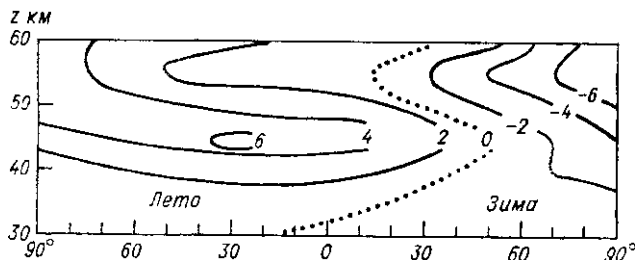


Рис. 79. Средний баланс нагревания атмосферы радиацией, поглощаемой H_2O , CO_2 , O_3 , O_2

— $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{сут}^{-1}$, на высоте 55 км над полярной областью. Таким образом, среднее состояние, изображенное на рис. 73, складывается из состояний, типичных для лета и зимы.

Здесь следует напомнить один важный эпизод из истории физики атмосферы. Когда для акустического зондирования верхней атмосферы во время II Международного Полярного года 1932-33 г. было сделано зимой и летом до 30 взрывов на Земле Франца-Иосифа (80° с. ш.), Новой Земле ($76-77^{\circ}$ с. ш.) и Маточкином Шаре (73° с. ш.) [97], то там также обнаружилась зона слышимости звука, отраженного от теплого слоя атмосферы. Последний, следовательно, существует в Арктике и зимой вопреки преобладанию там охлаждения. Этот вывод подтвердили и позднейшие ракетные зондирования.

Вместе с тем Рао-Кришна и Кристи [361] в 1972 г. подтвердили расчетом, что в неподвижной кислородной атмосфере зимой поле радиации не может образовывать теплый слой. На высотах от 18 до 52 км над полярной областью радиационные температуры должны быть 200 ... 216 К (-73 ... -57°C) (рис. 80).

Таким образом, зимний теплый слой на севере может существовать только при притоке теплого воздуха. Он должен превращать охлаждение, предсказанное расчетом радиации H на рис. 77, в нагревание.

Явления притока, следовательно, могут вносить существенные поправки и в расчеты радиационного равновесия для других широт.

Не раз отмечалось, что понижение температуры замедляет как прямые, так и каталитические процессы разрушения озона и увеличивает поэтому его плотность (и наоборот), т. е. создает отрица-

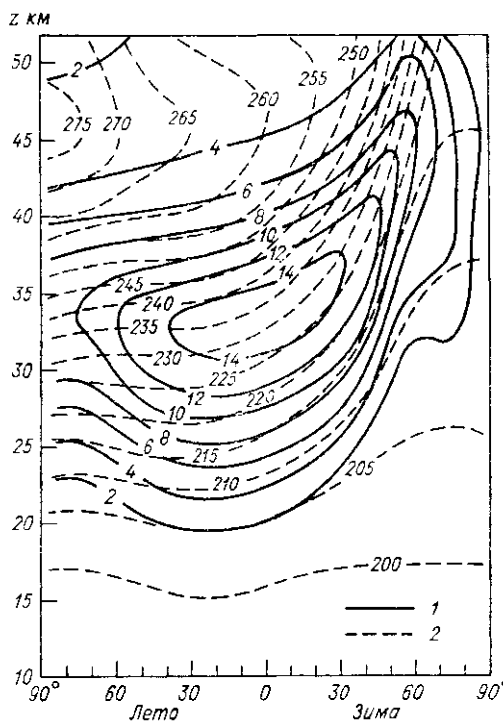


Рис. 80. Средний меридиональный вертикальный разрез рассчитанного отношения смеси в $\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ (1) и температуры стратосферы в кельвинах (2) в фотохимически-радиационном равновесии. По [361]

тельную обратную связь: озон — температура — озон. Так, в частности, Дж. Рандхава [358] объяснил увеличение концентрации озона на высоте 45 км при зондированиях над ст. Уайт-Сендс в США в 1971 г. с $3,8 \cdot 10^{17}$ молекул $\cdot \text{м}^{-3}$ 22 января до $4,5 \cdot 10^{17}$ молекул $\cdot \text{м}^{-3}$ 25 марта понижением температуры в это время с 285 до 269 К.

Подобная обратная связь, следовательно, должна тормозить и ослаблять отдельные отклонения как температуры, так и плотности озона. По оценкам Лютера [308], она наиболее сильна на уровне около 42 км. Рандхава также заметил, что ниже 45 км такой простой термически-фотохимический механизм уже не действует. Скорость такой радиационной релаксации температуры оценил Дикинсон. Для «ньютоновского охлаждения», пропорционального отклонению температуры от равновесной, постоянная времени оказалась равной около $0,07 \text{ сут}^{-1}$ на высоте 30 км, $0,127 \text{ сут}^{-1}$ — на 40 км и $0,21 \text{ сут}^{-1}$ — на 50 км. Эти оценки дают также меру скорости тех динамических процессов, которые могут нарушать радиационное равновесие.

Мы уже говорили выше о возможном антропогенном разрушении озона. Соответствующий радиационный эффект можно оценить с помощью математической модели. Такова зонально-осредненная двумерная равновесная модель Мак-Крэкена (см. [325]), учитывающая поглощение УФ радиации Солнца озоном. Этот автор рассмотрел с ее помощью результат «значительной убыли» (ЗУ) озона —

на 50% — в стратосфере и «малой убыли» (МУ) — на 16,7 %. Оказалось, что температура стратосферы должна понижаться на 10 °С в случае ЗУ и на 1...2 °С в случае МУ. В последнем случае приземные температуры должны повышаться на 0,05...0,10 °С в средних широтах и на 0,5 °С близ полюса, а в случае ЗУ — соответственно на 0,5 и 2 °С. Радиационный баланс поверхности Земли должен при этом изменяться на 1—2 %.

В 1976 г. Раманатан, Каллис и Боухнер рассмотрели более детально климатические эффекты озона, учитывая, что изменения озона должны быть вызваны (см. гл. III) более всего накоплением окислов азота NO_x в стратосфере [356]. NO_2 должно существенно ослаблять озонное нагревание. Обозначив $\delta = \Delta N_x / \Delta N_z$ (где ΔN_z — убыль озона в процентах, ΔN_x — нарастание NO_x тоже в процентах, так что $\delta < 0$), авторы эти показали, что при $\delta = 0$ нагревание должно достигать $H = 10^\circ\text{C} \cdot \text{сут}^{-1}$ на высоте 50 км.

Наиболее интересен модельный расчет изменений температуры, сделанный в [362] для различных ΔN_z . Эти изменения всегда имеют острый пик около 35 км, где ΔT при $\delta = -10\%$ достигало -2°C . Оно уменьшается постепенно вниз к тропопаузе и достигает всего $0,1^\circ\text{C}$ в тропосфере. При $\Delta N_z = -30\%$ ΔT доходит до -7°C на высоте 35 км и ослабевает там до $-1,8^\circ\text{C}$ при $\delta = -10$, т. е. при наличии большого добавочного количества NO_x .

Экспериментируя с изменением высоты H_m озонного слоя и X в нем, авторы [362] нашли, что если H_m увеличить до 26 км и X уменьшить до 0,26 см (как это бывает в тропической области), то ΔT у поверхности Земли, вызванное убыванием озона, дойдет до $-1,1^\circ\text{C}$. В полярной области эффект $\Delta N_z < 0$ должен быть заметно слабее. Во всяком случае, тропосферные радиационные эффекты изменений озона, несомненно, слабы. В то же время они могут быть сильны в стратосфере и, очевидно, перестраивают там заметно поле температуры, давления и движения.

Предположим, что в атмосферном слое между высотами z_0 и z задан некоторый горизонтальный градиент температуры $\partial T / \partial x$, направленный (для определенности) к полюсу: $\partial T / \partial x < 0$. Тогда приращение вектора ветра (так называемый термический ветер), направленное перпендикулярно $\partial T / \partial x$ на восток, в слое $z_0 - z$ равно по известной формуле

$$u = -\frac{g}{f} \frac{z - z_0}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

где $f = 2 \omega \sin \varphi$.

Пусть на меридиональном вертикальном разрезе температур (разрез Рао-Кришна и Кристи мы приводим на рис. 80) проведены изотермы, например, через $\Delta_0 T = 5^\circ\text{C}$. Пусть, далее, вблизи данной вертикали (широты) расстояние между двумя такими изотермами по горизонтали Δx и по вертикали Δz , т. е.

$$\Delta z / \Delta x = \text{tg } \theta, \quad (2)$$

где θ — угол изотермы с горизонталью. Тогда, заменяя в (1) дифференциалы разностями Δ , умножая числитель и знаменатель на Δz , имеем

$$u = -\frac{g}{l} \frac{z - z_0}{T_0 \Delta z} \Delta_0 T \overline{\lg \theta} \cdot M, \quad (3)$$

где M — отношение горизонтального и вертикального масштабов на нашем разрезе. В данном случае $M = 2/3000$. Очевидно, $(z - z_0) \Delta_0 T / \Delta z = \overline{\Delta T}$ есть разность температур между уровнями z_0 и z , когда $\lg \theta$ осреднены по всей этой толще.

Таким образом, согласно (3) термический ветер u в стратосфере, подверженной озонному нагреванию, будет силен на высоте z там, где под ней разность $T - T_0 = \overline{\Delta T}$ велика и где изотермы круто поднимаются к полюсу. В случае, изображенном на рис. 80, это имеет место примерно под 55° с. ш. К северу и к югу от нее, где изотермы ложатся почти горизонтально и $\lg \theta \approx 0$, «озонное» усиление ветра почти отсутствует.

В экваториальной области это геострофическое рассуждение, вероятно, неприменимо. Там даже слабый наклон изотерм может создавать различия ветра и, поскольку агеострофичность течений там велика, создавать даже перетекание воздуха и озона из летнего полушария в зимнее.

Приложение 1

Константы скоростей основных реакций (k) для азотного, водородного и галогенного циклов в озоносфере Земли и их отклонения ($\pm \lg k$) при 230 К

№ п/п	Реакция	k	$\pm \lg k$
1	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2,1 \cdot 10^{-12} \exp(-1450/T)$	0,08
2	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9,1 \cdot 10^{-12}$	0,03
3	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$5,5 \cdot 10^{-12} \exp(-3220/T)$	0,1
4	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$8,2 \cdot 10^{-11} \exp(-410/T)$	0,1
5	$OH + NO_2 (+M) \rightarrow HNO_3 (+M)$	см. примечание	0,1
6	$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	$8 \cdot 10^{-14}$	0,05
7	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-800/T)$	0,15
8	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$1,55 \cdot 10^{-32} \exp(+584/T)$	0,05
9	$NO_2 + H_2O + N_2 \rightarrow HO_2NO_2 + N_2$		
10	$N + O_2 \rightarrow NO + O_2$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-1070/T)$	0,15
11	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-13} \exp(-2450/T)$	0,04
12	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	0,1
13	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	0,1
14	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,1
15	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,05
16	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	0,1
17	$O(^1D) + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$	$3,5 \cdot 10^{-37}$	0,5
18	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	$9,9 \cdot 10^{-11}$	0,05
19	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$2,0 \cdot 10^{-11} \exp(+107/T)$	0,05
20	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$2,9 \cdot 10^{-11} \exp(+67/T)$	0,1
21	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,1
22	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,1
23	$O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	0,05
24	$O(^1D) + CFCI_3 \rightarrow \text{продукты}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,1
25	$O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow \text{продукты}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	0,1
26	$O(^1D) + CCl_2O \rightarrow \text{продукты}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	0,1
27	$O(^1D) + CFCIO \rightarrow \text{продукты}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	0,1
28	$O(^1D) + CF_2O \rightarrow \text{продукты}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	0,1
29	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$3 \cdot 10^{-11}$	0,25
30	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	0,3
31	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$8 \cdot 10^{-12}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,15 \\ \pm 0,45 \end{array} \right.$
32	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$7,3 \cdot 10^{-14} \exp(-1275/T)$	0,3
33	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1,5 \cdot 10^{-12} \exp(-1000/T)$	0,15
34	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	0,15
35	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	0,15
36	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$2,75 \cdot 10^{-12} \exp(-2125/T)$	0,15
37	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2,1 \cdot 10^{-32} \exp(+290/T)$	0,1
38	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-560/T)$	0,15
39	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp(-550/T)$	0,2

№ п/п	Реакция	k	$\pm \lg k$
40	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,25 \cdot 10^{-32} \exp (+900/T)$	0,15
41	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp (-750/T)$	0,15
42	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	0,1
43	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$2,35 \cdot 10^{-12} \exp (-1710/T)$	0,1
44	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2,7 \cdot 10^{-11} \exp (-257/T)$	0,06
45	$\text{O} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$7,7 \cdot 10^{-11} \exp (-130/T)$	0,1
46	$\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp (+200/T)$	0,15
47	$\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \cdot 10^{-12} \exp (-425/T)$	0,05
48	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$7,3 \cdot 10^{-12} \exp (-1260/T)$	$\begin{cases} +0,06 \\ -0,18 \end{cases}$
49	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-11}$	0,3
50	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{N}_2$	$3,3 \cdot 10^{-23} T^{-3,34}$	$\begin{cases} +0,15 \\ -0,06 \end{cases}$
		$1 + 8,7 \cdot 10^{-9} T^{-0,6} M^{0,5}$	
51	$\text{O} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$3,0 \cdot 10^{-12} \exp (-808/T)$	0,15
52	$\text{OH} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$1,2 \cdot 10^{-12} \exp (-333/T)$	0,18
53	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$1,68 \cdot 10^{-12} \exp (-607/T)$	0,3
54	$\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	$1,14 \cdot 10^{-11} \exp (-3370/T)$	0,13
55	$\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HCl}$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp (-2970/T)$	0,13
56	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$3,5 \cdot 10^{-11} \exp (-2290/T)$	0,06
57	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{OH} (?)$	$1,7 \cdot 10^{-12} \exp (-384/T)$	0,18
58	$\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp (-2170/T)$	0,3
59	$\text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{M}$	$7,2 \cdot 10^{-31}$	0,3
60	$\text{Cl} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{ClNO} + \text{N}_2$	$1,7 \cdot 10^{-32} \exp (+530/T)$	0,3
61	$\text{Cl} + \text{ClNO} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0,1
62	$\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClOO} + \text{M}$	$1,7 \cdot 10^{-33}$	$\begin{cases} +1,0 \\ -0,5 \end{cases}$
63	$\text{ClOO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$	$5,8 \cdot 10^{-9} \exp (-3580/T)$	$\begin{cases} +1,0 \\ -0,5 \end{cases}$
	$K_{eq} = k_{62}/k_{63}$	$2,95 \cdot 10^{-25} \exp (+3580/T)$	1,0
64a	$\text{Cl} + \text{ClOO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$\begin{cases} +0,3 \\ -1,0 \end{cases}$
64b	$\text{Cl} + \text{ClOO} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$\begin{cases} +0,5 \\ -1,0 \end{cases}$
65	$\text{ClOO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + 2\text{O}_2$	Данных нет	
66	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	1,0
67	$\text{ClO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{продукты}$	$\leq 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-3700/T)$	2,0
68	$\text{ClO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$\leq 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-4800/T)$	2,0
69	$\text{ClO} + \text{CO} \rightarrow \text{продукты}$	$\leq 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-3700/T)$	2,0
70	$\text{ClO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{продукты}$	$\leq 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-4260/T)$	2,0
71a	$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	$6,7 \cdot 10^{-12}$	0,18
71b	$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO}$	$6,7 \cdot 10^{-12}$	0,18
72a	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}$	$1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-1238/T)$	0,1

№ п/п	Реакция	k	±lg k
72б	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-13} \exp (-1238/T)$	0,1
72в	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{OCIO} + \text{Cl}$	$2,1 \cdot 10^{-12} \exp (-2200/T)$	0,55
73	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 +$ $+ \text{O}_2 + \text{M}$	Данных нет	—
74а	$\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClOO} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-4000/T)$	$\begin{cases} +0,3 \\ -1,0 \end{cases}$
74б	$\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OCIO} + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{-12} \exp (-4000/T)$	$\begin{cases} +0,3 \\ -1,0 \end{cases}$
75	$\text{Cl} + \text{OCIO} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	0,1
76	$\text{NO} + \text{OCIO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ClO}$	$2,5 \cdot 10^{-12} \exp (-600/T)$	0,3
77	$\text{O} + \text{OCIO} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-11} \exp (-1100/T)$	0,3
78	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^{-12} \exp (-1142/T)$	0,1
79	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,2 \cdot 10^{-12} \exp (-1094/T)$	0,1
80	$\text{OH} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4,7 \cdot 10^{-12} \exp (-1134/T)$	0,1
81	$\text{OH} + \text{CHFCl}_2 \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-12} \exp (-1127/T)$	0,1
82	$\text{OH} + \text{CHF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-12} \exp (-1660/T)$	0,04
83	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{ClF} \rightarrow \text{CHClF} +$ $+ \text{H}_2\text{O}$	$2,8 \cdot 10^{-12} \exp (-1259/T)$	0,1
84	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{CH}_2\text{CCl}_3$	$3,5 \cdot 10^{-12} \exp (-1562/T)$	0,18
85	$\text{OH} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	$9,4 \cdot 10^{-12} \exp (-1199/T)$	0,18
86	$\text{OH} + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	0,18
87	$\text{OH} + \text{CFC}_3 \rightarrow \text{продукты}$	$< 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-3650/T)$	—
88	$\text{OH} + \text{CFC}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$< 1,0 \cdot 10^{-12} \exp (-3560/T)$	—
89	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$3,0 \cdot 10^{-11} \exp (-937/T)$	0,1
90	$\text{O} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-11}$	0,4
91	$\text{NO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	0,18
92	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$	$2,9 \cdot 10^{-11} \exp (-450/T)$	0,18
93	$\text{BrO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Br} + 2\text{O}_2$	$< 1,0 \cdot 10^{-14}$	—
94	$\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{HO}_2$	$5 \cdot 10^{-12} \exp (-1570/T)$	0,3
95	$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-12}$	0,7
96	$\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	0,18
97	$\text{O} + \text{HBr} \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$	$7,6 \cdot 10^{-12} \exp (-1571/T)$	0,4
98	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} +$ $+ \text{H}_2\text{O}$	$7,93 \cdot 10^{-13} \exp (-889/T)$	0,1
99	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	Данных нет	
100	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$3,3 \cdot 10^{-12} \exp (-500/T)$	1,0

№ п/п	Реакция	k	$\pm \lg k$
101	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,6 \cdot 10^{-13} \exp(-3300/T)$	1,0
102	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-11} \exp(-250/T)$	0,2
103	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-1450/T)$	0,2
104	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$6 \cdot 10^{-12}$	0,2

Примечание. Параметры для аналитического выражения константы скорости второго порядка при реакции $\text{HO} + \text{NO}_2 (+\text{N}_2) \rightarrow \text{HONO}_2 (+\text{N}_2)$

$$\lg k = -AT/B + T - 0,5 \lg(T/280);$$

$$A = A_1 + A_2Z + A_3Z^2 + A_4Z^3, \quad B = B_1 + B_2Z + B_3Z^2,$$

$$A_1 = 31,622 \ 73,$$

$$B_1 = -327,372,$$

$$A_2 = -0,258 \ 304,$$

$$B_2 = 44,5586,$$

$$A_3 = -0,089 \ 287,$$

$$B_3 = -1,380 \ 92,$$

$$A_4 = 2,520 \ 173 \cdot 10^{-3},$$

где $Z = \lg[\text{N}_2]$ применительно только для областей $200 < T/k < 350$ и $16,3 < \lg([\text{N}_2])/\text{см}^{-3} < 19,5$ с оценкой точности в $\lg k = \pm 0,10$. Воздух менее эффективен в качестве третьего тела на 6%.

Приложение 2

Реакции фотодиссоциации, представляющие интерес для фотохимии стратосферы

1	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$	25	$\text{ClO}_3 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
2	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	26	$\text{HCl} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$
3	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	27	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$
4	$\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{N} + \text{O}$	28	$\text{ClNO} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}$
5	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	29	$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
6	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	30	$\text{ClONO} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
7	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	31	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
8	$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	32	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$
9	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$	33	$\text{Cl}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClO}$
10	$\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	34	$\text{CCl}_4 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
11	$\text{HO}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$	35	$\text{CCl}_3\text{F} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
12	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	36	$\text{CCl}_2\text{F}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
13	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	37	$\text{CClF}_3 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
14	$\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	38	$\text{CHCl}_2\text{F} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
15	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	39	$\text{CHClF}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
16	$\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO} + \text{O}$	40	$\text{CH}_2\text{ClF} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
17	$\text{H}_2\text{S} + h\nu \rightarrow \text{HS} + \text{H}$	41	$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
18	$\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{C} + \text{O}$	42	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
19	$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	43	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
20	$\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$	44	$\text{CClF}_2\text{CF}_3 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
21	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$	45	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
22	$\text{ClO} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{O}$	46	$\text{CCl}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
23	$\text{ClO}_2 + h\nu \rightarrow \text{продукты}$	47	$\text{CClFO} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$
24	$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{ClO}$	48	$\text{CF}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{продукты}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альперин В. З. Кулонометрическое определение микроконцентраций озона с помощью непроточной ячейки. — Автоматиз. хим. произв., 1969, вып. 5, с. 98—103.
2. Аппаратура и методика измерения высотных профилей озона и оптических коэффициентов рассеяния в верхней атмосфере на метеоракете МР-12/А. А. Боголюбов, Г. И. Кузнецов, А. Ф. Чижов и др. — Труды ЦАО, 1977, вып. 127, с. 70—78.
3. Артемьев А. В. К теории сезонных вариаций атмосферного озона. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1975, т. 11, № 11, с. 1161—1168.
4. Атмосферный озон. Обзор современного состояния знаний о слое озона, включая механизмы, которые могут изменить его содержание. Пер. с англ. А. И. Репнева. — Долгопрудный, ЦАО, 1978.
5. Бейтс Д. Р. Свечение атмосферы. — В кн.: Физика верхней атмосферы. — М.: Физматгиз, 1963. — 212 с.
6. Бекорюков В. И. О расчете влияния замкнутой воздушной циркуляции на равновесное распределение озона. — Геомагнетизм и аэронавтика, 1965, т. 5, № 3, с. 465—470.
7. Белевич Р. Р., Демьяновская Т. С., Кесель В. С. О существовании двух внутритропических зон конвергенции в экваториальной зоне Атлантики. — В кн.: ТРОПЭКС-74. Т. 1. — Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 357—362.
8. Березин В. М., Еланский Н. Ф. Распределение общего содержания озона в атмосфере по наблюдениям с ИСЗ. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1972, т. 8, № 5, с. 526—532.
9. Березин В. М., Шафрин Ю. А. О расчете вертикального распределения атмосферного озона. — Геомагнетизм и аэронавтика, 1964, т. 4, № 1, с. 131—136.
10. Бобков Н. П. Особенности измерения вертикального распределения озона ночью в области атмосферы выше 40 км фильтровыми приборами. — Труды ИПГ, 1975, вып. 23, с. 26—48.
11. Бобков Н. П. К оценке некоторых параметров фотохимических и турбулентных процессов по результатам наблюдений концентрации озона в верхней атмосфере. — Труды ИПГ, 1977, вып. 32, с. 107—122.
12. Бобков Н. П., Микиров А. Е. Ракетный озонометр. — Труды ИПГ, 1975, вып. 23, с. 5—25.
13. Бобков Н. П., Микиров А. Е. Измерение суточного хода концентрации озона на высотах 40—72 км. — Труды ИПГ, 1977, вып. 22, с. 11—21.
14. Бобков Н. П., Микиров А. Е. Некоторые вопросы интерпретации результатов измерений временного хода концентрации озона в верхней атмосфере. — Труды ИПГ, 1977, вып. 23, с. 92—106.
15. Бойченко П. Ф. Оптимальный метод расчета вертикального распределения атмосферного озона по наблюдениям эффекта обращения. Автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. физ.-мат. наук. — Долгопрудный, ЦАО, 1978 — 19с.
16. Бойченко П. Ф., Рыбин Ю. Н. О вертикальном распределении озона, определяемом методом обращения. — Труды ЦАО, 1976, вып. 122, с. 94—101.
17. Большакова Л. Г. О хемилюминесцентном методе измерения вертикального распределения озона в атмосфере. — Проблемы физики атмосферы, 1969, № 7, с. 113—125.
18. Большакова Л. Г., Васильева В. А. О хемилюминесценции родамина-С. — Проблемы физики атмосферы, 1968, № 6, с. 78—86.

19. Большакова Л. Г., Ошерович А. Л., Пейсахсон И. В. О систематических ошибках при фильтровой озонотрии. — В кн.: Атмосферный озон. М., МГУ, 1961, с. 65—71.

20. Борисенков Е. П., Кайгородцев А. В., Покровский О. М. Определение профиля озона по уходящему тепловому излучению. — Метеорология и гидрология, 1977, № 5, с. 11—12.

21. Бритаев А. С. Озон в тропосфере. — Труды ЦАО, 1965, вып. 66, с. 19—50.

22. Бритаев А. С. Некоторые особенности вертикального распределения озона по материалам наблюдений в период МГГ—МГСС. — Метеор. исследования, 1967, № 17, с. 44—50.

23. Бритаев А. С. Метод гашения интенсивностей в спектральной озонотрии. — Труды ЦАО, 1971, вып. 102, с. 55—61.

24. Бритаев А. С. Озонотрические радиозонды. — Труды ЦАО, 1976, вып. 117, с. 134—137.

25. Бритаев А. С., Иозенас В. А. Озонное радиозондирование атмосферы. — Труды ЦАО, 1968, вып. 70, с. 58—65.

26. Бунеев Н. А., Пшежецкий С. Я., Мясников И. А. Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — 129 с.

27. Ванин Н. В., Мигулин А. В., Рыбаков С. Ю. Лазерное зондирование атмосферы методом сравнительного поглощения. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1976, т. 12, № 4, с. 389—394.

28. Васильев Р. Ф. Хемилюминесценция в растворах. — Изв. АН СССР. Сер. Физика, 1965, т. 29, № 8, с. 1331.

29. Васси А. Атмосферный озон. — М.: Мир, 1965. — 85 с.

30. Виноградова Н. Н. О распределении общего содержания озона в струйных течениях с искривленными осями. — Труды ГГО, 1977, вып. 384, с. 28—31.

31. Витинский Ю. И., Оль А. И., Сазонов Б. И. Солнце и атмосфера Земли. — Л.: Гидрометеиздат, 1976. — 352 с.

32. Галин В. Я., Малкевич М. С., Шухурова Л. М. О функции пропускания O_3 9,6 мкм в атмосфере. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1975, т. 11, № 10, с. 1022—1029.

33. Гальцев А. П. Исследование полосы поглощения озона 9,6 мкм в искусственной атмосфере. — Проблемы физики атмосферы, 1967, вып. 5, с. 111—128.

34. Географическое распределение общего количества озона по измерениям на д/э «Обь» (ноябрь 1965 — январь 1966 г.)/В. Ф. Белов, А. М. Ерохин, А. П. Коптев, Р. Ф. Федоров. — Метеорология и гидрология, 1967, № 3, с. 82—84.

35. Гусев М. А. Исследование роли меридиональной циркуляции атмосферы в формировании пространственно-временного режима озона. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1971, т. 7, № 7, с. 718—765.

36. Гушин Г. К. Основные особенности в распределении общего содержания озона над акваториями океанов. — Труды ГГО, 1976, вып. 357, с. 83—105.

37. Гушин Г. П. Измерение озона с самолета. — Труды ГГО, 1959, вып. 93, с. 69—69.

38. Гушин Г. П. Закономерности горизонтального распределения и колебаний во времени атмосферного озона. — В кн.: Атмосф. озон. МГУ, 1961, с. 149—169.

39. Гушин Г. П. Исследование атмосферного озона. — Л.: Гидрометеиздат, 1963. — 267 с.

40. Гу щ и н Г. П. Озон и аэросиноптические условия.— Л.: Гидрометеиздат, 1964.
41. Гу щ и н Г. П. Международные сравнения озонметрических приборов СССР и ГДР в Ташкенте.— Труды ГГО, 1966, вып. 184, с. 35—40.
42. Гу щ и н Г. П. Методические указания по производству и обработке наблюдений за общим содержанием атмосферного озона.— Л.: Гидрометеиздат, 1970.— 66 с.
43. Гу щ и н Г. П. О некоторых результатах исследования атмосферного озона в Главной геофизической обсерватории.— Метеор. исслед., 1970, № 17, с. 58—71.
44. Гу щ и н Г. П. Международные сравнения озонметрических приборов в Шиофоке, Венгрия.— Труды ГГО, 1972, вып. 279, с. 128—137.
45. Гу щ и н Г. П., Ромашкина К. И., Шаламянский А. М. Опыт измерения общего содержания озона модернизированным озонотомом М-83 в Воейково в 1971—1974 гг.— Труды ГГО, 1976, вып. 357, с. 106—120.
46. Данилов А. Д. Химия ионосферы.— Л.: Гидрометеиздат, 1967.— 295 с.
47. Данилов А. Д., Власов М. Н. Фотохимия ионизированных и возбужденных частиц в нижней ионосфере.— Л.: Гидрометеиздат, 1973.— 200 с.
48. Дианов-Клоков В. И., Матвеева О. А. Спектр поглощения атмосферного кислорода в области 1,3—0,23 мкм и роль короткоживущих комплексов.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1968, т. 4, № 4, с. 414—425.
49. Дмитриев М. Т., Китросский Н. А. О специфических анализах малых концентраций озона. Хемилюминесцентный анализатор озона.— Журн. физ. хим., 1968, т. 42, № 12, с. 3125—3127.
50. Еланский Н. Ф. О механизме воздействия струйного течения на озоновый слой.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1975, т. 11, № 9, с. 916—926.
51. Еланский Н. Ф., Трутце Ю. Л. Некоторые особенности распределения общего содержания озона и двуокиси азота по наблюдениям с самолета.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1979, т. 15, № 1, с. 119—121.
52. Заставенко Л. Г. Барическое поле тропосферы северного полушария.— Л.: Гидрометеиздат, 1972.— 236 с.
53. Захаров В. М., Костко О. К. Метеорологическая лазерная локация.— Л.: Гидрометеиздат, 1977.— 222 с.
54. Иванов-Холодный Г. С., Никольский И. М. Солнце и ионосфера.— М.: Наука, 1969.— 465 с.
55. Иванова Г. Ф. Взаимная динамика высот тропопаузы и озонопаузы.— Труды ГГО, 1972, вып. 279, с. 185—193.
56. Ивлев О. С., Огородников Б. И. О природе аэрозолей в высоких слоях атмосферы.— Физика мезосферы и мезосферных облаков, 1975, № 22, с. 26—33.
57. Измерение вертикального распределения озона со спутника, движущегося по полярной орбите/Р. Д. Рауклиффе, Д. Е. Мелой, Р. М. Фридман, Е. Х. Роджерс.— В кн.: Озон в земной атмосфере.— Л.: Гидрометеиздат, 1966, с. 77—83.
58. Иозенас В. А., Кузнецов А. П. Фотоэлектрический спектрофотометр для наблюдений за атмосферным озоном.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 14—17.

59. Исследование некоторых свойств хемилюминесцентных детекторов озона на подложках из пористых стекол/В. И. Коньков, М. Л. Миронова, С. П. Перов, Л. А. Удонова.— Труды ЦАО, 1977, вып. 127, с. 38—41.

60. Исследование озоносферы Земли со спутников/В. А. Иозенас и др.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1969, т. 5, № 2, с. 149—159.

61. Исследование планетарного распределения озона по ультрафиолетовым спектрам, измеренным на спутниках/В. А. Иозенас и др.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1969, т. 5, № 4, с. 395—403.

62. Капустин В. Н., Любовева Ю. С. О наблюдении природных фотохимических дымок.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1976, т. 12, № 6, с. 620—629.

63. Каримова Г. У. Атмосферный озон в полярных районах.— Л.: Гидрометеоздат, 1975.— 168 с.— (Труды ААНИИ. Т. 333).

64. Каримова Г. У., Александров А. С. Вертикальное распределение озона и положение тропопаузы в Антарктике.— Труды ААНИИ, 1976, вып. 327, с. 172—176.

65. Каримова Г. У., Долгин И. М. Особенности распределения общего содержания озона в Арктике в зависимости от условий циркуляции.— В кн.: Атмосферный озон.— Л.: Гидрометеоздат, 1965, с. 33—41.

66. Кароль И. Л. Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере.— Л.: Гидрометеоздат, 1972.— 380 с.

67. Кароль И. Л. Высотные самолеты и стратосферы.— Л.: Гидрометеоздат, 1974.— 48 с.

68. Кароль И. Л., Коменская Е. Н. Расчет вертикального распределения содержания окислов азота в атмосфере.— Труды ГГО, 1976, вып. 367, с. 25—34.

69. Каталог изделий Смоленского завода средств автоматики.— М.: ЦНИИТЭИ Приборостроения, 1976.— 10 с.

70. Кондратьев К. Я., Тимофеев Ю. М. Термическое зондирование атмосферы со спутников.— Л.: Гидрометеоздат, 1970.— 410 с.

71. Кондратьев К. Я., Тимофеев Ю. М. Метеорологическое зондирование атмосферы из космоса.— Л.: Гидрометеоздат, 1978.— 280 с.

72. Кондратьев К. Я., Васильев О. Б., Ивлев Л. С. Глобальный аэрозольно-радиационный эксперимент (ГАРЭКС). Обнинск, 1976.— 29 с.

73. Константинова-Шлезингер М. А. Флюоресцентный метод определения содержания озона в воздухе.— В кн.: Труды Эльбрусской экспедиции АН СССР и ВИЭМ, 1934—1935 гг.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936, с. 49—60.

74. Коньков В. И., Перов С. П., Удонова Л. А. Лабораторная установка и методика исследования хемилюминесцентных датчиков озона при низких давлениях.— Труды ЦАО, 1977, вып. 127, с. 32—37.

75. Костко О. К., Смирнов Н. Д., Фадеев В. В. О возможности измерения плотности стратосферного озона лазерным локатором.— Квант. электроника, 1976, т. 3, № 11, с. 2392—2398.

76. Краснополский В. А. Ультрафиолетовый спектр отраженного земной поверхностью излучения и его использование для определения общего содержания вертикального распределения атмосферного озона.— Геомагнетизм и аэрномия, 1966, т. 6, № 2, с. 298—306.

77. Кузнецов Г. И. Атмосферный озон над тропическим поясом.— ДАН СССР, 1966, т. 171, № 3, с. 587—588.

78. Кузнецов Г. И. Многоволновая методика и аппаратура для исследования атмосферного озона и аэрозоля.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1975, т. 11, № 6, с. 647—651.

79. Кузнецов Г. И. Определение содержания двуокси азота в атмосфере оптическим методом.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1977, т. 13, № 8, с. 896—899.
80. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Атмосферный озон и его изменения, связанные с циркуляцией над Атлантическим океаном.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1966, т. 2, № 8, с. 859—871.
81. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Общие черты распределения озона в атмосфере от МГГ до МГСС.— Метеорология и гидрология, 1968, № 3, с. 24—38.
82. Кузнецов Г. И., Чижев А. Ф., Штырков О. В. Бортовая аппаратура для измерения эмиссии дневного неба и рассеянной радиации Солнца.— Труды ЦАО, 1976, вып. 119, с. 42—49.
83. Кэдл Р. Д. Взвешенные частицы в нижней атмосфере.— В кн.: Химия нижней атмосферы.— М.: Мир, 1976, с. 80—154.
84. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел.— Киев: Наукова думка, 1973.— 202 с.
85. Ларин И. К., Тальрозе В. Л. Условия и возможный масштаб влияния заряженных частиц на гибель озона в атмосфере.— ДАН СССР, 1977, т. 233, № 3, с. 410—413.
86. Львова А. А., Микиров А. Е., Полосков С. М. Ракетные исследования распределения озона с высотой во время полного солнечного затмения.— Геомагнетизм и аэрномия, 1964, т. 4, № 6, с. 1082—1088.
87. Любовева Ю. С. О фотохимической и конденсационной изменчивости субмикронной фракции природного аэрозоля.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т. 14, № 2, с. 229—233.
88. Малкевич М. С., Шукурова Л. М., Чавро А. И. О некоторых особенностях пропускания солнечной радиации атмосферой в полосе озона 9,6 мкм.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1975, т. 11, № 12, с. 1239—1246.
89. Метеорология и гидрология, 1977, № 12.— 108 с.
90. Метеорология и гидрология, 1978, № 1.— 125 с.
91. Метеорология и гидрология, 1979, № 4.— 125 с.
92. Механизм формирования среднесуточного состояния мезосферы и термосферы/Г. В. Гридчин, Е. А. Жадин, А. И. Ивановский, В. А. Марчевский.— Геомагнетизм и аэрномия, 1975, т. 15, № 1, с. 93—100.
93. Микиртумова Г. Г., Розенберг Г. В. Сумеречные измерения высотного распределения озона в мезосфере.— Бюлл. Абаст. астрофиз. обс., 1975, № 46, с. 225—284.
94. Митник Л. М. О вариациях поглощения СВЧ излучения в атмосферном озоне.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1979, т. 15, № 4, с. 401—407.
95. Митра С. К. Верхняя атмосфера.— М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 639 с.
96. Николе М. Аэрномия.— М.: Мир., 1964.— 298 с.
97. Оболенский В. Н. Метеорология. Ч. 2.— Л.: Гидрометеопиздат, 1939, с. 219.
98. Общее содержание атмосферного озона и спектральная прозрачность атмосферы. 1972—1973 гг./Под ред. Г. П. Гущина.— Л.: Гидрометеопиздат, 1978.— 157 с.
99. Общее содержание атмосферного озона и спектральная прозрачность атмосферы. 1974—1975 гг./Под ред. Г. П. Гущина.— Л.: Гидрометеопиздат, 1979.— 340 с.

100. Петросянц М. А., Снитковский А. И., Фалькович А. И. К вопросу об эволюции внутритропической зоны конвергенции.— В кн.: ТРОПЭКС-74. Т. 1.— Л.: Гидрометеониздат, 1976, с. 86—89.
101. Пространственно-временные вариации оптических свойств атмосферы, обусловленные взаимодействием атмосферного аэрозоля с полем влажности/С. Д. Андреев, Л. С. Ивлев, Н. К. Спажакина, Е. Л. Янченко.— Физика мезосферы и мезосферных облаков, 1975, № 22, с. 34—49.
102. Разумовский С. Д., Занков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм).— М.: Наука, 1974.— 322 с.
103. Ракипова Л. Р. Влияние вариаций концентрации озона на термический режим атмосферы.— В кн.: Труды 1-го Всесоюз. совещ. «Солнечно-атмосферные связи», 1974, с. 359—361.
104. Ракипова Л. Р. Озонный механизм влияния на термический режим атмосферы солнечной активности и антропогенных факторов.— Труды ГГО, 1975, вып. 355, с. 17—22.
105. Ракипова Л. Р. Влияние солнечной активности на циркуляцию и температуру стратосферы.— В кн.: Эффекты солнечной активности. Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 3—9.
106. Ракипова Л. Р. К вопросу о возможности 11-летней цикличности в вариациях стратосферной циркуляции и температуры.— Труды ГГО, 1978, вып. 407, с. 3—9.
107. Рыбаков А. К. Приток метеорного вещества в атмосферу Земли.— В кн.: Тезисы докладов Всесоюз. симпози. «Взаимодействие космического вещества с атмосферой Земли». 1978, Фрунзе. 1978, с. 45—46.
108. Рыбин Ю. Н., Бойченко П. Ф. Методика расчета вертикального распределения озона по эффекту обращения.— Труды ЦАО, 1976, вып. 122, с. 124—130.
109. Скляренок И. Я. Методы измерения содержания газовых примесей в толще земной атмосферы.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т. 14, № 6, с. 579—590.
110. Смирнов Б. М. Экологические проблемы атмосферы Земли.— Усп. физ. наук, 1975, т. 117, вып. 2, с. 313—332.
111. Смирнов В. И. Скорость коагуляционного и конденсационного роста частиц аэрозолей.— Труды ЦАО, 1969, вып. 92, с. 3—116.
112. Соболев В. В. Курс теоретической астрофизики.— М.: Наука, 1967.— 528 с.
113. Солонин С. В., Осечкин В. В. Измерение атмосферного озона на рейсовых самолетах.— Труды Лен. Политехн. ин-та, 1976, вып. 61, с. 119—129.
114. Среднесуточная замкнутая модель мезосферы и термосферы/Г. В. Гридчин, Е. В. Жадин, А. И. Ивановский, В. А. Марчевский.— Геоматнезизм и аэрономия, 1976, т. 16, № 1, с. 143—148.
115. Стеблова Р. С. Температурный режим атмосферного озона по наземным данным.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 120—140.
116. Степанова А. Г., Божевольнов Е. А. Хемилюминесцентный метод непрерывного определения озона в газах.— Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, 1973, вып. 35, с. 187—190.
117. Структура фронтов в высоких широтах/Л. А. Гаврилова, В. М. Данилова, Л. П. Бурова, Н. В. Шипош.— Метеор. исследования, 1965, № 9, с. 64—71.
118. Тимофеев Ю. М., Кузнецов А. Д., Шпэнкx Д. О точности косвенного восстановления вертикального профиля озона в атмосфере.— В кн.: Радиационные процессы в атмосфере и на земной поверхности.— Л.: Гидрометеониздат, 1974, с. 126—130.

119. Тимофеев Ю. М., Розанов В. В. Возможности косвенной оценки содержания малых примесей газов в атмосфере. — В кн.: Радиационные процессы в атмосфере и на земной поверхности. — Л.: Гидрометеоиздат, 1974, с. 131—135.

120. Тихонов А. Н. О регуляризации некорректно поставленных задач. — ДАН СССР, 1963, т. 153, № 1, с. 49—52.

121. Физическая химия быстрых реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 394 с.

122. Филимоных В. А. О фотометрировании солнечного спектра в ближней ультрафиолетовой области. — Труды ГГО, 1969, вып. 237, с. 127—130.

123. Харчилава Д. Ф. Отклонение общего содержания озона в высоких циклонах и антициклонах. — Труды ЗакНИГМИ, 1960, вып. 22, с. 113—125.

124. Харчилава Д. Ф. Озон и струйные течения. — Труды ЗакНИГМИ, 1967, вып. 21/37, с. 129—142.

125. Химико-кинетические критерии воздействия на озоносферу веществ естественного и антропогенного происхождения/В. Л. Тальрозе, А. И. Поройкова, И. К. Ларин и др. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т. 14, № 4, с. 355—365.

126. Хргиан А. Х. Основные черты и вариации атмосферного озона по данным МГГ. — Геофиз. бюлл., 1964, № 14, с. 26—38.

127. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. — Л.: Гидрометеоиздат, 1973. — 296 с.

128. Хргиан А. Х., Кузнецов Г. И., Кондратьева А. В. Исследования атмосферного озона. — В кн.: Метеор. исследования, № 8, Наука, 1965. — 92 с.

129. Хргиан А. Х., Ламжавын Б. Изменения атмосферного озона в высотных барических образованиях. — Метеорология и гидрология, 1971, № 9, с. 24—29.

130. Хргиан А. Х., Нгуэн Тхи Киен. Некоторые особенности атмосферного озона в тропической зоне. — Вестн. МГУ. Сер. физика, 1975, № 4, с. 452—459.

131. Шаламянский А. М. К методике определения содержания озона по свету от зенита неба. — Труды ГГО, 1976, вып. 357, с. 205—213.

132. Шаламянский А. М., Иванова Г. Ф. Некоторые результаты измерений общего содержания озона во время научно-исследовательских полетов 1960—1970 гг. — Труды ГГО, 1973, вып. 312, с. 142—149.

133. A i m e d i e u P., B a r a t J. Un ozonomètre stratosphérique à chéniluminescence en phase gazeuse: application à l'étude du transport vertical dans la stratosphère. — In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 1, p. 163—174.

134. A laboratory analysis of chemiluminescent measurements/E. H. Steinberger, J. Sivan, J. Neumann, N. W. Rosenberg. — J. Geophys. Res., 1967, vol. 72, N 17, p. 4519—4524.

135. A l d a z L. Flux measurements of atmospheric ozone over land and water. — J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, N 28, p. 6943—6946.

136. A l t s h u l l e r A. P., W a r t b u r g A. F. The interaction of ozone with plastic and metallic materials in a dynamic flow system. — Intern. J. Air a. Water Poll., 1961, vol. 4, N 1/2, p. 70—78.

137. A n d e r s o n G. P., B a r t h C h. A., C a y l a F., L o n d o n J. Satellite observations of vertical ozone distribution in the upper stratosphere. — In: Intern. Symp. Ozone. Monaco, 1968, p. 239—244.

138. Anderson J. G. The absolute concentration of $O_3(P)$ in the earth's stratosphere. — *Geophys. Res. Lett.*, 1975, vol. 2, N 6, p. 231—234.
139. Anderson L. G. Atmospheric chemical kinetics data survey. — *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1976, vol. 14, N 2, p. 151—171.
140. Anderson L. G., Donahue T. M. The neutral composition of the stratosphere and mesosphere. — *J. Atmos. Terr. Phys.*, 1975, vol. 37, p. 365—884.
141. Angell J. K., Korshover J. Recent rocket-sonde derived temperature variations in the western hemisphere. — *J. Atmos. Sci.*, 1978, vol. 35, N 9, p. 1758—1764.
142. A three-dimensional dynamical-chemical model of atmospheric ozone/ D. M. Cunnold, F. N. Alyea, N. A. Phillips, R. G. Prinn. — *J. Atmos. Sci.*, 1975, vol. 32, N 2, p. 170—194.
143. Atlas of global distribution of total ozone. 1957—1967/J. London, R. Bojkov, S. Oltmans, J. J. Kelley. — NCAR, Boulder, 1976. — 276 p.
144. Atmospheric ozone: possible impact of stratospheric aviation/ M. B. McElroy, S. C. Wofsy, J. E. Penner, J. C. McConnell. — *J. Atmos. Sci.*, 1974, vol. 31, N 1, p. 287—303.
145. Attmannspacher W., Hartmannsgruber R. On extremely high values of ozone near the ground. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1091—1096.
146. Attmannspacher W., Hartmannsgruber R. 6 Jahre (1967—1972) Ozonsondierungen am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg. — *Ber. Deutsch. Wetterdienst*, Bd 18, N 137. Offenbach a. M. 1975. — 40 S.
147. Attmannspacher W., Hartmannsgruber R. Some results of 6 years (1967—1972) of regular ozone soundings at the meteorological observatory Hohenpeissenberg. — *FRG, Beitr. Phys. Atmos.*, 1976, Bd 49, N 1, S. 18—33.
148. Barnett J. J., Houghton J. T., Pyle J. A. The temperature dependence of ozone concentration near the stratopause. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1975, vol. 101, N 428, p. 245—257.
149. Basher R. E. The effect of bandwidth on filter instrument total ozone accuracy. — *J. Appl. Meteor.*, 1977, vol. 16, N 8, p. 803—811.
150. Basher R. E., Matthews W. A. Problems in the use of interference filters for spectrophotometric determination of total ozone. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 1, p. 135—138.
151. Bates D. R., Nicolet M. The photochemistry of water vapor. — *J. Geophys. Res.*, 1950, vol. 55, p. 301—310.
152. Beatty J. R., Juve A. E. A simple objective method for estimating low concentrations of ozone in air. — *Rubber World*, 1954, vol. 131, p. 232—238.
153. Berkner L. V., Marshall L. C. The rise of oxygen in the earth's atmosphere. — *Adv. Geophys.*, 1967, vol. 12, p. 309—331.
154. Bersis D., Vassiliou E. A chemiluminescence method for determining ozone. — *Analyst*, 1966, vol. 91, p. 499—505.
155. Bigg E. K. Stratospheric particles. — *J. Atmos. Sci.*, 1975, vol. 32, N 5, p. 910—917.
156. Blake A. J., Carver J. H. The evolutionary role of atmospheric ozone. — *J. Atmos. Sci.*, 1977, vol. 34, N 5, p. 720—728.
157. Bojkov R. Mean pole-to-pole vertical ozone distribution — In: *Proc. of the VIIth Stanstead seminar*. Quebec, 1968, N 90, p. 221—240.
158. Bojkov R. D. Differences in Dobson spectrophotometer and filter ozonometer measurements of total ozone. — *J. Appl. Meteor.*, 1969, vol. 8, p. 362—368.

159. Bojkov R. D. Global net heating rates due to absorption by ozone — In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 2, p. 375—381.
160. Bonnet R. M. Le flux solaire dans l'ultra-violet lointain: origine, variations relatives. — Ann. Géophys., 1977, t. 33, fasc. 4, p. 409—422.
161. Boyd A. W., Willis C., Cyr R. New determination of stoichiometry of the iodometric method for ozone analysis at pH-7. — Analyt. Chem., 1970, vol. 42, p. 670—672.
162. Bradley C. E., Haagen-Smit A. J. The application of rubber in the quantitative determination of ozone. — Rubber Chem. Techn., 1951, vol. 24, p. 750—755.
163. Brasseur G. L'action des oxides d'azote sur l'ozone dans la stratosphère. Belg. Inst. Aéronomie, Bruxelles, 1976. — 349 p.
164. Brasseur G., Bertin M. Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère. — Aeronomica Acta, A, 1975, vol. 196, N 146. — 28 p.
165. Brasseur G., Nicolet M. Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere. — Planet. Space Sci., 1973, vol. 21, N 6, p. 939—961.
166. Brewer A. W. Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere. — Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 1949, vol. 75, N 326, p. 351—363.
167. Brewer A. W. A replacement for the Dobson spectrophotometer? — Pure a. Appl. Geophys. 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 919—927.
168. Brewer A. W., Milford K. R. The Oxford-Kew ozone-sonde. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1960, vol. 256, p. 470.
169. Cabannes J., Dufay J. Transparence de l'atmosphère dans le spectre visible; Diffusion moléculaire; Absorption par l'ozone. — J. Phys. Radium. Ser. 6, 1926, vol. 7, N 9.
170. Cadle R. D. Daytime atmospheric O (¹D). — Disc. Faraday Soc., 1964, vol. 37, p. 66—71.
171. Cadle R. D., Crutzen P., Ehhalt D. Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere. — J. Geophys. Res., 1975, vol. 80, N 24, p. 3381—3385.
172. Callis L. B., Nealy J. C. Solar UV-variability and its effect on stratospheric thermal structure and trace constituents. — Geophys. Res. Letters, 1978, vol. 5, p. 248—252.
173. Calvo-Canales F. Relations entre la répartition verticale de l'ozone atmosphérique et l'évolution de la situation météorologique. — Pure a. Appl. Geophys., 1965, vol. 62, N 3, p. 215—223.
174. Carver J. H., Horton B. H., Burger F. C. Nocturnal ozone distribution in the upper atmosphere. — J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 17, p. 4189—4191.
175. Carver J. H., Horton B. H., Burger F. G. Rocket determination of the ozone distribution and the lunar ultraviolet flux. — London: Preprint. COSPAR, 1967. — 13 p.
176. Carver J. H., Horton B. H., O'Brien R. S., Rofe B. Ozone determination by lunar rocket photometry. — Planet. Space Sci., 1972, vol. 20, N 2, c. 217—223.
177. Chameides W., Walker J. C. A photochemical theory of tropospheric ozone. — J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, N 36, p. 8751—8760.
178. Chameides W. L., Walker J. C. A time-dependent photochemical model for ozone near the ground. — J. Geophys. Res., 1976, vol. 81, N 3, p. 413—420.

179. Chapman S. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. — *Phil. Mag. Ser. 7*, 1930, vol. 10, N 64, p. 369—385.

180. Chlorofluoromethanes and the stratosphere. NASA Reference Publication N 1010. Ed. R. D. Hudson, 1977. — 266 p.

181. Chopra A. N., Sreedharan C. R., Gangopadhyaya A. K. Standardization of the Dobson spectrophotometers in the national network in India. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 1. Berlin, p. 67—87.

182. Christie A. D. Secular or cyclic change in ozone? — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1000—1009.

183. COSPAR International Reference Atmosphere 1972, CIRA — 1972. — Berlin: Akademie-Verlag, 1977. — 450 p.

184. COVOS: Activité 1972—1976. Rapport de synthèse, présenté par E. A. Brun. 1976. — 163 p.

185. Crabtree J., Biggs B. S. Cracking of stressed rubber by free radicals. — *J. Polymer Sci.*, 1953, vol. 11, p. 280—281.

186. Crutzen P. J. Determination of parameters appearing in the «dry» and the «wet» photochemical theories for ozone in the stratosphere. — *Tellus*, 1969, vol. 21, N 3, p. 368—388.

187. Crutzen P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1970, vol. 96, N 408, p. 320—325.

188. Crutzen P. J. Gas-phase nitrogen and methane chemistry in the atmosphere. *Phys. Chem. Upper Atmos.* Ed. by McCormac. 1973, p. 110—124.

189. Crutzen P. J. A review of upper atmospheric photochemistry. — *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 11, p. 1569—1581.

190. Crutzen P. J., Isaksen I. S. A., Reid G. R. Solar proton events: stratospheric source of nitric oxides. — *Science*, 1975, vol. 189, N 4201, p. 457—459.

191. Cunnold D. M., Gray C. R., Nerritt D. C. Aerosols: a limitation on the determination of ozone from UV observations. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1264—1271.

192. Cvetanovic R. J., Overend R. Pand Paraskovopoulos G. Accuracy and precision of gas phase kinetic techniques. — *Int. J. Chem. Kinet.*, Symp. I, 1975, p. 249—271.

193. Danielsen E. F. Stratospheric — tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. — *J. Atmos. Sci.*, 1968, vol. 25, N 3, p. 502—518.

194. Danielsen E. F., Mohnen V. A. Ozone measurements and meteorological analyses of tropopause folding. — In: *Proc. Joint. Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 97—114.

195. Daubendiek R. L., Calvert J. G. The reaction of ozone with perfluorinated polyolefins. — *Environmental Letters*, 1974, vol. 6 (4), p. 253—272.

196. Dave J. V., Sheppard P. A., Walshaw C. D. Ozone distribution and continuum from observation in the region of 1043 cm^{-1} band. — *Quart. Roy. Meteor. Soc.*, 1963, vol. 89, N 381, p. 307—318.

197. De More W. P., Patapoff M. Comparison of ozone determination by ultraviolet photometry and gas-phase titration. — *Environ. Sci. Techn.*, 1976, vol. 10, N 9, p. 897—899.

198. Determination of O_3 densities in the stratosphere and lower mesosphere by measuring the absorption of the UV solar radiation in the upper atmosphere by means of meteorological rockets (type M-100)/L. Martini, B. Stark, B. Trinkkeller, G. Zimmerman. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 21—36.

199. Dickinson R. E. Climatic effects of stratospheric chemistry. — *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 11, p. 1616—1624.

200. Dickinson P. H. G., Twiddy N. D., Young R. A. Atomic oxygen concentrations in the lower ionosphere. — *Space Res.*, 1976, 16, p. 301—305.

201. Direct measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone to 75 km altitude/F. S. Johnson, I. D. Purcell, R. Tousey, K. Watanabe. — *J. Geophys. Res.*, 1952, vol. 57, N 2, p. 157—176.

202. Dobson G. M. B. Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. — In: *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1956, vol. 236, p. 187—193.

203. Dobson G. M. B. Observers handbook for the ozone spectrophotometer. — *Ann. I. G. Y.*, 1957, vol. 5 (1), p. 46—191.

204. Dobson G. M. B. Atmospheric ozone and the movement of air in the stratosphere. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1520—1530.

205. Dobson G. M. B. The development of instruments for measuring atmospheric ozone during last fifty years. — *J. Phys. Sci. Instr.*, 1973, vol. 6, N 10, p. 938—939.

206. Dobson G. M., Harrison D. M., Lawrence J. Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions. Part 1. — *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1926, vol. 110, N 756, p. 660—692; Part 2 — *ibid.* 1927, vol. 114, N 768, p. 521—541; Part 3 — *ibid.* 1928, vol. 122, N 790, p. 456—486; Part 4 — *ibid.* 1930, vol. 129, N 811, p. 411—433.

207. Dobson spectrophotometer for measuring atmospheric ozone. R. Beock, London, 1975. — 11 p.

208. Donahue T. M., Guenter D., Thomas R. J. Spatial and temporal behaviour of atomic oxygen determined by OGO-6 airglow observations. — *J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, N 13, p. 1959—1964.

209. Dop H. van-, Guicherit R. The vertical distribution of ozone in the atmospheric boundary layer. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 3, p. 215—236.

210. Doughty R. V., Erisman D. O. A reliable low cost instrument for determining atmospheric oxidant levels. — *J. Air Poll. Control Ass.*, 1961, vol. 11, p. 428—430.

211. Dütsch H. U. Mittelwerte und wetterhafte Schwankungen des atmosphärisches Ozon über Arosa. — *Arch. Met. Geophys.*, 1962, Bd 13 A, H. 2, S. 167—185.

212. Dütsch H. U. Two years of regular ozone soundings over Boulder. — *NCAR. Tech. Not.*, 1966, N 10. — 411 p.

213. Dütsch H. U. Atmospheric ozone and ultraviolet radiation. — *World Survey of Climate*, 1969, vol. 4, p. 383—432.

214. Dütsch H. U. Photochemistry of atmospheric ozone. — *Advances Geophys.*, 1971, vol. 15, p. 219—322.

215. Dütsch H. U. Ozone research. Present and future. — In: *Proc. Int. Conf. Compos. Gen. Circul. Atmosphere*. Melbourne, 1, 1974, p. 321—329.

216. Dütsch H. U. Regular ozone soundings at the aerological station of the Swiss meteorological office at Payerne, Switzerland, 1968—1972. *LAPETH*, 1974, Zürich, 1974. — 338 p.

217. Dütsch H. U. Ozone near ground. — In: *Proc. Joint Sympos. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 3, p. 197—199.

218. Dütsch H. U., Ling Ch. Ch. Six years of regular ozone soundings over Switzerland. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1151—1167.

219. D ü t s c h H. U., Z ü l l i g W., L i n g C h. C h. Regular ozon observations at Thalwil, Switzerland, and at Boulder, Colorado. LAPETH, Zürich, 1970. — 280 p.

220. D z i e w u l s k a - L o s i o w a A., W a l s h a w C. D. The international comparison of ozone spectrophotometers at Belsk, 24 June — 6 July 1974. — *Mater. i pr. Inst. Geofis. PAN*, 1975, N 89, p. 3—60.

221. Effect of water vapor on the destruction of ozone in the stratosphere perturbed by Cl_x or NO_x pollutants/S. C. Liu, T. M. Donahue, R. J. Cicerone, W. L. Chameides. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 18, p. 3111—3118.

222. E p s t e i n E. S., O s t e r b e r g C h., A d e l A. A new method for the determination of the vertical distribution of ozone from the ground station. — *J. Meteor.*, 1956, vol. 13, N 4, p. 319—334.

223. E v a n s W. F. J., L l e w e l l y n E. Measurements of atmospheric ozone from observations of the 1, 27 μ band. — *Radio Sci.*, 1972, vol. 7, N 1, p. 45—50.

224. F a b i a n P. Atmospheric ozone and man-made pollution. — *Naturwiss*, 1976, vol. 63, N 6, p. 273—279.

225. F a b i a n P., P r u c h n i e w i c z P. G. Final report on project «Troposphärisches Ozon». — *Max Planck Inst. Aeron.*, 1976, W-100-76. — 28 S.

226. F a b r y C h., B u i s s o n H. Etude de l'extrémité ultraviolette du spectre solaire. — *J. Phys. Radium. Ser. 6*, 1921, vol. 2, p. 197.

227. F a v a r g e r D. Comparison of several mathematical methods in a model of photochemistry. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 357—360.

228. F e d y n s k i A. V., Y u s h k o v V. A. Direct measurements of water vapor concentration in the stratosphere and mesosphere in the mid-latitudes of the USSR and in the equatorial zone. — *Preprint COSPAR*, 1979. — 10 p.

229. F i g u e i r a M. F. Atmospheric ozone and flow fields over Lisbon. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1586—1599.

230. F i n d l a y W. J., D o w d G., Q u i c k e r t N. A detailed evaluation of three chemiluminescent ozone monitors. — *Sci. Total Envir.*, 1975, vol. 4, N 2, p. 135—154.

231. F i o c c o G., M u g a n i A., P e t r o n c e l l i P. Sensitivity of the photodissociation rates of O_3 , NO_2 , HNO_3 , H_2O_2 to the solar radiations diffused by ground albedo and scattered by molecules and aerosols, COSPAR 21 Plenary Meeting, Program/Abstracts, p. 114.

232. First results of ozone determination by satellite INTERCOSMOS-11/W. Lippert, L. Martini, G. Sonnemann, B. Trinkkeller — In: *Proc. Joint. Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 37—42.

233. F r o m e n t G. Sur les mesures et méthodes de mesure de l'ozone atmosphérique par fusées-sondes. — *Not. Intern. EERM*, mars 1974, N 339, p. 1—22.

234. F u k u y a m a K. Latitudinal distribution of minor neutral hydrogen-oxygen constituents in the winter mesosphere and lower thermosphere. — *J. Atmos. Terr. Phys.*, 1974, vol. 36, N 8, p. 1297—1320.

235. F u l d e J., K ü n z i K. F. The use of microwave spectroscopy in atmospheric remote sensing. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 199—205.

236. G a l b a l l y J. Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1971, vol. 97, N 411, p. 18—29.

237. G e o r g e J. D., Z i m m e r m a n S. P., K e n e s h e a T. J. The latitudinal variation of major and minor neutral species in the upper atmosphere. *Space Research*, XIV, Seattle, 1974, p. 693. Berlin, 1974.

238. Ghazi A., Ebel A. A study of satellite observations of ozone and stratospheric temperatures during 1970—1971. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 30, p. 5365—5373.

239. Gibson A. J., Thomas L. Ultraviolet laser sounding of the troposphere and lower stratosphere. — *Nature*, 1975, vol. 256, N 5518, p. 561—563.

240. Gille J. C., Bailey P. L., Anderson G. P. Global determinations by the Nimbus 6 limb radiance inversion radiometer. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 1, p. 405—407.

241. Goody R., Walshaw C. D. Absorption by the 9.6 μ band of ozone. — In: *Proc. Toronto Meteor. Conf.*, 1954. London, 1954, p. 49.

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

243. Guenter B., Dasgupta D., Heath D. Twilight ozone measurement by solar occultation from AE-5. — *Geophys. Res. Letters*, 1977, vol. 4, N 10, p. 434—436.

244. Gushchin G. P. On the technique for measuring the total content of atmospheric ozone at the world network of stations. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 1, p. 135—147.

245. Hampson J. Chemiluminescent emission observed in the stratosphere and mesosphere. — In: *Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère*. Ed. M. Nicolet. Presses Universitaires de France, Paris, 1965, p. 393—440.

246. Hampson R. F., Garvin D. Chemical kinetics and photochemical data for modelling atmospheric chemistry. NBS US Dep. of Commerce, 1975.

247. Hartmannsgruber R. Vertikales Ozonprofil und Änderungen im troposphärischen Wettergeschehen. — *Ann. d. Meteor.*, 1973, N 6, S. 237—240.

248. Hartmannsgruber R., Attmanspacher W. On the vertical ozone and wind profiles near the tropopause. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1581—1583.

249. Hays P. B., Roble R. G. Observation of mesospheric ozone at low latitudes. — *Planet. Space Sci.*, 1973, vol. 21, N 2, p. 273—279.

250. Hearn A. G. The absorption of ozone in the ultraviolet and visible regions of spectrum. — *Proc. Phys. Soc. Ser. A*, 1961, vol. 78, pp. 932—940.

251. Heath D. F., Krueger A. J., Crutzen P. J. Influence of a solar proton event on a stratospheric ozone. Rept. X-912-76-172, GSFC, Greenbelt, Maryland, June 1976. — 11 p.

252. Heath D. E., Krueger A. J., Mateer C. L. The Nimbus-4 backscatter ultraviolet (BUV) atmospheric ozone experiment. Two years of operation. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, 1238—1253.

253. Heath D. F., Thekaekara M. P. Measures of the solar spectral irradiance between 1200 and 3000 Å. GSFC, X-912-76-171. Greenbelt, Maryland, July 1976, 17 p.

254. Hering W. S. Ozone, potential temperature and atmospheric transport processes. — In: *Symp. Ozone Atmos.* Monaco, 1969, p. 275—278.

255. Hersch P., Deuringer R. Galvanic monitoring of ozone in air. — *Analyt. Chem.*, 1963, vol. 35, N 6, p. 687—689.

256. Hesstvedt E. Reduction of stratospheric ozone from high flying aircraft studied in a two-dimensional photochemical model with transport. — In: *Paper presented at the IAGA Symposium at Kyoto, Japan*, 11—13 Sept., 1973, 16 p.

257. Hesstvedt E., Henriksen S. E., Hjartarson H. On the development of an aerobic atmosphere. A model experiment. — *Geophys. Norvegica*, 1974, vol. 31, N 1, p. 9.

258. Hilsenrath E. Ozone measurements in the mesosphere and stratosphere during two significant geophysical events. — *J. Atmos. Sci.*, 1971, vol. 28, N 2, p. 295—297.

259. Hilsenrath E., Seiden L., Goodman P. An ozone measurement in the mesosphere and stratosphere by means of a rocket sonde. — *J. Geophys. Res.*, 1969, vol. 74, N 28, p. 6873—6880.

260. Hodgeson J. A. Review of analytical methods for atmospheric oxidant measurements. — *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 1972, vol. 2, p. 113—132.

261. Hodgeson J. A., Stevens R. K., Martin B. E. A stable ozone source applicable as a secondary standard for calibration of atmospheric monitors. — *Air Qual. Instrum.*, 1972, vol. 1, p. 149—158.

262. Howard C. J., Evenson K. M. Laser magnetic resonance study of the gas phase reactions of OH with CO, NO and NO₂. — *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, p. 1943—1952.

263. Hudson R. D. Absorption cross sections of stratospheric molecules. — *Can. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8 (part 2), p. 1466—1478.

264. Hunt B. G. The need for a modified photochemical theory of the ozonosphere. — *J. Atmos. Sci.*, 1966, vol. 23, N 1, p. 88—95.

265. Hunt B. G. Photochemistry of ozone in a moist atmosphere. — *J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 5, p. 1385—1398.

266. Hutchings J. W., Farkas E. The vertical distribution of atmospheric ozone over Christchurch, New Zealand. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1971, vol. 97, N 412, p. 249—254.

267. Inn E., Tanaka Y. Ozone absorption coefficients in visible and ultraviolet regions. — In: *Ozone Chemistry and Technology*. Wash., 1959, p. 263—268.

268. Intercomparison/compilation on relevant solar flux data related to aeronomy (Solar Cycle 20)/J. P. Delaboudinière, R. F. Donnelly, H. E. Hinteregger et al. COSPAR Technique Manual Series, Manual N 7, Feb. 1978, p. 1—105.

269. Investigation of the atmospheric ozone by means of ozonimeter with narrow-band interference light filters/A. L. Osherovich, L. G. Bolshakova, N. S. Shpakov, V. T. Zarubailo. — *Mater. i pr. Inst. Geofiz. PAN*, 1975, N 90, p. 21—30.

270. Isaaksen I. S. A. The photochemistry of the mesosphere, ELF—VLF radio wave propagation. — In: *Proc. NATO Adv. Study Inst.*, held at Spatind, Norway, April 17—27, 1974, p. 3—19.

271. Johnson F. S., Purcell I. D., Tousey R. Studies of the ozone layer above New Mexico. — In: *Rocket exploration of the upper atmosphere*. London, Pergamon Press, 1954, p. 189—199.

272. Johnston H. S. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from SST exhaust. — *Science*, 1971, vol. 173, N 3996, p. 517—522.

273. Johnston H. S. Global ozone balance in the natural stratosphere. — *Rev. Geophys. a. Space Phys.*, 1975, vol. 13, N 5, p. 637—649.

274. Johnston H. S. Photochemistry in the stratosphere. — *UCLA, Berkeley*, 1975. — 20 p.

275. Johnston H. S. Analysis of the independent variables in the perturbation of stratospheric ozone by nitrogen fertilizers. — *J. Geophys. Res.*, 1977, vol. 82, N 12, p. 1767—1772.

276. Johnston H. S., Graham R. Photochemistry of NO_x and HNO_x compounds. — *Can. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 1415—1423.

277. Johnston H. S., Kattenhorn D., Whitten G. Use of excess carbon 14 data to calibrate models of stratospheric ozone depletion by supersonic transports. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 3, p. 368—380.

278. Johnston H. S., Whitten G., Birks J. Effect of nuclear explosions on stratospheric nitric acid and ozone. — *J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, N 27, p. 6107—6135.

279. Kerr J. B., Mateer C. L., McElroy C. T. Intercomparison of the Dobson and grating ozone spectrophotometer. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 1, p. 109—120.

280. Kobayashi I., Kyojuka M., Muramatsu H. On various methods of measuring the vertical distribution of atmospheric ozone. 1. Optical type ozonesonde. — *Pap. Meteor. Geophys.*, 1966, vol. 17, N 2, p. 76—95.

281. Kockarts G. Absorption and photodissociation in the Schumann — Runge bands of molecular oxygen in the terrestrial atmosphere. — *Planet. Space Sci.*, 1976, vol. 24, N 6, p. 589—604.

282. Komhyr W. D., Barrett E. C., Slocum Q., Weickmann H. K. Atmospheric total ozone increase during the 1960's. — *Nature*, 1971, vol. 232, N 5310, p. 390—391.

283. Komhyr W. D., Stickseil P. R. Ozonesonde observations, 1962—1966. Boulder, Colorado, USA, 1967, vol. 1.

284. Konkov V. I., Perov S. P. Some preliminary results of chemiluminescent measurements of atmospheric ozone by meteorological rockets M-100 B. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 43—46.

285. Krey P. W., Krajewski B. Comparison of atmospheric transport model calculations with observations of radioactive debris. — *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 15, p. 2901—2908.

286. Krey P. W., Lagomarsino R. J., Frey J. J. Stratospheric concentrations of CCl_3F in 1974. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, p. 1557—1560.

287. Krueger A. J. Rocket measurements of ozone over Hawaii. — *Ann. Geophys.*, 1969, t. 25, p. 307—311.

288. Krueger A. J. The mean ozone distribution from several series of rocket soundings to 52 km at latitudes from 58°S to 64°N . — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1273—1280.

289. Krueger A. J. Behavior of atmospheric ozone determined from Nimbus satellite backscatter ultraviolet data. — In: *Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and Gen. Circ. Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations* (January 14—25, 1974), vol. 1. Toronto, May 1974, p. 467—477.

290. Krueger A. J., Foster G. M. Regular rocket ozone sounding data report, March, April and May, 1976, First Quart. Report, August 1976.—20 p.

291. Krueger A. J., Foster G. M., Wright D. U. Scheduled rocket ozone sounding network data. Quart. Report for the period June, July and Aug. 1976, NASA, WFS, Febr. 1977.—8 p.

292. Krueger A. J., Minzner R. A. A mid-latitude ozone model for the 1976 U. S. Standard Atmosphere. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 24, p. 4477—4481.

293. Krueger A. J., Wright D. U. Scheduled rocket ozone sounding network data. Sept. — Nov. 1976, NASA. Aug. 1977.—63 p.

294. Kulkarni R. N. Measurements of NO_2 using the Dobson spectrophotometer. — *J. Atmos. Sci.*, 1975, vol. 32, N 8, p. 1641—1643.

295. Kulkarni R. N. Ozone trend and stratospheric circulation over Australia. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1976, vol. 102, N 433, p. 697—703.

296. Kuznetsov G. I. New multiwave method and instrument for observation of atmospheric ozone and aerosol. — *Mater. i pr. Inst. Geofiz. PAN*, 1975, N 90, p. 13—20.

297. Lado-Bordovsky O., Amat G., Kaplan L. D. Ground based measurements of atmospheric HNO_3 . — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 2, p. 263—265.

298. Larsen L. B., Hendricks R. H. An evaluation of certain direct reading devices for the determination of ozone. — *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 1969, vol. 30, N 6, p. 620—623.

299. Lettau H. Diffusion in the upper atmosphere. — In: *Compendium of Meteorology*. Am. Meteor. Soc., New York, 1951, p. 320—333.

300. London J., Dütsch H. U. Variations including possible solar cycle variations of stratospheric ozone over central Switzerland. — In: *Proc. Joint Ozone Symp.*, Dresden, 1977, vol. 1, p. 289—302.

301. London J., Haurwitz M. W. Ozone and sunspots. — *J. Geophys. Res.*, 1963, vol. 68, N 3, p. 795—801.

302. London J., Kelley J. Global trends of total atmospheric ozone. — *Science*, 1974, vol. 184, N 4140, p. 988—989.

303. London J., Oltmans S. Further studies of ozone and sunspots. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1303—1307.

304. London J., Park J. Application of general circulation models to the study of stratospheric ozone. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1611—1617.

305. London J., Park J. The interaction of ozone photochemistry and dynamics in the stratosphere. A three-dimensional atmospheric model. — *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 1599—1609.

306. Long-path infrared spectroscopic investigation at ambient concentration of the 2% neutral buffered potassium iodide method for determination of ozone/J. N. Pitts, J. M. McAfee, W. D. Long, A. M. Winer. — *Environ. Sci. Technol.*, 1976, vol. 10, p. 757—793.

307. Lovill J. E. A comparison of the southern and northern hemisphere general circulation characteristics as determined by satellite ozone data. — In: *Proc. Intern. Conf. Structure, Compos. a. Gen. Circul. Atmos.* Melbourne, 1974, vol. 1, p. 340—360.

308. Luther F., Wuebbles D. G., Chang J. S. Temperature feedback in a stratospheric model. — *J. Geophys. Res.*, 1977, vol. 82, N 31, p. 4935—4944.

309. Manabe S., Wetherald R. T. Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity. — *J. Atmos. Sci.*, 1967, vol. 24, N 3, p. 241—259.

310. Mani A., Sreedharan C. R. Studies of variations in the vertical ozone profiles over India. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1180—1191.

311. Mast ozonesondes — model update. December 1976. Mast Development Company.

312. Mast G. M., Saunders H. E. Research and development of the instrumentation of ozone sensing. — *ISA Transactions*, 1962, vol. 4, p. 325—328.

313. Mastenbrock H. J. Water-vapor measurements in the lower stratosphere. — *Can. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8 (11), p. 1527—1531.

314. Matthews W. A., Basher R. E., Fraser G. J. Filter ozone spectrophotometer. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1974, vol. 112, N 67, p. 931—938.

315. McKee H. C. Collaborative testing of methods to measure air pollutants. III. The chemiluminescent method for ozone: determination of precision. — *J. Air Poll. Contr. Ass.*, 1976, vol. 26, N 2, p. 124—128.

316. McMillan R. D., Jr. Applications of a precision ozone generator in calibration of ozone/oxidant analyzers and inlet sample air. — *Anal. Instrum.*, 1972, vol. 10, p. 61—66.

317. Mesospheric ozone measured from ground-based millimeter wave observations/H. Penfield, M. M. Litvak, C. A. Gottlieb, A. E. Lilley. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 34, p. 6115—6120.

318. Mignon P., Badre R. Le dosage de l'ozone atmosphérique. La revue des méthodes principales d'analyse. — In: *Proc. 3d Ozone Int. Inst. Congress*, Paris, 4—6 May 1977, p. 15.

319. Miller D. E., Stewart K. H. Observations of atmospheric ozone from an artificial earth satellite. — *Proc. Roy. Soc., A.*, 1965, vol. 288, p. 540—544.

320. Molina M. J., Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone. — *Nature*, 1974, vol. 249, N 5460, p. 810—812.

321. Moortgat G. K. The photolysis of ozone in the atmosphere, O (¹D) quantum yield determination. III Conference on Ozone. Paris, 1977, (preprint). — 9 p.

322. Murgatroyd R. J., Singleton F. Possible meridional circulation in the stratosphere and mesosphere. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1961, vol. 87, N 372, p. 125—135.

323. Nagata T., Tohmatsu T., Ogawa T. Sounding rocket measurement of atmospheric ozone density, 1965—1970. *Space Research XI*, 1971, p. 849—855.

324. Naström G. D., Belmont A. D., Dartt D. G. Periodic variations in stratospheric meridional wind from 20 to 65 km. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1975, vol. 101, N 429, p. 583—590.

325. Natural and radiatively perturbed stratosphere. CIAP Monograph, 1975, N 4.

326. Newell R. Climatology of the stratosphere from observations. — In: *Proc. Surv. Conf. CIAP*, 1970, p. 165—185.

327. Newell R. Transfer through the tropopause and within the stratosphere. — *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1965, vol. 89, N 380, p. 167—204.

328. Newell R. E., Boer G. J., Dopplack T. G. Influence of the vertical motion field on ozone concentration in the stratosphere. — *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1531—1543.

329. Nicolet M. Nitrogen oxides in the chemosphere. — *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 3, p. 679—689.†

330. Nicolet M. An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere. — *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 1381—1396.

331. Nicolet N. On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere. — *Planet. Space Sci.*, 1975, vol. 23, N 4, p. 637—649.

332. Ny Tsi-Ze, Choong Pia w. Sur l'absorption ultraviolette de l'ozone. — *Chin. J. Phys.*, 1933, vol. 1, p. 158.

333. Observations of the global structure of the stratosphere and mesosphere with sounding rockets and with remote sensing techniques from satellites. —

In: Structure and dynamics of the upper atmosphere/Ed. F. Verniani, Elsevier Amsterdam, 1974, p. 167.

334. Offerman D., Drescher A. Atomic oxygen densities in the lower thermosphere as derived from in situ 5577 Å night airglow and mass-spectrometer measurements. — J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, N 26, p. 6690—6700.

335. Ozone abundances in the lower mesosphere deduced from backscattered solar radiances/J. E. Frederick, P. B. Hays, B. W. Guenther, D. F. Heath.—J. Atmos. Sci., 1977, vol. 34, N 12, p. 1987—1994.

336. Ozone: effect of UV-variability and stratospheric coupling mechanisms/L. B. Callis, R. E. Boughner, V. Ramanathan, J. C. Nealy. — In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 2, p. 331—332.

337. Ozonesonde, bubbler type. Final report, AFCRL-68-0409, by J. I. Muller, Mast Development Company, 1968, p. 1—15.

338. Paetzold H. K. Messungen des atmosphärischen Ozons.— In: Hesse W. Handbuch d. Aerologie. Berlin, 1961, p. 458—531.

339. Paetzold H. K. Variation of vertical ozone profiles over middle Europe from 1951 to 1968.— In: Symp. Ozone Atmosphérique. Monaco, 1968, p. 167—169.

340. Paetzold H. K. The influence of solar activity on the stratospheric ozone layer.— Pure a. Appl. Geophys., 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1308—1311.

341. Paetzold H. K., Pisealar F. A new combined ozone- and water vapor balloon sonde.— In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 1, p. 149—162.

342. Penn S. Temperature and ozone variations near tropopause level over hurricane Ysbell, Oct. 1964.— J. Appl. Meteor., 1966, vol. 5, N 4, p. 407—410.

343. Penzias A. A., Burrus C. A. Millimeter—wavelength radio astronomy technique.— Ann. Rev. Astron. Astrophys., 1973, vol. 11, p. 51—71.

344. Perov S. P., Rakhmanov A. S. Atomic oxygen concentration measurements by a rocket near the mesopause.— COSPAR Space Research, 1977, vol. 17, p. 261—264.

345. Pittcock A. B. Possible destruction of ozone by volcanic material at 50 mbar.— Nature, 1965, vol. 207, N 4993, p. 182.

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

347. Pittcock A. B. Ozone climatology, trends and the monitoring problem.— In: Proc. Intern. Conf. Struct. Comp. Circ. Atm., Melbourne. Vol. 1. 1974, p. 455—466.

348. Pommereau J. P., Hauchecorne A. Atmospheric nitrogen dioxide, diurnal and seasonal variations.— Preprint, COSPAR Meeting, Tel Aviv, June 1977.— 5 p.

349. Prabhakara C., Rodgers E. B., Salomonson V. V. Remote sensing of the global distribution of total ozone and inferred upper-tropospheric circulation from Nimbus IRIS experiments.— Pure a. Appl. Geophys., 1973, vol. 106—108, N 57, p. 1226—1237.

350. Preliminary results of the intercomparison test of US and USSR meteorological systems at the Wallops Island in August 1977/A. I. Ivanovsky, L. M. Kolomitseva, E. V. Lichenko e. a.— Preprint, XVIII COSPAR Meeting, 1978.— 18 p.

351. Prinn R. G., Alyea F. N., Cunnold D. H. Stratospheric distribution of odd nitrogen and odd hydrogen in a two-dimensional model.— J. Geophys. Res., 1975, vol. 80, N 36, p. 4997—5004.

352. Pruchniewicz P. G. A new automatic ozone recorder for near-surface measurements working at 19 stations on a meridional chain between Norway and South Africa.— *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1074—1084.
353. R ä b e r J. A. An automated Dobson spectrophotometer.— *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, p. 948—949.
354. R ä b e r J. Two years of automatic Dobson measurements. — In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977*, vol 1, p. 105—107.
355. R a h b a r M. Variation biennale de la concentration de l'ozone atmosphérique au niveau du sol.— *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 1974, vol. B-279, N 8, p. 199—201.
356. R a m a n a t h a n V., C a l l i s L. B., B o u g h n e r R. E. Sensitivity of surface temperature and atmospheric temperature to perturbations in the stratospheric concentration of ozone and nitrogen dioxide.— *J. Atmos. Sci.*, 1976, vol. 33, N 6, p. 1092—1112.
357. R a n d h a w a J. S. Ozone sonde for rocket flight.— *Nature*, 1967, vol. 213, N 5071, p. 53—54.
358. R a n d h a w a J. S. Ozone and temperature change in the winter stratosphere.— *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1490—1498.
359. R a n d h a w a J. S., M e g i l l L. R. Rocket ozone measurement during an auroral activity.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977*, vol. 2, p. 77—90.
360. R a n g a r a j a n S., D a s H. P., M a n i A. Transport of ozone in the troposphere.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977*, vol. 3, p. 299—317.
361. R a o K r i s h n a V. R., C h r i s t i e A. D. The effects of water vapor and oxides of nitrogen on ozone and temperature structure.— *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1498—1519.
362. R a o K r i s h n a V. R., C h r i s t i e A. D. The effects of water vapor and oxides of nitrogen on the ozone and temperature structure of the stratosphere.— *J. Atmos. Sci.*, 1973, vol. 30, N 4, p. 667—676.
363. R a o K. R., V u p p u t u r i R. K. The steady structure of the neutral stratosphere and ozone distribution in a 2-D model incorporating radiation and O—H—N photochemistry and effects of stratospheric pollutants.— *Intern. Rept. N APRB 19 N 5*, Atmos. Environment Service, Downsview, Ont., Canada, 1975.— 38 p.
364. R a t n e r M. J., W a l k e r J. C. Atmospheric ozone and the history of life.— *J. Atmos. Sci.*, 1972, vol. 29, N 5, p. 803—808.
365. R e g e n e r V. H. On a sensitive method for the recording of atmospheric ozone.— *J. Geophys. Res.*, 1960, vol. 65, N 12, p. 3975—3977.
366. R e g e n e r V. H. Measurement of atmospheric ozone with chemiluminescent method.— *J. Geophys. Res.*, 1964, vol. 69, N 18, p. 3795—3800.
367. R e g e n e r V. H. The preparation of chemiluminescent substance for the measurement of atmospheric ozone.— In: *Techn. Rep. AFCRL 66-246*, Bedford, Mass., 1966, p. 2—10.
368. R e g e n e r V. H., A l d a z L. Turbulent transports of ozone near the ground.— *Ann. Géophys.*, 1969, vol. 25, N 1, p. 111.
369. R e g e n e r V. H. Destruction of atmospheric ozone at the ocean surface.— *Archiv. f. Met. Biokl.*, 1974, ser. A, vol. 23, N 2, p. 131—135.
370. R e g e n e r E., R e g e n e r V. H. Aufnahme des ultravioletten Sonnenspektrum in der Stratosphäre und vertikale Ozonverteilung.— *Physik*, 1934, Bd 35, S. 788—793.

371. Reiter E. R. Atmospheric transport processes, Part 2: Chemical tracers. Oak Ridge, 1971.— 382 p.
372. Reiter E. R. The role of stratospheric import on tropospheric ozone concentrations.— In: Proc. Joint Sympos. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 3, p. 165—182.
373. Reiter E. R., Bauer E., Coronity S. C. The natural stratosphere of 1974. CIAP Monograph I. 1975. Washington D. C.— 1335 p.
374. Relation of the observed far ultraviolet solar irradiance to the solar magnetic sector structure/D. F. Heath, J. M. Wilcox, L. Svalgaard, T. L. Duval.— Solar Physics, 1975, vol. 45, p. 79—82.
375. Renzetti N. Ozone in Los Angeles atmosphere.— In: Ozone chemistry and technology. Wash., 1959, p. 230—262.
376. Report of the meeting of experts on ozone modelling and stratospheric/tropospheric exchange processes. WMO, Geneva, 1977.— 20 p.
377. Rigaud P., Steiger O., Huguenin D. Absorption atmosphérique dans le proche et moyen U. V. aux altitudes atteintes par les nacelles stratosphériques.— Ann. Géophys., 1975, vol. 31, fasc. 4, p. 455—462.
378. Ripperton L., Vukovich F. M. Gas phase destruction of tropospheric ozone.— J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, N 3, p. 7328—7333.
379. Roble R. C., Hays P. B. The nighttime distribution of ozone in the low-latitude mesosphere.— Pure a. Appl. Geophys., 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1281—1289.
380. Rocket observations of atmospheric ozone and aerosol/N. N. Brezgin, G. I. Kuznetsov, A. F. Chizhov, O. V. Shtyrkov. — In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 2, p. 47—58.
381. Rönnebeck K., Sonntag D. Eine weiterentwickelte elektrochemische Ozonradiosonde.— Z. Meteorol., 1976, Bd 26, H. 1, S. 15—20.
382. Rudzki J. E. Remote sensing of mesospheric ozone.— In: Proc. 8th Intern. Symp. Remote Sens. Environ. Univ. Mich., 1972, vol. 1, p. 487—504.
383. Rugg J. S. Ozone crack depth analysis for rubber.— Anal. Chem., 1952, vol. 24, p. 818—821.
384. Ryan I. A., Mukherjee N. R. Sources of stratospheric gaseous chlorine.— Rev. Geophys. Space Phys., 1975, vol. 13, N 5, p. 650—658.
385. Satellite Ozone Analysis Center (SOAC)/J. E. Lovill, T. J. Sullivan, J. B. Knox, J. A. Korver.— In: Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 2, p. 67—76.
386. Schwentek K. The sunspot cycle 1958/70 in ionospheric absorption and stratospheric temperature.— J. Atmos. Terr. Phys., 1971, vol. 33, p. 1839—1852.
387. Shimabukuro F. I., Smith P. L., Wilson W. J. Estimation of the ozone distribution from millimeter wavelength absorption measurements.— J. Geophys. Res., 1975, vol. 80, N 21, p. 2957—2959.
388. Shimazaki T., Ogawa T. A theoretical model of minor constituent distributions in the stratosphere including diurnal variations.— J. Geophys. Res., 1974, vol. 79, N 24, p. 3411—3423.
389. Shlanta P., Moore C. B. Ozone and point discharge measurements under thunderclouds.— J. Geophys. Res., 1972, vol. 77, N 24, p. 4500—4511.
390. Singer S. E., Wentworth R. C. A method for the vertical ozone distribution from a satellite.— J. Geophys. Res., 1957, vol. 62, N 2, p. 299—308.
391. Sissenwine N. Standard and supplemental atmospheres.— In: Climate of the free atmosphere. Ed. by D. F. Rex, 1969, vol. 4, p. 5—44.

392. **Sissons N. V.** Results of a rocket dropsonde determination of atmospheric ozone above Woomera 9 December, 1969.— In: *Techn. Not. HSA* 169, 1970.— 14 p.

393. **Sonnemann G.** Some methodical questions on ozone determination by means of satellite occultation experiments.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 1, p. 193—200.*

394. Sources and sinks of atmospheric N_2O and the possible ozone reduction due to industrial fixed nitrogen fertilizers/S. C. Liu, R. J. Cicerone, T. M. Donahue, W. L. Chameides.— *Tellus*, 1977, vol. 29, N 3, p. 251—263.

395. **Spänkuch D., Döhler W.** Statistische Charakteristika der Vertikalprofile von Temperatur und Ozon und ihre Kreuzkorrelation über Berlin, Geodät. Geophys. Veröff., DDR, 1975, Reihe II, H. 19—132 S.

396. **Sreedharan C. R.** An Indian electrochemical ozone-sonde.— *J. Sci. Instr. Ser. 2, E-1*, 1968, vol. 1, N 10, p. 995—997.

397. **Sreedharan S. R., Hazra B. K., Kankane R. K.** Surface ozone measurements over the Indian Ocean.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 3, S. 259—268.*

398. **Staelin D. H.** Passive microwave sensing of the earth. *Int. Microwave Symp.: Microwave Serv. Man, Palo Alto, Calif.*, 1975, p. 20—22.

399. Stellar occultation measurements of nighttime equatorial ozone between 42 and 114 km altitude/G. R. Riegler, K. A. Sushie, R. J. Cicerone e. a.— In: *Proc. Joint. Symp. Atmos. Ozone, 1976, Dresden, 1977, vol. 2, p. 7—19.*

400. **Stolarski P. S., Cicerone R. J.** Stratospheric chlorine: possible sink for ozone.— *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, p. 1610—1615.

401. Stratospheric ozone transport during the mid-winter warming of December, 1970—January 1971/A. J. Miller, R. M. Nagatani, K. B. Labitzke e. a.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone, Dresden, 1977, vol. 2, p. 135—141.*

402. **Strong Y.** On a new method of measuring the mean height of the ozone in the atmosphere.— *J. Frankl. Inst.*, 1941, vol. 231, p. 121.

403. The Nimbus-4 infrared spectroscopy experiment. 3. Observations of lower stratospheric thermal structure and total ozone/C. Prabhakara, E. B. Rodgers, B. J. Conrath, R. A. Hanel.— *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 36, p. 6391—6399.

404. **Tiefenau H., Fabian P.** The specific ozone destruction at the ocean surface and its dependence on horizontal wind velocity from profile measurements.— *Archiv. f. Meteor. Geophys. Biokl., ser. A*, 1972, Bd 21, N 4, S. 399—412.

405. **Tiefenau H., Pruchniewicz P. G., Fabian P.** Meridional distribution of tropospheric ozone from the measurements aboard commercial airliners.— *Z. f. Geoph.*, 1972, Bd 38, N 2, S. 145—151.

406. **Tisone G. S.** Measurements of the absorption of solar radiation by O_2 and O_3 in the 2150 Å region.— *J. Geophys. Res.*, 1972, vol. 77, p. 2971.

407. **Turco R. P.** Photodissociation rates in the atmosphere below 100 km.— *Geophys. Surv.*, 1975, vol. 2, N 2, p. 153—192.

408. **Uranova L. A.** Day-to-day variations of the total amount of ozone for different seasons and their relationship with day-to-day variations of the sea-level pressure.— In: *Mater. Prace Inst. Geofiz. PAN*, N 90, 1975, p. 117—125.

409. **Van Dijk J., de Leeuw P.** The quantitative determination of ozone by reaction with Rhodamine B (Phillips).— In: *Proc 3d Ozone Int. Institut. Congress, Paris, 4—6 may 1977, p. 9.*

410. **Vassy A.** Radiosonde special pour la mesure de la repartition verticale de l'ozone atmosphérique.— *J. Sci. Meteor.*, 1958, vol. 10, p. 63.

411. Vassy A., Vassy E. Rôle de la température dans la distribution de l'ozone.— *J. Phys.*, 1949, vol. 2, p. 82.
412. Vertical profile of stratospheric ozone by lidar sounding from the ground/G. Megie, J. Y. Allain, M. L. Chanin, J. E. Blamont.— *Nature*, 1977, vol. 270, N 5635, p. 329—331.
413. Vigroux E. Contribution à l'étude expérimentale de l'absorption de l'ozone.— *Ann. Phys.*, 1953, vol. 8, p. 709—762.
414. Vigroux E. Determination of smooth distribution of atmospheric ozone. Thesis, Univ. Liège, 1963.
415. Vigroux E. Distribution verticale de l'ozone atmosphérique d'après les observations en émission et en absorption de la bande 9,6 μ m.— *Ann. Géophys.*, 1969, vol. 25, N 1, p. 121—126.
416. Vigroux N. High resolution analysis of the sun's radiation received at the ground from 9 to 11,6 μ m.— *Pure a. Appl. Geophys.*, 1973, vol. 106—108, N 5—7, p. 1336—1340.
417. Vincent D. C. Mean meridional circulations in the Northern Hemisphere lower stratosphere during 1964 and 1965.— *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1968, vol. 94, N 401, p. 333—349.
418. Vukovich F. Some observations of the variations of ozone concentrations at night in the North Caroline Piedmont boundary layer.— *J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, N 21, p. 4458—4462.
419. Vupputuri R. K. The impact of anthropogenic sources of freons (chlorofluoromethanes) on the meridional structure of the stratosphere and ozone distribution.— In: *Proc. Joint Symp. Atmos. Ozone*, Dresden, 1977, vol. 3, p. 9—49.
420. Walshaw C. D. Integrated absorption by the 9,6 μ m band of ozone.— *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1957, vol. 83, N 357, p. 315—321.
421. Walshaw C. D., Rogers C. D. The effect of the Curtis—Godson approximation on the accuracy of radiative heating-rate calculations.— *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1963, vol. 89, N 379, p. 122—130.
422. Warmbt W. Ozonmessungen über den Meeresoberfläche.— *Z. f. Met.*, 1965, Bd 18, H. 3—4, S. 151—156.
423. Warmbt W. In: *Chemische Untersuchungen des bodennahen Ozons. 1952—1961.*— *Abh. Met. Dienst. DDR*, 1964, Bd 10, N 72.— 96 S.
424. Watanabe T., Tohmatsu T. An observational evidence for the seasonal variation of ozone concentration in the upper stratosphere and the mesosphere.— *Rep. Ionosphere a. Space Res. Japan*, 1976, vol. 30, N 1/2, p. 47—50.
425. Welge K. H. Photolysis of O_x , HO_x , CO_x and SO_x compounds.— *Can. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, part 2, p. 1424—1435.
426. Went F. W. On the nature of Aitken condensation nuclei.— *Tellus*, 1966, vol. 18, N 2, p. 549.
427. Wilbrandt P. J. Bestimmung der spezifischen Ozonzerstörungsrate über Buschsteppe und Ozonflusses in diese Oberfläche mit Hilfe von Ozon- und Temperaturprofilmessungen an einen 120-m Mast, Tsumeb, B. W. A. Mitteil. Max Planck Inst. Aeron. 1975, N 54.— 40 S.
428. Willet H. C. The relationship of total atmospheric ozone to the sunspot cycle.— *J. Geophys. Res.*, 1962, vol. 67, p. 661—670.
429. Wise H., Wood B. J. Reactive collisions between gas and surface atoms.— *Adv. Atomic Mol. Phys.*, 1967, vol. 3, p. 291—341.
430. Wofsy S. C., McElroy M. B. HO_x , NO_x and ClO_x : their role in atmospheric photochemistry.— *Canad. J. Chem.*, 1974, vol. 52, N 8, part 2, p. 1582—1592.
431. Zeldovich Y. B. The oxydation of nitrogen in combustion explosions.— *Acta Physicochimica URSS*, 1946, vol. 21, p. 577.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот нечетный 53, 60, 97
Антропогенные влияния на озон
74—76, 223—224
Аппаратура бортовая 123, 145, 148—150
Аэрозольная поправка 109, 111, 115
Бароклинность, роль 232, 235, 243, 245
Вертикальное распределение озона 154
— — —, вторичный максимум 164
— — —, зависимость от тропопаузы 155
— — —, изменчивость 169
— — —, отношения смеси 161
— — —, среднее 158
— — —, типы 154
Вертикальный разрез 159
— — — отношения смеси озона 161
— — — парциального давления озона 160
— — — тропосферного озона 179
Взаимодействие с поверхностью Земли 24
Влияние азотных удобрений 78—81
— влажности воздуха 53—56, 65, 71, 72
— внутритропической сходимости 236
— галогенов 73, 76
— реактивных самолетов 11, 78—80, 99
— — —, модель 97—99
— солнечной активности 60, 68, 70, 71, 73, 76, 109, 215
— солнечных пятен 41, 42, 215, 216
— ядерных взрывов 78
Водород нечетный 53
Водяной пар 54, 56, 71, 72
Время характеристическое
— процесса 53, 63, 230, 254
Вспышки протонные 60
Генераторы озона 105, 145
Гидроксил 8, 23, 53, 65, 72
Годовой ход озона 98, 176, 212
Гребни озона 234, 241
Двуокись азота 23, 34, 35, 57, 115, 143, 255
Диссоциация кислорода 49, 50, 249
— озона 49, 50, 249
Длинные волны и озон 187, 231, 240
Долготное распределение, см. Распределение озона долготное
Единицы измерения озона 16
Жизнь на Земле и озон 8
Зона внутритропической сходимости 236, 240
Изменчивость озона 220
— общего количества 220
— послонного количества 20, 76, 77, 136, 173
— — тропосферного 181
Инверсия пассатная, роль 178
Инжекция озона в тропосферу 179
Источник озона экваториальный 227
Кислород атомарный 15, 37, 41, 44, 51, 170, 249
— нечетный 46, 47, 52, 249
Кислота азотная 58
Колебания долговременные озона 217
Константы скорости химической реакции 33, 34, 74
Континуум Шумана—Рунге 43
Концентрация равновесная 46—50
Коэффициент турбулентной диффузии 53, 74, 95, 164
Лазер (лидар) для наблюдения озона 122, 131
Международные сравнения озонометрических приборов 113
Мезосфера, озон 121, 127, 128, 132, 170
Метод лабораторный определения озона: 101, 107, 108
— спектральный 101, 108
— титрования 102
— хемилуминесцентный 105—107, 144
Методы наблюдения озона:
— многоволновой 115
— наземный 109, 135
— обращения 43, 76, 115
— сумеречный 116
Модель озоносферы двумерная 14, 92, 96, 254
— одномерная 14, 94
— резервуарная 94
— среднеширотная Крюгера—Мицнера 17, 48
— трехмерная 99
— фотохимическая 30, 91
Молекула озона 15
Мониторинг 12, 108, 122, 137, 224
Наблюдения озона
— —, радиометод 120
— — ракетные 68, 70, 73, 76, 120, 132, 146, 172
— — самолетные 118, 182
Нагревание верхней атмосферы, вызванное озоном 72, 73, 248
Нитрат хлора 82

- Общее содержание озона 17, 18
 Обрыв каталитической цепи 52
 Озон фотохимический (тропосферы) 81
 Озонограмма 18
 Озонозонды оптические 20, 121—126
 — хемилюминесцентные 141
 — электрохимические 18, 105, 138—142
 Озонометр М-83 117
 — модернизированный 119, 235
 — фильтровый 116—117
 Озонопауза 162
 Окись азота 23, 34, 35, 57, 59, 97, 143
 Окно прозрачности спектральное 29, 74
 Отношение смеси озона 17, 161, 229, 243
 Пергидроксил 54, 65, 72, 73
 Перенос озона вертикальный 228, 232
 — — — через тропопаузу 91, 185
 — — — в тропосфере 91, 186
 — — горизонтальный 214, 231
 Период 27-дневный 40, 43
 — квазидвухлетний
 Пинены, роль в образовании дымки 199—200
 Поглощение инфракрасной радиации в озоне 15, 120, 134, 250
 Пограничный слой и озон 189
 Полоса поглощения Хартли 28
 — — Хюгинса 109
 — — Шалпюна 26, 82, 116
 — — Шумана—Рунге 43
 Поток } озона в тропосфере 164, 178
 Приземный озон, приток из стратосферы 185
 — —, разрушение у земной поверхности 24
 — —, суточный ход 189
 Примеси газов малые 53, 100, 119, 255
 Принцип Добсона 227
 — Добсона—Норманда 92, 232
 — Дютша 227
 Прогноз вертикального распределения 174, 238
 Разрез вертикальный, см. Вертикальный разрез
 Разрушение озона 7, 61—63, 181
 Распад термический озона 21
 • Распределение вертикальное, см. Вертикальное распределение озона
 Распределение озона долготное 231, 235, 252
 — — широтное 208
 Реакции озона с резиной 24, 108
 — — гетерогенные 23, 24 83
 — —, химические константы 33, 55, 171
 Рекомбинация 34
 Родамин 25, 144—146
 Свет зенита неба 111, 115, 118, 119
 Свойства озона оптические 25—27
 — — химические 20—21, 23—24
 Сечение поглощения 31, 32
 Скорости химических реакций (методы определения) 33—36
 Слой теплый стратосферы 5, 248, 253
 Смог 13
 Состояние возбужденных частиц 142, 143, 249
 Спектр поглощения озона 25—29
 Спектрофотометр Брюера 110, 113
 — Добсона 111
 Спутниковые наблюдения озона:
 — по методу инфракрасного излучения 132—136, 233, 236
 — по методу обратного ультрафиолетового рассеяния (ОУФР) 8, 76, 129, 132, 228, 233
 — по методу оккультации 120, 127
 Сравнения международные озонометрических приборов 113
 Статистические связи:
 — с температурой 65, 174
 — с высотой тропопаузы 155, 162
 — с воздушными массами 227
 Стратопауза 63, 73, 253
 Струйные течения и озон 186, 235, 245
 — — с искривленными осями 246
 — —, наблюдаемые со спутников 246, 247
 Структура слоя озона:
 — в стратосфере 86, 124, 150—153, 165
 — в тропосфере 150—153, 182
 Тренд озона 217, 220, 223
 Тропосферы озон 175
 — —, слоистая структура 182
 Ураганы и озон 243
 Фотодиссоциация (фотолиз) кислорода 43, 44, 249
 — озона 43, 44, 249
 — —, скорость 31, 44
 Фторхлорметаны (фреоны) 25, 74, 76, 137

Хемилюминесценция 25, 142
Хлорфторметаны, см. Фторхлорметаны
Цикл азотный 53, 56, 62, 78, 257
— аэрозольный 53, 83, 91
— водородный 51, 53, 62, 257
— галогидный 53, 257
— ионный 88—91
— хлорный 53, 62, 73, 82, 257
— Чепмена (кислородный) 5, 30, 45—51, 52

Число Вольфа 66, 67, 70, 215
Широтное распределение, см. Распределение широтное
Шкала высот озона 116, 172
Экстремумы озона 209
Электрические процессы озона при грозах 189, 203
— — — при тихом (точечном) разряде 203, 204
Эффект Дютша 159
— радиационный 248

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Введение	5
§ 1. Проблема озона	—
§ 2. Озон и жизнь	8
§ 3. Проблемы новейшего времени	11
Глава II. Физико-химические свойства озона	15
§ 4. Общие сведения об озоне. Его молекулярные и термодинамические константы	—
§ 5. Единицы измерения озона	16
§ 6. Некоторые физико-химические свойства озона	20
§ 7. Оптические характеристики озона	25
Глава III. Фотохимия озона и его модели	30
§ 8. Сечения поглощения, фотодиссоциации и константы скоростей химических реакций. Лабораторные методы их определения	31
§ 9. Солнечное излучение, его вариации, их возможное влияние на озон	37
§ 10. О фотодиссоциации кислорода и озона	43
§ 11. Кислородный цикл Чепмена	45
§ 12. Водородный цикл	51
§ 13. Азотный цикл	56
§ 14. О фотохимическом равновесии озона вблизи стратопавзы (50 км) и его связи с солнечной активностью	63
§ 15. Роль галогенов в фотохимии озона. Антропогенные воздействия на озоносферу	73
§ 16. Аэрозольный цикл атмосферного озона	83
§ 17. Ионный цикл	88
§ 18. Моделирование процессов в озоносфере	91
Глава IV. Приборы и методы для наблюдений атмосферного озона	101
§ 19. Лабораторные и наземные методы измерения озона	—
§ 20. Измерение общего содержания озона оптическими наземными методами. Метод обращения	109
§ 21. Радиометоды наблюдения озона. Лазеры	120
§ 22. Методы измерения озона с помощью бортовой оптической аппаратуры	123
§ 23. Наблюдения озона со спутников методами ОУФР и ИК	129
§ 24. Химические озонозонды	138
§ 25. Хемилюминесцентный метод измерения озона	142

Глава V. Вертикальное распределение озона	154
§ 26. Типы вертикального распределения озона	—
§ 27. Среднее вертикальное распределение озона	157
§ 28. Вертикальные разрезы p_3 и r_3	159
§ 29. Озонопауза и тропопауза	162
§ 30. Вторичный максимум в вертикальном распределении озона	164
§ 31. Тонкая структура слоя озона	165
§ 32. Сезонные изменения вертикального распределения озона	167
§ 33. Изменчивость вертикального распределения озона	169
§ 34. Мезосферный озон	170
§ 35. О прогнозе вертикального распределения озона	173
Глава VI. Тропосферный озон. Общие замечания	175
§ 36. Общее вертикальное распределение озона в тропосфере	—
§ 37. Изменчивость тропосферного озона	181
§ 38. Слоистая структура	182
§ 39. Обмен воздухом и озоном между стратосферой и тропосферой	185
§ 40. Приземный озон	189
§ 41. Суточный ход приземного озона	193
§ 42. Разрушение озона у земной поверхности	196
§ 43. Озон и электрические процессы в тропосфере	203
Глава VII. Общее содержание озона	205
§ 44. Материал наблюдений	—
§ 45. Проблема длительности периода наблюдений	207
§ 46. Среднее широтное распределение X	—
§ 47. Экстремумы озона	211
§ 48. Годовой ход общего количества озона	212
§ 49. Озон и солнечная активность	215
§ 50. Долговременные колебания озона	217
§ 51. Изменчивость озона	220
Глава VIII. Динамика озона	227
§ 52. Общие сведения. Принципы Дютша и Добсона	—
§ 53. Принцип Добсона и Норманда	232
§ 54. Некоторые квазистационарные черты распределения озона	234
§ 55. Озон и атмосферные фронты	237
§ 56. Озон и длинные волны	240
§ 57. Озон и тропические ураганы	243
§ 58. Струйные течения и озон	245
Глава IX. Радиационные эффекты озона	248
Приложения	257
Список литературы	261
Предметный указатель	283

Станислав Петрович Перов,
Александр Христофорович Хргиан.

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА**

Редактор В. И. Кузьменко.
Художник В. В. Бабанов.
Художественный редактор Б. А. Денисовский.
Технический редактор Е. А. Маркова.
Корректор И. В. Жмакина

ИБ № 1050

Сдано в набор 22.11.79. Подписано в печать 25.03.80.
М-23311. Формат 60 × 90 ¹/₁₆. Бум. тип. № 1.
Лит. гарн. Печать высокая. Печ. л. 18 Уч.-изд. 20,68.
Тираж 1100 экз. Индекс МЛ-218. Заказ 2550. Цена
3 р. 40 к.

Гидрометеониздат. 199053. Ленинград, 2-я линия, 23.

Ленинградская типография № 4 Ордена Трудового Крас-
ного Знамени Ленинградского объединения «Техническая
книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпром при
Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград.
Социалистическая ул., 14.

