

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ОПТИКИ АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА

УДК 551.510.41

Учет высоких приземных концентраций атмосферных паров соляной кислоты при наземных спектроскопических измерениях

А.В. Поляков, Ю.М. Тимофеев, А.В. Поберовский, Я.А. Виролайнен*

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 5.11.2014 г.

Показано, что в спектральных измерениях солнечного излучения может содержаться информация об экстремально высоких приземных концентрациях паров соляной кислоты, что приводит к невозможности оценки ее общего содержания на основе использования фоновой априорной информации. Предложено альтернативное задание априорной информации, которое позволяет увеличить на 10% количество полученных значений содержания паров соляной кислоты. Наличие высоких приземных концентраций газа подтверждается результатами обработки спектральных данных. Показано хорошее согласие полученных с использованием предложенной априорной информации оценок стратосферного содержания газа с независимыми спутниковыми данными: средняя разность значений найденных двумя методами величин составила 4,4%, среднеквадратичное отклонение разности 5,7%, коэффициент корреляции 0,85.

Ключевые слова: наземные спектроскопические измерения, общее содержание газа, пары соляной кислоты в атмосфере, приземные загрязнения атмосферы; ground-based spectroscopic measurements, gas total content, hydrochloric acid vapors in the atmosphere, nears-surface pollution of the atmosphere.

Введение

Наземный метод определения общего содержания (ОС) малых газовых составляющих атмосферы на основе спектральных измерений солнечного ИК-излучения высокого спектрального разрешения плодотворно используется уже несколько десятков лет (см., например, [1]). Среди многочисленных малых газовых составляющих атмосферы особое внимание привлекают газы, связанные с фотохимическими процессами с участием озона. К таким газам относятся, в частности, пары соляной кислоты HCl, являющиеся резервуаром хлора в стратосфере. С точки зрения анализа фотохимических процессов в озоносфере основное внимание исследователей привлекает стратосферное содержание (СС) этого газа.

Вместе с тем соляная кислота является широко встречающимся на поверхности Земли веществом: она участвует в процессах жизнедеятельности практически всех животных и человека, используется в химической промышленности при производстве винилхлоридов, в электролитических процессах при

обработке металлов и т.д. [2]. По этим причинам достаточно вероятно наличие заметных концентраций этого газа в пограничном слое атмосферы. При приземном давлении ширина спектральных линий поглощения в ИК-области спектра существенно выше, чем в стратосфере, что позволяет разделить вклад в поглощение двух высотных диапазонов. Тем не менее используемый обычно в международной сети наблюдений NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) подход предполагает задание в качестве априорной информации профиля фонового содержания паров HCl, характеризующегося низкими значениями в пограничном слое и постоянной величиной относительной априорной изменчивости ~20–30% (далее традиционная априорная информация – ТАИ). Такое задание априорной информации автоматически ограничивает получаемые в пограничном слое значения отношения смеси, что ведет либо к невозможности получить решение обратной задачи, либо к завышению стратосферных значений.

В настоящей статье предлагается подход к решению обратной задачи определения содержания HCl в стратосфере при допущении значительных вариаций HCl в пограничном слое. Соответствующую априорную информацию будем называть новой и далее обозначать как новая априорная информация (НАИ).

* Александр Викторович Поляков (a.v.polyakov@spbu.ru); Юрий Михайлович Тимофеев (y.timofeev@spbu.ru); Анатолий Васильевич Поберовский (avpob@troll.phys.spbu.ru); Яна Акселевна Виролайнен (Yana.Virolainen@spbu.ru).

1. Измерения общего содержания HCl

С января 2009 г. сотрудниками СПбГУ (кафедра физики атмосферы физического факультета) в г. Петергофе, в 28 км к западу от центра Санкт-Петербурга (59°88' с.ш., 29°82' в.д.) проводятся наземные измерения спектров прямого солнечного излучения в ИК-области спектра измерительным спектральным комплексом на основе Фурье-спектрометра высокого спектрального разрешения IFS-125HR [3]. Эти измерения позволяют определять общее содержание ряда важных климатически активных газов [4].

В работе [5] приведены результаты измерений ОС HCl: описаны методики измерений и интерпретации данных, погрешности определения ОС, сравнение с измерениями на ближайших станциях NDACC и спутниковыми измерениями, а также анализ сезонного хода ОС HCl. В исследованиях ОС HCl в течение солнечного дня число измерений составляет от 1 до 15 спектров, типичные значения 5–6. Измеренные спектры при использовании функции аподизации Norton–Beer medium имеют спектральное разрешение $0,0083 \text{ см}^{-1}$. Отношение сигнал-шум, определенное по шумовой дорожке «нулевого» сигнала, колеблется в пределах 300–1600, типичное значение около 1000.

В качестве методики интерпретации измерений была взята программа SFIT2, применяемая на станциях сети NDACC. Использовались рекомендованные в сети NDACC для измерения ОС HCl спектральные интервалы: 2727,73–2727,83; 2775,70–2775,80, 2925,80–2926,00 см^{-1} . Помимо HCl на поглощение в указанных интервалах оказывают влияние метан, водяной пар, озон, закись и двуокись азота. Количественные характеристики молекулярного поглощения для всех атмосферных газов были заимствованы из базы данных HITRAN 2008 [6].

Для определения ОС газа программой SFIT2 мы выбрали режим, при котором восстанавливается профиль отношения смеси газа, а общее содержание рассчитывается его интегрированием. Поскольку промежуточным этапом является восстановление профиля, а информативность наземных измерений относительно профиля HCl невысока (2–4 независимых параметра), программа использует для регуляризации решения некорректной обратной задачи априорную информацию в виде средних профилей и ковариационных матриц. Априорным профилем служил постоянный средний профиль по модели WACCM [7] версии 5 для Санкт-Петербурга. При стандартном подходе использовалась также экспоненциальная априорная ковариационная матрица при относительной изменчивости содержания HCl 20% на всех уровнях.

Так как информативность задачи мала, то спектры не могут содержать информацию о мелко-масштабных деталях профиля и величина радиуса корреляции матрицы была выбрана 15 км, чтобы подавить высокочастотный шум при расчете. При решении обратной задачи уточняются дополнительно профили мешающих газов, в качестве априорной информации о них также использовались данные модели WACCM о среднемесячных профилях для каждого месяца и года. Отметим, что использовались, кроме того, данные о профиле температуры в атмосфере и (в качестве начального приближения) о профиле отношения смеси водяного пара из данных радиозондовых измерений метеостанции Воейково (26063 ULLI), дополненные для верхней части атмосферы и, при необходимости, для других высот данными уровня 3 измерений спутника AQUA (приборы AIRS и AMSU-A) [8] для каждого дня измерений. Решение обратной задачи осуществлялось в итерационном режиме (среднее число итераций 8). Среднеквадратическая относительная разность расчетных (после решения обратной задачи) и экспериментальных солнечных спектров равнялась $\sim 0,6\%$. Суммарные систематические и случайные погрешности определения ОС – 3,8 и 4,5% [5]. При этом отметим, что в оптически стабильных условиях измерений и при стабильной работе аппаратуры дневные вариации ОС HCl составляли менее 1% (оценка случайной компоненты погрешностей).

Как показал опыт интерпретации наземных измерений, при определении ОС HCl часть измеренных спектров не позволяла получать сходимость итерационного процесса решения обратной задачи, что в большинстве случаев было обусловлено неконтролируемыми погрешностями в исходных данных. Однако в ряде случаев отсутствие сходимости было обусловлено «экзотическим» содержанием паров HCl в атмосфере Петергофа и вызванной этим неадекватностью используемой априорной информации. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры в спектральных интервалах, используемых при определении ОС HCl, для различного времени измерений 26 апреля 2010 г.

Как видно из рис. 1, все линии поглощения HCl, полученные в 16:50, демонстрируют существенно большее поглощение солнечного излучения и значительно более широкие контуры по сравнению с линиями, измеренными в другое время. Подобная картина наблюдалась и для линий HCl вне показанных интервалов. Существенно, что в то же время линии других газов (например, линия метана около $2775,83 \text{ см}^{-1}$, рис. 1, б) практически не изменялись, что указывает на отсутствие общих искажений спектра и специфичность наблюдаемого эффекта именно для HCl.

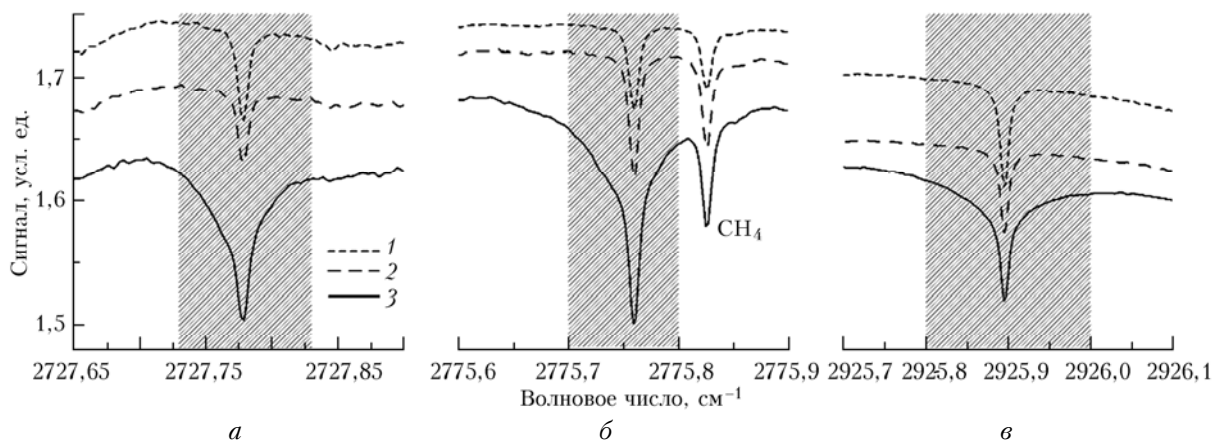


Рис. 1. Спектры, зарегистрированные в разное время 26 апреля 2010 г. в интервалах, содержащих микроокна (выделены штриховкой), используемые для определения ОС HCl. Интенсивные линии в средней части каждого интервала принадлежат HCl. Время регистрации спектров: 1 – 11:34; 2 – 13:26; 3 – 16:50

2. Методика интерпретации с использованием новой априорной информации

Как показывает рис. 1, в атмосфере Петергофа могут наблюдаться значительные концентрации HCl в тропосферном слое, что можно учесть при интерпретации измерений с использованием новых ковариационных матриц, допускающих большие вариации содержания HCl в приземном слое. При этом, сохранив априорный профиль содержания HCl, соответствующий фоновой атмосфере, будем использовать неоднородную априорную ковариационную матрицу \mathbf{D} , состоящую из двух независимых блоков. Выше заданной границы возьмем экспоненциальную матрицу (с постоянным радиусом корреляции и постоянной относительной изменчивостью), используемую нами ранее [5], а ниже – существенно увеличим изменчивость и уменьшим радиус корреляции. Корреляция между значениями содержания газа выше и ниже границы предполагается нулевой, т.е. величины приземной концентраций газа и концентрации в свободной атмосфере не связаны между собой. Таким образом, элемент модельной априорной матрицы рассчитывается по формуле

$$d_{i,j} = \begin{cases} \sigma_s^2 \exp\left(-\frac{|z_i - z_j|}{r_s}\right), & \text{если } z_i > z_t, z_j > z_t, \\ 0, & \text{если } z_i < z_t, z_j > z_t \\ & \text{или } z_i > z_t, z_j < z_t, \\ \sigma_t^2 \exp\left(-\frac{|z_i - z_j|}{r_t}\right), & \text{если } z_i < z_t, z_j < z_t. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $d_{i,j}$ – элемент априорной ковариационной матрицы \mathbf{D} , отн. ед.; i и j – индексы уровней в атмосфере; z_i, z_j – высоты на соответствующих уровнях; $\sigma_t, \sigma_s, r_t, r_s$ – относительные изменчивости

и радиусы корреляций для выделенного пограничного слоя и остальной атмосферы; z_t – высота верхней границы выделенного пограничного слоя.

Для двухблочной априорной матрицы и приземного слоя использовались разные высоты (от 1 до 8 км) и различные значения априорной изменчивости (от 200 до 20000%). С этой новой априорной информацией было определено общее содержание HCl во всей толще атмосферы и, условно, содержание в стратосфере, т.е. выше 100 или 200 мбар. Далее наряду с ОС газа будем рассматривать его «стратосферное» содержание, т.е. общее содержание в вертикальном столбе атмосферы выше уровня, заданного граничным давлением 100 или 200 мбар (CC_{100}, CC_{200}).

3. Результаты численных исследований

Прежде всего проанализируем, как влияет применение различной НАИ на восстановление HCl 26 апреля 2010 г. В этот день были измерены 6 спектров, содержащих необходимые для определения HCl спектральные области. Четыре первых измерения ничем не выделяются из общего ряда, но измерения в 16:50 и в 17:04 показывают значительное поглощение в линиях HCl при больших давлениях (см. рис. 1) и отсутствие сходимости итерационного процесса решения обратной задачи. Решение обратной задачи для этих двух измерений при различных вариантах НАИ позволило сделать вывод, что наблюдается сходимость в решении обратной задачи, а измеренные в этот день в стратосфере концентрации HCl практически совпадают при априорной изменчивости в нижнем слое в 20000%. При этом в течение дня CC_{100} HCl меняется менее чем на 2%, а оценки содержания HCl ниже уровня 100 мбар составляли для 16:50 и 17:04 очень большие значения: $20-35$ и $15-20 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно, в зависимости от вариантов НАИ. Можно предполагать, что в момент измерений этих двух спектров проходило «облако» высокого содержания HCl.

Поскольку одной из важных задач наземных измерений является контроль содержания HCl в стратосфере, проанализируем результаты восстановления стратосферного ОС выше 100 или 200 мбар (СС₁₀₀ и СС₂₀₀) при использовании различной априорной информации для приземного слоя или тропосферы. Для контроля качества восстановления СС воспользуемся данными спутникового зондирования стратосферного содержания HCl прибора MLS [9]. Сопоставления с данными спутниковых измерений позволили выбрать оптимальные параметры в НАИ – толщина приземного слоя 2 км, относительная априорная изменчивость в нем 2000%. После выбора оптимальных параметров новой априорной информации был обработан весь массив измерений за 5 лет (2009–2014 гг.).

В результате решение обратной задачи было получено (итерационный процесс сошелся) в 287 случаях, в которых ТАИ решения не дает. Табл. 1 показывает, как изменились результаты восстановления содержания газа в различных слоях атмосферы при переходе от ТАИ к НАИ.

Таблица 1

Сравнение (статистические характеристики относительных разностей индивидуальных измерений) для двух априорных статистик, %

Параметр	ОС	СС ₂₀₀	СС ₁₀₀
Среднее значение	8,1	-0,8	0,7
СКО	7,8	1,1	0,6

Видно, что для СС₁₀₀ и СС₂₀₀ средняя разность и ее СКО не превосходят существенно 1%. Они значительно меньше, чем приведенные выше оценки погрешности определения ОС, и их, по-видимому, можно считать незначимыми, в отличие от изменения ОС. Увеличение среднего ОС на 8,1% при СКО разности 7,8% вызвано, по всей видимости, именно предполагаемым нами наличием высоких приземных концентраций рассматриваемого газа.

Заметим также, что вариации СС₁₀₀ в течение дня при переходе от ТАИ к НАИ уменьшаются от 4,2 до 3,9%, что свидетельствует о некоторой стабилизации значений и уменьшении случайной погрешности измерений.

4. Анализ результатов интерпретации и сопоставление с независимыми измерениями

Итак, мы выполнили сравнение полученных нами величин с данными спутниковых измерений прибора MLS [9] спутника AURA. Заметим, что спутниковые данные поставляются в виде вертикальных профилей, как правило, известных не ниже уровня 150 мбар. По этой причине мы могли выполнить непосредственное сопоставление рассчитанных на основе спутниковых профилей СС₁₀₀. Для ОС и СС₂₀₀ профили были дополнены ниже указанного уровня среднеклиматическими среднемесячными данными. Результаты сопоставления

наземных измерений содержания HCl в стратосфере со спутниковыми данными прибора MLS при использовании различной априорной информации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление наземных и спутниковых измерений общего и стратосферного содержания СС₁₀₀ и СС₂₀₀ HCl при использовании традиционной и новой априорной информации

Статистическая характеристика	ОС		СС ₂₀₀		СС ₁₀₀	
	ТАИ	НАИ	ТАИ	НАИ	ТАИ	НАИ
Средняя разность, %	6,0	-2,7	7,4	8,3	5,1	4,4
Стандартное отклонение разности, %	9,6	12,9	8,7	8,6	5,7	5,7
Коэффициент корреляции	0,75	0,63	0,78	0,78	0,85	0,85

Как видно из табл. 2, хотя при использовании НАИ средняя разность между двумя типами измерений ОС уменьшилась по абсолютной величине, СКО разности выросло с 9,6 до 12,9%, а коэффициент корреляции (КК) уменьшился. Очевидно, это связано с полным отсутствием спутниковых данных в пограничном слое и использованием в нем среднеклиматических значений для дополнения профилей, в то время как в наземных измерениях имеем фактические величины ОС. Относительно стратосферного содержания картина другая. Для СС₂₀₀ средняя разность незначительно (менее чем на 1%) увеличивается при переходе от ТАИ к НАИ (видимо, опять из-за дополнения профилей среднеклиматическими данными), но СКО разности и КК остаются практически без изменений. Сходная картина наблюдается и для СС₁₀₀ за тем исключением, что при использовании НАИ на 0,7% уменьшается средняя разность. Хотя отличия невелики, они свидетельствуют, что использование НАИ не ухудшает согласие наземных измерений стратосферного содержания со спутниковыми измерениями в случаях, когда для обеих АИ наблюдается сходимый итерационного процесса, и это позволяет получить оценку ОС. На рис. 2 сопоставлены наземные и спутниковые измерения стратосферного СС₁₀₀ HCl. Приведены результаты среднедневных измерений в один и тот же день. Треугольниками показаны разности (правая шкала) между наземными и спутниковыми измерениями. Видно, что согласие двух типов измерений очень хорошее даже в периоды резких изменений стратосферного содержания HCl при измерениях в полярном вихре. Присутствие полярного вихря показано метками на оси абсцисс в соответствии с критерием работы [10], а именно: превышением потенциальной завихренностью (мы рассматривали среднесуточные величины по данным сайта apps.ecmwf.int) порогового значения $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ К} \cdot \text{м}^2 / (\text{кг} \cdot \text{с})$ на изэнтропической поверхности, задаваемой равенством потенциальной температуры 475 К.

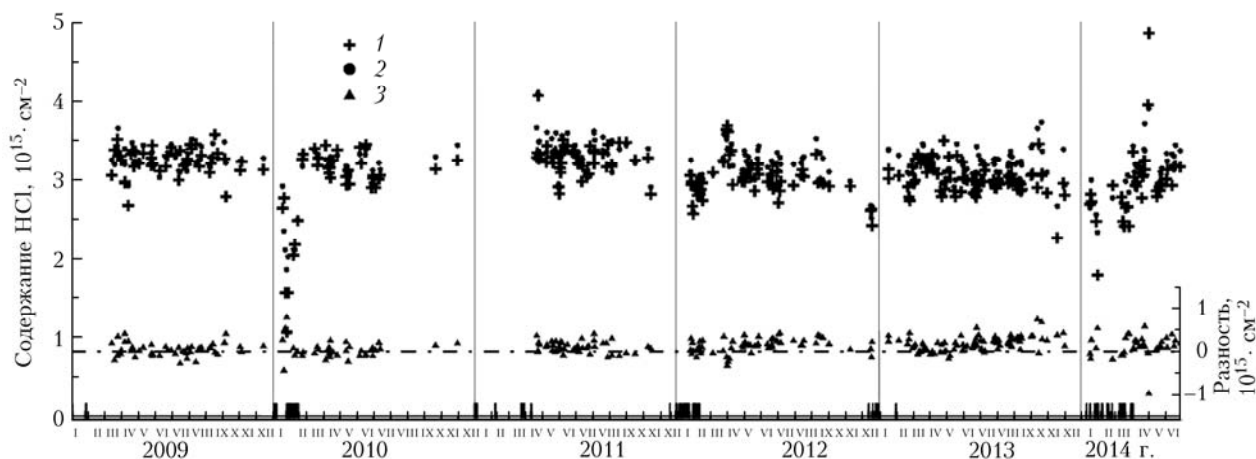


Рис. 2. Сравнения наземных и спутниковых измерений стратосферного HCl. Метки на оси абсцисс показывают прохождение полярного вихря в районе наземных измерений: 1 – наземные измерения; 2 – спутниковые данные; 3 – разность

Заключение

1. Измерения содержания HCl в атмосфере, выполненные в 2009–2014 гг. в СПбГУ с помощью спектроскопии солнечного ИК-излучения с высоким разрешением, в ряде случаев показывают наличие высоких концентраций паров HCl в приземном слое атмосферы. Априорная информация, используемая в алгоритмах интерпретации наземных измерений международной сети NDACC, не позволяет в этих случаях получать решения обратной задачи.

2. Использование при решении обратной задачи новой априорной информации в приземном слое атмосферы с высокими значениями изменчивости, (соответствующей наличию приземного слоя толщиной 1–2 км с изменчивостью 2000–20000%), позволило увеличить количество успешных восстановлений содержания HCl более чем на 10%.

3. Сопоставление полученных стратосферных содержаний газа с независимыми спутниковыми данными показало, что использование указанной выше априорной статистики не увеличивает отличия наземных и спутниковых измерений.

Измерения осуществлялись на научном оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Геомодель».

Благодарим European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) за возможность использования данных ERA-Interim реанализа о потенциальной завихренности, свободный доступ к которым предоставляется сервером ECMWF.

Экспериментальные исследования 2009–2014 гг. были профинансированы за счет гранта РФФИ 12-05-00598, расчеты и анализ результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-17-00096).

1. *Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC)*, сайт сообщества NDACC. Интернет-ресурс, доступ свободный. URL: <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov>

2. *Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н.* Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.

3. *Поберовский А.В.* Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 1. С. 56–58.

4. *Поберовский А.В., Макарова М.В., Ракитин А.В., Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М.* Изменчивость общих содержаний климатически активных газов по наземным спектроскопическим измерениям с высоким разрешением // *Докл. РАН.* 2010. Т. 432, № 2. С. 257–259.

5. *Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В.* Наземные измерения общего содержания хлористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2013. Т. 49, № 4. С. 447–455.

6. *Банк спектроскопических данных HITRAN.* Интернет-ресурс, доступ свободный. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

7. *Garcia R.R., Marsh D.R., Kinnison D.E., Boville B.A., Sassi F.* Simulation of secular trends in the middle atmosphere, 1950–2003 // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D09301. DOI: 0.1029/2006JD007485.

8. *Данные спутникового зондирования спутника AQUA.* Интернет ресурс, доступ свободный. URL: http://airs.jpl.nasa.gov/data_products/data_products_toc/

9. *Waters J.W., Froidevaux L., Harwood R.S., Jarnot R.F., Pickett H.M., Read W.G., Siegel P.H., Cofield R.E., Filipiak M.J., Flower D.A., Holden J.R., Lau G.K., Livesey N.J., Manney G.L., Pumphrey H.C., Santee M.L., Wu D.L., Cuddy D.T., Lay R.R., Loo M.S., Perun V.S., Schwartz M.J., Stek P.C., Thurstans R.P., Boyles M.A., Chandra K.M., Chavez M.C., Gun-Shing Chen, Chudasma B.V., Dodge R., Fuller R.A., Girard M.A., Jiang J.H., Yibo Jiang, Knosp B.W., LaBelle R.C., Lam J.C., Lee K.A., Miller D., Oswald J.E., Patel N.C., Pukala D.M., Quintero O., Scaff D.M., Van Snyder W., Tope M.C., Wagner P.A., Walch M.J.* The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura satellite // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 2006. V. 44, N 5. P. 1075–1092. DOI: 10.1109/TGRS.2006.873771.

10. *Kopp G., Berg H., Blumenstock T., Fischer H., Hase F., Hochschild G., Höpfner M., Kouke W., Reddmann T., Ruhnke R., Raffalsk U., Kondo Y.* Evolution of ozone and ozone-related species over Kiruna during the

A.V. Polyakov, Yu.M. Timofeyev, A.V. Poberovskii, Ya.A. Virolainen. The consideration for high near-surface concentrations of hydrochloric acid vapor in the atmosphere through ground-based spectroscopic measurements.

Spectral measurement show that solar radiation can contain the information on extremely high near-surface concentrations of the hydrochloric acid vapor that leads to impossibility of estimation of its general content using the background *a priori* information. The alternative representation of *a priori* information is proposed that allows the number of retrieved values of hydrochloric acid vapor be increased by 10%. The existence of high near-surface concentrations of the gas is confirmed by the received results of the processing of spectral data. The good agreement between estimates of stratospheric contents of the hydrochloric acid vapor retrieved from ground-based measurements using the proposed *a priori* information and independent satellite data is shown: mean differences between data received by two methods are 4.4%, the standard deviation of the differences is 5.7%, and the correlation coefficient is 0.85.