

С.Г. Звенигородский, С.П. Смышляев

ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВЫБРОСОВ НА ФОТОХИМИЮ СТРАТОСФЕРЫ

В рамках одномерной фотохимической модели атмосферы (интервал высот 0–50 км) проведены численные эксперименты по моделированию влияния эруптивных облаков на газовый состав стратосферы. Рассмотрены различные механизмы, приводящие к убыли концентрации озона в зонах локализации вулканических облаков. Показано, что гетерогенный сток гидроксила на поверхности сернокислотного аэрозоля может быть причиной наблюдаемого дефицита озона при локализации аэрозольного слоя на высотах нижней стратосферы (18–20 км).

Обсуждаются также результаты натурных измерений H_2O , HNO_3 , NO_2 и SO_2 в стратосфере и общего содержания гидроксила в столбе атмосферы до и после извержения вулкана Эль-Чичон. Проводится сравнение экспериментальных данных с модельными прогнозами. Делается вывод о присутствии повышенного содержания водяного пара в стратосфере после вулканического извержения, что позволяет объяснить вариации вышеуказанных компонент в процессе эволюции эруптивного облака.

1. Введение

Мощные вулканические выбросы, сопровождающиеся выносом большого количества продуктов извержения в стратосферу, представляют собой уникальный природный эксперимент, позволяющий изучать взаимодействие фотохимических, радиационных и динамических процессов в атмосфере. Серия извержений вулкана Эль-Чичон (март–апрель 1982 г.) инициировала проведение масштабного комплекса экспериментальных наблюдений за эволюцией эруптивного облака и сопутствующими вариациями в газовом составе стратосферы как контактными, так и дистанционными методами. Результаты этих исследований дали обширный материал для проверки различных гипотез образования облаков сернокислотного аэрозоля в стратосфере, позволили провести ряд численных экспериментов по моделированию воздействия вулканических выбросов на газовый состав, термический и радиационный режимы стратосферы в рамках фотохимических, радиационно-конвективных моделей и их композиций [1, 2, 3, 4].

В рамках настоящей статьи авторы предприняли попытку систематизации и анализа механизмов, приводящих к вариациям газового состава стратосферы в зонах локализации эруптивных облаков в процессе их эволюции. Количественные оценки рассматриваемых далее эффектов получены на основе одномерной фотохимической модели атмосферы, подробное изложение которой содержится в [5, 6]. Центральное место в численных экспериментах уделялось моделированию тех особенностей в вариациях газового состава стратосферы после вулканических выбросов, которые обнаружены в натурных экспериментах, но не получили необходимого теоретического обоснования.

Главной задачей настоящей статьи является учет различных процессов взаимодействия малых газовых составляющих стратосферы с аэрозолем, что позволяет объяснить ряд закономерностей в вариациях газового состава в зонах локализации вулканических облаков, выявленных при натурном зондировании. Исследовались также различные особенности в фотохимии стратосферы, возникающие при возрастании содержания водяного пара в результате вулканических извержений. Особое место занимают численные эксперименты по изучению флуктуации содержания гидроксила, который, как будет показано ниже, играет фундаментальную роль в формировании газового состава стратосферы в процессе эволюции эруптивного облака.

2. Структура численных экспериментов

Численные эксперименты по оценке воздействий вулканических извержений на газовый состав стратосферы проводились на основе одномерной фотохимической модели, охватывающей диапазон высот 0–50 км. Фотохимическая схема реакций включает все основные реакции кислородного, водородного и азотного циклов и состоит из 58 химических и 16 реакций фотодиссоциации (полная схема реакций опубликована ранее в [5]). Вертикальное распределение малых газовых примесей описывается в этом случае системой уравнений неразрывности и турбулентной диффузии для многокомпонентной среды с учетом фотохимических превращений:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} = R(\mathbf{X}) + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K_z M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mathbf{X}}{M} \right) \right\}; \quad (1)$$

$$\left\{ K_z M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mathbf{X}}{M} \right) \right\} \Big|_{z=z_{\text{гп}}} = S(\mathbf{X}) - W_d d(\mathbf{X})|_{z=z_{\text{гп}}}; \quad (2)$$

$$\mathbf{X}|_{t=0} = \mathbf{X}_0, \quad (3)$$

где $\mathbf{X} = \{\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N\}$ — концентрации рассматриваемых газов; N — их число; t — время; z — высота от уровня земной поверхности; K_z — вертикальная составляющая коэффициента турбулентности; M — концентрация молекул воздуха; $R(\mathbf{X})$ — скорость фотохимического изменения \mathbf{X} ; $S(\mathbf{X})$ — эмиссии с земной поверхности; W_d — скорость разрушения на земной поверхности; \mathbf{X}_0 — начальные концентрации.

Система относится к классу так называемых жестких задач [7], для которых характерна сильная связь между отдельными уравнениями, обусловленная высокими скоростями химических реакций. При реализации решения системы (1–3) авторы использовали метод расщепления по физическим процессам, предложенный в [8]. При этом аппроксимация линейного дифференциального оператора второго порядка в правой части (1) конечно-разностным оператором на сетке 0–50 км с шагом 1 км в тропосфере (0–14 км) и с шагом 2 км в стратосфере (14–50 км) осуществлялась интегрально-интерполяционным методом [9]:

$$\Lambda X_i = \frac{1}{h^2} \left(K_{i+1/2} M_{i+1/2} \left(\frac{X_{i+1}}{M_{i+1}} - \frac{X_i}{M_i} \right) - K_{i-1/2} M_{i-1/2} \left(\frac{X_i}{M_i} - \frac{X_{i-1}}{M_{i-1}} \right) \right)_{i=1,2,\dots,N_1}, \quad (4)$$

где Λ — конечно-разностный оператор; h — шаг по высоте; N_1 — число узлов в высотной сетке. Таким образом, смешанная краевая задача (1–3) сводится к задаче Коши

$$\frac{dY}{dt} = R(Y) + \Lambda Y = f(Y, t); \quad (5)$$

$$Y|_{t=0} = Y_0, \quad (6)$$

где $Y = \{Y_1 \dots Y_{N_2}\}$, $N_2 = N \times N_1$. Для аппроксимации системы обыкновенных дифференциальных уравнений (5–6) конечно-разностными используется A — устойчивый одношаговый метод [10]:

$$Y^{j+1} = \tau (0,55 \times f(Y^{j+1}, t + \tau) + 0,45 \times f(Y^j, t) + Y^j, \quad (7)$$

$$Y^0 = Y_0, \quad (8)$$

где τ — шаг по времени; Y_0 — вектор нечетных значений, а верхний индекс обозначает номер временного шага. В результате расщепления по физическим процессам на каждом шаге по времени задача разбивается на две: одна из них краевая задача для системы неявных разностных уравнений турбулентной диффузии:

$$Y^{j+1/2} = \tau (0,55 (\Lambda - D^j) Y^{j+1/2} + 0,45 (\Lambda - D^j) Y^j + P^j) + Y^j; \quad (9)$$

$$R(Y) = P(Y) - D(Y) Y, \quad Y^0 = Y_0, \quad (10)$$

которая решается методом прогонки. Затем в каждой точке сеточной области методом Ньютона–Рафсона [11] решается система уравнений химической кинетики:

$$Y^{j+1} = \tau (0,55 (R^{j+1} + \Lambda^-) Y^{j+1} + 0,45 (R^j + \Lambda^-) Y^{j+1/2} + \Lambda^+ Y^{j+1/2}) + Y^j, \quad (11)$$

$$\Lambda = \Lambda^+ + \Lambda^-,$$

где $R(\mathbf{Y})$ и $D(\mathbf{Y})$ — фотохимическая продукция и деструкция, операторы Λ^+ и Λ^- описывают диффузионный приток и сток.

Модельные эксперименты проводились в двух режимах: диагностическом и прогностическом. В первом режиме рассчитывались равновесные установившиеся концентрации для случая чисто молекулярной атмосферы и оценивалась чувствительность этих концентраций к различным механизмам возмущений, вносимых в модель. Во втором режиме концентрации рассчитывались при изменяющихся во времени возмущениях, моделирующих эволюцию аэрозольного вулканического облака при соответствующей синхронизации временных шагов модели. Отметим, что установление равновесных концентраций с точностью не ниже 1% происходит примерно за 100 модельных суток при соответст-

вующем подборе начального поля концентраций долгоживущих компонентов. Результаты расчетов, представленные в разделах 3 и 4 настоящей статьи, получены в диагностическом режиме, в разделе 5 – в прогностическом.

С одномерной фотохимической моделью состыкован радиационный блок, где на базе метода, предложенного в [12], рассчитываются восходящие и нисходящие потоки прямой и диффузной радиации со спектральным разрешением 5 нм в интервале длин волн 190–720 нм для диапазона высот 0–50 км. Обращение к радиационному блоку происходит на каждом временном шаге модели для вычисления констант фотодиссоциации в фотохимических членах системы (1–3).

Влияние вулканических облаков моделировалось заданием рассеивающего слоя, центрированного на высоте 18 км, с эффективным альбедо от 0 до 0,5. Диапазон использовавшихся для оценок значений эффективного альбедо перекрывает интервал средних значений этой величины, полученных по экспериментальным данным, включая и тропосферные облачные системы.

Учет гетерогенных реакций для химически активных компонентов производился включением в фотохимическую часть системы модельных уравнений (1–3) выражения, которое описывает скорость гетерогенного стока реагирующего газа и получено в [5], для сферических аэрозольных частиц в условиях свободномолекулярного режима:

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} = - \frac{1}{4} \left\{ \frac{8RT}{\pi \mu} \right\}^{1/2} \times A \times \gamma \times \eta \times [X_i], \quad (12)$$

где T – температура; R – универсальная газовая постоянная; μ – молекулярный вес реагирующего газа; $[X_i]$ – его концентрация; A – удельная поверхность аэрозольных частиц; γ – константа реакции; η – относительная доля вещества данного химического типа в общей массе аэрозольного вещества.

3. Воздействие вулканического аэрозоля на озоносферу

Образование локальных минимумов в профиле концентрации озона на высотах максимума плотности аэрозольных эруптивных облаков впервые было отмечено еще в 1963 году после извержения Агунга [13]. Последующие попытки [14, 15] объяснить это явление за счет каталитического разрушения озона на поверхности сернокислотного вулканического аэрозоля не принесли успеха, поскольку современное значение константы распада O_3 на H_2SO_4 не более 10^{-9} даже при активации поверхности серной кислоты катионами металлов Cu_2^+ , Fe_2^+ и т.д. [16], тогда как для объяснения указанного эффекта требуется константа порядка 10^{-5} [14]. Тем не менее серия натурных измерений, проведенных различными исследователями после извержений вулканов Фуэго, Сент-Хеленс и при комплексном зондировании эруптивного облака Эль-Чичона, подтвердила существование отрицательных корреляций между содержанием озона и аэрозоля в стратосфере [15, 17, 18]. Более того, после извержения Эль-Чичона в умеренных и средних широтах отмечалось заметное понижение общего содержания озона, выделяющееся на фоне квазидвухлетней цикличности [18]. Согласно оценкам [18] величина этого спада составляет от 4 до 7,5% в широтном поясе 30–60° с.ш. По данным авторов [15], уменьшение общего содержания озона в Арозе (46° с.ш.) и в Калгари (39° с.ш.) достигает еще больших значений (см. рис. 8). Спад общего содержания озона, приходящийся на конец 1982 и большую часть 1983 года, совпадает по времени с формированием аэрозольного вулканического облака в нижней стратосфере. Результаты контактных измерений концентраций озона на этих высотах показывают, что в это время содержание озона здесь существенно ниже, чем до извержения, и дефицит озона достигает 20–30% [15].

В современных модельных исследованиях отмечаются две причины, которые могут приводить к уменьшению концентраций озона в эруптивном облаке: увеличение интенсивности фотолиза за счет аэрозольного рассеяния и повышение температуры в зоне локализации облака. Первый фактор усиливает деструкцию озона посредством фотодиссоциации $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$, тем не менее этот процесс не меняет баланса молекул «нечетного» кислорода, а кроме того, существует быстрый конкурирующий процесс $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$. Повышение температуры, как известно, приводит к увеличению скоростей протекания химических реакций, а это означает, что суммарная скорость деструкции озона в стратосферных циклах азота и хлора должна увеличиться. Однако ни предшествующие модельные эксперименты, ни оценки, полученные в рамках настоящей работы, не дают оснований предполагать, что совместный эффект этих факторов может приводить к дефициту озона более чем 5% в вулканических облаках, что существенно ниже, чем отмечено в натурных измерениях (рис. 1).

Для объяснения наблюдаемого уменьшения содержания озона после вулканических выбросов может быть предложен механизм, основанный на гетерогенной гибели молекул гидроксила на поверхности сернокислотного аэрозоля. Уменьшение концентрации ОН в аэрозольном облаке из-за гетерогенного стока приводит к возрастанию концентраций окислов азота, поскольку снижается эффективность их увода в «компоненты-резервуары»:





что, в свою очередь, увеличивает интенсивность фотохимического стока озона в стратосферном цикле «нечетного» азота. На рис. 2 представлены относительные изменения концентраций озона и озонотивных компонент (в процентах к числу молекулярному случаю) при учете стока ОН на сернокислотном аэрозоле. Скорость гетерогенного стока рассчитывалась в соответствии с выражением (12), эффективность гибели в соответствии с [19] принималась равной 1, использовался вертикальный профиль удельной поверхности аэрозольных частиц из [15] со значением $A_{\text{max}} = 20 \text{ мкм}^2$ на высоте 18 км. На рис. 3 приводятся изменения в вертикальном профиле озона при различной мощности облака и высоте его максимума. Обращает на себя внимание тот факт, что при центрировании максимума облака на высоте 30 км дефицит озона уменьшается, поскольку интенсивность фотохимических процессов в газовой фазе увеличивается с высотой.

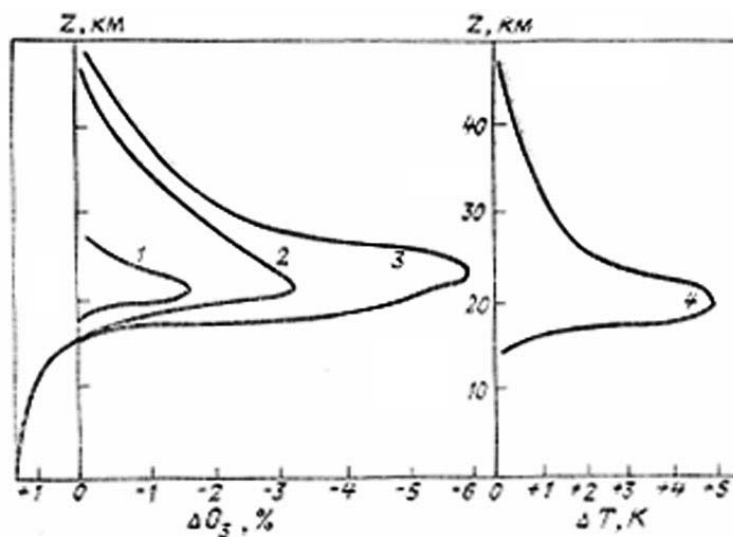


Рис. 1. Вариации концентрации озона при изменении температуры и потока диффузного излучения в зоне локализации вулканического аэрозольного облака: 1 — изменение концентрации озона (в процентах по отношению к чисто молекулярной атмосфере) при увеличении температуры в соответствии с кривой 4; 2 — изменение концентрации озона при учете увеличения температуры и аэрозольного рассеяния вулканическим облаком с эффективным альбедо 0,5; 3 — то же, по данным расчетов [3]; 4 — разогрев стратосферы в зоне локализации вулканического облака в соответствии с модельными оценками [3]

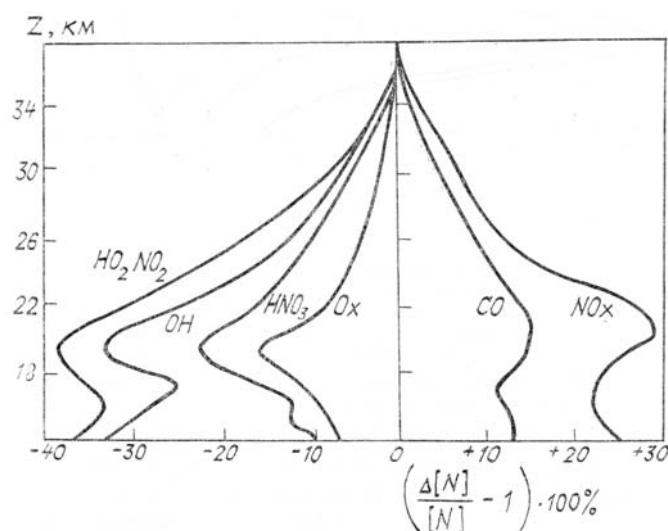


Рис. 2. Изменения концентраций ряда малых газовых составляющих в зоне локализации вулканического аэрозольного облака (в процентах по отношению к чисто молекулярному случаю) при учете гетерогенного распада ОН на поверхности сернокислотного аэрозоля

Рассмотренный выше механизм гетерогенной гибели гидроксила, приводящий в конечном итоге к уменьшению концентрации озона в вулканических аэрозольных облаках, усиливается по мере формирования облака и действует до тех пор, пока этот аэрозольный слой существует в нижней стратосфере. Именно поэтому уменьшение общего содержания озона регистрируется с конца 1982 года, что по времени совпадает с установлением аэрозольного слоя в нижней стратосфере (см. рис. 8).

Далее, наличие в составе вулканического пепла окиси алюминия (химический состав стратосферных проб вулканического пепла по масспектрометрическим данным приводится в табл. 1) позволяет предположить также и прямой распад молекул озона на поверхности аэрозоля, содержащего Al_2O_3 . Эффективность гетерогенного распада на такой поверхности для O_3 оценивается в пределах $10^{-4} \dots 10^{-5}$ [20]. Учет этого процесса с параметрами $\gamma = 5 \times 10^{-5}$ и $\eta = 0,17$ может привести к увеличению дефицита озона в облаке до 25–30% (см. рис. 3). Возможные эффекты, связанные с распадом озона на поверхности атмосферного аэрозоля, содержащего Al_2O_3 , подробно были изучены в [6]. Тем не менее вопрос о том, в какой степени условия протекания этой гетерогенной реакции на атмосферном аэрозоле, содержащем окись алюминия, соответствуют условиям лабораторных измерений с использованием таблетки из чистого Al_2O_3 , остается открытым, а кроме того, отсутствует достоверная информация о времени жизни вулканического пепла в стратосфере.

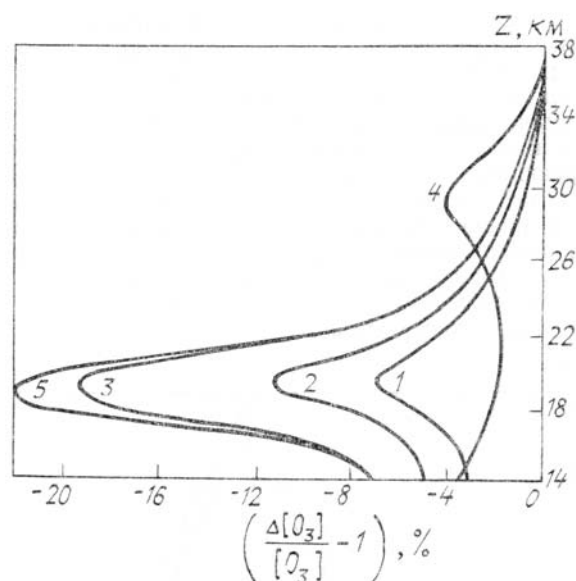


Рис. 3. Дефицит содержания озона при различной мощности и стратификации вулканического аэрозольного слоя: 1 — удельная поверхность аэрозоля в максимуме облака (максимум расположен на высоте 18 км) — 10 мкм^2 ; 2 — 20 мкм^2 ; 3 — 50 мкм^2 ; 4 — 20 мкм^2 (максимум расположен на высоте 30 км); 5 — 50 мкм^2 (дополнительно учтен сток O_3 на Al_2O_3 с $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$ и $\eta = 0,17$)

Таблица 1

Химический состав пепла Эль-Чичона [24]

Химический элемент	Относительная доля по массе, %
SiO_2	58,7
TiO_2	0,43
Al_2O_3	18,29
Fe_2O_3	2,97
MnO	0,15
MgO	1,70
CaO	4,93
Na_2O	4,40
K_2O	6,70
P_2O_5	0,14
S	0,76
H_2O^-	0,02
H_2O^+	1,09
Итого...	100,4

5. Стратосферные циклы «нечетных» азота и водорода при выбросе водяного пара и двуокиси серы

Фундаментальная роль водяного пара как фактора, вызывающего вариации термического режима и газового состава стратосферы, общеизвестна. Можно с уверенностью предполагать, что в случае выброса значительного количества H_2O в стратосферу в результате вулканической деятельности произойдут соответствующие изменения в концентрациях малых газов, входящих в группы нечетного кислорода, азота и водорода. Однако факт возрастания содержания водяного пара в стратосфере после вулканических извержений носит все еще дискуссионный характер. Так, с одной стороны, результаты аэростатных измерений содержания водяного пара контактными методами после извержения вулкана Сент-Хеленс дают величину порядка 40 млн^{-1} на высотах нижней стратосферы, что в 8–10 раз больше, чем в среднефоновых условиях [21]. Спутниковые наблюдения за эволюцией эруптивного облака Эль-Чичона также свидетельствуют о значительном увеличении концентраций паров воды в стратосфере [22], хотя авторы [23] высказывают предположение, что этот эффект, по крайней мере частично, может быть связан с ошибкой, вносимой аэрозолем при интерпретации наблюдений со спутников. С другой стороны, измерения содержания H_2O с аэростатов дистанционными оптическими методами в ИК области спектра не показывают сколько-нибудь значительного увеличения H_2O после извержения Эль-Чичона [23]. В этой связи важным источником дополнительной информации может быть анализ стратосферных вариаций содержания малых газовых компонент атмосферы, находящихся в тесной взаимосвязи с молекулами водяного пара. Как известно, основным фотохимическим источником гидроксила является реакция



Наземные спектроскопические измерения общего содержания OH в столбе атмосферы, выполненные в период 1977–1982 гг. авторами [25], показывают отчетливое 30%-ное увеличение этой величины в июле 1982 года. По современным представлениям можно выделить два процесса, которые могут в той или иной степени объяснить это явление. Во-первых, возможно увеличение потоков УФ излучения выше вулканического облака из-за аэрозольного рассеяния, что в свою очередь приводит к повышению эффективности фотолиза озона по каналу с образованием возбужденного атома кислорода:



при соответствующем увеличении интенсивности фотохимического источника OH посредством (16).

Однако расчеты, проведенные в рамках настоящей работы, показали, что в интервале значений эффективного альбедо для вулканического облака от 0,1 до 0,5 увеличение общего содержания гидроксила в столбе атмосферы не превышает 4–5% (рис. 4). Во-вторых, и это единственно возможное, на наш взгляд, объяснение полученных экспериментальных закономерностей — повышенное содержание водяного пара в стратосфере. Модельные расчеты (см. рис. 4), проведенные для различных отношений смеси водяного пара в стратосфере, показывают, что 30%-ное увеличение количества OH в столбе атмосферы может быть получено приблизительно при удвоении среднефоновых значений содержания H_2O . Кроме того, результаты численных экспериментов позволяют сделать вывод, что общее содержание гидроксила в столбе атмосферы наиболее чувствительно к выбросу водяного пара в верхнюю стратосферу (35–50 км), где расположен абсолютный максимум в вертикальном профиле концентрации OH (рис. 5). Эта ситуация, по-видимому, реализуется при мощных извержениях, подобных извержениям Эль-Чичона. Отметим также, что максимум общего содержания гидроксила, приходящийся, по данным наземной спектроскопии, на июль 1982 года, хорошо согласуется по времени с расчетным фотохимическим временем жизни H_2O на высотах максимальных концентраций гидроксила (рис. 6). Вместе с тем согласно полученным оценкам для фотохимического времени жизни воды в стратосфере (рис. 6) ниже 35 км повышенное содержание водяного пара может сохраняться более продолжительное время. Об этом помимо ряда прямых измерений свидетельствуют также результаты зондирования концентраций NO_2 и HNO_3 на высотах около 30 км с аэростатов в октябре 1982 года [23]. По данным авторов этой работы, отношение концентраций HNO_3/NO_2 на 180-е сутки после извержения возросло в 3 раза по сравнению с аналогичным периодом 1981 и 1983 годов. Этот эффект, как по выводам [23], так и по нашим расчетам, может рассматриваться как еще одно косвенное свидетельство существования повышенного содержания воды в стратосфере после вулканических извержений. Действительно, основным фотохимическим каналом связывания двуокиси азота в стратосфере является перевод ее в резервуарную компоненту HNO_3 :



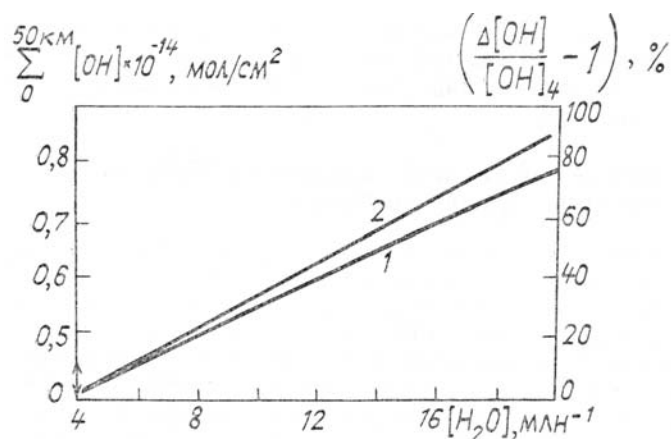


Рис. 4. Увеличение содержания гидроксила в столбе атмосферы в абсолютных единицах (левая шкала) и в процентах к фоновым условиям $4 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ (правая шкала) при возрастании содержания водяного пара в стратосфере: 1 — изменение содержания гидроксила в столбе атмосферы (0–50 км) по модельным расчетам в абсолютных единицах при росте отношения смеси водяного пара в стратосфере; 2 — то же в процентах, к фоновому случаю. Стрелкой показано увеличение содержания гидроксила в столбе атмосферы при учете эффекта аэрозольного рассеяния для эффективного альбеда облака, равного 0,5

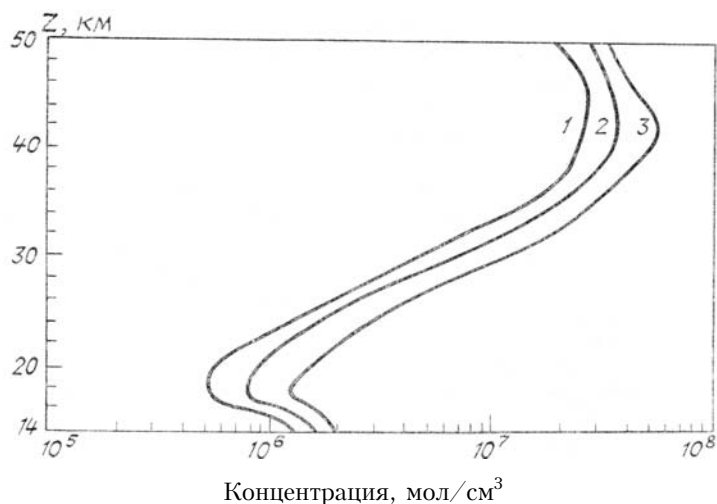


Рис. 5. Вертикальные профили концентрации гидроксила в стратосфере при различных отношениях смеси водяного пара: 1 — $4 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ (фоновый случай); 2 — $10 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$; 3 — $20 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$

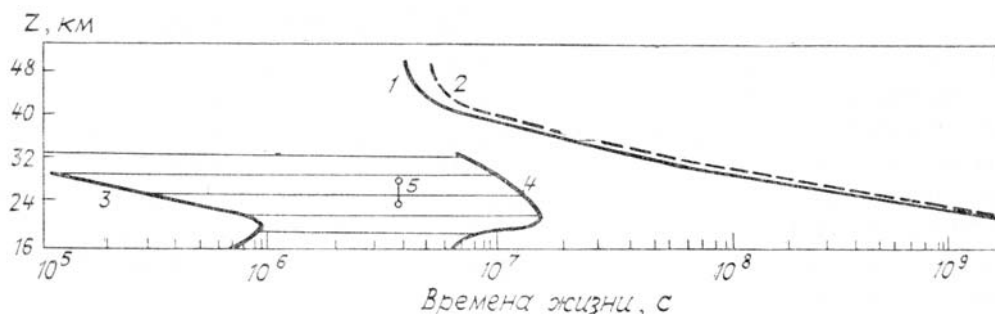


Рис. 6. Фотохимические времена жизни некоторых малых газовых составляющих в стратосфере: 1 — для водяного пара по нашим данным; 2 — то же, по данным [29]; 3 — для SO_2 по модельным оценкам (константа реакции (19) не зависит от давления); 4 — то же, но константа реакции (19) изменяется пропорционально давлению; 5 — время жизни SO_2 по данным натурального эксперимента после извержения Эль-Чичона [28]. Заштрихованный участок соответствует интервалу неопределенности в оценках (см. текст)

Выше было показано, что увеличение содержания водяного пара приводит к возрастанию концентрации OH и, как следствие, посредством (18) смещается уровень диспропорционирования между NO_2 и HNO_3 в сторону роста концентрации паров азотной кислоты и падения концентрации двуокси-

си азота. В табл. 2 приводятся результаты модельных расчетов отношения концентраций HNO_3/NO_2 , полученных нами для содержания паров воды в 4, 10 и 20 млн⁻¹. В соответствии с результатами, приведенными в этой таблице, величина рассчитываемого отношения увеличивается в 2,4 раза на высоте 30 км при увеличении отношения смеси водяного пара от 4 до 20 млн⁻¹.

Таблица 2

Отношение концентраций $[\text{HNO}_3]$ к $[\text{NO}_2]$ при различных значениях отношения смеси для H_2O в стратосфере

Z, км	Отношение HNO_3/NO_2 при различном содержа- нии водяного пара			*K
	4 млн ⁻¹	10 млн ⁻¹	20 млн ⁻¹	
16	9,12	11,84	15,84	1,7
20	4,44	6,44	9,91	2,2
26	1,76	2,51	3,88	2,2
30	0,77	1,03	1,85	2,4
34	0,36	0,48	0,84	2,3
40	0,10	0,14	0,26	2,6

*K – отношение $[\text{HNO}_3]$ к $[\text{NO}_2]$ (при содержании H_2O 20 млн⁻¹) деленное на отношение $[\text{HNO}_3]$ к $[\text{NO}_2]$ при содержании H_2O 4 млн⁻¹)

Авторы [23] предположили еще один механизм диспропорционирования NO_2 и HNO_3 за счет гетерогенной реакции $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$ на поверхности сернокислотного аэрозоля с константой 2×10^{-5} , но по их оценкам при среднефоновом содержании воды в стратосфере увеличение отношения HNO_3/NO_2 в этом случае не превышает 70%. Отметим, константа реакции N_2O_5 в газовой фазе не превышает $10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, так что константа гетерогенного процесса может рассматриваться как достаточно высокая. Изменения в вертикальных профилях концентраций $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ и HNO_3 на высотах 15–50 км при различном содержании водяного пара в стратосфере приводятся на рис. 7. Результаты, представленные на этом рисунке, свидетельствуют о том, что основные изменения в концентрациях этих компонентов при вариациях содержания H_2O происходят на диапазон высот 25–35 км.

Рассмотрение стратосферного цикла соединений серы выходит за рамки настоящей работы, поэтому сделаем лишь несколько замечаний. Хорошо известно, что двуокись серы, которая является основным продуктом вулканических извержений, считается в настоящее время и основным источником сернокислотного стратосферного аэрозоля. Окисление SO_2 , приводящее в конечном итоге к образованию паров серной кислоты, инициируется и лимитируется следующей газофазной фотохимической реакцией:



В ряде работ [15, 25] высказывается предположение, что взаимодействие SO_2 с OH приводит в конечном счете не только к образованию H_2SO_4 , но и к потреблению гидроксила. Последнее неверно, поскольку современная точка зрения на цикл окисления SO_2 предполагает восстановление баланса «нечетного» водорода в последующей стадии $\text{HSO}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2 + \text{M}$ [26]. Кроме того, все имеющиеся оценки скорости образования сернокислотного аэрозоля и времени жизни эруптивного SO_2 базируются на величине константы реакции (19) в пределах $1 \dots 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [2, 27]. Однако зависимости этой константы от температуры и в особенности от давления изучены недостаточно, что впоследствии (при уточнении этих зависимостей) может привести к значительной переоценке скорости образования паров серной кислоты и времени жизни SO_2 в стратосфере. В качестве иллюстрации этого утверждения на рис. 6 приведены значения времени жизни SO_2 на высотах стратосферы, полученные в предположении, что константа (19) не зависит от давления (кривая 3) и изменяется прямо пропорционально давлению. На этом же рисунке приводятся оценки времени жизни SO_2 по натурным измерениям на высотах 25–28 км, которое составляет около 40 суток [28]. Заштрихованный участок соответствует интервалу неопределенности.

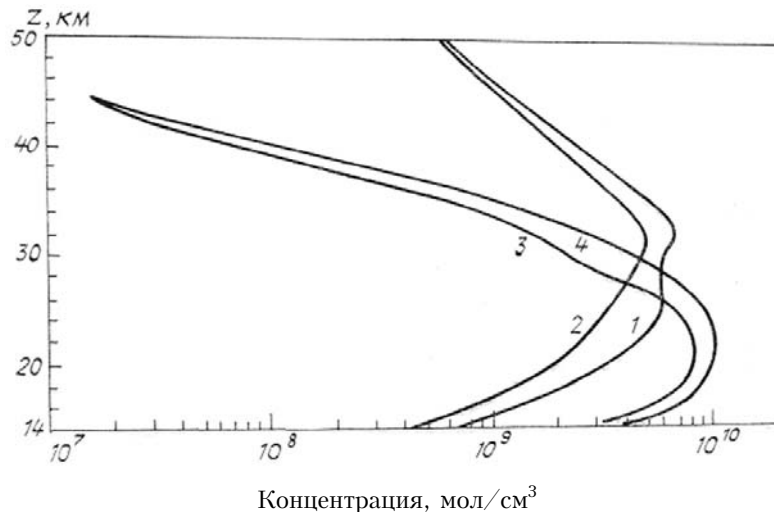


Рис. 7. Вертикальные профили концентраций $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ и HNO_3 при различных отношениях смеси водяного пара в стратосфере: 1 – NO_x , 3 – HNO_3 при $4 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$; 2 – NO_x , 4 – HNO_3 при $20 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$

6. Моделирование трендов озона и гидроксила при эволюции эруптивного облака Эль-Чичона

В качестве заключительного этапа моделирования воздействий эруптивного облака на содержание химически активных малых газов в стратосфере были проведены эксперименты с учетом эволюции аэрозольного слоя в реальном масштабе времени. При модельных расчетах в прогностическом режиме были сделаны следующие упрощающие предположения:

- эруптивное облако моделировалось в виде слоя сернокислотного аэрозоля, однородного и расположенного в интервале высот 16–21 км;
- изменение удельной поверхности аэрозоля в облаке соответствовало временному ходу содержания аэрозоля в столбе атмосферы выше 15 км (рис. 8) с максимальным значением 50 мкм^2 ;
- в момент извержения (показан стрелкой на рис. 8) содержание воды в стратосфере увеличивается до 10 млн^{-1} ;
- исходя из предварительных оценок (см. разделы 3 и 4), эффекты повышения температуры в зоне локализации облака и вклада рассеяния на аэрозольных частицах в процессы фотолиза не рассматривались. В фотохимическую часть модельных уравнений включался гетерогенный сток ОН на поверхности сернокислотного аэрозоля в соответствии с выражением (12).

Результаты численных прогностических экспериментов достаточно хорошо воспроизводят отмеченные в натурных измерениях тренды озона и гидроксила при эволюции эруптивного облака Эль-Чичона. В соответствии с рис. 8 максимум содержания гидроксила приходится на 100–120-е модельные сутки после извержения, что подтверждается наземными спектроскопическими измерениями [25]. Как уже указывалось ранее, образование максимума общего содержания гидроксила в столбе атмосферы именно в это время согласуется с временем жизни водяного пара в верхней стратосфере, где сосредоточено основное количество гидроксила. В это время слой вулканического сернокислотного аэрозоля только еще начинает формироваться в стратосфере (см. рис. 8). Затем по мере нарастания концентрации (удельной поверхности) аэрозольных частиц начинает усиливаться гетерогенный сток ОН, что в конечном итоге приводит к уходу «избыточного» гидроксила, образующегося в результате выброса водяного пара в стратосферу при извержении вулкана, и к установлению равновесной концентрации на уровне, близком к фону.

Уменьшение общего содержания озона начинает отчетливо проявляться на 200-е модельные сутки после извержения. Дефицит озона нарастает по мере формирования облака. Максимальное уменьшение общего содержания озона, достигающее 15%, приходится на 300–320 сутки после момента извержения.

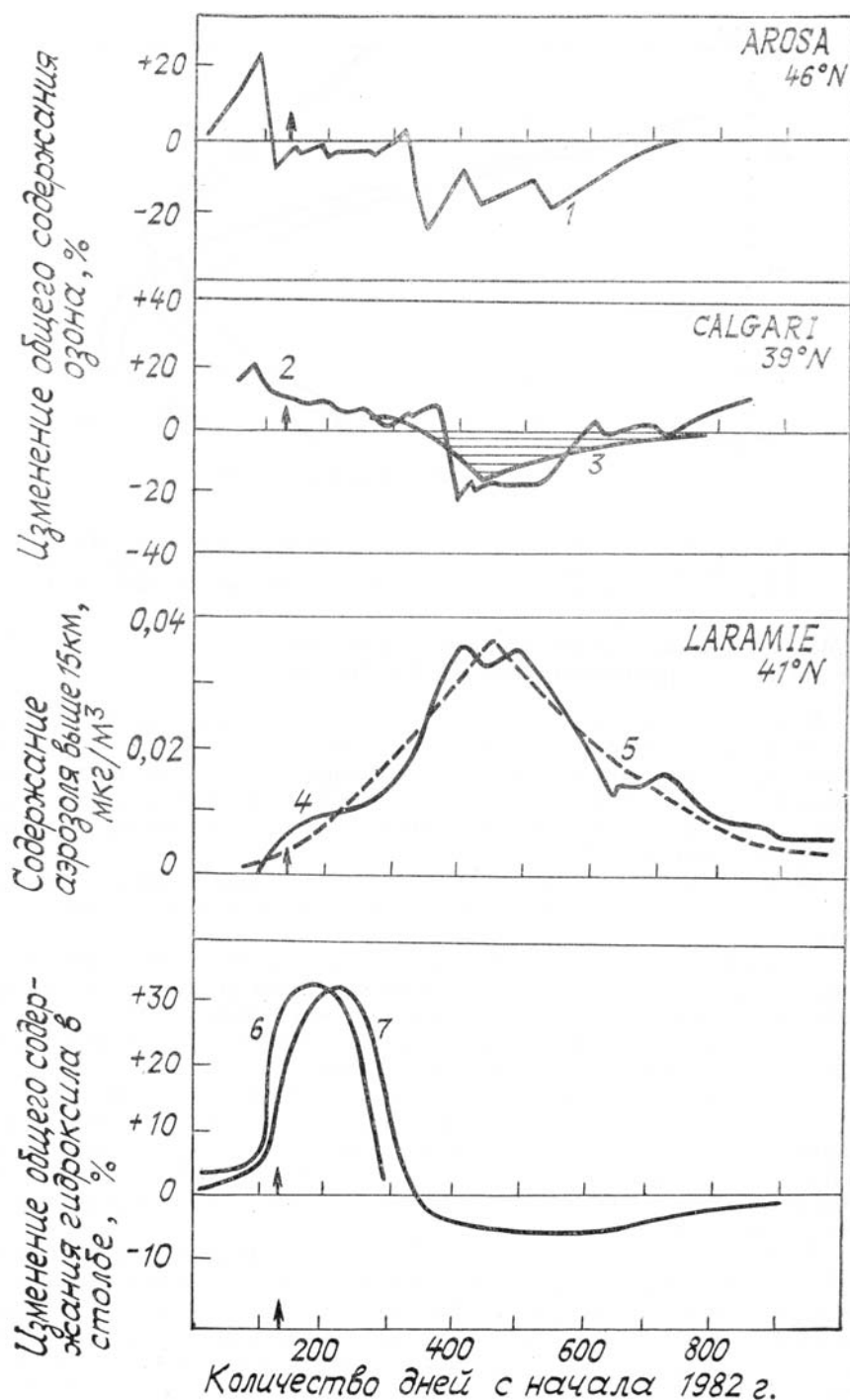


Рис. 8. Результаты численного прогностического эксперимента по воздействию вулканических выбросов на газовый состав стратосферы в процессе эволюции эруптивного облака: 1 — изменение общего содержания озона по данным станции Ароза (46° с.ш.) [15]; 2 — то же, по данным станции Калгари (39° с.ш.) [15]; 3 — временной ход изменения общего содержания озона в процессе эволюции эруптивного облака по модельным прогнозам; 4 — изменение общего содержания аэрозоля в столбе атмосферы выше 15 км по измерениям авторов [15]; 5 — интерполяция временной изменчивости общего содержания аэрозоля в эруптивном облаке, использованная в модельных расчетах; 6 — изменение общего содержания гидроксила в столбе атмосферы по наземным спектроскопическим измерениям [25]; 7 — то же, в процессе эволюции эруптивного облака по модельным прогнозам. Стрелкой показан момент извержения вулкана Эль-Чичон

7. Заключение

Проведенные численные эксперименты по моделированию изменений газового состава стратосферы в зоне локализации эруптивных облаков позволяют сформулировать следующие выводы:

- в установившемся квазистационарном аэрозольном вулканическом слое на высотах нижней стратосферы при величине удельной поверхности аэрозоля порядка 20 мкм^2 роль гетерогенных процессов в формировании баланса малых газовых составляющих сравнима с фотохимией в газовой фазе;
- вариации газового состава нижней стратосферы в первую очередь связаны с уровнем содержания гидроксила, который определяет степень диспропорционирования между концентрациями компонент семейства «нечетного азота» и резервуарными компонентами, что в свою очередь является главным фактором в фотохимической деструкции озона;
- отмеченные при экспериментальных наблюдениях и в проведенных численных экспериментах закономерности в поведении концентраций OH , HNO_3 и NO_2 до и после извержения говорят в пользу существования выбросов большого количества водяного пара в стратосферу во время вулканической активности, причем в средней стратосфере ($\approx 30 \text{ км}$) повышенное фоновое содержание водяного пара может сохраняться значительное (до нескольких сот дней) время;
- фотохимические модели атмосферы с включением в них основных гетерогенных процессов обеспечивают хорошее, качественное согласие теоретических представлений с экспериментальными данными при прогнозе вариаций газового состава стратосферы после вулканических извержений.

1. Кондратьев К.Я. Природные и антропогенные изменения климата. Итоги науки и техники. Т. 16. Сер. Метеорология и климатология. М.: ВИНТИ. 1986. 350 с.
2. Кароль И.Л., Розанов В.Е., Фролькис В.Н. и др. Радиационные фотохимические модели атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат. 1986. 192 с.
3. Vupputuri R. K. R. // *Atmosphere—Ocean*. 1985. V. 23. № 4. P. 359—374.
4. Barth C.A. *Res. Lett.* 1983. V. 10. № 11. P. 993—996.
5. Звенигородский С.Г. // Межвузовский сборник. ЛГМИ. Л.: Изд. ЛПИ. 1984. Вып. 84. С. 96—107.
6. Звенигородский С.Г., Смышляев С.П. // *Изв. АН СССР. ФАО*. 1985. Т. 21. № 10. С. 1056—1063.
7. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Под ред. Д. Мак-Краена. М.: Мир. 1979. 512 с.
8. Куликов Ю.М. Численное моделирование процессов химической кинетики в атмосфере планеты. 1976. 46 с. (Препринт / ИИМ АН СССР, № 45).
9. Горинев А.С., Магомедов К.М. // *Ж. выч. матем. и матем. физики*. 1973. Т. 13. № 5. С. 1264—1272.
10. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука. 1978. 351 с.
11. Turco R.P., Whitten R.C. // *J. Geophys. Res.* 1974. V. 79. № 22. P. 3179—3185.
12. Isaksen I. S. A. // *Geophys. Norvegica*. 1977. V. 81. № 4. P. 1125—1132.
13. Pittcock A. B. // *Nature*. 1965. V. 207. № 4493. P. 182.
14. Cadle R.D., Crutzen P.J., Ehhalt D. // *J. Geophys. Res.* 1975. V. 80. № 24. P. 3381—3385.
15. Hoffman D.J., Rosen J.M. Post El Chichon ballonborne measurments of middle atmospheric aerosol properties related to heterogeneous ozone reactions: Proceedings of MAP Workshop on Climatic Ozone Variations. Austria. Salzburg. 1985.
16. Olszyna K., Cadle R.D., de Pena R.G. // *J. Geophys. Res.* 1979. V. 84. № C4. P. 1771—1775.
17. Grams G., Fiocco G. // *J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. P. 3528—3542.
18. Еланский Н.Ф., Кадышев Е.А., Ситнов С.А. О реакции глобального распределения озона в атмосфере на извержение вулкана Эль-Чичон: Материалы международного совещания по климатическим вариациям озона. Австрия. Зальцбург. 1985.
19. Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Смышляев С.П., Розенштейн В.А. // *Химическая физика*. 1987. Т. 6. № 1. С. 81—87.
20. Звенигородский С.Г., Сирота В.Г., Хворостовский С.Н. и др. // *Журнал прикладной химии*. 1985. № 4. С. 569—575.
21. Murkay D.G. // *Science*. 1981. № 211. P. 823—824.
22. Kley D., Kelley K. // *EOS Trans. AGU*. 1982. V. 63. P. 901—906.
23. Roscoe H.K. // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. № D5. P. 5405—5419.
24. Patterson E.M., Pollard C.O., Galindo I. // *Geophys. Res. Lett.* 1983. V. 10. № 4. P. 317—330.
25. Burnet C.R., Burnet E.B. // *J. Geophys. Res.* 1984. V. 89. № D6. P. 9603—9611.
26. Crutzen P.J., Schmailzl U. // *Planet. Space Sci.* 1983. V. 31. № 9. P. 1009—1032.
27. CODATA BULLETENE. № 45. USA. 1980.
28. Hoffman D.J., Rosen J.M. // *J. Geophys. Res.* 1984. V. 89. № D3. P. 4883—4890.
29. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат. 1987. 413 с.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
6 июля 1988 г.

S. G. Zvenigorodsky, S. P. Smishlyayev. Model Computations of the Volcanic Cloud Effect on the Stratospheric Photochemistry.

The effect of a volcanic cloud on the stratospheric trace gas composition after the El Chichon eruption was simulated by means of a 1-D photochemical model of the atmosphere (0—50 km). The heterogeneous hydroxyl decomposition on the surface of the sulphuric acid aerosol particles was found to be the dominant mechanism responsible for the ozone sink in volcanic clouds. The model and experimental data on a number of the trace gas constituents are discussed.