

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В ОБЛАКАХ. НЕОБХОДИМО ЛИ ИХ УЧИТЬ В МОДЕЛЯХ?

^{1, 2}М.Ю. Аршинов, ¹Б.Д. Белан, ³Ф. Нэдэлек, ⁴Ж.-Д. Париж, ⁴Ф. Сиа, ¹Г.Н. Толмачев, ¹А.В. Фофонов

PECULIARITIES OF DISTRIBUTION OF GAS IMPURITIES IN CLOUDS. SHOULD THEY BE TAKEN INTO ACCOUNT IN MODELS?

^{1, 2}М.Ю. Arshinov, ¹B.D. Belan, ³P. Nedelev, ⁴J.-D. Paris, ⁴P. Ciais, ¹G.N. Tolmachev, ¹A.V. Fofonov

По данным самолетного зондирования исследуются распределения O_3 , CO и CO_2 внутри облачных слоев. Показано, что внутри облака наблюдается рост концентрации оксида углерода на величину 14.1 ± 10.4 млрд $^{-1}$ и уменьшение содержания диоксида углерода на 4.7 ± 2.6 млн $^{-1}$ и озона на 11–15 млрд $^{-1}$. Анализируется избыток CO и дефицит O_3 и CO_2 в облаках различных форм. Приводятся два возможных механизма, которые обеспечивают избыток CO в облаках. Выполнены оценки глобального вклада указанных явлений, показавшие, что значения избытка CO и дефицита O_3 и CO_2 соизмеримы с их глобальным содержанием.

According to the plane sounding, distributions of O_3 , CO and CO_2 inside cloudy layers were examined. An increase in concentration of carbon oxide by 14.1 ± 10.4 ppb and a decrease in content of carbon dioxide and ozone by 4.7 ± 2.6 ppm and 11–15 ppb respectively were observed inside a cloud. Excess of CO and deficiency of O_3 and CO_2 in clouds having various forms was analyzed. Two possible mechanisms providing the excess of CO in clouds were proposed. The global contribution of phenomena under consideration was assessed. Estimates obtained showed that values of excess of CO and deficiency of O_3 and CO_2 were comparable with their global contents.

Введение

Возможные глобальные изменения окружающей среды и климата приводят к необходимости все более точного учета мощности источников и стоков примесей, находящихся в атмосфере, которые могут внести вклад в радиационный баланс нашей планеты. Одним из возможных стоков газообразных примесей из воздуха является их взаимодействие с облачными каплями [Seinfeld, Pandis, 1998; Kolb et al., 2010; Lim et al., 2010]. Выполненные ранее исследования показали, что мощность стока озона в облаках соизмерима с бюджетом содержания озона в тропосфере [Wang, Sassen, 2000; Аршинов и др., 2010]. Согласно [Seinfeld, Pandis, 1998; Kolb et al., 2010], можно ожидать подобного эффекта и при анализе других газовых компонентов воздуха.

Измерения распределения парниковых и окисляющих атмосферу газов проводятся в настоящее время достаточно интенсивно [Аршинов и др., 2009, Font et al., 2010; Gatti et al., 2010; Pommier et al., 2010], однако в основном они выполняются вне облаков в ясной атмосфере. Поэтому данных о распределении газов в облаках крайне мало. Возможно, из-за этого сток газов в облаках до сих пор не оценен.

Выполненные авторами в последние годы крупномасштабные эксперименты по самолетному зондированию парниковых и окисляющих газов, когда в силу специфики полета приходилось пересекать облака [Paris et al., 2008; 2009a, b; 2010a, b], позволяют восполнить этот пробел. Настоящая работа посвящена исследованию распределения в облаках оксида и диоксида углерода и оценке объема их изменения в облачном слое.

Методы исследования

Работы выполнялись на самолете лаборатории АН-30 «Оптик-Э» [Зуев и др., 1992]. Современное состояние его измерительного комплекса приведено в [Antokhin et al., 2012]. Районы экспериментов, описание маршрутов и особенности измерений подробно изложены в [Paris et al., 2008; 2009a, b; 2010a, b; Антохин и др., 2009].

Для измерения распределения диоксида углерода CO_2 на борту самолета-лаборатории использовался недисперсионный инфракрасный газоанализатор CO_2/H_2O модели LI-6262 с тремя поверочными смесями. Прибор обеспечивал измерение концентрации CO_2 в диапазоне 0–3000 млн $^{-1}$ и H_2O 0–7.5 кПа с погрешностями не выше 1 млн $^{-1}$ и 5 % соответственно.

Измерение концентрации оксида углерода CO проводилось корреляционным газоанализатором модели 48-CTL фирмы Thermo Environmental Instruments. Диапазоны измерений: 0–5000, 1000, 5000, 10 000 млрд $^{-1}$. Предел детектирования составлял 40 млрд $^{-1}$, погрешность измерений – 1 %.

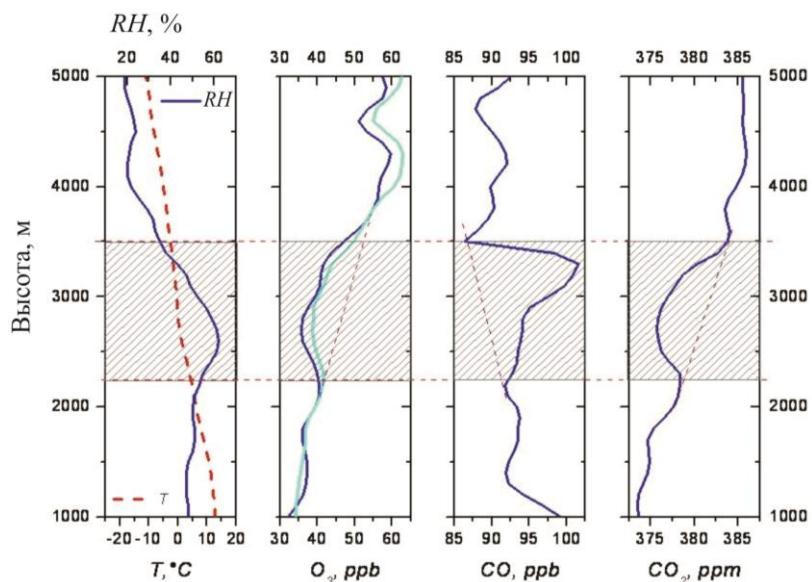
Поскольку наличие водяного пара может влиять на результаты измерений, на входе заборного тракта перед приборами устанавливались осушитель на базе патрона, содержащего P_2O_5 , и холодильник, вымораживающий остатки водяного пара.

Имеется проблема измерения концентрации озона в условиях, отклоняющихся от фоновых. Ранее она обсуждалась в [Grosjean, 1985; Kleindienst et al., 1993; Hudgens et al., 1994; Аршинов и др., 2002; Dunlea et al., 2006]. Поэтому на борту одновременно работали три озонометра: хемилюминесцентный 3-02П, разработанный и изготовленный в ЗАО «ОПТЭК» (Санкт-Петербург, Россия), и два ультрафиолетовых модели 49C Thermo Environment Inc. (США). Озонометры калибровались с помощью генератора озона ГС-2 (ЗАО «ОПТЭК»). Подвод и отвод воздуха от приборов осуществлялся по тефлоновым трубкам.

Пересечение облаков контролировалось визуально, а также по записям метеовеличин и счетной концентрации аэрозоля. К сожалению, самолет-лаборатория не оснащен измерительным комплексом для регистрации структуры облаков и их водности. Поэтому дать описание структуры исследуемых облаков, фазы воды в них и распределения водности по высоте не представляется возможным. Это несколько снижает полноту проведенного исследования.

Результаты измерений

Типичные распределения озона, оксида и диоксида углерода в облачном слое приведены на рисунке.



Распределения в облаке Ас температуры T и относительной влажности воздуха RH , озона, оксида и диоксида углерода 3 июля 2009 г. в районе Омска (облачный слой на высотах 2250–3500 м). Штриховая линия – распределение вне облака.

Таблица 1

Изменение концентрации озона, оксида и диоксида углерода в облаках

	ΔO_3 , млрд $^{-1}$ (X)	ΔO_3 , млрд $^{-1}$ (TEI)	ΔCO , млрд $^{-1}$	ΔCO_2 , млрд $^{-1}$	Толщина облаков, км
Среднее	11	15	+14.1	-4.7	1.5
СКО	5	8	10.4	2.6	0.8
Минимум	-3	-6	+4	-1	0.4
Максимум	-25	-34	+53	-12	4.5

Примечание. X – хемилюминесцентный, TEI – ультрафиолетовый озонометры.

Видно, что внутри облачного слоя происходят уменьшение концентрации озона и диоксида углерода и рост концентрации оксида углерода. Подобная картина наблюдается во всех 158 случаях пересечения облаков, включенных в обработку.

Средние характеристики и диапазоны изменений концентрации O_3 , CO и CO_2 в облаках приведены в табл. 1. Видно, что средняя толщина облаков, в которых проводились эксперименты, составляет 1.5 ± 0.8 км, минимальная вертикальная протяженность – 0.4 км, максимальная – 4.5 км.

Средний рост концентрации оксида углерода составил 14.1 ± 10.4 млрд $^{-1}$ и изменялся от 4 до 53 млрд $^{-1}$. Уменьшение концентрации диоксида углерода в среднем составило 4.7 ± 2.6 млн $^{-1}$, диапазон изменений – от -1 до -12 млн $^{-1}$. Среднее значение концентрации озона в облаке составляло 11 и 15 млрд $^{-1}$ для каждого типа озонометров соответственно. При этом коэффициент вариаций достигал 50 %. Полученные значения оказались значительно выше по сравнению с результатами, полученными в [Reichardt, 1996; Wang, 2000; Jacob, 2000]. Здесь, возможно, играют роль как физико-географические особенности региона исследований, так и периоды проведения экспериментов.

Таблица 2 дает представление об изменении концентрации O_3 , CO и CO_2 в разных формах облаков.

Видно, что в зависимости от типа облаков концентрация CO в них может изменяться от 9.1 ± 4.0 млрд $^{-1}$ в Ас до 21.0 ± 16.2 млрд $^{-1}$ в Ас. Падение концентрации CO_2 минимально в Си (3.9 ± 1.6 млн $^{-1}$) и максимально в Ас (7.2 ± 3.1 млн $^{-1}$), уменьшение концентрации озона в Сб в 1.75 раза превышает такую же характеристику в облаках Ас. В Сб также отмечается наибольший диапазон изменения содержания озона. Наибольшее относительное изменение наблюдается в облаках Ас (достигает 27 %). Минимальное относительное изменение (17 %) зафиксировано в трех типах облаков: Си, Ст, Ас. По-видимому, это обусловлено их водностью, причем какой-то зависимости от яруса или способа образования облаков по данным табл. 2 не обнаружено.

Обсуждение полученных результатов

Падение концентрации O_3 и CO_2 в облаках происходит из-за взаимодействия озона с каплями и хорошей растворимости диоксида углерода в водной среде [Seinfeld, Pandis, 1998].

Рост концентрации CO в облаках отмечался также в работе [Crawford et al., 2003]. Авторы показали, что концентрация оксида углерода в облаках на 15–30 % больше, чем в околооблачном пространстве, но они никак не интерпретировали данный факт. В наших экспериментах рост концентрации в зависимости от формы облаков изменялся от 9 % в Ас до 20 % в Ас.

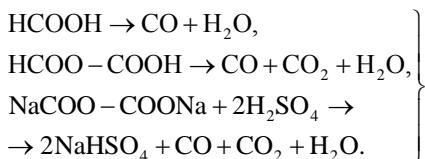
Таблица 2

Изменение концентрации оксида, диоксида углерода и озона в разных формах облаков

Форма облаков	CO						
	St	Sc	Cu	Cb	As	Ac	Cs
Среднее	+16.0	+12.3	+14.2	+15.3	+9.1	+21.0	+4
СКО	±7.9	±9.5	±9.9	±10.2	±4.0	±16.2	
Минимум	+7	+5	+6	+8	+4	+8	
Максимум	+22	+26	+40	+32	+15	+53	
CO ₂							
Среднее	-5.7	-5.0	-3.9	-4.0	-7.2	-3.7	-1
СКО	±4.2	±2.3	±1.6	±2.0	±3.1	±1.7	
Минимум	-1	-3	-2	-1	-3	-1	
Максимум	-9	-9	-7	-6	-12	-6	
O ₃							
Среднее	-10	-9	-11	-14	-11	-8	-4
СКО	±4.6	±2.3	±4.9	±5.2	±5.1	±1.7	
Минимум	-1	-7	-7	-8	-3	-1	
Максимум	-4	-11	-16	-25	-18	-6	
Число случаев	-15	16	23	36	30	26	1

Для того чтобы выяснить, в результате каких процессов может появиться дополнительное количество CO, обратимся к работе [Глинка, 1995]. Согласно классическим представлениям, оксид углерода может образоваться при горении угля при недостатке кислорода, взаимодействии диоксида углерода с раскаленным углем, нагревании карбоната кальция с цинком, взаимодействии углекислого газа с цинком, пропускании водяного пара над раскаленным углем. Понятно, что такие условия в облаках отсутствуют.

В работе [Глинка, 1995] указывается еще один возможный механизм: действие серной кислоты как водоотнимающего средства на муравьицу или щавелевую кислоту, а также щавелевокислый натрий:



Щавелевая и муравьиная кислоты могут присутствовать в облачных каплях [Seinfeld, Pandis, 1998]. Обнаруживаются в них и ионы Na [Aleksic, 2010]. Это позволяет предположить, что такой цикл может реализовываться в реальных условиях, однако возникает вопрос о его значимости.

По нашему мнению, более вероятен другой процесс, в котором в облако может поступать дополнительное количество CO. Он отмечен достаточно давно [Мазин, 1982] и заключается в следующем. Поскольку облака не могут существовать без восходящих движений в атмосфере, в облака снизу всегда будут поступать новые порции воздуха, пока они существуют. Распределение CO по вертикали таково, что внизу его концентрация в основном выше, чем в более высоких слоях [Аршинов и др., 2009; Font et al., 2010]. В то же время оксид углерода относится к плохо растворимым газам [Глинка, 1995]. Следовательно, поступающий в облако CO не будет соеди-

няться с облачными каплями. Циркуляция воздуха в окрестностях облака [Мазин, 1982] приводит к тому, что в облако поступает воздух из нижних слоев, обогащенных CO. Вокруг облака наблюдается область нисходящих движений, внутри которой воздух переносится сверху вниз, т. е. из слоев, в которых содержание CO понижено. Таким образом, образуется разница в концентрациях, отмеченная нами и авторами работы [Crawford, 2003].

Гипотеза Мазина была сформулирована для атмосферного аэрозоля. Предпринятая проверка выполнимости гипотезы [Белан и др., 1987] полностью подтвердила ее справедливость для аэрозоля. Учитывая, что аэрозоль по вертикали распределен подобно оксиду углерода, можно полагать, что подобный механизм будет эффективен и для компонента воздуха.

Оценка масштаба изменения содержания O₃, CO и CO₂ в тропосфере

Для оценки значимости процессов изменения концентрации оксидов углерода в облаках воспользуемся подходом, использовавшимся ранее [Аршинов, 2010].

Согласно справочнику [Атмосфера, 1991], среднегодовой балл облачности на земном шаре составляет величину 5.8, т. е. 58 % его поверхности покрыто облаками. Площадь земного шара равна $5.1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2$. Взяв толщину облачного покрова 1.5 км, полученную в ходе проведенных экспериментов, получим объем, в котором концентрация CO повышена, а концентрации O₃ и CO₂ понижены. По данным табл. 1 увеличение CO происходит в среднем на 14.1 млрд⁻¹, уменьшение CO₂ – на 4.7 млн⁻¹, уменьшение концентрации O₃ по минимальному озонометру составляет 11 млрд⁻¹, по максимальному – 15 млрд⁻¹. После перевода в массовые концентрации это будет 13.6 мкг/м³, 7.1 мг/м³ и 22 или 30 мкг/м³ соответственно. Перемножая объем на избыток или дефицит концентрации, полу-

ним 6.9 Тг СО/год, 3.2 Пг CO₂/год и 97.6 или 133.1 Тг O₃.

По данным [Seiler, 1974], содержание CO в атмосфере после вычета источников и стоков оценивается величиной 410 Тг/год. Следовательно, прибавка, которую дает повышение концентрации CO в облаках, должна увеличить это значение на 1.5 %, так как при подсчете баланса этот эффект не учитывался [Seiler, 1974].

По последним оценкам баланса углерода в атмосфере глобальное содержание CO₂ представляется величиной 121.7 Пг/год [Beer et al., 2010]. Следовательно, полученная нами оценка дает величину 2.6 % от годового баланса.

Полученная оценка стока озона в облаках близка величинам годового баланса озона в тропосфере, приведенным в работах [Prughniewich et al., 1977; Routhier, 1980], которые составляют соответственно 141 и 241 Тг/год.

Следует подчеркнуть, что были сделаны весьма грубые оценки. Например, появились данные о том, что облачность покрывает более значительную поверхность земного шара. По данным [Rossow et al., 1999], для летнего времени эта величина может составлять 6.75 ± 0.12 балла, но вряд ли облачность будет одинаковой по вертикальной протяженности, кроме того, полеты не проводились в мощных кучево-дождевых облаках.

В заключение подчеркнем, что, как и в случае с озоном [Аршинов и др., 2010], учет особенностей распределения газовых компонентов в облаках при оценке их баланса в атмосфере крайне необходим. Эти же компоненты при моделировании воздействия облаков на газовый состав атмосферы, как правило, не учитываются [Алоян и др., 2010].

Исследования выполнены Международной ассоциированной лабораторией «МАЛ ЯК-АЭРОСИБ» при поддержке CNRS, междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН № 35, 70 и 131, грантов РФФИ № 11-05-00470, 11-05-00516, 11-05-93116 и 11-05-93118, госконтрактов Минобрнауки № 02.740.11.0674, 14.740.11.0204 и 11.519.11.5009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. Моделирование конвективной облачности и ее влияния на газовый состав атмосферы // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46, № 6. С. 771–785.

Антохин П.Н., Аршинова В.Г., Аршинов М.Ю. и др. Блокирующая роль Уральских гор в трансграничном переносе примесей из Европы в Азию // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23, № 11. С. 937–941.

Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Краснов О.А. и др. Сравнение ультрафиолетового и хемилуминесцентного озонометров // Там же. 2002. Т. 15, № 8. С. 723–726.

Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К. и др. Вертикальное распределение парниковых газов над Западной Сибирью по данным многолетних измерений // Там же. 2009. Т. 22, № 5. С. 457–464.

Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Толмачев Г.Н., Фофонов А.В. Масштаб деструкции тропосферного озона в облаках // Там же. 2010. Т. 23, № 2. С. 43–46.

Атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 510 с.

Белан Б.Д., Задде Г.О., Рассказчикова Т.М. Атмосферный аэрозоль в облачных условиях // Метеорология и гидрология. 1987. № 4. С. 38–45.

Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.

Зуев В.Е., Белан Б.Д., Кабанов Д.М. и др. Самолет-лаборатория АН-30 «Оптик-Э» для экологических исследований // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5, № 10. С. 1012–1021.

Мазин И.П. О взаимодействии облаков с окружающей их аэрозольной средой // Метеорология и гидрология. 1982. № 1. С. 54–61.

Aleksic N., Dukett J.E. Probabilistic relationship between liquid water content and ion concentrations in cloud water // Atmos. Res. 2010. V. 98, N 2–4. P. 400–405.

Antokhin P.N., Arshinov M.Yu., Belan B.D., et al. Optik-É AN-30 aircraft laboratory: 20 years of environmental research // J. Atmospheric and Oceanic Technology. 2012. V. 29, N 11. P. 64–75.

Beer C., Reichstein M., Tomelleri E., et al. Terrestrial gross carbon dioxide uptake: Global distribution and covariation with climate // Science. 2010. V. 329, N 5993. P. 834–838.

Crawford J., Olson J., Davis D., et al. Clouds and trace gas distributions during TRACE-P // J. Geophys. Res. 2003. V. 108, N D21. P. 8818. doi:1029/2002JD003177.

Dunlea E.J., Herndon S.C., Nelson D.D., et al. Technical note: Evaluation of standard ultraviolet absorption ozone monitors in a polluted urban environment // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6, N 10. P. 3163–3180.

Font A., Morquij J.-A., Curcoll R., et al. Daily carbon surface fluxes in the West Ebre (Evro) watershed from aircraft profiling on late June 2007 // Tellus B. 2010. V. 62, N 5. P. 427–440.

Gatti L.V., Miller G.B., D'Amelio M.T.S., et al. Vertical profiles of CO₂ above Eastern Amazonia suggest a net carbon flux to the atmosphere and balanced biosphere between 2000 and 2009 // Tellus B. 2010. V. 62, N 5. P. 581–594.

Grosjean D., Harrison J. Response of chemiluminescent NO_x analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants // Environ. Sci. Technol. 1985. V. 19, N 9. P. 862–872.

Hudgens E.E., Kleindienst T.E., McElroy F.F., Ollison W.M. A study of interferences in ozone UV and chemiluminescence monitors measurement of toxic and related air pollutants // J. Air Waste Manage. Assoc. 1994. V. 44. P. 405–416.

Huntzicker J.J., Johnson R.L. Investigation of an ambient interference in the measurement of ozone by ultraviolet absorption photometry // Environ. Sci. Technol. 1979. V. 13, N 11. P. 1414–1416.

Jacob D. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone // Atmos. Environ. 2000. V. 34, N 12–14. P. 2131–2159.

Kleindienst T.E., Hudgens E.E., Smith D.F. Comparison of chemiluminescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants // J. Air Waste Manage. Assoc. 1993. V. 43. P. 213–223.

Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D., et al. An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 21. P. 10561–10605.

Lim Y.B., Tan Y., Perri M.J., et al. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation // Ibid. 2010. V. 10, N 21. P. 10521–10539.

Paris J.-D., Ciais P., Nedelec P., et al. The YAK-AEROSIB transcontinental aircraft campaigns: New insights on the transport of CO₂, CO and O₃ across Siberia and in the Northern Hemisphere // Tellus B. 2008. V. 60, N 4. P. 551–568.

Paris J.-D., Ciais P., Nedelec P., et al. Large-scale aircraft observations of ultra-fine and fine particle concentrations in the remote Siberian troposphere: New particle formation studies // Atmos. Environ. 2009a. V. 43, N 6. P. 1302–1309.

Paris J.-D., Stohl A., Nedelec P., et al. Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: Source characterization and plume evolution from airborne measurements // Atmos. Chem. Phys. 2009b. V. 9, N 23. P. 9315–9327.

Особенности распределения газовых примесей в облаках. Необходимо ли их учитывать в моделях?

- Paris J.-D., Stohl A., Nedelev P., et al. Source-receptor relationships for airborne measurements of CO₂, CO and O₃ above Siberia: A cluster-based approach // *Atmos. Chem. Phys.* 2010a. V. 10, N 4. P. 1671–1687.
- Paris J.-D., Stohl A., Nedelev P., et al. New insights on the chemical composition of the Siberian air shed from the YAK-AEROSIB aircraft campaigns // *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 2010b. V. 91, N 5. P. 12–17.
- Pommier M., Law K.S., Clerbaux C., et al. IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns // *Ibid.* 2010. V. 10, N 21. P. 10655–10678.
- Pruchniewich P.G., Fabian P. Meridional distributions of ozone in troposphere and its seasonal variations // *J. Geophys. Res.* 1977. V. 82. P. D15. P. 2063–2073.
- Reichardt J., Ansmann A., Serwazi M., et al. Unexpectedly low ozone concentration in midlatitude tropospheric ice clouds: A Case Study // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23, N 15. P. 1929–1932.
- Rossow W.B., Schiffer R.A. Advances in understanding clouds from ISCCP // *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 1999. V. 80, N 11. P. 2261–2287.
- Routhier F. Free tropospheric and boundary layer airborne measurements of ozone over the latitude range of 58° S to 70° N // *J. Geophys. Res.* 1980. V. 85. P. C12. P. 2848–2960.
- Seiler W. The Cycle of atmospheric CO // *Tellus.* 1974. V. 26, N 1. P. 116–135.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, New York, 1998. 1223 p.
- Wang Z., Sassen K. Ozone destruction in continental clouds: An aircraft case study // *J. Appl. Meteorol.* 2000. V. 39. N 6. P. 875–886.

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

³Лаборатория аэробиологии, Тулуза, Франция

⁴Лаборатория исследования климата и окружающей среды, Париж, Франция