УДК 551.510.534

Повышенная влажность в стратосфере как фактор усиления разрушения озона в Арктике по данным Aura MLS

О.Е. Баженов*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 7.06.2017 г.

На основе анализа данных Aura MLS показано, что температура в стратосфере Арктики была намного ниже нормы в течение всего периода январь—март 2011 г. в интервале высот 20—35 км. Это привело к значительному распространению полярных стратосферных облаков (ПСО), которые формировались наиболее интенсивно на высотах и в периоды минимальных температур (максимального падения температуры ниже порога образования ПСО). Основные потери озона наблюдались в марте. Этому способствовало фотохимическое высвобождение хлора, избежавшего деактивации ввиду дефицита азота, вызванного денитрификацией в ходе частых явлений дегидратации, о чем могут свидетельствовать колебания высоты максимального отклонения влажности от многолетней нормы. Повышенная влажность в стратосфере увеличила пороговую температуру образования ПСО, просуществовавших до конца марта; в результате был повышен порог активации хлора и, таким образом, отсрочена его деактивация. Это еще более увеличило уровень суммарных потерь озона в марте 2011 г.

Ключевые слова: стратосфера, температура, влажность, озон, спутниковые данные, аномальные изменения; stratosphere, temperature, humidity, ozone, satellite data, anomalous variations.

Введение

За время, прошедшее с момента появления первых свидетельств возникновения озоновой аномалии в Арктике в марте 2011 г., сформировалось более четкое представление о механизмах ее формирования [1]. Зимой и весной 2010-2011 гг. в Арктике необычайно долго наблюдался устойчивый стратосферный полярный вихрь. Транспортный барьер на краю вихря в феврале-марте был сильнейшим за последние 30 лет. Температуры ниже T_{NAT} ~ 195 К (температурного порога образования полярных стратосферных облаков (ПСО) Ia) сохранялись до конца марта в интервале высот 15-23 км [2]. Температура в стратосфере Арктики в марте 2011 г. была второй наименьшей за период 1979-2011 гг., а арктический полярный вихрь был третьим или четвертым по продолжительности за историю спутниковых наблюдений. О высокой изолированности вихря говорит, например, стабильно низкая концентрации N2O, которая незначительно повышалась лишь в короткие периоды минорных стратосферных потеплений благодаря обмену с областями за пределами вихря [3]. Изолированность вихря способствовала накоплению оптически активных резервуарных газов Cl₂, HOCl, BrCl и HOBr. По окончании полярной ночи произошло высвобождение накопившихся галогенных радикалов с последующим быстрым разрушением озона [4]. Неуклонно понижалась температура, что ускорило неадиабатическое оседание воздуха из вышележащих слоев и, в частности, привело к росту влажности, генерируемой в высоких слоях в результате окисления метана [5]. Это качественно объясняет положительную аномалию водяного пара.

Уровень потерь озона зимой и весной в стратосфере определяется 1) объемом воздуха, подверженного низким температурам ($< T_{\rm NAT}$), и 2) продолжительностью холодного периода. Оба фактора проявились в арктической стратосфере весной 2011 г. [2], когда область пониженных температур охватывала высотный интервал 15—23 км в течение более чем 100 дней. Однако исключительность 2011 г. в Арктике стала очевидной лишь в конце февраля и в марте. Распространение областей пониженных температур мало отличалось от предыдущих лет. Основная и коренная разница состояла в рекордной продолжительности существования ПСО.

В работе [6] вводится понятие «время жизни ПСО», определяемое как среднее время, в течение которого воздушная масса находится под влиянием температур ниже точки конденсации твердых частиц ПСО Ia и II. Оно используется для оценки времени, требуемого для осуществления денитрификации. Денитрификация происходит главным образом за счет медленно остывающих ледяных облаков. Ледяные частицы не только образуются на

^{*} Олег Елисеевич Баженов (boe@iao.ru).

частицах азотной кислоты, но также поглощают ее пары. Достигнув ≥10 мкм в диаметре, эти частицы выпадают из стратосферы в виде снега, тем самым удаляя азот (денитрификация) и обезвоживая стратосферу (дегидратация) [7]. Денитрификация отсрочивает деактивацию хлорных радикалов, т.е. перевод агрессивных форм в резервуарные соединения.

В отличие от предыдущих холодных зим в Арктике, когда деактивация хлора заканчивалась к середине марта, в 2011 г. содержание ClO стало быстро уменьшаться лишь на неделю раньше, чем в Антарктике. Соответственно, содержание HCl достигло минимума 9–12 марта, а затем постепенно росло. Согласно [2], денитрификация длилась до конца марта и содержание HNO₃ упало до уровня, сравнимого с Антарктикой. Содержание азотной кислоты в 2011 г. в нижней стратосфере было приблизительно на 40% ниже, чем среднее за период 2003-2010 гг., и оставалось низким до конца марта. В зависимости от имеющегося HNO₃ агрессивный хлор деактивируется через образование либо HCl, либо ClONO₂, причем во втором случае реакция происходит быстрее. Однако в конце сезона ПСО 2011 г. восстановление этих двух резервуарных молекул было идентичным вследствие дефицита азотных соединений. Нормировка общего содержания HNO₃ на содержание динамического трассера HF позволяет сравнить роль динамических и химических факторов в вариациях HNO₃. Резкое уменьшение указанного нормированного значения в середине марта 2011 г. говорит о том, что сокращение HNO₃ было вызвано поглощением частицами ПСО [8].

Вода в стратосфере активно участвует в химических реакциях и, в частности, в реакциях разрушения озона либо путем образования соединений нечетного водорода, разрушающих нечетный кислород, либо за счет образования частиц ПСО, на которых происходит эффективное превращение резервуарных соединений хлора в его агрессивную форму. В зимнем полярном вихре может происходить конденсация водяного пара и образование ПСО II. Повышенное содержание водяного пара может также влиять на формирование ПСО I, так как содержание H₂O и HNO₃ существенно для образования и частиц NAT (тригидрата азотной кислоты, HNO₃·3H₂O) [9] и STS (переохлажденного тернарного раствора, $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$) [10]. Кроме того, скорости реакций на частицах STS зависят от их состава, определяемого содержанием водяного пара [11].

Благодаря высокой концентрации водяного пара обширные области в стратосфере охватываются ПСО; наоборот, при недостатке влаги ПСО II не образуются даже при достаточно низких температурах [12]. Рост концентрации водяного пара в атмосфере увеличивает пороговую температуру активации галогенов и удлиняет сроки гетерогенных реакций и период повышенных концентраций ClO. Во время теплых зим при температурах, близких к порогу активации хлора, рост концентрации водяного пара может вести к смещению порога в область более высоких температур. Таким образом, вероятной тенденцией следующих десятилетий станет неоднозначная зависимость потерь озона в Арктике от все еще высокого уровня хлора в стратосфере [13].

В работах [6, 14, 15] показано, что на уровень разрушения озона в Арктике могут влиять вариации содержания водяного пара в стратосфере, вызванные либо увеличением содержания метана, либо изменениями в поступлении водяного пара через тропическую тропопаузу. При этом эффект от роста содержания водяного пара на 1 млн⁻¹ может быть сравним с эффектом от охлаждения на 1 К. Согласно расчетам [15], при увеличении отношения смеси H_2O на 0,25 млн⁻¹, с 5 до 5,25 млн⁻¹, температура в стратосфере будет оставаться ниже температуры замерзания воды T_{ice} на 299 ч дольше, чем в стандартных условиях стратосферы. При дальнейшем увеличении содержания водяного пара с 5 до 5,5 или 6 млн⁻¹ ситуация будет сохраняться на 669 и 1728 ч дольше соответственно. Таким образом. эффект водяного пара будет усиливаться с ростом его концентрации в стратосфере. В экстремальном случае, когда отношение смеси H₂O увеличивалось на 1 млн⁻¹ и температура уменьшалась на 1 К, период времени с температурой ниже T_{ice} увеличивался с 571 ч до 6789 ч, т.е. на ~6000 ч, или в 12 раз.

В настоящей статье используются данные прибора MLS на спутнике Aura для исследования пространственно-временного распределения отклонений температуры, концентраций озона и водяного пара в арктической стратосфере весной 2011 г. от многолетней нормы (2005–2016 гг. за вычетом аномального 2011 г.). Цель статьи – показать, что роль водяного пара в разрушении озона была важна на протяжении всего сезона ПСО 2011 г., но особенно в его конце, когда повышенная влажность отсрочила деактивацию хлора и привела к гораздо более существенному разрушению озона.

1. Данные

В публикациях [16, 17] изучается влияние аномально высокой влажности и аномально низкой температуры в арктической стратосфере на понижение концентраций озона в арктических широтах и над Томском в марте-апреле 2011 г. Используются спутниковые данные Aura MLS в виде профилей температуры, а также профилей отношений смеси водяного пара и озона. В настоящей работе на наличие аномалий температуры, влажности и озона исследованы наиболее северные пункты: Эврика, Канада (80,0° с.ш., 86,2° з.д.; EUR); Ню-Олесунн, Норвегия (78,9° с.ш., 11,9° в.д.; NAD); Туле, Гренландия (76,5° с.ш., 68,7° з.д.; ТНU) и Саммит, Гренландия (72,6° с.ш., 38,5° з.д.; SUM) с использованием данных Aura MLS за 2005-2016 гг. (https://avdc.gsfc. nasa.gov/).

2. Методика

Ежедневные измерения Aura MLS усреднялись до получения средних дневных профилей, которые

затем использовались для расчета многолетнего среднего профиля (2005—2016 гг. за вычетом аномального 2011 г.). Чтобы избавиться от температурной зависимости, отношения смеси преобразованы в счетные концентрации (http://wdc.dlr.de/ data_products/SERVICES/PROMOTE_O3/vmr.html).

3. Обсуждение результатов

На рис. 1, a-4, a показаны высота, на которой фиксируется максимальное отклонение температуры от многолетнего среднего, и величина максимального отклонения на станциях EUR, THU, SUM и NAD; на рис. 1, $\delta - 4$, δ представлен высотный интервал ПСО, на котором температура ниже 195 К; на рис. 1, *в*-4, *в* изображены разность $T_{\min} - T_{NAT}$ (T_{\min} – минимальная температура в заданном высотном диапазоне в данный день наблюдений; T_{NAT} = 195 К) и высота, на которой наблюдается T_{\min} ; на рис. 1, \imath , $\partial - 4$, \imath , $\partial -$ высота, на которой фиксируется максимальное отклонение (отрицательное для озона и положительное для влажности) от многолетнего среднего и значения максимального отклонения для счетной концентрации озона $\Delta r_{\rm max}$ и влажности $\Delta W_{\rm max}$ соответственно.



Рис. 1. Временной ход в январе—марте 2011 г. статистических характеристик и высоты их локализации: максимальных отклонений температуры от долговременного среднего (2005—2016 гг. за вычетом аномального 2011 г.) (*a*); высотного распространения ПСО (интервала высот с температурой ниже 195 К) (*б*); разности между T_{\min} и T_{NAT} (*в*); Δr_{\max} (мол./см³ · 10¹²) (*z*) и ΔW_{\max} (мол./см³ · 10¹²) (*d*) от многолетнего среднего для пункта EUR







Повышенная влажность в стратосфере как фактор усиления разрушения озона в Арктике по данным Aura MLS 1055



В работе [18] указывается на минорные потепления в начале января и начале февраля 2011 г. в области Северного полюса. Причем февральское потепление раскололо область вихря на две части и привело к незначительному обмену с областями за пределами вихря [4]. Анализ временного хода температуры на рис. 1-4 позволяет идентифицировать минорные потепления во 2-й половине января и в начале февраля для EUR и THU и во 2-й половине января для SUM и NAD. Отметим, что во время январского потепления максимальное повышение температуры наблюдалось на больших высотах, а во время февральского – на малых (см. рис. 1, в и 2, в). В конце марта центр холода сместился в область между Гренландией и Скандинавией [2], что привело к понижению температуры в середине 3-й декады марта в пунктах SUM и NAD (см. рис. 3, в и 4, в).

Из данных Aura MLS за 2011 г., обработанных в нашей статье, следует, что 21.03.2011 г. температура составляла 200 К в пункте EUR и 199 К в пункте THU. Тем не менее максимальные отклонения счетной концентрации водяного пара/озона от нормы составили 2,1/-4,5 мол./см³ · 10¹² для EUR и 2,0/-4,5 мол./см³ · 10¹² для THU. Здесь необходимо подчеркнуть, что $T_{\rm NAT}$ может отличаться от 195 К, если рассчитывается из спутниковых данных, исходя из содержания H₂O и HNO₃ [19], увеличиваясь с ростом влажности [20]. Это также подтверждают данные прибора CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization) на спутнике CALIPSO (Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations); усредненные высотные профили содержания частиц ПСО и аэрозоля указывают на то, что в 2011 г. ПСО исчезли лишь 23–29 марта.

В соответствии со смещением центра холода конце марта в область между Гренландией в и Скандинавией, максимальные отклонения счетной концентрации водяного пара / озона на уровне 2,1/-4,1 мол./см³ · 10¹² при температуре 197 К сохранялись до 23 марта в пункте SUM и на уровне -1,7/-4,6 мол./см³ · 10¹² при температуре 198 К до 24 марта в пункте NAD. Это подтверждает существование ПСО до конца марта и осуществление в них дегидратации (и денитрификации), идентифицируемой на рис. 1-4 по колебаниям высоты максимального отклонения влажности, попеременно принимавшей в марте значения ~25 и 15 км, что, по-видимому, соответствовало высотам вымерзания и испарения воды. Статистические характеристики, представленные на рис. 1-4, обобщаются в таблице.

Отношение смеси HNO3 в Арктике в конце марта составляло всего 6 млрд⁻¹ [2]; тем не менее содержания H_2O , составившего 5 млн⁻¹ на высотах озонового максимума [17], могло оказаться достаточно для того, чтобы пороговая температура образования ПСО повысилась до 197 К на высоте 18 км [20]. Результаты рис. 5 можно обобщить в виде следующей статистики (ΔW_{\max} [млн⁻¹]/*H*/Дата): 1,9/27/21.03; NAD 1,5/27/19.03; EUR SUM 1,8/27/15.03; ТНИ 1,7/28/25.02. Следовательно, именно во 2-й половине марта отношение смеси водяного пара в стратосфере Арктики было на 1,5-1,9 млн⁻¹ выше, чем многолетняя норма, что, согласно [3], могло быть эквивалентно эффекту понижения температуры на 1,5–1,9 К. Таким образом, повышенная влажность в стратосфере увеличила пороговую температуру образования ПСО, просуществовавших до конца марта; в результате был повышен порог активации хлора и благодаря этому отсрочена его деактивация.

Статистические характеристики ПСО в январе-марте 2011 г.: ΔT_{max} – максимальное отклонение температуры от многолетнего среднего (°С); H – высота (км); $\Delta H_{\Pi CO}$ – высотный диапазон существования ПСО; T_{min} – минимальная температура (°С); Δr_{max} и ΔW_{max} – максимальное отклонение концентрации озона и водяного пара от многолетней нормы (10¹² мол./см³)

-		-			
Пункт	$\Delta T_{ m max}/H/$ Дата	$\Delta H_{\Pi { m CO}}/$ Дата	$T_{ m min}/H/$ Дата	$\Delta r_{ m max}/H/$ Дата	$\Delta W_{ m max}/H/$ Дата
EUR	26,8/27/10.02	14,8/15.01	-88,7/28/06.01	4,5/20/10.02	2,3/16/10.02
THU	27,4/35/06.01	16,1/14.01	-90,0/28/06.01	4,4/20/21.03	2,3/16/13.02
SUM	24,4/35/04.01	14,8/01.01	-91,4/32/04.01	4,2/20/22.03	2,2/16/21.03
NAD	27,1/35/27.01	14,8/01.01	-88,6/26/07.02	4,6/20/24.03	2,6/16/30.01

Баженов О.Е.



Рис. 5. Временной ход максимальных отклонений отношения смеси водяного пара от многолетнего среднего (2005– 2016 гг. за вычетом аномального 2011 г.) для пунктов EUR, THU, SUM и NAD. При построении кривых проводилось сглаживание по 10 точкам

Заключение

Анализ данных Aura MLS позволяет сделать следующие выводы.

1. Температура в стратосфере Арктики была значительно ниже нормы в течение всего периода январь—март 2011 г. в интервале высот 20–35 км;

2. ПСО развивались наиболее интенсивно на высотах и в периоды минимальных температур (максимального падения температуры ниже порога $T_{\rm NAT}$);

3. Основные потери озона наблюдались в марте. Этому способствовало фотохимическое высвобождение хлора, избежавшего деактивации ввиду дефицита азота, вызванного денитрификацией в ходе частых явлений дегидратации, о чем могут свидетельствовать колебания высоты максимального отклонения влажности от многолетней нормы.

4. Неуклонный рост содержания водяного пара во 2-й половине марта на высотах озонового максимума увеличил пороговую температуру образования ПСО, просуществовавших до конца марта; в результате был повышен порог активации хлора и, таким образом, отсрочена его деактивация. Это еще более увеличило уровень суммарных потерь озона в марте 2011 г.

- 1. *Scientific* Assessment of Ozone Depletion: 2014. Global Ozone Research and Monitoring Project: Report N 55. Geneva, Switzerland: WMO, 2014. 416 p.
- 2. Manney G.L., Santee M.L., Rex M., Livesey N.J., Pitts M.C., Veefkind P., Nash E.R., Wohltmann I.,

Lehmann R., Froidevaux L., Poole L.R., Schoeberl M.R., Haffner D.P., Davies J., Dorokhov V., Gernandt H., Johnson B., Kivi R., Kyro E., Larsen N., Levelt P.F., Makshtas A., McElroy C.T., Nakajima H., Parrondo M.C., Tarasick D.W., von der Gathen P., Walker K.A., Zinoviev N.S. Unprecedented Arctic ozone loss in 2011 // Nature. 2011. V. 478, N 7370. P. 469– 475. DOI: 10.1038/nature10556.

- Arnone E., Castelli E., Papandrea E., Carlotti M., Dinelli B.M. Extreme ozone depletion in the 2010–2011 Arctic winter stratosphere as observed by MIPAS/ ENVISAT using a 2-D tomographic approach // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 9149–9165. DOI: 10.5194/ acp-12-9149-2012.
- 4. Смышляев С.П., Погорельцев А.И., Галин В.Я., Дробашевская Е.А. Влияние волновой активности на газовый состав стратосферы полярных районов // Геомагнет. и аэрон. 2016. Т. 56, № 1. С. 102–116.
- Khaykin S.M., Engel I., Vömel H., Formanyuk I.M., Kivi R., Korshunov L.I., Krämer M., Lykov A.D., Meier S., Naebert T., Pitts M.C., Santee M.L., Spelten N., Wienhold F.G., Yushkov V.A., Peter T. Arctic stratospheric dehydration – Part 1: Unprecedented observation of vertical redistribution of water // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 11503–11517. DOI: 10.5194/acp-13-11503-2013.
- Tabazadeh A., Santee M.L., Danilin M.Y., Pumphrey H.C. Newman P.A., Hamill P.J., Mergenthaler J.L. Quantifying denitrification and its effect on ozone recovery // Science. 2000. V. 288. P. 1407–1411.
- Toon O.B., Turco R.P. Polar stratospheric clouds and ozone depletion // Sci. Am. 1991. V. 264, P. 68–74. DOI:10.1038/scientificamerican0691-68.
- Lindenmaier R., Strong K., Batchelor R.L., Chipperfield M.P., Daffer W.H., Drummond J.R., Duck T.J., Fast H., Feng W., Fogal P.F., Kolonjari F., Manney G.L., Manson A., Meek C., Mittermeier R.L., Nott G.J., Perro C., Walker K.A. Unusually low ozone, HCl, and HNO₃ column measurements at Eureka, Canada during winter/spring 2011 // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 3821–3835. DOI: 10.5194/acp-12-3821-2012.
- 9. Hanson D., Mauersberger K. Vapor pressures of HNO₃/H₂O solutions at low temperatures // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6167–6170.
- 10. Carslaw K.S., Luo B., Peter T. An analytic expression for the composition of aqueous HNO₃-H₂SO₄ stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO₃ // Geophys. Res. Lett. 1995. V. 22. P. 1877-1880.
- Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R., Burkholder J.B., Friedl R.R., Golden D.M., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Moortgat G.K., Orkin V.L., Wine P.H. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation No. 17. JPL Publication 10-6, Pasadena, USA: Jet Propulsion Laboratory, 2011.
- Thölix L., Backman L., Kivi R., Karpechko A.Yu. Variability of water vapour in the Arctic stratosphere // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 4307–4321. DOI:10.5194/acp-16-4307-2016.
- Kirk-Davidoff D.B., Anderson J.G., Hintsa E.J., Keith D.W. The effect of climate change on ozone depletion through changes in stratospheric water vapour // Nature. 1999. V. 402. P. 399-401.
- 14. Sinnhuber B.-M., Stiller G., Ruhnke R., von Clarmann T., Kellmann S., Aschmann J. Arctic winter 2010/2011 at the brink of an ozone hole // Geophys. Res. Lett. 2011. V. 38. P. L24814. DOI: 10.1029/ 2011GL049784.

Повышенная влажность в стратосфере как фактор усиления разрушения озона в Арктике по данным Aura MLS 1057

- Khosrawi F., Urban J., Lossow S., Stiller G., Weigel K., Braesicke P., Pitts M.C., Rozanov A., Burrows J.P., Murtagh D. Sensitivity of polar stratospheric cloud formation to changes in water vapour and temperature // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 101–121. DOI: 10.5194/acp-16-101-2016.
- 16. Баженов О.Е., Бурлаков В.Д. Аномальное понижение уровня общего содержания озона над Томском и северной территорией России в марте—апреле 2011 г. // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 10. С. 915—919.
- 17. Баженов О.Е. Оценка влияния влажности и температуры в стратосфере на возникновение озоновой аномалии весной 2011 г. в Арктике и над северной территорией России // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 7. С. 589–593.
- Kuttippurath J., Godin-Beekmann S., Lefuvre F., Nikulin G., Santee M.L., Froidevaux L. Recordbreaking ozone loss in the Arctic winter 2010/2011: Comparison with 1996/1997 // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 7073-7085. DOI: 10.5194/acp-12-7073-2012.
- Hanson D., Mauersberger K. Solubility and equilibrium vapor pressures of HCl dissolved in polar stratospheric cloud materials Ice and the trihydrate of nitric acid // Geophys. Res. Lett. 1988. V. 15. P. 1507–1510. DOI: 10.1029/GL015i013p01507.
- 20. McDonald A.J., George S.E., Woollands R.M. Can gravity waves significantly impact PSC occurrence in the Antarctic? // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 8825–8840. https://DOI.org/10.5194/acp-9-8825-2009.

O.E. Bazhenov. Elevated humidity in the stratosphere as a gain factor of ozone depletion in Arctic according to Aura MLS observations.

Analysis of Aura MLS data showed that the temperature in the stratosphere of Arctic was much lower than normal during the entire period of January–March 2011 in the altitude range 20–35 km. This had led to a considerable spread of polar stratospheric clouds (PSCs) that formed most intensely in periods and at altitudes of minimal temperatures (maximal temperature drops below PSC formation threshold). The main ozone losses were observed in March. They were due to a photochemical release of chlorine that avoided deactivation in view of nitrogen deficit caused by denitrification in the course of frequent dehydration events indicated by oscillations of the altitude of maximal humidity deviation from multiyear norm. Elevated humidity in the stratosphere had increased the threshold temperature of formation of PSCs that persisted until late March; this raised the threshold of chlorine activation and, thereby, delayed the chlorine deactivation, resulting in even higher level of overall ozone losses during March 2011.