

УДК 551.510.41

АНАЛИЗ ИЗМЕНЧИВОСТИ СТРАТОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ПО ДАННЫМ НАЗЕМНЫХ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ В РАЙОНЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2021 г. Я. А. Виролайнен^{а, *}, А. В. Поляков^а, Ю. М. Тимофеев^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*E-mail: yana.virolainen@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 15.09.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Озоновые аномалии, возникающие в зимне-весенний период в Северном полушарии, в последние десятилетия все чаще наблюдаются не только в полярных, но и средних приполярных широтах, в том числе вблизи густонаселенных городов. Уменьшение содержания стратосферного озона может приводить к опасным для человека уровням УФ-радиации, поэтому исследование процессов, связанных с изменчивостью содержания стратосферного озона, является актуальной задачей для разработки методик прогнозирования появления озоновых мини-дыр и роста УФ-освещенности поверхности. На примере измерений солнечного ИК-излучения Фурье-спектрометром Bruker 125NR в окрестностях Санкт-Петербурга мы продемонстрировали возможности наземного спектроскопического метода для изучения и объяснения временной изменчивости стратосферных газов, вовлеченных в циклы разрушения и формирования озонового слоя. Мы показали важность температурного и динамического состояния стратосферы для формирования условий химического разрушения озона, а также эффективность использования измерений общего содержания HF в качестве динамического фактора, позволяющего выделить периоды потенциальной активизации химического механизма разрушения озона.

Ключевые слова: озоновые мини-дыры, Фурье-спектроскопия, мониторинг газового состава стратосферы, химическое разрушение озона

DOI: 10.31857/S0002351521010132

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в северном полушарии наблюдается периодическое уменьшение общего содержания (ОС) озона в зимне-весенний период, меньшее по сравнению с Антарктической озоновой дырой как во временном, так и пространственном масштабе [1, 2], но также приводящее к негативным последствиям для человека, поскольку это уменьшение часто наблюдается вблизи густонаселенных районов северного полушария. Аномалии в содержании стратосферного озона, так называемые озоновые мини-дыры, существенно влияют на УФ-освещенность поверхности и радиационный режим стратосферы. С ростом высоты Солнца количество УФ-радиации, достигающей поверхности, увеличивается за счет увеличения эффектов многократного рассеяния при уменьшении поглощения озоном рассеянного излучения. Так, например, по данным измерений метеорологической обсерватории МГУ в марте и апреле 2011 г. были зарегистрированы

абсолютные часовые максимумы эритемной УФ радиации в период расположения озоновых мини-дыр непосредственно над Москвой [3]. Расчеты УФ индекса над городами Сибири в марте 2016 г. во время эпизодов отрицательных озоновых аномалий показали, что при высотах Солнца более 25 градусов значения УФ индекса превосходят пороговые значения образования эритемы для первого типа кожи и близки к пороговым для людей со вторым типом кожи [4].

Основное разрушение стратосферного озона происходит внутри полярного стратосферного вихря (ПСВ) – области сильных круговых ветров, образующейся в поздний осенний период и изолирующей воздушную массу внутри вихря, удерживая ее в очень холодном состоянии. Степень разрушения полярного озона находится в тесной связи с температурой стратосферы, определяющей формирование полярных стратосферных облаков (ПСО), на поверхности частиц которых проходят гетерогенные химические реакции, ведущие к последующему разрушению озона в по-

лярных широтах ранней весной. При появлении весной солнечного света из-за низкой температуры нижней стратосферы в атмосфере возникают восходящие движения воздушных масс как выносящие в стратосферу бедный озоном воздух из нижних слоев, так и способствующие быстрому разрушению озона на больших высотах. При разрушении ПСВ полярный воздух может смешиваться со среднеширотным, что может приводить также к уменьшению содержания стратосферного озона в средних широтах.

Зимние и весенние температуры арктической стратосферы сильно меняются год от года в зависимости от интенсивности динамических процессов и разрушения ПСВ в форме внезапных стратосферных потеплений (ВСП), когда за период в несколько суток температура стратосферы может повышаться на 30–50 градусов. Так, например, зимой 2015/2016 гг. в арктической стратосфере наблюдались рекордно низкие температуры, что давало предпосылки для значительного разрушения озона весной 2016 г. [5] с учетом формирования больших площадей ПСО [6]. Однако ряд ВСП в феврале и начале марта 2016 г. разрушили ПСВ и не допустили ожидаемого уменьшения содержания озона.

Пик химического разрушения озона обычно приходится на март в полярных и субполярных областях северного полушария, если только ПСВ не будет разрушен ранее ВСП [7]. На концентрации озона в арктической стратосфере сильно влияет также горизонтальный перенос воздушных масс, что может усложнить интерпретацию наблюдаемых величин ОС озона. Наблюдавшиеся значительные отрицательные озоновые аномалии в Арктике в марте 1997 и 2011 гг. имели различную природу: в 2011 г. превалировало химическое разрушение озона, в то время как в 1997 г. значительную роль играли динамические процессы [8]. Один из механизмов влияния динамических процессов на отрицательные аномалии в содержании стратосферного озона заключается в уменьшении в зимнее время активности планетарных волн, из-за чего в зимне-весенний период уменьшается нисходящее поступление богатого озоном воздуха средних широт в полярные области, где и так внутри ПСВ во время полярной ночи происходит разрушение озона.

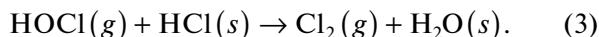
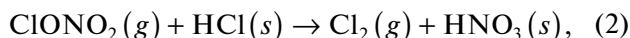
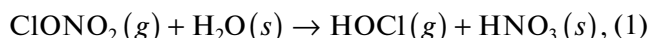
Для адекватного описания и понимания механизмов разрушения озона и прогнозирования его уменьшения необходим мониторинг и анализ не только самих величин содержания озона, но и других факторов, влияющих на динамические и химические процессы разрушения озона, а также поиск взаимных связей между различными параметрами.

Из-за увеличения УФ-освещенности поверхности анализ процессов образования озоновых

аномалий особенно актуален в районах высокоширотных густонаселенных мегаполисов. Для изучения изменчивости малых газовых составляющих (МГС) озоносферы, участвующих в озоновом хлорном цикле, мы исследовали временные ряды ОС озона, HCl, ClONO₂, HNO₃ и HF, полученные на станции NDACC St. Petersburg в Петергофе [9–14], и данные реанализа метеорологических параметров ECMWF Era-Interim [15], а также проанализировали возможные причины наблюдаемых озоновых вариаций.

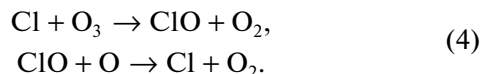
2. РОЛЬ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МГС В РАЗРУШЕНИИ ОЗОНА

Одним из важных факторов, контролирующих изменчивость содержания озона в полярной стратосфере, является наличие и вариации содержания в атмосфере хлорных радикалов [16]. Обычно состав стратосферы определяется химическими реакциями в газовой фазе, и хлор в основном находится в виде инертных газов-резервуаров HCl и ClONO₂. При низких температурах (ниже 195 К) образуются частицы ПСО, на поверхности которых происходят гетерогенные реакции (1)–(3) [17]:

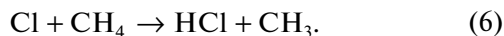


Здесь и далее знак *g* относится к газовой фазе, знак *s* – к твердым частицам ПСО или жидким аэрозольным частицам в трехкомпонентном растворе H₂SO₄, HNO₃ и H₂O.

В ходе реакций (1)–(3) выделяются резервуарные соединения хлора HOCl и Cl₂, которые в результате фотолиза при наличии солнечного излучения образуют свободный хлор Cl, разрушающий молекулы озона в каталитическом цикле:



После повышения температуры стратосферы и исчезновения частиц ПСО и сульфатного аэрозоля содержание газов-резервуаров восстанавливается в ходе реакций (5) и (6).



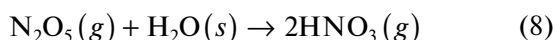
При этом реакция (6) происходит значительно медленнее, чем реакция (5), что приводит к избытку ClONO₂ по сравнению с HCl в конце зимы и ранней весной в арктических областях [18]. Распределение неактивного хлора по газам-резервуарам играет важную роль, т. к. молекулы ClONO₂ в ходе фотолиза могут распадаться под действием

солнечного излучения с вторичным образованием активного хлора. Перемещение воздушных масс с высоким содержанием ClONO_2 за пределы полярного вихря может быть причиной разрушения озона в средних широтах поздней весной [19].

Для реакции (5) образования ClONO_2 необходимо присутствие не только молекул ClO , но и молекул NO_2 , которые образуются в ходе фотоллиза азотной кислоты, находящейся в газовой фазе:



Молекулы HNO_3 , в свою очередь, производятся в ходе гетерогенных реакций (1), (2) и (8):



и гомогенной реакции (9):



Таким образом, скорость деактивации хлора в ClONO_2 зависит от содержания окислов азота и азотной кислоты в стратосфере. В условиях недостатка последних в газовой фазе, т. н. денитрификации стратосферы, активный хлор не переходит в инертный ClONO_2 , что приводит к еще большему усилению химического разрушения озона. Денитрификация стратосферы происходит в результате гравитационного осаждения частиц ПСО при длительно существующих холодных условиях. Наличие и отсутствие денитрификации во многом определяет глубину озоновых аномалий [20].

Описанный механизм химического разрушения озона характерен для полярных широт при наличии устойчивого ПСВ, длительных низких температур нижней стратосферы и присутствии ПСО. Однако при проникновении ПСВ в средние широты и его последующем разрушении этот механизм также косвенно влияет на уменьшение стратосферного содержания озона и в средних широтах.

3. НАЗЕМНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ МГС АТМОСФЕРЫ

С 2009 г. на измерительной станции St. Petersburg в Петергофе (59.88° с.ш., 29.82° в.д., 20 м над уровнем моря) проводятся измерения солнечных ИК спектров с помощью наземного комплекса на базе Фурье-спектрометра (ФС) Bruker 125HR с разрешением 0.005 см^{-1} для неаподизированных спектров [21]. Это единственный в России прибор такого класса, выполняющий регулярные измерения ОС десятков МГС атмосферы, в том числе и вертикального профиля озона. Спектральный комплекс в 2016 г. был сертифицирован и принят в международную сеть измерительных станций NDACC IRWG (<https://www2.acom.ucar.edu/irwg>). Два детектора ФС (MCT и InSb) перекрывают спектральную область от 650 до 5400 см^{-1} , содержащую

полосы поглощения нескольких десятков атмосферных газов.

В связи с тем, что спектроскопические измерения проводятся только в безоблачных условиях или в больших разрывах облаков, а для атмосферы Санкт-Петербурга характерна циклоническая активность, большинство измерительных дней относятся к весенне-летнему периоду, всего в среднем около 70 дней в году. Число ежедневных спектральных измерений при отсутствии облачности зависит, в основном, от продолжительности солнечного дня, который колеблется от 5 ч 50 мин в декабре до 18 ч 55 мин в июне, составляя в среднем 15–20 единичных измерений в день. Анализ спектров выполнялся с помощью программных комплексов SFIT4 и PROFFIT96, используемых на наблюдательной сети NDACC [22]. Подробное описание методик определения различных МГС на станции St. Petersburg можно найти в работах [10, 11, 13, 14, 21]. Отметим, что случайные погрешности определения МГС рассматриваемым методом составляют 1–2, 4–5, ~19, 1–2 и 2–3% для ОС O_3 , HCl , ClONO_2 , HNO_3 и HF соответственно [21].

На рис. 1 приведен временной ход ОС HF , полученный на станции St. Petersburg в период 2012–2019 гг., наряду со значениями потенциальной завихренности (ПЗ) на изэнтропическом уровне потенциальной температуры 475 К, являющейся одним из показателей интенсивности ПСВ. Данные по ПЗ представляют собой данные реанализа ERA-Interim [15], дневную климатологию, отнесенную к 12 ч по Гринвичу для географических координат 60° с.ш. и 30° в.д., соответствующих станции St. Petersburg (данные получены с сайта <http://www.ecmwf.int>).

Молекулы HF , не участвующие непосредственно в химических реакциях, вследствие своей неактивности и долгого времени жизни используются как индикатор динамических процессов в стратосфере [23], т.к. для количественного подсчета потерь озона необходимо отличать эффекты за счет химических процессов от динамического переноса и смешивания воздушных масс. Поскольку в северном полушарии, в арктических и прилегающих областях, в эволюции содержания озона доминируют обычно динамические процессы, то, чтобы отделить изменения в содержании озона за счет динамики, мы нормировали ОС озона, HCl , ClONO_2 и HNO_3 на ОС HF . Вертикальные профили отношения смеси озонактивных МГС обычно хорошо коррелируют с профилем HF в нижней стратосфере, на которую приходится основное содержание этих МГС, таким образом вертикальные движения в стратосфере будут пропорционально меняться как для HF , так и для других МГС [24]. При росте ОС HF на 100%, ассоциируемом с адиабатическим опус-

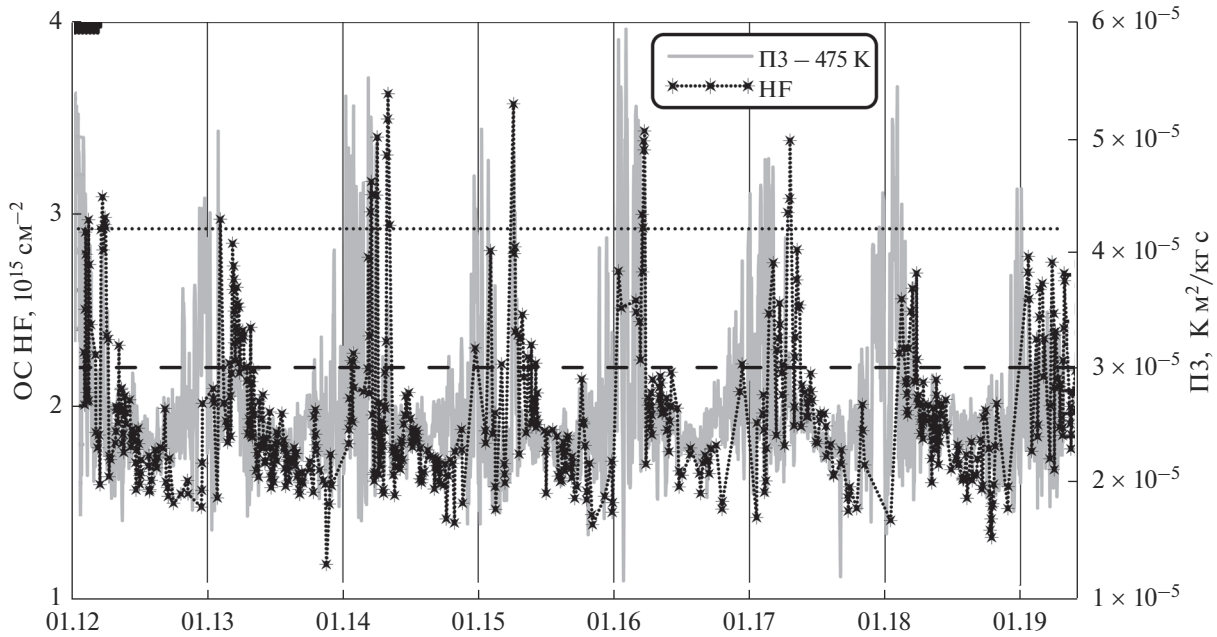


Рис. 1. Временной ход ОС HF, измеренный на станции NDACC St.Petersburg, и потенциальная завихренность (ПЗ) на уровне потенциальной температуры 475 К. Штриховая линия по ПЗ указывает на край ПСВ [28], пунктирная – отсекает воздушные массы внутри ПСВ [29].

канием зимой и весной, отношение ОС озона к ОС HF уменьшается на 6%, отношение суммарного ОС HCl и ClONO₂ к ОС HF – на 11%, отношение ОС HNO₃ к ОС HF – примерно на 20%, при этом изменение высоты тропопаузы на несколько километров практически не сказывается на этих отношениях [25].

Как видно из рис. 1, величина ОС HF хорошо коррелирует с величиной ПЗ. За 636 дней, в которые проводились измерения ОС HF на станции St. Petersburg, в период с января 2012 по апрель 2019 гг. коэффициент корреляции между величинами ПЗ и ОС HF составил 0.58 ± 0.03 . Величины ПЗ для всего рассмотренного периода максимальны, в основном в начале года – в январе. На фоне остальных лет выделяется 2016 г. с максимальными величинами ПЗ. В 2014–2016 гг. наблюдается также вторичный максимум ПЗ ранней весной. Зимние максимумы величины HF при наличии наблюдений совпадают по времени с максимумами ПЗ. В 2014 г. в значениях ОС HF максимум в апреле более выражен, чем в величинах ПЗ. В 2017 г. весенний максимум величин ОС HF сдвинут относительно максимума ПЗ в сторону лета. Отметим, что указанная величина ПЗ определяется только на одном уровне в атмосфере, а ОС HF – во всей толще, так что использование величин ОС HF в качестве динамического фактора является более оправданным. Максимумы ОС HF характерны для воздушных масс, находящихся внутри ПСВ. В работе [26] в качестве ин-

дикаторов нахождения воздушной массы внутри или вне ПСВ на другой субполярной станции сети NDACC Kiruna (67.8° с.ш.) зимой/весной 2001 г., наряду со значением ПЗ на уровне потенциальной температуры 475 К рассматривалась также величина ОС HF и отношение ОС SOF₂ к HF. Было показано, что несмотря на значительные корреляции между ОС HF и величинами ПЗ в другие годы, в рассматриваемом году даже при невысоких значениях ПЗ (меньше $3 \text{ K m}^2/\text{kg s}$), воздушная масса может находиться внутри ПСВ, что более точно определяется по величине ОС HF, когда она превышает $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Именно эту величину мы и примем в качестве критерия нахождения воздушной массы на краю ПСВ.

В целом, можно сказать, что для атмосферы Санкт-Петербурга в отдельные годы характерны два периода попадания в зону влияния ПСВ – в середине зимы (январь) и в начале весны (март–апрель). Как уже отмечалось, измерения МГС спектроскопическим методом на станции St.Petersburg проводятся только при наличии прямого солнечного излучения, а зимы отличаются преобладанием циклонической деятельности, поэтому не каждый год есть возможность исследовать изменчивость озона и МГС стратосферы зимой и в начале весны.

На рис. 2 приведен временной ход отношения ОС озона к ОС HF, позволяющего выделить периоды потенциально возможных химических потерь озона. В работе [27] исследовалась межгодо-

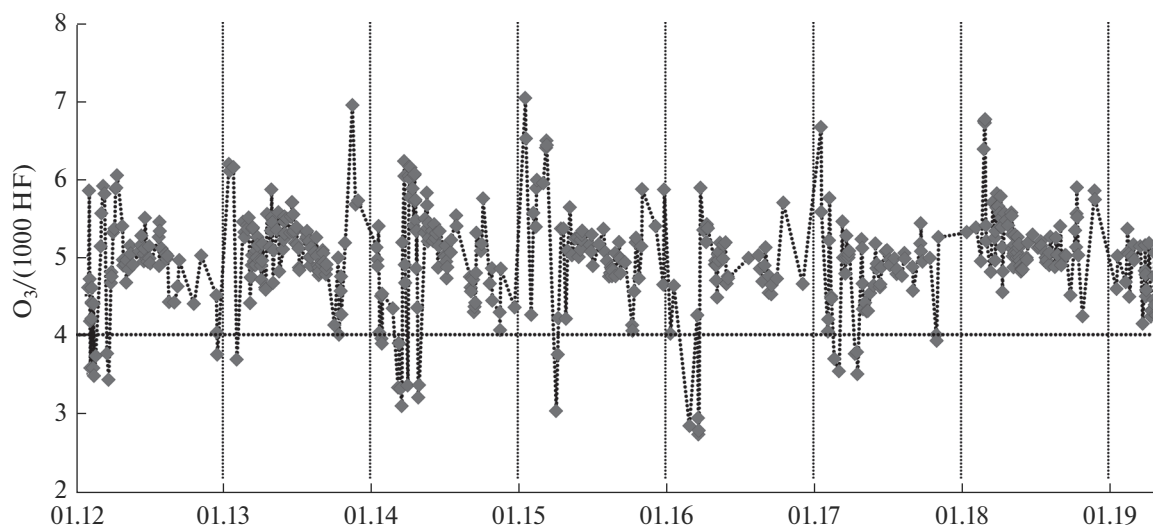


Рис. 2. Временной ход отношения ОС озона к ОС HF, измеренный на станции NDACC St. Petersburg. Пунктирная линия показывает границу химических потерь озона.

вая изменчивость потерь озона, определяемых с помощью такого же прибора — ФС Bruker 125HR на станции Kiruna. При этом в качестве базового уровня для определения потерь озона использовалось значение отношения равное 4000, именно такое соотношение между ОС этих газов наблюдается на станции Kiruna в ноябре, в самом начале образования ПСВ. На широте станции St. Petersburg (59.9° с.ш.) ПСВ появляется значительно реже, однако, как видно из рис. 2, отношение ОС озона к ОС HF в ноябре, когда еще не происходит химических потерь озона, а сезонный минимум ОС озона определяется циркуляцией Брюера—Добсона, также в среднем составляет 4000.

Как видно из рис. 2, небольшие химические потери ОС озона на станции St. Petersburg с помощью спектроскопического метода наблюдались весной 2012, 2013 и 2017 гг. Наибольшие потери озона были зафиксированы в 2016 г. Из-за особенностей условий измерений в 2014 г. потери озона были зарегистрированы на самом продолжительном периоде, а в 2015 г. — только в один день наблюдений. Отметим, что зимой и ранней весной 2018 и 2019 гг. спектроскопическим методом не наблюдалось химических потерь озона в районе Санкт-Петербурга.

Учитывая данные о ПЗ и имеющиеся измерения, указывающие на химические потери озона, детальный анализ изменчивости стратосферных МГС в районе Санкт-Петербурга целесообразно проводить для зим и весен 2014 и 2016 гг. В оба эти года по данным реанализа (см. рис. 1) были периоды, когда атмосфера над Санкт-Петербургом потенциально находилась в области влияния ПСВ, а по данным спектрометрических измерений (см. рис. 2) были дни, когда наблюдались хи-

мические потери озона. При этом динамическая ситуация в стратосфере зимой и весной этих годов в районе Санкт-Петербурга была различной.

4. АНАЛИЗ ВРЕМЕННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ МЕТЕОПАРАМЕТРОВ И МГС СТРАТОСФЕРЫ

Особый интерес при исследовании процессов, связанных с изменчивостью озона в средних приполярных широтах, представляют периоды, когда на эту территорию вторгаются полярные стратосферные воздушные массы, характеризующиеся формированием ПСВ, образованием ПСО, появлением значительных отрицательных озоновых аномалий и т.д. В северном полушарии, как правило, ПСВ образуется в нижней стратосфере в начале ноября, пик его развития приходится на середину января, и в конце марта—начале апреля он разрушается. Вследствие более высокой активности планетарных волн на границе полярных и умеренных широт в северном полушарии ПСВ менее стабилен, чем в южном полушарии. В зависимости от ситуации ПСВ может распадаться на два вихря, исчезать, а затем появляться вновь.

Для анализа состояния стратосферы над Санкт-Петербургом кроме данных реанализа ERA-Interim по ПЗ мы также привлекли информацию по температуре на уровне давления 50 ГПа, что соответствует высотам 20–25 км, на которых образуются ПСО. При понижении температуры ниже 195 К возникают условия для образования частиц ПСО 1 типа и, соответственно, для гетерогенных реакций на них (формулы (1)–(3)). При значительном росте температуры можно говорить о наступлении эпизода ВСП, потенциально при-

Таблица 1. Периоды различных состояний стратосферы над Санкт-Петербургом по данным ERA-Interim (PCO – полярные стратосферные облака, ПСВ – полярный стратосферный вихрь, ВСП – внезапное стратосферное потепление)

Год	Месяц	PCO	ПСВ (край)	ПСВ (внутри)	ВСП
2014	Январь	–	14–16.01; 23–31.01	–	–
	Февраль	–	16–18.02; 23–26.02	–	9–16.02
	Март	–	8–13.03; 30.03–4.04	14–20.03	12–26.03
2016	Январь	–	–	11–22.01	–
	Февраль	1–7.02	22–26.02	30.01–8.02	–
	Март	29.02–6.03	10–13.03	28.02–7.03; 22–25.03	8–20.03

водящего к разрушению ПСВ в результате его взаимодействия с планетарными волнами.

Мы проанализировали временной ход величин ПЗ и температуры в зимне-весенний период 2014 и 2016 гг. и выделили периоды возможного образования PCO, присутствия ПСВ и наступления ВСП над Санкт-Петербургом. Одним из критериев попадания воздушной массы внутрь ПСВ является величина ПЗ на уровне потенциальной температуры 475 К (см. рис. 1). Как правило, воздушная масса находится на краю ПСВ, если величина ПЗ превышает $3 \text{ К м}^2/\text{кг с}$ [28], и внутри ПСВ, если она превышает $4.2 \text{ К м}^2/\text{кг с}$ [29]. Отметим, что для точного определения нахождения воздушной массы внутри или на краю ПСВ, в том числе и корректного использования данных критериев, необходимо проводить детальный анализ с привлечением информации о градиентах ПЗ на эквивалентных широтах и сопоставлением их со скоростью зонального ветра [30]. В настоящей работе мы не ставили целью углубленное изучение динамических процессов в озоносфере, в том числе и эволюции ПСВ. Основное внимание мы уделяем возможностям применения наземных спектрометрических измерений для исследования изменчивости стратосферных газов, поэтому мы используем данный критерий по величине ПСВ наряду с анализом величины ОС HF только в качестве иллюстрации для возможного объяснения поведения изучаемых МГС в стратосфере.

Для удобства последующего анализа наблюдаемой изменчивости озonoактивных МГС в таблице приведены периоды для зимы–весны 2014 и 2016 гг., в которые стратосферные воздушные массы над станцией St. Petersburg могли находиться на краю или внутри ПСВ, а также существовали условия для образования PCO или возникновения ВСП.

В 2014 г. температура на уровне 50 ГПа все время была выше 195 К, и только 28 января и 10–12 марта она приблизилась к пороговой для образования частиц PCO. Максимальное значение ПЗ ($5.6 \text{ К м}^2/\text{кг с}$) на уровне 475 К было зафиксировано 11 марта. Отметим, что с начала января и до 5 апреля ПСВ близко подходил к территории Санкт-Петербурга, за исключением небольших периодов с 27 февраля по 9 марта и с 21 по 30 марта. За это время над Санкт-Петербургом наблюдалось два случая минорных ВСП, когда температура стратосферы за несколько дней поднималась на 20–25 градусов, с 9 по 16 февраля и с 12 по 26 марта.

2016 г. характеризуется более сильной изменчивостью метеорологических параметров в стратосфере над Санкт-Петербургом. В начале февраля и начале марта ПСВ проникал в средние широты и оказывался в воздушных массах над Санкт-Петербургом. Кроме того, в периоды с 1 по 7 февраля и с 29 февраля по 6 марта температура стратосферы позволяла образовываться PCO и протекать гетерогенным реакциям (1)–(3) на твердых и жидких частицах PCO с образованием соединений хлора HOCl и Cl₂. Понижение температуры нижней стратосферы, возможно, говорит о более глубоком проникновении ПСВ в средние широты. За рассматриваемый период Санкт-Петербург попал 4 раза в область внутри ПСВ: 11–22 января, с 30 января по 8 февраля, с 28 февраля по 7 марта и с 22 по 25 марта. Максимум величины ПЗ достигал величины $6 \text{ К м}^2/\text{кг с}$ 14 января и 3 февраля. В середине марта (с 10 по 20 марта) наблюдался эпизод мажорного ВСП (более 30 градусов за несколько дней), окончательно разрушившего ПСВ к концу марта. Отметим, что 2016 г. отличался значительными потерями озона на большинстве арктических и субарктических территорий северного полушария, в том числе и в России [31, 32].

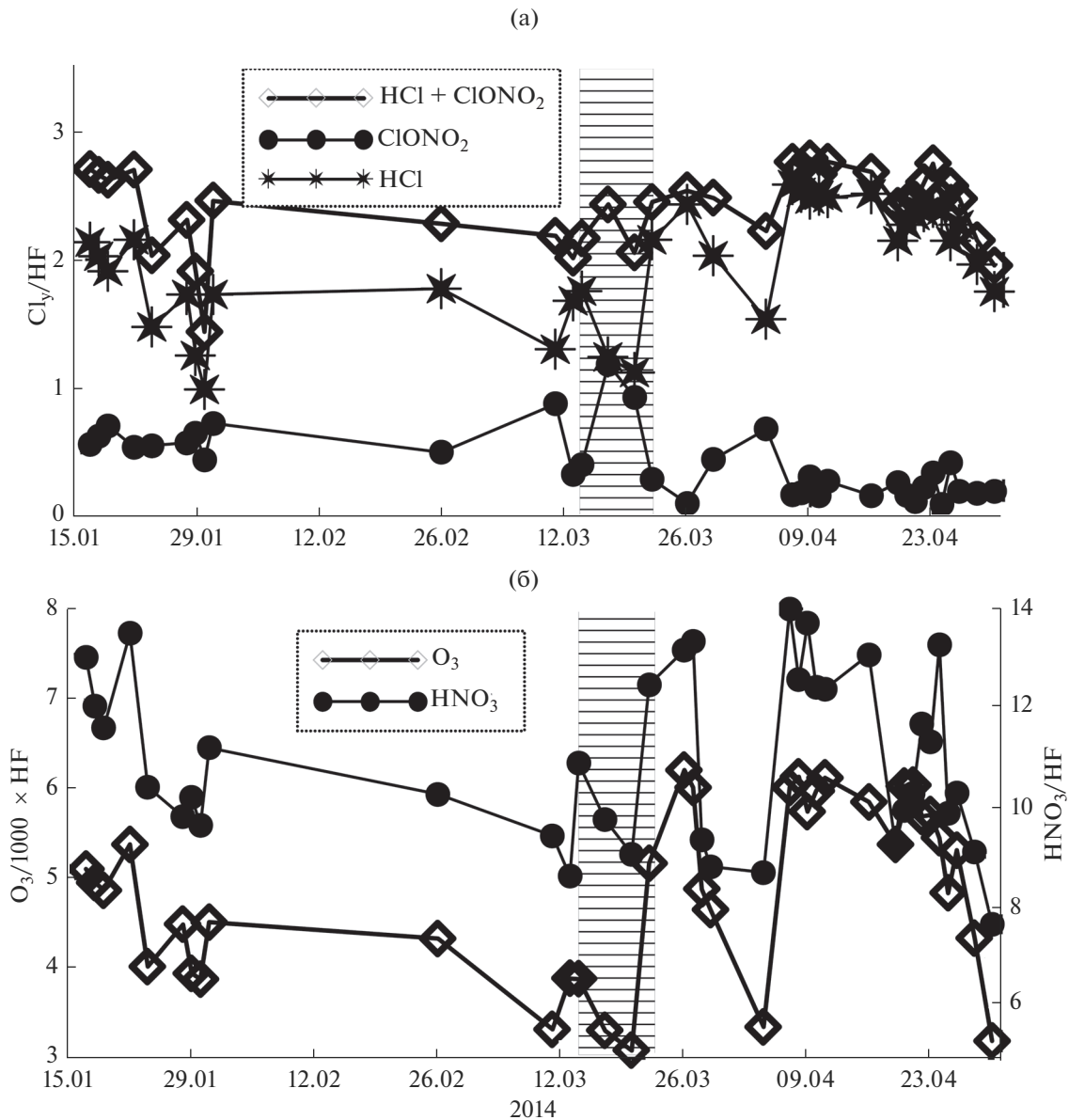


Рис. 3. Временной ход отношения ОС HCl, ClONO₂ и их суммы Cl_y к ОС HF (вверху), отношения ОС HNO₃ к ОС HF и ОС O₃ к ОС HF × 1000 (внизу) в 2014 г. по данным наземных спектроскопических измерений на станции NDACC St. Petersburg. Столбец с горизонтальными линиями выделяет период потенциально возможного проникновения ПСВ в стратосферу над Санкт-Петербургом.

4.1. Зима–весна 2014 г.

На рис. 3 показана изменчивость отношения ОС HCl и ClONO₂ (верхняя часть), ОС HNO₃ и ОС O₃ (нижняя часть) к ОС HF. Столбиком с горизонтальными прямыми выделен период, когда ПСВ заходил в стратосферу над Санкт-Петербургом (см. таблицу).

Отметим, что для ноября отношение суммы ОС газов-резервуаров активного хлора Cl_y к ОС HF составляет в среднем 2.6–2.7, и, как правило, при значениях меньших этих величин в зимне-

весенний период наблюдается активация хлора. Во все дни, когда ПСВ заходил в воздушные массы над станцией St. Petersburg (см. таблицу), значения Cl_y/HF составляли меньше 2–2.3, что говорит об активации хлора в этих воздушных массах. Хлор активируется из обоих резервуаров примерно равномерно, в то же время при деактивации хлора ОС ClONO₂ восстанавливается быстрее, чем HCl, вследствие того, что реакция (5) проходит быстрее реакции (6) при достаточном количестве NO₂.

30 января наблюдается минимум отношения Cl_y/HF , что говорит о росте числа химических реакций с образованием свободного хлора из газорезервуаров. В этот день над станцией St. Petersburg наблюдался ПСВ с достаточно низкими температурами нижней стратосферы, из-за чего активация хлора потенциально могла иметь место в гетерогенных реакциях (1)–(3) как в эти дни, так и соседние, когда ПСВ находился в более высоких широтах.

Отношение ОС HNO_3 к ОС HF в среднем плавно уменьшается от зимы к весне вследствие фотолиза молекул HNO_3 . Однако в конце января мы наблюдаем резкое уменьшение величины ОС HNO_3 , которое может быть вызвано тем, что в воздушных массах, которые переместились в стратосферу над Санкт-Петербургом, при низких температурах часть HNO_3 в газовой фазе могла перейти в частицы ПСО.

В марте 2014 г. отношение ОС HCl и $ClONO_2$ к ОС HF находятся в противофазе. В то же время изменчивость ОС HNO_3 , связанная с химическими реакциями, коррелирует с изменчивостью ОС HCl. 14, 17, и 20 марта, когда Санкт-Петербург находился под влиянием ПСВ, наблюдается рост ОС $ClONO_2$, связанный с деактивацией хлора. Возможно, что уменьшение ОС HNO_3 в то же время связано с фотолизом этих молекул (7), в результате чего образуются молекулы NO_2 , взаимно нейтрализующие молекулы ClO в ходе реакции образования $ClONO_2$ (5). С 20 по 25 марта на фоне быстрого роста температуры стратосферы наблюдается рост ОС HCl и HNO_3 с одновременным уменьшением ОС $ClONO_2$, что, возможно, вызвано распадом молекул $ClONO_2$ в результате фотолиза и большей относительной ролью реакции образования HCl (6). В конце марта и начале апреля ПСВ опять подходит к Санкт-Петербургу (см. таблицу), температура стратосферы падает, вследствие чего также резко падает ОС HNO_3 , т.е., возможно, часть молекул в газовой фазе переходит в твердую фазу и гравитационно осаждаются.

В нижней части рис. 3 также показано отношение ОС озона к ОС HF в воздушной массе над Санкт-Петербургом, таким образом мы можем проследить потери озона в результате химических реакций, обсуждаемых выше. Как уже отмечалось ранее, отношение ОС озона к ОС HF равно 4000 является некоторым фоновым минимальным значением. При более низких величинах этого отношения можно говорить о химических потерях ОС озона в наблюдаемой воздушной массе. В целом, временная изменчивость озона схожа с изменчивостью HCl и HNO_3 . Отметим, что по данным наземных измерений в марте были зафиксированы несколько периодов химических потерь озона с 11 по 20 марта, когда ПСВ находился

вблизи Санкт-Петербурга достаточно продолжительное время (см. таблицу).

Отметим, что в предыдущем и последующем анализе речь не идет о локальных химических реакциях над Санкт-Петербургом, а о потенциально возможных химических реакциях в воздушных массах, в том числе и внутри ПСВ, которые периодически заходили в стратосферу над станцией St. Petersburg.

4.2. Зима–весна 2016 г.

В первом квартале 2016 г. наблюдалось необычайно резкое и повторяющееся уменьшение ОС озона над Уралом и Северной Сибирью, которое в ряде случаев достигало 40–50% по сравнению со средне-климатическими значениями [31]. Также зимой 2015/2016 гг. были зафиксированы рекордно низкие за последнее время значения температуры стратосферы в Арктике [6]. Температурные минимумы наблюдались с декабря 2015 г. до начала февраля 2016 г., когда температура длительное время опускалась ниже порога образования ПСО, что приводило к удалению молекул HNO_3 из газовой фазы и осаждению их на частицах ПСО, т.е. к денитрификации стратосферы [6]. Чрезвычайно холодный и сильный ПСВ, образовавшийся ранней весной, был обусловлен низкой активностью планетарных волн в стратосфере. Крупное ВСП в начале марта положило конец Арктической зиме. К середине марта ПСВ сместился далеко от северного полюса и распался на несколько ПСВ, которые к началу апреля полностью разрушились [5]. Все эти метеорологические особенности затронули не только полярные, но и субполярные (средние) широты.

Погодные условия позволили проводить спектрометрические измерения на станции St. Petersburg зимой и весной 2016 г. только в течение 2 дней в январе: 14 и 22, а также 6 дней в марте. На рис. 4 приведены аналогичные рис. 3 отношения ОС МГС к ОС HF по данным наземных спектроскопических измерений на станции St. Petersburg, но для 2016 г. Кроме периодов, когда в атмосфере над Санкт-Петербургом находился ПСВ (горизонтальные линии в столбцах), на рис. 4 выделены также периоды, когда температура стратосферы опускалась ниже пороговых значений для образования ПСО (вертикальные прямые в столбцах) – см. таблицу.

Уменьшение величины Cl_y/HF ниже уровня возможной активации хлора отмечается в январе, 1 и 22–24 марта, т.е. в периоды нахождения ПСВ над территорией Санкт-Петербурга. Минимальные значения Cl_y/HF (около 1) наблюдаются 14 января, что говорит о максимальной из рассматриваемого периода активации хлора в этот день. Отметим, что в 2014 г. минимальные значения Cl_y/HF со-

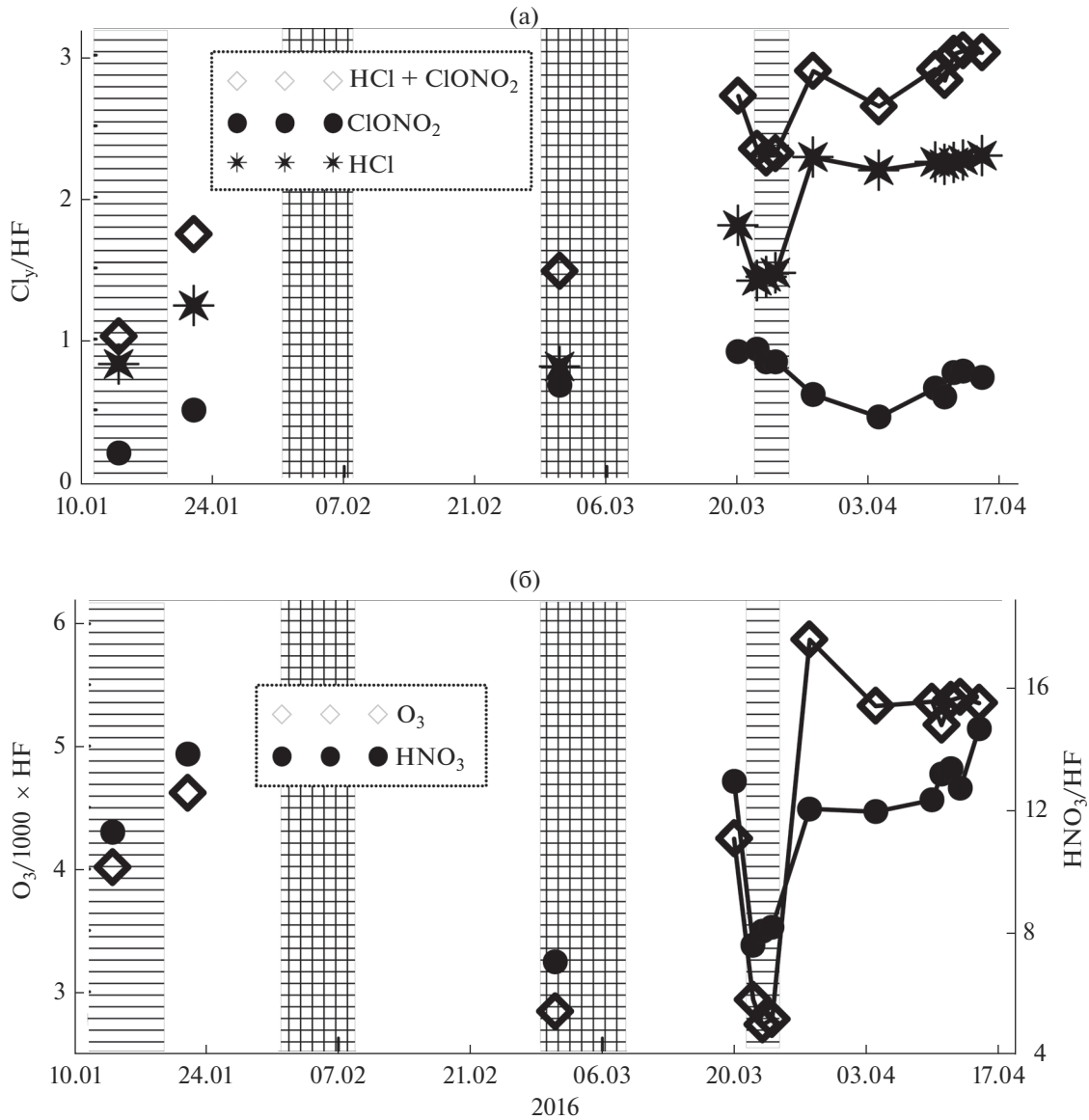


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но для 2016 г. Вертикальные линии в столбцах отмечают периоды возможного появления ПСО.

ставляли около 1.4. При этом, в отличие от 2014 г. (см. рис. 3), временной ход ОС HCl и $ClONO_2$ схож, т.е. весной не отмечаются выраженные периоды восстановления $ClONO_2$ в ходе реакции (5).

Отношение ОС озона к ОС HF (нижняя часть рис. 4) ниже уровня химических потерь озона наблюдается в марте. 1 марта, в первый день измерений после длительного перерыва, отношение ОС озона к ОС HF составляет менее 3000, что говорит о значительной роли химических реакций в уменьшении содержания озона в воздушной массе над Санкт-Петербургом. Измеренная ФС Bruker 125 HR величина ОС озона составляет при этом 269 е.Д. Отметим, что в первую неделю

марта ПСВ, видимо, далеко продвинулся в средние широты, при этом в воздушных массах внутри ПСВ над Санкт-Петербургом могли образовываться ПСО, температура стратосферы (см. таблицу) позволяла этому произойти. 22–24 марта, когда ПСВ опять наблюдался над Санкт-Петербургом, отношение ОС озона к ОС HF также указывает на химические потери озона, хотя наблюдаемые абсолютные величины ОС озона в этот период значительно выше – 320–350 е.Д.

Минимальное значение отношения ОС HNO_3 к ОС HF (около 7) по данным наземных измерений зафиксировано 1 марта, 22–24 марта это отношение также меньше 8, что говорит о денитри-

фикации стратосферы и совпадает с объяснением максимальных химических потерь озона в наблюдаемых над Санкт-Петербургом воздушных массах. Отметим, что за весь период наземных спектрометрических измерений на станции St. Petersburg (за 2009–2019 гг.) минимальное отношение ОС HNO_3 к ОС HF (6.7–6.8) наблюдалось в конце марта–начале апреля 2011 г. — в зиму, когда были зафиксированы беспрецедентные потери озона в полярных и субполярных широтах северного полушария [2]. Подчеркнем, что вследствие фотоллиза от зимы к весне происходит естественное уменьшение содержания HNO_3 в стратосфере, так что денитрификация, наблюдаемая в 2016 г. могла быть более значительной, чем в указанный период 2011 г. Отметим, однако, что из-за технических проблем в 2011 г. не было наземных спектроскопических наблюдений до 31 марта, поэтому мы не можем сопоставить результаты 2011 и 2016 гг.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Для исследования процессов, связанных с изменчивостью содержания озона в стратосфере, мы проанализировали данные наземных спектрометрических измерений (ФС Bruker 125HR) МГС стратосферы, участвующих в озоновом хлорном цикле, а также метеорологическую обстановку (температуру стратосферы на уровне давления 50 ГПа и величины ПЗ на уровне 475 К) по данным реанализа ERA-Interim за период 2012–2019 гг. На основании проведенного исследования были получены следующие результаты:

1. Продемонстрированы возможности наземно-спектроскопического ИК-метода для изучения и объяснения временной изменчивости МГС стратосферы, вовлеченных в циклы разрушения и формирования озонового слоя.

2. Показана эффективность использования измерений ОС HF в качестве динамического фактора, позволяющего разделить периоды возникновения отрицательных озоновых аномалий вследствие динамических и химических механизмов.

3. На примере широты Санкт-Петербурга (60 градусов с.ш.) продемонстрирована важность температурного и динамического состояния стратосферы для формирования условий разрушения озона в зимне-весенний период в средних приполярных широтах.

4. Для 2014 и 2016 гг. проанализированы вариации ОС озона, HCl , HNO_3 и ClONO_2 в зимне-весенний период и, с помощью исключения динамических факторов за счет нормировки ОС МГС на ОС HF , выделены периоды потенциальной активизации химического механизма разрушения

озона, когда ПСВ смешался в средние широты и попадал в стратосферу над Санкт-Петербургом.

5. Показано, что зима 2016 г. отличается более холодной стратосферой и устойчивым ПСВ, наблюдаемым и в средних широтах, сопровождаемым активацией хлора и денитрификацией стратосферы, ведущей в отдельные периоды к химическим потерям озона. В 2014 г. наблюдалось несколько эпизодов деактивации ClO в ClONO_2 под воздействием солнечного излучения при наличии достаточного количества NO_2 . Несмотря на то, что минимальные величины ОС озона в оба года по данным наземных спектрометрических измерений на станции St. Petersburg наблюдались в январе, возможные химические потери озона могли иметь место в марте, когда ПСВ, характеризующийся низкими температурами нижней стратосферы, проникнул в стратосферу над Санкт-Петербургом.

Подобные исследования играют важную роль в разработке методик прогнозирования появления озоновых мини-дыр и роста УФ-освещенности поверхности над густонаселенными областями в полярных и средних широтах.

Спектроскопические измерения выполнены на аппаратуре ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”. Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00426.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manney G.L., Santee M.L., Rex M. et al.* Unprecedented Arctic ozone loss in 2011 // *Nature*. 2011. V. 478. P. 469–475.
2. *Balis D.S.* An update on the dynamically induced episodes of extreme low ozone values over the northern middle latitudes // *Int. J. Remote Sensing*. 2011. V. 32. № 24. P. 9197–9205.
3. *Чубарова Н.Е.* Характеристика режима биологически-активной эритемной радиации // *Эколого-климатические характеристики атмосферы в 2011 г. по данным метеорологической обсерватории МГУ (под ред. Н.Е. Чубаровой)*. М.: МАКС Пресс, 2012. 230 с.
4. *Чубарова Н.Е., Тимофеев Ю.М., Виролайн Я.А., Поляков А.В.* Оценки УФ-индексов в периоды пониженного содержания озона над Сибирью зимой–весной 2016 г. // *Оптика атмосферы и океана*. 2018. Т. 31. № 11. С. 902–905.
5. *Manney G.L., Lawrence Z.D.* The major stratospheric final warming in 2016: dispersal of vortex air and termination of Arctic chemical ozone loss // *Atmos. Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 15371–15396.
6. *Khosrawi F., Kirner O., Sinnhuber B.-M. et al.* Denitrication, dehydration and ozone loss during the 2015/2016 Arctic winter // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. № 21. P. 12893–12910.

7. WMO, 2018: Scientific Assessment of Ozone Depletion. Global Ozone Research and Monitoring Project Report № 58. Switzerland, Geneva: WMO.
8. WMO, 2014: Scientific Assessment of Ozone Depletion. Global Ozone Research and Monitoring Project Report 55. Switzerland, Geneva: WMO.
9. Virolainen Ya., Timofeyev Yu., Polyakov A. et al. Intercomparison of satellite and ground-based measurements of ozone, NO₂, HF, and HCl near Saint Petersburg, Russia // Int. Journ. Rem. Sensing. 2014. V. 35. № 15. P. 5677–5697.
10. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. Наземные измерения общего содержания хлористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2013. Т. 49. № 4. С. 447–455.
11. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Виrolainen Я.А., Поберовский А.В. Наземные измерения общего содержания HF в стратосфере вблизи Санкт-Петербурга (2009–2013 гг.) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 6. С. 675–682.
12. Виrolainen Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Содержание нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 1. С. 60–68.
13. Виrolainen Я.А., Тимофеев Ю.М., Поляков А.В. и др. Сопоставление наземных измерений общего содержания O₃, HNO₃, HCl и NO₂ с данными численного моделирования // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2016. Т. 52. № 1. С. 64–73.
14. Виrolainen Я.А., Поляков А.В., Курнер О. Оптимизация методики определения содержания нитрата хлора в атмосфере по наземным спектроскопическим измерениям // Журн. прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 2. С. 306–313.
15. Dee D.P., Uppala S.M., Simmons A.J. et al. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system // Q.J.R. Meteorol. Soc. 2011. V. 137. P. 553–597.
16. Molina L.T., Molina M.J. Production of chlorine oxide (Cl₂O₂) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 2. P. 433–436.
17. Solomon S. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history // Rev. Geophys. 1999. V. 37. P. 275–316.
18. Mueller R., Peter T., Crutzen P.J. et al. The history of chlorine species and ozone depletion in the Arctic lower stratosphere in the EASOE winter 1991/92 // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. P. 1427.
19. Toumi R., Jones R.L., Pyle J.A. Stratospheric ozone depletion by ClONO₂ photolysis // Nature. 1993. V. 365. P. 37.
20. Смышляев С.П., Галин В.Я., Шаарийбуу Г., Моцаков М.А. Моделирование изменчивости газовых и аэрозольных составляющих в стратосфере полярных районов // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46. № 3. С. 291–306.
21. Timofeyev Yu., Virolainen Ya., Makarova M. et al. Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia) // J. Mol. Spectr. 2016. V. 323. P. 2–14.
22. Hase F., Hannigan J. W., Coffey M. T. et al. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution ground-based FTIR measurements // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 87. P. 25–52.
23. Chipperfield M. P., Burton M., Bell W. et al. On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. № D11. P. 12901–12919.
24. Toon G.C., Blavier J.-F., Sen B. et al. Ground-based observations of Arctic O₃ loss during spring and summer 1997 // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. P. 26.497–26.510.
25. Mellqvist J., Galle B., Blumenstock T. et al. Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000 // J. Geophys. Res. 2002. D107. P. 8263.
26. Blumenstock T., Kopp G., Hase F. et al. Observation of unusual chlorine activation by ground-based infrared and microwave spectroscopy in the late Arctic winter 2000/01 // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. № 4. P. 897–905.
27. Blumenstock T., Hase F., Kramer I. et al. Winter to winter variability of chlorine activation and ozone loss as observed by ground-based FTIR measurements at Kiruna since winter 1993/94 // Intern. J. Remote Sens. 2009. V. 30. P. 4055–4064.
28. Farahani E., Fast H., Mittermeier R.L. et al. Nitric acid measurements at Eureka obtained in winter 2001–2002 using solar and lunar Fourier transform infrared absorption spectroscopy: Comparisons with observations at Thule and Kiruna and with results from three-dimensional models // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. № D01305. 1–10.
29. Kopp G., Berg H., Blumenstock T. et al. Evolution of ozone and ozone-related species over Kiruna during the SOLVE/THESEO 2000 campaign retrieved from ground-based millimeter-wave and infrared observations // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № D5. P. 8308.
30. Nash E.R., Newman P.A., Rosenfield J.E., Schoeberl M.R. An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. № D5. P. 9471–9478.
31. Звягинцев А.М., Иванова Н.С., Никуфорова М.П. и др. Содержание озона над территорией Российской Федерации в первом квартале 2016 г. // Метеорология и гидрология. 2016. № 5. С. 122–128.
32. Timofeyev Y.M., Smyshlyaev S.P., Virolainen Y.A. et al. Case study of ozone anomalies over northern Russia in the 2015/2016 winter: Measurements and numerical modeling // Ann. Geophys. 2018. V. 36. № 6. P. 1495–1505.

Analysis of the Variability of Stratospheric Gases Near St. Petersburg Using Ground-Based Spectroscopic Measurements

Ya. A. Virolainen¹, *, A. V. Polyakov¹, and Yu. M. Timofeyev¹

¹*Saint-Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

**E-mail: yana.virolainen@spbu.ru*

Ozone anomalies, that occur during winter-spring periods in the Northern Hemisphere, have been increasingly observed in recent decades not only in the polar, but also in the mid-polar regions, including territories of megacities. A decrease in the stratospheric ozone content can lead to levels of UV radiation that are dangerous for humans, therefore, the study of processes associated with the variability of the stratospheric ozone is an important task especially for developing the methods for predicting the appearance of ozone mini-holes and the growth of UV surface illumination. Based on the measurements of solar IR radiation by Bruker 125HR Fourier spectrometer in the vicinity of St. Petersburg, we demonstrated the capabilities of the ground-based spectroscopic method for studying and explaining the temporal variability of the stratospheric trace-gases involved in the destruction and formation of the ozone layer. We have shown the importance of the temperature and dynamic state of the stratosphere for the formation of conditions for the chemical destruction of ozone, as well as the effectiveness of using measurements of the total content of HF as a dynamic factor that allows to identify the periods of potential activation of the chemical mechanism of ozone destruction.

Keywords: ozone mini-holes, Fourier spectroscopy, monitoring the gas composition of the stratosphere, chemical destruction of ozone