

А.Х. ХРГИАН

---

**ФИЗИКА  
АТМОСФЕРНОГО  
ОЗОНА**

А.Х.ХРГИАН

---

ФИЗИКА  
АТМОСФЕРНОГО  
ОЗОНА



ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ  
ЛЕНИНГРАД • 1973

Монография посвящена истории исследования озона, его физическим, в частности оптическим, свойствам, методам его наблюдения с Земли, ракет и спутников, фотохимической теории озона, результатам наблюдений его вертикального распределения и общего количества, зависимости атмосферного озона от географических условий, климата и сезона, процессам его переноса и их аналитической теории, позволяющей дать диагноз ряда важных черт общей циркуляции атмосферы, и, наконец, расчетам нагревания атмосферы, обусловленного озоном, и соответствующих изменений температуры.

Монография преследует цель, с одной стороны, дать возможно подробное описание свойств атмосферного озона и, с другой, — охарактеризовать его роль в атмосферных процессах большого масштаба и в изучении последних. В книге указан ряд обнаруженных с помощью наблюдений озона примеров взаимодействия динамических процессов тропосферы и стратосферы, обмена масс воздуха между высокими и низкими широтами и т. п.

Сведения о вертикальном и горизонтальном распределении озона, приведенные в монографии, имеют значение для современной авиационной практики, исследования загрязнений атмосферы и изучения проблем состава и теплового баланса верхней атмосферы.

Книга предназначена для специалистов по физике атмосферы, работников авиации, а также для исследователей смежных областей науки, связанных так или иначе с проблемами атмосферы. Она может быть использована как пособие студентами университетов и других высших учебных заведений.

The history of study of ozone, its physical, in particular optical properties, methods of measuring ozone from the earth, rockets and satellites, photochemical theory of ozone, observational data of its vertical distribution and total ozone, its connection with geographical conditions, climate, season, ozone transportation and its analytical theory, diagnosing some observed peculiarities of general circulation of atmosphere, as well as the calculations of warming of atmosphere due to ozone and respective variations of temperature are considered in this monography

On the one hand the purpose of this monography is to describe the properties of the atmospheric ozone and on the other hand — to characterize its role in study of atmospheric processes of great scale. There are some examples of connection between dynamical processes of troposphere and stratosphere, exchange of air mass between high and low latitudes and so on.

The information concerning horizontal and vertical distribution of ozone is of great use for modern aviation practice, investigation of air pollution and problems of high atmospheric heat balance and structure.

The book is written for specialists in physics of atmosphere, workers of aviation, as well as for explorers in related spheres of sciences connected with the problems of atmosphere. It also can be used as a school-book for students of universities and other higher educational establishments.

Исследование атмосферного озона — интенсивно развивающаяся сейчас область физики атмосферы — связано с широким кругом проблем этой отрасли науки, в частности с проблемами состава воздуха, поглощения и излучения радиации, распределения температуры в верхней атмосфере и, наконец, динамики и общей циркуляции атмосферы.

Вместе с тем озон атмосферы имеет большое значение для ряда вопросов биологии и загрязнения атмосферы.

В настоящей книге автор попытался дать по возможности краткий и связный обзор современных сведений об озоне атмосферы. Автор имел в виду как непосредственное использование этих сведений, так и их вклад в строительство большого здания физики атмосферы в целом. В нашу эпоху экспериментальные метеорологические данные накапливаются быстро, с каждым днем, а вместе с ними возникает представление и о многих новых физических процессах, происходящих в атмосфере. При таком быстром движении нелегко отбирать материал для любой метеорологической монографии — трудно оценить, какие из новых (может быть, и более старых) наблюдений и теорий сохраняют свое значение для науки, а какие окажутся ненужными. Проверить правильность сделанного выбора сможет только будущее, и читатель книги в этом смысле находится в более благоприятном положении, чем автор.

Далеко не все интересные проблемы озона затронуты в монографии. Мы очень мало коснулись становящихся все более важными вопросов о роли озона в ионосфере, о его присутствии в загрязненном воздухе городов и т. д. О них мы еще знаем недостаточно, но исследователи — экспериментаторы и теоретики — ближайших лет, очевидно, не пройдут мимо этих проблем.

## ВВЕДЕНИЕ

## § 1. Проблема озона и ее эволюция

В исследовании озона существует активное международное сотрудничество ученых в рамках Международной комиссии по озону. Материалы наблюдений, собранные усилиями озонометристов всего мира, печатаются регулярно благодаря заботам Канадской метеорологической службы. Аналогично данные озонных зондирований публикуются лабораторией авиационных исследований и Управлением по изучению среды в США. Результаты исследований, проведенных в разных странах, становятся широко известными благодаря постоянному обмену всякого рода изданиями. Это сотрудничество существенно облегчило написание предлагаемой читателю книги. Автор особенно благодарен за такое сотрудничество А. С. Бритаеву, Г. П. Гущину и Г. И. Кузнецову (СССР), Р. Божкову (Болгария), Б. Белу (Венгрия), А. Дзевульской-Лосевой (Польша), А. Брюэру и У. Годсону (Канада), А. Васси и Э. Вигру (Франция), К. Р. Раманатану и А. Мани (Индия), Г. У. Дютшу (Швейцария), К. Уолшоу (Великобритания), У. Херингу, У. Комхиру и В. Регенеру (США).

История изучения атмосферного озона была историей взлетов и падений интереса к этой очень малой, но тем не менее важной составляющей воздуха. Вскоре после открытия озона в 1840 г. многие любители науки начали довольно регулярные наблюдения озона в разных странах, пытаясь выяснить гигиеническое значение озона. Прошли, однако, годы, и надежда, что эти наблюдения будут полезны, не оправдалась. Медики-практики конца XIX в. не нашли в озоне ни опасного врага, ни союзника. Интерес к озону пропал, и в начале XX в. учебники по метеорологии озон упоминали лишь в самых кратких словах, пренебрегая и его свойством поглощать ультрафиолетовую радиацию Солнца.

Когда, однако, Фабри и Бюиссон в 1920 г. впервые определили общее количество озона в атмосфере, стало ясно, что: а) озон поглощает существенную долю ультрафиолетовой радиации Солнца; б) это поглощение позволяет легко определить довольно изменчивое количество озона в атмосфере; в) озон образует своего рода слой в верхней атмосфере, будучи, по выражению Фабри, «единственным газом атмосферы, который серьезно стратифицирован». В ближайшие годы интерес к озону еще более возрос, так как примерно в 1926 г. выяснилась заметная связь между изменениями озона и погодой. Этот вывод содействовал бурному развитию проблемы озона. Вскоре был создан отличный спектрофотометр Добсона для наблюдения озона (1929 г.), была создана Международная комиссия по озону (1929 г.) и опубликована основная фотохимическая теория озона Чепмена (1930 г.). В 1931 г. Гетц опубликовал первую монографию об озоне, подведшую итоги его наблюдений за 1923—1929 гг. Она была переведена в 1934 г. на русский язык.

В последующее десятилетие, однако, интерес к озону упал. Теорию его не удалось продвинуть далее, а зависимость от синоптических ситуаций не поддавалась дальнейшему уточнению, тем более что сведения о циркуляции стратосферы и ее других свойствах тогда были очень скудны.

В 1946—1949 гг. были осуществлены первые наблюдения озона с ракет, давшие новый толчок к его исследованию. Они подтвердили правильность данных о его вертикальном распределении, которые ранее были получены теоретическим или косвенным «методом

обращения». Стало ясно, что озон в большой мере определяет «функцию нагревания», а вместе с ней и температуру верхней атмосферы, о которой ракетный метод дал новые довольно подробные сведения. В 1954 г. Раманатан, представитель замечательной индийской школы физиков и геофизиков, открывая сессию Международной ассоциации метеорологии и физики атмосферы в Риме, произнес речь «Атмосферный озон и общая циркуляция атмосферы». В ней он очень широко сформулировал новую и чрезвычайно важную для метеорологов задачу совместного изучения озона и общих проблем движения атмосферы. Внимание, привлеченное к этой проблеме, заставило расширить наблюдения озона, доведя число обсерваторий, наблюдающих озон, до 58 во время Международного геофизического года и до 140 в 1971 г. Материал наблюдений охватил уже все континенты Земли. Были собраны многочисленные наблюдения озонозондов, а исследования поведения и переноса озона в областях циклонов, фронтов, конвергенции и дивергенции были начаты как в экспериментальном, так и в теоретическом аспекте.

В нашу эпоху, когда о свойствах и движении стратосферы мы знаем уже довольно много, стало возможным объединить изучение фотохимических процессов с участием озона (зависящих от температуры и влажности) и процессов его переноса воздушными течениями малых и больших масштабов. Данные об озоне стали инструментом дальнейшего изучения течений и в то же время указали на возможный вклад озона в формирование атмосферной циркуляции.

## **§ 2. Значение озона для человека, для жизни и для изучения атмосферы**

Сколь ни малó содержание озона в воздухе атмосферы, особенно в тропосфере, его значение для жизни на Земле чрезвычайно велико. Опыт показывает, что даже низшие формы жизни очень сильно зависят, точнее сказать, сильно страдают от избытка ультрафиолетовой радиации, того избытка, какой мог бы быть в спектре достигающего земной поверхности солнечного луча в отсутствии озона в атмосфере. Ультрафиолетовая радиация разлагает хроматин клеточного ядра и препятствует делению последнего, т. е. размножению клеток. Этот эффект очень силен при длине волны 255—265 нм и существенно убывает при  $\lambda > 290$  нм. В море жизнь защищена от ультрафиолета непрозрачной для него водой и могла поэтому зародиться очень рано, когда еще только возникла плотная кислородная, содержащая озон атмосфера Земли. Со временем озон, ослабляя ультрафиолетовую радиацию, сделал возможной жизнь и на суше. Здесь первичные формы жизни приспособились к той солнечной радиации, которую пропускает озон ( $\lambda > 290$  нм), но остались очень чувствительны к более коротким длинам волн.

В более сложных организмах, в том числе и человеческом, ультрафиолетовая радиация, контролируемая озоном, вызывает разнообразные и важные эффекты. Она повреждает молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) — одного из важнейших элементов живой материи, и последние перестают служить матрицей для воспроизведения новых таких же молекул, т. е. их размножение становится невозможным. В тканях человека возникает гистамин — капиллярный яд, расширяющий кровеносные сосуды и создающий ожог кожи. С другой стороны, радиация эта содействует образованию в организме человека и животных витамина D, способствующего, в частности, усвоению организмом фосфора и образованию костей. Без него, вероятно, высшие формы жизни были бы невозможны на Земле.

Озон, образующийся при некоторых производствах, содержащийся в воздухе больших городов и пр., может быть вреден сам по себе. Он раздражает дыхательные пути человека при объемной концентрации всего  $0,1 \cdot 10^{-6}$ ; предельно допустимая концентрация  $O_3$  в воздухе при воздействии в течение 1—2 часов, по исследованиям гигиенистов, равна  $10^{-6}$  по весу ( $1,5 \cdot 10^{-6}$  по объему). Концентрация по объему  $5 \cdot 10^{-6}$  уже опасна для жизни, а такое содержание озона наблюдается в верхней стратосфере довольно часто. Например, весной вредные концентрации озона могут наблюдаться уже на высотах 12—13 км, опасные для жизни — выше 21 км [273]. В самолетах, которые в будущем станут систематически летать на таких высотах, команду и пассажиров нужно будет защищать от избытка озона. Для полетов даже на меньших высотах от синоптика понадобится прогноз возможных повышений концентрации озона, случающихся, например, в высотных циклонах, и пр. Ниже мы увидим, как распределение озона зависит от течений воздуха в стратосфере и как  $O_3$  может иногда оттуда проникать даже в тропосферу. В тропосфере, как выяснилось в последние годы, к нему добавляется (порой в опасной пропорции) озон промышленных загрязнений атмосферы.

В итоге, подобно тому как диагноз и прогноз движений атмосферы являются конечной и самой нужной для практики задач физики атмосферы, так и изучение динамики озона в стратосфере и тропосфере является важнейшей целью исследований физики озона.

В итоге, подобно тому как диагноз и прогноз движений атмосферы являются конечной и самой нужной для практики задач физики атмосферы, так и изучение динамики озона в стратосфере и тропосфере является важнейшей целью исследований физики озона.

## СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ

Эту главу мы посвятим ранней истории изучения озона. Как и всегда в истории физики, смена методов наблюдения и исследования, цепь развивающихся идей и представлений могут быть довольно поучительны и для ученых нового поколения. Не раз случилось, что касающиеся озона как будто давно забытые гипотезы или ряды наблюдений, сделанных в прошлом веке, подсказывали новые пути исследований.

Изложение истории мы доведем примерно до 1954 г. — до того времени, когда начался новый этап более широкого и комплексного изучения озона. Позднейшие работы, важные для нас, мы используем в дальнейших главах этой книги.

### § 3. Открытие озона и первые шаги наблюдений его в XIX в.

Хотя эффекты, которые можно связать с появлением озона, например резкий запах, возникающий при электрических искрах, вблизи электростатических машин или при грозе, были известны более двух веков назад, в науку озон вошел значительно позднее.

В 1840 г. базельский химик Христиан Фридрих Шенбейн (1799—1868 гг.) сообщил в письме директору Парижской обсерватории Араго, что по его наблюдениям запах, выделяющийся при электрических разрядах в воздухе (в том числе и при грозе) и при разложении воды «вольтаическим током», имеет одну и ту же причину [360]. Запах этот принадлежит, по мнению Шенбейна, газу, который он назвал озоном (от греческого слова  $\acute{o}\zeta\omega$  — иметь запах). Шенбейн обнаружил, что озон может окислять опилки железа, свинца, мышьяка и т. д., распадаясь при этом. Открыв, что озон обладает свойством деполяризовать платиновые электроды в воздухе, уже тогда Шенбейн предложил Араго организовать наблюдения за озоном атмосферы на основе этого его свойства.

Позднее Шенбейн [361] нашел несложный и удобный химический метод определения озона в воздухе — по степени посинения бумаги, пропитанной раствором иодистого калия и крахмала, т. е. по некоторой условной визуальной шкале. По такому способу, несмотря на его очевидную примитивность, были проведены во мно-

гих местах Европы длительные наблюдения. В табл. 1 для примера помещены выводы из наблюдений, сделанных Карлиньским в Кракове [252] и Престелем в Эмдене [325].

Таблица 1

Среднее количество озона в приземном воздухе по относительной шкале Шенбейна

Место наблюдений	Годы наблюдений	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Краков	1857—1873	5,48	6,44	7,16	7,10	7,00	6,97	6,16	6,45	6,41	5,85	4,88	4,99
Эмден	1853—1873	3,79	4,64	5,49	5,07	5,04	4,79	4,29	4,47	3,99	3,64	3,87	3,35

Упомянем, что небольшой ряд наблюдений, осуществленных таким же способом в 1874 г. Циттелем в Египте [430], указал на замечательный факт: над песчаной пустыней озона в воздухе значительно больше (7,3 по шкале Шенбейна), чем в близлежащей долине Нила (4,8). Шестидесять лет спустя наблюдения полного количества озона подтвердили, что в средних широтах оно достигает максимума весной и минимума поздней осенью, так же как при оценке содержания озона по методу Шенбейна. Было подтверждено и то, что приземный озон может сильно зависеть от подстилающей поверхности.

Немного позднее для наблюдения озона был применен более совершенный химический метод — наблюдение окисления озоном мышьяковистокислого калия  $\text{KAsO}_3$  в мышьяковоокислый  $\text{KAsO}_4$  в присутствии  $\text{KI}$ . Этот способ был известен еще Сорэ в 1854 г., но систематически его применил во Франции Леви. Последний сделал большой ряд наблюдений за приземным озоном в обсерватории Монсури в Париже (1876—1908 гг.). При этом были получены первые систематические количественные данные об озоне. Содержание последнего менялось от 1,4 мг/100 м<sup>3</sup> в феврале до 0,7 мг/100 м<sup>3</sup> в декабре и в среднем за год в 1876—1881 гг. было равно 1,11 мг/100 м<sup>3</sup>. Эта величина довольно близка к современным данным для Средней Европы. Так, например, в Дрездене содержание  $\text{O}_3$  в среднем равно 0,97 мг/100 м<sup>3</sup>.

Весьма поучительными были успехи и неудачи оптического исследования озона атмосферы. В 1878—1879 гг. Корню во Франции, изучая ультрафиолетовую границу солнечного спектра, провел ряд фотографических наблюдений спектра. Несколько удачных снимков было сделано почти одновременно на вершине Риффельберга (2570 м) в массиве Монте-Роза, во Вьеже у подножия этого массива, на вершине Риги и в Куртене на равнине. Корню думал (и был обманут в своем ожидании), что при наблюдении в горах эту границу спектра удастся заставить отступить. Она, однако, и там оставалась вблизи  $\lambda = 2932 \text{ \AA}$ . Корню заключил [171], что «атмосфера Земли имеет такую сильную поглощающую способность, что

большая часть ультрафиолетового солнечного спектра фактически ускользает (*est derobé*) от наших наблюдений». В своей статье 1879 г. он, однако, остерегся высказать какое-либо предположение о природе этого поглощения. Столь же осторожен Корню был и в 1890 г., когда смог присоединить к прежним данным еще наблюдения на Teneriffском пике, сделанные в 1888 г. уже на высоте 3700 м [170], где граница спектра сдвинулась всего до 2922 Å.

В 1881 г. профессор химии из Дублина Гартли<sup>1</sup> [232, 233] опубликовал два мемуара, получившие большую известность в истории изучения озона. Начиная с 1878 г. Гартли наблюдал в лаборатории поглощение света различными газами; в 1881 г. пришла очередь озона. Гартли взял трубку длиной 90 см, закрытую с обоих концов кварцевыми пластинками, и наполнил ее смесью кислорода и озона. Количество озона в этой смеси проверялось химической реакцией, бывшей тогда уже классической, — по разрушению озоном иодистого калия в растворе. Остаточный KI при этом титровался гипосульфитом с каплей крахмала, позволяющего по окраске обнаружить последние следы иода. Концентрация озона была близкой к 1/2000. Гартли постарался одновременно устранить из смеси O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> возможную примесь двуокиси азота или хлора.

Сфотографированные в свете электрической искры спектры озона содержали широкую и очень интенсивную полосу поглощения между 285 и 233 нм с максимумом поглощения около 256 нм.

Во втором мемуаре Гартли напомнил о старом наблюдении Миллера (1863 г.), что в своей ультрафиолетовой части спектр металлов гораздо длиннее (он простирается до 200 нм), чем спектр Солнца. Гартли также обстоятельно цитировал уже известный нам мемуар Корню (1879 г.) о границе солнечного спектра. Все это привело Гартли к заключению, что «необыкновенно большое поглощение ультрафиолетовых лучей озоном и доказанное существование этого вещества как нормальной слагающей атмосферы, а также огромное протяжение атмосферы как таковой достойны, чтобы привести нас к выводу, не зависит ли граница солнечного спектра от озона». Далее он утверждал еще более определенно, что «поглощающей составной частью атмосферы является озон, так как предел солнечного спектра соответствует пределу поглощения, вызываемого озоном».

Гартли утверждал, что озон является причиной того, что «небо голубое и даль тоже голубая». Эта неверная идея была тем более странной, что тогда уже были хорошо известны как опыты Тиндала с голубыми дымами, так и теории голубого цвета неба, высказанные Леонардо да Винчи, Соссюром и Стретгом (Рэлеем). Сравнивая цвет неба с цветом озонированного кислорода, Гартли даже попытался оценить количество озона в атмосфере, равное, по его мнению, 2,5 мг в вертикальном столбе атмосферы сечением 1 см<sup>2</sup>. Истинная величина — около 0,6 мг — в 4 раза меньше, но вплоть

до 1920 г. в науке не было более точных данных о количестве озона в атмосфере, чем у Гартли.

Гартли, однако, не ограничился доказательством существования озона в верхней атмосфере. Он сравнил наблюдения Рейзе, открывшего методом Шенбейна увеличение количества озона в атмосфере с высотой, и наблюдения Леви, обнаружившего, в частности, в Монсури увеличение количества приземного озона при юго-западных ветрах и уменьшение при северо-восточных. И Гартли замечательным образом вывел из этих наблюдений озона, что юго-западные ветры являются «потоками воздуха, идущими от экватора к полюсу и охлаждающимися при этом достаточно, чтобы опуститься с небес в наши широты. . .»

В своих выводах Гартли прямо утверждал, что озон — нормальная составляющая верхней атмосферы, где он находится в большей пропорции, чем вблизи земной поверхности. Свой второй мемуар он закончил пророческими словами: «Я вполне уверен, что фотографический спектроскоп, такой, какой применял я, может стать ценным метеорологическим прибором из-за исключительной чувствительности ультрафиолетовых лучей к поглощательному действию ничтожных следов различных веществ, в особенности следов озона».

Мы остановились несколько подробнее на изложении работ Гартли потому, что их подлинники остались малоизвестными и что его важные идеи вышли далеко за пределы открытия главной полосы поглощения озона, которое всегда считалось главной заслугой Гартли.

В 1890 г. английский астроном Геггинс [246] наблюдал спектр яркой звезды Сириус и обнаружил в нем группу из шести довольно широких «линий»<sup>1</sup> поглощения с длинами волн 3338, 3311, 3278, 3254, 3326 и 3199 Å. Они позднее получили название «полосы Геггинса». Последний, правда, не отождествил их с полосами поглощения озона атмосферы и считал их просто особенностью спектра Сириуса.

С другой стороны, Ладенбург и Леман [271], которые в 1906 г. наблюдали в лаборатории эти же полосы в спектре поглощения озона, также не обратили внимания на тождественность их с «полосами Сириуса». Сходство лабораторного и звездного спектров в этой области спектра — при  $\lambda > 3000$  Å — было замечено только в 1917 г. Фаулером и Рэлеем [217] после того, как Коль обнаружил эти полосы также в спектрах ряда других звезд — Капеллы, Веги и Ригелы.

В XX в. были предприняты новые попытки обнаружить расширение солнечного спектра в коротковолновую часть на больших высотах в атмосфере. Такие попытки сделали, например, Мите и Леман на горе Монте-Роза (4560 м) в 1909 г. [290] и Виганд на аэростате над Галле на высоте 9000 м в 1913 г. — и снова неудачно. Таким образом, идея, что поглощающее вещество находится

<sup>1</sup> Фамилию эту часто читали «Гартлей».

<sup>1</sup> Он назвал их линиями, хотя это по существу полосы.

значительно выше, в стратосфере, понемногу приобретала реальность.

Вернемся, однако, несколько назад. В 1882 г. французский физик Шапюи, охлаждая смесь кислорода и озона жидким этиленом, сумел получить озон в виде капель темно-синей жидкости (кипящей при  $-112^{\circ}\text{C}$ ). Шапюи обнаружил также [166], что озон имеет не менее 11 слабых полос поглощения в видимой части спектра. Из них наиболее интенсивными оказались две полосы: 609,5—593,5 и 577,0—560,0 нм. Шапюи связал существование этих полос с синеватой окраской газообразного и жидкого озона и даже думал, как и Гартли (и тоже, конечно, неверно!), что от нее зависит и голубой цвет неба. Мы теперь знаем, что эти полосы, называемые нами полосами Шапюи, создают интенсивную окраску края земной тени, когда последняя проектируется после захода Солнца на восточную часть небосвода.

Еще в 1861 г. Тиндаль заметил, что озон сильно поглощает, как тогда говорили, «лучистое тепло», испускаемое черным телом при  $100^{\circ}\text{C}$  [381]. Онгстрем в 1904 г. с помощью спектроболографа обнаружил в инфракрасной части спектра  $\text{O}_3$  ряд полос поглощения и оценил соответствующие им длины волн: 4,8; 5,8 и 9,1—10,0 мкм. Последняя из этих полос была исключительно интенсивной, и Онгстрем указал, что она должна сильно способствовать поглощению атмосферой излучения Земли [142, 143]. В работе [142] Онгстрем написал пророческие слова о том, что «солнечное излучение оказывает озонирующее влияние на верхние слои атмосферы». Понадобилось, однако, еще 25 лет, чтобы была сформулирована первая фотохимическая теория озона.

#### § 4. Обнаружение слоя озона в верхней атмосфере и первые оценки его мощности и высоты

Возникновение современных методов наблюдения озона атмосферы связано в большой мере с именем Фабри.

Шарль Фабри (1868—1945 гг.), уроженец Марселя, с 1892 по 1921 г. был профессором физики в Марсельском университете. В 1919 г. его назначили директором созданного в том же году Института оптики в Париже. С 1921 г. Фабри — профессор физики в Сорбонне, где его лекции собирали всегда большое число слушателей, а затем привлекли к нему и большое число способных учеников. В 1927 г. он был избран членом Парижской академии наук.

Очень большую известность принесли Фабри его первые работы по инструментальной оптике и создание интерферометра (1892—1899 гг.), позволившего затем установить эталон длины, опирающийся на оптический стандарт (1913 г.). Из оптических исследований, после того как Фабри в лаборатории в 1913 г. выполнил блестящее определение поглощательной способности озона, вышли многочисленные его работы по атмосферной оптике и озону. В них приняли участие его многочисленные сотрудники, например Бюис-

сон, и ученики, среди которых были Шалонж, Коланж, Кабани Э. и А. Васси и многие другие.

Исследования атмосферного озона под руководством Фабри быстро приняли такой размах, что в 1929 г. он смог уже собрать в Париже первый конгресс по атмосферному озону, заслушавши ряд основополагающих докладов на эту тему.

Десятый симпозиум по атмосферному озону, собравшийся в Мадриде в сентябре 1968 г., был открыт докладами Леконта, Арнульф и Э. Васси, изложивших историю работ Фабри и его вклад в исследование озона.

Проведенные в 1912—1913 гг. во Франции наблюдения Фабри Бюиссона заложили основу современных методов озонотрии. Они исходили из аккуратного определения коэффициентов поглощения озона в лаборатории [210], показавшего, что десятичный коэффициент поглощения озона увеличивается от 0,057 при 3341 Å до 122 при 2536 Å.

Приблизительно оценив поглощение атмосферной радиации Солнца с длиной волны примерно 3000 Å, Фабри и Бюиссон вычислили, что «дабы произвести это поглощение, нужно, чтобы атмосфера содержала количество озона, эквивалентное слою толщиной 5 мм при нормальном давлении». Так была введена та единица измерения общего количества озона  $X$ , которой мы пользуемся и теперь.

К наблюдениям озона в естественных условиях Фабри и Бюиссон смогли приступить значительно позднее, только после первой мировой войны. Для своих наблюдений они впервые построили двойной (или, как они его называли, «перекрестный») спектрограф (рис. 1), внутри которого почти целиком устранено рассеяние света. Результаты 14-дневных наблюдений прямого солнечного света в Марселе между 21 мая и 23 июня 1920 г. при длинах волн от 2922 до 3243 Å позволили впервые надежно определить общее количество озона в атмосфере. Оно оказалось равным в среднем 0,3 мм приведенной толщины слоя озона, но в отдельных случаях менялось на  $\pm 20\%$ , от 0,28 до 0,34 см [211].

Незадолго до этого (1918 г.) Рэлей в Англии наблюдал, что озон нижней атмосферы поглощает излучение ртутной лампы с длиной волны 2536 Å на пути луча длиной 6,45 км. Поглощение было невелико, из чего следовало, что концентрация озона в нижней атмосфере незначительна.

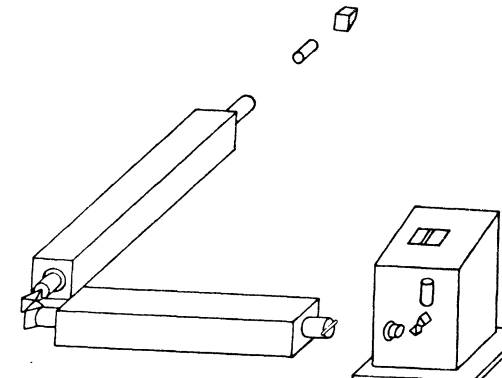


Рис. 1. Схема перекрестного спектрографа Фабри и Бюиссона.



Для оценки высоты расположения основной массы озона Фабри и Бюиссон предложили наблюдать ослабление радиации Солнца при меняющихся зенитных расстояниях. Этот способ, хотя и очень приближенный, подтвердил окончательно гипотезу Гартли, Шаппюи и Онгстрема, что озон образует некоторый слой на довольно большой высоте в атмосфере.

Следуя этому способу, Ламбер, Дежарден и Шалонж в 1926 г. оценили высоту слоя озона в 45 км. Гетц и Добсон в 1928 г., несколько уточнив схему Фабри и Бюиссона и используя наблюдения, сделанные в Арозе в 1927 г., нашли, что центр тяжести слоя озона должен быть в среднем на высоте около 34 км.

### § 5. Развитие методов наблюдения озона и возникновение сети озонметрических обсерваторий

Эпоха 1920-х годов была отмечена быстрым развитием методов наблюдения озона, распространением последних на разные страны и началом международного сотрудничества в этой области.

В Швейцарии начало озонметрических исследований было довольно скромным. В 1921 г. Гетц создал в Арозе — горном климатическом курорте на высоте 1860 м — небольшую светоклиматическую обсерваторию для изучения воздействия света и климата на большой организм человека. При этом для наблюдения биологически активной ультрафиолетовой радиации Гетц применял кадмиевый фотоэлемент, спектральная характеристика чувствительности которого близка к таковой человеческой кожи. Поскольку ультрафиолетовая радиация существенно «затеняется» озоном, не удивительно, что Гетц очень скоро перешел к наблюдению последнего. Наблюдения озона по свету звезд привели его, между прочим, и к постановке вопроса (до сих пор все еще мало изученного) о режиме озона во время полярной ночи. В 1926 г. в книге Гетца «Радиационный климат Арозы» были уже приведены данные первых простейших наблюдений за озоном за два с половиной года [223]. Наблюдения в Арозе продолжают почти без перерыва и до сегодняшнего дня — это самый длинный однородный опубликованный ряд данных об озоне. Он особенно ценен и потому, что на высоте Арозы воздух обычно очень чист и влияние аэрозоля на наблюдения мал.

В 1929 г. Гетц построил для наблюдения озона уже весьма совершенный спектрограф с двойным рассеянием. Он был описан в опубликованной Гетцем первой монографии на эту тему «Das atmosphärische Ozon» (1931 г., [226]), которая вышла в 1934 г. в русском переводе. В ней мы находим также обзор имевшегося тогда материала наблюдений и даже первый график изоплет, характеризующий годовой ход и широтное распределение среднего общего количества озона (рис. 2).

В Великобритании Линдеман и Добсон, наблюдая торможение метеоров в земной атмосфере, обнаружили в 1922 г., что на высо-

тах 30—50 км плотность воздуха слишком велика (в  $10^2$ — $10^3$  раз) по сравнению с плотностью, экстраполированной с меньших высот по барометрической формуле. Это значило, что в слое 30—50 км температуры сравнительно высоки и что это, вероятно, вызвано поглощением солнечного тепла в слое озона. Заинтересовавшись обнаруженным явлением, Добсон обратился к наблюдению атмосферного озона.

Гордон Миллер Боури Добсон родился в Англии (1889 г.), учился в Кембриджском университете. Его научная работа началась в 1913 г., а в 1920 г. он опубликовал большое статистическое исследование о температурах и ветрах стратосферы. С 1927 г. Добсон — профессор метеорологии Оксфордского университета и член Лондонского королевского общества. О его работах по озонметрии, продолжающихся и сейчас, мы расскажем подробнее в этой и следующих главах нашей книги. Напомним также, что еще в 1946 г. Добсон описал модель весьма точного гигрометра точки росы для наблюдений в стратосфере — при низких температурах и влажности; этот прибор произвел революцию в аэрологии. В 1963 г. Добсон издал превосходную популярную книгу «Exploring the atmosphere».

В 1924 г. Добсон создал простой прибор для определения количества озона, в котором использована призма Фери для разложения солнечного луча в спектр, и оптический клин. Применяя фотографическую спектральную регистрацию, так можно было определять интенсивность радиации во всем спектре Солнца вплоть до 2950 Å.

Для ослабления видимой части спектра, создававшей в приборе сильный рассеянный свет, Добсон применил светофильтр из хлора и паров брома, заключенных в закрытой с обеих сторон кварцевыми пластинками трубке длиной 25 см. Наблюдения с этими приборами начались в Оксфорде 17 февраля 1925 г. Они сразу обнаружили большую изменчивость озона, в частности его значительное нарастание в весенние месяцы и убывание летом.

Вскоре Лондонское королевское общество, заинтересовавшись проблемой озона, дало средства на постройку еще пяти приборов с призмой Фери. Они были изготовлены в 1925—1926 гг. и установлены затем в Валенсии (Ирландия), Леруике (Шетландские острова), Абиску (Швеция), Линденберге (Германия) и Арозе (Швейцария). Еще один такой прибор сделал Хильгер для Смитсоновского института (США). Этот прибор был установлен в обсерватории на горе Монтецума в Чили.

Фотографии спектров, полученные на упомянутых пяти европейских станциях, проявлялись и обрабатывались в Оксфорде. Это не всегда было удобно, и хотя промер фотографий требовал много времени, зато он обеспечивал однородность выводов из наблюдений, сделанных в разных обсерваториях [189].

Так были начаты в Европе наблюдения на небольшой, но правильно организованной сети станций. Уже очень скоро сравнение наблюдений в Марселе и Арозе в 1927 г., а также опыты построения

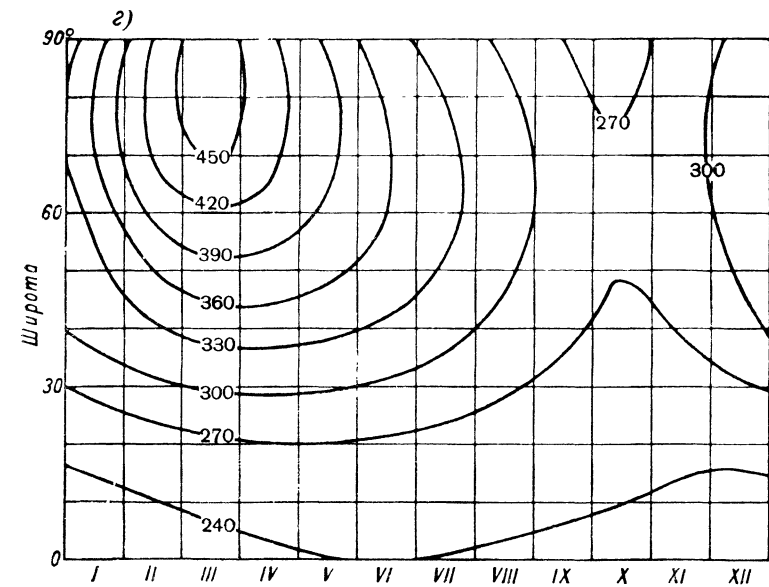
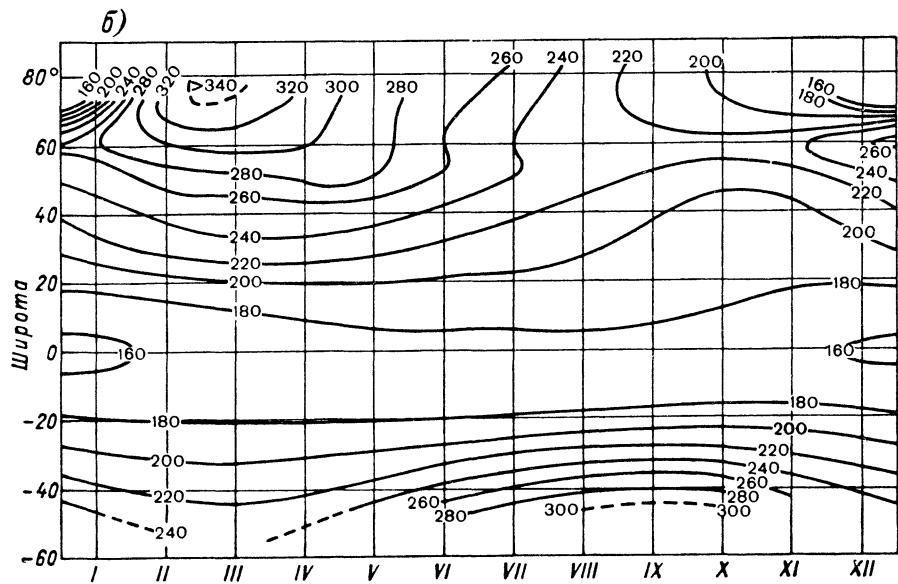
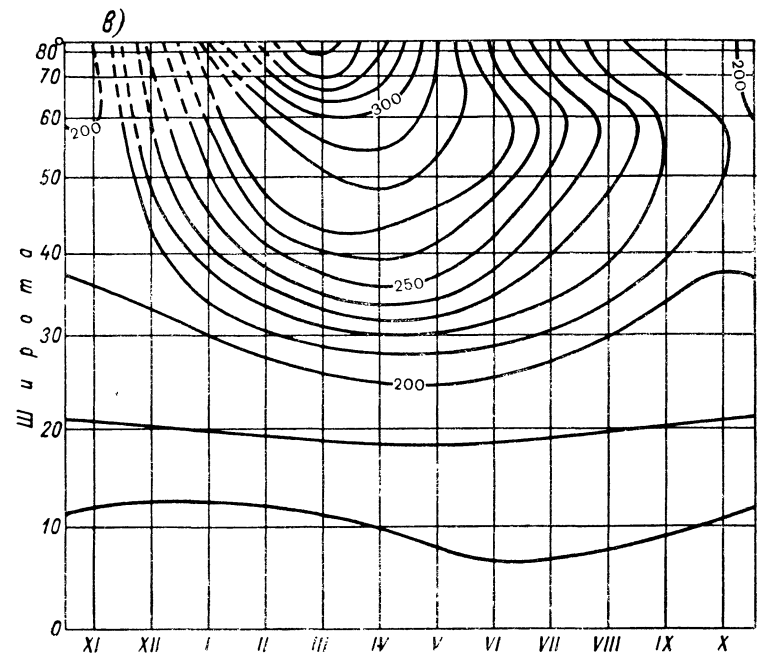
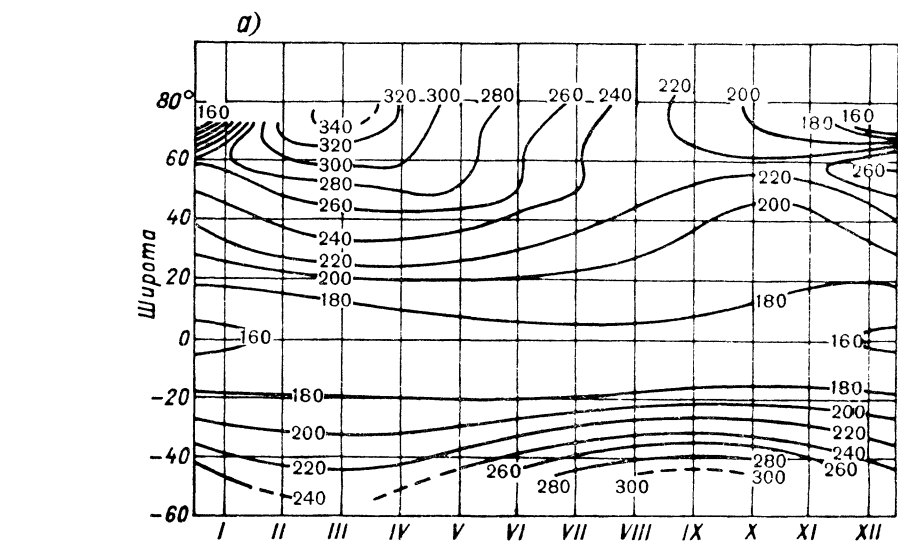


Рис. 2. Изоплеты географического и сезонного распределения  
*а* — по Гетцу (1934 г.), *б* — по Гетцу (1944 г.), *в* — по

общего количества озона (в  $10^{-3}$  см).  
 Норманду (1954 г.), *г* — по Годсону (1960 г.).

синоптических карт озона обнаружили, например, влияние проходящих над Западной Европой циклонов на озон.

В 1928 г. оксфордские приборы были перераспределены и установлены на Тейбл-Маунтин в Калифорнии, в Гелуане (Египет), Кодайканале (Индия) и Крайстчерче (Новая Зеландия). Наблюдения, проведенные в 1926—1929 гг., позволили уже описать годовой ход количества озона и выяснить также зависимость распределения озона от географической широты, представленную на упомянутой выше диаграмме Гетца (см. рис. 2).

Заинтересовавшись вопросом о ходе озона в высоких широтах — в области длинного полярного дня, Гетц, имея в распоряжении спектрограф типа Фабри—Бюиссона и пятый оптический спектрограф с призмой Фери, летом 1929 г. организовал наблюдения на Шпицбергене в Кингсбее под  $78^\circ$  с. ш. Он сделал там очень важное наблюдение, заключающееся в следующем: в расщепленном свете неба <sup>1</sup> при очень низком Солнце наблюдается «обращение». Именно обнаружилось, что отношение  $E_1/E_2$  ( $E_1$  — интенсивность более коротковолновой радиации,  $E_2$  — интенсивность более длинноволновой радиации), убывающее по мере приближения Солнца к горизонту (т. е. по мере роста его зенитного расстояния  $\zeta$ ), с некоторого момента начинает расти. Гетц сделал правильный и очень важный вывод, что этот «эффект обращения» (Umkehrreffekt) может дать понятие о вертикальном распределении озона, о котором до тех пор было известно довольно мало [225]. Этот эффект затем наблюдали Шалонж на Пик-дю-Миди во Франции и Добсон в Оксфорде.

В 1931 г. Гетц и Добсон подробно разобрали способ использования эффекта обращения для расчета вертикального распределения озона. Они предложили два метода: 1) более простой метод, примененный ими впервые в Арозе и сводившийся к вычислению средней концентрации озона в слоях 20—35 и 35—50 км по двум наблюдаемым отношениям  $E_1/E_2$  при двух разных  $\zeta$  и 2) более сложный метод, разработанный в Оксфорде и позволяющий оценить концентрации озона в восьми слоях так, чтобы наилучшим образом удовлетворить определениям  $E_1/E_2$  при большом числе возрастающих зенитных расстояний Солнца.

Кривые вертикального распределения, приведенные в статье [225], уже обнаружили характерные черты вертикального распределения озона как в полярных, так и в умеренных широтах. Оказалось, что прежние оценки высоты слоя озона (34—45 км) существенно завышены.

Метод обращения был примером решения обратных задач, столь широко рассматриваемых теперь в физике атмосферы и Земли. Сюда относится, например, определение газового состава, аэрозольных примесей, температуры атмосферы, строения облаков

и т. д. по ослаблению в атмосфере световых лучей, изучение строения земной коры и мантии Земли сейсмическими методами и многое другое.<sup>1</sup>

Еще в работе Гетца и Добсона [225] было замечено, что, используя эффект обращения, по одним и тем же данным можно построить несколько совершенно разных профилей озона. По современной терминологии это типичная «некорректная задача». И хотя в 1950 г. один крупнейший математик писал, что «решение задачи, некорректно поставленной, в большинстве случаев не имеет никакой практической ценности», теперь геофизики часто с успехом используют такого рода решения.

Опыт озонметрических наблюдений 1920—1928 гг. позволил создать новый, гораздо более совершенный прибор, открывший новую эпоху в изучении озона атмосферы. Примерно в 1928 г. физикам стали доступны изготавливаемые промышленностью в массовом количестве довольно хорошие фотоэлементы и усилители. Добсон воспользовался этим, чтобы разработать в 1929—1931 гг. конструкцию нового спектрофотометра с газонаполненными натриевыми фотоэлементами и с кварцевым окошком. Прибор [187] был построен по принципу двойного монохроматора, устраняющему эффект рассеяния света в приборе. Из пучка солнечного света, разложенного в спектр кварцевой призмой, с помощью специального экрана выделялись две избранные длины волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Соответствующие потоки излучения  $I_1$  и  $I_2$  собирались снова при помощи второй призмы и направлялись на щель, за которой был помещен фотоэлемент. Излучение более интенсивной длины волны ослаблялось с помощью фотометрического клина так, чтобы оно уравнялось с излучением другой волны. К сожалению, изготавливавшиеся в то время желатиновые оптические клинья были малоудовлетворительными.

В спектрофотометре Добсона были выбраны первоначально длины волн  $\lambda_1=3110 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2=3265 \text{ \AA}$ , для которых коэффициенты поглощения принимались равными соответственно 1,275 и 0,122. Для наблюдений при облачном небе Добсон предложил оценивать ослабление света облаками по наблюдению волны 4435 \text{ \AA}.

Будучи по замыслу простым и доступным (хотя со временем он стал довольно дорогим и громоздким), прибор Добсона сделал возможными наблюдения озона на большой сети обсерваторий. Позднее спектрофотометр стал и стандартным прибором, по которому градуировались другие озонметры. Он сохраняет свое господствующее положение в озонметрии и в наше время.

<sup>1</sup> В 1933 г. пространные выкладки привели Пекериса [314] к выводу, что эффект обращения не связан с распределением озона и не может дать сведений о нем. Этот вывод в 1950-х годах не раз обсуждался специалистами по озону и даже имел сторонников. Однако, как мы обнаружили, единственный в Москве том Трудов Норвежской академии наук со статьей Пекериса остался неразрезанным, и, очевидно, ее обсуждение велось ранее «из вторых рук».

<sup>1</sup> Добсон еще раньше пытался наблюдать озон по рассеянному свету облачного неба (правда, не совсем удачно).

## § 6. Первые исследования озона в СССР

Первая в СССР обзорная работа, посвященная атмосферному озону, была написана в 1928 г. О. Адеркас [1]. Уже тогда можно было предвидеть, насколько проблема озона станет важной для расчета радиационного баланса атмосферы и для понимания вопроса о защите жизни на Земле от избытка ультрафиолетовой радиации.

В 1933 г., изучая важный для астрономов вопрос о спектральной прозрачности атмосферы (имея в виду, в частности, и уточнение величины солнечной постоянной), Н. П. Лугин сделал впервые в СССР определения количества озона. Эта работа была выполнена под руководством акад. В. Г. Фесенкова в Астрофизической обсерватории в Кучино под Москвой. Лугин использовал для своих наблюдений кварцевый спектрограф. Он смог определить уже при своих первых опытах наблюдений коэффициенты прозрачности атмосферы в 11 областях спектра от 6900 до 3300 Å и позднее сделал это еще для ряда длин волн от 3170 до 3036 Å. При расчетах Лугин учел молекулярное рассеяние и использовал коэффициенты поглощения озона, определенные в 1913 г. Фабри и Бюиссоном. Первое удачное определение озона было осуществлено 21 мая 1933 г., когда над Москвой  $X$  оказалось равным 0,339 см. Автор считал, что средняя ошибка наблюдения по спектрографу составляла 0,004—0,020 см [87, 88].

Эти наблюдения были продолжены в периоды с февраля по сентябрь 1934 г. и с февраля по октябрь 1935 г. с некоторыми усовершенствованиями прибора (спектрограф был помещен на азимутальную установку и пр.), которые снизили случайную ошибку одного определения до 0,001—0,004 см.

Чрезвычайно интересным было предложение В. Г. Фесенкова, восходящее к 1932 г. и детально разобранным в его статье в 1937 г. [119, 120], о наблюдении озона при лунных затмениях. Эта идея лишь значительно позднее была разработана зарубежными учеными. О ней мы скажем подробнее в главе IV.

Почти одновременно с упомянутыми работами в Москве С. Ф. Родионов с сотрудниками Ленинградского университета начали наблюдения ультрафиолетового участка солнечного спектра с помощью счетчика света. Они работали на Кавказе летом 1933 г. в Домбае (1600 м над уровнем моря) и в 1934—1935 гг. во время Эльбрусской экспедиции Академии наук в Терсколе (2100 м), на Кругозоре (3200 м) и на Приюте Девяти (4250 м). Эти наблюдения позволили сделать первые на Кавказе определения общего количества озона. Например, в период 2—30 августа 1935 г. здесь в среднем  $X$  было равно 0,245 см. Наблюдавшаяся линейная зависимость  $\lg(E_1/E_2)$  от  $\sec \zeta$  убедило исследователей, что влияние аэрозолей было очень незначительно в чистой горной атмосфере.

В той же Эльбрусской экспедиции в 1935 г. В. В. Балаков с сотрудниками [5], наблюдая с помощью спектрографа свет удаленной на 1,5—2,2 км кварцевой дуги, измерили содержание озона

в приземном слое воздуха. Оно было равно 0,0028 см/км внизу, в Терсколе, и 0,0042 см/км на уровне 4250—4800 м, что указывало на отчетливое увеличение концентрации озона с высотой. М. А. Константинова-Шлезингер [71] в этой экспедиции применила для химического анализа воздуха на озон по идее акад. С. И. Вавилова флюоресцентный метод. Она наблюдала флюоресценцию акридина  $C_{13}H_9N$ , образующегося при окислении раствора дигидроакридина  $C_{13}H_{11}N$  озоном воздуха, продуваемого через раствор. Пробы воздуха, взятые на Приюте Девяти и седловине Эльбруса, дали соответственно 2,8 и 2,4 мг озона на  $10\text{ м}^3$ , т. е. несколько больше, чем наблюдения оптическим методом.

В СССР после второй мировой войны проблему измерения атмосферного озона деятельно разрабатывали в ЛГУ проф. С. Ф. Родионов с сотрудниками (А. Л. Ошерович, Ш. А. Безверхний и др.). Их работы подготовили создание советского сетевого озонометра. В начале 1949 г. Родионов описал применение фотоэлектрического умножителя (ФЭУ) вместе с оптической системой спектрофотометра Добсона [107], один из экземпляров которого имелся тогда в Главной геофизической обсерватории. Целью авторов было повысить на 2—3 порядка чувствительность спектрофотометра.

Сейчас во всем мире в спектрофотометрах Добсона также используются ФЭУ. В том же 1949 г. Родионов и Ошерович описали и очень простой озонометр [106] с одним стеклянным светофильтром, имеющим эффективную длину волны 3240 Å, с фотоэлементом и двухламповым усилителем постоянного тока. Прибор этот был испытан при наблюдениях, возобновившихся на Эльбрусе осенью 1948 г., и дал удовлетворительные результаты.

В 1951 г. в СССР была опубликована большая монография «Атмосферный озон» [102], составленная сотрудницей Пулковской главной астрономической обсерватории И. А. Прокофьевой. В этой книге были подробно описаны физические свойства озона, методы его наблюдения, многочисленные результаты последних, а также изложены основы фотохимической теории атмосферного озона. Благодаря своей полноте и систематичности эта монография была важной вехой на пути изучения озона. Она не утратила значения и до сих пор.

Годом раньше была опубликована монография «L'ozone atmosphérique» Фабри [209]. Эта книга была подготовлена по материалам Фабри после смерти автора (1945 г.) и издана его ученицей А. Васси. В книге особенно подробно были подытожены успехи французской школы исследователей озона. Акцент в книге был поставлен на свойства озона и методы его наблюдений, в разработку которых Фабри внес такой большой вклад. Заметно меньше внимания было уделено «озону в метеорологии» и особенно фотохимической теории озона.

Обзор метеорологических аспектов изучения озона дали в своих несколько меньших по объему монографиях в 1950 г. Крэйг в США [172] и в 1952 г. Лангло в Норвегии [273]. Последний уже подробно рассмотрел перенос озона, его связь с воздушными течениями,

массами и фронтами. Отличные традиции норвежской школы, давшей миру теорию циклонических возмущений и атмосферных поверхностей раздела, принесли свою пользу и в этой книге.

Так почти одновременно в четырех разных странах был подведен итог первого этапа изучения атмосферного озона. Посвященный в большой мере разработке методики наблюдения, этот этап вывел науку на путь обобщений и изучения связей озона с циркуляцией атмосферы.

Советские ученые, как мы видим, сумели уже на этом этапе занять подобающее им место в международном коллективе исследователей атмосферного озона.

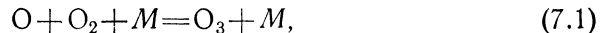
## § 7. Начала фотохимической теории

Годы, когда был впервые описан спектрофотометр Добсона и разработан метод обращения, были отмечены еще одним важнейшим шагом в физике озона — созданием теории слоя озона.

Мы не будем здесь останавливаться на имеющих лишь исторический интерес первых гипотезах Андерсона, который в 1928—1929 гг. попытался связать образование озонного слоя с влиянием корпускулярной радиации. Уже тогда было ясно, что энергия космических лучей слишком ничтожна для образования окружающего Землю слоя озона.

В 1930 г. Чепмен, английский физик, уже приобретший большую известность своими работами об атмосферных приливах и физике верхней атмосферы, разработал так называемую теорию простого слоя (или «одионого» слоя). Она описала в первом, но уже весьма хорошем приближении образование слоя озона, равно как и слоя атомного кислорода выше 90 км [164]. В следующем, 1931 году, Чепмен применил ее с большим успехом и к описанию слоев ионосферы.

Чепмен рассмотрел равновесие в атмосфере ее трех компонент —  $O$ ,  $O_2$  и  $O_3$ . Он указал, что озон образуется при тройных столкновениях



в которых участвует произвольная третья частица  $M$  ( $N_2$ ,  $O_2$  и т. д.). Вероятность такой рекомбинации определяется некоторой константой  $k_{12}$  и равна  $k_{12}N_1N_2N_m$ , если обозначить через  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  и  $N_m$  концентрации частиц  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  и  $M$  в  $1 \text{ см}^3$ .

Образование атомов кислорода, важных для реакции (7.1), происходит при диссоциации молекул  $O_2$ , поглощающих коротковолновые лучи солнечного ультрафиолетового спектра. Скорость этого образования пропорциональна  $\lambda N_2$ , где  $\lambda$  зависит от дошедшей сверху до данного уровня радиации этой части спектра.

Аналогично (7.1) вероятность рекомбинации атомов кислорода при тройном столкновении



определяется некоторой константой  $k_{11}$ . Такой процесс, однако, как это знал Чепмен, важен лишь в более высоких слоях атмосферы.

Распад молекул озона вызывается, по Чепмену, как столкновениями



вероятность которых равна  $k_{13}N_1N_3$ , так и поглощением озоном энергии более длинноволнового участка спектра, пропорциональным  $\mu N_3$ , где  $\mu$  определяется дошедшей до данного уровня радиацией этой части спектра и сечением поглощения молекулой озона.

По теории Чепмена послойную концентрацию озона в атмосфере рассчитали в 1932—36 гг. Вульф и Деминг по формуле

$$N_3 = \frac{k_{12}}{k_{13}} N_2 N_m \frac{1}{1 + \frac{\mu N_3}{\lambda N_2}}. \quad (7.3)$$

Примерно в это же время (1931 г.) Мекке указал на возможность образования в атмосфере возбужденных атомов кислорода и участия их в возникновении молекул озона. К этой идее исследователи фотохимии озона вернулись лишь недавно. Мекке дал формулу для зависимости  $N_3$  от давления воздуха  $p$ , используемого как вертикальная координата:

$$N_3 = \frac{X}{1.85H} \left[ \frac{p}{p'} e^{\left(1 - \frac{p}{p'}\right)} \right]^2, \quad (7.4)$$

где  $p'$  — давление на том уровне, где  $N_3$  достигает максимума, а  $H$  — высота однородной атмосферы. При  $H = 6,45$  км (что соответствует  $T = 220^\circ \text{K}$ ) максимум  $N_3$ , по Мекке, должен находиться на высоте 22 км, что хорошо согласуется с данными наблюдений. В 1938 г. Гетц уточнил формулу (7.4), учтя зависимость спектра радиации и коэффициентов поглощения кислорода от высоты.

Фотохимическая теория, хорошо описавшая уже на самых первых своих шагах профиль концентрации и определившая высоту озонного слоя, не смогла объяснить наблюдаемые годовые изменения профиля и зависимость его от широты. Эти две трудности попытались устранить, так сказать, одним ударом в 1941 г. Э. и А. Васси [397]. Они предположили, что коэффициенты  $k_{12}$  и  $k_{13}$  реакций (7.1) и (7.2) и соответственно  $X$  являются функциями полного излучения Солнца  $I$  и температуры в слое озона  $T$ . При этом,

предположив, что  $(k_{12}/k_{13}) = k(T) \sim e^{\frac{a}{T}}$ , можно было объяснить, используя (7.3), почему  $X$  достигает максимума в конце зимы или весной и почему оно велико в холодных областях и мало в тропических. Функция  $k(T)$ , полученная непосредственно из наблюдений озона в разные сезоны на широтах от  $20$  до  $70^\circ \text{с. ш.}$ , действительно

была пропорциональна  $e^{\frac{a}{T}}$ , но ее значения были существенно меньше, чем измеренные в лаборатории Эйкеном и Пататом в 1936 г.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЗОНА

## § 8. Общие сведения

Исследования Э. и А. Васси были принципиально новым, очень существенным шагом вперед в теории озона, связавшим ее с особенностями термической структуры атмосферы.

Обсуждая результаты этой работы в докладе, сделанном в 1945 г., Фабри подошел к новой постановке вопроса, учитывая, что «воздух находится в постоянном движении. Воздух, который находится над полярными областями в начале весны, не провёл там зимы». При этом несомненно, что «в игру вмешивается вся проблема циркуляции атмосферы».

Опубликованная в 1944 г. работа Шроэра [362] о фотохимии озона прошла мимо этих идей о влиянии структуры атмосферы на профиль озона. С этого момента и примерно до середины 1960-х годов фотохимическая теория озона мало продвинулась вперед.

Новейшее развитие фотохимической теории мы осветим в главе VI.

\* \*  
\*

С начала 1930-х годов, когда был создан спектрофотометр Добсона, количество наблюдений за общим количеством озона стало быстро расти. В Норвегии в 1935 г. был начат продолжающийся до сих пор ряд наблюдений в Тромсё, отлично характеризующий вместе с позднейшими данными для Осло и Домбаса изменчивый озон субполярной области. Наблюдения в Индии, начатые в Кодайканале в 1928 г. и затем в Бомбее в 1936 г. и распространенные с 1945 г. на целую сеть станций, в свою очередь дали подробное представление об озоне тропического пояса, вплоть до  $10^\circ$  с. ш. С 1941 г. наблюдения озона охватили США и Канаду и т. д. Обзор развития озонометрической сети читатель найдет в книге Крэйга [172] и в нашей монографии 1965 г. [134].

Новый толчок развитию озонометрии дал Международный геофизический год (1957—1959 гг.). Идея единой системы международных глобальных наблюдений оказалась исключительно полезной для изучения озона. Число наблюдавших озон обсерваторий достигло 58, их данные удалось очень быстро опубликовать, сделать доступными широкому кругу ученых и положить в основу многих научных исследований.

Озон есть аллотропическое видоизменение кислорода — трехатомный кислород, как это впервые, по-видимому, доказал Сорэ в 1864 г. Вероятно, в молекуле озона атомы расположены по вершинам равнобедренного треугольника с боковой стороной 1,278 Å и углом при вершине  $116^\circ 49'$ . Недавно О. М. Розенталь [109] высказал предположение о несимметричной и нелинейной структуре молекулы озона. Но Т. В. Ягдовская, Л. И. Некрасов и Н. П. Климушина в 1967 г. [136], вычисляя частоты колебаний молекулы озона, подтвердили, что упомянутая выше симметричная треугольная модель его молекулы дает хорошее согласие с наблюдением.

Молекула озона  $O_3^{16}$  имеет массу  $7,97 \cdot 10^{-23}$  г.

В молекулу озона может входить также атом тяжелого кислорода  $O^{18}$ . При этом по приближенной оценке в атмосферном озоне имеется около 0,21% молекул  $O^{16} O^{18} O^{16}$  и 0,41% молекул  $O^{16} O^{16} O^{18}$ . Роль этих более тяжелых молекул в процессе образования или разрушения озона пока еще не выяснена.

Моменты инерции молекулы озона  $O_3^{16}$ , если считать, что атомы в ней расположены в виде равнобедренного треугольника, равны соответственно  $I_A = 7,87 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_B = 62,84 \cdot 10^{-40}$  и  $I_C = 70,89 \times 10^{-40}$  г·см<sup>2</sup>. Дипольный момент этой молекулы сравнительно велик и равен  $(-0,53 \pm 0,02)D$ . Из-за него озон обладает довольно сильным ротационным (вращательным) спектром, который можно хорошо наблюдать в микроволновом диапазоне колебаний. В табл. 2 по Юзу и др. приведены основные волновые числа колебаний озонной молекулы, в том числе включающей атом тяжелого кислорода  $O^{18}$ . Из таблицы видно, что более тяжелые молекулы имеют несколько меньшие частоты колебаний.<sup>1</sup>

В газообразном виде озон имеет голубоватый оттенок, заметный при содержании в воздухе 15—20% озона. Он связан со слабым поглощением в оранжевой части спектра, в полосе Шаппюи, наибольшим при  $\lambda = 6010$  Å.

В атмосфере окраска, создаваемая озоном, заметна, как мы уже говорили, у серовато-синего края земной тени, отброшенной

<sup>1</sup> Заметим, что  $\nu$  пропорционально частоте колебаний  $k$ , т. е.  $\nu = k/c$ , где  $c$  — скорость света. О колебаниях молекулы озона см. подробнее в книге Гуди «Атмосферная радиация» (М., «Мир», 1964).

на атмосферу, например на востоке после захода Солнца. Поскольку здесь солнечные лучи прошли длинный косой путь сквозь атмосферу и сквозь слой озона в ней, поглощение света в полосе Шапюи очень заметно, чем и объясняется эта окраска.

Таблица 2

Волновые числа озонных молекул различного состава (см<sup>-1</sup>)

	По Юзу			По Клафу и Кнейзису
	O <sub>3</sub> <sup>16</sup>	O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>16</sup>	O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup>	O <sub>3</sub> <sup>16</sup>
ν <sub>1</sub>	1110	1080	1095	1103, 16
ν <sub>2</sub>	701,4	697	688	—
ν <sub>3</sub>	1045,2	1008	1029	1042, 10

Газообразный озон имеет при давлении 1 атм и 29° С плотность  $\rho_{30} = 2,144 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> и теплоемкость  $c_p = 0,190$  кал/г (при 0° С). Он сжижается при —111,9° С в темно-синюю жидкость плотностью 1,46 и вязкостью  $4,2 \cdot 10^{-2}$  П. Скрытая теплота его испарения равна 75,6 кал/г. При температуре —183° С жидкий озон имеет уже плотность 1,57, а при —192,7° он затвердевает в виде темно-фиолетовых кристаллов. Критическая температура жидкого озона равна —12,1° С, критическое давление 54,6 атм.

Характерный запах озона ощущается уже при его концентрации в воздухе 10<sup>-4</sup>%.

Озон сильнее кислорода растворим в воде; его растворимость при давлении 1 атм достигает 1,09 г/л при 0° С и 0,87 г/л при 10° С. Заметим, что он хорошо адсорбируется силикагелем и алюмогелем. При парциальном давлении озона, например 20 мм рт. ст., и при 0° С силикагель поглощает около 0,19% озона по весу. При низких температурах адсорбция заметно ослабевает. В адсорбированном состоянии озон очень устойчив.

Потенциал ионизации озона равен 12,8 эВ.

Химические свойства озона отличаются двумя главными чертами — нестойкостью и окисляющей способностью. Примешанный к воздуху в малых концентрациях, он разлагается сравнительно медленно, но при повышении температуры разложение его ускоряется и при температуре более 100° С становится очень быстрым. Присутствие в воздухе NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, а также каталитическое действие окислов металлов — серебра, меди, железа, марганца — ускоряют разложение озона.

Озон обладает сильными окислительными свойствами, поскольку один из атомов кислорода очень легко отщепляется от его молекулы. Озон окисляет при обычной температуре большинство

металлов, кроме золота и металлов платиновой группы. Серебро чернеет в воздухе, содержащем озон; с ртутью он образует окись HgO; черный сернистый свинец PbS он обращает в белый сернокислый PbSO<sub>4</sub>, мышьяковистый ангидрид As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в мышьяковый As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и т. д. Озон реагирует и с многими газами, которые присутствуют в атмосфере. Сероводород H<sub>2</sub>S при соединении с озоном выделяет свободную серу, сернистый ангидрид SO<sub>2</sub> превращается в серный SO<sub>3</sub>, закись азота N<sub>2</sub>O — в окись NO, аммиак NH<sub>3</sub> — в азотноаммиачную соль NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

На одной из важнейших реакций озона с неорганическими веществами — разложении им иодистого калия — мы подробно остановимся ниже, в главе IV, поскольку эта реакция широко используется для количественного определения озона. Менее известна пригодная для этой же цели реакция превращения бесцветной закиси таллия в бурюю его окись, предложенная Шене в 1880 г.

Озон окисляет многочисленные органические вещества, насыщенные, ненасыщенные и циклические углеводороды. Так, например, он переводит дибензилсульфид (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S в дибензилсульфоксид (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> и т. п. Он обесцвечивает индиго и многие другие органические красители, благодаря чему им пользуются даже для отбеливания тканей.

Очень интересно взаимодействие озона с некоторыми органическими красителями, которые сильно флюоресцируют при наличии озона в воздухе. Таковы, например, эйхрозин, рибофлавин и люминол (триаминофталгидразид) и особенно родамин-В и сходный с ним родамин-С. Эти вещества используются поэтому в озонозондах (см. § 22).

Очень давно было замечено и свойство озона разрушать натуральный каучук.

## § 9. Единицы измерения озона

Содержание озона в воздухе, как мы уже знаем, невелико и в то же самое время очень изменчиво. Геофизики измеряют его как в приземном слое атмосферы, в котором количество озона очень мало, так и в более высоких ее слоях, где относительная и абсолютная концентрация озона существенно больше, чем вблизи земли. Поэтому вопрос о единицах измерения озона важен и должен быть разобран подробнее. К сожалению, в литературе одно и то же понятие, например «плотность озона», обозначается иногда различными терминами, и в то же время одинаковые термины, например «концентрация озона», разные авторы используют в неодинаковом смысле.

Общее количество озона в атмосфере, как мы видели в главе II, выражается обычно через толщину (в сантиметрах) того слоя, который образовал бы весь озон атмосферы, собранный отдельно и приведенный к нормальному давлению 760 мм рт. ст. и нормальной температуре 0° С. Мы будем обозначать это общее количество

озона через  $X$  (иногда  $\Omega$  и т. д.). Величину  $10^{-3}$  см при этом порой называют единицей Добсона, сокращенно Du.

Содержание озона в воздухе в данном слое или данной области атмосферы можно описать с помощью различных характеристик, рассмотренных ниже.

1. Плотность (парциальная плотность) озона  $\rho_3$ , иногда обозначаемая через  $\gamma$  и выражаемая обычно в микрограммах на кубический метр. При этом  $1 \text{ мкг/м}^3 = 10^{-6} \text{ г/м}^3$ .

Плотность озона можно характеризовать также приведенной толщиной слоя озона, находящегося в слое воздуха мощностью 1 км. Величине  $10^{-3}$  см/км (что эквивалентно  $10^{-8}$  по объему) соответствует плотность озона  $21,414 \text{ мкг/м}^3$ . Американские авторы ее обозначают  $\text{pphm}$ .

Плотность  $\rho_3$  пропорциональна в то же время числу молекул озона в  $1 \text{ см}^3$ , которое мы будем обозначать через  $N_3$ . Плотность  $1 \text{ мкг/м}^3$  соответствует  $N_3 = 1,255 \cdot 10^{10}$  молекул озона в  $1 \text{ см}^3$ .

2. Парциальное давление озона  $p_3$ , которое выражается, например, в нанобарах ( $1 \text{ нб} = 10^{-9} \text{ бар}$ ). При этом если  $\rho_3$  выражено в  $\text{мкг/м}^3$ , то уравнение состояния дает

$$p_3 = 1,7322 \cdot 10^{-3} T \rho_3. \quad (9.1)$$

Таким образом, парциальное давление озона  $p_3$  при заданной температуре почти пропорционально его плотности, поскольку температура в слое озона обычно меняется относительно мало. Кривые вертикального распределения  $p_3$  и  $\rho_3$  поэтому довольно сходны друг с другом.

Иногда заменяют (как это делает Дютш) термины «парциальное давление озона» или (как это делает Брюэр) «плотность озона» выражением «концентрация озона», но такая замена ведет к неясности. Понятию «концентрация» скорее всего соответствует так называемое «отношение смеси».

3. Отношение смеси  $r_3 = \rho_3 / \rho_v$ , равное отношению плотности озона к плотности воздуха  $\rho_v$ . Оно выражается, например, в микрограммах на грамм воздуха, т. е. в безразмерных единицах. При этом

$$r_3 = \frac{1}{p} R_v T p_3 \cdot 10^{-9} \text{ г O}_3 / \text{г воздуха}, \quad (9.2)$$

если давление воздуха  $p$  выражено как обычно, в миллибарах, а газовая постоянная воздуха равна  $R_v = 2,8704 \cdot 10^6 \text{ эрг/(г} \cdot \text{°C)}$ .

Еще проще можно записать

$$r_3 = 1,6571 \frac{p_3}{p}. \quad (9.3)$$

Значения  $p_3$  и  $\rho_3$ , как мы увидим ниже, достигают максимума на высоте 20—26 км и далее кверху уменьшаются. В соответствии с (9.3) значение  $r_3$  может увеличиваться и выше уровня максимума  $p_3$  благодаря более быстрому убыванию знаменателя  $p$ . Поэтому максимум  $r_3$  расположен значительно выше максимума  $p_3$ , иногда даже выше 30 км (рис. 3).

Легко видеть, что общее количество озона в атмосфере  $X$  можно записать как

$$X = \frac{1}{p_{30}} \int_0^\infty p_3 dz, \quad (9.4)$$

где  $p_{30}$  — плотность озона при нормальном давлении и температуре. В некотором слое между высотами  $z_1$  и  $z_2$ , на которых давление

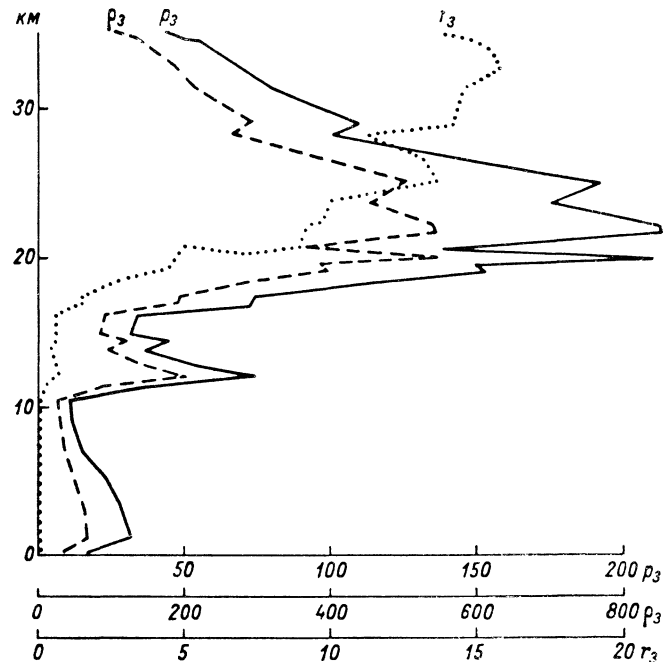


Рис. 3. Пример вертикального распределения парциального давления  $p_3$  (нб), плотности  $\rho_3$  ( $\text{мкг/м}^3$ ) и отношения смеси озона  $r_3$  (в  $10^{-6}$ ). Бедфорд, 30 января 1963 г. По Херингу.

воздуха соответственно равно  $p_1$  и  $p_2$ , количество озона можно выразить величиной

$$X_{12} = \frac{1}{p_{30}} \int_{z_1}^{z_2} p_3 dz. \quad (9.4')$$

Учитывая, что в атмосфере изменение давления с высотой определяется выражением

$$dp = -g \rho_v dz,$$

имеем

$$X_{12} = \frac{-1}{g p_{30}} \int_{p_1}^{p_2} r_3 dp = \frac{-1,6571}{g p_{30}} \int_{p_1}^{p_2} p_3 d \ln p. \quad (9.5)$$



Чтобы наглядно представить вертикальное распределение озона, Годсон в 1962 г. [221] предложил бланк, называемый озонограммой<sup>1</sup> (рис. 4). На нем по оси абсцисс нанесены значения  $p_3$ , по оси ординат — значения  $\lg p$  (увеличивающиеся вниз). Известно, что в первом приближении  $\lg(p_0/p) \approx z$ , т. е. ордината озонограммы пропорциональна высоте. Предполагая, что распределение температур соответствует стандартной атмосфере, шкалу  $\lg p$  пересчитали в более точную шкалу высот, размеченную в средней части всей диаграммы. Однако при более низких, чем стандартные, температурах воздуха данному  $p$  соответствует меньшая высота, чем указанная на упомянутой шкале (и наоборот).

Озонограмма объединена с термодинамической диаграммой (эмаграммой), чтобы облегчить сравнение распределения озона с температурной стратификацией атмосферы.

Кривая вертикального распределения парциального давления озона, нанесенная на такую диаграмму, обладает замечательным свойством. Согласно (9.5), площадь, ограниченная ею, осью ординат и уровнями  $p_1$  и  $p_2$ , т. е. интеграл от  $p_3$  по  $d \ln p$  в этих пределах, пропорциональна  $X_{12}$  — содержанию озона в этом слое. Вся же площадь, ограниченная кривой  $p_3$ , пропорциональна общему количеству озона в атмосфере  $X$ . Площадь большого треугольника, изображенного на озонограмме, эквивалентна  $X_{12} = 0,1 \text{ см} = 100 \times 10^{-3} \text{ см}$ .

С левой стороны после названия станции и даты на озонограмме записывается значение «интегрированного озона» — его количество в слое от Земли до потолка подъема озонозона — и значение «остаточного озона» — разность общего количества и интегрированного озона.

На озонограмме приведены формулы для пересчета  $p_3$  в  $r_3$  и  $r_3$  в  $p_3$ , а также для вычисления среднего  $p_3$  в слое  $p_1 - p_2$  по величине  $X_{12}$  в этом слое (обозначенной  $\Delta \Omega$ ) и по  $\lg p_1/p_2 = \Delta \lg p_2$ .

Далее, на озонограмме проведены еще кривые линии  $r_3 = 1,657 p_3/p = \text{const}$ , по которым можно определить отношение смеси графически по  $p_3$ . Напомним, что при вертикальных движениях воздуха (без турбулентного перемешивания и на тех высотах, где фотохимические процессы достаточно медленны)  $r_3$  в нем не меняется. Поэтому при нисходящем движении воздуха  $p_3$  в нем повышается, а при восходящем — убывает. Причем точка, описывающая содержание озона в воздухе, движется вдоль соответствующей линии  $r_3 = \text{const}$ . Так можно предвидеть, как будет перестраиваться кривая стратификации озона в атмосферном слое при его подъеме или опускании.

При перемешивании же воздуха в некотором конечном слое  $r_3$  в нем будет постепенно выравниваться. Это значит, что в части атмосферы, расположенной ниже уровня максимума  $p_3$ , перемешивание в каком-либо слое стремится уменьшить  $p_3$  в его верхней части и увеличить — в нижней.

Озонограмма сейчас очень распространена, в особенности для представления результатов вертикального зондирования озона и для сопоставления их с температурной стратификацией атмосферы.

## § 10. Оптические свойства озона

Оптические свойства озона — поглощение и излучение им радиации — имеют наибольшее значение для физических процессов атмосферы. Они же используются и для наблюдения как общего количества озона, так и его распределения в пространстве. Если бы озон не поглощал столь сильно ультрафиолетовую часть спектра, то мы очень мало знали бы о его присутствии в атмосфере.

Как известно, при поглощении энергии молекулой газа в последней могут происходить переходы электронов с одного энергетического уровня на другой, изменения ее колебательной и вращательной энергии. Такие переходы могут, конечно, и сочетаться друг с другом. Все такие процессы — квантованные, т. е. происходящие при них изменения энергии могут иметь лишь некоторые определенные, дискретные значения.

Наибольшие изменения энергии — порядка 4 эВ и более — происходят при электронных переходах. Они создают поглощение (или излучение) в ультрафиолетовой области спектра. На них могут накладываться изменения колебательной энергии порядка 0,1 эВ и еще значительно меньшие изменения вращательной энергии, создающие большое число линий поглощения — тонкую структуру полос поглощения газа.

Избыточное электронное возбуждение ведет к ионизации молекул, а избыточное возбуждение колебательных уровней энергии — к диссоциации молекул. Диссоциация молекулы озона, требующая затраты 1,09 эВ, может осуществляться при поглощении как ультрафиолетовой, так и видимой и близкой инфракрасной радиации. Ионизация и диссоциация, при которых частицы переходят из связанного в свободное состояние, — процессы не квантованные. Они могут происходить с поглощением широкого диапазона длин волн (континуума).

Если луч света с длиной волны  $\lambda$  и с начальной интенсивностью  $I_{0\lambda}$  проходит слой поглощающего вещества толщиной  $X$ , то ослабление луча описывается выражением

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_{\lambda} X},$$

где  $\alpha_{\lambda}$  или  $\alpha(\lambda)$  — зависящий от длины волны  $\lambda$  десятичный объемный коэффициент поглощения. Он измеряется в  $\text{см}^{-1}$  и связан с сечением поглощения отдельной молекулы  $\sigma(\lambda)$  выражением

$$\alpha(\lambda) = 0,434 N \sigma(\lambda),$$

где  $N$  — число молекул вещества в  $1 \text{ см}^3$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В иностранных работах обычно пишут *ozonogram*.

<sup>1</sup> Как мы увидим ниже, и  $\alpha$  и  $\sigma$  могут зависеть несколько от температуры и давления.

# О З О Н О Г Р А М М А

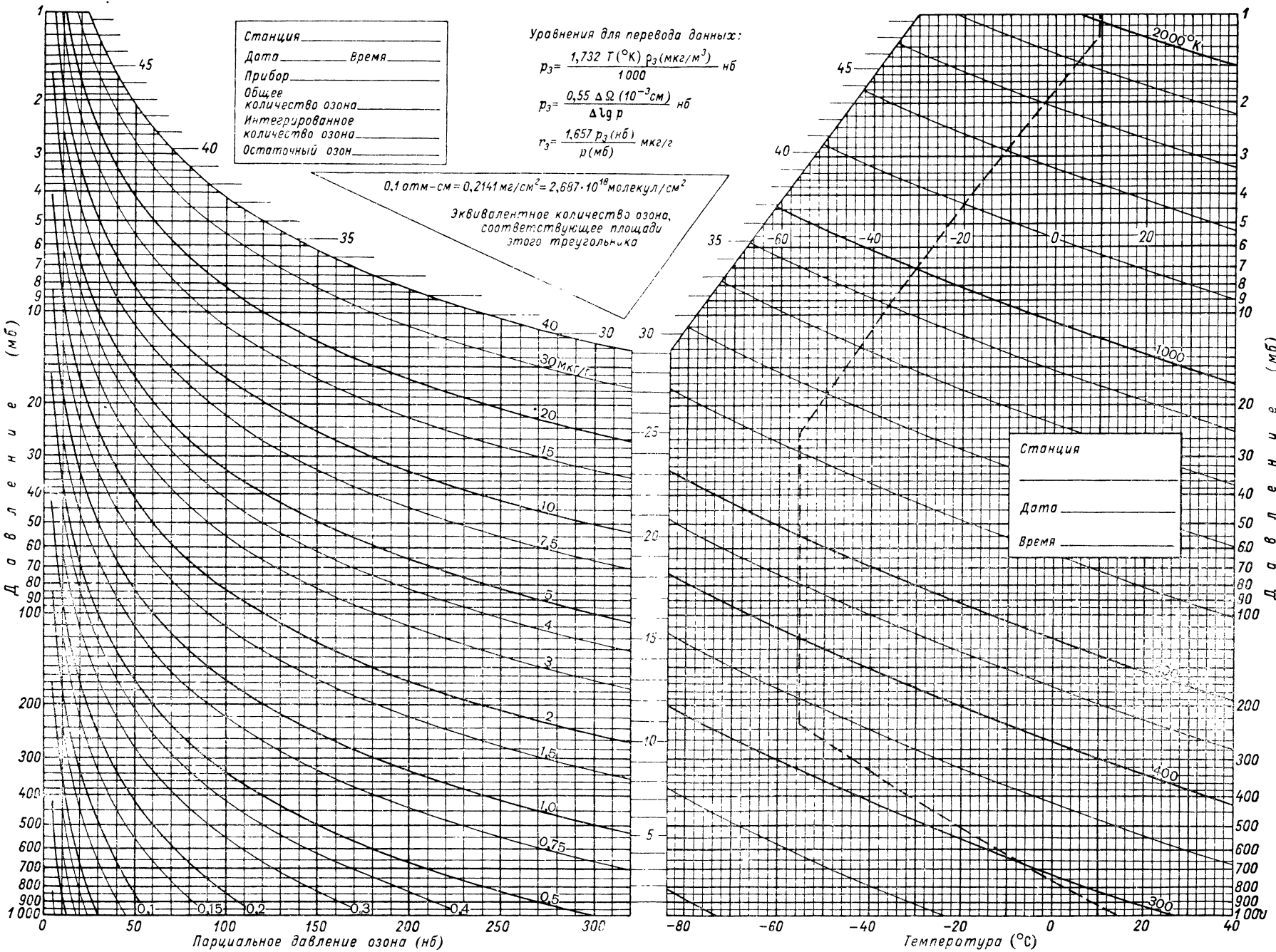


Рис. 4. Озонограмма.

Главная полоса поглощения озона — полоса Гартли. В ней сечение поглощения молекулы озона достигает максимума,  $1,08 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, и объемный коэффициент поглощения доходит до  $135$  см<sup>-1</sup> при длине волны  $2553$  Å. Это значит, что слой озона толщиной  $0,3$  см при нормальном давлении ослабляет проходящий через него такой луч света в  $10^{40}$  раз. Коэффициент  $\alpha_\lambda$  убывает до  $5,6$  при  $\lambda = 2020$  Å и (по другую сторону от максимума) до  $6,3$  при

Коэффициент поглощения озона  $\alpha_\lambda$  (в см<sup>-1</sup>) при температуре  $18^\circ\text{C}$  и отношение коэффициентов поглощения  $\rho$  при  $-44$  и  $18^\circ\text{C}$  ( $\lambda$  Å). По Вигру

$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\rho$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\rho$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\rho$
2546	121	2702	87,0	—	2948	8,76	—	3190	0,310	0,76
2553	126,5	2710	84,0	0,98	2959	7,86	0,94	3194	0,385	0,86
2566	119	2715	81,9	—	2967	6,88	0,94	3199	0,244	0,84
2572	121	2717	81,5	0,98	2973	6,31	0,94	3200	0,390	0,87
2579	119	2722	79,7	—	2977	5,85	0,94	3209	0,227	0,73
2587	124	2725	78,5	—	2982	5,50	0,94	3210	0,238	0,74
2598	115	2728	77,3	—	2987	5,18	0,94	3216	0,216	0,75
2606	119	2731	76,0	0,96	2998	4,49	0,92	3220	0,300	0,88
2617	112	2738	72,2	0,97	3004	4,19	0,92	3223	0,253	0,83
2624	114	2748	68,8	0,97	3016	3,55	0,92	3226	0,293	0,89
2635	106	2752	66,4	—	3021	3,29	—	3239	0,140	0,65
2643	109	2756	64,3	0,96	3029	2,91	0,92	3242	0,162	0,74
2652	102	2759	63,5	0,96	3036	2,74	0,92	3245	0,152	0,74
2656	104	2763	62,1	—	3037	2,76	0,93	3248	0,224	0,91
2671	93	2773	57,6	0,96	3051	2,06	0,91	3253	0,171	0,81
2676	96	2782	52,9	—	3053	2,09	0,92	3255	0,185	0,83
2693	86	2784	52,4	0,96	3059	1,97	0,91	3269	0,092	0,62
2697	88	2792	48,0	—	3061	2,01	0,93	3272	0,121	0,80
		2799	46,1	0,96	3066	1,90	—	3275	0,106	0,76
		2809	42,0	0,96	3075	1,59	0,91	3279	0,162	0,91
		2823	37,7	0,95	3077	1,62	0,91	3292	0,061	0,57
		2833	35,4	0,96	3083	1,46	0,91	3295	0,066	0,61
		2841	31,7	0,95	3085	1,48	0,91	3299	0,056	0,61
		2845	30,9	0,95	3092	1,35	—	3303	0,094	0,85
		2850	29,2	—	3098	1,16	0,90	3309	0,078	0,77
		2859	26,8	0,94	3100	1,19	0,91	3312	0,108	0,86
		2864	25,6	0,93	3104	1,11	—	3328	0,035	0,65
		2871	23,8	0,94	3106	1,12	—	3332	0,050	0,64
		2874	23,2	—	3109	1,02	0,90	3334	0,044	0,67
		2884	20,0	0,93	3112	1,05	0,91	3338	0,077	0,86
		2892	18,6	0,92	3130	0,750	0,83	3357	0,020	—
		2897	17,5	0,93	3135	0,796	0,87	3365	0,038	0,80
		2906	15,5	0,94	3146	0,583	0,80	3369	0,030	0,78
		2908	14,6	—	3148	0,610	0,81	3372	0,051	0,88
		2914	13,3	0,93	3151	0,566	0,82	3391	0,014	—
		2918	12,4	0,93	3154	0,630	0,87	3395	0,022	—
		2926	11,3	0,94	3167	0,450	0,79	3398	0,017	—
		2931	10,7	0,93	3170	0,490	0,84	3401	0,028	0,86
		2937	9,87	—	3173	0,450	0,83	3417	0,0078	—
		2941	9,50	0,93	3176	0,500	0,87	3491	0,0090	—
		2946	8,90	0,93						

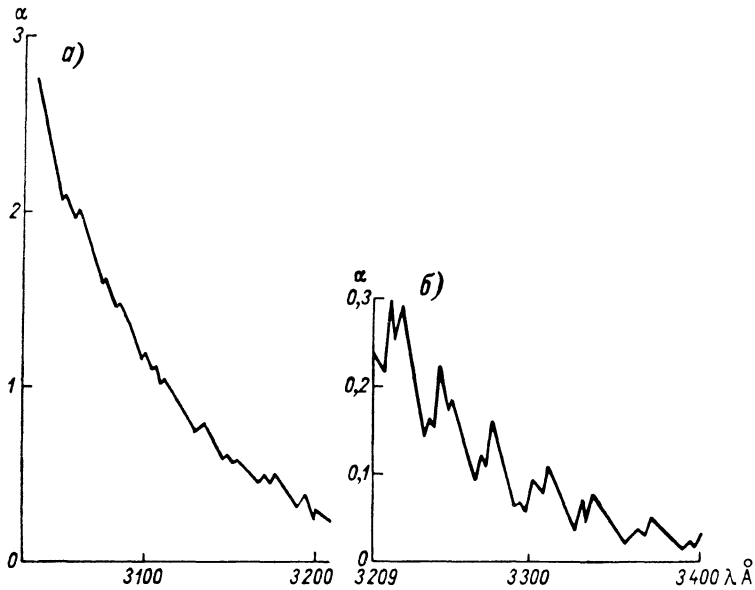


Рис. 5. График  $\alpha(\lambda)$  в области полос Геггинса.

$a$  — от  $3037$  до  $3209$  Å.  $b$  — от  $3209$  до  $3401$  Å.

$\lambda = 2972$  Å. Эта полоса — электронная полоса поглощения. В ней на общий континуум накладываются многочисленные слабые дополнительные полосы, отстоящие друг от друга примерно на  $10$  Å.

При  $\lambda > 3000$  Å к полосе Гартли примыкает область более слабых полос Геггинса, в которой последовательные довольно близкие максимумы и минимумы весьма резки. В них, например, между  $\lambda = 3226$  и  $3239$  Å  $\alpha_\lambda$  различается вдвое, между  $\lambda = 3372$  и  $3391$  Å — даже в  $3,5$  раза. Эти полосы поэтому очень удобны для наблюдения озона и широко используются в озонметрии (рис. 5).

Величина  $\alpha_\lambda$  в полосах Гартли и Геггинса неоднократно измерялась в лаборатории. В 1929 г. ее измеряли Ламбрэ и Шалонж, в 1932—1933 гг. — более детально Ни Тзи-зе и Чунг Шин-пиу [302]. Позднее, в 1953 г.,  $\alpha_\lambda$  измерили очень тщательно Инн и Танака [247] и одновременно, используя спектрограф с большим разрешением, Вигру [401] (табл. 3). Последний к тому же определил и температурный коэффициент  $\rho$ . При общем большом сходстве хода

функции  $\alpha(\lambda)$  значения  $\alpha_\lambda$  по наблюдениям Вигру несколько меньше, а по Ни и Чунгу больше, чем по Инну и Танаке.

Несколько позднее Херн [234] сделал очень тщательные, хотя и немногочисленные лабораторные определения величины  $\alpha_\lambda$  (табл. 4). Они близко согласуются с данными Инна и Танаки.

Таблица 4

Сравнение значений  $\alpha_\lambda$ , полученных Инном и Танакой (2-я строка) и Херном (3-я строка)

$\lambda \text{ \AA}$ . . . . .	2536	2893	2967	3021
$\alpha_\lambda$ (в $\text{см}^{-1}$ ) . . . . .	133	17,1	6,72	3,21
$\alpha_\lambda$ (в $\text{см}^{-1}$ ) . . . . .	133,9	17,2	6,97	3,34

Довольно важна зависимость  $\alpha$  от температуры. В табл. 3 (по Вигру) приведена величина  $\rho$  — отношение значений  $\alpha_\lambda$  при температурах  $-44$  и  $18^\circ \text{C}$ . При малых длинах волн  $\alpha_\lambda$  лишь немного — на 2—3% — уменьшается при понижении температуры с 18 до  $-44^\circ \text{C}$ . В полосах Геггинса эффект температуры становится гораздо заметнее. Особенно сильно убывает при низких температурах коэффициент поглощения  $\alpha'_\lambda$  в областях минимума поглощения по сравнению с его значениями  $\alpha''_\lambda$  в областях максимума. Контраст между минимумами и максимумами — отношение  $\alpha''_\lambda/\alpha'_\lambda$  — увеличивается с понижением температуры.

Очевидно, что при более высокой температуре как число столкновений между молекулами, так и их беспорядочно направленные скорости увеличиваются, отдельные линии поглощения, образующие полосы, расширяются и их «крылья» частично заполняют промежутки между смежными полосами. Величины  $\alpha'_\lambda$  при этом растут.

Это свойство полос Геггинса использовали А. Васси [395], Р. С. Стеблова [112] и др. для определения температуры слоя озона. По известному  $X$  они вычисляли  $\alpha'_\lambda$  и  $\alpha''_\lambda$  в смежных экстремумах и, полагая, что  $\alpha''_\lambda - \alpha'_\lambda$  линейно зависит от температуры, определяли последнюю. Эта средняя температура слоя озона может меняться от  $-10$  до  $-60^\circ \text{C}$  и менее. Поскольку ее трудно связать с определенным уровнем, то интерпретация ее обычно довольно затруднительна.

Возможно, что в будущем, используя различные пары  $\alpha''_\lambda - \alpha'_\lambda$  для волн, поглощающихся на разных высотах, и зная вертикальное распределение озона (вычислив его, например, по методу обращения, см. § 18), удастся определить таким способом вертикальное распределение температуры.

При наблюдениях 1953 г. Вигру обратил главное внимание на максимумы и минимумы поглощения в упомянутых выше полосах. Однако для наблюдений по спектрофотометру Добсона, в котором входные щели вырезают спектральные участки шириной 9 и 30 Å,

коэффициент  $\alpha(\lambda)$  должен быть аккуратно осреднен именно в таких спектральных интервалах. Для этого Вигру в 1967 г. заново определил значения  $\alpha_\lambda$  (табл. 5). По его оценкам точность этих коэффициентов несколько меньше (вероятная ошибка их около 1%) точности значений, найденных в 1953 г. (0,5%) [407].

Таблица 5

Коэффициент поглощения озона  $\alpha_\lambda$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) в области  $\lambda = 3042 \div 3408 \text{ \AA}$ . По Вигру (1967 г.). Пары длин волн ( $\lambda, \lambda'$ ) А, В, С, D. Температура  $18^\circ \text{C}$  (см. § 12)

$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$
Пара А, $\lambda$		Пара С, $\lambda$		3124,5	0,784	Пара А, $\lambda'$		3325,0	0,0410
				3125,4	0,806			3345,0	0,0381
3042,3	2,56	3100,2	1,10	3126,5	0,760	3256,3	0,136	3345,7	0,0412
3043,6	2,49	3102,0	1,13	3127,4	0,783				
3044,9	2,44	3104,5	1,04	Пара D, $\lambda$				3375,8	0,0347
3046,2	2,37	3106,7	1,07			Пара С, $\lambda'$		3376,5	0,0377
3048,9	2,21	3107,2	1,01	3177,7	0,426			3377,4	0,0295
Пара В, $\lambda$		3109,5	1,04	3178,4	0,443	3318,7	0,0530	3378,0	0,0318
		3110,3	1,00	3181,8	0,359	3319,2	0,0549	3382,4	0,0143
3088,0	1,47	3113,0	1,03	3182,3	0,377	3321,2	0,0424	3384,6	0,0182
3089,9	1,41	3119,7	0,858	3185,0	0,334	3322,2	0,0456	3385,6	0,0168
3094,7	1,23	3120,4	0,881	3186,2	0,350	3324,3	0,0370	3388,6	0,0124
3095,4	1,25	3121,2	0,818					3408,4	0,0120
		3121,7	0,842						

В табл. 6 приведен коэффициент поглощения  $\alpha_\lambda$  по Вигру так же и для широкой полосы поглощения Шаппюи, в видимой области спектра. Здесь  $\alpha_\lambda$  не превышает 0,059 при  $\lambda = 6019 \text{ \AA}$ . Поглощение в них слегка уменьшается с повышением температуры в центральной части полосы.

Озон имеет ряд колебательно-вращательных полос поглощения в инфракрасной области спектра. Здесь есть сильные полосы с максимумами поглощения около 4,75; 9,57 и 14,2 мкм и более слабые полосы с максимумами около 3,28; 3,57 и 5,75 мкм. В полосе поглощения 4,75 мкм коэффициент поглощения доходит до  $0,15 \text{ см}^{-1}$ . Ряд слабых полос есть и в красной и в близкой к ней инфракрасной части спектра — около 7110, 7155, 7490, 7795, 8170, 8570, 8920, 9015, 9460 и 9600 Å.

Наиболее интересна узкая, но сильная полоса поглощения озона в дальней инфракрасной части спектра при  $\lambda = 9,57 \text{ мкм}$  (волновое число  $1043 \text{ см}^{-1}$ ). Она имеет отчетливую тонкую структуру, т. е. состоит из ряда близко расположенных спектральных линий. Сечение поглощения молекулы озона в этой полосе равно  $1,34 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . По Вигру [401], интегральное поглощение всей полосой при давлении 1 атм и толщине слоя озона  $X = 0,073 \text{ см}$  определяется ее «эквивалентной шириной»  $L = 2210 \text{ \AA}$ . Поглощение тут, следовательно, эквивалентно полному поглощению в спектральном интервале такой ширины. При  $X = 0,28 \text{ см}$   $L$  увеличивается до 3870 Å, т. е. растет в меньшей пропорции, чем  $X$ .

Таблица 6

Коэффициент поглощения озона в полосе Шапнюи ( $\lambda$  в Å,  $\alpha_\lambda$  в см<sup>-1</sup>)

$\lambda$	$\alpha_\lambda$	Экстремум	$\rho$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	Экстремум	$\rho$	$\lambda$	$\alpha_\lambda$	Экстремум	$\rho$
4516	2,33	<i>M</i>	—	5512	37,8	—	—	6293	40,0	—	1,00
4551	2,26	<i>m</i>	—	5538	38,4	—	—	6335	38,0	—	1,00
4585	3,61	—	—	5564	40,6	—	1,01	6349	36,7	—	—
4620	4,98	<i>M</i>	—	5590	43,3	—	—	6676	35,5	—	0,99
4667	3,94	<i>m</i>	—	5617	48,3	—	1,00	6418	33,1	—	—
4710	5,16	<i>M</i>	—	5643	50,0	—	—	6458	30,9	—	0,99
4731	4,87	<i>m</i>	—	5670	51,8	—	1,01	6486	28,9	—	—
4770	6,65	—	—	5698	53,9	—	—	6500	28,6	—	0,99
4831	10,4	<i>M</i>	0,97	5735	55,2	—	1,01	6544	26,9	—	—
4874	9,23	<i>m</i>	0,97	5754	55,9	<i>M</i>	1,01	6634	23,1	—	—
4888	9,6	—	—	5783	55,0	—	1,01	6681	21,5	—	—
4928	10,0	—	0,98	5812	52,4	—	—	6727	18,7	—	—
4969	10,9	—	0,99	5842	51,1	—	1,01	6777	16,8	—	—
5012	15,9	—	1,01	5872	50,5	<i>m</i>	1,01	6828	15,0	—	—
5060	20,1	<i>M</i>	0,99	5903	51,5	—	—	6876	13,8	—	—
5106	18,3	—	—	5934	52,3	—	1,01	6925	12,6	—	—
5118	18,0	<i>m</i>	0,99	5968	55,6	—	1,01	6981	11,1	—	—
5148	18,6	—	0,99	6019	59,4	<i>M</i>	1,01	7036	10,0	—	—
5196	20,4	—	—	6036	58,2	—	—	7089	9,25	—	—
5245	24,1	—	1,00	6075	56,1	—	1,01	7122	9,0	—	—
5296	30,0	—	1,00	6108	52,7	—	1,00	7168	8,65	—	—
5340	32,5	<i>M</i>	1,00	6143	49,5	—	—	7207	7,60	—	—
5365	31,9	<i>m</i>	1,00	6180	47,5	—	1,00	7264	6,65	—	—
5405	34,4	—	—	6191	45,0	—	—	7328	5,85	—	—
5461	36,2	—	—	6220	44,2	—	—	7332	4,65	—	—
5487	36,8	—	—	6256	42,2	—	1,00	—	—	—	—

Примечание. Здесь *M* — максимум поглощения, *m* — минимум поглощения,  $\rho$  — отношение коэффициентов поглощения при температуре  $-92$  и  $18^\circ\text{C}$ .

Аналогично Вигру нашел для полосы  $4,75$  мкм  $L = 800$  Å.

Поглощение в полосе  $9,57$  мкм уменьшается с убыванием давления воздуха  $\rho$ . Очевидно, образующие ее спектральные линии (вращательные) расширяются благодаря столкновению молекул  $\text{O}_3$  с молекулами других газов воздуха тем сильнее, чем больше число столкновений. Рашке [338] выразил величину пропускания  $T$  радиации на участке спектра между  $8,8$  и  $10,6$  мкм в функции от  $X$  (в сантиметрах) и отношения  $\rho$  к нормальному давлению  $\rho_0$ :

$$T = \exp\left(-16,86 \frac{m}{\sqrt{1+251m}}\right),$$

где  $m = X(\rho/\rho_0)^{0,41}$ .

Более обстоятельную и точную эмпирическую формулу дал для  $T$  Уолшоу [414]. Он указал, что при давлении  $\rho$  менее  $13$  мб (на высотах более  $30$  км) зависимость поглощения от  $\rho$  должна ослабевать. Видимо, здесь зависящее от столкновений расширение линий уступает место доплеровскому расширению, зависящему только от беспорядочных скоростей, т. е. от температуры газа.

В этой части спектра водяной пар почти прозрачен, и озон может поглощать в полосе  $9,57$  мкм заметное количество тепла, излучаемого поверхностью Земли. Он затрудняет поэтому, например, определение температуры поверхности Земли, осуществляемое со спутников Земли по интенсивности идущего снизу инфракрасного излучения. В свою очередь озон излучает волны с  $\lambda = 9,57$  мкм как вниз (нагревая при этом нижнюю стратосферу), так и вверх, в космос. Эта полоса поглощения может играть, таким образом, весьма активную роль в термодинамике атмосферы. В отличие от этой полосы, эффект сильной двойной полосы озона с максимумами при  $\lambda = 13,8$  и  $14,4$  мкм трудно отделить от значительного тут поглощения водяным паром и углекислотой.

Здесь нужно упомянуть и об оптических свойствах молекулярного кислорода и комплексов  $(\text{O}_2)_2$  и  $\text{O}_2 - \text{N}_2$ , которые, как предполагается, также существуют в атмосфере.

Ряд так называемых теллурических полос  $\text{O}_2$  атмосферы, по большей части слабых и расплывчатых, заметен в спектре Солнца при малых высотах последнего над горизонтом. Середины этих полос находятся около  $\lambda = 1,266$ ;  $1,06$ ;  $0,7602$  (эта двойная полоса — наиболее четкая из всех);  $0,6883$ ;  $0,63$  и  $0,58$  мкм.

В  $1964-1968$  гг. В. И. Дианов-Клоков с сотрудниками [57] опубликовал ряд лабораторных и натуральных исследований о спектре поглощения сжатого под высоким давлением кислорода. Он обнаружил при этом добавочный, наложенный на основной спектр поглощения и приписал его гипотетическим сложным молекулам  $(\text{O}_2)_2$  и  $\text{O}_2 - \text{N}_2$ . Они существенно усиливают поглощение в полосах  $1,266$  мкм (где, видимо, особо активен комплекс  $\text{O}_2 - \text{N}_2$ , увеличивающий поглощение в 3 раза) и  $1,06$  мкм, усиливают несколько полосы  $0,63$  и  $0,58$  мкм и создают полосу  $0,48$  мкм. Оказалось, что упомянутые комплексы могут создавать добавочное поглощение в континууме при  $\lambda < 0,28$  мкм, т. е. в области полос Гартли, важной (см. главу IV) при наблюдении озона со спутников.

Правда, Дианов-Клоков указывает, что концентрация комплексов  $(\text{O}_2)_2$  должна быстро убывать с высотой  $z$  как  $e^{-z/4}$  (где  $z$  выражено в километрах) и должна быть исчезающе мала на высотах озонного слоя. Но вблизи поверхности Земли он оценивает эту концентрацию в  $0,01\%$ , что на 4 порядка больше концентрации тут озона.

Напомним, что химические определения плотности озона  $\rho_3$  в атмосфере на высотах  $2$  и  $4$  км, сделанные, например, Эмертом [207] и Кэйем [255], дали величины  $(1,5 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$  см/км и что оптические наблюдения В. В. Балакова и его сотрудников [5], проведенные на этих же высотах в Терсколе и на Приюте Девяти, дали большие значения,  $2,7 \cdot 10^{-3}$  и  $4,2 \cdot 10^{-3}$  см/км. Сопоставление этих значений  $\rho_3$  указывает как будто на некоторое добавочное поглощение ультрафиолетовой части спектра в нижней атмосфере, но меньшее, чем упомянутое выше.

Вопрос о комплексах  $(\text{O}_2)_2$  и  $\text{O}_2 - \text{N}_2$  в нижней атмосфере и их оптических свойствах должен быть изучен подробнее.

## ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОЗОНА. НАЗЕМНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### § 11. Основы оптических методов наблюдения озона. Ультрафиолетовая часть спектра

Солнечный луч, проникая в атмосферу, отчасти рассеивается в ней молекулами воздуха и частицами аэрозоля, отчасти поглощается газами атмосферы. Наблюдая ослабление этого луча в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра, можно определить как общее количество озона, так и вертикальное его распределение. Наиболее часто поглощение наблюдают с Земли; лучше всего наблюдать поглощение в горных местностях или с самолета, выше 3000 м над уровнем моря, где добавочное ослабление света аэрозолем незначительно. То же соображение относится и к наблюдениям с самолета, хотя их, конечно, менее удобно вести, чем с Земли.

Прибор-автомат, измеряющий интенсивность радиации Солнца  $I_\lambda$ , можно поместить также на аэростате или ракете. Отмечаемое им  $I_\lambda$  увеличивается по мере того, как поднимающаяся ракета оставляет внизу за собой все большую часть поглощающего слоя озона. Ход  $I_\lambda$  при этом характеризует вертикальное распределение озона.

Наконец, со спутника можно наблюдать лучи Солнца, рассеянные вверх атмосферой. Это свет, рассеянный более или менее глубокими слоями атмосферы, теми, до которых еще доходит радиация соответствующей длины волны. Коротковолновая радиация, например с  $\lambda=2700$  Å, рассеивается в самой верхней части слоя озона.

Еще дальше от Земли можно наблюдать во время лунного затмения тень, отброшенную Землей и ее атмосферой на Луну. Если бы удалось сфотографировать край этой тени в ультрафиолетовых лучах, то тоже можно было бы получить некоторое представление об озоне верхней атмосферы. Пока же удается только видеть зеленоватую каемку тени, созданную слабым поглощением озона в видимой части спектра.

С поверхности Земли, которой не достигают волны короче 2900 Å, наблюдают полосы поглощения Геггинса с  $\lambda > 3055$  Å. Известны некоторые довольно успешные попытки использовать для наблюдения озона полосы поглощения Шаппюи, хотя в этом случае аэрозоль наиболее сильно затрудняет наблюдения. Наконец, заманчивую перспективу представляет наблюдение инфракрасной полосы поглощения озона с  $\lambda=9,57$  мкм (а может быть, и более слабой

полосы с  $\lambda=4,75$  мкм). Однако при использовании первой из них к известным трудностям наблюдения инфракрасной радиации присоединяется еще необходимость учета зависимости  $\alpha_\lambda$  от давления, т. е. от распределения озона по высоте.

Ослабление монохроматического луча Солнца с длиной волны  $\lambda$  на пути  $ds$  в атмосфере на высоте  $z$  равно (рис. 6)

$$dI_\lambda = -I_\lambda \left[ k_{0\lambda} \frac{\rho_3}{\rho_{30}} + k_{1\lambda} + k_{2\lambda} \right] ds, \quad (11.1)$$

где  $k_{0\lambda}$  — объемный коэффициент поглощения озона при стандартной его плотности  $\rho_{30}$ ;  $k_{1\lambda}$  и  $k_{2\lambda}$  — соответственно коэффициенты молекулярного и аэрозольного рассеяния на высоте  $z$ , рассчитанные на единицу пути. Поскольку  $k_{1\lambda}$  пропорционально плотности воздуха  $\rho_B$ , то

$$k_{1\lambda} = k_{1\lambda 0} \frac{\rho_B}{\rho_{B0}},$$

где аналогично  $k_{1\lambda 0}$  — коэффициент рассеяния воздуха при стандартной плотности воздуха.

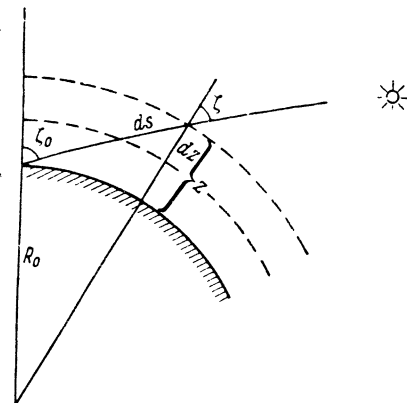


Рис. 6. Солнечный луч, проходящий атмосферу.

$\zeta$  — угол падения в слое атмосферы на высоте  $z$ ,  $\zeta_0$  — то же у поверхности Земли при  $z=0$ .

Интегрируя (11.1) на пути луча от  $z$  до  $\infty$ , помня, что  $ds = \sec \zeta dz$  ( $\zeta$  — угол луча с вертикалью), и обозначая через  $I_{0\lambda}$  интенсивность радиации на верхней границе атмосферы при  $z = \infty$ , имеем

$$I_\lambda = I_{0\lambda} e^{-\frac{k_{0\lambda}}{\rho_{30}} \int_0^\infty \rho_3 \sec \zeta dz - \frac{k_{1\lambda 0}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B \sec \zeta dz - \int_z^\infty k_{2\lambda} \sec \zeta dz}$$

или, полагая  $Mk_{\lambda 0} = \alpha_\lambda$ ,  $Mk_{1\lambda 0} = \alpha_{1\lambda}$ ,  $Mk_{2\lambda} = \alpha_{2\lambda}$  ( $M=0,4343$ ),

$$I_\lambda = I_{0\lambda} \cdot 10^{-\frac{\alpha_\lambda}{\rho_{30}} \int_z^\infty \rho_3 \sec \zeta dz - \frac{\alpha_{1\lambda}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B \sec \zeta dz - \int_z^\infty \alpha_{2\lambda} \sec \zeta dz} \quad (11.2)$$

Здесь  $\alpha_\lambda$ ,  $\alpha_{1\lambda}$  и  $\alpha_{2\lambda}$  — соответственно десятичные объемные коэффициенты ослабления озонем, молекулами воздуха и аэрозолем. Полагая  $z=0$ , вычислим  $I_\lambda$  для уровня моря. Для этого обозначим:

$$\mu = \frac{\int_0^\infty \rho_3 \sec \zeta dz}{\int_0^\infty \rho_3 dz}, \quad m = \frac{\int_0^\infty \rho_B \sec \zeta dz}{\int_0^\infty \rho_B dz}, \quad m' = \frac{\int_0^\infty \alpha_{2\lambda} \sec \zeta dz}{\int_0^\infty \alpha_{2\lambda} dz} \quad (11.3)$$

Тем самым мы вводим некоторые, как легко видеть, средние взвешенные (с весами  $\rho_3$ ,  $\rho_B$  и  $\alpha_{2k}$ ) значения  $\sec \zeta$  вдоль пути солнечного луча. Надо помнить, что вдоль этого пути  $\sec \zeta$  меняется из-за кривизны атмосферных слоев и преломления света, причем всегда  $\sec \zeta$  убывает с высотой. Из (11.3) получаем, учитывая, что общее содержание озона, согласно (9.4), равно

$$X = \frac{1}{\rho_{30}} \int_0^{\infty} \rho_3 dz,$$

соотношение

$$I_\lambda = I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_\lambda \cdot X - m - \delta m'}, \quad (11.4)$$

где

$$\beta = \frac{z_{1\lambda}}{\rho_{B0}} \int_0^{\infty} \rho_B dz \quad \text{и} \quad \delta = \int_0^{\infty} \alpha_{2k} dz.$$

Выражение (11.4) часто называют формулой Бугера.

Величина  $\sec \zeta$ , входящая в интегралы (11.3), вычисляется, если обозначить через  $\zeta_0$  видимое зенитное расстояние Солнца или угол падения луча на поверхность Земли, по формуле

$$\sec \zeta = \frac{1}{\sqrt{1 - \left[ \frac{R_0 n_0}{(R_0 + z)n} \right]^2 \sin^2 \zeta_0}}, \quad (11.5)$$

где  $R_0$  — радиус Земли,  $n_0$  и  $n$  — соответственно коэффициенты преломления воздуха при  $z=0$  и  $z$ . Известно, что  $(n-1)$  пропорционально плотности воздуха  $\rho_B$ .

Для вычисления  $\mu$  нужно в первую формулу (11.3) подставить  $\sec \zeta$  и некоторое заданное характерное распределение  $\rho_3$  в функции высоты  $z$ .

Аналогично, подставляя во вторую формулу (11.3) величину  $\rho_B$ , зависящую от высоты, мы можем рассчитать массу воздуха  $m$ , а используя сечение поглощения аэрозоля — массу  $m'$ .

Так как, на всех высотах  $\sec \zeta < \sec \zeta_0$  и для одного и того же луча  $\sec \zeta$  тем меньше, чем больше  $z$ , то для высоко расположенного слоя озона  $\mu$  меньше, чем  $m$ , а для аэрозоля, сосредоточенного лишь в нижних слоях воздуха,  $m' > m$ ; таким образом,

$$\mu < m < m' < \sec \zeta_0.$$

Однако при  $\zeta_0 < 60^\circ$  можно считать с достаточной точностью

$$\mu = m = m' = \sec \zeta_0.$$

Значения  $\mu$  и  $m$  приведены в табл. 7. Они практически не зависят от длины волны.

Для мест, расположенных выше уровня моря, значения  $m$  следует уменьшать в отношении  $p/p_0$ , где  $p$  — давление воздуха в пункте наблюдения, а  $p_0$  — давление на уровне моря.

Массы озона  $\mu$  и атмосферы  $m$  в функции угла падения  $\zeta_0$  луча на поверхность Земли (на уровне моря)<sup>1</sup>

$\zeta_0$ . . . . .	0	15	30	45	60	61	62	63	64	65
$\mu$ . . . . .	1,000	1,034	1,153	1,409	1,979	2,039	2,104	2,173	2,248	2,328
$m$ . . . . .	1,000	1,035	1,154	1,413	1,995	2,056	2,123	2,195	2,274	2,357
$\zeta_0$ . . . . .	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
$\mu$ . . . . .	2,414	2,509	2,613	2,724	2,847	2,982	3,130	3,295	3,476	3,684
$m$ . . . . .	2,447	2,546	2,651	2,773	2,904	3,049	3,209	3,388	3,588	3,816
$\zeta_0$ . . . . .	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
$\mu$ . . . . .	3,915	4,172	4,468	4,803	5,186	5,638	6,155	6,752	7,447	8,238
$m$ . . . . .	4,075	4,372	4,716	4,120	5,600	6,177	6,894	7,768	8,900	10,395

<sup>1</sup> Подробнее см. в работе К. Я. Кондратьева [69], стр. 120—125.

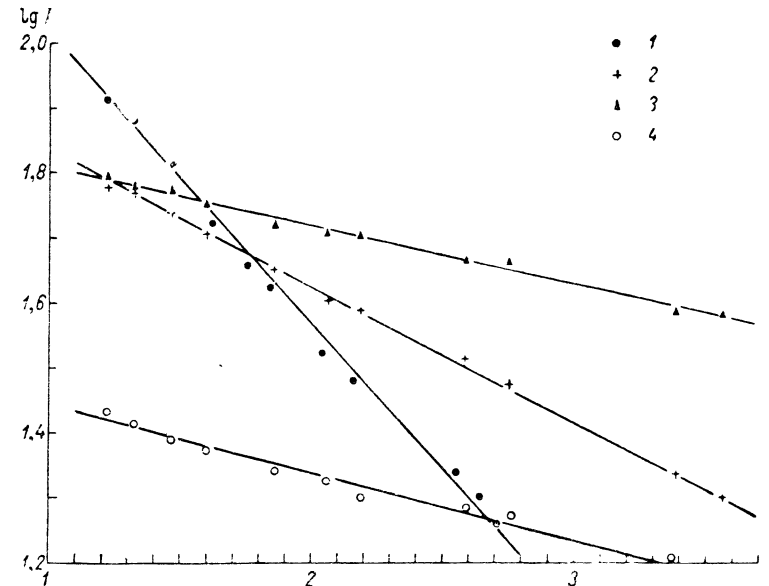


Рис. 7. Прямые Бугера. Ослабление лучей с различной длиной волны в функции  $\sec \zeta$ . Терскол, 9 сентября 1962 г. По В. П. Петрову.

Значения  $\lambda$  (Å): 1 — 3140, 2 — 3690, 3 — 3300, 4 — 6020.

Если считать, как это иногда делается, что  $m' = m$ , то вычисленные по (11.4) значения  $X$  начинают заметно увеличиваться, например, перед заходом Солнца. Это кажущееся изменение  $X$  при больших  $\zeta_0$  вызывается, однако, не ростом количества озона, а увеличением аэрозольного ослабления (быстрым ростом  $m'$ ).

Если наблюдаемые в течение дня значения  $\lg I_\lambda$  нанести на график в функции  $\mu$  или  $\sec \zeta_0$ , то в согласии с (11.4) точки лягут на прямую (так называемую прямую Бугера) тем точнее, чем чище воздух и меньше  $\delta$ . Пример таких прямых приведен на рис. 7

по наблюдениям В. П. Петрова, сделанным в очень чистом воздухе высокогорного Кавказа.

По наклону прямых Бугера к оси абсцисс можно определить  $\alpha_1 X$  и найти общее количество озона  $X$ . Обычно, однако, определяют  $I_{\lambda_1}$  и  $I_{\lambda_2}$  для двух длин волн,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , и их отношение  $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ , а из (11.4) получают

$$X = \frac{\lg(I_{\lambda_1,0}/I_{\lambda_2,0}) - \lg(I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}) - (\beta_1 - \beta_2)m - (\delta_1 - \delta_2)m'}{(\alpha_1 - \alpha_2)\mu} = \frac{L_0 - L_1}{(\alpha_1 - \alpha_2)\mu} - \frac{(\beta_1 - \beta_2)m}{(\alpha_1 - \alpha_2)\mu} - \frac{(\delta_1 - \delta_2)m'}{(\alpha_1 - \alpha_2)\mu}, \quad (11.6)$$

где  $L_0$  и  $L_1$  — десятичные логарифмы отношения интенсивности двух радиаций за пределами атмосферы и у поверхности Земли,  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \delta_1$  и  $\delta_2$  — соответствующие коэффициенты ослабления для обеих длин волн. Из (11.6) ясно, что для повышения точности наблюдения  $X$  нужно выбирать такие  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , чтобы разность  $\alpha_1 - \alpha_2$  была возможно большей.

Значения  $\beta$  в функции  $\lambda$  постоянны и хорошо известны (табл. 8). Они резко возрастают с уменьшением длины волны ( $\beta \sim 1/\lambda^2$ ). В отличие от  $\beta$ , значения  $\delta(\lambda)$  в атмосфере чрезвычайно изменчивы и зависят от очень непостоянного количества и состава аэрозоля. При этом  $\delta$  может меняться с длиной волны, т. е. аэрозоль может быть «цветным». Трудный вопрос о вычислении аэрозольной поправки  $(\delta_1 - \delta_2)m/(\alpha_1 - \alpha_2)\mu$  мы рассмотрим особо в § 17.

Таблица 8

Коэффициент  $\beta$  ослабления (десятичный), создаваемого молекулярным рассеянием света. По К. Я. Кондратьеву (1969 г.)

$\lambda$ мкм . . . . .	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36	0,40	0,45	0,50
$\beta$ . . . . .	0,7098	0,5307	0,4026	0,3114	0,2449	0,1581	0,0968	0,0630
$\lambda$ мкм . . . . .	0,55	0,60	0,65	0,70	0,80	0,90	1,06	1,26
$\beta$ . . . . .	0,0426	0,0300	0,0217	0,0161	0,0091	0,0056	0,0030	0,0013

Величину  $L_0$ , так называемую внеатмосферную постоянную, следует, строго говоря, определять из ракетных наблюдений ультрафиолетового спектра Солнца. При этом надо учитывать, как заметил в 1963 г. Добсон, что и распределение энергии в спектре Солнца, и  $L_0$  могут меняться с изменением активности Солнца — с появлением пятен и вспышек. Гораздо проще  $L_0$  вывести из наблюдений  $L$ , сделанных при разных  $\mu$ , продолжая прямые Бугера (см. рис. 7) до  $\mu=0$  и определяя разности соответствующих ординат для двух длин волн. Найденная таким способом величина  $L_0$  включает инструментальную поправку данного прибора и может меняться при перевозке его на другое место.

Формула (11.4) имеет еще одно следствие, важное для методики измерения озона. Предположим, что мы наблюдаем радиацию Солнца в некотором более или менее широком участке спектра, на-

пример, выделяем этот участок при помощи светофильтра. Пусть вырезан участок шириной  $2\Delta$ , от  $\lambda_1 - \Delta$  до  $\lambda_1 + \Delta$ , где  $\lambda_1$  — длина волны, соответствующая середине участка. Для простоты положим  $\beta = \delta = 0$ . При заданных  $\mu$  и  $X$  количество поглощенной атмосферой радиации  $I_a$  равно разности между пришедшей от Солнца радиацией и прошедшей атмосферу радиацией с длиной волны  $\lambda$ :

$$I_a = I_{0\lambda} - I_\lambda = I_{0\lambda} (1 - e^{-k_\lambda \mu X}). \quad (11.7)$$

Суммарное поглощение на всем участке  $\lambda_1 \pm \Delta$  равно

$$\bar{I}_a = \int_{\lambda_1 - \Delta}^{\lambda_1 + \Delta} I_a d\lambda = \int_{\lambda_1 - \Delta}^{\lambda_1 + \Delta} I_{0\lambda} (1 - e^{-k_\lambda \mu X}) d\lambda, \quad (11.7')$$

а относительное поглощение  $A$  мы вычислим, деля  $I_a$  на количество внеатмосферной радиации, приходящейся на тот же участок  $\lambda_1 \pm \Delta$ :

$$A = \frac{\int_{\lambda_1 - \Delta}^{\lambda_1 + \Delta} I_{0\lambda} (1 - e^{-k_\lambda \mu X}) d\lambda}{\int_{\lambda_1 - \Delta}^{\lambda_1 + \Delta} I_{0\lambda} d\lambda}. \quad (11.8)$$

Предположим, что на этом участке  $k_\lambda$  линейно зависит от  $\lambda$ :

$$k_\lambda = c(\lambda_0 - \lambda),$$

причем для озона, например, между 3130 и 3248 Å  $c = 0,0045/\text{Å}$ . Если в пределах участка  $I_{0\lambda} = \text{const}^1$ , тогда

$$A = \frac{1}{2\Delta} \int_{\lambda_1 - \Delta}^{\lambda_1 + \Delta} (1 - e^{-k_\lambda \mu X}) d\lambda,$$

и после некоторых выкладок имеем

$$A = 1 - \frac{\text{sh } \Delta c \mu X e^{-k_\lambda \mu X}}{\Delta c \mu X} = 1 - \frac{\text{sh } \gamma e^{-a\gamma}}{\gamma}, \quad (11.9)$$

где  $k_\lambda$  — коэффициент поглощения в середине участка, при  $\lambda = \lambda_1$

$$\gamma = \Delta c \mu X, \quad a = \frac{k_\lambda}{\Delta c} = \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\Delta}.$$

На рис. 8 представлен ход функции  $A(\gamma, a)$  при  $a$ , равном 2 и 5

<sup>1</sup> Это ограничение непринципиально. Расчет может быть сделан сходным способом и при  $I_{0\lambda}$ , зависящем от  $\lambda$ . Можно учесть и вклад  $\beta$  и  $\delta$  в ослабление  $I_\lambda$



При малом  $\gamma$ , например при узкой полосе, при малом общем содержании озона  $X$  либо небольшом  $\mu$  величина  $A$  линейно зависит от  $X$ :

$$A \approx a\gamma = k_{\lambda}\mu X,$$

так же как для монохроматической радиации. При большем  $\gamma$ , например, когда Солнце опускается к горизонту и  $\mu$  возрастает, поглощение увеличивается все медленнее, так, как будто коэффициент поглощения постепенно убывает. Приведем примеры.

1. Примем, что  $X=0,333$  см,  $\mu=3$  (высота Солнца над горизонтом  $20^\circ$ ),  $k_{\lambda}=0,50$ ,  $\Delta=50$  Å,  $c=0,0045$ ; тогда  $\gamma=0,225$ ,  $a=2,2$  и  $A=0,376$ .

2. Если при тех же  $X$  и  $\Delta$  увеличить  $\mu$  до 6 (когда Солнце опустится до высоты всего  $9^\circ$  над горизонтом), то  $\gamma=0,45$  и  $A$  возрастет до 0,594. Удвоение  $\mu$  — длины пути солнечного луча в атмосфере — увеличит поглощение всего на 58%.

Это замедленное убывание радиации Солнца, как бы увеличение прозрачности атмосферы при его больших зенитных расстояниях, называется эффектом Форбса.

3. Если при таком же значении  $\mu X$ , как в примере 1, расширить спектральный участок до  $\Delta=150$  Å, то  $\gamma=0,67$ ,  $a=0,75$  и  $A$  снизится с 0,376 до 0,348.

Расширение наблюдаемого участка спектра заметно уменьшает поглощение. Действительно, спектр луча Солнца, прошедшего часть пути в атмосфере, относительно обогащается менее поглощаемыми длинами волн (например, красными лучами) и на остальном участке ослабляется мало.

Уменьшение  $A$  у более широкополосных фильтров тоже иногда называют эффектом Форбса. Оно имеет очень большое значение для фильтровой озонметрии. При узких полосах пропускания фильтров, т. е. при малых  $\Delta$  и  $k_{\lambda}$ , поглощение линейно пропорционально  $X$ . Ему соответствует почти прямолинейный участок пунктирной кривой вблизи  $\gamma=0$  на рис. 8. Наоборот, при широкой полосе пропускания фильтра  $\gamma$  увеличивается, и мы попадаем на постепенно выполаживающийся участок той же кривой. Простой пропорциональности между  $A$  и  $X$  тогда уже нет.

Эффект Форбса при большой ширине наблюдаемых участков спектра усложняет наблюдения озона. В особенности затрудняет он наблюдения при малых высотах Солнца над горизонтом, а также изучение суточного хода общего количества озона  $X$ .

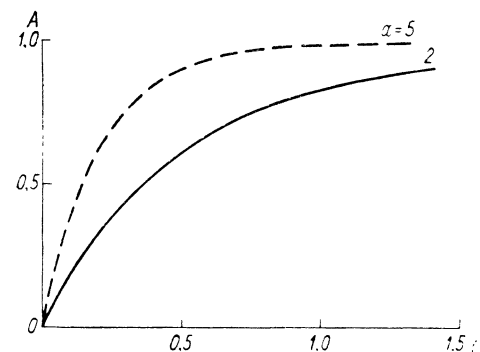


Рис. 8. Функция поглощения  $A(\gamma, a)$ .

## § 12 Длины волн, используемые в оптической озонметрии. Светофильтры

В современной озонметрии, в частности при применении спектрофотометра Добсона (см. § 13), используют некоторые стандартные пары длин волн: А (3055 и 3254 Å), В (3088 и 3291 Å), С (3114 и 3324 Å) и D (3176 и 3398 Å). Они выбраны так, чтобы разность  $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta\alpha$  для каждой пары ( $\Delta\alpha_A, \Delta\alpha_B, \dots$ ) была по возможности большая при малом различии  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (табл. 9). К ним добавлена еще пара С', выбранная специально для оценки аэрозольного ослабления в атмосфере (3324 и 4536 Å).

Таблица 9

Коэффициент поглощения озона для пар длин волн А, В, С, D по данным ряда авторов

Пара длин волн	Вигру, лаборатория, 1953 г., $-44^\circ$ С	Окефорд		Ахметабад			Шетландские острова, за 1964 г.	Рекомендовано Международной комиссией по озону, 1967 г.	Эдмонтон (Канада), 1958 г.	Вигру	
		лаборатория, 1963 г.	атмосферные наблюдения, 1957 г.	атмосфера, 1963-1964 гг.	Солнце, 1964 г.	Луна, 1963-1964 гг.				лаборатория, 1950-1967 гг.	атмосферные наблюдения, 1966 г.
А	1,762	1,742	1,741	1,742	1,743	1,744	1,766	1,748	1,743	1,746	1,756
В	1,223	1,142	1,144	—	1,149	—	1,177	1,140	1,156	1,206	1,133
С	0,865	0,808	0,791	0,799	0,805	0,801	0,828	0,800	0,804	0,807	0,799
Д	0,374	0,354	0,353	0,357	0,357	0,345	0,378	0,360	0,354	0,365	0,360

Чаще всего в мировой практике наблюдений применяется двойная пара AD и реже — СС'. Для AD в качестве стандартного значения используется  $\Delta\alpha_A - \Delta\alpha_D = 1,388$ . В частности, по этому значению  $\Delta\alpha_A - \Delta\alpha_D$  обработаны все наблюдения, проведенные во время Международного геофизического года и после него. Такая обработка обеспечивает сравнимость данных об общем количестве озона на земном шаре.

Для выделения из спектра Солнца более или менее узких областей используют как стеклянные абсорбционные светофильтры (АФ), так и интерференционные фильтры (ИФ). Поэтому мы остановимся несколько подробнее на свойствах этих фильтров.

Каталоги цветного стекла, выпускаемого заводами Шотта в ГДР, Изюмским заводом в СССР и т. д., позволяют выбирать марки АФ с более или менее узкими полосами пропускания и подбирать толщину стекла так, чтобы уменьшить паразитное пропускание света вне этих полос (рис. 9).

Действительно, стеклянные фильтры часто имеют вторичную область прозрачности в ближней инфракрасной области спектра, которую нужно так или иначе устранять, например применяя приемник радиации, нечувствительный в этой области длин волн. Такой приемник действует сам аналогично светофильтру.

Абсорбционные светофильтры меняют несколько свою прозрачность при изменении температуры и со временем и поэтому требуют контроля.

Принцип действия интерференционного светофильтра заключается в том, что между двумя полупрозрачными высокоотражающими поверхностями, находящимися на малом расстоянии, создается разность хода двух интерферирующих лучей. Последняя равна  $n_s d_s$ , где  $n_s$  — показатель преломления, а  $d_s$  — путь луча

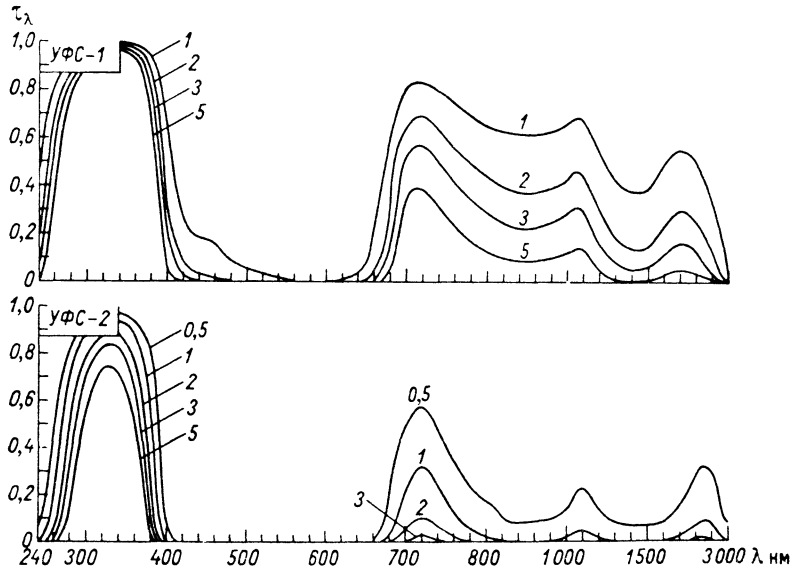


Рис. 9. Примеры кривых коэффициента пропускания  $\tau_\lambda$  стеклянных светофильтров УФС-1 толщиной 1, 2, 3, 5 мм и УФС-2 толщиной 0,5, 1, 2, 3 и 5 мм.

в промежутке между поверхностями. Такими поверхностями могут служить, например, тонкие серебряные слои, а промежуток между ними можно заполнять солями  $MgF_2$ ,  $ZnS$ , криолитом  $Na_3AlF_6$ , а также окисью магния и т. д. В проходящем свете такая комбинация пропускает довольно узкую область спектра. Интенсивность излучения  $\Phi_\lambda$ , прошедшего через нее, определяется по формуле [153]

$$\Phi_\lambda = \frac{\Phi_{0\lambda} t_1 t_2 \alpha}{(1 - \alpha r)^2 + 4\alpha r \sin^2 \frac{\delta_1 + \delta_2 + 2\pi n_s d_s}{\lambda}}, \quad (12.1)$$

где  $\Phi_{0\lambda}$  — интенсивность падающего излучения,  $t_1$  и  $t_2$  — пропускание двух полупрозрачных слоев,  $\alpha$  — пропускание внутреннего слоя, обуславливающего разность хода,  $r$  — средний коэффициент отражения слоев,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — скачки фаз на границе отражающего и

внутреннего слоев, а  $n_s d_s$  — оптическая разность хода лучей (она меняется, очевидно, с изменением угла наклона падающего луча). Из (12.1) сразу видно, что наибольшее  $\Phi$  будет иметь место

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{2n_s d_s}{k},$$

где  $k=1, 2, \dots$ . Это значит, что спектр солнечного света, прошедшего через фильтр, будет иметь ряд максимумов яркости при соответствующих  $\lambda_{\text{макс}}$ , разделенных минимумами. При этом пропускание фильтра, т. е. величина  $\tau = \Phi_\lambda / \Phi_{0\lambda}$ , будет равна в максимумах

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{t_1 t_2 \alpha}{(1 - \alpha r)^2}, \quad (12.2)$$

а в минимумах

$$\tau_{\text{мин}} = \frac{t_1 t_2 \alpha}{(1 + \alpha r)^2}. \quad (12.2')$$

Величина  $\tau_{\text{мин}}$  не обращается в нуль и создает некоторый небольшой общий фон проходящего света всех длин волн. Устранить ненужные максимумы можно, например, добавив подходящие АФ.

Не входя в расчет профиля полосы пропускания и ее полуширины, т. е. интервала  $\omega$ , в котором  $\tau \geq \tau_{\text{макс}}/2$ , приведем на рис. 10 график зависимости отношения  $\tau_{\text{макс}}/\tau_{\text{мин}}$  и отношения полуширины  $\omega'$  к длине волны  $\lambda$  от коэффициента отражения отражающего слоя  $r$ . Видно, что с ростом  $r$  качество фильтра улучшается: растет резкость максимумов  $\tau_{\text{макс}}$  и полоса пропускания становится уже. У хороших ИФ этот фон может составлять десятые доли процента. Его можно еще ослабить, применяя двойные фильтры.

В ультрафиолетовой части спектра серебряные покрытия малопригодны, поэтому их заменяют многослойными отражающими поверхностями, состоящими из ряда слоев диэлектриков. При этом  $r$  можно довести до 0,8—0,9. Очевидно, создание ИФ для ультрафиолетовой области — сложная задача оптической технологии.

Поскольку приборы со светофильтрами могут наблюдать участки спектра различной ширины, весьма важен вопрос об оптимальной ширине того участка, на котором данный прибор измеряет величину  $\bar{I}_\lambda$ . На первый взгляд, чем уже этот участок, тем легче «привязать» к нему определенный коэффициент поглощения  $\alpha_\lambda$ , избавиться от эффекта Форбса и повысить тем самым точность

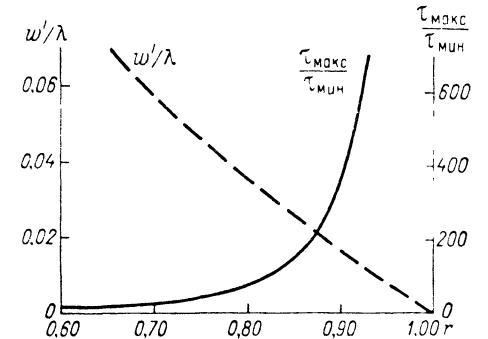


Рис. 10. Характеристики интерференционных фильтров. Отношение  $\tau_{\text{макс}}/\tau_{\text{мин}}$  и отношение полуширины полосы пропускания  $\omega'$  к длине волны  $\lambda$  в функции от  $r$ . По Н. И. Никитинской.

расчетов по формуле (11.4). На самом деле это не так. Очень узкий участок, вырезанный, например, ИФ, может оказаться на крутом склоне одного из пиков кривой  $\alpha_\lambda$  (см., например, рис. 5), и малейшая ошибка в определении  $\lambda_1$  приведет к заметным ошибкам в расчетах  $\alpha_\lambda$  и  $X$ . Именно для того, чтобы избежать таких трудностей, и была выбрана величина щелей спектрофотометра Добсона, пропускающих участки шириной 9 и 30 Å.

В пределах ширины участка спектра, наблюдаемого данным прибором между длинами волн  $\lambda'$  и  $\lambda''$ , необходимо использовать некоторый взвешенный средний коэффициент поглощения  $\bar{\alpha}$ . При этом для отдельных  $\lambda$ , заключенных между  $\lambda'$  и  $\lambda''$ , вес каждого значения  $\alpha_\lambda$  будет пропорционален в наших обозначениях  $I_\lambda T(\lambda)$ , где  $T(\lambda)$  — функция пропускания прибора, пропорциональная прозрачности фильтра  $\tau(\lambda)$  и чувствительности приемника  $S(\lambda)$ . Величина  $T(\lambda)$  равна нулю вне интервала ( $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ).

Если бы поглощение озоном отсутствовало, показания прибора были бы пропорциональны

$$I_1 = \int_{\lambda'}^{\lambda''} I_{0\lambda} \cdot 10^{-\beta\lambda^m} T(\lambda) d\lambda.$$

Примем, что средний, не зависящий от длины волны  $\lambda$  коэффициент поглощения озона  $\bar{\alpha}$  дает ослабление радиации в интервале ( $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ), равное ослаблению, наблюдаемому прибором. Последнее, очевидно, можно вычислить, если проинтегрировать (11.4) в пределах ( $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ) с учетом приборной функции  $T(\lambda)$ . Полагая  $\delta = 0$ , находим, что отсчет прибора при этом должен быть пропорционален

$$I_2 = \int_{\lambda'}^{\lambda''} I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_\lambda X - \beta\lambda^m} T(\lambda) d\lambda = 10^{-\bar{\alpha}\mu X} I_1.$$

Наблюдаемое же  $I_2$ , очевидно, зависит от переменного  $\alpha_\lambda$ :

$$I_2 = \int_{\lambda'}^{\lambda''} I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_\lambda \mu X - \beta\lambda^m} T(\lambda) d\lambda.$$

Соответственно осредненный коэффициент  $\bar{\alpha}$  равен

$$\bar{\alpha} = -\frac{1}{\mu X} \lg \frac{\int_{\lambda'}^{\lambda''} I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_\lambda \mu X - \beta\lambda^m} T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda'}^{\lambda''} I_{0\lambda} \cdot 10^{-\beta\lambda^m} T(\lambda) d\lambda} = \bar{\alpha}(\mu X, m).$$

Этот коэффициент зависит от количества озона  $X$ , от  $\mu$  и от части от соответствующего значения  $m$ . Выражение (12.1) обобщает понятие об эффекте Форбса с учетом функции прибора  $T(\lambda)$ . Как показали Ванье и Уордл [382], для пары длин волны А (3055—

3254 Å) при изменении  $\mu X$  от 0,3 до 1,9 ( $\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2$ ) меняется на 0,003. Для прибора с фильтрами, например для ОФЭТ, описанного А. Л. Ошеровичем и С. Ф. Родионовым [97] (см. ниже), соответственно взвешенное  $\bar{\alpha}$  для  $\mu = 3$  уменьшается с 0,355 до 0,249 при увеличении  $\mu X$  от 0,3 до 1,9. Поскольку  $\bar{\alpha}$  само зависит от  $X$ , расчет последнего по формуле (11.4), согласно показаниям прибора с фильтрами, должен идти путем последовательных приближений.

### § 13. Спектрофотометр Добсона

Спектрофотометр Добсона — широко распространенный за рубежом в настоящее время прибор, одновременно и сетевой, и стандартный. Он может применяться для наблюдения озона по прямому свету Солнца, Луны и по рассеянному свету неба. Используя его, обеспечивают однородность данных об общем количестве озона и о его вертикальном распределении, наблюдаемом по методу обращения (см. § 18) на всем земном шаре.

Мы опишем здесь конструкцию прибора Добсона, применявшуюся во время Международного геофизического года, и некоторые ее позднейшие улучшения. То и другое может быть интересно и для исследователей, пользующихся приборами других типов.

Спектрофотометр Добсона — двойной монохроматор, построенный так, чтобы максимально ослабить рассеянный внутри прибора свет. Вся его оптика — кварцевая, прозрачная для ультрафиолетовой радиации [188].

Пучок света, например, от Солнца или Луны вводится в прибор с помощью специального направляющего приспособления (рис. 11). Луч проходит через окно 7 и призмой полного внутреннего отражения 10 направляется на щель 8 шириной 0,4 мм. Далее он проходит плоскопараллельную кварцевую пластинку 9, небольшим поворотом которой можно немного смещать луч вверх или вниз и тем самым направлять на основную щель 11 требуемую длину волны, если из-за температурных деформаций прибора эта длина «сбивается». Луч проходит дважды кварцевую призму 17, отразившись от расположенного за ней зеркала 18. При этом луч разлагается в спектр. Участки спектра, соответствующие выбранным длинам волн  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , падают соответственно на щели 11 и 12 шириной 0,4 и 1,2 мм, пропускающие спектральные интервалы в 9 и 30 Å. На пути луча, соответствующего большей длине волны  $\lambda_3$ , расположен оптический клин 14, который может ослаблять в определенном отношении яркость этого луча. Можно выделить еще и третий луч, например в синей части спектра, и через ахроматизирующую линзу 1 сфокусировать его на щели 13. Наблюдая его, можно контролировать прозрачность атмосферы и аэрозольное ослабление (см. § 17). Далее лучи, прошедшие щели 11 и 12, снова собираются призмой 2 и, пройдя вторую компенсирующую пластинку 3, возвращающую на исходное место луч, смещенный пластинкой 2, падают через щель 4 и собирающую линзу 5 на фотоумножитель 6,

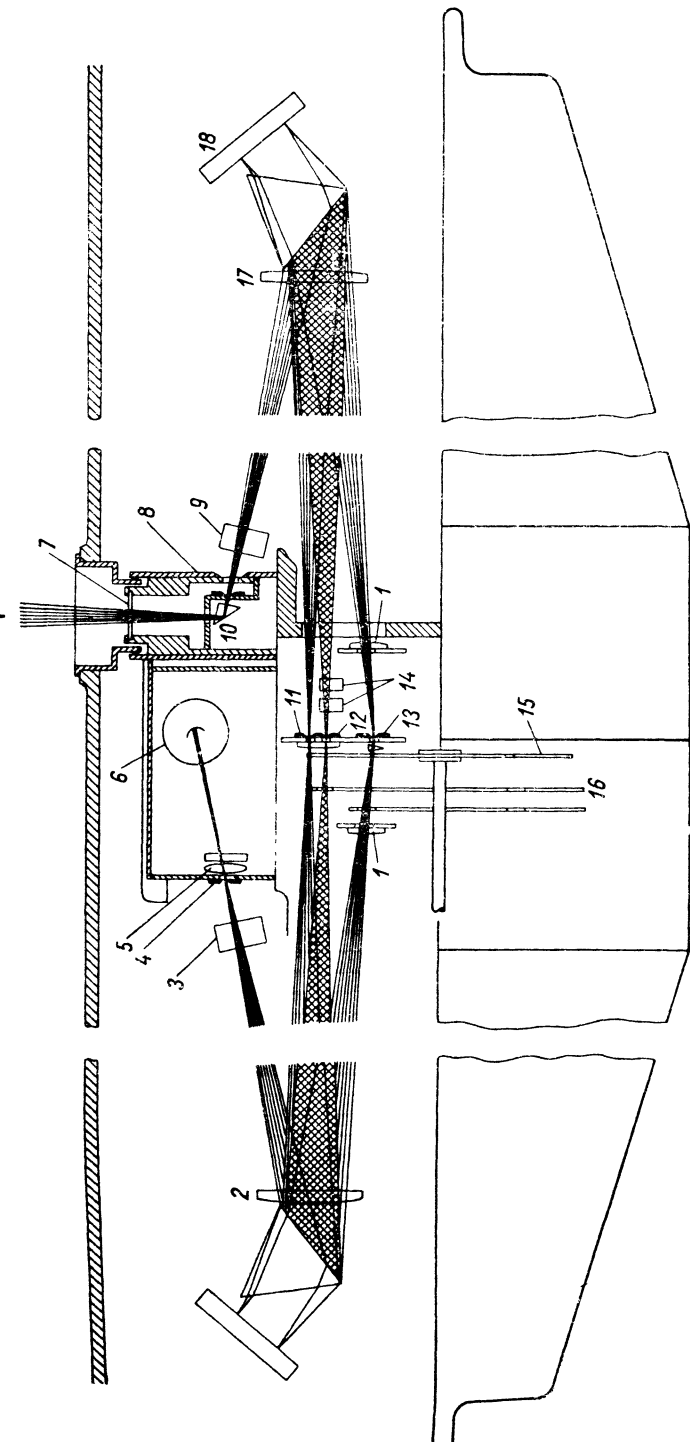


Рис. 11. Спектрофотометр Добсона. Оптическая схема.

работающий при напряжении 1200 В. Обтюратор 15 с секторными прорезами, вращаемый мотором, позволяет прерывать попеременно лучи  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  с частотой порядка 22 Гц (в новых моделях 80 Гц), а заслонка 16 позволяет выбрать пару длин волн:  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  либо  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$ .

Переменный ток фотоумножителя, возникающий при неодинаковой интенсивности радиации длин волн  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , подается на трехкаскадный усилитель. Ток выпрямляется далее механическим коммутатором, насаженным на одну ось с обтюратом 15, и измеряется микроамперметром. Когда с помощью оптического клина удастся выравнять яркость  $\lambda_2$  и  $\lambda_1$ , выпрямленный ток обращается в нуль. Отсчет клина в этот момент и позволяет определить  $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_3}$ . Аналогично можно определить и  $I_{\lambda_3}/I_{\lambda_4}$ . Затем по (11.4) вычисляют  $X$ .

Угол зрения спектрофотометра Добсона довольно велик, и поэтому ошибки, связанные с движением Солнца либо с неточностью наводки, незначительны [300].

Весь прибор смонтирован на тележке, позволяющей вывозить его для наблюдений на открытое место.

Для повышения чувствительности, например, при наблюдении наиболее коротких длин волн при низком Солнце его изображение фокусируют на входной щели 8. При этом в приборе рассеянный свет усиливается и уменьшает точность наблюдения, но зато уменьшается влияние ореола вокруг Солнца.

Усилитель тока позволяет применять спектрофотометр также и для наблюдения лунного света, хотя последний приблизительно в 600 000 раз слабее солнечного. При этом несколько изменяются эффективные значения  $\alpha_1 - \alpha_2$ , например для пары D уменьшаясь до 0,345.

В последние годы были предложены многочисленные усовершенствования спектрофотометра Добсона. Сен-Рой [365] заменил выпрямляющий механический коммутатор кристаллическим диодом. Он устранил, в частности, угольные щетки коммутатора, бывшие источником пыли в приборе. Были предложены различные типы усилителей вместе с устройствами, контролирующими фазу выходного тока. Для наблюдений в Арктике Олафсон устроил специальный перископ, выпускаемый через отверстие в крыше дома наблюдателей [304]. Грасник рекомендовал для наблюдений при низких температурах помещать внутри прибора маленький вентилятор, выравнивающий температуру его частей [229].

Калибровку спектрофотометра можно делать либо с помощью водородных ламп, либо путем сравнения двух спектрофотометров — рабочего и стандартного. Заметим, что необходим также контроль качества основной части прибора — фотометрического клина, хотя его углеродное чернение сравнительно устойчиво.

Подробный анализ весьма тщательных ежечасных наблюдений по спектрофотометру, произведенных Лосевой-Дзевульской в Бельске (Польша) летом и зимой, показал, что среднее квадратическое

отклонение отдельного отсчета прибора  $\sigma(X)$  составляет около  $(5 \div 6) \cdot 10^{-3}$  см. Поскольку вероятная ошибка равна  $0,67\sigma$ , можно считать с вероятностью 50%, что отдельное наблюдение по спектрофотометру дает значение  $X$  с отклонением в  $(3 \div 4) \cdot 10^{-3}$  см (мы и далее будем пользоваться единицей  $10^{-3}$  см, не указывая ее для краткости).

Во время сравнений озонометрических приборов в Воейково [20], организованных Н. П. Бессоновым и др., между 24 мая и 9 июня 1969 г., дневные серии наблюдений по спектрофотометру Добсона № 108 новейшего выпуска по sdвоенной паре волн D дали  $\sigma(X) = 6 \div 19$ , в среднем 11. В это значение  $\sigma(X)$ , однако, входили, кроме случайных ошибок прибора, также и действительные изменения  $X$  в течение дня. Наблюдения по паре C дали несколько большее значение  $\sigma(X) = 5 \div 20$ , в среднем 13. Действительное значение  $\sigma(X)$ , за вычетом вклада изменений  $X$ , должно быть несколько меньше указанных величин 11 и 13: соответствующая вероятная ошибка расчета средней суточной поэтому немного меньше 8—9, что согласуется со сделанными выше выводами из наблюдений в Бельске.

Таким образом, вероятная ошибка отсчета  $X$  по спектрофотометру Добсона около 2%.

В разное время предлагались различные приборы, построенные на принципе спектрофотометра Добсона, но имеющие те или иные особенности или преимущества по сравнению с ним. К Международному геофизическому году в СССР для Московского государственного университета был создан сходный прибор на базе двойного монохроматора ДМР-1, описанный В. А. Иозенасом и А. П. Кузнецовым [64]. В 1966—1968 гг. в СССР А. С. Бритаев с сотрудниками создал полукompенсационный спектральный озонометр [30] на базе гораздо более компактного монохроматора ДМР-4, выпускаемого серийно советской оптической промышленностью. В нем был испытан так называемый метод гашения. Было обращено внимание на то, что при зенитных расстояниях Солнца, при которых ведутся наблюдения (в Москве, например, от 30 до 80°), интенсивность радиаций  $I_{\lambda_1}$  и  $I_{\lambda_2}$  меняется в  $10^2$ — $10^3$  раз, вследствие чего необходимо, чтобы применяемый в приборе ФЭУ имел линейную характеристику в таком широком диапазоне измеряемых интенсивностей радиации. Чтобы избежать этой трудности, в новый прибор введено переменное ослабление радиации при помощи черненых латунных сеток или светофильтров из платины, напыленной на кварцевые пластинки. Эти ослабители помещаются перед входной щелью монохроматора.

Прибор состоит из монохроматора 1-го типа со сложением дисперсий. Монохроматор обладает высоким разрешением в ультрафиолетовой области спектра — около 33 Å/мм; в нем в качестве приемника радиации применен фотоэлектрический умножитель типа ФЭУ-18А. Калибровочное устройство, приданное прибору, имеет источник постоянного излучения — колбу с люминофором, светя-

щимся под действием газообразного трития. Прибор расположен на специальной турели, позволяющей легко поворачивать его на 360° по азимуту и на 90° по высоте. Благодаря такому устройству прибор может работать как в стационарных условиях, так и в экспедициях, на корабле и т. д. Во время упомянутых сравнений в Воейково в 1969 г. он дал весьма удовлетворительные результаты.

Уордл на симпозиуме в Монако в 1968 г. [418] описал новый спектрофотометр, использующий вместо фотоумножителя счетчик

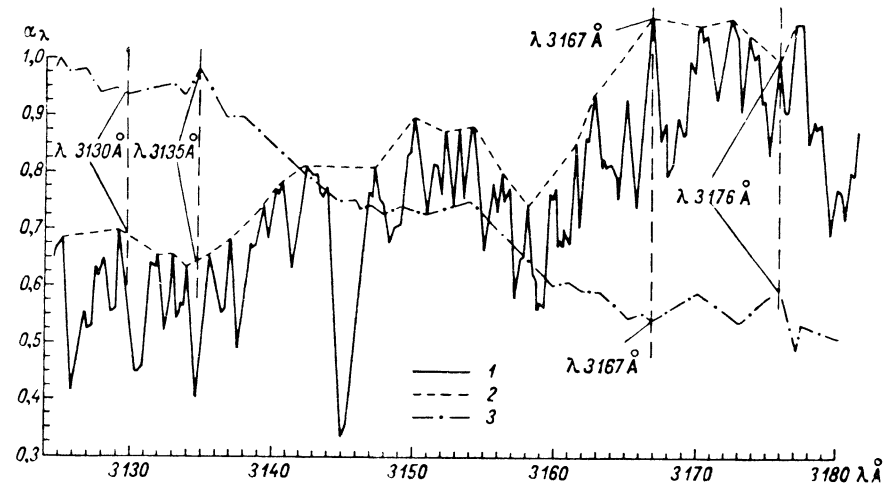


Рис. 12. Кривые распределения энергии в спектре Солнца (1), в непрерывном спектре (2) и ход коэффициента поглощения озоном  $\alpha_{\lambda}$  (3). Область 310—3180 Å.

По Р. С. Стебловой.

фотонов. Показания последнего автоматически осредняются за интервал времени 10 с. Это позволяет избежать применения оптических клиньев и делает спектрофотометр абсолютным прибором.

Наконец, на том же принципе работал звездный астрофотометр, описанный Уолшоу и Уордлом и применявшийся в Арктике в Резольюте в 1963—1964 гг. Для повышения чувствительности этот прибор включал телескоп (прибор наблюдал свет звезд, наиболее яркая из которых была в  $10^{11}$  раз слабее Солнца). Для разложения света в спектр в приборе применялась дифракционная решетка. Прибор использовал сравнительно широкие спектральные интервалы 3075—3130 и 3195—3230 Å. Для наблюдения озона были наиболее благоприятны голубоватые звезды класса А, как, например, Вега в созвездии Лиры, имеющая температуру около 11 000° С. Максимум излучения ее лежит как раз в ультрафиолетовой части спектра около 3000 Å [415].

Возможно наблюдение озона и с помощью спектрографа — одновременно по большому числу пар длин волн в ультрафиолетовой области спектра. Такие наблюдения проводили Э. и А. Васси [397], Р. С. Стеблова [112] и В. А. Филимохин [122]. Стеблова в 1952—1959 гг. воспользовалась для этого кварцевым спектрографом

ИСП-22 с разрешением 15—26 Å/мм в изучаемой области спектра и спектрографом СП-49 с несколько меньшим разрешением 80 Å/мм. Она производила наблюдения как днем при Солнце, так и ночью по лунному свету. В позднейших наблюдениях ей удалось достигнуть разрешения 0,3—0,4 Å/мм.

На рис. 12 приведен образец промера одной из спектрограмм Стебловой в области спектра 3130—3180 Å. Кривая 2 характеризует предполагаемое распределение энергии в спектре луча Солнца, прошедшего содержащую озон атмосферу, в том случае, если бы не было в этом спектре фраунгоферовых линий. Резкие и многочисленные провалы на кривой 1, изображающей действительное распределение энергии, созданы именно фраунгоферовыми линиями поглощения, которыми эта часть спектра Солнца «заселена» очень плотно. В частности, пара длин волн 3167—3176 Å, которую Стеблова выбрала для определения температуры озонного слоя, удачно приходится на интервал между линиями поглощения.

Наблюдая большое число таких пар, гораздо легче исключить при расчете величину  $L_0$  внеатмосферной постоянной и даже  $\delta$  — аэрозольное ослабление. Поэтому А. Васси считает наблюдения с помощью спектрографа абсолютным методом озонметрии.

Для ускорения промера спектрограмм Филимонихин создал устройство для быстрого сканирования солнечного спектра, причем непосредственно в течение примерно 20 с получается кривая интенсивности  $I_\lambda$  в функции  $\lambda$ .

## § 14. Фильтровые приборы

Выделение определенных длин волн с помощью светофильтров гораздо проще, чем с помощью преломления в призмах или отражения от дифракционных решеток. При этом не нужна дорогостоящая и иногда труднодоступная оптика из кристаллического кварца и требуется только фотоэлемент или фотоумножитель с кварцевым или увиолевым окном. Именно из-за простоты изготовления и работы с ними приборы со светофильтрами весьма распространены.

Еще при первых наблюдениях Фабри, Бюиссона и Добсона применялись светофильтры, сделанные из серебра, напыленного на кварцевую пластинку. Но предком современных фильтровых приборов был созданный в 1939 г. озонметр Кобленца и Стэра, использовавших кадмиевый фотоэлемент с простейшим усилителем и набор из четырех светофильтров. С таким прибором Стэр получил довольно длинный ряд наблюдений за озоном в Вашингтоне (США) [371]. Подобный же принцип этот автор [168] применил и в конструкции первого озонного радиозонда.

В Ленинградском государственном университете в 1949 г. С. Ф. Родионов, А. Л. Ошерович и Е. В. Рдултовская [106] разработали для наблюдений озона электрофотометр с сурьмяно-цезиевым фотоэлементом, позднее замененным ими фотоумножителем ФЭУ-18. Они применили набор светофильтров, серебряных и стек-

лянных, позволявших вести наблюдения в участках спектра с максимумами пропускания от  $\lambda_{\text{макс}} = 3140$  Å до  $\lambda_{\text{макс}} = 3900$  Å. В 1957 г. Ш. А. Безверхний, А. Л. Ошерович и С. Ф. Родионов [9] создали прибор ОФЭТ-3 (озонметр электрофотометрический трехканальный) с тремя светофильтрами. Один из них был изготовлен по методике С. Н. Андреева из боратного стекла ( $\lambda_{\text{макс}} = 3130$  Å, ширина полосы пропускания 160 Å), второй представлял комбинацию стеклянных фильтров с  $\lambda_{\text{макс}} = 3250$  Å или  $\lambda_{\text{макс}} = 3700$  Å, третий — интерференционный фильтр с  $\lambda_{\text{макс}} = 4100$  Å.

Поскольку стеклянные светофильтры пропускают обычно сравнительно широкий участок спектра, приходится, как мы уже сказали в § 12, пользоваться при расчетах по формуле (11.4) некоторой «эффективной длиной волны» для данного фильтра. Если обозначить через  $S_\lambda$  спектральную чувствительность прибора, через  $\tau_\lambda$  — коэффициент пропускания фильтра, то наибольшая величина отсчета по прибору придется на длину волны  $\lambda_{\text{макс}}$ , дающую максимум функции:

$$S_\lambda \tau_\lambda I_\lambda = S_\lambda \tau_\lambda I_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_\lambda \mu X - \beta_\lambda m - \delta_\lambda m'} \quad (14.1)$$

Зная  $\lambda_{\text{макс}}$ , логично использовать при расчетах количества озона величину  $\alpha_{\text{макс}}$ , соответствующую  $\lambda_{\text{макс}}$ .

Величина  $\alpha_{\text{макс}}$  для данного светофильтра и прибора, как мы видели в § 12, непостоянна и зависит от  $\mu X$  и  $m$ . При росте  $\mu$  и  $m$  величина  $I_\lambda$  ослабевает заметнее в области более поглощаемых волн в пределах пропускаемого фильтром участка спектра. Вместе с эффектом молекулярного рассеяния это смещает обычно максимум произведения (14.1) к длинноволновому концу участка.

Светофильтры применены и в универсальном озонметре, сконструированном Г. П. Гущиным в 1959—1961 гг. [49]. Этот прибор, называемый «озонметр М-83», сейчас широко применяется на сети озонметрических станций СССР. Общий вид озонметра изображен на рис. 13. В нем луч Солнца (Луны или рассеянного света неба), пройдя входную диафрагму, защитную кварцевую пластинку

Таблица 10

Эффективные длины волн  $\lambda_{\text{макс}}$  (Å) и коэффициенты пропускания  $\alpha_{\text{макс}}$  для озонметра М-83. По Г. П. Гущину

X см	$\lambda, \text{Å}$	Зенитное расстояние Солнца $\zeta^\circ$				
		80	70	60	50	30
0,20	$\lambda_{\text{макс}}$	3280	3240	3220	3200	3180
	$\alpha_{\text{макс}}$	0,090	0,160	0,213	0,274	0,362
0,32	$\lambda_{\text{макс}}$	3280	3260	3240	3220	3200
	$\alpha_{\text{макс}}$	0,090	0,118	0,160	0,213	0,274
0,44	$\lambda_{\text{макс}}$	3280	3260	3240	3240	3220
	$\alpha_{\text{макс}}$	0,090	0,118	0,160	0,160	0,213

и выходную диафрагму, попадает на светофильтр и далее на фотоэлемент (СЦВ-6) либо фотоумножитель (ФЭУ-18). Революрное устройство позволяет сменять светофильтры.

Для наблюдения озона в этом приборе применяются светофильтры, при которых максимум чувствительности прибора  $S_{\lambda_{\max}}$  приходится на  $\lambda_{\max} = 3140$  и  $3690$  Å, с шириной полос пропускания, равной соответственно 210 и 220 Å (рис. 14). Соответствующие эф-

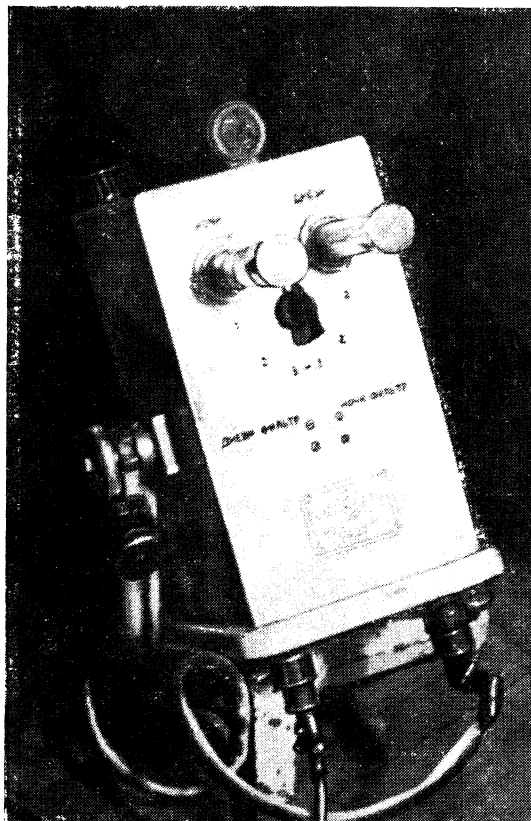


Рис. 13. Общий вид универсального озонметра.

фективные длины волн  $\lambda_{\max}$  и значения  $\alpha_{\max}$  для первого светофильтра приведены в табл. 10.

Разрывы в ходе  $\alpha_{\max}$ , заметные в табл. 1, требуют, однако, еще уточнения.

Фотоумножитель озонметра включен в цепь усилителя. Усиление можно менять, в 250 раз увеличивая его, например, при наблюдении слабого света Солнца, находящегося низко над горизонтом, либо света Луны. Угол зрения озонметра равен около  $6^\circ$ .

Показания озонметра заметно зависят от температуры, влияющей на прозрачность светофильтров и т. п. Поэтому в его показаниях нужно вводить поправки на температуру.

Поскольку эффективная длина волны  $\lambda_{\max}$  меняется с  $\zeta$  и  $X$ , вычисление  $X$  становится более сложным. Для него нужно применять специальную номограмму (рис. 15), на которой по оси ординат отложено отношение (наблюдаемое в данный момент)

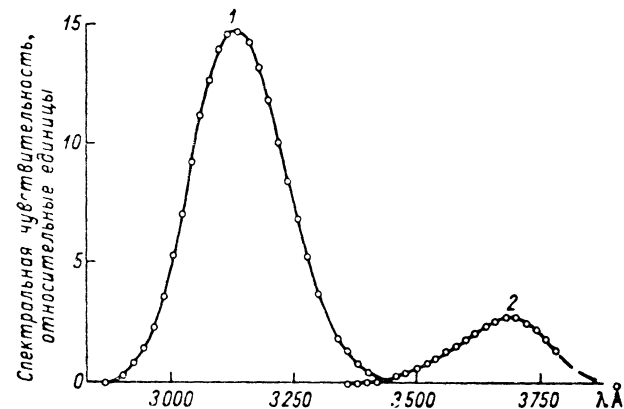


Рис. 14. Кривые спектральной чувствительности универсального озонметра в двух областях спектра при температуре  $16^\circ\text{C}$ . По Г. П. Гушину.

1)  $\lambda_{\max} = 3140$  Å. 2)  $\lambda_{\max} = 3690$  Å.

$(I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2})k_t$ , где  $k_t$  — коэффициент температурной градуировки прибора, а по оси абсцисс —  $\zeta$ . На номограмме проведены кривые, соответствующие ряду значений  $X$ . При построении этой номограммы было положено, что  $\delta_1 - \delta_2 = 0$ . Для мест, расположенных на большой высоте над уровнем моря, где  $\mu$  и  $m$  при том же зенитном расстоянии Солнца меньше, чем при  $z = 0$ , нужно строить особые номограммы.

По оценке Гушина, вероятные ошибки озонметра равны примерно 5% без учета аэрозольной поправки. Неопределенность последней может вносить ошибку еще около 5%.

Во время упомянутых выше сравнений озонметрических приборов СССР в Воейково в 1969 г. были проведены наблюдения по двум озонметрам. Прибор М-83 № 24 в отдельные дни давал  $\sigma(X) = (19 \div 32) \cdot 10^{-3}$  см, в среднем 24, озонметр № 61 давал  $\sigma(X) = 13 \div 24$ , в среднем 19. Как мы уже отметили ранее, в эти значения входят, помимо случайных ошибок прибора, и действительные изменения  $X$  в течение дня. Средние суточные значения  $X$  оцениваются по озонметру М-83 с вероятной ошибкой  $0,67\sigma$ , т. е. около  $(13 \div 16) \cdot 10^{-3}$  см, или 4—5% [20]. Этот вывод согласуется с указанной выше оценкой Гушина.

Следует указать, что и конструкция озонметра М-83, и вообще принцип фильтровых приборов не раз подвергались довольно суровой критике. В частности, Уордл на симпозиуме в Монако в 1968 г. пришел к заключению, что «эффект конечного интервала длин волн является серьезным препятствием для применения приборов с фильтрами» [419]. Результаты годичных сравнений озонметра М-83 и спектрофотометра Добсона в Софии привели Божкова к аналогичному выводу [151]. Он обнаружил, что расхождения обоих прибо-

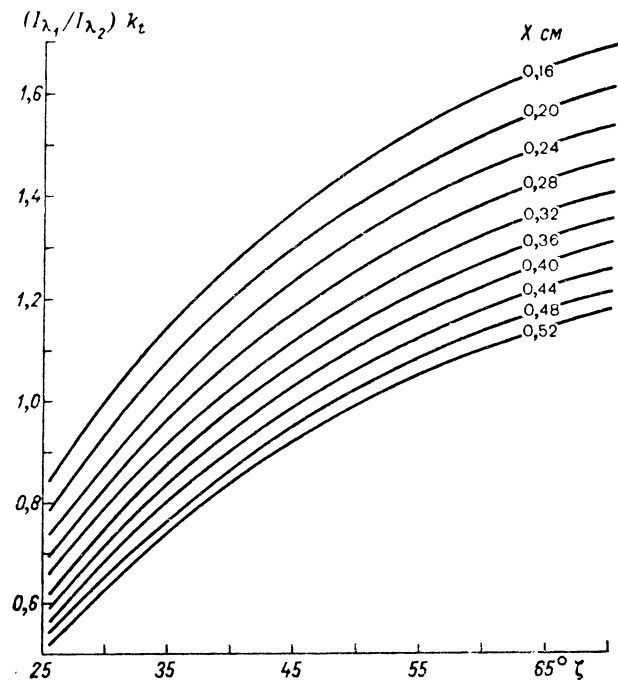


Рис. 15. Номограмма для определения общего содержания озона при наблюдениях на уровне моря. По Г. П. Гуцину.

ров имеют систематический характер, возрастают с увеличением  $\mu$  и достигают 20—30% при  $\mu > 2$ . Расхождения эти еще увеличиваются при дальности видимости менее 5 км, т. е. при наличии дымки. Это последнее замечание Божкова относится, правда, уже к другому вопросу, который мы обсудим в § 17,— к введению аэрозольной поправки.

Можно полагать, что применение фильтровых приборов на сети станций возможно, но при условии очень подробного исследования их ошибок, эффективных коэффициентов пропускания фильтров и пр.

На аналогичном принципе — применении светофильтров — устроен и самолетный озонметр Гуцина [45], впервые испытанный

им в полетах в конце 1957 г. В нем имелись две комбинации стеклянных светофильтров советского производства (ЖС-3+УФС-2 и СЗС-18+УФС-2), выделяющие соответственно участки с  $\lambda_{\text{макс}} = 3110 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\text{макс}} = 3720 \text{ \AA}$ , шириной 200 и 150  $\text{\AA}$ . Приемником радиации служил магниевый фотоэлемент, нечувствительный к свету с  $\lambda > 3900 \text{ \AA}$ .

Наблюдения в полете ведут через открытый иллюминатор либо через иллюминатор с кварцевой пластинкой вместо стекла.

Самолет позволяет вести наблюдения озона выше облаков и слоев аэрозоля и дымки. Так, при затмении Солнца 15 февраля 1961 г. автор этой книги провел озонметрические наблюдения над Крымом с высоты 3000 м, над плотным покровом слоисто-кучевых облаков. С самолета можно сделать за несколько часов горизонтальный разрез распределения  $X$ , например, в антициклоне, над струйным течением и т. д. Однако график, подобный графику на рис. 15, нужно строить для каждой высоты, на которой велось наблюдение.

## § 15. Наблюдения озона по видимой части спектра

Идея вычислять общее количество озона по поглощению в полосах Шаппю всегда привлекала метеорологов своей простотой и возможностью использовать легкодоступные методы актинометрии. При этом можно избежать как применения кварцевой оптики, так и затруднительного иногда выделения очень узких спектральных интервалов. Менее опасен тут и рассеянный внутри прибора свет. Полосы Шаппю удобны тем, что коэффициент поглощения в них не зависит от давления и мало меняется с изменением температуры.

Насколько нам известно, коэффициенты поглощения впервые вычислил Коланж в своей диссертации 1924 г. [169]. Но еще до публикации его расчетов Кабанн и Дюфэй [160] использовали коэффициенты поглощения для того, чтобы извлечь данные об озоне из очень старых материалов наблюдений, проведенных для совершенно иной цели. Это были болометрические наблюдения в 40 областях солнечного спектра, осуществленные и обработанные Фаулем в обсерватории Маунт-Вильсон в США между 1905 и 1913 г. и в Вашингтоне в 1903—1907 гг., а также наблюдения Линдхольма в Упсале в 1912 г. Все они обнаружили заметное поглощение в области спектра между 5000 и 6230  $\text{\AA}$ , позволившее вычислить многолетнее среднее общее количество озона (табл. 11).

Оставалось, однако, неясно, можно ли такой способ применить для ежедневных определений  $X$ .

Кабанн и Дюфэй по болометрическим данным обнаружили в 1913 г. повышенное помутнение атмосферы, не наблюдавшееся до 1911 г. Оно было одинаковым по всему спектру и увеличивало  $\delta$  на 0,0111. Его приписали вулканической пыли, выброшенной при извержении вулкана Катмай на Аляске в 1912 г. Так возникло



понятие об основной трудности метода наблюдений видимой части спектра — о введении поправки на изменчивость количества аэрозоля. Когда Вульф и Циммерман в 1954 г. [427] попытались вычислить  $X$  из сделанных в США болометрических наблюдений за отдельные дни, им уже пришлось ввести представление о «цветном» аэрозоле, коэффициент ослабления которого зависит от  $\lambda$  и выражается эмпирической формулой

$$\delta = \frac{c}{\lambda^2} + \xi. \quad (15.1)$$

По наблюдениям семи длин волн между 4700—7220 Å они определили методом матриц значения постоянных  $\psi = 0,00149$  мкм<sup>2</sup>,  $\xi = 0,00131$  и нашли, например, из наблюдений на Тейбл-Маунтин 29 сентября 1953 г.  $X = 0,256$  см.

Таблица 11  
Общее количество озона, определенное по полосам поглощения Шапью

Автор	Место наблюдений	Годы наблюдений	Среднее $X$ (см)
Фауль	Вашингтон Маунт-Вильсон	1903—1907	0,366
		1905—1906	0,359
		1909—1910	0,304
		1910—1911	0,320
		1913	0,394
Линдхольм	Упсала	1912	0,303

Выражение (15.1) описывает монотонный ход  $\delta$ , поэтому оно непригодно в тех случаях, когда  $\delta$  имеет в видимой части спектра максимум либо минимум.

Позднее Хехас [235] провел несколько наблюдений по сходной методике, но наблюдал всего три участка спектра.

Более детально этот вопрос рассмотрели К. С. Нигматуллина и В. П. Сорокин [92, 93], объединившие наблюдения за пятью длинами волн в солнечном спектре с независимыми определениями  $X$  по озонметру. Для этой цели они построили специальный регистрирующий электрофотометр с интерференционными световыми фильтрами, пропускающими длины волн от 3700 до 5936 Å. Наблюдения 1965—1966 гг., проведенные в весьма разнообразных климатических условиях (горы Кавказа и Западный Тянь-Шань, Черноморское побережье), позволили Нигматуллиной предложить эмпирическую формулу, описывающую довольно широкий класс наблюдаемых функций  $\delta(\lambda)$ :

$$\delta = \ln a\lambda + b\lambda^{-1,5}. \quad (15.2)$$

Коэффициент  $a$  и  $b$  Нигматуллина определила из упомянутых спектральных наблюдений и обнаружила, что  $b$  более изменчиво, чем  $a$ . В частности, например, в Карадаге 7 июля 1966 г. в среднем за день  $\ln a = -6,76$ ,  $b = 7,3 \cdot 10^3$ , а  $\delta$  менялось от 0,12 при  $\lambda = 5936$  Å до 0,07 при  $\lambda = 3700$  Å. Значения  $X$ , полученные таким

способом летом 1966 г. в Карадаге, были равны 274 и 272, в 1965 г. в Кызылче (Западный Тянь-Шань)  $262 \cdot 10^{-3}$  см.

Использование функций, подобных (15.2), открывает путь независимого определения количества озона сравнительно простым способом.

Следует помнить, что поглощение в полосах Шапью «присутствует» также и в явлениях сумерек и зари. На это указывал Дюбуа еще в 1951 г.

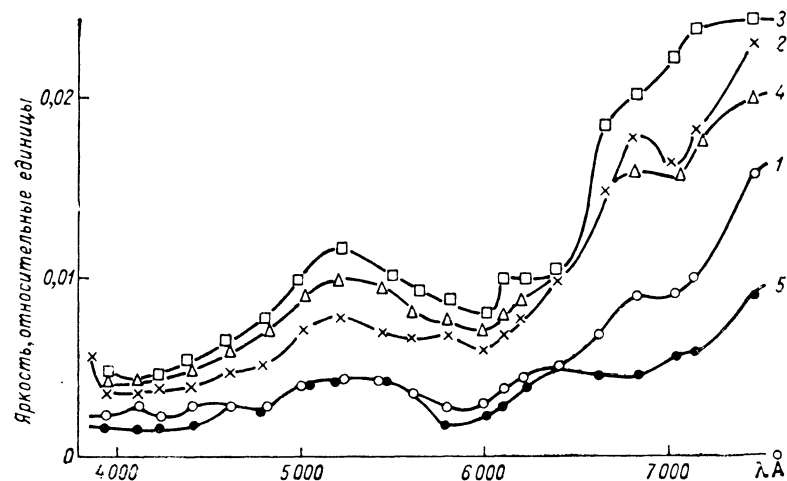


Рис. 16. Спектральное распределение яркости в зари. Джурун, Актюбинская область, вечер 16 июня 1955 г. Солнце находится на  $11^{\circ} 16'$  ниже горизонта. По А. Х. Дарчия.

Высота над горизонтом (°): 1—1,5, 2—3, 3—5, 4—7, 5—9.

В 1954—1955 гг. А. Х. Дарчия [56], наблюдая спектры зари на угловых высотах  $1-9^{\circ}$  над горизонтом над зашедшим Солнцем, обнаружил во многих случаях созданный озоном «провал» в этих спектрах между 5800 и 6100 Å (рис. 16). Он даже заметил, что «в свежих чистых массах воздуха содержание озона значительно больше, чем в сильно прогретых и замутненных». В Алма-Ате сильный зоревой эффект озона наблюдался при затоках холодного воздуха с севера, что хорошо соответствует нашим представлениям о циркуляции озона.

В 1962 г. Фольц и Гуди [412] сравнили теоретические и наблюдаемые в обсерватории Блю-Хилл кривые спектрального состава сумеречного света (от зенита неба). Они тоже обнаружили очень сильное влияние озона в виде глубокого провала экспериментальной спектральной кривой около 6000 Å. Несложная теория позволила им установить приближенную связь между яркостью сумерек в красной, оранжевой и зеленой частях спектра и общим количеством озона. Эта теория, как полагают авторы, «может дать основание для конструкции простого и дешевого озонметра».

Как мы уже упоминали, во время затмения Луны на ее диск падает тень Земли, окруженная тенью земной атмосферы, сходящей снаружи на нет. При этом лучи Солнца, проникшие до поверхности Земли и затем вернувшиеся к границе атмосферы, т. е. дважды прошедшие толщу последней, преломляются примерно на угол  $1^\circ 10'$ . Лучи, проникшие до высоты 10 км, отклонены на  $17'$ , до высоты 30 км — на  $1'$ . Таким образом, тень слоя озона как бы растянута на  $16'$ , т. е. на  $1/2$  диаметра лунного диска. Нижний из этих лучей проходит наискось весь слой озона; поглощающая толща последнего может достигнуть для такого луча  $2\mu(90^\circ) \cdot X$ , что равно примерно 20 см. Даже слабое поглощение в полосах Шаппюи должно при этом давать синеватую каемку у земной тени, упавшей на Луну. Длина участка этой каемки, проектирующегося на диск Луны, соответствует  $40^\circ$  земного меридиана. Таков пояс земной поверхности, озонная тень которого может быть видна одновременно при затмении.

Идею наблюдения озона при затмениях Луны изложил акад. В. Г. Фесенков в своих работах 1932—1960 гг. [119, 121]. Барбье, Шалонж и Вигру пытались наблюдать таким способом затмение 2—3 марта 1942 г. [146]. При этих опытах выяснилось, что озонная тень имеет не синеватую, а зеленоватую окраску и что она довольно изменчива, вероятно, из-за оптической неоднородности атмосферы.

К сожалению, Солнце не точка, а шар с видимым угловым диаметром  $32'$ , и озонная тень на лунном диске сильно размыта в ширину. Поэтому наблюдения за озонной тенью и их интерпретация нелегки. К тому же и лунные затмения сравнительно редки и могут давать лишь отрывочные сведения об озоне.

### § 16. Наблюдения озона по инфракрасному участку спектра

Мы уже упоминали в главе II, что в 1904 г. Онгстрем доказал существование нескольких полос поглощения озона в инфракрасной области спектра и, в частности, очень интенсивной полосы между 9,1 и 10 мкм [142]. При наблюдениях в Упсале 24—25 марта 1904 г. он обнаружил эти полосы также и в солнечном спектре и высказал мысль, что «содержание озона в верхних слоях атмосферы должно быть более богатым и более устойчивым, чем в более низких слоях».

В 1941 г. Стронг [375] доказал, что поглощение озоном в полосе  $\lambda = 9,6$  мкм сильно зависит от давления воздуха. Он предположил, что эту связь можно использовать для определения высоты слоя озона в атмосфере. В 1952—1954 гг. Гуди и Уолшоу [222] наблюдали в Кембридже поглощение солнечной радиации на участке спектра между 9,112 и 9,814 мкм, которое при небольших  $\mu$  достигало 60% (эквивалентная ширина полосы была порядка 4200 Å). Из этих наблюдений они попытались определить эффективное давление  $p$  «центра» слоя озона и его высоту  $h_p$ .

Позднее Эпштейн, Остерберг и Адель [208] предложили иной способ определения  $h_p$ . Они рекомендовали использовать для этого, кроме наблюдений полосы поглощения 9,57 мкм, также величину собственного излучения озона в этой полосе (т. е. эффективную температуру слоя озона) и данные об общем количестве водяного пара в атмосфере. В 1956 г. Международная комиссия по атмосферному озону собрала в Лондоне специальное совещание о методах наблюдения озона по инфракрасной части спектра. Идеи, изложенные Гуди на этом совещании, легли в основу нового способа определения озона отдельно в четырех слоях атмосферы (1000—300, 300—50, 50—10 и 10—0 мб). Детальнее разработал эту идею Вигру [406, 409], указав, как рассчитать давление  $p_{\max}$  в слое с максимальной плотностью озона  $\rho_3$  — величину, имеющую

гораздо более ясный физический смысл, чем  $p$ . При наблюдениях в июле—августе 1958 г. в Арозе удалось сравнить найденное таким образом вертикальное распределение озона с наблюдаемым с помощью электрохимического озонзонда Брюэра. Но, конечно, такие «четырёхслойные кривые» были существенно сглажены по сравнению с кривыми, наблюдаемыми озонзондами. Позднее, в 1970 г., Вигру предложил улучшенный вариант этого метода [410], который, однако, все еще сильно упрощал вид кривой  $\rho_3(z)$ .

Вопрос о том, насколько влияние водяного пара мешает наблюдениям полосы 9,57 мкм, разбирал Уолшоу в 1952—1954 гг., а затем Дэви, Шеппард и Уолшоу, когда они в 1963 г. предложили давно напрашивавшийся метод наблюдения озона по нескольким длинам волн в инфракрасной области [178]. При этом были выбраны длины волн 9,5 мкм (сильное поглощение озоном), 9,135 и 10,035 мкм (слабое поглощение  $O_3$ ), 11,137 мкм (слабое поглощение водяным паром) и 8,628 мкм (поглощение закисью азота  $N_2O$ ). Авторы, однако, на практике вычисляли количество озона в трех слоях, пользуясь лишь наблюдениями первой из этих полос.

В недавнее время Шпехт [369] сообщил о своих опытах определения общего количества озона с помощью полосы 9,57 мкм.

Нет сомнения, что необычайная изменчивость количества водяного пара в атмосфере и его небольшое, но заметное поглощение радиации в области около 9,57 мкм будут всегда затруднять наблюдение эффектов озона в этой части спектра.

### § 17. Аэрозольная поправка

При вычислении общего количества озона, как и при других подобных расчетах, мы должны знать величину

$$\frac{(\delta_1 - \delta_2) m'}{(z_1 - z_2) \mu}, \quad (17.1)$$

которую можно назвать условно аэрозольной поправкой. Для того чтобы вычислить  $X$  с точностью, например, до 1%, нужно.

очевидно, знать разность коэффициентов аэрозольного рассеяния с точностью до 0,002.

Аэрозоль может быть — и это идеальный случай для озонотриста — нейтральным (серым), т. е. таким, у которого  $\delta$  не зависит от  $\lambda$ . Таковы, например, облака и обычные туманы. Аэрозоль может быть и селективно-рассеивающим (цветным), т. е. таким, когда  $\delta$  заметно зависит от  $\lambda$ , например, следуя выражению, очень давно предложенному Онгстремом,

$$\delta = \frac{A}{\lambda^m}, \quad (17.2)$$

где, по Онгстрему,  $m = 1,3$ .

Пассажир самолета, медленно поднимающегося вверх и пробивающего тропопаузу (в особенности, если Солнце низко над горизонтом), легко может заметить под тропопаузой слой серовато-синеватой дымки, резко отличающийся от слоя более чистого воздуха

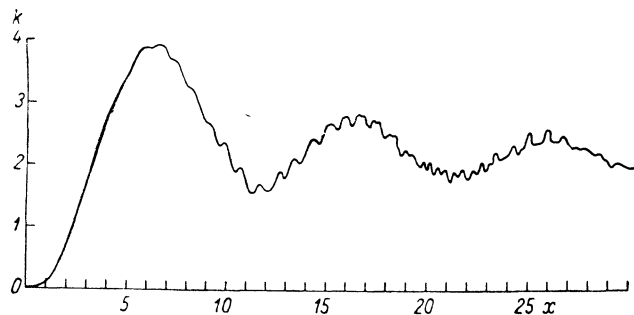


Рис. 17. Функция  $k(x)$  для  $n=1,33$ . По Пендорфу и Гольбергу.

стратосферы над ним. Это «голубой» аэрозоль с  $m > 0$ , рассеивающий голубые лучи сильнее, чем желтые.

Рассеяние света диэлектрической частицей радиусом  $r$  с показателем преломления  $n$  зависит от сечения рассеяния

$$\sigma = \pi r^2 k(\rho), \quad (17.3)$$

где  $\rho = 4\pi r(n-1)/\lambda$ , а  $k(\rho)$  — функция, которую рассчитывали Ми, Шулейкин, Хаутон и др. На рис. 17 представлен ход функции  $k(x)$ , где  $x = 2\pi r/\lambda$  при  $n = 1,33$ . Она имеет крутой максимум при  $x = 6,1$ , затем минимум при  $x \approx 12$  и далее после ряда затухающих колебаний приближается к 2. Для частиц с большим  $n$  кривая  $k(\rho)$  «сожмется», вершины ее приблизятся к началу координат и максимум рассеяния будет иметь место при меньших  $x$ .

По Ван-дер-Хюлсту, можно приближенно представить функцию  $k(\rho)$  выражением (для так называемых «мягких» частиц с  $(n-1) \ll 1$ )

$$k(\rho) = 2 \left[ 1 - \frac{2 \sin \rho}{\rho} + \frac{2(1 - \cos \rho)}{\rho^2} \right]. \quad (17.4)$$

Рассеяние частицами проводящих веществ определяется иными соотношениями, чем (17.4). Хотя в атмосфере нередко наблюдаются дымки разных оттенков, зависящих от химического состава их частиц, мы еще очень мало знаем об оптике дымки, например состоящей из частиц соли, поднимаемых ветром в солончаковых пустынях.

Перед озонотристом стоит задача либо выбрать место и условия наблюдения, где  $\delta_1 - \delta_2 = 0$ , либо найти способ оценивать эту разность путем каких-либо добавочных наблюдений, например, в смежной области спектра при  $\lambda = 4500 \div 5000 \text{ \AA}$ . Очень важно поэтому знать зависимость  $\delta$  от  $\lambda$  в спектральном интервале между 3000 и 5000  $\text{\AA}$ .

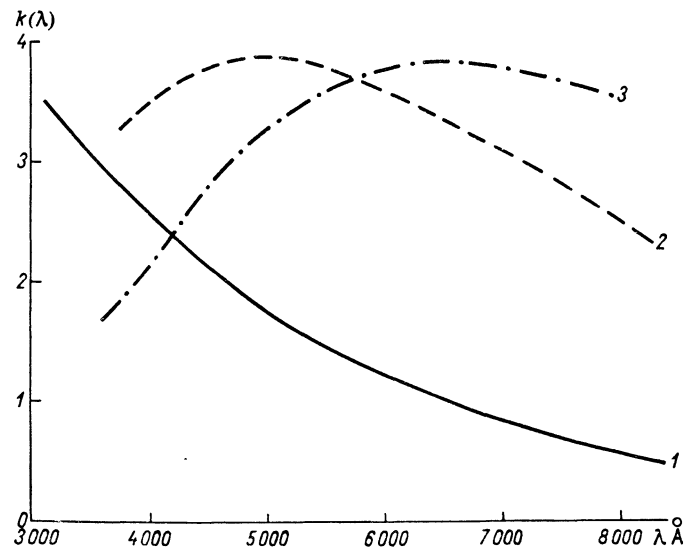


Рис. 18. Функция  $k(\lambda)$  для монодисперсного аэрозоля. Значения  $r$  (мкм): 1 — 0,25, 2 — 0,5, 3 — 0,65;  $n = 1,33$ .

Для монодисперсного аэрозоля, состоящего из частиц одинакового радиуса, теоретическая зависимость  $k(\lambda)$  в этом интервале представлена на рис. 18. При малых радиусах  $r = 0,1 \div 0,3$  мкм такой аэрозоль голубоватый и сильнее рассеивает более коротковолновые лучи. При  $r = 0,5$  мкм в середине выбранного нами интервала возникает максимум  $\delta$ , а при  $r = 0,65$  мкм в нем появляется минимум рассеяния.

Сложнее обстоит дело, если аэрозоль полидисперсный, т. е. в нем есть частицы разных радиусов и число их является функцией радиуса. По Юнге [251], спектр размеров частиц аэрозоля описывается эмпирической формулой

$$dn(r) = cr^{-\beta} d \log r \quad \text{или} \quad \frac{dN(r)}{dr} = \frac{c}{2,3} r^{-(1+\beta)}, \quad (17.5)$$

Расчет теоретического значения  $\delta(\lambda)$ 

$\rho_m$	Шкалы длин волн $\lambda$ (Å) для различных $r_m$						Значение функции $\beta \rho_m^{\beta-2} J(\beta, \rho_m)$ , соответствующее указанным в графах 2—7 длинам волн		
	$r_m$ мкм						$\beta=2,5$	$\beta=3,0$	$\beta=4,0$
	0,1	0,15	0,2	0,3	0,35	0,4			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,00	4222	6334	8445				9,338	4,810	—
1,25	3378	5067	6756				9,243	5,588	3,101
1,50	2815	4222	5630	8445			10,55	6,186	3,725
1,75		3619	4825	7238			10,91	6,657	4,188
2,00		3167	4222	6334	7389	8445	11,10	6,984	4,683
2,50			3378	5067	5913	6756	11,22	7,323	5,202
3,00			2815	4222	4926	5630	11,08	7,320	5,368
3,50				3619	4222	4825	10,83	7,047	5,238
4,00				3167	3694	4222	10,56	6,786	4,947
4,50				2815	3284	3753	10,35	6,453	4,560
5,00					2956	3378	10,26	6,165	4,210
5,50						3071	10,15	5,997	—

где  $N(r)$  — число частиц с радиусом меньшим, чем  $r$ ,  $dn(r)$  — число частиц с радиусом в интервале  $d(\log r)$ , а  $\beta$  — постоянная, для разных аэрозолей равная 2,5—4,0. Чаще всего  $\beta=3$ . При больших  $\beta$  спектр (17.5) становится очень острым с малым количеством крупных частиц.

Очень важно, что наблюдаемые спектры частиц аэрозоля довольно резко «обрезаны» со стороны малых  $r_m$ , т. е. что  $n=0$  при радиусах меньших, чем некоторое  $r_m$ . По Юнге,  $r_m=0,08$  мкм, но позднейшие наблюдения показали, что  $r_m$  несколько больше.

Соответственно число частиц с радиусом большим, чем  $r_m$ , равно

$$N_m = - \int_{r_m}^{\infty} dN = \frac{c}{2,3\beta} r_m^{-\beta}. \quad (17.6)$$

С учетом (17.6) общее сечение рассеяния совокупности частиц аэрозоля равно

$$\delta = - \int_{r_m}^{\infty} \sigma dN = \pi \int_{r_m}^{\infty} r^2 k(\rho) dN = \frac{\pi c}{2,3} \left( \frac{\lambda}{4\pi(n-1)r_m} \right)^{2-\beta} \times \int k(\rho) \rho^{1-\beta} d\rho = c_0 \lambda^{2-\beta} J(\beta, \rho_m), \quad (17.7)$$

где

$$\rho_m = \frac{4\pi(n-1)r_m}{\lambda}, \quad c_0 = N_m \beta \pi r_m^2 \left( \frac{1}{4\pi(n-1)r_m} \right)^{2-\beta}$$

и интеграл  $J(\beta, \rho_m)$  зависит, очевидно, и от  $\beta$ , и от  $\rho_m$ . Он вычисляется через элементарные функции и интегральные синус и косинус при целых  $\beta$  и через интегралы Френеля при полуцелых  $\beta$ .

Поскольку

$$r_m = \frac{\lambda \rho_m}{4\pi(n-1)}, \quad (17.8)$$

с учетом (17.6) имеем простое выражение для  $\delta$ :

$$\delta = \pi N_m^2 \beta \rho_m^{\beta-2} J(\beta, \rho_m). \quad (17.9)$$

Оно пропорционально, как видим, поперечному суммарному сечению  $N_m$  частиц, имеющих минимальный радиус  $r_m$ .

В табл. 12 приведены величины  $\beta \rho_m^{\beta-2} J(\beta, \rho_m)$  для ряда значений  $r_m$  и  $\beta$ , нужные для расчета теоретического  $\delta$ . Они описывают в то же время распределение энергии в спектре рассеянного полидисперсным аэрозолем света. Величина  $\delta$  определяет и ослабление прямого солнечного света аэрозолем.

Задав определенное  $r_m$  (определенное значение границы спектра размеров аэрозоля), мы выберем в график 2, 3, 4, 5, 6 либо 7 длины волн, которым соответствуют для разных  $\beta$  в графах 8, 9 и 10 те или иные относительные количества рассеянной энергии. Другими

словами, числа, например, в первых семи строках графы 9, относящейся к параметру  $\beta=3$  формулы Юнге, описывают относительное распределение энергии рассеянной радиации для длин волн от 8445 до 2815 Å, указанных в графе 4 для  $r_m=0,2$  мкм.

Максимум ослабления солнечного света приходится приблизительно на значения  $\rho_m$  и длины волн  $\lambda$ , указанные в табл. 13.

Таблица 13

Расчет длин волн, испытывающих максимальное ослабление			
$\beta$ . . . . .	2,5	3,0	4,0
$\rho_m$ (приближенно)	2,4	2,75	3,1
$\lambda$ (приближенно)	$1,75r_m$	$1,537r_m$	$1,37r_m$

Заметим здесь, что интеграл  $J(\beta, \rho_m)$  существенно зависит от  $\rho_m$  и, поскольку  $\rho_m = 4\pi(n-1)r_m/\lambda$ , он сильно меняется с длиной волны  $\lambda$ . Поэтому при вычислении  $\delta_1/\delta_2$  для одинаковых  $r_m$ , но для двух разных длин волн значения  $J(\beta, \rho_m)$  нельзя сокращать, как это сделано в [52] в формулах (8) и (9). Поэтому полученная в этой работе таким способом простая формула  $\delta_1/\delta_2 = (\lambda_1/\lambda_2)^k$  неверна и не годится для вычисления аэрозольной поправки.

Из табл. 12 видно, что  $\delta$  должно убывать с уменьшением длин волн в интервале 5000—3000 Å (т. е. аэрозоль должен быть «желтым») при  $r_m \geq 0,3$  мкм. Наоборот,  $\delta$  возрастает с убыванием  $\lambda$  и аэрозоль «голубой» при  $r_m < 0,2$  мкм.

Рассмотрим теперь некоторые экспериментальные данные об аэрозольном ослаблении в атмосфере.

В экспедициях, проведенных летом на Памире (1963—1968 гг.) и в Каракумах (1966 г.), т. е. в очень сухом климате, О. Д. Бартенева, Н. И. Никитинская и Е. А. Полякова [6] обнаружили преобладание нейтрального [ $m=0$  в (17.2)], не зависящего от длины волны ослабления в пределах  $\lambda$  от 3480 до 10 070 Å. При этом  $\delta$  менялось на Памире от 0,033 до 0,170, а в Каракумах от 0,041 до 0,100. В отдельных случаях, однако, наблюдалось и селективное, зависящее от длины волны ослабление. Тогда  $\delta$  возрастало к меньшим длинам волн примерно в соответствии с (17.2) при  $m=1,3$ . Из табл. 12 видно, что  $m$  может достигать такой большой величины лишь при  $r_m < 0,1$  мкм и  $\beta > 4$ , т. е. при наличии очень мелких частиц аэрозоля и очень остром спектре их размеров.

К. С. Нигматуллина [92] в 1965—1966 гг. наблюдала ослабление солнечной радиации в области спектра 3740—5950 Å в Кы-

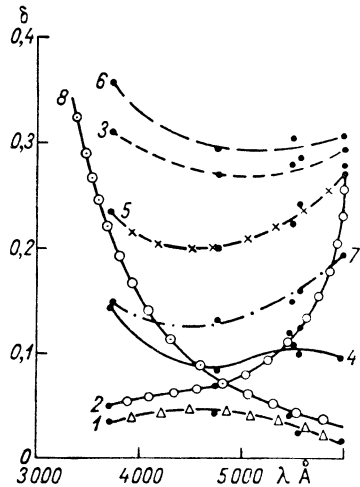


Рис. 19. Спектральное распределение коэффициента аэрозольного ослабления. По К. С. Нигматуллиной.

Кызылча, 1965 г., 1—19 сентября, 2—6 октября; Терсколе, 1966 г., 3—28 мая; Карадаг, 1966 г., 4—7 июля, 5—18 июля (среднее за день), 6—18 июля, 13 ч 35 мин, 7—18 июля, 6 ч 5 мин, 8—19 июля, 12 ч 45 мин.

зылче (Западный Тянь-Шань, 2100 м над уровнем моря), в Терсколе (Кавказ, 2075 м) и в Карадаге на берегу Черного моря, вообще в более влажном климате, чем авторы [6]. В отдельных случаях, например в Кызылче 19 сентября 1965 г.,  $\delta(\lambda)$  было очень мало, меняясь в течение дня от 0,025 до 0,076 в пределах видимой части спектра. Чаше, однако, наблюдались большие значения  $\delta$  (рис. 19), сильно зависящие от  $\lambda$  и достигавшие минимума в интервале  $\lambda=4000 \div 5000$  Å. Если бы аэрозоль был монодисперсным, то такой провал соответствовал бы радиусу частиц 0,8—1,0 мкм. Существенный рост  $\delta$  с повышением влажности воздуха был тоже обнаружен Нигматуллиной.

Аналогичные оптические исследования провели за рубежом Фенн [213], а в СССР Н. И. Никитинская, А. Я. Перельман и К. С. Шифрин [95]. Они указали на один важный и новый факт, а именно, что в интервале  $r=0,1 \div 1,0$  мкм существует не равномерное распределение размеров, согласующееся с (17.5), а отдельные

группы больших и меньших частиц. Наиболее надежны наблюдения Шифрина с сотрудниками, сделанные в 1951 г. Они были обработаны по созданной Шифриным методике «обращения» спектральной зависимости  $\delta(\lambda)$  в спектр размеров  $n(r)$ . Наблюдения эти были выполнены под Ленинградом летом и осенью в течение 15 дней с наибольшей прозрачностью (коэффициент прозрачности  $p=0,80 \div 0,84$ ) с помощью девяти ИФ для  $\lambda$  от 5720 до 10 070 Å. В табл. 14 указаны по Фенну и Шифрину рассчитанные таким способом радиусы частиц, повторяемость которых наибольшая и наименьшая.

Таблица 14

Радиусы (мкм) частиц аэрозоля, относительное число которых велико и мало

Автор	$r_1$ макс	$r_1$ мин	$r_2$ макс	$r_2$ мин
Фенн . . . . .	0,10—0,15	0,2—0,3	0,30—0,37	0,45—0,50
Шифрин . . . . .	—	—	0,30—0,35	0,50—0,55

Автор	$r_3$ макс	$r_3$ мин	$r_4$ макс
Фенн . . . . .	0,55—0,65	—	—
Шифрин . . . . .	0,60—0,70	0,75—0,85	1,0—1,3

Недавно В. С. Сорокин по данным наблюдений в Терсколе тоже обнаружил, что группы частиц с  $r=0,20$  и 0,65 мкм оптически преобладают над другими.

В заключение упомянем еще два приближенных метода наблюдения озона.

Можно определять  $X$ , наблюдая рассеянный свет ясного неба обычно в зените. При этом вычисляют  $L_b$  — отношение интенсивностей радиации двух длин волн, как правило, тех же, по которым одновременно наблюдают  $X$  спектрофотометром Добсона. По большому числу таких параллельных определений  $L_b$ ,  $X$  и  $\mu$  составляют график изоплет  $X$ , подобный представленному на рис. 20. По нему находят  $X$ , используя наблюденное отношение  $L_b$ .

Производя серии таких наблюдений в ясные вечера (и предполагая, что в течение каждой серии  $X$  остается неизменным), можно кривые этого графика продолжить для  $\mu > 3,5$ , т. е. для зенитных расстояний, при которых обычные определения  $X$  невозможны.

Аналогичный график можно составить и для наблюдений по зениту облачного неба, пользуясь для этого днями с переменной (то надвигающейся, то уходящей) облачностью. Такие графики лучше строить отдельно для дней с облаками нижнего яруса и

отдельно для дней с облаками среднего и верхнего ярусов. Иногда в облачные дни наблюдают параллельно и «длинную пару» длин волн  $C'$ , благодаря чему получают аэрозольную поправку к  $X$ , вычисленному по графику, построенному для ясного неба.

Таким способом, например, во время Международного геофизического года в обсерватории Винья-ди-Валле был получен весьма хороший и однородный ряд наблюдений, на котором почти не сказывалась смена наблюдений по прямому и рассеянному свету.

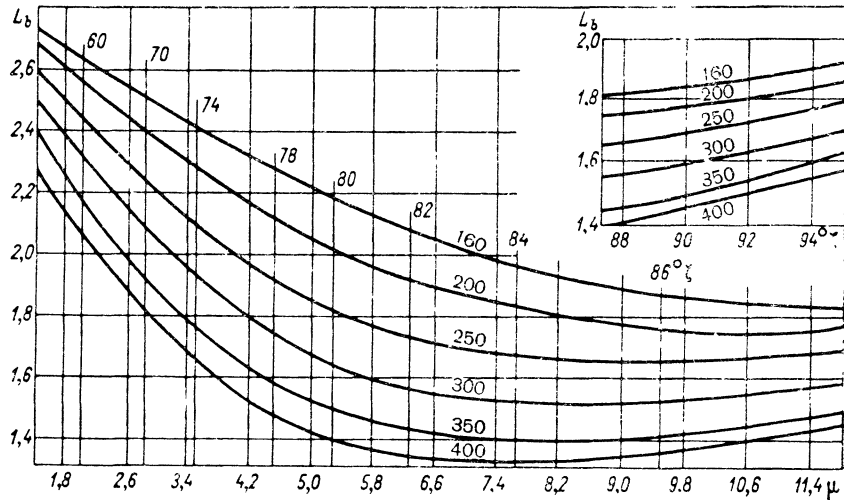


Рис. 20. График Добсона для определения общего содержания озона по наблюдениям ясного неба в зените.  
Цифры у кривых — значения  $X$  в  $10^{-3}$  см.

### § 18. Метод обращения

Мы уже рассказали в главе II, как возник метод обращения и как родился этот термин. По случайному, но пророческому совпадению метод был именно решением «обратной задачи», как называют в наши дни подобные проблемы.

Рассмотрим подробнее, что такое эффект обращения. Предположим, что мы наблюдаем с помощью спектрофотометра или другим прибором свет, рассеянный зенитом неба, и определяем отношение интенсивностей радиации  $I'_{\lambda_1}$  и  $I'_{\lambda_2}$  для двух длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  ( $\lambda_2 < \lambda_1$ ). По мере того как Солнце опускается к горизонту и его зенитное расстояние  $\zeta$  растет, отношение  $I'_{\lambda_2}/I'_{\lambda_1}$  убывает. Но начиная с некоторого  $\zeta$  (порядка  $84-87^\circ$ ) это отношение начинает снова расти. Это и есть эффект обращения (рис. 21).

Для объяснения этого эффекта полезно ввести понятие «сумеречный луч».

Рассмотрим монохроматический луч Солнца с длиной волны  $\lambda_1$ , проникающий в атмосферу и испытывающий в ней ослабление вследствие рассеяния молекулами воздуха и поглощения, например, озонем. Пусть начальная интенсивность радиации равна  $I_{0\lambda_1}$ , а угол падения лучей есть  $\zeta$ . Тогда интенсивность в точке  $B$  на

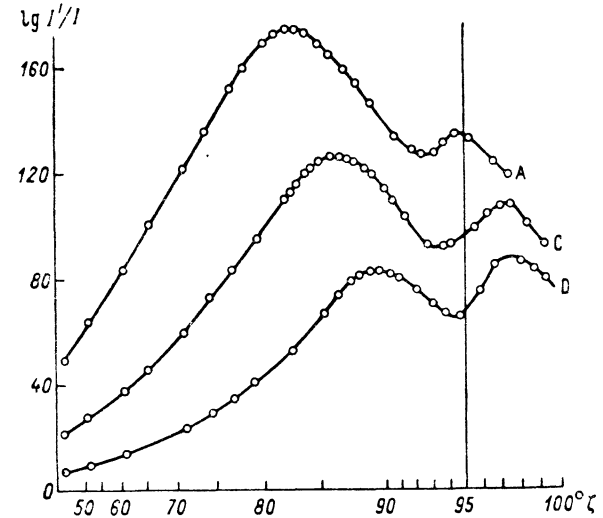


Рис. 21. Кривые первого и второго обращения. Ахмедабад (Индия), 12 марта 1963 г. Отношение  $I'/I$ , т. е. отношение интенсивностей радиации более длинноволнового и более коротковолнового участков спектра (пары длин волн А, С и D), в функции зенитного расстояния Солнца  $\zeta$ . Первое обращение — уменьшение  $I'/I$  наблюдается при  $\zeta > 82^\circ$ , второе — при  $\zeta = 95-97^\circ$ .

высоте  $z$  по (11.2) будет равна, если вынести  $\mu$  и  $m$  из-под знака интеграла и положить  $\alpha_{\lambda_2} = 0$ ,

$$I_{\lambda_1}(z) = I_{0\lambda_1} \cdot 10^{-\frac{\mu\alpha_{\lambda_1}}{\rho_{30}} \int_z^\infty \rho_3 dz - m \int_z^\infty \alpha_{\lambda_1} dz} \quad (18.1)$$

График функции  $I_{\lambda_1}(z)$  приведен на рис. 22 (кривая 1).

Для другой, меньшей длины волны  $\lambda_2 < \lambda_1$  (из-за того, что в изучаемой нами области спектра, вообще говоря,  $\alpha_\lambda$  растет с уменьшением  $\lambda$ )  $\alpha_{\lambda_2} > \alpha_{\lambda_1}$ , и ослабление радиации будет больше и начнется выше (кривая 2)<sup>1</sup>. Сходный эффект произведет и увеличение  $\zeta$  (увеличение  $\mu$  и  $m$ ).

<sup>1</sup> Следует помнить (и это учтено на рис. 22), что внеатмосферное значение  $I_{0\lambda}$  ( $I_\lambda$  при  $z = \infty$ ) для волны  $\lambda_2$  будет, вообще говоря, меньше, чем для  $\lambda_1$ .

Количество радиации  $I'_{\lambda_1}$  с длиной волны  $\lambda_1$ , рассеянной под углом  $\theta = \zeta$  к направлению падающего луча единицей объема воздуха, равно

$$I'_{\lambda_1} = I_{\lambda_1}(z) \frac{3k_{1\lambda}(z)}{16\pi} (1 + \cos^2 \zeta), \quad (18.2)$$

где объемный коэффициент рассеяния  $k_{1\lambda}$  пропорционален плотности воздуха  $\rho_B$ . Можно считать (полагая приближенно  $T = \text{const}$ ), что последняя убывает с высотой как

$$\rho_B = \rho_{B0} \cdot 10^{-\frac{z}{H}},$$

и поэтому

$$k_{1\lambda} = k_{1\lambda 0} \cdot 10^{-\frac{z}{H}}, \quad (18.3)$$

где  $H = 18,4$  км и  $k_{1\lambda 0}$  — объемный коэффициент молекулярного рассеяния воздуха при нормальном давлении. В результате

$$I'_{\lambda_1} = I_{0\lambda_1} \frac{3k_{1\lambda 0}}{16\pi} (1 + \cos^2 \zeta) \cdot 10^{-\frac{\mu \alpha_{\lambda_1}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B dz - \frac{m \alpha_{\lambda_1 0}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B dz - \frac{z}{H}}. \quad (18.4)$$

Часть этой рассеянной радиации, зависящая от угла  $\zeta$  между падающими лучами и вертикалью, будет направлена в сторону наблюдателя, с поверхности Земли наблюдающего рассеянный свет неба в зените.

Мы пренебрежем пока ослаблением света, происходящим на более коротком вертикальном отрезке пути от рассеивающего слоя до наблюдателя.

График функции  $I'_{\lambda_1}(z)$  изображен в соответствующем масштабе кривой 3 на рис. 22. Она имеет максимум на высоте  $z_1$ , т. е. в свет неба от зенита наибольший вклад делает слой на высоте  $z_1$ . Лучше сказать, что наибольший вклад дает луч Солнца, достигающий вертикали на высоте  $z_1$ . Этот луч называется сумеречным лучом, поскольку понятие о нем возникло из теории сумерек, впервые предложенной В. Г. Фесенковым и Н. М. Штауде. Сумеречный луч существует не только после захода Солнца, но и днем, при достаточно больших углах  $\zeta$ , т. е. при низком Солнце.

Очевидно, вклад в свет неба более высоких и в особенности более низких слоев атмосферы существенно меньше, чем вклад слоя  $z_1$ .

При увеличении  $\zeta$ , т. е. с ростом  $\mu$  и  $m$ , уровень наибольшего вклада располагается выше и сумеречный луч поднимается. Свет от зенита неба тогда формируется в более высоких слоях, сумеречный луч «выхватывает» все более высокие участки атмосферы.

Аналогично для меньшей длины волны  $\lambda_2$  (кривая 4, рис. 22) сумеречный луч расположен выше, чем для  $\lambda_1$ . Свет от зенита неба с длиной волны  $\lambda_2$  формируется в общем в более высоких слоях атмосферы, чем свет с длиной волны  $\lambda_1$ .

Теперь можно учесть и ослабление луча на вертикальном отрезке его пути от точки (уровня) рассеяния до наблюдателя, введя в (18.4) множитель

$$10^{-\frac{\mu \lambda_1}{\rho_{B0}} \int_0^z \rho_B dz - \frac{k_{1\lambda 0}}{\rho_{B0}} \int_0^z \rho_B dz},$$

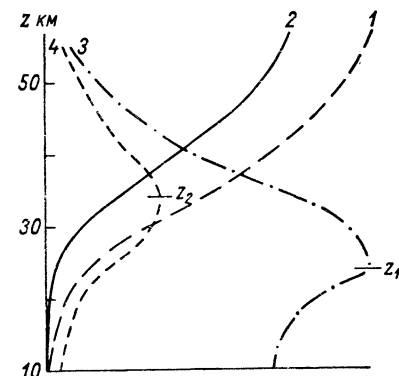


Рис. 22. Формирование сумеречного луча.

Кривые 1 и 2: яркость падающего луча для двух длин волн,  $\lambda_2 < \lambda_1$ ; кривые 3 и 4: яркость рассеянного света на единичную толщину слоя (ослабление в нижележащих слоях не учтено). Яркость дана в относительных единицах.

и тогда получить поток энергии, доходящий до наблюдателя:

$$I''_{\lambda_1} = I_{0\lambda_1} \frac{3k_{1\lambda 0}}{16\pi} (1 + \cos^2 \zeta) \times \\ \times 10^{-\frac{\mu \alpha_{\lambda_1}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B dz - \frac{\alpha_{\lambda_1}}{\rho_{B0}} \int_0^z \rho_B dz - \frac{m k_{1\lambda 0}}{\rho_{B0}} \int_z^\infty \rho_B dz - \frac{k_{1\lambda 0}}{\rho_{B0}} \int_0^z \rho_B dz}. \quad (18.4')$$

Можно рассмотреть интегральный поток света от зенита  $\bar{I}_{\lambda_1}$ , создаваемый всеми слоями атмосферы от  $z=0$  до  $z=\infty$ , но определяемый, как сказано, главным образом слоем воздуха вблизи сумеречного луча:

$$\bar{I}_{\lambda_1} = \int_0^\infty I''_{\lambda_1}(z) dz. \quad (18.5)$$

Очевидно, по мере опускания Солнца к горизонту, с ростом  $\zeta$ , величина  $\bar{I}_{\lambda_1}$  будет уменьшаться и тем скорее, чем больше  $\alpha_{\lambda_1}$  и  $k_{1\lambda}$ . Поэтому отношение  $\bar{I}_{\lambda_2} / \bar{I}_{\lambda_1}$  будет при этом, вообще говоря, уменьшаться. Однако при некотором зенитном расстоянии Солнца

может оказаться, что сумеречный луч для  $\lambda_1$  проходит ниже слоя озона и значительно ослаблен последним, а луч для  $\lambda_2$  — выше этого слоя; тогда рассеянный свет с  $\lambda_2$  испытает ослабление озоном лишь на коротком вертикальном пути от рассеивающего слоя, точнее, от  $z_2$ , до наблюдателя. Поэтому начиная с некоторого  $\zeta$  отношение  $\bar{I}_{\lambda_1}/\bar{I}_{\lambda_2}$  может начать возрастать. Это и есть эффект обращения.

Из наших рассуждений о высоте сумеречного луча следует, что эффект обращения зависит как от высоты озонового слоя, так и от распределения озона в функции  $z$ .

Более подробную теорию этого явления разработали и Добсон, и Гетц (см. [102]). Они предложили два варианта метода определения количества озона в верхних слоях атмосферы, так называемые методы А и В. Мы рассмотрим более простой метод А в виде, предложенном Уолтоном для наблюдений во время МГГ [416].

Обозначив  $\varepsilon = \rho_3/\rho_{30}$ ,  $\varepsilon_1 = \rho_B/\rho_{B0}$ , мы раскроем и перепишем (18.5), разделив поглощение радиации озоном и рассеяние ее воздухом:

$$\bar{I}_{\lambda_1} = k(1 + \cos^2 \zeta) I_{0\lambda_1} \int_0^{\infty} 10^{-\alpha_{\lambda_1} \int_{\zeta}^{\infty} \varepsilon dz - \alpha_{\lambda_1} \int_0^z \varepsilon dz} \rho_B \times \\ \times \rho_B 10^{-mk_{1\lambda_0} \int_{\zeta}^{\infty} \varepsilon_1 dz - k_{1\lambda_0} \int_0^z \varepsilon_1 dz} dz. \quad (18.5')$$

Обозначив

$$\mu \int_{\zeta}^{\infty} \varepsilon dz + \int_0^z \varepsilon dz = Y(z),$$

$$m \int_{\zeta}^{\infty} \varepsilon_1 dz + \int_0^z \varepsilon_1 dz = \tau(z)$$

(Добсон назвал  $Y(z)$  озонной длиной пути для уровня  $z$ ), находим

$$\bar{I}_{\lambda_1} = k(1 + \cos^2 \zeta) I_{0\lambda_1} \int_0^{\infty} 10^{-\alpha_{\lambda_1} Y(z)} \rho_B 10^{-k_{1\lambda_0} \tau(z)} dz \quad (18.6)$$

и аналогичное выражение для  $\bar{I}_{\lambda_2}$ .

При этом  $Y$  (общая толща озона на пути Солнце — рассеивающий слой — наблюдатель) является функцией не только общего количества озона, но и его вертикального распределения. Это и дает возможность изучить последнее по зависимости  $\bar{I}_{\lambda_1}$  и  $\bar{I}_{\lambda_2}$  от  $\zeta$  и  $\mu$ .

Предположим, что общее количество озона  $X$  известно и определено каким-либо независимым методом. Озоносферу делят далее на пять слоев: 0—12 км (в дальнейшем отмечается индексом  $r=4$ ), 12—24 км (индекс  $r=3$ ), 24—36 км (индекс 2), 36—54 км (1) и выше 54 км (0). Обозначая количество озона в слоях 4, 2 и 1 соответственно через  $u$ ,  $X_2$  и  $X_1$  и считая, что выше 54 км  $\rho_3=0$  и поэтому  $X_0=0$ , имеем в слое 3  $X_3=X-X_1-X_2-u$ . Согласно наблюдениям Кея и др., с достаточной точностью можно положить  $u=0,085X$ , после чего остаются всего два подлежащих определению значения  $X_1$  и  $X_2$ . На практике выяснилось, что для расчетов необходимо более детальное знание распределения озона в слое 1, где можно принять, что распределение озона следует экспоненциальной формуле  $\rho_3 \sim e^{-0,214z}$ . Тогда соответственно в слое 36—42 км должно находиться озона  $0,739X_1$ , в слое 42—48 км  $0,204X_1$  и в слое 48—54 км  $0,057X_1$ . Довольно громоздкие, но элементарные расчеты позволяют тогда выразить  $Y(z)$  для данного  $\mu$  через  $X_1$  и  $X_2$  (и известные уже  $X$  и  $u$ ). Это сделано для стандартных зенитных расстояний Солнца  $\zeta$ , равных 60, 80 и 86,5°. Ниже приведена для примера табл. 15 со значениями  $Y_r$  (функция  $Y(z)$  дается с индексом слоя, для верхней границы которого она вычислена) для  $\zeta=80^\circ$ ,

Таблица 15

Значения функций  $Y_r(z)$

$Y_0$	.....	$X$
$Y_1$	.....	$X + 1,32X_1$
$Y_2$	.....	$X + 4,47X_1 + 2,32X_2$
$Y_3$	.....	$3,32X - 2,32u + 1,87X_1 + 2,12X_2$
$Y_4$	.....	$5,44X - 2,12u - 0,48X_1 - 0,27X_2$

Сходные таблицы имеются и для  $\zeta=60^\circ$  и для  $\zeta=86,5^\circ$ .

Значение  $\tau$  для луча, претерпевшего рассеяние, является простой функцией распределения плотности воздуха, которое можно принять постоянным. Эту функцию можно раз и навсегда рассчитать для указанных пяти слоев, интегрируя также по 15 точкам в каждом слое. Тогда общий интеграл в (18.7) явится суммой пяти слагаемых — функций от  $X_1$  и  $X_2$  и от известного коэффициента поглощения  $\alpha_{\lambda_1}$ , умноженных каждое на известную функцию  $A_r = \rho_B \cdot 10^{-k_{1\lambda_0} \tau}$ . То же можно сказать об аналогичном интеграле  $I_{\lambda_2}$ , отличающемся лишь иным — тоже известным — значением  $\alpha_{\lambda_2}$ .

Получив из наблюдений со спектрофотометром Добсона два значения отношения  $\bar{I}_{\lambda_2}/\bar{I}_{\lambda_1}$  для двух  $\zeta$ , например 80 и 86,5°, можно определить два неизвестных  $X_1$  и  $X_2$ , хотя, конечно, процесс такого расчета методом проб и ошибок громоздкий. Очевидно, чем больше различаются исходные значения  $\bar{I}_{\lambda_2}/\bar{I}_{\lambda_1}$ , тем точнее расчет.



Для расчета, разумеется, нужно знать и отношение  $I_{0\lambda_2}/I_{0\lambda_1} = L_0$  — внеатмосферную постоянную. Ее определяют отдельно, по наблюдениям прямой радиации при малых зенитных расстояниях Солнца  $\zeta$ .

Такова идея метода обращения. Он в конечном счете стремится описать вертикальный профиль распределения озона с помощью двух значений  $X_1$  и  $X_2$  и с помощью некоторых априорных соображений об озоне в слоях ниже 12 км и выше 54 км. Такой метод, конечно, приближенный, и с самого начала его применения Гетц указывал, что он дает ошибки до 40%.

Одновременно с методом А был предложен в 1934 г. метод В, основанный на делении атмосферы на 10 слоев, в которых поглощение и рассеяние предполагались сосредоточенными на одном уровне в середине каждого слоя. К наблюдениям МГГ Раманатан и Дэви дали подробное описание нового варианта способа В, при котором для вычисления  $X$  в 10 слоях нужно производить наблюдения  $I_\lambda$  при ряде значений  $\zeta$  от 60 до 90°. При этом вводится поправка и на вторичное рассеяние света.

По мере распространения озонзондов метод обращения несколько отступил на второй план, но на своей родине — в Швейцарии — не был забыт. За его усовершенствование энергично взялся Дютш при содействии Центра атмосферных исследований США. Он предложил рассчитывать среднее  $p_3$  для девяти слоев, выбранных (табл. 16) по одинаковым интервалам логарифма давления воздуха — от 1000 до 500 мб, от 500 до 250 мб и т. д.

Таблица 16

Слой, использованные в методе Дютша

№ слоя		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Давление воздуха (мб)	от	1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,96
	до	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,96	—
Высота (км)	от		0	10,3	14,8	19,2	23,7	28,2	32,7	37,5	> 42,6
	до		10,3	14,8	19,2	23,7	28,2	32,7	37,5	42,6	

Дютш пересчитал заново огромный материал прежних наблюдений эффекта обращения, собранный во всех странах мира [195]. В частности, он использовал данные около 2500 наблюдений, проведенных в Арозе. Это была титаническая работа, но зато она дала довольно систематические климатологические сведения о вертикальном распределении озона.

Благодаря большой дешевизне, простоте и доступности метод обращения еще раз завоевал почетное место в озонметрии, тем более что он дает сведения и о верхней части слоя озона (выше 32 км), которая редко доступна для озонзондов. В частности, Дютш, Боллер и Линг [199] обнаружили с его помощью существен-

ное увеличение  $p_3$  в слоях выше 35 км в годы с повышенной солнечной активностью.

Признаём, правда, что годовой ход озона, рассчитанный по методу обращения, заметно сглажен на больших высотах и что максимум на вертикальном профиле озона притуплен на 20%, а иногда и на 30%. Этим методом нельзя выявить те детали вертикального распределения, которые легко обнаруживаются, например, люминесцентный озонзонд. Иными словами, метод обращения приносит лишь ограниченное число элементов информации, как это неоднократно подчеркивалось [287]. Но эти недостатки, вероятно, отступят на второй план, если учесть простоту наблюдений эффекта обращения.

Скажем несколько слов о главных трудностях метода обращения.

При этом методе очень опасна возможность неоднозначных решений — получение различных профилей озона по одинаковым исходным данным. Метод обладает, таким образом, большой вычислительной неустойчивостью.

Бибби [149] в 1964 г. показал, что, например, можно предложить более 90 различных моделей вертикального распределения озона, для которых рассчитанные обратным ходом значения  $\lg \bar{I}_\lambda / \bar{I}_\lambda$  будут совпадать с наблюдаемыми в пределах доступной нам точности. Бибби даже заключил, что метод обращения можно применять только для вычисления высоты центра тяжести слоя озона  $H_{ц.т.}$  В этом он неправ. Нет сомнения, что кривая обращения содержит в себе гораздо больше информации, чем только одно значение  $H$ . Вывод Бибби означает лишь то, что мы должны иметь под рукой способ регуляризации — способ отбора решений, имеющих физический смысл или мало отклоняющихся от некоторых стандартных распределений  $p_3$ . О такой регуляризации уже заботился Дютш в своей упомянутой работе 1959 г. Существенную помощь ей, конечно, должны оказывать наблюдения по озонзондам, описывающие как среднее распределение, так и вероятные отклонения  $p_3$  в отдельных слоях.

Возможно, что с подобной вычислительной неустойчивостью связан и неверный вывод, сделанный в 1933 г. Пекерисом [314], утверждавшим, что типичное вертикальное распределение озона, как правило, не может создавать эффект обращения.

С. Ф. Родионов считал, что эффект обращения создается селективной прозрачностью аэрозоля атмосферы, т. е. неодинаковым рассеянием света разной длины волны. Это значило, что эффект обращения формируется в запыленных самых нижних слоях атмосферы. Здесь загрязнение атмосферы очень изменчиво. Профили же озона, полученные методом обращения, наоборот, различаются мало, во всяком случае, гораздо меньше, чем, например, различаются концентрации аэрозоля в умеренных широтах и в Антарктиде. Несомненно (и в этом Родионов прав), что, применяя метод обращения, нужно учитывать поправки на аэрозоль.

Главной практической трудностью метода обращения является введение поправок на вторичное рассеяние света в атмосфере. Этот вопрос изучали Туоми и Хауэлл [380], а также Дютш [195]. Последний рассчитал такие поправки для сферической атмосферы — для нескольких стандартных вертикальных распределений озона.

Чтобы дать окончательную оценку метода обращения, Дютш, Боллер и Линг [199] провели в 1967 г. в течение 153 дней параллельные наблюдения эффекта обращения в Арозе по двум спектрофотометрам. Не входя в подробности, скажем лишь, что показания двух приборов для ясных дней очень хорошо совпадали (коэффициент их корреляции был более 0,95) в слоях 2—4 между тропопаузой и уровнем 32 мб ( $z=23,4$  км). Совпадение было удовлетворительным, и следовательно, данные метода обращения были полезными, в слоях 5—6 до уровня порядка 8 мб ( $z=32,3$  км). Для более высоких слоев, полагают авторы, метод требует лучшего качества наблюдений и лучшей калибровки приборов.

Сравнение наблюдений эффекта обращения в Арозе и выпусков электрохимического озонзонда, осуществленных параллельно в Тальвилле (на расстоянии около 100 км) в течение 14 месяцев 1966—1967 гг., дало менее утешительные результаты [203]. Оно доказало, что рассчитанные по методу обращения профили более сглажены, чем непосредственно определенные зондированием (это можно было заранее ожидать). В частности, первый из методов сильно сглаживает нижний (вторичный) максимум озона, возникающий, как мы знаем, обычно при больших  $X$ . Часто вычисленная по методу обращения высота максимума  $p_3$  была больше определяемой озонзондом. В общем, коэффициенты корреляции между данными двух методов существенно меньше (порядка 0,79—0,82 в слоях 2—4), чем при сравнении двух параллельных рядов наблюдений эффекта обращения. Возможно, что метод обращения имеет систематические ошибки, которые еще не устранены.

Тем не менее для климатологических разработок и для синоптического использования данных об озоне метод обращения сохраняет свои преимущества перед озонзондами.

Как обнаружили экспериментально в СССР Х. К. Кумыков [84, 85], а в Индии Раманатан, Ангреджи и Шах [329], отношение  $I'_{\lambda_1}/I'_{\lambda_2}$  при обращении возрастает, достигая сначала максимума при угловой высоте Солнца над горизонтом  $h_{\odot}=2,5^{\circ}$ , а затем минимума уже после захода Солнца при  $h_{\odot}=-7^{\circ}$ , и после снова начинает возрастать. Это так называемый эффект второго обращения. Кумыков объяснил количественно его происхождение на основе классической теории сумерек, вычислив яркость рассеянного света неба в двух участках спектра с сильно различающимися  $\alpha_{\lambda}$ . Недавно (в 1971 г.) Брюэр даже предложил использовать этот эффект второго обращения для наблюдения озона.

Совершенно независимый метод изучения вертикального распределения озона предложил Г. И. Кузнецов [79]. Он развил и приме-

нил на практике идею акад. В. А. Амбарцумяна, высказанную последним еще в 1934 г. [2].

Предположим, что мы определяем количество озона  $X$  при разных видимых зенитных расстояниях Солнца по формуле (11.4):

$$\mu X_0 = \frac{L_0 - L - m \Delta\beta - m' \Delta\delta}{\Delta\alpha}.$$

Здесь  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$  и т. д. и через  $X_0$  обозначено истинное количество озона, равное

$$X_0 = \int_0^{\infty} \rho_3(z) dz,$$

а при расчете  $\mu$  учтены эффекты рефракции и кривизны слоев атмосферы, т. е. в согласии с (11.3) и (11.5)

$$\mu = \frac{1}{X_0} \int_0^{\infty} \frac{\rho_3(z) dz}{\sqrt{1 - \left(\frac{R_0}{R_0 + z}\right)^2 \left(\frac{n(0)}{n(z)}\right)^2 \sin^2 \zeta}}, \quad (18,6')$$

где  $\rho_3(z)$  — плотность озона, выраженная в см/км,  $z$  выражено в километрах,  $n(z)$  — показатель преломления воздуха на высоте  $z$ . Мы уже говорили, что при зенитных расстояниях Солнца  $\zeta < 60^{\circ}$  можно полагать  $\mu = \sec \zeta$ . При больших  $\zeta$  функция

$$M(\zeta) = \frac{L_0 - L - m \Delta\beta - m' \Delta\delta}{\Delta\alpha} = \mu X_0$$

уже существенно отличается от  $X_0 \sec \zeta$ .

Искомая функция  $\rho_3(z)$  входит в  $M(\zeta)$  в интегральной форме. Поэтому мы поставим такую задачу: зная из наблюдений при больших  $\zeta$  величину  $L$  и функцию  $M(\zeta)$ , вычислить нулевой, первый и т. д. моменты вертикального распределения озона, а именно:

$$X_0 = \int_0^{\infty} \rho_3(z) dz, \quad X_1 = \frac{1}{X_0} \int_0^{\infty} z \rho_3(z) dz, \quad X_2 = \frac{1}{X_0} \int_0^{\infty} z^2 \rho_3(z) dz \dots$$

Здесь  $X_1$  есть высота центра тяжести слоя озона,  $X_2$  — дисперсия, характеризующая толщину его слоя, и т. д.

В (18.6') при  $\zeta < 80^{\circ}$  можно пренебречь изменениями коэффициента преломления воздуха на уровне слоя озона, т. е. можно положить  $n(z) = 1$ . Тогда, обозначая

$$y = \left( \frac{2z}{R_0} + \frac{z^2}{R_0^2} \right) \sec^2 \zeta, \quad y_0 = \left( \frac{2z}{R_0} + \frac{z^2}{R_0^2} \right),$$

имеем

$$M(\zeta) = \int_0^{\infty} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) \sec \zeta \frac{\rho_3(z) dz}{\sqrt{1 + y_0 \sec^2 \zeta}} =$$

$$= \int_0^{\infty} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) \sec \zeta \left(1 - \frac{1}{2} y + \frac{3}{8} y^2 - \frac{5}{16} y^3 + \frac{35}{128} y^4 - \dots\right) \rho_3(z) dz. \quad (18.7)$$

Поскольку  $\rho_3(z)$  быстро убывает вверх, можно верхним пределом интеграла взять, например,  $z_0 = 60$  км. Тогда

$$M(\zeta) = \sec \zeta \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) \rho_3(z) dz - \frac{1}{2} \sec^3 \zeta \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) y_0 \rho_3(z) dz +$$

$$+ \frac{3}{8} \sec^5 \zeta \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) y_0^2 \rho_3(z) dz - \frac{5}{16} \sec^7 \zeta \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) y_0^3 \rho_3(z) dz +$$

$$+ \frac{35}{128} \sec^9 \zeta \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{z}{R_0}\right) y_0^4 \rho_3(z) dz - \dots = A_1 \sec \zeta - A_2 \sec^3 \zeta +$$

$$+ A_3 \sec^5 \zeta - A_4 \sec^7 \zeta + A_5 \sec^9 \zeta - \dots, \quad (18.7')$$

где

$$A_1 = X_0 + \frac{X_1 X_0}{R_0}, \quad A_2 = \frac{X_0 X_1}{R_0} + \frac{3}{2} \frac{X_0 X_2}{R_0^2} + \frac{1}{2} \frac{X_0 X_3}{R_0^3},$$

$$A_3 = \frac{3}{2} \frac{X_0 X_2}{R_0^2} + \frac{3 X_0 X_3}{R_0^3} + \frac{15}{8} \frac{X_0 X_4}{R_0^4} \dots \quad (18.8)$$

Функцию  $M(\zeta)$ , полученную из наблюдений, можно тоже разложить в ряд по степеням  $\sec \zeta$  и сравнить далее коэффициенты этого ряда с коэффициентами правой части (18.7'). По идее Г. И. Кузнецова можно выбрать для наблюдения  $M(\zeta)$  такие  $\zeta_i$ , чтобы все  $\sec^2 \zeta_i$  были целыми числами, а именно, чтобы

$$\sec^2 \zeta_i = \sec^2 \zeta_1 + (i - 1) k,$$

где  $k$  — произвольное число. Так, например, полагая  $k = 3$ , можно взять  $\zeta_1 = 63^\circ 26'$ ,  $\sec^2 \zeta_1 = 5$ ,  $\zeta_2 = 69^\circ 18'$ ,  $\sec^2 \zeta_2 = 8$ . . . Тогда, не входя в детали вычислений степенных детерминантов, можно показать, что

$$A_1 = 4,8184 M_1 - 9,5241 M_2 + 8,858 M_3 - 4,113 M_4 + 0,7685 M_5,$$

$$A_2 = 1,6679 M_1 - 4,0112 M_2 + 4,0327 M_3 - 1,9526 M_4 + 0,3745 M_5,$$

$$A_3 = 0,2105 M_1 - 0,5741 M_2 + 0,6337 M_3 - 0,3250 M_4 + 0,0647 M_5,$$

. . . . .

и вычислить далее по (18.8) моменты  $X_1, X_2$  . . .

Однако вычисление высоких моментов распределения требует большой, труднодостижимой точности определения  $M(\zeta)$ . Поэтому, следуя аналогичной идее, Кузнецов дал упрощенную формулу для вычисления  $z_0$  — высоты центра тяжести слоя озона, пренебрегая моментами второго и высшего порядка:

$$z_0 = \frac{M(\zeta_1) \sec \zeta_2 - M(\zeta_2) \sec \zeta_1}{\sec \zeta_1 \sec \zeta_2 (\operatorname{tg}^2 \zeta_2 - \operatorname{tg}^2 \zeta_1)} \frac{R_0}{X_0}. \quad (18.9)$$

Выяснилось, что величина  $z_0$  довольно чувствительна к введению поправки на аэрозоль, т. е. к учету величины  $m' \delta$  в исходном выражении для  $M(\zeta)$ . Без введения этой поправки (18.9) дает заведомо завышенные значения  $z_0$ . Поэтому Кузнецов рекомендовал пользоваться формулами (18.8) и (18.9) лишь при зенитных расстояниях не более  $78^\circ$ , поскольку  $z_0$  очень быстро растет при больших  $\zeta$ . При  $\zeta < 78^\circ$ , в частности, можно действительно положить  $n(z) = 1$ , как мы сделали выше.

## ВЫСОТНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ ОЗОНА

До сих пор мы рассматривали методы измерения озона с поверхности Земли. Выше уже отмечалось преимущество наблюдений в высоких горах, где воздух чист, и ошибки, вызванные его замутнением, малы.

Эта глава посвящена прямым методам зондирования с помощью озонозондов, ракет и спутников. Мы покажем, что озонозонды доставляют нам более точный и детальный, но неизбежно более разрозненный материал наблюдений. Мы паталкиваемся здесь на некоторое противоречие между стремлением к детальности и точности отдельных наблюдений и необходимостью более систематического и экстенсивного познания, хотя бы и жертвующего некоторыми подробностями. Именно под этим углом зрения следует рассматривать не только данные отдельных наблюдений с помощью, скажем, ракет, но и рациональность применения каждого метода.

Поскольку в озонозондах применяются и химические методы определения озона, мы ввели в эту главу общее их описание, в том числе описание химических методов, применяющихся на поверхности Земли.

### § 19. Озонозонды

Озонозонды — приборы, применяющиеся для наблюдения озона непосредственно в верхней атмосфере, получившие большое распространение в последнее десятилетие. Они поднимаются на баллоне, наполненном водородом или гелием, и передают радиосигналы о количестве озона на Землю. Обычно их объединяют с сетевым радиозондом, что позволяет сопоставлять наблюдаемую стратификацию озона и температуры.

Озонозонды можно выпускать как в ясную, так и пасмурную погоду. Обработка их данных проще и выводы ее надежнее, чем в методе обращения. Эти преимущества искупают большую дороговизну зондирования. Оно стало особенно важным в последние годы, когда вертикальное распределение озона сильно заинтересовало и синоптиков, и инженеров авиации.

Здесь описаны важнейшие оптические, химические и хемолуминесцентные озонозонды, получившие практическое применение.

Первый опыт наблюдения озона в верхней атмосфере осуществили братья Э. и В. Регенеры в 1934 г. Они подняли на баллоне спектрограф, фотографировавший ультрафиолетовую часть спектра. Но прямым предком современных озонозондов был, конечно, оптический зонд Кобленца и Стейра (США, 1938—1939 гг. [168]). В нем были применены сменные стеклянные светофильтры для области спектра 2900—3250 Å и использована селективная чувствительность кадмиевого фотозлемента. К сожалению, в эти годы интерес к изучению озона ослаб, и первый озонозонд скоро забыли.

Новый стимул работам изобретателей и конструкторов дал Международный геофизический год, когда почти одновременно появилось несколько практических конструкций озонозондов.

**Оптические озонозонды.** Оптический озонозонд А. Васси был описан впервые в 1958 г. [385]. Как и другие оптические зонды, он измеряет общее количество озона, находящегося в данный момент над прибором, достигшим высоты  $z$ . Далее оно обозначается как  $X(z)$ . Плотность озона  $\rho_3(z)$  может быть вычислена затем путем численного дифференцирования  $X(z)$  по  $z$ .

В озонозонде Васси солнечный луч падает на капсулу (рис. 23 а), сделанную из кварца, с матированной с обеих сторон поверхностью. Назначение капсулы — сделать измеряемый поток радиации по возможности независимым от угла падения лучей, от раскачивания прибора и т. д. Рассеянный капсулой свет проходит через постоянный стеклянный светофильтр марки UG-11 фирмы Шотт (рис. 23 б). Кривая пропускания фильтра [функция  $T(\lambda)$ ] имеет максимум около  $\lambda = 3300$  Å. Свет воспринимается вакуумным сурьмяным фотозлементам (5 на рис. 23 а), чувствительность которого  $E(\lambda)$  весьма избирательна и увеличивается от 0,12 до 0,70 (в относительных единицах) между  $\lambda = 2900$  Å и  $\lambda = 3000$  Å. Фотозлемент необходимо термостатировать при температуре 8° С для сохранения его постоянной чувствительности.

Фототок порядка 0,5 мкА пропорционален пропущенной фильтром UG-11 радиации в довольно широкой области полос Геггинса, между 3000—3400 Å. Во время подъема зонда периодически включается второй, сменный светофильтр, непрозрачный для  $\lambda < 3600$  Å, — фильтр WG-2 или WG-3 Шотта (рис. 23 б) — для контроля общего изменения солнечной радиации.

Электрическая схема озонозонда Васси очень проста (рис. 23 в). Фототок заряжает конденсатор емкостью 0,22 мкФ, и каждый разряд этого конденсатора через неоновую лампу тлеющего разряда блокирует транзистор и создает «щелчок» передатчика, регистрируемый на Земле. Число щелчков за определенный отрезок времени, таким образом, пропорционально силе фототока. Добавочные нейтральные фильтры (сетки) позволяют уравновесить эффект фильтра WG-2 или WG-3 с основным фильтром UG-11 и добиться примерно одинакового времени релаксации.

Озонозонд калибруют, сравнивая его с эталонным экземпляром прибора на свету ксеноновой лампы.

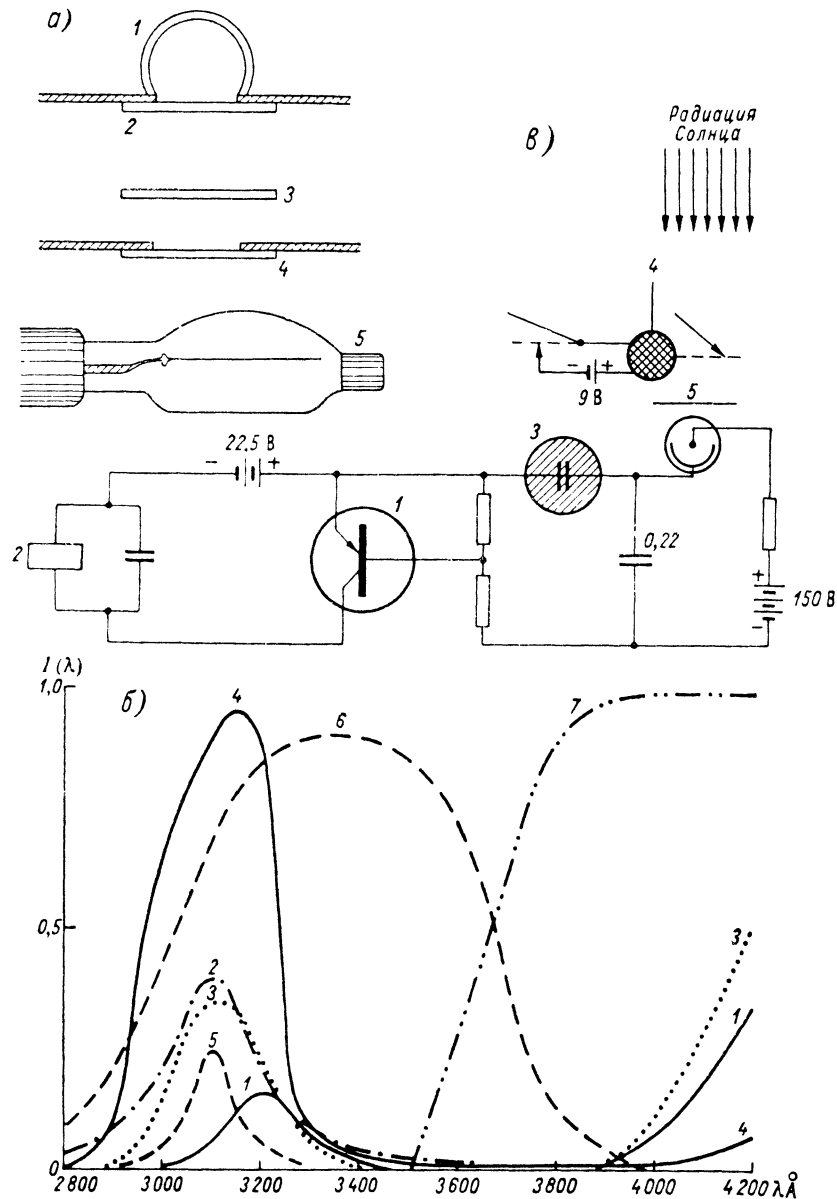


Рис. 23. Озонзонд А. Васси.

а — оптическая схема прибора. 1 — капсула, 2 — диск, 3 и 4 — светофильтры, 5 — фотоэлемент.  
 б — пропускание светофильтров. 1 — фильтр GG-19 Шотта (старый), 2 — ИФ LF-200, полуширина 200 Å, 3 — GG-19 Шотта (новый), 4 — ИФ кантовый Шотта (Майнц), 5 — ИФ LF-100, полуширина 100 Å, 6 — UG-11, толщина 6 мм, 7 — WG-1, толщина 1 мм.  
 в — электрическая схема озонзонда. 1 — транзистор, 2 — реле, 3 — лампа тлеющего разряда, 4 — светофильтр WG-2, 5 — светофильтр UG-11.

Из-за увеличенного веса — до 1600 г — озонзонд требует применения большого баллона с подъемной силой до 2000 г. Высоты его подъема достигали 35 км (в 1964 г.). В тропосфере озонзонд Васси не работает, поскольку в ней изменения ультрафиолетового участка солнечного спектра слишком незначительны. Поэтому при обработке данных озонзонда поправка на аэрозоль не учитывается.

Озонзонд, сконструированный в ФРГ Кульке и Петцольдом [308], был описан впервые в 1957 г., но лишь в 1959 г. его конструкция стала широко известна специалистам. К этому времени было сделано уже более 300 подъемов его.

Приемником света — диффузором — в этом озонзонде служит пустотелый кварцевый шар радиусом 2 см, изнутри напыленный окисью магния. Благодаря ему напряжение поглощенной радиации, равно как и эффективная толщина светофильтра, почти не зависит от угла падения солнечных лучей. Кульке и Петцольд тоже применили фильтр UG-11, но вместе с фильтром GG-19 (новым), имеющим небольшую, но важную для озонметрических наблюдений область пропускания с максимумом около  $\lambda_{\text{макс}} = 3110 \text{ \AA}$  (см. рис. 23 б, кривая 3). Он прозрачен также и для видимой части спектра, но последняя отрезается нацело фильтром UG-11 при  $\lambda > 3900 \text{ \AA}$ . Для этой комбинации фильтров эффективный коэффициент поглощения озона  $\alpha_{\text{эфф}}$  порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . Вторая, поочередно включаемая комбинация фильтров, условно называемая «голубой», имеет довольно острый максимум пропускания около  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$ , где, очевидно,  $\alpha_{\text{эфф}} \approx 0$ .

В нескольких подъемах был успешно испытан и квантовый интерференционный фильтр с резкой границей прозрачности около 3240 Å.

Приемником в зонде Кульке и Петцольда служит чувствительный в широком спектральном интервале селеновый фотоэлемент с приемной поверхностью около  $3 \text{ см}^2$ , дающий ток около  $0,2 \text{ мкВт/см}^2$  при облучении  $1 \text{ мкВт/см}^2$ . Вращающийся затвор прерывает поток света, а вместе с ним и ток частотой 50 Гц. Трехступенчатый усилитель усиливает последний примерно в 1000 раз, и величина тока с помощью шифрующего валика Грау знаками Морзе через передатчик сигнализируется на Землю.

Периодически сигнализируются таким же образом величины темнового тока и давления воздуха, а также показания прибора при включении стандартного напряжения, позволяющие контролировать усиление. Цикл измерений занимает около 15 с, т. е. примерно 16 измерений делается за время подъема на 1 км.

Обработка показаний озонзонда ведется по формуле (в наших обозначениях)

$$\bar{I}_y = \bar{I}_r S \cdot 10^{-\alpha_{\text{эфф}} X(z) \sec \zeta - m \Delta \beta} H(z, \zeta),$$

где  $\bar{I}_y$  и  $\bar{I}_r$  — соответственно показания при ультрафиолетовом и голубом фильтрах,  $\Delta \beta$  — разность значений  $\beta$  в этих областях спектра,

$S = S_y/S_r$  — селективность прибора. При этом величины  $S_y$  и  $S_r$  суть интегралы от

$$I_{0\lambda} T(\lambda) E(\lambda),$$

распространенные соответственно на ультрафиолетовую и голубую области пропускания фильтров;  $T(\lambda)$  — коэффициент их пропускания,  $E(\lambda)$  — чувствительность фотоэлемента,  $I_{0\lambda}$  — внеатмосферная радиация с длиной волны  $\lambda$ .

Интегральные величины  $\bar{I}_y$  и  $\bar{I}_r$  внеатмосферной радиации для обеих областей спектра можно определить по показаниям зонда выше 25 км, где, как полагают авторы, можно пренебречь молекулярным рассеянием. Для точного расчета  $S_y$  и  $S_r$  важно (в реализации этого авторы видят главное преимущество своего метода), чтобы спектральные области, вырезаемые обеими комбинациями светофильтров, не перекрывались.

Функция  $H(z, \zeta)$  является поправкой на рассеянный свет неба, который тоже захватывается матовым шаром. Для ее расчета дана специальная номограмма.

В 1963—1965 гг. А. С. Бритаев и В. А. Иозенас разработали и испытали в СССР также модель оптического озонзонда со светофильтрами (рис. 24) [33]. Преимуществом его является применение весьма узкополосного (с полушириной всего 40 Å) интерференционного светофильтра с  $\lambda_{\text{макс}} = 3100$  Å. Для него, как и в

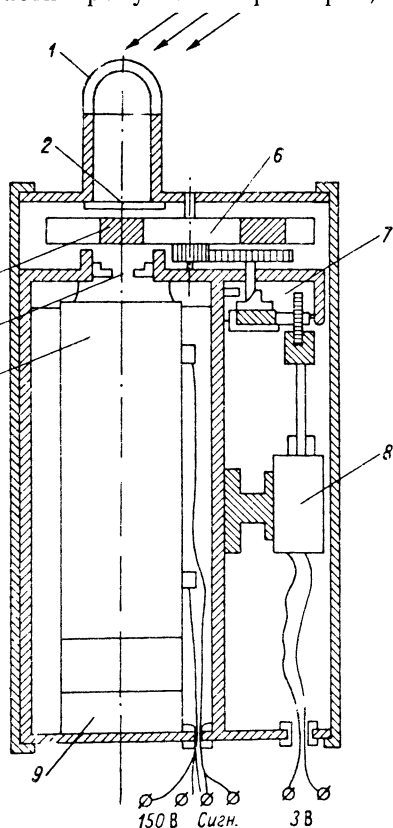


Рис. 24. Принципиальная схема озонного радиозонда ОРКЗ ЦАО.

1 — полая кварцевая матированная полусфера, 2 — светофильтр УФС-2, 3 — сменные ультрафиолетовые светофильтры, 4 — диафрагма, 5 — фотоэлектронный умножитель, 6 — четырехпозиционная револьверная обойма со светофильтрами, 7 — механизм переключения светофильтров, 8 — электромотор, 9 — делитель тока.

зонде, ФРГ,  $\alpha_{\text{эфф}} = 1 \text{ см}^{-1}$ . Поочередно с ним включается также комбинация из стеклянных светофильтров, прозрачная в области 3400—3750 Å. Приемником радиации служит фотоумножитель ФЭУ-39А. Ток фотоумножителя заряжает емкость, и, когда достигается потенциал зажигания неоновой лампы, через нее проходит разряд и в контур передатчика радиозонда РКЗ (сетевое зонда

СССР) подается короткий импульс. Число таких импульсов в единицу времени, как и в зонде Васси, пропорционально напряжению радиации, достигшей фотокатода.

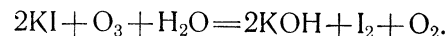
Прибор калибруют при подъеме периодическим измерением тока в темноте и при включении светового потока постоянной интенсивности от люминофора. Эта методика придает озонзонду Бритаева и Иозенаса характер абсолютного прибора.

Мы не будем здесь за недостатком места останавливаться на конструкции оптического озонзонда Кобаяси (1964—1966 гг., [260]).

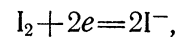
Во всех описанных системах озонзондов имеются подвижные части — светофильтры, сменяющиеся с помощью электромагнита в зонде Васси и электромотора в зонде Бритаева и Иозенаса, или прерыватель в зонде ФРГ. Устранить движущиеся части и повысить тем самым надежность прибора попытался Пискалар [320] с помощью конструкции, непосредственно измеряющей отношение величин двух световых потоков  $\bar{I}_y$  и  $\bar{I}_r$ . Дальше и решительнее по пути улучшения оптических озонзондов пошел в 1966—1968 гг. Фроман [218]. Он попытался устранить влияние раскачивания прибора в полете и неодновременности отсчета величин обоих видов радиации. В озонзонде Фромана наблюдения с разными фильтрами (GG-19 и WG-1) проводятся одновременно, и данные их передаются тоже одновременно по двум независимым каналам связи. При этом модуляция тока, создаваемая приемником ультрафиолетовой радиации (с частотой порядка сотен герц), накладывается на модуляцию, создаваемую приемниками температуры и давления, и на выходе измеряется несколькими независимыми частотомерами с цифровой записью.

**Электрохимические озонзонды.** Другая группа озонзондов основана на применении электрохимического метода.

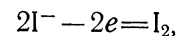
В Великобритании Брюэр и Мильфорд предложили два варианта химического озонзонда [156]. Идея их метода заключалась в том, что из раствора иодистого калия (KI) озон, как мы уже видели в главе III, выделяет свободный иод:



Если в раствор погрузить два электрода, к которым приложено небольшое напряжение (несколько десятых вольта), то в отсутствии озона и иода тока не будет. При появлении иода его молекулы у катода образуют ионы



которые затем двигаются к аноду. Близ последнего иод восстанавливается:



и если так или иначе помешать возвращению его в массу раствора, то текущий ток (переносимый заряд) будет пропорционален количеству озона, реагирующего с раствором в 1 с.

В первом варианте, так называемом трансмогрейфере (рис. 25 а), раствор KI медленно стекает из сосуда 1 через капилляр 2 тонкой пленкой по стеклянной стержню 5. На последний сверху намотан катод в виде 30 витков тонкой платиновой проволоки, внизу — анод

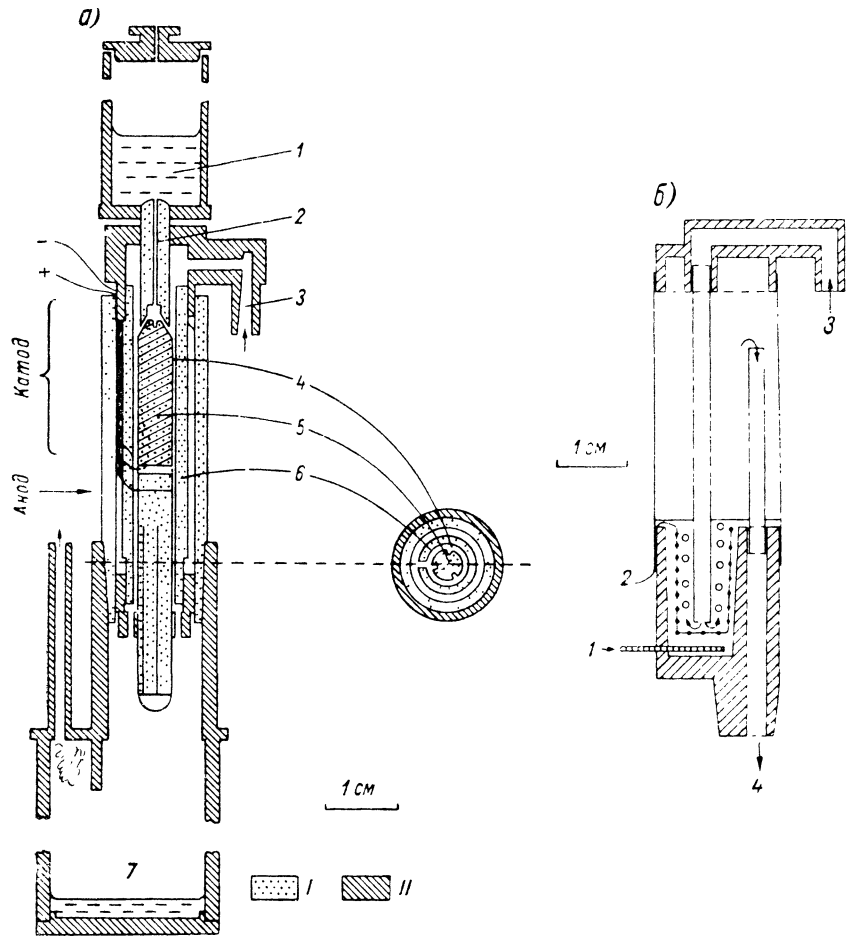


Рис. 25. Схема приемников электрохимического зонда Брюэра и Мильфорда.

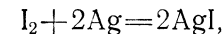
а — трансмогрейфер. 1 — резервуар с раствором KI, 2 — капилляр, ведущий из резервуара 1 к стержню, 3 — забор воздуха, 4 — просвет, 5 — стержень, омываемый раствором, 6 — направляющая стеклянная трубка, 7 — ловушка для раствора. I — стекло, II — полиэтилен или нейлон.  
б — бабблер. 1 — серебряный анод, 2 — платиновый катод, 3 — забор воздуха, 4 — его выход.

в виде петли из такой же проволоки. Восстановленный иод удаляется от анода потоком раствора, стекающего со стержня вниз.

Внешний воздух захватывается при помощи насоса в количестве около 200 см<sup>3</sup>/мин и течет через кольцевой зазор 4 шириной 0,5 мм, окружающий стержень 5. Увеличенная скорость диффузии

озона в разреженном воздухе верхней атмосферы позволяет всему озону воздуха, находящегося в зазоре, прореагировать с пленкой раствора KI. Ионы иода образуют при этом ток 7—14 мкА. Время ответа прибора на изменения концентрации O<sub>3</sub> (время релаксации) около 15 с. Детектор должен быть предохранен от замерзания путем специального подогрева. Он подключен к одному из входов обычного английского радиозонда (системы Кью), и ток детектора контролирует индуктанс зонда. Сигналы радиозонда регистрируются на Земле.

Во втором варианте прибора, более простом, иод удаляется с помощью реакции с самим анодом. Для этого анод делается из серебра (рис. 25 б), обеспечивающего реакцию



или же из ртути. Всасываемый воздух в виде пузырьков проходит через неподвижный раствор KI в сосуде между платиновым катодом и серебряным анодом, сделанным в виде пластинки. Количество всасываемого воздуха и время релаксации прибора должны быть несколько больше, чем при употреблении трансмогрейфера: до 500 см<sup>3</sup>/мин и 20 с соответственно. Этот тип прибора иногда называют озонзондом Брюэра—Григса.

Озонзонды этого типа, имевшие вместе с передатчиком вес около 1,6 кг, выпускались в Великобритании с 1958 г. Они успешно работали даже в английской антарктической экспедиции. На рис. 26 показан образец полученной с их помощью кривой ρ<sub>3</sub>(z), иллюстрирующей степенное разрежения данных на высоте.

Озонзонд Брюэра—Григса дает менее детальные сведения о вертикальном распределении O<sub>3</sub>, чем хемолюминесцентный зонд Регенера, но более подробную информацию, чем оптические зонды.

Заметим, что в последние годы этот электрохимический зонд иногда называют зондом Брюэра—Маста по названию фирмы «Маст», изготавливающей его.

Одна из трудностей применения такого зонда — необходимость точно определять объем протянутого воздуха. Объем оценивают по числу оборотов моторчика, приводящего с движение насос и вместе с тем через редуктор (например, 1 : 4000) включающего сигналы зонда. Однако объем воздуха, забираемого насосом, несомненно, меняется при понижении внешнего давления до 1/200 от наземного. Еще важнее то, что часть озона может поглощаться материалом трубок, насосом и т. д. или загрязнениями, приставшими к ним.

Когда в Пуне (Индия) в 1964 г. Сридхаран занялся усовершенствованием электрохимического озонзонда, он предложил перед подъемом продувать входные и выходные трубки много часов подряд воздухом со значительной концентрацией озона для устранения загрязнений, способных разрушать озон [370].

Во время сравнительных испытаний озонзондов, проведенных в 1966 г. в Стерлинге (Вирджиния, США), выяснилось, что в тропосфере электрохимический зонд тоже может захватывать из воздуха вещества, разрушающие озон, и вследствие этого выходить

на некоторое время из строя [263]. Вместе с тем и на больших высотах электрохимический зонд давал заниженные по сравнению с другими зондами концентрации озона. Пауэлл и Симмонс [322], изучившие в 1968 г. в лаборатории его работу, предположили, что ошибка возникает в результате неодинакового образования пузырьков воздуха в растворе при различном внешнем давлении.

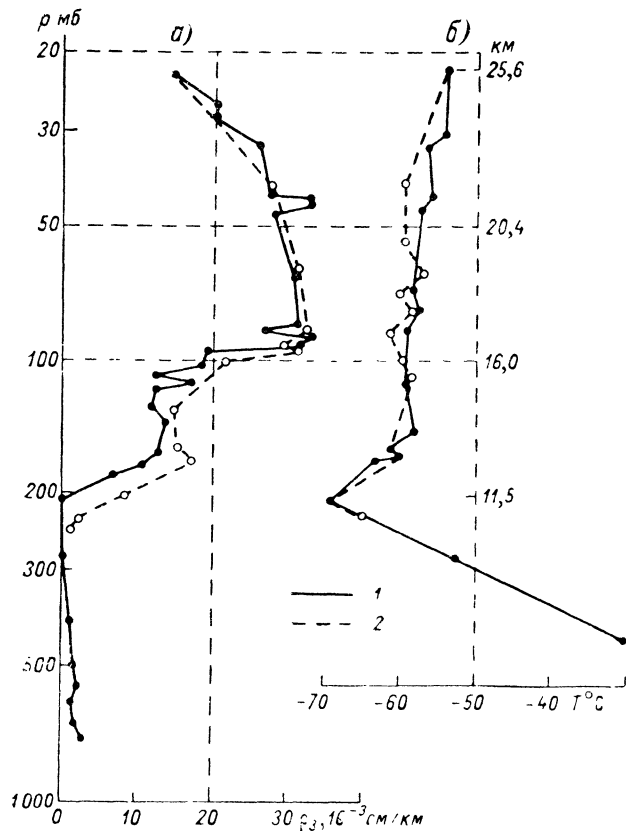


Рис. 26. Пример результатов наблюдений с электрохимическим зондом Брюэра—Мильфорда. Ливерпуль, 14 апреля 1958 г.,  $X=0,446$  см.

а — распределение озона, б — распределение температуры. Температурная кривая построена по особым точкам. 1 — подъем, 2 — спуск.

Этот недостаток зонда Брюэра—Маста можно устранить введением поправочного множителя, вычисленного путем сравнения общих количеств озона, измеренных озонозондом и параллельно спектрофотометром Добсона.

В 1964 г. Комхир (Канада [261]) описал другую модель электрохимического озонозонда, которая затем получила большое распространение. Детектор ее состоит из двух камер (анодной и катодной),

соединенных ионным мостиком — отверстием, заполненным плотно спрессованными волокнами асбеста. Камеры наполнены электролитом — 1,5%-ным раствором иодистого калия с добавлением КВг и в качестве буферных веществ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Оба электрода сделаны из платиновой сетки. С помощью насоса, сделанного из химически пассивного тефлона, через электролит продувается воздух в количестве примерно  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Было предложено два варианта прибора. В одном из них, основном, в анодную камеру налит электролит с большей концентрацией KI (зонд KI). Во втором, называемом иногда зондом KI/C, в анодную камеру добавлен активированный уголь, адсорбирующий освобождающийся там иод.

В том и другом случае детектор работает как источник тока без приложенного внешнего напряжения, т. е. сам создает электродвижущую силу. Последняя пропорциональна количеству озона, притекающего в минуту и реагирующего с раствором.

Постоянная времени этого детектора — около 25 с при температуре  $25^\circ \text{C}$ . Ток этого детектора направляется в контур передатчика обычного гипсометрического радиозонда Бюро погоды США.

Комхир получил также неплохие результаты с опытными детекторами, в которых активированный уголь был заменен оксидами  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{CaO}$ .

Между 1964 и 1968 г. более 200 зондов Комхира KI/C были успешно выпущены как в Канаде и США, так и в Антарктике. Несмотря на наличие в нем жидкого электролита, зонд работает хорошо даже при очень низких температурах [262].

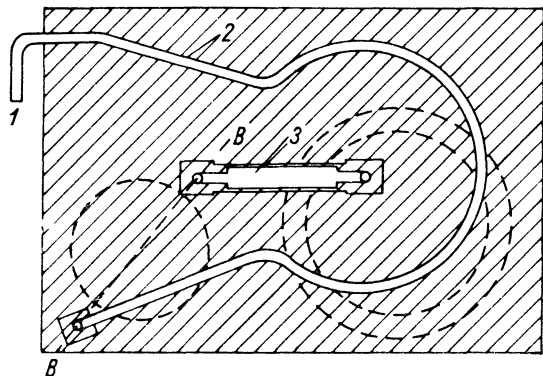
**Хемолуминесцентные озонозонды.** На совершенно ином принципе основан распространенный в Америке хемолуминесцентный зонд Регенера. В нем применяются вещества (люминол, родамин и др.), люминесцирующие под действием озона тем сильнее, чем выше концентрация озона в воздухе. Схема такого озонозонда изображена на рис. 27 [344, 346].

Сильфонный насос, в котором удалось избежать контакта воздуха с поверхностями различного состава, со смазкой обычных насосов и пр., втягивает воздух, делая четыре движения в 1 мин. В момент всасывания выходное напряжение, создаваемое в зонде (см. ниже), подключается к контуру передатчика радиозонда. Всасываемый во входную трубку 1 внешний воздух проходит изогнутую и зачерненную снаружи стеклянную трубку 7 (устроенную так, чтобы через нее не проникал в прибор свет) и попадает в камеру 10, дно которой составляет покрытый люминесцирующим веществом флюоресцирующий диск 11. Сверху на диск смотрит фотоумножитель 8—9. Ток последнего усиливается усилителем постоянного тока и далее модулирует сигнал передатчика радиозонда со звуковой частотой 100 Гц при отсутствии озона в воздухе и 200 Гц при наибольшем его возможном количестве. На выходе озон воздуха разрушается, проходя через ловушку 3, наполненную стальной ватой.

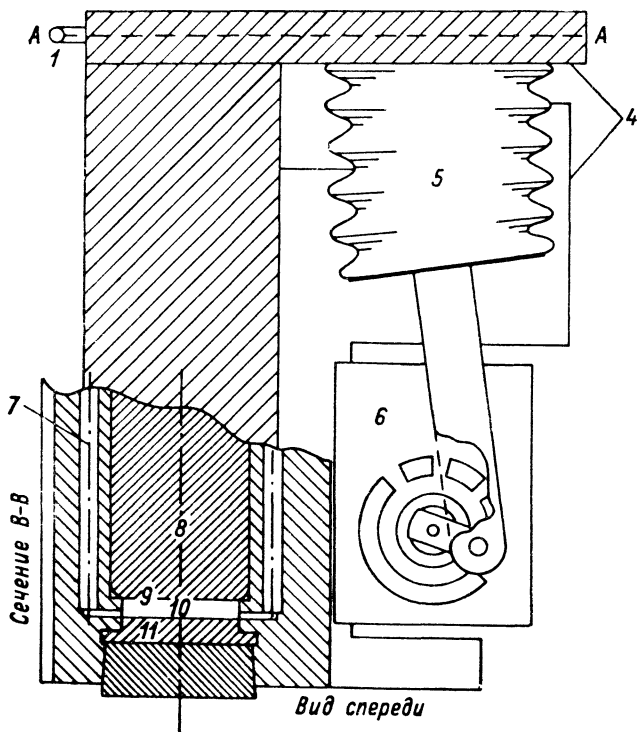
Чувствительное вещество готовится путем смешивания водного раствора родамина В с силикагелем и затем с гуммиарабиком и высушивания его в вакууме при  $200^\circ \text{C}$ . При такой обработке



Сечение А-А



В



Сечение В-В

Вид спереди

Рис. 27. Схема хемолуминесцентного озонозонда Регенера.

1 — забор воздуха, 2 — ловушка света из пайрековской трубки в черной оболочке, 3 — ловушка для озона (разрушение озона), 4 — приборные доски (печатные схемы), 5 — сильфонный насос, 6 — последовательное переключение, 7 — пайрековский воздухопровод, 8 — фотоумножитель, 9 — окно фотоумножителя, 10 — экспозиционная камера, 11 — плексигласовый диск с люминесцирующим покрытием.

люминесценция родамина В не зависит от влажности воздуха и, главное, родамин не обнаруживает усталости при длительных экспозициях.

Родамин В нелетуч, яркость его люминесценции с большой точностью пропорциональна количеству озона в проходящем над ним воздухе, и он быстро отзывается на изменения концентрации озона. К таким примесям воздуха, как  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}$ , родамин, по-видимому, нечувствителен, что является тоже большим преимуществом хемолуминесцентного метода.

Вес озонозонда вместе с батареями около 1 кг.

Озонозонд перед выпуском калибруется в воздухе, содержащем определенное количество озона.

Малая инерция прибора позволяет делать пять-шесть измерений на 1 км подъема. Полученная таким образом кривая зависимости  $\rho_3(z)$  очень детальна, причем отдельные точки обнаруживают лишь малый случайный разброс. На рис. 28 представлен пример такого зондирования в Форт-Коллинсе (США) 27 марта 1962 г. На рисунке видны четыре перелома кривой  $\rho_3(z)$ , соответствующие каждый раз переломам температурной кривой — небольшим инверсиям в стратосфере. Такое соответствие кривых  $\rho_3(z)$  и  $T(z)$  дает независимое доказательство хорошей работы зонда и малости его случайных ошибок.

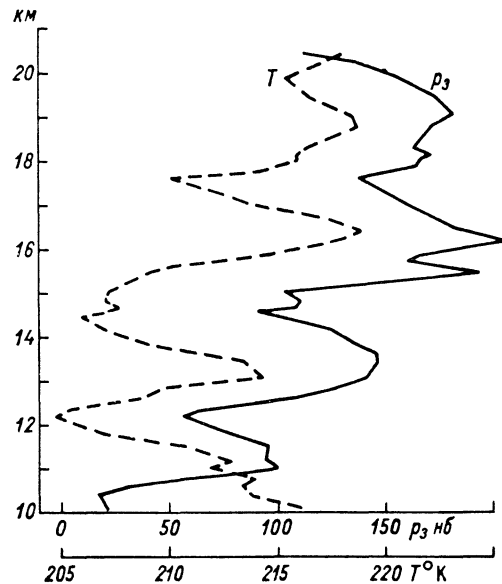


Рис. 28. Профиль вертикального распределения озона  $\rho_3$  и температуры воздуха  $T$ . Форт-Коллинс, США, 27 марта 1962 г. Инверсии температуры, связанные с увеличением давления озона над ними, имеются на высотах 10,6 км (тропопауза), 12,2, 15,0 и 17,6 км.

Выпуски хемолуминесцентного зонда начались в 1962—1964 гг. в ряде обсерваторий Северной и Центральной Америки и Гренландии, от Бальбоа до Туле; в 1964—1965 гг. они были распространены на Гавайские острова, на ряд обсерваторий Южной Америки (Ла-Пас, Пуэрто-Монт). Параллельно в конце 1963 г. были проведены наблюдения в труднейших условиях Антарктики на станциях Бэрд, Халлетт, Уилкс и даже на Южном полюсе — на базе Амундсен-Скотт. Таким образом, хемолуминесцентный зонд прошел суровую и обстоятельную проверку.

С 1958 г., когда появились первые озонозонды, они принесли нам много сведений, важных для понимания не только физики озона,

но и динамики атмосферы в целом. Как мы увидим в главе X, озонзонды уже дали возможность изучать изменения озона в таких синоптических объектах, как высотные циклоны, ложбины и пр. Нет сомнения, что со временем они займут место и в ежедневной информации и прогнозе погоды.

## § 20. Ракетные наблюдения

Опыт наблюдения озона с ракет невелик, и сейчас еще трудно сказать, для решения какой задачи ракеты имеют существенное преимущество перед другими методами.

Первые такие опыты были проведены морской исследовательской лабораторией в США с немецкими ракетами V-2 на полигоне Уайт-Сендс 10 октября 1946 г., 2 апреля 1948 г. и с ракетой «Аэробы» 14 июня 1949 г. [296]. Во время этих опытов применялся спектрограф, т. е. велось автоматическое фотографирование всего спектра Солнца в широком диапазоне длин волн, почти до  $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ . В первых моделях спектрографа его входным окном служил шарик из прозрачного для ультрафиолетовых лучей фтористого лития. Образующее им изображение Солнца отбрасывалось на дифракционную решетку, и спектр фотографировался на пленку с разрешением около  $44 \text{ \AA/мм}$ . В третьем подъеме использовалась иная модель — спектрограф со щелью. Пример почернения пленки в участках спектра с определенным  $\lambda$  позволял затем вычислять величину  $I_{\lambda_i}$  в момент экспозиции на высоте  $z$  и затем по (11.4) аналогично методу оптического озонзонда определять общее количество озона  $X(z)$ , имеющегося выше  $z$ . Плотность озона  $\rho_3(z)$  после этого находилась численным дифференцированием кривой  $X(z)$ . Однако, в отличие от озонзонда с постоянными светофильтрами, спектрограф «включает» по мере подъема все новые участки спектра со все большим коэффициентом поглощения озона. Поэтому и точность (абсолютная) определения  $X(z)$  по мере подъема возрастает.

Успех ракетных спектрографических наблюдений, конечно, зависит от того, будет ли спасена после подъема кассета с отснятой пленкой.

Подъем 10 октября 1946 г. был осуществлен днем при зенитном расстоянии Солнца  $\zeta = 41^\circ$ , и спектры Солнца были сняты до высоты 67 км, хотя последние следы озона были зафиксированы на высоте 48 км. Интересно, что при этом подъеме удалось наблюдать «окно прозрачности» для солнечного света около  $\lambda = 2200 \text{ \AA}$ , между полосой поглощения Гартли и полосой поглощения молекулярного кислорода. 2 апреля 1948 г. наблюдения озона удались только до высоты 35 км. Запуск ракеты 14 июня 1949 г. был сделан при заходе Солнца при большом  $\mu$ , чтобы довести до максимума поглощение озона и обнаружить его присутствие на возможно большей высоте. Действительно, в этот день плотность озона удалось наблюдать до высоты 70 км, где  $\rho_3$  было равно  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см/км}$ . Между высотами

38 и 70 км  $\rho_3$  уменьшилось как раз на три порядка, и, следовательно, плотность озона уменьшалась с высотой как

$$e^{-\frac{z}{H_{\text{оз}}}}, \quad (20.1)$$

где  $H_{\text{оз}}$  — высота однородной озонной атмосферы, равная около 4,7 км.

В этом случае  $\rho_3$  убывало существенно скорее плотности воздуха (для которого  $H_0 = 8 \text{ км}$ ) и его отношение смеси  $r_3$  тоже убывало с высотой.

В последующем ракетные наблюдения озона были немногочисленны.

В СССР начиная с 1955 г. группа исследователей — А. В. Яковлева, Л. А. Кудрявцева, А. С. Бритаев, В. А. Иозенас и др. — провела ряд наблюдений за озоном с помощью ракет. Подъемы дифракционного спектрографа для наблюдений радиации Солнца были осуществлены 19 июля 1955 г. и 1 октября 1958 г. [137]. При втором подъеме наблюдаемые величины  $\rho_3$  достигали  $17,4 \times 10^{-3} \text{ см/км}$  в слое 21—23 км и  $10,8 \cdot 10^{-3} \text{ см/км}$  в слое 23—24 км, выше которого наблюдений не было. Третий подъем, 15 июня 1960 г., когда спектрограф был снабжен следящей системой, позволил сфотографировать спектры Солнца при его зенитном расстоянии  $\zeta = 75^\circ$  до высоты 55,5 км. При этом спектр удалось проследить до  $\lambda = 2590 \text{ \AA}$ . В табл. 17 приведены некоторые результаты этого запуска.

Таблица 17

Результаты подъема ракеты 15 июня 1960 г.

Слой (км)	$\rho_3$ см/км	Среднее квадратическое отклонение $\rho_3$ (см/км)	Использованная область спектра ( $\text{\AA}$ )
23—26	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3023—3094
26—28	6,5	0,8	3001—3094
28—40,5	1,6	0,1	2976—3094
40,5—45,5	0,34	0,01	2818—2914
45,5—50,5	0,106	0,01	2642—2873
50,5—55,5	0,047	0,008	2630—2873

Между 26 и 55,5 км  $H_{\text{оз}} \approx 5,3 \text{ км}$

Как видно из табл. 17, плотность озона  $\rho_3$  выше 26 км была тогда существенно меньше, чем при подъеме американской ракеты 14 июня 1949 г.

Ракета, выпущенная 27 мая 1960 г. в Уоллопс-Айленде (США), была снабжена фотометрами, чувствительными к трем участкам солнечного спектра: 2620, 2630 и 2680  $\text{\AA}$ . Эти участки уже довольно близки к максимуму поглощения полос Гартли. Результаты наблюдений обработали Рид и Скольник [341]. В отличие от всех

предыдущих, наблюдения при подъеме обнаружили рост  $\rho_3$  как бы второй слой озона, выше 60 км. Здесь  $\rho_3$  увеличилось до  $0,12 \times 10^{-3}$  см/км и было вчетверо больше плотности, которая наблюдалась во время сравнительного подъема 14 июня 1949 г. на той же высоте.

В день солнечного затмения 15 февраля 1961 г. в СССР была выпущена ракета с фотометром, наблюдавшим рассеянную радиацию неба в широкой области спектра между 2200 и 3200 Å. Этот

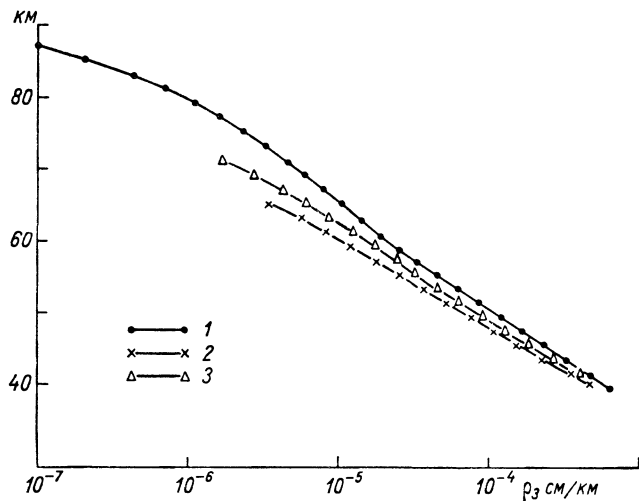


Рис. 29. Вертикальное распределение плотности озона в день солнечного затмения 15 февраля 1961 г. По А. А. Львовой и др.

1 — в момент пребывания прибора в тени на высоте 90 км, 2 — до вхождения прибора в область полной тени на высоте 67 км, 3 — после выхода из тени на высоте 73 км в 8 км от края тени.

прибор был сконструирован А. А. Львовой, А. Е. Микировым и С. М. Полосковым [89]. Он мог сканировать по кругу полосу небесного свода шириной  $2^\circ$  в течение примерно 30 с. Таким образом, определялось  $\bar{I}_\lambda$  — яркость рассеянного света неба на нескольких высотах над горизонтом, что позволяло рассчитать распределение плотности озона в широком диапазоне высот — от 40 до 87 км над поверхностью Земли. Ракета пересекла область лунной тени на высотах 60—90 км и дала возможность пронаблюдать профиль ВР озона в области полного затмения (рис. 29). Обнаружилось, что в области тени концентрация озона была заметно выше, чем вне ее, и эта аномалия сохранилась и после прохождения тени (см. § 37).

Попытки запуска ракеты для наблюдения озона во время затмения предпринял в Аргентине в 1966 г. Рандхава, но не получил определенных выводов [333] об изменениях озона.

В марте 1965 г. Крюгер запустил два «ракетных озонзонда» [266] на ракетах «Аркас» в области экватора ( $4^\circ$  с. ш.,  $3^\circ$  ю. ш.),

а в сентябре—октябре 1967 г. он успешно осуществил шесть аналогичных запусков на Гавайских островах ( $22^\circ$  с. ш.) до высоты около 50 км. Озонзонд включал фотометр с четырьмя сменными узкополосными светофильтрами для областей солнечного спектра между 2700 и 3300 Å. Отсчеты производились во время спуска прибора на парашюте. Максимальная плотность озона наблюдалась на высоте около 29 км и равнялась (в среднем из шести подъемов) примерно  $20 \cdot 10^{-3}$  см/км. Выше 35 км распределение  $\rho_3$  было очень близко к экспоненциальному (20.1) с  $H_{\text{оз}}=4,8$  км.

Подводя итоги этой серии наблюдений озона, мы можем заключить следующее.

1. Ракеты позволяют успешно наблюдать распределение озона в слоях выше 35 км (иногда до 70 км), не доступных обычным озонозондам. Число таких наблюдений, однако, вряд ли будет велико из-за дороговизны и сложности ракетных наблюдений.

2. Ракетные наблюдения указывают на довольно равномерное убывание  $\rho_3$  выше 35 км, следующее приближенной экспоненциальной формуле (20.1). Лишь в одном случае ракетное зондирование указало на наличие вторичного слоя озона.

3. Несомненно, ракетные наблюдения ультрафиолетовой части солнечного спектра помогут уточнить  $L_0$  — внеатмосферную постоянную, входящую в расчеты по всем методам озонметрических наблюдений. Этот вклад ракетных исследований может оказаться в дальнейшем наиболее существенным.

## § 21. Наблюдения озона со спутников

Наблюдения с геофизических спутников дают мощный метод изучения как космических явлений (включая разнообразные виды излучения Солнца), так и свойств верхней атмосферы, в том числе содержания в ней озона.

Проще всего использование «пассивных спутников», отражающих солнечный свет и наблюдаемых с Земли обычно в период сумерек. В это время спутник освещен лучами Солнца, прошедшими длинный косой путь в атмосфере и ослабленными в отношении

$$10^{-2\alpha_\mu(h) X},$$

где  $h$  — высота перигея солнечного луча, а величина  $\alpha$  равна  $\mu$  при  $h=0$  и убывает с высотой пропорционально давлению воздуха на уровне  $h$ . В течение примерно 20 с перед входом спутника в тень Земли (или после выхода из нее) величина  $\mu$  меняется на много единиц, а вместе с ней меняется и ослабление света. Наблюдение яркости света спутника в это время позволяет вычислить значение  $X(z)$  на различных высотах. Преимущество при этом создают малые размеры спутника, «локализирующие» процесс рассеяния им света на определенной высоте.

Первый опыт определения озона таким способом принадлежит Венкатешварану и Муру [400], использовавшим американский спутник «Эхо-1». Последний был запущен 12 августа 1960 г. на орбиту, наклоненную под углом  $47^\circ$  к экватору Земли, с перигеем на высоте 1520 км и апогеем на высоте 1685 км. Спутник имел форму шара диаметром 30 м и был сделан из майларовой пленки, покрытой хорошо отражающим (на 90%) слоем алюминия толщиной около 6 мкм. Спутник «Эхо-1» был виден как звезда нулевой величины (яркость  $2 \cdot 10^{-11}$  от яркости Солнца). Наблюдение спутника велось с Земли в двух областях спектра — 5900 Å (т. е. в полосе Шапюи) и 5250 Å. Данные, полученные 12 и 14 декабря 1960 г., позволили построить профиль озона с максимумом плотности  $\rho_3 = 220$  мкг/м<sup>2</sup>, расположенным на высоте около 25 км. Метод расчета, однако, был сложен и давал фиктивные максимумы на больших высотах. С тех пор, хотя «Эхо-1» «прожил» до мая 1967 г., авторы не возвращались к этим наблюдениям, вероятно разочаровавшись в их результатах.

Несколько позднее, в 1964 г., был запущен спутник «Эхо-II»; Линк использовал его для изучения самого верхнего слоя озона. Следы такого слоя он обнаружил на очень большой высоте — около 120 км. Это наблюдение никем не было подтверждено в дальнейшем [277].

В 1965 г. о разработке спутникового метода наблюдения «трехмерного распределения озона», в том числе с помощью света Луны и звезд, сообщил Зингер (США).

Во Франции в 1966—1968 гг. Риго впервые наблюдал пассивные спутники «Эхо-1» и «Эхо-2» в ультрафиолетовой части спектра (с интерференционными фильтрами, прозрачными для длин волн 3200, 3350, 3440 и 3800 Å). Главным результатом этих наблюдений было, однако, не столько получение данных об озоне, сколько описание оптических свойств слоя аэрозоля на высотах 16—24 км [350]. Последний опять оказался большой помехой для наблюдения озона.

Гораздо больший успех имел метод «активных спутников», примененный В. А. Иозенасом, В. А. Краснополским, А. П. Кузнецовым и А. И. Лебединским [62, 63]. Они установили на советском спутнике «Космос-65» (в апреле 1965 г.) и позднее на «Космосе-121» (в июне 1966 г.) ультрафиолетовый спектрофотометр — монохроматор с дифракционной решеткой для наблюдения в надире рассеянной солнечной радиации. Сканирующее устройство примерно за 50 с позволяло снять спектр в интервале 2250—3250 Å. Передаваемая со спутника информация регистрировалась на Земле с помощью многошлейфового осциллографа.

Как мы видели в § 18, основная доля рассеянного света возникает на уровне, где сумеречный луч пересекает вертикаль точки наблюдения  $O$ . Этот сумеречный луч проходит тем выше, чем короче световая волна.

В отличие от метода обращения, со спутника наблюдается свет, рассеянный вверх и на пути до приемника ослабляющийся рассеянием в тех же слоях атмосферы, в которых происходило ослабление

луча (на косом пути), прежде чем он достиг точки рассеяния. Выражение (18.5) при этом приобретает вид

$$\bar{I}_{\lambda,1} = k(1 + \cos^2 \zeta) I_{\lambda,0} \int_0^\infty 10^{-\frac{(\mu+1)\alpha_{\lambda,1}}{z} dz - \frac{(m+1)k_{\lambda,0}}{z} dz} \rho_3 dz. \quad (21.1)$$

При наблюдении самых верхних слоев озона, кроме того, упрощаются вычисления благодаря слабости в этих слоях молекулярного рассеяния света; например, на высоте 42 км оно в 500 раз слабее, чем вблизи земной поверхности.

На упомянутых спутниках серии «Космос», наблюдавших озон, свет с наибольшей из использованных длин волн 3016 Å приносил информацию о самых нижних частях слоя озона, а свет с  $\lambda = 2995, 2977, 2906, 2830$  Å — о более высоких слоях и, наконец, свет с  $\lambda = 2770$  Å — об озоне выше 42 км. Метод расчета был довольно сложным, хотя учитывая лишь однократное рассеяние света в атмосфере.

На интенсивности волны 3016 Å еще сказывалось неодинаковое альbedo различных участков земной поверхности, менявшее  $I_{\lambda,1}$  иногда на 20%. Для более коротких волн это влияние было гораздо слабее.

Чувствительность прибора контролировалась путем периодической регистрации света Солнца, рассеянного матовой кварцевой пластинкой.

Именно в возможности «осмотра» озона по его разным слоям и по всему земному шару, равномерно над океанами и континентами и состоит главное преимущество активных спутников. Оно может иметь решающее значение для синоптического изучения озона, анализа его связей с общей циркуляцией и пр.

Недоступная другим методам возможность изучения верхней части слоя озона, выше 30 км, — также большое преимущество метода спутников. В частности, Иозенасу и его сотрудникам удалось оценить  $H_{O_3}$  — высоту однородной озонной атмосферы, т. е. меру убывания его плотности с высотой по уже известной нам формуле (20.1). В слое 30—35 км  $H_{O_3}$  оказалось равным примерно 6 км, а в слое 35—42 км — около 3 км.

О географическом распределении озона, выявленном при упомянутых наблюдениях 1965—1966 гг., мы скажем в главе IX.

Несколько позднее Андерсон и др. провели исходные наблюдения за озоном с орбитальной геофизической обсерватории «ОГО-4», запущенной 28 июля 1967 г. Они применили сканирующий спектрометр Эберта—Фасти и наблюдали уже 40 длин волн в ультрафиолетовой части спектра. При расчете, позволяющем обратиться наблюдаемый спектр в вертикальное распределение озона, сглаживающей функцией служило либо стандартное распределение озона, либо дополнительные наблюдения 60 длин волн. Авторы полагают, что подобный метод наблюдения  $\rho_3$  дает удовлетворительные результаты лишь для области высот 35—55 км.

Был также проект установки на американском спутнике «Нimbus-D» двойного монохроматора с дифракционной решеткой (2400 линий на 1 мм!), ведущего наблюдения 40 областей спектра рассеянного света в области между  $\lambda=2550 \text{ \AA}$  и  $\lambda=3398 \text{ \AA}$ . Контроль чувствительности прибора должен вестись с помощью стандартного фосфора, а контроль длин волн — по ртутной лампе, также помещенной на спутнике.

Неоднократно в литературе рассматривался вопрос о возможности использования и инфракрасной полосы поглощения озона с  $\lambda=9,6 \text{ мкм}$  для наблюдения со спутников. Такой метод встречает большие трудности, обусловленные изменчивостью поглощения радиации водяным паром. Тем не менее на сессии КОСПАР в Ленинграде в 1970 г. уже были заслушаны сообщения о некоторых опытах таких наблюдений.

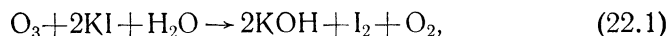
## § 22. Химические методы определения озона в нижней атмосфере

Химическое определение озона имеет перед оптическим то преимущество, что его можно делать в любое время дня и ночи, независимо от широты, характера погоды (солнечная или облачная), прозрачности атмосферы и т. д. Такие трудные для «солнечной озонметрии» вопросы, как наблюдение суточного хода озона (искажаемого эффектом Форбса или сменой наблюдений по Солнцу и по Луне), были решены очень давно для приземного слоя атмосферы химическими методами.

Следует помнить, что все оптические наблюдения озона желательно проверять независимым методом и что все определения коэффициентов поглощения озона в лаборатории опирались всегда на лабораторное же определение количества озона в изучаемом воздухе. Таким образом, химические методы занимают хотя и меньшее, чем оптические, но принципиально очень важное место в озонметрии.

Об оригинальном физико-химическом методе, применявшемся, например, в Лос-Анджелесе, мы уже упоминали выше [349]. По этому методу полоска натурального каучука размером  $50 \times 8 \times 1,5 \text{ мм}$  обдувается воздухом, содержащим озон (в количестве около 1 л/мин). Через некоторое время она испытывается на разрыв. Прочность полоски при этом уменьшается пропорционально количеству озона в протекшем около полоски воздухе, и авторы утверждают, хотя вряд ли образец каучука можно хорошо стандартизировать, что точность такого определения порядка 10%.

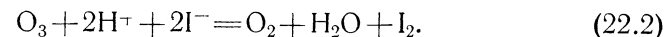
Большинство применяющихся химических и электрохимических методов озонметрии основано на наблюдении весьма быстрой реакции разложения иодистого калия в водном растворе



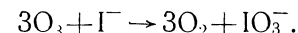
при этом на 1 мкг реагирующего озона выделяется 5,3 мкг иода.

Раствор окрашивается иодом в желтый цвет, а проводимость раствора постепенно возрастает вплоть до полного перехода KI в KOH.

Соответствующая ионная формула имеет вид



Однако реакции (22.1) и (22.2) идут по такому пути лишь в совершенно нейтральном растворе. В слабощелочном растворе, например, ионы иода связываются, разрушая озон, так:



Из-за этого при малых концентрациях щелочи наблюдение приводит к заниженным значениям (примерно в 1,6 раза) концентрации  $\text{O}_3$ . При больших концентрациях щелочи эта ошибка уменьшается.

Далее, при наблюдении реакции (22.1) всегда возникает вопрос, не могут ли такое же окисление вызывать и другие примеси, существующие в атмосфере. Такова прежде всего двуокись азота  $\text{NO}_2$ , легко разлагающаяся и обладающая поэтому, как и озон, окисляющим действием. Известно, правда, что скорость ее взаимодействия с раствором KI в 20 раз меньше, чем у озона. Кроме того, выход I при реакции с  $\text{NO}_2$  можно существенно уменьшить, понижая pH.<sup>1</sup>

Обратное искажение могут вызывать такие восстанавливающие (окисляющиеся) вещества, как сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  и аммиак  $\text{NH}_3$ , загрязняющие нередко атмосферу в промышленных районах. Очевидно, такие помехи должны быть особенно сильны в приземных слоях воздуха вблизи больших городов. Их нужно было бы контролировать с помощью одновременного оптического наблюдения количества озона в приземном воздухе.

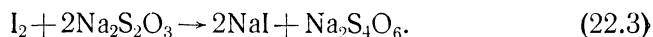
Иодометрические методы, использующие реакцию (22.1), основаны либо на определении количества освобождающегося иода, либо на определении (после удаления последнего) количества оставшегося иодистого калия.

По простейшему варианту способа Кауэра, относящемуся к 1935 г. [162], остаточный KI прибавлением серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  переводится в  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а выделившийся иод извлекается каплей хлороформа. По цвету последнего, более темному, если озона было мало, можно оценить количество озона в воздухе. Этот способ успешно испытывал П. Ф. Свистов в ГГО [110, 111].

Несколько точнее был метод Довилье, который в раствор KI добавлял мышьяковистокислый натрий  $\text{NaAsO}_3$ . При продувании большого количества исследуемого воздуха через этот раствор освобождающийся иод окислял  $\text{NaAsO}_3$  в  $\text{NaAsO}_4$ , а остаток титровался добавлением иодного раствора. О наблюдениях Довилье в Гренландии мы скажем в главе VIII.

<sup>1</sup> «Водородный показатель» pH равен — lg  $C_{\text{H}}$  ( $C_{\text{H}}$  — концентрация водородных ионов в растворе). При  $\text{pH} > 7$  рост pH означает увеличение щелочности раствора, падение pH ниже 7 — увеличение его кислотности.

Немного похож на этот способ метод Регенера, впервые примененный им в 1938 г. [342]. Он заменил мышьяковистую соль гипосульфитом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который окисляется иодом по реакции



Остаточный гипосульфит титруется постепенным добавлением раствора иода. Момент, когда гипосульфит весь разложился, замечают по появлению голубой окраски раствора, к которому добавлена капля раствора крахмала, крайне чувствительного к свободному иоду. Таким способом можно определить количество иода с точностью до 0,1 мкг, что соответствует (при продувании через раствор 10 л воздуха) точности определения озона 2 мкг/м<sup>3</sup>. Такое химическое титрование, однако, слишком громоздко для аэрологической практики.

Значительные преимущества имеет электротитрование иода по сравнению с химическим титрованием. Оно было предложено еще в 1935 г. Глюкауфом. Он показал, что если в реагирующий с озоном воздух раствор KI погрузить два электрода с разностью потенциалов около 0,5 В, то ток, создаваемый движущимися ионами  $\text{I}^-$ , будет пропорционален количеству иода, выделяющегося в 1 с.

К наблюдениям в атмосфере этот метод был применен Эмертом в Германии (1935 г.). Он использовал небольшой объем (3 см<sup>3</sup>) раствора KI с малой добавкой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При продувании около 10 л воздуха часть  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , согласно (23.3), разрушается. После этого возможны два варианта анализа. Погрузив в раствор два измерительных электрода, на которых приложено небольшое напряжение, порядка 0,18 В, можно заметить момент, когда весь имеющийся в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  разрушится и начнет появляться свободный иод, дающий начало току между этими электродами.

В другом варианте способа Эмерта в раствор вводится вторая пара электродов с большим напряжением, чем первая. Она нужна для электролиза, создающего в растворе определенное количество иода, например 3 мкг в 1 с. Этот добавляемый иод расходуется на окисление оставшегося  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Когда последний весь распадется, между измерительными электродами опять-таки возникнет ток. Зная количество добавочного электролитического иода (потраченного на разрушение остатка гипосульфита), можно вычислить и количество озона в продутом воздухе.

Первый вариант Регенер применил в 1951 г. [343] для автоматической регистрации озона воздуха, всасываемого в прибор из приземного слоя атмосферы с различных высот (0,4—18 м).

Более оперативным оказался второй вариант способа Эмерта с применением второй пары электродов для создания добавочного иода. Время измерения при этом небольшое, и запись измерений приземного озона стала практически непрерывной (рис. 30).

По первому варианту работал регистратор приземного озона, который сконструировали во Франции в 1953 г. А. Васси и Ж. Карбенэ [387]. Этот прибор затем был ими реконструирован специально для наблюдений в период Международного геофизического года.

В нем, как обычно, воздух просасывался через раствор  $\text{KI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до того момента, пока весь гипосульфит не разрушался и между измерительными электродами не возникал ток. Последний приводил в действие цикл, включавший: 1) остановку воздушного насоса, 2) фотографирование показаний газового счетчика и определение объема воздуха, протянутого сквозь прибор в предыдущий цикл, 3) слив использованного реактива из кюветы, 4) ополаскивание ее, 5) наполнение ее новой порцией реактива, 6) остановку мотора, выполнявшего эти все операции, 7) новый пуск насоса. Следующий

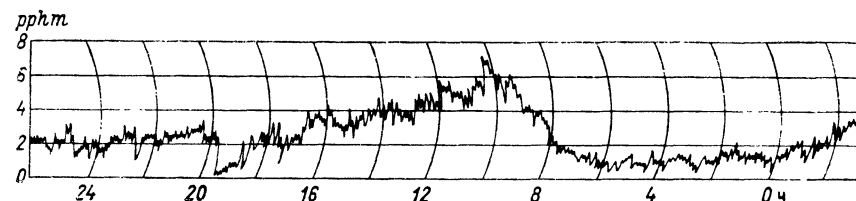


Рис. 30. Пример регистрации суточного хода количества озона ( $\text{ppht} = 10^{-8}$ ) в приземном слое методом Регенера.

цикл просасывания должен продолжаться до тех пор, пока не пройдет определенное количество озона и действия 1—7 не начнутся снова. Эти циклы тем короче и точки на кривой регистрации расположены тем чаще, чем выше концентрация озона.

Прибор Васси—Карбенэ был довольно сложен, но тем не менее он успешно работал в период МГГ в Валь-Жуайе во Франции (в 1957—1959 гг.), в Антарктике на базе Дюмон-Д'Юрвиль (с 15 февраля 1957 г. по 15 января 1958 г.) и в Таманрассете в Сахаре (в сентябре—декабре 1957 г. и июне—сентябре 1958 г.) [388]. Его записи, в отличие от упомянутых выше наблюдений Регенера, впервые обнаружили чрезвычайно большую изменчивость приземного озона (см. рис. 53). На них появляются временами типичные очень высокие и резкие пики на фоне низкого, но тоже довольно изменчивого содержания озона.

Анализ таких быстрых и больших изменений составит, вероятно, предмет будущего этапа исследования динамики озона. Он позволит перейти от изучения связей озона с общей циркуляцией атмосферы к его зависимостям от конвекции и местных условий загрязнения воздуха.

В СССР А. С. Бритаев описал метод электрохимического титрования раствора  $\text{KI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с применением переменного тока частотой 1600—2000 Гц [27]. Спротивление раствора такому току возрастает медленно до полного израсходования гипосульфита в растворе. Дальнейшее окисление раствора KI озоном вызывает увеличение в растворе концентрации щелочи КОН и уменьшение сопротивления вплоть до полного израсходования KI. Точность такого метода, по А. С. Бритаеву, при  $\rho_3 = 25 \div 70$  мкг/м<sup>3</sup> составляет около 5%.

Наблюдения по этой методике были начаты в Долгопрудном (под Москвой) 1 января 1959 г. Они обнаружили в общем довольно большие колебания озона в атмосфере, хотя и не столь значительные, как наблюдаемые методом Васси и Карбенэ. Изменения озона ото дня ко дню в приземном слое оказались сходными с ходом общего количества озона, как будто в нижнюю атмосферу озон в целом притекает из стратосферы. Помня, однако, что Васси и Карбенэ обнаружили быстрые, длящиеся всего минуты колебания озона, мы должны думать, что механизм переноса озона вниз очень изменчив.

Другой химический метод определения озона разработал, следуя идее Кауэра, в ГДР Тейхерт [378]. По этому методу после продувания через раствор KI воздуха, отдающего озон и образующего свободный иод, оставшееся количество иодистого калия титруется добавлением азотнокислого серебра:



причем нерастворимый AgI выпадает в осадок. Так как подвижность ионов  $NO_3^-$  меньше подвижности ионов  $I^-$ , то электропроводность раствора медленно уменьшается вплоть до момента, когда весь KI будет израсходован. Затем электропроводность начинает постепенно возрастать. Количество добавленного  $AgNO_3$  к моменту этого перелома позволяет вычислить, сколько было в растворе KI. Проведя для сравнения такое же титрование раствора, «не продутого» атмосферным воздухом, можно вычислить, сколько KI было в первом случае потрачено на окисление озона. Тейхерт оценивает точность этого метода примерно в  $2 \text{ мкг/см}^3$  при просасывании 10 л воздуха.

Опыты, поставленные Тейхертом, показали, что этот способ совершенно нечувствителен к двуокиси азота  $NO_2$ , но чувствителен к наличию в атмосферном воздухе следов сернистого газа. Действие последнего как восстановителя обратного эффекту озона. При большой концентрации  $SO_2$  метод Кауэра может давать даже фиктивные отрицательные значения  $\rho_3$ .

Чрезвычайно подробно метод Кауэра—Тейхерта исследуется в работе Вармбау [421].

По методу Кауэра—Тейхерта проводились систематические наблюдения за приземным озоном на сети обсерваторий в ГДР в 1952—1961 гг. Пробы воздуха в 100 л брались здесь в течение 1 ч четырежды в день (в обсерватории Дрезден—Вансдорф до 12 раз в день). Пункты наблюдения были выбраны таким образом, чтобы по возможности избежать городского загрязнения воздуха. Концентрация озона в воздухе Вансдорфа оказалась пониженной, несомненно, в результате влияния разрушающих озон промышленных газов близлежащего Дрездена.

Таким образом, результаты наблюдений приземного озона весьма зависят от выбора пункта наблюдения и от общей чистоты воздуха.

По методу Кауэра—Тейхерта П. Ф. Свистов провел в 1963 г. ряд наблюдений за приземным озоном в Воейково, близ Ленинграда.

Он, однако, использовал вместо  $AgNO_3$  азотнокислую ртуть  $Hg_2(NO_3)_2$  [111]. Свистов испытывал также и другой метод, вероятно, самый простой из всех химических: наблюдение роста показателя pH при реакции (22.1) по мере образования в растворе щелочи KOH.

Свистов сравнил также результаты наблюдений по методу Тейхерта, по колориметрическому (с извлечением иода хлороформом, см. выше) и по pH-методу. Пятнадцать параллельных серий наблюдений показали, что первые два метода дают хорошо согласующиеся результаты. Плотность озона, определенная по обоим этим методам в среднем из 15 серий наблюдений, была равна 33,8 и 32,9  $\text{мкг/л}^3$  соответственно; pH-метод дал заметно пониженные значения плотности, в среднем 28  $\text{мкг/м}^3$ , иногда до 10—12  $\text{мкг/м}^3$ .

### § 23. Самолетные химические наблюдения

Еще в 1942 г. Эмерт попытался определять озон в воздухе свободной атмосферы. При подъемах самолетов в Фридрихсхафене до высоты 8 км воздух засасывался внутрь самолета и пропускался через раствор реактива. Последний титровался уже на Земле.

Пробы брались с высотным интервалом примерно 1200 м. По данным шести полетов Эмерт обнаружил, что плотность озона в тропосфере в среднем убывает примерно с  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ см/км}$  в пограничном слое до  $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ см/км}$  на высоте 8 км. Оказалось также, что концентрация озона (отношение озон/воздух) увеличивается вверх от Земли до высоты примерно 5 км. Выше 5 км концентрация убывала. Последнее наблюдение было, вероятно, ошибочным [207].

Несколько позднее, в 1952—1953 гг., Кэй [255] сделал 16 подъемов на самолете «Москито» над Великобританией до высоты 12 км, дополнив их потом несколькими наблюдениями с реактивного самолета «Канберра» до высоты 16 км. Он определял озон тоже по способу Эмерта.

Кэй наблюдал постепенное увеличение  $\rho_3$  вверх во всей тропосфере. Плотность озона, по его наблюдениям, возрастала очень равномерно от  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см/км}$  у Земли до  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ см/км}$  на высоте 11,6 км. Как показывает рис. 31, на котором представлено наблюдаемое им распределение озона по отношению к тропопаузе, Кэй удивительным образом не заметил никакого перелома профиля озона близ тропопаузы.

Эти выводы плохо согласуются с данными современных зондирований в тропосфере. Согласно озонозондовым наблюдениям  $\rho_3$  всегда существенно возрастает сразу над тропопаузой.

Заметим, что по наблюдениям Кэя количество озона в тропосфере оказалось равным 8,5% его общего количества. Эта цифра как своего рода стандарт вошла затем во все расчеты вертикального распределения озона по методу обращения (см. главу IV).

Важные результаты дали самолетные наблюдения А. С. Бригаева. Он применил к наблюдениям на самолете свою химическую

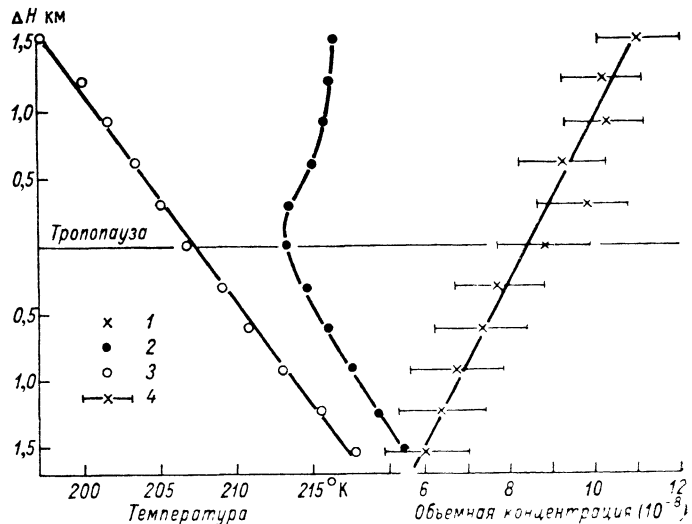


Рис. 31. Вертикальное распределение объемной концентрации озона (1), температуры (2) и точки росы (3) по отношению к уровню тропопаузы. Указаны пределы точности наблюдений озона (4);  $\Delta H$  — высота по отношению к уровню тропопаузы. По Кэю и др.

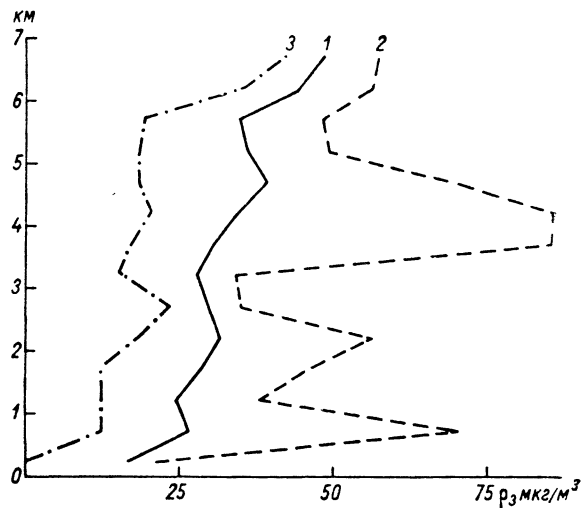


Рис. 32. Средняя (1), максимальная (2) и минимальная (3) плотность озона в тропосфере над СССР. По А. С. Бритаеву.

методику, описанную выше. В 1960—1961 гг. Бритаев осуществил 10 успешных зондирований озона в тропосфере до высоты 7 км над Москвой, Ростовом-на-Дону и Вязьмой. При этом обнаружались резкие изменения плотности озона от одного слоя атмосферы к другому, иногда связанные с облаками и инверсиями, иногда — нет. Обнаружились и сильные горизонтальные различия озона на сравнительно небольших расстояниях, около 300 км. Эта пространственная изменчивость находится в согласии с временной изменчивостью приземного озона, наблюдавшейся Васси, Вармботом и др. В отличие от слишком гладких, или сглаженных, распределений, наблюдавшихся Кэем, Бритаев обнаружил более сложные, но совершенно определенные общие черты стратификации озона в тропосфере: в пограничном слое до высоты 1 км  $\rho_3$  заметно увеличивалось с высотой; выше его был расположен слой с более постоянным  $\rho_3$  и, наконец, выше 6 км лежал слой с быстрым увеличением  $\rho_3$  вверх, начинающийся, таким образом, сравнительно низко (рис. 32). Здесь обнаружилось (и это Бритаеву удалось открыть раньше, чем были проведены серии зондовых наблюдений, подтвердивших окончательно его вывод) влияние уже существенного обмена озоном между тропосферой и стратосферой.



### ТЕОРИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОЗОНА

Теория фотохимического равновесия озона должна объяснить количественно процессы образования и разрушения озона в атмосфере. Она лежит поэтому в основе физики атмосферного озона или, во всяком случае, служит для нее отправным пунктом.

Эта теория является также важным способом исследования радиационных процессов в атмосфере. Мы уже видели в главе III, как сильно поглощает озон солнечную энергию и каким заметным может быть вклад озона в баланс длинноволновой радиации в атмосфере.

С другой стороны, фотохимическая теория тесно связана и с объяснением таких элементарных процессов верхней атмосферы, как возникновение и свечение атомного кислорода, разложение водяного пара и свечение того «обломка» его молекулы, который называется гидроксидом ОН, и т. д. Это означает, что озон хотя и находится в самой нижней части того слоя, который обычно называют верхней атмосферой, тем не менее принимает большее участие в управляющих ею процессах.

Мы увидим ниже, что и успехи, и неудачи теории фотохимического равновесия озона привели в конце концов к более широкому взгляду на динамику озона. Взгляд, который только-только пробивает себе путь в физике ионосферы и заключающийся в том, что стратификация последней может существенно зависеть от воздушных течений и диффузии, уже много лет прочно утвердился в физике озона. Мы не только знаем теперь, что распределение озона зависит от циркуляции атмосферы, но и представляем себе ясно, в каких слоях влияние циркуляции преобладает над фотохимическими эффектами, а в каких отходит на второй план.

Теория фотохимических процессов образования и разрушения озона была намечена впервые Чепменом [164] в 1930 г. Однако в 1968—1969 гг. Дютш [198], Крутцен [175], Хант [245] и Хесстведт [241] рассмотрели ряд новых фотохимических и молекулярных реакций, которые могут участвовать в образовании и разрушении озона. В том числе они учли взаимодействие  $O_3$  с водяным паром и его производными (ОН,  $H_2$ ,  $O_2$  и пр.). Недавно было обращено внимание также и на то, что возбужденные атомы и молекулы  $O^*$ ,  $O_2^*$  и т. п., имеющие добавочный запас энергии, могут играть особую существенную роль в реакциях в верхней атмосфере, в частности с озоном.

Поскольку молекула озона может образоваться в атмосфере только при столкновениях  $O_2 + O$ , присутствие атомарного кислорода необходимо для образования озона атмосферы.

Что касается верхней атмосферы, то ракетные наблюдения и спектроскопия полярных сияний непосредственно обнаруживают большую концентрацию атомного кислорода  $O$  выше 90 км. Здесь имеются и многочисленные возбужденные атомы  $O^*$ , обнаруживающие себя при процессе высвечивания — при переходах с возбужденных уровней  $O(^1S)$  и  $O(^1D)$  на нормальный уровень  $O(^3P)$ .

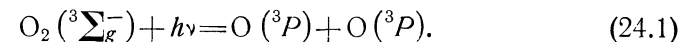
Ниже 90 км полярные сияния наблюдаются значительно реже, изредка до высот 65—70 км. Количество  $O$  и вероятность его возбуждения, очевидно, убывают «в глубь» атмосферы. Непосредственное наблюдение атомного кислорода, вне области полярных сияний, однако, затруднительно. Нам остаются лишь оценки, которые можно сделать по фотохимической теории. По ним, например, на высоте 40 км число частиц  $O$  должно быть равно около  $1,5 \cdot 10^9$  на  $1 \text{ см}^3$  ( $0,2 \cdot 10^{-5} \%$ ).

Как же образуется атомный кислород?

Энергия, нужная для диссоциации молекулы  $O_2$  и равная 5,115 эВ, заимствуется ею из потока ультрафиолетового излучения Солнца. Поглощенная кислородом энергия солнечных лучей может идти как на возбуждение или диссоциацию молекулы  $O_2$ , так и на возбуждение возникающих при ее распаде атомов  $O$ .

Со стороны более длинных волн спектр поглощения  $O_2$  начинается со слабой серии полос между  $\lambda = 2684 \div 2424 \text{ \AA}$ , так называемой системы Герцберга. Она соответствует запрещенному переходу нормальной молекулы, находящейся в состоянии  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , в состояние  $O_2(^3\Sigma_u^+)$ .

Участок спектра поглощения, ответственный за диссоциацию, начинается с  $\lambda = 2424 \text{ \AA}$  в виде довольно слабой и широкой полосы — континуума Герцберга. Поглощая квант с  $\lambda \leq 2424 \text{ \AA}$ , молекула  $O_2$ , находящаяся в основном состоянии, распадается на два невозбужденных атома:



Коэффициент поглощения кислорода в этой полосе заметно зависит от давления газа. Здесь, очевидно, сильно лоренцево уширение спектральных отдельных линий, растущее с увеличением частоты столкновений (см. табл. 22), т. е. с увеличением давления.

Можно представить сечение поглощения  $\sigma_{2\lambda}$  одной молекулой кислорода, равное (см. § 10)

$$\sigma_{2\lambda} = \frac{2,30\tau_{2\lambda}}{N_0},$$

где  $N_0$  — число Лошмидта, в виде

$$\sigma_{2\lambda}(p) = \sigma_{2\lambda_0} + p\rho_{\lambda}.$$

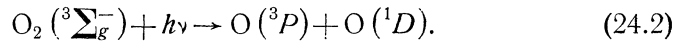
Здесь  $\rho_\lambda$  — поправочный множитель, а  $p$  — давление в атмосферах. В табл. 18 приведены значения  $\sigma_{2\lambda 0}$  и  $\rho_\lambda$ , по Дитчберну и Юнгу [181]. Эти авторы считают данные о  $\sigma_{2\lambda 0}$  и  $\rho_\lambda$  для  $\lambda < 2000$  Å менее точными, чем для  $\lambda > 2000$  Å.

Таблица 18

Сечение поглощения молекулярного кислорода

$\lambda$ Å	$\sigma_{2\lambda 0}$ см <sup>2</sup>	$\rho_\lambda$ см <sup>2</sup> /атм	$\lambda$ Å	$\sigma_{2\lambda 0}$ см <sup>2</sup>	$\rho_\lambda$ см <sup>2</sup> /атм
2500	$0,2 \cdot 10^{-24}$	$1,2 \cdot 10^{-24}$	2100	$9,3 \cdot 10^{-24}$	$8,1 \cdot 10^{-24}$
2400	0,8	1,9	2050	10,9	10,1
2350	2,0	2,6	2000	12,3	14,1
2300	3,0	3,8	1950	16,5	34,5
2250	3,7	5,0	1900	23	80
2200	6,1	5,6	1850	300	200
2150	8,1	6,4			

При  $\lambda \leq 2026$  Å начинается система полос Шумана—Рунге, связанная с электронным переходом  $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^3\Sigma_u^-)$  в молекуле кислорода. Этот процесс возбуждения, однако, для нас мало интересен. При длинах волн менее 1759 Å начинается так называемый континуум Шумана—Рунге.<sup>1</sup> В этой области спектра при квантах более 7,08 эВ сверх энергии, расходуемой на диссоциацию, имеется еще добавочное количество, большее или равное 1,96 эВ, и один из атомов кислорода оказывается в возбужденном состоянии  $O(^1D)$ :



По Фольману, при такой реакции, так же как при (24.1), квантовый выход равен единице. Мы назовем скоростью диссоциации кислорода интеграл

$$I_2 = \int_0^\infty I_{0\lambda} \tau_\lambda \sigma_{2\lambda} d\lambda, \quad (24.3)$$

где  $I_{0\lambda}$  — зависящая от длины волны интенсивность солнечной радиации у границы атмосферы, выраженная в квант/(см<sup>2</sup>·с·Å);  $\tau_\lambda$  — прозрачность или показатель ослабления этого потока на пути до данного уровня в атмосфере;  $\sigma_{2\lambda}$  — сечение поглощения.

Интеграл (24.3) может быть взят по интервалу длин волн 2424—1759 Å, в котором радиация не создает возбужденных атомов  $O(^1D)$ , и по интервалу  $\lambda < 1759$  Å, где они создаются. Мы обозначим эти два интеграла соответственно через  $I_{2a}$  и  $I_{2b}$ . Заметим, что размерность  $I_2$  есть с<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Границу этого континуума некоторые авторы помещают у  $\lambda = 1750$  Å.

Очевидно, число распавшихся в 1 с в 1 см<sup>3</sup> молекул кислорода равно

$$I_2 N_2, \quad (24.4)$$

где  $N_2$  — концентрация, или число молекул  $O_2$  в 1 см<sup>3</sup>.

Каждый распад молекулы  $O_2$  создает два атома кислорода.

На рис. 33 представлена, по Крутцену [175], зависимость  $I_2$  от высоты (атмосферного давления), определяемая постепенным

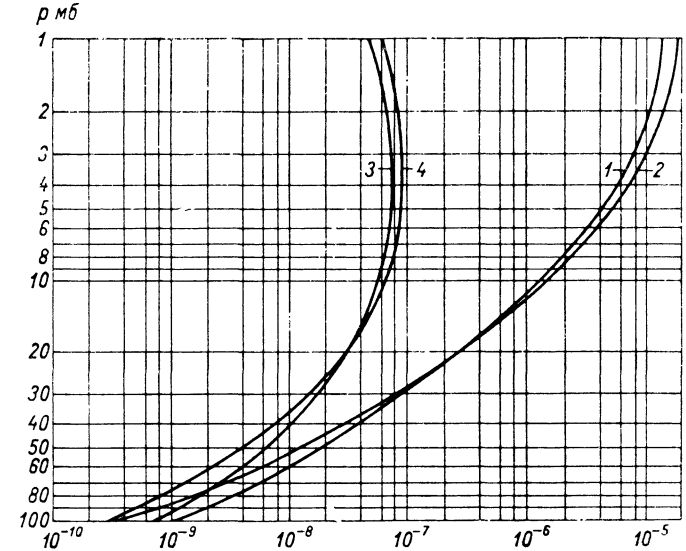


Рис. 33. Скорость диссоциации кислорода — интеграл  $\int I_2 dt$  за сутки над экватором на различных высотах в атмосфере между  $p = 100$  мб (около 16 км) и  $p = 1$  мб (около 48 км). Доля диссоциирующих за это время молекул кислорода  $O_2$  под действием прямой (1 и 2) и рассеянной молекулами воздуха (3 и 4) радиации Солнца. Коэффициенты поглощения кислорода взяты по расчетам Брюэра и Уилсона (1 и 3) и по данным Дитчберна и Юнга (2 и 4).

ослаблением проникающей сверху в атмосферу солнечной радиации. Это ослабление вызвано все тем же кислородом атмосферы. При расчете графика на рис. 33 автор принял во внимание как ослабление радиации из-за молекулярного рассеяния света, так и вклад рассеянного света в поток  $I_2$ . Видно, как резко  $I_2$  убывает ниже уровня 25 мб (около 28 км).<sup>1</sup>

Поскольку ниже 90 км диссоциирована лишь малая часть молекул  $O_2$ , при вычислении  $I_2$  можно было полагать, что на всех высотах концентрация молекул  $O_2$  определяется по простой барометри-

<sup>1</sup> Крутцен полагал, что энергия солнечных лучей с  $\lambda < 1900$  Å относительно мала и ею можно пренебречь при расчетах, относящихся к основному слою озона на высотах менее 48 км. Он считал, что появление возбужденных атомов  $O^*$  может играть заметную роль только в атмосфере выше 48 км.

ческой формуле. Средние значения  $I_2 = I_{2a} + I_{2b}$ , по Хесстведту [241], приведены в табл. 19 (последние две графы ее относятся к § 25).

Таблица 19

Высота (км)	$T^\circ \text{K}$	$I_2 \text{ c}^{-1}$	$I_{3a} \text{ c}^{-1}$	$I_{3b} \text{ c}^{-1}$
40	254	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
35	243	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
30	232	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
25	221	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
20	207	$4,2 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
15	199	$7,7 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$

## § 25. Радиационное разрушение озона

В главе III мы уже говорили о поглощении солнечной энергии озоном. Для диссоциации его молекулы нужна энергия 1,09 эВ, т. е.

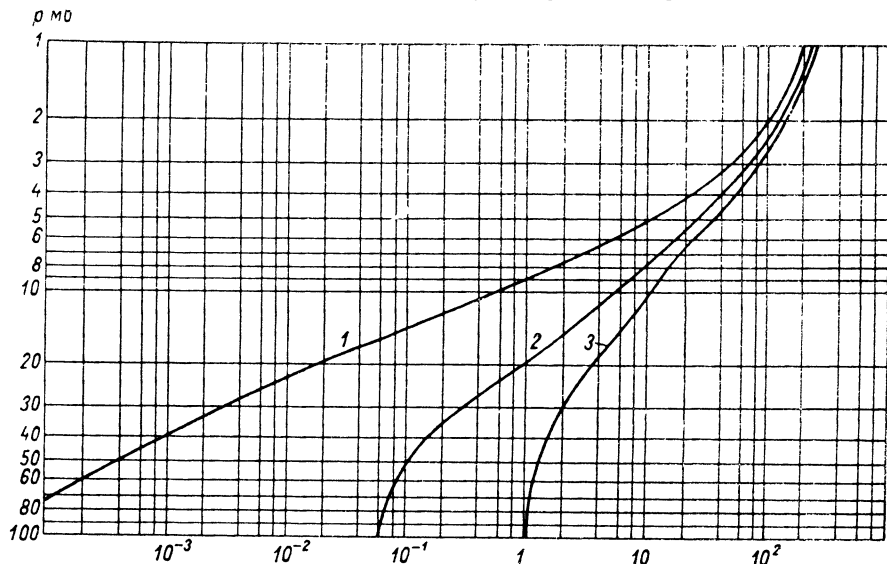
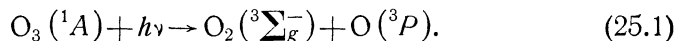


Рис. 34. Скорость диссоциации озона — интеграл  $\int I_3 dt$  за сутки на различных высотах в атмосфере между  $p=100$  мб и  $p=1$  мб. Доля диссоциирующих молекул озона в функции от положения  $D$ -границы.

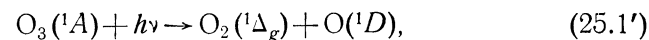
1) 2880 Å, 2) 2980 Å, 3) 3080 Å.

кванты света с длиной волны  $\lambda < 11\,400$  Å. Из молекулы озона в основном состоянии  $O_3(^1A)$  при этом образуется молекула  $O_2$  и атом  $O$  тоже в основных состояниях:

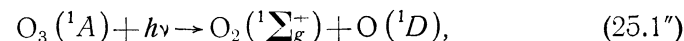


Такой процесс разрушения озона, следовательно, происходит при поглощении энергии в полосах Шаппю и Геггинса.

При длине волны менее 3080 Å (меньше так называемой  $D$ -границы) происходит реакция



а при  $\lambda < 2660$  Å — реакция



где  $O_2(^1\Delta_g)$  и  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  обозначают молекулу  $O_2$  в возбужденных состояниях. Квантовый выход реакции (25.1') равен единице при  $\lambda = 3000$  Å и уменьшается до 0,4 при  $\lambda = 3080$  Å. Соответствующие скорости радиационной диссоциации озона

$$I_3 = \int I_{0\lambda} \tau_\lambda \tau_{3\lambda} d\lambda \quad (25.2)$$

для двух указанных областей спектра  $\lambda > 3080$  Å и  $\lambda < 3080$  Å (обозначенные как  $I_{3a}$  и  $I_{3b}$ ) тоже приведены в табл. 19.

Количество распадающихся молекул озона в 1 с в  $1 \text{ cm}^3$  равно, следовательно,

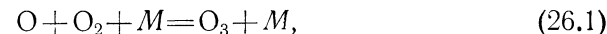
$$(I_{3a} + I_{3b}) N_3 = I_3 N_3, \quad (25.3)$$

где  $N_3$  — число молекул озона в  $1 \text{ cm}^3$ .

Уменьшение скорости диссоциации  $I_{3b}$  при проникновении солнечной радиации в глубь атмосферы представлено на рис. 34.

## § 26. Образование и разрушение озона молекулярными процессами

Озон образуется лишь при одной реакции — при тройном столкновении



где третья участвующая в одновременном столкновении частица  $M$  — любая частица (молекула азота или кислорода), могущая воспринять при столкновении кинетическую энергию, эквивалентную 1,09 эВ =  $1,74 \cdot 10^{-12}$  эрг.

Обозначив через  $N_1$  и  $N_4$  число (концентрацию) частиц  $O$  и  $M$  в  $1 \text{ cm}^3$ , получим выражение для  $W_2$  — вероятности реакции (26.1):<sup>1</sup>

$$W_2 = k_2 N_1 N_2 N_4, \quad (26.1')$$

где по лабораторным данным Бенсона и Эксуорти [148]

$$k_2 = 8,2 \cdot 10^{-35} \exp(890/RT) \text{ см}^6/\text{с},$$

<sup>1</sup> Заметим здесь, что ряд авторов, изучавших фотохимическую теорию озона, например Шроэр, Маэда и др., обозначили  $N_1 = [O]$ ,  $N_2 = [O_2]$  и т. д.

а по Клайну и др. [167]

$$k_2 = 9 \cdot 10^{-36} \exp(1180/RT) \text{ см}^6/\text{с}^1.$$

По последней формуле можно найти:

$T^\circ K$ . . . . .	250	300	350	400
$K_2$ (в $10^{-34}$ см <sup>6</sup> /с) . . . . .	10,1	4,60	2,62	1,72

Очевидно,  $k_2$  постепенно убывает с ростом температуры.

Четвертая из основных реакций, входящих в простейший вариант фотохимической теории, — реакция двойного столкновения:



вероятность которой

$$W_3 = k_3 N_1 N_3, \quad (26.2')$$

где по Кэмбеллу и Нудельману

$$k_3 = 8 \cdot 10^{-12} \exp(-3260/RT) \text{ см}^3/\text{с};$$

следовательно,  $k_3$  должно сильно возражать с повышением температуры [161].

Число образующихся за время  $dt$  атомов  $O$  с учетом (24.4), (25.3), (26.1') и (26.2') равно

$$dN_1 = (2I_2 N_2 + I_3 N_3 - k_2 N_1 N_2 N_4 - k_3 N_1 N_3) dt, \quad (26.3)$$

а число молекул  $O_3$

$$dN_3 = (-I_3 N_3 + k_2 N_1 N_2 N_4 - k_3 N_1 N_3) dt. \quad (26.3')$$

В случае фотохимического равновесия  $dN_1 = dN_3 = 0$ . Складывая (26.3) и (26.3'), имеем

$$N_1 = \frac{I_2 N_2}{k_3 N_3}. \quad (26.4)$$

Можно показать, что характерное время для реакций с участием  $O$  очень мало [порядка 1 с для  $O(^3P)$  и  $10^{-7}$  с для  $O(^1D)$ ] и что количество атомов  $O$  всегда близко к равновесному. В табл. 20 приведена средняя концентрация  $N_1$  для дневных условий, рассчитанная Хесстведтом.

Таблица 20

Концентрация нормальных  $N_1$  и возбужденных  $N_1^*$  атомов кислорода

Высота (км) . . . . .	15	20	25	30	35	40
$N_1$ (в $10^6$ см <sup>-3</sup> ) . . . . .	0,032	2,4	31	170	560	1500
$N_1^*$ (в см <sup>-3</sup> ) . . . . .	0,034	1,2	9,9	50	130	230

<sup>1</sup> В формулах физической химии, выражающих скорости реакций, обычно полагают  $R = 1,9865$  кал/(°К · моль).

Из табл. 20 видно, что ниже 25 км число атомов кислорода убывает очень быстро вниз, конечно, за счет быстрого уменьшения  $I_2$ . Вычитая (26.3') из (26.3), находим уравнение для определения  $N_3$  при равновесии:

$$I_2 N_2 + I_3 N_3 = \frac{k_2}{k_3} \frac{I_2 N_2^2 N_4}{N_3}. \quad (26.5)$$

Поскольку оценки, сделанные с помощью табл. 19, показывают, что между 15 и 40 км  $I_2 N_2 \ll I_3 N_3$ , то (26.5) дает

$$N_3 = \sqrt{\frac{k_2 I_2 N_2^2 N_4}{k_3 I_3}}. \quad (26.6)$$

Так простейшим образом выражается концентрация  $N_3$  молекул озона в функции  $I_2$  и  $I_3$ .

Очевидно, на больших высотах  $N_3$  должно убывать из-за общего уменьшения плотности атмосферы — убывания  $N_4$  и пропорциональной ей  $N_2$ . Вниз, с приближением к поверхности Земли,  $N_3$  должно убывать вследствие быстрого уменьшения  $I_2$ . В общем случае  $N_3$  должно иметь максимум на промежуточной высоте: как показывает более подробный расчет, около 20—25 км (см. § 31).

Рассмотрим теперь некоторые современные опыты использования фотохимической теории.

Заметные трудности вызывает вопрос о том, какие величины интенсивности внеатмосферной ультрафиолетовой радиации  $I_{0\lambda}$  следует использовать при расчете (24.3) и (25.2). В 1965 г. Детвайлер и др. [180] опубликовали итоги ракетных наблюдений ультрафиолетовой радиации Солнца, которые с тех пор не раз использовались при расчетах, относящихся к атмосферному озону (табл. 21).

Таблица 21

Интенсивность радиации  $I_{0\lambda}$  участков солнечного спектра между 2625 и 1325 Å [эрг/(с · см<sup>2</sup>) на 50 Å]

Участок спектра	$I_{0\lambda}$	Участок спектра	$I_{0\lambda}$
2625—2575	700	1975—1925	55
2575—2525	560	1925—1875	41
2525—2475	380	1875—1825	28
2475—2425	390	1825—1775	19
2425—2375	340	1775—1725	12
2375—2325	320	1725—1675	8,2
2325—2275	360	1675—1625	5,0
2275—2225	350	1625—1575	3,2
2225—2175	310	1575—1525	1,7
2175—2125	240	1525—1475	0,95
2125—2075	145	1475—1425	0,50
2075—2025	90	1425—1375	0,26
2025—1975	70	1375—1325	0,26

Наблюдаемое Детвайлером распределение энергии, ультрафиолетовой радиации приблизительно соответствует излучению черного тела, имеющего температуру 4700° С. Оно изображено на рис. 35 (кривая А).

В 1964 г. Брюэр и Уилсон [157] при трех запусках специального оптического зонда наблюдали в свободной атмосфере [до высоты примерно 35 км] ультрафиолетовую часть солнечного спектра в области «окна» около 2100 Å между полосами поглощения озона и континуумом Шумана—Рунге молекулярного кислорода. Из этих наблюдений следовало, что значения  $I_{0\lambda}$ , найденные Детвайлером,

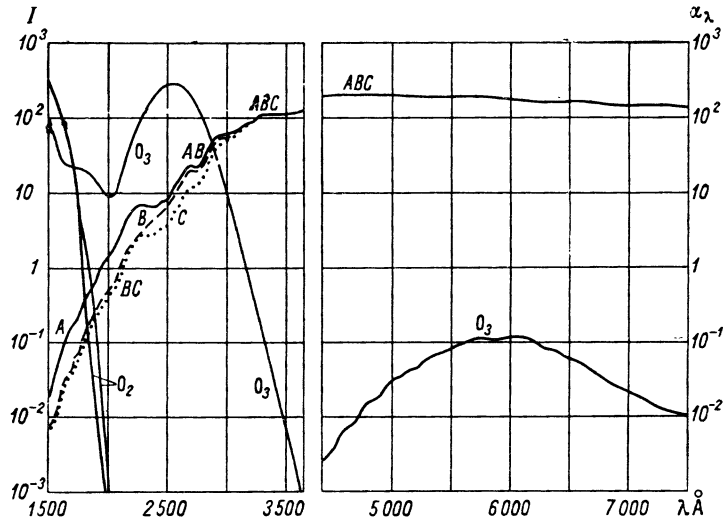


Рис. 35. Распределение энергии  $I$  [эрг/(см<sup>2</sup>·с·Å)] в солнечном спектре и коэффициенты поглощения  $O_3$  и  $O_2$   $\alpha_\lambda$  (см<sup>-1</sup>).

А — по ракетным наблюдениям Детвайлера и др. [180], В — принятое в расчетах Брюэра и Уилсона [157], С — принятое в расчетах Дютша и Гинсбурга [200]. Кривая  $O_3$  — ход коэффициента поглощения озона, кривая

$O_2$  — молекулярного кислорода. Двойная кривая между 1750 и 2000 Å указывает верхний и нижний предел поглощения кислорода в полосах Шумана—Рунге.

преувеличены и что для фотохимической теории озона рассчитанные значения табл. 21 нужно уменьшить на 64% (!). В этом виде они представлены на рис. 35 (кривая В).

Параллельно Брюэр и Уилсон указали, что сечения поглощения кислорода  $O_2$  тоже должны быть уменьшены на 25% по сравнению с сечениями, определенными Дитчберном и др. [181], на работу которых мы ссылались в § 24.

В табл. 22 приведены по Брюэру и Уилсону значения  $I_{0\lambda}$  для всей области спектра между 1800 и 2425 Å. В таблице указаны также принятые ими сечения поглощения молекул озона  $\sigma_{3\lambda}$  и величины  $\sigma'_{2\lambda}$  и  $\rho_\lambda$ , позволяющие вычислить зависящее от давления воз-

Значения  $I_{0\lambda}$ ,  $\sigma'_{2\lambda}$ ,  $\rho_\lambda$ ,  $\sigma_{3\lambda}$ ,  $\sigma_{s\lambda}$

$\lambda$ , Å	$I_{0\lambda}$ фотон/(с·см <sup>2</sup> ) на 10 Å	$\sigma'_{2\lambda}$ см <sup>2</sup>	$\rho_\lambda$ см <sup>2</sup> /атм	$\sigma_{3\lambda}$ см <sup>2</sup>	$\sigma_{s\lambda}$ см <sup>2</sup>
1800	$1,28 \cdot 10^{11}$	$3,22 \cdot 10^{-23}$	$4,20 \cdot 10^{-22}$	$6,70 \cdot 10^{-19}$	$4,48 \cdot 10^{-23}$
1825	1,52	2,40	2,48	6,20	4,20
1850	1,90	2,25	1,50	5,70	3,97
1875	2,30	1,95	$9,75 \cdot 10^{-23}$	5,25	3,76
1900	2,72	1,72	6,08	4,80	3,57
1925	3,30	1,46	3,82	4,40	3,38
1950	3,80	1,24	2,48	4,00	3,22
1975	4,60	1,09	1,65	3,52	3,06
2000	5,10	$9,38 \cdot 10^{-24}$	1,12	3,12	2,91
2025	5,65	8,78	$9,37 \cdot 10^{-24}$	3,01	2,76
2050	6,40	8,18	7,50	3,22	2,63
2075	8,00	7,57	6,75	4,05	2,50
2100	$1,08 \cdot 10^{12}$	6,97	6,07	5,40	2,39
2125	1,36	6,60	5,47	7,40	2,28
2150	1,85	6,07	4,95	9,80	2,18
2175	2,40	5,17	4,50	$1,35 \cdot 10^{-18}$	2,08
2200	3,30	4,50	4,20	1,78	1,99
2225	4,05	3,68	3,82	2,31	1,90
2250	4,79	3,04	3,52	2,90	1,80
2275	5,52	2,55	3,08	3,60	1,72
2300	6,04	2,18	2,78	4,42	1,65
2325	6,35	1,80	2,40	5,40	1,59
2350	6,43	1,50	2,02	6,10	1,54
2375	6,70	1,12	1,72	7,00	1,48
2400	7,02	$6,00 \cdot 10^{-25}$	1,42	7,70	1,42
2425	7,50	4,05	1,27	8,50	1,36

духа сечение поглощения молекул кислорода  $\sigma_{2\lambda}$  по формуле, аналогичной приведенной в § 24:

$$\sigma_{2\lambda} = \sigma'_{2\lambda} + p\rho_\lambda. \quad (26.7)$$

Здесь  $\sigma_{2\lambda}$  — сечение поглощения  $O_2$  при нулевом давлении,  $p$  — давление воздуха на данном уровне в атмосферах,  $\rho_\lambda$  — разность сечений молекулы  $O_2$  при  $p=1$  и при  $p=0$ . В таблице приведено также сечение рассеяния молекулами газов воздуха  $\sigma_{s\lambda}$ .

Подробный анализ классически простой схемы фотохимического равновесия озона сделали недавно Дютш и Гинсбург [200]. Они попытались сравнить более детально рассчитанные и наблюдаемые профили озона, т. е. зависимость  $N_3$  от  $z$ . Вместе с тем они поставили вопрос: можно ли объяснить наблюдаемое распределение озона, предполагая, что атмосфера не содержит никаких других газов, кроме  $O_2$  и  $N_2$ ? К прежней схеме Дютш и Гинсбург добавили учет реакций с возбужденным атомом  $O(^1D)$ . Последний может участвовать в реакциях (26.1) и (26.2) вместе с нормальным кислородом  $O(^3P)$ . Конечно, при этом нужно принять во внимание и возможность дезактивации возбужденных атомов при реакции  $O(^1D) + M = O(^3P) + M$ , когда молекула  $M$  уносит избыток энергии.

Рассчитанный Дютшем и Гинсбургом вертикальный профиль озона согласовался с наблюдаемым наилучшим образом при  $k_0 = 10^{-19}$  и  $b = 0$ , если обозначить

$$\frac{k_2}{k_3} = k_0 \exp\left(\frac{c}{RT}\right) = k_0 \exp\left(\frac{b}{T}\right),$$

где  $b = c/R$ .

Напомним, что по цитированным выше данным лабораторных определений  $k_0 = 10^{-23}$  и  $c = 4150$ . Следуя Дютшу, однако, придется отбросить заимствованное из опыта и казавшееся нам физически обоснованным представление о том, что  $k_2/k_3$  убывает с повышением температуры.

В средней стратосфере в области максимума озона согласовать рассчитанный профиль озона с наблюдаемым удалось, положив  $b = 0$  и приняв, что между 3000 и 2500 Å  $I_{0\lambda}$  значительно меньше (см. рис. 35, кривая С) величины, наблюдаемой при помощи ракет. При  $\lambda = 2500$  Å расчеты Дютша и Гинсбурга, например, требуют уменьшения  $I_{0\lambda}$  вдвое.

Это заключение подтверждает качественно выводы Брюэра и Уилсона.

Дютш и Гинсбург попытались подобрать константы  $k_0$  и  $b$  так, чтобы ближе подойти к наблюдаемому широтному распределению  $N_3$  и к его годовому ходу на различных высотах.

Широтное распределение аппроксимировалось лучше всего при сделанном выше предположении, что  $k_0 = 10^{-19}$  и  $b = 0$ . Эта же численная модель отчасти объяснила летний «провал» в ходе озона на больших высотах порядка 40 км. Она, однако, совсем не смогла объяснить более высокие значения  $N_3$  зимой и весной по сравнению с летом, очень характерные не только для верхней части слоя озона (30—35 км), но и для всего слоя озона в целом. Эту аномалию озона Дютшу и Гинсбургу удалось отчасти объяснить, полагая, что

$$\frac{k_2}{k_3} = 7,5 \cdot 10^{-22} \exp(1500/T),$$

т. е. возвратившись к основной гипотезе об уменьшении  $k_2/k_3$  с ростом температуры.

Ясно, что развитие фотохимической теории требует более точного знания внеатмосферной радиации и констант реакций, протекающих в свободной атмосфере. Этот вывод из работы Дютша и Гинсбурга очень важен, и мы к нему вернемся еще раз несколько позднее.

## § 27. Участие водяного пара в реакциях образования и разрушения озона

Сравнительно недавно возникла идея (ее разрабатывали Хант [245], Хесстведт [241], Крутцен [175] и др.), что фотохимическую теорию можно усовершенствовать, учтя реакции кислорода и озона

с водяным паром.<sup>1</sup> Такую теорию иногда фамильярно называют «влажной». Ее развитие существенно осложняется тем, что в верхней атмосфере существуют и такие «обломки» молекулы  $H_2O$ , как гидроксил  $OH$ , водород  $H$  и  $H_2$ , а также перекись водорода  $H_2O_2$  и пергидроксил  $HO_2$ .

В табл. 23 приведены заимствованный у Хесстведта список реакций кислорода и озона с перечисленными выше частицами и значения констант этих реакций. В таблице под № 2, 3, 4а, 4б, 5а и 5б даны реакции, которые мы обозначили ранее как (26.1), (26.2), (24.1), (24.2), (25.1) и (25.1'). Мы используем в этом параграфе нумерацию как реакций, так и их констант, приведенную в табл. 23. Вместе с тем мы обозначим в соответствии с нашей прежней системой через  $N_5, N_6, N_7, N_8$  и  $N_9$  соответственно число частиц гидроксила  $OH$ , пергидроксила  $HO_2$ , водорода  $H$ , водяного пара  $H_2O$  и молекулярного водорода  $H_2$  в 1 см<sup>3</sup>. Через  $I_{H_2O}$  и т. д. обозначим скорости радиационной диссоциации соответствующих молекул.

Возбужденные атомы кислорода  $O(^1D)$  днем, как видно из табл. 23, возникают при распаде молекул озона [реакция (5б)] и дезактивируются при столкновении с посторонней молекулой (20). Поэтому при равновесии

$$N_1^* = \frac{I_{3b} N_3}{k_{20} N_4}.$$

Ночью, очевидно,  $N_1^* = 0$ . Аналогично при  $I_2 N_2 \ll I_3 N_3$  из (26.3) при  $dN_1 = 0$  имеем днем, поскольку  $k_3 N_3$  мало по сравнению с  $k_2 N_2 N_4$ ,

$$N_1 = \frac{I_3 N_3}{k_2 N_2 N_4}.$$

Для ночи, когда атомы кислорода образуются главным образом при двойных столкновениях  $OH$  [реакция (15)], обозначив индексом  $n$  ночные концентрации и через  $N_5$  — число молекул гидроксила, находим

$$N_{1n} = \frac{k_{15} N_5^2}{k_2 N_2 N_4} \ll N_1.$$

Оценка скорости этих реакций показывает, что равновесие возбужденных атомов  $O^*$  и обычных  $O$  достигается за время порядка  $10^{-7}$  с в первом случае и 1 с во втором.

Таким же образом находится в равновесии и атомный водород, образующийся при реакциях  $OH + O$  (6) и при диссоциации воды (16) и исчезающий при реакциях  $H + O_2 + M$  (8) и  $H + O_3$  (9). Соответственно

$$N_7 = \frac{k_6 N_1 N_5 + I_{H_2O} N_8}{k_3 N_2 N_4 + k_9 N_3}.$$

<sup>1</sup> По-видимому, Хэмпсон в Канаде в 1964 г. был первым, наметившим основы такой теории.

Фотохимические реакции во влажной атмосфере. По Хесстведу

№ реакции	Реакция	Константа	Автор, год, источник
1	$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$k_1 = 2,7 \cdot 10^{-33}$	Ривс, Манелла и Хартэк, 1960
2	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 8,2 \cdot 10^{-35} \exp(890/RT)$	Бенсон и Эксуорти, 1965 [148]
3	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_3 = 8 \cdot 10^{-12} \exp(-3260/RT)$	Кэмпбелл и Нудельман, 1960 [161]
4a	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$I_{2a} (1759 < \lambda < 2424 \text{ \AA})$	
4б	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$I_{2b} (\lambda < 1759 \text{ \AA})$	
5a	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$I_{3a} (\lambda > 3100 \text{ \AA})$	
5б	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$I_{3b} (\lambda < 3100 \text{ \AA})$	
6	$OH + O(^3P) \rightarrow H + O_2$	$k_6 = 5 \cdot 10^{-11}$	Кауфман, 1964 [253]
7	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$k_7 = 10^{-11}$	Кауфман, 1964
8	$H + M + O_2 \rightarrow HO_2 + M$	$k_8 = 7,4 \cdot 10^{-32}$	Ларкин, Треш, 1964
9	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$k_9 = 2,6 \cdot 10^{-11}$	Кауфман, 1964
10	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{10} = 10^{-11}$	Кауфман, 1964
11	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	$I_{H_2O_2} (1875 < \lambda < 3825 \text{ \AA})$	
12	$O(^3P) + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$k_{12} = 10^{-15}$	Фонсер и Гудзон, 1962 [215]
13	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{13} = 3 \cdot 10^{-12}$	Кауфман, 1964
14	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$k_{14} = 4 \cdot 10^{-13}$	Фонсер и Гудзон, 1962
15	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{15} = 2,8 \cdot 10^{-12}$	Кауфман, 1964
16	$H_2O + h\nu \rightarrow OH + H$		
17	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$I_{H_2O} (1350 < \lambda < 2375 \text{ \AA} + I_{y_n})$ $k_{17} = 10^{-11}$	Хант, 1966

№ реакции	Реакция	Константа	Автор, год, источник
18	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$k_{18} = 2 \cdot 10^{-13}$	Клайн и Треш, 1963 [167]
19	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$k_{19} = 10^{-10} \exp(-5900/RT)$	Кауфман, 1964
20	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$k_{20} = 10^{-10}$ для $M = O_2$ $k_{20} = 2,2 \cdot 10^{-11}$ для $M = N_2$	Шифф, 1969 [358]
21	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	$k_{21} = 10^{-11}$	Де Мор и Рапер, 1964 [179]
22	$O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$	$k_{22} = 4,1 \cdot 10^{-11} \exp(-7700/RT)$	Хант, 1966
23	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$k_{23} = 10^{-14}$	Фенимор и Джонс, 1958
24	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_{24} = 5 \cdot 10^{-13}$	Хант, 1966 [245]
25	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	$k_{25} = 10^{-13}$	Кауфман, 1964
26	$HO_2 + h\nu \rightarrow OH + O(^3P)$	$I_{HO_2}$	Фонсер и Гудзон, 1962
27	$H + OH \rightarrow H_2 + O(^3P)$	$k_{27} = 1,8 \cdot 10^{-11} \exp(-5800/RT)$	Кауфман, 1964
28	$H + O_2 \rightarrow OH + O(^3P)$	$k_{28} = 1 \cdot 10^{-9} \exp(-16800/RT)$	Кауфман, 1964
29	$H + O_3 \rightarrow HO_2 + O(^3P)$	$k_{29} = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-4000/RT)$	Бейтс и Николе, 1950
30	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$k_{30} = 10^{-11}$	Кауфман, 1964
31	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$k_{31} = 2,5 \cdot 10^{-31}$	Кауфман, 1964
32	$O(^3P) + OH + M \rightarrow HO_2 + M$	$k_{32} = 1,4 \cdot 10^{-31}$	Петерсон и Кремер, 1960
33	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{33} = 2 \cdot 10^{-10} \exp(-4000/RT)$	Бейтс и Николе, 1950
34	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$k_{34} = 2,6 \cdot 10^{-32}$	Ларкин и Треш, 1964
35	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_{35} = 10^{-11}$	Фитсиммонс и Бейр, 1964 [214]
36	$H + O(^3P) + M \rightarrow OH + M$	$k_{36} = 8 \cdot 10^{-33}$	Бейтс и Николе, 1950

Ночью в отсутствие солнечной радиации  $I_{\text{H}_2\text{O}}=0$  и при малом количестве  $\text{O}$  относительно заметную роль играет реакция  $\text{H}_2+\text{OH}$  (19). Тогда

$$N_{7n} = \frac{k_8 N_{1n} + k_{19} N_9}{k_8 N_2 N_4 + k_9 N_3} N_{5n}.$$

Равновесное состояние гидроксила  $\text{OH}$  тоже устанавливается в атмосфере очень быстро — примерно за 15 с на высоте 15 км и за 3—4 с на высоте 40 км. Он образуется при распаде пергидроксила  $\text{HO}_2$  при его взаимодействии с  $\text{O}$  и  $\text{O}_3$  [реакции (7) и (23) в табл. 23] и распадается опять-таки при взаимодействии с  $\text{O}$  и  $\text{O}_3$  [реакции (6) и (24)]. Поэтому днем

$$N_5 = \frac{k_7 N_1 + k_{23} N_3}{k_6 N_1 + k_{24} N_3} N_6 = \frac{k_7 I_3 + k_{23} k_2 N_2 N_4}{k_6 I_3 + k_{24} k_2 N_2 N_4} N_6,$$

а ночью

$$N_{5n} = \frac{k_{23}}{k_{24}} N_6 \ll N_5.$$

Заметим здесь, что существование  $\text{OH}$  в атмосфере доказано сильным инфракрасным свечением молекул  $\text{OH}$  в свете ночного неба. Это явление позволит, вероятно, в будущем проверить некоторые выводы «влажной» теории, например о распределении  $\text{OH}$  по высоте.

Количество других составляющих —  $\text{O}_3$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  — меняется медленнее, и нельзя считать, что в атмосфере они находятся в равновесии. Расчет их количества значительно сложнее. Отбрасывая малые члены, Хессведт дает выражение

$$\frac{dN_3}{dt} = -AN_3^2 - 2BN_3N_6 + 2I_2N_2,$$

где  $A = 2k_3 I_3 / k_2 N_2 N_4$ ;  $B = 2(k_{23} + k_7 I_3 / k_2 N_2 N_4)$ , причем медленные изменения озона ночью описываются выражением

$$\frac{dN_{3n}}{dt} = -2k_{23} N_3 N_{6n}.$$

Число частиц различных составляющих атмосферы в 1 см<sup>3</sup> на высотах

Высота (км)	$\text{O}$ ( $^{\circ}\text{D}$ )	$\text{O}$ ( $^{\circ}\text{P}$ )	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{OH}$
40	230	$1500 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$0,47 \cdot 10^{12}$	$140 \cdot 10^4$
35	130	560	3,8	1,5	63
30	50	170	8,0	3,1	41
25	9,9	31	18	3,7	23
20	1,2	2,4	41	2,0	11
15	0,034	0,032	98	0,15	6,1

Мы не приводим здесь подробные выражения для изменений  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  во времени и поместим лишь табл. 24а, заимствованную из [240]. В ней указаны приближенные концентрации ряда малых примесей в атмосфере. Эти данные позволяют вычислить вероятность реакций, приведенных в табл. 23.

Особый интерес, существенно выходящий за рамки теории озона, имеет приведенная в табл. 24а концентрация водорода  $\text{H}_2$ . Известно, что выше 200 км водород присутствует в относительно большем количестве, накапливаясь там благодаря захвату космических частиц (протонов). Из табл. 24а видно, что концентрация  $\text{H}_2$  быстро убывает с приближением к поверхности Земли главным образом из-за реакции (19) с гидроксидом  $\text{OH}$ .

Замечательно также указание табл. 24а на возникновение слоя перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с максимумом ее концентрации на высоте около 30 км. Ее содержание, однако, на три порядка ниже концентрации озона. Если опыт подтвердит такой вывод, то с наличием  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно не считаться, например, при конструировании химических озонозондов.

В табл. 24б приведены ночные концентрации тех частиц, количество которых заметно убывает ото дня к ночи. Как видно из таблицы, ночью на высотах 15—40 км почти целиком исчезают  $\text{O}$  и  $\text{N}$ . Изменения озона ночью невелики.

Вернемся к табл. 24а. Из ее данных следует также хорошее совпадение вычисленных и наблюдаемых концентраций озона. Такое совпадение в верхней части слоя, где фотохимические реакции преобладают, говорит о полезности учета реакций  $\text{O}_3$  с водяным паром,  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$  (разрушающими озон), а также об удачном выборе значений параметров  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_7$ ,  $k_{23}$  и т. д. и значений солнечной внеатмосферной радиации. «Влажная» теория, очевидно, совершеннее «сухой».

К сожалению, мы еще очень мало знаем о концентрации водяного пара в атмосфере. Хессведт принял при своих расчетах, что его объемная относительная концентрация равна  $4 \cdot 10^{-6}$  на уровне 15 км и возрастает до  $8 \cdot 10^{-6}$  на уровне 40 км (соответственно 2,5 и  $5,0 \cdot 10^{-6}$  по весу), т. е. до величины, которую наблюдал, например, Мастенбрук (1968 г.) над Вашингтоном и Тринидадом. Этот автор, однако, не обнаружил роста влажности с высотой. С другой

Таблица 24а

15—40 км. День. Процессы переноса не учтены. По Хессведту

$\text{HO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3$ наблюдаемый
$22 \cdot 10^6$	$110 \cdot 10^4$	$0,69 \cdot 10^{12}$	780	$1,9 \cdot 10^8$	$0,48 \cdot 10^{12}$
24	73	1,3	33	9,1	1,3
19	23	2,3	1,5	15	2,9
11	2,1	4,2	0,033	10	5,3
5,3	0,044	8,0	0,00023	3,6	2,2
3,1	0,00041	110	—	1,5	0,35



стороны, данные Гутника (1963 г.) свидетельствуют о заметно большей удельной влажности над умеренными широтами. По Гутнику, она достигает  $10 \cdot 10^{-6}$  на высоте 30 км. Вероятно, водяной пар стратосферы довольно изменчив в пространстве, что затрудняет развитие «влажной» теории до тех пор, пока данные о влажности верхних слоев не станут более систематическими.

Таблица 24б

Число частиц различных составляющих атмосферы в  $1 \text{ см}^3$  на высотах 15—40 км. Ночь. Процессы переноса не учтены, указаны лишь составляющие, меняющиеся ото дня к ночи. По Хесстведту

Высота (км)	O ( $^3P$ )	ОН	НО <sub>2</sub>	H
40	$160 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
35	35	6,6	3,3	$4,4 \cdot 10^{-8}$
30	6,7	6,4	3,2	$1,8 \cdot 10^{-9}$
25	1,0	5,8	2,9	$1,7 \cdot 10^{-11}$
20	0,095	4,5	2,2	$1,9 \cdot 10^{-14}$
15	0,0095	3,4	1,7	$2,4 \cdot 10^{-17}$

### § 28. Время релаксации и неустановившиеся процессы

Изучение нестационарных процессов, в которых участвует озон, начинается с вычисления  $\tau$  — времени фотохимической релаксации озона (либо какой-нибудь другой малой составляющей воздуха).

Мы обозначим через  $\tau_i$  время, за которое отклонение величины  $N_3$  (или концентрации другой составляющей) от равновесного значения  $N_{30}$  уменьшается в  $e$  раз.

Уравнения, подобные (26.3) или (26.3'), можно записать, обозначая через  $N_i$  концентрацию  $i$ -той составляющей, в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = -AN_i + B. \quad (28.1)$$

Время (с) установ

Высота (км)	O <sub>3</sub>	ОН	НО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	День					
40	$1,3 \cdot 10^4$	3,2	$0,32 \cdot 10^4$	$0,58 \cdot 10^8$	$14 \cdot 10^4$	$11 \cdot 10^4$
35	4,6	1,3	0,33	2,3	55	42
30	19	0,64	0,40	9,9	130	110
25	110	0,55	0,68	61	260	240
20	580	1,0	1,4	520	380	380
15	1100	13	2,3	3100	430	430

Для простоты мы будем считать  $A$  и  $B$  постоянными, т. е. будем полагать, что все другие составляющие находятся в равновесии.<sup>1</sup> Тогда (28.1) можно переписать в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = -A(N_i - N_{i0}). \quad (28.1')$$

Обозначив через  $N'_i$  начальное значение  $N_i$ , имеем

$$N_i - N_{i0} = (N'_i - N_{i0}) e^{-At}, \quad (28.2)$$

откуда искомое время  $\tau_i$  уменьшения разности  $N_i - N_{i0}$  в  $e$  раз равно

$$\tau_i = \frac{1}{A}.$$

В табл. 25 приведены значения  $\tau$  днем и ночью для ряда составляющих воздуха на высотах 15—40 км. Ради экономии места мы исключили из этой таблицы значения  $\tau$  для O\* ( $10^{-9}$ — $10^{-7}$  с), O ( $10^{-4}$ —1 с) и H ( $10^{-6}$ — $10^{-2}$  с). Время  $\tau$  для них так мало, что число перечисленных атомов всегда практически соответствует равновесному. Для сравнения в табл. 25 помещены рассчитанные Дютшем [198] значения  $\tau_3$  для озона в сухой атмосфере (днем).

Из табл. 25 видно, что нарушенное фотохимическое равновесие, например, гидроксила ОН восстанавливается за несколько секунд, равновесие пергидроксила НО<sub>2</sub> — за несколько часов. Наоборот, концентрация Н<sub>2</sub> должна быть почти независимой от фотохимических процессов. Промежуточное место занимают водяной пар Н<sub>2</sub>O, перекись водорода Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и озон. У последнего  $\tau_3$  очень сильно зависит от высоты  $z$ . Днем на высоте 40 км  $\tau_3$  составляет около 3,6 ч и здесь, таким образом, преобладает фотохимическое равновесие. На высоте же 15 км  $\tau_3$  в 850 раз больше, и озон здесь фотохимически очень «медлителен». Даже слабые внешние возмущения, потоки

<sup>1</sup> Это довольно сильное, но необходимое упрощение. При одновременных изменениях двух составляющих значения их  $\tau_i$  могут быть иными.

Таблица 25

Время релаксации  $\tau_i$

О <sub>3</sub>	ОН	НО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	О <sub>3</sub> по Дютшу, $\varphi = 45^\circ$	
						Лето	Зима
Ночь							
$0,15 \cdot 10^8$	4,3	$1,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$0,38 \cdot 10^8$	$0,38 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$
0,15	1,4	1,3	3,1	0,38	0,38	9,6	31
0,16	0,64	1,6	5,6	0,39	0,39	58	250
0,17	0,55	2,7	12	0,43	0,43	330	1 700
0,22	1,0	5,9	39	0,56	0,56	2 200	10 000
0,29	13	10	63	0,73	0,73	18 000	43 000

воздуха и пр. в нижних слоях стратосферы могут подавлять фотохимические изменения.

Эти выводы — одно из важнейших следствий фотохимической теории. На них основано, как мы увидим ниже, изучение динамики озона.

Из табл. 25 видно также, что и фотохимические реакции, и восстановление озона после любого нарушения равновесия во влажной атмосфере происходят значительно скорее, чем в сухой. На высоте,

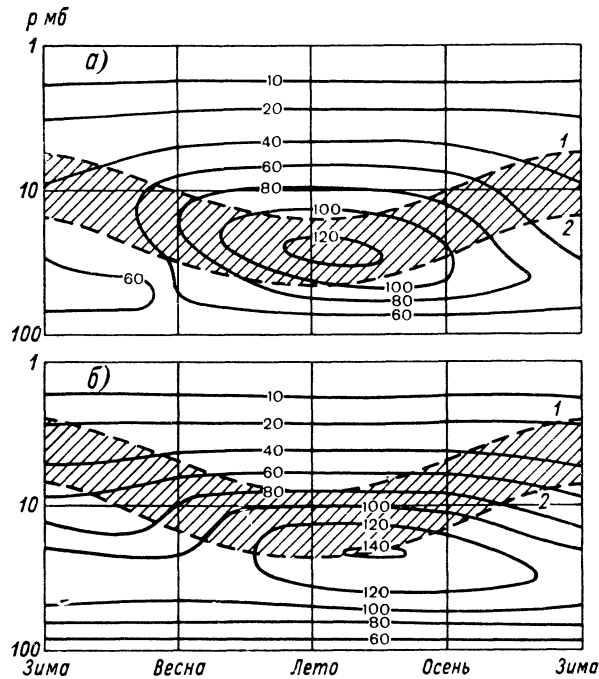


Рис. 36. Изоплеты вертикального распределения озона ( $nb$ ) в функции сезона и высоты. По Дютшу и Гинсбургу.

$a$  — распределение энергии  $A$  (см. рис. 35),  $k_0=10^{-19}$  см<sup>3</sup>,  $b=0$ ;  $b$  — распределение энергии  $C$ ,  $k_0=7,5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>,  $b=1500^\circ$ . Заштрихована область высот, на которых время релаксации озона  $\tau=10 \pm 90$  дням. 1)  $\tau=10$  дням, 2)  $\tau=90$  дням.

например, 20 км они ускоряются по сравнению с сухой атмосферой в 4 раза.

Назовем условно область устойчивого фотохимического равновесия (ОУФР) ту верхнюю часть атмосферы, где  $\tau_3 < 10$  суток =  $8,6 \cdot 10^6$  с, т. е. меньше характерного времени синоптических (динамических) процессов атмосферы. Согласно табл. 25 и рис. 36, ОУФР во влажной атмосфере начинается выше примерно 26 км, а в сухой — выше 29 км летом и выше 33 км зимой. Очевидно, в этой области озон находится всегда в фотохимическом равновесии независимо от больших течений атмосферы. Мы уже упоминали о вы-

числениях Дютша и Гинсбурга, доказавших, что нужно существенно уменьшить расчетную интенсивность ультрафиолетовой радиации Солнца, чтобы добиться согласия наблюдаемого и вычисленного распределения озона. Как выяснилось, граница ОУФР при таком уменьшении поднимается примерно на 3,5 км. По Крутцену, граница поднимается заметно и при снижении  $D$ -границы (см. выше), например, с 3080 до 2880 Å.

Можно выделить также нижнюю область атмосферы, где фотохимические процессы очень медленны. Тут над ними берут верх динамические процессы, в том числе и такие, которые связаны с сезонной перестройкой поля общих течений атмосферы. Если условно ограничить эту область динамического равновесия сверху уровнем, где  $\tau_3=90$  суткам (один сезон), и назвать ее ОДР, то по схеме Дютша эта область простирается от земли вверх примерно до 21 км летом и до 28 км зимой. В зоне, промежуточной между ОУФР и ОДР, фотохимические и динамические процессы работают совместно. На рис. 36 эта зона заштрихована.

Заметим, что ночью на всех высотах  $\tau_3$  очень велико, т. е. фотохимические реакции не оказывают тогда заметного влияния на озон.

Существуют и другие, более сложные и интересные подходы к изучению нестационарных фотохимических процессов превращений озона. Так, Брюэр и Уилсон в 1968 г. [158] рассчитали величину  $dN_3/dt$  (скорость образования или разрушения озона) исходя из фактических концентраций кислорода и водяного пара в атмосфере.

Брюэр и Уилсон исходили из уравнения, подобного (26.3'), но при вычислениях дополняли его членами, учитывающими «влажные» реакции (7), (10), (17), (23) и (24) и реакции с возбужденным кислородом (20) и (35), следуя нумерации в табл. 23. Было предположено, что выше уровня 5 мб (точнее говоря, уровня, где днем  $\tau_3 < 10$  суток, см. рис. 36) существует равновесие, т. е. везде  $dN_3/dt = 0$ . В согласии со своими выводами, сделанными в 1965 г. (см. § 26), Брюэр и Уилсон [158], так же как Дютш и Гинсбург [200], понизили значения  $I_{0\lambda}$  по сравнению с наблюдаемыми с ракет примерно втрое (см. кривую  $B$  на рис. 35). Так они [158] вычислили среднюю общую продукцию озона  $Q$ , т. е. избыток образующегося при фотохимических процессах озона над разрушающимся, равный приблизительно  $4 \cdot 10^{29}$  молекул в 1 с над северным полушарием. Сравнение общего количества озона  $X$  над северным и южным полушариями летом и зимой и сопоставление с данными о выпадении радиоактивных продуктов ядерных взрывов (например,  $Sr^{90}$ ), произведенных над экватором на высоте 25—30 км, действительно показали, что  $Q \approx 4 \cdot 10^{29}$  молекул в 1 с над полушарием.

Такова теоретическая мощность  $Q$  источника озона, находящегося в стратосфере.

Рассчитанное в [158] распределение  $dN_3/dt$  представлено на рис. 37. Величина  $dN_3/dt$  достигает максимума над экватором, на высоте около 31 км, где превышает  $4 \cdot 10^{10}$  молекул озона в 1 м<sup>3</sup>

в сутки. Область  $dN_3/dt > 0$  распространяется в тропических широтах вниз до 16 км, а в умеренных и полярных широтах лишь до 26 км. Ниже, в тропосфере и отчасти в стратосфере высоких широт, находится область разрушения озона.

Этот расчет перекидывает мост от чисто локального аспекта теории фотохимического равновесия, которым мы занимались до сих пор, к проблеме переноса озона. Вместе с тем надо помнить, что этот

ций. Так, например, опыты А. Ф. Чицова показали, что на стенках может происходить рекомбинация атомного кислорода.

Простейшее выражение  $N_3$  в (26.6) зависит лишь от отношения  $k_2/k_3$ , и поэтому легко проверить, как это сделал Дютш и Гинсбург, какое значение  $k_2/k_3$  дает лучшее согласие наблюдения с теорией. Более сложная «влажная» теория включает уже около десяти констант, к тому же еще неточно известных. То или иное сочетание их возможных вариаций может дать весьма различные распределения  $O_3$ , по которым трудно судить о достоинствах теории.

Хесстведт сделал численный опыт расчета  $N_3$  на высотах 18—39 км, изменяя — увеличивая и уменьшая — используемые при этом значения  $I_2$  и  $I_3$  (солнечной радиации) и констант  $k_2$  и  $k_7$ .

В верхней ОУФР увеличение радиации  $I_2$ , диссоциирующей кислород, и уменьшение радиации  $I_3$ , разрушающей озон, ведут к существенному увеличению концентрации молекулы озона  $N_3$ . Так, например, пятикратный рост  $I_2$  увеличивает количество озона на 130% и т. д. Наоборот, изменение радиации  $I_{H_2O_2}$ , поглощаемой перекисью водорода, почти не имеет значения для колебаний  $N_3$ .

Далее, увеличение параметра  $k_2$  — вероятности тройных столкновений, — например, в 5 раз увеличивает  $N_3$  в ОУФР на 125%, и, наоборот, падение  $k_2$  уменьшает его. Можно ожидать поэтому, что если существует обратная температурная зависимость  $k_2$ , то она должна сказаться и на озоне, уменьшая его концентрацию при повышении температуры в верхней стратосфере.

Другие параметры и их возможные колебания, по-видимому, мало влияют на озон в ОУФР. Наибольшее значение для роста  $N_3$  может иметь тут усиление реакций, т. е. увеличение соответствующих  $k_i$ , (10) ( $OH + NO_2$ ), (17) ( $O^* + H_2O$ ), (20) ( $O^* + M$ ), а для уменьшения количества озона — ослабление (17) и (20) и усиление реакции (23) ( $HO_2 + O_3$ ). Таким образом, доказывается, что даже немногочисленные возбужденные атомы кислорода могут оказывать заметное влияние на озоносферу.

В нижней части ОДР, на высоте 16 км, рост  $I_2$  дает еще более значительное увеличение  $O_3$ , чем в ОУФР, но отрицательный эффект роста  $I_3$  слабее, чем вверху. Прямая связь озона и  $k_2$  сохраняется и здесь, из-за чего, например, холодная нижняя стратосфера тропического пояса теоретически должна была бы содержать больше озона.

Влияние других параметров оказывается в нижнем слое (18 км) гораздо более сильным, чем в верхнем слое. Количество озона возрастает тут, например, при десятикратном усилении реакций (13) ( $HO_2 + HO_2$ ) на 70%, (10) ( $OH + NO_2$ ) на 15%. Оно убывает с усилением (23) ( $HO_2 + O_3$ ) на 40% и (14) ( $OH + H_2O_2$ ) на 20%. Другие реакции имеют меньшее значение.

Таким образом, для верхней части слоя озона «сухая» теория пригодна и дает удовлетворительный результат, а в нижней его части существенную роль могут играть взаимодействия с такими частицами, как  $OH$ ,  $H_2O_2$  и  $HO_2$ , несмотря на их небольшое

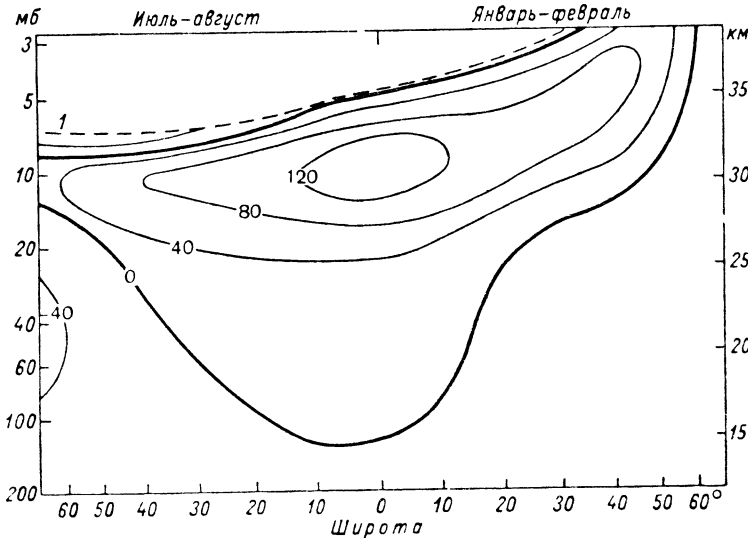


Рис. 37. Изоплеты количества озона (нб), образующегося за 100 дней. Распределение энергии согласно кривой В на рис. 35. Учтены реакции с водяным паром и его производными. По Брюэру и Уилсону.

1 — уровень, где  $\tau = 10$  дням.

расчет опирается, так сказать, лишь на одну точку — на интегральное значение  $Q$ ; последнее заимствовано, правда, из независимых экспериментальных данных, но подкрепляющая их аналогия с выпадением  $Sr^{90}$  из атмосферы, конечно, имеет лишь качественный характер.

## § 29. Ценность фотохимической теории

Выше мы использовали для расчетов количества озона различные предположения об участии тех или иных реакций в его образовании и разрушении.

В фотохимические расчеты входят, как мы видели, константы различных реакций, определенные в лаборатории. Нужно проверить, очевидно, сохраняют ли эти константы свое значение в свободной атмосфере. Ведь в лаборатории наблюдению всегда мешает влияние стенок сосудов, служащих нередко катализаторами реак-

количество. Для описания этой части слоя озона, следовательно, нужно использовать «влажную» теорию и, конечно, более подробные данные о водяном паре стратосферы.

### § 30. Теоретические соображения о мезосферном слое озона

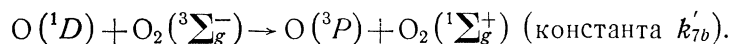
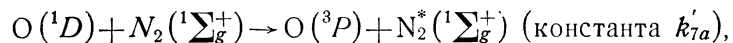
В мезосфере по мере уменьшения  $N_3$  вверх уже отказывает неравенство  $I_2N_2 \ll I_3N_3$ , которое мы использовали выше при выводе (26.6). В случае равновесия (а на уровне 50 км оно достигается примерно за 15 мин) теория дает

$$N_3 = \frac{k_2 N_1 N_2 N_4}{I_3 + k_3 N_1} \rightarrow \frac{k_2}{k_3} N_2 N_4 \text{ при } I_3 N_3 \rightarrow 0.$$

После захода Солнца, когда  $I_3$  обращается в нуль (а на большой высоте Солнце «угасает» при заходе почти сразу), значение  $N_3$  стремится приблизиться к довольно большой величине  $k_2 N_2 N_4 / k_3$  порядка  $9,7 \cdot 10^{11}$  на высоте 50 км и  $2,2 \cdot 10^{11}$  на высоте 60 км. Это означает, что количество озона на таких высотах должно быстро, почти скачком увеличиваться после захода Солнца и столь же быстро убывать утром, при восходе. Весьма наглядные примеры графиков таких быстрых изменений  $N_3$  можно найти в работе Маэда и Эйкина [281].

Фотохимические процессы, определяющие образование озона выше его главного слоя — выше 50 км, рассмотрел впервые подробно в 1963—1966 гг. Хант [245]. Он нашел для Солнца, находящегося в зените, что  $N_3$  должно очень медленно убывать с высотой, например в интервале 50—70 км всего в 3 раза (рис. 38, кривая 1), в то время как плотность воздуха здесь убывает в 11 раз. Отношение смеси  $r_3$ , следовательно, тут растет вверх, формируя, условно говоря, второй верхний слой озона.

Параллельно Хант обратил внимание на важность реакций, в которые может вступать возбужденный атом кислорода  $O(^1D)$  в мезосфере при столкновениях с молекулами  $N_2$  и  $O_2$ :



Значение  $k'_{7a}$  (около  $5 \cdot 10 \text{ см}^3/\text{с}$ ) и в особенности  $k'_{7b}$ , к сожалению, известны пока очень плохо. По лабораторным определениям Квифте и Вегарда,  $k'_{7b} = 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ , а из наблюдений за свечением ночного неба Дальгарно и Уокер вывели, что  $k'_{7b} = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Поскольку реакция разрушения озона при столкновении с нормальным атомом кислорода характеризуется константой  $k_3 = 3 \cdot 10^{-12}$ , а с возбужденным — константой  $k_3 = 3 \cdot 10^{-10}$ , т. е. реакция идет существенно скорее, то дезактивация  $O(^1D) \rightarrow O(^3P)$  дол-

жна вести к увеличению количества озона. На рис. 38 кривые 2 и 3 рассчитаны соответственно для  $k'_{7b}$ , равного  $5 \cdot 10^{-14}$  и  $5 \cdot 10^{-12}$ . Видно, что при большом значении  $k'_{7b}$  (хотя и не достигающем величины, указанной Дальгарно) может возникнуть даже заметный рост  $N_3$  на высоте 80 км.

В последние годы гораздо более детальный расчет фотохимических реакций озона с кислородом, соединениями азота и водорода для мезосферы дали Хесстведт [432], Николе [299], Шимазаки и Лейрд [434]. В табл. 26 приведены вычисленные Хесстведтом

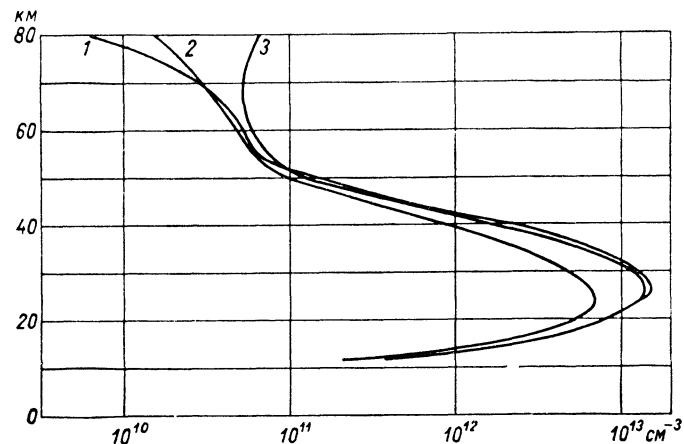


Рис. 38. Теоретические кривые вертикального распределения  $N_3$  озона. По Ханту.

1 — при простейшем варианте фотохимической теории, 2 — при учете дезактивации возбужденных атомов кислорода,  $k'_{7b} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ , 3 — то же при  $k'_{7b} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Таблица 26

Рассчитанные концентрации озона (в  $10^8 \text{ см}^{-3}$ ). По Хесстведту (1971 г.)

Высота (км)	День					Ночь				
	зима		лето			зима		лето		
	$\varphi^\circ$									
	60	45	0	45	60	60	45	0	45	60
70	2,7	5,5	11	13	14	77	61	41	51	59
65	13	17	25	31	33	150	100	91	100	110
60	37	46	67	82	81	140	140	150	160	160
55	96	120	190	210	210	170	210	260	270	260
50	370	370	510	550	560	400	440	570	610	640
45	1700	1700	1900	2000	1900	1700	1700	1900	2000	1900
40	4900	6300	7700	7700	7000	4800	6300	7500	7600	6800

значения  $N_3$  в мезосфере для различных широт, для зимы и лета, для дня и ночи по подробной «влажной» теории.

Из табл. 26 видно, что на высотах 60—70 км плотность озона (днем) заметно увеличивается от зимнего полюса к летнему. Летом она заметно, в 2—5 раз, больше, чем зимой. Ночью плотность озона существенно увеличивается по сравнению с днем в соответствии с упомянутым выше качественным соображением о роли  $O(^1D)$ , хотя и не достигает приведенных в табл. 26 предельных значений  $2 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup>.

В высоких широтах зимнего полушария ночное увеличение  $N_3$  почти 30-кратное. В это время года убывание  $N_3$  вверх между уровнями 55 и 70 км существенно замедляется и может даже смениться небольшим возрастанием. Мы отделили в графах «Ночь» пунктиром область, где отношение смеси  $r_3$  озона возрастает с высотой, т. е. имеется упомянутый выше (в связи с рис. 38) условный второй слой озона.

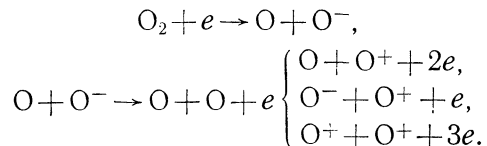
Довольно близкие к приведенным в табл. 26 значения  $r_3$  для зенитного расстояния Солнца  $0^\circ$  нашел и Николе [299]. Как и Хесстведт, он исходил в своих расчетах из предположения о довольно высокой удельной влажности воздуха мезосферы ( $6,5 \cdot 10^{-6}$ ). Шимазаки, предполагавший, что влажность существенно меньше ( $0,6 \times 10^{-6}$ ) получил гораздо большие значения  $N_3$  — до  $850 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup> на высоте 50 км и  $20 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup> на высоте 70 км днем.

Очень наглядным было сделанное Николе сравнение значений  $N_3$  в мезосфере, вычисленных по «сухой» и «влажной» теориям (включая в последнюю также учет эффекта метана  $CH_4$  и окислов азота). Для высоты 60 км получены значения  $N_3$ , равные 620 и  $80 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup> соответственно, для высоты 80 км — 240 и  $1,4 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>. Столь огромно значение соединений Н и N для фотохимии мезосферы, уменьшающих  $N_3$  на два порядка в верхней части мезосферы.

О некоторых других выводах Шимазаки и Лейрда, изучавших главным образом процессы с участием диффузии газов, мы скажем в главе XI.

К сожалению, экспериментальные данные о верхнем слое озона и о влажности мезосферы недостаточны пока для того, чтобы проверить предсказываемые теорией особенности мезосферного озона. Некоторые соображения на этот счет мы приведем в § 37.

Маэда и Эйкин [281] разобрали еще эффект в мезосфере кратковременных сильных вторжений потока электронов из космоса, подобных тем, которые вызывают полярные сияния. Диссоциативные реакции, возникающие при этом, следующие:



Сечение этих реакций сильно зависит от начальной энергии космических электронов  $E_0$ .

Учитывая образование в атмосфере вторичных и третичных электронов при взаимодействии первичных электронов с молекулами атмосферных газов, удалось показать, что при вторжении «мягких» первичных электронов с начальной энергией 5 кэВ в количестве 1 электрон(см<sup>2</sup>·с) скорость диссоциации достигает максимума в  $8 \cdot 10^{-21}$  в 1 с на высоте 115 км. «Жесткие» же высокоэнергетические электроны проникают в атмосферу гораздо глубже. При  $E_0 = 1$  МэВ максимум скорости диссоциации имеет место на высоте 60 км и достигает  $8 \cdot 10^{-15}$  в 1 с при такой же численности электронов. Чтобы «опустить» этот максимум до 20 км, понадобились бы электроны с энергией порядка 100 МэВ.

Вторжение потока жестких электронов с энергией 1 МэВ может существенно увеличить концентрацию O на высотах более 60 км, хотя образовавшиеся атомы тут быстро, примерно за полчаса, снова исчезают (рекомбинируют). Нарастание концентрации озона будет наибольшим на высотах 60—70 км.

В одном из числовых опытов Маэда и Эйкину удалось «добиться» образования слоя озона с максимальной концентрацией  $N_3 = 2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> выше 60 км, сравнимой с предсказываемой обычной фотохимической теорией. Хотя эта концентрация и в 25 раз меньше, чем в основном слое озона, ее можно было «получить» только при мощном потоке — до  $10^{11}$  электронов через 1 см<sup>2</sup> в 1 с при энергии электронов более 100 кэВ. Поток их энергии достигал  $1,6 \times 10^4$  эрг/(см<sup>2</sup>·с) и был больше энергии всей ультрафиолетовой части солнечного спектра при  $\lambda < 3000$  Å. Возникающий при этом слой озона, конечно, был ограничен лишь областью вторжения электронов, как известно, всегда концентрирующихся в узких зонах полярных сияний. С прекращением потока озон должен быстро исчезать.

Неоднократно в истории изучения озона поднимался вопрос о возможном образовании его при участии космических лучей. Тот факт, что интенсивность последних (включая вторичные их компоненты) достигает максимума на высоте около 18 км, равно как и сходство в этой области высот кривой их энергии и профиля озона, всегда привлекал внимание к гипотезе о космическом происхождении озона. В недавнее время к ней обратился В. И. Арабаджи [144], предположивший, что космические частицы вызывают деление ядер ксенона и доставляют таким образом в атмосферу добавочную энергию, существенно большую энергии первичного космического излучения.

Сейчас нет еще экспериментальных данных, указывающих на какую-либо связь космического излучения с образованием или изменением озона. Эффект ксенона является пока предположительным, а поток энергии  $I_k$ , несомненно непосредственно космическими лучами и способствующей диссоциации кислорода атмосферы, очень мал в масштабах фотохимии озона. Он в среднем того же порядка, что и поток энергии света звезд, и в  $10^{-8}$  раз меньше энергии  $I_0$ , излучаемой Солнцем. Поток энергии космических лучей на несколько порядков меньше того потока энергии, который рассматривался в опытных расчетах Маэда и Эйкина.

## ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЗОНА В СТРАТОСФЕРЕ И МЕЗОСФЕРЕ

Из всех характеристик и свойств атмосферного озона вертикальное распределение (ВР) последнего теснее всего связано с фотохимическими процессами его образования. Оно связано и с тем важнейшим фактом, что озон образуется в стратосфере и затем разрушается в тропосфере, фактом, который заставит нас в следующей главе попытаться объяснить перенос озона из стратосферы в тропосферу.

Подробные сведения о ВР озона дала сеть озонзондовых станций в Европе, Северной и Южной Америке, Азии, Антарктике и т. д., организованных большой и деятельной группой ученых разных стран — Херингом, А. Васси, Комхином, Петцольдом, Раманатаном и др. Дютш обработал очень тщательно с помощью электронных вычислительных машин многочисленные наблюдения ВР по методу обращения, проведенные также на всех широтах земного шара. Наблюдения за вертикальным распределением озона с помощью спутников были собраны в СССР и обработаны В. А. Иозенасом и В. А. Краснополским.

Для исследования физики атмосферного озона данные о вертикальном распределении озона ценны, поскольку большое разнообразие кривых ВР, очевидно, зависит от многих факторов — как от фотохимического равновесия озона, так и от процессов переноса его в стратосфере и тропосфере. Именно поэтому Международная аэрологическая комиссия (ныне называемая Комиссией по атмосферным наукам) на сессии в Брюсселе в 1965 г., учитывая, что «синоптические наблюдения вертикального распределения озона весьма ценны для исследования общей циркуляции и радиационного баланса атмосферы и что метеорологические приложения данных изучения атмосферного озона требуют более обширной информации о вертикальном распределении атмосферного озона», рекомендовала, «чтобы все члены Комиссии поощряли создание или расширение сети станций и программы их работ для наблюдения вертикального распределения атмосферного озона» (КАЭ-IV, рекомендация 14, Брюссель, 1965 г.).

Применительно к описанной в главе III и широко распространенной сейчас озонграмме Годсона мы будем в этой главе пользоваться для характеристики ВР преимущественно парциальным давлением озона  $p_3$ , выражаемым в нанобарах. Оно почти пропорцио-

нально (с точностью до отношения  $T/T_0$ ) парциальной плотности озона  $\rho_3$ , выражаемой обычно в  $\text{мкг/м}^3$ . В свою очередь плотность  $\rho_3$  пропорциональна концентрации  $N_3$  молекул озона, рассматривавшейся, например, в главе VI нашей книги. Плотности  $1 \text{ мкг/см}^3$  соответствует  $N_3 = 1,255 \cdot 10^{10}$  молекул/см<sup>3</sup>, и, наоборот, концентрации  $N_3 = 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup> соответствует плотность  $7,968 \text{ мкг/м}^3$ .

Иногда мы будем пользоваться также величиной  $r_3$  — отношением смеси, или концентрацией, озона в воздухе, выражаемой, например, в  $\text{мкг/г}$ . При этом  $r_3 = 0,3474 N_3/N_2$ , где  $N_2$  — концентрация  $O_2$ . Вертикальное распределение  $r_3$  иное, чем  $p_3$  или  $\rho_3$ . В частности, максимум  $r_3$  расположен гораздо выше, чем максимум  $p_3$ . Особенно важно знать распределение  $r_3$  в тропосфере, где турбулентный перенос озона определяется именно градиентом  $r_3$ .

### § 31. Общее описание вертикального распределения озона

В первом приближении ВР озона похоже на то, которое предсказывает фотохимическая теория. Величина  $p_3$  мала в тропосфере, достигает максимума, который мы далее будем обозначать как  $p_{3m}$ , в стратосфере на высоте  $H_m$ , в среднем равной 20—22 км, и далее постепенно убывает вверх приблизительно по экспоненциальному закону.

Попытаемся сравнить теорию с результатами наблюдений более подробно, вначале заимствуя из теории простейшее выражение [см. (26.6)]

$$N_3 = \sqrt{\frac{k_2 I_2}{k_3 I_3}} s N_2^3, \quad (31.1)$$

где  $s = N_4/N_2 \approx 4,77$ .

Здесь  $I_2$  и  $I_3$  — число поглощаемых в 1 с квантов коротковолновой и длинноволновой ультрафиолетовой радиации на данном уровне в расчете на 1 молекулу  $O_2$  или  $O_3$ . Эти величины приведены в табл. 19 и на рис. 33 и 34 (глава VI). С уровня  $H_1$  (примерно 38 км) вниз  $I_2/I_3$  начинает резко убывать из-за большого ослабления кислородом радиации  $I_2$ .

Поскольку величина  $N_2^{3/2}$ , входящая в (31.1), быстро растет в глубь атмосферы, функция  $\sqrt{I_2 N_2^3 / I_3}$  достигает максимума на высоте  $H'_m$ , значительно меньшей  $H_1$ . При  $T = -50^\circ \text{C}$   $H'_m = 24,5 \text{ км}$ .

Сомножитель  $\sqrt{k_2/k_3}$  может внести, однако, свой значительный вклад в вертикальное распределение  $N_3$ . По лабораторным данным (табл. 23), с повышением температуры  $k_2$  медленно убывает, а  $k_3$  быстро растет, т. е.  $\sqrt{k_2/k_3}$  заметно убывает. В результате, если в стратосфере температура медленно повышается с высотой, в верхней

части слоя озона  $N_3$  еще несколько убывает и максимум  $N_3$  должен смещаться вниз. При

$$k_2/k_3 = k = k_0 \exp\left(-\frac{2960}{T}\right)$$

и при  $\partial T/\partial z = 2^\circ \text{C}/\text{км}$  максимум  $N_3$  теоретически снизился бы до 21,7 км в довольно хорошем согласии с наблюдением. Однако, как мы видели в § 26, в целом наблюдаемый профиль озона лучше согласуется с предположением  $k_0 = \text{const}$ .

Разработанная в главе VI фотохимическая теория не учитывала возможных различий  $I_2$ ,  $I_3$  и  $k_0$ . Однако эти величины различны в тропической и полярной зонах, в северном и южном полушариях, летом и зимой. Существуют и быстрые колебания  $p_3$ , которые нельзя объяснить изменениями солнечной радиации или температуры стратосферы. Порой появляется вторичный максимум  $p_3$  ниже главного, возникает тонкая структура слоя озона, наблюдаются различия ее к северу и югу от  $35^\circ$  широты и т. д., не объяснимые простой фотохимической теорией.

Мы должны изучить все наблюдаемые черты ВР и его зависимость от времени и координат, чтобы подойти к их более точному объяснению. Так мы сможем выяснить, какие динамические процессы влияют одновременно на распределение озона.

### § 32. Типы вертикального распределения атмосферного озона и их смена

Рассматривая наблюдаемые в различных местах земного шара ВР озона, представленные, например, на озонограмме, можно наметить четыре типа ВР.

Тип А, тропический. Высоко расположенный и однородный слой озона с  $H_m \approx 24 \div 27$  км содержит сравнительно малое общее количество озона  $X$  (порядка  $260 \cdot 10^{-3}$  см)<sup>1</sup> (рис. 39 а). Этот тип характерен для тропического пояса до  $30\text{—}35^\circ$  широты (для тропической массы воздуха).

Тип В, умеренный. Расположенный на меньшей высоте ( $H_m = 19 \div 21$  км) и не столь однородный слой озона содержит гораздо большее, чем в тропиках, количество озона,  $X \approx 340$ . Такой слой характерен для умеренных широт (рис. 39 б).

Тип С, полярный. Слой озона очень низкий ( $H_m = 13 \div 15$  км) и мощный, общее количество озона в нем значительно, нередко более 400. Он типичен для полярных широт, особенно в северном полушарии (для арктического воздуха) (рис. 39 в).

Тип Д, комбинированный. При этом типе одновременно с максимумом  $p_3$  на высоте 19—21 км имеется вторичный максимум  $p_3$  на высоте 11—14 км, иногда до 17 км, порой больший, чем ос-

новной максимум. При этом  $X$  велико, до 660. Тип Д наблюдается как в полярных областях, так иногда и в умеренных широтах зимой или весной, при притоке арктического воздуха. На рис. 39 г представлено типичное для этого типа распределение  $p_3$  над Фэрбенксом (Аляска) 2 марта 1965 г.

При всех типах А, В, С и Д количество озона в тропосфере сравнительно мало (особенно при типе А) и составляет всего несколько процентов от  $X$ .

В определенном месте земного шара эти типы могут сменять друг друга. В частности, в умеренном поясе могут наблюдаться и полярный тип, и комбинированный тип.

О повторяемости отдельных типов можно судить по табл. 27, составленной Н. А. Петренко. В ней указана повторяемость различных значений  $H_m$  над восьмью пунктами северного и южного полушарий по данным приведенных в [262] озонограмм отдельных подъемов озонозондов за 1963—1966 гг.

Распределение  $H_m$  оказывается очень характерным. Над Фэрбенксом (Аляска) максимум озона наиболее часто находится на высоте 18—20 км, но слабый вторичный максимум повторяемости намечается на высоте 15—16 км. Это значит, что максимум, соответствующий полярному типу С, временами появляется над Фэрбенксом. Над базой Амундсен-Скотт — над Южным полюсом — этот полярный тип с максимумом озона в слое 16—17 км является господствующим, и лишь очень редко там отмечаются значения  $H_m = 20$  км, которые соответствуют умеренному типу В. Среднее  $H_m$  здесь около 16,9 км.

Иные, конечно, свойства озона над Бальбоа ( $9^\circ$  с. ш.). Здесь чаще всего  $H_m = 25 \div 26$  км, как при типе А. Правда, временами и тут  $H_m$  уменьшается до 22—23 км, что, вероятно, бывает вызвано приходом воздушных масс из более высоких широт (примеры такого переноса воздушных масс мы разберем в главе X).

Небольшое число подъемов озонозондов, проведенных на о. Кантон ( $3^\circ$  ю. ш.) и в Ла-Пасе ( $16^\circ$  ю. ш.), также обнаруживает смену больших  $H_m$  иногда меньшими  $H_m$ .

Над Хило (Гавайские острова) изредка появляется еще более низкий слой озона ( $H_m = 17 \div 20$  км), который можно принять даже за признак полярного типа ВР.

В умеренных широтах, которые в табл. 27 представлены обсерваториями Стерлинг ( $39^\circ$  с. ш.) и Пуэрто-Монт ( $41^\circ$  ю. ш.), сильно преобладают значения  $H_m = 20 \div 21$  км, т. е. здесь господствует тип В. Изредка и над этими обсерваториями  $H_m$  увеличивается до 24—25 км, как при типе А.

Мы попытались также сопоставить изменения  $H_m$  с общим количеством озона  $X$  — с мощностью слоя озона.

Обратная связь между  $X$  и  $H_m$  действительно обнаружилась (табл. 28) в умеренных и околополярных широтах (Фэрбенкс, Стерлинг, Пуэрто-Монт) летом и осенью, когда там может происходить адвекция как полярного воздуха с малым  $H_m$  и большим  $X$ , так и тропического воздуха с большим  $H_m$  и малым  $X$ . Зимой слабая

<sup>1</sup> Здесь и далее мы будем, не оговаривая этого, выражать  $X$  в единицах  $10^{-3}$  см.

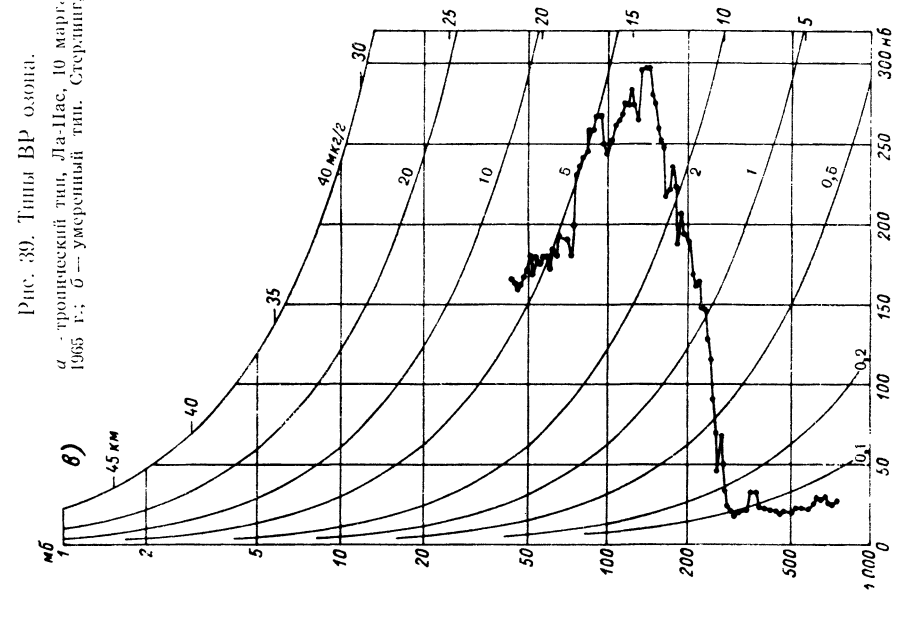
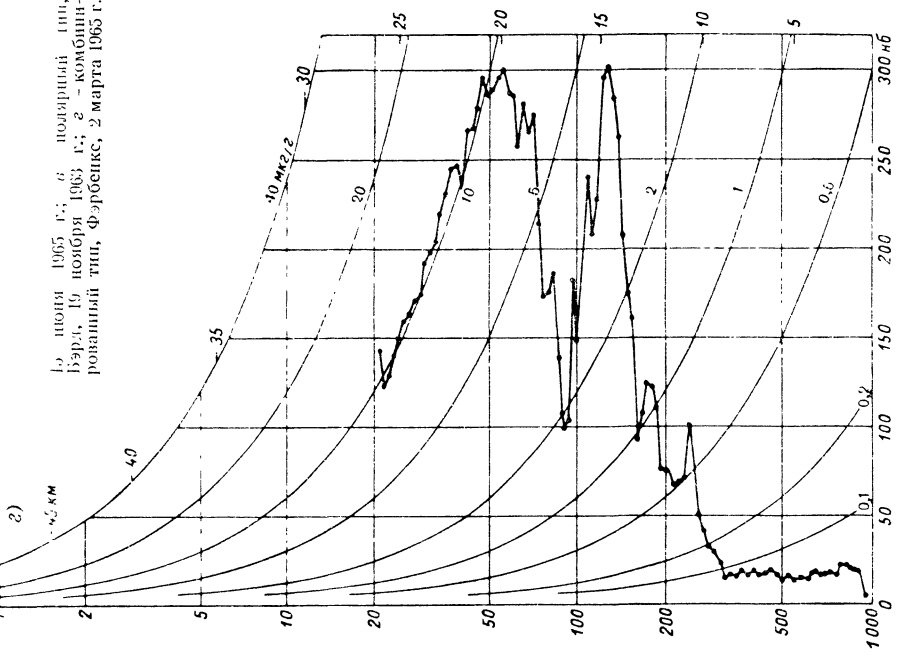
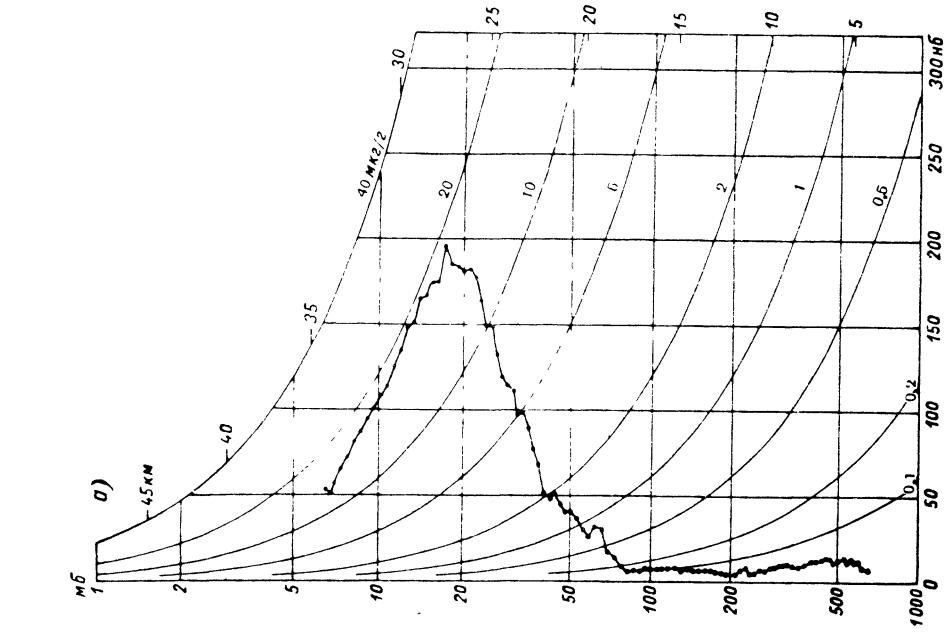
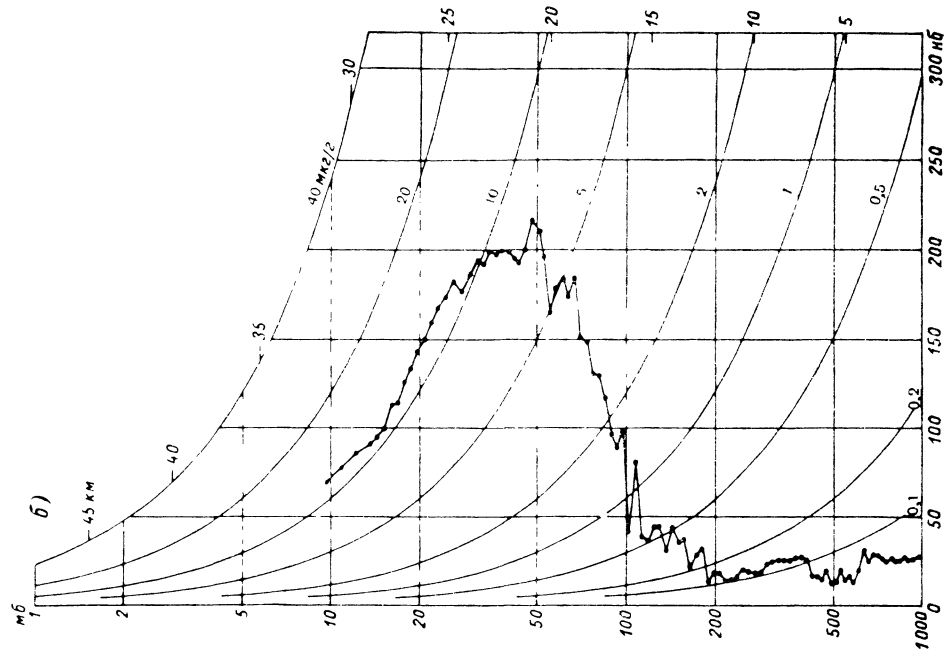


Рис. 39. Типы ВР озона.  
 а - тропический тип, Ла-Нас, 10 марта 1965 г.; б - умеренный тип, Стерлинг, 10 ноября 1963 г.; в - полярный тип, Вард, 10 ноября 1963 г.; г - комбинация умеренный тип, Фэрбенкс, 2 марта 1965 г.



Повторяемость значений  $H_m$  ( $N$  — общее число использованных подъемов)

Обсерватория	$\rho$	$H_m$ , км											N					
		11—12	12—13	13—14	14—15	15—16	16—17	17—18	18—19	19—20	20—21	21—22		22—23	23—24	24—25	25—26	26—27
Фэрбенкс	65° с.	0	0	0	4	7	6	11	26	20	5	4	2	0	0	0	0	80
Стерлинг	39	0	0	0	0	1	3	11	11	29	47	22	20	0	0	0	148	
Хило	20	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	4	2	3	0	17	
Бальбоа	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	5	8	2	50	
о. Кантон	3° ю.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	8	6	0	30	
Ла-Пас	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	1	1	0	10	
Пуэрто-Монт	41	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	5	4	3	1	0	21	
Амундсен-Скотт	90	1	0	2	5	9	20	11	7	6	4	3	0	0	0	0	68	

Таблица 28

Средняя высота  $H_m$  (км) максимума озона при различных значениях общего количества озона X

Обсерватория	X ( $\mu 10^{-3}$ см)												
	450—499	400—449	350—399	300—349	250—299	200—249	500—549	450—499	400—449	350—399	300—349	250—299	200—249
Фэрбенкс	—	—	—	—	19,5	—	17,9	18,6	18,3	18,3	17,3	—	—
Стерлинг	—	19,8	18,1	21,7	21,9	—	15,3	—	19,7	20,0	20,1	(19,0)	—
Хило	—	—	23,9	23,2	23,2	—	—	—	—	—	—	23,4	—
Бальбоа	—	—	—	24,0	24,0	24,8	—	—	—	—	—	24,7	—
о. Кантон	—	—	—	—	26,2	24,3	—	—	—	—	—	22,6	24,5
Ла-Пас	—	—	—	—	24,2	24,6	—	—	—	—	—	—	—
Пуэрто-Монт	19,3	20,6	21,1	21,1	16,6	18,4	—	—	20,6	16,6	22,5	21,9	—
Амундсен-Скотт	—	—	18,3	18,4	—	—	—	—	16,6	16,5	17,1	—	—

Декабрь—май

Декабрь—май

зависимость этого рода есть над Стерлингом, но отсутствует над Фэрбенксом, где в это время  $H_m$  всегда малы. Видимо, умеренный тип В зимой тут решительно преобладает над другими типами.

Очень интересна и исключительна в этом отношении база Амундсен-Скотт. Зимой и весной (июнь—ноябрь) здесь малые значения X наблюдаются в низко расположенном слое озона при малых  $H_m$ , и наоборот. Таблица 27 показывает, что летом и осенью озон находится тут тоже в нижней стратосфере и количество его мало. Изредка приток воздуха из более низких широт к Южному полюсу повышает над базой Амундсен-Скотт и X, и  $H_m$ , создавая необычную положительную корреляцию между этими двумя переменными.

### § 33. Среднее вертикальное распределение озона

Общее представление о среднем ВР озона мы получим из данных двух обсерваторий умеренного пояса — Боулдер (США, 40° с. ш.) и Тальвилль (близ Цюриха, Швейцария, 47° с. ш.), собравших довольно большой материал зондирования с помощью хемолюминесцентного и электрохимического озонзондов соответственно. В табл. 29 приведены средние месячные значения  $p_3$  над Тальвиллем по данным 250 зондирований в 1966—1968 гг. [202].

На рис. 40 построены кривые среднего ВР над Боулдером и Тальвиллем для марта и сентября — месяцев с наибольшим и наименьшим общим содержанием озона X. Ясно видно, что в начале весны слой озона распространяется вниз почти до высоты 10 км. Над Боулдером величина  $p_3$  достигает максимума, равного 189 нб, на высоте  $H_m = 22$  км, над Тальвиллем — 177 нб на высоте  $H_m = 20,7$  км.

В сентябре, когда X наименьшее, весь слой озона как бы приподнимается и  $p_3$  на всех высотах уменьшается. Максимум  $p_3$  равен теперь только 137 нб на высоте 24,3 км (Боулдер) и 127 нб на высоте 23,5 км (Тальвилль).

В качестве интересной детали на рис. 40 следует отметить небольшой вторичный максимум среднего распределения  $p_3$  на высоте 12—14 км, хорошо выраженный весной и очень слабо осенью. Вероятно, это вклад распределений типа С или D, характерных для изредка приходящих на широту обсерваторий арктических масс воздуха.

На рис. 41 представлены аналогичные средние распределения  $p_3$  зимой (декабрь—февраль) и летом (июнь—август) для обсерваторий Бальбоа, Таллахасси и Туле [237]. Распределение озона над Бальбоа и зимой, и летом отчетливо соответствует типу А: слой озона тут тонок и высоко расположен, максимум  $p_3$ , равный 136—139 нб, находится на высоте около 26 км. Постоянство слоя озона соответствует как малым изменениям солнечной радиации, так и общей устойчивости погоды в этом климатическом поясе.

Заметим, что, по данным Мани и Сридхарана, над рядом индийских обсерваторий  $H_m$  составляет около 27 км, а над Тривандрамом

Среднее парциальное давление озона (нб) на уровне изобарических поверхностей от 900 до 5 мб. Тальвилль (Швейцария), 47° с. ш. Сентябрь 1966 г. — июль 1968 г.

р мб	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
900	13,0	17,4	22,6	27,3	32,0	37,8	36,0	32,8	25,8	27,1	12,9	12,0
800	19,6	20,0	26,4	33,2	33,3	35,2	37,5	35,6	27,7	27,2	20,7	19,7
700	19,3	20,7	23,5	30,6	30,3	33,3	34,2	31,3	25,2	24,2	19,4	19,3
600	17,5	18,7	21,4	28,7	29,6	30,9	33,0	28,9	22,9	22,1	18,0	18,1
500	14,9	16,2	18,6	24,6	23,4	27,5	28,3	27,2	20,8	18,5	15,8	15,6
400	13,6	13,7	15,0	22,5	19,9	27,0	26,4	22,3	19,1	14,9	12,0	14,5
300	14,0	12,3	21,4	28,5	17,8	29,2	23,3	20,2	15,9	11,8	13,2	17,9
250	22,1	21,0	39,0	48,7	28,4	36,1	30,6	19,9	22,6	11,8	18,5	28,5
200	44,6	60,0	66,2	75,6	63,5	61,9	50,1	30,4	28,8	11,0	26,1	41,3
175	56,8	74,5	82,4	84,0	79,5	70,7	48,0	39,1	29,5	15,2	31,8	45,9
150	63,1	86,4	86,9	96,6	79,5	71,1	48,0	41,5	34,3	24,0	46,5	56,6
125	58,5	93,8	85,5	86,2	72,2	69,4	57,1	40,1	51,8	27,7	58,8	57,4
100	85,2	94,8	108,0	94,3	90,8	77,4	71,1	62,0	74,4	53,5	76,4	76,7
90	100,0	110,2	120,6	94,1	95,4	88,1	78,6	70,2	80,2	64,2	89,3	90,8
80	117,7	132,3	132,7	111,6	107,8	98,1	79,8	80,3	101,1	80,4	104,0	100,9
70	138,4	149,0	147,6	134,5	112,4	110,8	91,5	98,8	108,6	89,9	107,8	119,3
60	156,6	168,8	167,8	154,5	128,0	126,8	113,3	112,8	108,4	110,8	114,4	138,0
50	176,3	184,7	177,1	172,2	142,4	145,5	135,8	123,4	121,1	121,0	122,7	140,4
45	188,1	187,2	175,5	171,4	150,0	150,8	138,1	128,2	124,4	121,0	128,4	145,9

р мб	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
40	185,6	183,6	173,2	169,0	153,4	152,8	139,0	135,4	130,1	121,9	131,0	150,3
37,5	179,6	178,8	175,0	165,9	153,3	151,1	139,8	138,8	132,6	124,2	131,2	151,6
35	171,3	173,7	171,2	160,8	151,1	146,9	138,4	137,8	133,6	125,8	132,4	151,4
32,5	168,6	170,5	165,5	154,7	146,8	143,4	137,7	136,4	133,4	126,9	132,7	152,4
30,0	166,3	163,7	159,4	149,0	139,5	141,5	135,4	132,0	129,2	124,2	132,0	149,5
28	158,6	156,7	152,5	144,0	135,4	138,7	134,0	127,6	127,8	122,9	130,4	144,8
26	152,7	149,2	145,5	138,4	130,8	135,8	132,8	126,4	124,2	123,8	127,2	139,5
24	146,7	140,3	138,3	130,8	125,0	131,4	131,4	124,4	123,0	119,8	121,8	132,1
22	139,2	131,5	130,9	123,5	118,0	127,1	126,7	120,6	117,2	118,7	115,6	125,0
20	130,9	122,8	120,4	115,8	110,9	121,3	122,3	115,6	110,3	114,6	106,7	117,4
18	121,1	112,7	110,1	106,8	102,9	113,8	116,5	111,5	101,7	107,8	99,2	107,0
16	110,5	98,9	99,1	97,2	97,0	107,0	107,4	106,3	92,0	99,0	90,2	95,1
14	98,5	86,9	88,1	87,1	90,1	97,1	98,0	97,1	87,9	89,8	79,9	82,7
12	85,8	76,3	76,6	76,5	82,1	86,6	85,2	86,0	78,1	81,6	68,5	72,7
11	77,7	68,0	70,4	70,5	78,2	80,3	78,6	79,1	73,1	74,7	63,9	69,0
10	69,6	62,1	64,1	64,6	71,5	72,0	71,7	73,0	68,0	68,4	58,8	67,8
9	63,1	54,9	59,9	59,2	64,8	63,8	65,9	66,4	63,9	62,0	54,3	59,1
8	56,5	50,6	54,5	52,5	59,7	56,4	59,2	58,9	56,9	60,0	50,1	53,0
7	48,0	46,9	49,6	45,6	54,5	50,3	52,2	50,4	52,2	51,5	45,7	47,2
6	39,8	47,0	42,3	39,4	49,0	41,9	47,4	44,0	45,0	48,0	40,3	31,0
5	41,0	42,5	35,3	—	39,0	29,0	—	37,0	—	57,0	38,0	17,0

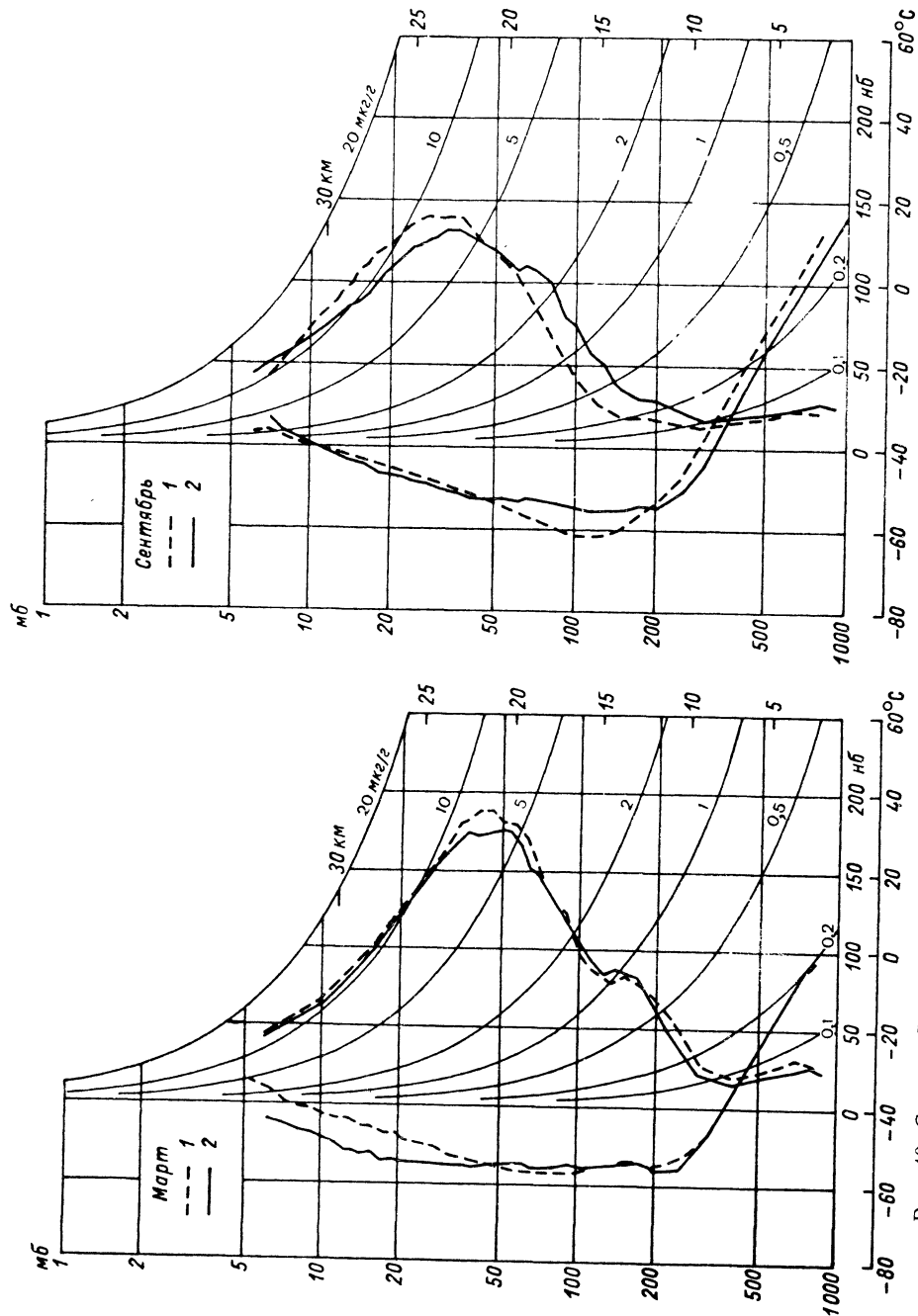


Рис. 40. Среднее ВР озона и температуры над Боулдером (1) и Талливилем (2) в марте и сентябре.

(Южная Индия, 8° с. ш.) — даже 28,2 км, т. е. больше, чем над Бальбоа.

Несколько севернее, в Таллахасси (Флорида, 30° с. ш.), как видно из рис. 41 б, все еще заметно влияние тропического типа А. В табл. 30 приведены по Крэйгу значения средней высоты  $H_m$  и соответствующей ей плотности озона  $\rho_{3m}$  на высоте  $H_m$  по данным 145 подъемов озонозондов в 1963—1965 гг. над Таллахасси.

Таблица 30

Средняя высота максимума плотности озона  $H_m$  и соответствующая ей плотность  $\rho_{3m}$  над Таллахасси. По Крэйгу

Месяц . . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$H_m$ км . . .	22,4	23,1	22,5	22,5	22,0	22,9	24,0	24,5	24,5	23,5	23,3	22,3
$\rho_{3m}$ мкг/м <sup>3</sup>	477	503	437	456	428	426	411	360	368	358	387	426

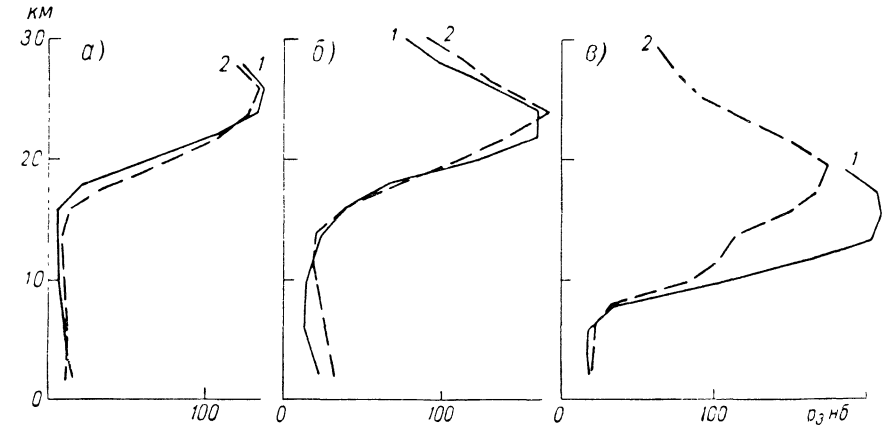


Рис. 41. Среднее ВР озона над низкими и высокими широтами зимой (1) и летом (2).

а — Бальбоа, б — Таллахасси, в — Туле.

Вероятно, зимой над Таллахасси преобладает уже умеренный тип В с малым  $H_m$  и большими  $\rho_{3m}$ , а летом он обычно уступает место тропическому типу А.

Различия между летом и зимой усиливаются по мере смещения на север. Они достигают в Туле своего максимума (рис. 41 в). Здесь, в Арктике, зимой общее количество озона почти вдвое больше, чем летом. Среднее  $H_m$  уменьшается зимой до 16 км над Туле, где в это время  $\rho_{3m} = 207$  нб.

Когда летом температурные различия между тропиками и Арктикой ослабевают, выравнивается и широтное распределение озона. В это время  $\rho_3$  увеличивается со 136 нб над Бальбоа до 169 нб над Таллахасси, достигая 173 нб над Туле.

Как следует из данных метода обращения, обработанных Дюшшем (рис. 42), выше 26 км сезонные различия ВР обратные: летом там озона больше, чем зимой.

Упомянем здесь еще об опытах описания среднего распределения озона с помощью эмпирических формул, предложенных Петцольдом [306] и Вигру [402, 406].

сти I он положил «концентрацию по массе», т. е. отношение смеси  $r_3$ , равной  $r_3 = K_p^{-1/2}$ . В области II Вигру принял, что плотность озона  $\rho_3$  равна

$$\rho_3 = A(z - c)^m e^{-nz} = At^m e^{-(t+c)n}, \quad (33.1)$$

где  $t = z - c$  и  $c = H_T - 2,5$  ( $H_T$  — высота тропопаузы). При таком распределении максимум  $\rho_3$  достигается на высоте

$$z_m = H_m = \frac{m}{n} + c \quad (33.2)$$

и равен

$$\rho_{3m} = A \left( \frac{m}{n} \right)^m e^{-(m+cn)}. \quad (33.2')$$

По Петцольду,  $m=3$ ,  $c=10$ ,  $n=0,25$  (если  $z$  определить в километрах). Значение  $K$  тогда можно вычислить из условия равенства  $\rho_3$  на границе областей I и II.

В области III предполагается, что  $r_3 = \text{const}$  и равно значению  $r_3$ , полученному из (33.1) для  $z=26$  км.

Общее количество озона равно

$$X = \frac{1}{\rho_{30}} \int_0^{\infty} \rho_3 dz$$

и зависит довольно громоздким образом тоже от  $A$ ,  $m$  и  $n$ .

Таким образом, трех наблюдаемых величин (например, общего количества озона  $X$ ,  $H_m$  и  $\rho_{3m}$ ) должно быть в принципе достаточно, чтобы описать все вертикальное распределение озона. Такой способ расчета  $A$ ,  $m$  и  $n$  Вигру рассмотрел очень подробно в 1969 г. [408].

Заметим, однако, что в верхней области (III)  $\rho_3$  убывает с высотой быстрее, чем это было бы при  $r_3 = c$  или при

$$\rho_3 = c\rho_B.$$

Так, например, по ракетным наблюдениям Крюгера над Гавайскими островами (1967 г.)

$$\rho_3 \sim e^{-0,166z}$$

до  $z = 38$  км и

$$\rho_3 \sim e^{-0,228z}$$

при  $z > 38$  км, в то время как плотность воздуха убывает как

$$\rho_B \sim e^{-0,135z}.$$

В результате  $r_3$  тоже убывала с высотой в области III.

На средних кривых ВР, рассмотренных выше, сильно сглажены индивидуальные черты отдельных распределений, например приугуплен максимум и т. д. Особенно сильно сглажена на них озонопауза — так можно назвать всегда очень резкий на конкретных

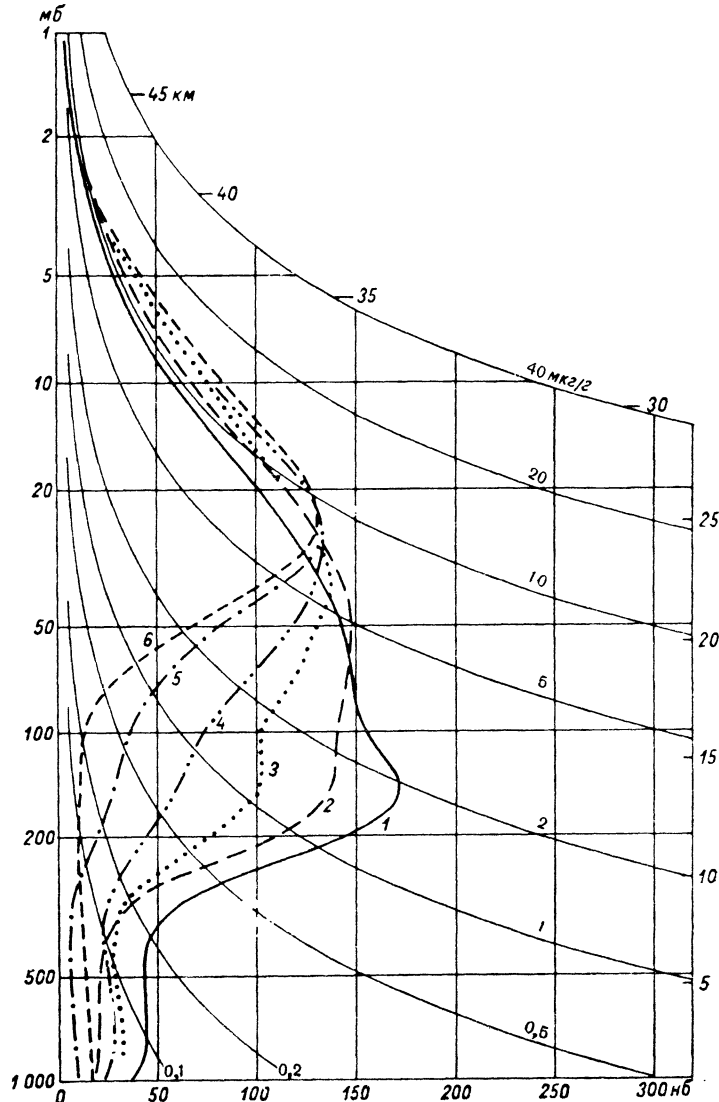


Рис. 42. Вертикальное распределение озона ( $\rho_3$ ), рассчитанное Дюшшем по методу обращения. Весна.

1 — Резольют, 2 — Упсала, 3 — Ароза, 4 — Эспендейл, 5 — Маунт-Эбу, 6 — Киншаса.

В 1963 г. Вигру предложил для составления такой формулы выделить следующие области озона: I — тропосферу, II — область от тропопаузы до высоты 26 км, III — область выше 26 км. В обла-

кривых слой или уровень перехода от однородной малой плотности озона в тропосфере к быстрому ее возрастанию вверх в нижней стратосфере. Наличие этого перехода, имеющего характер разрыва, заставит нас ниже исследовать детальные кривые ВР для различных мест земного шара в отдельные дни.

### § 34. Меридиональные вертикальные разрезы

На рис. 43 представлено среднее вертикальное распределение  $p_3$  для месяцев наибольшего (март—апрель) и наименьшего (сентябрь—октябрь) общего количества озона в северном полушарии.

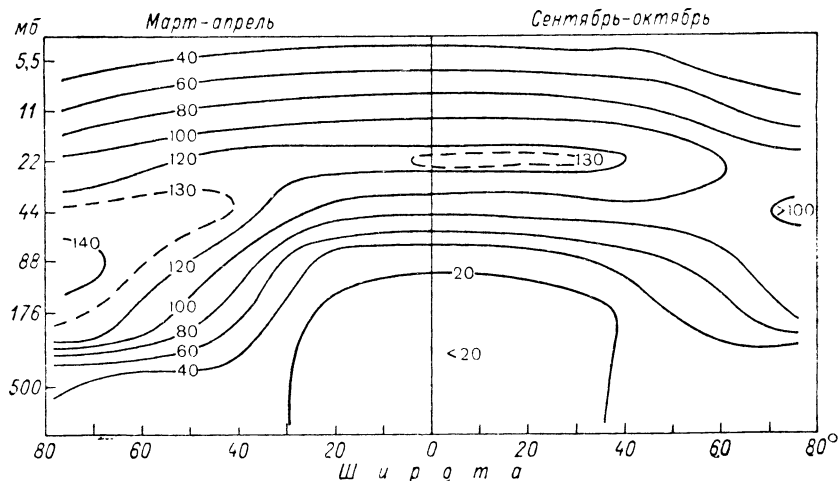


Рис. 43. Средний вертикальный разрез  $p_3$  (нб) в северном полушарии весной (март—апрель) и осенью (сентябрь—октябрь). По Дютшу.

На этом рисунке очень отчетливо видна над высокими широтами низко расположенная (с  $H_m$  около 16 км) область больших  $p_3$ , превышающих здесь весной 140 нб. Вторая область, точнее, сравнительно тонкий слой больших  $p_3$ , более 130 нб, находится высоко над тропическим поясом. Этот тропический слой, вероятно, соответствует главной области образования озона, положение которой определили расчеты Брюэра и Уилсона (см. § 28).

Выше этого слоя тропического максимума давление озона  $p_3$  в общем убывает от тропической зоны к полюсу.

Ниже уровня 21 км  $p_3$  сравнительно постоянно (около 20 нб в тропической зоне до 30° широты) и резко возрастает в умеренных и полярных широтах, особенно в весенний сезон. В это время хорошо виден между 30 и 40° с. ш. как бы разрыв в распределении озона в нижней стратосфере. В более слабом виде он существует весь год. О нем мы подробно будем говорить ниже.

Несколько иначе выглядит ВР концентрации — отношения смеси  $r_3$ . Поскольку

$$r_3 = \frac{p_3}{p} = 1,657 \frac{p_3}{p}, \quad (34.1)$$

а давление воздуха  $p$  быстро убывает с высотой, область максимума  $r_3$  располагается сравнительно высоко, выше 30 км. По этой же причине не существует отдельной высокоширотной области максимума  $r_3$ . Хотя в околополярной зоне на малых высотах  $p_3$  велико, но велико и  $p$ , и экстремума  $r_3$  там нет. Поэтому и различия между весной и осенью на разрезе  $r_3$  невелики.

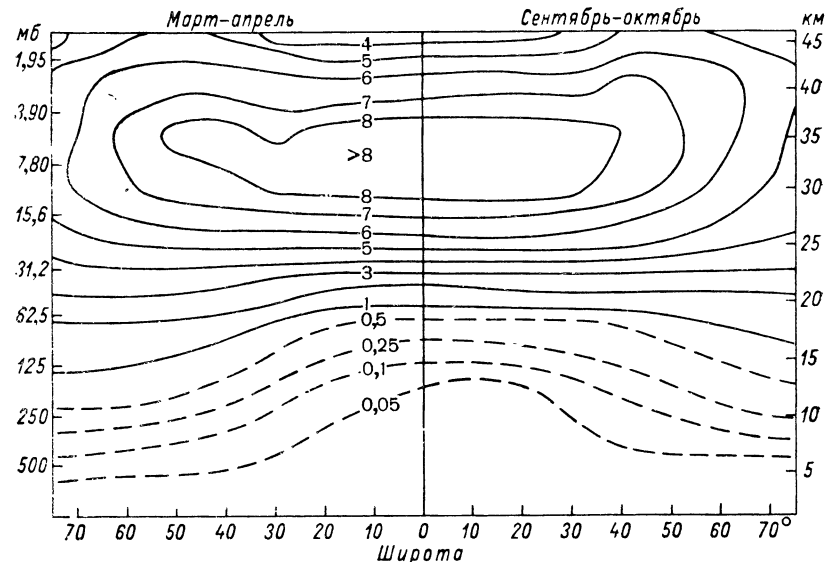


Рис. 44. Средний вертикальный разрез  $r_3$  (в  $10^{-6}$  г/г). По Дютшу.

Обширная область высоких значений  $r_3$  (рис. 44) находится над тропическим поясом. Здесь максимум  $r_3$  располагается сравнительно высоко, поскольку, согласно (34.1), уменьшение давления воздуха  $p$  способствует увеличению  $r_3$ . В этой области средние значения  $r_3$  превышают  $8 \cdot 10^{-6}$ , а в 1967 г. Крюгер над Гавайскими островами наблюдал концентрацию даже  $18 \cdot 10^{-6}$ . Зона высоких значений  $r_3$ , превышающих  $8 \cdot 10^{-6}$  в средней стратосфере северного полушария, распространяется на высотах 30—37 км весной от экватора до 52° с. ш., а осенью лишь до 40° с. ш.

По Медлову [280], эта область наивысших значений  $r_3$  несколько опускается летом (в июле) и поднимается весной (в апреле), но ее ось — уровень наивысших  $r_3$  — не опускается ниже 34 км.

Существование области высоких концентраций озона, значительно превышающих концентрации, опасные (токсические) для жизни человека, очень важно учесть, например, при конструировании

высотных пассажирских самолетов. Воздух, накачиваемый под давлением в кабину самолета, должен предварительно очищаться от озона, чтобы концентрация  $r_3$  стала ниже  $1 \cdot 10^{-6}$  допустимого предела для длительно вдыхаемого человеком воздуха.

### § 35. Тонкая структура слоя озона

Замечательная, но еще мало изученная черта ВР озона в умеренных и полярных широтах — это тонкая структура слоя озона. Озонзонд нередко обнаруживает в слое озона как бы тонкие «листки» — слои с повышенным количеством озона (с большим  $r_3$ ), разделенные более бедными озоном интервалами. Таких листков может быть в стратосфере одновременно четыре, пять и более.

На рис. 45 представлен заимствованный у Дютша и Цюллига [201] пример зондирования озона 11 января 1967 г. одновременно над Тальвиллем (Швейцария), Хоэнпейсенбергом (ФРГ) и Западным Берлином. Слой больших  $r_3$ , порядка 150 нб, наблюдался на уровне 130 мб (около 14,5 км) над первыми двумя обсерваториями, отделенными расстоянием всего 200 км. Он, однако, отсутствовал над Берлином, находящимся гораздо дальше — в 700 км от Цюриха. Это сравнение позволяет оценить и протяженность подобных слоев.

Чаще всего озон накапливается и  $r_3$  растет над инверсиями температуры, хотя бы и слабыми. Замедленное перемешивание воздуха в инверсии, вероятно, тормозит отток озона вниз из слоя с большим  $r_3$ . Брейланд даже показал статистически [152], что более устойчивые слои, в которых  $\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z}$  велико ( $\theta$  — потенциальная температура), соответствуют почти всегда слоям, в которых  $\frac{1}{r_3} \frac{\partial r_3}{\partial z}$  велико и  $r_3$  быстро растет вверх.

Замечательный слой пониженного количества озона, очень тонкий (не более 2 км), на высоте около 21 км описали Дютш [197] и Питток [321]. Слой этот существовал над Боулдером целый месяц — с 8 марта по 10 апреля 1963 г. Дютш полагал, что в данном случае происходила адвекция бедного озоном тропического воздуха. Над Боулдером же был обнаружен 30 марта тоже на высоте 20—21 км слой мелких частиц пыли, вероятно попавших в атмосферу при извержении вулкана Агунг в Индонезии 17 марта 1963 г. Питток думал даже о каталитическом разрушении озона в этом слое частицами пыли, но потом отказался от такой гипотезы.

Проще всего предположить, что озон накапливается над инверсией, а пыль — под ней и что, таким образом, оба эти явления зависят от слоев устойчивой стратификации атмосферы. Возможно, что иногда происходит заметная адвекция воздуха вдоль слабо наклонных, как фронты, изэнтропических поверхностей в стратосфере. Трудно, однако, допустить, чтобы подобная адвекция тропического

воздуха происходила, как указано выше, целый месяц подряд в сравнительно тонком слое.

Интересна стратификация озона над Антарктикой, когда там, как говорят, «исчезает тропопауза». Это случается зимой, между

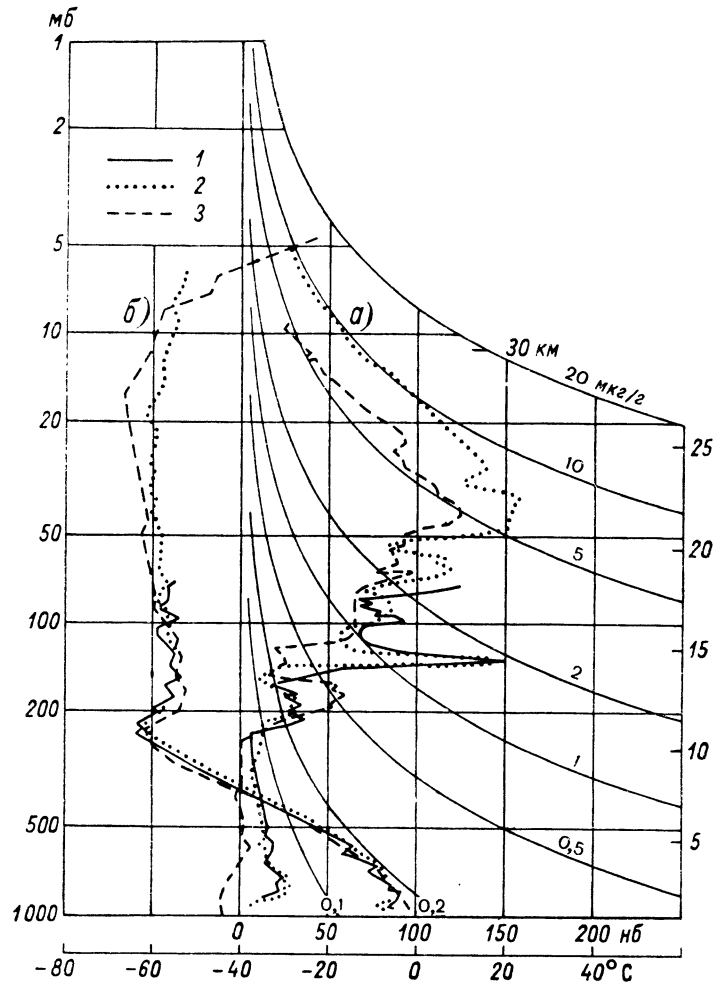


Рис. 45. Необычный тонкий слой повышенной концентрации озона в стратосфере над Средней Европой. Зондирования озона (а) и температуры (б) 11 января 1967 г. над Хоэнпейсенбергом, ФРГ (1), Тальвиллем, Швейцария (2) и Западным Берлином (3). Небольшая инверсия температуры отмечается над первым из этих пунктов как раз на уровне рассматриваемого слоя, в двух других она начинается немного ниже него.

и сентембрем, причем температура с высотой постепенно понижается примерно от  $-40^\circ\text{C}$  в средней тропосфере до  $-90^\circ\text{C}$  в стратосфере. Граница между той и другой тогда как бы стирается. Озонные зондирования на базах Амундсен-Скотт (Южный полюс), Бэрд

и др. показали, что при таком «исчезновении тропопаузы» большое количество озона может распространяться вниз, до высоты 5—6 км. Подобный случай наблюдался над базой Амундсен-Скотт, например, 2 сентября 1964 г.

Всегда, однако, нижняя граница богатого озоном слоя воздуха отмечена хотя бы слабой инверсией или слоем уменьшенного вертикального градиента температуры. Это может быть след тропопаузы, почти разрушившейся при общем опускании стратосферного воздуха. Озон помогает нам заметить этот след и это опускание.

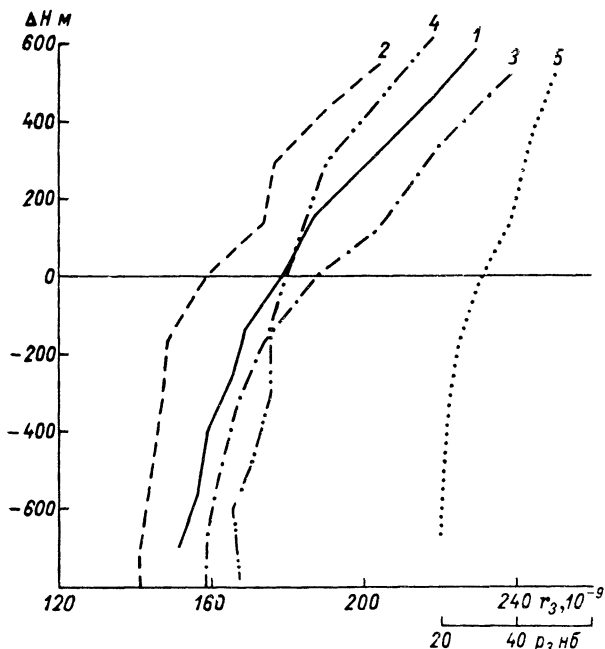


Рис. 46. Среднее распределение  $r_3$  по отношению к уровню тропопаузы над Туле (1), Черчиллом (2), Бедфордом (3) и Бальбоа (4) по данным подъемов 1962—1963 гг.; средняя высота тропопаузы в дни наблюдений соответственно равна 8,2; 7,7; 9,5 и 16,9 км. Среднее распределение  $r_3$  над Бедфордом (5).

Очень важно для понимания динамики озона относительное положение тропопаузы и озонопаузы. Мы назовем озонопаузой уровень, от которого резко меняется — возрастает вверх как бы скачком — градиент  $dp_3/dz$ . Такой перелом существует на озонограммах всех зондирований без исключения и является одной из самых характерных черт ВР озона.

В табл. 31 приведена повторяемость положительных и отрицательных значений  $\Delta H = H_o - H_T$ , где  $H_o$  — высота озонопаузы, а  $H_T$  — высота тропопаузы.

Зимой в полярных и умеренных широтах (Амундсен-Скотт, Фэрбенкс и Стерлинг) озонопауза чаще всего находится ниже тропо-

паузы и озон как бы проникает через тропопаузу вниз. Это явление в полярных широтах существует и летом, когда там в среднем  $\Delta H = -0,29$  км.

Таблица 31

Повторяемость значений  $\Delta H \geq 0$ . 1963—1965 гг.

Обсерватория	Лето		Зима	
	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$
Фэрбенкс	31	36	7	31
Стерлинг	36	36	28	47
Хило	4	8	2	3
Бальбоа	20	5	19	6
о. Кантон	12	5	9	4
Ла-Пас	3	4	2	1
Пуэрто-Монт	1	5	13	3
Амундсен-Скотт	9	14	8	35

В экваториальных широтах и летом и зимой, наоборот, озонопауза находится чаще всего выше тропопаузы. Здесь как будто восходящее движение переносит из тропосферы в стратосферу воздух, бедный озоном. Над о. Кантон и Бальбоа летом в среднем  $\Delta H = +0,58$  км.

Распределение средних  $p_3$  и  $r_3$  по отношению к уровню тропопаузы, в функции  $z - H_T$ , представлено на рис. 46. Видно, что в тропической зоне — в Бальбоа — существенное нарастание  $r_3$  вверх начинается сравнительно высоко над тропопаузой, а в полярной зоне оно заметно и под последней.

### § 36. Сезонные изменения вертикального распределения озона

Упомянутые выше озонозондовые наблюдения в Боулдере (США) и Тальвилле (Швейцария) позволяют изучить подробнее сезонные изменения  $p_3$  (рис. 47).

В тропосфере, от Земли вплоть до уровня 500 или 400 мб, годовой ход  $p_3$  с максимумом летом соответствует ходу приземного озона. Отношение наибольшего  $p_{3 \text{ макс}}$  к наименьшему  $p_{3 \text{ мин}}$  здесь порядка 2 : 1. Вопрос о происхождении такого хода мы рассмотрим в главе VIII.

В основной части слоя озона  $p_3$  имеет максимум в феврале или марте. Над Боулдером это отмечается между уровнями 250 и 26 мб, над Тальвиллем — между 150 и 50 мб (кривые 3 и 4). Еще выше в обоих пунктах максимум сдвигается на январь или декабрь.

Происхождение зимне-весеннего максимума, которое мы подробно изучим в главе X, динамическое. Он создается нисходящим

движением воздуха в полярной стратосфере и далее обменом воздуха между полярной и умеренной зонами. Последняя при этом обогащается озоном.

Амплитуда хода (величина  $p_{3 \text{ макс}}/p_{3 \text{ мин}}$ ) равна примерно 4 в нижней части главного слоя и 1,5 в верхней.

Годовой ход с максимумом в марте и широким минимумом между августом и октябрём (см. кривую 3) характерен и для общего количества озона в умеренной зоне.

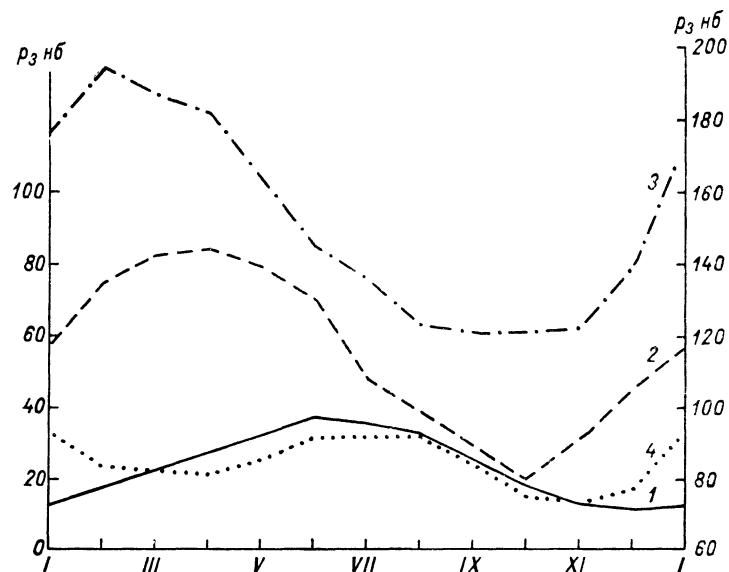


Рис. 47. Годовой ход  $p_3$  над Тальвиллем (Швейцария, 47° с. ш.).

1 — уровень 900 мб, 2 — 175 мб (около 12,7 км), 3 — 50 мб (около 20,6 км), 4 — 13 мб (около 29,4 км). Для кривых 1 и 2 — левая шкала, для 3 и 4 — правая.

Параллельно с зимним максимумом  $p_3$  выше 28—30 мб возникает второй, летний максимум, значение которого увеличивается с высотой. В стратосфере между 24 и 34 км, а возможно, и выше отмечается, таким образом, двойной годовой ход  $p_3$  с максимумами в декабре—январе и июне.

Летний максимум озона появляется в таких высоких слоях, где его динамические изменения отступают, вероятно, уже на второй план. Причину этого максимума нужно искать, следовательно, в особенностях фотохимического равновесия, в изменениях  $I_2$ ,  $I_3$  и входящих в фотохимические расчеты констант.

Заметим, что летний максимум  $p_3$  гораздо слабее, чем максимум  $p_3$ . Поскольку

$$p_3 = p_3 R_3 T,$$

значит летний максимум  $p_3$  в значительной мере (хотя и не целиком) может объясняться летним повышением температуры при маломеняющемся  $p_3$ .

Для изучения годового хода  $p_3$  на разных широтах от Гренландии до Антарктики мы можем также использовать данные метода обращения до высот 40 км. Наибольший интерес для нас имеют слои, обозначенные в § 18 как 3 (14,8—19,2 км), 4 (19,2—23,7 км), 5 (23,7—28,2 км) и 6 (28,2—32,7 км).

По оценке Дютша [195], от тропопаузы до уровня около 44 мб в умеренной и околополярной зонах имеет место отчетливый весенний максимум  $p_3$ . Увеличение  $p_3$  от сентября к марту в слое 4, где  $p_3$  наибольшее, достигает 91% в Эдмонтоне (53° с. ш.), 58% в Упсале (60° с. ш.), 43% в Арозе (47° с. ш.), 34% в Саппоро (43° с. ш.) и всего 10% в Кагосиме (31° с. ш.). Амплитуда годового хода  $p_3$  таким образом, убывает к югу.

В северной части этой зоны, при  $\varphi > 42^\circ$ , весенний максимум  $p_3$  распространяется и в более высокие слои, причем тем выше, чем ближе к полюсу мы наблюдаем озон. В зоне же 32—42° с. ш. он сменяется выше 24 км уже летним максимумом озона.

Южнее 30°, в отличие от умеренного и околополярного типов годового хода, преобладает другой тип годового хода — с максимумом летом и минимумом в декабре или январе. В слое 5, содержащем здесь больше всего озона, над о. Торисима (30° с. ш.) максимум  $p_3$  отмечается в августе, а на о. Маркус (24° с. ш.) — даже в сентябре. Таким образом, и в тропиках нет параллельного хода  $p_3$  и радиации.

Годовые изменения  $p_3$  в тропиках в общем невелики. На Маунт-Эбу (25° с. ш.) изменения от минимума к максимуму составляют в слое 5 всего 11%, в слое 6 — 16%, в Киншасе (4° ю. ш.) соответственно 9 и 17%.

Очевидно, такое сложное распределение фаз и амплитуд нельзя объяснить одними изменениями радиации  $I_2$  и  $I_3$ .

Недавно Рангараджан [337], обрабатывая новейшие наблюдения, проведенные по методу обращения в Мон-Луи и Арозе, обнаружил, что на большой высоте — 47 км — годовой ход  $p_3$  еще раз меняется. Тут максимум  $p_3$  снова наблюдается в январе—марте, а в летние месяцы отмечается «провал». Существование этого «провала» подтвердили и наблюдения азиатских и американских станций между 25 и 51° с. ш.

Рангараджан полагает, что этот летний минимум можно объяснить, считая отношение  $k_2/k_3$  зависящим от температуры. Более того, из расчетов Дютша следует, что, полагая

$$\frac{k_2}{k_3} = k_0 e^{\frac{b}{T}}$$

при  $k_0 = 7,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  и  $b = 1500^\circ$ , теория действительно предсказывает двойной ход на высотах 40—46 км с главным минимумом летом.



Зависит ли на самом деле отношение  $k_2/k_3$  от температуры, пока ответить трудно.

В 1969 г. Петцольд и Пискалар [310] заметили, что вертикальное распределение озона меняется с колебаниями солнечной активности. В годы минимума солнечных пятен (1951—1953, 1965), как показали зондирования над Центральной Европой,  $p_{zm}$  ( $p_3$  на уровне максимума) было равно примерно 120—130 нб, в годы максимума (1957—1960)  $p_{zm} = 180$  нб. Величина  $p_{zm}$  как бы менялась с числом Вольфа  $R$  по соотношению

$$p_{zm} = 120 + 0,34R.$$

Эту зависимость не удается объяснить влиянием меняющейся температуры воздуха. Вероятно,  $p_3$  может увеличиваться при росте  $R$  благодаря усилению при этом коротковолновой солнечной ультрафиолетовой радиации на 6%. Существуют ли такие большие «волны» ультрафиолетовой радиации, смогут проверить в будущем только орбитальные геофизические станции.

### § 37. Мезосферный озон

В мезосфере, на высотах более 50 км, были проведены только очень немногочисленные прямые наблюдения за озоном, позволяющие лишь весьма приближенно охарактеризовать его распределение в этой части атмосферы.

Еще при подъеме спектрографа на ракете 10 октября 1946 г. в Нью-Мексико (США) Джонсон (см. подробнее [296]) обнаружил заметную концентрацию озона на высотах до 48 км. Немного позднее Николе указал, что согласно фотохимической теории концентрация атомного кислорода  $N_1$  выше 50 км должна сильно возрасти с высотой, доставляя материал для образования заметных количеств озона.

В § 30 мы уже говорили о развитии теории мезосферного озона, связанном с работами Ханта, Хесстведта и др. Эта теория предсказывает, с одной стороны, медленное убывание числа молекул озона  $N_3$  выше 60 км и в некоторых случаях даже рост с высотой отношения смеси  $r_3$ , а с другой — резкое увеличение  $N_3$  ночью по сравнению с днем. Проверка обоих выводов должна быть одной из задач ближайших исследований озона. Следует напомнить и вывод из «влажной» теории, сделанный Шимазаки и Лейрдом [434], что в довольно тонком слое около 80 км должно происходить значительное накопление продуктов распада водяного пара, таких, как  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  и других, местное уменьшение числа атомов кислорода  $O(^1D)$  и  $O(^3P)$  и молекул озона; этот вывод подчеркивает необходимость наблюдений, прямого и оптического, упомянутых частиц близ мезопаузы.

Данные об озоне на высотах более 40 км получены при следующих запусках ракет:

1) ракеты «Аэробы» в США 14 июня 1949 г. (запуски 1946 и 1948 гг. на высоты более 37 км позволили сделать только качественные выводы); эти данные мы обозначим далее как А1;

2) ракеты «Белье» (Франция) на о. Левант 10 ноября 1964 г. (В1);

3) геофизической ракеты в СССР 15 июня 1960 г. (С1);

4) геофизической ракеты в СССР, зондировавшей озон во время солнечного затмения 15 февраля 1961 г. в области тени (С2) и в освещенной области (С3);

5) ночной запуск ракеты в СССР в 1965 г., регистрировавшей спектр Луны при ее высоте  $13^\circ$  над горизонтом (С4);

6) ракеты в Уоллопс-Айленд (США) 14 июня 1966 г. перед восходом Солнца при его зенитном расстоянии  $92,4^\circ$  (А2);

7) ракет на Гавайских островах (США) осенью 1967 г. в околополуденные часы (шесть выпусков, А3).

Все эти запуски дали выводы, довольно хорошо согласующиеся между собой и с приведенными выше расчетами Хесстведта. Так, например, на высоте 50 км наблюдения дали  $N_3$ , равное  $5,9 \cdot 10^{10}$  см $^{-3}$  (А1, теоретически для этой широты и сезона должно быть  $5,2 \cdot 10^{10}$ ),  $4,4 \cdot 10^{10}$  (В1, по теории  $5,1 \cdot 10^{10}$ ) и на высоте 50—55 км  $1,1 \cdot 10^{10}$  (С1, по теории  $3,6 \cdot 10^{10}$ ). На высоте 70 км запуск С3 дал  $N_3 = 5,1 \cdot 10^8$  (по теории  $1,3 \cdot 10^9$ ), а запуск А4 —  $1,9 \cdot 10^9$  (по теории  $4,6 \cdot 10^9$ ). Таким образом, с увеличением высоты наблюденная плотность озона несколько отстает от рассчитанной по «влажной» теории.

Ночные наблюдения (запуск С4) дали значения  $N_3$  на 2—3 порядка выше, чем дневные, — до  $(3 \div 15) \cdot 10^{11}$ . Этот факт подтверждает, по крайней мере качественно, упомянутый выше вывод теории о сильном возрастании  $N_3$  ночью (рис. 48).

Во время затмения 15 февраля 1961 г. на юге Европейской территории СССР плотность озона, например на высоте 60 км, была заметно больше в тени затмения ( $5,1 \cdot 10^9$ ), чем над освещенной частью Земли ( $3,05 \cdot 10^9$ ). Это различие в малом масштабе воспроизводит то нарастание озона, которое должно происходить ночью.

Наблюдения над Гавайскими островами (А3) позволили Крюгеру предложить эмпирическую формулу плотности озона  $\varepsilon(z)$ , выраженной в см/км, для высот  $z > 40$  км:

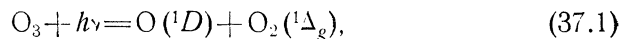
$$\varepsilon(z) = 2,4 \cdot 10^{-3} \exp [-(z-40)/4,2] = 2,4 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{z-40}{H_{оз}}}.$$

Шкала высот  $H_{оз}$  озона в мезосфере, таким образом, равна 4,2 км. Согласно тому же автору, на меньших высотах, между 25 и 38 км, она равна 6,0 км. По данным подъема 1966 г. (А2), между уровнями 64,5 и 82,3 км  $H_{оз}$  равно 4,16 км, что хорошо согласуется с выводами Крюгера. Из этого следует, что (поскольку  $H_{оз}$  меньше шкалы высот для воздуха  $H_v$ , равной при  $-80^\circ C$  5,6 км), днем отношение смеси озон/воздух  $r_3$  убывает с высотой.

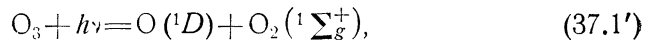
К сожалению, даже ночью вклад мезосферного озона в общее количество озона незначителен, и обнаружить описанные в этом

параграфе и в § 30 различия озона по изменениям  $X$ , например, ото дня к ночи очень трудно.

Интересный и принципиально новый подход к изучению озона мезосферы предложили недавно Эванс и Ллевелин [431]. Они исходили из гипотезы, что молекула озона при поглощении радиации с  $\lambda < 2660 \div 3100 \text{ \AA}$  распадается, следуя уравнению



а при поглощении  $\lambda < 2660 \text{ \AA}$



При равновесии, учитывая поглощение озоном в первой из упомянутых областей спектра и обозначая через  $I_{3a}$  соответствующую скорость диссоциации, имеем

$$I_3 N_3 = (k_D N_1 + A) N_2^{*1}, \quad (37.2)$$

где  $A$  — вероятность высвечивания молекулы  $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$  и  $k_D$  — вероятность столкновения этой молекулы с нейтральными молекулами воздуха, приводящего к ее тушению. Наблюдая вертикальное распределение возбужденных молекул, можно с помощью (37.2) рассчитать  $I_3 N_3$ , а затем и  $N_3$  на различных высотах.

Ракетные наблюдения дневного свечения с  $\lambda = 1,27$  и  $1,58 \text{ мкм}$  позволили авторам [431] построить кривые ВР озона. На высоте  $50 \text{ км}$  они нашли  $N_3 \approx 9 \cdot 10^{10}$ , а на высоте  $70 \text{ км}$   $N_3 \approx 10^9$ , что дает  $H_{\text{оз}} = 4,4 \text{ км}$ ; это хорошо согласуется со сказанным выше. Вторичный слой озона обнаружился на высоте  $80\text{—}90 \text{ км}$ .

Нет сомнения, однако, что ракетные наблюдения инфракрасного свечения дневного неба требуют еще более сложной техники, чем наблюдения ультрафиолетового конца спектра Солнца. К тому же еще следует проверить, является ли реакция (37.1) единственным источником возбужденных молекул кислорода в мезосфере.

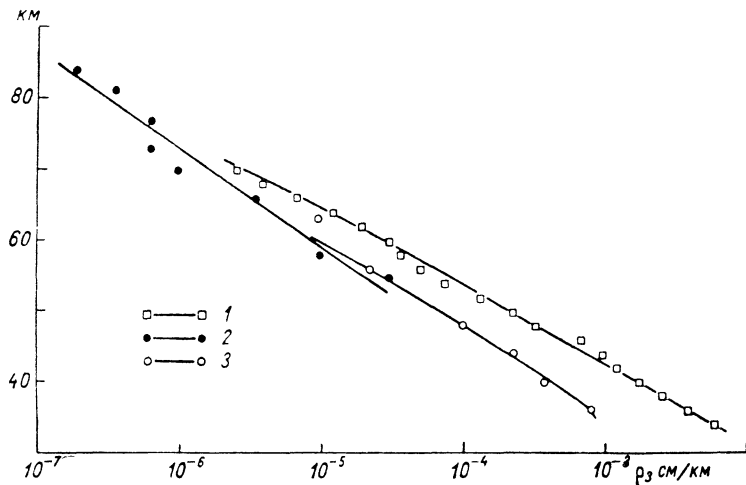


Рис. 48. Вертикальное распределение озона в мезосфере, между высотами  $40$  и  $80 \text{ км}$ .

1 — по первым ракетным подъемам в США (до 1952 г.), 2 — по новым ракетным подъемам США (по Рэтклиффу, 1962 г.), 3 — подъем ЦАО (по А. В. Яковлевой, 1963 г.).

создавая таким образом молекулы кислорода, возбужденные до менее высокого ( $^1\Delta_g$ ) и более высокого ( $^1\Sigma_g^+$ ) уровня энергии. Обозначим число тех и других соответственно через  $N_2^{*1}$  и  $N_2^{*2}$ . Первые могут затем высвечиваться, давая излучение с длинами волн  $1,58$  и  $1,27 \text{ мкм}$ , а вторые — излучение с длинами волн  $8645$  и  $7619 \text{ \AA}$ . Последние, однако, почти целиком поглощаются в нижней атмосфере, не доходя до Земли. Инфракрасное же свечение молекулярного кислорода удается наблюдать и с Земли. Авторы сумели провести его наблюдения и с ракеты и обнаружить таким путем «слой» возбужденных молекул с максимумами концентраций  $N_2^{*1}$  и  $N_2^{*2}$  на высоте около  $50 \text{ км}$ , а также вторичный, более слабый слой между  $80$  и  $90 \text{ км}$ .

## ОЗОН ТРОПОСФЕРЫ И ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ

## § 38. Общие соображения

Хотя в тропосфере содержится сравнительно мало озона — всего 8—15% его общего количества, изучение тропосферного озона имеет большое практическое и научное значение. Он составляет постоянный элемент той среды, того окружения, в котором живет человек и развивается живая природа.

Иногда в тропосфере возникают источники озона, например в городской атмосфере, отравленной выхлопными газами автомобильных двигателей. Таким образом, озон становится частью проблемы — все более острой в последние годы — о загрязнении человеком окружающей среды.

С другой стороны, в глобальном масштабе тропосфера является областью разрушения, «стока» озона. Поскольку по уже цитировавшейся нами оценке Брюэра в стратосфере северного полушария образуется в среднем  $Q = 4 \cdot 10^{29}$  молекул озона в 1 с, примерно такое же количество озона должно уходить в тропосферу и распадаться там. Это соответствует исчезновению около  $1,6 \cdot 10^{11}$  молекул в 1 с в столбе воздуха сечением 1 см<sup>2</sup>.

Наблюдение обмена озоном между стратосферой и тропосферой и переноса его внутри тропосферы говорит нам о некоторых участвующих в них еще мало известных нам динамических и других процессах и даже об их интенсивности. Мы увидим ниже, что данные об озоне позволяют по-новому осветить, например, вопросы о формировании или эволюции тропопаузы и т. п.

Как мы уже знаем, в тропосфере фотохимические процессы происходят крайне медленно. В ней озон можно считать консервативной примесью, которая переносится вертикальными течениями тропосферы, почти не изменяясь фотохимическими факторами.

И параллельный годовой ход концентрации озона в тропосфере и стратосфере, и наличие в них направленного вниз, к поверхности Земли градиента концентрации озона подтверждают существование направленного вниз потока О<sub>3</sub>. Так, наблюдения А. С. Бритаева и А. П. Кузнецова [34] установили прямую связь концентрации приземного озона с рассчитанными нисходящими движениями воздуха на уровнях 850 и 700 мб и с непосредственно наблюдаемыми вертикальными движениями воздуха.

160

§ 39. Общие сведения  
о распределении озона в тропосфере

Вертикальное распределение (ВР) озона в тропосфере долгое время почти не привлекало внимания исследователей. Метод обращения, так же как и оптические зонды, тут бесполезен, химические озонзонды подвержены в тропосфере ошибкам, самолетные наблюдения озона остаются все еще сравнительно редкими.

В табл. 32 указаны полученные по данным 150 хемоллюминесцентных зондирований в Боулдере средние годовые значения  $p_3$ ,  $\rho_3$  и  $r_3$  над этим пунктом в тропосфере до уровня 250 мб.

Таблица 32

Средние годовые значения  $p_3$ ,  $\rho_3$  и  $r_3$ . Боулдер, 1963—1964 гг.

$z$ м	$p$ мб	$p_3$ мб	$\rho_3$ мкг/м <sup>3</sup>	$r_3$ в $10^{-6}$	$T^\circ$ С	$\partial r_3 / \partial z$ см <sup>-1</sup>
2 060	800	27,0	55,5	0,056	7,7	9,16 · 10 <sup>-14</sup>
3 124	700	27,9	58,7	0,066	1,3	
4 325	600	26,1	56,5	0,072	-7,1	4,71
5 692	500	22,9	51,6	0,076	-16,5	2,30
7 302	400	19,9	46,7	0,082	-27,2	3,12
9 268	300	20,9	52,4	0,116	-42,4	16,3
10 457	250	27,2	70,3	0,143	-49,5	22,3

В средней тропосфере между уровнями 700 и 400 мб средний градиент  $\partial r_3 / \partial z = 3,62 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-1</sup>.

Заметим, что Боулдер находится на высоте 1,6 км над уровнем моря, так что слой от поверхности Земли до 700 мб является для него пограничным слоем атмосферы. В последнем  $p_3$  и  $\rho_3$  возрастают немного с высотой, но выше пограничного слоя начинают быстро убывать до уровня 400 мб. Уровень 300 мб (около 9,3 км) иногда находится в области тропопаузы, и с него начинается уже возрастание  $p_3$  вверх.

Отношение смеси, или концентрация озона,  $r_3$  возрастает во всей тропосфере вверх: в пограничном слое быстрее, выше медленнее и в зоне тропопаузы снова быстрее. Положительный знак  $\partial r_3 / \partial z$  показывает, что в тропосфере средний турбулентный поток озона направлен вниз. Местный максимум  $\rho_3$  и  $p_3$  на уровне примерно 700 мб не имеет никакого значения для этого переноса, поскольку тут  $\partial r_3 / \partial z > 0$ .

В табл. 33 помещена сводка результатов самолетных наблюдений А. С. Бритаева [28] в 1960—1961 гг. над равнинной местностью

(девять подъемов над Москвой, 56° с. ш., три близ Ростова-на-Дону, 47° с. ш., два над Вязьмой, 55° с. ш.). Таблицу 33 мы дополнили приближенными значениями  $r_3$ , рассчитанными по сглаженным значениям  $r_3$ .

Таблица 33

Среднее распределение озона над СССР. По данным  
А. С. Бритаева

Высота (км)	Число измерений	Плотность озона $\rho_3$ (мкг/м <sup>3</sup> )			Среднее $r_3$ (в $10^{-10}$ )
		средняя	максимальная	минимальная	
0—0,5	9	16,4	21	0	0,0137
0,5—1,0	11	26,4	70	12	0,0204
1,0—1,5	23	24,1	38	12	0,0237
1,5—2,0	46	28,3	46	12	0,0271
2,0—2,5	8	31,4	56	18	0,0307
2,5—3,0	5	29,4	35	23	0,0310
3,0—3,5	6	25,5	34	15	0,0313
3,5—4,0	8	30,3	85	17	0,0363
4,0—4,5	7	34,1	85	20	0,0431
4,5—5,0	14	39,0	70	18	0,0457
5,0—5,5	10	35,5	49	18	0,0491
5,5—6,0	5	34,6	48	19	0,0549
6,0—6,5	5	44,4	56	35	0,0570
6,5—7,0	3	48,6	57	42	0,0597

Как над Боулдером, так и над СССР  $r_3$  в среднем возрастает вверх. Убыстрение возрастания  $r_3$  с приближением к тропопаузе начинается в наших более северных широтах раньше, чем над Боулдером, — с 6 км. Среднее  $dr_3/dz$  в средней тропосфере (3,25—6,75 км) над СССР больше, чем над Боулдером, и достигает  $14 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-1</sup>.

В нашей более ранней работе [130] указывалось, что пограничный слой, в котором рост  $r_3$  вверх особенно силен ( $p_3$  и  $r_3$  убывают с приближением к Земле), заметно толще в тропической зоне, в Бальбоа (1,8 км), чем в Бедфорде под 42° с. ш. (1,0 км).

Как мы упоминали в главе VII, в тропосфере, по крайней мере до уровня 400 мб, налицо простой годовой ход  $p_3$ . Максимум наблюдается летом, обычно в июле, минимум — зимой, в декабре или январе. Средние значения  $p_3$  в слое до 400 мб в экстремальные месяцы относятся как 1,56 : 1 в Боулдере и 2 : 1 в Тальвилле. Подъемы Бритаева обнаружили еще несколько большую разницу (2,3 : 1)  $p_3$  над СССР летом и зимой.

Величина  $dr_3/dz$  в слое 700—400 мб не обнаруживает, по крайней мере по наблюдениям в Боулдере, правильного годового хода. В этом слое она в общем немного меньше в осенне-зимние месяцы ( $2,50 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-1</sup> в период с октября по январь) и больше в весенние месяцы ( $4,18 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-1</sup> с февраля по май). В этом  $dr_3/dz$  следует годовому ходу общего количества озона в атмосфере.

## § 40. Об обмене озоном между стратосферой и тропосферой

Как известно, распределение аэрозолей, частиц облаков и водяного пара указывает, что эти субстанции в очень малой степени проникают через тропопаузу вверх. Слой аэрозоля под тропопаузой, который легко отличить от слоя очень чистого воздуха стратосферы над ним, обычно хорошо виден при подъеме на высотном самолете. Он свидетельствует о том, что частицы аэрозоля почти не заносятся в стратосферу снизу. Временами бывает видно, как вершины грозных облаков пробивают тропопаузу, вынося в стратосферу воздух нижних слоев, но именно такие необычные случаи прорывов подчеркивают редкость интенсивных процессов воздухообмена. Тем не менее нам надо составить представление о процессах, могущих переносить в тропосферу озон вместе с воздухом стратосферы.

Еще в 1941 г. Регенер высказал мысль о турбулентном переносе озона из стратосферы в тропосферу. В 1954 г. Раманатан напомнил идею Бьеркнеса и Пальмена о том, что близ фронта, поверхность которого поднимается с юго-запада к северо-востоку, существует нисходящее движение в тропической субстратосфере и вместе с тем полярный стратосферный воздух попадает в верхнюю тропосферу с южной стороны фронта. Это нисходящее движение может переносить и озон. Раманатан заметил также, что интенсивный вертикальный обмен воздухом может происходить и в области струйных течений, например над Индией.

Несколько позднее, в 1960 г., Раманатан и Кулькарни [331] высказали другое предположение, заключающееся в том, что озон «входит» в тропосферу благодаря мелкомасштабной турбулентности, создаваемой «срезом» (вертикальным градиентом) ветра близ тропопаузы. Кроме того, возможность входа возникает в области разрыва тропопаузы в субтропической зоне около 42° широты.

В это же время Брюэр выдвинул идею, что могут существовать медленные и слабые неадиабатические вертикальные движения непосредственно сквозь тропопаузу, как бы неадиабатическая диффузия.

Немного позднее, в 1963 г., Ньюэлл [297] указал, что, кроме локального обмена воздухом через разрыв тропопаузы и близ струйных течений, должен существовать более универсальный процесс — перенос воздуха и озона вниз течениями вдоль слабо наклонных изэнтропических поверхностей, пересекающих тропопаузу в бароклинных областях атмосферы.

Описание этого процесса, однако, следует уточнить. Если предполагаемое движение адиабатическое и изэнтропическое, то оно должно с собой уносить и опускать тропопаузу, конечно, тогда, когда оно охватывает достаточно обширные по горизонтали области атмосферы. При этом, разумеется, «пересечь» тропопаузу частицы не могут. Если же движутся лишь тонкие слои (между слоями неподвижными) либо небольшие объемы воздуха, то такое движение уже сходно с турбулентностью.

В случае же нисходящего неадиабатического движения излучение может уносить избыток тепла из опускающегося воздуха и восстанавливать тропопаузу на прежнем уровне. Сместившиеся вниз частицы оказываются тогда ниже тропопаузы, как бы пересекают ее, и воздух действительно течет через тропопаузу. Такое движение, однако, нельзя назвать изэнтропическим.

Таким образом, анализ гипотезы Ньюэлла снова приводит нас к понятию неадиабатической диффузии по Брюэру, которая может действовать во всех широтах. Для такой диффузии необходимо, чтобы время радиационной релаксации атмосферы (восстанавливающей тропопаузу) было достаточно малым и позволяло сохранить тропопаузу, так сказать, на месте, вопреки вертикальным движениям воздуха.

В последние годы вопрос об обмене воздухом между стратосферой и тропосферой приобрел большую остроту, потому что таким путем в тропосферу могут проникать продукты ядерных взрывов, образующиеся на больших высотах. В этой связи в работе Даниэльсена [176] и в статье Пиажэ [318] в 1968 г. рассмотрен интересный вариант гипотезы Ньюэлла—образование складок тропопаузы и связанных с ними резких изгибов изэнтропических поверхностей. Там, где такие складки образуются, изэнтропическое движение может «вести» воздух из стратосферы в тропосферу.

Мы видели выше, что существование озонопаузы — разрыва градиента  $\partial r_3/\partial z$  или  $\partial \rho_3/\partial z$  — одна из самых ярких и устойчивых черт ВР озона во всех широтах и во всех синоптических положениях. В § 37 мы уже имели возможность по подъему озонопаузы над тропопаузой судить о вероятном преобладании восходящих движений близ тропопаузы тропической зоны, а по опусканию озонопаузы в полярной области — о преобладании там нисходящих движений воздуха.

Эти выводы говорят нам о возможности еще одной формы вертикального переноса озона — о медленных глобальных упорядоченных вертикальных движениях в верхней тропосфере. Такие движения должны составлять элемент циркуляции атмосферы самого большого масштаба.

#### § 41. Распространение озона в тропосфере

Направленный вниз градиент  $\partial r_3/\partial z$  в стратосфере и тропосфере свидетельствует о направленном вниз диффузионном или турбулентном потоке озона. Что же делается с этим потоком озона в тропосфере?

Можно представить два крайних случая: либо под тропопаузой происходит сразу быстрое разрушение озона (например, каталитическое разрушение частицами аэрозоля), либо озон, просочившийся через тропопаузу, весь уносится вниз до Земли сильной в тропосфере турбулентностью.

Рассмотрим некоторые теоретические соображения о турбулентном переносе озона, учитывая процесс диффузии, а также предполагаемое разрушение озона в тропосфере.

Распределение озона в атмосфере при отсутствии адвекции описывается уравнением

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial u}{\partial z} \right) - Q, \quad (41.1)$$

где  $u = r_3$  — концентрация озона,  $D(z)$  — коэффициент диффузии, зависящий от высоты  $z$ ,  $Q$  — мощность стока, выраженная в г/(г·с).<sup>1</sup>

У нижней границы, при  $z=0$ , происходит, очевидно, энергичное разрушение озона, и здесь в качестве краевого условия можно положить, что

$$u=0, \quad (41.2)$$

либо, как это предложил Алдас [139], считать, что тут скорость разрушения пропорциональна концентрации. Обозначив направленный вниз поток озона через  $F$ , можно записать тогда, что при  $z=0$

$$F = D \rho_v \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = k u, \quad (41.2')$$

где  $\rho_v$  — плотность воздуха, а постоянная  $k$  выражается в г/(см<sup>2</sup>·с).

У верхней границы тропосферы, при  $z=H$ , можно задать, что

$$u = u_0, \quad (41.3)$$

либо задать значение потока

$$F_H = D \rho_v \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=H}, \quad (41.3')$$

соответствующее условиям фотохимических процессов в стратосфере, создающих там избыток озона.

Рассмотрим вначале стационарное распределение  $u \left( \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \right)$ .

Наиболее вероятным будет предположение, что в тропосфере в целом  $D = D_0$ , но что в нижней ее части, в пограничном слое толщиной  $H'$ ,  $D$  сильно убывает с приближением к поверхности Земли, например, как

$$D = D_0 - k' (H' - z). \quad (41.4)$$

Вверху с приближением к тропопаузе (также своего рода «стенке», ограничивающей вертикальные движения)  $D$  убывает начиная с некоторого уровня  $H''$  как

$$D = D_0 - k'' (z - H''). \quad (41.4')$$

<sup>1</sup> Очевидно, для расчетов турбулентного переноса озона нужно знать именно градиент концентрации —  $\partial r_3/\partial z$ , а не градиент плотности —  $\partial \rho_3/\partial z$ . Как видно, например, в табл. 32, градиент  $\rho_3$  выше пограничного слоя направлен в верх. Если его подставить в уравнение (41.2), можно прийти, как это случалось с некоторыми недостаточно внимательными исследователями, к неправильному выводу о направленном вверх в тропосфере потоке озона, об источнике озона на высоте 1—2 км и т. д.

При  $z=H$  величина  $D$  уменьшается до некоторой малой величины  $D''_0 = D_0 - k''(H - H'')$ .

Соответствующее решение (41.1) для пограничного слоя будет иметь вид при  $Q=0$

$$u = c + \frac{F}{\rho_b k} \ln \left( \frac{D_0 - k' H'}{k'} + z \right) = u'_0 + \frac{F}{\rho_b k} \ln \left( 1 + \frac{k' z}{D_0 - k' H'} \right). \quad (41.5)$$

где  $u'_0$  — значение  $u$  при  $z=0$ .

Аналогично для слоя под тропопаузой

$$u = u''_0 - \frac{F}{\rho_b k'} \ln \left[ 1 + \frac{k'(H-z)}{D''_0} \right]. \quad (41.5')$$

где  $u''_0$  — значение  $u$  при  $z=H$ .

Используя наблюдения, проведенные в Бедфорде (25 озонных зондирований зимой 1962—63 г.), мы нашли, что распределение  $u$  в слое толщиной 0,84 км под тропопаузой удовлетворяет довольно хорошо распределению, получаемому из (41.5') при  $u_0 = 167,4$ ,<sup>1</sup> а именно

$$u = 167,4 - 75,4 \ln [1 + p(H-z)], \quad (41.5'')$$

где  $p = 11 \text{ км}^{-1}$ , а  $(H-z)$  выражено в километрах.

Можно было бы проверить, правильно ли описывает формула (41.5'') распределение озона в слое под тропопаузой, если было бы известно распределение коэффициента турбулентности в этом слое из каких-либо независимых наблюдений.

При наличии стока  $Q \neq 0$  в некотором слое под тропопаузой мы должны для этого слоя решать уравнение (41.1). В стационарном случае, при  $D = \text{const}$  и  $Q = \text{const}$ , получаем

$$u = u_0 - \frac{F}{D \rho_b} (H-z) + \frac{Q}{2D} (H-z)^2.$$

Если исходить из наблюдаемых над Бедфордом значений  $r_3$  на глубинах  $(H-z)$ , равных 0,335 и 0,675 км под тропопаузой, то можно при  $D = 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$  найти, что

$$Q = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ г озона на 1 г воздуха в 1 с.}$$

Это есть, конечно, оценка лишь порядка величины  $Q$ .

Чтобы выяснить, разрушается ли озон под тропопаузой, важно следующее соображение. Если часть озона уничтожается в слое  $H - H''$ , то направленный вниз турбулентный поток озона ниже  $H''$  должен быть меньше, чем поток, приходящий сверху из стратосферы, на величину

$$Q(H - H'') \rho''_b,$$

где  $\rho''_b$  — плотность воздуха на уровне  $H''$ . Решение вопроса о том, происходит ли действительно разрушение озона под тропопаузой,

<sup>1</sup> В этом параграфе  $r_3$  и  $u$  выражены в  $10^{-9}$  г/г.

нужно искать поэтому в наблюдениях потока озона  $F$  в средней тропосфере.

Для того чтобы получить представление о величине  $F$ , мы вычислили по небольшому числу подъемов озонзондов распределение  $p_3$  и  $r_3$  в тропосфере над Таллахасси и Черчиллом (табл. 34).

Таблица 34

Средняя концентрация озона  $r_3$  на различных высотах (в  $10^{-9}$  г/г)

Высота (км) . . . . .	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5
Таллахасси (97 подъемов)	27,5	27,7	25,7	31,4	31,6	29,5	31,1	36,6
Черчилл (4 подъема)	19,4	19,0	19,7	21,9	22,2	23,1	25,9	24,4
Высота (км) . . . . .	1,7	1,9	3	4	5	6	7	8
Таллахасси (97 подъемов)	—	39,4	40,6	46,3	46,6	46,9	50,9	62,0
Черчилл (4 подъема)	—	23,6	25,8	25,9	30,5	33,6	40,0	41,4

Согласно табл. 34, значение  $\partial r_3/\partial z$  в слое между 3 и 7 км над Таллахасси равно  $2,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-1}$ , над Черчиллом  $3,85 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-1}$ . Напомним, что над Бедфордом в слое между 3 и 7 км  $\partial r_3/\partial z = 3,62 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-1}$ . Эти значения  $\partial r_3/\partial z$ , полученные по озонзондовым наблюдениям, удовлетворительно согласуются друг с другом.

Если исходить из приведенной выше оценки, основанной на расчете Брюэра, что в нижней тропосфере разрушается около  $1,6 \times 10^{11}$  молекул  $\text{O}_3$  на  $1 \text{ см}^2$  в 1 с, и приравнять к этой величине выражение для турбулентного потока озона  $F_T$  в средней тропосфере:

$$F_T = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ молекул}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) = 1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}),$$

то мы найдем при  $\partial r_3/\partial z = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-1}$ , что на высоте 5 км, где  $\rho_b = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ , коэффициент турбулентной диффузии равен  $D = 4,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с} = 45 \text{ м}^2/\text{с}$ . Это большая величина.

Непосредственные наблюдения чаще дают в свободной атмосфере меньшие значения  $D$ : 15—20  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Такое противоречие можно было бы разрешить, полагая, что примерно  $2/3$  поступающего из стратосферы озона разрушается под тропопаузой и лишь  $1/3$  его уходит далее вниз. Это означает, что у поверхности Земли должно разрушаться не  $1,6 \cdot 10^{11}$  молекул  $\text{O}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , а всего  $5 \cdot 10^{10}$  молекул. Такой вывод, как мы увидим ниже, согласуется и со старой оценкой Регенера ( $4 \cdot 10^{10}$  молекул), и с новой оценкой Гальбалли ( $6 \cdot 10^{10}$  молекул), но расходится с расчетами Алдаса (см. ниже).

С другой стороны, если ближе к истине самолетные определения  $\partial r_3/\partial z$ , сделанные Бритаевым (см. табл. 33), то требуется более слабая турбулентность ( $D \approx 10 \text{ м}^2/\text{с}$ ) для того, чтобы обеспечить наблюдаемый перенос озона вниз. Такое значение  $D$ , несомненно, более реально.

В нижней тропосфере градиент  $\partial r_3/\partial z$  еще несколько увеличивается. В пограничном слое толщиной около 1—2 км этот градиент

достигает над Таллахасси  $6,6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-1</sup>, над Бедфордом 10,8 и над Черчиллом 3,6 тех же единиц. Такое увеличение градиента есть следствие постепенного уменьшения коэффициента турбулентной диффузии с приближением к земной поверхности, как в (41.4).

## § 42. Слоистая структура тропосферы

Тропосферный озон очень изменчив в пространстве. И озонные зондирования и, гораздо яснее, самолетные подъемы обнаруживают в атмосфере на различных высотах слои большого и малого содер-

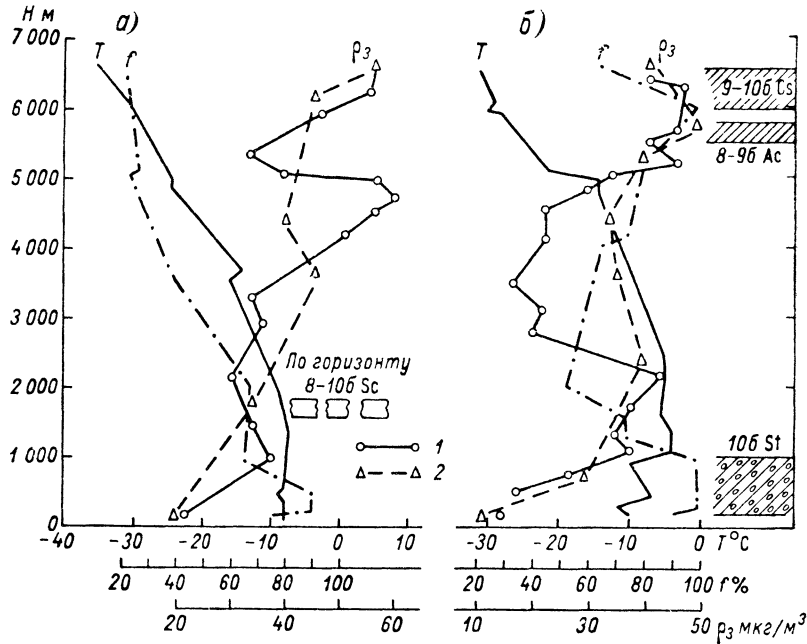


Рис. 49. Вертикальное распределение плотности озона  $\rho_3$ , температуры  $T$  и относительной влажности  $f$  в тропосфере над Москвой 23 (а) и 24 ноября 1960 г. (б). По А. С. Бритаеву.

1 — подъем, 2 — спуск.

жания озона, толстые и тонкие. Слой, наблюдаемый при подъеме самолета, может ко времени спуска (через 0,5—1 час, например) исчезнуть или смениться другим.

Рассматривая заимствованный у Бритаева рис. 49, можно видеть, что плотность озона  $\rho_3$  обычно уменьшается в облачных слоях так, как будто в них происходит разрушение озона (например, в слое St на рис. 49 б). Величина  $\rho_3$ , наоборот, растет в инверсиях как над облаками, так и вне их, где воздух сух. Бритаев говорил даже об «озонных облаках», расположенных над обычными облаками. Так, в частности, на рис. 49 б заметен рост  $\rho_3$  над слоем St.

Слои, богатые и бедные озоном, появляются нередко и в отсутствие облаков (рис. 49 а). Увеличение  $\rho_3$  иногда в 2 раза и более обычно отмечается на высоте 1—2 км над основанием инверсии (рис. 49 а, слой 4—5 км), как будто текущий вниз озон тут останавливается и накапливается над «запирающим слоем» атмосферы.

Ночью расслоение озона выражено особенно сильно.

Огромный интерес представляют появляющиеся иногда небольшие, но хорошо заметные местные максимумы  $\rho_3$  несколько ниже тропопаузы (рис. 50 а). Для их объяснения можно предложить простейшую модель проникновения кратковременно существующей «волны» озона из стратосферы в тропосферу.

Пусть на верхней границе  $z=H$  на короткое время, от  $t=0$  до  $t=t_1$ , концентрация  $u$  повышается на величину  $u'_0$  и затем, после  $t=t_1$ , эта аномалия озона тут снова пропадает. Тогда распространение добавочного озона вниз можно описать, если прибавить к стационарному решению вида (41.5') еще полное решение уравнения (41.1) с переменным  $u$  на верхней границе. Для  $t > t_1$  при  $D = \text{const}$  и  $Q = 0$  оно имеет вид

$$u = u'_0 \left[ \Phi \left( \frac{H-z}{2\sqrt{D(t-t_1)}} \right) - \Phi \left( \frac{H-z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (42.1)$$

где  $\Phi(x)$  есть функция ошибок:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-a^2} da.$$

Мы сделали расчет для  $D = 6,25$  м<sup>2</sup>/с и для продолжительности аномалии  $t_1 = 4 \cdot 10^4$  с  $\approx 11$  ч.

Мы видим (рис. 50 б, кривые 1 и 2), как «волна» медленно распространяется вниз под тропопаузу. Через 22 часа гребень «волны» находится на 0,9 км ниже тропопаузы, через 44 часа — на 1,3 км ниже. Волна эта довольно хорошо моделирует вторичные максимумы озона под тропопаузой, такие, как на рис. 50 а. Со временем такая волна должна быстро затухнуть.

Увеличение  $D$  до 25 м<sup>2</sup>/с несколько ускоряет распространение волны и уменьшает ее затухание (кривая 3 на рис. 50 б).

Очевидно, такая волна, однако, не может проникнуть глубоко в тропосферу и вызвать заметные изменения озона у поверхности Земли.

Рассмотрим далее, как будет распространяться «волна» озона при наличии общего медленного нисходящего движения в атмосфере, имеющего скорость  $w$ . Напишем уравнение конвективной диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} + w \frac{\partial u}{\partial z} = D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}. \quad (42.2)$$

При этом мы, как и ранее, положим, что на верхней границе, при  $z=H$ , в течение отрезка времени  $0-t_1$  существовала аномалия  $u'_0$ , которая после момента  $t_1$  снова обратилась в нуль.

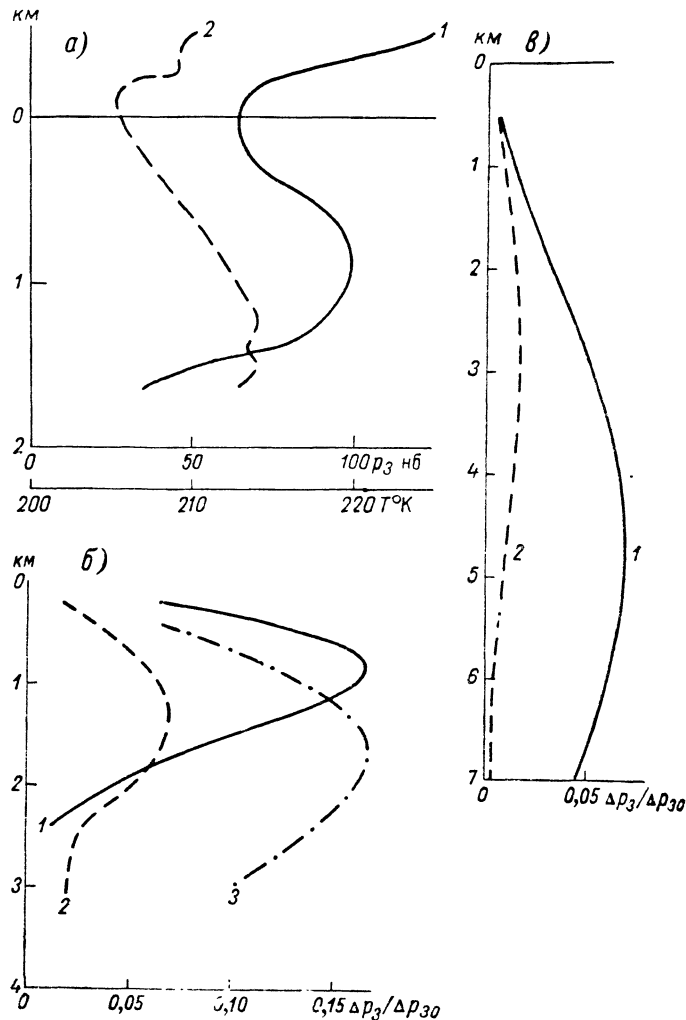


Рис. 50. Вертикальное распределение озона (1) и температуры (2). Пример вторичного максимума  $p_3$  под тропопазузой. Форт-Коллинс, Колорадо, 27 марта 1963 г.,  $H_T = 12,25$  км (а). Волна озона, распространяющаяся вниз в тропосферу благодаря турбулентности,  $D = 6,25$  м<sup>2</sup>/с (б).

1 — через 22 часа, 2 — через 44 часа, 3 — через 44 часа при увеличенном коэффициенте турбулентной диффузии,  $D = 25$  м<sup>2</sup>/с. Величина  $r_3$  дана в относительных единицах.

Волна озона, распространяющаяся в тропосферу при наличии нисходящего движения (в).

1 —  $\omega = 0,5$  см/с через 7 сут, 2 — то же при  $\omega = 0$ .  
Указаны высоты (км), отсчитываемые вниз от тропопазузы.

Не входя в подробности вычислений, укажем сразу нужное нам решение (42.2):

$$u = u^* e^{-\frac{\omega(H-z)}{2D} - \frac{\omega^2 t}{4D}}, \quad (42.3)$$

где для упрощенного краевого условия

$$u^* = u_0 e^{\frac{\omega^2 t}{4D}} \text{ при } z = H,$$

очень мало отличающегося, впрочем, от поставленного выше условия  $u = u'_0$ , имеем

$$u^* = u'_0 \left\{ \Phi \left[ \frac{H-z}{2\sqrt{D(t-t_1)}} \right] - \Phi \left[ \frac{H-z}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\}. \quad (42.4)$$

На рис. 50 в представлено рассчитанное по (42.3) и (42.4) распределение озона при  $D = 6,25$  м<sup>2</sup>/с и при наличии небольшого нисходящего движения со скоростью 0,5 см/с. Движение это мало сказывается в первые сутки, но позднее постепенно вызывает существенное увеличение озона на довольно больших глубинах под тропопазузой. Через  $t = 7$  сут «волна» достигает глубины 5 км под тропопазузой. Самое главное, что при этом концентрация озона здесь существенно больше по сравнению с той, которая была бы без вертикального движения.

Мы видим, что кратковременные колебания озона синоптических масштабов времени, зародившиеся в стратосфере, могут проникать довольно далеко в глубь тропосферы. Для этого нужно нисходящее движение скоростью порядка 0,5 см/с. Оно может создавать озонные слои и облака, подобные тем, которые наблюдал Бритаев.

Корреляция приземного озона с вертикальными движениями в тропосфере, замеченная А. П. Кузнецовым, В. А. Иозенасом и А. С. Бритаевым [74], доказывает, что влияние последних может распространяться иногда и до самой Земли.

Помимо притока озона из стратосферы, для его ВР в тропосфере важно еще загрязнение атмосферы больших городов, различные подстилающих поверхностей, аэрозоли с различными химическими и радиационными свойствами, облака, особенности турбулентности — факторы, влияние которых на тропосферный озон еще мало известно. Их исследование ведет нас, в частности, к наблюдению озона приземного слоя воздуха.

### § 43. Приземный озон

Озон приземного слоя составляет, очевидно, часть озона тропосферы, и изучение их нельзя разделять. Несомненно, что физические процессы, от которых зависит распределение озона в той или другой области атмосферы, весьма сходны. Но вместе с тем надо помнить, что методы наблюдения приземного и тропосферного озона



совершенно разные, так же как и организация наблюдений, выбор места для наблюдений, их повторность и пр. Эти различия методик наложили свой отпечаток и на результаты наблюдений.

Приземные наблюдения обнаружили, например, такие быстрые и резкие колебания озона, которые вряд ли когда-нибудь будут доступны наблюдению в более высоких слоях атмосферы. В то же время о характере географического распределения приземного озона мы знаем мало, в особенности за пределами Европы.

Кроме малой систематичности в пространстве, наблюдения приземного озона отягощены еще одним недостатком. Забор проб воздуха для его химического анализа в разных местах делался на самых разнообразных высотах над поверхностью Земли. Так, например, наблюдения Ньюэлла [298] в Бостоне в 1964 г. проводились частично на крыше 100-метрового небоскреба, а частично из окна двухэтажного здания, в которое была выставлена труба для забора воздуха. Автор тем не менее объединил результаты этих наблюдений. Поскольку у поверхности Земли происходит энергичное разрушение озона, очевидно, что концентрация озона должна в приземном слое воздуха существенно зависеть от высоты и такое объединение неправомерно.

#### § 44. Результаты наблюдений приземного озона

Современные наблюдения дали значительный, хотя и довольно разнородный материал о приземном озоне. Для умеренных широт очень ценны данные весьма тщательных наблюдений на небольшой сети станций, организованных в ГДР Вармбтом и Тейхертом [421] в 1952—1961 гг. Они применяли электрохимический метод Эмерта. Выяснилось, что местные условия оказывают влияние даже на сравнительно малом по горизонтали расстоянии в области этой озонометрической сети. На равнинной станции Линденберг среднее годовое значение  $\rho_3$  составило 21,2 мкг/м<sup>3</sup>, в Кальтен-Нордхэйме на склонах Тюрингенского Леса на высоте 490 м уже 27,4 мкг/м<sup>3</sup>, на вершине Броккен (1142 м) 35,9 мкг/м<sup>3</sup>, на Фихтельберге (1215 м) 36,0 мкг/м<sup>3</sup>. Мы видим, что даже на этих небольших высотах хорошо заметно возрастание  $\rho_3$  вверх. Ему соответствует увеличение среднего годового  $\rho_3$  до 36 мкг/м<sup>3</sup> (летом до 50) в Арозе (Швейцария, 1860 м), до 59 мкг/м<sup>3</sup> — величины, наблюдавшейся летом 1935 г., в Терсколе и до 90 мкг/м<sup>3</sup> на склоне Эльбруса на высоте 4500 м. Еще раньше (в 1897 г.) Де-Тьерри зафиксировал на склоне Монблана на высоте 3000 м  $\rho_3$ , равное 94 мкг/м<sup>3</sup>. Рекордными, однако, были зарегистрированные при помощи самописцев значения  $\rho_3 = 2330$  мкг/м<sup>3</sup>, отмеченное А. Васси на седловине Юнгфрау (3457 м) 1 июня 1958 г., и  $\rho_3 = 840$  мкг/м<sup>3</sup>, наблюдавшееся Аттманшпахером в обсерватории Хоэнпейссенберг (ФРГ) 26 февраля 1971 г. при сильном вторжении полярного воздуха.

Морские побережья отличаются немного повышенным содержанием озона в воздухе.

На побережье Балтийского моря в Больтенхагене в среднем  $\rho_3 = 27,5$  мкг/м<sup>3</sup>, а в Арконе на о. Рюген даже 31,8 мкг/м<sup>3</sup>. Таким образом, над морем воздух несколько богаче озоном, чем над сушей, как об этом свидетельствовали цитированные выше наблюдения Престеля в Эмдене. Возможно, это обусловлено сравнительно малым разрушением озона над поверхностью моря. По наблюдениям Е. В. Иосифовой [65], в Сочи летом  $\rho_3$  больше у берега моря (47 мкг/м<sup>3</sup> в солнечный день, 52 мкг/м<sup>3</sup> в пасмурный) по сравнению с площадкой в 2 км от берега (соответственно 39 и 46 мкг/м<sup>3</sup>).

С приближением к большому городу среднее количество озона обычно уменьшается. Так, в Вансдорфе близ Дрездена  $\rho_3$  мало и равно в среднем 9,7 мкг/м<sup>3</sup>. Замечательно, что в Париже в приземном воздухе с развитием промышленности количество озона прогрессивно убывает. Оно уменьшилось с 22,7 мкг/м<sup>3</sup> в 1954 г. до 3,1 мкг/м<sup>3</sup> в 1963 г. Однако уже на уровне Эйфелевой башни (300 м) убывание малозаметно. В Вене, по данным Штейнхаузера [372], количество озона слегка понижено ( $\rho_3$  в среднем равно 21 мкг/м<sup>3</sup>). Исключительно велико количество озона в воздухе Лос-Анджелеса. По наблюдениям Бартеля и Темпля [147], в 1949—1950 гг. там средний «озонный эквивалент» достигал 450 мкг/м<sup>3</sup>, возрастая до 750 в июле и уменьшаясь до 227 в декабре. Иногда  $\rho_3$  превышает здесь 1000 мкг/м<sup>3</sup>. Это, конечно, колоссальные цифры по сравнению, например, со значениями  $\rho_3 = 47 \div 57$  мкг/м<sup>3</sup> в парке Детройта. Правда, в «озонный эквивалент» входят также некоторые другие окисляющие вещества, и поэтому приведенные здесь значения  $\rho_3$  в Лос-Анджелесе могут быть несколько завышены.

С городским загрязнением связано еще одно замечательное наблюдение, о котором сообщил Леа [274]. Оно было сделано при запусках озонозондов в Пойнт-Мугу в 75 км к западо-северо-западу от центра Лос-Анджелеса. В 9 часов утра 7 октября 1965 г. в довольно тонком слое на уровне 950 мб (около 550 м над уровнем моря) наблюдалось огромное количество озона. Значение  $\rho_3$  тут достигло 302 нб ( $\rho_3 = 600$  мкг/м<sup>3</sup>), как в очень высоких максимумах озона в арктическом воздухе. Слой располагался непосредственно над основанием инверсии температуры, типичной для этого прибрежного района, омываемого холодным морским течением. Возможно, озон был вынесен из городской области Лос-Анджелеса потоком воздуха, похожим на антибриз.

Вероятно, в зависимости от рода химического загрязнения воздуха тех или иных городов в нем иногда может образовываться большое количество озона.

В воздухе субтропических стран, по-видимому, озона меньше, чем в воздухе умеренных широт. Во всяком случае, Регенер на Маунт-Капилло (2860 м, США) определил  $\rho_3 = 45$  мкг/м<sup>3</sup>, а на Мауна-Лоа на Гавайских островах (3398 м, 20° с. ш.) — всего 50 мкг/м<sup>3</sup>. То и другое значения  $\rho_3$ , конечно, малы для таких больших высот.

Подробные наблюдения за приземным озоном в тропиках как над океаном, так и особенно в пустынных районах представляли бы очень большой интерес для науки.

В полярных областях количество озона в приземном воздухе велико. Еще во время II Международного полярного года (1932—1933 гг.) Довилье во французской арктической экспедиции в Скорсбисунне наблюдал с начала полярной ночи (с 1 декабря) быстрое увеличение  $\rho_3$ . В последнюю неделю декабря оно ускорилось до 0,8 мкг/м<sup>3</sup> в час (!), и к 31 декабря  $\rho_3$  возросло до огромной величины — 570 мкг/м<sup>3</sup>. В самом начале января снежные бури «унесли», по выражению автора, почти весь озон и уменьшили его среднюю плотность до 50 мкг/м<sup>3</sup> (рис. 51).

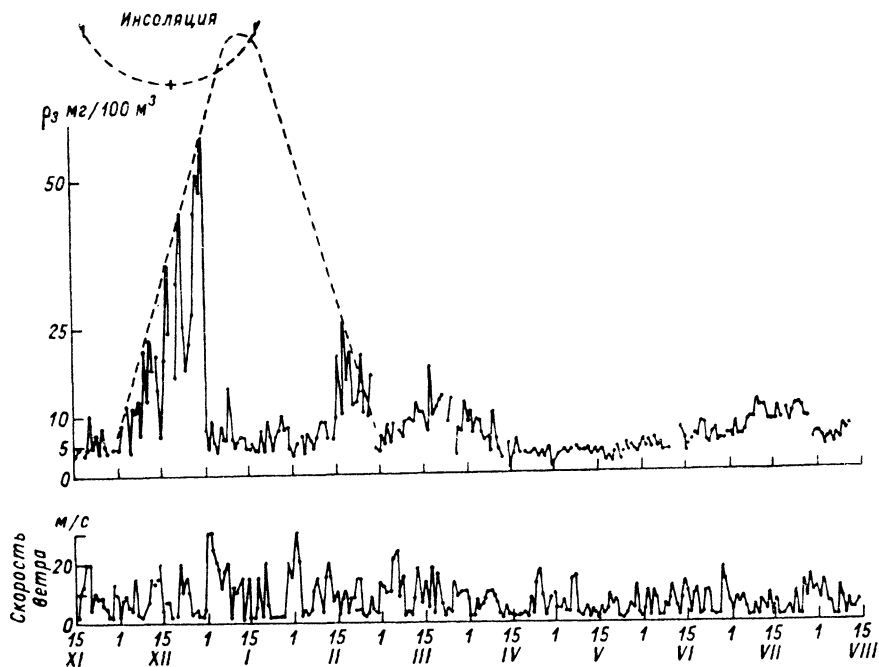


Рис. 51. Ход плотности приземного озона  $\rho_3$  в Скорсбисунне, Гренландия, зима 1932-33 г. По Довилье.

Довилье полагал, что много озона образуется в области полярных сияний на высоте более 100 км и оттуда озон распространяется до поверхности Земли.

На Аляске в Колледже (65° с. ш.) Уилсон наблюдал  $\rho_3$  в среднем равное 98 мкг/м<sup>3</sup>, но в отдельных случаях возраставшее до 750 мкг/м<sup>3</sup>. В Антарктике в Мирном в среднем  $\rho_3 = 37$  мкг/м<sup>3</sup>, а в Литл-Америке (78° ю. ш.)  $\rho_3 = 45$  мкг/м<sup>3</sup>. Увеличение  $\rho_3$  в полярных областях можно объяснить либо малым разрушением озона над снежным покровом, либо усиленным притоком его сверху, из стратосферы.

Годовой ход приземного озона довольно прост, максимум количества озона наблюдается обычно в начале лета. Как видно на

рис. 52, в Москве максимум отмечается в июле, в Валь-Жуае (Франция) — в июне, на станциях ГДР — в мае или июне, в Арозе — в мае. В Сочи больше всего озона в апреле—мае. Максимум этот, таким образом, запаздывает на 2—3 месяца по отношению к максимуму общего количества озона — к максимуму его содержания в стратосфере. По наблюдениям в Арозе, кстати говоря, такое запаздывание характерно не только для приземного озона, но и для озона всей тропосферы.

В Фэрбенксе (Аляска) годовой ход приземного озона очень резок:  $\rho_3$  повышается там от 34 мкг/м<sup>3</sup> в августе до 213 мкг/м<sup>3</sup> в ап-

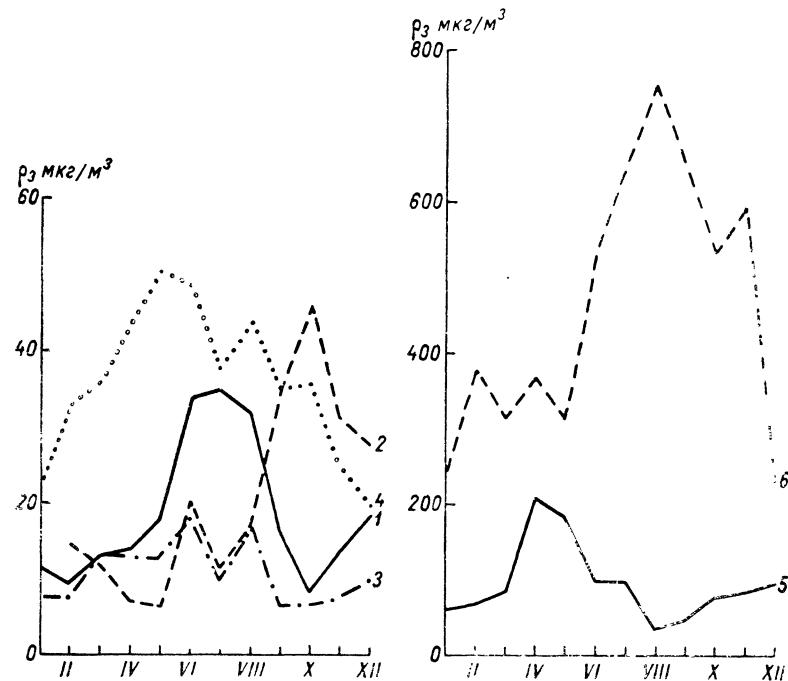


Рис. 52. Годовой ход плотности приземного озона  $\rho_3$  в различных точках земного шара.

1 — Москва, 2 — Дюмон-д'Юрвиль, 3 — Валь-Жуае, 4 — Ароза, 5 — Фэрбенкс, 6 — Лос-Анджелес. Ординаты для Фэрбенкса и Лос-Анджелеса уменьшены в 10 раз.

реле [425]. Годовой ход в Скорсбисунне (см. выше), где Довилье наблюдал максимум  $\rho_3$  в декабре, а минимум весной, нигде не имеет аналогий.

В Антарктике, по наблюдениям английской экспедиции Международного геофизического года, главный максимум  $\rho_3$  приходится на весну (октябрь), вторичный — на осень (апрель—май). Какой-либо простой связи или простого запаздывания по отношению к общему количеству озона здесь нет [282].

Вопрос о запаздывании годового хода озона тропосферы количественно рассмотрен в § 45.

Наблюдения в ГДР, Франции и т. д. показали, что изменчивость приземного озона очень велика. Так, например, плотность озона достигала на Броккене в отдельных случаях  $120 \text{ мкг/м}^3$ , а в обсерватории на седловине Юнгфрау 1 июня 1958 г.  $\rho_3$  увеличивалось до  $2330 \text{ мкг/м}^3$ . Этот рекордный «пик» озона был, однако, весьма кратковременным [388].

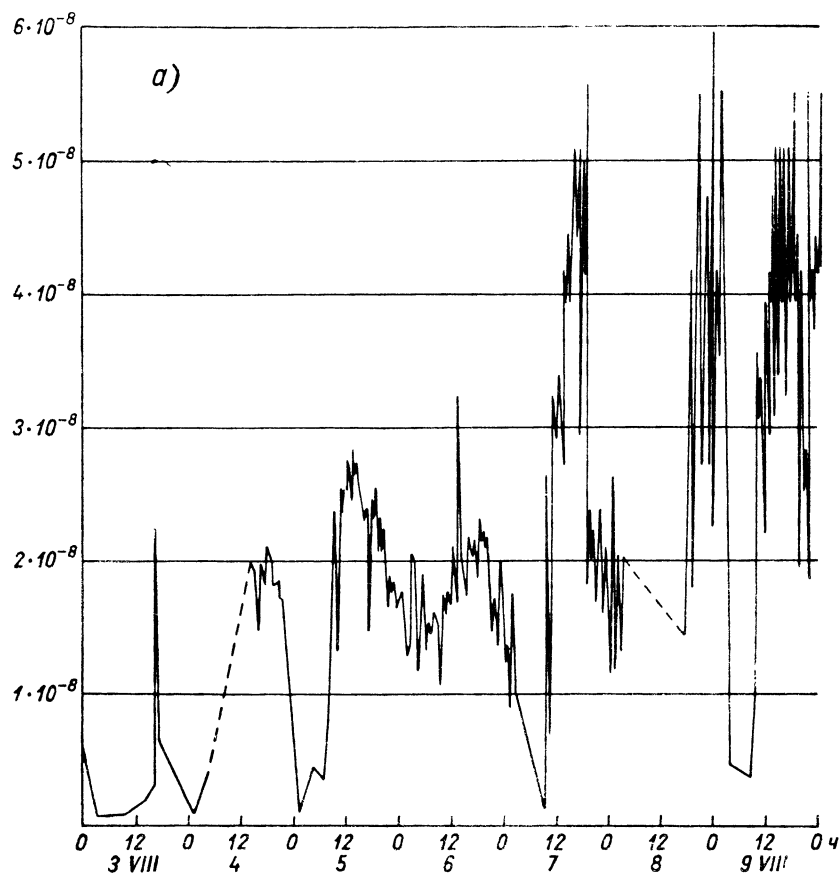
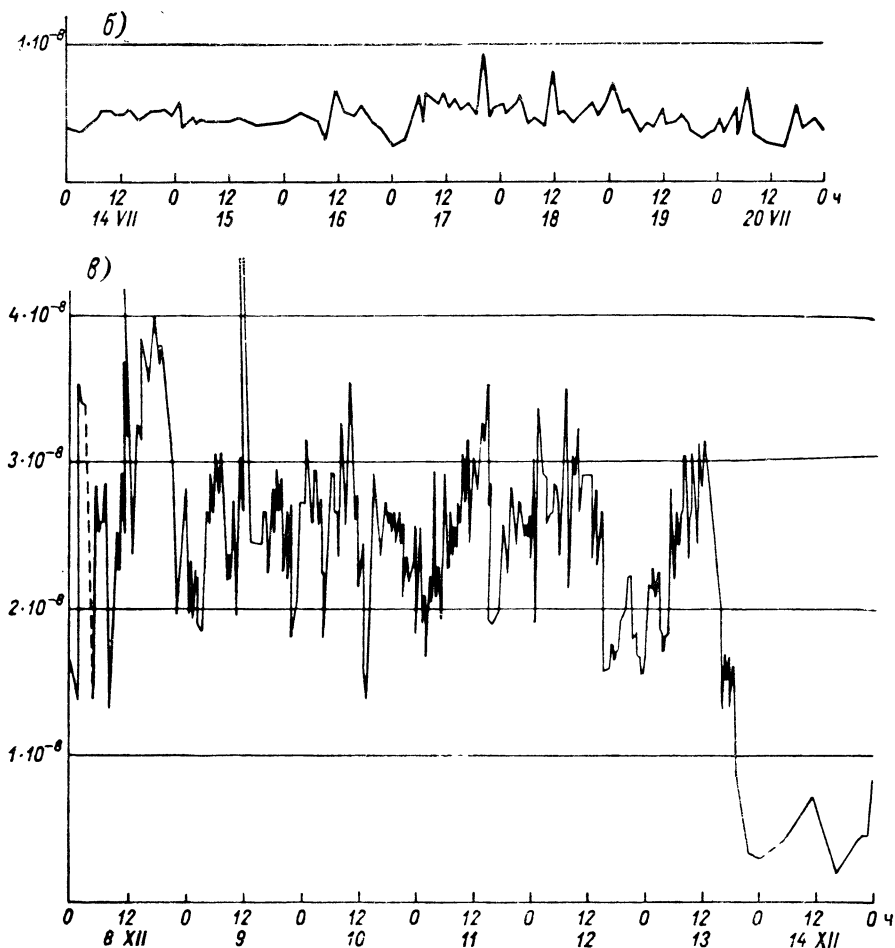


Рис. 53. Примеры резких колебаний концен  
а — Валь-Жуайе, 3—9 августа 1959 г.; б — Дюмон-д'Юрвиль, Земля

В тех случаях, когда удастся организовать наблюдения за приземным озоном с малоинерционным прибором, часто обнаруживаются сильные его колебания не только в горах, но и на равнинных станциях. Такие колебания типичны как для континентальной станции, например Валь-Жуайе, так и для приморской, например база Дюмон-д'Юрвиль в Антарктике (рис. 53). Они наводят на мысль о существовании местных, очень быстро протекающих явлений, могущих изменять количество озона в нижней атмосфере.

Некоторые указания на такие явления дает анализ суточного хода приземного озона. Почти везде плотность озона мала ночью и нарастает лишь после восхода Солнца. Мы уже приводили в главе V на рис. 30 пример суточного хода приземного озона. Последний до-



трации приземного озона (в  $10^{-8}$  по объему).  
Адели, 14—20 июля 1958 г. (зима); в — там же, 8—14 декабря 1958 г. (лето).

стигает максимума около полудня или даже немного ранее. Затем начинается убывание  $\rho_3$ , продолжающееся до захода Солнца. Такой ход типичен для теплого полугодия. Он выражен на континентальных станциях сильнее, чем на приморских (в Сочи вообще нет дневного максимума озона), и невелик в горах. Зимой суточный ход озона небольшой.

По Вармбту [421], главная причина суточного хода приземного озона — изменения вертикального переноса, т. е. притока озона

сверху. Однако наступление максимума озона около полудня противоречит этому объяснению. Развитие турбулентности и ход явлений переноса всегда должны запаздывать по отношению к полудню.

Возможно, что в приземном слое атмосферы ощущается непосредственное влияние солнечной радиации на озон. Так, например, Риппертон, изучавший суточный ход озона в Чепел-Хилле (США) [353], выдвинул гипотезу о некоторых «предшественниках» озона, содержащихся в приземном воздухе и образующих озон под действием ультрафиолетовой солнечной радиации. Он даже поставил опыты с искусственным облучением образцов воздуха ртутной лампой. В 25 опытах из 29 наблюдалось непосредственное быстрое образование озона в атмосферном воздухе. Упомянутые выше быстрые колебания  $\rho_3$  этот автор связал с прохождением отдельных облаков, затеняющих Солнце. Если он прав, то очевидно, что такой спонтанный озон приземного слоя разрушается так же быстро, как и образуется.

Идея о предшественниках озона, несомненно, заслуживает большого внимания.

С другой стороны, колебания приземного озона, вероятно, зависят и от динамических процессов среднего масштаба в нижней тропосфере. Бритаев сравнил изменения  $\rho_3$  в Долгопрудном (близ Москвы) с рассчитанными по известным в синоптической метеорологии методам скоростями вертикальных движений на уровнях 700 и 850 мб (около 3 и 1,5 км). Во многих случаях нисходящие движения на этих высотах нижней тропосферы сопровождалось увеличением количества приземного озона. Прохождение холодного фронта в 60% случаев тоже вызывало рост  $\rho_3$  (Келли наблюдал то же самое на Аляске), тогда как ясной связи с теплым фронтом не обнаруживалось. Гроза 25 июля 1961 г. вызвала заметное увеличение  $\rho_3$ , примерно с 22 до 40 мкг/м<sup>3</sup>.

Перль обнаружила ряд случаев, когда фён в Арозе создавал резкие повышения количества приземного озона в среднем на 45% по сравнению с нормальной средней месячной величиной. В отдельных случаях, как это было 5 ноября 1957 г., повышение достигло 139% [316]. Как известно, фён всегда очень порывист; этому его свойству соответствует также большая изменчивость озона в дни с фёном.

Резкое увеличение количества озона — до 90 мкг/м<sup>3</sup> — наблюдалось в Арозе перед грозой, а также в дни с повышенной прозрачностью воздуха.

Несомненно, параллельно существует связь приземного и стратосферного озона. На нее указывают и довольно большие отрицательные коэффициенты корреляции между  $\rho_3$  и высотой тропопаузы (порядка —0,49, —0,52), найденные А. С. Бритаевым и др. Посредствующим звеном в этом случае может быть турбулентное перемешивание и особенно упорядоченные вертикальные движения в тропосфере.

Рассмотрим теперь профиль озона в приземном слое. Исследование вертикального профиля озона в приземном слое должно по-

мочь понять механизм того стока озона, который имеется на земной поверхности.

Многочисленные наблюдения озона в приземном слое на высотах 0,4; 1,6; 6,25 и 12,5 м провел Регенер в О'Нейле (США) летом 1953 г. Градиент  $d\rho_3/dz$  — уменьшение  $\rho_3$  вниз к земной поверхности — был мал и менялся неправильным образом в дневные часы.<sup>1</sup> В ночные часы при большой устойчивости атмосферы он был больше и менялся более правильно. Именно в это время удавалось наблюдать классическое для теории приземного слоя увеличение градиента озона с приближением к земной поверхности, зависящее от уменьшения коэффициента турбулентной диффузии  $D$  [рис. 54 и соответствующее выражение (41.5)].

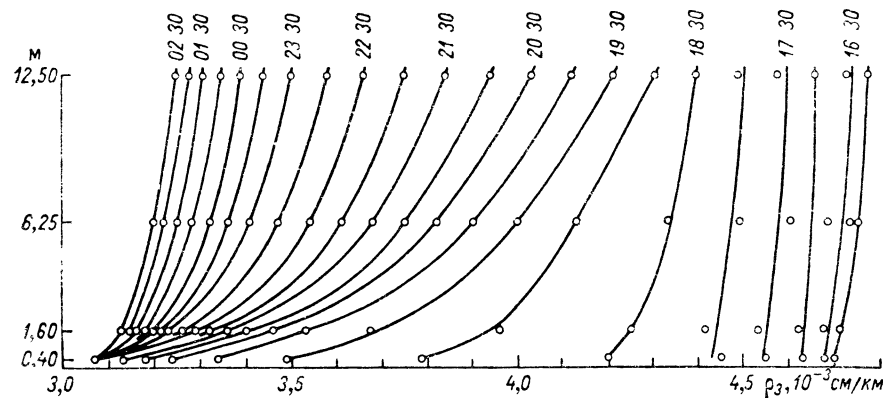


Рис. 54. Вертикальное распределение озона в приземном слое. О'Нейл, Пембраска, вечер и ночь 23—24 августа 1953 г. (с 16 ч 30 мин до 2 ч 30 мин поясного времени). По Регенеру.

В нескольких случаях Регенеру удавалось наблюдать и быстрые кратковременные «скачки» озона в самой нижней части приземного слоя (0,4 м). Наоборот, по наблюдениям А. Васси в Валь-Жуаё, колебания на высоте 1,5 м «заглушены» близостью земной поверхности.

Позднее, в 1966—1968 гг., Регенер наблюдал профиль озона ночью с помощью 16-метровой башни в открытой степи в штате Нью-Мексико. Прибор типа хемолуминесцентного зонда поднимался постепенно от земной поверхности до 16 м, регистрируя через каждые 15 см высоты плотность озона, температуру и ветер. По этим данным можно было параллельно вычислить  $D$  и поток озона  $F$  в приземном слое. Примеры профилей, опубликованные в [348], показывают, что иногда может существовать тонкая стратификация озона, связанная с приземными инверсиями температуры толщиной 4—5 м или со структурой ветра.

<sup>1</sup> В пределах приземного слоя можно считать плотность воздуха  $\rho_v$  постоянной, и поэтому градиенты  $r_3$  там пропорциональны градиентам  $\rho_3$ .

Регенер не опубликовал каких-либо сводных таблиц и т. п., но сделал основной вывод из этих профилей: ночью профили озона и температуры аналогичны и потоки тепла и озона пропорциональны друг другу. Это значит, что основной сток озона, как и сток тепла, ночью имеет место непосредственно близ поверхности Земли.

Днем градиент  $\partial \rho_3 / \partial z$  мал, его трудно наблюдать и он меняется под действием случайных причин. О том же говорят и наблюдения Уилсона, сравнивавшего в июне 1950 г. в Фэрбенксе значения  $\rho_3$  на уровнях 1 и 76 м над земной поверхностью и не обнаружившего большой разницы в величинах  $\rho_3$ .

### § 45. О годовом ходе приземного озона

Рассмотрим теоретически несколько более подробно меняющийся в течение года перенос озона турбулентной диффузией, направленный от тропопаузы вниз. При этом мы пренебрежем пока адвекцией озона. Уравнение диффузии (41.1) при  $D = \text{const}$  и  $Q = 0$  запишется в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad (45.1)$$

где  $u = r_3$ . Мы должны найти его решение, описывающее годовые колебания и удовлетворяющее подходящим краевым условиям. Так, например, можно задать на тропопаузе (у которой мы поместим начало координат  $z = 0$ ) определенный годовой ход озона

$$u = u_0 + B \cos \omega t. \quad (45.2)$$

Далее, в соответствии с (41.2'') можно считать, что у поверхности Земли при  $z = H$  притекающий сюда озон разрушается со скоростью, пропорциональной наблюдающейся здесь концентрации озона. При этом для  $z = H$

$$D \frac{\partial u}{\partial z} + qu = 0, \quad (45.2')$$

где  $q$  — константа разрушения, имеющая размерность скорости. При потоке озона вниз, равном  $F = 1,23 \cdot 10^{-11}$  г/(см<sup>2</sup>·с) (см. § 41), и  $\rho_3$ , равном у Земли 30 мкг/м<sup>3</sup>, константа  $q = 0,41$  см/с. Эта величина, очевидно, соответствует глобальному среднему потоку озона. В областях, где, например, среднее значение  $\rho_3$  у Земли больше 30 мкг/м<sup>3</sup> (как в Арктике), можно предполагать, что константа разрушения  $q$  меньше.

Не входя в подробности довольно громоздких вычислений, укажем лишь, что решение (45.1), удовлетворяющее краевым условиям (45.2) и (45.2'), для уровня поверхности Земли имеет вид

$$u = A \cos(\omega t - \psi) + u_0 \left(1 - \frac{qH}{D + qH}\right), \quad (45.3)$$

где амплитуда (полуразмах) колебаний  $A$  равна

$$A = \frac{2BDp}{q\sqrt{\Delta}}, \quad (45.4)$$

причем

$$\Delta = 4(\text{ch}^2 pH - \cos^2 pH) + 8 \frac{Dp}{q} (\text{ch} pH \text{ sh} pH + \cos pH \sin pH) + 8 \left(\frac{Dp}{q}\right)^2 (\cos^2 pH + \text{sh}^2 pH), \quad (45.4')$$

фаза  $\psi$ , описывающая запаздывание колебаний по отношению к ходу озона близ тропопаузы, равна

$$\psi = \text{arctg} \frac{\text{ch} pH \sin pH - \text{sh} pH \cos pH + \frac{Dp}{q} \text{sh} pH \sin pH}{\text{ch} pH \sin pH + \text{sh} pH \cos pH + \frac{Dp}{q} \text{ch} pH \cos pH}. \quad (45.4'')$$

В табл. 35 приведены значения  $\psi$  в угловой мере для различных значений  $D$ , начиная с большого для тропосферы значения  $D = 5 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/с и кончая  $D = 5 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/с, и для  $q = 0,425 \div 0,100$  см/с. Заметим, что величине, например,  $\psi = 30^\circ$  соответствует запаздывание приблизительно в 1 мес.

Таблица 35

Запаздывание  $\psi$  и относительная амплитуда  $A/B$  годовых колебаний атмосферного озона в функции  $D$  и  $q$

D см <sup>2</sup> /с	q см/с					
	0,425	0,30	0,10	0,425	0,30	0,10
	$\psi$			A/B		
$5 \cdot 10^5$	5° 15'	6° 09'	8° 57'	0,408	0,460	0,591
$2 \cdot 10^5$	13 04	14 09	18 44	0,222	0,277	0,452
$5 \cdot 10^4$	40 41	42 45	49 45	0,0658	0,0880	0,185
$2,5 \cdot 10^4$	—	73 05	80 02	—	—	—

Мы видим, что запаздывание незначительно при большом коэффициенте турбулентности  $D$  и с его уменьшением быстро растет. При малом  $D$  запаздывание очень чувствительно к изменениям  $q$ . Малая скорость разрушения озона, существующая, например, над морем, должна вызывать большое запаздывание  $\psi$ .

В табл. 44 приведена также относительная амплитуда (полуразмах) колебаний  $A/B$  у поверхности Земли.

Теоретические значения относительной амплитуды  $A/B$  быстро убывают с уменьшением  $D$ : при малой турбулентности годовые колебания озона близ земной поверхности должны быть незначительны. При малых  $D$  величина  $A/B$  тоже очень чувствительна к изменениям  $q$  — скорости разрушения озона. Быстрое разрушение, как это физически ясно, ослабляет колебания  $u$ .

В табл. 36 указаны годовой ход и амплитуда колебаний общего количества озона  $X$  и  $r_3 = u$  над Тальвиллем на уровнях 900 мб (в пограничном слое), 200 мб (близ тропопаузы) и для сравнения на уровне 50 мб, в слое максимума озона.

Таблица 36

Годовой ход отношения смеси (концентрации) озона  $r_3$  (в  $10^{-9}$ ) над Тальвиллем (Швейцария) в 1967—1968 гг. на уровнях 900, 200 и 50 мб, а также ход общего количества озона  $X$  (в  $10^{-3}$  см) [202]

Уровень (мб)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год	A
900	24,0	32,0	41,6	50,2	59,0	69,6	66,3	60,2	47,6	49,9	23,5	22,2	45,5	23,7
200	369	497	548	627	526	513	415	252	238	91	216	342	386	268
50	584	612	537	571	472	482	450	409	401	491	407	465	487	102
X	354	369	376	371	348	352	330	311	302	278	289	314	333	49

Годовые амплитуды  $A$  уменьшаются с  $268 \cdot 10^{-9}$  у тропопаузы до  $23,7 \cdot 10^{-9}$  внизу, т. е.  $A/B = 0,088$ . Максимум  $r_3$  на уровне 200 мб приходится на апрель, внизу — на июнь, так что  $\psi \approx 60^\circ$ . Дополнительный расчет, не отраженный в табл. 35, показывает, что эти значения  $\psi$  и  $A/B$  соответствуют  $q \approx 0,20$  см/с и  $D \approx 4 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/с.

Далее, согласно табл. 36, среднее за год значение  $u$  у поверхности Земли, соответствующее последнему члену правой части (45.3), составляет примерно  $0,12u_0$ . При  $q = 0,20$  это дает  $D \approx 2,2 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/с, т. е. величину, еще несколько меньшую, чем  $D$ , оцененное по  $A/B$ .

Таким образом, периодические колебания озона распространяются в тропосфере вниз и затухают так, как будто турбулентность в ней довольно слаба.

Эти выводы намеченной здесь упрощенной теории следует более подробно сопоставить с данными наблюдений, проведенных в тропосфере в различных местах Земли с помощью самолетов и озонзондов.

#### § 46. Величина стока у поверхности Земли

Турбулентный поток озона вниз  $F$  должен быть равен в среднем скорости разрушения озона у поверхности Земли. Эту скорость можно полагать пропорциональной плотности озона  $\rho_3(0)$  при  $z=0$ , т. е.

$$F = D \rho_3 \frac{\partial r_3}{\partial z} \approx D \frac{\partial \rho_3}{\partial z} \Big|_{z=0} = q \rho_3(0).$$

Умножая последнее выражение на  $1,255 \cdot 10^{10}$  (если  $\rho_3$  выражено, как обычно, в мкг/м<sup>3</sup>), можно вычислить  $F$  как число молекул озона, распадающихся на 1 см<sup>2</sup> поверхности Земли в 1 с.

Константа  $q$ , как мы видели, имеет размерность скорости. О величине ее мы скажем подробнее ниже.

Регенер и Алдас провели ряд опытов по независимому определению величины  $q$  [345, 347]. Они брали ящик без дна из натянутой на раму тонкой майларовой пленки (пассивной по отношению к озону и практически не адсорбирующей его), ставили этот ящик на ту или иную почву, на поверхность воды и пр. В ящик вводилось определенное количество озона. Убытие  $\rho_3$  по мере разрушения озона при его контакте с поверхностью Земли регистрировалось непрерывно. Так удалось определить  $q$  над сухой почвой на Юго-Западе США, покрытой редкой травой, над влажной почвой, над пресной и морской водой, снегом и т. д. На рис. 55 приведены результаты этой серии опытов вместе с данными Гальбалли [219], Австралия, и Келли [256], Аляска, полученными путем непосредственного расчета турбулентного потока озона. Укажем здесь, что на

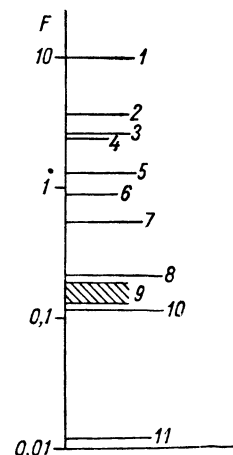


Рис. 55. Величины потока озона  $F$ , направленного к поверхности Земли [в  $10^{11}$  молекул/(см<sup>2</sup>·с)], над различными поверхностями.

1 — кусты можжевельника, 2 — тундра (Аляска), 3 — песок или сухая трава (Нью-Мексико), 4 — трава (Австралия), 5 — трава (Небраска), 6 — снег (Нью-Мексико), 7 — вода (пресная), 8 — морская вода (40° с. ш.), 9 — морская вода в тропических (верхний край полосы) и умеренных (нижний край) широтах, 10 — дистиллированная вода, 11 — чистый майлар.

диаграмме значению потока  $1 \cdot 10^{11}$  молекул/(см<sup>2</sup>·с) соответствует значение  $q = 0,2$  и т. д.

Далее Алдас попытался оценить общее количество озона, разрушающегося вблизи земной поверхности в различных широтных поясах (табл. 37). Он принял для этого приближенно, что  $q = 0,60$  см/с над сушей,  $0,04$  см/с над океаном и  $0,02$  см/с над снегом. Наибольшую неопределенность вносит недостаточное знание  $q$  для областей тропической растительности. Мы, в частности, можем напомнить наблюдения Е. В. Иосифовой, заметившей, что пихтовые посадки в районе Сочи заметно уменьшают  $\rho_3$  по сравнению с величиной, наблюдающейся над берегом моря. Поэтому в двух последних строках таблицы приведены значения, вычисленные в предположении, что расположенные в тропиках части континентов разрушают озон так же, как остальные их части (А), и в предположении, что в тропиках  $q$  в 5 раз больше, чем вне их (В).

В случае В глобальная скорость разрушения озона —  $8,6 \times 10^{29}$  молекул в 1 с — близка к величине образования озона в стратосфере, вычисленной Брюэром и Уилсоном (см. § 28).

Расчет разрушения озона близ поверхности Земли. По Алдасу

	Широта (°)							
	южная				северная			
	90—60	60—30	30—15	15—0	0—15	15—30	30—60	60—90
Океан (% от поверхности Земли)	4	17	9	10	10	8	9	3
Суша (% от поверхности Земли)	3	1	3	3	3	4	9	4
Плотность озона $\rho_3$ у поверхности (мкг/м <sup>3</sup> )	45	50	35	35	35	45	55	40
Поток $F$ над океаном { $\cdot 10^{10}$ молекул/(см <sup>2</sup> ·с) }	2,3	2,5	1,8	1,8	1,8	2,3	2,8	2,0
То же над сушей	1,1	37,5	26,2	26,2	26,2	33,8	41,2	30,0
Сток над водой (в $10^{29}$ молекул/с)	0,05	0,22	0,08	0,09	0,09	0,09	0,13	0,03
То же над сушей:								
А	0,02	0,19	0,40	0,40	0,40	0,69	1,89	0,61
В	0,02	0,19	0,40	2,0	2,0	0,69	1,89	0,61

Примечание. Общий сток в случае А равен  $5,4 \cdot 10^{29}$  молекул/с, в случае В —  $8,6 \cdot 10^{29}$  молекул/с.

Как видно из табл. 37, разрушение незначительно в южной полярной и умеренной зонах, велико везде в тропической зоне и в умеренной северной зоне. Избыток озона, производимый в тропической стратосфере, очевидно, в конечном счете должен попадать снова в тропический пояс уже в нижних слоях атмосферы, совершив циркуляцию через разрыв тропопаузы или через полярные области атмосферы, где преобладает нисходящее движение воздуха.

Эти расчеты следует считать, однако, весьма приближенными: оценки, сделанные другими авторами, приводили к меньшим величинам потока  $F$  и меньшей величине разрушения озона у поверхности Земли. Недавно Галбалли при наблюдениях в Австралии получил для полупустыни довольно высокое значение  $q = 1,1$  см/с, но оно, очевидно, относится лишь к малой части земной поверхности. В опубликованных в 1970 г. расчетах Фабиана и Юнге [436] учтено, что у поверхности Земли, при  $z=0$ , плотность  $\rho_3$  должна быть заметно меньше, чем на высоте  $z^*$ , где обычно производятся наблюдения приземного озона, так что

$$\varepsilon = \frac{\rho_3(0)}{\rho_3(z^*)} < 1.$$

В результате, по Фабиану и Юнге, глобальное разрушение озона у поверхности Земли равно всего  $(1,8 \div 3,0) \cdot 10^{29}$  молекул/год. Если при этом верно значение глобальной продукции озона в стратосфере, равное  $8 \cdot 10^{29}$  молекул/год, то нужно считать, что более половины этого количества разрушается не у Земли, а в верхней тро-

посфере, на что, по-видимому, указывают и вертикальные профили  $\rho_3$  вблизи озонопаузы.

Рассматривая выше значения  $F$  над различными поверхностями, мы не говорили о механизме этого разрушения, химического, каталитического или какого-либо другого. О нем мы пока почти ничего не знаем.

#### § 47. Образование озона в приземном слое. Электрические разряды

Характерный запах озона, возникающий при сильных электрических разрядах как в лаборатории, так и в природе, известен уже два века. Весьма давно такой разряд начали использовать в лаборатории и в технике для получения больших количеств озона, например, для очистки водопроводной воды. Роль же его атмосферного прототипа — тихого разряда или молнии — для образования озона оставалась долгое время в тени.

Еще в 1945 г. Добсон указал, что во время грозы общее количество озона может увеличиваться в 2 раза. Это замечание, однако, касалось скорее роли грозового холодного фронта, близ которого нисходящее движение заметно увеличивает общее количество озона.

В 1949 г. Дюфэй, наблюдая спектр нескольких разрядов молнии, обнаружил в нем полосы поглощения Геггинса (около 3200—3250 Å). Он вычислил по ним количество озона в атмосфере на пути между разрядами и наблюдателями, которое оказалось равным 0,3 см. Даже если предположить, что расстояние до молний было 10 км, плотность озона в тропосфере в этот момент была в 15 раз больше средней.

В 1954 г. А. Васси заметила, что плотность приземного озона при грозе может возрастать в 10 раз. Самым интересным в ее наблюдениях было следующее: начало нарастания плотности озона опережало на 3—4½ часа первые грозовые разряды [384]. Очевидно, озон образовывался главным образом тихим (коронным) разрядом.

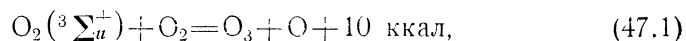
Саланаве в 1962 г. получил с помощью бесщелевого спектрографа спектр разряда молнии, произошедшего всего на расстоянии 0,85 км. Обработка этого спектра, сделанная Орвиллем [305], указала на значительное поглощение в области спектра 2812—2852 Å, соответствующее количеству озона 0,011—0,050 см. Было не выяснено, образовалось ли это довольно большое количество озона близ самой молнии либо при коронном разряде во всем нижнем слое тропосферы.

Тогда же Кренинг и Ней [265] смело высказали гипотезу, что молнии образуют в атмосфере Земли в общем столько же озона, сколько и ультрафиолетовая радиация Солнца. Умножив предполагаемое число молний (100 в 1 с) на приближенную энергию каждой из них ( $2 \cdot 10^{17}$  эрг) и на гипотетическую величину выхода озона (0,03), они получили число образующихся молекул озона, близкое

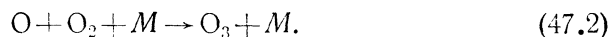
к оценкам Брюэра и Уилсона для стратосферы. Ясно, однако, что этот озон в тропосфере должен очень быстро уничтожаться, для того чтобы его концентрация там была мала (близка к наблюдаемой) и не создавала бы длительных местных увеличений плотности озона, например в тропических странах или летом в странах умеренной зоны.

Позднее в Валь-Жуайе Папэ-Лепин и Васси организовали параллельную регистрацию озона, грозových разрядов и медленных слабых возмущений электрического поля нижней атмосферы [313]. Они нашли, между прочим, что в течение 3 часов перед грозой в приземном слое образуется в среднем  $3 \cdot 10^{-5}$  мг озона в 1 с в 1 л воздуха. Создающий его тихий разряд происходит у верхушек деревьев, кустов и даже былинки травы. Разряд начинается, когда поле достигает 8—9 В/см. Ток разряда пропорционален квадрату силы поля, которое при грозе может достигнуть 200 В/см. При тихом разряде свободные электроны уносят значительную часть энергии разряда и могут вызывать различные атомные и молекулярные реакции в воздухе. К ним в случае молнии прибавляется эффект фотонов ультрафиолетовой части ее спектра.

Коротковолновое излучение разряда с  $\lambda \approx 2500 \text{ \AA}$  может создать возбужденные молекулы кислорода в состоянии  $O_2(^3\Sigma_u^+)$ , которое реагирует далее согласно



после чего может также произойти реакция

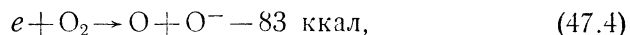


Такого рода фотохимический синтез озона в газе под высоким давлением применяется в технике.

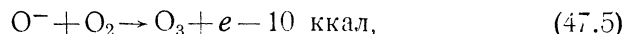
В разряде электроны могут диссоциировать молекулы кислорода



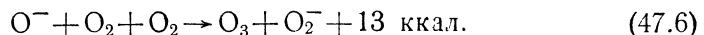
с затратой 59 ккал/моль. После (47.3) реакция (47.2) ведет к образованию озона. Для (47.3) нужны, однако, электроны с довольно высокой пороговой энергией 5,09 эВ. При более низкой энергии 3,6—5,09 эВ может происходить диссоциативное прилипание



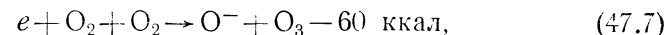
за чем может следовать либо (47.2), либо реакция



которая может быть довольно быстрой при 25°С. Ей может сопутствовать процесс

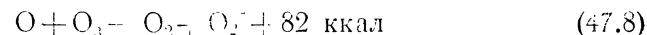


Возможны и реакции образования озона, не использующие атомы О, например

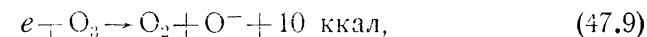


для которой пороговая энергия электронов равна 2,6 эВ. За (47.7) может опять-таки следовать (47.5) или (47.6), и расход энергии на образование озона может снизиться при этом до 30 ккал/моль.

Электроны и ионы  $O^-$  могут быть также разрушителями озонной молекулы при реакциях



и



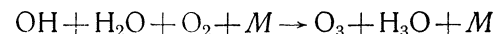
не требующих энергии активации и поэтому очень быстрых.

Если предположить, что при грозovém разряде выделяется  $2 \cdot 10^{16}$  эрг, то этой энергии было бы достаточно для того, чтобы при затратах энергии в 59 или 30 ккал/моль произвести 0,4—0,7 т озона. Следует, однако, помнить, что и в производственных условиях расход энергии на образование одного моля озона значительно больше 59 ккал, поскольку много ее тратится на образование окислов азота и пр. Эти же окислы азота образуются и при разрядах молнии, создавая ее так называемый «коричневый след».

В 1940 г. Отто и Беннет в лаборатории показали, что при токе тихого разряда силой 1 А с вольфрамовых острий образуется 2 мг озона в 1 л воздуха в 1 с. В природе разряд с верхушек деревьев равен примерно 2 мкА, и он должен был бы давать по этому расчету  $4 \cdot 10^{-6}$  мг озона в 1 л воздуха в 1 с, т. е. еще больше, чем наблюдали, например, Папэ-Лепин и Васси.

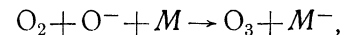
Нам необходимы, конечно, более подробные наблюдения атмосферноэлектрического поля и тока тихих разрядов в обычные и грозовые дни, чтобы иметь более ясное представление об их влиянии на озон.

Напомним здесь, что еще на московской конференции по атмосферному озону в 1959 г. В. Д. Решетов [105] высказал гипотезу, что озон может образовываться на поверхности малых капель воды или смоченных частиц аэрозоля в атмосфере. Поскольку молекулы воды могут быть частично диссоциированы на ОН и Н, на поверхности частиц аэрозоля может происходить реакция



с выделением около 35 ккал/моль.

В воде может происходить и полная диссоциация небольшого числа молекул на ионы  $2H^+$  и  $O^-$ , которые затем делают возможной реакцию





и озон, растворимый в воде, будет постепенно накапливаться в растворенном состоянии. При испарении и высыхании частиц аэрозоля озон будет выделяться в воздух.

В поддержку своей теории Решетов привел тот известный, но все-таки замечательный факт, что мокрое и высыхающее на открытом воздухе полотно (в том числе и при отрицательных температурах) заметно пахнет озоном. Решетов доказал непосредственным определением  $\rho_3$ , что вблизи такого полотна концентрация озона заметно повышается.

В настоящее время процессы, подобные описанным, уже поддаются количественному расчету по методам современной физической химии. Их роль в атмосфере, таким образом, может быть выяснена в будущем с помощью численных оценок.

## ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ОЗОНА

### § 48. Материал наблюдений

Величина общего содержания озона  $X$  в вертикальном столбце воздуха — это простейшая характеристика атмосферного озона. Она чаще всего используется для его изучения. Величина  $X$  наблюдается почти в 140 обсерваториях во всем мире одинаковым, хорошо проверенным методом с помощью достаточно однородных и сравнимых приборов. Данные об  $X$  систематически публикуются, доступны всем ученым и уже разработаны в литературе довольно подробно. В некоторых местах земного шара имеются очень длительные ряды наблюдений за общим содержанием, позволяющие изучить даже его вековые изменения.

Опыт показывает, что общее содержание озона характеризуется отчетливым сезонным ходом и географическим распределением. Последнее, с одной стороны, согласуется с некоторыми выводами фотохимической теории, а с другой — обнаруживает связь с общей циркуляцией атмосферы. Это значит, что для изучения географических и синоптических зависимостей озона можно с успехом использовать данные о его общем содержании.

Число наблюдающих озон обсерваторий систематически возрастает. В то время как для периода 1957—1959 гг. [134] мы могли использовать, несмотря на большие усилия ученых, затраченные на организацию Международного геофизического года, данные всего 58 обсерваторий, к 1969 г. число их достигло 138. Появились обсерватории на экваторе (Ган) и Южном полюсе (Амундсен-Скотт). В 1969 г. 28 пунктов наблюдений было расположено в южном полушарии (в 1958 г. их было всего 10), хотя последнее все еще освещено заметно хуже северного. Наиболее подробные данные мы имеем для пояса 40—60° с. ш.

Существенным пробелом всех данных об озоне является недостаток наблюдений на океанах, в особенности на Атлантике. Если исключить наблюдения на островах, расположенных непосредственно близ материков (как, например, Большая Елань на Сахалине, Гайбэй на Формозе или Уоллопс-Айленд у берегов США), то мы обнаружим, что часть океана между 40° ю. ш. и 40° с. ш. освещена наблюдениями пяти обсерваторий — на островах Торисима, Маркус, Кантон, а также Ган (Мальдивские острова) и Мауна-Лоа (Гавайские острова). За пределами этой широтной зоны в южном полушарии ведутся наблюдения в Веллингтоне в Новой Зеландии,

в Порт-Стэнли на Фолклендских островах и на островах Маккуори, Кергелен и Арджентайн.

Для океана этого все еще недостаточно, хотя наблюдения за озоном велись и во многих морских экспедициях [75, 103, 118] на советских и зарубежных исследовательских судах. Эти данные, однако, по объему значительно уступают стационарным наблюдениям, малосистематичны и, главное, разбросаны порой в труднодоступных изданиях. На этот пробел в организации озонметрических наблюдений нужно обратить большое внимание в будущем. Наблюдения озона на кораблях на всех трех океанах, вероятно, нетрудно организовать. Еще большую возможность заполнить такой пробел предоставляют спутники, которые уже обнаружили возникающие порой большие аномалии озона над тропической зоной Тихого и Атлантического океанов [250].

Заметен, конечно, и недостаток наблюдений в тропической зоне континентов. Между 20° ю. ш. и 20° с. ш. пока есть лишь девять пунктов постоянных наблюдений.

Зато и Арктика, и особенно Антарктика, освещены в отношении озона довольно хорошо. Особо интересны, конечно, данные станции Амундсен-Скотт (Южный полюс), наблюдавшей также и вертикальное распределение озона.

Принципиально говоря, для наблюдения озона очень большое значение имеют высокогорные обсерватории. Мы уже имели случай в главе IV говорить о тех больших помехах, которые создает для наблюдения озона атмосферный аэрозоль, влияние которого ослабевает лишь с высоты 2000 м. Такие наблюдения велись на Мауна-Лоа (3400 м), в Ункайо (Перу, 3350 м), в Кодайканале (Индия, 2240 м), на Эльбрусе (2150 м). Большой интерес имеют наблюдения в Ла-Пасе в Боливии (4100 м), пока еще немногочисленные.

Меньшее значение в этом смысле имеют наблюдения в Сринагаре (1590 м) и в Претории (ЮАР, 1370 м), расположенных на возвышенных плато, где запыленность воздуха далеко не исключена.

К сожалению, многие обсерватории наблюдали с большими перерывами, и в этом смысле наш материал весьма неоднороден. Лишь 28 обсерваторий имеют в интервале 1957—1969 гг. 10—13 полных лет наблюдений (Резольют, Тромсё, Рейкьявик, Леруик, Воейково, Орхус, Эдмонтон, Оксфорд, Камборн, Париж, Ароза, Бисмарк, Торонто, Владивосток, Алма-Ата, Саппоро, Винья-ди-Валле, Неаполь, Эльмас, Мессина, Татено, Кагосима, Дели, Кодайканал, Брисбен, Аспендейл, о. Кергелен, о. Арджентайн).

Здесь и далее нам придется неоднократно сравнивать выводы из ряда наблюдений за 1957—1969 гг., который мы примем за основную, с теми, которые мы сделали ранее по данным МГГ—МГС (1957—1959 гг.). Мы увидим, что различия средних значений  $X$  и т. д. довольно велики. Они могут, конечно, быть вызваны различием работавших в тот и другой период сетей станций, упомянутой временной неоднородностью рядов наблюдений и пр. Но следует

обязательно иметь в виду и возможное влияние солнечной активности, ибо 1957—1958 гг. приходились на период исключительно высокой активности, а последующий период включал «годы спокойного Солнца» (1964—1965 гг.).

#### § 49. Зависимость общего количества озона от широты

Приступая к исследованию закономерностей распределения и колебаний общего количества озона, мы начнем с многолетнего среднего распределения, представленные о котором дает приложение, составленное в виде таблицы средних значений  $X$  для отдельных обсерваторий и отдельных месяцев года за период 1957—1969 гг.

Здесь же мы приводим рассчитанные Н. А. Петренко многолетние средние значения  $X$  для отдельных месяцев и за год для широтных поясов шириной 5 или 10°, осредняя таким образом местные эффекты, например влияние континентов (табл. 38). Эту таблицу и следует рассматривать как простейшую схему географического распределения общего количества озона.

Таблица 38

Средние месячные зональные значения  $X$  (в  $10^{-3}$  см) за 1957—1969 гг.

Широтная зона	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
80—90° с.	354	397	465	467	410	333	306	268	273	279	318	292	349
70—80	372	409	454	443	414	348	322	279	282	296	313	324	344
60—70	358	393	418	420	381	317	281	275	279	294	301	310	335
55—60	379	422	431	412	379	338	318	306	291	293	304	323	348
50—55	372	405	412	401	378	346	332	315	297	293	309	324	350
45—50	365	383	389	378	347	332	314	311	291	283	294	340	336
40—45	350	369	377	370	349	326	300	290	288	280	294	313	326
35—40	325	343	345	339	340	317	301	292	284	278	283	306	313
30—35	288	301	309	310	317	317	300	290	282	271	277	286	290
20—30	242	252	274	284	282	270	258	260	257	258	251	243	259
10—20	241	251	267	277	267	257	264	271	275	263	256	251	263
0—10	226	232	250	247	250	243	244	—	—	—	—	—	—
0—10° ю.	258	257	256	257	260	266	258	258	262	257	252	246	255
10—20	259	260	269	259	257	257	256	261	268	272	268	268	262
20—30	270	264	247	265	264	270	275	283	295	299	290	279	276
30—40	290	284	278	280	291	302	310	320	336	327	310	297	305
40—50	322	325	302	300	320	332	353	356	370	367	344	342	332
50—60	352	312	305	318	324	343	345	360	390	404	378	339	348
60—70	322	301	297	281	275	292	300	294	322	347	369	344	295
70—80	324	304	305	294	284	282	313	308	312	329	370	355	317
80—90	313	290	270	288	288	278	283	285	292	307	358	353	291

Из табл. 38 видно, что в общем количество озона  $X$  велико в северных полярных широтах, в особенности между 70 и 75° с. ш., откуда оно убывает на юг. Значение  $X$  сравнительно очень мало в области 35° с. ш.—35° ю. ш. и затем снова нарастает к югу. Здесь его максимум находится около 50—60° ю. ш. Над Антаркти-

кой намечается новый «провал» — область пониженного количества озона. Такую же область, в более слабом виде, можно обнаружить временами и над Арктикой.

Такое распределение, общие черты которого известны уже давно, более 30 лет, отчетливее всего выражено в конце зимы и весной. Летом и осенью различия между полярными областями и тропической зоной ослабевают, хотя их общий характер сохраняется.

Рассмотрим подробнее зависимость  $X$  от широты (рис. 56). Область главного околополярного максимума озона северного полу-

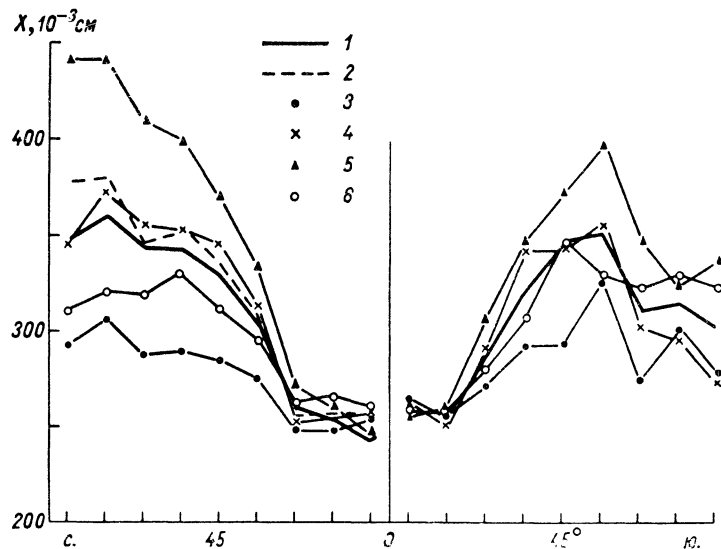


Рис. 56. Многолетний средний широтный ход содержания озона в северном и южном полушариях.

1 — средний за год (1957—1964 гг.), 2 — средний за год (1958—1959 гг.), 3 — осень, 4 — зима, 5 — весна, 6 — лето. Данные по всем сезонам — средние за 1957—1964 гг.

шария расположена заметно севернее, чем полагали ранее. В то время, когда число пунктов наблюдений в Арктике было ничтожно, Крэг, например, считал (1950 г.), что пояс максимума находится на  $60^\circ$  с. ш. Однако в 1965 г. А. Васси [392] уже указала, что максимум находится севернее, на  $75^\circ$  с. ш.

Этот широтный максимум озона начинает формироваться, по-видимому, в декабре, особенно усиливаясь в феврале, когда величина  $X$  буквально взмывает кверху. Максимум выражен отчетливо до мая включительно, но затем ослабевает и почти пропадает. Ось области максимума находится приблизительно на  $74^\circ$  с. ш., мало смещаясь в течение года.

В области околополярного максимума наблюдаются самые высокие средние месячные  $\bar{X}$  и средние суточные количества  $X$  озона.

За 1958—1969 гг. более 50 раз на обсерваториях этого пояса отдельные средние месячные значения поднимались выше  $500 \times 10^{-3}$  см (далее единицы измерения  $X$  не указываем). Наивысшие значения  $\bar{X}$  были отмечены на Диксоне — 598 (февраль 1965 г.) и 574 (май 1958 г.), в Якутске — 576 (февраль 1962 г.), в Якутске и Нагаево — 573 (февраль 1966 г.). Значения  $\bar{X}$  выше 500 наблюдались также и значительно южнее — в Свердловске ( $57^\circ$  с. ш.), Омске ( $55^\circ$  с. ш.) и Иркутске ( $52^\circ$  с. ш.).

Гораздо выше были значения  $X$  в отдельные дни. Уже в работе 1965 г. мы сообщали о повышении  $X$  до 645—656, наблюдавшемся 9—11 мая 1958 г. над Диксоном, и о «вспышке» озона, когда  $X$  достигло 640 над о. Хейса 17 мая 1958 г.

В период 1961—1969 гг. в северном полушарии между  $47^\circ$  и  $75^\circ$  широты около 100 раз наблюдались средние суточные значения  $X \geq 600$ , из них 11 раз  $X \geq 650$ . Все они пришлись на период с декабря по апрель. Рекордными были вспышки озона над Иркутском 17 марта 1965 г., когда  $X$  достигло 655, и над Диксоном 17 апреля 1969 г., где  $X = 673$ . Нередко сильные вспышки продолжались по несколько дней подряд, как, например, в Нагаево, где 11—15 февраля 1966 г.  $X$  превышало 600, а 14 февраля достигло 652. Другой пример наблюдался в Якутске, где 7—9 апреля 1963 г.  $X$  было выше 600, а 8 апреля поднялось также до 652, и т. д.

Иногда столь большие нарастания  $X$  охватывали значительные области. Во время упомянутой вспышки 11—15 февраля 1966 г.  $X$  поднималось выше 600 не только в Нагаево, но и в Якутске и Омске. Вспышка 7—10 апреля 1966 г. была отмечена на Диксоне и в Иркутске и т. д. В области сибирского антициклона, очевидно, происходят иногда обширные по площади «положительные» возмущения озоносферы.

Рекордными для земного шара были, однако, значения  $X$ , отмеченные в южном полушарии в Порт-о-Франсэ и на о. Кергелен 19—20 октября 1967 г. и достигшие соответственно 685 и 760.

По обе стороны пояса максимума горизонтальные градиенты  $X$  очень велики и достигают  $+60$  на  $5^\circ$  широты с его южной стороны и  $-80$  на  $5^\circ$  широты с северной, если считать областью положительного градиента ту, где  $X$  возрастает к северу.

При сравнении данных 1957—1959 гг. и современных заметно, что северный околополярный максимум озона был выражен во время МГГ значительно сильнее. Средние по широтным зонам значения  $X$  тогда поднимались в марте до 538 в зоне  $80-90^\circ$  с. ш. и до 502 в зоне  $70-80^\circ$ , там, где по современным данным мы имеем соответственно лишь 465 и 454. Подобные, хотя и более слабые различия имеются и в другие сезоны.

К югу от области максимума величина  $X$  уменьшается, вначале быстро, затем медленнее и вместе с тем неравномернее. По-видимому, существует слабый вторичный широтный максимум в зоне  $50-55^\circ$  с. ш., заметный почти в течение всего года. Он выражен наиболее хорошо в канадском секторе. В период с июля по

сентябрь упомянутый максимум становится главным, поскольку околополярный максимум в это время почти исчезает.

Очень важной чертой широтного распределения озона является резкое различие, как бы разрыв между полярными и умеренными зонами, с одной стороны, и тропической зоной — с другой. Сильное убывание  $X$  между  $45$  и  $25^\circ$  с. ш. отметил еще в 1952 г. Ланглю [272]. На возможность существования здесь разрыва в распределении озона указал в 1954 г. Раманатан, заметивший тогда, что «количество озона южнее  $30^\circ$  с. ш. относится к отдельному типу» [326]. Разрыв этот подробнее изучил автор совместно с Г. И. Кузнецовым в 1968 г. Различие между двумя зонами, как видно из рис. 56, действительно велико и создает впечатление как бы фронта или линии раздела. Последний располагается примерно на  $35^\circ$  с. ш., аналогичный ему раздел находится около  $30$ — $35^\circ$  ю. ш.

Между  $35^\circ$  ю. ш. и  $35^\circ$  с. ш. весь год располагается область сравнительно малого  $X$  — в среднем около 264. Она занимает 57% поверхности земного шара. Здесь озон очень постоянен весь год и, как мы видели в главе VII, слой озона расположен сравнительно высоко. В этой широтной зоне содержится около 52% всего озона атмосферы, а в сентябре — даже 55%.

Таким образом, половина озона атмосферы — это «тропический», малоизменчивый, находящийся в более высоких слоях стратосферы и стабилизированный фотохимическими процессами озон.

Другая половина делится примерно поровну между двумя «шапками» — между  $35$  и  $90^\circ$  широты, занимающими всего 43% поверхности Земли. Здесь слой озона расположен в общем сравнительно низко, он очень изменчив от сезона к сезону и даже от дня ко дню. В этих зонах, несомненно, происходят более сильные отклонения от фотохимического равновесия.

В тропической зоне горизонтальные различия озона невелики и градиенты его слабы и изменчивы во времени и пространстве, как это видно и из табл. 38. Вблизи экватора, но не совпадая с ним, проходит линия минимального количества озона, которую мы назвали в работе 1965 г. озонным экватором [134]. Тогда мы наметили, хотя и по небольшому числу имевшихся в ту пору наблюдений, положение озонного экватора между  $15$  и  $25^\circ$  с. ш. в период с мая по октябрь и между  $0$  и  $15^\circ$  с. ш. в остальную часть года. При этом мы учитывали наблюдения обсерватории Таманрассет в Сахаре ( $23^\circ$  с. ш.), где значения  $X$  были рекордно низкими (205 в среднем за год).

В настоящее время мы имеем несколько большее число обсерваторий, наблюдающих в тропической зоне, но обсерватория Таманрассет, к сожалению, давно прекратила свою работу. Для зоны  $23^\circ$  с. ш.— $26^\circ$  ю. ш., от Калькутты до Претории, характерны средние месячные значения  $\bar{X} = 230 \div 280$  и средние годовые 250  $\div$  260. Наиболее низкие, порядка 245, годовые значения  $\bar{X}$ , по-видимому, на о. Кантон ( $3^\circ$  ю. ш.). Летом южного полушария  $\bar{X}$  довольно низкое: в Дарвине ( $12^\circ$  ю. ш.) до 254 в январе и в Претории ( $26^\circ$  ю. ш.)

до  $252$  в феврале. Возможно, в это время озонный экватор над материком располагается значительно южнее, чем мы предполагали ранее.

Ниже, в главе XI, мы еще вернемся к очень интересному вопросу об озонном экваторе и его объяснении.

В южном полушарии, как мы уже сказали, южнее примерно  $30^\circ$  широты начинается снова сильное парастание  $X$ . Оно продолжается до зоны максимума, которая тут, однако, находится на гораздо более низких широтах, чем в северном полушарии. Наиболее высокие средние годовые значения  $\bar{X} = 368$  отмечены на о. Кергелен ( $49^\circ$  ю. ш.). Они лишь немного больше, чем в зоне максимума в северном полушарии, но область высоких  $X$  в южном полушарии охватывает более обширную широтную зону и ее вклад в общее количество озона в этом полушарии велик.

В октябре 1959 г. на о. Кергелен среднее месячное значение  $\bar{X}$  поднималось до 596, близко к той величине, которая наблюдалась в 1965 г. на Диксоне. 21 и 22 сентября 1959 г.  $X$  на о. Кергелен увеличилось до 660—662, а 19—20 октября 1967 г.  $X$  там, как мы уже упоминали, достигло мирового рекорда — 685—760.<sup>1</sup>

Заметим, что на о. Кергелен значения  $X$  в годы высокой солнечной активности (1957—1959) были значительно выше, чем в последующие годы, и эта разница (до 200 в октябре) была больше, чем соответствующие различия в северной полярной области. Приведенные рекордные величины  $X$  в 1967 г. тоже пришлось на период подъема активности.

От  $54^\circ$  ю. ш. к югу  $X$  в общем, хотя и неравномерно в разных секторах Антарктики, падает. Район Южного полюса, где находится станция Амундсен-Скотт (как раз под  $90^\circ$  ю. ш.), отмечен глубоким минимумом  $X$  (291 в среднем за год). Это как бы провал среди большой кольцеобразной зоны максимума  $X$ . В области полюса  $X$  наименьшее в течение полярной ночи и равно в среднем 282 с марта по август. Оно увеличивается затем резко до 358 весной (в ноябре) и составляет в среднем 319 за весенне-летний период (сентябрь—февраль).

Таковы самые общие глобальные черты широтного распределения атмосферного озона. Как мы видим, оно существенно различается в северном и южном полушариях.

Чтобы не возвращаться к этим общим характеристикам количества озона в атмосфере, оценим здесь и его полное содержание в атмосфере. В табл. 39 приведено среднее значение  $X$  отдельно для тропических зон ( $0$ — $35^\circ$ ) и для обоих полушарий ( $0$ — $90^\circ$ ).

Среднее для всего земного шара значение  $X$  равно 290,9. Полагая, что плотность озона при нормальном давлении  $\rho_{30} = 2,144 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> и что площадь на высоте 23 км над уровнем моря

<sup>1</sup> 23 марта 1968 г. на о. Кергелен было отмечено  $X = 749$ , но накануне там наблюдалось  $X = 583$ , а два дня спустя  $X = 283$ ; таким образом, непрерывный ход  $X$  не обнаруживался.

равна  $5,1377 \cdot 10^8$  км<sup>2</sup>, можно найти общее количество озона во всей атмосфере: в среднем оно составляет  $3,204 \cdot 10^9$  т.

В согласии с прежними оценками А. Васси, Кулькарни, Гуцина и нашей работы 1965 г. [134] мы обнаружили некоторое различие среднего  $X$  между северным (290,1 в 1957—1969 гг.) и южным (291,7) полушариями. Достигающее 2,6% различие существует в тропическом поясе (соответственно 260,6 и 267,3). Довольно многочисленные в последние годы наблюдения в Антарктике, приведшие к открытию упомянутого «провала» в области Южного полюса, заметно снизили наши оценки общего количества озона в южном полушарии. В 1957—1959 гг. здесь  $X=298$ , в период 1957—1969 гг. лишь 291,7. Кроме того, сказалось влияние солнечной активности, или, точнее сказать, различий 1957—1959 гг., по которым была сделана наша прежняя оценка, и последующего периода. Мы уже указывали выше, что в период 1957—1959 гг. значения  $X$  были особенно повышены в поясе максимума озона южного полушария.

Таблица 39

Среднее годовое общее количество озона  $\bar{X}$  (в  $10^{-3}$  см) для различных широтных зон (1957—1969 гг.)

Широта (град.)						Вся Земля (0—90°)
северная			южная			
0—35	35—90	0—90	0—35	35—90	0—90	
260,6	329,1	290,1	267,3	324,5	291,7	290,9

Рассмотрим распределение горизонтальных градиентов  $-\partial X/\partial \varphi$ . Оно интересно потому, что управляет горизонтальным переносом озона — транспортированием его потоками ветра либо крупномасштабной турбулентностью.

Можно сказать, что в общем между 75 и 35° с. ш. средний градиент  $X$  направлен на юг. При этом он наибольший в апреле (22 на 5° широты), потом резко убывает в июне—июле, достигает минимума в августе и начинает снова существенно нарастать начиная с ноября. По отношению к процессам переноса год может быть разделен на две части. С января по май направленный на юг градиент велик, больше 11 на 5° широты и, следовательно, северные ветры могут создавать большой перенос озона на юг, а смена циркуляции вызывать резкие изменения  $X$ . С июня по декабрь, наоборот, градиент мал, меньше 6 на 5° широты, и зависимость озона от ветра должна быть слабой, так же как и изменчивость озона от дня ко дню.

В тропической зоне горизонтальные градиенты озона незначительны и нерегулярны. Здесь существенная адвекция озона возникает лишь при обмене воздухом с более высокими широтами.

## § 50. Годовой ход общего количества озона

Форма годового хода общего количества озона известна весьма давно и всегда привлекала к себе внимание своим несходством с ходом других атмосферных явлений. В то время как температура, влажность, давление воздуха и т. п. на всех высотах следуют обычно с наибольшим запазданием за ходом солнечной радиации или меняются обратно ей, количество озона в северном полушарии достигает крутого максимума весной (около времени равноденствия) и затем уменьшается до минимума, весьма пологого, осенью.

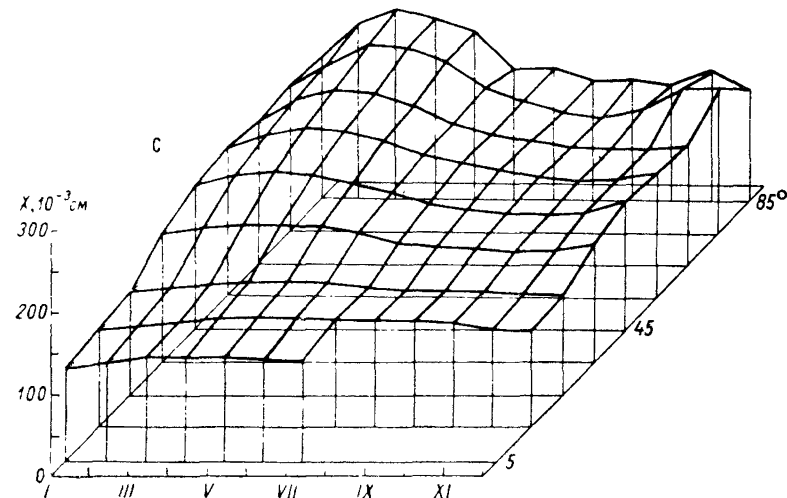


Рис. 57. Зависимость  $X$  от широты и сезона в северном полушарии (1957—1964 гг.).

Еще сложнее годовой ход озона в южном полушарии, где время максимума сильно меняется с широтой. На рис. 57 представлена графически зависимость  $X$  от сезона и широты, наглядно изображающая форму годового хода  $X$  в различных широтных зонах. Эта диаграмма построена по данным 1957—1964 гг., обработанным Н. А. Петренко.

Мы вычислили по таблице многолетних средних зональных значений  $\bar{X}$  время наступления максимума  $t_{\text{макс}}$ . Интерполируя кривую  $X(t)$  в окрестностях максимума, между точками  $t_1, t_2, t_3$ , по известной формуле Грегори—Ньютона

$$f(t_1 + x\omega) = f(t_1) + x \Delta_1 f(t_1) + \frac{x(x-1)}{1 \cdot 2} \Delta_2 f(t_1) \dots$$

(где  $\omega$  — интервал таблицы), дифференцируя по  $x$ , ограничиваясь двумя членами производной и приравнявая ее нулю, имеем

$$t_{\text{макс}} = t_1 + \omega \left( \frac{1}{2} - \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \right).$$

В табл. 40 приведены рассчитанные таким способом значения  $t_{\text{макс}}$  и месяц минимума, соответствующие величины  $X$  в те месяцы, когда  $\bar{X}$  достигает максимума и минимума, а также их разница — амплитуда годового хода.

Таблица 40

Годовой ход средних зональных значений общего содержания озона

Зона	$X$ в месяц максимума (в $10^{-3}$ см)	День максимума $t_{\text{макс}}$	$X$ в месяц минимума (в $10^{-3}$ см)	Месяц минимума	Амплитуда (в $10^{-3}$ см)
80—90° с.	465	6 IV	268	VIII	197
75—80	433	24 III	281	X	152
70—75	472	3 IV	279	IX	193
65—70	415	27 III	252	X	163
60—65	440	15 III	296	IX	144
55—60	431	11 III	290	IX	141
50—55	411	20 III	287	X	124
45—50	386	17 III	279	X	107
40—45	377	19 III	280	X	97
35—40	338	24 III	279	IX	59
30—35	313	26 V	268	X	45
20—30	282	5 V	243	XI	39
10—20	277	18 V	245	I	32
0—10	250	9 V	226	I	24
0—10° ю.	266	13 VI	244	XII	22
10—20	266	26 IX	256	I	10
20—30	297	3 X	262	II	35
30—40	339	14 IX	278	IV	61
40—50	369	22 IX	302	IV	67
50—60	402	8 X	304	III	98
60—70	372	14 XI	267	V	105
70—80	357	16 XII	281	VI	76
80—90	357	27 XI	280	VI	77

В северном полушарии ход озона сравнительно прост. В умеренной и полярной зонах максимум наблюдается в конце марта или в начале апреля, несколько раньше в зоне 55—60° и несколько позднее в околополярной зоне и на широтах 35—55°. Максимум количества озона высок (более 430) в зоне севернее 70° с. ш. и постепенно снижается до 320 на широте 35°.

Минимум  $X$  наблюдается в области севернее 35° с. ш. обычно в октябре, исключая околополярную область, где он, по-видимому, приходится на август. На сентябрь падает минимум в зоне 55—65°, где, как мы видели выше, и максимум  $X$  наблюдается сравнительно рано.

Замечательно, что глубина минимума по многолетним средним мало различается в умеренной и околополярной зонах, между 35 и 90°. Годовой минимум  $X$  находится здесь в пределах 268—296.

Другими словами, в период минимума озон распределен в этом поясе почти равномерно.

Амплитуда годового хода  $X$  велика в полярной зоне, где она достигает почти 200. Отсюда амплитуда уменьшается к умеренным и субтропическим широтам, сначала медленно, затем быстрее (рис. 58), почти параллельно убыванию амплитуды годового хода солнечной радиации.

Около 35° с. ш. форма годового хода  $X$ , как и само  $X$ , резко меняется. К югу от этой широты максимумы  $X$  резко уменьшаются и запаздывают, а также немного снижаются минимумы. Здесь,

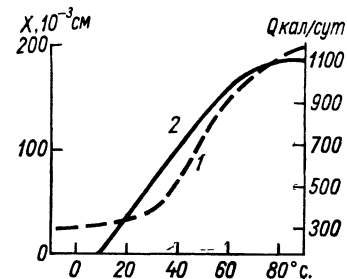


Рис. 58. Амплитуда годового хода  $X$  в зависимости от широты (1) и амплитуда годового хода прямой радиации Солнца  $Q$  в зависимости от широты (2).

в северном тропическом поясе, наибольшее количество озона наблюдается в мае — на два месяца позднее, чем в умеренном поясе. Амплитуда  $X$  тут сильно убывает: до 24 в северной тропической зоне и до 10 в южной.

Здесь на некоторых станциях намечается двойной ход  $X$ . Например, в Гане на Мальдивских островах (0° широты) минимум  $X$  наступает в декабре и мае, в Киншасе (4° ю. ш.) — в декабре и июле и т. д.

Таким образом, в тропической зоне радиационный контроль количества озона более отчетливо заметен. Этим она отличается от умеренной зоны, где резкие изменения озона не следуют ходу радиации.

Тропическая зона южного полушария примерно до 30° ю. ш. сходна с северной. Годовой ход озона тут небольшой, величины  $X$  низки и т. п. Но эта зона уже северной и слабее выражена: на 10—20° ю. ш. время максимума согласуется с временем максимума в умеренной зоне южного полушария, от которой, таким образом, тропическая зона «отгорожена» здесь слабее. Около 30° ю. ш. наблюдается резкий рост максимумов  $X$ , чем отмечается переход к умеренной зоне.

Южнее, в умеренной зоне южного полушария, отличия последнего от северного полушария становятся все сильнее и сильнее. Между 40 и 50° ю. ш. максимум еще приходится на время равноденствия, как и на севере, но южнее он смещается на октябрь, ноябрь и даже декабрь, т. е. на середину лета. Мы уже говорили выше, что над материком Антарктида есть как бы провал озона, не пополняемый притоком его из более низких широт. Вместе со своеобразным годовым ходом он создает впечатление, что озоносфера

Антарктиды является как бы замкнутой и самостоятельной, сравнительно легко отзывающейся на изменения радиации Солнца областью.

Замечательно и наличие в Антарктике вторичного, зимнего максимума в годовом ходе озона. Этот максимум описала в 1961 г. А. Васси [389], использовавшая, кроме наблюдений МГГ, также и старые наблюдения в Крайстчерче, Канберре и т. д. Она заметила, что севернее  $40^\circ$  ю. ш. зимний максимум исчезает и что он слаб и в околополярной области. По-видимому, вторичный максимум отсутствует в Халли-бей, Бэрде и на базе Амундсен-Скотт, т. е. между  $75$  и  $90^\circ$  ю. ш. Объяснить его пока трудно.

Таким образом, годовые изменения озона, как никакая другая его характеристика, очень сильно подчеркивают различие северного и южного полушарий, а также различия между умеренной и тропической зонами. Они выявляют также те пояса — тропическую зону и Антарктику, в которых изменения озона сравнительно самостоятельны и ближе следуют ходу радиации Солнца.

На эти основные явления годового хода накладываются некоторые второстепенные и менее устойчивые. Так, в умеренных или субтропических широтах северного полушария иногда заметен слабый вторичный (летний) максимум озона, о котором уже писал Крэг [172] в 1950 г. Мы изучили его подробнее в 1965 г. по данным ряда обсерваторий. Он сравнительно часто наблюдался в Ци-Ка-Вее близ Шанхая, временами — и во Владивостоке, а в последнее время — в Тайбэе на Формозе. Возможно, что этот максимум типичен для области летнего муссона Восточной Азии.

Другой интересной деталью являются изменения озона после его весеннего максимума над обсерваториями Арктики, Северной и Восточной Азии. Так, уменьшение  $X$  в это время здесь происходит как бы резкими скачками вниз, длящимися каждый раз всего 1—2 дня, причем нередко почти одновременно в обширной области. Например, в 1966 г. резкое уменьшение  $X$ , происшедшее 20—21 мая в Лонгйире (на Шпицбергене) и на Диксоне, 23 мая распространилось до Мурманска и Тромсё, 25—26 мая — до Якутска и Нагаево и в другую сторону — до Резольюта.

Такие явления, вероятно, говорят о быстрых изменениях общей циркуляции атмосферы.

## § 51. Другие периодичности озона

Замечательной чертой изменений общего количества озона являются колебания  $X$  с 26-месячным периодом, довольно сильные в тропической зоне.

Известно, что в тропическом поясе существует очень четкая периодичность ветра в стратосфере, меняющего свое направление с восточного на западное с периодом 26 месяцев. Для тропической стратосферы характерны также изменения температуры с периодом

26 месяцев. Хотя эти явления описаны очень подробно, физическая причина их еще совершенно неясна.

В 1964 г., открывая Международный симпозиум по атмосферному озону в Альбукерке (США), Раманатан посвятил свой доклад 26-месячному циклу и атмосферному озону [327]. Он обнаружил весьма отчетливо такой цикл в изменениях  $X$ , например, в Кодайканале (Индия,  $10^\circ$  с. ш.) и в Брисбене (Австралия,  $27^\circ$  ю. ш.). Колебания  $X$  находились в противофазе в северном и южном полушариях. В Кодайканале, в частности, максимум  $X$  пришелся на октябрь 1959 г., в Брисбене — на ноябрь 1960 г. Амплитуда этих колебаний была равна 6,2 в Дели, 9,4 в Кодайканале, 11,5 в Брисбене и 16 в Аспендейле. В гораздо более слабом виде и с запаздывающей фазой эти колебания, как обнаружилось позднее, распространяются и далее на север, до Арозы и Оксфорда ( $47$ — $52^\circ$  с. ш.).

Двадцатимесячный цикл озона рассмотрели также Энджелл и Коршовер [141]. Они показали, что амплитуда этого колебания относится к амплитуде годового колебания как 0,40 в Кодайканале, 0,28 в Ахмедабаде ( $24^\circ$  с. ш.), 0,06 в Риме ( $42^\circ$  с. ш.), 0,03 в Леруике ( $60^\circ$  с. ш.) и 0,01 в Тромсё ( $70^\circ$  с. ш.), резко убывая, таким образом, с широтой. Похоже на то, что 26-месячная волна озона распространяется, затухая и запаздывая, как сказано выше, из тропического пояса на север. Такие запаздывающие и затухающие в высоких широтах колебания озона обнаружены и в южном полушарии. При этом они происходят приблизительно параллельно колебаниям температуры.

Как показал в 1963 г. Роф [354], более высокие значения весеннего (сентябрьского) максимума  $X$  над Австралией наблюдаются при восточных течениях в тропической стратосфере, а более низкие — при западных. Коэффициенты корреляции в Аспендейле ( $38^\circ$  ю. ш.) на уровнях 27 и 30 км между  $X$  и ветром, считая скорость восточного ветра положительной, равны 0,80 и 0,83, т. е. изменения озона очень тесно связаны с изменениями тропической стратосферной циркуляции. Роф считает даже, что более сильное радиационное нагревание стратосферы в высоких широтах, где озона больше, в годы максимума 26-месячного цикла создает в стратосфере направленный с востока на запад усиленный термический ветер, и наоборот. Легко показать, что это рассуждение одинаково применимо и к южному, и к северному полушариям. Таким образом, по Рофу, 26-месячный цикл озона есть причина соответствующих изменений циркуляции атмосферы.

Возможно, наоборот, колебания озона являются результатом смены восходящих и нисходящих течений в циркуляции тропического пояса с периодом 26 месяцев. При этом, конечно, остается неясным, почему упомянутые течения заметны только в тропическом поясе и почти не обнаруживаются вне его.

Неоднократно высказывалось мнение, что после 1963 г. 26-месячный цикл в атмосфере Земли затух. По отношению к озону это неверно. Колебания его продолжают, хотя, может быть, и в менее правильном виде. На рис. 59 мы нанесли за 1958—1968 гг.

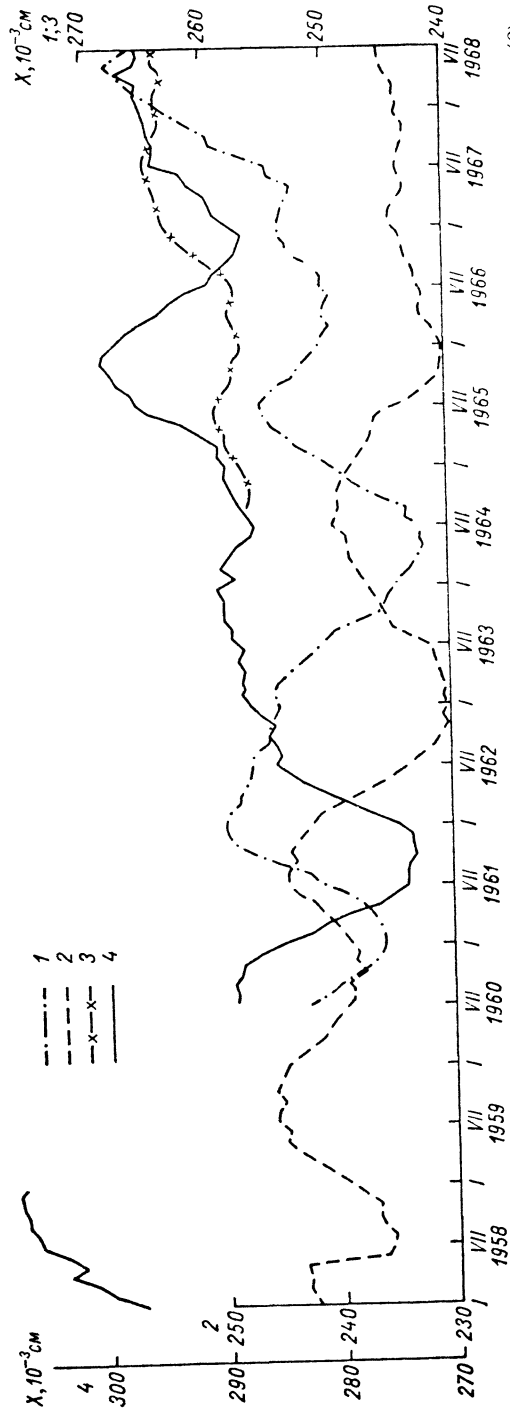


Рис. 59. Сглаженный методом 12-месячных скользящих средних ход озона в Ахмедабаде (1), Кодайканале (2), Уанкайо (3) и Брисбене (4). Шкалы для 2 и 4 — слева, для 1 и 3 — справа.

сглаженные путем вычисления скользящих 12-месячных средних величины  $X$  в Ахмедабаде, Кодайканале, Уанкайо и Брисбене. В Кодайканале максимумы  $X$  наблюдались в октябре 1959 г., июле 1961 г., июне 1964 г., феврале 1966 г. и мае 1968 г. со средним периодом 26 месяцев. В 1964—1967 гг. почти также менялось  $X$  и в южном полушарии, в Уанкайо.

Особого внимания заслуживает, конечно, возможное существование 11-летней периодичности в явлениях озона, т. е. зависимости от цикла солнечной активности. Известно, сколько труда (и с каким малым эффектом) было потрачено, например, на выяснение статистических связей температуры воздуха с солнечными пятнами. Изучение зависимости озона от пятен еще труднее, так как число обсерваторий, наблюдавших озон долгое время, невелико.

Наиболее детально периодичности в ходе озона — от 35-летнего брукнеровского климатического периода до двухлетней цикличности — рассмотрел в 1961 г. Рима [351, 352] на примере 34-летнего ряда наблюдений в Арозе, самого длинного из опубликованных в мире (тогда 1926—1959 гг.). Слабые колебания январских и апрельских значений  $X$  с периодом 11,2 года Рима обнаружил довольно ясно и нашел, что эти колебания происходили в противофазе с солнечными пятнами. 1930, 1941 и 1952 гг. оказались годами максимума озона. К ним мы добавили по новейшим данным еще максимумы 1963 г. (рис. 60). 1935, 1946, 1956 гг. были отмечены минимумом  $X$ . Коэффициент корреляции  $X$  с числом солнечных пятен оказался, по Рима, довольно высоким ( $-0,77$ ), а полная амплитуда этого 11-летнего колебания достигала в январе 6, апреле 12, составляя в среднем за год примерно 7.

Подобная связь, однако, нарушается в другие сезоны. В августе, например, максимумы озона приходились на 1936, 1948 и 1959 гг., в октябре — на 1933 и 1943 гг. Гипотеза о зависимости  $X$  от колебаний солнечного излучения, таким образом, не подтверждается.

Позднее Рангараджан [336], основываясь на наблюдениях индийских станций за 1957—1964 гг., нашел, что в тропическом поясе уменьшение озона началось с запозданием примерно на 2 года по сравнению с максимумом солнечных пятен 1957 г. Еще позднее Сехихара в Японии решительно заявил, что связи озона и солнечной активности нет вовсе [363]. Вероятно, эта проблема еще далека от решения.

Изучая 11-летний цикл озона, интересно, конечно, сравнить данные Международного геофизического года (1957—1959 гг.) и Международного года спокойного Солнца (1964—1965 гг.). Как известно, во время МГГ солнечная активность была наиболее высока за последние 200 лет. Относительное число солнечных пятен достигло в октябре 1957 г. 254, в то время как наивысший до тех пор максимум в 1778 г. не превышал 239. Наоборот, в 1964 г. был период, когда на Солнце не наблюдалось ни одного пятна.

Таким образом, различие активности в 1957 и 1964 гг. было очень велико.



Чтобы выяснить влияние солнечной активности на озон, можно, например, сравнить средние значения  $X$  по поясам в  $10^\circ$  широты, рассчитанные нами ранее для МГГ [134], и средние  $X$  за 1964—1965 гг., заимствованные у Божкова. При этом обнаруживается существенное понижение  $X$  в годы с малой солнечной активностью в высоких и умеренных широтах и увеличение в тропических широтах, где весной оно достигает 10%. Такая оценка, однако, не очень надежна из-за различия в методике расчета. В нашей работе 1965 г. средние  $X$  для рассматриваемого пояса вычислялись непосредственно по данным всех станций, расположенных в нем, а Божков

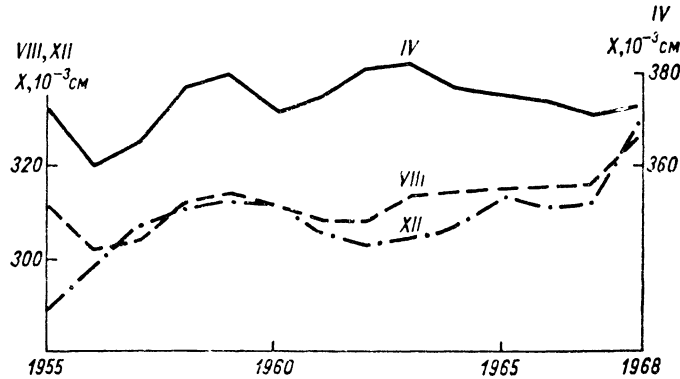


Рис. 60. Вековой ход  $X$  в Арозе. Апрель, август, декабрь, 1955—1968 гг. Сглажено по формуле  $(1+2+1)/4$ .

расчерчивал для каждого месяца синоптическую карту озона, с которой снимал значения  $X$  через каждые  $10^\circ$  широты и  $20^\circ$  долготы, и по ним уже вычислял среднее  $X$ .

Чтобы рассмотреть вопрос возможно более объективно, мы сравнили данные одних и тех же обсерваторий за периоды 1957—1959 и 1964—1966 гг. Для сравнения мы взяли как средние годовые количества  $X$ , так и  $X$  в наиболее характерные месяцы — январь, март (месяц максимума), июль и сентябрь.

Данные табл. 41 показывают, что период 1964—1966 гг. отличался на указанной 21 обсерватории в общем уменьшенным на 3—4% количеством озона по сравнению с 1957—1959 гг. Разница эта больше, особенно в марте, в высоких широтах северного полушария ( $\varphi > 40^\circ$  с. ш.) и в умеренных широтах южного. В тропическом поясе этот эффект меняет знак: в годы минимума активности Солнца там озона было больше, чем в годы максимума. Этот вывод согласуется и с тем выводом, который недавно сделал картографическим приемом Г. П. Гуцин [53] для средних годовых  $X$ .

Среднее количество озона по нашим данным во время МГГ составляло в северном полушарии 300, в южном 309, а за восемь лет с 1957 по 1964 г. было одинаковым в полушариях и равнялось 293. Таким образом, оно изменялось в эти годы в соответствии с ходом  $X$  в полярной зоне, а не в тропической, как это считал (см. выше) Божков.

Сопоставление общего количества озона (в  $10^{-3}$  см) во время Международного геофизического года (1957—1959 гг.) и Международного года спокойного Солнца (1964—1966 гг.) по широтным поясам

$\varphi$	Обсерватория	Период	I	III	VII	IX	Год
60—75° с.	Резольют, Тромсё, Рейкьявик, Леруик	МГГ	348	446	332	300	355
		МГСС	349	432	337	292	358
	Разность		—1	+14	—5	+8	—3
50—60	Воейково, Орхус, Эдмонтон, Оксфорд, Виньяди-Валле	МГГ	366	423	347	312	356
		МГСС	361	405	338	301	350
	Разность		+5	+18	+9	+11	+6
40—50	Ароза, Владивосток, Саппоро, Кемборн	МГГ	366	400	317	294	342
		МГСС	378	386	309	292	346
	Разность		—12	+14	+8	+2	—4
30—40	Эльмас, Мессина, Татенно, Кагосима	МГГ	330	350	306	297	318
		МГСС	328	358	313	299	323
	Разность		+2	—8	—7	—2	—5
10—30	Дели, Кодаяканал	МГГ	248	252	248	248	249
		МГСС	256	268	272	273	267
	Разность		—8	—16	—24	—25	—18
Южное полушарие	Аспендейл, Маккуори	МГГ	316	310	356	380	338
		МГСС	309	293	338	369	327
	Разность		+7	+17	+18	+11	+11

Подведем некоторые итоги. О существенной роли активности Солнца, увеличивающей количество озона в высоких широтах и уменьшающей его в низких, говорят как использованные в табл. 41 однородные ряды наблюдений, так и упомянутая выше карта Гуцина.

Об отсутствии такого влияния говорит сделанный Рима [351] анализ долголетнего ряда наблюдений в Арозе, охватывающего не один, а три цикла активности.

И сезонный ход, и широтные различия эффектов активности, обнаруженные Гуциным и нами, не соответствуют общему распределению лучистой энергии Солнца во времени и в пространстве. Гораздо теснее коррелируют эти эффекты с величиной  $x$ , ее изменениями в функции широты и сезона. Это значит, что влияние активности, если оно существует, распространяется в озонфере при участии тех же циркуляционных факторов, которые, как мы покажем в главах X—XI, столь существенны для распределения самого  $x$ .

Так или иначе, вопрос о механизме связи озон — солнечная активность еще более труден, чем вопрос о существовании такой связи.

В качестве курьеза, впрочем весьма поучительного, заметим, что в 1963 г. Аддерлей [138] опубликовал результаты кропотливого исследования о связи озона с фазами Луны. Обработав уже известный нам 34-летний ряд наблюдений в Арозе, он нашел, что весной во время полной Луны количество озона несколько меньше (в среднем около 269 по старой шкале), чем во время новой Луны (до 280).<sup>1</sup> В другие сезоны зависимость эта еще слабее. Аддерлей признал, однако, что эту связь довольно трудно объяснить и что ее создает какой-то «нераспознаваемый» (unrecognizable) фактор.

Подчеркнем тут большое различие двух путей исследования — физического и статистического.

В случае 26-месячной периодичности основная причина ее неизвестна, но наличие параллельных изменений ветра, температуры и озона подтверждает, что существует, несомненно, динамический процесс, определяющий весь этот комплекс явлений.

В случае 11-летней периодичности можно предположить существование определенных физических механизмов, например колебаний ультрафиолетовой или другой радиации Солнца, влияющей на озон. Действие таких механизмов очень сильно в более высоких слоях атмосферы (в ионосфере), и вполне вероятно, что существуют их отзвуки в более низких слоях.

Наконец, в случае лунного цикла нет сколько-либо приемлемой гипотезы о причине связи лунных фаз и озона. Это делает пока невозможным изучение таких зависимостей.

## § 52. Изменчивость общего количества озона

Наблюдая озон час за часом, день за днем много лет подряд в одном месте одинаковым прибором, мы обнаруживаем большую или меньшую изменчивость показаний нашего прибора. Эта изменчивость замечается на фоне общего годового хода озона. Она зависит, очевидно, от ряда причин:

а) от неизбежных случайных ошибок измерения (отсчета прибора)  $\varepsilon$ . Мера их, например среднее квадратическое отклонение  $\sigma(\varepsilon)$ , при хорошо организованных наблюдениях должна быть сравнительно постоянна;

б) от систематических ошибок прибора, например, зависящих от его температуры или от запыленности атмосферы. Хорошая методика наблюдений исключает их с помощью соответствующих поправок;

в) от изменений озона, связанных с кратковременными атмосферными процессами, вероятно, масштаба фронтов или циклонов (длительностью 1—5 сут);

<sup>1</sup> Данные, выраженные по старой шкале озонметрических наблюдений, приводятся к современным умножениям на 1,35.

г) от больших аномалий циркуляции атмосферы (смены ее типов), которые могут охватывать на долгие месяцы целые полушария.

Попытаемся оценить на одном примере порядок величины этих эффектов.

Предположим, мы сделали по прибору два отсчета  $X_1$  и  $X_2$  через малый промежуток времени  $\Delta t$ , настолько малый, что можно считать изменения истинной (вероятной) величины  $X$  линейными в пределах всех рассматриваемых  $t$ . Обозначим через  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  отклонения величины  $X_1$  и  $X_2$  от их вероятных значений  $X_{01}$  и  $X_{02}$ . Поскольку

$$X_{02} = X_{01} + b \Delta t,$$

(где  $b = \partial x / \partial t$ ), то, повторяя такие пары отсчетов с одинаковым интервалом  $\Delta t$  много раз, мы должны найти (если изменения  $X$  и  $b$  независимы и  $b$  не меняется систематически со временем), что

$$\sigma^2(X_1 - X_2) = 2\sigma^2(\varepsilon) + \Delta t^2 b^2.$$

Устремляя  $\Delta t$  к нулю, мы сможем таким образом определить  $\sigma(\varepsilon)$  — среднее квадратическое отклонение единичного наблюдения.

Для примера мы использовали наблюдения Дзевульской-Лосевой [204] за 1967 г. в Бельске (Польша) по спектрофотометру Добсона. Мы имеем все основания считать эти наблюдения очень тщательными. В Бельске проводилось ежедневно до пяти—семи наблюдений общего количества озона  $X$ . Беря пары наблюдений  $X$ , разделенные интервалом  $\Delta t = 1$  ч, затем пары с  $\Delta t = 2$  ч и т. д. (неперекрывающиеся интервалы), мы рассчитали данные табл. 42.

Таблица 42

$\Delta t$ ч	Значения $\sigma^2(X_1 - X_2)$						$\sigma^2(b)$
	0,5	1	2	3	4	5	
Весна (февраль—апрель)	78,6	80,1	212,6	243,9	—	—	20,1
Лето (июнь—август)	—	68,6	92,5	60,9	124,5	205,5	5,46

Экстраполируя по методу наименьших квадратов до  $\Delta t = 0$ , мы находим из табл. 42, что  $2\sigma^2(\varepsilon)$  равно 50,3 летом и 82,1 весной. Отсюда получается, что средняя квадратическая ошибка одного наблюдения по спектрофотометру Добсона равна соответственно 5,0 и 6,4. Это и есть та ошибка прибора, которая входит во все наблюдения атмосферного озона.

Соответственно средняя квадратическая величина изменения  $X_0$  за 1 ч равна 2,34 летом и 4,49 весной.

Очень интересен вопрос о том, существуют ли в атмосфере озонные облака такого размера, что их прохождение длится десятки минут или немногие часы.

Еще в 1939 г. Шалонж пытался обнаружить такие облака, наблюдая ночью спектр нескольких звезд в различных частях неба. В 1955 г. Петцольд и Чернер [312] описали «дыру» в озоновом слое, наблюдавшуюся в районе Цугшпитце (Австрия). Очень резкий край ее был отмечен в 8 ч 27 мин 17 ноября 1955 г. в 130 км к юго-востоку от Цугшпитце, затем  $X$  упало со 150 до 90 (!). После перерыва в наблюдениях в 11 ч 40 мин снова было отмечено  $X = 160$ , т. е. «дыра» уже прошла.

Было бы очень важно знать, существует ли тонкая структура озонового слоя, облачная или турбулентная. Если она есть, то нужно проводить более частые наблюдения в дни, благоприятные для возникновения такой тонкой структуры.

Переходим к статистическому рассмотрению изменчивости озона от дня ко дню (изменчивости средних суточных значений  $X$ ). В табл. 43 приведены средние квадратические отклонения  $\sigma(X)$ , рассчитанные нами для Резольюта, Бельска и Гана по наблюдениям 1966—1967 гг., дополненные данными индийских станций Сринагар, Дели и Кодайканал и данными Оксфорда за 1958 г., обработанными Рангараджаном.

Мы видим, что  $\sigma(X)$  достигает 42—57 в январе—марте в полярной и умеренной зонах и уменьшается там в июле до 14—16. Осенью изменчивость тоже невелика, но в ноябре—декабре она начинает существенно возрастать и достигает максимума зимой или в начале весны. Такой ход отражает одну из важнейших черт режима озона — большую активность процессов, влияющих на его общее количество, весной и малую активность летом и осенью. Поскольку  $\sigma(X)$  возрастает в месяцы с большим широтным градиентом  $X$  и убывает вместе с последним, возникает мысль, что изменения  $X$  происходят в значительной мере благодаря переносу озона горизонтальными потоками воздуха.

Различия  $\sigma(X)$  весной и летом соответствуют оцененным выше различиям  $\rho(b)$  — скорости изменения  $X$  в эти сезоны.

Замечателен также вторичный максимум изменчивости, наблюдающийся в июле или августе. Он свидетельствует о некотором усилении горизонтального переноса озона в это время. Возможно, что наблюдающийся иногда летний вторичный максимум  $X$  (мы упоминали в [134], например, о случаях появления муссонного максимума в Ци-Ка-Вее) есть результат такого кратковременного усиления адвекции озона.

Как видно из табл. 43, южнее 30° с. ш. междусуточная изменчивость резко уменьшается: количество озона тут гораздо постояннее, чем в более высоких широтах. Чем ближе к экватору, тем слабее колебания  $X$ . В Кодайканале, например, в ноябре  $\sigma(X)$  уменьшается до 2,4. В тропиках озон так же постоянен, как ветры и погода.<sup>1</sup>

В то же время в данных Дели и Сринагара, а в слабом виде и в данных Кодайканала и Гана весной еще заметно небольшое

<sup>1</sup> 7—10 апреля 1966 г. в Гане наблюдался резкий рост  $X$ , увеличивший, в частности, и  $\sigma(X)$  в этом месяце. Ниже, в главе X, мы укажем примеры синоптических процессов, приводящих к возрастанию  $X$  в тропической зоне.

Таблица 43

Междусуточная изменчивость озона. Среднее квадратическое отклонение средних суточных значений  $X$  (в  $10^{-3}$  см)

Обсерватория	φ	Годы	Месяцы											
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Резольют	75° с.	1966—1967	—	—	44,0	38,2	22,9	17,0	14,2	27,4	17,1	25,2	—	—
Оксфорд	52	1958	57,3	50,0	37,1	33,7	24,4	20,6	22,9	18,8	16,5	24,3	29,4	51,4
Бельск	51	1966—1967	31,9	41,2	42,3	39,4	27,9	21,0	14,2	17,6	16,8	21,5	26,8	38,1
Сринагар	34	1958	12,5	11,1	20,8	15,3	13,1	7,5	7,9	8,4	7,6	13,8	13,8	11,3
Дели	29	1958	14,1	19,7	20,5	16,2	12,2	15,8	10,3	9,7	10,6	11,5	9,1	10,7
Кодайканал	10	1958	5,7	6,7	5,0	5,3	6,4	7,5	4,5	4,8	4,8	3,2	2,4	3,6
Ган	0	1966—1967	11,0	8,6	13,8	22,4	5,9	7,3	6,3	9,5	—	—	—	—

Таблица 44

Средние квадратические ( $\sigma$ ) и вероятные ( $\nu$ ) отклонения значений  $X$ , вычисленных за один месяц, от многолетнего среднего (в  $10^{-3}$  см)

Обсерватория	Годы	Пара-метр	Месяцы												Год
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Ароза	1926—1959	$\sigma$	21,2	22,0	21,1	19,4	14,0	11,1	9,7	9,7	11,7	10,8	9,4	14,8	9,1
		$\nu$	14,3	14,8	14,2	13,1	9,4	7,4	6,6	6,6	8,0	7,3	6,3	11,3	6,1
Тромсё	1935—1959	$\sigma$	69,9	54,4	33,2	23,5	17,8	14,3	12,4	13,8	9,2	28,1	49,7	18,9	
		$\nu$	47,2	36,7	22,8	15,8	12,0	9,7	8,4	9,3	6,2	18,6	33,5	12,8	
Ци-Ка-Вей	1932—1942	$\sigma$	19,4	15,4	10,3	15,2	12,7	19,5	6,3	8,2	7,0	11,9	8,9	6,2	
		$\nu$	13,1	10,4	6,9	10,3	8,5	13,1	4,2	5,5	4,7	8,0	6,1	4,2	

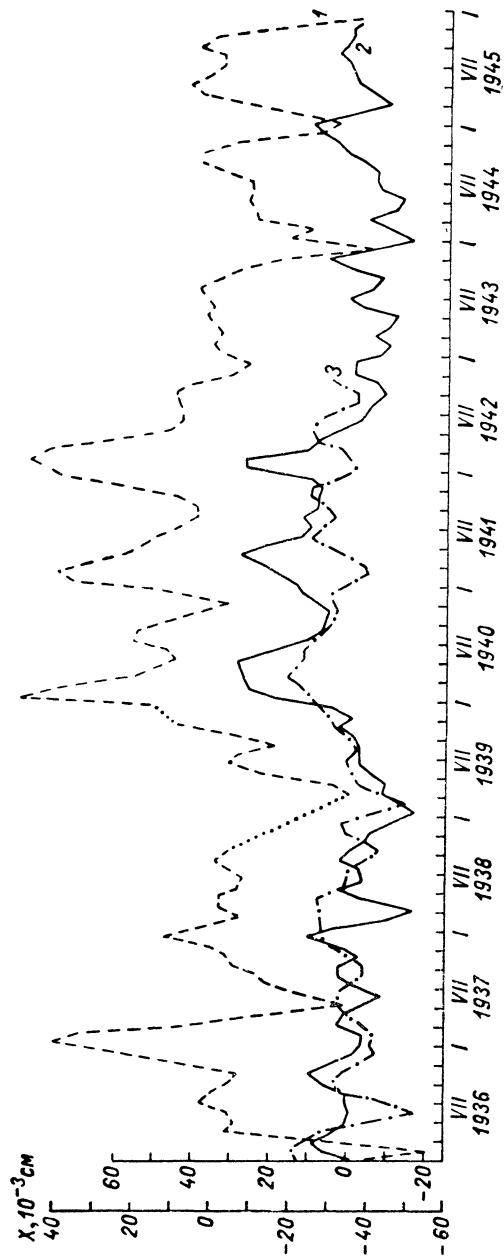


Рис. 61. Сглаженный ход аномалий общего количества озона, 1936—1945 гг.  
1 — Тромсё, 2 — Ароза, 3 — Ци-Ка-Вей. Левая шкала для Тромсё, правая — для Арозы и Ци-Ка-Вей.

увеличение  $\sigma(X)$ . Это как бы отзвук весеннего максимума изменчивости умеренной зоны. Очевидно, обмен воздухом с последней немного сказывается в тропической зоне.

Отклонения средних месячных значений  $\bar{X}$  от многолетнего среднего характеризуют многолетнюю изменчивость озона. Вычисление соответствующего среднего квадратического  $\sigma_m(X)$  и вероятного отклонения  $v=0,67\sigma_m(X)$  позволяет оценить точность многолетнего среднего  $\bar{X}$ , вычисленного, скажем, за 10 или 20 лет наблюдений.

Заемствованная из нашей работы [134] табл. 44 показывает, что в средних широтах вероятная ошибка  $\bar{X}$ , выведенного за один месяц наблюдений, меняется от 7 в «спокойные» летние месяцы до 15 в месяцы наибольшей изменчивости. В околополярных широтах  $v$  зимой и весной втрое больше, чем в умеренных; это указывает, что источник больших и длительных изменений озона находится именно здесь. Летом же озон околополярной зоны столь же устойчив, как и в других широтах.

В субтропической зоне, в Ци-Ка-Вее ( $31^\circ$  с. ш.), весь год изменчивость примерно на 30% меньше, чем в умеренной.

Небольшое увеличение изменчивости в августе или сентябре, которое мы выше обнаружили по средним суточным значениям, заметно и в средних месячных, особенно по данным Ци-Ка-Вей.

Самостоятельный интерес представляет изучение векового хода атмосферного озона. Уже давно обнаружено существование длительных и охватывающих обширные области земного шара аномалий озона. Приведенное выше сравнение материалов МГГ дало пример такой аномалии, хотя и слабой, но охватывающей всю планету.

В работе [134] мы указывали, что в Арозе за 30 лет наблюдений было 11 случаев, когда положительная аномалия озона продолжалась подряд 4 месяца и более. В 1960—1967 гг. к ним прибавилось еще четыре случая длительных положительных аномалий, а к прежним 11 случаям отрицательных аномалий продолжительностью по 4 месяца и более присоединилось еще три аналогичных случая.

Таким образом, нередки аномалии озона, сохраняющиеся много месяцев подряд.

Наибольшая и самая длительная положительная аномалия озона наблюдалась над Западной Европой в 1940—1942 гг. Она была очень сильна, и ее нужно рассмотреть подробнее (рис. 61). Над Арозой повышение  $X$  началось в январе 1940 г. и прошло тремя большими волнами, максимумы которых пришлось на апрель 1940 г. (+33), май 1941 г. (+30) и на начало 1942 г. (+38). В Тромсё положительные аномалии были в это время еще выше — до +77. Они начались несколько ранее (в октябре 1939 г.) и продолжались дольше, чем в Арозе, — до конца 1942 г. Замечательно, что положительные аномалии, хотя и более слабые, наблюдались в это время и на другой стороне земного шара — в Ци-Ка-Вее, достигнув +18 весной 1940 г.

Заметная положительная аномалия озона продолжалась, по данным Арозы, почти весь 1960 г. и достигала +26 в марте этого года. Следующая такая аномалия охватила первые восемь месяцев 1963 г.

Аномалии озона, охватывающие целое полушарие, показывают, что озон может быть связан с аномалиями строения или циркуляции атмосферы самого большого масштаба.

### § 53. Корреляционные связи озона с метеорологическими элементами

Попытки связать статистические изменения озона ото дня ко дню с колебаниями температуры и давления воздуха очень стары. Еще в 1930 г. Добсон открыл, что холодные вторжения вызывают рост количества озона. В 1937 г. Митхэм по наблюдениям в Оксфорде обнаружил отрицательную корреляцию  $X$  с давлением воздуха как в тропосфере, так и в стратосфере и положительную — с температурой стратосферы. Коэффициент корреляции с температурой  $r(X, t)$  достигал +0,59.

В 1954 г. Иохансен вычислил коэффициент корреляции (КК) между количеством озона и температурой над Тромсё (Норвегия), в области, где вообще изменчивость  $X$  огромна (табл. 45).

Таблица 45

Коэффициент корреляции  $r(X, T)$  между озоном и температурой на высоте 6 км (в тропосфере) и 12 км (в стратосфере). Тромсё, 1941—1944 гг.

	XII—I	II—III	IV—V	VI—VII	VIII—IX	IX—XI
$r(X, T_6)$	—0,314	—0,481	—0,604	—0,601	—0,558	—0,448
$r(X, T_{12})$	—0,290	+0,470	+0,594	+0,536	+0,517	+0,339

Связь увеличений количества озона с похолоданиями в тропосфере и с потеплениями в стратосфере подтвердили и позднейшие исследования. Дютш в 1962 г. показал, что также существует связь между температурой и количеством озона в отдельных слоях. По еще невыясненной причине, однако, эта связь слабее, чем с общим количеством озона (КК составляет в среднем за год от —0,42 до —0,34). Особенно убывают такие КК на больших высотах (28—32 км) летом.

Иохансен тоже нашел отрицательную связь  $X$  с давлением воздуха  $p$ , в особенности с  $p$  на высотах 6—9 км. Однако отсюда еще далеко до вывода (хотя так думали многие исследователи), что озон накапливается в циклонах и разрушается в антициклонах.

Замечательно, что связь  $X$  с температурой, такую же, как в морском климате Англии и Норвегии, обнаружила О. А. Липатова (Кара) в Иркутске, в области крайне континентального климата. Здесь коэффициент корреляции  $X$  с температурой на высоте 3 км достигает —0,70 в мае, —0,68 в сентябре, а на высоте 12 км +0,46 в мае и +0,66 в сентябре. Можно только пожалеть, что Кара не рассмотрела отдельно период господства сибирского антициклона, когда температура в Иркутске может опускаться до —50°С и ниже и количество озона возрастает до 600.

Корреляция  $X$  с давлением в Иркутске оказалась также отрицательной, хотя соответствующие КК невелики — до —0,33 (июнь) на высоте 3 км и еще меньше (порой они переходят в положительные) на высоте 20 км. Физический смысл таких корреляций, очевидно, разный в Европе и Восточной Сибири, и отсюда ясно, что метод корреляций вряд ли много скажет нам о связи озона с движением тропосферы и стратосферы.

Несколько большее физическое значение имеет корреляция  $X$  с высотой тропопаузы  $H_T$ . Соответствующий КК по Митхэму равен —0,59, по Иохансену — от —0,123 зимой до —0,642 весной. Эта связь имеет простой смысл: как мы видели в § 49, в полярном воздухе  $X$  велико, в тропическом мало, а значения  $H_T$ , наоборот, низки и высоки соответственно. Отрицательный КК между  $X$  и  $H_T$ , таким образом, отражает эффект смены масс воздуха различного происхождения над данной точкой.

Как и всегда, знание статистических связей становится ценным с того момента, когда выясняются стоящие за ними физические механизмы. Поэтому корреляции, подобные описанным выше, приобретут для нас существенный интерес тогда, когда мы получим представление о динамических факторах, влияющих одновременно на озон, температуру и давление воздуха.

### § 54. Географическое распределение озона

До сих пор мы изучали распределение озона так, как будто оно зависит лишь от широты и времени года — от соларных факторов. Теперь нам пора перейти к географическому исследованию, к изучению различий озона над океанами и континентами, в областях преобладающего низкого и высокого давления воздуха и т. д.

Мысль о том, что количество озона может зависеть от местных условий, не нова. Еще в 1934—1935 гг. наблюдения Барбье, Шалонжа и Э. Васси в Абиско (Швеция, 68° с. ш.) [145] обнаружили, что вторжения полярного воздуха приводят к резкому увеличению  $X$ , т. е. существуют сильные влияния воздушных масс на озон. Несколько позднее Э. Васси [393] во время наблюдений в Ифране (Марокко, 34° с. ш.) нашел, что и в этих южных широтах существует эффект полярных вторжений, а также, что здесь происходят очень большие понижения  $X$  (до 160) при затоке сахарского

(континентального тропического) воздуха. Мост между наблюдениями озона и понятиями динамической климатологии, таким образом, был переброшен.

В 1950 г. Халек обнаружил летом в Кабуле (Афганистан) исключительно низкие значения  $X$  (до 120), которые совершенно не укладывались в известную уже тогда среднюю зависимость  $X$  от широты [257]. Их можно было объяснить только местными причинами.

В большой работе «О количестве атмосферного озона и его отношении к метеорологическим условиям» (1952 г.) Лангло рассмотрел уже некоторые географические связи озона. В этой работе, однако, еще доминировала идея, что озон зависит главным образом от широты.

Эпохой в этой проблеме стал обширный доклад Раманатана «Атмосферный озон и циркуляция атмосферы» [328], которым открылась в 1954 г. конференция Международной ассоциации метеорологии и физики атмосферы в Риме. Автор указал в докладе на ряд метеорологических явлений — струйные течения и их положение, разрыв тропопаузы, обмен воздуха между широтами и т. д., от которых должно зависеть распределение озона. Проблему связи озона с циркуляцией атмосферы Раманатан поставил, таким образом, очень широко.

В 1959 г. Кулькарни, Раманатан и Ангреджи [269], сравнивая наблюдения в Сринагаре и Дели (Индия) и Татено (Япония) с данными некоторых других обсерваторий, нашли, что «плоскогорья Азии играют важную роль в распределении озона» и что там «озон в верхней части тропосферы более подвержен разрушению... при соприкосновении с паром и другими веществами, приносимыми снизу». В докладе на московской конференции по озону осенью 1959 г. [77] и в статье [76], опубликованной, как и этот доклад, в 1961 г., Г. И. Кузнецов доказал, что среднее  $X$  уменьшается существенно в глубине континента (например, на Кавказе и особенно в Алма-Ате) по сравнению с его окраинами. Этот эффект, наблюдаемый главным образом летом и названный позднее континентальным, был открыт, таким образом, независимо в Индии и СССР. Упомянутые наблюдения в Кабуле, очевидно, также подтверждали его существование.

В 1961 г. Лондон [278] представил Международному симпозиуму по атмосферному озону в Арозе первые, насколько нам известно, средние карты распределения озона над северным полушарием. Карты были составлены отдельно для весны и осени, причем были использованы все наблюдения, проведенные до 1959 г. включительно (рис. 62). На этих картах обнаружилось три основных континентальных максимума — над северо-востоком Америки ( $X > 460$ ), Северо-Восточной Европой ( $X > 420$ ) и Северо-Восточной Азией ( $X > 420$ ). Для них автор предложил удачное название «озонные гребни». Они были выражены много лучше весной, чем осенью.

Эти первые карты, правда, были в некоторой степени гипотетическими. Так, например, для проведения изолиний озона в Северо-

Восточной Азии, указавших на существование там гребня, автор опирался лишь на наблюдения 1957—1959 гг. на о. Диксон, о. Хейса и во Владивостоке, на аналогию с американским гребнем и на общие соображения, подобные упомянутым идеям Раманатана. Тем не менее общая схема распределения озона на картах Лондона оказалась правильной.

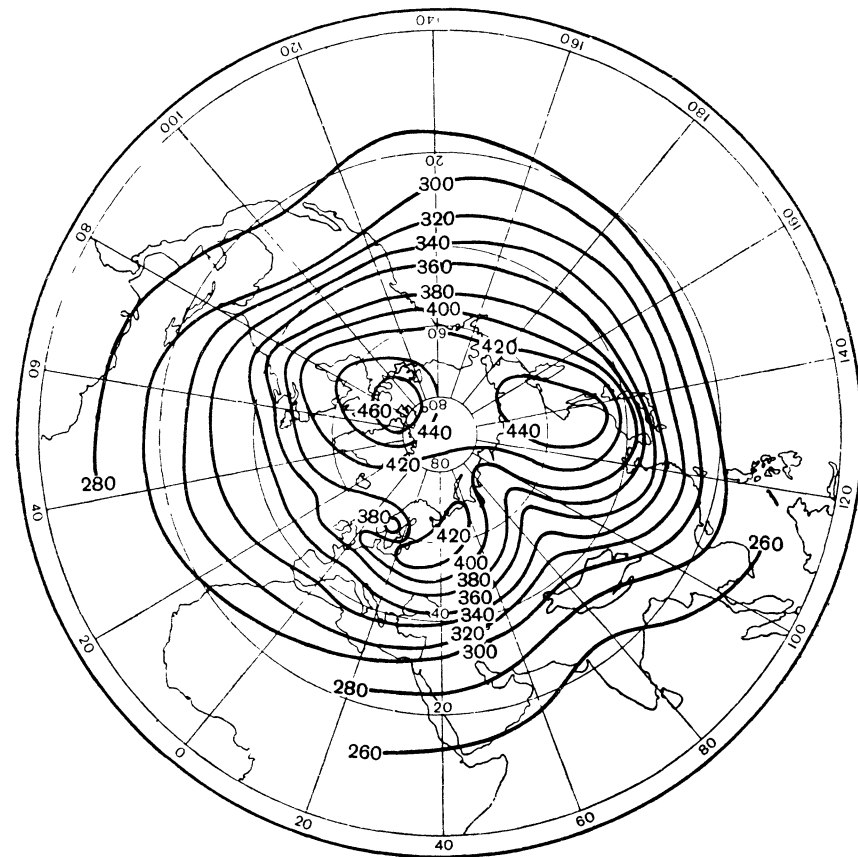


Рис. 62. Среднее распределение общего количества озона (в  $10^{-3}$  см) над северным полушарием. Весна. По Лондону, 1961 г.

Интересно, что Лондон нарисовал над Средней Европой, в области, лучше других освещенной наблюдениями, местный минимум озона, существование которого, однако, опровергли все последующие составители карт озона.

Как следует из карт Лондона, он предполагал, что южнее  $35^\circ$  широты происходит довольно равномерное убывание  $X$  к югу, т. е. разрыв в поле  $X$  на  $30^\circ$  широты, открытый Раманатаном еще за 7 лет до этого, не нашел своего места на упомянутых картах. Это вызвало, в частности, возражения Раманатана после доклада

Лондона в Арозе. Раманатан указал, что наименьшие значения  $X$  наблюдаются не на экваторе, а над северо-западом Индии во время летнего муссона.

В 1968 г., используя данные мировой озонметрической сети по 1964 г. включительно, Г. И. Кузнецов и А. Х. Хргиан [82] рассчитали широтное распределение озона отдельно для европейского долготного сектора ( $45^\circ$  з. д. —  $60^\circ$  в. д.), азиатско-тихоокеанского ( $60^\circ$ — $160^\circ$  в. д.) и американского ( $160^\circ$  в. д. —  $45^\circ$  з. д.). В качестве границ этих секторов были выбраны оси основных ложбин низкого давления воздуха на средней карте уровня 100 мб.

В азиатском секторе зимой и весной полярный максимум в поясе  $60^\circ$ — $70^\circ$  с. ш. оказался гораздо более интенсивным ( $X=472$ ), чем в европейском и американском (380 и 369 соответственно). В последнем центр максимума оказался сдвинутым значительно к югу (до  $50^\circ$ — $60^\circ$  с. ш.) по сравнению с азиатским.

Составленные для той же работы ежемесячные схемы распределения озона обнаружили также три главных гребня озона — над Северной Европой, Восточной Азией (чрезвычайно обширный) и Северо-Восточной Америкой. Европейский и азиатский гребни оказались разделенными глубокой ложбиной, особенно интенсивной летом и простирающейся далеко на север от уже упомянутой области минимума озона над Индией и Афганистаном. В то время как европейский и американский гребни сохраняются практически во все сезоны, азиатский, как выяснилось, почти разрушается летом.<sup>1</sup>

Новые ежемесячные карты среднего распределения  $X$  были составлены в 1968 г. по данным наблюдений 114 обсерваторий за 1957—1964 гг. автором настоящей книги совместно с Н. А. Петренко [101]. Выяснилось, что как зимой (декабрь), так и весной (апрель) гребни озона видны очень отчетливо и разделены ясно выраженными ложбинами. Самый мощный гребень весной находится над Северо-Восточной Азией (рис. 63), и ось его направлена от бассейна р. Индигирки на о. Хоккайдо. Среднее значение  $X$  в это время в Якутске равно 463, в Нагаево 450. Гребень этот расположен значительно севернее и восточнее ядра сибирского зимнего антициклона, находящегося в это время над верховьями Енисея. Второй гребень, более слабый, располагается над Канадой, и ось его направлена от моря Баффина на Великие озера. Он находится, таким образом, тоже заметно восточнее имеющегося над Америкой гребня высокого давления. Третья, менее четко выраженная область повышенных значений  $X$  располагается весной над Скандинавией, где в марте  $X$  превышает 450.

Ложбина низких значений  $X$  весной уже намечается над Средней Азией (в Душанбе  $\bar{X}$  равно в этот сезон всего 226), ось ее направлена на север.

<sup>1</sup> Не исключено, однако, что это летнее уменьшение  $X$  над Северной Азией (СССР) — инструментальный эффект. Известно, что здесь все наблюдения сделаны иным прибором, чем за рубежом.

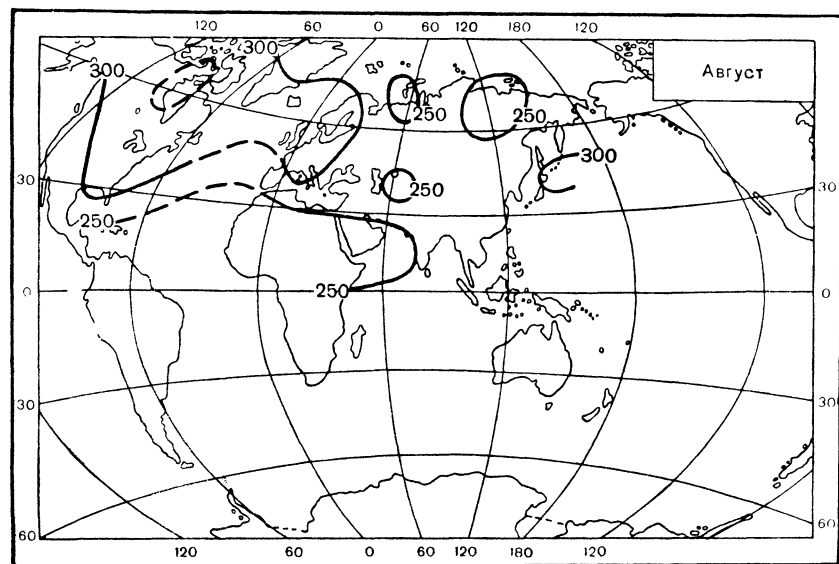
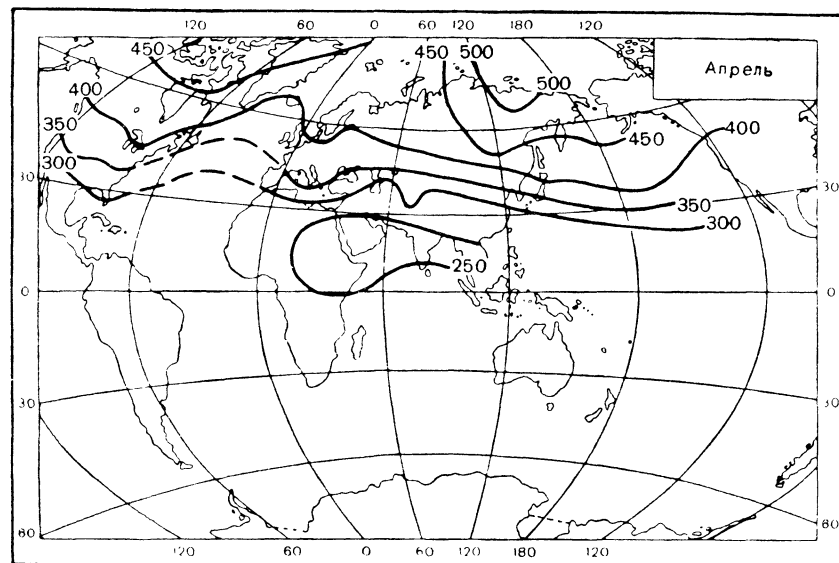


Рис. 63. Распределение среднего общего количества озона (в  $10^{-3}$  см) над северным полушарием. Апрель и август. По Н. А. Петренко.

Тропический пояс низких значений  $X$  в это время хорошо виден над Северной Африкой и Индией, где количество озона очень низкое; например, в Колон-Бешаре оно падает до 208.

Замечательно, что весной (как и зимой) данные всех обсерваторий на карте лучше согласуются между собой, чем летом. Несмотря на большую изменчивость озона во времени, весной изменчивость его в пространстве невелика.

В августе, типичном летнем месяце (см. рис. 63), количество озона над северным полушарием сравнительно невелико. Гребни озона к этому времени существенно ослабевают: в области канадского гребня  $X$  уменьшается до 340, скандинавского — до 350, а восточносибирский гребень исчезает вовсе. Количество озона над Арктикой тоже мало. Область максимума озона в это время смещается из Сибири на Тихий океан.

Очень характерен и в то же время труден для объяснения, как мы увидим ниже, глубокий летний минимум озона над Средней Азией. В Ашхабаде  $\bar{X}$  уменьшается до 190, в Душанбе — до 189. Эти цифры подтверждаются и очень низкими значениями  $\bar{X}$  летом над Кабулом (см. § 53), в отдельные дни уменьшающимися до 120.

Можно было бы предположить, что упомянутый минимум озона связан с очень высокими температурами в этой самой жаркой области восточного полушария. Однако карта на рис. 63 показывает, что ложбина озона от Средней Азии протягивается далеко на север, где она отмечена низкими значениями  $X$  (например, в Куйбышеве  $X=265$ ). Здесь, конечно, ни о каком особом термическом эффекте не может быть речи. Происхождение этой ложбины, таким образом, неясно.

Сибирский гребень начинает формироваться в октябре. В декабре, когда, например, в Нагаево в среднем уже  $X=457$ , этот гребень выражен очень отчетливо.

Мы вычислили по наблюдениям за 1957—1967 гг. средние значения  $X$  отдельно для континентальных, прибрежных и океанических обсерваторий (табл. 46). В тропическом поясе А между 10 и 30° с. ш. мы сравнили данные наблюдений на о. Маркус и на Мауна-Лоа на Гавайских островах (среднее из них мы обозначили  $IA$ ) с данными Дели, Бенареса, Маунт-Эбу, Ахмедабада и Кодайканала, характеризующими континент (среднее из них мы обозначили  $IIA$ ). Различие между континентом и океаном тут проявляется очень четко. Разность  $IA - IIA = \Delta A$  мала зимой и резко возрастает летом, так что с апреля по сентябрь  $\Delta A \geq 20$ .

В субтропическом поясе В между 30 и 36° с. ш. мы сравнили данные океанической обсерватории Торисима ( $IB$ ), прибрежных обсерваторий Лиссабон, Таллахасси и Кагосима ( $IIB$ ) и континентальных — Альбукерке, Сринагар и Кветта ( $IIIB$ ). Разница океан—континент  $\Delta B = IB - IIIB$  летом также оказалась сравнительно большой ( $\Delta B \geq 9$  с апреля по сентябрь), хотя и меньшей, чем в поясе А. Береговые станции весьма сходны в этом отношении с океаническими. Лишь зимой они обнаруживают небольшой дефицит  $X$

Таблица 46

Континентальный эффект ( $X$  в  $10^{-3}$  см)

	Континентальный эффект ( $X$ в $10^{-3}$ см)												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
10—30° с. ш. о. Маркус Мауна-Лоа $IA$	236	246	263	293	306	294	287	279	273	267	252	239	270
	259	268	276	292	292	287	280	280	276	269	267	262	277
Дели Бенарес Маунт-Эбу Ахмедабад Кодайканал $IIA$ $\Delta A = IA - IIA$	278	279	282	278	273	270	260	256	257	259	259	268	271
	261	268	286	289	294	283	271	269	266	262	255	255	273
о. Торисима ( $IB$ ) Лиссабон Таллахасси Кагосима $IIB$	293	308	316	320	314	303	279	277	279	238	240	280	279
	295	310	311	314	331	325	315	306	294	284	282	283	305
Альбукерке Сринагар Кветта $IIIB$ $\Delta(B) = IB - IIB$ $\Delta B = IB - IIIB$	286	295	313	315	317	308	280	276	272	272	259	272	289
	291	304	313	316	321	312	291	286	282	265	260	278	291
	309	329	319	317	309	300	290	284	262	263	264	290	296
	273	311	308	308	308	302	282	277	274	275	278	286	295
	299	306	309	309	304	296	281	275	266	265	268	282	290
	20	16	4	4	6	1	4	2	7	5	7	22	8
	28	18	6	11	23	15	14	9	9	2	15	26	4



по сравнению с последними. Зато субтропический пояс отличается от тропического резким увеличением  $X$  над континентами зимой: здесь уже сказывается упомянутое выше явление зимних континентальных гребней и с декабря по февраль в среднем  $\Delta B = -24$ .

Таким образом, данные табл. 46 хорошо описывают континентальный эффект — уменьшение количества озона летом над континентом по сравнению с океаном и побережьями. В период 1957—1959 гг. он, однако, был выражен лучше, чем в среднем за более длинный период 1957—1967 гг.

Каковы возможные гипотезы, объясняющие образование гребней и ложбин озона?

Можно было бы думать о непосредственном влиянии температуры на фотохимические процессы. Однако главные гребни, сибирский и американский, сильно смещены относительно соответствующих холодных зимних антициклонов и достигают наибольшей интенсивности значительно позднее их, в апреле. Это не позволяет думать о непосредственном влиянии низкой температуры или излучения на слой озона.

Возможно, что рост  $X$  вызван адвекцией арктического воздуха или нисходящим движением воздуха на восточной периферии антициклона. Это объяснение довольно правдоподобно, хотя в таком случае трудно объяснить образование скандинавского гребня. Последний возникает на восточной периферии циклона над теплой областью, согретой течением Гольфстрим. Остается при этом открытым вопрос и о происхождении летнего гребня над Тихим океаном.

Летняя ложбина озона над Средней Азией находится над районом жарких пустынь и степей, где летом температуры порой поднимаются выше  $50^\circ\text{C}$ . Она не распространяется отсюда на горные области на востоке и юге, и понижение  $X$  уже почти незаметно над Кветтой и Алма-Атой. Казалось, было бы очень просто объяснить уменьшение озона тут восходящим движением воздуха в области термического переднеазиатского минимума давления. Но, по мнению синоптиков, восходящее движение и термики распространяются здесь не выше 3 км. Общий подъем потока воздуха, натекающего с запада на горные системы Центральной Азии, конечно, существует, но он может сказаться лишь гораздо восточнее и не может объяснить уменьшение  $X$  над Туркменистаном и Афганистаном.

Нет сомнения, что и над южным полушарием должны существовать гребни и ложбины озона. Но материалы наблюдений тут слишком скудны для их описания.

Некоторые другие попытки интерпретировать географическое распределение озона мы сделаем в главах X и XI, посвященных динамике озона.

Как и вся физика атмосферы, которая начинается со сведений о составе атмосферы, о преобразовании энергии в ней, с описания полей температуры, давления и пр. и использует этот материал для конечной важнейшей цели — изучения общей циркуляции атмо-

сферы, так и учение об озоне, его фотохимическая теория и данные его наблюдений подводят нас к обширной общей проблеме — о зависимости озона от формы и скорости циркуляции атмосферы и от ее сезонных изменений.

## § 55. Озон и солнечные затмения

Было проведено довольно много опытов наблюдений озона во время солнечных затмений. Всегда казалась заманчивой идея оценить действительную, а не рассчитанную скорость фотохимических реакций при резких изменениях радиации Солнца, достигающей слоя озона. Для этого на протяжении последних 20 лет неоднократно снаряжались экспедиции в районы, где проходил пояс полного солнечного затмения, использовались в этих экспедициях различные приборы для измерения озона, велись наблюдения за озоном с самолетов и разрабатывалась теория поправок, которые при этом нужно вводить в расчет  $X$  в зависимости от астрономических факторов.

К сожалению, до сих пор во время затмений удавалось наблюдать только ход общего количества озона. Наиболее интересный вопрос об изменениях озона в верхней части его слоя (где время релаксации озона мало и изменения  $\rho_3$ , зависящие от угасания радиации, наиболее быстрые) изучен слабо. Единственная удачная попытка наблюдать изменения озона в лунной тени была осуществлена в СССР в 1961 г. (см. § 37). Вторая попытка ракетного зондирования, сделанная Рандхава [334] в Аргентине во время затмения 1965 г., была неудачной.

Первый опыт измерения озона во время затмения провел Кавабата 19 июня 1936 г. [254]. Жерлов и др. наблюдали в Швеции затмение 9 июля 1945 г. [248]. Безверхний, Ошерович и Родионов наблюдали озон при затмении 25 февраля 1952 г. в Чили (Казахстан) и 30 июня 1954 г. в Лагодехи (Грузинская ССР) [7]. Надежные наблюдения с помощью спектрофотометра Добсона провел 2 октября 1959 г. в б. Бельгийском Конго Странц [116]. Ряд наблюдателей привлекло затмение 15 февраля 1961 г., которое автору этой книги удалось лично наблюдать с самолета над Крымом и Азовским морем с высоты 3000 м над облаками [83]. Подробные наблюдения за затмением 20 мая 1966 г. были осуществлены в СССР и Болгарии.

Большинство авторов, изучавших изменения  $X$  во время затмения, например Н. Н. Парийский [100], А. С. Бритаев и Р. С. Стеблова [36], Ш. А. Безверхний [8], Я. Т. Веролайнен и А. Л. Ошерович [40], Г. И. Кузнецов и А. Х. Хргиан [83], Д. Странц [116], Э. М. Фурнье д'Альб [216] и др., обнаружили довольно ясно рост количества озона при затмении. Максимум  $X$  наблюдается обычно после полной фазы затмения. Нам известна лишь работа Г. П. Гущина, касающаяся затмения 1966 г. [51], где автор приходит к полностью отрицательному выводу о влиянии затмений на  $X$ . Это

закключение было сделано по данным 10 постоянных станций, расположенных вдоль полосы полной фазы от Одессы до Семипалатинска, но лишь на двух из них была ясная погода, на всех же других наблюдениям мешали облака и дождь.

В хорошем согласии находятся почти все данные о времени наступления максимума  $X$ , имеющего место через 9—18 мин после контакта III — после конца полной фазы. За максимумом обычно следует быстрое уменьшение  $X$ . Более разноречивы сведения об

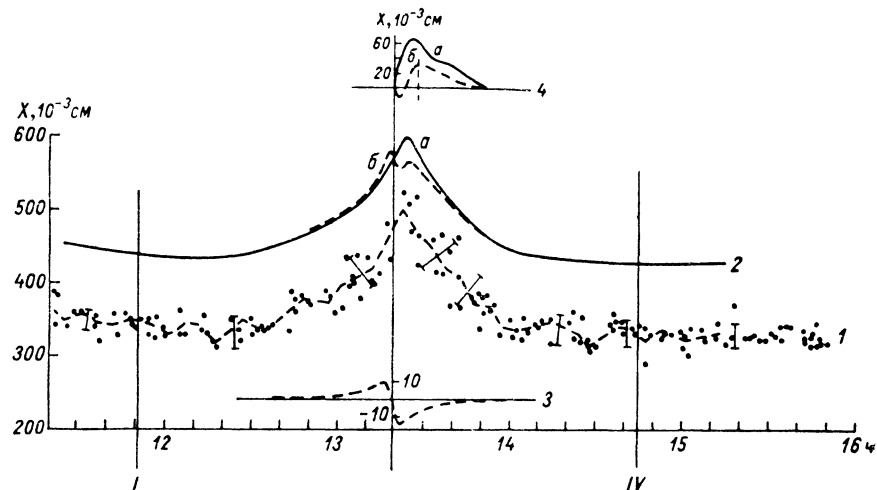


Рис. 64. Общее содержание озона  $X$  по наблюдениям с самолета во время затмения Солнца 20 мая 1966 г.

1 — мгновенные значения (штриховая линия — 5-минутные средние); 2 — сглаженные кривые хода  $X$  в период затмения,  $a$  — без учета методической поправки,  $b$  — с учетом ее; 3 — величина методической поправки; 4 — асимметрия кривой затмения,  $a$  — без учета поправки,  $b$  — с учетом ее; I и IV — контакты затмения.

увеличении  $X$  ( $\Delta X$ ). Были указания, что  $\Delta X$  достигает 100 и более, но в ряде других работ повышение  $X$  оценивается лишь в 9—18. Вероятно, величина  $\Delta X$  зависит от метода наблюдения и инерции прибора.

На рис. 64 представлен один из наиболее детальных рядов наблюдений  $X$ , проведенных Г. И. Кузнецовым 20 мая 1966 г. в районе Минеральных Вод с самолета с высоты около 5450 м. Большая высота полета позволила при наблюдениях обойтись без поправок на атмосферный аэрозоль.

Нет сомнения, что наблюдаемые изменения  $X$  незадолго до полной фазы затмения и короткое время спустя ее искажены так называемым эффектом покраснения Солнца. Действительно, край солнечного диска, который в это время виден из-за края Луны, более красный, чем середина диска, поскольку тут более короткие волны ослаблены поглощением в солнечной атмосфере.

Легко показать, что такое явление должно вести к кажущемуся увеличению  $X$  при наблюдениях по прямому солнечному свету.

Этот источник ошибок тщательно разобрали Р. С. Стеблова [113], А. Х. Хргиан и Г. И. Кузнецов [83], Н. Н. Парийский [100] и др. Они показали, что эффект покраснения должен быть симметричным относительно момента затмения, в то время как наибольшее  $\Delta X$  наблюдается после момента затмения. Поэтому эффект покраснения может объяснить только часть наблюдаемого  $\Delta X$  (см. кривую 3 на рис. 64). Цитированные выше значения  $\Delta X$  указаны уже с учетом этой поправки.

Приближенная оценка приводит к заключению, что время полувосстановления озона по данным об изменениях  $X$  при затмениях составляет  $25 \cdot 10^3$  с.

Вместе с тем напомним, что теоретическое исследование фотохимических явлений при затмениях привело Ханга [243] к выводу, что максимальное изменение  $\Delta X$  при этом может достигать всего 0,6% — примерно  $2 \cdot 10^{-3}$  см, т. е. оно находится практически за пределами точности современных наблюдений. Эта величина существенно меньше той, которую обнаружил, как сказано, ряд наблюдателей. Возможно, что при затмении на озон влияют вторичные причины, как, например, сжатие охлаждающейся атмосферы и опускание ее слоев или же образование «затменного циклона», о котором некогда писал Биджлоу.

## ОЗОН И СИНОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

## § 56. Возникновение и постановка проблемы

Вскоре после того, как в Швейцарии и Великобритании были начаты регулярные наблюдения за озоном (а это произошло в 1926 г.), стало ясно, что колебания  $X$  тесно связаны с погодой. Так, в передней части циклона, прошедшего 4—8 апреля 1926 г. над Атлантическим океаном и Великобританией, 4 апреля  $X$  равнялось всего 306, а в тылу циклона 8 апреля  $X$  поднялось до 420. За несколько дней до этого, 23—25 марта, прохождение небольшой депрессии над Швейцарией было отмечено сначала ростом  $X$  с 268 до 352, а затем падением его до 283. Уже в 1929 г. Добсон составил для Европы некоторые типичные схемы распределения озона (рис. 65) в циклонах и антициклонах. На этих схемах  $X$  было резко повышено — на 50 — в тылу циклона и понижено в его передней части. Если бы на схемах Добсона провести фронты там, где они обычно располагаются в молодом циклоне, то стало бы ясно, что область высоких  $X$  находится сразу за холодным фронтом, а область малых  $X$  — впереди теплового фронта. Наоборот, в тепловой части антициклона обнаружилась зона депрессии озона.

Такую связь отмечали в дальнейшем и некоторые другие авторы. Они, однако, не обращали внимания на тот факт, что классическая модель холодного и теплового фронтов описывала лишь явления в тропосфере и не касалась того, что происходит в стратосфере — главном резервуаре озона. Физики, которые начали в 1920-х годах первые наблюдения озона, не знали к тому же, сколь разнообразно и сложно может быть строение атмосферных возмущений, объединяемых общим названием «циклон». С другой стороны, синоптики, лучше знакомые с динамикой атмосферных процессов, не знали, насколько изменения озона могут зависеть от динамики либо фотохимии атмосферы.

В своей получившей большую известность работе 1934 г. Добсон и Митхэм [58] перечислили три, как им казалось, возможных объяснения синоптических особенностей озона. Мы цитируем ниже этих авторов по русскому переводу 1937 г.

1. «Могучие полярные и экваториальные потоки в циклонах и антициклонах простираются до больших высот и несут с собой воздушные массы с озоном от их источника. . . Полярные течения приносят в низкие широты воздух, богатый озоном, а с экваториальными потоками приходит воздух с малым количеством озона». Такое объяснение авторы назвали теорией переноса.

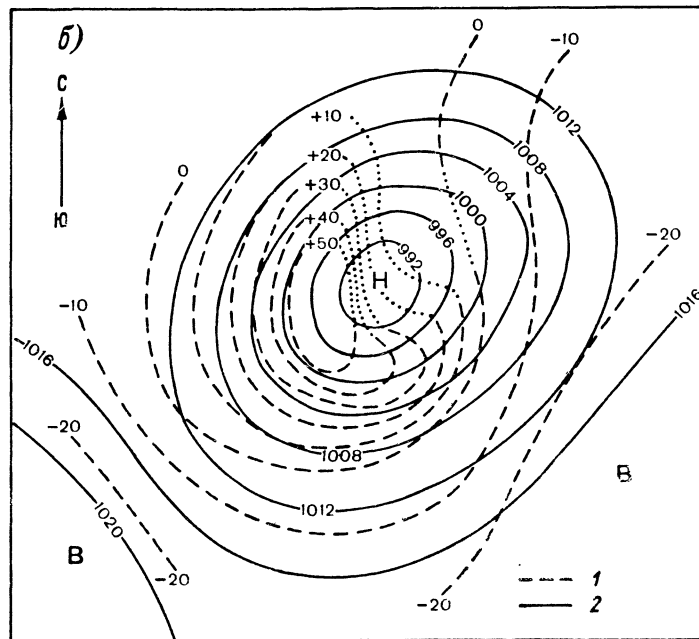
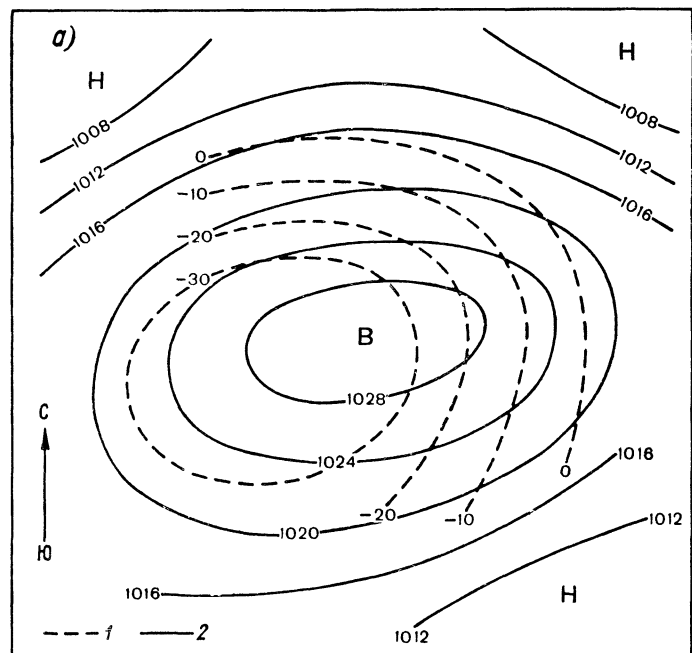


Рис. 65. Среднее распределение общего количества озона в антициклоне (а) и циклоне (б). По Добсону.

1 — отклонение  $X$  от нормы (в  $10^{-3}$  см), 2 — изобары на уровне моря (мб).

2. «Если над некоторой областью имеется общий нисходящий ток, простирающийся на большую толщу атмосферы, тогда озонированный воздух будет спускаться, а воздух, занимающий его место, вскоре тоже станет богат озоном, озон же в нисходящем потоке будет защищен от разрушительной радиации Солнца. . . Общее количество озона над областью нисходящего тока будет постепенно увеличиваться. Подобно этому область восходящего тока. . . стремится стать областью малого содержания озона».

Традиция иногда связывает это объяснение с именем Норманда [300, 301], описавшего подробно такой механизм в 1951—1953 гг. и заметившего, что «есть все основания ожидать, что вертикальное распределение озона, если оно известно день за днем над обширной областью, может рассказать нам много о вертикальной компоненте ветра в нижней стратосфере». Представление о влиянии вертикальных токов на озон поэтому иногда называют принципом Добсона—Норманда.

3. «Увеличение количества озона, которое происходит главным образом между 15 и 20 км, повышает температуру стратосферы. Местный подъем температуры вызовет расширение воздуха вверх, в результате чего на еще большей высоте воздух потечет наружу от нагретого места, что в свою очередь вызовет уменьшение давления внизу».

Циклон здесь, таким образом, предполагается следствием изменений озона.

В пользу первой из перечисленных гипотез свидетельствовала работа Тенсберга и Лангло [379], выполненная в 1944 г. в Норвегии по материалам наблюдений в Тромсё в 1936—1939 гг. Эти авторы составили, как мы назвали бы ее, «сборную карту» распределения озона в молодом и в окклюдированном циклоне. В первом из них повышенное количество озона обнаружилось непосредственно за холодным фронтом, а сильно пониженное — в передней части циклона. Во втором избыток озона имелся не только за холодным фронтом, но и за его продолжением в области окклюдии. Изменения  $X$  при прохождении весеннего циклона достигали, по Тенсбергу и Лангло, 100.

Тогда же, в 1944 г., Мозер [293] попытался проследить траектории тех потоков воздуха на уровне 11 км, с приходом которых в Западную Европу (в Арозу, Потсдам, Тромсё) количество озона там заметно увеличивается. Оказалось, что приход воздушных масс из полярных областей повышает  $X$  на 80, из районов Гренландии и Лабрадора — на 30. Направление потока (траектория) на уровнях 5 и 16 км не оказывало такого влияния.

Поскольку проследивание траекторий воздушных частиц — не легкая задача, в 1956 г. Миякэ и Кавамура выбрали более простой путь исследования корреляции озона с направлением ветра  $\varphi$ . Положив для западного ветра  $\varphi = 0$ , северного  $\varphi = \pi/2$  и т. д., они нашли коэффициент корреляции  $X$  и  $\varphi$  равным всего 0,03 у поверхности Земли, 0,21 на высоте 10 км и 0,60 при сопоставлении  $X$  и ветра на высоте 5 км над тропопаузой.

Следуя второй гипотезе, с вертикальными движениями воздуха можно связать избыток озона, замеченный очень давно европейскими исследователями перед антициклоном. Как заметил Леже в 1937 г. [275], избыток этот особенно велик на восточной периферии сибирского антициклона (о чем мы имели случай говорить в § 49), а по указанию Миякэ и Кавамура — также и в подвижных антициклонах Дальнего Востока.

Развивая свою работу 1944 г., Лангло сравнил в 1952 г. изменения  $X$  уже со свойствами тропопаузы и с положением ее ложбин — областей предполагаемого опускания воздуха — на синоптической карте. Лангло выяснил, что избыток озона наблюдается по крайней мере до расстояния 1000 км по обе стороны от оси ложбины и достигает близ этой оси 80. Сильную отрицательную корреляцию  $X$  с высотой тропопаузы  $H_T$  обнаружили и Гушин по наблюдениям в Воейково в марте и октябре 1959 г. [ $r(X, H_T) = -0,79$ ], Липатова по наблюдениям в Иркутске в 1960—1961 гг. ( $r = -0,71$ ), Бритаев в Долгопрудном в апреле ( $r = -0,37$ ) и сентябре ( $r = -0,77$ ) 1959 г. и т. д.

В 1956 г. Мартин и Брюэр в Англии попытались, правда, для очень короткого периода — 11—19 декабря 1952 г., сопоставить изменения озона с изменениями относительного вихря  $\zeta$  на уровне 100 мб. Напомним, что в баротропной атмосфере индивидуальное изменение абсолютного вихря  $\zeta + l$  равно

$$\frac{\Delta}{\Delta t} (\zeta + l) = (\zeta + l) \frac{\partial \omega}{\partial z}.$$

Обнаружилось, что относительные изменения озона параллельны (коэффициент корреляции между ними равен +0,64) изменениям  $\left[ \frac{\Delta}{\Delta t} (\zeta + l) \right] / (\zeta + l)$ , т. е. рост озона происходит при поло-

жительном значении  $\partial \omega / \partial z$ . Это означает, что  $X$  растет при нисходящем движении, усиливающемся вниз, либо при восходящем движении, усиливающемся вверх. Первое из этих предположений соответствует нашим представлениям о роли вертикальных движений для озона.

Эти выдержки из работ 1934—1956 гг., взятые нами ради примера, позволяют сформулировать основной вопрос, который уже давно занимает исследователей синоптических связей озона: в какой мере изменения количества озона (общего количества либо плотности  $\rho_3$  на тех или иных уровнях) связаны с вертикальными движениями и в какой мере — с адвекцией воздуха из более богатых озоном (например, арктических) или бедных им (тропических) областей атмосферы?

Этот вопрос следует помнить на всем пути анализа метеорологических связей озона.

## § 57. Озон и циркуляция тропосферы

Хотя и очевидно, что адвекция озона происходит главным образом в стратосфере, мы вынуждены в этом параграфе снова вернуться к зависимости озона — довольно сильной — от таких явлений нижней тропосферы, как фронты, линии сходимости, струйные течения и пр.

Если бы синоптику нужны были доказательства того, что динамика тропосферы и динамика стратосферы тесно связаны, то эти доказательства он нашел бы в наблюдениях озона.

Относительно связи озона с фронтами мы напомним лишь некоторые новые данные. В своем не раз уже цитировавшемся докладе 1954 г. Раманатап [328] обратил внимание на то, что наибольшее понижение  $X$  часто наблюдается перед теплым фронтом, иногда в 1000 км перед ним. В 1960 г. Божков [22] по наблюдениям в Швейцарии и Италии вычислил, что повышения  $X$  за холодным фронтом в среднем равно 28 (изредка достигая 60), а дефицит озона за день до прихода теплого фронта в среднем составляет 21.

Несколько интересных случаев вторжений воздушных масс далеко в тропический пояс и одновременного резкого увеличения  $X$  наблюдал Г. И. Кузнецов [80]. Так, например, между 25 и 30 сентября 1963 г. над Атлантическим океаном под  $16^\circ$  ю. ш. две последовательные холодные волны, пришедшие с далекого юга, увеличили  $X$  с 258 до 398. Понижение температуры, незначительное близ поверхности моря, при этом достигло  $3\text{--}4^\circ\text{C}$  в средней и верхней тропосфере.

Эти изменения  $X$  было бы легко объяснить, допустив, что вертикальные движения воздуха, существующие над фронтами в тропосфере, захватывают одновременно и стратосферу. Тогда мог бы действовать принцип Добсона—Норманда.

Однако гипотезу об однозначных вертикальных движениях в тропосфере и стратосфере еще должны проверить синоптики.

Многочисленные опыты сопоставления общего количества озона и струйных течений. Очень обстоятельно этот вопрос разобрали В. Ф. Васин и В. И. Воробьев [38] в 1966 г. Они изучили струйные течения (СТ) — зональные и меридиональные — над территорией СССР и Канады за 1961—1963 гг., используя более 1100 наблюдений озона в областях шириной 550 км по обе стороны от оси СТ. Положение последней определялось по карте топографии поверхности 300 мб (около 9 км). На рис. 66 представлено среднее распределение  $\Delta X$  по отношению к оси СТ. Если СТ было зональным, то к северу от него  $X$  в среднем превышало норму почти на 40, к югу было меньше нормы на 30. Градиент  $X$  вблизи оси был очень велик — в среднем 9 на  $1^\circ$  широты (110 км), превышая в 4—6 раз средний широтный градиент  $X$ . Меридиональные СТ создавали меньшие различия  $X$ . Нужно помнить, что метод расчета, редкость озонметрической сети и неточность определения оси СТ, конечно, способствовали сильному сглаживанию кривой  $X(\varphi)$  и кажущемуся уменьшению этого градиента. Вблизи оси, возможно, существует

настоящий разрыв, или фронт, в распределении озона. Действительно, в отдельных случаях СТ в поле озона выражено очень сильно. Так, в конце декабря 1966 г. В. М. Ратьков наблюдал над Тихим океаном между  $32$  и  $34^\circ$  с. ш. и под  $165^\circ$  з. д. струйное течение с огромным различием  $X$  на его северной стороне (320) и на южной (200). Велик был и разрыв высот тропопаузы, равных соответственно 8 и 17 км (!) [103].

Выводы В. Ф. Васина и В. И. Воробьева подтвердил и Д. Ф. Харчилава [126] по данным ряда европейских и азиатских станций. Он обнаружил, что разница в  $X$  между циклонической (левой) и антициклонической (правой) стороной струйных течений очень велика над Западной Европой (например, по данным Леруика и Орхуса) и что она существенно возрастает весной по сравнению с осенью, так же как и общее количество озона.

Везде, где пролегают на карте зоны часто повторяющихся СТ, имеются большие различия многолетних средних значений  $X$  к се-

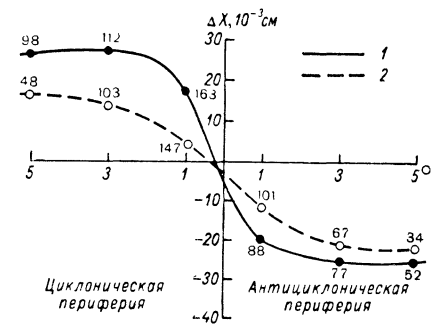


Рис. 66. Распределение отклонений общего количества озона от нормы в функции расстояния от оси струйного течения (в градусах,  $1^\circ = 111$  км) для широтных (1) и меридиональных (2) струйных течений. Цифры у кривых — число наблюдений. По В. Ф. Васину и В. И. Воробьеву.

веру и югу от этих зон. Таково СТ, проходящее с юго-запада на северо-восток над Японией. К северу от него, над Саппоро и особенно над Нагаево,  $X$  очень велико, а к югу — над Кагосимой — значительно меньше. Аналогично к югу от среднеазиатского (широтного) СТ  $X$  летом исключительно низко, в особенности над Таджикистаном и Афганистаном.

Может быть, и тот разрыв в распределении  $X$  на  $35^\circ$  широты, о котором мы писали в § 49, также возник у оси проходящего здесь субтропического СТ.

Возможны два объяснения этих явлений, важных не только для изучения физики атмосферного озона, но и для понимания динамики струйных течений.

1. Либо можно считать, что СТ отмечает собой границу полярного (или арктического) воздуха и тропического воздуха, содержащих соответственно много и мало озона. Тогда оно служит как бы барьером, делящим различные воздушные массы, а с ними и озон. Струйное течение, возникающее на границе холодного и теплого воздуха, должно быть тем сильнее, чем больше разрыв температур и чем сильнее конвергенция, сближающая здесь различные воздушные массы с различным  $X$ .

Это значит, что воздушные массы разного происхождения разграничены не только в тропосфере, но и в стратосфере, хотя, быть может, различить их тут по температуре и другим характеристикам синоптики еще не умеют или не решаются.

2. Либо мы предположим, что вокруг СТ имеется спиральное движение воздуха, восходящее с их антициклонической стороны (правой в северном полушарии) и нисходящее с циклонической.

Факт, что с правой стороны СТ тропопауза приподнята, а с левой опущена ниже ее средней высоты (см. вышеупомянутое наблюдение Ратькова), доказывает, что такая вертикальная циркуляция может захватить и стратосферу. Поэтому здесь может действовать принцип Добсона—Норманда, который объясняет, почему  $X$  убывает справа и резко возрастает слева от оси течения.

Нас, однако, несколько обескураживает то обстоятельство, что М. И. Морозова, М. А. Петросянц и др. [91] не обнаружили такой простой спиральной циркуляции в нескольких изученных ими СТ. Вероятно, интенсивность спирального движения вокруг СТ (как об этом писали Г. П. Гущин, Д. Ф. Харчилава и др.) меняется вдоль струи в зависимости от ускорения или замедления основного потока СТ. И в этом вопросе изучения СТ исследователь озона может содействовать развитию экспериментальной динамики атмосферы.

Гораздо сложнее вопрос о роли внутритропической линии (или зоны) сходимости пассатных течений, расположенной вблизи экватора. Эта линия слабо выражена над материками и очень ясно — над океаном, но там, к сожалению, наблюдения за озоном еще крайне малочисленны.

Еще в работе 1965 г. [134] мы ввели понятие об озонном экваторе — некоторой средней линии тропической зоны малых значений  $X$ . Тогда мы обратили внимание на связь этой линии наименьших  $X$  с термическим экватором. Было высказано предположение, что в области термического экватора восходящее движение сильно нагретого воздуха проникает высоко в стратосферу и опять-таки по принципу Добсона—Норманда уменьшает  $X$ .

Позднейшие наблюдения над океаном, например те, которые провел Г. И. Кузнецов в Атлантике осенью 1963 г., уточнили эти представления [80]. Наряду с областью минимума  $X$  у озонного экватора ( $X \approx 270$ ) обнаружилась между  $\varphi \pm 5^\circ$  зона местного небольшого максимума  $X$ , достигавшего здесь примерно 293. Ему автор приписал фотохимическое происхождение.

Расщепление зоны сходимости на две и соответствовавшее ему возникновение двух местных широтных минимумов озона (разделенных частичным его максимумом) на  $7^\circ$  с. ш. и  $13^\circ$  ю. ш. в декабре—январе 1966—1967 гг. наблюдал над Тихим океаном В. М. Ратьков. Г. И. Кузнецов также описал случай резкого смещения линии сходимости потоков в южное полушарие (т. е. прорыва туда северо-восточного пассата), принесшего существенное уменьшение  $X$  (до 267).

Заметим, что представление о двойной внутритропической линии сходимости получает в последние годы все большее признание в синоптической метеорологии.

Вопрос о положении, а может быть, и о возникновении, удвоении и распаде озонного экватора требует подробных наблюдений озона над морем. Поэтому единственная возможность выяснить его — это использовать спутниковые наблюдения.

## § 58. Озон и циркуляция стратосферы

В этой проблеме озонметристы уже деятельно сотрудничают с синоптиками.

Перейти от положений предыдущих параграфов к исследованию стратосферных процессов помогло сопоставление колебаний озона и индексов циркуляции. Стремясь глубже проникнуть в механизм адвекции озона, Г. И. Кузнецов [76] в 1961 г. сравнил изменения озона над Винья-ди-Валле (Италия) и Рейкьявиком (Исландия) в 1957—1959 гг. с изменениями индекса циркуляции  $\alpha$  (фактически со средней скоростью зонального ветра) в зоне  $40—65^\circ$  с. ш. на уровнях 100, 200 и 300 мб. Оказалось, что если шкалу  $\alpha$  для 100 мб перевернуть, то изо дня в день в Винья-ди-Валле кривые  $X$  и  $\alpha$  идут параллельно и повторяют друг друга даже в деталях. Кузнецов предположил, что ускорение зонального потока умеренных широт создает как бы барьер для проникновения озона на южную окраину этой зоны. Наоборот, на северной ее окраине, например в Рейкьявике ( $64^\circ$  с. ш.), изменения  $X$  и  $\alpha$  оказались действительно параллельными. Здесь, видимо, усиленный зональный поток содействует сохранению и накоплению озона. Правда, в этом случае наиболее эффективен тот поток, который располагается в слое 200—300 мб (9—11 км), а не поток на уровне 100 мб.

Ниже, обсуждая работу В. И. Бекорюкова [11], мы отметим его вывод, что длинные волны в зональном потоке способствуют накоплению озона в южной части пояса волн. Этим, очевидно, тоже может объясняться эффект, открытый Кузнецовым.

Следует помнить, что усиление меридиональных движений атмосферы всегда идет за счет ослабления зонального потока, из которого они черпают свою энергию. Уменьшение  $\alpha$ , следовательно, связано с развитием волн и циклонов, и наоборот.

Количество озона в высотных, т. е. стратосферных, циклонах и антициклонах изучил Д. Ф. Харчилава [124, 125] в 1966 г. Положение их он определял по картам, построенным для уровней 200 и 100 мб над Европой и Азией в 1958—1964 гг. В области циклона (в области, окруженной на одной из упомянутых карт замкнутой изогипсой) среднее отклонение озона от нормы  $\Delta X$  было равно +15 (338 случаев), в области антициклона  $\Delta X = -16$  (141 случай). Например, над Европой абсолютная величина  $\Delta X$  возрастает весной соответственно до +20 и -19 и уменьшается в конце лета (+6 и -10). Наибольшие  $\Delta X$  наблюдались в поясе  $40—50^\circ$  с. ш.

Причиной этих различий автор считал общее восходящее движение, существующее во всей области антициклона, и нисходящее движение в циклоне. Он предполагал, таким образом, что в высотных вихрях нет какой-либо асимметрии и тем более нет каких-либо фронтальных разделов.

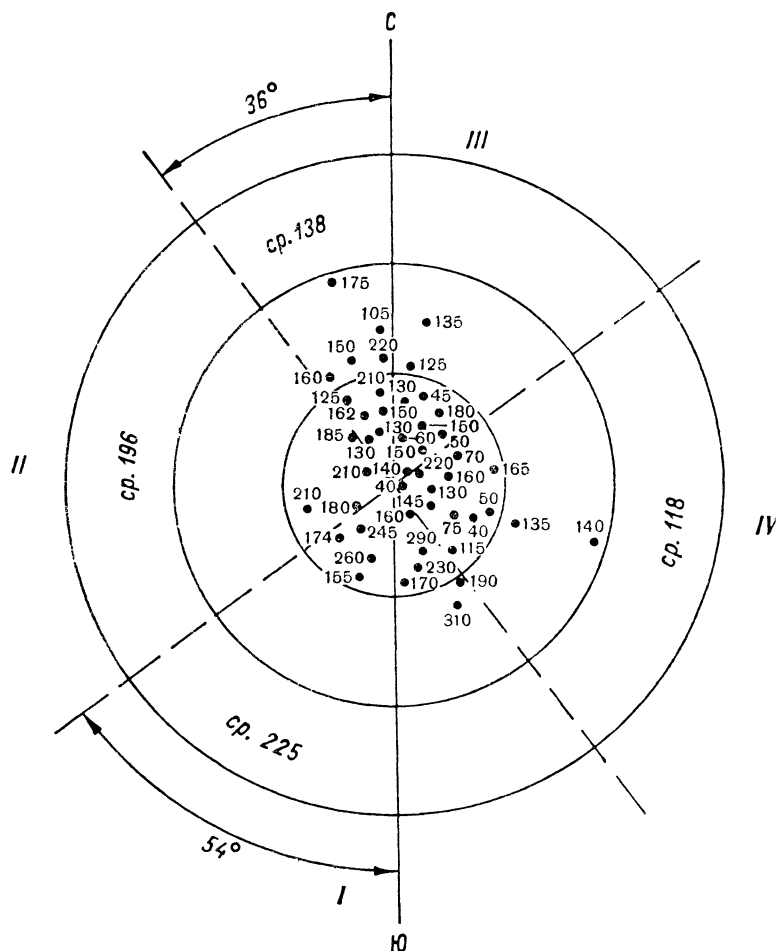


Рис. 67. Значения парциального давления озона (нб) в циклоне. Уровень 100 мб. Пунктирные линии делят объединенный график распределения  $p_3$ , наблюдавшегося в ряде циклонов в 1963—1965 гг., на четыре сектора, из которых сектор I включает наибольшие, а сектор IV — наименьшие значения  $p_3$ . По Б. Ламжавину и А. Х. Хргиану.

О важном опыте расчета действительных вертикальных движений в стратосфере, тоже проведенном Харчилава, мы скажем в § 59.

Большим шагом вперед была работа Б. Ламжавина, рассмотревшего распределение озона в высотных вихрях отдельно в раз-

ных слоях стратосферы [86]. По данным американских озонных зондирований он выбрал величины парциального давления озона  $p_3$  в нанобарах на уровнях 100, 50 и 20 мб (около 16,4; 20,6 и 26,5 км) в областях циклонов, антициклонов, гребней и ложбин. Положение их Ламжавин определял по карте уровня 100 мб в зоне 40—80° с. ш. Такой выбор обеспечил ему однородность синоптического анализа.

Самое важное, что Ламжавин отдельно рассмотрел значения  $p_3$  в различных секторах высотных вихрей. Он составил отдельно для циклонов и антициклонов и для каждого уровня своего рода сборную карту  $p_3$ . Пример такой карты приведен на рис. 67 для уровня 100 мб. На ней можно обнаружить, что диаметр циклона, направленный под углом 36° от юга к востоку (азимут 144°), делит циклон на две части: юго-западную, где  $p_3$  велико (225 и 196 нб соответственно в секторах I и II), и северо-восточную, где  $p_3$  мало (138 и 118 нб в секторах III и IV). Таким образом, распределение озона указывает, несомненно, на асимметричное строение высотного циклона и на существование в нем ясной линии раздела, направленной от центра к юго-востоку.

На уровне 50 мб эта линия ориентирована на 130°, на уровне 20 мб — на 117°. Получается так, как будто поток, идущий с северо-запада и содержащий много озона, на больших высотах распространяется несколько далее к востоку, чем внизу.

Различия между секторами велики на уровне 100 мб и убывают вверх (табл. 47). Направляется вывод, что для распределения озона наибольшее значение имеет циркуляция именно близ уровня 100 мб. К такому же выводу пришел недавно Кулькарни [268, 270], изучая изменения озона над Австралией.

Таблица 47

Парциальное давление озона  $p_3$  (нб) в высотных циклонах и антициклонах

Сектор	Циклон			Антициклон		
	Уровень (мб)					
	100	50	20	100	50	20
I	225	174	114	38	125	127
II	196	165	97	29	118	124
III	138	157	102	63	149	111
IV	118	155	96	56	146	125
Среднее	169	163	102	47	135	122

Для антициклонов были составлены такие же сборные карты. В них линия раздела была аналогичным образом направлена от центра на 112° на уровне 100 мб, на 113° на уровне 50 мб и на 130° на уровне 20 мб. Поток воздуха, приносящий повышенное количество озона с севера и востока, тоже как будто распространяется на больших высотах дальше, чем на меньших высотах,

Парциальное давление озона  $p_3$  (нб) в ложбинах и гребнях на уровнях 100, 50 и 20 мб

Широтная зона	Положение по отношению к оси	Ложбина			Гребень		
		Уровень (мб)					
		100	50	20	100	50	20
60—80° с.	Впереди	123	159	84	98	180	—
40—60	"	106	147	106	86	171	115
20—40	"	61	130	118	47	138	132
60—80	В тылу	188	180	93	142	178	—
40—60	"	160	174	113	93	140	113
20—40	"	152	148	129	52	125	124

в этом случае к западу. Здесь (применяя ту же нумерацию секторов, что и на рис. 67) северный и восточный секторы III и IV оказались наиболее богатыми озоном.

Различия озона в антициклонах наиболее резки на уровне 100 мб, ослабевают на 50 мб, а на уровне 20 мб они даже меняют знак (см. табл. 47).

Из табл. 47 видно прежде всего, что на высотах наибольшего содержания озона — 100 и 50 мб — количество озона в циклонах существенно больше, чем в антициклонах. Это согласуется с выводом Харчилава.

Далее, сравнение  $p_3$  в разных секторах циклона и на разных высотах по табл. 47 приводит к тому важному заключению, что, вероятно, в циклоне действуют два процесса: адвекция богатого озоном воздуха с севера или северо-запада и вместе с ней опускание воздуха и слоя озона в секторах I—II и подъем в секторах III—IV. По принципу Добсона—Норманда при этом в первых двух секторах  $p_3$  увеличивается, а в двух других уменьшается.

Таким образом, данные об озоне приводят нас к предположению о несимметричной модели стратосферного циклона. В его северо-восточной части наблюдается восходящее движение, в юго-западной — нисходящее движение. Эта схема годна для высот 16—21 км, но на высоте 26 км наши данные о переносе озона становятся не такими надежными, чтобы судить о движении воздуха.

В антициклоне больше всего озона в секторе III (северном) и в секторе IV (восточном). Это, конечно, довольно легко объяснить адвекцией полярного воздуха. Однако в общем озона в антициклоне меньше, чем в циклоне, что вместе с более высоким положением максимума  $p_3$  свидетельствует о преобладании в антициклоне восходящего движения. Этот вывод тоже аналогичен заключению, сделанному Харчилава.

Довольно трудно понять, однако, почему существует такое большое различие между секторами III и II: почему в антициклоне радиус, направленный (на уровне 100 мб) на 292°, есть своего рода линия раздела между воздухом, бедным (слева от него) и богатым (справа) озоном.

Нам остается ждать, что скажут синоптики об асимметричной структуре стратосферных циклонов и особенно антициклонов.

Гораздо чаще, чем замкнутые вихри, на уровне 100 мб наблюдаются длинные волны — барические ложбины и гребни. Аналогичные рис. 67 сборные карты, построенные Ламжавыном для ложбин, выявили на всех высотах большее количество озона и низкое положение слоя озона в тылу ложбины и малое количество озона в передней ее части, где слой озона, несомненно, находится выше обычного своего положения (табл. 48). По-видимому, в тыловой (западной) части ложбины вместе с адвекцией с севера происходит и опускание воздуха. В передней части это опускание слабее либо отсутствует вовсе.

В гребнях слой озона приподнят. Максимум  $p_3$  тут расположен в среднем ближе к уровню 20 мб — так, как будто большинство

стратосферных гребней сформировано в массах тропического воздуха, приносящих с собой высоко расположенный слой озона. Передняя и тыловая части гребня различаются мало.

Самостоятельный интерес имеют так называемые стратосферные потепления — внезапные и резкие повышения температуры в верхней и средней стратосфере, наблюдающиеся иногда над Арктикой и Антарктикой, а изредка и в умеренных широтах. Так, в одном случае потепления над Берлином в 1952 г., описанном Шерхагом, температура на уровне 10 мб поднялась за два дня с —48 до —12° С и затем сравнительно медленно понижалась. В то же время температурная волна медленно распространялась вниз, постепенно затухая. На уровне 70 мб, например, потепление запоздало на 8 дней и составляло всего 6° С.

Позднее такие потепления были изучены подробно при помощи высотных синоптических карт [174]. При потеплениях зимний, западный вихрь, окружающий Северный полюс, как бы раскалывается на два вихря. Иначе можно сказать, что в западном общем потоке возникает длинная волна с волновым числом  $n=2$  и гребни теплого воздуха проникают далеко на север. Замечательным образом, как это впервые показал Годсон, эти потепления в конце зимы или в начале весны сопровождаются резким увеличением количества озона. Так было, например, в конце января 1959 г. над Канадским сектором Арктики. Потепления, следовательно, отмечают переход от зимнего к весеннему режиму воздушных течений и озона — к распаду околполярного вихря и резкому увеличению количества озона.

Может существовать несколько точек зрения на изменения озона, связанные с потеплением.

Изучая потепление в январе 1958 г., которое обнаружилось по данным зондирований над Западной Европой, Дютш доказал [193], что 24—25 января одновременно с зарождением потепления на уровне около 30 км возникла область повышенной (более чем на 40%) концентрации озона на уровнях 30—35 км. И увеличение концентрации озона, и температурная волна затем распространялись



вниз, постепенно затухая. Дютш предположил, что причиной такого распространения было либо общее нисходящее движение воздуха, либо сильное его вертикальное перемешивание. Вероятно (так думал и Дютш), первичной причиной потепления было сильное радиационное или адиабатическое нагревание воздуха. Оно происходило в той части длинной волны в западном потоке, где существовало нисходящее движение и, следовательно, увеличение количества озона.

Несколько иначе трактовал связь озона с потеплениями С. С. Гайгеров [42]. Он использовал для их синоптического анализа данные советских арктических станций. Гайгеров также исходил из гипотезы, что потепления вызываются развитием высоких гребней в стратосфере там, где последние вклиниваются далеко на север в околополярный вихрь. Нередко такой гребень вклинивается со стороны Тихого океана, над которым обычно существует высотный (стратосферный) антициклон. Воздух, текущий на север из субарктики, приносит много озона, усиливающего его радиационное прогревание.

Озон, так сказать, несет с собой к северу антициклоническую форму циркуляции, при которой развивается в более низких широтах движение с востока на запад.

В этом объяснении, таким образом, акцент ставится на горизонтальную адвекцию озона и воздуха из более низких широт и на нагрев воздуха коротковолновой радиацией Солнца.

В последнее время развивается взгляд, что потепления вызываются гидродинамическими волнами, распространяющимися снизу, из тропосферы. Пока еще не ясно, как с ними могут быть связаны изменения озона.

Заметим, наконец, что первооткрыватель потеплений Шерхаг приписывал им космическую природу.

## § 59. Озон и вертикальные движения воздуха

Известно, что упорядоченные вертикальные движения в тропосфере являются элементом строения циклонов и длинных волн. Естественно поэтому в наблюдении озона искать ключ к изучению таких движений, в частности, в стратосфере, важных для прогноза погоды.

Еще в 1959 г. в докладе на московской конференции по атмосферному озону А. С. Бритаев и А. П. Кузнецов сделали тот важный вывод, что величина  $X$  не только зависит от близости холодного или теплого фронта, но и обнаруживает сильную отрицательную корреляцию с  $\omega$  — скоростью вертикального движения на уровне 850 мб — и  $\omega'$  — скоростью на уровне 700 мб. По наблюдениям в Москве в апреле 1959 г. коэффициенты корреляции были равны  $r(X, \omega) = -0,78$  и  $r(X, \omega') = -0,40$ , а в сентябре соответственно  $-0,50$  и  $-0,38$ .

Нам, конечно, понятно, что в тропосфере нисходящий поток

приносит в приземный слой более высокую концентрацию озона (см. в § 44 о соответствующих наблюдениях Бритаева и Кузнецова), но в то же время ясно, что связь между тропосферными вертикальными движениями и ростом общего количества озона в стратосфере должна быть сложна.

Такая связь может существовать — на это обратил внимание Бритаев в своей позднейшей, очень важной статье 1965 г. [28] — лишь при тесной корреляции тропосферных и стратосферных динамических процессов.

Первый опыт вычисления вертикальных скоростей воздуха по наблюдениям озона в Арозе и данным о температуре верхней атмосферы сделал Дютш [191]. Выше уровня 50 мб при этом приходилось учитывать также и небольшой вклад фотохимических процессов в изменения озона. Ниже уровня 50 мб вклад этот был близок к нулю.

Как порядок величины (около 1 см/с), так и ход изменений  $\omega$ , рассчитанных по изменениям температуры и по изменениям озона, оказались одинаковыми. Однако автор сам понимал, что если вертикальное распределение озона известно только в одной точке и нельзя определить адвективные его изменения, то расчет  $\omega$  по озону не может конкурировать с определением  $\omega$  другими методами и является весьма приближенным.

Более подробное исследование этой важнейшей проблемы провел Харчилава в 1967 г. [125]. Он вычислил по карте уровня 200 мб, т. е. фактически для самой нижней стратосферы, вертикальные скорости воздуха  $\omega$  по так называемой адиабатической формуле

$$\omega_p = -\frac{1}{\gamma_a - \gamma} \left( \frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial T}{\partial s} \right),$$

где  $\partial T/\partial t$  — локальное изменение температуры,  $\partial T/\partial s$  — ее градиент вдоль изогипсы,  $v$  — скорость ветра,  $\gamma_a$  — адиабатический градиент,  $\gamma$  — наблюдаемый вертикальный градиент температуры. Значения  $\omega_p$  и отклонений  $\Delta X$  общего количества озона от нормы были вычислены для 286 случаев различных форм барического поля в стратосфере.

Харчилава прежде всего доказал, что в области высотных ложбин и циклонов сильно преобладает нисходящее движение (со скоростями  $\omega_p$  от  $-0,4$  до  $-0,6$  см/с), а в гребнях и антициклонах — восходящее движение ( $\omega_p$  от 1,0 до 1,4 см/с). Это согласуется с тем выводом, который мы выше сделали в § 58 по данным о вертикальном распределении озона.

Коэффициент корреляции между  $\omega$  и  $\Delta X$  оказался везде отрицательным, от  $-0,6$  до  $-0,9$ . Это значит, что нисходящие движения на уровне 200 мб весьма четко связаны с увеличением общего количества озона, восходящие — с его уменьшением. Ход кривых  $\omega$  и  $\Delta X$  в Арозе, например, в течение мая—июня 1958 г. был почти точно зеркальным.

Так было получено экспериментальное доказательство принципа Добсона—Норманда.

Харчилава нашел также, что адвективные изменения озона, не связанные с вертикальным движением, более сильны в ложбинах и гребнях, чем в циклонах и антициклонах. Принцип Добсона—Норманда, очевидно, объясняет лишь часть изменений  $X$ , хотя, быть может, и бóльшую.

Было бы желательно вычислять  $w_p$  в стратосфере по методу, не связанному со стеснительным предположением об адиабатичности движений. Такое вычисление позволило бы лучше интерпретировать не только изменения  $X$ , но и изменения плотности озона в различных слоях в атмосферных волнах и вихрях.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИИ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ

В главе X мы коснулись некоторых качественных зависимостей озона от формы движения атмосферы. Однако количественные связи между полем скоростей и распределением озона до сих пор оставались в стороне от нашего исследования.

Изучение такой количественной связи должно начинаться с построения простых числовых моделей переноса озона. Они нужны для того, чтобы зафиксировать идеи, выделить наиболее важные физические явления и указать пути дальнейшего, более глубокого экспериментального исследования.

Мы изложим ниже результаты ряда аналитических исследований, реализовавших в числах как «теорию переноса», так и идею о вертикальной адвекции. К сожалению, гораздо, менее развито третье представление — об обратном влиянии озона на движение. Правда, мы не думаем, что циклоны могут возникать в результате накопления озона, но нам ясно, что значительное нагревание стратосферы, создаваемое озоном, делает существенный вклад в ее динамику и налагает свой отпечаток на формы ее движения.

Об этой обратной задаче мы упомянем в главе XII, хотя для ее решения пока еще мало материала.

### § 60. Постановка прямой задачи

Перенос озона вместе с воздушными течениями может происходить благодаря ряду процессов — упорядоченным движениям общей циркуляции (таким, как зональный западный перенос, длинные волны, циркуляция пассатной зоны), вихрям, турбулентности различных масштабов и пр.

Горизонтальные составляющие атмосферных движений больших масштабов сейчас довольно хорошо изучены. Величины их скоростей можно использовать при решении нашей задачи. В то же время соответствующие вертикальные скорости, очень существенные для расчетов озона, известны нам только из косвенных соображений. Их можно вычислить, например, по уравнению непрерывности или же по вертикальным разрезам температур в предположении адиабатичности движения.

Мы увидим ниже, что наблюдаемое вертикальное распределение озона тоже может стать источником информации о вертикальных движениях атмосферы, полезным как для синоптической метеорологии, так и для теории общей циркуляции.

Очевидно, индивидуальное изменение плотности озона в движущейся частице воздуха может быть описано [см. (28.1')] уравнением

$$\frac{d\rho_3}{dt} = \alpha (\rho_{30} - \rho_3), \quad (60.1)$$

или, раскрывая значение  $d\rho_3/dt$  и обозначая через  $u$ ,  $v$  и  $w$  составляющие скорости, направленные соответственно к югу, к востоку и вверх,

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_3 u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_3 v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_3 w) = \alpha (\rho_{30} - \rho_3), \quad (60.1')$$

где  $\rho_{30}$  — равновесная фотохимическая плотность, а  $\alpha = 1/\tau$  — скорость релаксации (восстановления) этого равновесия. Как мы видели из табл. 25,  $\alpha$  зависит от  $z$ . Скорость релаксации сильно убывает в нижней стратосфере, где, следовательно,

$$\frac{d\rho_3}{dt} = 0.$$

Здесь озон может считаться консервативным элементом, в неизменном виде переносимым воздушными течениями. Точнее говоря, так будет в тех слоях, где характерное время процесса переноса будет значительно меньше, чем  $1/\alpha$ .

Заметим, что при замене  $\rho_3 = r_3 \rho_v$ , где  $r_3$  — отношение смеси, или весовая концентрация, озона в воздухе, а  $\rho_v$  — плотность воздуха, и в предположении  $d\rho/dt = 0$  выражение (60.1) дает

$$\frac{\partial r_3}{\partial t} + u \frac{\partial r_3}{\partial x} + v \frac{\partial r_3}{\partial y} + w \frac{\partial r_3}{\partial z} = \alpha (r_{30} - r_3). \quad (60.2)$$

Это несколько более простой вид уравнения переноса озона.

В том случае, если вместе с упорядоченным движением происходит и турбулентное перемешивание воздуха и соответствующие коэффициенты анизотропного перемешивания равны  $D_x$ ,  $D_y$  и  $D_z$ , уравнение (60.1') преобразуется в

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_3}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_3 u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_3 v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_3 w) = \\ & = \alpha (\rho_{30} - \rho_3) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial \rho_3}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial \rho_3}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial \rho_3}{\partial z} \right). \quad (60.3) \end{aligned}$$

Под  $D_x$  и  $D_y$  можно подразумевать коэффициенты макротурбулентного горизонтального перемешивания, создаваемого движением циклонов и антициклонов.

## § 61. Одномерные задачи. Роль вертикального обмена

Первый опыт численного приближенного решения уравнения (60.1') был осуществлен А. В. Кондратьевой в 1962 г. [134]. Она показала, что при неустановившемся режиме озона, например после того, как началось восходящее движение со скоростью  $w = 10$  см/с, максимум плотности озона может уже через сутки сместиться с высоты 22 км на высоту 28 км, а при таком же нисходящем движении может сформироваться за сутки на высоте 11—12 км отдельный мощный слой озона.

Этот расчет впервые подтвердил количественным образом возможность использовать гипотезу вертикальной адвекции озона и объяснить с ее помощью быстрые смещения слоя озона, образование вторичных максимумов его плотности и пр.

Скорости  $w$ , принятые при этих расчетах, однако, были слишком велики по сравнению с наблюдающимися в природе.

Уравнение (60.3), учитывающее уже турбулентную диффузию, направленную по вертикали, было решено в 1964 г. В. М. Березиным и Ю. А. Шафриним [17]. Они рассмотрели как восходящее, так и нисходящее движение со скоростью, линейно возрастающей кверху:

$$w = \pm c(z - z_0).$$

Скорость  $w$  менялась, например, с 8 до 17 см/с между высотами 15 и 35 км. Изучены были два варианта: 1)  $D_z = 3$  м<sup>2</sup>/с и 2)  $D \approx u^2$ , где  $u$  — средняя зональная составляющая скорости ветра, которая, как известно, в стратосфере в общем убывает вверх. Авторы использовали довольно совершенную вычислительную технику, при расчетах шаг по времени был взят равным 4 часам, по высоте — 2 км.

Березин и Шафрин обнаружили, как и Кондратьева, что при восходящем движении (рис. 68 а) должно происходить быстрое смещение максимума  $\rho_3$  вверх (на 9 км за 24 часа). Уменьшение общего содержания озона при восходящем движении по этим оценкам должно достигать 27% за 24 часа.

При нисходящем движении (рис. 68 б) опускание максимума  $\rho_3$  тоже должно быть быстрым — на 5 км за 24 часа. За это время общее количество озона должно увеличиваться на 14% в слое 6—50 км и на 78% в нижней стратосфере, между 6 и 22 км. Образование двойного максимума, однако, при этих расчетах не было замечено, вероятно, из-за сглаживающего влияния даже слабой турбулентности, при  $D = 3$  м<sup>2</sup>/с.

Очень важен как для развития теории, так и для анализа наблюдаемого вертикального распределения  $\rho_3$  тот вывод Березина

и Шафрина, что выше 23—25 км диффузия практически не влияет на это распределение. Влияние же вертикального движения должно простираться гораздо выше — до 40 км.

Вертикальные скорости, принятые в работе [17], были, как и у Кондратьевой, довольно велики. В природе, вероятно, движения медленнее и изменения  $\rho_3$  должны быть меньше, чем рассчитанные в [17].

В другой работе тех же авторов, [18], рассчитано распределение  $\rho_3$  при наличии турбулентности, но при  $\omega=0$ . Оказалось, что

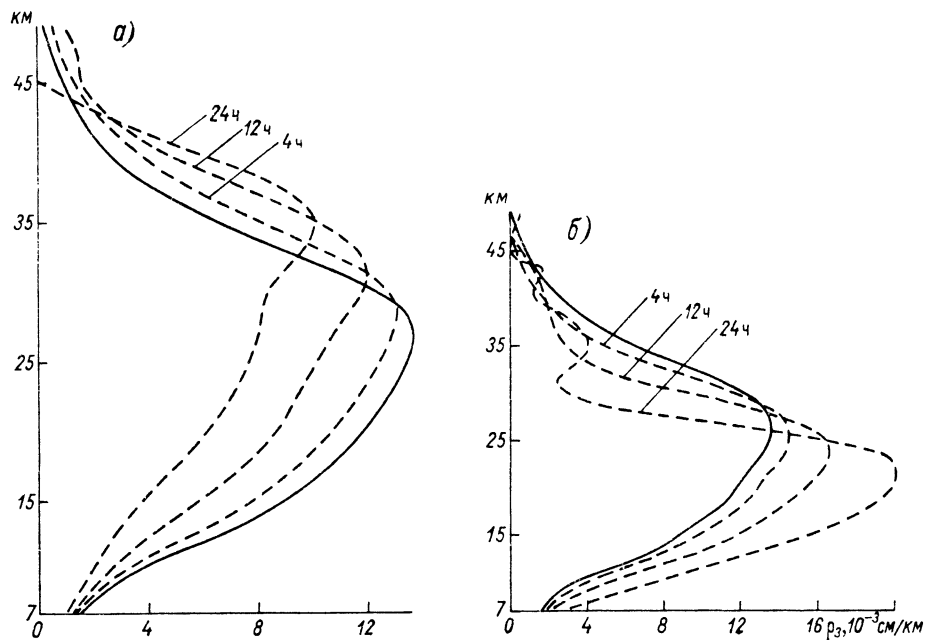


Рис. 68. Изменения вертикального распределения озона за 24 часа при восходящем (а) и нисходящем (б) движении воздуха при одновременном наличии турбулентности с  $D=3 \text{ м}^2/\text{с}$ . Сплошной линией представлено распределение при исходном состоянии фотохимического равновесия. По В. М. Березнцу и Ю. А. Шафрину.

турбулентность почти не меняет высоту максимума, но заметно уменьшает общее количество озона, особенно его количество в слоях ниже 21 км. Если вертикальных движений нет, то влияние турбулентности распространяется довольно высоко — до 33—35 км.

Заметим, что по расчетам Шимазаки и Лейрда [434] для влажной атмосферы турбулентная диффузия заметно уменьшает количество озона в слое 40—50 км и особенно в слоях выше 70 км. В этих вычислениях, однако, было положено, что  $D_z=10^3 \text{ м}^2/\text{с}$  (т. е. турбулентность очень сильна), а это на три порядка больше, чем считалось в [17].

## § 62. Двумерные задачи. Роль меридиональной циркуляции

Включая в расчет изменений озона перенос его не только вертикальными, но и горизонтальными течениями атмосферы, мы переходим к изучению адвекции озона. Второй пункт формулировки в § 56, таким образом, ведет к постановке двумерной задачи, для решения которой нужно выбрать ту или иную форму циркуляции атмосферы.

В 1963 г. Прабхакара в США сделал опытный расчет стационарного распределения озона в стратосфере в разные сезоны при наличии вертикальных движений и турбулентного перемешивания, вертикального (определяемого коэффициентом турбулентной диффузии  $D_z$ ) и горизонтального ( $D_y$ ). При этом он задавал в качестве краевого условия на тропопause и а б л ю д е н н о е там распределение  $\rho_3$ . Схема его численного расчета была весьма громоздкой.

Незадолго до этого Мергатройд и Сингльтон [295] из распределения температуры в стратосфере и мезосфере вычислили для последних скорости вертикальных движений в различные сезоны. Оказалось, в частности, что летом над полярной областью преобладают восходящие движения скоростью в мезосфере до 1,7 см/с, а зимой — нисходящие движения скоростью до 1,5 см/с. Прабхакара, однако, предположил довольно произвольно, что упорядоченная меридиональная циркуляция имеет скорость, в 5 раз меньшую и в стратосфере не превышающую 0,06 см/с. Он таким образом заранее «ущемил» роль этой циркуляции в перераспределении озона. Прабхакара считал далее, что  $D_z$  меняется от 0,4—0,6  $\text{м}^2/\text{с}$  над экватором до 2,0  $\text{м}^2/\text{с}$  над полюсом, а коэффициент горизонтальной турбулентности — соответственно от  $0,2 \cdot 10^6$  до  $1,0 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ . В рассчитанной при таких предположениях схеме имелся один максимум  $\rho_3$  над тропической областью на высоте около 31 км и другой максимум над полярной областью на высоте 18 км, что удовлетворительно согласуется с наблюдением. Однако в целом в стратосфере вычисленное  $\rho_3$  оказалось заметно меньше наблюдаемого  $\rho_3$ , так же как и общее количество озона  $X$ . Широтное распределение последнего оказалось более сглаженным, чем в природе. Результат недоучета меридиональной циркуляции озона, таким образом, был налицо.

Другой очень важный численный опыт, осуществленный Прабхакара, показал, как сильно зависит рассчитанное количество озона в стратосфере от заданного на тропопause количества озона. Оказалось, например, что зимой уменьшение вдвое заданного на границе  $\rho_3$  уменьшает  $X$  на  $80^\circ$  с. ш. с 350 до 328, а летом увеличение там вдвое  $\rho_3$  увеличивает  $X$  с 332 до 361 и, главное, меняет годовой ход  $X$  на обратный. Это доказывает, что основные черты вычисленного Прабхакара распределения озона зависят в большой степени от краевых условий. Заимствуя последние непосредственно из наблюдений, неудивительно было получить общие выводы, согласные с опытом.

Гораздо более корректно учел как меридиональную циркуляцию, так и общие условия возникновения и разрушения озона в атмосфере в 1965 г. В. И. Бекорюков [10]. Он рассмотрел стационарное распределение озона при совместном влиянии фотохимических процессов и постоянной меридиональной циркуляции зимнего типа. Последнюю он представил в виде замкнутого в вертикальной плоскости кольца между  $\varphi=20^\circ$  и  $\varphi=70^\circ$  с нисходящим движением в полярной области и восходящим — в тропической. По его предположению, эта циркуляция охватывает слой между  $h_2=2,5$  км и  $h_1=37,5$  км, а центр ее находится на широте  $\varphi=45^\circ$  и высоте  $h=20$  км. Таким образом, Бекорюкову удалось избежать заведомо подгоняющего под данные наблюдений краевого условия на троппаузе. Эта циркуляция довольно точно соответствует эмпирической схеме Мергатройда и Синглтона [295] и описывается уравнением:

$$\left. \begin{aligned} v_r &= v_0 \exp [(\mu - 2/r_0)(r - r_3)] \cos b (r - r_0) \sin ar_0 (\theta - \theta_0) / \sin \theta, \\ v_\theta &= -\frac{b}{a} v_0 \exp [(\mu - 2/r_0)(r - r_3)] \sin b (r - r_0) \cos ar_0 (\theta - \theta_0) / \sin \theta, \end{aligned} \right\} \quad (62.1)$$

где  $v_r$  и  $v_\theta$  — радиальная (вертикальная) и меридиональная составляющие скорости,  $\theta$  — дополнение широты до  $\pi/2$ ,  $r_3$  — радиус Земли,  $r_0 = r_3 + h_0$ ,  $h = r - r_3$  — высота над поверхностью Земли в километрах,  $\mu = 1/H$  и  $H = 8$  км — высота однородной атмосферы. Последняя, как известно, определяет скорость убывания плотности воздуха вверх (при постоянной температуре), а именно

$$\rho_b = \rho_0 e^{-\mu h} = \rho_0 e^{-h/H}.$$

Постоянная  $b = 0,09$  была выбрана таким образом, чтобы на верхней ( $h = h_1$ ) и нижней границах циркуляции  $v_r = 0$ , т. е.  $b = \pi/2\Delta h$  (где  $\Delta h = h_1 - h_0$ ), а постоянная  $a$  выбрана так, чтобы  $v_\theta$  обращалось в нуль на указанных северной и южной границах циркуляции ( $a = \pi/2\Delta\varphi$ ,  $\Delta\varphi = 25^\circ$ ). В (62.1) и  $v_r$  и  $v_\theta$ , как можно проверить, удовлетворяют уравнению непрерывности в сферических координатах

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_b v_r r^2) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho_b v_\theta \sin \theta) = 0. \quad (62.1')$$

Расчеты Бекорюкова были сделаны при  $v_0 = 10^{-2}$  см/с и  $v_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  см/с. Этим значениям соответствуют приведенные в табл. 49 экстремальные значения скоростей  $v_r$  и  $v_\theta$ , согласующиеся с данными [295] для зимы и в 4—12 раз превышающие величины, принятые Прабхакара.

В сферических координатах уравнение (60.3) в отсутствии диффузии при  $\partial \rho_b / \partial t = 0$  запишется в виде

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho_3 v_r) + \frac{2\rho_3 v_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho_3 v_\theta) + \frac{\rho_3 v_\theta}{r} \operatorname{ctg} \theta = \alpha (\rho_{30} - \rho_3). \quad (62.2)$$

Как и в работе Кондратьевой, было принято

$$\alpha = \alpha_0 e^{0,5h} = 6 \cdot 10^{-13} e^{0,5h},$$

а равновесная фотохимическая плотность  $\rho_{30}$  в мкм/км была выражена в виде убывающей к полюсу функции

$$\rho_{30} = 17 (h - 10)^3 e^{-0,25h} \begin{cases} 1 + \sin 2\theta & \text{при } \theta < \pi/4, \\ 1 + (2 - \sin 2\theta) & \text{при } \theta > \pi/4. \end{cases} \quad (62.2')$$

При этих условиях уравнение в частных производных первого порядка (62.2) распадается на два обыкновенных дифференциальных уравнения. Интегрирование их приближенным методом позволило вычислить стационарное вертикальное распределение озона для широт от  $20$  до  $55^\circ$  (рис. 69).

Таблица 49

$v_0$ , см/с	$v_r$ (см/с) при $h_0 = 20$ км		$v_\theta$ (м/с) при $\varphi = 45^\circ$	
	$\varphi = 20^\circ, \theta = 70^\circ$	$\varphi = 70^\circ, \theta = 20^\circ$	$h_1 = 37,5$ км	$h_2 = 2,5$ км
$10^{-2}$	0,13	0,36	0,51	0,006
$2 \cdot 10^{-2}$	0,26	0,71	1,02	0,012

Как видно на рис. 69, при меридиональной циркуляции в низких широтах должен формироваться расположенный высоко (высота максимума  $\rho_3 H_m = 29$  км) слой озона. Он находится тем выше, чем быстрее восходящее движение. В этом слое рассчитанные максимальные плотности озона  $\rho_{3m}$  — около  $330$  мкг/м<sup>3</sup> — близки к наблюдаемым. Адвекция из высоких широт могла бы тут создать вторичный, более низкий максимум (также видимый на рис. 69), но в природе он, очевидно, разрушается потому, что находится в тропосфере.

Согласно расчету, в высоких широтах главный слой озона должен опускаться до  $17$ — $18$  км и может появляться вторичный верхний небольшой максимум  $\rho_3$ . И низкий главный максимум, и многослойность озона, как мы видели в главе VII, действительно типичны для высоких широт. Рассчитанная для нижнего максимума величина  $\rho_3$  — около  $690$  мкг/м<sup>3</sup> — несколько больше наблюдаемой.

Так выводы Березина и Шафрина, сделанные для очень быстрых и кратковременных процессов, удалось распространить и на явления стационарной циркуляции, обьяснив при этом и зависимость вертикальных профилей  $\rho_3$  от широты.

Вместе с тем такой расчет сильно зависил общее количество озона  $X$  в высоких широтах. Это неудивительно, поскольку Бекорюков предполагал, что циркуляция, подобная зимней, существует неограниченно долго; в природе же летом возникает иной тип циркуляции, при котором в околополярной области нет такого сильного нисходящего движения.

Несколько иную, более простую схему вертикальной циркуляции озона рассмотрел Шафрин [135], наложив на нее, однако, еще процесс сильного вертикального и горизонтального турбулентного

Шафрин показал, что турбулентность, действующая «в одиночку», лишь немного опускает слой озона вниз и уменьшает  $\rho_3$ .

В более реальном случае, когда турбулентность действует вместе с циркуляцией, она создает более гладкий профиль  $\rho_3$ , чем, например, на рис. 68, без вторичных максимумов. По Шафрину, тропический максимум  $\rho_3$  должен находиться выше ( $H_m \approx 32$  км), чем по Бекорюкову ( $H_m \approx 29$  км), очевидно, из-за принятой первым автором большой скорости  $\omega = 2$  см/с по сравнению с  $\omega = 0,12 + 0,70$  см/с в расчетах второго автора.

При  $D_x = 10^6$  как  $\rho_3$ , так и  $X$  существенно меньше наблюдаемых. Поэтому, вероятно, в реальной стратосфере эффекты горизонтальной турбулентности (определяемые величиной  $D_x$ ) значительно меньше, чем в цитируемом опыте.

Несколько позднее, в 1968 г., влияние вертикального турбулентного перемешивания на равновесие озона изучал также Хесстведт [240]. Он рассмотрел сравнительно сложную модель фотохимического равновесия, существующего при наличии в атмосфере  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  и  $H_2$ . Принятая им величина коэффициента турбулентной диффузии была очень мала:  $D_z = 0,4$  и  $0,04$  м<sup>2</sup>/с. Хесстведт нашел, что выше 32 км влиянием турбулентности можно пренебречь и что в нижних слоях стратосферы усиление турбулентности увеличивает  $\rho_3$ . Следует помнить, что Хесстведт учел в своих расчетах взаимодействие озона с водяным паром и его производными, концентрация которых сама зависит от турбулентной диффузии.

К двумерным задачам о распределении озона в атмосфере относится проведенное Бекорюковым исследование эффекта длинных волн, наложенных на общий зональный поток атмосферы, имеющий постоянную скорость  $v_\psi = B$ . При этом [11]

$$\left. \begin{aligned} v_r &= -A \cos n\psi / \mu r_3 \sin \theta, \\ v_\theta &= A (\theta_0 - \theta) \cos n\psi / \sin \theta, \\ v_\psi &= B, \end{aligned} \right\} \quad (62.3)$$

где  $\psi$  — долгота,  $n$  — долготное волновое число,  $A$  — постоянная, определяющая меридиональную и вертикальную скорость. При этом для упрощения было принято, что  $v_r$ ,  $v_\theta$  и  $v_\psi$  не зависят от высоты, т. е. что длинные волны охватывают по высоте весь слой озона.

Уравнения (62.3) описывают длинную волну, в которой частица на долготе  $\psi = 0$  имеет максимальную скорость нисходящего движения, а меридиональная скорость направлена с севера. При  $\psi = \pi/2$ , в ложбине волны, та и другая скорость обращается в нуль, а далее частица начинает подниматься и двигаться на север. При  $\psi = \pi$  скорость  $v_r$  достигает максимума, а несколько далее достигает максимума и меридиональная скорость  $v_\theta$ . При  $\psi = 3\pi/2$ , в гребне волны,  $v_r = v_\theta = 0$  и далее частица возвращается на юг. Так, например, при  $\psi = 45^\circ$  максимальная вертикальная скорость равна  $A/563$ ; при  $A = 15$  м/с  $v_r = 2,67$  см/с, а  $v_\theta = 0,93$  м/с.

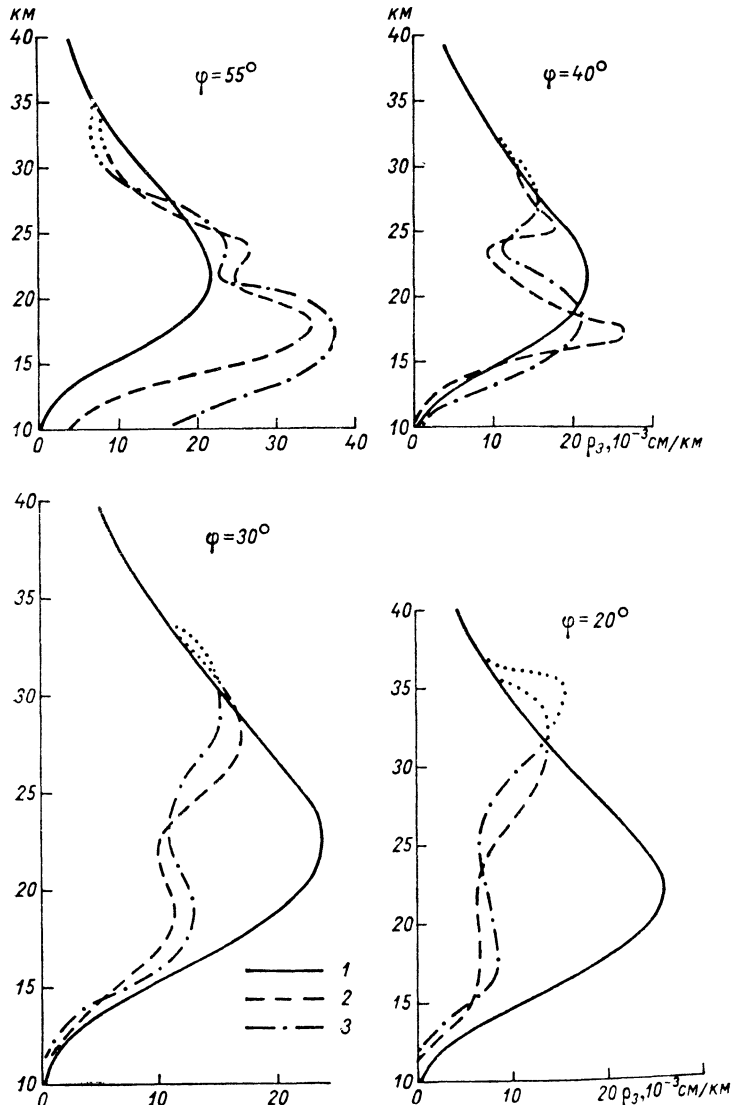


Рис. 69. Вертикальное распределение озона в функции широты при меридиональной циркуляции. По В. И. Бекорюкову.

1 — равновесное распределение при отсутствии движения, 2 — распределение при  $v_0 = 10^{-2}$  см/с, 3 — то же при  $v_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  см/с.

перемешивания. Именно он подставил в (60.3) заведомо преувеличенные значения  $D_z = 25$  м<sup>2</sup>/с,  $D_x = 10^6$  м<sup>2</sup>/с для того, чтобы выявить роль турбулентности.

Выражения (62.3) теряют свой смысл с приближением к полюсу, и поэтому Бекорюков сделал расчет для сравнительно узкой полосы между  $\theta = 50^\circ$  и  $\theta = 35^\circ$  (широта  $40-55^\circ$ ). Уравнение (62.2) переписывается для  $v_\psi \neq 0$  в виде

$$\frac{\partial}{\partial r} (\rho_3 v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho_3 v_\theta) + \frac{2\rho_3 v_r}{r} + \frac{\rho_3 v_\theta}{r} \operatorname{ctg} \theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi} (\rho_3 v_\psi) = \alpha (\rho_{30} - \rho_3). \quad (62.4)$$

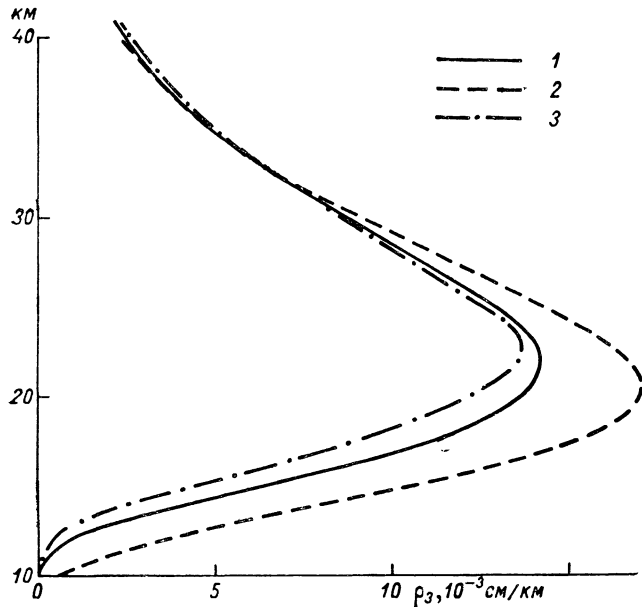


Рис. 70. Распределение  $\rho_3$  при длинных волнах, при  $v=0,125$ ,  $A=15$  м/с,  $B=30$  м/с. По В. И. Бекорюкову.

1 — фотохимическое равновесие, 2 — в ложбине волны, 3 — в гребне волны.

При расчете равновесная плотность была положена равной  $\rho_{30} = 20(h-10)^{3e-0,25h}$  (в мкм/км), а значения  $\alpha$  приняты такими, как в (62.2'). Решение (62.4) оказалось существенно зависящим от безразмерного параметра  $v = A/nB$  — от соотношения меридиональной и зональной скорости.

На рис. 70 представлено вертикальное распределение  $\rho_3$  при  $\theta = 35^\circ$  (широта  $55^\circ$ ) на оси ложбины ( $\psi = \pi/2$ ) и на оси гребня ( $\psi = 3\pi/2$ ). Опускание слоя озона в ложбине и подъем его в гребне заметны, но невелики, около 1 км. Зато очень бросается в глаза большое накопление озона в ложбине и дефицит его, хотя и меньший по величине, в гребне волны. Общее количество озона увеличивается в ложбине на 20% и уменьшается в гребне на 6%.

Очень важен вывод Бекорюкова, что в целом в волне количество озона увеличивается на 6—7% по сравнению с равновесным. Таким образом, волновое движение способствует накоплению озона в атмосфере.

Увеличение  $\rho_{3m}$  при наличии волн достигает 18 мкг/м<sup>3</sup> при  $v=0,083$ , 29 при  $v=0,125$  и 76 мкг/м<sup>3</sup> при  $v=0,25$ , т. е.  $\rho_{3m}$  резко увеличивается при увеличении меридиональных скоростей в волне. Соответствующее уменьшение  $\rho_{3m}$  в гребне слабее и мало зависит от  $v$ .

Факт, что рост  $B$  и усиление зональной циркуляции уменьшают  $X$  в южной части зоны длинных волн и несколько увеличивают его в северной, вполне соответствует выводу Г. И. Кузнецова о зависимости  $X$  от индекса циркуляции (см. § 57).

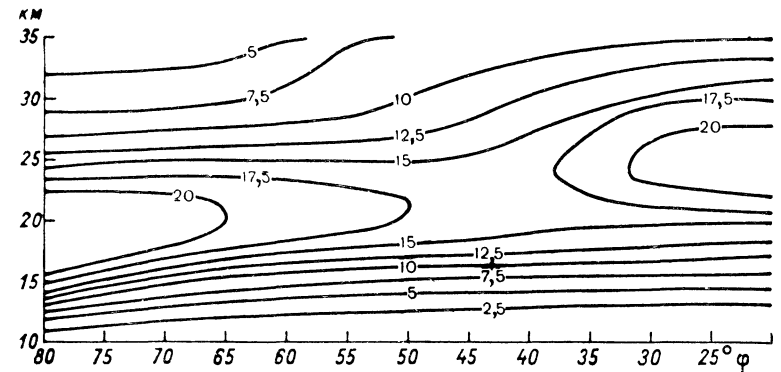


Рис. 71. Вертикальный разрез распределения плотности озона (в  $10^{-3}$  см/км) при наличии меняющейся с сезоном меридиональной циркуляции. Весна. По М. А. Гусеву.

Напомним, что эти расчеты Бекорюкова сделаны для атмосферы, в которой нет меридиональных градиентов  $\rho_{30}$ , т. е. нет широтных различий озона, порождаемых фотохимическими явлениями. Найденные таким образом изменения  $\rho_3$  отражают лишь эффект вертикальных движений, а не адвекции озона, влияние которой может еще наложиться добавочно.

Следующий шаг в развитии теории распределения озона в атмосфере сделал М. А. Гусев, рассмотревший уже зависящую от времени двумерную модель — фактически уже трехмерную схему. Он знал, что главным недостатком предыдущих расчетов было пренебрежение фактором времени: они не давали понятия о том, как быстро может сформироваться или затухнуть та или иная особенность слоя озона.

Гусев предположил, что существует меридиональная циркуляция, подобная описанной уравнениями (62.1), с составляющими скорости  $v'_r$  и  $v'_\theta$ , но не стационарная, а меняющая свое направление на обратное дважды в год, так что

$$v'_r = v_r \sin \omega t, \quad v'_\theta = v_\theta \sin \omega t; \quad \omega = 2\pi/\tau, \quad (62.5)$$

где  $\tau$  равно одному году и где  $v_r$  и  $v_\theta$  — составляющие скоростей, записанные в виде (62.1). Было также предположено, что и  $\alpha$  и  $\rho_{30}$  тоже меняются с годичным периодом, а именно:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= 3 \cdot 10^{-13} e^{0,5h} [1 + \sin \theta + \sin \omega t - \sin \theta \sin \omega t], \\ \rho_{30} &= 0,0012 (h - 10)^3 F(\theta) + 0,00185 [0,22h - 0,004h^2 - 1,75] \times \\ &\quad \times \sin 2\theta \sin \omega t. \end{aligned} \right\} (62.6)$$

Здесь  $\rho_{30}$  выражено в см/км, а  $F(\theta)$ , как в (62.2'), равно  $(1 + \sin 2\theta)$  при  $\theta < \pi/4$  и  $[1 + (2 - \sin 2\theta)]$  при  $\theta > \pi/4$ . Поскольку  $t$  отсчитывается от момента равноденствия,  $\alpha$  достигает максимума летом и уменьшается зимой, причем амплитуда его колебаний наибольшая близ полюса (при  $\theta = 0$ ), а средняя величина  $\alpha$  растет с приближением к экватору.

Численное решение уравнения (60.1), преобразованного в сферические координаты, с учетом (62.4) и (62.5) оказалось довольно громоздким. Ввиду малых значений  $\alpha$  в нижней части слоя озона колебания  $\rho_3$  в окончательной их форме там установились лишь через 100 периодов. На рис. 71 представлен вертикальный разрез  $\rho_3$  весной и осенью, после того как колебания  $\rho_3$  установились. Рассчитанная плотность  $\rho_3$  меняется на широте  $70^\circ$  с большой амплитудой: изменение ее от весны к осени составляет 50% средней годовой величины  $\rho_3$  (в природе всего 33%). Амплитуда эта гораздо меньше на широте  $45^\circ$ , где она составляет 19% среднего  $\rho_3$  (в природе 26%). Рассчитанные значения как  $\rho_3$ , так и  $X$  существенно увеличиваются с широтой.

Очень важно, что такая рассчитанная схема предсказывает наличие двух главных областей повышенной плотности озона — одну низкую и мощную в околполярной зоне, а другую высокую и более тонкую над тропической зоной. Эти области разделены отчетливой границей, подобной поверхности разрыва, на  $\theta = \theta_0 = \pi/4$ , очень похожей на описанную в главе IX границу между тропической и умеренной зонами озона.

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА СТРУКТУРУ И ДВИЖЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

В предыдущих главах мы познакомились с радиационными свойствами озона — с его способностью поглощать значительное количество ультрафиолетовой радиации Солнца, а также инфракрасной радиации, идущей как от Солнца, так и снизу, от Земли и атмосферы. То и другое должно сильно меняться с широтой и сезоном, а баланс инфракрасной радиации сильно зависит еще и от влажности и температуры атмосферы в целом, определяющих потоки длинноволновой радиации в ней.

Поглощение радиации, как мы увидим ниже, вызывает значительное и в то же время неодинаковое на различных широтах и высотах повышение температуры атмосферы. Можно предвидеть, что оно влияет поэтому на барическое поле атмосферы и ее движение.

Энергия той части ультрафиолетового спектра Солнца с  $\lambda < 2900 \text{ \AA}$ , которая поглощается в атмосфере, не достигая Земли, составляет около 0,8% полной энергии солнечного излучения. Она распределяется главным образом в слоях стратосферы выше 20 км и вызывает нагревание тем большее, чем больше отношение  $\rho_3$  к плотности воздуха  $\rho_v$ . Еще в 1923 г. Добсон справедливо указал, что поглощение радиации озоном объясняет наличие теплого слоя в верхней стратосфере. Это объяснение стало еще убедительнее, когда выяснилось, что отношение  $\rho_3/\rho_v$  достигает максимума на большой высоте — выше 35 км.

К сожалению, из-за нехватки данных о наиболее высокой части слоя озона долгое время было трудно вычислять скорость озонного нагревания верхней атмосферы. Еще труднее вычислять величину противодействующего ему радиационного охлаждения, в особенности потому, что мы до сих пор мало знаем о содержании и о географическом распределении водяного пара на высотах более 30 км.

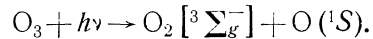
Первоначально было обращено большое внимание на нагревание атмосферы, создаваемое инфракрасной полосой поглощения озона. Позднее, в 1958—1959 гг. [294, 324], было доказано, что весь радиационный баланс стратосферы и ее температура зависят в большой степени от поглощения ультрафиолетовой радиации Солнца озоном и что последний должен влиять и на циркуляцию стратосферы.



Так возникла сравнительно недавно проблема активного влияния озона на динамику атмосферы. В ее рамках озон уже перестал быть пассивным трассером атмосферных течений и стал их двигателем или, может быть, в некоторых случаях их тормозом.

### § 63. Функции нагревания атмосферы

Как мы показали в главе VI, озон может поглощать радиацию в широком диапазоне длин волн ( $\lambda < 1,14$  мкм), распадаясь при этом. Поскольку непосредственно на диссоциацию его молекулы расходуется в таком случае небольшая энергия — 1,09 эВ, оставшаяся энергия поглощенных квантов может пойти на возбуждение возникающих при этом частиц  $O_2$  и  $O$ , например,



Такой процесс происходит, если  $\lambda \leq 2355$  Å,  $h\nu \geq 5,26$  эВ, т. е. за вычетом нужных для диссоциации 1,09 эВ остается 4,17 эВ, достаточных, чтобы поднять атом  $O$  до уровня ( $^1S$ ). Через [ $^3\Sigma_g^-$ ] при этом обозначается основное (невозмущенное) состояние молекулы  $O_2$ .

При  $\lambda \leq 2655$  Å и  $h\nu \geq 4,67$  эВ атом  $O$  может быть возбужден до более низкого уровня ( $^1D$ ), а молекула  $O_2$  возбуждена до уровня [ $^1\Sigma_g^+$ ], на что требуется 1,62 эВ. Высвечиваясь, последняя дает так называемую атмосферную полосу кислорода с  $\lambda = 7620$  Å. Наконец, при  $\lambda \leq 3080$  Å, как мы уже упоминали в § 24, происходит возбуждение  $O_2$  до состояния ( $^1\Delta_g$ ), из которого молекула  $O_2$  переходит в нормальное состояние, испуская инфракрасные атмосферные полосы — радиацию с  $\lambda = 1,07$  и 1,27 мкм.

Молекула или атом в возбужденном состоянии могут:

а) высветиться спонтанно, на что, например,  $O(^1S)$  требуется в среднем 0,74 с,  $O(^1D)$  — 110 с и  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  — 10 с;

б) испытать тушение при столкновении с другой частицей, переводящее энергию возбуждения в тепловую;

в) передать энергию другой, невозбужденной частице с более коротким временем пребывания в возбужденном состоянии.

Напомним, что процесс «а» называется флюоресценцией и что он ведет непосредственно к утечке энергии из данного объема газа. В частности, свечение атомов  $O(^1D)$  и  $O(^1S)$  достигает поверхности Земли в виде «свечения ночного неба».

По подсчетам Е. А. Жадина и др. [60], доля  $\eta$  поглощенной озоном в полосе Гартли энергии, переходящей «на месте» в тепло, становится заметно меньше единицы лишь на высотах 40 км и более. Согласно новейшим расчетам Ципфа и наблюдениям Уоллеса за инфракрасным свечением  $O_2$ , потери солнечной энергии на высвечивании  $O_2$  и  $O(^1S)$  малы повсюду и  $\eta \approx 1$  во всей мезосфере и стратосфере.

Ниже 40 км практически вся поглощенная озоном энергия идет на нагревание атмосферы.

Нагревание, создаваемое озоном, можно выражать, вычисляя соответствующее повышение температуры  $\partial T/\partial t$ , например, в градусах в сутки. Или, допустив существование одновременно действующего определенного механизма охлаждения, можно вычислить то равновесное распределение температуры  $T(z)$ , которое должно возникать в озонсодержащей атмосфере. Второй способ оценки эффекта озона более нагляден, чем первый, потому, что рассчитанное распределение температуры легко сравнить с наблюдаемым. Но нужно помнить, что лучистое равновесие в атмосфере достигается сравнительно медленно и, вероятно, легко нарушается многими факторами — изменениями влажности, вертикальными движениями и пр. Это заметно затрудняет интерпретацию рассчитанных по радиационному балансу кривых  $T(z)$ .

Расчеты  $\partial T/\partial t$  делались еще в 1954 г. Прессманом и в 1958 г. Мергатройдом и Гуди, которые нашли, что нагревание достигает около  $15^\circ C/сут$  на высоте примерно 50 км.

В 1967 г. В. И. Бекорюков, Р. Б. Белич, Л. А. Рязанова и Б. Н. Трубников [13] смогли уже использовать многочисленные новые данные о  $\rho_3(z)$ , чтобы построить вначале вертикальные разрезы  $\rho_3(z)$  от Северного полюса до  $10^\circ$  с. ш., затем разрезы количества тепла  $E$ , поглощаемого в  $1$  см<sup>3</sup> за 1 с,<sup>1</sup> и, наконец, разрезы  $\partial T/\partial t$ . Наибольшее поглощение тепла происходит над летней полярной областью, где  $E$  достигает  $1,4 \cdot 10^{-10}$  кал/(см<sup>3</sup>·с) на высоте 25—26 км. Здесь, следовательно, находится главный источник тепла в стратосфере. Отсюда  $E$  медленно убывает вверх до  $0,2 \times 10^{-10}$  кал/(см<sup>3</sup>·с) на высоте 50 км и значительно быстрее убывает вниз. В период равноденствий  $E \approx 1,2 \cdot 10^{-10}$  кал/(см<sup>3</sup>·с) над тропической зоной на высоте тоже около 27 км.

В отличие от  $E$ , скорость нагревания

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{E}{c_p \rho_v} \quad (63.1)$$

достигает максимума на значительно больших, чем  $E$ , высотах (48—50 км) из-за быстрого убывания знаменателя (63.1) с высотой. Величины  $\partial T/\partial t$ , вычисленные Бекорюковым и др. (рис. 72), близки к значениям, найденным Мергатройдом и Гуди, достигая  $16^\circ C/сут$  над летним полюсом и уменьшаясь до  $\partial T/\partial t \leq 1^\circ C/сут$  на уровне 20 км.

Для динамики атмосферы, конечно, наиболее важно выяснить, в каких областях атмосферы земного шара это радиационное нагревание может создавать значительные горизонтальные градиенты температуры. На рис. 72 видно, что наибольшие градиенты существуют:

1) в слое атмосферы приблизительно между 40 и 60 км, в особенности в умеренных широтах летнего полушария; здесь,

<sup>1</sup> Следует помнить, что на рис. 3 в статье [13]  $E$  нанесено в  $10^{-10}$  кал/(см<sup>3</sup>·с).

следовательно, летом нарастание восточной составляющей ветра с высотой наибольшее;

2) в высоких широтах ( $\varphi \geq 50^\circ$ ) зимнего полушария на краю области полярной ночи. Здесь, следовательно, зимой нарастание скорости западного ветра с высотой особенно быстрое.

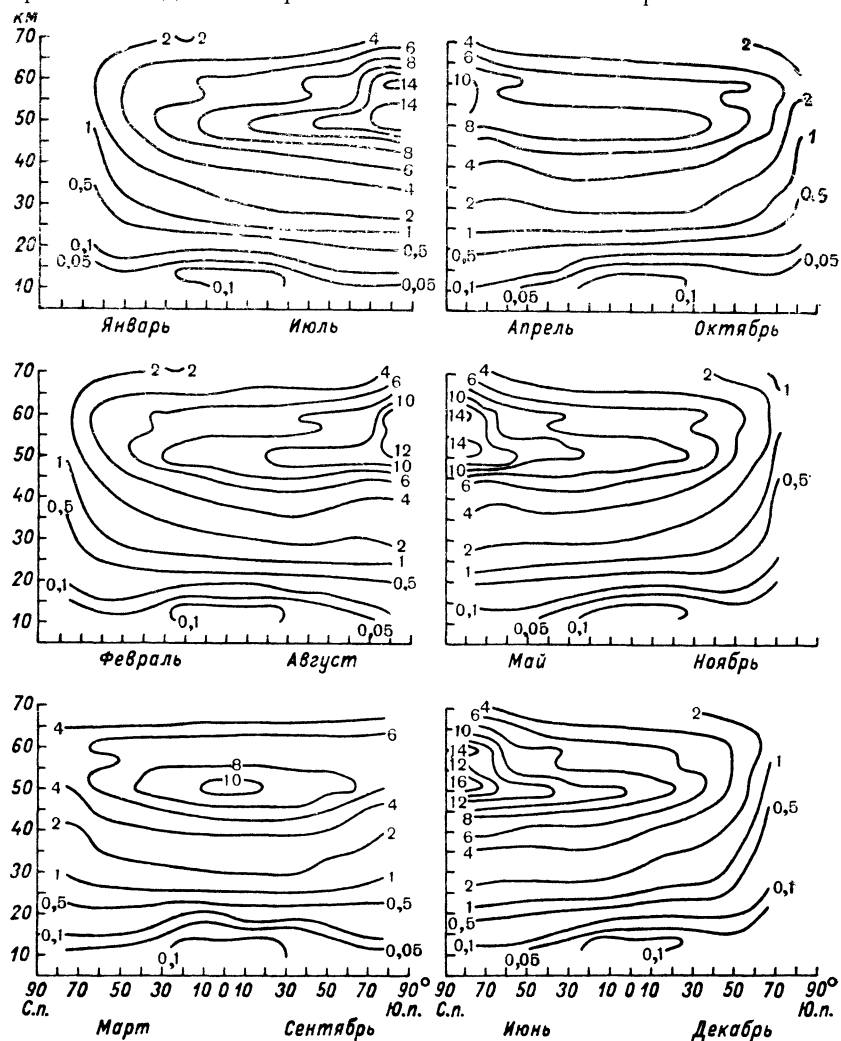


Рис. 72. Широтно-сезонный ход вертикального распределения скорости нагревания озоносферы ( $^\circ\text{C}/\text{сут}$ ). По В. И. Бекорюкову и др.

Это лишь один пример возможного влияния озона стратосферы на ее циркуляцию.

Для того чтобы составить себе представление о стоке избыточного «озонного» тепла и о радиационном равновесии в стратосфере, мы заимствуем у А. Ф. Кивганова [67] диаграмму вкладов различ-

ных газов атмосферы в ее радиационное охлаждение (рис. 73). Диаграмма эта составлена для лета умеренных широт. В виде опыта автор взял два предполагаемых распределения влажности — для сухой стратосферы (5, по Грэнтему) и для влажной (6, по Гутнику), а также промежуточную модель ВР водяного пара. Из рис. 73 видно, что вклад озона (кривая 3) в охлаждение незначителен, вклад  $\text{CO}_2$  существен, а влияние водяного пара может быть либо очень малым, либо подавляющим в зависимости от того, какое его распределение в атмосфере мы выберем.

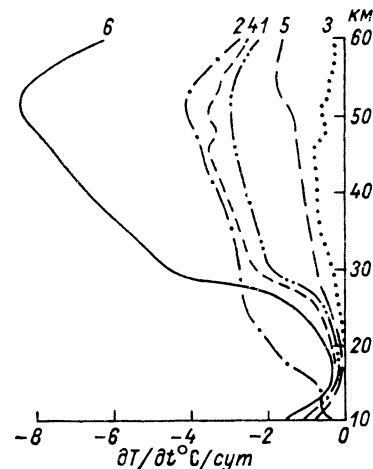


Рис. 73. Оценка вкладов отдельных поглотителей в радиационное выхолаживание верхней атмосферы. Лето. Умеренные широты. По А. Ф. Кивганову.

1 — водяной пар (модель 1), 2 — углекислый газ, 3 — озон, 4 — суммарное влияние всех поглотителей (водяной пар по модели 1), 5, 6 — водяной пар.

Рисунок 73 приводит нас к тому печальному выводу, что необходимо иметь более подробные сведения о влажности атмосферы, прежде чем пытаться улучшить эти расчеты радиации. Несмотря на это, нам все-таки ясно, что существует избыток нагревания ( $13^\circ\text{C}/\text{сут}$  на высоте 40 км) над охлаждением ( $-8^\circ\text{C}$  во влажной стратосфере), который должен компенсироваться уносом тепла воздушными течениями.

Еще в 1961 г. в работе [295], упоминавшейся выше, исходя из расчетов радиационного баланса, Мергатройд и Сингльтон вычислили вертикальные скорости движения воздуха, необходимые для того, чтобы рассчитанное по радиационной модели распределение температур привести в соответствие с наблюдающимся в природе. Для этого, например, атмосфера зимнего полушария, от  $20^\circ$  до полюса, на высотах от 20 до 80 км должна быть охвачена нисходящим движением со скоростью, на высотах 30—50 км равной около  $0,1-0,4$  см/с.

В отличие от этой работы, А. Ф. Кивганов [67] попытался «убрать» избыточный приток тепла на высотах 40—60 км только с помощью турбулентности, пренебрегая горизонтальной и вертикальной адвекцией воздуха. Выяснилось, что для этого нужна очень сильная турбулентность, с  $D=10^6$  см<sup>2</sup>/с и более, и мы не знаем, может ли турбулентность стратосферы достигать такой

интенсивности в области очень мощной инверсии температуры. Вероятно, обычная турбулентность одна не может объяснить вертикальное распределение температуры, существующее в стратосфере, как не может она объяснить и ВР озона.

Заметим здесь, что в своей последней работе по фотохимии озоносферы Николе [299] полагает, что даже значение коэффициента турбулентной диффузии  $D=10^5$  см<sup>2</sup>/с слишком велико для мезосферы.

Схема Мергатройда и Сингльтона указывала, что над зимним полушарием должна существовать в стратосфере почти на всех высотах меридиональная составляющая скорости порядка 30—50 см/с, направленная к полюсу. Она может обеспечить перенос в полярную область сравнительно теплого воздуха и приток озона, каковы бы ни были там условия фотохимического равновесия озона во время полярной ночи. Различное распределение озона во время полярной ночи над Арктикой и Антарктикой, так же как и различие температур, вероятно, зависит от неодинаковых условий адвекции озона из более низких широт в это время.

#### § 64. Озон и вертикальное распределение температуры

Если отвлечься пока от трудной и весьма обширной проблемы циркуляции атмосферы, то для исследователя ее верхних слоев может быть важен вопрос о вертикальном распределении температуры, зависящем от присутствия озона в воздухе. График этого распределения, или, вернее, вклада озона в него, может сильно отличаться от графика ВР  $\rho_z$ ,  $E$  и  $\partial T/\partial z$ , которые мы изучали выше. В то же время оно определяет устойчивость слоев стратосферы, а следовательно, и возможность развития вертикальных движений и турбулентности. Последние, конечно, зависят от деталей кривой ВР температуры, т. е. от  $T(z)$ .

Оценить влияние озона на равновесную температуру атмосферы попытались Манабе и Штриклер [284]. Они предположили, что в стратосфере существует радиационное равновесие и что в тропосфере, которую они обозначили как «конвективный слой», существует некоторое перемешивание («приспособление»), поддерживающее существование определенного равновесного градиента, равного 6,5° С/км.

На рис. 74 представлено по [284] вертикальное распределение скоростей радиационного нагревания и охлаждения, связанных с поглощением коротковолновой и длинноволновой радиации озонном, СО<sub>2</sub> и паром Н<sub>2</sub>О для атмосферы, находящейся в радиационном равновесии. Позднее эти расчеты более детально развили Кун и Лондон [435]. Они показали, что максимум радиационного охлаждения, вызываемого инфракрасным излучением водяного пара (с  $\lambda=80$  мкм), СО<sub>2</sub> и О<sub>3</sub>, достигает 6° С/сут на уровне около 50 км на всех широтах. С этого уровня оно убывает кверху и в слое 70—

80 км сменяется инфракрасным нагреванием, над летним полюсом превышающим 4° С/сут.

Особенно интересен заимствованный у Манабе и Штриклера рис. 75, на котором представлены вертикальные распределения температуры до высоты 40 км, которые теоретически были бы при наличии лишь одного водяного пара, пара +СО<sub>2</sub> и комбинации О<sub>3</sub>+Н<sub>2</sub>О+СО<sub>2</sub>. В первых двух случаях рассчитанное распределение температуры очень похоже на предсказываемое классической

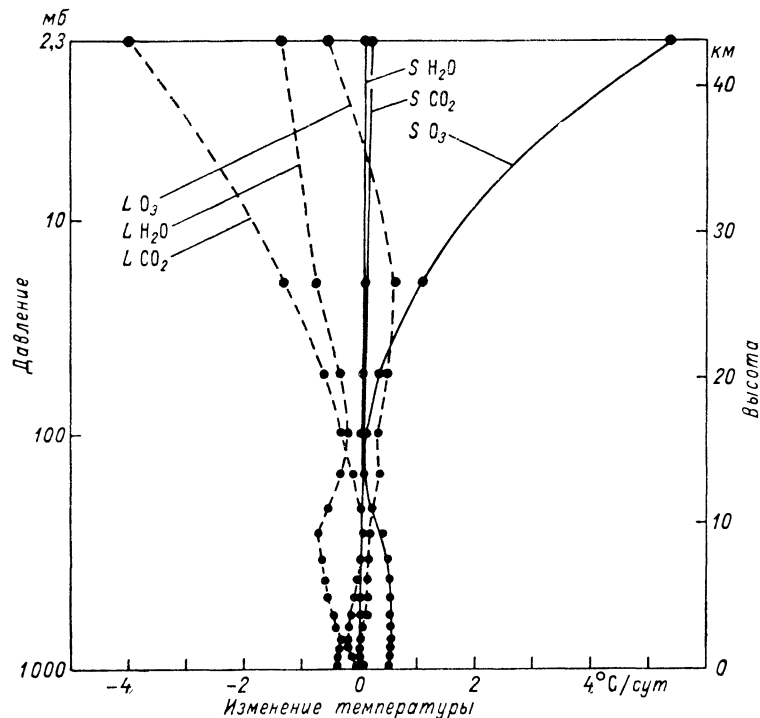


Рис. 74. Скорость радиационного нагревания (охлаждения), вызванного поглощением коротковолновой радиации Солнца (S) и собственным излучением длинноволновой радиации (L) водяным паром Н<sub>2</sub>О, углекислым газом СО<sub>2</sub> и озоном О<sub>3</sub>. По Манабе и Штриклеру.

теорией Шварцшильда с той лишь разницей, что в тропосфере  $\partial T/\partial z$  «закреплено» на значении 6,5° С/км. В третьем случае озон создает бросающееся в глаза огромное повышение радиационной температуры в стратосфере. Оно начинается сразу над тропопаузой, и на уровне 40 км радиационная температура при наличии озона становится на 90° С (!) выше, чем без него.

Этот вывод о большом влиянии озона на тепловой режим стратосферы крайне важен для понимания значения озона и для строения и динамики атмосферы в целом. Ясно, что столь интенсивное нагревание существенно меняет барическое поле, приподнимая изобарические поверхности.

Вычисления Манабэ и Штриклера, иллюстрируемые рис. 75, были сделаны для  $\varphi = 35^\circ$  с. ш. и для зенитного расстояния Солнца  $\zeta = 60^\circ$ . Нет сомнения, что «озонное» повышение температуры должно сильно зависеть от широты. В частности, это продемонстрировала и теоретическая «модель» строения атмосферы, рассчитанная Манабэ и Хантом [433]. Они обнаружили резкое уменьшение

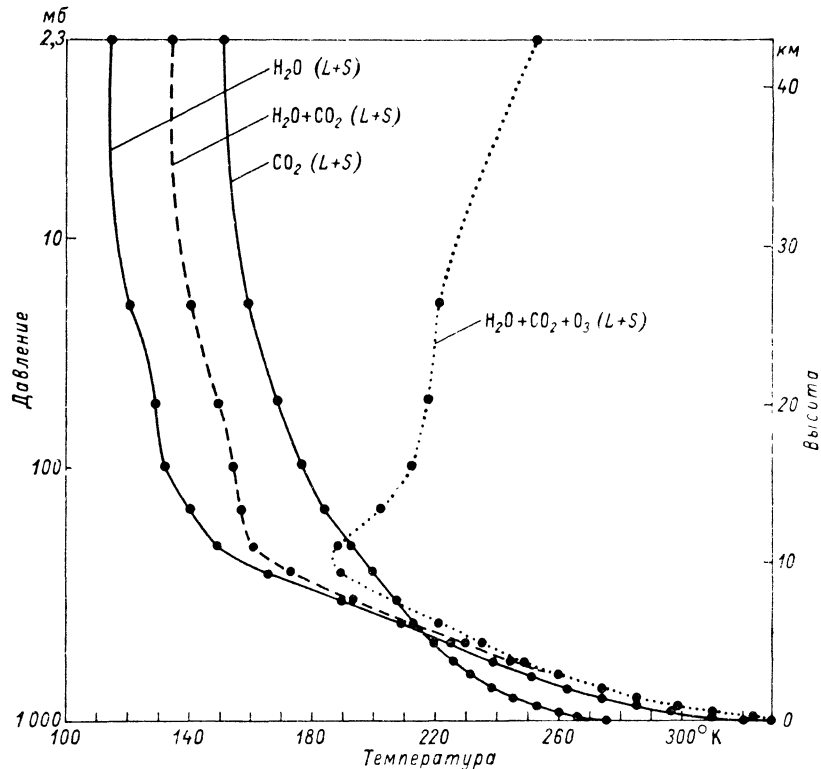


Рис. 75. Вертикальное равновесное распределение температуры до высоты 40 км, обусловленное радиационным обменом водяного пара, углекислого газа и озона и их сочетаний. По Манабэ и Штриклеру.

Усл. обозначения см. рис. 74.

вклада радиации в нагревание стратосферы и даже смену его радиационным охлаждением в более высоких широтах.

Некоторое представление об этих широтных и годовых различиях дают нам цитированные выше расчеты Бекорюкова и др. Соответственно им изобарические поверхности будут приподняты озоном больше всего над летним полюсом, а в дни равноденствий — сильнее всего над тропической зоной.

Вместе с тем рис. 75 нам подсказывает, что присутствие озона объясняет повышение температуры над тропопаузой, типичное для тропических широт. Объясняется им и «отсутствие» тропопаузы во время полярной зимы (ночи), когда исключается нагревание

атмосферы озонем, поглощающим коротковолновую радиацию Солнца.

Один из интересных выводов из численных опытов Манабэ и Штриклера состоит в том, что в рамках их модели температура тропосферы не зависит от влияния озона. Если это так, то напрасно было бы искать непосредственное влияние озона на климат или изменения погоды.

Важен для синоптика и тот вывод Манабэ и Штриклера (за недостатком места мы не приводим соответствующего рисунка), что радиационное и термическое равновесие в стратосфере достигается сравнительно медленно. Соответственно время термической релаксации  $\tau$  на уровне 20 км — около 26 дней, на уровне 30 км — около 17 дней. Поэтому изменения температуры ото дня к ночи, связанные с меняющимся поглощением озонем солнечной радиации, должны быть в стратосфере малозаметны, а изменения ее с наступлением полярной ночи велики, поскольку длительность последней велика по сравнению с  $\tau$ .

Наиболее труден, конечно, вопрос о циркуляции атмосферы, которую создает озон. Как мы видели выше, вызываемое последним нагревание очень значительно и в большой мере определяет температурное поле стратосферы. Это значит, что трудно ставить вопрос о различии форм циркуляции, которые наблюдались бы при наличии озона и без него. Возможно, озон является главным фактором этой циркуляции.

Теоретическое исследование последней с учетом подробных данных о функции нагревания, несомненно, еще дело будущего. Поэтому мы лишь ради примера приведем здесь некоторые выводы из работы Леови, намечающей путь дальнейшего исследования [276].

Леови выбрал некоторую модель «внешнего» нагревания атмосферы, в общем более слабой, чем предполагалось в цитированных выше работах. В этой модели нагревание не превышало  $\pm 8^\circ$  C/сут на высотах 50—60 км. Леови рассчитал соответствующую модель циркуляции атмосферы, вертикальные и горизонтальные скорости и их изменения в течение года. Вначале, в модели I, он учел некоторые простейшие предположения о вязкости и теплопроводности. При их наличии должна возникать циркуляция с нисходящим движением в зимнем полушарии и восходящим — в летнем, со скоростями до  $\pm 2,8$  см/с на высоте около 55 км. Меридиональная скорость в стратосфере должна быть везде направлена в сторону зимнего полушария (где, очевидно, воздух должен опускаться в тропосферу), и величина ее может достигать 70 см/с.

Одновременно должны возникать околполярные зональные вихри, направленные с запада в зимнем полушарии и с востока в летнем, имеющие большую скорость — до 80 м/с.

Таким образом, по представлениям Леови должна существовать меридиональная циркуляция от полюса до полюса, в отличие от типичной для тропосферы циркуляции между низкими и высокими широтами отдельно в каждом полушарии.

Мы не будем здесь останавливаться на других моделях диссипативных процессов и на граничных условиях, которые Леови рассмотрел в последующих своих расчетах. Упомянем лишь его вывод, что наличие твердых границ сверху и внизу (т. е. отсутствие обмена воздухом и энергией между стратосферой и тропосферой) должно заметно увеличивать меридиональную и зональную скорость циркуляции. Это значит, что тропосфера служит значительным стоком кинетической энергии, вырабатываемой благодаря различию в стратосфере больших источников и стоков тепла.

Несомненно, проблема трансформации энергии, накапливающейся таким путем в стратосфере, сложным образом связана с проблемой динамических влияний озона. Дальнейшие шаги в этой области должны помочь сделать уже специалисты по динамической метеорологии. Они должны показать, как кинетическая энергия глобальной циркуляции, подобная описанной выше, может превращаться в энергию атмосферных вихрей, циклонов и волн или, наоборот, тормозить последние, создавая некоторый «радиационный контроль», регулирующий течения стратосферы. Поскольку радиационные процессы сравнительно медленно вмешиваются в изменение структуры атмосферы, такой контроль должен прежде всего сказываться на течениях и волнах большого масштаба в более высоких слоях стратосферы. Изучение его должно быть одним из завершающих звеньев в исследовании цепи процессов образование озона → перенос его → влияние его на температуру и барическое поле → перестройка циркуляции → перераспределение озона в атмосфере.

Исследование атмосферного озона имеет большое практическое значение для работы высотной авиации, а также для изучения циркуляции атмосферы. Для наблюдения озона предложены различные оптические и химические методы, применяемые с Земли, самолетов, ракет и спутников. Использование последних даст исследователям большое преимущество, так как позволит получать для всего земного шара однородные данные об озоне. Важной является и разработка простого, годного для массовых наблюдений спектрофотометра.

Фотохимическая теория дает основу для понимания главнейших процессов образования и разрушения озона и для первичной интерпретации результатов наблюдений. Необходимость учета большого числа различных реакций, в частности с водяным паром, однако, делает очень трудоемким дальнейшее развитие этой теории.

Вертикальное распределение озона в атмосфере обнаруживает многие правильные закономерности, в том числе связи с климатическими условиями и некоторыми формами воздушных течений синоптического масштаба. Географическое распределение общего количества озона выявляет четкое различие между тропической зоной (охватывающей 57% поверхности Земли), где содержание озона мало, очень постоянно и лишь изредка испытывает влияние атмосферных возмущений, и между умеренной и полярной зонами, где содержание озона в целом велико, сильно меняется с сезоном и широтой и очень существенно зависит от быстрых динамических процессов атмосферы.

Замечательна связь изменений озона, находящегося в основном в стратосфере, с возмущениями нижней тропосферы, с фронтами и циклонами. Обращает на себя внимание также связь колебаний озона с длительными (продолжающимися по многу месяцев) изменениями общей циркуляции атмосферы.

Исследование показало, что можно создать некоторые численные модели фотохимических реакций и переноса озона общей циркуляцией атмосферы, описывающие ряд важных особенностей наблюдаемого распределения озона. В частности, ими описывается различие высокого и низкого слоев озона в тропической и полярной зонах, механизм адвекции холодного, богатого озоном воздуха из высоких широт и пр. На очереди стоит и решение прямой задачи о влиянии озона на функцию нагревания стратосферы и далее на циркуляцию последней.

Таким образом, выясняется, что озон, присутствующий в атмосфере в очень незначительном количестве, оказывает заметное влияние на ее свойства и может служить одновременно для диагноза и для изучения ее горизонтальных и вертикальных движений.

Study of atmospheric ozone is of great use as for high aviation practice as for investigation of stratospheric circulation. There are many methods, optical and chemical, for measuring ozone from ground, aircraft, rockets and satellites. Latter will have a great advantage of allowing to get a continuous data of ozone of the whole Earth. Of great importance also will be a construction of a new simple spectrophotometer appropriated for an extended network of observatories.

Modern photochemical theory provides a basis for understanding the main processes of formation and destruction of ozone and for overall interpretation of observational data. The improvement of such a theory altogether will be impeded somewhat should we take in account greater number of reactions, including such with water vapor.

Vertical distribution of ozone is well connected with climatic conditions and with some forms of airflow of synoptic scale. When studying the geographical distribution of total ozone one can see a drastic difference between tropical zone (ca 57% of earth's surface) with its small and constant quantity of ozone and rare disturbances, and moderate and polar zones, with great though very variable amount of ozone, depending strongly of latitude, season and fast dynamical processes. Curious is also connection between the stratospheric and low tropospheric ozone fronts and cyclones, and ozone variations coupled with the long-term (of the order of many months) general circulation pulsations of atmosphere.

It is possible to construct numerical models of photochemically and dynamically driven ozone circulation in the atmosphere. Such models describe some observed peculiarities of ozone distribution, in particular the existence of high, poor in ozone, tropical layer and low thick polar layer of ozone. The mechanism of cold advection, bringing much ozone from polar latitudes, is also explained in such a manner.

A direct problem of ozone influence on circulation is also arisen, presumably of slowing-down of circulation, due to the differences in warming function.

In general, the small constituent of atmosphere as ozone is, has a marked influence on its properties and can at the same time serve for diagnosis of horizontal and vertical air motions.







1. Адеркас О. О содержании озона в атмосфере.— Метеорол. вестн., 1928, № 4, с. 103—105.
2. Амбарцумян В. А. К вопросу о распределении озона в атмосфере.— Бюлл. Комиссии по исследованию Солнца, 1934, т. 5—6, с. 29.
3. Архипова Т. Н. Оценка случайных погрешностей измерения общего содержания озона.— Труды ГГО, 1968, вып. 213, с. 98—104.
4. Баженов В. А., Иванова Р. Н., Мирошников М. М. Определенные массы  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  в различных толщах атмосферы.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1966, т. 2, № 3, с. 308—311.
5. Балаков В. В., Вафнади В. Г., Кривич С. Г. Измерение концентрации атмосферного озона методом поглощения ультрафиолетовых лучей.— В кн.: Труды Эльбрусской экспедиции АН СССР и ВИЭМ, 1934 и 1935 г. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936, с. 109—116.
6. Бартенева О. Д., Никитинская Н. И., Полякова Е. А. О спектральной прозрачности и содержании водяного пара в атмосфере над Памиром.— Труды ГГО, 1969, вып. 237, с. 3—17.
7. Безверхний Ш. А., Ошерович А. Л., Родионов С. Ф. Электрофотометрические исследования атмосферного озона во время затмений Солнца 25/II 1952 г. и 30/VI 1954 г.— Докл. АН СССР, 1954, т. 106, № 4, с. 651—654.
8. Безверхний Ш. А. Затменный эффект в слое озона.— Труды КазНИГМИ, 1959, вып. 11, с. 162.
9. Безверхний Ш. А., Ошерович А. Л., Родионов С. Ф. Фотоэлектрические озонметры.— В кн.: Международный геофизический год. Изд-во ЛГУ, 1960, с. 81—104.
10. Бекорюков В. И. О расчете влияния замкнутой воздушной циркуляции на равновесное распределение озона.— Геомагн. аэрономия, 1965, т. 5, № 3, с. 465—470.
11. Бекорюков В. И. О теории переноса озона при наличии длинных волн.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1965, т. 1, № 9, с. 897—905.
12. Бекорюков В. И., Березин В. М., Хргиан А. Х., Шафрин Ю. А. Проблемы циркуляции озона в земной атмосфере.— В кн. Метеорол. исследования, № 16. М., «Наука», 1968, с. 156—164.
13. Бекорюков В. И. [и др.] Сезонные изменения функции нагревания стратосферы над северным полушарием.— Труды ЦАО, 1967, вып. 76, с. 19—26.
14. Белов В. Ф. [и др.]. Географическое распределение общего содержания озона по измерениям на д/э «Обь». Метеорология и гидрология, 1967, № 3, с. 82—84.
15. Березин В. М. Об одном методе расчета вертикального распределения озона в атмосфере.— Геомагн. аэрономия, 1965, т. 5, № 1, с. 191—193.
16. Березин В. М., Мирер В. С. О влиянии озона на среднюю меридиональную циркуляцию в верхней атмосфере.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1967, т. 3, № 5, с. 562—565.
17. Березин В. М., Шафрин Ю. А. О расчете вертикального распределения атмосферного озона.— Геомагн. аэрономия, 1964, т. 4, № 1, с. 131—136.
18. Березин В. М., Шафрин Ю. А. Использование метода факторизации в задаче о вертикальном распределении атмосферного озона.— Вестн. МГУ, Физика и астрономия, 1964, № 6, с. 19—24.
19. Березин В. М., Шафрин Ю. А. Некоторые результаты численного анализа вертикального распределения озона.— Метеорология и гидрология, 1965, № 6, с. 23—29.
20. Бессонов Н. П. [и др.]. О результатах сравнения озонметрических приборов в Воейково в 1969 г.— Метеорология и гидрология, 1971, № 7, с. 97—102.
21. Бирюкова Л. А. К вопросу о распределении энергии в солнечном спектре и поглощении радиации озоном на высотах 15—50 км. Труды ЦАО, 1962, вып. 45, с. 44—49.
22. Божков Р. Д. Изменения на озона и врьската им с температурите над Средиземномориято.— Годишн. Соф. Ун-т, физ. фак., 1963—1964 (1965), т. 58, с. 181.
23. Большакова Л. Г., Ошерович А. Л., Пейсахсон И. В. О систематических ошибках при фильтровой озонметрии.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 65—71.
24. Большакова Л. Г., Васильева В. А. О хемолуминесценции родамина С.— В кн.: Проблемы физики атмосферы. № 6. Изд-во ЛГУ, 1968, с. 48—85.
25. Большакова Л. Г. О хемолуминесцентном методе измерения вертикального распределения озона. В кн.: Проблемы физики атмосферы. № 7. Изд-во ЛГУ, 1969, с. 113.
26. Бритаев А. С. К вопросу об определении концентрации озона химическими методами.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 18—31.
27. Бритаев А. С. Современные методы озонметрии.— Труды ЦАО, 1964, вып. 60, с. 4—26.
28. Бритаев А. С. Озон в тропосфере.— Труды ЦАО, 1965, вып. 66, с. 19—51.
29. Бритаев А. С. Некоторые особенности вертикального распределения озона по материалам наблюдений МГГ—МГСС.— В кн.: Метеорол. исследования, № 17. М., «Наука», 1970, с. 44—50.
30. Бритаев А. С. Метод гашения интенсивностей в спектральной озонметрии.— Труды ЦАО, 1971, вып. 102, с. 55—61.
31. Бритаев А. С. [и др.] О средних и экстремальных концентрациях озона в атмосфере.— Труды ЦАО, 1969, вып. 83, с. 3—19.
32. Бритаев А. С., Иозенас В. А. Зондирование озоносферы и некоторые результаты измерений вертикального распределения озона.— Метеорология и гидрология, 1966, № 7, с. 32—34.
33. Бритаев А. С., Иозенас В. А. Озонное радиозондирование атмосферы.— Труды ЦАО, 1968, вып. 70, с. 58—65.
34. Бритаев А. С., Кузнецов А. П. Атмосферный озон и некоторые метеорологические процессы.— Труды ЦАО, 1962, вып. 45, с. 22—32.
35. Бритаев А. С., Кузнецов А. П., Решетов В. Д. Исследования атмосферного озона в ЦАО в 1957—1960 гг.— В кн.: Труды Всесоюз. научн. метеорол. совещания, т. 5. Л., Гидрометеоиздат, 1963, с. 268—278.
36. Бритаев А. С., Стеблова Р. С. Влияние радиации Солнца на состояние озоносферы по материалам наблюдений солнечного затмения 15 февраля 1961 г.— Труды ЦАО, 1962, вып. 45, с. 38—44.
37. Бугаев В. А., Уранова Л. А. Распределение общего содержания озона над северным полушарием.— Метеорология и гидрология, 1967, № 8, с. 10—17.
38. Васин В. Ф., Воробьев В. И. К вопросу распределения общего содержания озона в струйных течениях.— Труды ГГО, 1967, вып. 184, с. 31—34.
39. Васси А. Образование озона при электрических разрядах в атмосфере.— В кн.: На пороге в космос. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 106—111.
40. Веролайн Я. Т. [и др.]. Наблюдения содержания озона во время полного солнечного затмения 20 июня 1963 г.— Геомагн. аэрономия, 1965, т. 5, № 1, с. 113—120.
41. Весецки А., Пиха Я. Некоторые результаты измерений озона в приземном слое воздуха в Чехословакии.— В кн.: Труды Всесоюз. научн. метеорол. совещания, т. 5. Л., Гидрометеоиздат, 1963, с. 278—286.
42. Гайгероф С. С. О зимних потеплениях в стратосфере Центральной Арктики.— Труды ЦАО, 1962, вып. 41, с. 3—12.
43. Гальперина А. А. Содержание озона над Алма-Атой в зависимости от метеорологических условий.— Сб. работ Алма-атинской ГМО, 1965, вып. 1, с. 5.

44. Гушнин Г. П. К вопросу об измерении общего содержания атмосферного озона и его вертикального распределения.— Метеорология и гидрология, 1957, № 6, с. 26—32.
45. Гушнин Г. П. Измерение озона с самолета.— Труды ГГО, 1959, вып. 93, с. 60—69.
46. Гушнин Г. П. Измерение озона с борта движущегося корабля.— Информ. сб. Ком. по проведению МГГ при ГУГМС, 1959, № 7, с. 67.
47. Гушнин Г. П. Предварительные результаты измерений общего содержания озона во время МГГ в СССР.— Труды ГГО, 1960, вып. 105, с. 3—16.
48. Гушнин Г. П. О двух важных особенностях озонометрических приборов.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 176—183.
49. Гушнин Г. П. Универсальный озонометр.— Труды ГГО, 1963, вып. 141, с. 83—98.
50. Гушнин Г. П. Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. Л., Гидрометеоздат, 1964, 341 с.
51. Гушнин Г. П. Об общем содержании атмосферного озона в период солнечного затмения 2 мая 1966 г. по наблюдениям на озонометрических станциях Гидрометслужбы СССР.— Труды ГГО, 1969, вып. 237, с. 62—68.
52. Гушнин Г. П. К методике введения аэрозольной поправки в результаты измерений общего содержания озона.— Труды ГГО, 1969, вып. 237, с. 69—80.
53. Гушнин Г. П. О некоторых результатах исследования атмосферного озона в ГГО.— В кн.: Метеорол. исследования, № 17, М., Наука, 1970, с. 58—71.
54. Гушнин Г. П., Лисовская К. И., Шаламянский А. М. Некоторые результаты исследований атмосферного озона в СССР в период МГСС (1964—1965).— Труды ГГО, 1968, вып. 213, с. 80.
55. Гусев М. А. Исследование роли меридиональной циркуляции атмосферы в формировании пространственно-временного режима озона.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1971, № 7, с. 758—765.
56. Дарчия А. Х. Спектрофотометрия зарп.— Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1959, № 5, с. 788—795.
57. Дианов-Клоков В. И., Матвеева О. А. Спектр поглощения атмосферного кислорода в области 1,3—0,23 мкм и роль короткоживущих комплексов.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1968, № 4, с. 414—425.
58. Добсон Д., Митгем А. Атмосферный озон и метеорология.— В кн.: Некоторые проблемы современной метеорологии. Л., Гидрометеоздат, 1937, с. 143—154.
59. Долгин И. М., Каримова Г. У. Особенности распределения общего содержания озона в Арктике в зависимости от условий циркуляции.— В кн.: Атмосферный озон. Л., Гидрометеоздат, 1965, с. 33—41.
60. Жадин Е. А., Ивановский А. И., Кивганов А. Ф. О переносе лучистой энергии в верхней атмосфере.— Труды ЦАО, 1970, вып. 96, с. 64—74.
61. Ивановский А. И., Кивганов А. Ф. О роли радиационных и турбулентных притоков тепла в формировании температурной стратификации в стратосфере и нижней мезосфере.— Труды ЦАО, 1970, вып. 96, с. 54—63.
62. Иозенас В. А. [и др.]. Исследование озоносферы Земли со спутников.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 2, с. 149—159.
63. Иозенас В. А. [и др.]. Исследование планетарного распределения озона по ультрафиолетовым спектрам, измеренным на спутниках.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 4, с. 395—403.
64. Иозенас В. А., Кузнецов А. П. Фотоэлектрический спектрофотометр для наблюдений за атмосферным озоном.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 14—17.
65. Иосифова Е. В. Содержание озона в воздухе курорта Сочи.— В кн.: Мат-лы юбилейной сессии Сочинского науч.-исслед. ин-та курортологии, 1936—1966. Сочи, 1966, с. 21.
66. Каримова Г. У. Результаты измерений общего содержания озона в Арктике.— Труды ААНИИ, 1969, т. 287, с. 158.
67. Кивганов А. Ф. Радиационные источники и стоки тепла в стратосфере и нижней мезосфере.— Труды ЦАО, 1970, вып. 96, с. 42—53.
68. Конашенок В. Н. О фотохимической теории озона.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1968, т. 4, № 7, с. 797—799.
69. Кондратьев К. Я. Радиационные характеристики атмосферы. Л., Гидрометеоздат, 1969, 564 с.
70. Кондратьев К. Я., Нийлиск Х. Ю. О тепловом излучении 9,6 мкм полосы поглощения озона в атмосфере.— В кн.: Проблемы физики атмосферы, № 2. Изд-во ЛГУ, 1963, с. 3—27.
71. Константинова-Шлезингер М. А. Флуоресцентный метод определения содержания озона в воздухе.— В кн.: Труды Эльбрусской экспедиции АН СССР и ВЦЭМ, 1934—1935 гг. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936, с. 49—60.
72. Кравченко И. М. Вторичные максимумы в профиле озона и возможный механизм их образования.— Геогр. сб. Всесоюз. ин-та науч. техн. информ., 1970, № 4, с. 147—149.
73. Краснополяский В. А. Ультрафиолетовый спектр отраженного земной поверхностью излучения и его использование для определения общего содержания и вертикального распределения атмосферного озона.— Геомагн. аэрономия, 1966, т. 6, № 2, с. 298—306.
74. Кузнецов А. П., Иозенас В. А., Бритаев А. С. Наблюдение вертикального распределения озона в атмосфере над Москвой.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 55—60.
75. Кузнецов А. Т. Распределение озона над Тихим океаном в связи с особенностями атмосферной циркуляции.— В кн.: Тезисы докладов XII науч. конференции ДВГУ. Владивосток, Изд-во ДВГУ, 1967, с. 126.
76. Кузнецов Г. И. О некоторых связях между общей циркуляцией и озоном атмосферы.— Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1961, № 3, с. 467—477.
77. Кузнецов Г. И. Озон и общая циркуляция атмосферы.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 82—102.
78. Кузнецов Г. И. Некоторые выводы из наблюдений атмосферного озона во время МГГ.— Информ. бюлл. МГГ, 1961, № 9, с. 29—32.
79. Кузнецов Г. И. О методике расчета вертикального распределения озона в атмосфере.— Геомагн. аэрономия, 1962, т. 9, № 2, с. 305—312.
80. Кузнецов Г. И. Атмосферный озон над тропическим поясом.— Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 3, с. 587—588.
81. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Атмосферный озон и его изменения, связанные с циркуляцией над Атлантическим океаном.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1966, т. 2, № 8, с. 859.
82. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Общие черты распределения озона в атмосфере от МГГ до МГСС.— Метеорология и гидрология, 1968, № 3, с. 24—38.
83. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Результаты наблюдения атмосферного озона во время солнечного затмения.— В кн.: Метеорол. исследования, № 17. М., «Наука», 1970, с. 112—121.
84. Кумыков Х. К. Эффект второго обращения в ультрафиолетовой области спектра в сумеречных условиях.— Метеорология и гидрология, 1970, № 9, с. 101—104.
85. Кумыков Х. К. Физическая сущность эффекта второго обращения.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1970, т. 6, № 12, с. 1276—1283.
86. Ламжавын Б., Хргиан А. Х. Изменения атмосферного озона в высотных барических полях.— Метеорология и гидрология, 1971, № 9, с. 24—29.
87. Лугин Н. П. Определение коэффициентов прозрачности атмосферы в различных спектральных лучах и толщах атмосферного озона.— Журн. геофизики, 1935, т. 5, № 1/15, с. 58.
88. Лугин Н. П. Результаты измерения содержания озона в 1935 г. по наблюдениям в Кучино.— Астрон. журн., 1936, т. 13, вып. 4, с. 348.
89. Львова А. А., Микиров А. Е., Полосков С. М. Ракетные исследования распределения озона с высотой во время полного солнечного затмения.— Геомагн. аэрономия, 1964, т. 4, № 6, с. 1082—1088.
90. Микиров А. Е. Оценка концентрации озона на высоте 44—102 км во время ночных запусков геофизических ракет.— Геомагн. аэрономия, 1965, т. 5, № 6, с. 1120.
91. Морозова М. И., Петросянц М. А., Чернышева О. Н. О вертикальной циркуляции в области струйного течения.— В кн.: Опыт численного прогноза метеорологических элементов. Ташкент, «ФАН», 1967, с. 88—100.

92. Нигматуллина К. С. Аэрозольное ослабление солнечного излучения.— Вестн. МГУ, Физика и астрономия, 1970, № 5, с. 495—500.
93. Нигматуллина К. С., Сорокин В. П. Полуавтоматический электрофотометр со светофильтрами.— Вестн. МГУ, Физика и астрономия, 1970, № 4, с. 375—380.
94. Никитинская Н. И. Свойства современных интерференционных светофильтров.— Труды ГГО, 1964, вып. 153, с. 111—120.
95. Никитинская Н. И., Перельман А. Я., Шифрин К. С. Определение структуры атмосферного аэрозоля методом спектральной прозрачности.— Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 2, с. 331.
96. Ошерович А. Л., Сулов А. К. О селективности аэрозольного ослабления при озонметрических наблюдениях в Западном Алатау.— В кн.: Проблемы физики атмосферы, № 5, Изд-во ЛГУ, 1967, с. 224—229.
97. Ошерович А. Л., Родионов С. Ф. О некоторых типах фотоэлектрических озонметров.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 72—81.
98. Ошерович А. Л., Розинский М. Я., Фурман Ш. А. О сравнении сетевого озонметра типа М-83 с озонметром, оснащенным интерференционными узкополосными фильтрами.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 10, с. 1030—1035.
99. Ошерович А. Л., Розинский М. Я., Юрганов Л. Н. Исследование атмосферного озона во время полного затмения Солнца 22 сентября 1968 г.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 11, с. 1223—1226.
100. Парийский Н. Н. Изменение слоя озона во время кольцеобразного солнечного затмения 19/IV 1958 г.— В кн.: Труды МГУ по МГГ. Астрономия. Изд-во МГУ, 1962, с. 31.
101. Петренко Н. А., Хргиан А. Х. Результаты наблюдений общего количества озона на мировой озонметрической сети станций в 1957—1964 гг.— В кн.: Метеорол. исследования, № 17, М., «Наука», 1970, с. 80—111.
102. Прокофьева И. А. Атмосферный озон. М., Изд-во АН СССР, 1951, 231 с.
103. Ратьков В. М. Особенности распределения озона над Тихим океаном зимой 1966—67 г.— Труды ЦАО, 1969, вып. 83, с. 33—37.
104. Ратьков В. М. О суточных колебаниях озона.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1970, т. 6, № 3, с. 278—284.
105. Решетов В. Д. Гипотеза аэрозольного происхождения атмосферного озона.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 103—119.
106. Родионов С. Ф., Ошерович А. Л., Рудольфская Е. В. О простом приборе для озонметрических исследований.— Докл. АН СССР, 1949, т. 66, № 3, с. 381.
107. Родионов С. Ф., Ошерович А. Л. Спектрофотометр с вторичным электронным умножением для озонметрических наблюдений.— Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 665.
108. Родионов С. Ф., Шукуров А. Х., Курицын О. И. Абсолютная фотометрия искусственных спутников Земли в ультрафиолетовой области спектра.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 3, с. 300—304.
109. Розенталь О. М. О моделировании озонной молекулы.— В кн.: Атмосферный озон. Л., Гидрометеоиздат, 1965, с. 99—102.
110. Свистов П. Ф. Методика определения концентрации озона в приземном воздухе.— Труды ГГО, 1962, вып. 134, с. 123—125.
111. Свистов П. Ф. Измерение приземного озона в Воейково химическими методами.— В кн.: Атмосферный озон. Л., Гидрометеоиздат, 1965, с. 84—92.
112. Стеблова Р. С. Температурный режим атмосферного озона по наземным данным.— В кн.: Атмосферный озон. Изд-во МГУ, 1961, с. 120—140.
113. Стеблова Р. С. Наблюдения за атмосферным озоном во время солнечного затмения 15/II 1961 г.— Геомагн. аэрономия, 1962, т. 2, № 5, с. 148—152.
114. Стеблова Р. С. Нарушение стационарного режима в атмосферном озоне.— Геомагн. аэрономия, 1963, т. 3, № 2, с. 324.
115. Стеблова Р. С. Предвестники солнечных вспышек в озоносфере. В кн.: Метеорол. исследования, № 17, М., «Наука», 1970, с. 38—43.
116. Странц Д. Изменения озона в период солнечного затмения.— В кн.: Озон в земной атмосфере. Л., Гидрометеоиздат, 1966, с. 138—145.
117. Тамутис П. К. О количественном измерении озона в атмосфере методом фотосчетчика.— Научн. сообщения Ин-та геологии и географии АН Лит. ССР, 1956, т. 3, с. 43.
118. Тимофеев Н. А. Некоторые результаты озонметрических наблюдений в четвертом рейсе и/с «Ю. М. Шокальский».— Труды ДВГМИ, 1964, вып. 16, с. 56—66.
119. Фесенков В. Г. Лунные затмения и распределение озона по высоте в земной атмосфере.— Изв. АН СССР, 1932, № 1; Докл. АН СССР, 1937, т. 15, № 3, с. 121—124.
120. Фесенков В. Г. Лунные затмения и атмосферный озон.— Астрон. журн., 1937, т. 14, № 5—6, с. 505—520.
121. Фесенков В. Г. К теории лунных затмений.— Метеоритика, 1960, вып. 18, с. 125.
122. Филимоных В. А. О фотометрировании солнечного спектра в ближней ультрафиолетовой области.— Труды ГГО, 1969, вып. 237, с. 127—130.
123. Харчилава Д. Ф. О связи между изменениями общего количества озона в атмосфере и адвекцией воздушных масс.— Труды ЗакНИГМИ, 1965, вып. 17, с. 56.
124. Харчилава Д. Ф. Характер отклонения общего содержания озона в высоких циклонах и антициклонах.— Геофиз. бюлл. Комитета МГГ, 1966, № 17, с. 63—68.
125. Харчилава Д. Ф. Отклонение общего содержания озона в высоких циклонах и антициклонах.— Труды ЗакНИГМИ, 1960, вып. 22, с. 113—125.
126. Харчилава Д. Ф. Озон и струйные течения.— Труды ЗакНИГМИ, 1967, вып. 21, с. 129—142.
127. Хвостиков И. А. Озон в стратосфере.— Успехи физ. наук, 1956, т. 56, вып. 2, с. 229—323.
128. Хвостиков И. А. Физика озоносферы и ионосферы.— В кн.: Ионосферные исследования, № 11. М., Изд-во АН СССР, 1963, 663 с.
129. Хргиан А. Х. Озон в атмосфере Земли.— Наука и жизнь, 1947, № 6, с. 2.
130. Хргиан А. Х. О вертикальном распределении атмосферного озона.— Геомагн. аэрономия, 1967, т. 7, № 2, с. 317—322.
131. Хргиан А. Х. Новейшие исследования по атмосферному озону.— Изв. АН СССР, Физ. атм. и океана, 1969, т. 5, № 4, с. 433—438.
132. Хргиан А. Х. О вредных для человека концентрациях озона в нижней стратосфере.— Метеорология и гидрология, 1969, № 4, с. 10—15.
133. Хргиан А. Х., Кузнецов Г. И. Некоторые результаты экспедиционных наблюдений озона во время полного солнечного затмения 15 февраля 1961 г.— В кн.: Атмосферный озон. Л., Гидрометеоиздат, 1965, с. 26—32.
134. Хргиан А. Х., Кузнецов Г. И., Кондратьева А. В. Исследования атмосферного озона.— В кн.: Метеорол. исследования, № 8, М., «Наука», 1965, 90 с.
135. Шафрин Ю. А. О решении нестационарного одномерного уравнения переноса озона.— Труды ЦАО, 1968, вып. 70, с. 71—74.
136. Ягодковская Т. В., Некрасов Л. И., Климушина Н. П. Расчет частот нормальных колебаний озона и его ИК спектр поглощения.— Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 4, с. 902.
137. Яковлева А. В. [и др.]. Спектрометрическое исследование озонного слоя до высоты 60 км.— Иск. спутники Земли, 1962, вып. 14, с. 57—68.
138. Adderly E. The influence of moon on atmospheric ozone.— Journ. Geoph. Res., 1963, v. 68, No. 5, p. 1405—1408.
139. Aldaz L. Flux measurements of atmospheric ozone over land and water.— Journ. Geoph. Res., 1969, v. 74, No. 28, p. 6943—6946.
140. Anderson G. P., [a. o.]. Satellite observations of the vertical ozone distribution in the upper stratosphere.— Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 239—243.
141. Angell J. K., Korshover J. Quasi-biennial variations in the temperature, total ozone and tropopause height.— Journ. Atm. Sci., 1964, v. 21, No. 5, p. 479—492.
142. Ångström A. Über das ultraroth Absorptionspektrum des Ozons.— Ark. Math. Astr. Fys., 1904, Bd 1, s. 347—353.

143. Ångström A. Die Ozonbänder der Sonnenspektrums. — Ark. Math. Astr. Fys., 1904, Bd 1, s. 395—400.
144. Arabadshi V. Zum Problem der Ozonentstehung in der unteren Stratosphäre (kosmische Strahlen). — Zs. Met., 1969, Bd 21, Nr 8, s. 245—246.
145. Barbier D., Chalonge D., Vassy E. Mesure de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique pendant l'hiver polaire. — Compt. Rendus, 1935, v. 201, n° 18, p. 787—789.
146. Barbier D., Chalonge D., Vigroux E. Utilisation des éclipses de la lune à l'étude de la haute atmosphère. — Compt. Rendus, 1942, v. 214, p. 983.
147. Bartel A. W., Temple J. W. Ozone in Los Angeles and surrounding areas. — Ind. Engin. Chem., 1952, v. 44, No. 4, p. 857—861.
148. Benson S. W., Axworthy A. E. Reconsideration on the rate constants for the thermal decomposition of ozone. — Journ. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2614.
149. Bibby J. B. The accuracy of Umkehr calculations. — In: Proc. Ozone Symp., Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 19.
150. Bojkov R. The ozone variations during the solar eclipse of 20 May 1966. — Tellus, 1968, v. 20, No. 3, p. 417—421.
151. Bojkov R. Some characteristics of the total ozone deduced from Dobson spectrophotometer and filter-ozonometer data. — Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 41—47.
152. Breiland J. G. Comparison of vertical distribution of thermal stability in the lower stratosphere with that of ozone. — Journ. Atm. Sci., 1967, v. 24, No. 5, p. 569—576.
153. Brewer A. W. Ozone concentrations measurements from an aircraft in northern Norway. — Met. Res. Pap., London, 1955, p. 11.
154. Brewer A. W. The formation of the persistent ozone in the atmosphere. — Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 17—18.
155. Brewer A. W., Dütsch H. U. Distribution verticale de l'ozone atmosphérique. Comparaison de diverses méthodes. — Annal. Géoph., 1960, v. 16, n° 2, p. 196.
156. Brewer A. W., Milford K. R. The Oxford-Kew ozone-sonde. — Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1960, v. 256, p. 470.
157. Brewer A. W., Wilson A. W. Measurement of solar ultraviolet radiation in the stratosphere. — Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1965, v. 91, No. 390, p. 451—461.
158. Brewer A. W., Wilson A. W. The regions of formation of atmospheric ozone. — Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1968, v. 94, No. 401, p. 249—265.
159. Briner E., Perrotet E. Determination of the solubilities of atmospheric ozone in water. — Helv. Phys. Acta, 1939, v. 22, p. 397.
160. Cabannes J., Dufay J. Transparence de l'atmosphère dans le spectre visible; Diffusion moléculaire; Absorption par l'ozone. — Journ. Phys. Radium, Sér. 6, 1926, v. 7, n° 9.
161. Campbell J. S., Nudelman C. Reaction kinetics, thermodynamics and transport processes in the ozone-oxygen medium. New York Univ., 1960.
162. Cauer H. Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes in roher und vergifteter Luft. — Zs. Analyt. Chem., 1935, Bd 103, s. 321, s. 384.
163. Chalonge D., Vassy E. Recherches sur la transparence de la basse atmosphère et de sa teneur en ozone. — Journ. Phys. Radium, Sér. 7, 1934, v. 5, n° 7, p. 309.
164. Chapman S. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. — Phil. Mag., Ser. 7, 1930, v. 10, No. 64, p. 369—385.
165. Chapman S. The Götz inversion of intensity-ratio in zenith-scattered sunlight. — Phil. Trans. Roy. Soc. London., Ser. A, 1934, v. 234, No. 737, p. 205—230.
166. Chappuis J. Sur le spectre d'absorption de l'ozone. — Compt. Rendus, 1882, v. 94, n° 15, p. 858—860.
167. Cline M. A., Trush B. A. Rates of elementary processes in the chain reactions between hydrogen and oxygen. — Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1963, v. 275, p. 559.
168. Coblentz W. W., Stair R. Distribution of ozone in the stratosphere. — Journ. Res., U. S. Nat. Bur. Stand., 1939, v. 22, p. 295, p. 573.
169. Colange G. Etude d'absorption de l'ozone dans le spectre visible. — Journ. Phys. Radium, Sér. 7, 1927, v. 8, p. 254.
170. Cornu A. Sur la limite ultraviolette du spectre solaire d'après des clichés obtenus par M. le dr. O. Simony au sommet du pic de Teneriffe. — Compt. Rendus, 1890, v. 111, n° 25, p. 941.
171. Cornu A. Observations de la limite ultraviolette solaire. — Compt. Rendus, 1879, v. 89, p. 808.
172. Craig R. A. The observation and photochemistry of atmospheric ozone. — Met. Monogr., 1951, v. 1, No. 2, p. 50.
173. Craig R. A., de Luisi J. J. Ozone distribution over Talahassee. — Journ. Geoph. Res., 1967, v. 72, No. 6, p. 1661—1665.
174. Craig R. A., Hering W. S. The stratospheric warning of Jan. — Febr. 1957. — Journ. Met., 1959, v. 16, No. 2, p. 91—107.
175. Crutzen P. J. Determination of parameters appearing in the "dry" and the "wet" photochemical theories for ozone in the stratosphere. — Tellus, 1969, v. 21, No. 3, p. 368—388.
176. Danielsen E. F. Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. — Journ. Atm. Sci., 1968, v. 25, No. 3, p. 502—518.
177. Dauvillers A. Recherches sur l'ozone atmosphérique. L'ozone polaire. — Journ. Phys. Radium, Sér. 7, 1934, v. 5, p. 455—462.
178. Dave J. V., Sheppard P. A., Walshaw C. D. Ozone distribution and continuum from observation in the region of 1043 cm<sup>-1</sup> band. — Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1963, v. 89, No. 381, p. 307—318.
179. De More W. B., Raper O. F. Primary processes in ozone photolysis. — Journ. Chem. Phys., 1966, v. 44, No. 5, p. 1780—1783.
180. Detwiler C. R. [a. o.]. The intensity distribution in the ultraviolet solar spectrum. — Annal. Géoph., 1961, v. 17, p. 263—272.
181. Ditchburn R. W., Young P. A. The absorption of molecular oxygen between 1850 and 2500 Å. — Journ. Atm. Terr. Phys., 1962, v. 24, p. 127.
182. Dmitriev M. T., Kitrossky N. A. Crundlegende Aspekte der durch Abgase verunreinigten Luft. — Wiss. Zs. Humboldt-Univ. z. Berlin, Math. Nat. Reihe, 1970, Bd 19, Nr. 5, s. 529.
183. Dobson G. M. B. Note on the temperature of the air at great heights. — Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1923, v. 103, p. 339.
184. Dobson G. M. B. Absorption coefficients of ozone in the ozone spectrophotometer. — In: Proc. Ozone Symp., Albuquerque, 1964, Geneva, 1965, p. 5.
185. Dobson G. M. B., Brewer A. W., Cwilong O. W. Meteorology of lower stratosphere. — Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1945, v. 185, No. 1001, p. 144—175.
186. Dobson G. M. B., Harrison D. M., Lawrence J. Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions, Pt I. — Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1926, v. 110, No. 756, p. 660—692; Pt II—ibid. 1927, v. 114, No. 768, p. 521—541; Pt III—ibid. 1928, v. 122, No. 790, p. 456—486; Pt. IV—ibid. 1930, v. 129, No. 811, p. 411—433.
187. Dobson G. M. B. A photoelectric spectrophotometer for measuring the amount of atmospheric ozone. — Proc. Phys. Soc., 1931, v. 43, No. 238, p. 324.
188. Dobson spectrophotometer for measuring atmospheric ozone. London, R. & J. Bock, 1957, p. 1—11.
189. Dobson G. M. B. Forty years research of atmospheric ozone at Oxford. A history. — Appl. Optics, 1968, v. 7, No. 3, p. 387—408.
190. Dütsch H. U. Photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons unter Berücksichtigung von Nichtgleichgewicht—Zuständen. Diss. Zürich, 1946, 113 s.
191. Dütsch H. U. Das atmosphärische Ozon als Indikator für Strömungen in

- der Stratosphäre. — Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A, 1956, Bd 9, Nr 1, s. 87—119.
192. D ü t s c h H. U. Mittelwerte und wetterhafte Schwankungen des atmosphärischen Ozongehaltes in verschiedenen Höhen über Arosa. — Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A, 1962, Bd 13, Nr 2, s. 167—185.
193. D ü t s c h H. U. Ozone distribution and stratospheric temperature field over Europe during the sudden warming in Jan.—Febr. 1958.—Beitr. Phys. Atm., 1962, Bd 35, Nr 1/2, s. 87—107.
194. D ü t s c h H. U. Night-time ozone variations from observations of the moon.—In: Symp. Atm. Ozone, Arosa, 1961. Paris, 1963, p. 13.
195. D ü t s c h H. U. Uniform evaluation of umkehr observations from the world ozone network. Pt. I: Proposed standard umkehr evaluation technique. Pt. III: World-wide ozone distributions at different levels. Boulder, Colo., 1964, 34 p.
196. D ü t s c h H. U. Das Lichtklimatische Observatorium Arosa.—In: Hundert Jahre Meteorologie im Schweiz. Zürich, 1964, p. 80—82.
197. D ü t s c h H. U. Two years of regular ozone soundings over Boulder.—NCAR Tech. Notes, No. 10, 1966, 441 p.
198. D ü t s c h H. U. The photochemistry of stratospheric ozone.—Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1968, v. 94, No. 402, p. 483—497.
199. D ü t s c h H. U., B o l l e r P., L i n g C h. Simultaneous umkehr observations with two instruments.—Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 135—138.
200. D ü t s c h H. U., G i n s b u r g T h. Parametric studies of ozone photochemistry.—Pure Appl. Geoph., 1969, v. 72, No. 1, p. 204—213.
201. D ü t s c h H. U., Z ü l l i g W., L i n g C h. 1½ years of routine observations of vertical ozone distribution.—Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 189—200.
202. D ü t s c h H. U., Z ü l l i g W., L i n g C h. Regular ozone observation at Thalwil, Switzerland, and at Boulder, Colorado. Zürich, 1970, 279 p.
203. D ü t s c h H. U., L i n g C h. Critical comparison of the determination of vertical ozone distribution by umkehr method and by electrochemical sonde.—Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 139—148.
204. D z i e w u l s k a - L o s i o v a A. The analysis of the accuracy of atmospheric ozone observations made at Belsk observatory.—Mater. i prace, Zakl. Geofiz. PAN, 1967, No. 19, p. 57—58.
205. D z i e w u l s k a - L o s i o v a A., L e k a w s k a - D e g o r s k a M. Results of observations of the total amount of atmospheric ozone for 1967.—Mater. i prace, Zakl. Geofiz. PAN, 1968, No. 26, p. 3—34.
206. D z i e w u l s k a - L o s i o v a A. Ozone changes related to the macroscopic situations in the middle stratosphere.—Acta Geoph. Polonica, 1968, v. 16, No. 4, p. 315—328.
207. E h m e r t A. Über das troposphärische Ozon.—In: Vorträge und Diskuss. d. Sondertagung "Ozon", Tharandt, 1944, s. 62—65.
208. E p s t e i n H. S., O s t e r b e r g C h., A d e l A. A new method for the determination of the vertical distribution of ozone from the ground station.—Journ. Met., 1956, v. 13, No. 4, p. 319—334.
209. F a b r y C h. L'ozone atmosphérique. Paris, CNRS, 1950, 278 p.
210. F a b r y C h., B u i s s o n H. L'absorption de l'ultraviolet par l'ozone et la limite du spectre solaire.—Journ. Phys. Radium, Sér. 5, 1913, v. 3, p. 196.
211. F a b r y C h., B u i s s o n H. Etude de l'extrémité ultraviolette du spectre solaire.—Journ. Phys. Radium, Sér. 6, 1921, v. 2, p. 197.
212. F e a G. Osservazioni di ozono in Italia.—Rivista Met. Aeron., 1962, v. 22, No. 3, p. 20.
213. F e n n P. W. Aerosolverteilungen und atmosphärisches Streulicht.—Beitr. Phys. Atm., 1954, Bd 37, s. 69.
214. F i t z s i m m o n s R. W., B a i r E. J. Distribution and relaxation of vibrationally excited oxygen in flash photolysis of ozone.—Journ. Chem. Phys., 1964, v. 40, No. 2, p. 451—458.
215. F o n e r S. N., H u d s o n R. L. Mass spectrometry of the HO<sub>2</sub> free radical.—Journ. Chem. Phys., 1962, v. 36, No. 10, p. 2681—2688.
216. F o u r n i e r d' A l b e E. M., R a s o o l S. J. Observations de l'ozone atmosphérique pendant une éclipse du Soleil.—Annal. Géoph., 1956, v. 12, p. 72—74.
217. F o w l e r A., S t r u t t R. J. (R a y l e i g h). Atmospheric bands of atmospheric ozone in the spectra of sun and stars.—Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1917, v. 93, p. 577.
218. F r o m e n t G. Sonde optique de l'ozone à mesures simultanées.—Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 159—163.
219. G a l l b a l l y I. Some measurements of ozone variations and destruction in the atmospheric surface layers.—Nature (London), 1968, v. 218, No. 5140, p. 456—457.
220. G o d s o n W. L. Total ozone and the middle stratosphere over Arctic and subarctic in winter and spring.—Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1960, v. 86, No. 369, p. 301—317.
221. G o d s o n W. L. The representation and analysis of vertical distribution of ozone.—Quart. Journ. Roy. Met. Soc., 1962, v. 88, No. 377, p. 220—232.
222. G o o d y R., W a l s h a w C. D. Absorption by the 9,6 μ band of ozone.—In: Proc. Toronto Met. Conf., 1954. London, 1954, p. 49.
223. G ö t z F. W. P. Strahlungsklima der Arosa. Berlin, 1926.
224. G ö t z F. W. P., D o b s o n G. M. B. Observations of the height of the ozone in the upper atmosphere.—Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1928, v. 120, No. 786, p. 251.
225. G ö t z F. W. P. Zum Strahlungsklima des Spitzbergensommers. Strahlungs- und Ozonmessungen in der Königsbucht, 1929.—Gerl. Beitr. Geoph., 1931, Bd 31, s. 119—154.
226. G ö t z F. W. P. Das atmosphärische Ozon.—Ergebnisse d. kosmischen Physik, 1931, Bd I, s. 180—235.
227. G ö t z F. W. P. Ozone in the atmosphere.—In: Compend. Met. Boston, 1951, p. 275—291.
228. G r a s n i k K. H. Ergebnisse der Ozonmessungen in Potsdam während der IGJ und der IGC.—Veröff. Met. Hydrol. Dienst DDR, 1963, Nr 19, s. 35.
229. G r a s n i k K. H. Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dobson-spektrophotometer. Zs. Met. 1966, Bd 19, Nr 1—2, s. 10—14.
230. H a a g e n - S m i t h A. J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog.—Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, p. 1342.
231. H a m i l t o n R. A., W a l k e r J. M. The determination of an extraterrestrial constant of a Dobson spectrophotometer.—Sci. Pap. Met. Office, 1967, No. 27, p. 11.
232. H a r t l e y W. N. On the absorption spectrum of ozone.—Journ. Chem. Soc., 1881, v. 39, p. 57—60.
233. H a r t l e y W. N. On the absorption of solar rays by atmospheric ozone.—Journ. Chem. Soc., 1881, v. 39, p. 111.
234. H e a r n A. G. The absorption of ozone in the ultraviolet and visible regions of spectrum.—Proc. Phys. Soc., Ser. A, 1961, v. 78, p. 932—940.
235. H e j j a s A. Ozonbestimmung aus Aktinometermessungen.—Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. B, 1956, Bd 7, Nr 2, s. 212—222.
236. H e r i n g W. S. Ozone and atmospheric transport processes.—Tellus, 1966, v. 18, No. 2—3, p. 329—336.
237. H e r i n g W. S., B o r d e n T. R. Ozonesonde observations over North America. Vs. 1—4. Hanscome Field, AFCRL, 1964—1967.
238. H e r i n g W. S., B o r d e n T. R. Mean distribution of ozone density over North America in 1963—1964. Hanscome Field, AFCRL, 1965.
239. H e s s t v e d t E. Some characteristics of the oxygen-hydrogen atmosphere.—Geofys. Publ., 1965, Bd 26, Nr 1.
240. H e s s t v e d t E. On the photochemistry of ozone in the ozone layer.—Geofys. Publ., 1968, Bd 27, Nr 5, s. 1—16.
241. H e s s t v e d t E. A photochemical model for the ozone layer.—Annal. Géoph., 1969, v. 25, n° 1, p. 99—100.
242. H o u z e a u. Sur l'ozone atmosphérique.—Annal. Chim. Phys., 1872, v. 27, p. 59.
243. H u n t B. G. A theoretical study of the changes occurring in the ozone layer during the total eclipse.—Tellus, 1965, v. 17, No. 4, p. 516—523.
244. H u n t B. G. A non-equilibrium investigation into diurnal photochemical atomic oxygen and ozone variation in the mesosphere.—Journ. Atm. Terr. Phys., 1965, v. 27, No. 2, p. 133—144.

245. Hunt B. G. Photochemistry of ozone in the moist atmosphere.—*Journ. Geoph. Res.*, 1966, v. 71, No. 5, p. 1385.
246. Huggins W. A new group of lines in the photographic spectrum of Sirius.—*Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1890, v. 48, p. 216.
247. Inn E., Tanaka Y. Ozone absorption coefficients in visible and ultraviolet regions.—In: *Ozone Chemistry and Technology*. Wash., 1959, p. 263—268.
248. Jerlov N., Olson H., Schüppe N. Measurements of solar radiation of Löveinder in Sweden during the total eclipse, 1945.—*Tellus*, 1954, v. 6, No. 1, p. 44—45.
249. Jozenas V. A. [a.o.]. The features of the ozone planetary distribution according to observation from satellites.—*Space Res. (Amsterdam)*, 1968, v. 8.
250. Jozenas V. A., Krasnopolsky V. A. Some characteristics of ozonosphere according to satellite observations.—*Space Res. (Amsterdam)*, 1970, v. 10.
251. Junge Ch. Air chemistry and radioactivity. N. Y. Acad. Press, 1963, 382 p.
252. Karlinsky. Zwanzigjährige Ozonbeobachtungen zu Krakau.—*Zs. Österr. Ges. Met.*, 1874, Bd 9, s. 94—95.
253. Kaufmann F. Aeronomic reactions involving hydrogen. A review of recent laboratory studies.—*Annal. Géoph.*, 1964, v. 20, p. 106.
254. Kawabata I. Spectrographic observations of atmospheric ozone at the total eclipse in June 19, 1936.—*Jap. Journ. Astr. Geoph.*, 1937, v. 14, No. 2, p. 264.
255. Kay R. H., Brewer A. W., Dobson G. M. B. Some measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone by a chemical method.—In: *Sci. Proc. Int. Ass. Met.*, Rome, 1954. London, 1956, p. 189—193.
256. Kelley J. J. Surface ozone in the arctic atmosphere.—*Trans. Amer. Geoph. Union*, 1966, v. 47, No. 1, p. 97.
257. Khalek A., Vassy A. Mesures relatives a l'ozone atmosphérique en Afghanistan.—In: *Sci. Proc. Int. Ass. Met.* Rome, 1954. London, 1956, p. 194—195.
258. Khrgian A. Dynamique de l'ozone atmosphérique.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 257—261.
259. Kelner A. Biological aspects of ultraviolet damage. *Biologic Effects of UV-radiation*. London, Ed. Urbach, 1969, p. 77.
260. Kobayashi J. On an optical-type ozone-sonde used in Japan.—In: *Proc. Ozone Symp.* Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 23.
261. Komhyr W. D. A carbon-iodine ozone sensor for atmospheric soundings.—In: *Proc. Ozone Symp.* Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 26.
262. Komhyr W. D., Sticksel P. R. Ozone-sonde observations 1962—1966. Vols I—II. *Tech. Rep. Inst. Environ. Res. (IER)*, Boulder, 1967.
263. Komhyr W. D., Grass R. D., Proulx R. A. Ozone-sonde inter—comparison tests. Final report, June 1968, ESSA Tech. Rep. AFCRL-4, 1968.
264. Komhyr W. D. Electrochemical concentration cells for gas analysis.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 149—156.
265. Kröning J. L., Ney E. P. Atmospheric ozone.—*Journ. Geoph. Res.*, 1962, v. 67, p. 1867—1875.
266. Krüger A. Rocket measurements of ozone over Hawaii.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 225—229.
267. Kulkarni R. N. Some ozone-weather relationships in the middle latitudes of the southern hemisphere.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1963, v. 89, No. 382, p. 478—489.
268. Kulkarni R. N. Atmospheric ozone and stratospheric circulation in the southern hemisphere.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 273—274.
269. Kulkarni R. N., Angreji P. D., Ramanathan K. R. Comparison of ozone amounts measured at Dehli (28½° N), Srinagar (34° N) and Tateno (36° N) in 1957—1958.—*Pap. Met. Geoph.*, 1959, v. 10, No. 2, p. 85—92.
270. Kulkarni R. N., Garnham G. L. Longitudinal variations of ozone in the lower middle latitudes.—*Journ. Geoph. Res.*, 1970, v. 70, No. 21, p. 4174—4176.
271. Ladenburg R., Lehmann E. Über Versuche mit hochprozentigem Ozon.—*Annal. Phys.*, Ser. 4, 1906, Bd 21, s. 305.
272. Langlo K. On the amount of atmospheric ozone and its relation to meteorological conditions.—*Geophys. Publ.*, 1952, Bd 18, Nr 6, 42 s.
273. Langlo K. Atmospheric ozone and supersonic aircraft operations.—*WMO Bull.*, 1965, v. 14, No. 2, p. 106—108.
274. Lea D. R. Vertical ozone distribution in the lower troposphere near the urban pollution complex.—*Journ. Appl. Met.*, 1968, v. 7, No. 2, p. 252—267.
275. Lejay P. Mesures de la quantité de l'ozone contenue dans l'atmosphère a l'Observatoire de Zô-se.—*Notes Met. Phys.*, 1937, fasc. 7 (Shanghai).
276. Leovy C. Energetics of the middle atmosphere.—*Adv. Geoph.*, 1969, v. 13, p. 191—221.
277. Link F. Photométrie photoélectrique des éclipses de l'Écho-II.—*Bull. Obs. Astron. Czech.*, 1964, v. 15, p. 256.
278. London J. The distribution of total ozone over the northern hemisphere.—In: *Monogr. UGGI*, No. 19, *Proc. Ozone Symp.* Arosa, 1961. Paris, 1963, p. 46—47.
279. Lortie J. Computer evaluation of total ozone observations.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 67—71.
280. Mädlow E. 21 months of regular electrochemical ozone soundings over Berlin.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 207—212.
281. Maeda K., Aikin A. Variations of polar mesospheric ozone and oxygen during auroral events.—*Planet. Space Sci.*, 1968, v. 16, p. 371—384.
282. Mac-Dowall J. Ozone observations made at Halley-Bay.—In: *Proc. Ozone Symp.* Arosa, 1961. Paris, 1963, p. 22.
283. Manabe S., Möller F. On the radiative equilibrium and heat balance of the atmosphere.—*Month. Wea. Rev.*, 1961, v. 89, No. 12, p. 503.
284. Manabe S., Strickler R. Thermal equilibrium of the atmosphere with a convective adjustment.—*Journ. Atm. Sci.*, 1964, v. 21, No. 4, p. 361—385.
285. Mani A., Sreedharan C. R. Variations of the vertical distribution of ozone over India.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 171—179.
286. Martin D., Brewer A. W. A synoptic study of day to day changes of ozone over the British Isles.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1959, v. 85, No. 366, p. 393—403.
287. Mateer C. L. On the information content of umkehr observations.—*Journ. Atm. Sci.*, 1965, v. 22, No. 4, p. 370—381.
288. Mattana N., Sanna S., Serra A. Sull'ozono atmosferico a Cagliari nel periodo 1955—1960.—*Riv. Met. Aeron.*, 1962, v. 22, No. 3, p. 36.
289. Meetham A. R., Dobson G. M. B. The vertical distribution of atmospheric ozone in high latitudes.—*Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.*, 1935, v. 148, No. 865, p. 598—603.
290. Miethe A., Lehmann E. Über das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums.—In: *Ber. Berlin Akad. d. Wissensch.*, 1909, p. 268.
291. Miyake Y., Kawamura K. Studies on atmospheric ozone at Tokyo.—In: *Sci. Proc. Int. Ass. Met.*, Rome, 1954. London, 1956, p. 172—176.
292. de More W. B., Raper O. F. Deactivation of O (<sup>1</sup>D) in the atmosphere.—*Astrophys. Journ.*, 1964, v. 139, p. 1381.
293. Moser. Ozon und Wetterlage.—In: *Vorträge u. Diskuss. d. Sondertagung "Ozon"*, Tharandt, 1944, p. 66—81.
294. Murgatroyd R. J., Goody R. Sources and sinks of radiative energy from 30 to 90 km.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1958, v. 84, No. 361, p. 225—234.
295. Murgatroyd R. J., Singleton F. Possible meridional circulations in the stratosphere and mesosphere.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1961, v. 87, No. 372, p. 125—135.
296. Newell H. High altitude rocket research. N. Y. Acad. Press, 1953, p. 179—201.
297. Newell R. E. Transfer through the tropopause and within the stratosphere.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1963, v. 89, No. 380, p. 167—204.
298. Newell R. E., Brandli H. W., Widen D. A. Concentration of ozone in surface air over greater Boston in 1965.—*Journ. Appl. Met.*, 1965, v. 4 No. 5, p. 740—741.
299. Nicolet M. Ozone and hydrogen reactions.—*Annal. Géoph.*, 1970, v. 26, n° 2, p. 531—546.

300. Normand Ch. Some recent work on ozone.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1951, v. 77, No. 333, p. 474—477.
301. Normand Ch. Atmospheric ozone and upper-air conditions.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1953, v. 79, No. 339, p. 39—50.
302. Ny Tsi-Ze, Choong Piaw. Sur l'absorption ultraviolette de l'ozone.—*Chin. Journ. Phys.*, 1933, v. 1, p. 158.
303. Olafson R. A. Mercury rectifier for the Dobson spectrophotometer.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 63.
304. Olafson R. A. A periscope for the Dobson spectrophotometer.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 57—58.
305. Orville R. Ozone production during thunderstorms, measured by the absorption of ultraviolet radiation from lightning.—*Journ. Geoph. Res.*, 1967, v. 72, No. 14, p. 3557—3561.
306. Paetzold H. K. Die atmosphärische Ozonschicht und ihre vertikale Verteilung.—*Umschau*, 1953, Bd 53, Nr. 23, s. 715—717.
307. Paetzold H. K. Vertical atmospheric ozone distribution.—In: *Ozone Chemistry and Technology*. Wash., 1959, p. 209—220.
308. Paetzold H. K. Messungen des atmosphärischen Ozons.—In: *Hesse W. Handbuch d. Aerologie*. Berlin, 1961, p. 458—531.
309. Paetzold H. P. Variation of the vertical ozone profile over middle Europe from 1951 to 1968.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 167—169.
310. Paetzold H. K., Piscalar F., Zschörner H. Langzeitliche Schwankungen der vertikalen Ozonverteilung über Mitteleuropa.—*Annal. Met.*, 1969, Bd 4, s. 147.
311. Paetzold H. K., Regener V. Ozon in der Erdatmosphäre.—*Handb. Physik, Geophysik*, 1957, v. 47, Bd 11, 1957, s. 370.
312. Paetzold H. K., Zschörner H. Beobachtung eines "Ozonloches" über den Alpen.—*Zs. Met.*, 1955, Bd 9, s. 250.
313. Papet-Lepine J., Vassy A. Production de l'ozone atmosphérique par les décharges silencieuses.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 113—115.
314. Pekeris C. L. On the interpretation of the umkehr effect.—*Avhandl. Norske Videns. Akad. Oslo, Math. Nat. Klasse*, 1933, Bd 8, 31 s.
315. Penn S. Ozone and temperature structure in a hurricane.—*Journ. Appl. Met.*, 1965, v. 4, No. 2, p. 212; *ibid.* 1966, v. 5, No. 4, p. 407—410.
316. Perl G. Das bodennahe Ozon in Arosa, seine regelmässigen und unregelmässigen Schwankungen.—*Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A*, 1965, Bd 14, Nr 4, s. 449—458.
317. Perl G., Dutsch H. U. Die 30-jährige Arosener Ozonmessreihe.—*Annal. Schweiz. Met. Zentralanst., Zürich*, 1959.
318. Piaget A. Etude synoptique des cas particuliers de la distribution horizontale et verticale de l'ozone atmosphérique.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 285—296.
319. Picha J. Měření atmosférického ozónu (1961—1966).—*Met. Zpravy*, 1967, v. 20, No. 3, p. 97—98.
320. Piscalar F. New optical ozonesonde.—In: *Proc. Ozone Symp.*, Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 24.
321. Pittcock A. B. A thin stable layer of anomalous ozone and dust content.—*Journ. Atm. Sci.*, 1966, v. 23, No. 5, p. 538—542.
322. Powell P. B., Simmons E. L. Some laboratory and field investigations of the accuracy of Brewer—Mast ozone sensors.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 143—147.
323. Prabhakara C. Effects of non-photochemical processes on the meridional distribution and total amount of ozone in the atmosphere.—*Month. Wea. Rev.*, 1963, v. 91, No. 9, p. 411—431.
324. Pressman J. The latitudinal and seasonal variations of the absorption of solar radiation by ozone.—*Journ. Geoph. Res.*, 1959, v. 59, No. 4, p. 485—498.
325. Prestel M. A. Die periodische Veränderung des Ozongehaltes der Luft im Laufe des Jahres.—*Zs. Österr. Ges. Met.*, 1874, Bd 9, s. 166.
326. Ramanathan K. R. Atmospheric ozone and the general circulation of atmosphere.—In: *Sci. Proc. Int. Ass. Met.*, Rome, 1954. London, 1956, p. 3—26.
327. Ramanathan K. R. Bi-annual variation of atmospheric ozone.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1963, v. 89, No. 382, p. 540—541.
328. Ramanathan K. R., Angreji P. D., Shah G. M. Ozone absorption coefficients and haze correction for total ozone measurement with the Dobson spectrophotometer.—In: *Proc. Ozone Symp.*, Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 7.
329. Ramanathan K. R., Angreji P. D., Shah G. M. The second umkehr observed in zenith sky twilight.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 129—133.
330. Ramanathan K. R., Dave J. V. The calculations of the vertical distribution of ozone by the Götz umkehr effect (method B).—*Annal. Int. Geoph. Year*, 1957, v. 5, pts. I, II, III, p. 23—45.
331. Ramanathan K. R., Kulkarni R. N. Mean meridional distribution of ozone in different seasons calculated from umkehr observations and probable vertical transports mechanism.—*Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1960, v. 86, No. 368, p. 144—155.
332. Ramanathan K. R., Shah G. M. The second reversal of log  $I/I_0$  observed in zenith sky observations.—In: *Proc. Ozone Symp.*, Arosa, 1961. Paris, 1963, p. 29.
333. Randhava J. S. Ozone measurements with rocket-borne ozone-sondes.—*Journ. Geoph. Res.*, 1966, v. 71, No. 15, p. 4057—4059.
334. Randhava J. S. [a. o.] Solar eclipse: temperature, wind and ozone in the stratosphere.—*Journ. Geoph. Res.*, 1969, v. 74, No. 2, p. 711—712.
335. Rangarajan S. Ozone variations associated with the equatorial stratospheric wind variations.—*Ind. Journ. Met. Geoph.*, 1964, v. 15, No. 4, p. 565.
336. Rangarajan S. Effect of solar activity on atmospheric ozone.—*Nature (London)*, 1965, v. 206, No. 4983, p. 497—498.
337. Rangarajan S. A worldwide anomaly in the concentration of ozone above 45 km.—*Journ. Atm. Sci.*, 1969, v. 26, No. 3, p. 613—616.
338. Raschke E. Auswertungen von Infraroten Strahlungsmessungen des meteorologischen Satelliten Tiros-III.—*Beitr. Phys. Atm.*, 1965, Bd 38, Nr 2, s. 97—120.
339. Reed R. The role of vertical motions in ozone-weather relationships.—*Journ. Met.*, 1950, v. 7, No. 4, p. 263—267.
340. Reed R. J., Julius A. L. A quantitative analysis of two proposed mechanisms for vertical ozone transport in the lower stratosphere.—*Journ. Met.*, 1951, v. 8, No. 5, p. 321—325.
341. Reed E. J., Scolnik R. A night-time measurement of ozone above 40 km.—In: *Proc. Ozone Symp.*, Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 27.
342. Regener V. The vertical distribution of ozone in the atmosphere.—*Zs. Physik*, 1938, Bd 109, s. 642.
343. Regener V. New experimental results on atmospheric ozone.—In: *Sci. Proc. Int. Ass. Met.*, Rome, 1954. London, 1956, p. 181—188.
344. Regener V. H. On a sensitive method for the recording of atmospheric ozone.—*Journ. Geoph. Res.*, 1960, v. 65, No. 12, p. 3975—3977.
345. Regener V. H. In the flux of atmospheric ozone near the ground (Reply).—*Journ. Geoph. Res.*, 1970, v. 75, No. 21, p. 4188—4191.
346. Regener V. H. Measurement of atmospheric ozone with chemi-luminescent method.—*Journ. Geoph. Res.*, 1964, v. 69, No. 18, p. 3795—3800.
347. Regener V. H., Aldaz L. Turbulent transports of ozone near the ground.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 111.
348. Regener V. H., Aldaz L. Turbulent transport near the ground as determined from measurements of the ozone flux and the ozone gradient.—*Journ. Geoph. Res.*, 1969, v. 74, No. 28, p. 6935—6942.
349. Renzetti N. Ozone in Los Angeles atmosphere.—In: *Ozone Chemistry and Technology*. Wash., 1959, p. 230—262.
350. Rigaud P. Etude de la répartition verticale de la densité optique de l'atmosphère dans le proche ultraviolet, à l'aide des satellites.—*Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 231—235.
351. Rima A. Sulle variazioni della quantità totale di ozono atmosferico di tutta la terra.—In: *Atti 14-mo Conv. ann. Ass. Geof. Ital.*, Roma, 1965, p. 169—187.

352. Rima A. Sulle variazioni della quantità totale di ozono in Arosa. — *Geofis. Met.*, 1961, v. 9, No. 3—4, p. 77.
353. Ripperton L. Ozone and ozone precursors in the atmosphere of Chapel Hill, N. C. — *Journ. Geoph. Res.*, 1965, v. 70, No. 20, p. 5009—5015.
354. Rofe B. Australian sounding rocket experiments. — *Techn. Note SAD*, 1963, No. 127, 18 p.
355. Rodgers C. D., Walshaw C. D. The computation of infrared cooling in the planetary atmosphere. — *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1966, v. 92, No. 391, p. 67—92.
356. Roney P. L. On the influence of water vapor on the distribution of stratospheric ozone. — *Journ. Atm. Terr. Phys.*, 1963, v. 27, No. 12, p. 1177—1190.
357. Sanyal S. K. Determination of ozone amounts from zenith sky observation. — *Ind. Journ. Met. Geoph.*, 1965, v. 16, No. 2, p. 255—260.
358. Schiff H. J. Neutral reaction rates of aeronomic interest. — *Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 4, p. 815.
359. Schofield K. An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest. — *Planet. Space Sci.*, 1967, v. 15, p. 153.
360. Schönbein Ch. F. Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques. Lettre de M. Schönbein à M. Arago. — *Compt. Rendus*, 1840, v. 10, n° 17, p. 706.
361. Schönbein Ch. F. Über die Erzeugung des Ozons auf chemischen Wege. Basel, 1844.
362. Schröder E. Theorie der Entstehung, Zersetzung und Verteilung der atmosphärischen Ozons. — In: *Vorträge u. Diskuss. d. Sondertagung "Ozon"*, Tharandt, 1944, s. 31—53.
363. Sekihara K. Further study on solar activity and atmospheric ozone. — *Pap. Met. Geoph.*, 1963, v. 14, No. 1, p. 34.
364. Sekihara K., Walshaw C. D. The possibility of ozone measurements from satellites using the 1043  $\text{cm}^{-1}$  band. — *Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 245—253.
365. Sen Roy N. A diode commutator for the Dobson spectrophotometer. — In: *Proc. Ozone Symp.*, Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 14.
366. Serafimov K. B., Koutiev J. Dissociative rates of oxygen and ozone in the ionosphere. — *Pure Appl. Geoph.*, 1968, v. 71, No. 3, p. 20.
367. Shah G. M. Quasi-biennial oscillation in ozone. — *Journ. Atm. Sci.*, 1967, v. 24, No. 4, p. 396—401.
368. Skeib C., Popp Ch. Messungen des Gesamtzongehaltes der Atmosphäre in Mirny, Antarktika. — *Zs. Met.*, 1961, Nr 10—12, s. 287.
369. Specht H. Über die Absorption und Emissionstrahlung d. Ozonschichtes bei der Wellenlänge 9,6  $\mu\text{m}$ . — *Mitt. Max Plank Inst. Aeron.*, 1967, Nr 29, 41 s.
370. Sreedharan C. R. An indian electrochemical ozone-sonde. — *Journ. Sci. Instr.*, Ser. 2, E-1, 1968, v. 1, No. 10, p. 995—997.
371. Stair R. Measurement of ozone in terms of its optical absorption. — In: *Ozone Chemistry and Technology*. Wash., 1959, p. 269—285.
372. Steinhauser F. Ergebnisse von Registrierungen des Ozongehaltes der Luft in Wien. — *Arch. Met. Geoph. Biokl.*, Ser. A, 1959, Bd 11, Nr 3, s. 368.
373. Steinberger E. H. A laboratory analysis of chemiluminescent ozone measurements. — *Journ. Geoph. Res.*, 1967, v. 72, No. 17, p. 4519.
374. Stranz O. One year of ozone measurements at Léopoldville. — *Publ. Inst. Mét. Belg.*, A, 1966, No. 60, 52 p.
375. Strong Y. On a new method of measuring the mean height of the ozone in the atmosphere. — *Journ. Frankl. Inst.*, 1941, v. 231, p. 121.
376. Svensson B. Observations of amount of ozone during the solar eclipse of 30 June 1954. — *Met. Inst. Univ. Uppsala Meddel.*, 1958, No. 57, p. 573—594.
377. Taba H. Ozone observations and their meteorological applications. — *WMO*, No. 108, *Techn. Pap.*, No. 46, Geneva, 1961, p. 1—48.
378. Teichert F., Warmbt W. Ozonuntersuchungen am Meteorologischen Observatorium Wahnsdorf. — *Abhandl. Met. Hydrol. Dienst DDR*, 1955, Bd 5, s. 34.
379. Tønsberg E., Langlo K. Investigations of atmospheric ozone at Nordlysobservatoriet. — *Geof. Publ.*, 1944, Bd 13, Nr 12, 39 s.
380. Twomey S., Howell H. B. A discussion of indirect sounding methods with special reference to the deduction of vertical ozone distribution from light scattering measurements. — *Month. Wea. Rev.*, 1963, v. 9, No. 11—12, p. 659—664.
381. Tyndall J. Contribution to molecular physics in the domain of radiant heat. London, 1872.
382. Vanier J., Wardle D. J. The effects of spectral resolution on total ozone measurements. — *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1969, v. 95, No. 404, p. 395—399.
383. Vassy A. Relations entre l'ozone atmosphérique et les orages. — *Compt. Rendus*, 1954, v. 239, p. 1309.
384. Vassy A. The formation of ozone by electric discharges in the atmosphere. — In: *Threshold of Space*. London, 1957, p. 73.
385. Vassy A. Radiosonde spéciale pour la mesure de la répartition verticale de l'ozone atmosphérique. — *Journ. Sci. Mét.*, 1958, v. 10, p. 63.
386. Vassy A. Ozone concentration at ground-level—some recent results — In: *Symp. Atm. Ozone*, Oxford, 1959, p. 36—37.
387. Vassy A. Un nouvel ozonometre enregistreur. — *Beitr. Phys. Atm.*, 1960, Bd 32, Nr 3/4, s. 277—282.
388. Vassy A. *Météorologie et ozone. Résultats l'observations de l'A.G.I.* Paris. CNRS, 1960.
389. Vassy A. Un maximum secondaire en hiver dans la variation saisonnière de l'ozone atmosphérique. — *Annal. Géoph.*, 1951, v. 17, n° 4, p. 403—404.
390. Vassy A. Ozone dans les couches voisines du sol. — *Geofis. Met.*, 1961, v. 9, n° 1—2, p. 2—4.
391. Vassy A. Cinq années de mesures de l'ozone dans les stations françaises de l'hémisphère austral. — *Terres austr. antar. franç.*, 1964, n° 28, p. 3—19.
392. Vassy A. Atmospheric ozone. — *Adv. Geoph.*, 1965, v. 11, p. 115—173.
393. Vassy A. Sur quelques propriétés de l'ozone et leurs conséquences géophysiques. — *Annal. Phys.*, 1937, v. 8, p. 679.
394. Vassy E. Possibilités d'intervention de l'ozone atmosphérique sur la santé. X-e Convegno della Salute. Ferrara, 1963, p. 127—134.
395. Vassy E. et Vassy A. Influence du rayonnement solaire sur la température moyenne de l'ozone atmosphérique. — *Compt. Rendus*, 1939, v. 208, p. 1518—1520.
396. Vassy A., Vassy E. Dissymétrie de la distribution de l'ozone en deux hémisphères. — *Compt. Rendus*, 1939, v. 208, p. 1829.
397. Vassy A., Vassy E. Rôle de la température dans la distribution de l'ozone. — *Journ. Phys.*, 1949, v. 2, p. 82.
398. Vassy A., Vassy E. Amplitude de la variation annuelle de la température moyenne de l'ozone. — *Compt. Rendus.*, 1950, v. 230, n° 7, p. 672—673.
399. Vassy A., Vassy E. Recherches sur l'ozone atmosphérique et la température de la stratosphère en Laponie suédoise. — *Tellus*, 1950, v. 2, p. 69.
400. Venkateshwaran S., Moore J. Determination of vertical distribution of ozone by satellite photometry. — *Journ. Geoph. Res.*, 1961, v. 66, No. 6, p. 1751—1771.
401. Vigroux E. Contribution a l'étude expérimentale de l'absorption de l'ozone. — *Annal. Phys.*, 1953, v. 8, p. 709—762.
402. Vigroux E. Émission continue de l'atmosphère terrestre à 9,6  $\mu$ . — *Annal. Géoph.*, 1959, v. 15, p. 453—460.
403. Vigroux E. Distribution verticale de l'ozone atmosphérique d'après les observations de la bande 9,6  $\mu$ . — *Annal. Géoph.*, 1959, v. 15, p. 516—538.
404. Vigroux E. Distribution verticale de l'ozone atmosphérique. Méthode infrarouge. — *Annal. Géoph.*, 1960, v. 16, n° 2, p. 211.
405. Vigroux E. Remarques sur la détermination des températures moyennes de l'atmosphère à partir des observations de la bande 9,6  $\mu\text{m}$ . — *Annal. Géoph.*, 1961, v. 17, n° 4, p. 403—404.
406. Vigroux E. Determination of smooth distribution of atmospheric ozone. Thesis, Univ. Liège, 1963.



407. Vigroux E. Détermination des coefficients moyens d'absorption de l'ozone en vue des observations concernant l'ozone atmosphérique à l'aide du spectromètre Dobson.— *Annal. Phys.*, 1967, v. 2, n° 4, p. 209—215.
408. Vigroux E. Coefficients d'absorption de l'ozone dans la bande de Hartley.— *Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 85—88.
409. Vigroux E. Distribution verticale de l'ozone atmosphérique d'après les observations en émission et en absorption de la bande 9,6 mcm.— *Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 121—126.
410. Vigroux E. Répartition verticale de l'ozone atmosphérique d'après l'analyse du rayonnement solaire directe.— *Annal. Géoph.*, 1970, v. 26, n° 2, p. 511.
411. Volz F. Über die Zerstörung des Ozons in der Troposphäre.— *Ber. Deutsch. Wetterdienst*, 1962, Bd 35, s. 25—35.
412. Volz F., Goody R. The intensity of twilight and upper atmospheric dust.— *Journ. Atm. Sci.*, 1962, v. 19, No. 5, p. 385—406.
413. Walshaw C. D. The accuracy of determination of the vertical distribution of atmospheric ozone from emission spectrometry.— *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1960, No. 370, v. 86, p. 519—529.
414. Walshaw C. D. Integrated absorption by the 9,6  $\mu$  band of ozone.— *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1957, v. 83, No. 357, p. 315—321.
415. Walshaw C. D., Wardle D. J. Arctic winter measurements of total ozone by a stellar spectrophotometer.— In: *Proc. Ozone Symp.*, Albuquerque, 1964. Geneva, 1965, p. 11.
416. Walton G. P. The relation between an umkehr curve and the vertical distribution of atmospheric ozone.— *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1957, v. 83, No. 356, p. 173—180.
417. Wanta R. C., Moreland W. B., Heggstad H. E. Tropospheric ozone and air pollution problem arising in the Washington D. C. metropolitan area.— *Month. Wea. Rev.*, 1961, v. 89, No. 8, p. 289—296.
418. Wardle D. J. A new solar spectrophotometer.— *Annal. Géoph.*, 1969, v. 25, n° 1, p. 51.
419. Wardle D. J. The effect of spectral resolution on total ozone measurement.— *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1969, v. 95, No. 404, p. 395—399.
420. Wardle D. J., Walshaw C. D., Wormell T. W. A new instrument for atmospheric ozone.— *Nature (London)*, 1963, v. 199, No. 4899, p. 1177.
421. Warmbt W. Luftchemische Untersuchungen des bodennahen Ozons. 1952—1961.— *Abhandl. Met. Hydrol. Dienst DDR*, 1964, Bd 10, Nr 72, 95 s.
422. Wayne R. F. The photochemical formation of electronically excited oxygen molecules in the atmosphere.— *Quart. Journ. Roy. Met. Soc.*, 1967, v. 93, No. 395, p. 69—78.
423. Wexler H., Moreland W. B., Weyant W. S. A preliminary report on ozone observations at Little America, Antarctica.— *Month. Wea. Rev.*, 1960, v. 88, No. 2, p. 43—54.
424. Wigand A. Das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums in verschiedenen Höhen bis 9000 m.— *Verhandl. Deutsch. Phys. Gesell.*, 1913, Bd 15, s. 1090.
425. Wilson W. S. Surface ozone at College, Alaska.— *Trans. Amer. Geoph. Un.*, 1951, v. 32, No. 4, p. 552—554.
426. Wisse K. A., Meerburg A. J. Ozone observations at Base King Baudouin in 1965 and 1966.— *Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A*, 1969, Bd 18, No 1, s. 41—54.
427. Wulf O., Zimmerman J. A method for the measurement of atmospheric ozone using the absorption of ozone in the visible spectrum.— *Smithson. Misc. Collection*, 1954, v. 123, No. 3, 14 p.
428. Wulf O. R., Deming L. The distribution of atmospheric ozone in equilibrium with solar radiation and the rate of maintenance of the distribution.— *Terr. Magn. Atm. Electr.*, 1936, v. 41, p. 275, p. 295; *ibid* 1937, v. 42, p. 195.
429. Zacher A. S. Spectral absorptance of the 9,6  $\mu$  ozone band.— *Journ. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 1967, v. 7, No. 6, p. 989—992.
430. Zittel. Über den Ozongehalt der Wüstenluft.— *Zs. Österr. Gesell. Met.*, 1874, Bd 1, s. 9.
431. Evans F. W. Y., Llewellyn E. Y. Molecular oxygen emission in the airglow.— *Annal. Géoph.*, 1970, v. 26, n° 1, p. 167—179.
432. Hesstvedt E. A time-dependent photochemical model of the upper stratosphere and lower mesosphere. *Inst. geofysikk, Univ. Oslo*, 1971, 12 p.
433. Manabe S., Hunt B. G. Experiments with a stratospheric general circulation model. 1. Radiative and dynamic aspects. 2. Large-scale diffusion of tracers in the atmosphere.— *Month. Wea. Rev.*, 1968, v. 96, No. 8, p. 477—539.
434. Shimazaki T., Laird A. R. A model calculation of the diurnal variation in minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere, including transport effects.— *Journ. Geoph. Res.*, 1970, v. 75, No. 16, p. 3221—3236.
435. Kuhn W. R., London Y. Infrared radiative cooling in the middle atmosphere (30—110 km).— *Journ. Atm. Sci.*, 1969, v. 26, No. 2, p. 189—204.
436. Fabian P., Junge Chr. E. Global rate of ozone destruction at the earth's surface.— *Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A*, 1970, Bd 19, Nr 2, s. 161—172.

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

Алдерлей Э. 206  
 Адель А. 63  
 Адеркас О. 20  
 Алдас Л. 165, 167, 183, 184  
 Амбарцумян В. А. 79  
 Ангреджи П. Д. 78, 214  
 Андерсон У. 22  
 Андреев С. Н. 55  
 Арабаджи В. И. 133  
 Араго Д. Ф. 8  
 Арнульф А. 13  
 Аттмашпахер В. 172

**Балаков В. В.** 20, 37  
 Барбье Д. 62, 213  
 Баргель А. У. 173  
 Баргенева О. Д. 68  
 Безверхий Ш. А. 21, 55, 221  
 Бейр Э. Дж. 121  
 Бейтс Д. Р. 121  
 Бекорюков В. И. 231, 244, 245, 247, 248, 249, 253  
 Бел Б. 4  
 Белич Б. 253  
 Беннет 187  
 Бенсон С. У. 113, 120  
 Березин В. М. 241, 245  
 Бессонов Н. П. 52  
 Бибби Дж. Б. 77  
 Божков Р. 4, 59, 204, 228  
 Боллер Ф. 76, 78  
 Брейланд Дж. Дж. 150  
 Бритаев А. С. 4, 86, 87, 95, 103, 105, 106, 107, 160, 161, 162, 168, 171, 178, 221, 227, 236, 237  
 Брюэр А. У. 4, 63, 87, 88, 89, 90, 111, 116, 118, 127, 128, 148, 160, 164, 167, 183, 186, 227  
 Бугер П. 41  
 Бьеркнес Я. 163  
 Бюиссон А. 5, 13, 14, 20, 54

**Вавилов С. И.** 21  
 Ванье Дж. 48  
 Вармбт В. 104, 172, 177  
 Васин В. Ф. 228, 229  
 Васси А. 4, 21, 23, 24, 34, 53, 54, 83,

85, 87, 102, 103, 104, 134, 172, 179, 185, 186, 187, 192, 196, 200  
 Васси Э. 23, 24, 25, 53, 213  
 Вегард Л. 130  
 Векатешваран С. 98  
 Веролайнен Я. Г. 221  
 Виганд А. 11  
 Воробьев В. И. 228, 229  
 Вигру Э. 4, 32, 33, 34, 35, 45, 62, 146, 147  
 Вульф О. 23, 60

Гальбалли Я. 167, 184  
 Гаргли У. Н. 10, 11, 32, 94, 252  
 Геггинс У. 11, 32, 38, 113, 185  
 Герцберг Дж. 109  
 Гетц Ф. В. П. 5, 14, 15, 18, 19, 23, 74  
 Гинсбург Т. 117, 118, 126, 127, 129  
 Глюкауф Э. 102  
 Годсон У. Л. 4, 30  
 Грасник К. 51  
 Грау 85  
 Грингс 89  
 Грэнтэм 255  
 Гудзон Р. И. 120, 121  
 Гуди Р. 25, 61, 62, 63, 253  
 Гусев М. А. 249  
 Гутник М. 124, 255  
 Гуштин Г. П. 4, 55, 57, 196, 205, 221, 227, 230

Дальгарно А. 130, 131  
 Даниэльсен Э. Ф. 164  
 Дарчия А. Х. 61  
 Деминг Л. 23  
 Де Мор У. Б. 121  
 Детвайлер К. Р. 115, 116  
 Де-Тьерри 172  
 Джонс 121  
 Джонсон 150  
 Дзевульская-Лосева А. 4, 51, 207  
 Дианов-Клоков В. И. 37  
 Дитчберн Р. У. 110, 111, 116  
 Добсон Ч. М. Б. 5, 14, 15, 18, 19, 21, 28, 42, 45, 49, 54, 69, 70, 74, 185, 212, 224, 225, 226, 228, 230, 234, 238, 251

Довилье А. 101, 174, 175  
 Дэви Дж. В. 63  
 Дютш Х. У. 4, 76, 78, 108, 117, 118, 126, 127, 129, 145, 146, 148, 149, 150, 155, 212, 235, 236, 237  
 Дюфэй Ж. 59, 185

**Жадин Е. А.** 252

**Ивановский А. И.** 252  
 Иозенас В. А. 52, 86, 87, 95, 98, 99, 134, 171  
 Инн Е. 32, 34  
 Иосифова Е. В. 173, 183  
 Йохансен Х. 212, 213

**Кабани Ж.** 59  
 Кавамура К. 226, 227  
 Карбенэ 102, 103, 104  
 Карлинский 9  
 Кауфман Ф. 120, 121  
 Кауэр Х. 101, 104  
 Квифте Г. 130  
 Келли Дж. 178  
 Кивгапов А. Ф. 254, 255  
 Клайм М. А. 114, 121  
 Клаф 26  
 Климушина Н. П. 25  
 Кнейзис 26  
 Кобленц У. 83  
 Коланж Ж. 59  
 Коль 11  
 Комхир У. 4, 90, 91, 134  
 Кондратьев К. Я. 41, 42  
 Кондратьева А. В. 241  
 Константинова-Шлезингер М. А. 21  
 Корню А. 9, 10  
 Коршовер Дж. 201  
 Краснопольский В. А. 98, 134  
 Кренинг Дж. Л. 185  
 Кречмер 121  
 Крутцен П. 108, 111, 118  
 Крэйг Р. 21, 24, 145, 192  
 Крюгер А. 96, 147, 157  
 Кудрянцева Л. А. 95  
 Кузнецов А. П. 52, 98, 160, 171, 236, 237  
 Кузнецов А. Т. 271  
 Кузнецов Г. И. 4, 78, 80, 214, 216, 221, 222, 223, 228, 230, 231, 249  
 Кулькарни Р. Н. 163, 196, 214, 233  
 Кульке 85  
 Кумыков Х. К. 78  
 Кун В. Р. 256  
 Кэй Р. Х. 37, 105, 106  
 Кэмбелл Дж. С. 114, 120

**Ладенбург Р. И.**  
 Ламбрэ Л. 32  
 Ламжавын Б. 232, 233  
 Лангло К. (Ольсен) 21, 194, 214, 226, 227

**Ларкин 120**  
 Леа Д. Р. 173  
 Лебединский А. И. 98  
 Леви А. 9  
 Леже П. 227  
 Лейрд А. Р. 131, 132, 156, 242  
 Леконт Ж. 13  
 Леман Э. 11  
 Леови К. 259  
 Леонардо-да-Винчи 10  
 Линг Ш. 76, 78  
 Линдемман Ф. А. 14  
 Линдхольм Э. 59, 60  
 Липатова О. А. (Кара) 213, 227  
 Ллевелли Э. И. 158  
 Лондон Дж. 214, 216, 256  
 Лошмидт 109  
 Лугин Н. П. 20  
 Львова А. А. 96

**Манабе С.** 256, 257, 258, 259  
 Мапелла 120  
 Мани А. 4, 141  
 Мартин Д. У. 227  
 Мастенбрук 123  
 Маэда К. 113, 130, 132, 133  
 Медлов Э. 149  
 Мекке Р. 23  
 Мергатройд Р. 243, 244, 253, 255, 256  
 Ми Г. 64  
 Микиров А. Е. 96  
 Миллер 10  
 Мильфорд К. Р. 87, 88  
 Митхэм А. Р. 212, 224  
 Миякэ Й. 226, 227  
 Мозер Х. 226  
 Морозова М. И. 230  
 Мур Дж. 98

**Ней Э. П.** 185  
 Некрасов Л. И. 25  
 Ни Тзи-зе 32  
 Нигматуллина К. С. 60, 68  
 Никитинская Н. И. 68  
 Николэ М. 121, 131, 132, 156  
 Норманд Ч. 226, 228, 230, 234, 238  
 Нудельман К. 114, 120  
 Ньюэлл Р. 163, 164, 172

**Олафсон Р. А.** 51  
 Онгстрем А. 12, 62, 64  
 Орвилль Р. 185  
 Остерберг Ч. 63  
 Отто 187  
 Ошерович А. Л. 21, 49, 54, 55, 221

**Пальмен Э.** 163  
 Папэ-Лепин Ж. 186  
 Парийский Н. Н. 221, 223  
 Патат Ф. 23  
 Пауэлл П. Б. 90

Пекерис Х. 19  
Перельман А. Я. 68  
Перль Г. 178  
Петерсон С. 121  
Петренко Н. А. 137, 191, 197, 216  
Петров В. П. 41, 42  
Петросянц М. А. 230  
Петцольд Х. К. 85, 134, 146, 147, 156, 208  
Пнажэ А. 164  
Пискалар Ф. 87, 156  
Питток А. Б. 150  
Полосков С. М. 96  
Полякова Е. А. 68  
Прахбакара К. 243, 244  
Прессман Дж. 253  
Престель М. А. 9, 173  
Прокофьева И. А. 21

Раманатан К. Р. 4, 6, 78, 134, 163, 194, 201, 214, 228  
Рангараджан С. 155, 203, 208  
Рандхава Дж. 96, 221  
Рапер О. Ф. 121  
Ратьков В. М. 229, 230  
Рашке Э. 36  
Рдултовская Е. В. 54  
Регнер В. 4, 83, 91, 92, 102, 163, 167, 173, 178, 179, 180, 183  
Регенер Э. 83  
Решетов В. Д. 188  
Ривс 120  
Риго П. 98  
Рид Э. Дж. 95  
Рима А. 203, 205  
Риппертон Л. 178  
Родионов С. Ф. 20, 49, 54, 55, 77, 221  
Розенталь О. М. 25  
Роф Б. 201  
Рунге 110  
Рязанова Л. А. 253

Салапане 185  
Свистов П. Ф. 101, 105  
Симмонс Э. Л. 90  
Сингльтон Ф. 243, 244, 255, 258  
Скольник Р. 95  
Сорокин В. П. 60, 69  
Сорэ Ж. Л. 9, 25  
Соссюр О. Б. 10  
Сридхаран К. Р. 89, 141  
Стеблова Р. С. 34, 53, 54, 223  
Стейр Р. 83, 275  
Странц Д. 221  
Стрэтт Р. Дж. (Рэлей) 10, 13  
Стронг И. 62

Танака И. 32, 34  
Тейхерт Ф. 104, 172  
Темпл И. У. 173

Тенсберг Э. 226  
Треш Б. А. 120, 121  
Трубников Б. Н. 253  
Туоми С. 78

Уилсон А. У. 111, 116, 118, 127, 128, 148, 183, 186  
Уилсон У. С. 174  
Уокер 130  
Уоллес 252  
Уолтон Дж. П. 74  
Уолшоу К. Д. 4, 36, 53, 62, 63  
Уордл Д. Дж. 48, 53

Фабиан П. 184  
Фабри Ш. 5, 12, 13, 14, 20, 21, 54  
Фастн 99  
Фаулер А. 11  
Фауль Ф. Э. 59, 60  
Фенимор 121  
Фени П. В. 68, 69  
Фесенков В. Г. 20, 62, 72  
Филимонихин В. А. 53, 54  
Фитцсиммонс Р. В. 121  
Фольман 110  
Фольц Ф. 61  
Фонер С. Н. 120, 121  
Форбс Дж. Д. 44, 100, 118  
Фроман Ж. 87  
Фурнье Д'Альб Э. 221

Халек А. 214  
Хант Б. Дж., 108, 118, 120, 121, 130, 131, 156, 223  
Харчилава Дж. Ф. 230, 231, 234, 237, 238  
Хартэк 120  
Хаутон Х. 64  
Хауэлл Х. В. 78  
Херинг У. 4, 29, 134  
Хесстведт Э. 112, 114, 118, 119, 122, 123, 124, 129, 131, 132, 156, 157, 247  
Хргнан А. Х. 216, 221, 223  
Хэмпсон 119  
Ван-дер Хюлст Х. К. 64

Цюллинг В. 150  
Циммерман Дж. 60  
Ципф 252  
Циттель 9

Чепмэн С. 22, 108  
Чернер Х. 208  
Чижев А. Ф. 129  
Чунг Шин-Пиу 32

Шалонж Д. 32, 62, 208, 213  
Шаппюи Ж. 12, 25, 26, 35, 36, 38, 59, 61, 98, 113  
Шафрин Ю. А. 241, 242, 245, 246, 247  
Шах Г. М. 78

Шварцшильд К. 257  
Шенбейн Х. Ф. 8  
Шене 27  
Шеппард П. А. 63  
Шерхаг Р. 235  
Шимазаки Т. 131, 132, 156, 242  
Шифрин К. С. 68, 69  
Шлф Х. Дж. 121  
Шотт 84  
Шпехт Х. 63  
Шроэр Э. 113  
Штауде Н. М. 72  
Штейнхаузер Ф. 173  
Штриклер Р. Ф. 256, 257, 258  
Шулейкин В. В. 64  
Шуман 110

Эберт 99  
Эванс Ф. У. 158  
Эйкен А. 23  
Эйкин А. 130, 132, 133  
Эксуорти А. Э. 113, 120  
Эмерт А. 37, 102, 105  
Энджелл Дж. К. 201  
Эпштейн Э. С. 63

Юз Р. Х. 25, 26  
Юнг П. А. 110, 111  
Юнге Хр. 65, 66, 67, 184

Ягодовская Т. В. 25  
Яковлева А. В. 95

Преисловие . . . . .	3	<i>Глава VII. Вертикальное распределение озона в стратосфере и мезосфере</i> . . . . .	134
<i>Глава I. Введение</i> . . . . .	5	§ 31. Общие описание вертикального распределения озона . . . . .	135
§ 1. Проблема озона и ее эволюция . . . . .	—	§ 32. Типы вертикального распределения атмосферного озона и их смена . . . . .	136
§ 2. Значение озона для человека, для жизни и для изучения атмосферы . . . . .	6	§ 33. Среднее вертикальное распределение озона . . . . .	141
<i>Глава II. Страницы истории</i> . . . . .	8	§ 34. Меридиональные вертикальные разрезы . . . . .	148
§ 3. Открытие озона и первые шаги наблюдений его в XIX в. . . . .	—	§ 35. Тонкая структура слоя озона . . . . .	150
§ 4. Обнаружение слоя озона в верхней атмосфере и первые оценки его мощности и высоты . . . . .	12	§ 36. Сезонные изменения вертикального распределения озона . . . . .	153
§ 5. Развитие методов наблюдения озона и возникновение сети озонметрических обсерваторий . . . . .	14	§ 37. Мезосферный озон . . . . .	156
§ 6. Первые исследования озона в СССР . . . . .	20	<i>Глава VIII. Озон тропосферы и приземного слоя</i> . . . . .	160
§ 7. Начала фотохимической теории . . . . .	22	§ 38. Общие соображения . . . . .	—
<i>Глава III. Физические свойства озона</i> . . . . .	25	§ 39. Общие сведения о распределении озона в тропосфере . . . . .	161
§ 8. Общие сведения . . . . .	—	§ 40. Об обмене озоном между стратосферой и тропосферой . . . . .	163
§ 9. Единицы измерения озона . . . . .	27	§ 41. Распространение озона в тропосфере . . . . .	164
§ 10. Оптические свойства озона . . . . .	31	§ 42. Слоистая структура тропосферы . . . . .	168
<i>Глава IV. Измерение количества озона. Наземные оптические методы</i> . . . . .	38	§ 43. Приземный озон . . . . .	171
§ 11. Основы оптических методов наблюдения озона. Ультрафиолетовая часть спектра . . . . .	—	§ 44. Результаты наблюдений приземного озона . . . . .	172
§ 12. Длины волн, используемые в оптической озонметрии. Светофильтры . . . . .	45	§ 45. О годовом ходе приземного озона . . . . .	180
§ 13. Спектрофотометр Добсона . . . . .	49	§ 46. Величина стока у поверхности Земли . . . . .	182
§ 14. Фильтровые приборы . . . . .	54	§ 47. Образование озона в приземном слое. Электрические разряды . . . . .	185
§ 15. Наблюдения озона по видимой части спектра . . . . .	59	<i>Глава IX. Общее содержание озона</i> . . . . .	189
§ 16. Наблюдения озона по инфракрасному участку спектра . . . . .	62	§ 48. Материал наблюдений . . . . .	—
§ 17. Аэрозольная поправка . . . . .	63	§ 49. Зависимость общего количества озона от широты . . . . .	191
§ 18. Метод обращения . . . . .	70	§ 50. Годовой ход общего количества озона . . . . .	197
<i>Глава V. Высотные и химические методы наблюдения озона</i> . . . . .	82	§ 51. Другие периодичности озона . . . . .	200
§ 19. Озонзонды . . . . .	—	§ 52. Изменчивость общего количества озона . . . . .	206
§ 20. Ракетные наблюдения . . . . .	94	§ 53. Корреляционные связи озона с метеорологическими элементами . . . . .	212
§ 21. Наблюдения озона со спутников . . . . .	97	§ 54. Географическое распределение озона . . . . .	213
§ 22. Химические методы определения озона в нижней атмосфере . . . . .	100	§ 55. Озон и солнечные затмения . . . . .	221
§ 23. Самолетные химические наблюдения . . . . .	105	<i>Глава X. Озон и синоптические процессы</i> . . . . .	224
<i>Глава VI. Теория фотохимического равновесия озона</i> . . . . .	108	§ 56. Возникновение и постановка проблемы . . . . .	—
§ 24. Атомный кислород в атмосфере . . . . .	109	§ 57. Озон и циркуляция тропосферы . . . . .	228
§ 25. Радиационное разрушение озона . . . . .	112	§ 58. Озон и циркуляция стратосферы . . . . .	231
§ 26. Образование и разрушение озона молекулярными процессами . . . . .	113	§ 59. Озон и вертикальные движения воздуха . . . . .	236
§ 27. Участие водяного пара в реакциях образования и разрушения озона . . . . .	118	<i>Глава XI. Аналитические исследования циркуляции озона в атмосфере</i> . . . . .	239
§ 28. Время релаксации и неустановившиеся процессы . . . . .	124	§ 60. Постановка прямой задачи . . . . .	—
§ 29. Ценность фотохимической теории . . . . .	128	§ 61. Одномерные задачи. Роль вертикального обмена . . . . .	241
§ 30. Теоретические соображения о мезосферном слое озона . . . . .	130	§ 62. Двумерные задачи. Роль меридиональной циркуляции . . . . .	243
		<i>Глава XII. Влияние озона на структуру и движение атмосферы</i> . . . . .	251
		§ 63. Функции нагревания атмосферы . . . . .	252
		§ 64. Озон и вертикальное распределение температуры . . . . .	256
		Резюме . . . . .	261
		Summary . . . . .	262
		Приложение. Многолетние средние данные по озону за 1957—1969 гг. . . . .	264
		Литература . . . . .	268
		Авторский указатель . . . . .	286

*Александр Христофорович Хргиан*

ФИЗИКА АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА

Редакторы: *Г. Я. Русакова,*  
*М. М. Ясногородская*  
Художник *Б. А. Быков*  
Техн. редактор *М. С. Костакова*  
Корректор *Э. Т. Тимченко*

---

Сдано в набор 13/ХІІ 1972 г. Подписано к печати  
22/ІІІ 1973 г. М-11125. Бумага 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>, типогр. № 1.  
Печ. л. 18,5 с вкл. Уч.-изд. л. 20,58. Тираж 1500 экз.  
Индекс МЛ-283. Заказ № 513. Цена 2 руб. 30 коп.  
Гидрометеиздат. 199053, Ленинград, 2-я линия, д. 23.

---

Ленинградская типография № 8 «Союзполиграф-  
прома» при Государственном комитете Совста  
Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6