

ХИМИЯ ПАРНИКОВОГО ЭФФЕКТА

Доктор физико-математических наук И.К.Ларин

В XX веке появились признаки изменения климата. Во всяком случае последнее столетие миллениума оказалось самым тёплым в тысячелетии. Это следует из данных, представленных на рис.1, где показано изменение среднеглобальной температуры земной поверхности за последние 1000 лет, полученные как с помощью метеоданных (за последние 100 лет), так и путём реконструкции палеоклимата разными методами. Можно видеть, что если за предыдущие 900 лет температура в среднем упала на 0,2 градуса, то за последние 100 она увеличилась на $0,6 \pm 0,2$ градуса. Анализ этих изменений с помощью различных математических моделей позволил с достаточно большой долей уверенности утверждать, что наблюдаемое за последние сто лет глобальное потепление обусловлено главным образом действием антропогенных факторов – ростом эмиссии углекислого газа и других парниковых газов.

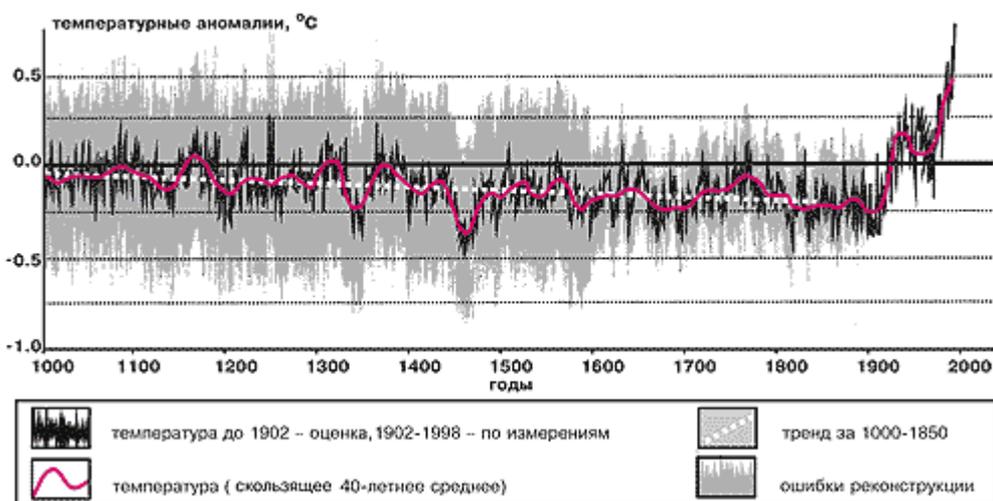


Рис. 1. Изменение среднеглобальной температуры земной поверхности за последние 1000 лет. Красная кривая – скользящее среднее за 40 лет, пунктирные белые точки – тренд за 1000 – 1850 г.г., чёрным цветом показана температура, полученная до 1902 г. путём оценок, а после 1902 г. – по измерениям. Серым цветом показана ошибка реконструкции температуры.

Помимо роста приземной температуры появились и другие признаки глобального потепления. Такие, как таяние арктических льдов, разрушение шельфового льда Антарктики (происходящее из-за повышения среднего уровня летней температуры и талых вод), уменьшение ледяного щита Гренландии, который за последние пять лет потерял 250 кубических километров.

Всё это говорит о том, что сегодня проблема глобального потепления выходит на первое место, оттеснив проблему сохранения озонового слоя на второй план. В самой же проблеме потепления центральным вопросом, вокруг которого сегодня идут горячие споры, является вопрос о его причинах. Одни климатологи утверждают, что виновата природа, другие – что люди, причём и тех и других примерно поровну. Не мудрено – ведь весь эффект составляет всего 0,6 градуса! Причём на фоне изменяющихся на десятки градусов температур в разные сезоны и на разных широтах всей планеты. Предмет этого спора конечно важен, но ещё более важным является вопрос о том, как будет изменяться климат в будущем. Чтобы вы могли составить об этом собственное мнение, я расскажу о факторах, которые управляют климатом, о прогнозах изменения климата на XXI век и о том (всё-таки вы читаете “Химию и жизнь”), какую роль в климатических изменениях могут играть атмосферные химические процессы.

Прежде всего нужно сказать, что любое антропогенное воздействие на климат происходит на фоне тех природных процессов, которые его сформировали, и которые (это важно подчеркнуть) продолжают доминировать над любыми антропогенными подвижками. Эта доминирующая роль природных факторов связана главным образом с парниковым эффектом паров воды, которые отвечают за большую часть естественного парникового эффекта, доля которого превышает 99%. Вклад антропогенных парниковых газов за последние 250 лет (будем считать, что до этого человек никак не влиял на климат) составил величину меньше 1% (точнее 0,8%). Поэтому нужно понимать, что когда говорится о будущем парниковом эффекте, то имеется в виду не абсолютная его величина, а её изменение, начиная с этих 0,8%. Правда,

изменение может быть весьма существенным, поскольку мировое хозяйство сегодня развивается совсем другими темпами, чем сто лет назад, и антропогенный вклад в изменение климата может быстро увеличиваться. Рассмотрим теперь вопрос о том,

Что такое парниковый эффект

Механизм парникового эффекта заключается в том, что большая часть инфракрасного излучения земной поверхности поглощается компонентами атмосферы, которые нагреваются, начинают в свою очередь излучать (во все стороны), частично возвращая полученное тепло назад. В результате поверхность Земли получает дополнительное количество тепла и её температура несколько увеличивается. Вот это дополнительное увеличение температуры и называется парниковым эффектом. Расчёт его величины является основной задачей всех климатических прогнозов. Рассмотрим, как в принципе решается эта задача.

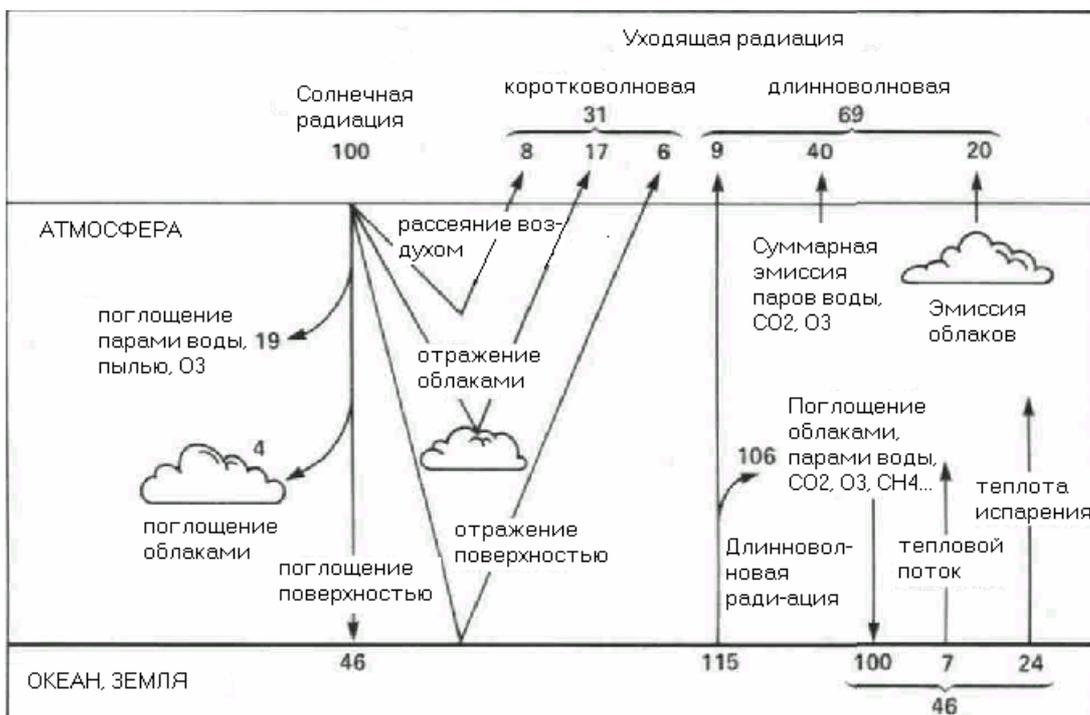


Рис. 2. Распределение потоков длинноволновой и коротковолновой радиации в атмосфере в процентах. За 100% принимается поток, равный $342 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$.

Общая картина распределения коротковолнового и длинноволнового излучения в земной атмосфере показана на рис. 2. Видно, что 31% приходящего солнечного излучения

отражается в космос, причём доля облаков составляет 17%. Доля отражённого излучения (0,31) и составляет величину альbedo системы Земля-атмосфера в целом. Если бы больше ничего не происходило, то равновесная радиационная температура поверхности была бы 255 К, т.е. на 33 градуса ниже теперешней среднеглобальной температуры. Эту температуру легко вычислить из уравнения радиационного баланса (1), в левой части которого стоит поток (коротковолновой) солнечной энергии, поглощаемой системой Земля-атмосфера, а в правой – поток (длинноволновой) энергии, излучаемой системой в космос:

$$\frac{1}{4} S_0 (1 - \alpha) = \delta \sigma T^4. \quad (1)$$

Здесь S_0 – солнечная постоянная, т.е. поток солнечной радиации, приходящей на верхнюю границу атмосферы и равный $1368 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$, α - среднее альbedo системы Земля-атмосфера (0,31), δ - коэффициент отличия свойств земной поверхности от свойств чёрного тела (0,98), σ - постоянная Стефана –Больцмана ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-4}$). Подставив всё это в (1), мы получим $T = 255 \text{ К}$. Эта величина замечательна тем, что с одной стороны она определяет температуру нашей планеты как космического тела (Земля излучает как чёрное тело с $T = 255 \text{ К}$), а с другой стороны является “нулевой” отметкой для расчёта величины парникового эффекта (характеризующей прирост приземной температуры).

Как это показано на рис.2, 46% солнечного излучения поглощается непосредственно земной поверхностью и нагревают её. В результате возникает направленный вверх поток инфракрасного (ИК) излучения. Из 115 единиц этого излучения 106 единиц поглощается в атмосфере облаками, парами воды и другими парниковыми газами, которые излучают в космос 69 единиц и возвращают назад 100 единиц, т.е. столько, сколько приходит на верхнюю границу атмосферы от Солнца (100 единиц это 100% от $\frac{1}{4} S_0$, т.е. $342 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$). Таким образом радиационный баланс в системе Земля – космос обеспечивается на 31% коротковолновым

поглощения основных парниковых компонент. Видно, в частности, что в значительной части спектра уходящего излучения достигается полное поглощение, которое обеспечивают пары воды и углекислый газ. Окно относительной прозрачности имеется только между 8 и 12 микронами, где излучают главным образом озон, хлорфторуглероды, закись азота и метан.

Учёт этих обстоятельств позволяет расположить все парниковые компоненты по степени их парниковой эффективности в некий ряд, который представлен в Таблице 1.

Таблица 1.

Парниковая эффективность различных газов по сравнению с эффективностью CO_2 , рассчитанная на одну молекулу газа.

Газ	Относительная эффективность
CO_2	1
CH_4	30
N_2O	200
CFC-11	22 000
CFC-12	25 000
HCFC-22	7 500
CH_3CCl_3	1 230

Можно видеть, что эффективность всех приведенных газов существенно больше единицы (т.е. эффективности CO_2), а также то, что озонобезопасный фреон (HCFC-22) по парниковой эффективности только в три раза менее опасен, чем выведенные из производства озоноопасные CFC-11 и CFC-12. Это относится и к другим заменителям озоноопасных фреонов, что связывает проблему сохранения озонового слоя с проблемой сохранения климата.

Что касается механизма действия парниковых газов, то можно сказать, что парниковые эффекты всех стабильных парниковых компонент обусловлены их тропосферным содержанием, поскольку в тропосфере находится более 75% их общего количества. Т.е. практически весь поток ИК-излучения, который стабильные парниковые компоненты могут

вернуть назад, они возвращают из тропосферы. Начиная с уровня тропопаузы, излучение безвозвратно уходит в космос. Исключение из этого правила касается озона. Озон распределён по высоте существенно иначе, чем стабильные компоненты. В отличие от них, его относительное содержание непрерывно растёт с высотой и достигает максимума на высотах 20-25 км. В результате земное ИК-излучение, поглощаемое озоном, будет возвращаться на землю вплоть до высоты 30 км (вот где для озона находится радиационная тропопауза!) и убыль или рост стратосферного озона вплоть до высот 30 км будет давать такой же эффект, как убыль или рост обычных парниковых газов в тропосфере. Поскольку максимум озона находится на высотах 20-25 км, постольку его истощение в течение последних 20-30 лет должно было привести к охлаждению земной поверхности, которое по оценкам составило примерно 0,1 °С. Подобные оценки, как и прогнозы изменений климата, делаются с помощью довольно сложных вычислений. Рассмотрим теперь вопрос о том,

Как прогнозируются изменения климата

Из сказанного выше должно быть ясно, что в основе климатического прогноза лежит прежде всего связь содержания парниковых газов с изменением температуры земной поверхности. Однако вычисление температурного отклика на изменение содержания парниковых компонент в тропосфере осложняется многочисленными и разнообразными обратными связями в системе, которые ещё не полностью поняты и поэтому недостаточно полно отражаются в существующих климатических моделях. Более простой задачей является вычисление так называемого радиационного форсинга, под которым понимают изменение радиационного потока на уровне тропопаузы, возникающего при изменении концентрации данной компоненты. Такие вычисления выполняются с помощью радиационно-конвективных моделей, в результате чего появляется возможность связать радиационный форсинг с изменением концентрации парниковой компоненты. Не вдаваясь в подробности этой задачи, скажу только, что для хлорфторуглеродов и озона, содержание которых в тропосфере

относительно мало, форсинг линейно зависит от концентрации; для метана и закиси азота, которых заметно больше и поглощение которыми в центре полос близко к насыщению, форсинг пропорционален корню квадратному из концентрации, а для углекислого газа, которого в триста раз больше, чем метана, и поглощение которым происходит только в крыльях линий, форсинг пропорционален логарифму концентрации (вернее – логарифму отношения концентраций). Короче говоря, после решения этой задачи появляются аналитические выражения, связывающие форсинг с концентрациями парниковых газов.

Рассматривая далее радиационный форсинг как разницу, т.е. нарушение баланса, между приходящей и уходящей радиацией, можно найти изменение температуры земной поверхности, которое потребуется, чтобы этот баланс восстановить (в предположении, что эти факторы связаны линейным образом). В результате появляется аналитическое выражение, линейным образом связывающее изменением температуры ΔT_S с форсингом ΔF_R :

$$\Delta T_S = \lambda_C \cdot \Delta F_R, \quad \lambda_C = 0,3 \text{ К}/(\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}) \quad (2)$$

и задача оказывается полностью решённой.

Однако, как выяснилось, такое решение заметно занижает температурный отклик, поскольку не учитывает обратных связей в системе земля-атмосфера, таких, как изменение влажности, облачности и других факторов, приводящих к усилению эффекта. Другими словами, обмануть природу не удалось, и обратные связи всё равно пришлось каким-то образом учитывать. Решение задачи на моделях с разной степенью учёта этих связей позволило получить более реалистическую связь форсинга с температурой. В результате для коэффициента λ_C вместо одного значения (0,3 К/(Вт·м⁻²)) получился диапазон значений: от 0,4 К/(Вт·м⁻²) до 1,25 К/(Вт·м⁻²).

Таким образом, если больше ничего не учитывать, то зная изменение концентраций парниковых компонент и их связь с форсингом, можно с помощью (2) и $\lambda_c = 0,4 \div 1,25$ К/(Вт·м⁻²) попытаться сделать

Прогноз будущих изменений климата

Для прогноза климатических изменений в XXI веке можно воспользоваться сценариями эмиссий парниковых газов на 2000-2100 годы, разработанными Межправительственным комитетом по изменению климата (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change). Всего было разработано четыре основных сценария антропогенных выбросов (A1, A2, B1, B2), которые в разной мере учитывают дальнейшее развитие мира и будущие меры по регулированию выбросов парниковых газов. Сценарий A1 основан на представлениях о быстро развивающейся мировой экономике, показатели которой достигают пиковых значений к середине века с последующим снижением, а также быстрым внедрением передовых технологий. По этому сценарию пиковые значения эмиссии CO₂ составляют 16,2 Гт С/год (2050 г.), CH₄ – 547,2 Мт/год (2030 г.), N₂O – 7,7 Мт N/год (2020 г.), NO_x – 52,5 Мт N/год (2030 г.), СО – 2470,7 Мт/год (2100 г.). В основе сценария A2 лежит представление об очень неоднородном мире, в котором экономическое развитие имеет региональную направленность, показатели рождаемости в разных регионах очень медленно сближаются, в результате чего происходит постоянный рост населения. По этому сценарию выбросы непрерывно увеличиваются и достигают максимума в конце столетия: CO₂ – 28,8 Гт С/год, CH₄ – 912,7 Гт/год, N₂O – 16,4 Мт N/год, СО – 2484 Мт/год. Сценарий B1 предусматривает внедрение чистых и ресурсосберегающих технологий, позволяющих существенно уменьшить выброс экологически вредных веществ в атмосферу. Максимум выбросов приходится на разные годы: CO₂ – 10,4 Мт С/год (2060 г.), CH₄ – 445,8 Мт/год (2080 г.), N₂O – 8,9 Мт N/год (2050 г.), NO_x – 48,9 Мт N/год (2050-2080 г.г.), СО – 1067 Мт/год (2080 г.). Сценарий B2 представляет собой промежуточный вариант между сценариями A1 и B1. По сценариям эмиссии фреонов выброс озоноопасных

CFC-11 и CFC-12 практически прекратится к 2040 году; выброс “промежуточных” озонобезопасных HCFC достигнет максимума в 2010 году, а выброс “окончательных” заменителей CFC-11 и CFC-12, не содержащих хлора HFC (в основном HFC-134a) будет либо непрерывно расти (сценарии A2 и B2), либо достигнет максимума в 2070-80 г.г. (сценарии A1 и B1), причём по сценарию A2 эмиссия HFC-134a к концу века будет более чем в три раза превышать суммарный выброс CFC-11и CFC-12 в конце 1990-х годов.

Рассчитанное по этим сценариям возможное изменение температуры в ближайшие сто лет показано на рис. 4.

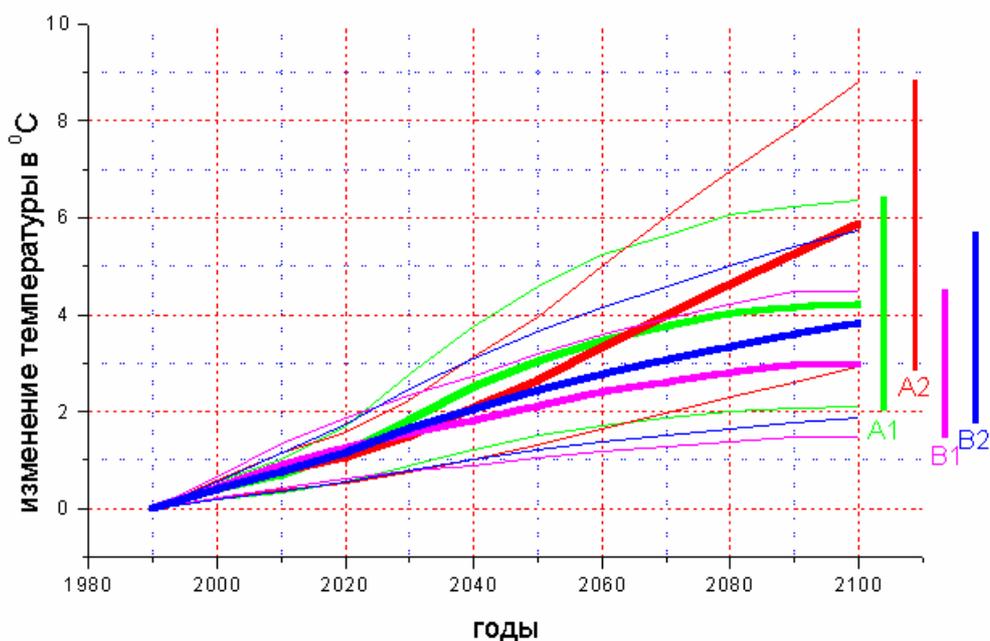


Рис.4. Изменение температуры поверхности Земли на протяжении XXI столетия по четырём сценариям эмиссии парниковых газов IPCC. Жирными линиями указаны средние значения, а тонкими линиями на графике и отрезками прямых справа – возможный диапазон изменений.

Видно, что по всем сценариям температура в ближайшие сто лет будет расти, причём средний прирост температуры в конце века может составить от +3 до +6 градусов, а максимально возможный диапазон – от + 1,5 до + 8,7 °C. Вклад CO₂ в суммарный парниковый эффект может возрасти с 60% в 1990 году до 75-85% в 2100 году. Среди других парниковых

газов, на долю которых в 2100 г. будет приходиться от 15% до 25% общего эффекта, основной вклад (в более или менее в равной мере) будут вносить тропосферный озон, метан, закись азота и группа фторуглеродов (HFC) - озонобезопасных заменителей CFC-11 и CFC-12. Подчеркнём здесь, что полученные результаты относятся к земному шару в целом. Собственно, в наших расчётах это был даже не шар, а нечто вроде блина, с отвесно падающими на него лучами Солнца. При этом ни “радиационное” и “климатическое” различие океанов и континентов, ни динамика атмосферы и океанов, ни инерционность системы, ни многое другое, свойственное реальной системе Земля-атмосфера, во внимание не принималось. Но можно ручаться, что полученная тенденция и масштаб возможных изменений приземной температуры – правильно отражают будущие изменения климата и, следовательно, нужно готовиться к глобальному потеплению со всеми вытекающими отсюда негативными экологическими последствиями.

Рассмотрим теперь, какова

Роль атмосферных химических процессов в изменении климата

Выше мы уже говорили о парниковой эффективности озона. Однако помимо прямого радиационного эффекта, озон может оказывать и косвенное влияние на глобальное потепление. Это влияние может быть связано как со стратосферным, так и с тропосферным озоном. Поскольку последние двадцать лет происходило истощение озонового слоя, рассмотрим сначала косвенные климатические эффекты стратосферного озона.

Хорошо известно, что озоновый слой, максимум которого находится в стратосфере на высотах 20-25 км, полностью поглощает ультрафиолетовое (УФ) излучение в диапазоне длин волн 210-290 нм и частично – в диапазоне 290-320 нм. Излучение больших длин волн озоном практически не поглощается. Вследствие этого при истощении озонового слоя в тропосфере возникает повышенный поток УФ-излучения в диапазоне 290-320 нм, что приводит к повышенной скорости фотодиссоциации тропосферных компонент, поглощающих это

излучение. Как это показано на рис. 5, к таким компонентам относятся озон, перекись водорода и формальдегид. Их фотодиссоциация приводит к образованию дополнительного количества радикалов ОН, которые являются наиболее важным тропосферным окислителем. Реакции ОН с молекулами метана, HCFC и HFC приведут к уменьшению их концентрации в тропосфере и снижению прямого парникового эффекта этих компонент. Дополнительное снижение парникового эффекта произойдёт также из-за разрушения некоторого количества тропосферного озона в цепных реакциях водородного цикла (т.е. с участием радикалов ОН).

Таким образом косвенное влияние истощения стратосферного озона на парниковый эффект должно было способствовать его дополнительному уменьшению.

Наши расчёты на математической модели средней атмосферы позволили количественно оценить описанные выше эффекты. Было, в частности, показано, что при истощении озонового слоя на 6,8 % (типичное для среднеширотной атмосферы среднеглобальное значение для конца прошлого века) содержание тропосферного озона уменьшается на 2,6 %, а метана – на 5,5 %. Одновременно концентрация свободных радикалов ОН в тропосфере увеличивается на 5%, а концентрация $O(^1D)$ – на 12%. Хотя изменение концентрации ОН и $O(^1D)$ прямым образом обнаружить невозможно (из-за малости концентраций этих частиц), косвенные эффекты можно заметить. Так, когда после извержения вулкана Пинатубо в 1991 году наблюдалось заметное снижение общего содержания озона, продолжавшееся на протяжении двух следующих лет, одновременно наблюдалось заметное снижение роста тропосферного содержания метана, хотя по данным о его эмиссии для такого снижения не было причин.

Понятно, что при восстановлении озонового слоя, которое будет происходить в ближайшие 50-70 лет, описанные выше эффекты поменяют знак на обратный, и содержание тропосферного озона и метана вырастет на столько, на сколько оно ранее уменьшилось, дополнительно увеличивая общий парниковый эффект.



СТРАТОСФЕРА

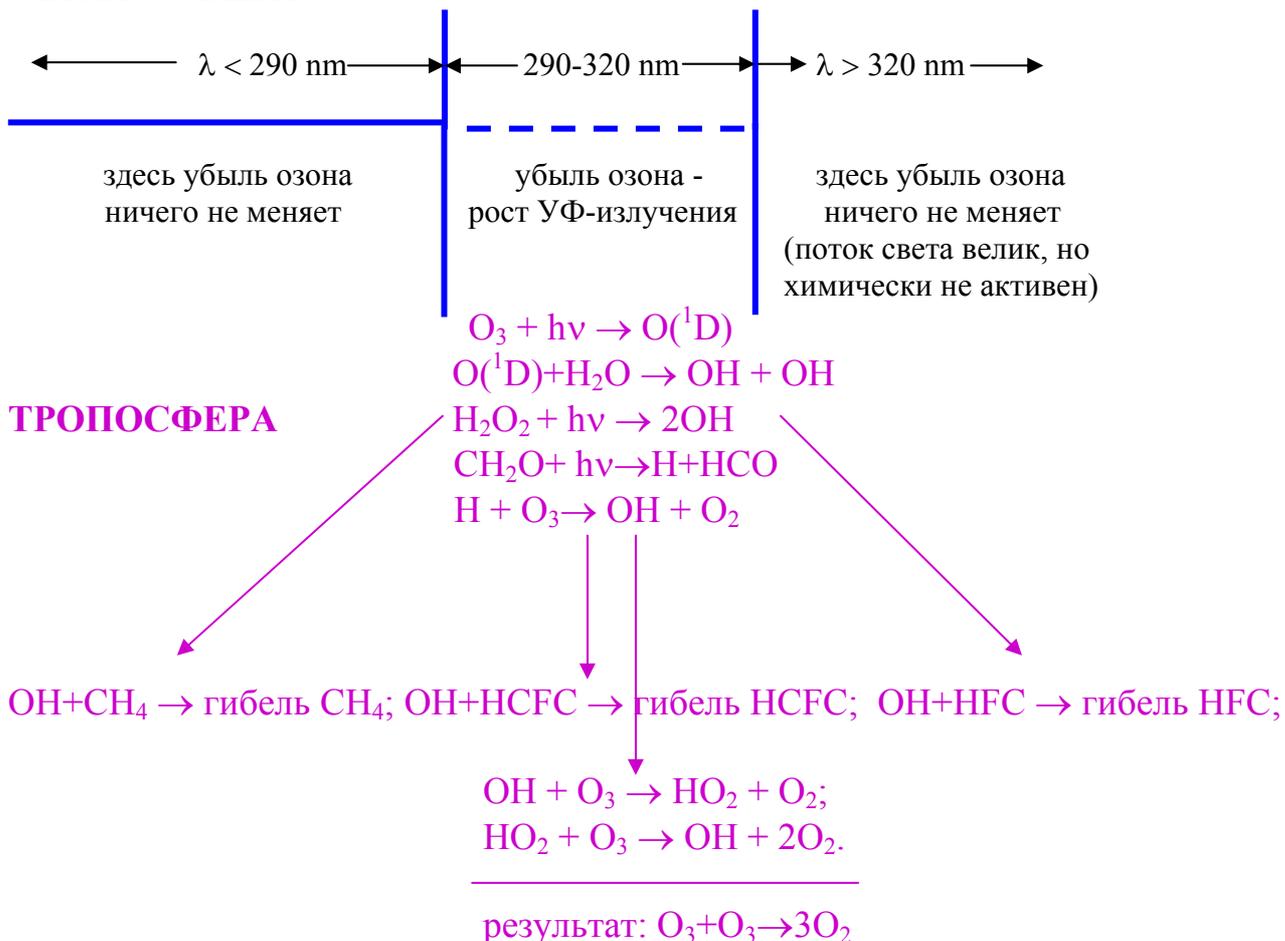
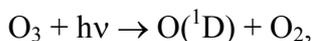


Рис. 5. Тропосферные химические процессы, инициируемые убылью стратосферного озона.

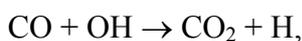
Что касается тропосферных химических процессов, то они в ещё большей степени могут повлиять на ожидаемый парниковый эффект. Это влияние обусловлено следующими причинами: 1) ростом тропосферного озона из-за роста эмиссии (и концентрации) CH_4 , CO и NO_x ; 2) уменьшением концентрации OH радикалов из-за их гибели в реакциях с возросшим атмосферным содержанием CO и CH_4 ; 3) дополнительным увеличением концентрации CH_4 , $HCFC$ и HFC из-за уменьшения концентрации OH радикалов.

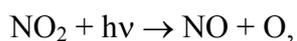
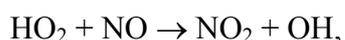
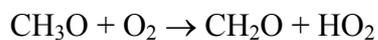
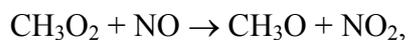
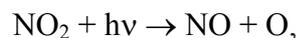
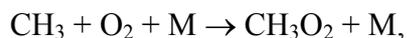
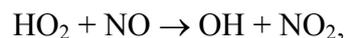
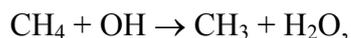
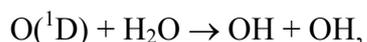
Образование озона при окислении метана и окиси углерода происходит по следующим механизмам:

окисление метана:



окисление окиси углерода:





Из приведенных схем и сопоставления концентраций и констант скорости соответствующих реакций можно заключить, что повышение концентрации главным образом окиси углерода и, частично, метана будет приводить к уменьшению концентрации радикалов OH, что в свою очередь приведёт к дополнительному увеличению концентрации самого метана, а также молекул HCFC и HFC, с которыми охотно реагируют радикалы OH. В результате прямой вклад метана, HCFC и HFC в парниковый эффект дополнительно возрастёт.

В качестве иллюстрации к сказанному на рис. 6 приведены результаты наших модельных расчётов описанных выше эффектов для метана.

(здесь ничего нет, просто рисунок не уместился)

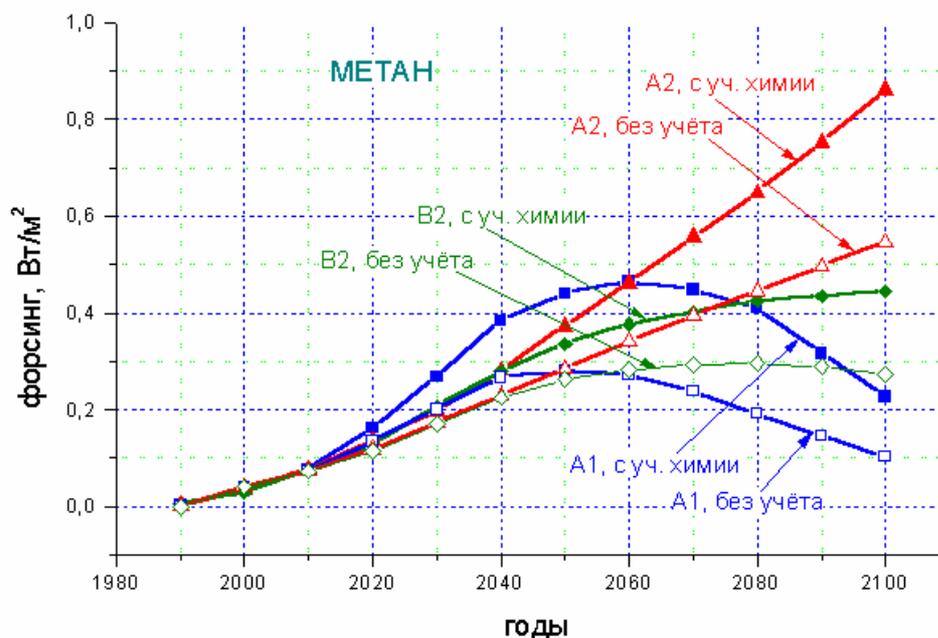


Рис. 6. Форсинг метана, рассчитанный по сценариям эмиссии А1, А2 и В2, с учётом и без учёта химических процессов, протекающих в тропосфере. Для сценария В1 “химический эффект” мал, поэтому данные для него не приводятся.

Видно, что относительные эффекты в случае метана велики, растут со временем и к концу XXI века могут достигать + 60 ÷ +120 %. Аналогичные эффекты для основного заменителя озоноразрушающих фреонов – HFC-134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) составляют +30% ÷ + 60%. Наконец, учитывая изменение тропосферного озона (чисто химического продукта), который по разным сценариям к концу века возрастёт от полутора до почти 4-х раз, а также процессов, связанных с восстановлением озонового слоя, можно получить, что относительный вклад химических процессов в глобальное потепление может составить 6,6 % (сценарий А1), 16,0 % (сценарий А2), 4,6 % (сценарий В1) и 12,9 % (сценарий В2). Нужно также принять во внимание, что вклад химии по всем сценариям увеличивался на протяжении XXI века и, следовательно, при сохранении заложенных в эти сценарии тенденций он может стать ещё больше в будущем.

В заключение следует подчеркнуть, что в этой статье мы кратко рассмотрели действие только двух факторов, управляющих климатом: прямое действие антропогенных парниковых газов и поправки, вносимые в это прямое действие атмосферной химией. В действительности

таких факторов значительно больше и роль их в климатических прогнозах весьма существенна. Достаточно упомянуть роль аэрозольных частиц, облаков, роль динамики атмосферы и океана и многочисленные обратные связи в системе земля-атмосфера, которые “оживают”, как только приземная температура начинает изменяться. Однако при всей сложности рассматриваемой проблемы следует подчеркнуть тот сделанный климатологами вывод, что при запланированном в сценариях ИРСС дальнейшем росте эмиссии антропогенных парниковых газов, их роль в изменении климата в XXI веке станет доминирующей, что неизбежно приведёт к существенному глобальному потеплению, первые признаки которого уже дают о себе знать.

Дополнительную информацию по вопросам изменений климата и его прогнозирования можно найти на сайте автора “Озоновый слой и климат Земли” (<http://iklarin.narod.ru>).

Статья опубликована в журнале “Химия и жизнь”, №7-8, 2001, стр. 46-51

