

Подписи к слайдам «Химия климата»

1. Правильнее было бы назвать моё сообщение – Физика и химия парникового эффекта, поскольку речь пойдёт именно об этом.
2. О чём пойдёт речь...
3. Рассмотрим теперь кратко природу парникового эффекта, которому большинство климатологов приписывают определяющую роль в формировании климата.

Исходим из того, что единственным источником тепла для Земли является солнечное излучение. Для Земли без атмосферы радиационный баланс определяется равенством потоков *приходящего на земную поверхность* солнечного излучения и *излучения, уходящего с земной поверхности* в космос. На слайде солнечное излучение показано прямыми стрелками, а земля излучает во всех направлениях в полусферу, частично отражая солнечный свет в космос. Для этих условий можно определить температуру земной поверхности, если знать альбедо поверхности, т.е. долю отражённого в космос потока излучения. Но поскольку мы его не знаем, то и определять ничего не будем, а вернёмся к этому вопросу позже.

4. При появлении атмосферы, а также парниковых газов в ней, показанных пунктирными горизонтальными линиями, картина усложняется. Теперь приходящее солнечное излучение частично рассеивается атмосферой, а значит и отражается назад по закону Планка, а земное, инфракрасное излучение частично переизлучается парниковыми газами назад, к земле. И понятно, что теперь радиационное равновесие в системе Земля-космос будет определяться ситуацией на некоторой верхней границе атмосферы, с которой излучение Земли уходит в космос.

5. Здесь показано, как распределены солнечные и земные потоки излучения в современной атмосфере. Нужно только иметь в виду, что показана некая среднеглобальная картина. Но для наших целей общего описания процессов в системе «земная поверхность-атмосфера-космос» она вполне годится.

Приходящий к Земле поток коротковолнового солнечного излучения принимается за 100%. Он равен 342 ватта на метр квадратный (позднее я скажу, почему не 1368 ватт на квадратный метр, как это принято для солнечного потока вблизи Земли). В равновесных условиях столько должно уйти в космос. Столько и уходит, причём этот уходящий поток на 31% состоит из коротковолнового и на 69% из длинноволнового излучения. Перемены, которые вносят парниковые газы в распределение потоков, заключаются в следующем. Представим себе, что мы мгновенно наполнили атмосферу парниковыми газами. Первое, что произойдёт – это уменьшение потока ИК излучения в космос на величину, которая поглотилась парниковыми газами. В результате на границе атмосферы, где раньше был баланс приходящего и уходящего потоков, возникает дисбаланс, причём сверху приходит больше, чем уходит. Далее. Парниковые газы, поглотив тепло, нагреваются и начинают излучать во все стороны, так, что половина этого излучения уйдёт в вверх (вернее – в верхнюю полусферу), а половина – вниз. В результате дисбаланс на верхней границе уменьшится, но не исчезнет. По-прежнему в систему «атмосфера-поверхность» будет закачиваться больше тепла, чем уходит из неё. Этот избыток тепла в конце концов будет передан на поверхность и начнёт её подогревать. Одновременно поверхность будет подогреваться и обратным ИК излучением парниковых газов, которые переизлучают вниз половину поглощённого. Всё это будет продолжаться до тех пор, пока на верхней границе атмосферы не восстановится баланс приходящего и уходящего потоков излучения. Одновременно баланс потоков установится и на поверхности Земли и вообще на всех уровнях в атмосфере. В результате появится новое стационарное распределение потоков и новая стационарная температура земной поверхности. Но мы не будем разбираться в том, как земля будет греться, потому, что для этого нужно знать обратные связи системы, которые оживают, как только температура начинает

меняться. А пока температура постоянна они молчат. Нам сейчас достаточно понимания того, что при изменении содержания парниковых газов в атмосфере на верхней границе атмосферы появляется дисбаланс входящего и уходящего потоков излучения. Эта разница – входящий поток минус уходящий поток - является движущей силой парникового эффекта и называется радиационным форсингом (forcing по английски – принуждение, что точно передаёт физический смысл этого понятия). Выражается она в единицах потока энергии, т.е. в ваттах на метр квадратный. Причём сейчас известно соотношение между изменением концентрации парникового газа и величиной возникающего радиационного форсинга, что позволяет прогнозировать изменение форсинга при изменении концентрации парниковых газов.

Для картины, показанной на этом слайде и в предположении, что это некое стационарное состояние, можно рассчитать температуру земной поверхности и температуру верхней границы атмосферы. Для этого воспользуемся законом Стефана-Больцмана, который приведен на следующем слайде.

6. В левой части стоит поток излучения, входящий к Земле от Солнца, а в правой – поток, уходящий от Земли в космическое пространство. Здесь $S_0=1368 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$ - поток солнечного излучения в районе Земли; $\alpha = 0,31$ - альbedo поверхности, $\sigma = 5,67\cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-4}$ – постоянная Стефана. Коэффициент $1/4$ в формуле слева появляется потому, что излучающая земная поверхность в четыре раза больше сечения Земли, которое “видит” Солнце.

7. Температуру поверхности найдём, подсчитав тепло, которое к ней приходит. Подсчитываем: 168 ватт коротковолнового излучения, 324 – переизлучённого длинноволнового, уходит конвективно – 24 ватта и на испарение – 78 ватт. Подставляем в формулу и получаем 288 К – среднеглобальная, среднесезонная температура поверхности Земли. Такой она и принимается без всяких расчётов.

8. С верхней границей ещё проще: приходит 342 ватта, альbedo 0,31. Подставляем и получаем 254 К.

9. К сказанному следует добавить, что есть формальное количественное определение парникового эффекта, хотя я думаю, что теперь вы и сами могли бы его сформулировать. Всё написано на слайде. Найденная нами верхняя граница атмосферы физически означает такую высоту, с которой земное излучение беспрепятственно уходит в космос.

10. Теперь скажем несколько слов об оптических свойствах основных парниковых газов, которые частично показаны на слайде. На верхнем рисунке показаны интенсивность солнечного и земного излучения на разных длинах волн и рассчитанные по закону Планка кривые излучения – слева – для температуры 5525 К, слева – для земных температур, от 210 до 310 К. Здесь же сплошным цветом показано – красным – сколько из входящего солнечного излучения безвозвратно уходит вниз, а синим – сколько из уходящего с земной поверхности излучения безвозвратно уходит вверх. Проценты подсчитаны через отношение закрашенных областей к площадям под кривыми. Ниже приводится относительное, в %, суммарное поглощение и рассеивание излучения атмосферы на разных длинах волн. Серым – поглощение и рассеяние, а белым – прозрачность. Ну, и тогда понятно, что через эти прозрачные окна излучение будет либо приходить на поверхность (здесь), либо уходить в космос (здесь). Для земного излучения с температурой 288 К, максимум приходится на относительно прозрачную область вблизи 10 мкм. Далее приводится спектральное поглощение основных парниковых газов – паров воды, углекислого газа, озона, метана, закиси азота и рассеяния рэлеевского рассеяния. Можно видеть, что решающую роль в современном парниковом эффекте играют пары воды (60%), далее идёт углекислый газ (26%), озон (8%), метан и закись азота (6%). Фактически – это распределение вкладов разных парниковых газов в современный естественный, природный парниковый эффект.

11. А вот как он изменялся в индустриальную эпоху. Эффект выражен в виде изменения радиационного форсинга, т.е. в ваттах на метр квадратный. Можно видеть, что основной вклад в изменение парникового эффекта внёс углекислый газ, видно также, что тропосферный и стратосферный озон вносили вклад разного знака, ну, и видно, что аэрозоли (почти все) охлаждали поверхность, и, наконец, видно, что все данные в правой половине имеют небольшую надёжность. Между прочим, из величины радиационного форсинга в 2,5 ватт на квадратный метр, который образовался за индустриальную эпоху, легко найти антропогенный вклад в парниковый эффект. Просто надо эти 2.5 ватта разделить на 155 ватт, которые мы получили для полного парникового эффекта Земли. И тогда мы получим, что антропогенный вклад в изменение парникового эффекта сегодня составляет всего 1,6 %. Но и эта малость уже заметно проявилась в глобальном потеплении, которое по прогнозам будет ещё больше. Не занимаясь температурой, покажем, как прогнозируется изменение радиационного форсинга.

12. Для этого достаточно найти связь изменения форсинга с изменением концентрации парниковых компонент, а потом найти будущую концентрацию парниковых компонент. Эта связь определяется следующими факторами: учитывается способность компоненты поглощать инфракрасное излучение Земли, т.е. её сечение поглощения, учитывается положение её полос поглощения относительно планковской кривой излучения, уходящего в космос, т.е. излучения с эффективной температурой 255 К, как это здесь показано, и, наконец, учитывается уже имеющееся количество данной компоненты в атмосфере, о чём я ещё скажу.

13. И вот тогда можно получить искомые зависимости, которые здесь показаны. Не вдаваясь в детали, отметим только, что для хлорфторуглеродов и озона, содержание которых в тропосфере относительно мало, форсинг линейно зависит от изменения концентрации; для метана и закиси азота, которых заметно больше и поглощение которыми в центре полос близко к насыщению, форсинг пропорционален разности корней квадратных из концентрации, а для углекислого газа, которого на два порядка больше, чем метана, и поглощение которым происходит только в крыльях линий, форсинг пропорционален логарифму концентрации (вернее – логарифму отношения концентраций).

14. Последнее, что нужно знать для прогноза форсинга – это как будет со временем меняться содержание данной компоненты, если известна величина мощности её эмиссии в атмосферу. Содержание меняется по известному экспоненциальному закону накопления, где q_i – мощность эмиссии, а τ_{atm} – атмосферное время жизни. В настоящее время Межправительственным комитетом по изменению климата (IPCC) разработаны сценарии эмиссий всех парниковых газов в XXI веке, так что, зная время жизни можно рассчитать будущую концентрацию. Что касается времён жизни, то именно влияние атмосферных химических процессов на атмосферные времена жизни парниковых компонент и будет определять роль химии в изменении парникового эффекта, к чему мы и переходим.

15. Всё написано на слайде.

16. Рассмотрим, каким образом изменение озона в стратосфере влияло на парниковый эффект в прошлом и как оно будет влиять на него в будущем. В прошлом (т.е. в конце прошлого века), как вы знаете, стратосферный озон уменьшался, что давало уменьшение общего парникового эффекта. Действительно, озон является парниковым газом, и его уменьшение (даже и в стратосфере, куда долетает лишь малая часть земного излучения, поскольку оно эффективно поглощается в тропосфере другими парниковыми газами) может несколько уменьшить парниковый эффект. Правда, при уменьшении стратосферного озона на поверхность должно приходиться больше солнечного излучения, вызывая некоторую компенсацию этой убыли. Что касается химии, то она также, хотя и в меньшей степени, способствовала появлению

отрицательного парникового эффекта стратосферного озона через процессы, показанные на слайде. Дело в следующем. Вы знаете, что озоновый слой, 90% которого находится в стратосфере, т.е. выше примерно 15 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. К ним относятся озон, перекись водорода (H_2O_2) и формальдегид (CH_2O). Их фотодиссоциация приводит к образованию дополнительного количества радикалов ОН, которые являются наиболее важным тропосферным окислителем. Реакции ОН с молекулами метана, HCFC и HFC приводят к уменьшению их концентрации в тропосфере и снижению прямого парникового эффекта этих компонент. Дополнительное снижение парникового эффекта произойдет также из-за разрушения некоторого количества тропосферного озона в цепных реакциях водородного цикла (т.е. с участием радикалов ОН).

17. 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%.

18. Понятно, что при восстановлении стратосферного озона, которое должно происходить в ближайшие десятилетия, эффект изменит знак, отрицательный вклад стратосферного озона начнёт уменьшаться и исчезнет при полном восстановлении.

В связи с этим имеет смысл сказать, каким образом происходило истощение озонового слоя под действием антропогенных фреонов, как он будет восстанавливаться и какое влияние на эти процессы оказывает глобальное потепление.

Как это видно на слайде основной вклад в истощение стратосферного озона внесли процессы в нижней стратосфере (поскольку, хотя в процентном отношении истощение в нижней и верхней частях стратосферы было одинаковым, но абсолютно на высоте 40 км озона в 7 раз меньше, чем на 20 км). В этой нижней части стратосферы располагается слой Юнге, богатый аэрозольными частицами.

19. На поверхности этих частиц происходят реакции так наз. галогенной активации, показанные на слайде. Суть механизма заключается в том, что в результате реакций из достаточно стабильных соединений (резервуаров хлора), образование которых приводит к остановке цепного процесса разрушения озона хлором, получаются слабосвязанные $HOCl$ и Cl_2 , которые легко разрушаются светом, с образованием атомарного хлора, разрушающего стратосферный озон. В результате паузы в разрушении озона укорачиваются, а его разрушение ускоряется. Первоначально этот механизм был развит для объяснения Антарктической и Арктической озоновых дыр, но затем выяснилось, что он работает и в нижней стратосфере средних широт. Понятно, что для его воздействия на озон понадобилось достаточное количество хлорных частиц, которое образовалось в результате эмиссии антропогенных хлорфторуглеродов в атмосферу. Сейчас производство этих соединений прекратилось, но они ещё десятки лет будут оставаться в атмосфере, поскольку атмосферные времена жизни фреонов варьируют от 50 до 1000 лет. Это означает, что и восстановление озона будет контролироваться приведенным механизмом. Но из-за глобального потепления процесс восстановления будет протекать не так гладко, как хотелось бы

20. Дело в том, что если в тропосфере рост содержания парниковых газов вызывает рост температуры, то в стратосфере при этом температура понижается, как это показано на слайде. Это объясняется тем, что при этом увеличивается оптическая толщина тропосферы, в результате чего поток в стратосферу уменьшается. Другая причина заключается в том, что при росте концентрации парниковых газов в тропосфере увеличивается их концентрация и в стратосфере, что способствует её выхолаживанию из-за передачи энергии коротковолнового излучения, поглощённой озоном, парниковым компонентам и излучению этой энергии этими компонентами в космос.

21. Но дело в том, что вероятность реакций галогенной активации чрезвычайно сильно зависит от температуры, резко увеличиваясь при её понижении, как это показано на слайде. Таким образом, с одной стороны восстановление озона будет ускоряться в результате вывода антропогенного хлора из атмосферы, а с другой стороны оно будет тормозиться понижением температуры нижней стратосферы и усилением разрушения озона механизмом галогенной активации на остатках этого хлора. В результате возможны рецидивы истощения озона, сравнимые с временами озонового кризиса в конце прошлого века, свидетельством чего является тот факт, что Антарктическая озоновая дыра в 2008 году имела почти максимальные размеры, которые, кстати, имели место в 2006 году, когда содержание фреонов уже начало уменьшаться. Понятно, что когда весь добавленный хлор будет выведен, озон восстановится. Однако учёт этого фактора несколько отодвинул срок восстановления – с 2050 года – к 2070 году.

22. Что касается тропосферного озона, то в последние десятилетия содержание озonoобразующих компонент в тропосфере росло, что дало увеличение тропосферной концентрации озона и увеличение его парникового эффекта. Здесь приведены последовательности химических реакций, приводящие к образованию озона при окислении метана и угарного газа и выделены цветом ключевые процессы этого механизма. Видно, что ключевой начальной реакцией является реакция с радикалами ОН. Отсюда следует, что при повышении тропосферной концентрации CH_4 и CO в XXI веке и при неизменном источнике радикалов ОН концентрация последних будет уменьшаться, а концентрация CH_4 , CO и всех других углеводородов дополнительно увеличиваться, а следовательно будет увеличиваться и их вклад в парниковый эффект.

23. Используя сценарии эмиссии парниковых газов в XXI веке, разработанные Межправительственным комитетом по изменению климата, мы рассчитали изменение радиационного форсинга метана в ближайшие 100 лет с учётом и без учёта химических процессов. Видно, что для разных вариантов развития учёт химии существенно увеличивает парниковый эффект метана к концу столетия, причём эта химическая добавка сравнима с вкладом метана в парниковый эффект за всю индустриальную эпоху.

24. Подобные расчёты были сделаны для одного из наиболее важных альтернативных (озонобезопасных) фреонов, который будут производить в XXI веке – HFC 134a. Здесь также химия заметно увеличивает парниковый эффект этой компоненты.

25. Я не буду ничего рассказывать про химию аэрозолей. Ограничусь только сведениями о том, какие аэрозольные композиции образуются при низких температурах в нижней стратосфере.