

ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В АТМОСФЕРЕ ВБЛИЗИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

© 2010 г. А. В. Поберовский, А. В. Поляков, Ю. М. Тимофеев

Санкт-Петербургский государственный университет

Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

E-mail: pober@troll.phys.spbu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2009 г., после доработки 14.05.2009 г.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы современных изменений климата Земли, а также сохранения и восстановления ее озонового слоя стимулировали в последние десятилетия интенсивные исследования содержаний различных малых газовых составляющих (МГС) атмосферы, в том числе хлористых и фтористых соединений [1]. Фтористый водород (HF) не участвует интенсивно в фотохимии озона, но является хорошим индикатором динамических процессов в атмосфере. Отношение содержаний HCl/HF характеризует также интенсивность гетерогенных процессов на частицах полярных стратосферных облаков [2].

Присутствие в атмосфере HF было зафиксировано впервые в 1975 г. [3]. В дальнейшем регулярные измерения общего содержания (ОС) HF проводились различными научными группами, а в последние годы на станциях международной сети наблюдений NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change [4]). В работе [5] анализировались измерения ОС HF (195 дней) в период с мая 1977 по июнь 2001 г. по спектрам солнечного излучения на станциях Китт Пик. В работе показано, что в течение анализируемого 24-летнего периода наблюдается постоянный рост ОС HF. За этот период ОС увеличилось в 4.7 раза от 2.03×10^{14} в мае 1977 г. до 9.49×10^{14} мол. см^{-2} в июне 2001 г. Оценки тренда ОС дали цифру $(4.30 \pm 0.15\% \text{ год}^{-1})$. Эта цифра в два раза меньше, чем тренд за период 1977–1990 г., что свидетельствует о существенном замедлении увеличения содержания HF. Оценки трендов в более поздние годы показывают, что прирост содержания HF существенно уменьшился [6, 7].

Измерения ОС многих газов требует аппаратуры высокого спектрального разрешения, которая и используется на станциях NDACC. Появление такого типа аппаратуры на физическом факультете СПбГУ (Фурье-спектр Bruker IFS-125) позволило впервые в России измерить спектры солнечного излучения с высоким разрешением и начать мониторинг содержания различных газов. В данной статье приведены результаты первых в России измерений ОС HF.

2. ИЗМЕРЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ

В рамках национального проекта «Образование» физическим факультетом СПбГУ был приобретен Фурье-спектр Bruker IFS-125. На его базе создан спектральный комплекс для измерений солнечного излучения с высоким спектральным разрешением.

На рис. 1 приведен участок зарегистрированного 8 января 2009 г. Солнечного спектра, где хорошо видны линии поглощения отдельными атмосферными газами. Как видно из рисунка, основную роль поглотителя в области 4039 см^{-1} играет водяной пар. Бросается в глаза существенно различная ширина линий поглощения водяного пара и метана с одной стороны и HF, с другой. Эта разница обусловлена, в первую очередь, различным характером высотного

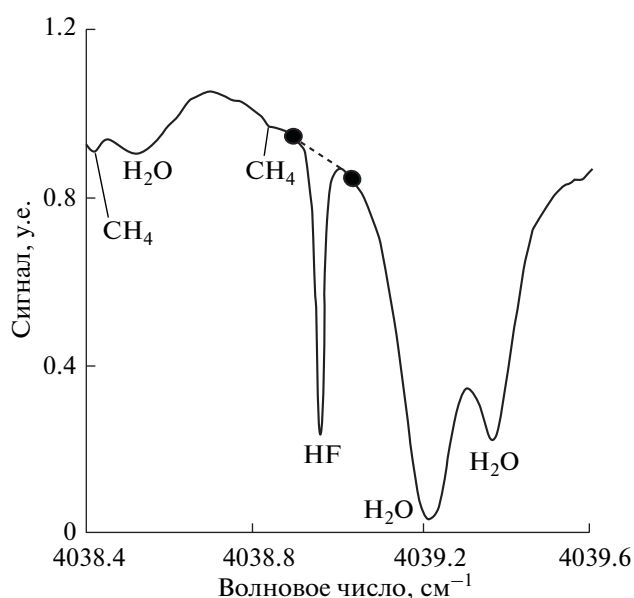


Рис. 1. Участок солнечного спектра, зарегистрированного 8 января 2009 г., содержащий используемую линию HF. Возле заметных линий поглощения указаны соответствующие газы. Пунктиром показана «опорная прямая».

Таблица 1. Зависимость величины невязки от величины спектрального сдвига результатов измерений при величине спектрального разрешения 0.01 см^{-1}

Сдвиг	0.0038	0.0039	0.0040	0.0041
Невязка	1.77	1.37	1.20	1.32

распределения этих газов. В то время как основная часть водяного пара сосредоточена в нижней тропосфере, практически весь фтороводород находится выше 10 км, а максимум его отношения смеси находится на высотах 30–40 км.

3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОС ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Для определения ОС HF была выбрана спектральная область вблизи сильной поглощения HF при $4038.9625 \text{ см}^{-1}$.

Использовались параметры спектральных линий (положения, интенсивности, полуширины и т.д.), приведенные в банке данных HITRAN-2004 [8]. Расчеты наземных спектров солнечного излучения осуществлялись с учетом следующих атмосфер-

ных газов, выбранных на основе предварительных расчетов, — HF, H₂O, O₃, N₂O и CH₄. Вклад других газов оказался пренебрежимо мал. При интерпретации спектров использовались данные аппаратуры AIRS [9] уровня 3 о профилях температуры и влажности в день измерений, свободно доступные в Интернете.

При восстановлении ОС HF использовалась методика, основанная на определении элементов вертикального распределения отношения смеси газов с последующим интегрированием для получения ОС HF. Для уменьшения влияния поглощения газами, количество которых в атмосфере нам неизвестно, либо известно с ограниченной точностью, в качестве полезного сигнала рассматривалось отношение регистрируемого сигнала к линейно проинтерполированному сигналу в двух соседних с линией HF интервалах (см. пунктирную линию на рис. 1), которое ниже мы будем называть относительным пропуском.

Используя спектр относительного пропускания как исходные результаты измерений, мы сформулировали обратную задачу относительно профиля отношения смеси HF. Для ее решения мы воспользовались нелинейным обобщением [9] метода статистической регуляции. В качестве априорной информации использовался профиль HF, полученный в [10], и максимально широкая априорная ковариационная матрица — 100%-ная изменчивость при отсутствии корреляций между уровнями, соответствующая известному подходу, называемому ‘метод минимума априорной информации’.

В процессе решения обратной задачи уточнялись спектральное разрешение прибора и сдвиг экспериментального положения центра линии HF по сравнению с расчетным.

Исходная невязка (т.е. среднеквадратичное нормированное на погрешность измерений отличие рассчитанной функции пропускания атмосферы от измеренной, ‘идеальное’ теоретическое значение 1.0) на начальном профиле HF при начале решения обратной задачи составляли 42.2. После завершения итерационного процесса, нахождения вертикального распределения HF и уточнения спектрального разрешения и спектральной привязки эта величина составила 1.20. В табл. 1 приведен пример зависимости невязки от спектрального сдвига. Минимум невязки достигается при значении спектрального сдвига 0.004 см^{-1} .

На рис. 2 представлено сравнение изменчивости и рассчитанного относительных пропусканий после решения обратной задачи и уточнения спектральной привязки. Оценки погрешностей измерений ОС HF были проведены с учетом неопределенностей в задании профилей температуры и влажности (они оказались равными ~0.5%), погрешности спектральных измерений (~0.5%), погрешности задания интенсивности (2–5%) и полуширины (1–2%) спектральной линии, неадекватности априорной ин-

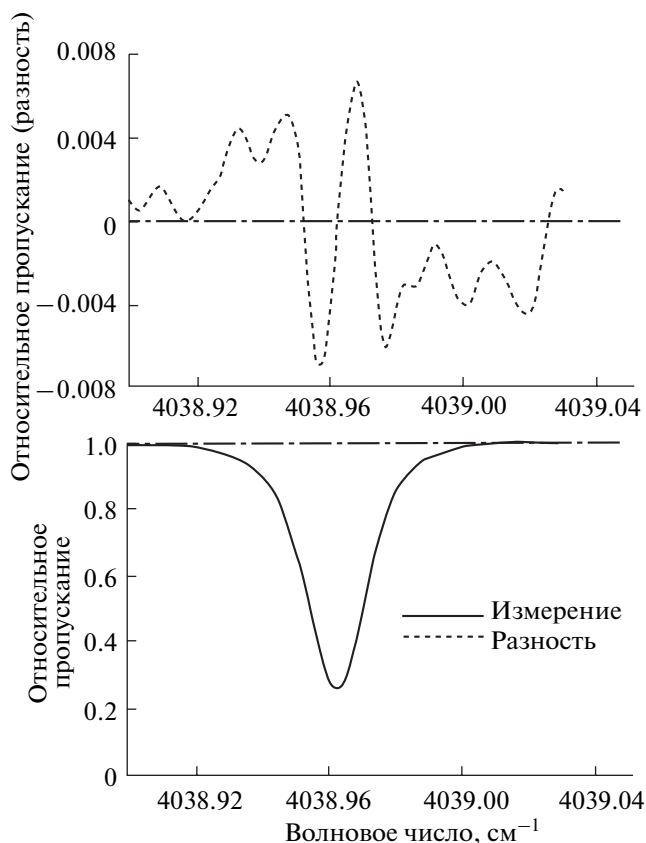


Рис. 2. Измеренный спектр и разность рассчитанного и измеренного спектров относительного пропускания — результат решения обратной задачи для сдвига 0.0040 и спектрального разрешения 0.01 см^{-1} .

Таблица 2. Результаты измерений ОС HF в январе 2009 г

Дата	ОС HF, 10^{16} см^{-2}	Сдвиг, см^{-1}	FWHM, см^{-1}
03.01.2009	0.198	0.00343	0.008
04.01.2009	0.140	0.00322	0.008
08.01.2009	0.156	0.00401	0.010

формации о вертикальном профиле HF (~1%). Таким образом, случайную компоненту погрешности получаемых величин ОС можно оценить величиной 1.5%, а систематическую – за счет неточного знания интенсивности спектральной линии – в пределах ~2–5%.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 2 приведены значения ОС HF, полученные для трех солнечных дней измерений в январе 2009 г. В той же таблице указаны параметры измеренных спектров – спектральный сдвиг и полуширина аппаратной функции прибора.

Из приведенных данных следует, что в рассматриваемые дни вариации ОС HF составляют ~30%. Корректное сопоставление полученных нами данных с независимыми измерениями не представляется возможным, т.к. в этот период времени не проводилось измерений ОС HF на ближайших станциях NDACC. Сравнения с данными измерений в январе 2007 г. На станциях Харестия, Норвегия и Бремен, ФРГ показало хорошее количественное согласие. Значения ОС HF на этих станциях составляли $1.3\text{--}1.74 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Полученные значения также хорошо согласуются с результатами моделирования дающими для января на широте 60°N величину ОС HF $\sim 1.6\text{--}2.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [2].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в России осуществлены наземные измерения ИК спектров солнечного излучения с высоким разрешением и получены первые данные об общем содержании HF в районе Санкт-Петербурга. Измерения в январе 2009 г. Дали значения ОС HF $1.40\text{--}1.98 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что хорошо согласуется с неза-

висимыми измерениями в это время года и результатами моделирования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 08-05-00857), а также проектов Минобрнауки 101138 и 393846.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WMO. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006 // Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.50.572 pp. Geneva, Switzerland. 2007.
2. *Chipperfield M.P., Burton M.* Et al. On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. № D11, P. 12.901–12.919.
3. *Zander R.* Recent observations of HF and HCl in upper stratosphere // *Geophys. Res. Lett.* 1981. V. 8. № 4. P. 413–416.
4. <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov>
5. *Rinsland C.P., Levine J.S., Goldman A. et al.* Infrared Measurements of HF and HCl Total Column Abundances Above Kitt Peak, 1977–1990 Seasonal Cycles, Long-Term Increases, and Comparisons With Model Calculations // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. № D8. P. 15.523–15.540.
6. *Rinsland C.P., Zander R., Mahieu E. et al.* Stratospheric HF column abundances above Kitt Peak (31.9°N latitude): *Quant. Spectr. Radiat. Trans.* 2002. V. 74. Issue 2. P. 205–216.
7. *Rinsland C.P., Boone C., Nassar R. et al.* Trends of HF, HCl, CCl_2F_2 , CCl_3F , CHClF_2 (HCFC-22), and SF_6 in the lower stratosphere from Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) and Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) measurements near 30°N latitude // *Geophys. Res. Lett.* 2005. V. 32. L16S03, doi:10.1029/2005GL022415.
8. HITRAN-2004. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
9. *Aumann H.H., Pagano R.J.* Atmospheric Infrared Sounder on the Earth Observing System // *Opt. Eng.* 1994. № 33. P. 776–784.
10. *Поляков А.В.* К вопросу об использовании априорной оптики // *Исследование Земли из Космоса.* 1996. № 3. С. 11–17.
11. *Liu X., Murcray F.J. et al.* Comparison of HF and HCl vertical profiles from ground-based high-resolution infrared solar spectra with Halogen Occultation Experiment observations // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. № D6. P. 10175–10181.