

Н.С. Пугачев, А.Г. Бессонов, А.С. Смирнов

НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТАНА (C_2H_6) И АЦЕТИЛЕНА (C_2H_2) ВО ВСЕЙ ТОЛЩЕ АТМОСФЕРЫ ПО СОЛНЕЧНЫМ ИК-СПЕКТРАМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Приводятся результаты пробных измерений содержания C_2H_6 и C_2H_2 во всей толще по солнечным спектрам в районе 3 мкм, записанным с разрешением $0,07 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились при помощи спектроскопического комплекса, установленного на Звенигородской научной станции ИФА АН СССР. Полученные значения содержания $2,0 \cdot 10^{16} \text{ мол/см}^2$ для C_2H_6 и ($2 \cdot 10^{15}$; $4 \cdot 10^{15}$) мол/см^2 для C_2H_2 находятся в разумном согласии с имеющимися данными о содержании этих газов в атмосфере. Во внутриконтинентальном районе Европы подобные измерения проведены впервые.

Во многих задачах, связанных с исследованием малых газовых составляющих (МГС) атмосферы, необходимы данные, характеризующие воздушную массу «в целом». И здесь наиболее удобным является спектроскопический метод, основанный на анализе ИК-спектров солнечного излучения, прошедшего через всю толщу атмосферы. С его помощью был получен ряд важных геофизических результатов по пространственному распределению и временным вариациям многих МГС [1–3]. Особое значение спектроскопический метод приобрел в последние годы в связи с появившейся возможностью проводить измерения из космоса [6]. Однако это несколько не умаляет роли наземных спектроскопических измерений, т. к. со спутников можно получать лишь информацию о содержании МГС в стратосфере и верхней части тропосферы, в то время как наземные измерения позволяют определять содержание МГС во всей толще атмосферы. Иными словами, спутниковые и наземные измерения являются взаимодополняющими в задаче изучения МГС атмосферы.

Для проведения широкого круга исследований в области атмосферной спектроскопии в ИФА АН СССР разработан спектроскопический комплекс, позволяющий получать солнечные ИК-спектры высокого разрешения. С его помощью нам удалось подойти к исследованию МГС, среднее относительное содержание которых в атмосфере составляет $10^{-9} - 10^{-10}$. К числу таких МГС относятся легкие углеводороды, играющие значительную роль в атмосферной химии. Однако экспериментальные данные об их пространственном распределении, временных вариациях, источниках и стоках недостаточны для определения их атмосферных циклов.

В настоящей работе приведены технические характеристики комплекса и результаты первых пробных измерений содержания этана (C_2H_6) и ацетилена (C_2H_2) во всей толще атмосферы над Звенигородом.

Здесь следует отметить тот факт, что спектроскопические измерения этана и ацетилена уже проводились с аэростатов, самолетов, космических кораблей и с поверхности Земли [5–9]. Новизна представляемых результатов состоит в том, что во внутриконтинентальном районе Европы и в равнинной местности такие измерения ранее не проводились.

Спектроскопический комплекс. Основой комплекса является щелевой дифракционный спектрометр высокого разрешения. Оптическая часть спектрометра собрана на базе растрового спектрометра Жирара. Высокое качество оптики делает основным фактором, ограничивающим разрешение, дифракцию на апертуре (200 мм) решетки. Практическая работа с солнечными спектрами показала, что в интервале 3–5 мкм можно реализовать теоретическое разрешение спектрометра, т.е. $0,07 \text{ см}^{-1}$ у 3 мкм и $0,04 \text{ см}^{-1}$ у 5 мкм (использовался охлаждаемый фотоприемник (-80°C) на основе PbSe, постоянная времени регистрирующего тракта была 3 с и соотношение сигнал-шум 100). Развертка спектра осуществляется поворотом дифракционной решетки. Контроль за положением решетки ведется при помощи лазерного интерферометрического гониометра с точностью не хуже $3''$. Управление спектрометром, регистрацию и обработку спектров осуществляет микроЭВМ типа ДВК–2.

Для засветки спектрометра солнечным излучением используется следящая система, подвижные зеркала которой расположены на высоте 20 м от поверхности, что позволяет получать практически постоянную засветку в течение всего светового дня.

Результаты измерений. Для измерения общего содержания C_2H_2 и C_2H_6 были выбраны PQ_3 –ветвь полосы ν_7 этана ($2976,7 \text{ см}^{-1}$) и линия R9 полосы $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ ацетилена ($3304, 9686 \text{ см}^{-1}$). Анализ экспериментальных данных и проведенные расчеты [6, 8, 9] показали, что эти линии достаточно изолированы от линий других газов и заметно проявляются в солнечных спектрах.

Содержание газов определялось по зарегистрированным спектрам путем подгонки расчетного спектра к измеренному методом наименьших квадратов. Подробно процедура оценки содержания дана в [4].

1. Измерения содержания C_2H_6 . Вид зарегистрированного спектра в области PQ_3 -ветви полосы ν_7 этана приведен на рис. 1, а. Общее влагосодержание на момент измерений составляло $0,75 \text{ г/см}^2$ осажденной воды. Видно, что линия C_2H_6 находится на скате мощной линии H_2O , однако проявляется весьма отчетливо. На рис. 1, б представлен пример результата подгонки расчета к эксперименту путем вариации содержания C_2H_6 . Всего в расчете учитывались линии трех газов — C_2H_6 , H_2O и CH_4 . Слабые линии O_3 , частично перекрывающиеся с линиями C_2H_6 , в настоящей работе в расчете не учитывались. Возникающая из-за этого ошибка определения содержания C_2H_6 , по нашим оценкам, не превышает 1%. Спектроскопические константы C_2H_6 брались из [6], параметры линий H_2O и CH_4 из [10]. При расчете спектра использовались профили температуры и влажности, конкретные на момент измерений. Профиль относительной объемной концентрации C_2H_6 брался неизменным по высоте; для CH_4 полагалось постоянное на всех высотах отношение смеси, равное 1,6 ppb. По результатам обработки спектров, зарегистрированных 19.05.89, получилось, что содержание C_2H_6 в вертикальном столбе составляло $2,0 \cdot 10^{16} \text{ мол/см}^2$ или, что соответствует средней по тропосфере концентрации, 1,1 ppb. Случайная погрешность определения составляет 3%. Ошибка, связанная с неточностью спектроскопической информации, может составлять 10% [6].

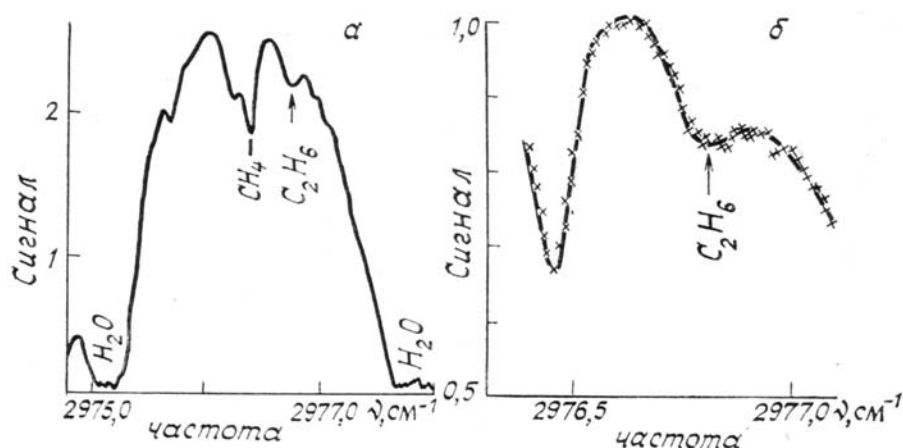


Рис. 1. Спектр пропускания атмосферы (а), 19.05.89 г., Звенигород, в районе линии PQ_3 C_2H_6 (указано стрелкой). Средняя геометрическая воздушная масса 3,70. Разрешение $0,07 \text{ см}^{-1}$. Результат подгонки расчета (сплошная кривая) к эксперименту (крестики) — (б). Условия те же, что и для (а)

Для сравнения укажем, что по данным [11, 12] для широтного пояса $30-68^\circ N$ в мае можно ожидать концентрацию C_2H_6 в тропосфере $1,4-1,5 \text{ ppb}$. Учитывая значительные (до 50%) нерегулярные временные вариации концентрации C_2H_6 , можно сделать вывод, что наши результаты находятся в разумном согласии с уже имеющимися в литературе.

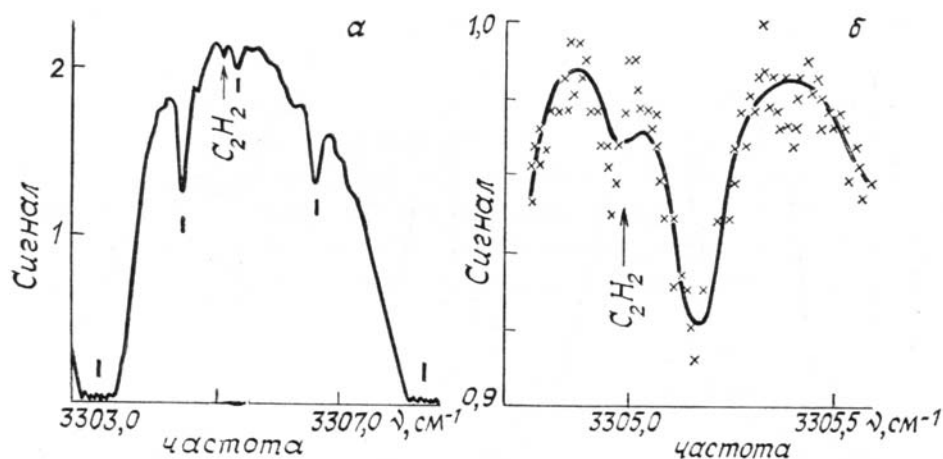


Рис. 2. Спектр пропускания атмосферы в районе линии R9 C_2H_2 (а) (указано стрелкой). Вертикальными черточками обозначены линии H_2O . Средняя геометрическая воздушная масса 2,68. Результат подгонки расчета (сплошная кривая) к эксперименту (крестики) — (б). Условия те же, что и для (а)

2. Измерения содержания C_2H_2 . В области 3 мкм линии поглощения C_2H_2 были обнаружены в спектрах, полученных осенью и зимой в обсерватории Кит Пик (США) [9]. Высокое разрешение ($0,01 \text{ см}^{-1}$) и высокогорье (2095 м над уровнем моря, следовательно, относительно мало влияние ли-

ний H_2O) позволили надежно зарегистрировать и обработать 12 линий C_2H_2 . Однако было неизвестно, удастся ли провести подобные измерения в равнинных условиях. На рис. 2, а представлен участок спектра в области выбранной линии R9 полосы $\nu_2+\nu_4+\nu_5$ C_2H_2 . Видно, что спектр в основном определяется линиями H_2O . В момент измерений общее влагосодержание составляло $0,68 \text{ г/см}^2$ осажденной воды. На том месте, где должна быть линия R9 ($3304, 9686 \text{ см}^{-1}$), заметна характерная структура. Спектры этого участка с заметными проявлениями C_2H_2 были записаны 21.03.89 и 07.04.89. На рис. 2, б приведен пример подгонки расчета к эксперименту. Спектроскопические константы брались из [10]. В процессе подгонки варьировалось как содержание C_2H_2 , так и H_2O . Профиль C_2H_2 предполагался с неизменным по высоте отношением смеси. Всего в расчетах учитывалось пять газов — C_2H_2 , H_2O , CO_2 , N_2O , HCN . Полученные значения содержания C_2H_2 составляют $4 \cdot 10^{15} \text{ мол/см}^2$ по спектру от 21.03.89 и $2 \cdot 10^{15} \text{ мол/см}^2$ для 07.04.89; средние концентрации C_2H_2 в тропосфере получаются 0,2 и 0,1 ppb.

В [9] приводятся результаты измерений содержания C_2H_2 по спектрам той же аналитической линии R9, записанным 23.02.81 и 01.10.82 на Кит Пик. Полученные значения общего содержания и средней концентрации в тропосфере составляют $2,34 \cdot 10^{15} \text{ мол/см}^2$, 0,21 ppb для 23.08.81 и $1,86 \cdot 10^{15} \text{ мол/см}^2$, 0,13 ppb для 01.10.82. Таким образом, мы видим, что наши результаты согласуются с ранее полученными по аналогичной методике.

Выводы. Проведенная работа показала, что разработанная аппаратура и методики позволяют измерять общее содержание МГС с концентрациями порядка $10^{-9} - 10^{10}$.

Полученные пробные результаты измерений содержания C_2H_6 и C_2H_2 качественно согласуются с опубликованными, и для исследования атмосферных циклов этих и других МГС перспективно использование спектроскопического метода.

1. Dianov-Klokov V. I. et al. //J. Atm. Chem. 1989. № 8. P. 139—151.
2. Dianov-Klokov V. I. et al. //J. Atm. Chem. 1989. № 8. P. 153—154.
3. Coldman A. et al. //Microchi. Acta. Part II. 1988. P. 409—415.
4. Пугачев Н. С. Спектроскопические измерения содержания CO_2 в атмосфере (методика, результаты). М., 1985. (Препринт/ИФА АН СССР).
5. Coffey M. T. et al. //Geoph. Res. 1985. V. 12. № 4. P. 199—202.
6. Rinsland C. P. et al. //J. Geoph. Res. 1987. V. 92. № D10. P. 11951—11964.
7. Rinsland C. P. et al. //Appl. Opt. 1986. V. 25. № 24. P. 4522—4525.
8. Rinsland C. P. et al. //J. Geoph. Res. 1988. V. 93. № D10. P. 12607—12626.
9. Rinsland C. P. et al. //Appl. Opt. 1985. V. 24. № 14. P. 2044—2046.
10. The GEISA spectroscopic line parameters data bank in 1984. Annales Geophysical, 1986. V. 4A. 2. P. 185—190.
11. Tille K. J. W. et al. //Atm. Envir. 1985. V. 19. № 11. P. 1751—1760.
12. Blake D. R., Rowland F. S. //Nature. 1986. V. 321. P. 231—233.

Институт физики атмосферы АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
21 сентября 1989 г.

N. S. Pugashev, A. G. Bessonov, A. S. Smirnov. Ground-Based Infrared Measurements of the Atmospheric Ethane (C_2H_6) and Acetylene (C_2H_2) from the High Resolution Solar Absorption Spectra.

Spectroscopic measurements of the column content of C_2H_6 and C_2H_2 are reported. The results have been obtained from the analysis of data obtained in ground-based high resolution ($0,07 \text{ cm}^{-1}$) measurements of solar absorption spectra in $3 \mu\text{m}$ region. Spectra were recorded in March, April and May 1989 with the special spectrometer (Institute of Atmospheric Physics) mounted near Zvenigorod (about 50 km west from Moscow). Obtained column density for C_2H_6 — $2,0 \cdot 10^{16} \text{ мол/см}^2$ and $(2; 4) \cdot 10^{15} \text{ мол/см}^2$ for C_2H_2 are in a reasonable content agreement with the data from literature. Such measurements at the center of continental Europe have been carried out for the first time.