

Особенности распределения оксидов углерода в облаках

М.Ю. Аршинов^{1,2}, Б.Д. Белан¹, Ph. Nédélec³,
J.-D. Paris⁴, Ph. Ciais⁴, А.В. Фофонов^{1*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия

³Лаборатория аэрологии, 14, Avenue E. Belin, 31400, Toulouse, France

⁴Лаборатория исследования климата и окружающей среды, Unite mixte CEA-CNRS, Bat709,
CEL' Orne des Merisiers 91191 GIF SUR YVETTE, Paris, France

Поступила в редакцию 31.01.2011 г.

По данным самолетного зондирования исследуется распределение CO и CO₂ внутри облачных слоев. Показано, что внутри облака наблюдаются рост концентрации оксида углерода на $(14,1 \pm 10,4)$ млрд⁻¹ и уменьшение содержания диоксида углерода на $(4,7 \pm 2,6)$ млн⁻¹. Анализируются избыток CO и дефицит CO₂ в облаках различных форм. Приводятся два возможных механизма, которые обеспечивают избыток CO в облаках. Выполнены оценки глобального вклада указанных явлений, показавшие, что значения избытка CO и дефицита CO₂ соизмеримы с их глобальным содержанием.

Ключевые слова: атмосфера, воздух, газы, облако, оксиды, примеси, распределение, углерод; atmosphere, air, gases, cloud, oxide, impurity, distribution, carbon.

Введение

Возможные глобальные изменения окружающей среды и климата приводят к необходимости все более точного учета мощности источников и стоков примесей, находящихся в атмосфере, которые могут внести вклад в радиационный баланс нашей планеты. Одним из возможных стоков газообразных примесей из воздуха является их взаимодействие с облачными каплями [1–3]. Выполненные ранее исследования стока озона в облаках показали, что его мощность соизмерима с бюджетом содержания озона в тропосфере [4, 5]. Согласно [1, 2] можно ожидать подобного эффекта и при анализе других газовых компонентов воздуха.

Измерения распределения парниковых и окисляющих атмосферу газов проводятся в настоящее время достаточно интенсивно [6–11]. Однако в основном они выполняются вне облаков, в ясной атмосфере. Поэтому данных о распределении газов в облаках крайне мало. Возможно, из-за этого сток газов в облаках до сих пор не оценен.

Проведенные авторами в последние годы крупномасштабные авиационные кампании по самолетному зондированию парниковых и окисляющих газов, когда в силу специфики полета приходилось пересекать облака [12–16], позволяют восполнить этот пробел. Настоящая статья посвящена исследованию

распределения в облаках оксида и диоксида углерода и оценке объема их изменения в облачном слое.

1. Используемые методы исследования

Работы выполнялись на самолете-лаборатории Ан-30 «Оптик-Э» [17]. Современное состояние его измерительного комплекса приведено в [18]. Районы экспериментов, описание маршрутов и особенности измерений подробно изложены в [12–16, 19].

Для измерения диоксида углерода (CO₂) на борту самолета-лаборатории использовался недисперсионный инфракрасный газоанализатор CO₂/H₂O модель LiCor-6262 с тремя поверочными смесями. Прибор обеспечивал измерение концентрации CO₂ в диапазоне 0 ... 3000 млн⁻¹ и H₂O 0 ... 7,5 кПа с погрешностями не выше 1 млн⁻¹ и 5% соответственно.

Измерения оксида углерода (CO) производились корреляционным газоанализатором модели 48CTL фирмы «Thermo Environmental Instruments». Диапазоны измерений: 0 ... 500, 1000, 5000, 10000 млрд⁻¹, предел детектирования 40 млрд⁻¹, погрешность измерений 1%.

Поскольку водяной пар может влиять на результаты измерений, то на входе заборного тракта, перед приборами устанавливались осушитель на базе патрона, содержащего вещество P₂O₅, и холодильник, вымораживающий остатки водяного пара.

2. Результаты измерений

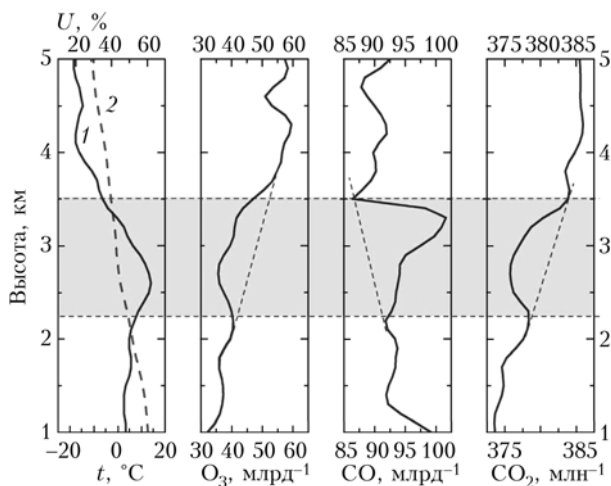
Типичное распределение озона, оксида и диоксида углерода в облачном слое приведено на рисунке.

* Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Ph. Nédélec; J.-D. Paris; Ph. Ciais; Александр Владиславович Фофонов (alenfo@iao.ru).

Таблица 2

Изменение концентрации оксида и диоксида углерода в разных формах облаков

Характеристика	Тип облаков						
	<i>St</i>	<i>Sc</i>	<i>Cu</i>	<i>Cb</i>	<i>As</i>	<i>Ac</i>	<i>Cs</i>
CO, млрд ⁻¹							
Среднее	+16,0	+12,3	+14,2	+15,3	+9,1	+21,0	+4
СКО	±7,9	±9,5	±9,9	±10,2	±4,0	±16,2	
Минимум	+7	+5	+6	+8	+4	+8	
Максимум	+22	+26	+40	+32	+15	+53	
CO ₂ , млн ⁻¹							
Среднее	-5,7	-5,0	-3,9	-4,0	-7,2	-3,7	-1
СКО	±4,2	±2,3	±1,6	±2,0	±3,1	±1,7	
Минимум	-1	-3	-2	-1	-3	-1	
Максимум	-9	-9	-7	-6	-12	-6	
Число случаев	13	16	23	17	19	20	1

Распределение в облаке *As* температуры (1) и относительной влажности воздуха (2), озона, оксида и диоксида углерода 3 июля 2009 г. в районе г. Омска

Из рисунка следует, что внутри облачного слоя происходят уменьшение концентрации озона и диоксида углерода и рост концентрации оксида углерода. Причем подобная картина наблюдается во всех 109 случаях пересечения облаков, вошедших в обработку.

Средние характеристики и диапазоны изменений концентрации CO и CO₂ облаков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации оксида и диоксида углерода в облаках

Стат. характеристика	ΔCO, млрд ⁻¹	ΔCO ₂ , млрд ⁻¹	Толщина облаков, км
Среднее	+14,1	-4,7	1,5
СКО	±10,4	±2,6	0,6
Минимум	+4	-1	0,7
Максимум	+53	-12	3,6

Данные табл. 1 показывают, что средняя толщина облаков, в которых проводились эксперименты, составляет (1,5 ± 0,6) км. Минимальная их вертикальная протяженность составляла 0,7 км, максимальная — 3,6 км.

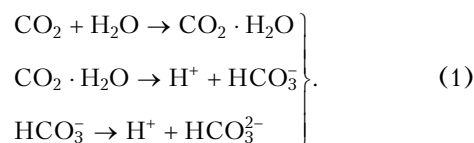
Средний рост концентрации оксида углерода составил (14,1 ± 10,4) млрд⁻¹ и изменялся от 4 до 53 млрд⁻¹. Уменьшение концентрации диоксида углерода в среднем достигало (4,7 ± 2,6) млн⁻¹. Диапазон изменений был от -1 до -12 млн⁻¹.

Табл. 2 дает представление об изменении концентрации CO и CO₂ в разных формах облаков.

Из табл. 2 следует, что в зависимости от типа облаков увеличение концентрации CO в них может изменяться от (9,1 ± 4,0) млрд⁻¹ в *As* до (21,0 ± 16,2) млрд⁻¹ в *Ac*. Падение концентрации CO₂ минимально в *Cu* (3,9 ± 1,6) млн⁻¹ и максимально в *As* — (7,2 ± 3,1) млн⁻¹. Причем зависимости от яруса или способа образования облаков данные табл. 2 не обнаруживают.

3. Обсуждение полученных результатов

Падение концентрации CO₂ в облаках происходит из-за его хорошей растворимости в водной среде [2]. Оно происходит по следующей схеме:

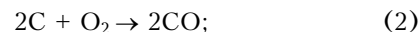


После этого диоксид углерода оседает на поверхность почвы вместе с осадками.

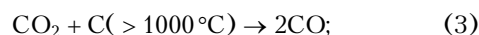
Рост концентрации CO в облаках был зафиксирован, кроме нас, авторами работы [20], в которой показано, что концентрация оксида углерода в облаках на 15–30% больше, чем в околооблачном пространстве, но никак не интерпретировали данный факт. В наших экспериментах рост концентрации в зависимости от формы облаков изменялся от 9% в *As* до 20% в *Ac*.

Для того чтобы выяснить, в результате каких процессов может появиться дополнительное количество CO, обратимся к работе [21], согласно которой оксид углерода может образоваться при:

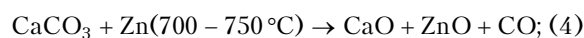
— горении угля при недостатке кислорода



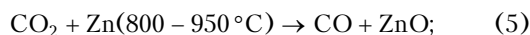
— взаимодействии диоксида углерода с раскаленным углем



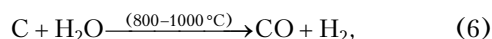
— нагревании карбоната кальция с цинком



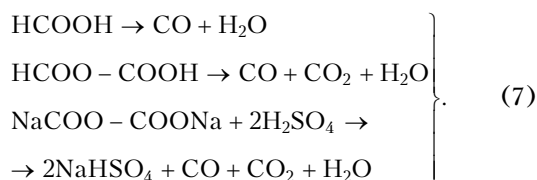
— взаимодействии углекислого газа с цинком



– пропускании водяного пара над раскаленным углем:



а также действии серной кислоты как водоотнимающего средства на муравьиную или щавелевую кислоту и щавелево-кислый натрий:



Из перечисленных реакций (2)–(5) невозможны в облачных условиях. Щавелевая и муравьиная кислоты могут присутствовать в облачных каплях [1–3]. Обнаруживаются в них и ионы Na [22]. Это позволяет предположить, что цикл (7) может реализовываться в реальных условиях.

Возможен и еще один процесс, в ходе которого в облако может поступать дополнительное количество CO. Он указан достаточно давно И.П. Мазиным и заключается в следующем [23]. Поскольку облака не могут существовать без восходящих движений в атмосфере, то в облака снизу всегда будут поступать новые порции воздуха, пока они существуют. Распределение CO по вертикали таково, что внизу его концентрация в основном выше, чем в более высоких слоях [6, 9]. В то же время оксид углерода относится к плохо растворимым газам [21]. Следовательно, поступающий в облако CO не будет соединяться с облачными каплями. Циркуляция воздуха в окрестностях облака такова [24], что в облако поступает воздух из нижних слоев, обогащенных CO. Вокруг облака наблюдаются нисходящие движения, т.е. воздух переносится сверху вниз из слоев, в которых содержание CO понижено. Так образуется разница в концентрациях, зафиксированная нами и авторами [20].

Гипотеза И.П. Мазина была сформулирована для атмосферного аэрозоля. Предпринятая проверка ее выполнимости [24] полностью подтвердила ее справедливость для аэрозоля. Учитывая, что аэрозоль по вертикали распределен подобно оксиду углерода, можно полагать, что такой механизм будет эффективен и для компоненты воздуха.

4. Оценка масштаба изменения содержания CO и CO₂ в тропосфере

Для оценки значимости процессов изменения концентрации оксидов углерода в облаках воспользуемся подходом, использованным ранее в [5].

Согласно [25] среднегодовой балл облачности на земном шаре составляет 5,8, или 58% его поверхности покрыто облаками. Площадь земного шара равна $5,1 \cdot 10^{14}$ м². Взяв толщину облачного покрова (в ходе проведенных экспериментов она равнялась 1,5 км), получим объем, в котором кон-

центрация CO повышена, а CO₂ понижена. По данным табл. 1, увеличение CO происходит в среднем на $14,1$ млрд⁻¹, уменьшение CO₂ на $4,7$ млн⁻¹, или $13,6$ мкг/м³ и $7,1$ мг/м³ соответственно. Перемножив объем на избыток или дефицит концентрации, получим $6,9$ Тг CO/год и $3,2$ Пг CO₂/год.

По данным [26], содержание CO в атмосфере после вычета источников и стоков оценивается 410 Тг/год. Следовательно, прибавка, которую дает повышение концентрации CO в облаках, должна увеличить это значение на $1,5\%$, так как при подсчете баланса этот эффект не учитывался [26].

По последним оценкам баланса углерода в атмосфере он находится в диапазоне $0,3 \dots 1,7$ Пг/год [27, 28]. Значит, полученная нами оценка даже выше годового баланса.

Следует подчеркнуть, что нами были сделаны весьма грубые оценки. Так, например, появились данные, что облачность покрывает более обширную территорию земного шара. По данным [29], для летнего времени она может составлять $(6,75 \pm 0,12)$ балла. Вряд ли облачность будет одинаковой толщины и т.п. Наши полеты не проходили в мощных кучево-дождевых облаках и т.п.

В заключение отметим, что так же, как и в случае с озоном [5], учет особенностей распределения газовых компонентов в облаках при оценке их баланса в атмосфере крайне необходим. Эти же компоненты при моделировании воздействия облаков на газовый состав атмосферы, как правило, не учитываются [30].

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН № 4, ОНЗ РАН № 5, грантов РФФИ № 08-0592499, 11-05-00470, 11-05-00516, госконтрактов Минобрнауки РФ № 02.740.11.0674 и 14.740.11.0204, НЦНИ Франции.

1. Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D., Ammann M., Davis E.J., Donaldson D.J., Garrett B.C., George C., Griffiths T., Hanson D.R., Kulmala M., Mc Figgans G., Poschl U., Riipinen I., Rossi M.J., Rudich Y., Wagner P.E., Winkler P.M., Worsnop D.R., Dowd C.D.O. An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 21. P. 10561–10605.
2. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate Change. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1223 p.
3. Lim Y.B., Tan Y., Perri M.J., Seitringer S.P., Turpin B.J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 21. P. 10521–10539.
4. Wang Z., Sassen K. Ozone destruction in continental clouds: an aircraft case study // J. Appl. Meteorol. 2000. V. 39, N 6. P. 875–886.
5. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Масштаб деструкции тропосферного озона в облаках // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 2. С. 43–46.
6. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 3. С. 230–268.

7. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 4. С. 358–379.
8. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Иноуэ Г., Максюттов Ш., Мацуда Т., Фофонов А.В. Вертикальное распределение парниковых газов над Западной Сибирью по данным многолетних измерений // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 5. С. 457–464.
9. Pommier M., Law K.S., Clerbaux C., Turquety S., Hurtmans D., Hadji-Lazero J., Coheur P.-F., Schlager H., Ancellet G., Paris J.-D., Nedelec P., Diskin G.S., Podolske J.R., Holloway J.S., Bernath P. IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 21. P. 10655–10678.
10. Gatti L.V., Miller G.B., D'Amelio M.T.S., Martiniowski A., Basso L.S., Gloor M.E., Wofsy S., Tans P. Vertical profiles of CO₂ above eastern Amazonia suggest a net carbon flux to the atmosphere and balanced biosphere between 2000 and 2009 // Tellus B. 2010. V. 62, N 5. P. 581–594.
11. Font A., Morqui J.-A., Curcoll R., Pouchet I., Calsals I., Rodo X. Daily carbon surface fluxes in the West Ebre (Evro) watershed from aircraft profiling on late June 2007 // Tellus B. 2010. V. 62, N 5. P. 427–440.
12. Paris J.-D., Ciais P., Nedelec P., Ramonet M., Belan B.D., Arshinov M.Yu., Golysin G.S., Granberg I., Athier G., Boumard F., Cousin J.-M., Cayez G., Stohl A. The YAK-AEROSIB transcontinental aircraft campaigns: new insights on the transport of CO₂, CO and O₃ across Siberia and in the Northern Hemisphere // Tellus B. 2008. V. 60, N 4. P. 551–568.
13. Paris J.-D., Ciais P., Nedelec P., Belan B.D., Arshinov M.Yu. Large-scale aircraft observations of ultra-fine and fine particle concentrations in the remote Siberian troposphere: New particle formation studies // Atmos. Environ. 2009, V. 43, N 6. P. 1302–1309.
14. Paris J.-D., Stohl A., Nedelec P., Arshinov M.Yu., Panchenko M.V., Shmargunov V.P., Law K.S., Belan B.D., Ciais Ph. Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: source characterization and plume evolution from airborne measurements // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 23. P. 9315–9327.
15. Paris J.-D., Stohl A., Nedelec P., Arshinov M.Yu., Ciais P., Belan B.D., Ramonet M. Source-receptor relationships for airborne measurements of CO₂, CO and O₃ above Siberia: a cluster-based approach // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 4. P. 1671–1687.
16. Paris J.-D., Stohl A., Nedelec P., Arshinov M.Yu., Ciais P., Belan B.D., Carouge C., Golitsyn G., Granberg I.G. New Insights on the chemical composition of the Siberian air shed from the YAK-AEROSIB aircraft campaigns // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 2010. V. 91, N 5. P. 12–17.
17. Зуев В.Е., Белан Б.Д., Кабанов Д.М., Ковалевский В.К., Лукьянов О.Ю., Мелешкин В.Е., Микусhev М.К., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Покровский Е.В., Сакерин С.М., Тертузова С.А., Тумаков А.Г., Шаманаев В.С., Щербатов А.И. Самолет-лаборатория Ан-30 «Оптик-Э» для экологических исследований // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5, № 10. С. 1012–1021.
18. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Козлов В.С., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Пестунов Д.А., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофонов А.В., Шаманаев В.С., Шморгунов В.П. Самолет-лаборатория Ан-30 «Оптик-Э»: 20 лет исследования окружающей среды // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 10. С. 950–957.
19. Антохин П.Н., Аршинова В.Г., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Рассказчикова Т.М., Фофонов А.В. Блокирующая роль Уральских гор в трансграничном переносе примесей из Европы в Азию // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 11. С. 937–941.
20. Crawford J., Olson J., Davis D., Chen G., Barrick J., Shetter R., Lefer B., Jordan C., Anderson B., Clarke A., Sachse G., Bloke D., Singh H., Sandolm S., Tan D., Kondo Y., Avery M., Flocke F., Eisele F., Mauldin L., Zondlo M., Brune W., Harder H., Martinez M., Talbot R., Bandy A., Trornton D. Clouds and trace gas distributions during TRACE-P // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108, N 21. 8818. doi: 1029/2002JD003177.
21. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
22. Alekic N., Dukett J.E. Probabilistic relationship between liquid water content and ion concentrations in cloud water // Atmos. Res. 2010. V. 98, N 2–4. P. 400–405.
23. Мазин И.П. О взаимодействии облаков с окружающей их аэрозольной средой // Метеорол. и гидрол. 1982. № 1. С. 54–61.
24. Белан Б.Д., Заде Г.О., Рассказчикова Т.М. Атмосферный аэрозоль в облачных условиях // Метеорол. и гидрол. 1987. № 4. С. 38–45.
25. Атмосфера: Справочник. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 510 с.
26. Seiler W. The Cycle of atmospheric CO // Tellus. 1974. V. 26, N 1. P. 116–135.
27. Houghton R.A. How well do we know the flux of CO₂ from land-use change? // Tellus B. 2010. V. 62, N 5. P. 337–351.
28. Keeling Ch.D., Piper S.C., Whorf T.P., Keeling R.F. Evolution of natural and anthropogenic fluxes of atmospheric CO₂ from 1957 to 2003 // Tellus B. 2011. V. 63, N 1. P. 1–22.
29. Rossow W.B., Schiffer R.A. Advances in understanding clouds from ISCCP // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 1999. V. 80, N 11. P. 2261–2287.
30. Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. Моделирование конвективной облачности и ее влияния на газовый состав атмосферы // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2010. Т. 46, № 6. С. 771–785.

M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, Ph. Nédélec, J.-D. Paris, Ph. Ciais, A.V. Fofonov. Peculiarities of carbon oxides distribution in clouds.

According to aircraft sensing, the distribution of CO and CO₂ inside cloudy. It is shown, that inside a cloud growth of carbon oxide concentration by (14.1 ± 10.4) ppb and reduction of contents of carbon dioxide by (4.7 ± 2.6) ppm is observed. The excess of CO and deficiency CO₂ in clouds of various forms is analyzed. Two possible mechanisms, which provide excess of CO in clouds are given. Estimations of the global contribution of the specified phenomena are performed, which have shown, that values of the excess of CO and deficiency of CO₂ are comparable with their global contents.