

УДК 551.217.5+546.26+551.510.532+551.521.31+551.510.534

Вулканогенный нанодисперсный углеродный аэрозоль в стратосфере

В. В. ЗУЕВ, Н. Е. ЗУЕВА, П. К. КУЦЕНОГИЙ, Е. С. САВЕЛЬЕВА

*Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 10/3, Томск 634055 (Россия)**E-mail: vzuev@imces.ru*

(Поступила 07.11.12; после доработки 26.12.12)

Аннотация

Наблюдаемые долговременные температурные аномалии и депрессии озона в стратосфере после крупных вулканических извержений с трудом укладываются в современные представления о составе стратосферного аэрозоля вулканогенной природы. Однако подобные поствулканические явления могут возникать при появлении в его составе углеродных частиц, которые активно поглощают солнечную радиацию и разрушают озон на своей поверхности. Показана принципиальная возможность формирования в стратосфере нанодисперсного углеродного аэрозоля (размером менее 0.1 мкм) при мощных вулканических извержениях плинианского типа. Оценки количества и времени жизни этих частиц позволяют объяснить многолетние температурные аномалии и озоновую депрессию в стратосфере после вулканогенных возмущений.

Ключевые слова: вулканическое извержение, эруптивная колонна, стратосфера, температура, солнечная радиация, озоновая депрессия, сернокислотный аэрозоль, углеродные частицы

ВВЕДЕНИЕ

Источником вулканогенного аэрозоля в стратосфере служат газопепловые эруптивные колонны, которые формируются при мощных извержениях плинианского типа и достигают стратосферных высот. Время жизни относительно тяжелых пепельных частиц микронных размеров составляет несколько месяцев. Считается, что примерно через полгода после плинианского извержения в стратосфере сохраняется только субмикронный сернокислотный аэрозоль, который образуется в цикле окисления выброшенного вулканом сернистого газа SO_2 . Он представляет собой микрокапли 75 % водного раствора серной кислоты, обладает высокой плавучестью, а время его жизни в стратосфере достигает нескольких лет.

Оптические свойства сернокислотного аэрозоля изучены хорошо. Установлено, что он практически не поглощает коротковолновую радиацию в видимом диапазоне спектра. Лишь в длинноволновой (тепловой) части ИК-спектра у него имеются слабоинтенсивные полосы поглощения. В этой связи разогрев слоев стратосферы с повышенным содержанием сернокислотного аэрозоля после мощных вулканических извержений обычно связывают с поглощением восходящей длинноволновой тепловой радиации Земли. Например, анализ данных радиозондовых измерений с учетом квазидвухлетних циклов (КДЦ) динамики тропической стратосферы показал, что на протяжении почти полугода после извержений вулканов Агунг (Индонезия, март 1963), Эль-Чичон (Мексика, март-апрель 1982) и Пинатубо (Филиппины, июнь 1991) в

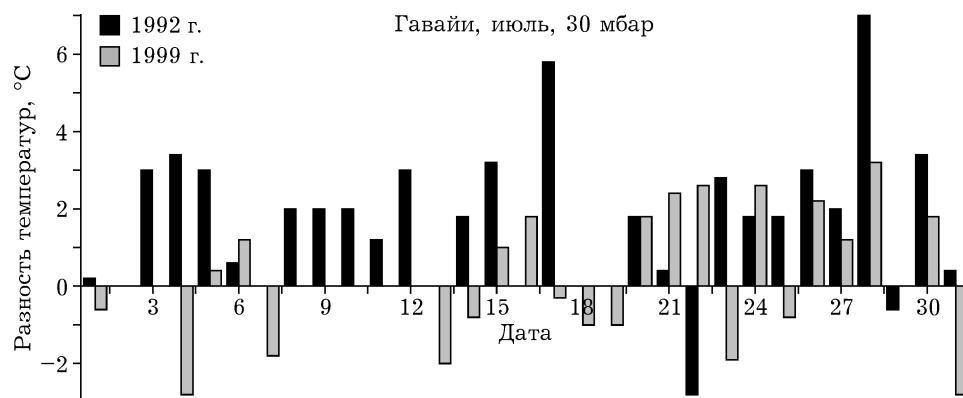


Рис. 1. Разности дневных и ночных температур в июле на уровне 30 мбар по данным гавайской станции Лихуи в условиях возмущенной (1992 г.) и фоновой (1999 г.) стратосферы.

стратосфере фиксируется потепление с максимальным отклонением 3°C на уровне 50 мбар [1]. В целом, потепления стратосферы сохранялись в течение двух лет. В сентябре 1991 г. в аэрозольных слоях, сформировавшихся в экваториальной области после извержения вулкана Пинатубо, на уровне 30 мбар регистрировалось стратосферное потепление, превышающее многолетнее среднее на 4°C [2].

Проведенный нами анализ температурного режима тропической стратосферы на уровне 30 мбар после мощных извержений вулканов **выявил систематическое превышение дневных температур над ночными**. В частности, по данным гавайской станции Лихуи [3], в июле 1992 г., через год после извержения Пинатубо, дневные температуры на уровне 30 мбар на $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$ превышали ночные с максимальными отклонениями до 7°C (рис. 1). В фоновый период 1999 г. разности дневных и ночных температур разбросаны случайным образом (см. рис. 1), что, вероятно, обусловлено вариациями стратосферного озона на этих высотах. Поскольку суточные амплитуды колебаний температур поверхности океана вдали от материков (условия Гавайских островов) не превышают 0.5°C , а суточная модуляция восходящих потоков тепловой радиации незначительна, систематическое превышение на уровне 30 мбар дневных температур в июле 1992 г. указывает на то, что вулканогенный аэрозоль активно поглощает коротковолновую солнечную радиацию. Следо-

вательно, он имеет более сложный состав, чем сернокислотный аэрозоль. Объяснить подобные температурные аномалии можно, если предположить, что в состав вулканогенного аэрозоля в стратосфере входят частицы черного углерода с размерами менее 0.1 мкм . Такой смешанный аэрозоль способен эффективно поглощать не только длинноволновую, но и коротковолновую радиацию.

Помимо температурных аномалий, после вулканогенных возмущений в стратосфере, как известно, возникает озоновая депрессия. В частности, после извержений вулканов Эль-Чичон и Пинатубо, наблюдалось многолетнее понижение среднегодовых значений общего содержания озона (ОСО) со скоростью 2.5% за 10 лет [4]. При попадании пеплового аэрозоля в стратосферу озоновая депрессия изначально обусловлена активным взаимодействием озона с композитами пепельных частиц на их поверхности. В зависимости от фазового состояния поверхности, с которой взаимодействуют молекулы озона, для описания гетерогенных реакций используют два коэффициента: коэффициент аккомодации α в случае взаимодействия газа с жидкой поверхностью и вероятность реакции γ — при его взаимодействии с твердой поверхностью [5]. Коэффициент аккомодации отражает вероятность абсорбции молекулы газа, а величина γ — вероятность распада газовой молекулы при столкновениях с поверхностью. Оба параметра изменяются в диапазоне от 0 до 1 и сопоставимы по величине.

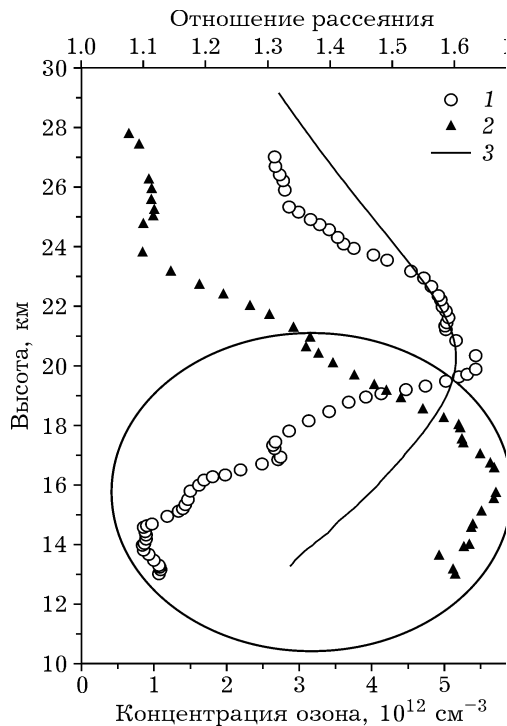


Рис. 2. Вертикальные профили концентрации озона (1) и отношения рассеяния (2) на длине волны 532 нм, измеренные лидаром в Томске 12.04.1993, в сравнении с моделью Крюгера (3); овалом выделена область дефицита озона.

В частности, вероятность разрушения озона на поверхности оксида алюминия Al_2O_3 , содержание которого в пепловых частицах, как правило, значительно [6], достигает значений γ , равных $(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ [7]. По оценкам авторов [8], эта величина близка к уровню значимых воздействий на стратосферный озоновый слой. В то же время вероятность абсорбции озона на сернокислотном аэрозоле низкая и характеризуется коэффициентом $\alpha < 10^{-6}$ [9].

Вместе с тем, результаты лидарных наблюдений в стратосфере вертикальных профилей озона и отношения рассеяния (рис. 2) [10] показывают, что значительный дефицит стратосферного озона относительно многолетнего среднего (модель Крюгера) сохранялся на протяжении двух лет после извержения Пинатубо. Он наблюдался внутри области максимальных значений отношения рассеяния, характеризующих вертикальную структуру слоя вулканогенного аэрозоля в стратосфере.

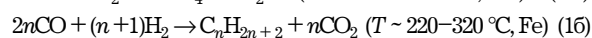
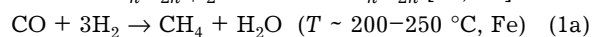
Считается, что в течение столь длительного периода после извержения в стратосфере может сохраняться только сернокислотный аэрозоль, с наличием которого, вследствие малой вероятности абсорбции на его поверхности молекул озона, нельзя связать выраженный дефицит стратосферного озона. Однако наблюдающуюся, в том числе после извержения Пинатубо, депрессию озона можно объяснить, если допустить существование в стратосфере углеродных частиц нанометрового размера, поскольку вероятность разрушения озона на поверхности сажи составляет $\gamma = 3.3 \cdot 10^{-3}$ [11], а это на порядок выше по сравнению с величиной γ для Al_2O_3 .

До недавнего времени образование черных углеродных частиц при вулканических извержениях традиционно не рассматривалось, поскольку предполагалось, что элементарный углерод в составе аэрозольных сажевых частиц образуется только при неполном сгорании органического материала. Мы предприняли попытку показать принципиальную возможность образования черных углеродных наночастиц в стратосфере в результате извержений вулканов в количестве, необходимом для поддержания описанных выше температурных и озоновых аномалий.

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ В ЭРУПТИВНОЙ КОЛОННЕ

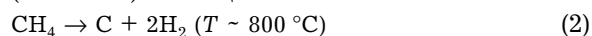
Представление о том, что вулканизм не является источником углеродных частиц, скорее основано на неких устоявшихся суждениях, нежели на твердой доказательной базе [12–14]. Однако на протекание реакций окисления–восстановления углерода и присутствие в выбросах самого углерода указывает наличие в составе вулканических газов монооксида углерода CO в концентрациях 0.01–1.5 об. % [15]. Входящий в состав вулканических выбросов метан в концентрациях до 0.3 об. % [16] инициирует процессы сажеобразования при его термическом разложении в центральной части эруптивной колонны, где сохраняются условия высоких температур (~1000 °C). По сути, эруптивная колонна в центральной части служит природным аналогом технологического химического реакто-

ра для производства нанодисперсного технического углерода (сажи) [17]: высокие температуры, недостаток кислорода, турбулентность и последующее охлаждение до стратосферных температур ($T < -50$ °C). В периферийных частях эруптивной колонны имеются все условия для протекания реакций синтез-газ (процесс Фишера – Тропша) при гидрировании СО в присутствии катализаторов (металлы VIII группы). В результате образуется преимущественно метан, а также другие алканы C_nH_{2n+2} и алкены C_nH_{2n} [18, 19]:



В специфических условиях парогазовой смеси в эруптивной колонне возможен также синтез и других, более сложных органических соединений [20]. Синтезированные углеводороды втягиваются турбулентными потоками из периферии в центральную часть.

Для термического разложения сложных углеводородов, как правило, требуются температуры более 1200 °C. Однако метан, который преобладает в составе образовавшейся смеси углеводородов, подвергается термическому разложению уже при температурах $T \sim 800$ °C [21], характерных для центральной части эруптивной колонны. Следовательно, возможно образование нанодисперсных (<0.1 мкм) частиц сажи:



В периферийных областях при $T > 250$ °C формируются благоприятные условия для образования углеродных наноструктур в присутствии частиц Fe в результате восстановления чистого углерода по реакции Белла – Будуара:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C \quad (3)$$

Отметим, что периферийные части эруптивного столба наиболее подвержены турбулентному трению, поэтому они могут не достигать стратосферы. В то же время в результате турбулентного вовлечения в вертикальный перенос может быть захвачена часть “спокойной” атмосферы.

Очевидно, что при мощных вулканических извержениях в эруптивной колонне существуют все необходимые условия для образования нанодисперсных углеродных частиц.

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ И КОЛИЧЕСТВА ВУЛКАНОГЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ В СТРАТОСФЕРЕ

В стратосфере вулканогенный “черный углерод”, образовавшийся в эруптивной колонне в результате химических реакций, может находиться в виде стабильных нанодисперсных углеродных частиц (как сажевых, так и чисто углеродных), обеспечивая разогрев стратосферного воздуха и эффективно разрушая озон на своей поверхности [22]. В то же время углеродная частица либо содержится внутри сернокислотного аэрозоля, играя роль ядра конденсации, либо оседает на нем за счет коагуляции, обеспечивая эффективное поглощение сернокислотным аэрозолем коротковолновой солнечной радиации. Интенсивность поглощения солнечной радиации углеродными частицами определяется их дисперсностью, концентрацией и высотой нахождения в атмосфере, а степень воздействия на климат зависит от времени жизни. Известно, что сток аэрозолей из атмосферы обусловлен преимущественно вымыванием аэрозольных частиц облаками, туманами, осадками, а также седиментацией и сухим осаждением на препятствиях. Отсутствие облачности, процессы конвективного и адвективного переноса воздушных масс в стратосфере, отсутствие диффузионного потока частиц из стратосферы в тропосферу существенно продлевают время жизни стратосферного аэрозоля [22]. Модельные расчеты показывают, что экспоненциальное время распада углеродных частиц с радиусом $r = 0.08$ мкм в высотном диапазоне 20–57 мбар и $r = 0.03$ мкм в высотном диапазоне 100–150 мбар составляет почти четыре года [23]. Экспоненциальное время распада сернокислотных аэрозолей по лидарным наблюдениям и модельным оценкам достигает одного года [10, 23].

В результате мощного извержения вулкана Пинатубо в 1991 г. с индексом вулканического взрыва $VEI = 6$ в атмосферу было выброшено около $1.1 \cdot 10^{10}$ м³ газопепловых продуктов [24]. Содержание углерода в земной коре примерно равно 0.3 %, поэтому при средней плотности земной коры и магмы 2500 кг/м³ выброс углерода при таком извержении составит порядка $8.25 \cdot 10^{10}$ кг. В этом случае масса заброшенного в стратосферу

углерода (m_C) будет равна $k \cdot 8.25 \cdot 10^{10}$ кг, где k – коэффициент, характеризующий долю эруптивной массы углерода, достигшей стратосферы. Несложно рассчитать, что при высоте столба извержения Пинатубо 40 км и высоте тропопазузы 15 км в стратосферу попало около 95 % объема выброса, т. е. $k = 0.95$. В этом случае масса заброшенного в стратосферу углерода $m_C = 7.84 \cdot 10^{10}$ кг. Обозначим долю углерода, трансформировавшегося в углеродные наночастицы, как $k_{тр}$, тогда масса углеродных частиц (m_{BC}) составит $k_{тр} \cdot 7.84 \cdot 10^{10}$ кг.

Предположим, что вулканическое облако было равномерно распределено стратосферными ветрами в тропическом поясе между -10° и $+10^\circ$ в нижней стратосфере. В этом случае его суммарная площадь составляла $S = 8.85 \cdot 10^{13}$ м². Следовательно, поверхностная плотность углеродных наночастиц в тропическом поясе после извержения Пинатубо будет равна $m_{BC}/S = k_{тр} \cdot 8.9 \cdot 10^{-4}$ кг/м².

Согласно модельным расчетам [23], наличие в стратосферном тропическом поясе наночастиц “черного углерода” радиусом 30 нм с поверхностной плотностью $6.7 \cdot 10^{-6}$ кг/м² должно привести к разогреву стратосферы на уровне 30 мбар до 55°C и понижению уровня глобального ОСО до 45 % за 10 лет. После извержения Пинатубо температурные и озоновые аномалии оказались на порядок меньше: зафиксирован разогрев тропической стратосферы на уровне 30 мбар в среднем на 4°C и понижение глобального ОСО до 2.5 % за 10 лет. Очевидно, что для обеспечения такого рода стратосферных аномалий необходимо и достаточно, чтобы $k_{тр} \sim 10^{-3}$.

С другой стороны, основное количество углерода при извержении выбрасывается в виде CO_2 , что составляет 15–20 % от общего количества вулканических газов [24]. Доля метана и других углеводородов при этом примерно на два порядка меньше [16]. В неоптимизированном химическом реакторе, каким является эруптивная колонна, выход нанодисперсных углеродных частиц при термическом разложении углеводородов вряд ли превышает 10 %. В этом случае долю углерода, трансформировавшегося в углеродные наночастицы, можно также оценить в 10^{-3} .

Очевидно, что при вулканических извержениях, подобных Пинатубо, в стратосферу

попадает достаточное количество нанодисперсного углеродного аэрозоля, который активно взаимодействует с падающей солнечной радиацией и участвует в гетерогенных химических процессах в стратосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По своей природе углеродные частицы гидрофобны. Однако в реальной атмосфере их поверхность быстро приобретает гидрофильные свойства под действием окислителей, роль которых в тропосфере играют органические соединения, а в стратосфере – озон и гидроксильный радикал ОН. В результате мелкодисперсные углеродные частицы становятся ядрами конденсации капель воды и водных растворов кислот. В тропосфере из-за высокой влажности углеродные частицы в течение одного-двух дней формируют капли сернокислотного аэрозоля, который быстро вымывается осадками. В “сухой” стратосфере фактор влажного вымывания, лимитирующий время жизни аэрозольных частиц, практически отсутствует. Вследствие этого углеродные нанодисперсные частицы в течение длительного времени могут существовать либо в свободном, либо в связанном состоянии с сернокислотным аэрозолем, находясь внутри и выполняя функцию ядер конденсации или оседая на нем в результате коагуляции.

Высокая эффективность поглощения углеродным аэрозолем солнечной радиации, в том числе в коротковолновой области спектра, и значительная вероятность разрушения озона на поверхности углеродных частиц позволяют связать наблюдаемые долговременные температурные и озоновые аномалии в стратосфере после извержений плинианского типа с наличием углеродных наночастиц вулканогенного происхождения. Проведенные оценки показывают, что наличие углерода в земной коре и магме, а также термические условия в эруптивной колонне при вулканических извержениях не исключают формирования в стратосфере нанодисперсных углеродных частиц со временем жизни до нескольких лет.

До настоящего времени эффект воздействия вулканических извержений на атмосферные и климатические процессы изучен

недостаточно. Недоучет малых по объему (от общего количества) газовых выбросов и продуктов их химических трансформаций не позволяет корректно оценить степень и продолжительность возможных последствий. Очевидно, что необходимы целенаправленные эксперименты по поиску углеродных наноразмерных частиц в стратосфере.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований СО РАН VII.63.3 “Климатические изменения в Арктике и Сибири под воздействием вулканизма”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Angell J. K. // *J. Geophys. Res.* 1997. Vol. 102, No. D8. P. 18.775–18.785.
- 2 Labitzke K., McCormic M. P. // *Geophys. Res. Lett.* 1992. Vol. 19. P. 207–210.
- 3 URL: <http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>
- 4 Черников А. А., Борисов Ю. А., Зуев В. В., Звягинцев А. Н., Крученицкий Г. М., Перов С. П. // Исследование Земли из космоса. 2000. № 6. С. 23–32.
- 5 Sander S. P., Friedl R. R., Barker J. R., Golden D. M., Kurylo M. J., Wine P. H., Abbatt J. P. D., Burkholder J. B., Kolb C. E., Moortgat G. K., Huie R. E., Orkin V. L. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 17.* California: JPL Publication, 2011. 684 p.
- 6 Patterson E. M., Pollard C. O., Galindo I. // *Geophys. Space Res.* 1983. Vol. 10, No. 4. P. 317–330.
- 7 Michel A. E., Usher C. R., Grassian V. H. // *Atm. Environ.* 2003. Vol. 37, No. 23. P. 3201–3211.
- 8 Cadle R. D., Crutzen P. J., Ehhalt D. // *J. Geophys. Res.* 1975. Vol. 80, No. 24. P. 651–662.
- 9 Dlugokencky E. J., Ravishankara A. R. // *Geophys. Res. Lett.* 1992. Vol. 19, No. 1. P. 41–44.
- 10 Зуев В. В. *Лидарный контроль стратосферы.* Новосибирск: Наука, 2004. 306 с.
- 11 Kamm S., Möhler O., Naumann K.-H., Saathoff H., Schurath U. // *Atm. Environ.* 1999. Vol. 33. P. 4651–4661.
- 12 Mather T. A., Pyle D. M., Oppenheimer C. // *Volcanism and the Earth's Atmosphere. Geophys. Monogr. Ser.* 2003. Vol. 139. P. 189–212.
- 13 Hartmann D. L., Mougini-Mark P. J. // *EOS science plan: executive summary / R. Greenstone, M. D. King (Eds.).* Washington, D. C.: NASA, 1999. P. 339–378.
- 14 Martin R. S., Mather T. A., Pyle D. M., Power M., Allen A. G., Aiuppa A., Horwell C. J., Ward E. P. W. // *J. Geophys. Res.* 2008. Vol. 113, No. D17211. P. 1–17.
- 15 Symonds R. B., Rose W. I., Bluth G., Gerlach T. M. // *Rev. Mineral.* 1994. Vol. 30. P. 1–66.
- 16 Жулева Е. В. // *Вестн. КРАУНЦ.* 2011. № 2(18). С. 44–51.
- 17 Сузовикин В. Ф. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI, № 4. С. 92–97.
- 18 Орехов В. С., Субочева М. Ю., Дегтярев А. А., Труфанов Д. Н. *Химическая технология органических веществ: учеб. пособие.* Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. Ч. 4. 80 с.
- 19 Шелдон Р. А. *Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции СО и Н₂* / Пер. с англ. М.: Химия, 1987. 248 с.
- 20 Adam P. J., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L. // *Science.* 2008. Vol. 322, No. 5900. P. 404.
- 21 Liu B. S., Au C. T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. Vol. 244, No. 1. P. 181–195.
- 22 Ивлев Л. С., Довгалюк Ю. А. *Физика атмосферных аэрозольных систем.* СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 194 с.
- 23 Kravitz B., Robock A., Shindell D. T., Miller M. A. // *J. Geophys. Res.* 2012. Vol. 117, No. D09203. P. 1–22.
- 24 URL: <http://www.volcano.si.edu/index.cfm>