МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської та аспірантської підготовки
Кафедра екологічного права і контролю

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

рівень вищої освіти: «магістр»

на тему: «Просторовий розподіл концентрацій озону над територією України»

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕК – 65
Спеціальності 101 «Екологія»
Спеціалізація «Екологічний контроль та аудит»
Марченко Сергій Петрович

Керівник к.геогр.н., доц.
Бургаз Олексій Анатолійович

Рецензент д.геогр.н., доц.
Сєрга Едуард Миколайович

Одеса - 2018

АНОТАЦІЯ

Просторовий розподіл концентрацій озону над територією України

Марченко Сергій Петрович

Ціллю магістерської роботи являється визначення особливостей динаміки загального вмісту озону в атмосфері над територією України за період з 2003 по 2016 рр, шляхом проведення статистичного аналізу.

В магістерській роботі побудовані та проаналізовані поля осереднених значень та середніх квадратичних відхилів загального вмісту озону. Визначена динаміка екстремумів осереднених значень та середніх квадратичних відхилів загального вмісту озону на протязі року.

В магістерській роботі був проведений компонентний аналіз полів середньомісячних значень загального вмісту озону. Отриманий часовий ряд першої головної компоненти. Визначені приховані періодичності в часовому ряді першої головної компоненти полів загального вмісту озону над територією України.

Проведений кореляційний аналіз часових рядів першої головної компоненти полів загального вмісту озону та індексу Північноатлантичного коливання. Визначена тіснота кореляційного зв’язку.

Магістерська кваліфікаційна робота складається з анотації, вступу, трьох розділів, висновків, та списку літератури. Загальний обсяг роботи складає 75 сторінок.

Ключові слова: загальний вміст озону, поля середніх значень, поля середніх квадратичних відхилів, головні компоненти, періодичність часових рядів, Північноатлантичне коливання.

SUMMARY

Spatial Distribution of Ozone Concentrations over the Territory of Ukraine

Sergiy Marchenko

The aim of the master's thesis is to determine the peculiarities of the total ozone content dynamics in the atmosphere over the territory of Ukraine for the period from 2003 to 2016, through statistical analysis.

In the master's thesis fields of averaged values and average quadratic deviations of total ozone content are constructed and analyzed. The dynamics of the averaged values and the mean square deviations extremes of the total ozone content during the year is determined.

In master's thesis component analysis of total ozone content average monthly values fields was conducted. Received time series of the first main component. The latent periodicities in the time series of the first main component of the total ozone fields over the territory of Ukraine are determined.

The correlation analysis of the time series of the first main component of the total ozone content fields and the North Atlantic oscillation index has been carried out. The shortness of the correlation connection is determined.

Master's qualification work consists of abstract, introduction, three chapters, conclusions and list of references. Total volume of work is 75 pages.

Keywords: the total ozone content, the fields of mean values, the fields of mean square deviations, the main components, the frequency of time series, the North Atlantic oscillation.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ…… 7
ВСТУП…….……..…... 8
1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНУ В АТМОСФЕРІ…… 10
1.1 Фотохімічні процеси утворення і руйнування атмосферного озону…….. 19
1.1.1 Кисневий цикл…….. 19
1.1.2 Водневий цикл……. 27
1.1.3 Азотний цикл…… 31
1.2 Руйнування озону фреонами…… 39
2 РОЗПОДІЛ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ОЗОНУ НАД ТЕРИТОРІЄЮ УКРАЇНИ…….. 42
2.1 Характеристика вихідної інформації…… 42
2.2 Алгоритм кореляційного аналізу фізичних полів…… 43
2.3 Структура полів середніх значень та середніх квадратичних відхилень загального вмісту озону…… 48
3 КОМПОНЕНТНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІВ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ОЗОНУ ТА ЇХ ЗВ'ЯЗОК З ЦИРКУЛЯЦІЙНИМИ ПРОЦЕСАМИ ПІВНІЧНОАТЛАНТИЧНОГО РЕГІОНУ……. 54
3.1 Алгоритм компонентного аналізу……. 54
3.2 Виділення прихованих періодичностей у часових рядах…… 60
3.3 Головні компоненти полів загального вмісту озону над територією України……. 63
3.4 Зв'язок загального вмісту озону з циркуляційними процесами над територією України…….. 66
ВИСНОВКИ…… 71
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ…….. 73

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CAMS – Copernicus Atmosphere Monitoring Service;

CIAP – Програма визначення кліматичних впливів;

MACC – Monitoring Atmospheric Composition and Climate;

UNEP – Програма Організації Об'єднаних Націй по навколишньому середовищу;

ВМО – Всесвітня метеорологічна організація;

ВР – вертикальний розподіл;

ГК – головна компонента;

ЗВО – загальний вміст озону;

о.Д. –одиниці Добсона;

ПАК – Північноатлантичне коливання;

СКВ – середні квадратичні відхили;

ХФВ – хлорфторвуглеці.

ВСТУП

У другій половині 1980-х років спочатку в наукових журналах і на конференціях, а потім і в газетах, науково-популярних і суспільно-політичних журналах з'явилися повідомлення про виникнення – озонової «діри» в Антарктиці, що супроводжувалися інтенсивною дискусією як науковою, так і «не науковою». Ці повідомлення, доповнені багатьма чутками, привернули увагу широких мас до проблем атмосферного озону, що давно вже турбував учених і фахівців. Проблеми озону, що відносяться до сучасних глобальних проблем, настільки актуальні, що останніми роками прийнятий ряд міжнародних угод, направлених на їх рішення, – перших в історії людства загальносвітових угод по охороні атмосфери.

Дослідження геологічної історії кисню і озону представляє великий інтерес. Коли в 1970 р. виникла ідея про вплив інжектуємих в повітря стратосферною авіацією оксидів азоту на можливе руйнування шару озону, виявилось, що вона має найближче відношення до проблеми озон – життя. Небезпека ультрафіолетового опіку, якій піддасться при руйнуванні озону біосфера (і все людство), вельми очевидна. Схожу роль в руйнуванні озону, ймовірно, можуть грати і азотні добрива.

У 1974 р. виникло також уявлення про каталітичне руйнування озону хлором, що заноситься в стратосферу фреонами – речовинами, які широко застосовувалися в холодильній і аерозольній техніці. Докладні обчислення, що враховують двовимірні і тривимірні рухи атмосфери, дозволили зробити певні висновки для випадку фреонів, коли сильне убування озону неминуче.

Ці висновки викликали сенсацію. Всесвітня метеорологічна організація виступила в 1976 р. з проектом «Глобального дослідження і моніторингу озону» і рекомендувала країнам – членам ВМО вести регулярні спостереження за озоном для визначення трендів і майбутніх загроз

озоновому щиту і для оцінки можливого впливу змін озону на клімат. Проект енергійно підтримала і Міжнародна комісія з атмосферного озону. У березні 1977 р. це питання було розглянуте в «Програмі Організації Об'єднаних Націй по навколишньому середовищу (UNEP)».

Ідея про небезпеку руйнування шару озону і про її наслідки, призвела до створення в США спеціальної «Програми визначення кліматичних впливів» (CIAP), маючи на увазі під останніми, ефекти викидів стратосферної авіації. З цією метою в 1972 ... 1975 рр. було скликано чотири конференції фахівців з проблем авіації, фізики атмосфери, по забрудненню і озону, і видано три обширні огляди. Аналогічна програма по вивченню наслідків стратосферних польотів (COVOS) була створена у Франції.

Руйнування озону повинне по-різному позначитися в тропічній і помірній зоні на населенні, по-різному пристосованому до надлишку радіації. В результаті ми приходимо як до проблем кліматології радіації, так і до складнішим біологічним і навіть суспільним проблемам.

Розподіл озону сильно залежить від рухів атмосфери. Існує загальна циркуляція озону між тропіками і полярною областю: рухами меншого масштабу озон переноситься в циклонах і струменевих течіях і ін. Описані навіть вторгнення, багатого озоном повітря в нижню тропосферу.

Нерідко спостережувані зміни озону допомагають розпізнати форми рухів повітря в стратосфері. Вони іноді свідчать навіть про зв'язок цих рухів з такими суто тропосферними об’єктами, як фронти. Дослідження фізичних зв’язків озону стало цінне для фахівців з динаміки атмосфери.

У своїй доповіді на сесії МАМФА в 1974 р. в Мельбурні Х. У. Дютш сказав, що, якщо зараз основна увага приділяється вирішенню комбінованої проблеми фотохімії і транспорту озону, в майбутньому перевага віддаватиметься дослідженню залежності між озоном і динамікою стратосфери – складної системи із зворотним зв'язком.

Ціллю магістерської роботи являється визначення особливостей динаміки загального вмісту озону в атмосфері над територією України за

період з 2003 по 2016 рр, шляхом проведення статистичного аналізу.

1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНУ В АТМОСФЕРІ

Найбільш точно в атмосфері Землі визначається загальний вміст озону (ЗВО). Його вимірювання регулярно проводяться з 1957 – 1958рр. на досить широкій мережі станцій. ЗВО (X), це товщина шару озону, приведеного до нормальних тиску і температури. Величина X є сумарною або інтегральною кількісною характеристикою шару озону, іноді замість неї використовують приведену товщину шару озону (Ω). Вона дуже залежить від географічних координат місця спостереження, сезону, часу доби і багатьох процесів, які відбуваються в атмосфері.

Результати спостережень показують, що X великий в полярних широтах північної півкулі і поступово, але нерівномірно, спадає до низьких широт. У березні-червні максимум X спостерігається в полярних широтах. В період з серпня по лютий максимальні значення ЗВО відмічені в широтному поясі 50 – 60° півн. ш., де середньорічні величини X досягають 356 о.Д. На південь X поступово зменшується, а на межі тропічної широтної зони, яка коливається між 28 і 25° півн. ш., виникає розрив значень, на південь від цієї межі X різко зменшується, але стає більш стійким у часі [1].

Розподіл X в тропічній зоні (30° півн. ш. – 30° півд. ш.) досить рівномірний і складає близько 266 о.Д, змінюючись протягом року на 2 – 7% (рис. 1.1).

В південній півкулі з широти 25 – 30° ЗВО зростає до широти 60° і досягає максимуму у смузі 50 – 60°, де його середньорічне значення складає 340 о.Д.

В межах широтних поясів X також нерівномірний, він суттєво залежить від місцевих умов. Навесні зони підвищеного вмісту озону простежуються над Північною Азією і над Канадою. До літа область Сибірського максимуму зникає, а канадський гребінь слабшає. Область

низьких значень озону (улоговина) навесні спостерігається над Північною Африкою та Індією, тут значення ЗВО дуже малі (208 о.Д.).

Влітку глибокий мінімум спостерігається над Середньою Азією. Розрізняються значення X всередині широтних поясів над сушею і океаном, особливо влітку, коли над континентом зменшення вмісту озону досягає 20 і більше о.Д, порівняно з океанічними станціями.

Інформація про середній вміст озону в широтних поясах Землі дозволяє обчислити X як по окремих зонах, так і по півкулях. Так, у середньому за рік у північній півкулі $X = 301$ о.Д, в південній 292 о.Д, а по всій земній кулі 296,9 о.Д.

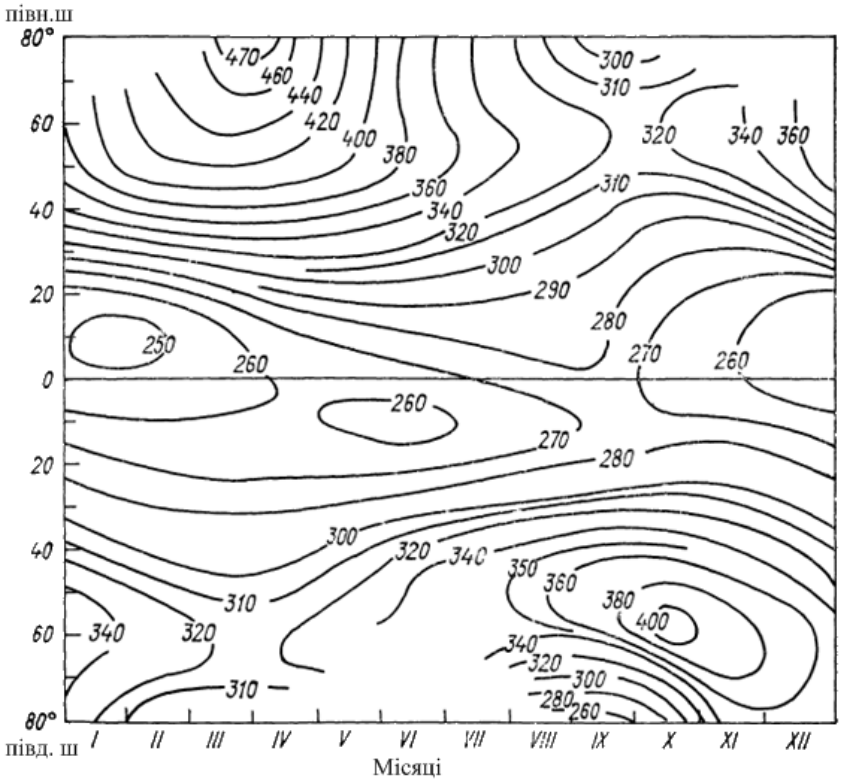

Рис. 1.1 – Зміни ЗВО (в о.Д) на протязі року у широтах обох півкуль [2].

На тропічну зону через її більшу площу припадає близько 45% всього озону, не дивлячись на менший вміст озону в одиничному по площі стовпі повітря (табл. 1.1). В цій області озон мало змінюється по сезонах, його шар відносно високо розміщений в атмосфері. Тут знаходиться основний і постійний резервуар озону для всієї атмосфери.

Мінливість середньодобових значень X в залежності від широти може досягати 150% від середнього значення. За п'ятирічний період на кількох станціях Північної півкулі ЗВО за добу змінювалося 61 раз більш ніж на 120 о.Д і 112 разів міждобова зміна складала від 80 до 120 о.Д. Найчастіше такі зміни X проходять у зоні широт 30 – 40° у весняні місяці [3].

У змінах ЗВО простежуються коливання і більш довгоперіодичні, ніж річні. Так, віднайдені квазідворічні цикли з періодом близько 26 – 30 місяців, які співпадають з квазідворічними змінами температури і напряму вітру в атмосфері тропічних широт. Хвиля змін ЗВО, поширюючись від екватора до полюса, запізнюється на 1 місяць відносно зміни напряму вітру у стратосфері.

Зі всіх характеристик і властивостей атмосферного озону вертикальний розподіл (ВР) останнього найтісніше пов'язаний з фотохімічними процесами його утворення. Він пов'язаний і з тим найважливішим фактом, що озон утворюється в стратосфері і потім руйнується в тропосфері.

Таблиця 1.1 – Відносна кількість озону (%) у атмосфері різних широт [1]

широтний пояс	Півкулі	
	Північна	Південна
0 – 10	14,5	15,1
10 – 20	14,7	14,4
20 – 30	14,1	15,2
30 – 40	15,0	15,4
40 – 50	13,9	14,3
50 – 60	11,8	11,8
60 – 70	8,7	7,7
70 – 80	5,6	4,7
80 – 90	1,8	1,5

Для дослідження фізики атмосферного озону дані про вертикальний розподіл озону є досить цінними, оскільки велика різноманітність кривих ВР, очевидно, залежить від багатьох чинників – як від фотохімічної рівноваги озону, так і від процесів перенесення його в стратосфері і тропосфері.

В цьому розділі для характеристики ВР буде використаний переважно парціальний тиск озону p_3, що виражається в нанобарах. Він майже пропорційний (з точністю до відношення T/T_0) парціальній густині озону ρ_3, що виражається зазвичай в мкг/м^3. У свою чергу густина ρ_3 пропорційна концентрації N_3 молекул озону. Густина 1 мкг/см^3 відповідає $N_3 = 1{,}255 \cdot 10^{10}$ молекул/см^3, і, навпаки, концентрації $N_3 = 10^{11}$ молекул/см^3 відповідає густина 7,968 мкг/м^3.

Іноді буде використовуватись також величина r_3 – відношення суміші, або концентрація, озону в повітрі, що виражається, наприклад, в мкг/г. При цьому $r_3 = 0{,}3474\, N_3 / N_2$, де N_2 – концентрація O_2. Вертикальний розподіл r_3 інший, ніж p_3 або ρ_3. Зокрема, максимум r_3 розташований набагато вище, ніж максимум p_3. Особливо важливо знати розподіл r_3 в тропосфері, де турбулентне перенесення озону визначається саме градієнтом r_3.

У першому наближенні ВР озону схожий на той, який передбачає фотохімічна теорія. Величина p_3 мала в тропосфері, досягає максимуму, який буде позначатись як p_{3m}, в стратосфері на висоті H_m, що у середньому дорівнює 20 – 22 км, і далі поступово убуває вгору приблизно по експоненціальному закону.

Розглядаючи ВР озону, що спостерігались в різних місцях земної кулі, можна намітити чотири типи ВРО [4].

Тип А – тропічний. Високо розташований і однорідний шар озону з $H_m \approx 24 \div 27$ км містить порівняно малу загальну кількість озону X порядку $260 \cdot 10^{-3}$ см (надалі будемо виражати X в одиницях 10^{-3}) (рис. 1.2 а). Цей тип характерний для тропічного поясу до 30 – 35° широти (для тропічної маси повітря).

Тип В – помірний. Розташований на меншій висоті ($H_m = 19 \div 21$ км) і не такий однорідний шар озону містить набагато більше, ніж в тропіках,

кількість озону, $X \approx 340$. Такий шар характерний для помірних широт (рис. 1.2 б).

Тип C – полярний. Шар озону дуже низький ($H_m = 13 \div 15$ км) і потужний, загальна кількість озону в ньому досить значна, нерідко більше 400. Він типовий для полярних широт, особливо в північній півкулі (для арктичного повітря) (рис. 1.2 в).

Тип D – комбінований. При цьому типі одночасно з максимумом p_3 на висоті 19 – 21 км є вторинний максимум p_3 на висоті 11 – 14 км, іноді до 17 км, який іноді більший, ніж основний максимум. При цьому X великий, до 660. Тип D спостерігається як в полярних областях, так іноді і в помірних широтах взимку або весною, при притоку арктичного повітря. На рис. 1.2 г представлений типовий для цього типу розподіл p_3 над Фербенксом (Аляска) 2 березня 1965 р. [4].

При всіх типах A, B, C і D кількість озону в тропосфері порівняно мала (особливо при типі A) і складає всього декілька відсотків від X.

У визначеному місці земної кулі ці типи можуть змінювати один одного. Зокрема, в помірному поясі можуть спостерігатися і полярний тип, і комбінований тип.

Про повторюваність окремих типів ВР озону можна судити з табл. 1.2. У ній вказана повторюваність різних значень H_m над вісьмома пунктами північної і південної півкуль за даними приведених в [5] озонограм окремих підйомів озонозондів за 1963 – 1966 рр.

Розподіл H_m виявляється дуже характерним. Над Фербенксом (Аляска) максимум озону найчастіше знаходиться на висоті 18 – 20 км, але слабкий вторинний максимум повторюваності намічається на висоті 15 – 16 км Це означає, що максимум, відповідний полярному типу C, часом з'являється над Фербенксом. Над станцією Амундсен-Скотт – над Південним полюсом – цей полярний тип з максимумом озону в шарі 16 – 17 км є

пануючими, і лише дуже рідко там відмічаються значення $H_m = 20$ км, які відповідають помірному типу В. Середнє значення H_m тут близько 16,9 км

Інші властивості озону над Бальбоа (9° півн. ш.). Тут частіше всього $H_m = 25 \div 26$ км, як при типі А. Правда, часом і тут H_m зменшується до 22 – 23 км, що, ймовірно, буває викликано приходом повітряних мас з вищих широт.

Невелике число підйомів озонозондів, проведених на о. Кантон (3° півд. ш.) і в Ла-Пасі (16° півд. ш.), також виявляє зміну великих H_m іноді меншими H_m. Над Хіло (Гавайські острови) зрідка з'являється ще нижчий шар озону ($H_m = 17 \div 20$ км), який можна прийняти навіть за ознаку полярного типу ВР.

У помірних широтах, які в табл. 1.2 представлені обсерваторіями Стерлінг (39° півн. ш.) і Пуерто-Монт (41° півд. ш.), значно переважають значення $H_m = 20 \div 21$ км, тобто тут панує тип В. Зрідка і над цими обсерваторіями H_m збільшується до 24 – 25 км, як при типі А.

Обернений зв'язок між X і H_m виявився (табл. 1.3) в помірних і приполярних широтах (Фербенкс, Стерлінг, Пуерто-Монт) влітку і осінню, коли там може відбуватися адвекція як полярного повітря з малим H_m і великим X, так і тропічного повітря з великим H_m і малим X. Взимку слабка залежність цього роду є над Стерлінгом, але відсутня над Фербенксом, де в цей час H_m завжди малі. Мабуть, помірний тип В взимку тут значно переважає інші типи. Дуже цікава і виняткова в цьому відношенні база Амундсен-Скотт. Взимку і весною (червень – листопад) тут малі значення X спостерігаються в низько розташованому шарі озону при малих H_m і навпаки.

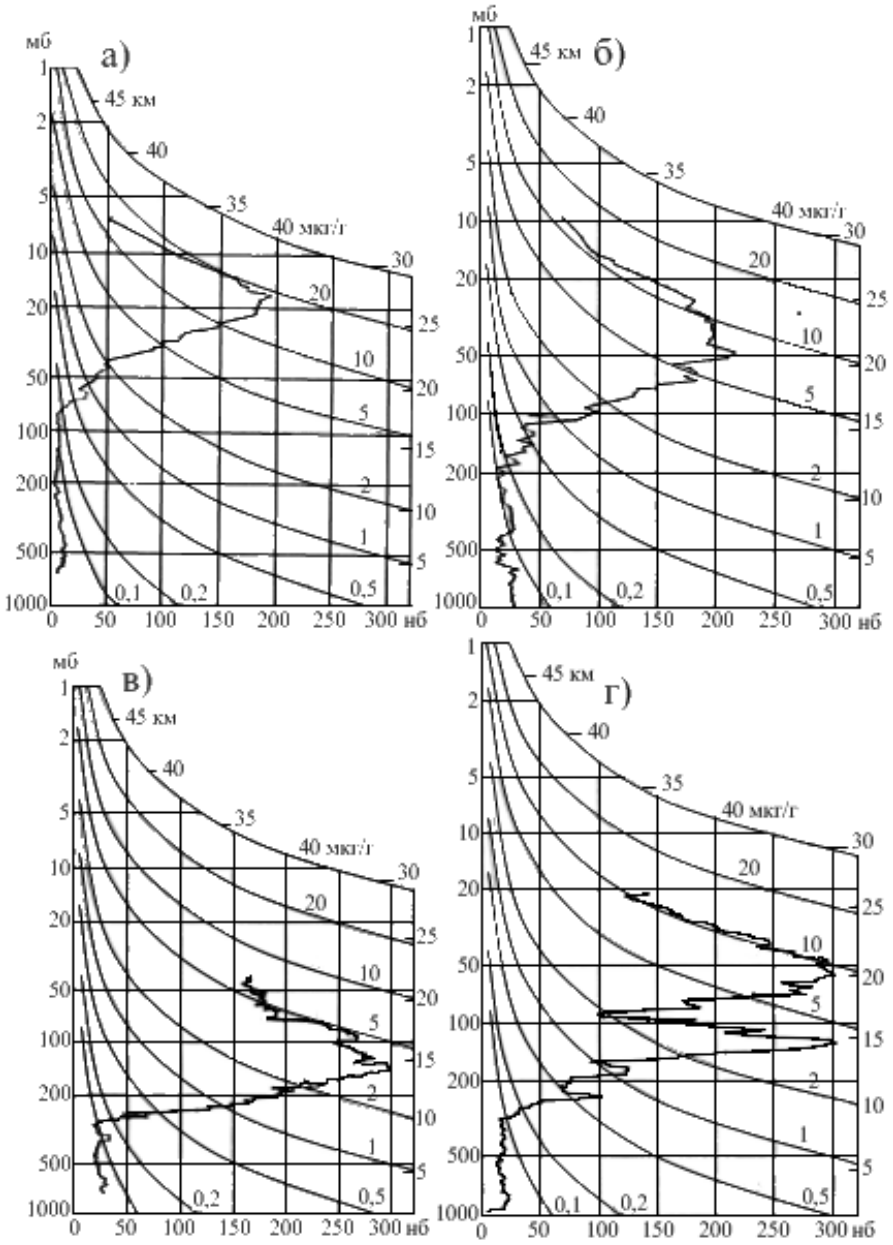

Рис. 1.2 – Типи вертикального розподілу озону [4]:

а) – тропічний тип (Ла-Пас, 10 березня 1965 р.);

б) – помірний тип (Стерлінг, 15 червня 1965 р.);

в) – полярний тип (Берд, 19 листопада 1963 р.);

г) – комбінований тип (Фербенкс, 2 березня 1965 р.).

Таблиця 1.2 показує, що влітку і осінню озон знаходиться тут теж в нижній стратосфері і кількість його мала. Зрідка приток повітря з нижчих широт до Південного полюса підвищує над базою Амундсен-Скотт і X, і H_m, створюючи незвичайну позитивну кореляцію між цими двома змінними.

Таблиця 1.2 – Повторюваність значень H_m (– N загальна кількість використаних підйомів) [4]

Обсерваторія	φ	H_m, км																	N
		11 – 12	12 – 13	13 – 14	14 – 15	15 – 16	16 – 17	17 – 18	18 – 19	19 – 20	20 – 21	21 – 22	22 – 23	23 – 24	24 – 25	25 – 26	26 – 27	27 – 28	
Фербенкс	65° півн	0	0	0	4	7	6	11	26	20	5	4	2	0	0	0	0	0	80
Стерлінг	39	0	0	0	0	1	3	3	11	29	47	22	20	7	5	0	0	0	148
Хіло	20	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	4	2	4	1	3	0	17
Бальбоа	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	10	7	5	15	8	2	50
о. Кантон	3° півд	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	5	8	5	5	6	0	30
Ла-Пас	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	1	2	1	1	0	10
Пуерто-Монт	41	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	5	4	3	1	0	0	0	21
Амундсен-Скотт	90	1	0	2	5	9	20	11	7	6	4	3	0	0	0	0	0	0	68

Таблиця 1.3 – Середня висота H_m (км) максимуму озону при різних значеннях загального вмісту озону X [4]

Обсерваторія	X (в 10^{-3} см), км												
	450 – 499	400 – 449	350 –399	300 – 349	250 – 299	200 – 249	500 – 549	450 – 499	400 – 449	350 –399	300 – 349	250 – 299	200 – 249
	Червень – листопад						Груд гру – травень						
Фербенкс	–	–	18,1	18,4	19,5	–	17,9	18,6	18,3	18,3	17,3		–
Стерлінг	–	19,8	21,0	21,7	21,9	–	15,3	–	19,7	20,0	20,1	19,0	–
Хіло	–	–	–	23,9	23,2	–	–	–	–	–	–	–	–
Бальбоа	–	–	–	–	24,0	24,8	–	–	–	–	–	–	24,5
о. Кантон	–	–	–	–	26,2	24,3	–	–	–	–	–	–	–
Ла-Пас	–	–	–	–	24,2	24,6	–	–	–	–	–	–	–
Пуерто-Монт	–	–	–	21,1	–	–	–	–	–	20,6	22,5	21,9	–
Амундсен-Скотт	19,3	20,6	18,3	18,4	16,6	18,4	–	–	–	16,6	16,5	17,1	–

1.1 Фотохімічні процеси утворення і руйнування атмосферного озону

Сучасне розуміння властивостей озонного шару, засновано на знанні реакцій, що призводять до утворення і руйнування озону і на обліку потоків повітря, що переносять його; горизонтальних і вертикальних. Для того, щоб оцінити роль обох чинників, слід достатньо акуратно знати швидкість цих реакцій, так само як масштаби і швидкість атмосферних течій.

Тому сучасне дослідження озону атмосфери засноване на розробці деяких фотохімічних – динамічних моделей і на порівнянні їх із спостережуваним розподілом озону, його залежністю від пори року, синоптичних процесів і т. п.

1.1.1 Кисневий цикл

Розглянемо цей цикл для всієї озоносфери, у тому числі й нижньої термосфери. Цикл включає наступні основні процеси і реакції [5]:

$$O_2 + h\nu \xrightarrow{I_2^*} O(^3P) + O(^1D) \quad \lambda < 175 \text{ нм} \tag{1.1}$$

$$\xrightarrow{I} O(^3P) + O(^3P) \quad \lambda < 242{,}4 \text{ нм}$$

$$O + O_2 + M \xrightarrow{k} O_3 + M\,, \tag{1.2}$$

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{I_3^*} O_2(^1\Delta_g) + O(^1D) \quad \lambda < 310 \text{ нм} \tag{1.3}$$

$$\xrightarrow{I_3} O_2(\Sigma^-{}_g) + O(^3P) \quad \lambda < 1180 \text{ нм}$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2 \tag{1.4}$$

$$O + O + M \xrightarrow{k_3} O_2 + M \tag{1.5}$$

$$O(^1D) + M \xrightarrow{k_q} O(^3P) + M \tag{1.6}$$

Константи реакцій (1.2), (1.5), (1.6), взагалі кажучи, залежать від природи частинки M. Тому для атмосферного повітря, що складається з i сортів частинок, під k_m тут і надалі можна розуміти деяку ефективну величину, що визначається через індивідуальні константи k_{mi} i-того сорту частинок і числову концентрацію останніх N_i (або об'ємний вміст у відносних величинах α_i):

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_{mi} N_i}{\sum_{i=1}^{n} N_i} = \sum_{i=1}^{i} k_{mi} \alpha_i$$

Складаючи баланс руйнування та появи атомів N_1 та молекул кисню N_2 та озону N_3 ми отримаємо наступні рівняння для процесів, що не встановились у «чистому» повітрі (що складається з O_2, N_2, O_3, O), розуміючи під N_i концентрацію відповідного алотропічного з'єднання кисню, а під N – суму концентрацій часток усіх сортів в см$^{-3}$ [5]:

$$\frac{dN_2}{dt} + I_2 N_2 + k_2 N_1 N_2 N = k_2 N_1^2 N = 2k_3 N_1 N_3 + I_3 N_3 \tag{1.7}$$

$$\frac{dN_1}{dt} + 2k_1 N_1^2 N + k_2 N_1 N_2 N + k_3 N_1 N_3 = 2I_2 N_2 + I_3 N_3 \tag{1.8}$$

$$\frac{dN_3}{dt} + I_3 N_3 + k_3 N_1 N_3 = k_2 N_1 N_2 N \tag{1.9}$$

Сума (1.8) і (1.9) приводить до:

$$\frac{1}{2}\frac{d(N_1 + N_3)}{dt} + k_3 N_1 N_3 + k_1 N_1 N = I_2 N_2 \tag{1.10}$$

Тут під I розуміється сума $I + I^*$. Суму $N_1 + N_1^* + N_3$ часто називають «непарним» киснем і позначають O_x.

Розв'язок (1.9) відносно N_1 після підстановки N_1 в (1.10) і деяких перетворень, дає вираз для N_3:

$$\left[N_3\right]_e = N_2\left[\frac{I_2 / I_3 k N_2 N(1-x)^2}{I_3 k_1 / k_2 k_3 + N_2 N(1-x)}\right]^1 \tag{1.11}$$

де, $k = k_2 / k_3$ – відношення констант реакцій, утворення і руйнування озону, які помітно залежать від температури. У стратосфері величина x мала, але в мезосфері вона поступово зростає приблизно до 0,1 на висоті 80 км і 0,5 – на висоті 90 км

Для аналізу поведінки O_x атмосферу розділяють на дві частини умовною межею. Для області нижче за цю межу $N_3 >> I_3 k_1 k_2 k_3$ і (1.11) спрощується:

$$\left[N_3\right]_e^2 = \frac{k_2}{k_3} N N_2^2 \frac{I_2}{I_3} \tag{1.12}$$

Процеси встановлення фотохімічної рівноваги для атомів $O(^3P)$ і $O(^1D)$ визначаються рівняннями:

$$\frac{dN_1}{dt} + k_2 N_2 N N_1 = 2 I_2 N_2 + I_3 N_3 \tag{1.13}$$

$$\frac{dN_1^*}{dt} + k_q N N_1^* = I_2^* N_2 + I_3^* N_3 \tag{1.14}$$

Причому в реальних умовах «квазірівноваги» перші члени в правих частинах рівняння завжди істотно менші, ніж другі. Для оцінок часу встановлення квазірівноважних концентрацій отримані наступні формули [5]:

$$t_1 = \frac{1}{k_2 N_2 N} \approx 2\frac{T^4 \cdot 10^{-10}}{p^2}; \qquad t_1^* = \frac{1}{k_q N} \approx \frac{6 \cdot 10^{-}}{p},$$

де p – тиск повітря в паскалях. На рівні стратопаузи $t_1 \approx 1$ с, $t_1^* \approx 10^{-5}$ с. Таким чином, атоми кисню швидко «підлаштовуються» під озон, вміст якого може сильно відрізнятися від $[N_3]_e$. В умовах рівноваги

$$N_1 = \frac{2I_2 N_2 + I_3 N_3}{k_2 N_2 N + k_3 N_3}, \tag{1.15}$$

$$N_1^* = \frac{I_2^* N_2 + I_3^* N_3}{k_q N}. \tag{1.16}$$

Підстановка виразу (1.15) в (1.10), після знехтування малими членами, дає вираз

$$\frac{dN_3}{dt} + \frac{2k_3 I_3 N_3^2}{k_2 N_2 N} = 2I_2 N_2 \tag{1.17}$$

Визначаючи час t_3 становлення концентрації озону, рівної 50% від його фотохімічно-рівноважної величини (1.12), отримаємо

$$t_3 = \frac{\ln 3 [N_3]_e}{4 I_2 N_2} \approx 0{,}275 \frac{[N_3]_e}{I_2 N_2}. \tag{1.18}$$

При цьому, очевидно, вважається, що початковий вміст дорівнював нулю. Якщо, наприклад, взяти початковий вміст рівним половині значення при фотохімічній рівновазі $[N_3]_e$ то за t_3 буде досягнуто 80% від $[N_3]_e$ і т.д. Формула (1.18) разом зі спрощеною формулою (1.12) була отримана та використана Ніколе [6] для розрахунку висотних профілів N_3 та t_3 при різних зенітних кутах Сонця для висот менших 55 км (рис. 1.1.). Величина t_3 складає близько 10^4 с на 50 км, збільшуючись вглиб стратосфери до 10^5 с на

40 км і складаючи майже 100 днів на 30 км На рис. 1.1. представлені також результати розрахунків N_1 та N_3 в чистому повітрі, що виконані Грідчиним для мезосфери та термосфери [7]. Відмінною рисою цього розрахунку являється використання одновимірної моделі, в якій враховані процеси дифузії, включаючи турбулентну.

У освітленій Сонцем атмосфері час встановлення рівноваги на рівні 50% від

$$[N_1]_e = \left[\frac{I_2 N_2}{k_1 N \left(1 + \frac{k_3 k_2 N_2}{k_1 I_3} \right)} \right] \tag{1.19}$$

складає

$$t_1(50\%) = 0,275 \frac{[N_1]_e}{I_2 N_2}$$

змінюючись від сотень годин на висоті 90 км до 8 год. на 70 км [5].

Якщо підставити у формулу (1.19) відповідні значення коефіцієнтів для рівня 100 км, то отримаємо $[N_1]_e < N_2$ що говорить про необхідність розгляду в схемі Чепмена процесів дисоціації (1.1). Рішення (1.7) має вигляд:

$$N_2 = N_2^0 e^{-It} + \frac{k_1 N N_1^2}{I_2} \left(1 - e^{-I_2 t} \right), \tag{1.20}$$

де N_2 – концентрація для $t = 0$, а I_2 є сума $I_2 + I_2^*$.

Розрахунок $t_{2dis} = 1/I_2$ для 100 км дає величину приблизно $3 \cdot 10^6$ с = 35 діб = 70 днів з 12-годинною освітленістю кожен. При нульовій оптичній товщі $I_2 \approx 10^{-6}$ с і $t_{2dis} \approx 20$ днів. Таким чином, для встановлення фотохімічної рівноваги в термосфері потрібний достатньо великий час. Тому

необхідно врахувати рух і дифузію, які повинні створювати вертикальні потоки атомів O вниз і молекул O_3 уверх.

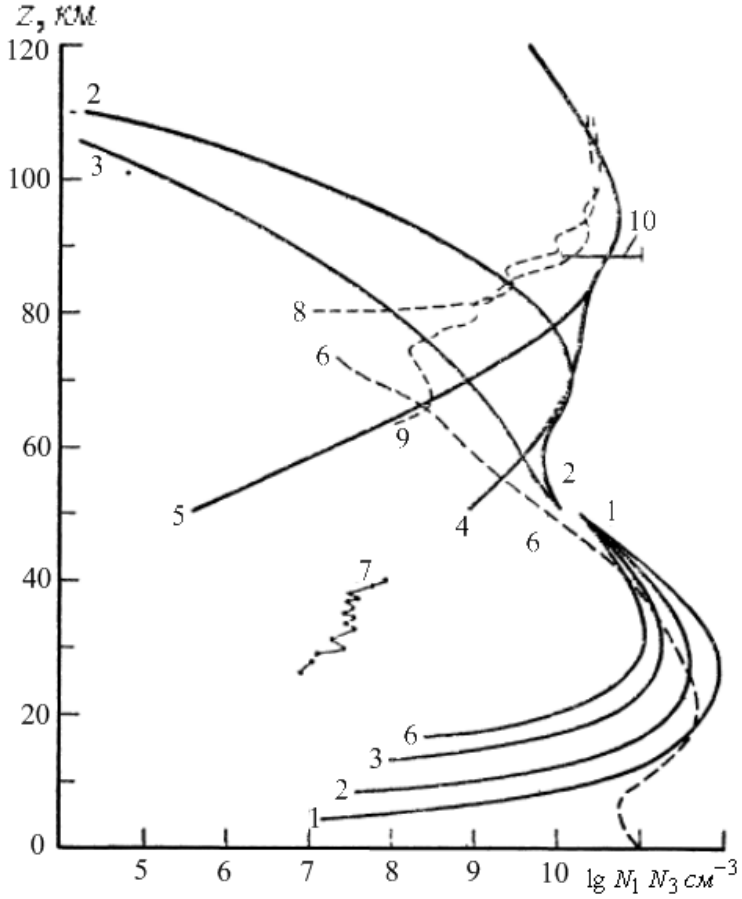

Рис 1.3 – Висотні профілі концентрації атомарного кисню N_1 і озону N_3 по фотохімічній теорії Чепмена для киснево-азотної атмосфери і деякі результати вимірювань N_1 і N_3:

1 – результати розрахунків N_3 для різних Z без урахування дифузії по [6];

2 (ніч) 3 (день) – N_3 з урахуванням дифузії по [8];

4 (ніч) 5 (день) – N_1 без урахування дифузії по [8];

6 – емпірична модель N_3 для середніх широт;

7 – результати денних вимірювань N_1 [8];

8 (ніч) 9 (день) – результати вимірювань N_1 [8];

10 – за даними експериментів [8].

На рис. 1.3 криві для денних і нічних умов взяті по одновимірній самоузгодженій моделі для «чистої» (O_2, N_2, O_3, O) мезотермосфери (50 – 500 км), розробленою Грідчиним і ін. [8]. Розрахунок зроблений для області екватора в період рівнодення. Автори врахували молекулярні і турбулентні процеси вертикального переносу для всіх компонент, окрім озону (останній, як зазначалось, швидко підстроюється до атомарного кисню).

Для оцінки часу рекомбінації атомів кисню вночі застосовується розв'язок рівняння (1.8):

$$N_1 = \frac{N_1^0}{1 - 2k_1 \Lambda \Lambda_1^0 t},$$

з якого виходить

$$N_{1r} = \frac{n-1}{2k_1 \Lambda_1^0 \Lambda}$$

– характерний час, необхідний для спаду первинної концентрації $N_1^0(t-0)$ в n разів.

Використовуючи модельні розрахунки N_1 можна оцінити t при $n = 2$ на різних висотах в нічних умовах. Вони дорівнюють:

H км	110	100	90	80	70	60
t с	10^8	$3 \cdot 10^7$	$1{,}2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^5$	$1{,}6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$

При розрахунку глобального утворення O_3 з урахуванням тільки кисневих реакцій, виходить величезний його надлишок. Виявилось, що реакція (1.4) вирішує утворення тільки близько 20% озону, а перенесення озону через тропопаузу складає всього біля 1%. Таким чином, повинні існувати додаткові реакції, що приводять до руйнування O_3. Цей ефект

повинен бути істотним навіть при відносно малому вмісті інших газів. Так розвинулося уявлення про гази-каталізатори, що беруть участь в таких циклах реакцій з озоном, при яких вони знов відновлюються, пройшовши ланцюг хімічних перетворень [9].

Слід зазначити, що початкова речовина – каталізатор повинен мати фотохімічне походження, обумовлене першоджерелом – сонячною радіацією. З іншого боку, самі фотони останньої можуть брати участь в такому, наприклад, каталітичному циклі [9]:

$$\left.\begin{array}{l} X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \\ XO + O_3 \rightarrow XO_2 + O_2 \\ XO_2 + hv \rightarrow X + O_2 \end{array}\right\} 2O_3 + hv \rightarrow 3O_2 \qquad (1.21)$$

Ефективність того або іншого каталізатора в атмосфері визначається декількома чинниками: його вмістом, швидкістю його взаємодії з озоном і атомарним киснем – «непарним» киснем, що визначає їх загибель, і, нарешті, швидкістю його вибування з циклу. Відношення другого чинника до третього називається довжиною ланцюга в ланцюговому механізмі руйнування озону v_x і означає число частинок непарного кисню O_x зруйнованих однією частинкою каталізатора X. У разі кисневого циклу Чепмена каталізатором є атом O і

$$v_{O\lambda} = \frac{2k_3(O)(O_3)}{2k_3(O)(O_3)} = 1$$

Для інших речовин (з’єднань азоту, хлору, водню та ін.) v_x може досягати значень порядку 10^7. Довжина ланцюга в такому випадку визначається вже не хімічними реакціями, а його обрив пов'язаний з фізичними процесами турбулентної дифузії, яка видаляє X із стратосфери. «Фізичний» розрив ланцюга можна характеризувати величиною $1/\tau = K_z H^{-2}$ де $H = kT/mg$ – висота однорідної атмосфери, а K_z – важливий визначаючий параметр будь-

якої одновимірної моделі озоносфери – коефіцієнт турбулентної дифузії. Цей параметр визначається, наприклад, по розподілу деяких інших складових (CH_4, N_2O, H_2), концентрація яких залежить також від фотохімічних реакцій. Поняття про характерний час τ перебування домішки в даному шарі вперше було введено Леттау [10]. В тропосфері $H \approx 7$ км, $K_z = 2 \cdot 10^5$ см^2·с$^{-1}$ і τ – порядку одного місяця. У відносно спокійній стратосфері $H \approx 6{,}5$ км, $10^3 < K_z < 10^4$ см^2·с$^{-1}$ і 1 *рік* $< \tau <$ 2 *роки*.

Таким чином, в модельних розрахунках озоносфери величезна роль належить атмосферним динамічним чинникам.

1.1.2 Водневий цикл

Водневий цикл, менш істотний для прямого руйнування озону в стратосфері (де він руйнує близько 10% озону), стає переважаючим в мезосфері і нижній термосфері. Історія відкриття циклу почалася в 1950 р., коли В. І. Красовський і Дж Мейнел показали, що гідроксил OH є джерелом інтенсивного інфрачервоного випромінювання нічного неба. Це наштовхнуло Бейтса і Ніколе [11] на необхідність вивчення фотохімії вологого повітря. У тому ж 1950 р. вони вказали на важливу роль водневих складових H і OH як каталізаторів хімічних реакцій в мезосфері [11]. Джерелом H і OH в атмосфері є фотоліз H_2O з основною реакцією:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH \ \ (\lambda < 242 \text{ нм})$$

У роботі Р. Кейдла [12] в 1964 г було відмічено, що такі частинки можуть з'являтися унаслідок реакцій $O(^1D)$ з метаном, водою і воднем, особливо нижче 60 км. Хемпсон [12] запропонував в 1965 р. враховувати додатковий до класичного каталітичний ланцюг реакцій для стратосфери:

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \tag{1.22}$$

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2 \tag{1.23}$$

підсумком яких є:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

Ця ідея була використана потім Хантом безпосередньо для розрахунків профілю озону [12]. Значення константи реакції (1.23), використане ним (10^{-14}), довгий час вважалося дуже низьким, щоб пояснити особливості розподілу озону в стратосфері. Лабораторні експерименти дали ще нижчі значення цієї константи ($10^{-15}\ldots10^{-16}$), що, проте, не зменшує ролі даної реакції. Вище 40 км необхідно врахувати наступні ланцюги реакцій:

$$\begin{aligned} &OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2, \\ &HO_2 + O \rightarrow OH + O_2, \\ &OH + O \rightarrow H + O_2, \\ &H + O_3 \rightarrow OH + O_2. \end{aligned} \tag{1.24}$$

Сучасні дані про розподіл водяної пари, метану і молекулярного водню в атмосфері показують, що джерелом радикала OH в стратосфері є наступні реакції:

$$\left.\begin{matrix} H_2O \\ CH_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} + O(^1D) \xrightarrow{a_{1i}} OH + \left\{\begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right. \quad a_{1i} = \left\{\begin{matrix} 2,3 \\ 1,4 \\ 1,0 \end{matrix}\right\} \times 10^{-10} \tag{1.25}$$

Таким чином, наявність $O(^1D)$ в стратосфері (фотоліз $O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$) забезпечує постійне утворення радикалу OH на протязі дня. Джерелом трьох означених газів являється земна поверхня. Дифундуючи через повітря вгору, вони проникають і в стратосферу. Метан утворюється головним чином

бактеріями в болотах та озерах. Атомарний водень H, радикал перекису водню пергідроксил HO_2 та гідроксил HO зазнають швидких взаємних перетворень за участю атому кисню O. При цьому їх концентрація прагне до рівноважного стану. Для повноти дослідження необхідно було б ввести у розгляд і такі компоненти, як H_2O_2, NO_2 і HNO_3, однак оцінки показують, що їх вплив на розподіл основних компонент OH та HO невеликий. Лише біля тропопаузи слід врахувати реакції з NO і CO:

$$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH,$$
$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H.$$

Обрив ланцюгів у водневих циклах відбувається головним чином при взаємодії

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2, \tag{1.26}$$

що супроводжується утворенням молекул води, яка може переходити із стратосфери в тропосферу. Ця реакція і її швидкість є одним з вельми важливих (і чутливих) факторів фотохімії стратосфери і, отже, фотохімії озону. Швидкість цієї реакції велика – $10^{-10}\ldots10^{-11}$.

Вода утворюється також при реакції двох радикалів OH:

$$OH + OH \rightarrow H_2O + O \tag{1.27}$$

але швидкість цієї реакції менша ($2\cdot10^{-12}$).

Загальний аналіз основних реакцій за участю водневих з'єднань дозволив М. Ніколе [2] скласти наступне співвідношення:

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_5[O] + a_{36}[CO]}{a_7[O] + a_{26}[NO] + a_{6b}[O_3]} \times$$
$$\times \left[\frac{a_1[M][O_2]}{a_1[M][O_2] + a_2[O_3]} + \frac{a_6[O_3]}{a_5[O] + a_{36}[CO]} \right]. \quad (1.28)$$

На висотах, близьких до стратопаузи, вираз (1.28) спрощується:

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_5}{a_7} \cdot \frac{a_1[M][O_2]}{a_1[M][O_2] + a_2[O_3]} \quad (1.29)$$

Для мезосфери використовувались наступні вирази, що зв'язують, HO_2 і H:

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{[HO_2]}{[H]} \frac{a_5[O]}{a_1[O_2][M] + a_2[O_3]}, \quad (1.30)$$

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_1[O_2][M] + a_6[O_3]\{a_1[O_2][M] + O_2[O_3]\} / a_5[O]}{a_7[O]}. \quad (1.31)$$

Для середньої стратосфери

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_6}{a_{6b}},$$

а поблизу тропопаузи

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_{36}[CO] + a_6[O_3]}{a_{26}[NO] + a_{6b}[O_3]}.$$

Експериментальні дані визначення HO_x в озоносфері надзвичайно мізерні. Вимірювання концентрації (OH), зроблені Андерсоном в інтервалі висот 45 – 60 км, дав значення близько $5 \cdot 10^6$ см$^{-3}$. У роботі [13] є посилання на пізніші дані Андерсона і Девіса, згідно яким:

Висота, км	7	12	30	40	45	55
$[OH]$ см$^{-3}$	$2\cdot10^6$	$(4\pm2\cdot10^6)$	$3\cdot10^6$	$2\cdot10^6$	10^7	10^7

При цьому відмічено, що більшість даних Андерсона отримана при великих зенітних кутах Сонця, а дані Девіса – при малих.

Дуже важливі систематичні спостереження за вмістом водяної пари в стратосфері, оскільки вода – основне джерело OH по реакції (1.25). Єдиний довготривалий ряд вимірювань концентрації H_2O в нижній стратосфері (14 – 26 км), виконаних в США [13], виявляє збільшення в стратосфері кількості водяної пари на 50% між 1964 і 1969 рр., невелика зміна його між 1970 і 1974 рр. і різке падіння починаючи з 1974 р.

1.1.3 Азотний цикл

На початку 1968 р. В. Н. Конашонок [11] проаналізував основні невідповідності між теоретичними і експериментальними даними про озон і зробив висновок про існування додаткового спаду озону в шарі до 50 км за рахунок присутності в атмосфері малих домішок, включаючи оксиди азоту, NO NO_2 і їх реакцій з атомарним киснем.

Г. П. Гущин [12] розглянув питання про стаціонарну і нестаціонарну концентрацію озону в атмосфері, що містить оксиди азоту NO, додавши до класичних реакцій Чепмена (1.1) – (1.5) реакції (1.34), (1.35) і фотоліз NO_2. За його розрахунками, в стаціонарних умовах на висоті 20 км зменшення густини озону повинне складати близько 50% в порівнянні з класичною рівноважною концентрацією. Вище 25 км впливом оксидів азоту на фотохімію озону, як стверджує Гущин, можна знехтувати. Відзначимо, проте, що дані про вміст NO і NO_2 в стратосфері в ту пору (до 1973 р.) майже відсутні.

У 1970 р. П. Крутцен висловив думку, що баланс озону в стратосфері дуже сильно залежить від оксидів азоту, що утворюються за рахунок

окислення закису азоту, що виділяється на поверхні Землі [13]. Услід за цим Джонстон привернув загальну увагу, вказавши на потенційну небезпеку часткового руйнування озоносфери унаслідок розвитку надзвукової авіації, що забруднює стратосферу оксидами азоту [13]. Закис азоту утворюється завдяки діяльності мікроорганізмів в ґрунті і океані (денітрифікація). Газ цей порівняно інертний і дифундує вгору через тропосферу в стратосферу. У стратосфері він розпадається при реакції

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO, \tag{1.32}$$

паралельно з якою йде реакція

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2. \tag{1.33}$$

Швидкості цих реакцій приблизно однакові і константи їх мають значення порядку $5 \cdot 10^{-11}$ [13]. Вертикальний розподіл молекул N_2O контролюється також процесом фотодисоціації:

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$$

(і реакціями (1.32), (1.37)) і досить сильно залежить від параметра вертикального перемішування K_z.

Окисел азоту – сильний каталізатор розпаду озону:

$$NO + O_3 \xrightarrow{b_4} NO_2 + O_2 \tag{1.34}$$

$$NO_2 + O \xrightarrow{b_3} NO + O_2 \tag{1.35}$$

$b_4 = 2{,}1 \cdot 10^{-12} \exp(-1450/T)$ см$^{-3}$·с$^{-1}$; $b_3 = 9{,}12 \cdot 10^{-12}$ см$^{-3}$·с$^{-1}$ і майже не залежить від T при $235 - 350\,K$.

У освітленій Сонцем атмосфері NO_2 дисоціює:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)\ (\lambda < 405\ \text{нм})$$

Відповідний коефіцієнт фотодисоціації I_{NO_2} близький до 10^{-2} с$^{-1}$ в мезосфері і верхній стратосфері і зменшується на рівні 15 км до $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, тобто константа часу цього процесу близько 2 хв. Отже, в умовах рівноваги

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{b_4[O_3]}{I_{NO_2} + b_3[O]}. \tag{1.36}$$

У середній і нижній стратосфері, відношення (1.36) прямо пропорційне концентрації озону:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{b_4}{I_{NO_2}}[O_3] \tag{1.37}$$

Вище 35 км $b_3[O] >> I_{NO_2}$ і це відношення (1.36) вже практично не залежить від $[O_3]$:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{b_4 k_2 [M][O_2]}{b_4 I_3} \tag{1.38}$$

Як показує розрахунок, максимум $[NO]/[NO_2] \approx 3$ знаходиться над тропічною зоною (± 20° широти) на висоті близько 14 км (± 2 км). Це відношення зменшується до полюсів як в зимовій, так і в літній півкулі до 0,3 – 0,5 в шарі 0 – 20 км і залишається близьким до 1 в шарі 20 – 30 км У верхній стратосфері значення відношення зростає, досягаючи 4 на 40 км і 50 на 50 км [5].

Розглянута вище схема азотного циклу являється спрощеною. У дійсності співвідношення $[NO_2]/[NO]$ може залежати від швидких реакцій $NO + H_2O \rightarrow NO_2 + OH$, $NO + ClO \rightarrow NO_2 + Cl_2$, константи яких мають порядок 10^{-11} см$^{-3}$·с. В цьому випадку в чисельнику правої частини (1.36) будуть два додаткових члени $[HO_2]b_{NO+HO_2}$ та $[ClO]b_{NO+ClO}$. Якщо прийняти, наприклад, для висоти 30 км $[ClO] = 5 \cdot 10^8$ см$^{-3}$ то $[NO_2]/[NO]$ буде майже в 20 раз більше, ніж без врахування додаткових реакцій.

Обрив ланцюга азотного циклу відбувається, зокрема, при реакції двоокису азоту з радикалом гідроксилу:

$$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M\,, \tag{1.39}$$

константа якої дорівнює:

$$b_{22}\frac{5 \cdot 10^{-12}[M]}{2{,}5 \cdot 10^{18} + [M]} \quad \text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Азотна кислота, що утворюється, може дифундувати в тропосферу і швидко вимиватися звідти. Для балансу HNO_3 важливі в подальшому реакція:

$$HNO_3 + OH \xrightarrow{b_{27}} H_2O + NO_3 \qquad (b_{27} = 8 \cdot 10^{-14}\,\text{см}^3\cdot\text{с}) \tag{1.40}$$

і процес фотолізу при $\lambda < 588$ нм:

$$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2\,, \qquad I_{HNO_3} = 10^{-4}\ c^{-1} \tag{1.41}$$

В умовах фотохімічної квазірівноваги відношення

$$\frac{[HNO_3]}{[NO_2]} = \frac{b_{22}[M][OH]}{I_{HNO_3} + b_{27}[OH]} \tag{1.42}$$

приблизно дорівнює 1 на 25 км, збільшуючись до 10 (на висоті 10 – 15 км на широті 60 – 70° взимку) і до 5 (на цих же широтах і висотах влітку). Вище 25 км відношення швидко зменшується до 0,03 на 40 км на всіх широтах, за винятком широт, більших 50° взимку, де воно має порядок 0,1.

Важлива роль атомарного азоту для фотохімії термосфери і частково мезосфери була відмічена М. Ніколе [12] і А. Д. Даніловим [13]. Відповідні реакції в застосуванні до озоносфери мають вид:

$$N + NO \xrightarrow{b_6} N_2 + O \quad (b_6 = 8{,}2 \cdot 10^{-11} \exp(-410/T)), \tag{1.43}$$

$$N + O_2 \xrightarrow{b_7} NO + O \quad b_7 = 5{,}5 \cdot 10^{-12} \exp(-3200/T), \tag{1.44}$$

$$NO + hv \rightarrow N + O \ (\lambda \approx 191{,}2 \text{ нм}). \tag{1.45}$$

Швидкості фотодисоціації, викликані радіацією Сонця, вказані в табл. 1.4.

У стратосфері концентрація атомів азоту дорівнює:

$$[N] = \frac{[NO] I_{NO} + P(N)}{b_6[NO] + b_7[O_2]}, \tag{1.46}$$

де $P(N)$ – потужність додаткового до фотодисоціації джерела атомів N.

Таблиця 1.4 – Швидкість фотодисоціації окислу азоту на різних висотах [13]

Висота, км	I_{NO} с$^{-1}$	Висота, км	I_{NO} с$^{-1}$
100	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	60	$7 \cdot 10^{-6}$
90	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	50	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
80	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	40	$7 \cdot 10^{-7}$
70	10^{-5}	30	$3 \cdot 10^{-8}$

Рівняння балансу для окислу азоту записується таким чином:

$$\frac{d[NO]}{dt}+[NO](I_{NO}+b_6[N])=b_7[O_2][N]+P(NO)$$

$$P(NO)=2\cdot 10^{-10}[N_2O]\cdot\left[O(^1D)\right] \qquad (1.47)$$

Швидкість зміни концентрації «непарного» азоту ($NO, NO_2, NO_3, N, HNO_3,\ HNO_2$), що в основному визначається трьома компонентами [14]

$$NO+NO_2+HNO_3\rightarrow NO_x$$

може бути записана у вигляді:

$$\frac{d[NO_x]}{dt}+\frac{2b_6I_{NO}[NO_x]^2}{R(b_6[NO_x]+Rb_7[O_2]}=\frac{Rb_7[O_2]-b_6[NO_x]}{Rb_7[O_2]+b_6[NO_x]}P(N)+P(NO),$$

де

$$R=\frac{[NO_x]}{[NO]}=1+\frac{[NO_2]}{[NO]}+\frac{[HNO_3]}{[NO]}.$$

Останні члени в цьому виразі обчислюються з вже відомих співвідношень (1.36) – (1.28) і (1.42).

Треба пам'ятати, що існує постійне джерело атомів азоту – галактичні космічні промені, що проникають до самих нижніх шарів атмосфери. Відповідний максимум $P(N)=40$ см$^{-3}$·с$^{-1}$ лежить на висотах від 13 до 15 км над геомагнітними широтами, більшими за 60°. Це дає сумарний внесок по всіх висотах, рівний $(5\pm1)\cdot10^7$ см$^{-2}$·с$^{-1}$ для магнітно-полярних областей і $3\cdot10^7$ см$^{-2}$·с$^{-1}$ для тропічних. Амплітуда модуляції, пов'язана з 11-річним циклом сонячної активності, досягає 12 см$^{-2}$·с$^{-1}$ для висот (15±2) км на геомагнітних широтах, більших за 60°. Існує гіпотеза, по якій 11-річні

варіації загального вмісту озону пояснюються цією модуляцією. Проте поставлений для її перевірки чисельний експеримент Рао-Вуппутурі [15] для двовимірної моделі з урахуванням всіх циклів (окрім галоїдного) виявив лише незначне (менше 1%) зменшення відношення суміші озону в нижній полярній стратосфері в результаті широтно-висотної залежності $P(NO)$. Детальні розрахунки Брассера і Крутцена, зроблені незалежно, дали той же результат [14].

Підвищена концентрація NO, особливо в мезосфері і стратосфері, може спостерігатися після потужних протонних спалахів на Сонці [14]. Найбільш визначні події такого роду на Сонці спостерігалися в листопаді 1960р., вересні 1966р., серпні 1972р. Наслідки останнього надзвичайно потужного протонного спалаху 4 серпня 1972р. були зареєстровані у верхній стратосфері супутником «Німбус-4» [14] методом зворотного ультрафіолетового розсіяння.

Важливу роль для фотохімії мезосфери грає також транспорт окислу азоту з термосфери, особливо в полярних широтах. На висоті 100 км потік NO вниз залежить від параметра вертикального перемішування K_z і може досягати 10^9 см$^{-2}$·с$^{-1}$ на 80 км, якщо $K_z \approx 10^8$ см$^{-2}$·с$^{-1}$ [15].

Враховуючи розглянуті вище основні реакції азотного, водневого і кисневого циклів, можна записати рівняння балансу озону в кисневo-воднево-азотній атмосфері:

$$\frac{d[O_3]}{dt} + 2k_3^e[O_3]^2 + \Big\{a_2[H] + (a_5^e + a_6)[OH] + (a_7^e + a_{6b})[H_2O] + 2b_3^e[NO_2]\Big\}[O_3] = 2I_2[O_2] \tag{1.48}$$

Тут індекс «е» означає, що відповідна константа повинна бути помножена на відношення

$$\frac{\left[O(^3P)\right]}{[O_3]} = \frac{I_3}{k_2[M][O_2]}$$

Внесок різних членів в швидкість руйнування озону в стратосфері видно з табл. 1.5. Слід зазначити, що автори роботи [30] уточнили значення цих швидкостей в стратосфері і мезосфері. Реакція (1.4), за їх оцінками, вносить максимальний внесок до руйнування озону на висотах 45 – 50 км. Вище 50 км основна роль належить реакції $O + OH$.

Табл. 1.4, відображає сумарний внесок різних циклів в швидкість деструкції «непарного» кисню на висотах 15 – 50 км по оцінках В. Л. Тальрозе і ін. [9] і Г. Джонстона [12], що добре співпадають.

Таблиця 1.5 – Внесок (%) різних циклів в деструкцію «непарного» кисню

Цикл	По В. Л. Тальрозе та ін. [9]	По Г. Джонстону [12]
O_x	17	18
HO_x	9	11
NO_x	70	70
ClO_x	4	Не розглядався

Таким чином, розгляд циклів, додаткових до кисневого, дозволив пояснити: по-перше, розбіжність, що спостерігалася раніше, між розрахунковими концентраціями озону за чепменовською схемою і результатами спостережень озону в області фотохімічної рівноваги (40 км і вище), по-друге, збалансувати значення глобального утворення і руйнування озону [15].

Важливим наслідком теорії цих циклів є істотне зменшення характеристичного часу t_{O_3} нижче 30 км: якщо в чисто кисневій схемі t_{O_3} збільшувався із зменшенням висоти, доходячи, наприклад, до 10 років на 20 км, то по новій схемі $t_{O_3} \approx 2$ років на 16 км і потім зменшується в тропосфері.

Виявилася важлива роль процесів перенесення для розподілу малих складових атмосфери. Слід підкреслити, що в цій важкій області досліджень атмосфери існують значні розбіжності як між моделями і

експериментальними даними, так і між самими експериментальними даними про концентрації.

1.2 Руйнування озону фреонами

Хлорфторвуглеці (ХФВ) вже більше 60 років використовуються як хладагенти в холодильниках і кондиціонерах, пропеленти для аерозольних сумішей, піноутворюючі агенти у вогнегасниках, очищувачі для електронних приладів, при хімічному чищенні одягу, при виробництві пінопластиків.

Колись вони розглядалися як ідеальні для практичного вживання хімічні речовини оскільки вони дуже стабільні і неактивні, а значить не токсичні. Як це не парадоксально, але саме інертність цих з'єднань робить їх небезпечними для атмосферного озону. ХФВ не розпадаються швидко в тропосфері, як це відбувається, наприклад, з оксидами азоту, і врешті - решт проникають в стратосферу. Коли молекули ХФВ підіймаються до висоти приблизно 25 км, де концентрація озону максимальна, вони піддаються інтенсивній дії ультрафіолетового випромінювання, яке не проникає на менші висоти через екрануючу дію озону. Ультрафіолет руйнує стійкі в звичних умовах молекули ХФВ, які розпадаються на компоненти, що володіють високою реакційною здатністю, зокрема атомний хлор.

Таким чином ХФВ переносить хлор з поверхні землі через тропосферу, де менш інертні з'єднання хлору руйнуються, в стратосферу, до шару з найбільшою концентрацією озону. Дуже важливо, що хлор при руйнуванні озону діє подібно каталізатору: в ході хімічного процесу його кількість не зменшується. Внаслідок цього один атом хлору може поруйнувати до 100 000 молекул озону перш ніж буде дезактивований або повернеться в тропосферу. Зараз викид ХФВ в атмосферу обчислюється мільйонами тонн, але слід помітити, що навіть в гіпотетичному випадку повного припинення

виробництва і використовування ХФВ негайного результату досягти не вдасться: дія ХФВ, що вже потрапили в атмосферу продовжуватиметься декілька десятиріч. Вважається, що час життя в атмосфері для двох ХФВ, що найбільш широко використовуються – фреон-11 ($CFCl_3$) і фреон-12 (CF_2Cl_2) складає 75 і 100 років відповідно.

Оксиди азоту здатні руйнувати озон, проте, вони можуть реагувати і з хлором. Наприклад:

$$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + NO \rightarrow NO_2 + Cl$$
$$NO_2 \rightarrow NO + O$$
$$O_2 + O \rightarrow O_3$$

у ході цієї реакції вміст озону не змінюється. Більш важливою є інша реакція:

$$ClO + NO_2 \rightarrow +ClONO_2 .$$

Хлористий нітрозил, що утворюється в її ході, є так званим резервуаром хлору. Хлор, що міститься в ньому, неактивний і не може вступити в реакцію з озоном. Врешті-решт така молекула-резервуар може поглинути фотон або вступити в реакцію з якою-небудь іншою молекулою і вивільнити хлор, але вона також може покинути стратосферу. Розрахунки показують, що якби в стратосфері були відсутні оксиди азоту, то руйнування озону йшло б набагато швидше. Іншим важливим резервуаром хлору є хлористий водень HCl, що утворюється при реакції атомарного хлору і метану CH_4.

Під тиском цих аргументів багато країн почали вживати заходів, направлених на скорочення виробництва і використовування ХФВ. З 1978 р. в США було заборонено використовування ХФВ в аерозолях. На жаль, використовування ХФВ в інших областях обмежено не було. У вересні 1987р.

23 ведучі країни світу підписали в Монреалі конвенцію, що зобов'язала їх понизити споживання ХФВ. Згідно досягнутої домовленості розвинені країни повинні до 1999 р. понизити споживання ХФВ до половини рівня 1986 р [16].

Використання фреонів продовжується і ситуація поки далека навіть до стабілізації рівня ХФВ в атмосфері. Так, за даними мережі Глобального моніторингу змін клімату, у фонових умовах – на берегах Тихого і Атлантичного океанів і на островах, оддалік промислових і густонаселених районів – концентрація фреонів -11 і -12 в даний час росте із швидкістю 5 – 9% в рік. Вміст в стратосфері фотохімічно активних з'єднань хлору в даний час в 2-3 рази вище в порівнянні з рівнем 50-х років, до початку швидкого виробництва фреонів.

Досить значною є проблема руйнування озонового шару внаслідок пусків ракет і польотів літаків.

Забруднення атмосфери в цілому і особливо стратосфери вихлопними газами дозвукової авіації і надзвукових транспортних літаків першого покоління детально розглядалося в ході виконання програми CIAP (Climatic Impact Assessment Program) [17, 18].

Всі сучасні дозвукові літаки і надзвукові літаки першого покоління («Конкорд», Ту-144) як паливо використовують керосин різних сортів, а окислювачем служить кисень навколишнього повітря. В даний час бензин використовується в обмеженій кількості в поршневих двигунах невеликих літаків, що літають на порівняно малих висотах.

Озоноактивними компонентами вихлопних газів є оксиди азоту і у меншій мірі оксид вуглецю.

У двигунах, встановлених в найбільш поширених в даний час дозвукових літаках «Боїнг-707, -727», DC-8, -9, у крейсерському режимі утворюється близько 6 г NO_2 на 1 кг витраченого палива. У двигунах, встановлених на широкофюзеляжних літаках «Боїнг-747», DC-10, А-300, «Локхід-1011», утворюється до 16 г NO_2 на 1 кг палива. Найбільша кількість двоокису азоту (18 г на 1 кг палива) утворюється в двигунах «Олімпус-593» і НК-144, що встановлювалися на надзвукових транспортних літаках першого покоління «Конкорд» і Ту-144 [19].

2 РОЗПОДІЛ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ОЗОНУ НАД ТЕРИТОРІЄЮ УКРАЇНИ

2.1 Характеристика вихідної інформації

У магістерській роботі, в якості вихідної інформації були взяті дані проекту MACC II (Monitoring Atmospheric Composition and Climate). Даний проект використовує дані отримані за допомогою радіометрів високого дозволу, що встановлені на метеорологічних супутниках. Вихідна супутникова інформація була оброблена у моделі ре-аналізу з метою прив’язки даних до регулярної сітки точок.

Проект MACC є частиною міжнародного проекту CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) [20].

В якості вхідних параметрів MACC використовує усесторонні набори супутникових даних з багатьох десятків інструментів, що забезпечують інформацію щодо атмосферної динаміки, термодинаміки і складу, зробленого доступним космічними агентствами і установами, з якими агентства співробітничають, щоб проводити відновлену продукцію даних. Супутникові дані поповнюють дані з метеорологічних мереж і обмеженої кількості даних з мереж, що забезпечують дослідження атмосферного складу. Дані оброблені, щоб забезпечити ряд програм, які пов'язані із вивченням зміни клімату, якістю повітря, стратосферного озону, ультрафіолетового випромінювання і ресурсів для сонячної енергетики. Додаткові інструментальні вимірювання використовуються для корегування оброблювальних систем і продукції, яку вони забезпечують [21, 22].

Для виконання магістерської роботи використовувалась строкова інформація про загальний вміст озону в атмосфері за 12 годин (за Гринвічем) у регулярній сітці точок з просторовим дозволом 0,75º широти × 0,75º

довготи. Інформація про загальний вміст озону надається у одиницях Добсона. Інформація була відібрана за період з 1 січня 2003 р. по 31 грудня 2016 р. за 12 годин СГС. Таким чином ряд даних склав 5113 значень для кожного вузла сітки точок.

На основі вихідних даних, методом осереднення, були отримані середньомісячні значення загального вмісту озону в атмосфері. В результаті осереднення ми отримали ряд середньомісячних значень загального вмісту O_3 в атмосфері, що склав 168 членів для кожного вузла сітки точок.

В якості території дослідження був взятий сектор північної півкулі між 53,25 та 43,5º півн. ш. та 21 і 40,25º сх. д. Таким чином, враховуючи крок сітки точок 0,75º широти × 0,75º довготи, загальна кількість точок склала 392 значення. Це дало нам змогу побудувати матрицю середньомісячних значень загального вмісту озону в атмосфері розміром 392×168.

2.2 Алгоритм кореляційного аналізу фізичних полів

Розв'язок численних задач сучасної екології потребує знань про статистичну структуру полів, таких як, наприклад, концентрацій забруднюючих речовин. Сукупність m фізичних полів, що відносяться до визначених термінів спостереження, можна, зображати матрицею порядку $m \times n$ вигляду

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} x_{12} \ldots x_{1j} \ldots x_{1m} \\ x_{21} x_{22} \ldots x_{2j} \ldots x_{2m} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_{i1} x_{i2} \ldots x_{ij} \ldots x_{im} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_{n1} x_{n2} \ldots x_{nj} \ldots x_{nm} \end{pmatrix}. \tag{2.1}$$

Матриця (2.1) утримує великий об'єм інформації. Її стовпці є відповідними фізичними об'єктами. У матриці (2.1) концентрується інформація про m таких об’єктів. Рядки матриці являють собою, як вже зазначалося, часові ряди відповідної фізичної величини.

Таке матричне зображення фізичних об’єктів є дуже раціональним, оскільки дає можливість побудувати прості алгоритми дослідження їх статистичної структури [23].

Найбільш важлива інформація про статистичну структуру фізичних об’єктів міститься у матриці коваріацій. Алгоритм побудови цієї матриці складається з декількох етапів. Знайдемо, насамперед, вектор середніх значень величин

$$\overline{X} = \begin{pmatrix} \overline{x}_1 \\ \overline{x}_2 \\ \dots \\ \overline{x}_i \\ \dots \\ \overline{x}_n \end{pmatrix}, \tag{2.2}$$

де

$$\overline{x}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} x_{ij} \quad (i = \overline{1,n}). \tag{2.3}$$

Підкреслимо ще раз, що коли йдеться про поля фізичних величин, то вектор (2.2) є її середнє поле [23].

На основі матриці (2.1) і вектора (2.2) визначимо відповідну матрицю центрованих елементів.

$$\Delta X = \begin{pmatrix} \Delta x_{11}\Delta x_{12}...\Delta x_{1j}...\Delta x_{1m} \\ \Delta x_{21}\Delta x_{22}...\Delta x_{2j}...\Delta x_{2m} \\ ..... \\ \Delta x_{i1}\Delta x_{i2}...\Delta x_{ij}...\Delta x_{im} \\ ..... \\ \Delta x_{n1}\Delta x_{n2}...\Delta x_{nj}...\Delta x_{nm} \end{pmatrix}, \tag{2.4}$$

де

$$\Delta x_{ij} = x_{ij} - \overline{x}_i . \tag{3.5}$$

Операція, що проведена над матрицею (2.1), називається, як зазначалось вище, операцією центрирування. Тоді матриця коваріацій K_X визначається таким матричним рівнянням:

$$K_X = \frac{1}{m-1}\Delta X \Delta X', \tag{2.6}$$

де (') позначає операцію транспонування матриці [23].

Матриця коваріацій має таку структуру:

$$K_x = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & K_{12} & ... & K_{1j} & ... & K_{1n} \\ K_{21} & \sigma_2^2 & ... & K_{2j} & ... & K_{2n} \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ K_{i1} & K_{i2} & ... & K_{ij} & ... & K_{in} \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ K_{n1} & K_{n2} & ... & K_{nj} & ... & \sigma_n^2 \end{pmatrix}. \tag{2.7}$$

Елементи матриці (2.7) розраховуються по формулах:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{m-1}\sum_{S=1}^{m} \Delta x_{iS}^2 , \tag{2.8}$$

$$K_{ij} = \frac{1}{m-1}\sum_{S=1}^{m} \Delta x_{iS}\Delta x_{jS} . \tag{2.9}$$

Отже, як випливає з формули (2.8) і (2.9), на головній діагоналі матриці (2.7) розташовуються дисперсії фізичної величини. Порядковий номер дисперсії на діагоналі відповідає номеру гратки точок. Інші елементи матриці (2.7) - відповідні коваріації [23].

Матриця коваріацій, поряд з вектором математичних очікувань m_X, відіграє роль параметра щільності імовірностей багатовимірного нормального розподілу:

$$f(X) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}} |K_X|^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left\{-\frac{1}{2}(X - m_X)' K_X^{-1} (X - m_X)\right\} . \tag{2.10}$$

Маючи матрицю коваріацій, можна легко сформувати діагональну матрицю σ середніх квадратичних відхилів [23]. Вона має вид:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_n \end{pmatrix} . \tag{2.11}$$

Обернена матриця від такої діагональної матриці знаходиться дуже просто

$$\sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\sigma_n} \end{pmatrix}. \tag{2.12}$$

Якщо помножити ліворуч та праворуч матрицю коваріацій K_X на матрицю (2.12), то будемо мати матрицю кореляцій R_X

$$R_X = \sigma^{-1} K_X \sigma^{-1}. \tag{2.13}$$

Узагальнюючи цей результат на матриці порядку n, отримаємо

$$R_X = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1j} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2j} & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{i1} & r_{i2} & \dots & r_{ij} & \dots & r_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nj} & \dots & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.14}$$

Матриці коваріацій і кореляцій утримують важливу інформацію про особливості статистичної структури фізичних об’єктів. За допомогою матриці коваріацій можна побудувати поле дисперсій фізичної величини, або середніх квадратичних відхилів. У матриці кореляцій міститься інформація про структуру n полів кореляцій. Дійсно, елемент цієї матриці r_{ij} характеризує лінійний кореляційний зв'язок між метеорологічною величиною

на i - тій та j - тій станціях, або точках відповідної сітки. Інші елементи матриці кореляцій характеризують аналогічні кореляційні зв'язки з іншими метеорологічними станціями, тобто рядок чи відповідний стовпець матриці R_X складає поле кореляцій. Полюсом цього поля буде та i - та метеорологічна станція або точка, елемент кореляційної матриці для якої розташовується на перетину i -того рядку і j - того стовпця матриці, які мають однаковий номер. Очевидно, він дорівнює одиниці. На карті відповідного масштабу проводять ізокореляти - лінії, що з'єднують точки з однаковими значеннями кореляцій. Система ізокорелят дає змогу проаналізувати характер поля кореляцій [23].

2.3 Структура полів середніх значень та середніх квадратичних відхилень загального вмісту озону

Як зазначалося вище, у якості вихідної використовувалась супутникова інформація про загальний вміст озону (ЗВО) у секторі північної півкулі, що обмежений координатами від 53,25 до 43,5º північної широти та від 21 до 40,25º сх. д.° східної довготи. Дані представлені у вузлах регулярної сітки точок з просторовим дозволом 0,75º широти × 0,75º довготи, за період з 1 січня 2003 р. по 31 грудня 2016 р. за 12 годин СГС. Вихідна інформація представлена у одиницях Добсона (о.Д.).

Для дослідження отримані поля середньомісячних значень загального вмісту озону в атмосфері, що дало змогу побудувати поля осереднених значень та середніх квадратичних відхилів (СКВ) ЗВО для кожного місяця року.

При розгляді структури полів середньомісячних значень ЗВО помітна їх значна трансформація на протязі року.

У січні (рис. 2.1), майже над усією територією України розміщується малоградієнтне поле ЗВО. Видно, що ізолінії утворюють зону підвищених значень вмісту озону. Від 46º північної широти і далі на південь, ізолінії мають квазіширотний напрямок, а просторові градієнти ЗВО значно зростають.

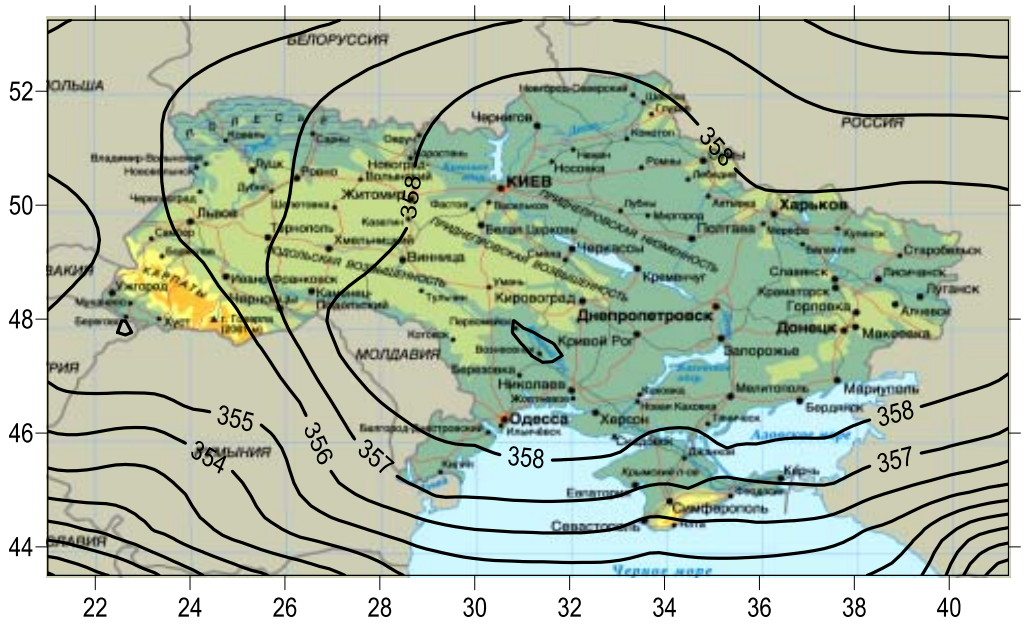

Рис. 2.1 – Поле середніх значень загального вмісту озону (січень)

В наступні три місяці зона максимумів ЗВО зміщується на північний схід. У березні починає формуватися область знижених значень вмісту озону над Румунією, що в квітні має вже цілком чіткі межі (рис. 2.2).

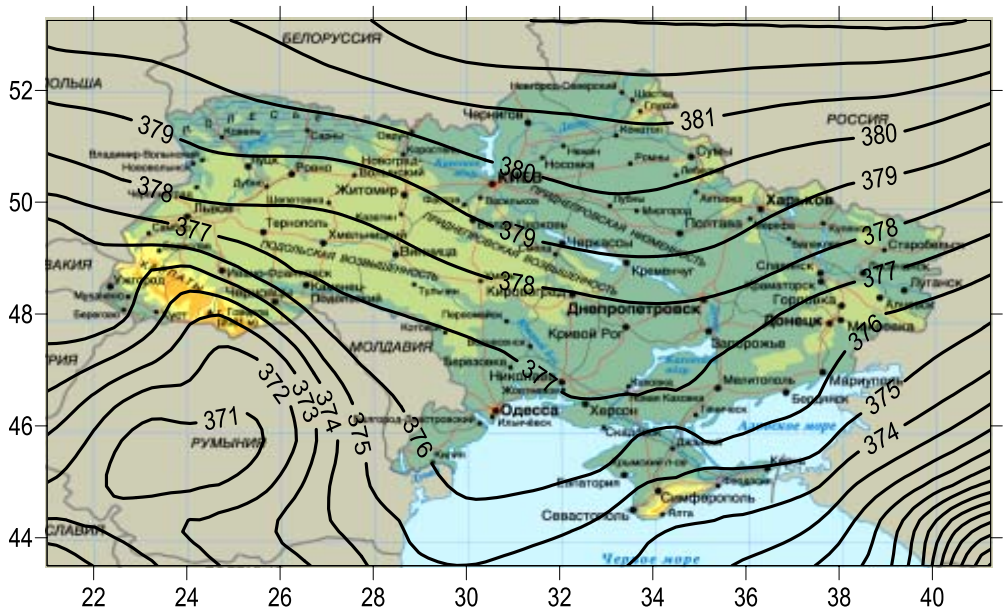

Рис. 3.2 – Поле середніх значень загального вмісту озону (квітень)

Структура полів ЗВО, що подібна до квітневої зберігається до серпня (рис. 2.3). відмітною особливістю полів озону в цей період є зона значних просторових градієнтів ЗВО в південно-східній частині сектору, що розглядається.

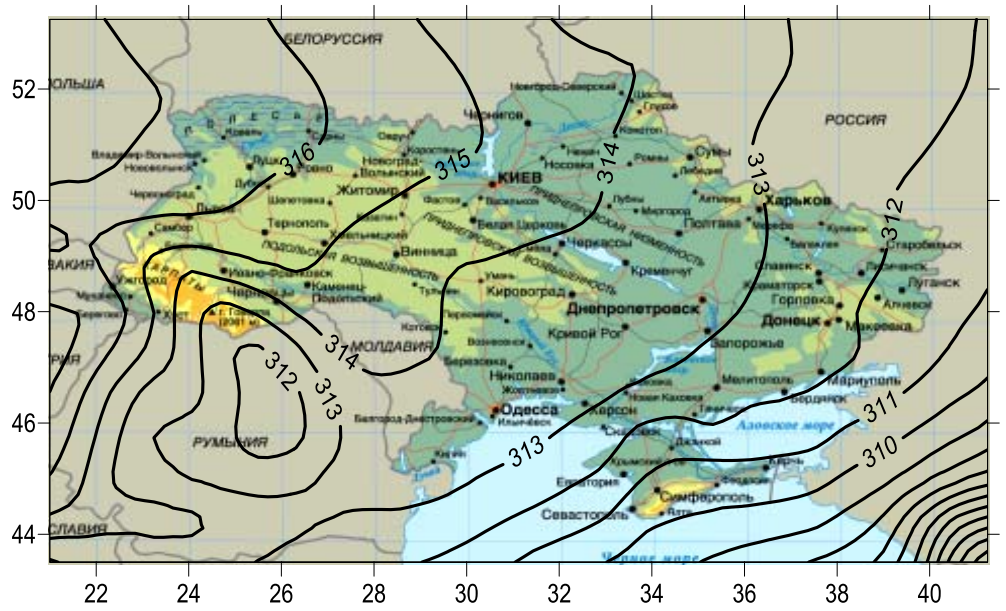

Рис. 2.3 – Поле середніх значень загального вмісту озону (серпень)

Необхідно зазначити, що з січня по серпень відбувається убування вмісту озону в атмосфері з півночі на південь, на тлі загального зменшення осереднених значень ЗВО в атмосфері.

У вересні відбувається кардинальна перебудова поля загального вмісту озону (рис. 2.4). Як видно з рисунку, над сектором дослідження ізолінії вмісту озону приймають квазіширотний характер. При цьому відбувається збільшення вмісту озону у південному напрямку. Така структура полів загального вмісту озону зберігається до листопада.

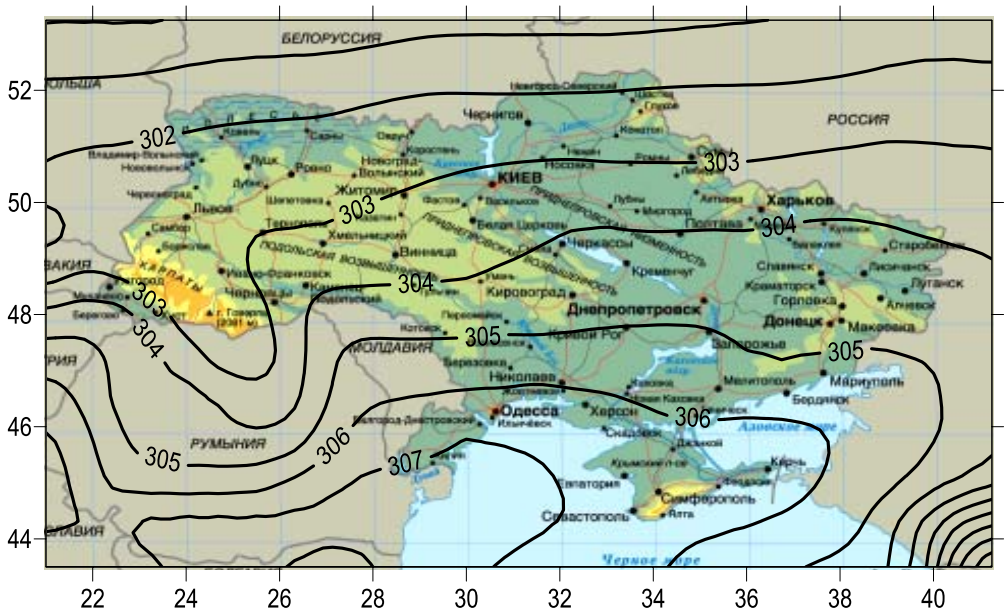

Рис. 2.4 – Поле середніх значень загального вмісту озону (вересень)

У грудні (рис. 2.5) над північно-західним шельфом Чорного моря утворюється замкнута область максимальних значень ЗВО в атмосфері. Видно, що в секторі дослідження збільшення вмісту озону відбувається з північного заходу на південний схід.

Поля середніх квадратичних відхилів представляють значний інтерес, так-як характеризують просторову мінливість загального вмісту озону.

Над територією України, поля середніх квадратичних відхилів ЗВО у всі місяці року мають значну схожість. Прикладом може слугувати поле СКВ у січні (рис. 2.6).

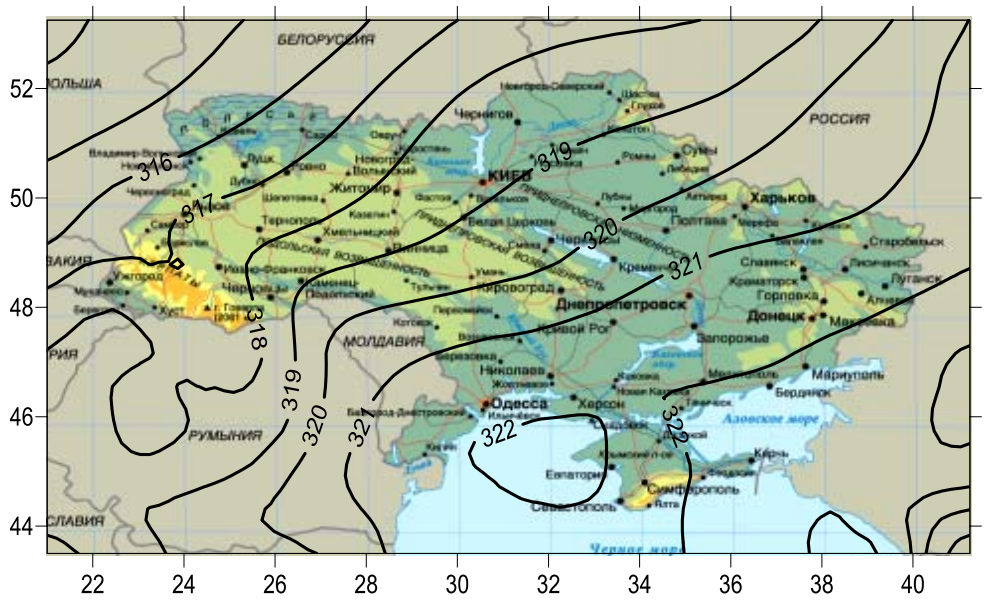

Рис. 2.5 – Поле середніх значень загального вмісту озону (грудень)

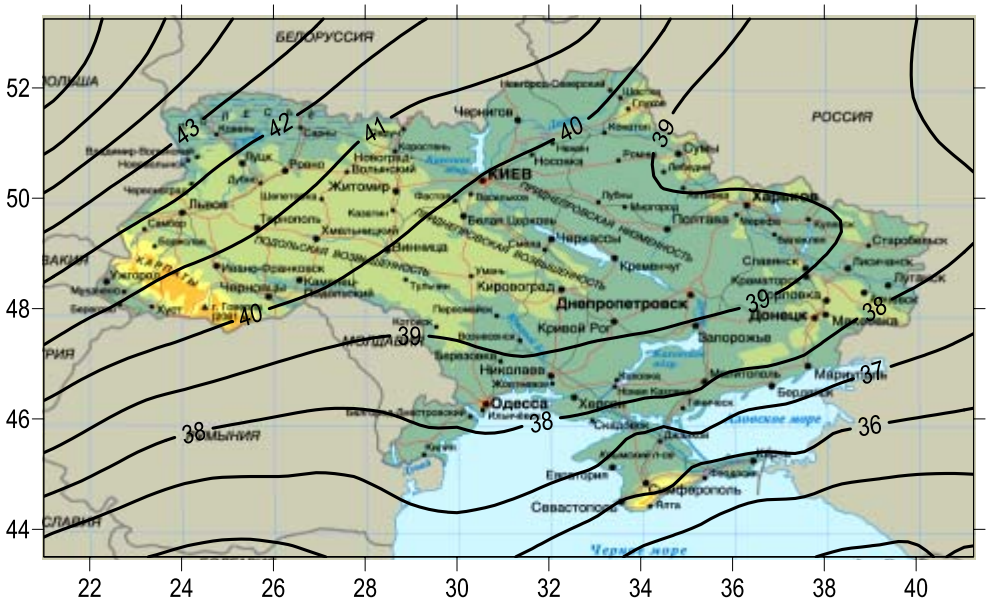

Рис. 2.6 – Поле середніх квадратичних відхилень ЗВО (січень)

З рисунку видно, що ізолінії поля мінливості мають квазіширотну орієнтацію. При цьому помітно збільшення значень середніх квадратичних відхилів у північному напрямі.

Починаючи з січня відбувається загальне зменшення значень середніх квадратичних відхилів, так само, як і їх просторових градієнтів.

Свого мінімуму СКВ загального вмісту озону досягають у серпні (рис. 2.7). Як видно з рисунку, просторові градієнти СКВ зменшились вдвічі у

порівнянні з січнем. З вересня по грудень відбувається зворотний хід описаного процесу.

Слід зазначити, що максимальні значення загального вмісту озону в атмосфері у секторі дослідження спостерігаються у березні (≈ 392 о.Д.), а мінімальні – у жовтні (≈ 289 о.Д.) (табл. 2.1).

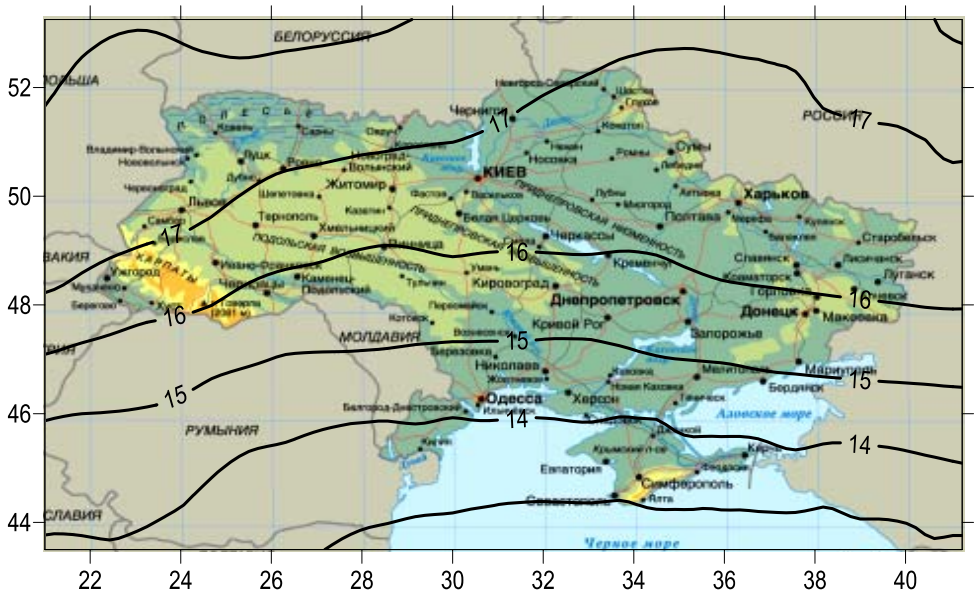

Рис. 2.7 – Поле середніх квадратичних відхилень ЗВО(серпень)

Таблиця 2.1 – Динаміка екстремумів осереднених значень та середніх квадратичних відхилів загального вмісту озону на протязі року

Місяць	$\bar{x}$		σ	
	min	max	min	max
Січень	347,84	359,01	33,80	41,25
Лютий	364,47	380,34	34,93	46,86
Березень	373,99	392,52	31,99	45,01
Квітень	361,88	383,22	25,59	43,55
Травень	346,43	365,00	21,09	39,55
Червень	327,40	349,61	17,28	26,19
Липень	306,65	333,79	14,62	23,29
Серпень	299,09	317,61	12,30	19,94
Вересень	296,98	307,45	13,49	18,37
Жовтень	289,77	297,15	17,03	20,19
Листопад	296,12	301,31	20,14	23,57
Грудень	313,66	323,17	29,25	29,23

3 КОМПОНЕНТНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІВ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ОЗОНУ ТА ЇХ ЗВ'ЯЗОК З ЦИРКУЛЯЦІЙНИМИ ПРОЦЕСАМИ ПІВНІЧНОАТЛАНТИЧНОГО РЕГІОНУ

3.1 Алгоритм компонентного аналізу

Використання статистичних методів дослідження при рішенні метеорологічних задач пов'язане з рядом труднощів, таких як невідповідність у багатьох випадках фізичних величин нормальному закону розподілу, неоднорідність і неізотропність фізичних полів, нестаціонарність випадкових процесів і ін. Ефективним є інший шлях рішення, який полягає в тому, що проводиться параметризація складу факторів. Тобто в моделі використовуються нові величини, що є лінійними комбінаціями початкових факторів. Нові фактори повинні бути взаємно некорельованими (ортогональними) і щоб при можливо меншій їх кількості враховувалася значуща частина мінливості початкових величин. Перерахованим вимогам відповідає компонентний аналіз, який часто в літературі називають методом «емпіричних ортогональних функцій» або «природних ортогональних функцій».

Компонентний аналіз застосовується і при вирішенні інших завдань. Одним з них є стиснення інформації (значне скорочення кількості інформації при збереженні основного її змісту).

Іншим важливим завданням, є фільтрація інформації. Її суть полягає в наступному. Поля досліджуваних фізичних величин в атмосфері формуються під дією атмосферних процесів різних масштабів: процесів макромасштаба, синоптичного масштабу, мезомасштабу і процесів ще дрібнішого масштабу. В результаті ця інформація набуває шумової компоненти, обумовленої дрібномасштабними флуктуаціями, погрішностями вимірювань і первинної обробки результатів спостережень. Часто з’являється необхідність, залежно

від характеру завдання, зосередити увагу на процесах крупних масштабів і не враховувати складові, які обумовлені впливом процесів дрібного масштабу. Для цього також застосовується компонентний аналіз. Розглянемо стисло його ідеї [24 – 28].

Хай маємо деяке поле центрованих значень фізичної величини ΔX_j:

$$\Delta X_j = \begin{pmatrix} \Delta x_{1j} \\ \Delta x_{2j} \\ \ldots\ldots \\ \Delta x_{nj} \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

Здійснимо параметризацію цього поля, тобто виразимо поле, яке визначене значеннями фізичної величини на множині точок простору, за допомогою декількох некорельованих параметрів, лінійно пов'язаних з компонентами вектору (3.1) і які включають основну інформацію про поле. У основі рішення цієї задачі лежить лінійне перетворення початкового поля (3.1) в базису власних векторів матриці коваріації (або кореляції) полів цієї величини. Матричне рівняння повної проблеми власних значень має вигляд:

$$K_x u_i = \lambda_i u_i \tag{3.2}$$

В цьому рівнянні K_x - n- вимірна матриця коваріації; u_i - i-тий власний вектор; λ_i - відповідне власне значення матриці K_x.

Власні значення λ_i та відповідні їм власні вектори

$$u_i = \begin{pmatrix} u_{11} \\ u_{21} \\ \ldots \\ u_{ni} \end{pmatrix}, \quad (i = \overline{1,n}) \tag{3.3}$$

знаходяться за методом Якобі [24, 25].

Існує така теорема: власні значення позитивно визначеної, симетричної і дійсної матриці є дійсними, позитивними і простими числами. Оскільки матриця коваріації задовольняє умовам цієї теореми, власні значення мають відмічені в теоремі властивості [24 – 28].

Власні значення розташовуються в порядку їх зменшення

$$\lambda_1 > \lambda_2 > ... > \lambda_n . \tag{3.4}$$

Першому власному значенню λ_1 відповідає перший власний вектор

$$u_1 = \begin{pmatrix} u_{11} \\ u_{21} \\ ... \\ u_{n1} \end{pmatrix}, \tag{4.5}$$

другому власному значенню λ_2 - відповідає другий власний вектор і так далі.

Якщо матриця коваріації добре обумовлена, тоді перший власний вектор складається тільки з позитивних компонент, в другому спостерігається одна зміна знаку компонент, в третьому – дві зміни і так далі Власні вектори мають важливу особливість, яка визначається співвідношенням:

$$\left\langle u_i u_j \right\rangle = u_i' u_j = \delta_{ij} \left| u_i \right| \left| u_j \right|, \tag{3.6}$$

де δ_{ij} - символ Кронекера.

Вона означає, що скалярний добуток різних власних векторів дорівнює нулю, тобто власні вектори ортогональні.

Найчастіше власні вектори нормуються: замість векторів $u_i (i = \overline{1,n})$ використовуються власні вектори

$$W_i = \frac{u_i}{|u_i|}. \tag{3.7}$$

Тоді, очевидно

$$\langle W_i W_j \rangle = \frac{\langle u_i u_j \rangle}{|u_i||u_j|} = \delta_{ij} \frac{|u_i||u_j|}{|u_i||u_j|} = \delta_{ij}. \tag{3.8}$$

Такі власні вектори називаються ортонормованими. Сукупність ортонормованих власних векторів складають ортогональну матрицю W причому:

$$W'W = WW' = E. \tag{3.9}$$

Відмічені властивості власних векторів дають можливість розглядати їх як базис n - мірного евклідового простору R^n. Виходячи з цього, проведемо розкладання вектору ΔX_j, що представляє яке-небудь поле фізичних величини, в цьому базису. Відповідне перетворення має вигляд:

$$W'\Delta X_j = z_j. \tag{3.10}$$

Оскільки базис власних векторів є ортогональним, то компоненти $z_{ij} (i = \overline{1,n})$ вектора z_j

$$z_j = \begin{pmatrix} z_{1j} \\ z_{2j} \\ \dots \\ z_{ij} \\ \dots \\ z_{nj} \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

є лінійно незалежними, а в статистичному сенсі некорельованими.

$$M[z_i' z_j] = \begin{Bmatrix} \sigma_{z_i}^2 & при\ i = j \\ 0 & при\ i \neq j \end{Bmatrix}. \qquad (4.12)$$

Кожне власне значення має сенс дисперсії ортогональної компоненти z_i фізичних полів, тобто

$$\sigma_{z_i}^2 = \lambda_i. \qquad (3.13)$$

Проте з (3.4) витікає, що

$$\sigma_{z_1}^2 > \sigma_{z_2}^2 > ... > \sigma_{z_n}^2. \qquad (3.14)$$

Власні значення мають ще одна важливу властивість:

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = t_r K_x. \qquad (3.15)$$

Індексом t_r - позначається слід матриці (сума елементів матриці, розташованих на головній діагоналі). Оскільки на головній діагоналі матриці коваріації розташовані дисперсії, тоді

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = \sum_{i=1}^{n} \sigma_{x_i}^2. \qquad (3.16)$$

Це означає, що сума всіх власних значень дорівнює сумарній дисперсії фізичного поля. Із співвідношення (3.14) виходить, що здійснюється розподіл дисперсій: дисперсія першої ортогональної компоненти Z_1 є найбільшою,

дисперсії другої і наступних ортогональних компонент, як правило, швидко зменшуються. Перші ортогональні компоненти $Z_1, Z_2, ..., Z_k$, дисперсії яких складають основну частину сумарної дисперсії, концентрують інформацію про найбільш великомасштабні особливості фізичних об'єктів. Виходячи з того, як знаходяться головні компоненти (3.10), можна сказати, що відповідні їм власні вектори також включають інформацію про особливості найбільш великомасштабних процесів, формуючи статистичну структуру полів фізичних величин.

Як вже відмічалось вище, за допомогою множини власних векторів матриць коваріацій можна отримати замість випадкового вектору X вектор ортогональних компонент Z, дисперсіями яких являються власні значення. При цьому сумарна дисперсія поля розподіляється так, що найбільша її частина припадає на декілька перших (k) ортогональних компонент $Z_i (i = \overline{1,k})$, які являються головними компонентами. Саме вони містять в собі найбільш важливу інформацію про структуру полів, що досліджуються. Для визначення числа k головних компонент, необхідно знайти частину η_k сумарної дисперсії поля, яка відповідає найбільш великомасштабним процесам за допомогою наступного виразу:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{k} \lambda_i}{\sum_{i=1}^{n} \lambda_i}. \qquad (3.17)$$

Число k при якому $\eta \geq \eta_k$ визначається так, щоб зберегти найбільш важливу інформацію про статистичну структуру полів фізичної величини, що вивчається.

3.2 Виділення прихованих періодичностей у часових рядах

Для функції $Z(t)$ визначеною на інтервалі $[-\tau,\tau]$, що має кінцеве число точок розриву першого роду справедливим є перетворення Фур'є [26].

$$F_\tau(i\omega)=\frac{1}{\tau}\int_{-\tau}^{\tau}\frac{\sin\frac{\pi t}{\tau}}{\frac{2t}{\tau}}Z(t)e^{-i\omega t}dt, \tag{3.18}$$

де

$$g(t)=\frac{\sin\frac{\pi t}{\tau}}{\frac{2t}{\tau}}, \tag{3.19}$$

згладжуюче вікно Гіббса.

Рівність (3.18), якщо використовувати відому формулу Ейлера, має вигляд

$$F_\tau(i\omega)=u(\omega)-iv(\omega), \tag{3.20}$$

де

$$u(\omega)=\frac{1}{\tau}\int_{-\tau}^{\tau}\frac{\sin\frac{\pi t}{\tau}}{\frac{2t}{\tau}}Z(t)\cos\omega t dt, \tag{3.21}$$

$$v(\omega)=\frac{1}{\tau}\int_{-\tau}^{\tau}\frac{\sin\frac{\pi t}{\tau}}{\frac{2t}{\tau}}Z(t)\sin\omega t dt. \tag{3.22}$$

Функції (3.21) і (3.22) є відповідно косинус- і синус- перетвореннями Фур'є.

З іншого боку функцію $Z(t)$ можна представити у вигляді суперпозиції простих гармонік

$$Z(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \sin(\omega_k t + \varphi_k) \tag{3.23}$$

де A_k амплітуда k-тої гармоніки,

ω_k - її частота,

φ_k - початкова фаза.

Амплітуда $A_k = A(\omega_k)$ і початкова фаза $\varphi_k = \varphi(\omega_k)$ з частотою ω_k визначають співвідношеннями [25, 26].

$$A_k = \left[u^2(\omega_k) + v^2(\omega_k) \right]^{1/2}, \tag{3.24}$$

$$\varphi_k = arctg \frac{u(\omega_k)}{v(\omega_k)}. \tag{3.25}$$

Через обмеженість інтервалу завдання функції $Z(t)$ і, відповідно, кількості точок N, інформації про цю функцію недостатньо для визначення параметрів гармонік з періодами $T > 2\tau$ та $T < \frac{2\tau}{m}$. Тому мінімально та максимально можливі частоти гармонік, які можуть бути визначені, дорівнюють $\omega_{\min} = \frac{\pi}{\tau}$ і $\omega_{\max} = \frac{m\pi}{\tau}$. Інтервал дискретності $\Delta\omega$ при чисельному інтегруванні визначається з того, що при введенні вікна Гіббса в перетворення Фур'є можна гарантувати, що вплив амплітуд сусідніх за частотою гармонік не перевищує 5% амплітуди, якщо $\Delta\omega\tau \geq 4.5$ [27, 28]. Звідси:

$$\Delta\omega = \frac{4.5}{\tau}. \qquad (3.26)$$

Результати розрахунків дали можливість отримати амплітудно-частотні характеристики $A(\omega_k)$ для кожного із процесів $Z_i(t)\,(i = 1,2,3)$. При цьому вважались значущими з ймовірністю $p = 0.68$ періодичності з частотою ω_k, амплітуди для яких виходять за рівень значень $\overline{A} + \sigma_A$, де $\overline{A}$ - середнє значення амплітуд суперпозиції (3.23), а σ_A - їх середнє квадратичне відхилення. Для кожного значущого коливання з частотою ω_k були розраховані періоди T_i та початкові фази φ_k.

Початкова фаза дає можливість знайти точку h_k на осі часу, яка є початком коливання, тобто:

$$h_k = \begin{cases} \dfrac{(\pi + \varphi_k)}{2\pi} \cdot T_k & \textit{за умови} \quad \varphi_k \le 0; \\ \dfrac{\varphi_k \cdot T_k}{2\pi} & \textit{за умови} \quad \varphi_k > 0, \end{cases} \qquad (3.27)$$

де φ_k – початкова фаза гармонічного коливання в радіанах;

T_k – період гармонічного коливання в одиницях часу, який розраховується за формулою:

$$T_k = \frac{2\pi}{\omega_k}. \qquad (3.28)$$

3.3 Головні компоненти полів загального вмісту озону над територією України

Шляхом ортогонального перетворення полів ЗВО в базису власних векторів були отримані ортогональні компоненти полів ЗВО. Виявлено, що більше 90% сумарної дисперсії вичерпує перше власне значення, а, отже, основна змістовна інформація про особливості статистичної структури полів і особливості її формування міститься в першій головній компоненті Оскільки ортогональному перетворенню піддавалося кожне поле середньомісячних значень ЗВО, то це дозволило сформувати часову послідовність першої головної компоненти цих полів $Z_1(t)$ (рис. 3.1)

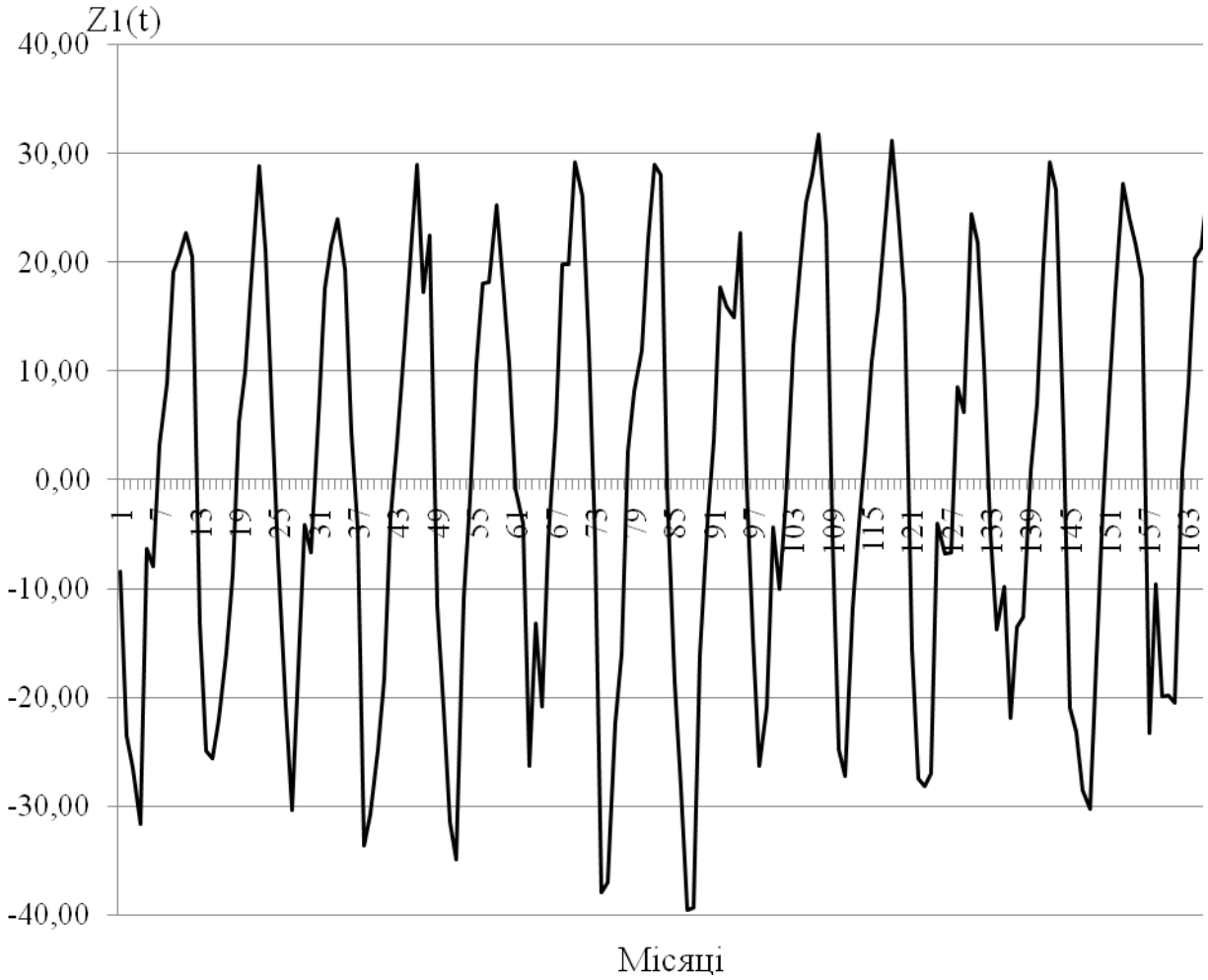

Рис. 3.1 – Часовий ряд першої головної компоненти полів ЗВО.

Як випливає з рис. 3.1. і табл. 3.1, в часовому ряді першої головної компоненти (ГК) полів ЗВО приховані статистично значущі періодичності.

Таблиця 3.1 – Приховані періодичності в часовому ряді першої головної компоненти полів загального вмісту озону над територією України

k	ω_k, місяць$^{-1}$	T_k, місяць	T_k, рік	A_k, о.Д.
Перша головна компонента				
9	0,526	11,95	0,995	13,398

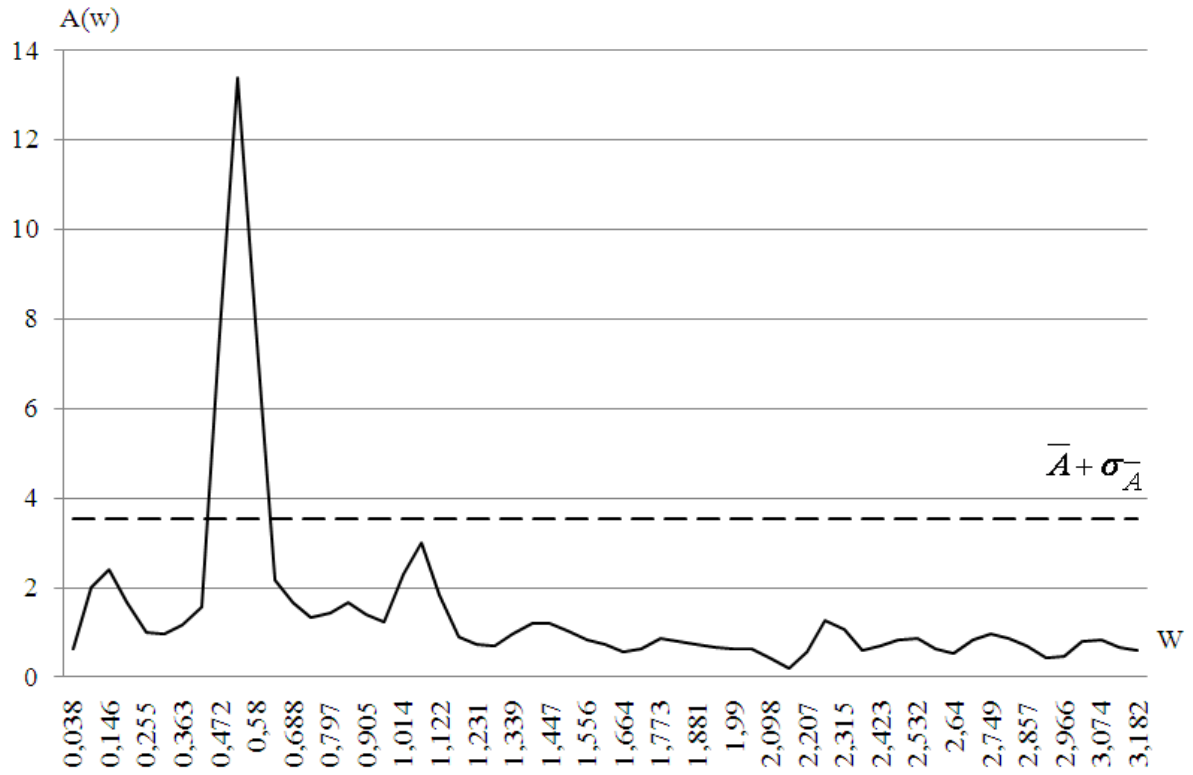

Рис. 3.2 – Амплітудно-частотна характеристика першої головної компоненти ЗВО.

Амплітудно-частотна характеристика першої ГК, представлена на рис. 3.2, свідчить про те, що максимальною енергією володіє одне коливання з періодом в 1 рік. Слід відмітити досить незначну амплітуду коливання близько 13,5 о.Д. при сезонних змінах ЗВО в 290 – 390 о.Д.

Аналіз періодичностей, виявлених в часовому ряді першої головної компоненти полів ЗВО, дає підстави проводити його згладжування з обґрунтованими періодами згладжування. Період згладжування вибраний довжиною у 1 рік, використовувалась процедура лінійного згладжування.

Згладжений ряд (рис. 3.3) дає можливість прослідкувати як відбувалася зміна структури полів загального вмісту озону в досліджуємий період. При цьому ще раз підкреслимо, що перша головна компонента відображає найбільш великомасштабні особливості структури цих полів.

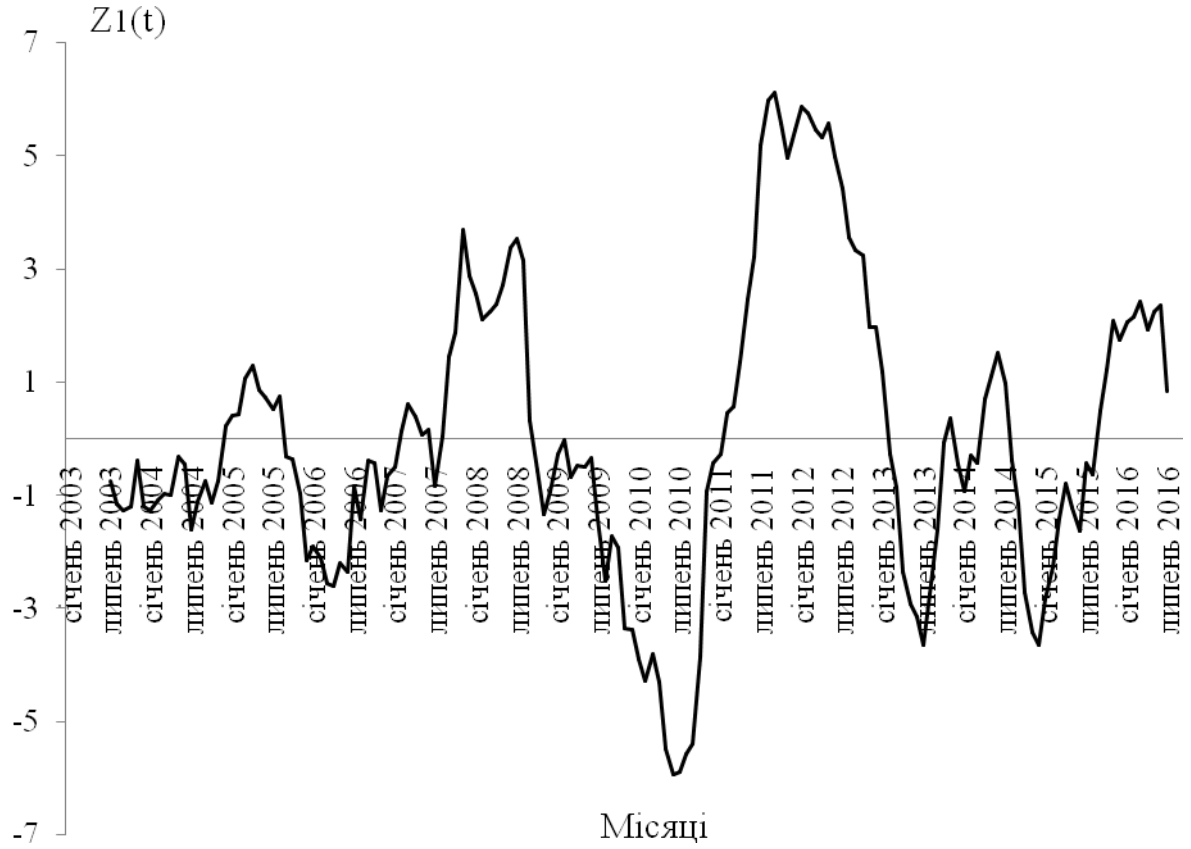

Рис. 3.3 – Згладжений ряд першої головної компоненти полів ЗВО.

Як видно з рисунку 3.3, великомасштабні зміни полів загального вмісту озону досить неоднорідні за часом. При цьому амплітуда цих змін незначна і коливається в межах від -6,5 до + 6,5 одиниць Добсона. Видно, що в період з липня 2003 по травень 2008 відбувалось поступове збільшення ЗВО над

сектором дослідження. Починаючи з липня 2008 року прослідковується зменшення вмісту озону в атмосфері над територією України, яке триває до липня 2010 року, після чого починається стрімке збільшення ЗВО в атмосфері аж до вересня 2011 року. Тобто за рік середні величини вмісту озону збільшилися на 13 о.Д. В наступні два роки спостерігається зменшення вмісту озону (до липня 2013 р.), після чого знову спостерігається тренд зростання ЗВО.

3.4 Зв'язок загального вмісту озону з циркуляційними процесами над територією України

Як описано в розділі 1, важливу роль в утворенні або дисипації молекул озону верхньої атмосфери відіграють фотохімічні процеси. Ці реакції відбуваються за рахунок поглинання квантів сонячної енергії у короткохвильовому діапазоні спектру випромінювання. Інтенсивність смуг поглинання у цьому спектрі залежить від процесів, які мають місце в атмосфері Сонця, тобто від сонячної активності. Остання, у свою чергу характеризується процесами утворення систем сонячних плям. Взаємозв’язок між інтенсивністю сонячної активності та вмістом озону описана в роботі [29].

Змінення концентрацій озону залежить, також від характеру циркуляційних процесів великого масштабу: інтенсивності переважаючої зональної циркуляції, циркуляції в області атмосферних вихорів – циклонів та антициклонів. Саме під дією цих чинників відбувається перенос озону із «тропічного резервуару», де переважними є фотохімічні процеси утворення озону, у високі широти [30, 31].

Враховуючи вищесказане, доцільним є визначення впливу циркуляційних процесів у формування полів загального вмісту озону над територією України. Для з’ясування впливу циркуляційних процесів, в магістерській роботі проведений кореляційний аналіз між часовим рядом першої головної компоненти полів ЗВО та індексом Північноатлантичного коливання.

Північноатлантичне коливання (ПАК) є однією з найважливіших характеристик великомасштабної циркуляції атмосфери в північній півкулі. Воно виражено в усі сезони року і проявляється на масштабах від декількох діб до декількох століть. ПАК - один з основних об'єктів дослідження різних міжнародних програм [32].

Сутність ПАК полягає в перерозподілі атмосферних мас між Арктикою і субтропічній Атлантикою, при цьому перехід з однієї фази ПАК в іншу викликає великі зміни в полі вітру, перенесення тепла і вологи, в інтенсивності, кількості і траєкторіях штормів і т.д. Інтерес до феномену ПАК не слабшає протягом кількох століть. В останні десятиліття ПАК вивчається як один з можливих джерел глобального потепління; численні дослідження присвячені впливу ПАК на погоду і клімат Європи, виявлені зв'язки між ПАК і станом стратосферного полярного вихору.

Існує кілька підходів до розрахунку індексу ПАК. Одним з перших було визначення індексу ПАК як різниці нормованих аномалій приземного тиску між станціями Понта-Делгада (Азорські острови) і Акурейри (Ісландія), що характеризують стан азорського максимуму і ісландського мінімуму. У деяких дослідженнях в якості таких станцій вибиралися Лісабон і Стіккісхоульмур.

В роботі [33] просторова структура коливань циркуляції атмосфери, в тому числі ПАК, визначалася на основі карт одноточкових кореляцій.

Був запропонований інший підхід, де індекси коливань атмосферної циркуляції (в тому числі ПАК) розраховувалися на основі розкладання полів аномалій геопотенциала H_{700} по емпіричним ортогональних функціях (ЕОФ),

а в подальшому по «поверненим» ЕОФ на основі Varimax-обертання. Ці індекси регулярно публікуються в Бюлетені за діагнозом клімату (Climate diagnostic bulletin) Центру прогнозу клімату США (з 2005 р індекси розраховуються по полях нормованих аномалій H_{500} на основі базового періоду 1981-2010 рр.) [32].

Як правило, позитивної фазою коливання називається стан атмосфери при позитивному значенні індексу ПАК, а негативною фазою - при негативному значенні. У позитивній фазі коливання ісландський мінімум і азорський максимум добре розвинені і зміщені на північ, градієнти тиску між ними збільшені, зональна циркуляція посилена. У негативній фазі відбувається ослаблення зонального переносу і посилення меридіональних процесів [32].

Позитивна фаза ПАК. Негативна аномалія приземного тиску і геопотенціалу в ісландському мінімумі і позитивна аномалія в Азорських максимумі. Негативна аномалія приземної температури повітря в районі п-ів Лабрадор-Гренландія і позитивна аномалія в Європі. Посилення зонального типу циркуляції; посилення вітрів в тропосфері в зоні 50-60° пн.ш. Зсув траєкторій циклонів на північ на 200-400 км щодо їх середнього положення. Ослаблення процесів блокування в атмосфері [32].

Негативна фаза ПАК. Позитивна аномалія приземного тиску і геопотенциала в ісландському мінімумі і негативна аномалія в Азорських максимумі. Позитивна аномалія приземної температури повітря в районі п-ів Лабрадор - Гренландія і негативна аномалія в Європі. Посилення меридіонального типу циркуляції; ослаблення вітрів в тропосфері в зоні 50-60° пн.ш. Зсув траєкторій циклонів на південь. Посилення процесів блокування в атмосфері.

Аналіз вищенаведених особливостей вказує на істотні відмінності в стані океану і атмосфери в атлантико-європейському регіоні в різні фази ПАК [32].

Аналіз змін САК на різних часових масштабах показує, що немає одного переважаючого масштабу цієї мінливості. Великі зміни в індексі ПАК можуть виникнути як на міжрічному масштабі, так і протягом сезону і місяця. Це узгоджується з твердженням, що ПАК виникає з внутрішніх атмосферних процесів, в яких рухи різних масштабів взаємодіють один з одним і генерують випадкові (і тому непередбачувані) зміни.

Разом з тим існують періоди, коли ПАК одного знака може існувати протягом тривалих періодів (тижнів, місяців, кількох зим). Це свідчить про те, що існують зовнішні (по відношенню до атмосфери) фактори, здатні підтримувати тривалі аномалії циркуляції атмосфери, пов'язані з ПАК [32].

При зміні фази ПАК (зміні знака індексу) циркуляція атмосфери в атлантико-європейському регіоні істотно змінюється. Особливо сильні зміни відбуваються в зимовий період в тому випадку, якщо значення індексу ПАК до і після зміни фази досить великі (більше 1-2 по абсолютній величині). За період з 1957 по 1993 рік 7 з 10 найбільш різких переходів взимку з однієї фази ПАК в іншу відбувалися від грудня до січня. На суттєві відмінності в композитних аномаліях геопотенціалу в листопаді-грудні і січні-лютому в деяких районах північної півкулі вказують багато авторів [32].

Аналіз показав, що випадки різкої зміни фази ПАК, як правило, пов'язані зі зміною переважаючого режиму циркуляції атмосфери, під яким розуміється квазістійкий стан циркуляції з тимчасовим масштабом від декількох діб до декількох тижнів [32].

Як було сказано вище, для проведення кореляційного аналізу використовувались часові ряди першої головної компоненти полів ЗВО та середньомісячні значення індексу Північноатлантичного коливання. Значення індексів ПАК отримано з [34]. Алгоритм кореляційного аналізу описаний у розділі 2.

При проведенні дослідження з’ясовано, що коефіцієнт лінійної кореляції між часовими рядами першої головної компоненти ЗВО та індексу ПАК дорівнює -0,076. Тобто лінійна залежність між великомасштабними

особливостями полів озону в секторі дослідження та циркуляційними процесами Північноатлантичного регіону майже відсутня. Однак це не свідчить про те, що відсутні кореляційні взаємозв’язки іншої форми.

Визначення впливу циркуляційних процесів на формування полів вмісту озону над територією України потребує подальших, більш детальних досліджень.

ВИСНОВКИ

Дослідження мінливості параметрів озоносфери різних часових масштабів і пошуки фізичних причин цієї мінливості до теперішнього часу залишаються актуальною проблемою. Актуальність ця визначається тією істотною роллю, яку відіграє озон в термодинамічному балансі атмосфери, у формуванні клімату, в розвитку глобальних змін навколишнього середовища. За допомогою багаторічних однорідних рядів спостережень на світовій мережі озонометричних обсерваторій і завдяки наявності спеціальних спектрометрів на борту дослідницьких штучних супутників Землі (наприклад, вельми ефективного інструмента Total Ozone Mass Spectrometer, TOMS) найбільше інформації накопичено про такий параметр як загальний вміст озону в атмосфері.

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Взимку майже над усією територією України розміщується малоградієнтне поле ЗВО.

2. В квітні повністю сформовується область знижених значень вмісту озону над Румунією і зберігається до серпня. Відмітною особливістю полів озону в цей період є зона значних просторових градієнтів ЗВО в південно-східній частині сектору, що розглядається.

3. З січня по серпень відбувається убування вмісту озону в атмосфері з півночі на південь, на тлі загального зменшення осереднених значень ЗВО в атмосфері.

4. У вересні над сектором дослідження відбувається збільшення вмісту озону у південному напрямку. Така структура полів загального вмісту озону зберігається до листопада.

5. Максимальні значення загального вмісту озону в атмосфері у секторі дослідження спостерігаються у березні (≈ 392 о.Д.), а мінімальні – у жовтні (≈ 289 о.Д.).

6. Над територією України, поля середніх квадратичних відхилів ЗВО у всі місяці року мають значну схожість. Ізолінії поля мінливості мають квазіширотну орієнтацію. При цьому помітно збільшення значень середніх квадратичних відхилів у північному напрямі. Максимальні значення СКВ відмічаються у січні - лютому, мінімальні – у липні - серпні.

7. Отримані ортогональні компоненти полів ЗВО. Виявлено, що більше 90% сумарної дисперсії вичерпує перше власне значення, а, отже, основна змістовна інформація про особливості статистичної структури полів і особливості її формування міститься в першій головній компоненті.

8. Амплітудно-частотна характеристика першої ГК свідчить про те, що максимальною енергією володіє одне коливання з періодом в 1 рік.

9. Великомасштабні зміни полів загального вмісту озону досить неоднорідні за часом. При цьому амплітуда цих змін незначна і коливається в межах від -6,5 до + 6,5 одиниць Добсона.

10. Коефіцієнт лінійної кореляції між часовими рядами першої головної компоненти ЗВО та індексу ПАК дорівнює -0,076. Тобто лінійна залежність між великомасштабними особливостями полів озону в секторі дослідження та циркуляційними процесами Північноатлантичного регіону майже відсутня.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Школьний Є.П., Данова Т.Є. Фізичні процеси верхньої атмосфери (конспект лекцій) – Одеса, ОДЕКУ, 2005 р. – 119 с.
2. Борисова С.В Озон в атмосфері. – Київ-Ізмаїл, 2001. – 70 с.
3. Э. Л. Александров, Ю. А. Израэль, И Л Кароль, А. Х. Хргиан Озонный щит Земли и его изменения С-Пб Гидрометеоиздат 1992. – 288 с.
4. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. – Л.: Гидрометеоиздат, 1973. – 291 с.
5. Перов С. П. Современные проблемы атмосферного озона /Перов С. П., Хргиан А., Х./. – Гидрометеоиздат, 1980. – 287 с.
6. Nicolet M. An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere. – Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, N 8, P. 1381 – 1396.
7. Географическое распределение общего количества озона по измерениям на д/э «Обь» (ноябрь 1965 – январь 1966 г.)/ В. Ф. Белов, А. М. Ерохин, А. П. Коптев, Р. Ф. Федоров.– Метеорология и гидрология, 1967, № 3, С. 82 – 84.
8. Гридчин Г.В. Среднесуточная замкнутая модель мезосферы и термотермосферы / Гридчин Г.В., Жадин Е.В., Ивановский А.И., Марчевский В.А./ – Геомагнетизм и аэрономия, 1976, т. 16, № 1, С. 143 – 148.
9. Тальрозе В.Л. Химико-кинетические критерии воздействия на озоносферу веществ естественного и антропогенного происхождения / Тальрозе В.Л., Поройкова А.И., Ларин И.К. и др./ – Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т. 14, № 4, С. 355 – 365.
10. Конашенок В.Н. О фотохимической теории озона Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1968, т. 4, № 7, С. 797 – 799.
11. Гущин Г.П. Методы и результаты исследований атмосферного озона и его аэросиноптических зависимостей. Автореф. канд. дис. Л., 1969.
12. Данилов А.Д. Химия ионосферы.– Л.: Гидрометеоиздат, 1967.– 295 с.

13. Атмосферный озон. Обзор современного состояния знаний о слое озона, включая механизмы, которые могут изменить его содержание. Пер. с англ. А. И. Репнева.– Долгопрудный, ЦАО, 1978.
14. Данилов А. Д. Фотохимия ионизированных и возбужденных частиц в нижней ионосфере. /Данилов А. Д., Власов М. Н./ – Л.: Гидрометеоиздат, 1973.–200 с.
15. Бобков Н.П., Некоторые вопросы интерпретации результатов измерений временного хода концентрации озона в верхней атмосфере. /Бобков Н. П., Микиров А./ – Труды ИПГ, 1977, вып. 23 С. 92 – 106.
16. Монреальский протокол по проблеме веществ, разрушающим озоновый слой.
17. CIAP. Climatic Impact Assessment Programm. Report of findings: The effects of stratospheric pollution by aircraft. DOT–TST–75–50, Washington, DC, 1974.
18. CIAP. Monograph 2. Propulsion effluents in the stratosphere. DOT– TST–75–52, Washington, DC, 1975.
19. Кароль И. Л. Уменьшение содержания озона в стратосфере Антарктики в весенние периоды 80-х годов.– Изв. АН СССР, ФАО, 1987, т. 23, № 11, С. 1123 – 1130.
20. S. Basart, A. Benedictow, Y. Bennouna, A.-M. Blechschmidt, S. Chabrillat, H. Clark, E. Cuevas, H. Flentje, K. M. Hansen, U. Im, J. Kapsomenakis, B. Langerock, K. Petersen, A. Richter, N. Sudarchikova, V. Thouret, T. Warneke, C. Zerefos. Validation report of the CAMS near-real time global atmospheric composition service. Technical Documentation. 123 p.
21. S. Basart, A. Benedictow, Y. Bennouna, A.-M. Blechschmidt, S. Chabrillat, H. Clark, E. Cuevas, H. Flentje, K. M. Hansen, U. Im, J. Kapsomenakis, B. Langerock, K. Petersen, A. Richter, N. Sudarchikova, V. Thouret,, A. Wagner, Y. Wang, C. Zerefos. Validation report for the CAMS global reanalyses of aerosols and reactive trace gases, years 2003 – 2007. Technical Documentation. 125 p.

22. Stein O. ECMWF Reading MACC Global air quality services /Stein O., Schultz M., Julich F., Flemming J., Inness A., Kaiser J., Jones L., Benedetti A., Morcrette J-J./ – Technical Documentation.
23. Школьний Є.П., Лоєва І.Д., Гончарова Л.Д. Методи обробки та аналізу гідрометеорологічної інформації. – Одеса, 1999. – 600 с.
24. Т. Андерсон Введение в многомерный статистический анализ. – М. «Наука», 1976, 500 с.
25. М. Дж. Кендалл, А. Стюарт Многомерный статистический анализ и временные ряды. – М. «Наука», 1976, 736 с.
26. Н.Н. Калиткин Численные методы. – М. «Наука», 1978, С. 177 – 181.
27. Гончарова Л.Д. Школьний Є.П. Методи обробки та аналізу гідрометеорологічної інформації (збірник задач і вправ). – Одеса, 2007.
28. Д. Бриллинджер Временные ряды. Обработка даннях и теория М. «Мир», 1980, 539 с.
29. Бургаз О.А. Особливості взаємозв’язків інтенсивності сонячної діяльності та статистичної структури полів загального вмісту озону. «Young Scientist» №4(19), April, 2015. P. 100 – 103.
30. Бургаз О.А. Особливості взаємозв’язків полів загального вмісту озону та циркуляційних процесів у стратосфері західного сектора південної півкулі. Український гідрометеорологічний журнал, 2012, вип. 10. С.50-57.
31. Бургаз О.А. Взаємозв’язки Ель-Ніньо-Південного коливання із загальним вмістом озону у західному секторі Південної півкулі. «Young Scientist» №9(36), September, 2016. P. 115 – 117.
32. Нестеров Е.С. Североатлантическое колебание: атмосфера и океан. М.: Триада, лтд, 2013. 144 с.
33. Wallace J.M., Gutzler D.S. Teleconnections in the geopotential height fields during the north hemisphere winter // Mon. Weath. Rev. 1981. Vol. 109, No. 4. P. 784–812.
34. Служба даних CPC/NCEP. URL: http://www,cpc,ncep,noaa,gov/products/precip/CWlink/pna/norm,nao,monthly,b5001,current,ascii.