

сутствуют также ионы металлов. Во многих случаях перед сильными землетрясениями в E -области образуется плотный слой ионов металла, который толще обычного спорадического слоя E_s примерно вдвое. Кроме того, E_s -слой, связанный с сейсмической активностью, центрирован относительно фиксированной высоты $z \sim 120$ км. Иногда наблюдается полная экранировка E_s -слоем других слоев. Нами была зарегистрирована 2 марта за 3 ч до землетрясения на Курильских островах такая экранировка, длившаяся примерно 3 ч (рис. 3).

Выводы

Из проведенного анализа следует, что до и во время землетрясений фиксируются возмущения ионосферы. На это указывают следующие экспериментальные данные.

1. В период от 15 мин до 3 ч перед землетрясением на СДВ-записях наблюдаются подъем амплитуды сигнала и усиление собственных волновых возмущений в вариациях критических частот (Δf_{0F2}) $F2$ -слоя (по сравнению с фоновыми значениями).

2. За сутки до начала группы сильных землетрясений вблизи СДВ-трасс фиксируется увеличение спектральных пиков в 2–3 раза (периоды следования которых: 4,8; 1,846; 1,2 и 0,522 ч) критических частот $F2$ -слоя.

3. Во многих случаях перед землетрясением (в период от 15 мин до 3 ч) фиксируется E_s -слой на ионограммах ВЗ ионосферы.

Полученные результаты анализа аномалий в ионограммах вертикального зондирования и СДВ-сигналов, обнаруженных перед и во время землетрясений, подтверждают экспериментальные данные других авторов о существовании ионосферных предвестников землетрясений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-05-64907).

Литература

1. Мартыненко С.И., Фукс И.М., Шубова Р.С. // Геомагнетизм и аэрономия. 1994. 34, № 2. С. 121.
2. Фукс И.М., Шубова Р.С. // Там же. С. 130.
3. Денуева Х., Ораевский В.Н., Ружин Ю.Я. // Физика космической плазмы. 1994. С. 137.
4. Зеленкова Т.И., Легенька А.Д. // Изв. АН СССР, Физика Земли. 1989. № 10. С. 89.
5. Ким В.П., Хегай В.В., Иллич-Свитыч П.В. // Геомагнетизм и аэрономия. 1993. 33, № 5. С. 114.
6. Колоколов Л.Е., Липеровская Е.В., Шалимов С.А. // Физика Земли. 1992. № 7. С. 101.

УДК 551.510.5

СУТОЧНЫЕ И МНОГОСУТОЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРОКСИРАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОЙ ИНДУСТРИАЛЬНОЙ НАГРУЗКИ В МОСКВЕ

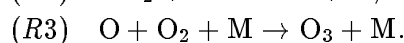
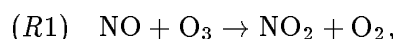
Н. Ф. Еланский¹, Г. И. Кузнецов², О. А. Терехова²

Проанализированы концентрации некоторых малых газовых составляющих в Москве, измеренные в зимне-весенний период 1996 г. Динамика поведения концентрации пероксирадикалов оценивалась на основе разработанной одномерной фотохимической модели с учетом переменной солнечной инсоляции, определяемой облачностью и изменчивым загрязнением атмосферы города. Обнаружено существование суточного и недельного периодов в изменении концентрации, обусловленных индустриальным ритмом города. Проведенный анализ указывает на возможность использования суммарной концентрации пероксирадикалов как индикатора чистоты городского воздуха.

Проблема контроля химического состава воздушного бассейна уже давно стоит перед учеными. Особенно важно это в крупных городах, где увеличивается антропогенная нагрузка на окружающую среду.

Оксиды азота (NO и NO_2) и озон являются основными реагентами фотохимических процессов как в загрязненных индустриальных, так и в незагрязненных удаленных районах и над океанами, которые могут рассматриваться как фоновые по загряз-

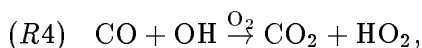
нению. При отсутствии прочих загрязнений эти примеси образуют систему, близкую к состоянию фотохимического равновесия в соответствии с набором реакций [1]:



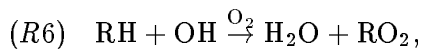
¹ Институт физики атмосферы РАН;

² Московский государственный университет, физический факультет.

Оксид углерода и гидрокарбонаты нарушают равновесие в системе. Добавочный кислород может появиться вследствие следующих реакций:



и



Реакция (R7) показывает, что дополнительный сток окиси азота осуществляется за счет соединений с общей формулой RO_2 (пероксирадикалов) [2], где R — любой органический радикал. В настоящей работе под концентрацией пероксирадикалов будет пониматься суммарная концентрация $[\text{RO}_2] + [\text{HO}_2]$.

Периш [3] первым предложил метод расчета концентрации пероксирадикалов как величины, характеризующей отклонение O_3 - и NO_x -содержащих систем от положения фотохимического равновесия. Корректность этого метода была проверена путем множества измерений в различных регионах.

Предполагая, что система уравнений (R1)–(R7) является замкнутой, мы получаем фотохимическую модель, позволяющую оценить изменчивость концентрации включенных в нее газовых компонент. Для замкнутой системы $d[\text{NO}]/dt = 0$ скорости реакций (R5) и (R7) практически совпадают, поэтому суммарная концентрация пероксирадикалов определяется выражением

$$[\text{RO}_2] + [\text{HO}_2] = \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_5} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} - \frac{k_1}{k_5} [\text{O}_3],$$

где буквами k_i обозначены скорости соответствующих реакций, а J_{NO_2} обозначает скорость фотодиссоциации двуокиси азота.

В настоящей работе вышеописанная модель применена для расчета концентрации пероксирадикалов на основе впервые полученных длительных измерений в Москве. Особый интерес представляет возможность использования модели в условиях переменной индустриальной нагрузки на воздушный бассейн Москвы, т.е. возможность оценить динамику поведения концентрации RO_2 в условиях антропогенного загрязнения города.

Измерения концентрации газовых составляющих (O_3 , NO , NO_2), параметров погодных условий и потока радиации проводились в Институте физики атмосферы РАН, расположенном в центре Москвы, с 17 февраля по 3 марта 1996 г. Диапазон многосуточных изменений концентрации газовых составляющих за весь период наблюдений составляет для O_3 3 ÷ 30 ppb, для NO_2 10 ÷ 15 ppb (1 ppb — концентрация, соответствующая 1 молекуле вещества на 10^9 молекул воздуха). Концентрация значительно меняется в течение дня, что связано с суточным режимом выбросов загрязняющих компонент (движением автотранспорта) и колеблется в диапазоне от 3 до 25 ppb.

Период измерений совпал с пожаром на Московском шинном заводе, что выразилось в резком росте концентрации NO до 80 ÷ 90 ppb. Точность всех измерений концентрации малых газов составляет 1 ppb.

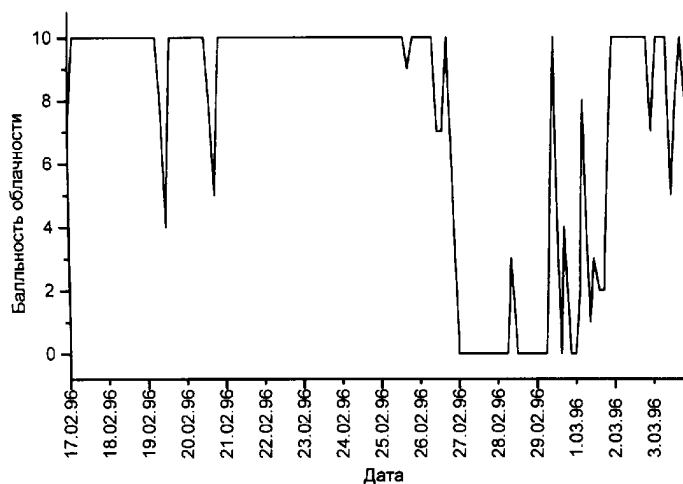


Рис. 1. Ход облачности в период измерений

Особый акцент в характеристике погодных условий сделан на облачность, поскольку именно она ограничивает долю радиации, которая определяет фотохимические процессы. При определении скорости фотодиссоциации NO_2 для учета облачности (рис. 1) использовался как интегральный поток излучения, так и поток УФ радиации ($\lambda = 0,3-0,4$ мкм), спектр которой лежит наиболее близко к области поглощения NO_2 . Возможность такого расчета скорости фотодиссоциации, хотя и по потоку УФВ, была показана Мадроничем [4].

Для расчета концентрации пероксирадикалов были применены разные подходы. Поскольку в ходе эксперимента в ИФА РАН не проводились измерения скорости фотодиссоциации двуокиси азота, то для ее расчета была использована формула [4]:

$$J_{\text{NO}_2} = 0,01305 \exp(-0,360 \text{ sec } \theta),$$

где θ — солнечный зенитный угол.

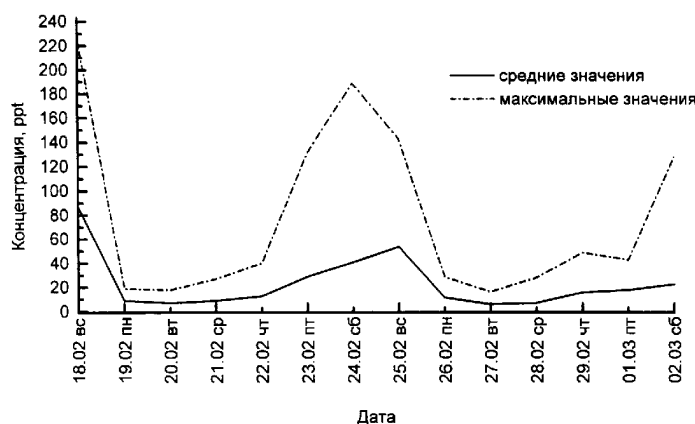


Рис. 2. Моделирование поведения концентрации пероксирадикалов



Рис. 3. Результат корректировки концентрации пероксирадикалов по наблюдениям облачности

Значения концентрации пероксирадикалов, рассчитанные с использованием полученной скорости фотодиссоциации, являются сильно завышенными, особенно в выходные дни, в частности в силу того, что при оценке J_{NO_2} не учитываются облачные условия. Диапазон изменения средних концентраций $[\text{RO}_2] + [\text{HO}_2]$, рассчитанных с использованием данных [5], составляет от 5,8 ppt (1 ppt = 10^{-3} ppb) в рабочие дни до 87 ppt в выходные дни и праздники (рис. 2), что согласуется с результатами [6, 7].

Для коррекции полученных значений применялся другой метод расчета скорости фотодиссоциации. Поскольку суточный ход скорости фотодиссоциации определяется суточным ходом потоков радиации, то величины потоков (интегрального потока радиации и потока УФ-радиации) были взяты за основу при пересчете скорости фотодиссоциации двуокиси азота, что позволило учесть влияние облачности на фотохимическое состояние атмосферы. В качестве опорного был выбран безоблачный чистый день и по нему проведена нормировка остальных значений.

На рис. 3 приведены значения концентрации пероксирадикалов, рассчитанные с учетом облачности. Ошибка определения концентрации связана в основном с погрешностями в значениях скорости фотодиссоциации NO_2 (до 25%). Более того, следует принять во внимание неопределенность в константах реакций. Поэтому общая ошибка для средних дневных значений концентрации пероксирадикалов составляет около 30% и значительно увеличивается при очень малых концентрациях.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что изменчивость концентрации пероксирадикалов в Москве имеет два основных периода: суточный и недельный.

В недельном периоде низкие концентрации пероксирадикалов приходятся на загруженные рабочие, высокие — на выходные и праздничные дни. Противоположная картина наблюдается для скорости ге-

нерации озона (рис. 4). Это связано с увеличением выбросов NO в рабочие дни. Отсюда можно сделать вывод, что концентрация пероксирадикалов является индикатором степени чистоты атмосферы.

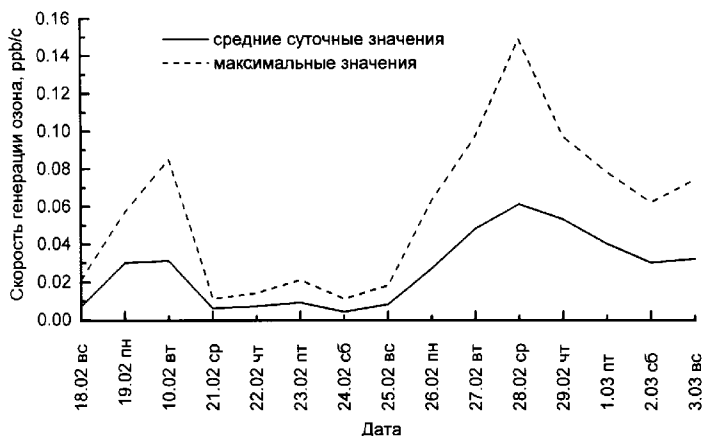


Рис. 4. Скорость генерации озона в период измерений

Суточное изменение концентрации RO_2 повторяет ход потоков радиации, определяющих скорость фотодиссоциации двуокиси азота.

Обнаруживается интересная связь между полем влажности и концентрацией пероксирадикалов. Коэффициент корреляции между этими величинами разный для разных дней, однако он всегда отрицателен, меняясь от $-0,36$ до $-0,91$ (пример для одного из дней представлен на рис. 5). В рамках предложенной модели подобную корреляцию объяснить сложно, но можно предположить, что она связана с добавочной генерацией групп ОН при фотолизе водяного пара. Последующее усовершенствование модели позволит оценить влияние H_2O на химический состав атмосферы с количественной и качественной стороны.

На приведенном рис. 5 четко видна обратная связь концентрации пероксирадикалов и влажности. Этот результат дает основание включить в развиваемую

модель дополнительные реакции гидроксила с окислами азота и реакции нечетного кислорода, а также расширить ряд проводимых измерений в различных условиях освещенности для конкретной оценки скорости фотодиссоциации двуокиси азота, входящей в реакции газовых составляющих.

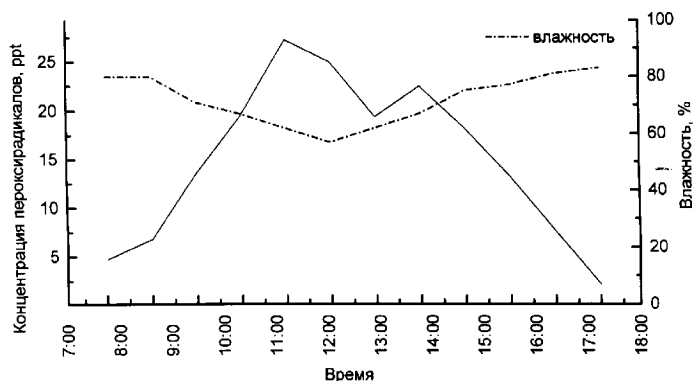


Рис. 5. Поведение концентрации пероксирадикалов и влажности 2 марта 1996 г.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-05-66284).

Литература

1. Радиационно-фотохимические модели атмосферы / Под ред. И. Л. Кароля. Л., 1986.
2. Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry / Ed. by P. P. Lightfoot. Environm. Research Prog., 1994.
3. Parish D.D., Trainer M., Williams E.J. et al. // J. Geophys. Res. 1986. **91**. P. 5361.
4. Madronich S. // Atm. Envir. 1987. **21**. P. 569.
5. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, 26-94, JPL, 1994.
6. Monk P.S., Carpenter L.J., Penkett S.A., Ayers G.P. // Geophys. Res. Lett. 1996. **23** (5). P. 535.
7. Kleiman L., Lee Y.-N., Springston S.R. et. al. // J. Geophys. Res. 1995. **100** (D4). P. 7263.