

## ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.510.534+551.21

# Температурные и озоновые аномалии как индикаторы вулканогенной сажи в стратосфере

В.В. Зуев, Н.Е. Зуева, Е.С. Савельева\*

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

Поступила в редакцию 24.01.2014 г.

Анализируется роль вулканогенных аэрозолей в формировании температурных и озоновых аномалий, зарегистрированных в тропической стратосфере после извержения влк. Пинатубо в июне 1991 г., по данным 30-летних баллонных измерений на ст. Хило (Гавайи). В качестве аномалий рассматриваются положительные температурные и отрицательные озоновые отклонения в вертикальных профилях  $\geq 2\sigma$  относительно многолетнего среднего. Во второй половине 1991 г. стратосферные аномалии хорошо согласуются с наличием вулканического пепла, который сохранялся в стратосфере около полугода. Однако только присутствием долгоживущего сернокислотного аэрозоля невозможно объяснить регистрируемые в дальнейшем в течение 2–3 лет температурные аномалии и депрессию стратосферного озона. Предложен механизм формирования в стратосфере долгоживущих частиц вулканогенной сажи, образующихся при термическом разложении метана в эруптивной колонне, активно поглощающих солнечную радиацию и разрушающих озон на своей поверхности. На основе расчета скорости осаждения сажи с учетом высокой эффективности разрушения озона на ее поверхности объясняется наиболее крупная озоновая аномалия, наблюдавшаяся в нижней стратосфере во второй половине 1992 г.

**Ключевые слова:** температурные вертикальные профили, озоновые вертикальные профили, извержение влк. Пинатубо, вулканогенный стратосферный аэрозоль, сажа; vertical temperature profiles, vertical profiles of ozone, eruption of Mount Pinatubo, stratospheric volcanic aerosol, soot.

### Введение

Регулярные лидарные наблюдения за стратосферным аэрозолем [1, 2] выявили длительные многолетние аэрозольные возмущения стратосферы после мощных извержений вулканов Эль-Чичон (Мексика, март–апрель 1982 г.) и Пинатубо (Филиппины, 15 июня 1991 г.). В течение 2–3 лет после этих извержений вулканогенный аэрозоль вызывал аномалии температуры и озона в стратосфере. Извержение влк. Пинатубо привело к одному из самых мощных аэрозольных возмущений стратосферы с начала XX в. Высота эруптивной колонны по разным оценкам составляла от 30 до 40 км [3–5], а объем выброшенного материала  $\sim 5,5 \text{ км}^3$  [3, 6].

Вулканогенными аэрозолями в стратосфере принято считать пепел, довольно быстро оседающий и поэтому имеющий время жизни в ней около полугода, и замещающий его долгоживущий (2–3 года) сернокислотный аэрозоль, формирующийся прежде всего из диоксида серы  $\text{SO}_2$ . Пепел представляет собой твердые частицы размерами от 1 мкм до 2 мм и плотностью от 700 до  $3300 \text{ кг}/\text{м}^3$  в зависимости от минерального состава. По химическому составу пепельный аэрозоль близок к наиболее распростра-

ненным магматическим породам, базальтам, андезито-базальтам и андезитам. В основном это окислы, в которых преобладают силикаты с включениями ионов Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, Ti и Mn (таблица).

#### Состав оксидов в пепле влк. Эль-Чичон [7]

Оксид	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$
Массовая доля, %	58,77	<b>18,29</b>	6,70	4,93	4,40	2,97	1,70	0,43	0,15

Высокое содержание в вулканическом пепле оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,29%) определяет его значимую роль в вулканогенной депрессии стратосферного озона из-за высокой константы взаимодействия озона с оксидом алюминия на поверхности пепельных частиц ( $\gamma = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$  [8]), а высокий коэффициент «серости» пепельных частиц определяет их эффективную роль в радиационном нагреве стратосферы. Таким образом, в течение первого полугодия после извержения вулкана и озоновые, и температурные аномалии в тропической стратосфере полностью обусловлены присутствием пепельного аэрозоля. В дальнейшем довольно тяжелые пепельные частицы высыпаются из стратосферы. Следовательно, сохраняющиеся в течение 2–3 лет после извержения Пинатубо температурные и озоновые аномалии в стратосфере не могли быть связаны с наличием пепельного аэрозоля. Принято считать, что в этот период наблюдавшиеся аномалии были обусловлены долгоживущим сернокислотным аэрозолем.

\* Владимир Владимирович Зуев (vvzuev@imces.ru); Нина Евгеньевна Зуева (vzuev@list.ru); Екатерина Сергеевна Савельева (sav@imces.ru).

В результате извержения влк. Пинатубо в 1991 г. в стратосферу было выброшено почти 20 Мт  $\text{SO}_2$ , из которого образовалось около 30 Мт сернокислотного аэрозоля [4, 9]. Значительное увеличение в стратосфере концентрации сернокислотного аэрозоля после извержения влк. Пинатубо способствовало активному росту аэрозольных частиц за счет коагуляции. На рис. 1 представлено изменение эффективного радиуса стратосферного аэрозоля после извержения вулкана по данным различных измерений [9].

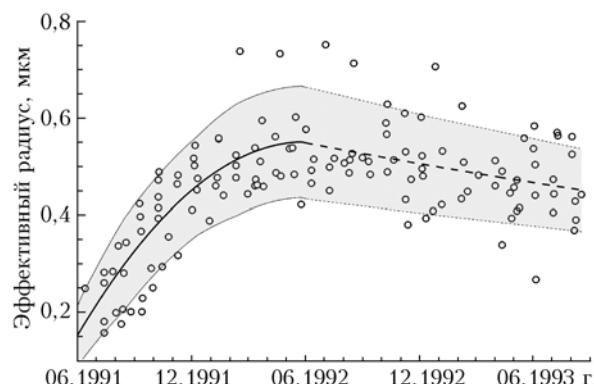


Рис. 1. Изменение эффективного радиуса стратосферного аэрозоля после извержения влк. Пинатубо по данным различных измерений [9]

Жирными линиями показаны средние сглаженные значения эффективного радиуса (сплошная линия — возрастающий параболический тренд, штриховая — ниспадающий экспоненциальный тренд). Дополнительно на рис. 1 добавлены сделанные нами оценки среднеквадратичных отклонений  $\pm\sigma$  в виде коридоров, залитых серым цветом и ограниченных тонкими линиями. Видно, что рост аэрозольных частиц в стратосфере достиг своего максимума к середине 1992 г., при этом минимальные значения эффективного радиуса превышали 400 нм, а максимальные достигали 800 нм. В дальнейшем в результате седиментации эффективный радиус стратосферного аэрозоля уменьшался благодаря постепенному выведению из стратосферы прежде всего крупных, более тяжелых частиц.

Сернокислотный аэрозоль, представляющий собой субмикронные капли 75%-го водного раствора серной кислоты, имеет несколько полос поглощения в ИК-диапазоне спектра, что позволяет ему эффективно разогревать стратосферу, перехватывая восходящую тепловую радиацию Земли. Однако коэффициент аккомодации, определяющий эффективность абсорбции молекул озона сернокислотным аэрозолем, особенно для крупных частиц, имеет крайне низкие значения ( $a_{\text{ак}} < 10^{-8}$  [10, 11]). По этой причине невозможно связать наблюдаемые в течение двух лет после извержения Пинатубо аномальные источники озона в тропической стратосфере с присутствием сернокислотного аэрозоля.

Выше 30 км сульфатный аэрозоль представляет собой мелкие твердые частицы, в том числе размерами менее 100 нм, состоящие в основном из

сульфата аммония. Этот аэрозоль практически не взаимодействует с озоном [12], поэтому его присутствие не позволяет объяснить наблюдаемые озональные аномалии на этих высотах.

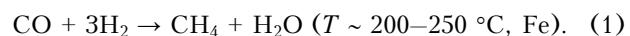
Однако и озональные, и температурные пролонгированные аномалии в тропической стратосфере хорошо объясняются наличием в составе вулканогенного аэрозоля нанодисперсной вулканогенной сажи, образующейся в результате мощного вулканического извержения при термическом разложении метана в эруптивной колонне. В условиях «сухой» стратосферы время жизни вулканогенной сажи может достигать нескольких лет [13]. Ее частицы обладают высокой константой взаимодействия с озоном ( $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$  [14]), что на порядок выше, чем для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Их появление в стратосфере с высокой вероятностью должно приводить к озональной депрессии. В то же время максимальное приближение частиц сажи по спектральным характеристикам к абсолютно черному телу позволяет им активно участвовать в радиационном нагреве стратосферного воздуха.

## Общая характеристика вулканогенной сажи в стратосфере

До недавнего времени образование сажи при вулканических извержениях традиционно не рассматривалось, поскольку предполагалось, что элементарный углерод в составе аэрозольных сажевых частиц образуется только в результате неполного сгорания органического материала. Но мнение о том, что вулканизм не является источником углеродных частиц, скорее базируется на неких устоявшихся традиционных представлениях, а не на твердой доказательной базе [15–17]. На присутствие в выбросах самого углерода и протекание реакций его окисления–восстановления указывает наличие в составе вулканических газовmonoоксида углерода  $\text{CO}$  в концентрациях от 0,01 до 1,5% по объему [18].

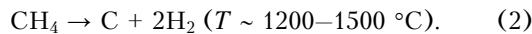
По условиям, формирующимся в эруптивной колонне в процессе извержения вулкана, наиболее близким является промышленный «термический» способ производства сажи, при котором метан  $\text{CH}_4$  пропускают через нагретый свыше 1200 °C генератор, а на выходе получают сажевые частицы со средним радиусом 130–170 нм при разбросе 30–300 нм [19, 20]. Под действием температуры выше 1100 °C при соприкосновении с сильно нагретыми поверхностями в течение долей секунд метан разлагается на углерод и водород.

Синтез метана в эруптивной колонне происходит при гидрировании угарного газа в процессе Фишера–Тропша (при температуре 250–350 °C на поверхности минералов, содержащих железо или другие металлы VIII группы) [21]:



Синтезированный метан вовлекается турбулентными потоками в центральную часть эруптивной колонны, где в ее нижней части имеются все условия,

необходимые для формирования «термической» сажи: высокая температура ( $\sim 1200\text{--}1500$  °C), недостаток кислорода и наличие множества раскаленных частиц пепла в качестве нагретых поверхностей:



В эруптивной колонне мольная доля углекислого газа составляет около 12,5%. При извержении влк. Пинатубо в стратосферу было выброшено порядка 50 Мт CO<sub>2</sub> [22]. Если согласно разным оценкам мольная доля метана, образовавшегося в эруптивной колонне, колеблется от 0,003 до 0,5% [23, 24], то при извержении Пинатубо его масса могла составлять от 4 до 730 кт. Выход сажи в термическом технологическом реакторе достигает 30–35% [19]. Следовательно, общая масса сажи, выброшенной при извержении Пинатубо в стратосферу, могла достигать 1–250 кт. Учитывая столь существенный разброс значений, можно предполагать, что масса заброшенной в стратосферу сажи составляла несколько десятков килотонн.

Одной из важнейших характеристик аэрозоля является распределение частиц по размерам. К сожалению, данные прямых наблюдений сажи в стратосфере на высотах около 20 км крайне редки. В большей степени они касаются исследований постоянно существующего в верхней тропосфере и нижней стратосфере сажевого слоя, источником которого являются выбросы реактивной авиации. Результаты показывают, что сажевые аэрозоли размером 0,1–0,5 мкм существуют в виде агломератов первичных частиц диаметром 20–40 нм [25]. Их средняя концентрация изменяется в пределах 0,004–0,5 см<sup>-3</sup>. Проведенный в работе [26] анализ образцов сажи, собранных в следе самолета ATTAS, показал бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами по диаметру порядка 40 и 200 нм, при этом минимальные и максимальные зарегистрированные размеры частиц составляли около 5 нм и 1 мкм соответственно. Отношение массовых долей крупных частиц к малым в максимумах составляло примерно 1 : 4. В отличие от реактивных двигателей, специально оптимизированных на максимальное сгорание топлива, сажа в эруптивной колонне образуется путем пиролиза метана в ее центральной части, поэтому для вулканогенной сажи следует ожидать увеличения массовой доли и расширения спектра моды крупных частиц. С другой стороны, интенсивная турбулентность в эруптивной колонне и особенно в эруптивной туче способствует диспергированию сажи в присутствии абразивных пепельных частиц.

В работе [25] приводятся результаты прямых исследований сажевого аэрозоля в 1991–1993 гг. на стратосферных высотах до 20 км с помощью высотного самолета ER-2. Его наличие в стратосфере авторы [25] не связывают с выбросами в стратосферу продуктов извержения влк. Пинатубо. Наличие сажевого аэрозоля в средней стратосфере они объясняют подъемом сажевого слоя из верхней тропосферы и нижней стратосферы, постоянно пополняемого авиационными выбросами.

С нашей точки зрения, полученные в работе [25] результаты стратосферных измерений сажи, напротив, подтверждают ее вулканогенное происхождение. Сделанные нами оценки массы заброшенной в стратосферу при извержении влк. Пинатубо сажи на 2–3 порядка величины уступают образовавшемуся там сернокислотному аэрозолю (30 Мт), что совпадает с результатами работы [25]. Кроме того, если по данным [25] построить временную развертку измеренных массовых концентраций сажи в стратосфере на высотах 18–21 км и их параболический тренд (рис. 2), то видно, что в 1992 г. происходило значительное (более чем на порядок) увеличение содержания сажи.

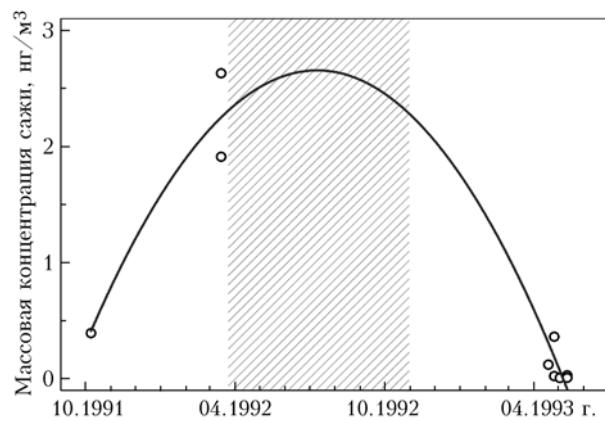


Рис. 2. Временные изменения концентрации сажевого аэрозоля в стратосфере Северного полушария на высотах 18–21 км по данным [25] и их параболический тренд

Область максимальных значений параболического тренда приходится на период, когда во всех рядах прямых и лидарных наблюдений регистрировался максимум аэрозольного содержания вулканогенного аэрозоля [1, 2]. Именно в этот период в стратосфере фиксировались основные озонаевые аномалии, наличие которых в отсутствие уже выпавшего пепла можно связать только с вулканогенной сажей.

Проявление и характер озонаевых и температурных аномалий в стратосфере, наблюдавшихся после извержения влк. Пинатубо, явно связаны со скоростью осаждения вулканогенных аэрозолей.

## Температурные и озоновые аномалии 1991–1993 гг.

В ряде работ [4, 27–29] были отмечены температурные и озоновые аномалии, наблюдавшиеся в течение 3 лет после извержения. Регистрировалось сильное понижение общего содержания озона (ОСО). В Северном полушарии минимальные значения ОСО были зафиксированы в конце 1992 – начале 1993 г., а в Южном полушарии весной 1993 г. наблюдалась одна из наиболее глубоких озонаевых дыр над Антарктидой [27]. На рис. 3 представлен временной ход отклонений ОСО от многолетних средних значений по данным [30, 31] для высоких, средних, низких широт Северного полушария и гавайской

станции Мауна-Лоа ( $19,5^{\circ}$  с.ш.,  $155,6^{\circ}$  з.д.), сглаженные FFT-фильтром (Fast Fourier Transform – быстрое преобразование Фурье) по 12 точкам. Падение ОСО над Мауна-Лоа в декабре 1992 г. было одним из самых сильных за весь период наблюдений на этой станции. Относительно климатической нормы понижение ОСО достигало 7,7%, а тренд за 2 года (с июня 1991 по май 1993 г.) составил  $-7,8\%$ .

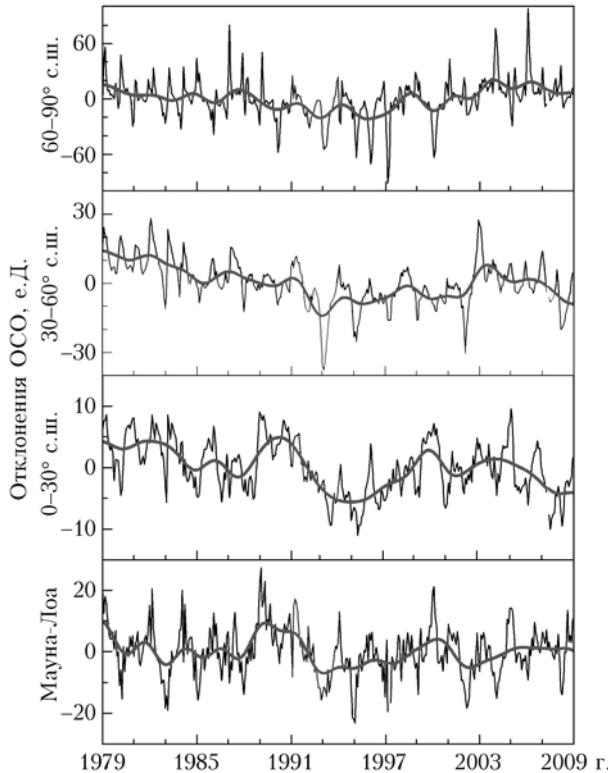
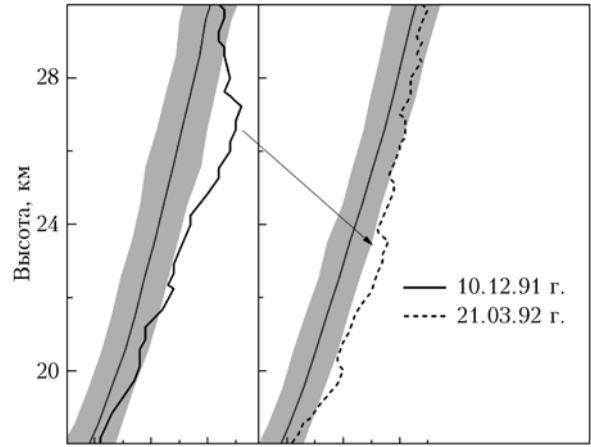


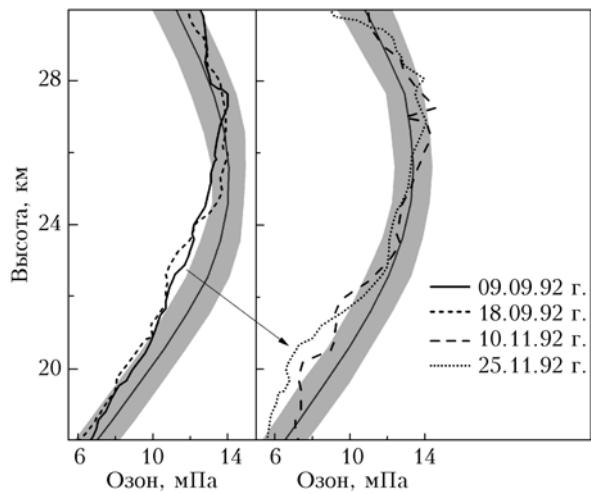
Рис. 3. Временной ход отклонений среднемесячных значений ОСО от многолетних средних (тонкие линии) для широтных поясов:  $90-60^{\circ}$  с.ш.,  $60-30^{\circ}$  с.ш.,  $30-0^{\circ}$  с.ш. и ст. Мауна-Лоа ( $19,5^{\circ}$  с.ш.,  $155,6^{\circ}$  з.д.); сглаживание FFT-фильтром по 12 точкам (жирные линии)

Для более детального рассмотрения озоновых и температурных аномалий над Гавайями, расположенным на пути перемещения вулканогенных аэрозолей, выброшенных Пинатубо в стратосферу, нами были выбраны данные гавайской станции Хило ( $19,7^{\circ}$  с.ш.,  $155,1^{\circ}$  з.д.) [32]. По результатам регулярно проводимых на этой станции баллонных измерений температуры и озона за период с 09.1982 по 12.2012 г. были получены среднемесячные климатические нормы и определены среднеквадратические отклонения  $\sigma$ .

Для выявления аномалий (отрицательных – для озона, положительных – для температуры), превышающих климатическую норму на  $2\sigma$ , были детально изучены все вертикальные озоновые и температурные профили за период с 1991 по 1994 г. Примеры аномальных профилей приведены на рис. 4. Очевидно, что со временем области аномалий опускаются вниз (показано стрелками) и по ним можно отслеживать оседание вулканогенных аэрозольных слоев.



*а*



*б*

Рис. 4. Примеры температурных (а) и озоновых (б) аномалий на фоне  $\pm 2\sigma$  относительно 30-летних среднемесячных профилей по данным ст. Хило (Гавайи)

Чтобы сопоставить динамику оседания областей температурных и озоновых аномалий с высотным распределением частиц вулканогенного аэрозоля в стратосфере над Гавайями с учетом их седimentации, нами были проведены следующие процедуры:

1) определены высотные диапазоны аномалий за каждый месяц в виде их суперпозиции;

2) проведены оценки временных изменений скоростей седиментации для различных типов вулканогенных аэрозолей с момента вулканогенного выброса продукта на высоту 35 км.

Результаты указанных процедур представлены на рис. 5. Высотные диапазоны аномалий определялись по каждой конкретной аномалии. При наличии в течение месяца нескольких аномальных профилей определялась суперпозиция этих диапазонов. Например, в сентябре 1992 г. (рис. 4, б) суперпозиция областей аномалий для двух профилей озона расположена в высотном диапазоне от 19,5 до 25,6 км, а в ноябре – от 18,3 до 22,1 км.

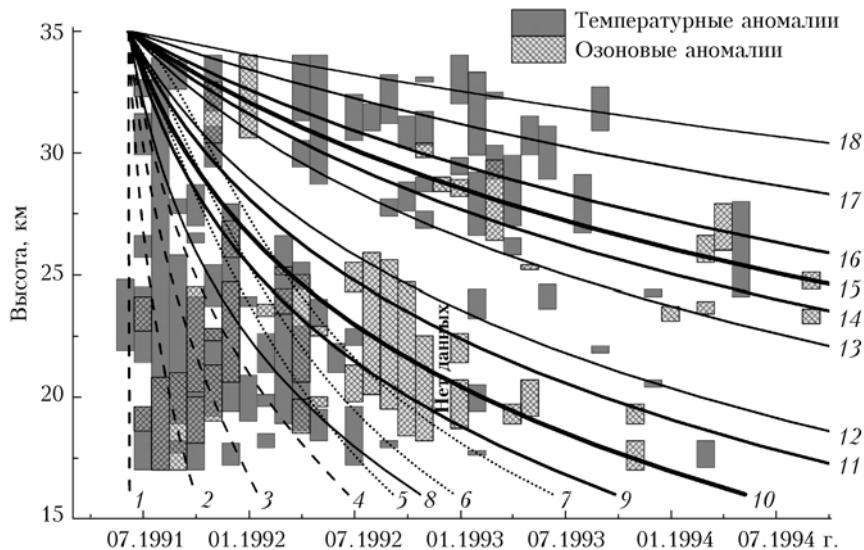


Рис. 5. Высотные диапазоны температурных и озоновых аномалий, наблюдавшихся после извержения Пинатубо в стратосфере над ст. Хило, и траектории снижения частиц пепла (штриховые линии), сернокислотного аэрозоля (пунктирные) и сажи (сплошные) разных размеров и плотности

Очевидно, что высотные диапазоны температурных и озоновых аномалий (рис. 5) не всегда совпадают друг с другом, что отражает участие в их формировании разных видов вулканогенных аэрозолей, расслоившихся в поле седиментации (наложение аномалий на рисунок показано серыми решетчатыми прямоугольниками). Следует отметить, что депрессия озона вулканогенным аэрозолем в стратосфере приводит к ее похолоданию, которое может компенсировать радиационный нагрев стратосферы тем же аэрозолем.

Динамика высотных диапазонов температурных и озоновых аномалий (см. рис. 5) дает визуальное представление об осаждении вулканогенных аэрозолей.

### Стратосферные аномалии и седиментация вулканогенного аэрозоля

Для расчета скорости седиментации аэрозолей использовалась формула [33]:

$$u = \frac{2\sqrt{\pi}r\rho g \sqrt{\frac{2RT}{M}}}{(8 + \pi)P \frac{Kn}{Kn + 0,619} \left( 1 + \frac{0,310Kn}{Kn^2 + 1,152Kn + 0,785} \right)}, \quad (3)$$

где  $r$  — радиус частиц;  $\rho$  — плотность частиц;  $g$  — ускорение свободного падения (в расчетах для высот 18–35 км  $g$  принималось равным  $9,7 \text{ м/с}^2$ );  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура на заданной высоте;  $M$  — молярная масса воздуха;  $P$  — давление на заданной высоте;  $Kn$  — число Кнудсена:

$$Kn = \frac{\lambda_m}{r} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 r P}}. \quad (4)$$

Здесь  $\lambda_m$  — средняя длина свободного пробега молекул воздуха;  $k$  — постоянная Больцмана;  $d$  — эффективный диаметр молекул воздуха.

На рис. 5 приведены линии, характеризующие скорость гравитационного осаждения вулканогенных аэрозолей, для различных значений радиуса и плотности частиц, начиная с максимальной высоты выброса 35 км. Они отображают время, необходимое аэрозольной частице, чтобы опуститься на 1 км на разных стратосферных высотах.

Значения температуры при вычислении скорости седиментации  $u$  определялись в соответствии с 30-летним средним температурным профилем над станцией Хило, величина давления рассчитывалась по барометрической формуле. Изменение во времени размеров частиц сернокислотного аэрозоля вследствие коагуляции определялось согласно данным [9] (см. рис. 1), для пепла и сажи коагуляция в условиях «сухой» стратосферы не учитывалась.

На рис. 5 линии 1–4 показывают изменение скоростей седиментации частиц пеплового аэрозоля. Для пеплового аэрозоля при вычислении скорости седиментации использовались значения радиуса  $r$ , охватывающие все типы пепла и соответствующие им плотности частиц  $\rho$ : 15 мкм и  $3,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , 10 мкм и  $3,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , 1,5 мкм и  $10^3 \text{ кг/м}^3$ , 1,0 мкм и  $10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Линии 5–7 характеризуют скорости гравитационного осаждения сернокислотного аэрозоля. В расчетах учитывалась динамика изменений эффективного радиуса частиц для сглаженных средних значений  $\pm \sigma$  (см. рис. 1). Значение плотности 75%-го водного раствора серной кислоты  $\rho = 1,735 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  на высоте 18–35 км рассчитывалось по справочным данным [34].

Линии 8–18 иллюстрируют изменение скоростей осаждения в стратосфере частиц сажи. При плотности  $\rho = 2,222 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , соответствующей величине средней плотности «термической» сажи

[19], значения скорости осаждения были получены для частиц радиусами 400, 250, 200, 150, 125, 75, 60, 50, 40, 25 и 15 нм.

При вычислении скорости седиментации аэрозолей в соответствии с (3) и (4) не учитывались эпизодические вертикальные восходящие и нисходящие перемещения воздушных масс в стратосфере, однако на длительных временных периодах эти процессы не оказывают существенного влияния. Полученные результаты достаточно близки к оценкам средней скорости седиментации частиц на разных высотах, приведенным в работе [35] для периода 1991–1993 гг.

На рис. 5 видно, что линии, характеризующие скорость осаждения пепельного аэрозоля (линии 1–4), охватывают температурные и озоновые аномалии, наблюдавшиеся в течение полугода после извержения, затем пепел практически полностью выпадает из стратосферы. Можно с большой вероятностью связать с пепельным аэрозолем наиболее крупные температурные аномалии протяженностью от 17 до 34 км в августе 1991 г. Озоновые аномалии, вызванные наличием пепельного аэрозоля, преимущественно были сконцентрированы в высотном диапазоне 17–25 км.

Период осаждения сернокислотного аэрозоля (линии 5–7) совпадает с периодом значительных температурных аномалий первой половины 1992 г. Но фактически уже через год после извержения основное количество сильно укрупненного сернокислотного аэрозоля оказывается выведенным из стратосферы.

Наблюдаемые в первой половине 1992 г. в высотном диапазоне 18–27 км озоновые аномалии, скорее всего, связаны с наличием на этих высотах агломерированных частиц вулканогенной сажи размером  $250 \leq r \leq 400$  нм (линии 8, 9). Наиболее продолжительная аномалия озона на высотах 18,5–25,5 км во второй половине 1992 г. по времени совпадает с периодом осаждения вулканической сажи радиусом  $125 \leq r \leq 250$  нм (линии 9–12). Наконец, только присутствием в вулканическом выбросе сажевых частиц радиусом менее 100 нм (линии 13–18), обладающих наибольшей плавучестью и временем жизни в стратосфере, можно объяснить многочисленные температурные и озоновые аномалии, наблюдавшиеся в средней стратосфере на высотах более 25 км на протяжении почти 3 лет после извержения влк. Пинатубо.

Следует отметить, что высотные диапазоны озоновых аномалий на рис. 5 разделяются на две группы в нижней и средней стратосфере, подчеркивая бимодальный характер распределения частиц по размерам, свойственный сажевому аэрозолю. Основные озоновые аномалии группируются вдоль линий осаждения частиц сажи радиусом 200 и 50 нм (жирные линии 10 и 15 соответственно). Вероятно, эти значения радиусов характеризуют максимумы двух мод распределения.

## Заключение

Длительные озоновые и температурные стратосферные аномалии после извержения влк. Пинатубо

традиционно связывают со значительным увеличением концентрации вулканогенного сернокислотного аэрозоля. Действительно, выраженные температурные аномалии в тропической стратосфере в первой половине 1992 г., вероятнее всего, связаны с сернокислотным аэрозолем, который имеет несколько полос поглощения в ИК-диапазоне спектра, что позволяет ему эффективно разогревать стратосферу, перехватывая восходящую тепловую радиацию Земли. Однако наблюдаемые в течение 3 лет после извержения аномальные источники стратосферного озона нельзя объяснить только наличием сернокислотного аэрозоля из-за низкого коэффициента аккомодации, определяющего эффективность абсорбции молекул озона, особенно для крупных частиц. Более того, в результате коагуляции и гравитационного осаждения через год после извержения основное количество сернокислотного аэрозоля, прежде всего крупных и более тяжелых частиц, должно быть выведено из стратосферы.

В то же время пролонгированные озоновые и температурные аномалии в тропической стратосфере хорошо коррелируют с наличием в составе вулканогенного аэрозоля нанодисперсной вулканогенной сажи. Согласно выполненным нами оценкам в результате извержения влк. Пинатубо в стратосферу, на высоты до 35 км, было выброшено несколько десятков килотонн сажевого аэрозоля, сформировавшегося в нижней части эруптивной колонны при термическом разложении метана и диспергированного в процессе извержения. Широкий спектр размеров образовавшихся сажевых частиц, определяющий большой диапазон скоростей их осаждения, позволил сажевому аэрозолю в течение нескольких лет распределиться в средней и нижней стратосфере.

Сопоставление высотных диапазонов озоновых и температурных аномалий 1992–1994 гг. и линий гравитационного осаждения вулканогенных аэрозолей показывает, что основной причиной аномалий является наличие в стратосфере сажевого аэрозоля, характеризующегося высокой эффективностью поглощения солнечной и тепловой радиации, способностью активно разрушать озон в ходе гетерогенных реакций и длительным временем жизни в стратосфере. Наиболее продолжительная аномалия озона на высотах 18,5–25,5 км во второй половине 1992 г. по времени совпадает с периодом осаждения вулканической сажи радиусом  $125 \leq r \leq 250$  нм.

Большое время жизни в стратосфере и высокое альbedo однократного рассеяния малоразмерной сажи позволяют объяснить длительные периоды регистрации с помощью лидаров [1, 2] аэрозольных стратосферных возмущений после мощных извержений вулканов.

Полученные нами оценки количества и динамики вулканогенной сажи в стратосфере после извержения влк. Пинатубо согласуются с данными прямых измерений сажи с помощью высотного самолета ER-2 на высотах 18–21 км в период 1991–1993 гг. [25].

1. Trickl T., Giehl H., Jäger H., Vogelmann H. 35 yr of stratospheric aerosol measurements at Garmisch-Partenkirchen: from Fuego to Eyjafjallajökull, and beyond // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13, N 10. P. 5205–5225.

2. Зуев В.В. Лидарный контроль стратосферы. Новосибирск: Наука, 2004. 306 с.
3. Holasek R.E., Self S., Woods A.W. Satellite observations and interpretation of the 1991 Mount Pinatubo eruption plumes // *J. Geophys. Res. B.* 1996. V. 101, N 12. P. 27635–27655.
4. McCormick M.P., Thomason L.W., Trepte C.R. Atmospheric Effects of the Mt. Pinatubo Eruption // *Nature*. 1995. V. 373, N 6513. P. 399–404.
5. Fero J., Carey S.N., Merrill J.T. Simulating the dispersal of tephra from the 1991 Pinatubo eruption: Implications for the formation of widespread ash layers // *J. Volcanol. Geoth. Res.* 2009. V. 186, N 1–2. P. 120–131.
6. Wiesner M.G., Wetzel A., Catane S.G., Listanco E.L., Mirabueno H.T. Grain size, areal thickness distribution and controls on sedimentation of the 1991 Mount Pinatubo tephra layer in the South China Sea // *Bull. Volcanol.* 2004. V. 66, N 3. P. 226–242.
7. Patterson E.M., Pollard C.O., Galindo I. Optical properties of the ash from El Chichon volcano // *Geophys. Res. Lett.* 1983. V. 10, N 4. P. 317–320.
8. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37, N 23. P. 3201–3211.
9. Russell P.B., Livingston J.M., Pueschel R.F., Baumman J.J., Pollack J.B., Brooks S.L., Hamill P., Thomason L.W., Stowe L.L., Deshler T., Dutton E.G., Bergstrom R.W. Global to microscale evolution of the Pinatubo volcanic aerosol derived from diverse measurements and analyses // *J. Geophys. Res. D.* 1996. V. 101, N 13. P. 18745–18763.
10. Harker A.B., Ho W.W. Heterogeneous ozone decomposition on sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures // *Atmos. Environ.* 1979. V. 13, N 7. P. 1005–1010.
11. Olszyna K., Cadle R.D., DePena R.G. Stratospheric heterogeneous decomposition of ozone // *J. Geophys. Res. C.* 1979. V. 84, N 4. P. 1771–1775.
12. Wang L.K., Shammas N.K., Hung Y.T. Biosolids treatment processes // Handbook of environmental engineering. V. 6. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2007. 830 p.
13. Kravitz B., Robock A., Shindell D.T., Miller M.A. Sensitivity of stratospheric geoengineering with black carbon to aerosol size and altitude of injection // *J. Geophys. Res. D.* 2012. V. 117, N 9. P. 1–22.
14. Bekki S. On the possible role of aircraft-generated soot in the middle latitude ozone depletion // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102, N 9. P. 10751–10758.
15. Mather T.A., Pyle D.M., Oppenheimer C. Tropospheric Volcanic Aerosol // *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. Geophys. Monogr. Ser. 2003. V. 139. P. 189–212.
16. Hartmann D.L., Mouginis-Mark P.J. Volcanoes and climate effects of aerosols // EOS science plan: executive summary / Ed. R. Greenstone, M.D. King. Washington, D.C.: NASA, 1999. P. 339–378.
17. Martin R.S., Mather T.A., Pyle D.M., Power M., Allen A.G., Aiuppa A., Horwell C.J., Ward E.P.W. Composition-resolved size distributions of volcanic aerosols in the Mt. Etna plumes // *J. Geophys. Res. D.* 2008. V. 113, N 17. P. 1–17.
18. Symonds R.B., Rose W.I., Bluth G., Gerlach T.M. Volcanic gas studies: methods, results, and applications // *Rev. Mineral. Geochem.* 1994. V. 30, N 1. P. 1–66.
19. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1965. 328 с.
20. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты: Учебное пособие. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
21. Орехов В.С., Субочева М.Ю., Дегтярёв А.А., Труфанов Д.Н. Химическая технология органических веществ: Учебное пособие. Ч. 4. Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 80 с.
22. URL: <http://volcanoes.usgs.gov/>
23. Etiopic G., Fridriksson T., Italiano F., Winiwarter W., Theloke J. Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe // *J. Volcanol. Geoth. Res.* 2007. V. 165, N 1–2. P. 76–86.
24. Basiuk V.A., Navarro-Gonzalez R. Possible role of volcanic ash-gas clouds in the Earth's prebiotic chemistry // *Origins Life Evol. B.* 1996. V. 26, N 2. P. 173–194.
25. Blake D.F., Kato K. Latitudinal distribution of black carbon soot in the upper troposphere and lower stratosphere // *J. Geophys. Res. D.* 1995. V. 100, N 4. P. 7195–7202.
26. Petzold A., Döpelheuer A., Brock C.A., Schröder F. In situ observations and model calculations of black carbon emission by aircraft at cruise altitude // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104, N 18. P. 22171–22178.
27. Randel W.J., Wu F., Russell J.M., Waters J.W., Froidevaux L. Ozone and temperature changes in the stratosphere following the eruption of Pinatubo // *J. Geophys. Res. D.* 1995. V. 100, N 8. P. 16753–16764.
28. Gobbi G.P., Congeduti F., Adriani A. Early stratospheric effects of the Pinatubo eruption // *Geophys. Res. Lett.* 1992. V. 19, N 10. P. 997–1000.
29. Hansen J., Lacis A., Ruedy R., Sato M. Potential climate impact of Mount Pinatubo eruption // *Geophys. Res. Lett.* 1992. V. 19, N 2. P. 215–218.
30. Van der A R.J., Allaart M.A.F., Eskes H.J. Multi Sensor Reanalysis of Total Ozone // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 22. P. 11277–11294.
31. URL: <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ozwv/Dobson/Balloon/>
32. URL: <http://www.woudc.org/>
33. Грязин В.И. Вертикальный перенос стратосферных аэрозолей в поле ветра: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького, 2011. 24 с.
34. Малина К.М. Справочник сернокислотчика. М.: Химия, 1971. 744 с.
35. Chazette P., David C., Lefrere J., Gobin S., Pelon J., Megie G. Comparative lidar study of the optical, geometrical, and dynamical properties of stratospheric aerosols, following the eruptions of El Chichon and Mount Pinatubo // *J. Geophys. Res. D.* 1995. V. 100, N 11. P. 23195–23207.

#### V.V. Zuev, N.E. Zueva, E.S. Saveljeva. Temperature and ozone anomalies as indicators of volcanic soot in the stratosphere.

The role of volcanogenic aerosols in the formation of ozone and temperature anomalies in the tropical stratosphere registered after the eruption of Mount Pinatubo in June 1991 is analyzed in the paper by the 30-year period of balloon measurements at Hilo station in Hawaii. Positive temperature deviations and negative ozone deviations in vertical profiles of greater than or equal to  $2\sigma$  from perennial average are considered as anomalies. The stratospheric anomalies observed in the second half of 1991 agree well with the presence of volcanic ash, remained in the stratosphere for about six months. However, temperature anomalies and stratospheric ozone depression, observed subsequently during 2–3 years, cannot be explained by long-lived sulfuric acid aerosol. The formation mechanism in the stratosphere of long-lived volcanic soot formed by thermal decomposition of methane in the eruption column, intensively absorbing solar radiation and destroying ozone on its surface is suggested in the article. The largest ozone anomaly observed in the lower stratosphere during the second half of 1992 is explained by the calculated deposition rate of soot subject to high efficiency of ozone depletion on its surface.