



И.К. Ларин

ИСТОРИЯ ОЗОНА

Москва
2022

УДК 53.02
ББК 24.5
Л 25

Рецензенты:

Ермаков Александр Николаевич,
д.х.н., зав. лабораторией Федерального исследовательского центра
Химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

Ларичев Михаил Николаевич,
кандидат физ.-мат. наук, ученый секретарь Федерального исследовательского
центра Химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

И.К. Ларин **«История озона»** / М.: РАН, 2022. – с. 478, 206 ил.

Книга И.К. Ларина «История озона» посвящена людям, которые внесли наибольший вклад в изучение проблемы атмосферного озона. Она включает информацию биографического характера о двадцати одном учёном, начиная с открывателей кислорода XVIII-го века – Карла Шееле, Джозефа Пристли и Антуана Лавуазье – и заканчивая современными учёными – Марио Молина, Шервудом Роулэндом и Паулем Крутценом – лауреатами Нобелевской премии по химии 1995 года. Из российских учёных в книгу включены данные об А.Х. Хргиане, создавшем отечественную школу исследователей озона, и Н.Ф. Еланском, построившим уникальную передвижную лабораторию для мониторинга химического состава атмосферы. Помимо биографических материалов книга содержит научные публикации её героев, что имеет самостоятельную ценность. Такой «двойной» контекст книги может сделать её интересной для широкого круга читателей – от профессиональных учёных до студентов и школьников.

Автор – д.ф.-м.н., профессор Ларин Игорь Константинович, заведующий лабораторией Химической физики атмосферы Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
Шееле, Карл Вильгельм	8
Пристли, Джозеф	24
Лавуазье, Антуан Лоран	51
Ван Марум, Мартин	62
Шёнбейн, Кристиан Фридрих	64
Корню, Мари-Альфред	96
Варбург, Эмиль	101
Тесла, Никола	107
Перо, Альфред	115
Фабри, Шарль	118
Стретт, Джон Уильям (лорд Рэлей)	133
Добсон, Гордон Миллер Борн	144
Чепмен, Сидни	181
Брюэр, Алан	207
Цицерон, Ральф	226
Николе, Марсель	240
Крутцен, Пауль	283
Роуленд, Шервуд	350
Молина, Марио	386
Хргиан, Александр Христофорович	403
Еланский, Николай Филиппович	415

ПРЕДИСЛОВИЕ

Озон – это не молекула, это не химическое соединение, озон – это явление природы, глобальное по своим масштабам и грандиозное по той роли, какую он сыграл в эволюции человеческой жизни в далёком прошлом и совсем недавно – в конце двадцатого века. В далёком прошлом, четыреста миллионов лет назад, уровень озона, который непрерывно рос вместе с кислородом, достиг величины, при которой он смог обеспечить достаточную защиту ДНК живых клеток от биологически активного ультрафиолетового излучения солнца и жизнь смогла выйти из океана, где её защищала толща воды, на земную поверхность. Кстати, уровень озона в то время отличался от современного всего на 15%. Как известно, защитная роль озона обусловлена необыкновенной близостью кривых поглощения ультрафиолетового излучения озоном и ДНК живых клеток. Кривые практически сливаются друг с другом, поэтому молекулы озона в атмосфере в оптическом смысле подобны молекулам ДНК, что и обеспечивает защиту реальных ДНК на поверхности Земли. Эта близость похожа на чудо: ведь когда озон образовался в атмосфере, он не собирался никого спасать, да и спасать-то было некого, поскольку ДНК в это время плавали под водой. А сами ДНК понятия не имели об ультрафиолете, поскольку под водой его не было. Вот такие совпадения! Критичность близости сечений озона и ДНК можно продемонстрировать на следующем примере. Если бы кривая поглощения озона оказалась расположенной всего на 1 нм левее её истинного положения, то поток солнечного излучения в УФ-В области (290–320 нм) увеличился так, как если бы озоновый слой уменьшился на те же самые 15%, которые были порогом при переходе жизни из океана на сушу. И эволюция земной жизни могла пойти совершенно другими путями, а может быть и вообще не случилась, оставив жизнь развиваться в океане.

Если описанные выше события протекали естественным путём, то озоновый кризис в конце прошлого века имел исключительно антропогенное происхождение. Как известно, он был связан с воздействием хлорфторуглеродов (фреонов), широко используемых в промышленности и в быту, на озоновый слой Земли. Замечательной особенностью этого кризиса было то, что он был предсказан заранее, когда никаких признаков влияния фреонов на озоновый слой не было и в помине. Общими усилиями удалось принять беспрецедентные меры по спасению озонового слоя, тем не менее он потерял 4–6% озона (другими словами, мы прошли примерно треть пути по направлению к жизни в океане). Но последствия могли быть гораздо хуже, задержись Молина с Роуландом на несколько лет со своим открытием(!).

Но это ещё не всё. Понятно, что просевший озоновый слой после прекращения производства озоноразрушающих фреонов (и продолжающим светить Солнце) будет восстанавливаться и, по прогнозам, должен полностью

восстановиться в 21-м веке. Но по тем же прогнозам он не остановится на «дофреоновом» уровне, а продолжит рост. Этот рост обусловлен двумя причинами: во-первых, ростом атмосферного содержания прекёсеров (предшественников) озона, таких, как метан и другие углеводороды, окисление которых приводит к образованию озона, и, во-вторых, глобальным потеплением, которое, охлаждая стратосферу и замедляя скорость некоторых каталитических циклов разрушения озона, вызовет дополнительный рост озонового слоя. Его повышенная толщина, в свою очередь, уменьшит привычный уровень УФ-В излучения на поверхности Земли, который образует у живых организмов витамин D, необходимый для нормального функционирования иммунной системы. Это чревато возникновением ещё одного озонового кризиса, (на этот раз из-за избытка озона), по своим негативным последствиям ничем не уступающего предыдущему. И это вполне возможный вариант, имея в виду, что зона недостаточного УФ-В излучения уже сейчас пролегает чуть севернее Москвы.

Не сомневаюсь, что в будущем озон принесёт нам и другие сюрпризы, поэтому с ним нужно очень осторожно обращаться.

Но озон, конечно, не только явление природы, но и люди. Плеяда замечательных, выдающихся учёных, внёсших неоценимый вклад в его изучение. В этой книге достаточно произвольно отобраны двадцать два наиболее выдающихся учёных, имена и дела которых неразрывно связаны с историей озона. Назовём их вместе с датами их основных деяний.

1772 – шведский химик Карл Вильгельм Шееле (C.W. Scheele, 1742–1786) открывает кислород.

1774 – английский священник, химик, философ и общественный деятель Джозеф Пристли (Joseph Priestley, 1733–1804) открывает кислород ещё раз.

1777 – французский химик Антуан Лавуазье (Antoine LaVoisier, 1743–1794) открывает кислород воздуха (вероятно, в последний раз).

1785 – нидерландский физик и ботаник Мартин Ван Марум (Martin Van Marum, 1750–1837) обнаруживает пахучее вещество после пропускания электрической искры через кислород.

1840 – немецкий химик Кристиан Шёнбейн (Christian Friedrich Schönbein, 1799–1868) открывает озон как вещество, содержащееся в нижней атмосфере, и даёт ему название.

1879 – французский физик Мари Альфред Корню (M.A. Cornu, 1841–1902) обнаруживает, что солнечное излучение резко теряет интенсивность при длинах волн, короче 300 нм.

1881 – английский химик Уолтер Ноэль Хартли, F.R.S. (член Королевского общества) (W.N. Hartley, 1846–1913) идентифицирует озон как вещество, которое поглощает ультрафиолетовое излучение солнца с длиной волны менее 290 нанометров.

1902 – немецкий физик Эмиль Варбург (Emil Warburg, 1846–1931) изучает термический распад озона.

1896 – 22 сентября изобретатель Никола Тесла (серб. Никола Тесла, англ. Nikola Tesla; 1856–1943) запатентовал первый генератор озона.

1897 – Шарль Фабри (Charles Fabry, 1867–1945) и Альфред Перо (Charles Fabry and Alfred Perot; 1863–1925) публикуют статью об интерферометре их имени, который в настоящее время широко используется как в спектроскопии для разрешения тонкой структуры спектральных линий, так и в лазерной технике – для создания лазерных резонаторов и селекции продольных мод в них.

1918 – английский физик Джон Уильям Стретт, Лорд Рэлей (John Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842–1919) на основании своих натуральных измерений сделал вывод, что в верхней атмосфере озона намного больше, чем у поверхности.

1920 – английский физик Гордон Добсон (G.M.V. Dobson, 1889–1976) создаёт спектрометр для натуральных измерений общего атмосферного содержания озона, которым пользуются и сегодня.

1930 – английский математик, геофизик и астроном Сидни Чепмен (Sydney Chapman, 1888–1970) предлагает классическую теорию образования озона в атмосфере, позволяющую рассчитать высотный профиль озона.

1949 – английский физик Алан Брюэр и Гордон Добсон (см. выше) (A.W. Brewer, 1915–2007, G.M.V. Dobson) предлагают модель глобальной атмосферной циркуляции.

1950 – ирландский физик-теоретик Дэвид Бэйтс и бельгийский физик Марсель Николе (D.R. Bates, 1916–1994, and M. Nicolet, 1912–1996) описывают состав окислов водорода в верхней атмосфере и свечение гидроксильного радикала.

1971 – голландский химик Пауль Крутцен (P.J. Crutzen, 1933 г.р.) предлагает каталитический цикл гибели озона с участием окислов азота.

1974 – американские химики Ричард Столярский и Ральф Цицерон (R. Stolarski (1943) and R.J. Cicerone (1943–2016)) предлагают хлорный цикл разрушения озона.

1975 – американские химики Шервуд Роулэнд (Frank Sherwood Rowland, (R. S.1927–2012) и Марио Молина (Mario José Molina, 1943–3030) предсказывают возможное воздействие фреонов на озоновый слой.

Хргиан Александр Христофорович (1910–1993) видный российский геофизик, специалист в области атмосферного озона, автор широко известных монографий по физике атмосферы и атмосферному озону.

Еланский Николай Филиппович (род. 1940) «герой окружающей среды NOAA», создатель уникальной передвижной лаборатории мониторинга состава атмосферы.

При всей значительности вклада корифеев озоновой науки она не могла бы развиваться столь успешно без участия многих и многих менее известных исследователей. И если вы просто читаете эту книгу, я с благодарностью включаю в этот список и вас.

Химки, май 2021 г.

Шееле, Карл Вильгельм

Carl Wilhelm Scheele, 9 декабря 1742 г. (Штральзунд, Швеция) – 21 мая 1786 г. (Чёпинг, Швеция)



Карл Вильгельм Шееле родился в городе Штральзунде в Померании, которая на тот момент входила в состав Швеции, в семье пивовара и торговца зерном.

Учился в частной школе в Штральзунде, но уже в 1757 году переехал в Гётеборг. Поскольку родители не имели средств для того, чтобы дать ему высшее образование (Карл был седьмым сыном в семье), он стал учеником аптекаря и активно занимался самообразованием. Работая в аптеке, Шееле достиг большого искусства в химическом эксперименте. Проработав восемь лет в Гётеборге, Шееле переехал в Мальмё, где смог по вечерам заниматься научными исследованиями в лаборатории аптекаря. Затем Шееле работал в аптеках Стокгольма (1768–1769), Уппсалы (1770–1774) и, наконец, в 1775 году приобрёл аптеку в Чёпинге, где и занимался исследованиями до конца жизни. Как мы увидим из дальнейшего, он внёс большой вклад в развитие химии.



Шведская королевская Академии наук



Чёпинг

Слава Шееле как выдающегося экспериментатора распространилась далеко за пределы Швеции; прусский король Фридрих II приглашал его занять кафедру химии в Берлинском университете, однако Шееле отклонил приглашение. В 1775 году за выдающиеся достижения в области химии он был избран действительным членом Шведской королевской Академии наук, став единственным учёным, который удостоился этой чести, не имея высшего образования. Шееле принадлежит открытие множества неорганических и органических веществ. В 1774 году он показал, что пиролюзит, считавшийся ранее разновидностью магнитного железняка, представляет собой соединение неизвестного металла. Тогда же при взаимодействии соляной кислоты и пиролюзита при нагревании был впервые получен хлор. Позже им были получены триоксид молибдена (1778) и триоксид вольфрама (1781) из природных минералов молибденита и тунгстена (шеелита). В 1779 году действием свинцового глётта на растительные и животные жиры Шееле впервые получил глицерин. Им также открыты тетрафторид кремния (1771), оксид бария (1774), мышьяковистый водород (1775), винная, фтороводородная (1771), мышьяковая (1775), щавелевая, мочева (1776), молочная (1780), синильная, серная (1782) кислоты. В 1769 году Шееле разработал способ производства фосфора из золы, образующейся при обжиге костей. В 1774 году Шееле выделил в свободном виде марганец и оксид бария; детально описал свойства хлора. В 1775 году открыл мышьяковистый водород и мышьяковую кислоту, в 1777 году получил и исследовал сероводород и другие сернистые соединения. В 1777 году одновременно с Феличе Фонтана (Felice Fontana) он обнаружил способность свежепрокалённого древесного угля поглощать газы.



Титульный лист книги Шееле
 «Химический трактат о воздухе
 и огне»

Воздух тогда считали элементом – однородным веществом, которое никакими силами нельзя расщепить на ещё более простые составные части. Шееле тоже сначала был такого мнения. Но скоро он должен был его изменить после того, как стал проводить опыты с различными химическими веществами в сосудах, плотно закрытых со всех сторон. Какие бы вещества ни пытался Шееле сжигать в закрытых сосудах, он всегда обнаруживал одно и то же любопытное явление: воздух, который находился в сосуде, обязательно уменьшался при горении на одну пятую часть, и по окончании опыта вода обязательно заполняла одну пятую часть объёма колбы. И тогда он понял, что воздух не является однородным.

Изучение Шееле газа, ещё не названного кислородом, было вызвано жалобой Торберна Олофа Бергмана, профессора Упсальского университета, который впоследствии стал другом Шееле. Бергман сообщил Шееле, что селитра, которую он купил у хозяина Шееле, после длительного нагревания

Наиболее значительный труд Карла Вильгельма Шееле – «Химический трактат о воздухе и огне» (Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, 1777 г.). Эта книга содержит результаты его многочисленных экспериментов 1768–1773 гг. по исследованию газов и процессов горения. Из Трактата видно, что Шееле – независимо от Пристли и Лавуазье, за два года до них – открыл кислород и подробно описал его свойства. При этом кислород был получен многими способами: прокаливанием оксида ртути (как это сделали Пристли и Лавуазье), нагреванием карбоната ртути и карбоната серебра и т.д. Несомненно, Шееле первым (1772) «держал в руках» чистый кислород.

Проживая в Упсале, Шееле начал изучать природу огня, и ему скоро пришлось задуматься над тем, какое участие принимает в горении воздух. Он уже знал, что сто лет назад Роберт Бойль и другие учёные доказали, что свеча, уголь и всякое другое горючее тело могут гореть только там, где есть достаточно много воздуха. Никто в те времена не мог, однако, объяснить, зачем, собственно, воздух нужен горящему телу.

выделяет красные пары (теперь известно, что это двуокись азота) при контакте с уксусной кислотой. Быстрое объяснение Шееле состояло в том, что селитра поглощала флогистон с теплом (была восстановлена до нитрита, в современных терминах) и выделяла новый флогистированный газ в качестве активного начала в сочетании с кислотой (даже слабой кислотой).

Затем Бергман предложил Шееле проанализировать свойства оксида марганца (IV). Именно благодаря своим исследованиям оксида марганца (IV) Шееле разработал свою концепцию "огненного воздуха" (его имя для кислорода). В конечном счёте он получил кислород, нагревая оксид ртути, карбонат серебра, нитрат магния и другие нитратные соли. Шееле написал о своих находках Лавуазье, который смог увидеть значимость результатов. Его открытие кислорода (ок. 1771) было хронологически более ранним, чем соответствующая работа Пристли и Лавуазье, но он не публиковал это открытие до 1777 года, после того как оба его соперника опубликовали его.

Хотя Шееле всегда верил в какую-то форму теории флогистона, его работа свела флогистон к необычайно простой форме, осложнённой только тем фактом, что химики времён Шееле всё ещё верили, что свет и тепло являются элементами и должны быть найдены в сочетании с ними. Таким образом, Шееле предположил, что водород состоит из флогистона (восстановительного принципа, теряемого при сжигании предметов) и тепла. Шееле предположил, что его огненный воздух или кислород (который он нашёл активной частью воздуха, оценивая его в одну четверть воздуха) в сочетании с флогистоном в объектах производят либо свет, либо тепло (свет и тепло, как предполагалось, состоят из различных пропорций флогистона и кислорода).

Шееле действительно был первым исследователем, получившим относительно чистую пробу кислорода (1772). Однако он опубликовал свои результаты в 1777 г., позже, чем это сделал Джозеф Пристли (Joseph Priestley, 1733–1804), поэтому формально он не может считаться первооткрывателем кислорода. Но во многих академических изданиях и справочниках по химии приоритет отдаётся именно Карлу Вильгельму Шееле. Кроме того, ему принадлежит неоспоримый приоритет открытия химических элементов хлора Cl, фтора F, бария Ba, молибдена Mo, вольфрама W... Как уже говорилось выше, несмотря на то, что Шееле не имел высшего образования и был рядовым аптекарем, в возрасте 32 лет он был избран членом Стокгольмской академии наук.



Памятник Шееле в Стокгольме

Ему предлагали кафедру в Упсальском университете, работу в центре шведской горнометаллургической промышленности в Фалуне, кафедру в Берлинском университете, однако учёный отклонял все предложения, предпочитая заниматься своими опытами.

Поскольку открытие кислорода традиционно считалось самым эпохальным открытием в химии 18-го века (о чём можно поговорить отдельно), дебаты о том, кто открыл кислород, издавна велись среди историков, но не среди тех, кто был причастен к этому открытию. Англичанин Джозеф Пристли (Joseph Priestley) интересовался свойствами воздуха с начала 1770-х годов и в августе 1774 года получил «дефлогистизированный воздух», кислород. И он, и Шееле были убеждены, что воздух состоит из двух разных газов: один поддерживает горение, а другой нет, но в любом случае Шееле, похоже, был первым, кто произвёл новый газ в лаборатории и описал его свойства, в то время как Пристли, напротив, опубликовал свои результаты раньше. Что следует считать самым важным в истории химии - вопрос открытый.

Обсуждается вопрос о месте Шееле в так называемой химической революции в конце 18-го века, частью которой было открытие роли кислорода. В апреле 1774 года французский химик Антуан Лорен Лавуазье (Antoine Laurent de Lavoisier), с именем которого связана новая интерпретация процесса горения, и который был важной частью химической революции, отправил свою работу, *Opuscules physiques et chimiques*, Шееле. Лавуазье, среди прочего, описал горение фосфора в закрытых помещениях, предмет, который представлял большой интерес для Шееле, который в своём ответном письме от сентября 1774 г. описал родственный эксперимент –нагревание карбоната серебра. Полагали, что Шееле тем самым сообщил Лавуазье об открытии кислорода, но письмо Шееле нелегко понять, и поэтому трудно отстаивать мнение о его решающей роли в этом вопросе. В лучшем случае, информация от Пристли, который в октябре 1774 года устно сообщил Лавуазье о своём открытии, была еще одной частью головоломки в попытке Лавуазье химически объяснить, что происходит во время горения. Он постоянно собирал информацию о том, что происходило в области газохимии, и именно после его переосмысления процесса горения, означающего, что новый газ был поглощён, он был назван кислородом.

Шееле никогда не принимал идеи Лавуазье. Для него теория флогистона предоставила эмпирически хорошо установленную, точную и плодотворную теоретическую основу химии, и он никогда не переставал удивляться тому, что Лавуазье и его последователи вообще сомневались в том, что тепло состоит из флогистона и огненного воздуха. Не только Шееле но и другие химики внесли свой вклад в теоретическую интерпретацию экспериментов, которые были важной частью химической революции.

Лабораторные работы Шееле характеризуются большим мастерством и умением проводить сложные эксперименты простыми средствами. Он развил в себе выдающиеся аналитические способности, тем более замечатель-

ные, если учесть условия, в которых он работал: у него не было мощной печи, способной обеспечить достаточно тепла для проведения полных анализов минералов; его приборы часто были просты и заимствованы из аптек, а его изобретательность в экспериментах отчасти объяснялась фармацевтической средой, к которой он принадлежал. При анализе он использовал такие признаки, как кристаллическая форма, точки кипения и растворимость, чтобы характеризовать химические вещества. Опыт работы Шееле как фармацевта создал определённую дистанцию между ним и классической шведской традицией анализа минералов. Самые известные его эксперименты касались исследования газов, которые он проводил с помощью простых реторт, колб или с хорошо обработанным бычьим пузырьём. Однако его аналитическая техника, как и химические приёмы, были самого высокого качества. Чтобы показать, что осадок, образовавшийся в стеклянной колбе после 100 дней кипячения с дистиллированной водой, на самом деле был стеклом колбы, а не новым веществом, Шееле провёл качественный химический анализ содержимого, в то время как Лавуазье взвесил колбу, воду и раствор до и после эксперимента.

Осенью 1785 года Шееле начал страдать от симптомов заболевания почек. В начале 1786 года он также заболел заболеванием кожи, которое в сочетании с проблемами с почками настолько ослабило его, что он мог предвидеть свою раннюю смерть. Имея это в виду, за два дня до смерти он женился на вдове своего предшественника, бывшего городского аптекаря, чтобы передать ей аптеку и другие свои активы.

Многие соединения и элементы, которые он использовал для своих экспериментов, были изначально опасны, в особенности тяжёлые металлы, тем не менее, как и большинство его современников, в эпоху, когда было мало методов изучения химических свойств веществ, Шееле проверял на запах и вкус всё новые вещества, которые он открывал.

Совокупное воздействие мышьяка, ртути, свинца, их соединений и, возможно, плавиковой кислоты, которую он обнаружил ранее, а также других веществ, сказалось на Шееле, в результате от частых экспериментов без надлежащей вентиляции сильно пострадало его здоровье. В 1786 году он преждевременно умер. Некоторые источники приписывают его смерть синильной кислоте, а некоторые отравлению ртутью.

Во время посещения Парижа шведским королём Густавом III к нему явилась делегация французских учёных и дала высокую оценку работе в Швеции выдающегося химика Карла Вильгельма Шееле, открывшего многие органические и неорганические вещества. Так как король никогда не слышал о Шееле, он отделался общими фразами, а затем немедленно издал приказ возвести химика в рыцарское достоинство. Однако премьер-министр тоже не знал учёного, и в результате титул графа достался другому Шееле – лейтенанту артиллерии, а химик так и остался неизвестным для короля и придворных.

В честь Шееле названы небольшой кратер на поверхности Луны и малая планета (12356) Карл Шееле, Премия Шееле, минерал шеелит, а также краситель «Зелень Шееле».

ОТКРЫТИЕ КИСЛОРОДА

ЧАСТЬ 2

ЭКСПЕРИМЕНТЫ
КАРЛ ВИЛЬГЕЛЬМ ШЕЕЛЕ
(1777)

Re issue Edition:
Опубликовано для THE ALEMBIC CLUB
по E. & S. LIVINGSTONE LTD.
Teviot, Edinburgh

ПРЕДИСЛОВИЕ

Отрывки из «Химического трактата о воздухе и огне» Шееле предназначены для создания дополнительного тома к № 7 Club Reprints, который содержит отчёт Пристли об открытии кислорода. Мало того, что претензии Шееле на независимое открытие этого газа никогда не оспаривались, но и том «Письма и меморандумы» Шееле под редакцией Норденшельда, опубликованный в 1892 году, не оставляет сомнений в том, что Шееле получил кислород с помощью более чем одного метода, по крайней мере, ещё с момента первого выделения газа Пристли, хотя его печатный отчёт об открытии появился только через два года после сообщения Пристли. Доказательства этого были найдены в лабораторных записях Шееле, которые до сих пор хранятся в Королевской академии наук в Стокгольме.

В своём «Химическом трактате» Шееле очень подробно пытается экспериментально доказать свои взгляды на сложный характер тепла и света. Эти части работы были полностью исключены из того, что воспроизводится здесь. Указаны все места, где были допущены упущения.

Были предприняты все усилия, чтобы сделать перевод точным воспроизведением смысла оригинала, таким образом целью была буквальная точность, а не литературная элегантность.

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НА ВОЗДУХЕ И ОГНЕ. [A]

1. Задача и главная задача химии – умело разделить вещества на составляющие, обнаружить их свойства и соединить их различными способами.

Однако, насколько трудно выполнять такие операции с максимальной точностью, может быть неизвестно только тому, кто либо никогда не занимался этим делом, либо, по крайней мере, не делал этого с достаточным вниманием.

2. До сих пор исследователи-химики не пришли к единому мнению относительно того, сколько элементов или основных материалов составляют все вещества. На самом деле это одна из самых сложных проблем; некоторые действительно считают, что дальнейших надежд на поиск элементов веществ не остаётся. Плохой вывод для тех, кто испытывает наибольшее удовольствие от исследования природных явлений! Как ошибается тот, кто пытается ограничить химию, эту благородную науку, такими узкими рамками! Другие считают, что земля и флогистон – это то, из чего произошла вся материальная природа. Большинство кажется полностью привязанным к перипатетическим элементам.

3. Я должен признать, что я приложил немало усилий для решения этого вопроса, чтобы получить ясное представление о нём. Можно разумно удивиться многочисленным идеям и догадкам, записанным авторами по этому поводу, особенно когда они выносят решение относительно огненного явления; и именно этот вопрос имел для меня огромное значение. Я осознал необходимость познания огня, потому что без этого невозможно провести никакой эксперимент; а без огня и тепла невозможно использовать действие любого растворителя. Поэтому я начал отказываться от всех объяснений огня; я провел множество экспериментов, чтобы максимально полно понять это прекрасное явление. Однако вскоре я обнаружил, что нельзя составить никакого истинного суждения о явлениях, которые представляет огонь, без знания воздуха. После проведения серии экспериментов я увидел, что воздух действительно входит в состав огня и вместе с ним образует составляющую пламени и искр. Соответственно, я узнал, что подобный трактат, посвященный огню, не может быть составлен с должной полнотой без учёта воздуха.

[A] *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer* (Химический трактат о воздухе и огне) Карла Вильгельма Шееле. Упсала и Лейпциг, 1777 г.

4. Воздух – это жидкое невидимое вещество, которым мы постоянно дышим, оно окружает всю поверхность земли, очень эластично и обладает весом. Он всегда наполнен удивительным количеством всевозможных выдыхов, которые в нём так тонко разделены, что едва различимы даже в солнечных лучах. Пары воды всегда преобладают среди этих посторонних частиц. Однако воздух смешан с другим эластичным веществом, напоминающим воздух, которое отличается от него многими свойствами и не без оснований названо профессором Бергманом воздушной кислотой. Своим присутствием он обязан организованным телам, разрушенным в результате разложения или возгорания.

5. В течение нескольких лет ничто не доставляло философам больше проблем, чем эта нежная кислота или так называемый неподвижный воздух. В самом деле, неудивительно, что выводы, которые можно сделать из свойств этой эластичной кислоты, не благоприятны для всех, кто предубеждён ранее сложившимися мнениями. Эти защитники парацельсианской доктрины считают, что воздух неизменен сам по себе; и, вместе с Хейлзом считают, что он действительно соединяется с веществами, тем самым теряя свою эластичность; но что он восстанавливает свою первоначальную природу, как только он вытесняется из них огнём или брожением. Но поскольку они видят, что полученный таким образом воздух наделён свойствами, совершенно отличными от обычного воздуха, они приходят к выводу, без экспериментальных доказательств, что этот воздух соединился с посторонними материалами и что он должен быть очищен от этих смешанных посторонних частиц путём перемешивания и фильтрации с различными жидкостями. Я полагаю, что не было бы никаких сомнений в том, чтобы принять это мнение, если бы можно было ясно продемонстрировать экспериментами, что данное количество воздуха может быть полностью преобразовано в неподвижный или другой вид воздуха за счёт примеси посторонних веществ; но поскольку этого не было сделано, я надеюсь, что не ошибусь, если предположу, что существует столько видов воздуха, сколько мне показывает эксперимент. Ибо, когда я собрал эластичную жидкость и заметил, что её сила расширения увеличивается от тепла и уменьшается от холода, в то время как она всё ещё равномерно сохраняет свою упругую текучесть, но также обнаруживает в ней свойства и поведение, отличные от свойств и поведения обычного воздуха, тогда я считаю себя вправе считать, что это особый вид воздуха. Я говорю, что собранный таким образом воздух должен сохранять свою эластичность даже при сильном холоде, потому что в противном случае пришлось бы предположить бесчисленное множество разновидностей воздуха, так как очень вероятно, что все вещества могут быть преобразованы из-за чрезмерного тепла в пар, напоминающий воздух.

6. Вещества, подверженные гниению или разрушению с помощью огня, уменьшают и в то же время поглощают часть воздуха; иногда бывает так, что они заметно увеличивают объём воздуха, а иногда, наконец, они не увеличивают и не уменьшают данное количество воздуха; явления, которые безусловно замечательны. Здесь предположения ничего не могут определить [стр. 8] с уверенностью, по крайней мере, они могут принести лишь небольшое удовлетворение философу-химику, у которого должны быть доказательства в руках. Кто не видит в этом случае необходимости проводить эксперименты, чтобы пролить свет на эту тайну природы?

7. Общие свойства обычного воздуха.

(1.) Огонь должен гореть определённое время в определённом количестве воздуха. (2) Если, насколько можно видеть, этот огонь не производит во время горения какой-либо жидкости, напоминающей воздух, тогда, после

того, как огонь погас сам, количество воздуха должно быть уменьшено между третьей и четвертой частью. (3) Он не должен сливаться с общей водой. (4) Все виды животных должны жить определенное время в ограниченном количестве воздуха. (5.) Семена, как, например, горох, в определенном количестве воздуха в таком же ограниченном пространстве должны пустить корни и достичь определенной высоты с помощью небольшого количества воды и умеренного тепла.

Следовательно, когда у меня есть жидкость, внешне напоминающая воздух, и я обнаруживаю, что она не обладает упомянутыми свойствами, даже когда отсутствует только одно из них, я чувствую себя убежденным, что это не обычный воздух.

8. Воздух должен состоять из эластичных жидкостей двух видов.

Первый эксперимент. Я растворил одну унцию щелочной серы печени в восьми унциях воды; Я налил 4 унции этого раствора в пустую бутылку, способную вместить 24 унции воды, и надёжно закрыл её пробкой; Затем я перевернул бутылку и поместил горлышко в небольшой сосуд с водой; в таком положении я оставил его на 14 дней. За это время раствор частично потерял красный цвет, а также отложил некоторое количество серы: после этого я взял бутылку и держал её в том же положении в более крупном сосуде с водой, так чтобы горлышко было под, а дно над водой и вытащил пробку под воду; [Стр. 9] немедленно вода с силой поднялась в бутылку. Я снова закрыл бутылку, вынул её из воды и взвесил содержащуюся в ней жидкость. Было 10 унций. После вычитания из этого 4 унций раствора серы остаётся 6 унций, следовательно, из этого эксперимента очевидно, что из 20 частей воздуха 6 частей были потеряны за 14 дней.

9. Второй эксперимент. (А.) Я повторил предыдущий эксперимент с тем же количеством серной печени, но с той разницей, что я оставил бутылку стоять только неделю, плотно закрытой. Затем я обнаружил, что из 20 частей воздуха было потеряно только 4. (б) В другом случае я дал той же самой бутылке постоять 4 месяца; раствор всё ещё имел тёмно-жёлтый цвет. Но воздуха было потеряно не больше, чем в первом опыте, то есть 6 частей.

10. Третий эксперимент. Я смешал 2 унции едкого щелока, который был приготовлен из щелочи винного камня и негашеной извести и не осаждал известковую воду, с половиной унции предыдущего раствора серы, который также не осаждал известковую воду. Эта смесь имела жёлтый цвет. Я налил его в ту же бутылку, и после того, как она простояла 14 дней в хорошо закрытом состоянии, я обнаружил, что смесь совершенно бесцветная и без осадка. Я смог сделать вывод, что воздуха в этой бутылке также уменьшилось, из-за того факта, что воздух с шипением ворвался в бутылку после того, как я проделал маленькую дырочку в пробке.

11. Четвертый эксперимент. (А.) Я взял 4 унции раствора серы в известковой воде; Я налил этот раствор в бутылку и плотно закрыл. Через 14

дней жёлтый цвет исчез, а из 20 частей воздуха потеряно 4 части. Раствор не содержал серы, но позволял выпадать в осадок, который представлял собой в основном гипс. (б) Нестабильная печень серы также уменьшает объём воздуха. (с) Однако сера и летучий серный спирт не претерпевают изменений в нём.

12. Пятый эксперимент. Я повесил над горящей серой льняные тряпки, смоченные в растворе зубного камня. После того, как щёлочь пропиталась летучей кислотой, я поместил тряпки в колбу и осторожно закрыл вход влажным мочевым пузырьём. По прошествии 3 недель я обнаружил, что мочевого пузыря сильно сдавлен; Я перевернул колбу, погрузил её вход в воду и проделал отверстие в мочевом пузыре; после этого вода с силой поднялась в колбу и заполнила её четвертую часть.

13. Шестой эксперимент. Я собрал в мочевого пузыря азотистый воздух, который возникает при растворении металлов в азотистой кислоте, и после того, как я плотно завязал мочевого пузыря, я положил его в колбу и очень осторожно закрыл вход влажным пузырьём. Закись азота постепенно теряла эластичность, мочевого пузыря разрушался и перестал изменяться.

14. Седьмой эксперимент. – (а.) Я погрузил горлышко колбы в сосуд со скипидарным маслом. Масло поднималось в колбе на несколько строк каждый день. По прошествии 14 дней им была заполнена четвертая часть колбы; Я дал ему постоять на 3 недели дольше, но масло выше не поднялось. Этим свойством обладают все масла, которые высыхают на воздухе и превращаются в смолистые вещества. Однако скипидар и льняное масло поднимаются быстрее, если предварительно промыть колбу. (б) Я налил 2 унции бесцветного и прозрачного животного масла Dippel в бутылку и очень осторожно закрыл её; по истечении двух месяцев масло стало густым и чёрным. Затем я подержал перевернутую бутылку под водой и вытащил пробку; бутылка сразу наполнилась водой на 1/4.

15. Восьмой эксперимент. (А.) Я растворил 2 унции купороса железа в 32 унциях воды и осадил этот раствор едким калием. После того, как осадок осел, я слил прозрачную жидкость и поместил полученный таким образом тёмно-зелёный осадок железа вместе с оставшейся водой в упомянутую выше бутылку (§ 8) и плотно закрыл её. Через 14 дней (в течение которых я часто встряхивал бутылку) эта зелёная железная пыль приобрела цвет крокуса железа, и из 40 частей воздуха 12 были потеряны. (б) Если железные опилки смочить небольшим количеством воды и выдержать несколько недель в хорошо закрытой бутылке, часть воздуха также теряется. (с) Раствор железа в уксусе оказывает такое же действие на воздух. В этом случае уксус позволяет растворённому железу выпадать в виде жёлтого крокуса и полностью лишается этого металла. (г) Раствор меди, приготовленный в закрытых сосудах с соевым спиртом, также уменьшает воздух. Ни в одном из перечисленных видов воздуха не может гореть ни свеча, ни малейшая искра.

16. Из этих опытов видно, что в каждом из них присутствует флогистон, простой горючий принцип (элемент). Известно, что воздух сильно притягивает к себе горючую часть веществ и лишает их: не только это видно из приведённых опытов, но в то же время очевидно, что по переносу горючего вещества в среду воздуха значительная часть его теряется. Но то, что воспламеняющееся вещество [В] само по себе является причиной этого действия, ясно из того, что, согласно 10-му абзацу, не остаётся ни малейшего следа серы, поскольку, согласно моим экспериментам, этот бесцветный осадок содержит только витриолированный зубной камень. 11-й абзац также показывает это. Но поскольку сера сама по себе, а также её летучий спирт не действуют на воздух (§ 11. см.), ясно, что разложение серы печени происходит по законам двойного сродства, т. е. можно сказать, что щелочи и известь притягивают купоросную кислоту, а воздух притягивает флогистон.

[В] «Das Brennbare». (Горючее)

Из вышеупомянутых экспериментов также видно, что данное количество воздуха может соединиться только с определённым количеством горючего вещества и в то же время насыщать его. Но оставался ли флогистон, который был потерян из-за веществ, всё ещё в воздухе, оставленном в бутылке, или же воздух, который был потерян, соединился и закрепился с такими материалами, как печень серы, масла и т. д., — это важные вопросы.

Из первого вопроса неизбежно следует, что легковоспламеняющееся вещество обладает свойством лишать воздух части его эластичности, и вследствие этого оно становится более сжатым внешним воздухом. Теперь, чтобы помочь себе выйти из этой неопределённости, я пришел к выводу, что любой такой воздух должен быть тяжелее обычного воздуха как из-за содержания в нём флогистона, так и из-за его большей конденсации. Но как же я был озадачен, когда увидел, что очень тонкая колба, наполненная этим воздухом и наиболее точно взвешенная, не только не уравнивалась такое же количество обычного воздуха, но была даже несколько легче. Тогда я подумал, что последняя точка зрения может быть допустимой; но в этом случае обязательно следует также, что потерянный воздух можно снова отделить от используемых материалов. Ни один из процитированных экспериментов не показался мне способным показать это более ясно, чем эксперимент в соответствии с 10-м абзацем, потому что этот остаток, как уже упоминалось, состоит из куполообразного камня и щелочи. Для того, чтобы увидеть, превратился ли потерянный воздух в неподвижный воздух, я попытался показать, проявится ли последний, когда некоторое количество едкого щёлока вливается в известковую воду; но напрасно — осадков не было. Действительно, я пытался несколькими способами получить потерянный воздух из этой щелочной смеси, но, поскольку результаты были аналогичны предыдущим, во избежание многословия я не буду цитировать эти эксперименты. Таким образом, я вижу из упомянутых экспериментов, что воздух

состоит из двух жидкостей, отличающихся друг от друга, одна из которых ни в малейшей степени не проявляет свойство притягивать флогистон, а другая, составляющая между третьей и четвертой частью всей массы воздуха особенно склонна к такому притяжению. Но куда делся этот последний вид воздуха после того, как он соединился с воспламеняющимся веществом, — это вопрос, который должен быть решён дальнейшими экспериментами, а не предположениями.

Теперь посмотрим, как воздух ведёт себя по отношению к легковоспламеняющимся веществам, когда они приходят в огненное движение. Сначала рассмотрим такой вид огня, который не выделяет при горении никакой жидкости, напоминающей воздух.

17. Первый эксперимент. — Я поместил 9 зёрен фосфора из мочи в тонкую колбу, вмещающую 30 унций воды, и очень плотно закрыл ей рот (вход). Затем я нагрел горячей свечой ту часть колбы, где лежал фосфор; фосфор начал плавиться и сразу после этого загорелся; колба наполнилась белым облаком, которое прикрепились к стенкам, как белые цветы; это была сухая кислота фосфора. После того, как колба снова остыла, я перевернул её под водой и открыл; едва это было сделано, как внешний воздух вдавил воду в колбу; эта вода составила 9 унций.



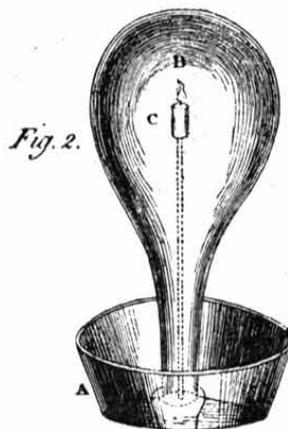
18. Второй эксперимент. — Когда я поместил кусочки фосфора в ту же колбу и дал ей постоять закрытой, в течение 6 недель или пока она не перестанет светиться, я обнаружил, что 1/3 воздуха была потерянной.

19. Третий эксперимент. — Я поместил 3 чайные ложки железных опилок в бутылку, способную вместить 2 унции воды; к этому я добавил унцию воды, и постепенно смешал с ними половину унции масла купороса. Произошло бурное нагревание и брожение. Когда пена немного спала, я вставил в бутылку точно подогнанную пробку, через которую предварительно продел стеклянную трубку А (Рис. 1). Я поместил эту бутылку в сосуд с горячей водой В (холодная вода сильно задерживает растворение). Затем я приблизил горящую свечу к отверстию трубки, после чего воспламеняющийся воздух загорелся небольшим желтовато-зелёным пламенем. Как только это произошло, я взял небольшую колбу С, (под рукой) в которой было 20 унций воды, и поместил её так глубоко в воду, что небольшое пламя возникло в середине колбы. Вода сразу же начала постепенно подниматься в колбу, и когда уровень достиг точки D, пламя погасло. Сразу после этого вода снова начала тонуть и полностью вылетела из колбы. В колбе до D было 4 унции, поэтому пятая часть воздуха была потеряна. Я налил в колбу несколько унций известковой воды,

чтобы посмотреть, образовалась ли воздушная кислота во время сгорания, но я не нашел её. Я проделал тот же эксперимент с цинковыми опилками, и он прошёл во всех отношениях аналогично только что упомянутому. Я покажу составные части этого легковоспламеняющегося воздуха дальше; ибо, хотя из этих экспериментов, кажется, следует, что это только флогистон, всё же другие эксперименты противоречат этому.

Теперь мы увидим поведение воздуха по отношению к тому виду огня, который при сгорании выделяет жидкость, напоминающую воздух.

21. Пятый эксперимент. – (а.) Я нанёс на дно чашки А (Рис. 2) твёрдую массу толщиной в два пальца, сделанную из воска, смолы и металлического скипидара вместе; посередине я закрепил толстую железную проволоку, доходившую до середины колбы В; на конец проволоки С я воткнул маленькую восковую свечу, фитиль которой я скрутил из трёх тонких ниток. Затем я зажёл свечу и одновременно поместил над ней перевернутую колбу В, которую затем очень глубоко вдавил в массу. Как только это было сделано, я наполнил посуду водой. После того, как пламя погасло и всё стало совсем холодно, я открыл колбу в том же положении под водой, когда вошли 2 унции воды; в колбе было 160



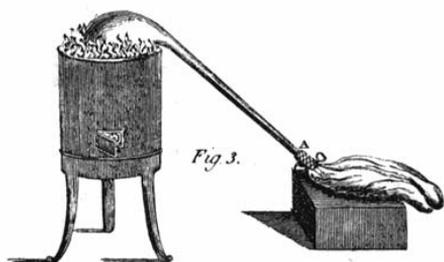
унций воды. Соответственно, здесь не хватает воздуха, который занимает пространство в 2 унции воды. Был ли этот воздух поглощён легковоспламеняющимся веществом или тепло небольшого пламени вытеснило его ещё до того, как я смог вдавить колбу в твёрдую массу? Последнее, по-видимому, имело место в данном случае, как я могу понять из следующего эксперимента. – Я взял небольшую фляжку, способную вместить 20 унций воды; в ней я зажёл свечу, как в предыдущем случае; после того, как всё остыло, я также открыл эту фляжку под водой, после чего точно так же вошло около 2 унций воды. Если бы были поглощены прежние 2 унции воздуха, то в этом эксперименте должно было бы быть поглощено только 2 драхмы.

(б) Я повторил предыдущий эксперимент с большой флягой точно так же, за исключением того, что использовал спирт вина вместо свечи. Я прикрепил три железных проволоки одинаковой длины, доходившие до середины колбы, в жёсткую массу, которая была плотно прижата ко дну чашки. На эти провода я положил металлическую пластину с четырьмя углами, а на неё поставил небольшой сосуд, в который налили спирт с вином. Я поджёл это и поставил над ним фляжку. После охлаждения я заметил, что 3 унции воздуха были вытеснены жаром пламени.

Эксперименты, кажется, доказывают, что перенос флогистона в воздух не всегда уменьшает его объём, что, однако, ясно показывают эксперимен-

ты, упомянутые выше. Но следующее покажет, что та часть воздуха, которая соединяется с горючим веществом и в то же время поглощается им, заменяется вновь образованной воздушной кислотой.

22. Шестой эксперимент. – После того, как огонь погас и всё остыло в упомянутых выше экспериментах, я налил в каждую колбу 6 унций известкового молока (известковая вода, в которой больше негашеной извести, чем вода может растворить); затем я крепко положил руку на горлышко колбы и несколько раз покачал ею вверх и вниз; затем я перевернул колбу под водой и немного отвёл руку в сторону, чтобы можно было сделать небольшое отверстие. В колбу сразу поднялась вода. Затем я снова очень плотно закрыл рот рукой под водой, а потом несколько раз потряс ею вверх-вниз. Я снова открыл её под водой; Эту операцию я повторил ещё дважды, пока вода не перестанет подниматься в колбу или пока в ней не перестанет присутствовать воздушная кислота. Затем я заметил, что в каждом эксперименте от 7 до 8 унций воды поднималось в колбы, следовательно, девятнадцатая часть воздуха была потеряна. Это действительно было что-то, но поскольку при сгорании фосфора почти треть воздуха была потеряна, должна быть другая причина, кроме того, почему не поглощается столько же и в этом случае. Известно, что одна часть воздушной кислоты, смешанная с 10 частями обычного воздуха, тушит пожар; и здесь, кроме того, расширяются за счёт тепла пламени и окружают его водяные пары, образующиеся в результате разрушения этих маслянистых веществ. Именно эти две эластичные жидкости, отделяющиеся от такого пламени, представляют собой немалое препятствие для огня, который в противном случае определённо горел бы намного дольше, тем более что здесь нет потока воздуха, с помощью которого они могли бы быть отведены от пламени. Когда воздушная кислота отделена от этого воздуха известковым молоком, свеча может снова гореть в нём, хотя и очень короткое время.



35. Четвертый эксперимент. Я поместил унцию очищенной селитры в стеклянную реторту для дистилляции и использовал смоченный и освобождённый от воздуха пузырь вместо приёмника (Рис. 3). Как только селитра начала светиться, она тоже закипела, и в то же время пузырь расширился за счёт проходящего воздуха. Я продолжал перегонку до тех пор, пока кипение в реторте не прекратилось и селитра не собиралась пробиваться через размягчённую реторту. Я получил в мочевом пузыре чистый воздух огня, который занимал объём в 50 унций воды. Это самый дешёвый и лучший способ получения пожарного воздуха.

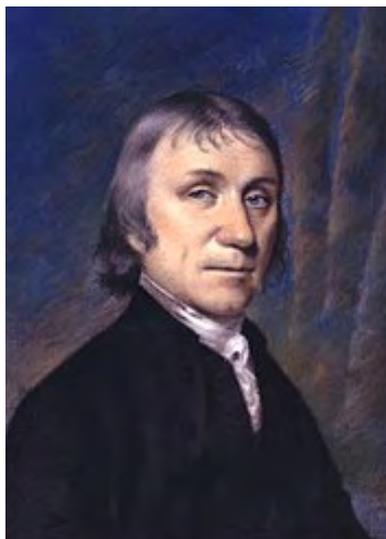
50. Эти опыты показывают, таким образом, что этот огненный воздух – это как раз тот воздух, посредством которого огонь горит в обычном возду-

хе; только он там смешан с воздухом, который, кажется, совсем не притягивает воспламеняющееся вещество, и именно это создаёт определённые препятствия на пути к быстрому и сильному горению. И действительно, если бы воздух состоял только из воздуха огня, вода наверняка оказала бы небольшую услугу в тушении вспышек пожара. Воздушная кислота, смешанная с этим огненным воздухом, действует так же, как испорченный воздух. Я смешал одну часть огненного воздуха с 4 частями воздушной кислоты; в этой смеси свеча ещё горела умеренно хорошо. Тепло, которое таятся в небольших промежутках горючего вещества, не может восполнить столько тепла, сколько ощущается в огне; и я думаю, что не ошибаюсь, когда прихожу к выводу из своих экспериментов, что тепло на самом деле возникает и производится в первую очередь из огня-воздуха и флогистона горючего вещества ...

80. Я давно хотел получить осадок ртути как таковой, чтобы посмотреть, будет ли он также давать огненный воздух при восстановлении только с помощью тепла. В конце концов я получил кое-что от моего уважаемого друга доктора Гана. Этот так называемый осадок имел вид мелких кристаллов тёмно-красного цвета, напоминающих киноварь. Теперь, как я знаю, ртуть не может быть растворена в соляной кислоте, если она не потеряла свой флогистон, который имеет место при её растворении в кислоте селитры или в купоросной кислоте; и поскольку это также причина, по которой селитра должна присутствовать в смеси кальцинированного купороса, поваренной соли и ртути, я вылил соляную кислоту на часть этого красного осадка; раствор вскоре образовался и был несколько горячим; выпарил его досуха и увеличил огонь. Все сублимировалось, и образовался настоящий коррозионный сублимат. Следовательно, этот осадок, образовавшийся только за счёт тепла, представляет собой прокаленную ртуть. Затем я поместил другую часть этого осадка на огонь в маленькую стеклянную реторту, к которой я прикрепил пустой мочевого пузыря. Как только реторта стала красной, пузырь расширился, и в то же время восстановленная ртуть поднялась в шейку. В этом случае красный сублимат не возникает, как это обычно бывает с кальцием, который получают с помощью селитры. Полученный воздух был чистым огненным воздухом. Примечательно то обстоятельство, что огненный воздух, который ранее удалил из ртути её флогистон при медленном прокаливании, снова даёт ей тот же самый флогистон, когда она раскаливается докрасна. Тем не менее у нас есть несколько таких явлений, когда тепло аналогичным образом изменяет силы притяжения между веществами.

Пристли, Джозеф

Joseph Priestley, 13 марта 1733, Филдхед (Англия) – 6 февраля 1804, Нортумберленд (США)



Родился в местечке Филдхед близ английского города Лидса, в семье ткача. Из-за финансовых затруднений родители отдали мальчика на воспитание его тётушке. Джозеф стал рано проявлять способности к наукам, и его тётушка решила дать ему хорошее образование, чтобы он мог стать впоследствии пастором. В связи с тем, что религиозные взгляды Пристли отличались от взглядов сторонников англиканской церкви, он поступил в академию в Дэвентри (Davenport Academy), где и получил филологическое и богословское образование. Эта академия готовила священников-диссентеров, противников англиканской церкви. Благодаря заботам тётушки и собственному усердию к моменту окончания академии Пристли был хорошо образованным для своего

времени человеком, знакомым не только с теологическими трудами, но и с работами современных и древних философов. Он изучил девять иностранных языков – французский, итальянский, немецкий, латинский, древнегреческий, древнееврейский, арабский, сирийский, халдейский.

Получив такую сугубо гуманитарную подготовку, Пристли начинает свою деятельность в качестве проповедника в диссентерских общинах. В 1755 году Пристли стал помощником священника в пресвитерианской общине в Нидхем Маркете в Суффолке, но затем его неортодоксальные богословские взгляды привели от кальвинизма, в котором он был воспитан через арианство, отрицающее божественность Иисуса Христа, к рационалистическому унитарянству.



Уорингтонская академия, 1757 г.

Через некоторое время Пристли пробует себя на педагогическом поприще в открытой им же частной школе. Однако в полной мере его талант педагога раскрылся после 1761 года, когда он начал работать преподавателем в Уорингтонской академии. В этот период Пристли начал зани-

маться естественными науками, успехи в которых принесли ему впоследствии международную известность. Тогда же произошла встреча Пристли с Франклином (Franklin), одоббившим интерес молодого преподавателя к проблемам электричества.

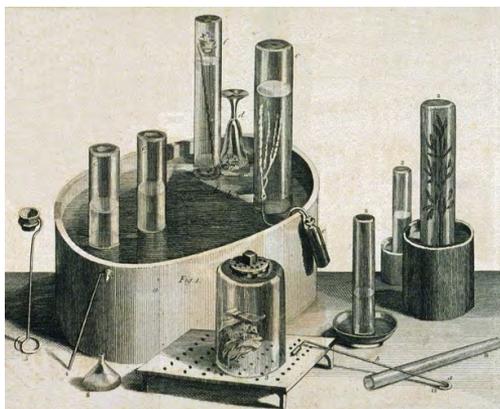
В 1766 году Пристли установил, что сила электрического взаимодействия двух зарядов обратно пропорциональна квадрату расстояния между этими зарядами. Свои результаты Пристли изложил в сочинении «История и современное состояние электричества, с оригинальными опытами», изданном в двух томах в Лондоне в 1767 году. Эта работа сразу получила признание в кругах английских учёных, и её автор в том же году был избран членом Лондонского Королевского общества.

Сочинение Пристли об электричестве можно разделить на две неравные части. Первую, большую, составляет обзор работ предшественников, а вторую – описание его собственных опытов. Среди экспериментов Пристли был и опыт, являющийся по существу повторением наблюдения Франклина, но проведённый более тщательно.

В 1766 году Пристли высказал догадку о том, что электрические силы подчиняются закону «обратных квадратов», аналогичны с закону всемирного тяготения Ньютона. В «Математических началах натуральной философии» Ньютон рассмотрел задачу о том, какая сила действует на тело, помещённое внутрь сферической оболочки, и показал, что эта сила равна нулю. Вывод Ньютона справедлив для любых сил, подчиняющихся закону «обратных квадратов». При этом сила не действует на тело только внутри сферического однородного слоя. При нарушении либо условия сферичности слоя, либо условия его однородности это утверждение перестаёт быть справедливым.

Следует отметить, что форма сосуда, с которым экспериментировал Пристли, была далека от сферической. Следовательно, решение задачи Ньютона неприменимо к опыту Пристли и его вывод основан на очень грубой аналогии между действием электрических и гравитационных сил. В то же время дальнейшее развитие науки показало, что «нулевой» метод, то есть метод, основанный на доказательстве равенства нулю силы, может быть весьма эффективным при обосновании закона «обратных квадратов».

Пристли можно считать одним из основоположников современной химии. Его основные химические исследования были посвящены изучению



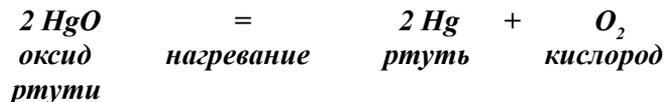
Приборы Лж. Пристли
для исследования газов

газов. В области химии ему принадлежит ряд крупнейших открытий. В 1771 году Пристли открыл фотосинтез, обнаружив, что воздух, «испорченный» горением или дыханием, становится вновь пригодным для дыхания под действием зелёных частей растений. В 1778 году он доказал, что при фотосинтезе растения поглощают углекислый газ и выделяют кислород.

В 1772 году Пристли, действуя разбавленной азотной кислотой на медь, впервые получил монооксид азота – «селитряный воздух» – и нашёл, что окись азота при соприкосновении с воздухом буреет вследствие образования диоксида азота. Пользуясь для собирания газов ртутной ванной, Пристли в 1772-1774 годах впервые получил хлороводород – «соляно-кислый воздух» и аммиак – «щелочной воздух».

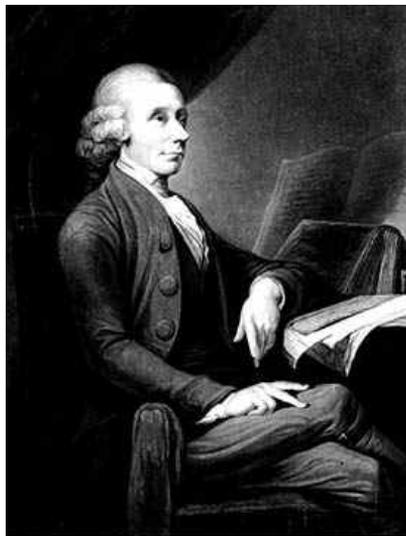
Крупнейшим вкладом Пристли в химию газов было открытие им кислорода (независимо от шведского химика Карла Вильгельма Шееле (1742–1786), аптекаря по профессии, но химика-экспериментатора по призванию).

1 августа 1774 г. Джозеф Пристли наблюдал выделение «нового воздуха» при нагревании с помощью двояковыпуклой линзы без доступа воздуха ртутной окалины, находящейся под стеклянным колпаком. Это твёрдое вещество было известно ещё алхимикам под названием «меркуриус кальцинатус пер се», или жжёная ртуть. На современном химическом языке это вещество называется оксидом ртути, а уравнение его разложения при нагревании выглядит следующим образом:



Получаемый при нагревании оксида ртути неизвестный ему газ он выводил через трубку в сосуд, заполненный не водой, а ртутью, так как Пристли уже ранее убедился в том, что вода слишком хорошо растворяет газы. В собранный газ Пристли из любопытства внёс тлеющую свечу, и она вспыхнула необыкновенно ярко. Этот опыт Пристли описал в 1774 г. следующим образом: «Я поместил под перевёрнутой банкой, погружённой в ртуть, немного порошка «меркуриус кальцинатус пер се». Затем я взял небольшое зажигательное стекло и направил лучи Солнца прямо внутрь банки на порошок. Из порошка стал выделяться воздух, который вытеснил ртуть из банки. Я принялся изучать этот воздух. И меня удивило, даже взволновало до глубины моей души, что в этом воздухе свеча горит лучше и светлее, чем в обычной атмосфере». Сам Пристли, будучи сторонником теории флогистона, так и не смог объяснить суть процесса горения; он защищал свои представления даже после того, как Антуан Лавуазье (Lavoisier, Antoine Laurent, 1743–1794) обнаружил новую теорию горения. До сих пор идут жаркие споры – кого надо считать первооткрывателем кислорода: Джозефа Пристли? Карла Вильгельма Шееле? Антуана Лавуазье? Прекрасный ученый-экспериментатор, Пристли сам недооценивал и даже не вполне понимал не-

которые сделанные им открытия. И в годы своей высшей славы Пристли считал, что открытый им кислород есть «дефлогистированный воздух», тогда как азот – «флогистированный воздух». Он держался этой концепции и на склоне жизни, горячо отстаивая её в немногих печатных памфлетах времён своего изгнания в Америку. Но в своих работах Джозеф Пристли был пионером и подлинным образцом объективного экспериментатора. Его работы по открытию газов поистине являются классическими. И если сам он их до конца не понял и не развил, то ещё при жизни Пристли другие люди на этой основе развернули во всю ширь то, что стало подлинным фундаментом современной химической науки. Тем не менее научные достижения Джозефа Пристли были замечены и оценены. В 1767 г. он был избран членом Лондонского королевского общества; в 1772 г. членом Парижской Академии наук; 11 сентября 1780 г. почётным членом Санкт-Петербургской Академии наук. Кроме химии, его исследования относятся также и к оптике. Пристли – автор книги *«История и современное состояние открытий, относящихся к зрению, свету и цветам»*, опубликованной в 1772 году. Джозеф Пристли был выдающимся представителем пневматологии, или пневматической химии – направления, которое создали химики того времени, изучавшие вещества в газообразном состоянии. В настоящее время пневматологию не рассматривают как отдельную ветвь естествознания, да и мало кто теперь знает, что была когда-то такая наука. Но совсем иное положение и отношение к ней было в XVII–XVIII веках. Основоположником пневматической химии считается Ян Гельмонт (Jean Baptiste van Helmont, 1577–1644), врач по профессии, который не только ввёл термин «газ», но и обнаружил непохожий на воздух «лесной газ»



Джозеф Пристли



Гельмонт (1579–1644)

(gas silvestre), выделяющийся при действии кислот на известняк, при брожении молодого вина и приготовлении пива, а также при горении угля.

Следует отметить, что изучение природы газов, во многом индуцированное сторонниками пневматологии, позволило открыть физические законы зависимости объёма газов от давления и температуры. Влияние давления на объём газа было установлено Р. Бойлем в 1660 г. и Э. Мариоттом в 1677 г. Гораздо позднее А. Вольта (1792) и Ж.Л. Гей-Люссак (1802) установили влияние температуры. Эти законы вместе с законом Гей-Люссака об объёмных отношениях при соединении газов и составили основу пневматологии.

Пристли, развивая далее идеи Гельмонта, стал экспериментально изучать действие открываемых им газов на животных и человека. И, разумеется, в первую очередь был испробован эффект вдыхания им же открытого кислорода. В книге *Эксперименты и наблюдения, касающиеся различных видов воздуха*, он так описывает опыты вдыхания кислорода: «Из бóльшей силы и яркости пламени свечи в этом чистом воздухе можно заключить, что он (полученный Пристли газ) может быть особенно полезен для лёгких в некоторых болезненных случаях. Я имел возможность испытать его эффект на себе, вдыхая значительное количество его через трубку. Это дало мне замечательное ощущение свободы и лёгкости в груди. Кто бы мог отрицать, что когда-нибудь этот чистый воздух станет модным средством для развлечений? До сих пор, однако, только две мыши и я сам имели привилегию дышать им».



Джозеф Пристли

В этой же книге Пристли написал: «Я не могу не польстить сам себе, что в своё время применение этих разнообразных видов газов станет широко использоваться в медицине» [Priestley J. *Experiments and Observations on Different Kinds of Airs*. 6 vols. 1:228, 1774]

Так родилась «пневматическая медицина», которая вскоре переросла в хотя и кратковременное, но весьма любопытное модное медицинское увлечение. Само по себе это увлечение не имело сколько-нибудь важных практических последствий, кроме того, что в организованном Томасом Беддо (Beddoes, Thomas, 1760–1808) «Пневматическом институте» знаменитый химик Гемфри Дэви (Humphry Davy, 1778–1829) широко развил свои работы по изучению ингаляции газов. Но

бесспорным остаётся факт, что именно работы Джозефа Пристли породили всю эту в высшей степени важную область химических и медицинских исследований, и можно только пожалеть, что внешние исторические события и политическая активность самого Пристли повернули его интересы в новое русло. Действительно, когда Пристли уже открыл закись азота, он готовился испытывать её на животных. Но в это же время начались бурные события французской революции. Пристли воспринял их чрезвычайно горячо, но со своей собственной точки зрения. В «Декларации прав человека» он усмотрел те же прогрессивные идеи развития человеческого общества, коим до сих пор служил. События французской революции побудили Джозефа Пристли бросить занятия химией и перейти к духовно-просветительной деятельности.

Несмотря на международное признание, Пристли на протяжении всей жизни был вынужден переезжать из города в город в поисках прилично оплачиваемого места работы. Дольше всего он прожил в Бирмингеме, где с 1780 по 1791 годы выполнял обязанности приходского священника, а в свободное время проводил химические эксперименты. В этом городе Пристли участвовал в работе так называемого «Лунного общества», члены которого интересовались научными проблемами, главным образом вопросами естествознания. Заседания этого общества проходили раз в месяц по понедельникам, предшествовавшим полнолунию, – отсюда и название общества. В Общество входили люди, интересующиеся наукой, независимо от их религиозных и политических взглядов. «Нам нет дела, – говорил Пристли, – до политических и религиозных принципов каждого из нас: мы объединены общей любовью к науке, которой достаточно, на наш взгляд, чтобы соединить всех без различия лиц – христиан, евреев, магометан, язычников, монархистов и республиканцев».

Пристли придерживался весьма прогрессивных для второй половины XVIII века философских и политических взглядов и активно занимался их пропагандой. В философии он был сторонником материализма, хотя и полагал, что законы материального мира созданы божественным разумом (деизм). Политически он был одним из ранних представителей современной либеральной теории. Ещё в 1768 году в своём «Очерке об основных принципах государственного управления» он был одним из первых, кто разделял политические права и гражданские права и свободы, ратуя за расширение последних. С началом Великой французской революции Пристли с большой страстностью оправдывал право народа на восстание и свержение тирании. Он стал членом общества «Друзей революции» и как проповедник пропагандировал идеи равенства и братства, отстаивал свободу совести и веротерпимость. Особое возмущение англиканского духовенства вызывал открытый унитаризм Пристли, то есть отрицание им тринитарного догмата; он участвовал в создании первой унитаристской церкви Великобритании, писал статьи в её поддержку и сам выступал с проповедями; в тот период

эти взгляды могли быть расценены как уголовное преступление. Эта деятельность, а также горячие симпатии Пристли к идеям французской революции, вызвали ненависть к нему со стороны консерваторов. 14 июля 1791 года, когда группа его друзей собралась у него дома, чтобы отметить годовщину взятия Бастилии, гражданские и церковные власти Бирмингема спровоцировали нападение на его дом. Толпа ортодоксальных англичан разгромила и сожгла здание, уничтожила лабораторию и библиотеку рукописей Пристли. Сам Пристли и члены его семьи едва избежали расправы и с трудом спаслись. В общей сложности были уничтожены четыре часовни диссентеров, двадцать семь домов, несколько лавок и место встреч членов Лунного общества. Джозефу Пристли с семьей удалось бежать из Бирмингема в Лондон. Выданная правительством компенсация ущерба от бирмингемского погрома не покрыла его расходов. Большую помощь ему оказало французское правительство, и он даже принял французское гражданство. Пристли попытался было обосноваться на окраине Лондона и организовать себе новую лабораторию. Он даже снова начал служить священником. Но его симпатии к Великой французской революции делали его врагом королевского правительства. И если из Франции ему пришло приглашение с обещанием устроить для него лабораторию в Париже и было присуждено



Нападение на дом Пристли в Бирмингене 14 июля 1791 года

звание *citoyen de la Republique* (гражданин Республики), то в Англии ему угрожал суд и казнь как изменнику. В 1793 г. он демонстративно вышел из Лондонского Королевского общества, когда узнал, что в нём отклоняют кандидатов в члены общества по политическим мотивам. Он долго размышлял об эмиграции в Америку, так как его сыновья уже уехали туда в августе 1793 г. 30 марта 1794 г. он сложил с себя свои обязанности священника, произнес прощальную проповедь, и уплыл в Нью-Йорк, сойдя на американский берег 4 июня.

В Соединённых Штатах Пристли сначала был встречен с почётом. Его приглашали в Нью-Йорк; предложили профессию в Филадельфии. Но впоследствии с организацией колледжа для Пристли ничего не получилось, так как филадельфийцы с подозрением отнеслись к его унитарным взглядам. Он несколько раз пытался читать там проповеди, однако заикание и нарушение дикции из-за отсутствия зубов не способствовали успеху его выступлений. В итоге он поселился на ферме в Нортумберленде (штат Пенсильвания), прожил здесь в одиночестве около десяти лет, и умер 6 февраля 1804 г. в 71-летнем возрасте. Его жена и один из его сыновей умерли ещё до него. Американского гражданства он так и не принял.

Из книги Манолова Калояна «**Великие химики**», Т. I.

Джозеф Пристли (1733–1804)

Дом мисс Паркес-Белок, как каждый старинный английский дом, имел не только свои традиции, но и реликвии, которые были выставлены в просторном холле. Всеобщее внимание, как правило, привлекал маленький стеклянный шкафчик: за стеклом на тёмном бархате лежала большая линза. При виде её гости нередко приходили в недоумение, так как знали, что хозяйка дома никогда не интересовалась естественными науками. Однако,



Последнее пристанище Дж. Пристли

как только чей-то взгляд ненароком падал на линзу, мисс Паркес удобно устраивалась в кресле и начинала рассказывать. А она была и впрямь неплохой рассказчицей, к тому же это доставляло удовольствие её друзьям.

– Линза эта была собственно-стью Джозефа Пристли, – торжественно объявляла она. – Надеюсь, вам известно, что я его праправнучка.

– Восхитительно, – только и могли откликнуться присутствующие, потому что мисс Паркес тут же забирала инициативу в свои руки:

– Джозеф Пристли был священнослужителем¹, но у него большие заслуги и перед наукой. Более сорока лет он служил ей верой и правдой и немало способствовал её развитию. Пристли – философ, Пристли – теолог, Пристли – литератор... Но имя его навсегда осталось связанным с химией. Он открыл не только кислород, но получил и изучил ряд других газов. Среди них сернистый газ, окись азота, аммиак, углекислый газ... Пристли был одним из самых выдающихся представителей пневматической химии второй половины XVIII века.

Пневматической химией называлась наука, изучавшая газы. Говорят, что первые сподвижники этой науки – Иоганн Баптист ван Гельмонт² и Роберт Бойль – заинтересовались газами случайно. Но позже изучение газов было связано с флогистонной теорией. Опыты по получению газа, обладающего свойствами флогистона, хотя и не дали желаемых результатов, однако привели к открытию и способствовали изучению многих газообразных веществ. Было установлено, что воздух – сложная смесь, а не простое вещество³. Был выяснен также процесс горения. Открытия в области пневматической химии позволили Лавуазье заложить основы химической науки.

– Ваши познания поразительны, мисс Паркес, – ухитрилась вставить пожилая леди, с умилением посмотрев на мисс Паркес.

– Я не ученый, – ответила польщённая хозяйка, – но горжусь, что принадлежу к роду великого творца науки. А потому своё свободное время я мечтаю посвятить работе над романом о его жизни.

– Мы, конечно, сможем послушать сегодня отрывки из вашей книги?

Мисс Паркес не заставила себя долго просить и приступила к чтению.

«На дороге, ведущей из Бристоля в Лидс, уютилась небольшая ферма Филдхед. Доход она приносила ничтожный, и прокормить большую семью Джону Пристли было нелегко. Однако жизнь на ферме текла спокойно и счастливо. Кроме земледелия, Пристли старший занимался обработкой шерсти. Нередко в доме слышались его песни – они заглушали шум ручной прялки или тарактение станка. Дети помогали в меру своих сил. Джозеф был старшим ребенком в семье. Он любил работать рядом с отцом, с удовольствием слушал его песни и всегда поражался заключённой в них народной мудрости. Джозеф обладал исключительной памятью. Он помнил наизусть все песни. С удивительной лёгкостью запоминал он длинные молитвы из катехизиса... Его набожная мать заставляла повторять сына непонятные

¹ Джозеф Пристли родился 13 (24) марта 1733 г. в Филдхедсе (Великобритания).

² Иоганн (Ян) Баптист ван Гельмонт (Хелмонт) [1579 (или 1580) — 1644] — голландский естествоиспытатель, видный иатрохимик. Исследования Гельмонта, посвященные газам, положили начало их изучению. Впервые ввел в науку понятие «газ», ставшее в будущем родовым понятием группы вещества. О Гельмонте см.: Partington J., ук. соч., т. 2, с. 209–243; Great chemists/Ed. by E. Farber. – New York-London, 1961, p. 81–115; Bngge G., ук. соч., с. 142–150.

³ Об истории изучения воздуха см. статью Л. П. Петрова в кн.: Крицман В. А., ук. соч., ч. I, с. 144–153.

малышу молитвы и заучивать их наизусть. Его младший братишка Тимоти был еще грудным ребёнком, а самому Джозефу едва исполнилось четыре года. Но когда ему сравнялось восемь лет, он уже многое знал и теперь сам помогал Тимоти и малышке Мэри заучивать молитвы. Он читал их нараспев и заставлял брата и сестрёнку повторять за ним. Мать была постоянно занята работой, к тому же она опять ждала ребёнка.

Отец усердно работал, но его песни теперь звучали реже и часто были грустными. Всё труднее становилось сводить концы с концами.

– Джозеф, хочешь в гости к тетушке Саре?

Глаза мальчика загорелись радостью. У тетушки Сары была большая ферма. Там всегда всего вдоволь – и хлеба, и лакомств... А какие бисквиты пекала она! Он постарается обязательно принести их Тимоти.

Однако на этот раз сборы к тётушке показались ему не совсем обычными. Зачем-то пересмотрели всю его одежду и лучшие вещи примерили Тимоти.

– Мама, ведь это моё пальто! Почему ты надеваешь его на Тимоти?

Мать ласково обняла Джозефа.

– Теперь ты будешь жить с тётушкой Сарой, Джо. У нас мало денег, малыш, а тётя Сара богата, она купит тебе новые платья. Твои старые вещи перейдут Тиму.

Что-то сжало сердце мальчика, в горле застрял комок. Он никого больше ни о чем не спрашивал. Маленькому Джозефу была уже знакома горькая нужда, он понимал, что в этом случае надо покориться. Так будет лучше для всех. Конечно, тетушка Сара была так добра, но мама... Теперь сможет он видеть маму, только когда она будет приходить к нему в гости.

Жизнь девятилетнего Джозефа изменилась в корне. Его никто не заставлял полоть в огороде или работать в ткацкой мастерской. Он должен был только учиться: утром ходил в школу, а после занятий оставалось время и для игр. В Филдхеде он никогда не играл. Теперь у Джозефа появились и свои увлечения – тайком от тетушки ловил жуков, пауков, мошек и совал всех в бутылки. Под его кроватью собралось много склянок, в которых ползали всякие насекомые. Горлышко бутылок он обычно плотно закрывал, а иногда заливал воском. В этот секрет маленького Джозефа был посвящён только Тимоти. Когда младший брат приходил в гости, они запирались в комнате Джозефа и подолгу играли там.

– Посмотри на этого толстого крестоносца! Уже пятнадцать дней живёт в закрытой бутылке.

– Это же грех, Джозеф, – шептал Тимоти. – Зачем ты мучаешь живые существа?

– Хочу посмотреть, сколько времени они могут жить в закрытом сосуде. Очень интересно, Тим. А почему они умирают, ты знаешь?

Потом Джозеф принимался рассказывать братишке всякие интересные истории. Он услышал их от учителей, запомнил и так хорошо рассказывал, что можно было заслушаться.

Тётушка Джозефа твёрдо решила сделать из него пастора.

– Из Джозефа получится прекрасный проповедник, – не раз повторяла она своему мужу, Джону Кейли.

Дядя Джон ей не перечил: решения тетушки всегда считались неоспоримыми. Но все её планы смешала внезапная смерть мужа. Заботы о хозяйстве целиком легли на её плечи, и, чтобы как-то облегчить жизнь, она отдала Джозефа в духовную школу. Было это в 1745 году. Тетушка отвезла его в Лидс и пристроила в дом старого друга дяди Джона, господина Блэка, – вместе с сыновьями он работал на пивоваренном заводе неподалёку от города.

Джозеф посещал школу в Бетли, где изучал теологию, латинский и греческий. Потом учился у пастора Джона Кэркби из Хекмондуайка. Кроме философии, Кэркби обучал его толкованию библии, которую, как считал пастор, следует читать только на древнееврейском языке. Джозеф с большим усердием изучал язык древних иудеев⁴. И хотя голова у ребёнка была светлая, здоровьем он не мог похвалиться. Вскоре наступило переутомление, Джозеф стал худеть, побледнел, глаза ввалились. Многие опасались, что хрупкий ребенок погибнет от туберкулёза. Тетушка Сара не на шутку встревожилась и по совету брата отдала его в финансовую школу в Лисбон, где жил дядя Джозефа. Мальчик изучал в школе немецкий, французский и итальянский языки, а также математику. В то время он был уже достаточно образован и мог вести торговую переписку дяди.

Со временем здоровье Джозефа пошло на поправку. Это позволило ему больше времени уделять занятиям. Теперь он брал уроки у пастора Джона Томаса. С его помощью Джозеф углубил свои познания в древнееврейском, а также изучил халдейский, сирийский и арабский языки. Летом 1751 года в Девентри открылась духовная академия, во главе которой был поставлен Калев Эшворт. Джозеф решил посвятить себя в будущем медицине, но тётушка с одобрения дяди из Лидса убедила его поступить в академию в Девентри. Наступило время ещё более упорного труда. Наряду с теологией он занялся изучением философии. Джозеф читал Джона Локка⁵, Томаса Гоббса⁶, Исаака Ньютона, но особенно понравилось ему «Наблюдение над человеком» Дэвида Хартли⁷ – произведение, воспевавшее детерминизм. Диспуты в академии немало помогли Джозефу. Благодаря им у него выработалась собственная точка зрения на многие волнующие его вопросы. Порой он даже отваживался критиковать философские учения. Вскоре Пристли стал

⁴ Пристли знал девять языков: немецкий, французский, итальянский, латинский, греческий, арабский, сирийский, халдейский и древнееврейский.

⁵ Джон Локк (1632–1704) – английский философ, деист, автор теории сенсуализма, объясняющей происхождение всех знаний из чувственного опыта. О Локке см.: *Философский словарь*/Под ред. И. Т. Фролова. – 4-е изд. – М.: Политиздат, 1980, с. 189–190.

⁶ Томас Гоббс (1588–1679) – английский философ-материалист, атеист, автор многих книг. О Гоббсе см.: *Философский энциклопедический словарь*. – М.: Сов. энцикл., 1983, с. 119–120.

⁷ Дейвид Хартли или Гартли (1705–1757) – английский психолог, врач, философ-материалист, один из основателей (вместе с Т. Гоббсом и Дж. Локком) ассоциативной психологии, утверждавшей, что вся психическая жизнь строится из ощущений и простейших чувств путем их ассоциации в сложные комплексы. О Хартли см.: *Философский энциклопедический словарь*, ук. соч., с. 102.

известен в образованных кругах. Его часто приглашали на философские диспуты. Широкие познания Пристли высоко ценились и преподавателями академии. Они считали его одним из самых талантливых воспитанников, и осенью 1755 года, по окончании академии, Пристли был приглашён занять место не так давно скончавшегося пастора Джона Медоуса в Саффолке.

Приход, где стал служить Джозеф Пристли, был невелик. Вскоре после появления молодого пастора при церкви открылась школа, но желающих посещать её не нашлось. Пастор жил скромно, его стесняли денежные обстоятельства, зато для занятий наукой времени было предостаточно. Он занялся изучением литературы, языкознания, философии, теологии, стал писать стихи.

Спустя некоторое время Пристли переезжает в Нантвич. Приход там был тоже небольшой, однако на сей раз паства с радостью посылала детишек в школу. Каждый день дети окрестных скотоводов исправно приходили послушать рассказы нового учителя. (Жители побогаче, правда, предпочитали приглашать его на дом.)

Чтобы быть хорошим учителем, надо многое знать и уметь, доступно рассказывать. Навыки риторики он приобрёл ещё в академии, а вот его знания были достаточно широки лишь в философии, теологии и языкознании. О других науках он имел смутное представление. И молодой учитель отправился за советом к Джозефу Бриретону, с которым вскоре и подружился. В это же время он познакомился и с Эдуардом Харудом. Оба они, кроме теологии, занимались ещё и естественными науками: астрономией, физикой и другими. Следуя их совету, Пристли уехал однажды в Лондон и вернулся обратно с целой кипой книг. Эти книги раскрыли перед жаждущим знаний Джозефом новый мир. Среди привезённых им учебников по физике и научных статей самыми интересными, на его взгляд, были разделы об электричестве. Пристли опять поехал в Лондон, на этот раз купить приборы и аппараты для школьных уроков. Особенно его радовало приобретение электрической машины и воздушного насоса. По возвращении в Нантвич он тут же посылает за Харудом и Бриретоном: хотелось продемонстрировать им удивительные свойства электричества.

...Пристли нажал на рычаг, и диск машины с лёгким шумом стал вращаться. Через несколько минут он сблизил концы двух проводников и, хотя они еще не соприкасались, между ними проскочила яркая искра. Бриретон смотрел с восхищением.

– Вот это наука! – воскликнул Харуд.

– Домашняя молния, – сказал Бриретон. – Наверное, до машины и дотрагиваться опасно.

– Посмотрите, что сейчас произойдет с этими кусочками бумаги, – сказал Пристли и снова стал вращать колесо.

Друзья долго беседовали и с помощью электрической машины проделывали всевозможные опыты. Поначалу это были просто забавы – опыты любопытства ради. Как правило, всё своё свободное время Пристли тратил

на ознакомление с научной литературой. Со временем это переросло у него в потребность: всю жизнь учиться, расширять свои знания.

Работал он всегда планомерно и обдуманно. Как истый англичанин, строго следуя своим привычкам, точно распределял и учитывал время. Кроме проповедей и преподавания в школе, он занимался физикой, теологией, языкознанием, натурфилософией. На его рабочем столе всегда стояли большие часы. Как только истекало время, отведённое на изучение одной из наук, он откладывал в сторону книгу и тут же переключался на другую. В Нантвиче Джозеф Пристли прожил три года. В 1761 году он переехал в Уоррингтон, чтобы занять место преподавателя иностранных языков в духовной академии. Он мечтал в душе занять кафедру натурфилософии, но ею в то время руководил Джон Холт. В академии ему пришлось читать лекции по латыни, истории и английской грамматике. С вступлением в новую должность он начинает писать статьи по философии и теологии.

У Джозефа был свой особый взгляд на религию. Он не был согласен с учением англиканской церкви и резко критиковал её. Это озлобило против него английских проповедников, и те не упускали случая всякий раз упрекнуть его в «ереси».

Через год после приезда Пристли в Уоррингтон в академии состоялась церемония, на которой он был посвящён в духовный сан; в том же году Джозеф Пристли женился на Мэри Уилкинсон, дочери Исаака Уилкинсона – слесаря из Бершама. Свадьбу отпраздновали в Рексхеме, и молодая чета поселилась в доме, который предоставила Пристли академия. Но эти события не изменили привычного ритма жизни учёного. Теперь заботы по хозяйству взяла на себя восемнадцатилетняя госпожа Пристли, а Джозеф продолжал заниматься наукой всё с теми же традиционными часами на столе.

Его исследования электричества становились всё шире. Он собрал почти все опубликованные по интересующей его теме материалы и, изучив их, проводил новые опыты. Пристли установил, что наэлектризованное тело, если его внести в пламя, быстро теряет свой заряд; открыл, что графит, уголь и нагретое докрасна стекло (правда, в меньшей степени, чем металлы) являются проводниками электричества. Он собирался написать даже книгу об электричестве, но чувствовал, что ещё недостаточно подготовлен для этого, и поэтому опубликовал лишь свои философские произведения. Философы высоко оценили новые идеи Пристли. Его определение материи, а также взгляды на религию и мышление, были оригинальны и интересны. В 1767 году Пристли избирают членом Лондонского королевского общества⁸. Кроме того, ему присуждают звание доктора философии. Вскоре после этого Пристли рассказал Ричарду Прайсу – тоже члену Королевского общества – о своих исследованиях в области электричества.

⁸ Пристли был избран членом Лондонского королевского общества после опубликования им труда «История и современное состояние электричества». Подробный разбор этого труда приведен в кн.: Partington J. R., ук. соч., т. 3, с. 240–247,

Последний счёл необходимым познакомить Пристли с Джоном Кантоном⁹ и Уильямом Уотсоном¹⁰, так же, как и Пристли, изучающими проблемы электричества. Оба учёных рекомендовали ему продолжать исследовательскую работу и особенно одобрили мысль о составлении книги «История электричества». Бенджамин Франклин¹¹ тоже нашёл своевременным создание «Истории». Это воодушевило Пристли, и он принялся за работу, хотя дела в академии отнимали значительную часть времени. Кроме того, его заработок – 100 фунтов в год – был слишком мал, чтобы содержать семью. Правда, жена сдавала комнаты, но это лишь прибавляло ей хлопот: теперь она должна была заботиться не только о маленькой дочери Мэри, а это не замедлило сказаться на её и без того слабом здоровье. Жизнь в постоянной бедности вынудила Пристли искать новое место.

В сентябре 1767 года семья переехала в Лидс, где Пристли снова становится проповедником. Доходы семьи увеличились не на много, но зато у него оставалось больше свободного времени, и он мог посвятить его своим занятиям. Семья разместилась на время в старом доме в ожидании нового, строящегося специально «для пастора Джозефа». Работа над «Историей электричества» спорилась, и вскоре первая часть была готова; Пристли отправил её в Лондон для печати. В своей книге учёный доступным, точным и красочным языком дал полный исторический обзор изучения электрических явлений с описанием различных опытов. Во второй части Пристли впервые показал, что взаимодействие между двумя противоположно заряженными полюсами обратно пропорционально расстоянию между ними. Позже это явление подробно исследовал Шарль Огюстен де Кулон¹², который открыл известный

⁹ Джон Кантон (1718–1772) – член Лондонского королевского общества с 1749 г., директор частной школы в Лондоне. Изучал электрические и магнитные явления, первый измерил сжимаемость воды, приготовил фосфоресцирующий сульфид кальция, изучал ультрафиолетовые лучи. О Кантоне см.: Partington J. R., ук. соч., т. 3, с. 241.

¹⁰ Уильям Уотсон (1707–1787) – английский физик, изучал электрические явления.

¹¹ Во время одной из поездок в Лопдон Пристли познакомился со знаменитым американским учёным и государственным деятелем Бенджамином (Вениамином) Франклином (1706–1790). В 1731 г. Франклин основал в Филадельфии первую в США публичную библиотеку, в 1740 г. – Пенсильванский университет, в 1743 г. организовал Американское философское общество. Выступал за демократизацию конституции США, 1787 г., призывал к отмене расовой дискриминации. Франклин – один из пионеров исследования атмосферного электричества – предложил молниеотвод. О Франклине см.: Льюиси М., ук. соч., с. 174–176 и др.; Биографический словарь деятелей естествознания и техники, ук. соч., т. 2, с. 321–322; Капица П. Л. Усп. физ. наук, 58, 169 (1956); Стекольников И. С. Электричество, № 1 (1956); Баскин М. П. Вопросы философии, № 6 (1955); Франклин В. Опыты и наблюдения над электричеством. – М.: ИЛ, 1956 (имеется обширная библиография работ Франклина и литературы о нем); Радовский М. И. Вениамин Франклин. – М.-Л.: Наука, 1965; Иванов Р. Ф. Франклин. – М.: Мол. гвардия, 1972; Голин Г. М., ук. соч., с. 34–38.

¹² Шарль Огюстен де Кулон (1736–1806), французский физик, член Парижской Академии наук с 1781 г., поддержал точку зрения своего предшественника Дюфе (1698–1739), объяснявшего проводимость наличием двух флюидов с обратными свойствами – положительного и отрицательного зарядов. Кулон содействовал укреплению этой дуалистической теории; изобрел крутильные весы особой чувствительности и применил их для изучения электрических и магнитных явлений; установил закон взаимодействия электрических зарядов и магнитных полюсов, что дало толчок к открытию взаимосвязи этих явлений. Закон Кулона служит основой всех электрических расчетов. О Кулоне см.: Льюиси М., ук. соч., с. 184–190 и др.; Лежнева О. А. Тр. Ин-та истории естествознания и техники АН СССР, 1957, т. 19, с. 386–396; Выдающиеся физики мира, ук. соч., с. 124–128.

закон, носящий его имя. Вскоре, однако, занятия Пристли физикой уступили место химическим опытам. Но это произошло отнюдь не преднамеренно.

Как-то Пристли поехал с проповедью в Уоррингтон. В это же время там находился доктор Торнер из Ливерпуля: он читал курс лекций по химии в академии. На одной из них присутствовал Пристли. Как плохо мы знаем химию, подумал он. А ведь в этой области еще столько неизведанного. Плохие мы философы, если не можем объяснить даже такой, казалось бы, несложный процесс, как горение! Флогистон... Да разве нельзя получить флогистон?

Пристли стал усиленно заниматься вопросами химии. В его лаборатории появились новые, собственноручно изготовленные приборы. Сначала он ставил опыты для проверки точности данных, вычитанных им из уже существующих трудов в этой области, но вскоре химия поистине завладела всеми его помыслами. Правда, стесненные денежные обстоятельства не позволили ему оборудовать лабораторию, как того хотелось бы, но упорным трудом он многого добился. Пристли интересовал прежде всего воздух. Он никак не мог взять в толк, например, почему мышонок, помещённый в закупоренный сосуд, через несколько дней погибает. Ведь в сосуде же был воздух. Тогда почему в нем нельзя жить постоянно?

Ему вспомнился любопытный случай, свидетелем которого он стал как-то еще в школьные годы. Было это накануне пасхи. Джозеф переутомился от долгого чтения и, решив отдохнуть немного, направился в ткацкую мастерскую дяди Блэка. Там он застал за работой госпожу Блэк и трёх её дочерей. Джозеф тут же взялся помогать тетушке. Эта работа мысленно возвращала его в родительский дом, на маленькую ферму Филдхед. Вечером дядя Блэк в благодарность за помощь пообещал Джозефу показать пивоваренный завод. На следующий день с ними отправились туда и кузены Джозефа – Стивен и Тейт. Осматривая завод, он поминутно задавал вопросы. Всё интересовало его там, всё хотелось понять. Однако самым занимательным показалось будущему учёному бродильное отделение. Огромные чаны почти до краёв были заполнены пивным суслом. Джозеф влез на лесенку и нагнулся, чтобы получше разглядеть в чане бродящий раствор.

– Сейчас же слезь, не дыши над раствором, чего доброго, потеряешь сознание! – крикнул ему один из кузенов.

Удивленный Пристли выпрямился и, отойдя от чана, стал расспрашивать братьев.

– Я сам многое не понимаю, – ответил ему Тейт. – Вот, смотри. Не знаю, право, отчего это происходит.

Тейт зажгёт от фонаря тонкую лучину и подержал её над раствором. К удивлению Джозефа, лучина тут же погасла.

– Так. Это означает, что в чане – другой воздух. Дай и мне попробовать.

Джозеф повторил опыт. Пламя снова погасло. Маленькое облако синеватого дыма, появившееся в момент, когда погасла лучина, повисло над ча-

ном. Лёгким движением ладони Джозеф подтолкнул облако, и оно стало медленно опускаться.

– Смотри, какой интересный воздух накопился в чанах! Он тяжелее чистого воздуха, и в нём всё гаснет.

Этот случай надолго запомнился Пристли. Итак, существует несколько видов воздуха – чистый, которым дышит всё живое, и другой, который тяжелее чистого воздуха. В нём живые существа погибают. Вот почему, оказывается, ему запретили тогда дышать над чаном.

Пристли зажёл свечу и внёс её в стеклянный сосуд, куда предварительно поместил мышонка. Затем он взял крышку и плотно закрыл сосуд. Некоторое время свеча горела, потом погасла, а мышонок вскоре погиб. По-видимому, воздух может портиться, когда что-то в нём сгорает, подумал Пристли.

Новая идея всецело завладела его мыслями. Почему воздух в земной атмосфере остаётся чистым? Ведь люди с древности пользуются огнём. На Земле обитают тысячи живых существ... Он мог дать лишь предположительный ответ на этот вопрос – путём логических рассуждений. Но как доказать?... Быть может, «испорченный» воздух поддаётся очистке, в результате которой он снова становится пригодным для дыхания?

И Пристли занялся экспериментами по очистке «испорченного» воздуха. Он приобрёл большую ванну, налил на дно ртуть и погрузил в неё – отверстием вниз – большой стеклянный колокол. Установив зажжённую свечу под колоколом, он получил «испорченный» воздух. Попытался промыть его водой и, к своему огромному удивлению, заметил, что вода поглощает лишь часть воздуха, но оставшийся также непригоден для жизни: мышь в нём погибает. Все попытки вернуть животворные свойства заключённому под колоколом газу оставались безуспешными.

Допустим, рассуждал он, животные погибают. А растения? Ведь они тоже живые существа. Пристли поставил под колокол маленький горшок с цветами. Рядом с горшком поместил зажжённую свечу – чтобы «испортить» воздух. Вскоре свеча потухла. Прошло несколько часов, но растение ничуть не изменилось. Пристли перенёс ванну вместе с цветком на стол к окну и оставил там до следующего дня. Утром он с удивлением заметил, что цветок не только не завял, но на нем появился еще один бутон. Неужели растения очищают воздух?

Волнуясь, Пристли зажёл свечу и быстро внёс её под колокол. Свеча продолжала гореть точно так же, как при заполнении колокола чистым воздухом. Спустя некоторое время свеча, конечно, погасла: воздух «испортился».

Много раз повторял Пристли свой опыт, чтобы убедиться в существовании нескольких видов воздуха. В то время понятие «газ» ещё не употреблялось и учёные называли все газы воздухом. Газ, который Пристли наблюдал при брожении пива, при горении свечи, при дыхании животных, был углекислым газом. О нём он узнал из работ Джозефа Блэка¹³, впервые получившего углекислый газ из известняка и соляной кислоты и назвавше-

го его «связанным воздухом» из-за способности поглощаться известковым молоком и другими щелочами. Пристли продолжил исследования Блэка. Он доказал, что углекислый газ поглощается и водой, образуя при этом раствор, кислый на вкус¹⁴. Пристли установил также, что если воду, в которой растворён «связывающийся воздух», вскипятить или заморозить, газ улетучивается и вода очищается от него. И, кроме всего прочего, он показал, что растения поглощают «связывающийся воздух» и выделяют «жизненный воздух» (кислород). Этот неизученный ещё «жизненный воздух» поддерживает дыхание животных, в его присутствии вещества интенсивно горят.

Теперь надо было получить «жизненный воздух». Но каким образом это сделать? Быть может, его выделяет азотная кислота? Её соли, например селитра, также способствуют горению. Ведь из селитры делается порох. Если нагреть медную проволоку с разбавленной азотной кислотой, возможно, выделится «жизненный воздух»?

Пристли начал усердно экспериментировать. Он взял толстую стеклянную трубку, запаял её с одного конца, заполнил ртутью и, зажав пальцем, погрузил открытым концом в ванну со ртутью. Затем, соединив другую трубку, содержащую азотную кислоту и медные опилки, с заполненной ртутью трубкой, он начал нагревать смесь реагентов. Спустя короткое время пузырьки бесцветного газа стали вытеснять ртуть из трубки, и она начала заполняться новым веществом. Пристли осторожно вынул трубку и, откупорив её, наклонился понюхать. И вдруг замер, поражённый: бесцветный газ начал улетучиваться, на глазах превращаясь в другой – красновато-коричневые пары, резкий запах которых напоминал запах азотной кислоты.

– Неужели это новый вид воздуха?

Действительно, Пристли получил новый бесцветный газ, который он называл в то время дефлогистированным селитряным воздухом¹⁵. Этот газ

¹³ Джозеф Блэк (1728–1799) – английский химик и физик, почетный член Петербургской Академии наук с 1783 г., один из самых крупных химиков XVIII в. Искусный экспериментатор, Блэк проводил систематическое изучение щелочей, щелочных земель и угольного ангидрида, который он назвал связанным воздухом (позже названный связывающимся воздухом). В 1756 г. Блэк открыл углекислый газ, в 1757 г. ввел понятия скрытой теплоты плавления и парообразования, а позднее — теплоемкости. О Блэке см.: Джуа М., ук. соч., с. 111–114; Partington J. R., ук. соч., т. 3, с. 130–143 (приведен список литературы о Блэке); Vugge G., ук. соч., с. 240–252; Соловьев Ю.И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX века. – 2-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1983, с. 64; Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Химики: Биографический справочник. – Киев: Наукова думка, с. 62.

¹⁴ Первым успехом Пристли-химика явилось изготовление содовой воды (раствор CO_2 в воде). За это изобретение ему была присуждена высшая награда Лондонского королевского общества – медаль Коплея. Содовая вода стала первым товарным продуктом химии газов (Бернал Дж. Наука в истории общества. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1956, с. 347).

¹⁵ Действием азотной кислоты на металлы Пристли получил газ, названный селитряным воздухом (1772 г.). Это была окись азота. Ученый заметил, что при долгом соприкосновении его с серой и железом свойства газа меняются: в «селитряном воздухе» зажженная свеча гасла, а в измененном «селитряном воздухе», который Пристли назвал дефлогистированным селитряным воздухом, она продолжала гореть. Пристли отметил также, что «дефлогистированный селитряный воздух» не приобретает красного цвета при соприкосновении с атмосферным воздухом. Открытый им второй газ был закисью азота (Джуа М., ук. соч., с. 116–117).

в соприкосновении с кислородом воздуха мгновенно превращался в двуокись азота.

Однако Пристли так и не удалось получить «жизненный воздух». Правда, в результате опытов он открыл два новых газа. И всё же учёный не терял надежды и продолжал экспериментировать. Он работал ещё со многими соединениями, но всегда при этом получал какой-нибудь новый газ. В то время о них никто не знал, и Пристли дал им свои названия – «щелочной воздух» (аммиак), «соляно-кислый воздух» (хлористый водород), сернистый газ...¹⁶

Прошло много лет. Пристли продолжал изучать газы, наблюдал процесс брожения, систематизировал наблюдения и делал выводы. О своих исследованиях он рассказал в объёмном труде «О различных видах воздуха»¹⁷. Пристли описал исследования, которые проводили другие учёные – Джозеф Блэк, Стивен Гейлз¹⁸ и Генри Кавендиш¹⁹, и тем не менее большая часть полученных им и описанных данных были новыми и значительно обогащали химию газов.

Пристли, как и в молодые годы, работал, соблюдая строгий распорядок дня. В определённое время он покидал лабораторию и отправлялся в кабинет, чтобы продолжить работу над «Историей света»²⁰ или философскими трактатами. Вечер обычно он проводил в кругу семьи. Усевшись удобно в кресле у камина, Пристли расспрашивал жену о проведённом дне, проверял уроки дочери или играл с четырёхлетним сынишкой. Нередко скрашивал их вечера и приезжавший в гости брат Джозефа Тимоти. Пристли говорил всегда живо и увлечённо, часто он рассказывал весёлые анекдоты и довольно улыбался, видя, как смеются окружающие. Однако и в эти приятные часы отдыха учёный не расставался с пером. Всегда на его коленях лежала тетрадь, и между делом, когда наступало молчание, он обязательно что-то писал. Большую часть своих литературных произведений Пристли создал именно в такие минуты.

¹⁶ Кроме того, Пристли получил фтористый водород, фтористый кремний (1774 г.), окись углерода (1796 г.). Эти и другие газы (всего 10) были открыты им отчасти благодаря тому, что он первый указал на необходимость применения ртути для собирания газов, так как вода, применявшаяся в то время с этой целью, растворяла их.

¹⁷ Полное название этой книги Пристли: «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха». Она вышла в трех томах и содержит результаты опытов Пристли, приводившихся им в 1772–1777 г. в области пневматологии. Отдельные главы этой работы есть в русском переводе (Пристли Дж. Избранные сочинения. – М.: Гос. соц.-эконом. изд., 1934).

¹⁸ Стивен Гейлз (1677–1761) – изобретатель приборов для получения и собирания газов. В частности, им предложена «пневматическая ванна», служившая для собирания газов над водой. О Гейлзе см.: Фигуровский Н. А., ук. соч., с. 29; Джуа М., ук. соч., с. 86, 137; Partington J.R., ук. соч., т. 3, с. 112–123.

¹⁹ Генри Кавендиш – (1731–1810) – основоположник пневматической химии. Занимался исследованиями в области физики и химии газов, определил природу водорода как особого газа, получил его в чистом виде (1766 г.) и определил плотность. Кавендиш открыл также «флогистированный воздух» – азот (1772 г.), в 1784 г. установил (вслед за Дж. Волтайром), что при взрыве смеси обычного воздуха с «горючим воздухом» образуется вода. О Кавендише см.: Джуа М., ук. соч., с. 111–114; Фигуровский Н. А., ук. соч., с. 296–304; Мусабеков Ю. С., Черняк А. Я., ук. соч., с. 46–49; Partington J.R., ук. соч., т. 3, с. 302–344; Bugge G., ук. соч., с. 253–262; Биографии великих химиков, ук. соч., с. 68–72.

²⁰ Priestley J. The History and present state of discoveries relating to vision, light and colours. – London, 1772.

Исследования Пристли в области химии и физики принесли ему славу. В 1772 году его избрали почётным членом Парижской Академии наук. Этой чести удостаивались немногие ученые. В декабре того же года его посетил Уильям-Фитц-Морис Петти²¹ – лорд Шелберн, один из самых высокопоставленных политических деятелей Англии. Он предложил Пристли хорошо оплачиваемую работу в его личных поместьях.

– Хочу предложить Вам работу в моей библиотеке. Большая часть книг находится в Кальне, другая – на Беркли-сквер в Лондоне. Знаю, ваши интересы весьма разнообразны, поэтому как дополнение к заработку в 150 фунтов вы будете получать 40 фунтов специально на научную работу. Отдаю в ваше распоряжение дом в Кальне и часть комнат в лондонском доме.

Пристли согласился. Работа в библиотеке и занятия с сыновьями хозяина отнимали у него утренние часы. Послеобеденное время он полностью отдавал своим научным исследованиям. Учёный ревностно развивал флогистонную теорию и упорно продолжал изучать газы. Теперь его внимание привлёк водород. Этот бесцветный газ получался при взаимодействии металлов с кислотами и сгорал без остатка (Пристли не заметил образующуюся при этом процессе воду). По его мнению, горение являлось процессом разложения (основной взгляд сторонников флогистонной теории), и на протяжении ряда лет он считал, что водород – это не открытый никем флогистон.

Чтобы можно было собрать газы в чистом виде, Пристли заполнял сосуды не водой, а ртутью. Это было важное нововведение: таким путём можно было собирать и газы, растворимые в воде. В его лаборатории стояла большая ванна, заполненная ртутью. Этот чудесный металл можно было получать из ртутной золы, которая, однако, была дефлогистированной ртутью, а это значило, что при нагревании поглощается и флогистон.

На деньги, полученные от лорда Шелберна, Пристли купил большую стеклянную линзу. Надо было проверить, какое действие оказывает свет на ртутную золу²². Может быть, флогистон – это свет? Ведь его выделение сопровождается появлением пламени.

Наступило 1 августа 1774 года. День был солнечный и потому удобный для проведения опыта. Пристли поместил на дно большой склянки толстый слой жёлтого порошка – ртутной соли – и направил на него солнечные лучи, собранные и сконцентрированные линзой. Лучи образовывали на порошке ослепительно светлое пятно. Пристли внимательно смотрел на него и вдруг заметил странное явление: мелкие пылинки слегка трещали и подпрыгивали, будто на них кто-то дул. Через несколько минут на этом месте появились и первые мелкие капли ртути.

– Выходит, что свет – флогистон! А может быть, флогистон остался в стеклянном сосуде?

²¹ См. примечание 14 на с. 25.

²² Имеется в виду прокаливании самоосажденной ртути (окиси ртути) при помощи зажигательной линзы. Подробно об этом опыте см.: Соловьев Ю.И. Эволюция основных теоретических проблем химии. – М.: Наука, 1971, с. 56–57.

Пристли зажег лучину и внес её в склянку, чтобы воспламенить флогистон. Вот это сюрприз! Газ воспламенился, к тому же пламя стало ещё более сильным и ярким. Он быстро вынул лучину и погасил пламя, но тлеющая лучина вновь вспыхнула.

– Новый воздух?!

Пристли не смог сразу заняться изучением нового газа: надо было сопровождать лорда Шелберна в его поездке по Европе. Вскоре они уехали в Голландию. Путешествие их по странам Европы надолго затянулось, хотя и не лишено было приятных впечатлений. Кроме Голландии, они побывали в Бельгии, Германии, Франции.

В Париже ждали приезда Пристли с большим нетерпением. Сразу же по прибытии он посетил Академию наук, где рассказал учёным о своих исследованиях газов. Там же он встретился с Лавуазье, продолжив беседу уже в его лаборатории.

Лавуазье знал об исследованиях Пристли; он следил за всеми публикациями английских учёных и составлял рефераты их работ на французском языке. Однако у него было своё толкование фактов, которое порой резко отличалось от точки зрения Пристли. Встреча двух учёных была необходима обоим и немало помогла в их дальнейшей работе. Они обсудили множество вопросов, среди которых основное внимание уделили горению. Лавуазье искал правильное объяснение этому явлению, так как понимал несостоятельность флогистонной теории в отличие от Пристли – тот был сторонником флогистона. За беседой Пристли открыл Лавуазье тайну о новом газе и показал своему французскому коллеге методы его получения. Лавуазье понял, что изучение этого газа прольёт свет на многие невыясненные вопросы, и сразу же приступил к его исследованию.

Пристли возвратился в Англию в начале ноября 1774 года. Вслед за Лавуазье он тоже приступил к изучению свойств нового газа. Через несколько месяцев ему удалось установить, что этот газ содержится в воздухе, чище его и поддерживает не только дыхание, но и горение. Это был кислород, который Пристли назвал дефлогистированным воздухом.

Пристли установил, что из обыкновенного воздуха можно получить и другой газ – «флогистированный воздух» (азот)²³, который не поддерживает дыхание и горение, но не является «связывающимся воздухом», потому что не абсорбируется щелочными растворами. Эти открытия позволили ему высказать своё мнение относительно состава воздуха. Он полагал, что воздух состоит из азотной кислоты и земли, так сильно насыщенных флогистонном, что они превращаются в «воздух» (газ). Этого своего ошибочного взгляда Пристли придерживался до конца жизни. Даже успешное развитие химиче-

²³ «Флогистированный воздух», или «мефитический воздух», в дальнейшем названный азотом, был открыт Кавендишем, но, поскольку ученый не опубликовал результаты своих исследований, честь открытия азота (1772 г.) приписывается английскому врачу и ботанику Д. Рутерфорду (1749–1819). См.: Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. – М.: Наука, 1970, с. 45–49.

ской науки, обязанной ему открытием кислорода, не смогло убедить учёного, верного сторонника флогистонной теории.

Однако Лавуазье на основе этого открытия произвёл революцию в химии и положил начало новой эпохе в её развитии.

Много лет спорили учёные о том, кому принадлежит приоритет в открытии кислорода и его свойств.

Пристли первым открыл кислород и сообщил об этом Лавуазье²⁴. Независимо от него шведский учёный Карл Вильгельм Шееле тоже открыл и изучил кислород, но опубликовал результаты своих исследований тремя годами позже²⁵. Он разработал и несколько новых методов получения кислорода. Лавуазье также изучил кислород, но его заслуга в основном в том, что он связал проблему изучения кислорода с вопросами горения, создал новую кислородную теорию горения, нанёс сокрушительный удар флогистонной теории и открыл путь к развитию современной химии.

Пристли же подвела слепая вера во флогистонную теорию. Не случайно Жорж Кьювье²⁶ очень метко сказал по этому поводу: «Пристли – отец современной химии. Однако он так и не признавал свою собственную дочь». В последние годы жизни Пристли продолжал исследования газов, дыхания и физиологии растений. Он установил, что газ, выделяющийся в виде пузырьков на некоторых водорослях, является кислородом и его количество днём увеличивается, а ночью уменьшается.

К этому времени отношения Пристли с лордом Шелберном ухудшились, и потому он решает переехать в Бирмингем: там жил брат жены Пристли – Джон Уилкинсон. Он предоставил семье деверя большой загородный дом. В нём было просторно и удобно. Пристли проводил по несколько часов в день в саду: копал землю, сажал и поливал растения. Ему помогали в этом старшие дети – дочь и два сына, Джозеф и Уильям. Жена обычно занималась с младшим – Генри.

Через несколько месяцев после переезда в Бирмингем Пристли получает должность в церковном приходе: теперь он снова пастор. Его друзья, зная о

²⁴ Пристли кроме получения кислорода путем нагревания самоосажденной ртути (красной окиси ртути HgO) предложил также второй способ получения кислорода нагреванием сурика Pb₃O₄ (Джуа М., ук. соч., с. 117).

²⁵ Предположение о существовании кислорода как составной части воздуха и о его роли в процессе горения содержится в китайских манускриптах VIII в. алхимика Мао Хоа, а также в работах Леонардо да Винчи (1452–1519). Шведский ученый К. Шееле получил кислород в 1769–1771 гг. не менее чем из семи различных веществ (например, азотнокислого магния, селитры, сурика и др.); он понял, что атмосферный кислород соединяется с металлами, фосфором, водородом, льняным маслом и другими веществами. Но его книга была напечатана только в 1777 г.; «открытие» кислорода обычно приписывается Пристли (Смит А. Введение в неорганическую химию. Т. I. – М. – Л.: Госиздат, 1928, с. 78–80). Однако, как выяснилось позднее, кислород был открыт в начале XVII в. К. Дреббелем и использовался в изобретенной им подводной лодке. Это открытие держалось в секрете и не повлияло на дальнейшие исследования. Об открытии кислорода см.: Петров Л.П. В кн.: Книга для чтения по неорганической химии. Ч. I. – М.: Просвещение, 1983, с. 141–153.

²⁶ Жорж Кьювье (1769–1832) – знаменитый французский ученый, член Парижской Академии наук с 1795 г. Наиболее известны его труды по анатомии, систематике животных и палеонтологии. Автор «Истории естественных наук», опубликованной посмертно в 1845 г. в пяти томах. О Кьювье см.: Канаев И.И. Жорж Кьювье. – Л.: Наука, 1976.

том, что церковь не может обеспечить учёного необходимыми средствами для научных исследований, организовали сбор денег в его пользу. Джозеф Пристли – почётный член Парижской Академии наук, академий наук в Турине, Петербурге²⁷, Гарлеме – нуждался в средствах!

Богатая вдова Элизабет Рейнер подарила 100 гиней, друг Пристли Веджвуд²⁸, фабрикант керамических изделий, выделил годовую субсидию и снабжал Пристли всей необходимой для лаборатории аппаратурой. Оптик Самуэль Паркер из Лондона доставлял ему разнообразные стеклянные приборы и сосуды... Многие старались помочь учёному²⁹.

В Бирмингеме Пристли продолжил свои исследования кислорода и жизнедеятельности водорослей. Теперь рядом с ним в лаборатории работал помощник – Уильям Били.

В 1781 году Пристли приступил к изучению действия электрической искры на газы. Опыты он проводил вместе с Джоном Уолтайром³⁰, тоже занимавшимся изучением газов на протяжении ряда лет. Новая электрическая машина была очень мощной, и искры, которые она давала, вызывали удивительные явления. За короткий срок учёным удалось разложить «щелочной воздух» (аммиак) на флогистон (водород) и «флогистированный воздух» (азот). Пропуская искры через смесь водорода и кислорода, они заметили, что на стенках сосуда образуются капли «росы». Пристли не удалось использовать эти опыты для нового открытия, но они легли в основу работ Генри Кавендиша, который, повторив их и сделав более точные измерения, смог установить, что вода – не элемент, а соединение водорода с кислородом. Во время одной из своих поездок в Лондон Пристли встретился с Кавендишем и узнал об его открытии.

Спустя два года на одном из собраний общества учёных Бирмингема Пристли узнал, что и Джемс Уатт³¹ проводит подобные исследования.

– Совершенно ясно, что вода – не простой элемент, – сказал Уатт. – Это соединение, и оно состоит из дефлогистированного воздуха и флогистона.

²⁷ Пристли был избран почетным иностранным членом Петербургской Академии наук 19 сентября 1780 г. (Раскин Н.М. Химическая лаборатория М.В. Ломоносова. – М. – Л.: Наука, 1962, с. 275 и сл.).

²⁸ Джосиа Веджвуд (1730–1795), основатель гончарного дела в Англии, член Лондонского королевского общества с 1784 г., изобрел пирометр, изучал двуокись марганца. О Веджвуде см.: Partington J.R., ук. соч., т. 3, с. 297.

²⁹ В Бирмингеме Пристли подружился и часто общался с группой прогрессивных деятелей науки и культуры, которые объединились в «Лунное общество», названное так из-за обычая собираться и обедать раз в месяц во время полнолуния, «чтобы пользоваться преимуществом света при возвращении домой». Кроме Пристли в «Лунное общество» входили доктор Эразм Дарвин (1731–1802) – дед Чарлза Дарвина, Джемс Уатт, Джон Уилкинсон (1728–1808), Веджвуд, Эджворт, Томас Дэй, изобретатель газового освещения Мердок (1754–1839), фабрикант из Бирмингема Мэтью Болтон (1728–1809) и др. О «Лунном обществе» см.: Бернал Дж., ук. соч., с. 293–294.

³⁰ Джон Уолтайр (1739–1810) установил (1777 г.), что при просоеке искры в эвдиометре, в котором находится смесь обычного и «горючего воздуха» (водорода), образуется туман. Опыты Кавендиша доказали образование при этих условиях воды (Дорфман Я. Г., ук. соч., с. 160–161; Джуа М., ук. соч., с. 114).

³¹ Джемс Уатт (1736–1819) – английский изобретатель паровой машины (1784 г.). В 1783 г. показал, что вода состоит из дефлогистированного («чистого воздуха») и «горючего воздуха», или флогистона. Об Уатте см.: Бернал Дж., ук. соч., с. 325 и др.; Конфедератов И. Я. Джемс Уатт – изобретатель паровой машины. – М.: Наука, 1969; Лесников М.П. Джемс Уатт. – М.: Мол. гвардия, 1935. – (ЖЗЛ).

– Подобное утверждает и Генри Кавендиш, – заметил Пристли.

– Кавендиш? – взволнованно воскликнул Уатт. – Откуда вам это известно?

– Еще в позапрошлом году при одной из наших встреч он рассказал мне о своих опытах и высказал эту же точку зрения.

– Не может быть! Я тоже работаю более двух лет. Невозможно, чтобы он знал об этом! Может быть, я обманут?

И Уатт, и Кавендиш оспаривали приоритет в этом открытии, но для развития науки всегда более важен сам факт открытия. Итак, ещё одно многовековое заблуждение было отброшено в сторону: отныне вода считалась сложным соединением, а не простым элементом.

Пристли не принимал участия в споре о составе воды, ибо для него вода оставалась загадочным веществом. Позднее он исследовал окисление железа и восстановление окиси железа водородом. Его опыты были очень точными с точки зрения не только количественных измерений, но и определения образовавшихся в результате реакции веществ. Пристли установил, что «воспламеняемый воздух» (водород) при нагревании превращает железную золу в металлическое железо, а образующиеся газы содержат воду. Однако он отверг теорию Лавуазье о связи между окислением и восстановлением окислов металлов.

– Вода содержится во всех газах, в том числе и в «воспламеняющемся воздухе». Если последний соединится с железной золой, то образуется металл, а вода выделяется в свободном виде, – утверждал Пристли.

– О том же говорят и опыты Кавендиша, – заверил его Уатт. – Газы содержат воду. При разложении их с помощью электрической искры образуются другие вещества и выделяется вода.

– В сущности Кавендиш разлагает «дефлогистированный» (кислород) и «воспламеняемый воздух» (водород), вызывая выделение содержащейся в них воды.

Оба учёных упорно поддерживали флогистонную теорию и, опираясь на неё, пытались объяснить явления, происходящие в природе. Вместе они обсуждали результаты своих опытов, делали выводы, отрицали новые идеи Лавуазье, – идеи, которые в недалёком будущем станут единственно правильной основой передовой научной мысли.

Пристли продолжал работать. Он изучил ряд горючих газов, которые объединил под общим названием «воспламеняющийся воздух»: это были водород, окись углерода и некоторые горючие газообразные органические соединения. В одной из статей Пристли подробно описал их свойства, но всё же не видел различия между ними и частенько их путал.

Пристли интересовал вопрос и электропроводности газов. В 1789 году он начал исследовать влияние температуры на проводимость газов. Однако отзвуки Французской революции докатились до Англии и отодвинули на время эту работу учёного.

Пристли с восторгом встретил весть о революционных событиях во Франции. Он знал эту страну давно и любил её свободолюбивый народ. С большим вниманием и интересом следил Пристли за развернувшимися политическими событиями. В своих философских лекциях он провозглашал торжество разума. Промышленный переворот в Англии требовал коренных социальных перемен. Противник абсолютизма, в своих статьях и выступлениях приветствовавший ломку старых общественных отношений, Пристли вызвал ненависть к себе со стороны английской аристократии. Теперь не только церковь, но и многие представители правящего класса в злобе обрушились на учёного, обвиняя его в плагиате, бесстыдно заявляя, что ничего существенного он не привнес в науку. Пристли не сдавался: одна за другой появлялись его философские, литературные, политические, теологические статьи³². В его речах всё чаще слышались призывы к реформам. Учёный выступал против позорной торговли рабами, которая обрекала тысячи негров на страдания и полное лишений и унижений голодное существование.

Свобода, равенство, братство – вот идеалы нового общества. Именно о них говорил он в своей проповеди в канун 1791 года. В Англии число сторонников Французской революции с каждым днём росло. Было создано «Конституционное общество», призванное бороться за реформы в Англии. Через несколько месяцев после его основания члены общества решили торжественно отпраздновать 14 июля – день взятия Бастилии. Пристли непременно хотел принять участие в торжестве и пригласил для этого своих друзей. Однако, к немалому его удивлению, Уильям Хатэн наотрез отказался.

– Положение сейчас беспокойное, доктор Пристли. Присутствие на таком торжестве может вызвать нежелательный резонанс.

– Не вижу повода для опасений. Чествование годовщины этого знаменательного события – важный политический акт.

– Да, именно тем он и опасен.

Хатэн не ошибся. 10 июля проповедники английской церкви публично объявили Пристли еретиком и «соратником дьявола». Они клеймили позором и конституционалистов, которые якобы «стремились ввергнуть Англию в пучину разрушений и бед».

14 июля, рано утром, в дом Пристли из Лондона приехал преподаватель физики Адам Уолкер. Только они начали беседу, как в кабинет к мужу вошла госпожа Пристли.

– Джо, тебе записка. Она от твоего друга Рассела.

Пристли прочитал послание.

– Положение действительно становится серьёзным. Меня предупреждают и отговаривают принимать участие в торжестве. Как это понимать?

– Всё же надо принять совет Рассела, – сказала встревоженная жена.

³² Пристли принадлежат 12 книг по истории науки и персоналии, теологии, политике и др., а также около 100 научных статей. Основные работы Пристли приведены и проанализированы в книге: Partington J.R., ук. соч., с. 240, 244–249.

– Подумаем. До торжества остаётся ещё немало времени.

– Может быть, более разумно остаться дома, господин Пристли? – предложил гость.

– Не будем расстраиваться по пустякам. Прошу вас, господин Уолкер, в лабораторию.

Утро они провели в лаборатории учёного за приятной беседой. Однако обсудить все вопросы за это время не удалось и Пристли решил продолжить разговор после обеда. Начало уже смеркаться, когда Пристли, проводив собеседника, вошёл в просторный холл, где его ждали жена и трое сыновей. Дочь, выйдя замуж, поселилась отдельно от семьи.

– Мэри, хочешь сыграем партию в шахматы?

– С удовольствием.

В это время в Бирмингеме творилось что-то ужасное. Члены конституционного совета собрались в гостинице Томаса Дадли: обед и речи длились до позднего вечера. А улицы тем временем загрохотали толпы народу. Натравленные духovenством разъярённые люди двинулись к гостинице.

– Революционеры! – слышались со всех сторон крики. Камни и поленья летели в окна гостиницы, звенело разбитое стекло, с грохотом падали взломанные двери... Толпа ворвалась в зал, но там никого не обнаружили. Участники совещания тайком покинули здание и решили укрыться в церкви «Новая встреча».

– Пошли к «Новой встрече»! – редела толпа. – Там они спрятались!

Страшные удары сотрясали стены «Новой встречи». Ломали всё, что попадало под руку, подожгли даже скамьи для прихожан.

– Это не храм божий, а притон дьявола! Здесь ему клялся сатана, испускающий молнии!

Пламя пожара охватило крышу, разогнав спустившиеся на город сумерки.

– Надо наказать и его, потерявшего стыд безбожника! – и толпа кинулась к дому Пристли.

Пристли с тревогой всматривался вдаль: крики и пожар в городе не предвещали ничего доброго. Вдруг послышался тревожный стук в запертую калитку. Старший сын Джозеф выбежал в сад.

– Что вам нужно, – взволнованно спросил он пришельца, не открывая, однако, калитки.

– Господин Рассел прислал за вами крытую повозку. Надо немедленно уезжать отсюда, – услышал он в ответ.

– Может быть, успокоятся и не доберутся до нашего дома, – с надеждой промолвил Пристли.

– Не следует терять ни минуты, отец! Немедленно уезжаем.

Через полчаса после их отъезда толпа ворвалась в дом учёного. От сильных ударов трещали, падая, ворота. Град камней летел в окна. Всё в доме Пристли было предано варварскому уничтожению. Аппаратура, которую

великий ученый собственноручно изготовил с такой любовью и усердием, вмиг превратилась в груды обломков. Обезумевшая толпа не пощадила и уникальную библиотеку Пристли, горели подожжённые кем-то редкие книги, горели бесценные рукописи.

Волнения в Бирмингеме продолжались несколько месяцев. Пристли нельзя было и думать о возвращении в город. Некоторое время после разыгравшейся трагедии он провёл у своих друзей, а осенью стал пастором в Хакни.

События в Англии вызвали взрыв возмущения во всём мире. Многие видные учёные Англии, Франции, Германии, Швеции выражали свою солидарность и сочувствие Пристли. В сентябре 1792 года он был провозглашён почётным гражданином Франции, получил предложение об избрании его депутатом в Национальный конвент, десятки доброжелателей и почитателей высылали в Англию деньги на восстановление лаборатории и библиотеки учёного.

Жизнь в Хакни текла спокойно и счастливо, но вечерами, когда вся семья собиралась у камина, они не раз возвращались к мысли оставить Англию: рана, полученная в родной стране, была глубокой и лечить её следовало вдали от дома.

В августе 1793 года сыновья Пристли отплыли в Америку. Дом опустел, и уже не было душевных вечерних бесед у камина. Госпожа Пристли часто плакала.

– Джозеф и Уильям уже взрослые, но Генри – совсем ещё мальчик. Здоровье у него не очень крепкое. Что-то они там сейчас делают?

Они вполне самостоятельные люди и устроятся там неплохо, – говаривал Пристли, ласково глядя на жену. – Успокойся, не стоит волноваться.

– Нет. Не могу. Успокоюсь только, когда буду рядом с ними.

7 апреля 1794 года в порту Сансэм Пристли с женой поднялись на борт океанского корабля и отплыли в Нью-Йорк.

Шумный город не понравился Пристли. Отдохнув от путешествия, длившегося почти два месяца, они уехали в Пенсильванию, где у старшего сына была своя ферма. Небольшой городок Нортумберленд³³ пришёлся по нраву учёному. Он выстроил собственный дом, но жизнь в нём не принесла счастья: от туберкулеза умер его младший сын Генри. В следующем году от горя, сокрушаясь по любимому сыну, умерла и жена ученого.

Пристли переехал жить к старшему сыну Джозефу. Большую часть времени он проводил в своём кабинете, среди книг и рукописей. Открытия, которые он сделал, надо было объяснить и осмыслить с точки зрения флогистонной теории.

³³ Сохранился дом Пристли в Нортумберленде. В XX в. он был превращен в музей. Рядом с музеем возведен дом из огнеупорного материала, в котором собраны многие приборы, большая линза, аппаратура, сделанная руками Пристли, некоторые личные вещи ученого.

Нет! Он не мог принять идеи, которые провозглашал Лавуазье! Ведь это разрушило бы философскую концепцию, которая давала силы исследователю и мыслителю Пристли на протяжении всей его жизни. Неужели теперь, к концу жизни, он должен отказаться от флогистона?!³⁴ Разве мог он в одно мгновение разрушить то, что строил всю жизнь? Склонившись над письменным столом, Пристли писал, писал... Главным его увлечением теперь стала философия.

Иногда он усаживался в тени под ветвистым дубом отдохнуть и подышать свежим воздухом. Обычно в такие минуты к нему подбегала любимая внучка Элиза и тоненьким голоском просила:

- Расскажи мне сказку, дедушка.
- Я занят, дитя моё. Мне нужно писать.
- Ты сказки пишешь, дедушка?
- Сказки, но для взрослых – для учёных людей...

Книга о флогистоне вышла из печати в 1803 году в Филадельфии. В том же году Пристли предложили стать ректором вновь открывавшегося университета в Пенсильвании; он наотрез отказался. Доктор Пристли неустанно писал. Одним из его последних трудов было «Размышление о флогистоне». Через несколько месяцев после завершения работы над рукописью Джозеф Пристли скончался. Это случилось 6 февраля 1804 года».

Закончив повествование и скорбно поджав губы, мисс Паркес неотрывно смотрела на линзу. Гости молчали. Потом хозяйка глубоко вздохнула и с волнением в голосе продолжила:

– Друзья мои, время безжалостно и к самым великим умам человечества. Четырнадцать лет спустя, когда Джозеф Пристли-младший решил покинуть Пенсильванию, все вещи доктора Пристли пошли с молотка. Его библиотека – около четырёх тысяч томов – была за бесценок распродана на аукционе. Уцелела лишь электрическая машина, которая куплена в Нантвиче и является теперь собственностью господина Джемса Мартино. Вторая электрическая машина Пристли хранится в музее Лондонского королевского общества. Моё сокровище – линзу – вы только что имели счастье лицезреть.

³⁴ Находясь в Америке, Пристли в письмах, адресованных Парижской Академии наук, отказался от своих воззрений относительно флогистона (Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени. – Одесса: Матезис, 1917, с. 16–17).

Лавуазье, Антуан Лоран

Antoine Laurent de Lavoisier; 26 августа 1743, Париж – 8 мая 1794, там же.



Родился 26 августа 1743 г., в очень состоятельной буржуазной семье. Отец был одним из 400 адвокатов, находившихся в ведении Парижского парламента, и хотел, чтобы сын тоже стал адвокатом, и тот окончил юридический факультет Парижского университета. Но Лавуазье больше привлекали естественные науки, поэтому одновременно с юриспруденцией он изучал математику, астрономию, ботанику, минералогию и геологию, химию под руководством лучших парижских профессоров. Уже в возрасте 22 лет он представил в Парижскую Академию наук работу «О лучшем способе освещать улицы большого города», за которую в 1766 г. был награждён золотой медалью академии. При выполнении этой работы ярко проявились качества Лавуазье как исследователя: необыкновенная настойчивость и целеустремлённость, изобретательность и тщательность при проведении экспериментов. Не имея приборов для измерения силы света (тогда таких приборов ещё не было), он полтора месяца провёл в тёмной комнате для того, чтобы повисить чувствительность глаз к свету. А участие в 1763–1767 гг. в составлении минералогической карты Франции помогло ему выработать наблюдательность и тщательность ведения рабочих журналов.

Благодаря работам по химическому анализу минералов, привезённых из экспедиции (статью «Анализ гипса» он представил в Академию ещё в 1765 г.), Лавуазье стал известен среди химиков. В 1768 г. он избран сверхштатным адъюнктом



Лаборатория А.Л.Лавуазье,
музей искусств и ремёсел (Париж)

Академии наук по химии, в 1774 г. – экстраординарным, а в 1778 г. – ординарным (т. е. действительным) академиком. Во время Великой Французской Революции Лавуазье прилагал все силы, чтобы спасти академию, но это ему не удалось: в 1793 г. академия была упразднена, а в следующем году жертвой революции стал и он сам. Кроме научных работ, Лавуазье выполнял множество других обязанностей. В 1775 г. он был назначен управляющим пороховым делом, которое требовало очень больших усилий. В результате за 13 лет производство пороха во Франции удвоилось, а его качество значительно улучшилось. При этом сам он жил в пороховом арсенале и здесь же устроил лабораторию, в которой выполнил основные исследования. Эта лаборатория стала фактически научным центром Парижа, в ней он устраивал демонстрации опытов, на которые приглашал не только химиков, пробуждая у широкого круга людей интерес к науке.

Помимо этого, Лавуазье занимался изучением тюремного дела, улучшением положения земледельцев, контролем качества продуктов, снабжением водой морских судов, организацией благотворительных учреждений и страховых касс, народным просвещением, школами прядения и ткачества... В 1790 г. стал секретарём и казначеем комиссии по выработке рациональной системы мер и весов. В результате была разработана метрическая система, распространившаяся постепенно по всему миру.



Лавуазье А.Л. объясняет жене результаты эксперимента

Но основные интересы Лавуазье были связаны с химией. В работе ему помогала жена Мария, которая стала фактически его секретарём, вела его рабочие журналы, переводила для него с английского научные статьи, рисовала и гравировала чертежи для его книг. На известной картине Портрет господина Лавуазье и его жены кисти Жака Луи Давида (1788 г.) супруги Лавуазье запечатлены у лабораторного стола (сейчас эта картина хранится в Метрополитен-музее в Нью-Йорке).

Огромный вклад Лавуазье в науку заключался не только в получении новых фактов – этим занимались многие. Лавуазье фактически создал новую философию химии, новую систему её понятий. В лаборатории, оборудованной по последнему слову науки и техники конца XVIII в., Лавуазье провёл эксперименты, вы-

воды из которых оказали огромное влияние на химию и другие науки. Например, он показал, как с помощью точного взвешивания можно не только получить новые научные данные, но и подтвердить научную теорию.

Самый важный вклад Лавуазье в науку – опровержение господствовавшей многие десятилетия теории флогистона и создание теории горения, основанной на опытных данных. Ещё со времён Бойля большинство учёных полагало, что превращение многих металлов (железа, ртути, цинка, меди, свинца и др.) в оксиды при их прокаливании совершается за счёт «присоединения огня». Опровержение этого постулата имело огромное значение для развития химии. В одном из опытов Лавуазье поместил в герметически закрытый стеклянный сосуд олово и нагрел его с помощью большой линзы. Олово превратилось в порошок оксида, что сопровождалось увеличением массы, однако общий вес сосуда остался неизменным, и это означало, что никакой огонь извне внутрь не проникал, а к металлу присоединилась какая-то часть воздуха.

Более известен знаменитый «двенадцатидневный опыт», который провёл Лавуазье. Он нагревал ртуть в запаянной реторте, где она превращалась в оксид HgO, соединяясь с кислородом.
$$\text{Hg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{HgO}$$

Опыт продолжался так долго, потому что ртуть – малоактивный металл и при обычной температуре на воздухе не окисляется. Для проведения реакции требовалось длительное нагревание при температуре, близкой к температуре кипения ртути 357°C. Нагревать же реторту ещё сильнее, чтобы ускорить реакцию кислорода с парами ртути, было нельзя, поскольку при температурах выше 400°C оксид ртути снова разлагается на металлическую ртуть и кислород. Поэтому и пришлось непрерывно прокалывать реторту в течение многих суток, пока содержащаяся в ней ртуть не превратилась полностью в оксид.

С помощью точного взвешивания Лавуазье показал, что масса оксида ртути равна массе металла и соединившегося с ним кислорода, и наоборот – образовавшийся оксид ртути разлагается с выделением тех же самых количеств ртути и кислорода. Увеличение массы металлов при прокаливании за несколько десятилетий до Лавуазье установил ещё М.В. Ломоносов, однако его труды в то время оставались неизвестными в европейских странах. Таким образом, Лавуазье фактически заново открыл закон сохранения материи, который иногда называют законом Лавуазье–Ломоносова. Но Лавуазье не ограничился взвешиванием сосудов, а проанализировал изменения, происходящие с воздухом, находящимся в контакте с металлом. Было известно, что при этом из воздуха исчезает 1/5 часть, но никто не знал, что собой представляет эта израсходованная часть воздуха и чем она отличается от оставшейся. Как показали эксперименты, остаток воздуха не поддерживает горения и дыхания лабораторных животных. Аналогичные результаты были получены при сжигании серы и фосфора.

Открытый в 1774 г. шведским химиком К.В. Шееле и английским химиком Дж. Пристли кислород помог Лавуазье понять, что именно кислород – это та пятая часть воздуха, которая присоединяется к металлу при прокаливании. (О своем открытии Пристли лично сообщил Лавуазье во время своего посещения Парижа в 1774 г.).

Развитая Лавуазье теория горения и окисления окончательно покончила с флогистоном – мифической горючей субстанцией, которая в процессе горения якобы выделяется из тел. Одновременно Лавуазье первым показал, что воздух – это не простое вещество, как считали до этого, а смесь «жизненного воздуха», или кислорода, и «нездорового воздуха», или азота, причём их объёмы относятся примерно как 1 : 4. Лавуазье не только провёл анализ воздуха, но осуществил его синтез, смешивая азот с искусственно полученным из оксида ртути кислородом.

Он объяснил также, какие изменения происходят с воздухом и при горении в нём свечи, и при дыхании мыши в замкнутом пространстве. Лавуазье показал, что дыхание – это по сути медленное горение, дающее животному энергию. При этом поглощается кислород и выделяется углекислый газ. Он также установил состав углекислого газа. Для этого в одном из опытов он сжёг алмаз, повторив эксперимент флорентийских академиков, которые ещё в 1649 г. «испаряли» алмазы с помощью большого зажигательного зеркала. Доклад «Опыты над дыханием животных и об изменениях, которые совершаются в воздухе, проходящем через их лёгкие», Лавуазье зачитал на заседании Академии 3 мая 1777 г. Эти опыты были исключительно важны для развития не только химии, но и физиологии.

Лавуазье подробно исследовал роль кислорода в образовании кислот. Известные тогда кислоты содержали этот элемент, поэтому он и получил латинское название *oxigenium*, то есть «рождающий кислоты». Особенно важную роль сыграли тщательные эксперименты по соединению с кислородом «горючего воздуха», то есть водорода, открытого Генри Кавендишем в 1767 г. Лавуазье, в соответствии со своей теорией, надеялся при сгорании водорода в кислороде получить какую-либо кислоту. Оказалось, однако, что при горении водорода образуется чистая вода.

Горение водорода в кислороде и образование воды Лавуазье продемонстрировал в сотрудничестве с физиком и математиком Пьером Симоном Лапласом на заседании Академии наук 24 июня 1783 г. Собрав немного продукта реакции горения, Лавуазье и Лаплас обнаружили, что это совершенно чистая вода.

Разработанная Лавуазье новая теория горения, несмотря на свою простоту и плодотворность, была враждебно встречена многими химиками. В Берлине, где особо чтит память создателя теории флогистона немецкого химика Георга Штала, Лавуазье был объявлен «научным еретиком», а его портрет подвергнут показательному сожжению.

Но постепенно убедительные рассуждения Лавуазье, подкреплённые не менее убедительными опытами, начали привлекать на его сторону всё большее число химиков.

Этот процесс значительно ускорился после издания в 1789 г. «Начального курса химии», который в течение трёх лет был переведён на голландский, английский, итальянский и немецкий языки, опубликован во многих странах Европы и Америки.

Лавуазье сделал также много других научных открытий. Найдя, что при сжигании органических соединений образуется вода и углекислый газ, он установил, что в состав этих соединений входят углерод, кислород и водород. Он выполнил первые анализы органических соединений, сжигая навески спирта, масла, воска и т. п. в определённом объёме кислорода и определяя объём выделившегося углекислого газа. Для сжигания он использовал также вещества, легко отдающие кислород: HgO , MnO_2 , KClO_3 . Исследуя процессы брожения сахаристых веществ, Лавуазье установил, что виноградный сахар при этом расщепляется с образованием спирта и углекислого газа. Вместе с Лапласом Лавуазье сконструировал ледяной калориметр, провёл измерения тепловых эффектов химических реакций и этим заложил основы новой науки – термохимии.

В «Курсе химии» Лавуазье дал классификацию тел, деля их на простые и сложные, отнеся к последним оксиды, кислоты и соли. Всего он классифицировал в качестве элементов более 30 веществ, среди которых, помимо кислорода, азота, водорода, серы, фосфора, углерода и металлов, были также «теплород», «известь», «кремнезем» и т. п. Правда, он не утверждал, что все тела в его таблице действительно простые. «Элементами будут считаться все соединения, – писал он, – которые нельзя разложить никаким образом на более мелкие части; иными словами, если у нас нет способов разделить какое-либо вещество, то мы должны рассматривать его как элемент, как простое тело и не должны пытаться рассматривать его как сложное тело до той поры, пока эксперименты и наблюдения не приведут нас к противоположному выводу». Это определение сыграло важную роль на начальном этапе развития химии. Лавуазье предугадал сложный состав некоторых щелочей и кислот, ряда минералов, которые ранее считались элементарными, то есть неразложимыми на более простые.

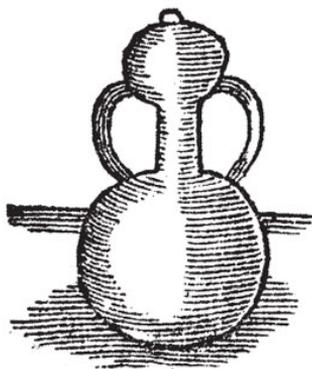
В 1787 г. Лавуазье, совместно с рядом известных французских химиков, предложил новую рациональную химическую номенклатуру, и многие простые и сложные неорганические соединения получили современные названия. Названия элементов подбирались так, чтобы по возможности отразить их свойства: кислород, водород, углерод, азот (в переводе с греческого – «нежизненный»). Кислоты получили название от элементов или веществ, из которых они получались: серная кислота, соляная, азотная, угольная, фосфорная и т. д. Это значительно облегчило систематизацию веществ.

Жизнь Лавуазье до последних лет не представляет ничего, что могло бы привлечь особое внимание историка; но её финал, перенесённый стоически, ставит Лавуазье в ряды мучеников, достойных восхищения. Знаменитый «1793-й год» стал гибельным не только для французской монархии. Лавуазье погубила принадлежность к «Компании откупов», куда он вступил в 1769 г. Это была организация из 40 крупных финансистов, которые вносили в казну все государственные косвенные налоги (на соль, табак и т. п.) за счёт собственных средств, а взамен получали право «откупать» эти налоги, взимая их с населения. Понятно, что в накладе они при этом не оставались, собирая вдвое больше потраченного, не считая большого жалованья. Поэтому народ ненавидел и систему откупа, и самих откупщиков.

К 1791 г., когда система откупов была ликвидирована, Лавуазье нажил на ней огромное состояние – более миллиона ливров. Правда, значительную часть доходов он тратил на научные опыты. Так, только на опыты по определению состава воды он потратил 50 тыс. ливров. Но всё это не могло служить оправданием в глазах революционного Конвента. «Республика не нуждается в учёных», – заявил председатель трибунала. Лавуазье был арестован и вместе с другими откупщиками приговорён к смерти. В формулировке приговора фигурировали самые нелепые обвинения, например, в том, что Лавуазье подмачивал табак и добавлял в него вредные для здоровья вещества.

Лавуазье был гильотинирован 8 мая 1774 года. Смерть он встретил достойно и мужественно. Узнав об этом, знаменитый математик Ж.Л. Лагранж сказал не менее знаменитому математику и физику Ж.Л. Даламберу: «Понадобилось лишь одно мгновение, чтобы отрубить эту голову, но, может быть, и столетия будет мало, чтобы создать подобную ей». Через два года Лавуазье был посмертно реабилитирован.

Глава из книги Джорджа Джонсона «Десять самых красивых экспериментов в истории науки», посвящённая Лавуазье



Сосуд «пеликан»

Лавуазье, как и учёные того времени, был уверен в том, что флогистон – одна из основных составляющих вещества. Но к началу экспериментов с алмазами он стал задумываться: а может ли нечто весить меньше нуля?

Его мать умерла, когда он был ещё мальчишкой, оставив ему наследство, которого хватило, чтобы вступить в прибыльное предприятие под названием «Главный откуп». Французское правительство заключало с этим консорциумом частных лиц договор на сбор налогов, от которых такие откупщики, как Лавуазье, имели определённую долю. Эта деятельность посто-

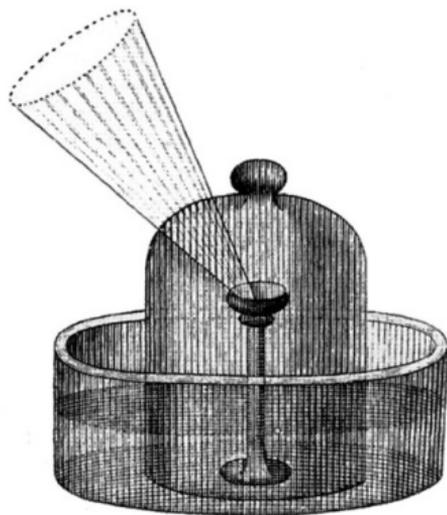
янно отвлекала его от исследований, зато давала доход, позволивший ему через некоторое время стать владельцем одной из лучших лабораторий в Европе. Среди первых экспериментов 1769 года был эксперимент, с помощью которого Лавуазье решил проверить бытовавшее тогда представление о том, что воду можно превратить в землю. Доказательства были достаточно убедительными: вода, испаряясь на сковороде, оставляет твёрдый остаток. Но Лавуазье решил докопаться до самой сути, используя сосуд для возгонки, известный как «пеликан». Имея большую круглую ёмкость в основании и небольшую верхнюю камеру, сосуд был оснащён двумя загнутыми трубками (немного напоминавшими клюв пеликана), по которым пар снова возвращался вниз. Для алхимиков пеликан символизировал жертвенную кровь Христа, поэтому считалось, что сосуд «пеликан» обладает силой преобразования. Более того, вода, которая кипела в «пеликане», непрерывно бы испарялась и конденсировалась, так что никакое вещество – твёрдое, жидкое или газообразное – не смогло бы покинуть систему. Перегоняя чистую воду в течение ста дней, Лавуазье обнаружил, что осадок действительно существует. Но он догадался, откуда тот берётся. Взвесив пустой «пеликан», он обратил внимание на то, что сосуд стал легче. Высушив и взвесив осадок, Лавуазье увидел, что вес осадка достаточно точно соответствует уменьшению веса сосуда, и этот факт натолкнул его на мысль о том, что источником осадка стало стекло сосуда. Два года спустя, в 1771 году, Лавуазье исполнилось двадцать восемь лет. В том же году он женился. Его избранницей стала Мария-Анна Пьеретт Пользе, тринадцатилетняя дочь ещё одного откупщика. (Эта достаточно миловидная девушка к тому времени была помолвлена, и её второму потенциальному жениху было пятьдесят.) Марии-Анне так понравились научные занятия мужа, что она быстро освоила химию и помогала чем могла: делала записи, переводила английскую научную литературу на французский и выполняла сложнейшие чертежи эксперимента, который оказался настолько элегантен, что ему, как философскому камню, суждено было преобразовать алхимию в химию. Химики того поколения, к которому принадлежал Лавуазье, уже знали, что, как это удалось сформулировать англичанину Джозефу Пристли, «воздух бывает нескольких видов». Мефитический («зловонный» или «затхлый») воздух заставляет пламя гаснуть, а мышь в нём погибает от удушья. Такой воздух делает мутной известковую



Мария-Анна Пьеретт Пользе

к тому времени была помолвлена, и её второму потенциальному жениху было пятьдесят.) Марии-Анне так понравились научные занятия мужа, что она быстро освоила химию и помогала чем могла: делала записи, переводила английскую научную литературу на французский и выполняла сложнейшие чертежи эксперимента, который оказался настолько элегантен, что ему, как философскому камню, суждено было преобразовать алхимию в химию. Химики того поколения, к которому принадлежал Лавуазье, уже знали, что, как это удалось сформулировать англичанину Джозефу Пристли, «воздух бывает нескольких видов». Мефитический («зловонный» или «затхлый») воздух заставляет пламя гаснуть, а мышь в нём погибает от удушья. Такой воздух делает мутной известковую

воду (гидроокись кальция), образуя белый осадок (углекислая соль кальция). Однако растения хорошо чувствовали себя в этом воздухе и через некоторое время снова делали его пригодным для дыхания. Еще один удушающий газ образовывался, когда свеча горела какое-то время в закрытом сосуде. Этот газ не осаждал известковую воду, и, поскольку совершенно очевидно был связан с процессом горения, его стали называть флогистонным воздухом, или азотом (от греческого «безжизненный»). Самым таинственным был летучий газ, выделявшийся, когда железные опилки растворялись в разведённой серной кислоте. Он был настолько горючим, что получил название «горючего воздуха». Если этим воздухом надуть шар, то он поднимется высоко над землей. Возникал вопрос, являются ли новые виды воздуха химическими элементами или, как предполагал Пристли, модификациями «обычного» воздуха, получаемого путём добавления или извлечения флогистона? С трудом сдерживая скептицизм, Лавуазье повторил некоторые эксперименты своих коллег. Он подтвердил, что сжигание фосфора с целью получения фосфорной кислоты или сжигание серы с целью получения серной кислоты приводит к получению веществ, вес которых превышает вес использованных веществ, т.е. как и при прокаливании металлов. Но почему происходит указанное изменение? Ему показалось, что он нашёл ответ на этот вопрос. Используя увеличительное стекло для нагрева олова, заклю-



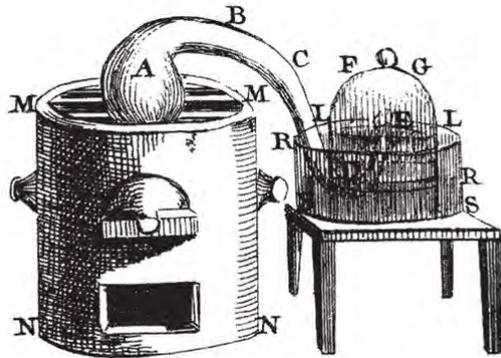
Сжигание оксида свинца в стеклянном сосуде с помощью увеличительного стекла
Рисунок Марии-Анны Лавуазье

чённого в герметичный стеклянный сосуд, он обнаружил, что и до опыта, и после вся установка весила одинаково. Медленно открывая сосуд, он слышал, как с шумом воздух врывался внутрь, после чего вес вновь увеличивался. Может быть, предметы горят не потому, что испускают флогистон, а потому, что поглощают какую-то часть воздуха?

Если это так, то восстановление, т.е. переплавка руды в чистый металл, ведёт к высвобождению воздуха. Он отмерил определённое количество окалины свинца, которая называется «глёт», и поместил её на небольшое возвышение в сосуде с водой рядом с кусочком древесного угля. Накрыв всё это стеклянным колоколом, он стал нагревать окалину с помощью увеличительного стекла. По вытесняемой воде он мог догадаться о выделении газа. Аккуратно собрав выделившийся газ, он обнаружил, что от этого газа гаснет пламя и происходит осаждение известковой воды. Похоже, что «затхлый» воздух был продуктом восстано-

ления, но ограничивалось ли дело только этим? Оказалось, что ответ покоился в красноватой субстанции, которая называлась *mercurius calcinatus*, или окалина ртути, и которую продавали парижские аптекари как лекарство от сифилиса по цене 18 и более ливров за унцию, т.е. 1000 долларов, если переводить на сегодняшние цены. Всякие эксперименты с этим веществом были не менее экстравагантными, чем эксперименты со сжиганием алмазов. Как и любую другую окалину, её можно было получать, прокаливая чистый металл на сильном пламени. Однако при дальнейшем нагреве полученное вещество снова превращалось в ртуть. Другими словами, *mercurius calcinatus* можно было восстанавливать даже без использования древесного угля. Но что тогда являлось источником флогистона? В 1774 году Лавуазье и несколько его коллег из Французской академии наук подтвердили, что окалину ртути действительно можно восстановить «без дополнительных веществ» с потерей примерно одной двенадцатой веса. Пристли тоже проводил эксперименты с этим веществом, нагревая его с помощью увеличительного стекла и собирая выделяемые газы. «Что меня поразило настолько, что даже не хватает слов для выражения обаявших меня чувств, – писал он позднее, – так это то, что свеча горела в этом воздухе довольно сильным пламенем... Я не смог найти объяснение сему явлению». Выяснив, что лабораторная мышь хорошо чувствовала себя в волшебном газе, он решил подышать им сам. «Мне показалось, что после я какое-то время ощущал необыкновенную лёгкость и свободу в груди. Кто бы мог предположить, что этот чистый воздух со временем станет модным предметом роскоши. А пока только две мыши и я сам имели удовольствие вдыхать его».

Газ, в котором хорошо дышится и легко происходит горение, Пристли решил назвать «обесфлогистоненным», т.е. воздухом в его самом чистом виде. Он был не одинок в таких рассуждениях. В Швеции аптекарь, которого звали Карл Вильгельм Шееле, тоже изучал свойства «огненного воздуха». К этому времени Лавуазье уже называл газ, выделявшийся при восстановлении *mercurius calcinatus*, «чрезвычайно полезным для дыхания», или «живым» воздухом. Как и Пристли, он считал, что этот газ представляет собой воздух в его первозданной форме. Однако тут Лавуазье столкнулся с одной трудностью. Когда он пытался восстановить окалину ртути с использованием древесного угля, т.е. старым, проверенным способом, выделялся тот же газ,



Нагрев ртути в колбе, выполненной в форме «фламिंगо»

Рисунок Марии-Анны Лавуазье

что и при восстановлении глѣта, – он гасил пламя свечи и осаждал известковую воду. Почему при восстановлении окалины ртути без древесного угля выделялся «живой» воздух, а при использовании древесного угля возникал душающий «затхлый» воздух? Прояснить всё можно было только одним способом. Лавуазье взял с полки сосуд, который назывался плоской колбой. Нижняя часть его была круглой, а высокое горлышко Лавуазье нагрел и изогнул так, что оно сначала выгибалось книзу, а затем снова вверх. Если в его эксперименте 1769 года сосуд напоминал пеликана, то нынешний был похож на фламинго. Лавуазье налил четыре унции чистой ртути в круглую нижнюю камеру сосуда (обозначена буквой А на рисунке). Сосуд был установлен на печи так, чтобы его горлышко оказалось в открытый ёмкости, также заполненной ртутью, а затем поднималось в стеклянный колокол. Эта часть установки использовалась для определения количества воздуха, который будет потреблён во время эксперимента. Отметив бумажной полоской уровень (LL), он разжѣг печь и довѣл ртуть в камере А почти до кипения. Можно считать, что в первый день не произошло ничего особенного. Небольшое количество ртути испарилось и осело на стенках плоской колбы. Образовавшиеся шарики были достаточно тяжелы для того, чтобы вновь стечь вниз. Но на второй день на поверхности ртути стали образовываться красные точки – окалина. В течение нескольких последующих дней красная корочка увеличивалась в размерах, пока не достигла максимальных. На двенадцатый день Лавуазье остановил эксперимент и сделал некоторые измерения. На тот момент ртуть в стеклянном колоколе превышала начальный уровень на то количество воздуха, который был израсходован на образование окалины. Учтя изменения в температуре и давлении внутри лаборатории, Лавуазье рассчитал, что количество воздуха уменьшилось примерно на одну шестую его первоначального объѣма, т.е. с 820 до 700 кубических сантиметров. Кроме того, поменялась природа газа. Когда внутрь ёмкости, где содержался оставшийся воздух, поместили мышь, она сразу стала задыхаться, а «помещенная в этот воздух свеча тут же погасла, как будто её сунули в воду». Но поскольку газ не вызвал оседания в известковой воде, то его, скорее, можно было отнести к азоту, нежели к «затхлому воздуху». Но что ртуть получила из воздуха при горении? Сняв красный налѣт, образовавшийся на металле, Лавуазье стал нагревать его в реторте до тех пор, пока он снова не стал ртутью, выделив при этом от 100 до 150 кубических сантиметров газа – примерно столько же, сколько ртуть поглотила при прокаливании. Внесѣнная в этот газ свеча «прекрасно горела», а древесный уголь не тлел, а «светился таким ярким светом, что его с трудом выносили глаза». Это был поворотный момент. Сгорая, ртуть поглощала «живой» воздух из атмосферы, оставляя азот. Восстановление ртути вновь приводило к выделению «живого» воздуха. Так Лавуазье удалось разделить два основных компонента атмосферного воздуха. Для верности он смешал восемь частей «живого» воздуха и сорок две части азота и показал, что получившийся

газ обладает всеми характеристиками обычного воздуха. Анализ и синтез: «В этом кроется самое убедительное доказательство из тех, что доступны в химии: разлагаясь, воздух вновь соединяется».

В 1777 году Лавуазье доложил результаты своих исследований членам Академии наук. Флогистон оказался выдумкой. Горение и прокалывание происходили тогда, когда вещество поглощало «живой» воздух, который он назвал кислородом из-за роли в образовании кислот. («Оху» по-гречески означает «острый».) Поглощение кислорода из воздуха приводит к тому, что в нём остаётся только непригодный для дыхания азот. Что касается газа, который называли «затхлым» воздухом, то он образовывался тогда, когда выделяемый при восстановлении кислород соединялся с чем-то в древесном угле, и получалось то, что мы сегодня называем двуокисью углерода. Год за годом коллеги Лавуазье, особенно Пристли, ворчали по поводу того, что тот якобы присвоил себе первенство в экспериментах, которые они тоже осуществили. Пристли однажды отобедал в доме супругов Лавуазье и рассказал им о своём лишённом флогистона воздухе, а шведский аптекарь Шееле отправил Лавуазье письмо с рассказом о своих опытах. Но при всём при этом они продолжали думать, что кислород – это воздух, лишённый флогистона.

В пьесе «Кислород», премьера которой состоялась в 2001 году, два химика, Карл Джерасси и Роальд Хоффман, придумали сюжет, в котором шведский король пригласил этих троих учёных в Стокгольм, чтобы решить вопрос о том, кого из них считать первооткрывателем кислорода. Шееле был первым, кто выделил газ, а Пристли первым опубликовал работу, в которой говорилось о его существовании, но только Лавуазье понял то, что им удалось открыть. Он заглянул намного глубже и сформулировал закон сохранения массы. В результате химической реакции вещество – в данном случае горящая ртуть и воздух – меняет форму. Но масса при этом не создаётся и не исчезает. Сколько веществ вступает в реакцию, столько же должно получиться на выходе. Как сказал бы сборщик налогов, баланс должен в любом случае сходиться. В 1794 году, во время революционного террора, Лавуазье и отец Марии-Анны вместе с другими откупщиками были признаны «врагами народа». Их на телеге привезли на площадь Революции, где уже были сооружены деревянные подмости, вид которых даже в деталях напоминал ту платформу, на которой Лавуазье сжигал алмазы. Только вместо огромных линз стояло другое достижение французской техники – гильотина.

Ван Марум, Мартин

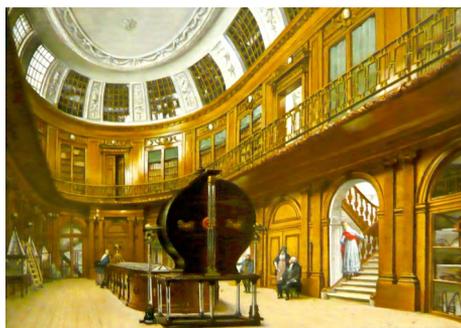
Martin(us) van Marum; 20 марта 1750, Делфт, Нидерланды - 26 декабря 1837, Харлем, Нидерланды.



Ван Марум родился в Делфте 20 марта 1750 года и переехал в Харлем в 1776 году, поскольку жители Харлема имели бóльший вкус к наукам, чем где-либо ещё в Нидерландах. После приезда в Харлем он начал заниматься медициной, но посвятил себя в основном чтению лекций по физическим предметам и созданию инструментов для демонстрации физических опытов. Он, должно быть, произвёл большое впечатление на общество в Харлеме, потому что в том же году стал членом Голландского научного общества, а в следующем году был назначен директором и куратором Кабинета естественных наук Голландского научного общества.

Второе общество, оставленное Харлему Питером Тейлером ван дер Хюльстом (Pieter Teyler van der Hulst) (1702–1778), что в конечном итоге привело к основанию музея Тейлера под его руководством. В здании, сейчас отведённом музею, некогда жил Питер Тейлор, фабрикант и банкир шотландского происхождения. Будучи приверженцем Просвещения, он проявлял

большой интерес к развитию науки и искусства. Всю свою коллекцию и состояние он завещал Обществу Тейлора, одной из целей которого было продвижение науки и искусства.

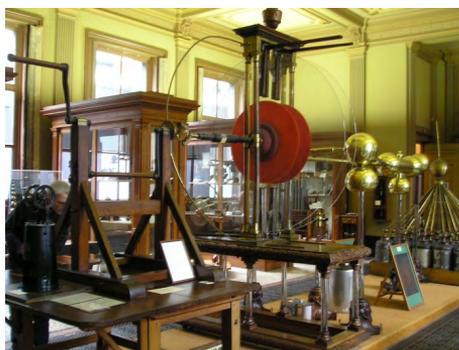


Знаменитая Овальная комната в музее Тейлера, демонстрирующая «Электрическую машину» Мартина ван Марума

Наследие Тейлора было разделено на три части: на религиозные, научные цели и на цели искусства (управляющие организации были известны как первое, второе и третье общество). У каждого общества было 5 опекунов, которые были обязаны встречаться раз в неделю (и, следовательно, все они жили в Харлеме).

В 1794 году ван Марум стал секретарём, а также директором Голландского научного общества. Общество начиналось как клуб джентльменов, который собирался в мэрии Харлема для обсуждения научных тем и содействия изучению искусств и наук. Они объединили ресурсы, чтобы купить книги и образцы для исследований, которые хранились в ратуше, пока не купили здание на Гроуте-Хаутстраат, № 51, где жил хранитель коллекции. Под руководством Мартина ван Марума был основан настоящий музей с зоологическими образцами, выставленными на всеобщее обозрение. Работы ван Марума в значительной мере были посвящены изучению электрических явлений и газов. Проводя серию опытов с целью проверки закона Бойля – Мариотта для всех газов, а не только для воздуха, и изменив лишь давление газообразного аммиака, Марум получил его в жидком состоянии. После опытов ван Марума последовали многочисленные попытки превратить известные газы в жидкость путём их сжатия.

Имя ван Марума связано с *Electriseermachine*, крупнейшей демонстрационной электрической машиной с лейденскими банками, построенной в 18 веке и в то время радовавшей посетителей музея Тейлера. Демонстрационная модель всё ещё демонстрируется, как и уменьшенная версия в Лейденском музее Бурхааве. (Boerhaave).



Электростатический генератор ван Марума



Фасад музея Тейлора в Харлеме

Шёнбейн, Кристиан Фридрих

Christian Friedrich Schönbein; 18 октября 1799, Метцинген, Баден-Вюртемберг – 29 августа 1868, близ Баден-Бадена



Краткие сведения из биографии

Кристиан Шёнбейн родился в Метцингене в Герцогстве Вюрттемберг. В 13 лет он был отдан в учение к химической и фармацевтической фирме в Бёблингене. Благодаря собственным усилиям он приобрёл достаточные научные навыки и знание, чтобы попросить и получить должность преподавателя химии в Тюбингене. Шёнбейн сдал экзамен и после серии шагов и университетских исследований, в конечном счёте, приобрёл положение в Базельском университете, став профессором в 1835 г. Он остался там до его смерти в 1868 г. и был похоронен в Базеле.



Метцинген



Бёблинген



Базельский университет

Озон

Делая эксперименты по электролизу воды в Базельском университете, Шёнбейн сразу начал замечать отличительный аромат в своей лаборатории. Этот запах дал Шёнбейну ключ к разгадке присутствия нового продукта его экспериментов. Из-за явного запаха Шёнбейн ввёл термин «озон» для нового газа, от греческого слова «ozein», означавшее «пахнуть». Шёнбейн описал свои открытия в публикациях в 1840 г. Он позже нашёл, что запах озона был подобен произведённому медленным окислением белому фосфору.

Запах озона, который обнаружил Шёнбейн, совпадает с тем, который является во время грозы, аромат, который указывает на присутствие озона в атмосфере.

Взрывчатые вещества

Хотя его жена запретила ему это, Шёнбейн иногда экспериментировал дома в кухне. Однажды в 1845 г., когда его жена отсутствовала, он пролил смесь азотной кислотной и серной кислоты. После использования хлопчатобумажного передника его жены, он повесил передник за печи, чтобы высушить, и неожиданно обнаружил, что ткань спонтанно загорелась и была сожжена так быстро, что это показалось, как будто она исчезла на глазах. Шёнбейн, фактически, преобразовал целлюлозу передника с нитро- группами (добавленными от азотной кислоты), послужившими в качестве внутреннего источника кислорода; и когда ткань нагрелась, целлюлоза была полностью и внезапно окислена.

Шёнбейн признал возможности образования нового вещества. Обычный чёрный порох, который безраздельно властвовал на поле битвы в течение прошлых 500 лет, превращался в густой дым, черня стрелков, загрязняя пушки и стрелковое оружие, и затеняя поле битвы. Нитроцеллюлоза была воспринята как возможный «бездымный порох» и топливо для артиллерийских снарядов, получив название guncotton (пушечный хлопок).



Paul Marie Eugène Vieille
(1854–1934)

индивидуальное химическое соединение Кристиан Фридрих Шёнбейн (Christian Friedrich Schönbein) [1], профессор химии в Базельском университете с 1828 года. Можно сказать, что он в значительной степени доминировал в исследовании химии озона до его смерти в 1868 г. Молекулярная формула озона была определена в 1865 году Соре (Soret) и подтверждена им в 1867 году, незадолго до смерти Шёнбейна. В 1999 году исполняется 200 лет со дня рождения Шёнбейна, поэтому представляется уместным описать раннюю историю озона с момента первого сообщения о его открытии Шёнбейном и на протяжении всей его долгой жизни. Интересно отметить, что, по крайней мере, в 13 публикациях по озону, появившихся в химической литературе в 1988-98 гг., цитировались работы Шёнбейна.

Попытки произвести guncotton для военного использования сначала потерпели неудачу, потому что фабрики рисковали быть взорванными, но, главное – пугала невероятно высокая скорость горения guncotton. Только в 1884 году Пол Виейлл приручил guncotton, превратив его в бездымный порох по имени Poudre. Позже, в 1891 году, Джеймсу Дево и Фредерику Августу Абелю также удалось преобразовать guncotton в безопасную смесь, названную кордитом, потому что его можно было превратить в длинные тонкие шнуры при высыхании.

Mordecai B. Rubin «История озона»

На протяжении всей истории человечества было известно, что электрические шторма сопровождаются появлением озона. Впервые его идентифицировал как

Открытие

Christian Friedrich Schönbein, 1799–1868

13 марта 1839 года Шёнбейн доложил местному Обществу естествоиспытателей в Базеле, что при электролизе воды возникает запах на положительном электроде совершенно такой же, как запах, создаваемый дугой между электродами [2]. Этот запах, конечно, возникал всегда при возникновении молнии в кислородной атмосфере на земле. Много позже, когда были разработаны машины для получения статического электричества, Ван Марум (van Marum) [3, 4] приписал запах, сопровождающий работу машины в воздухе или кислороде, самому электричеству, и он стал известен как запах элек-

тричества. Его результаты были проигнорированы, за исключением самого термина «запах электричества». Шёнбейн приобрёл электрическую машину, оплатив её за счёт популярной подписки в Базеле, после посещения конференции в Манчестере предыдущим летом. Эта машина давала гораздо больший ток, чем оборудование, которое он использовал ранее в своих исследованиях пассивации металлов, и «запах электричества» Ван Марума стал очень чувствоваться в его плохо проветриваемой лаборатории. Предположение, что этот запах обязан химическому веществу, было официально выдвинуто в 1840 году в лекции, прочитанной в Баварской академии наук, и для более широкой аудитории, когда письмо Шёнбейна Фарадею было прочитано в Королевском Обществе (the Royal Society) [5] и другое письмо Шёнбейна Араго (Arago) [6] – во Французской академии наук. В этой последней статье Шёнбейн предложил название озон [7] для нового вещества. Подробный Отчёт 1840 года Британской ассоциации содействия развитию науки (the British Association for the Advancement of Science), появившийся в 1841 году, включал следующие пункты [8]:



Шёнбейн

1. Своеобразный запах появляется как только начинается электролиз воды и остаётся в течение некоторого времени после выключения тока.

2. Запах фосфора (так в оригинале) возникает только на положительном электроде и ни при каких условиях на отрицательном электроде: когда образующиеся при электролизе воды газы собираются в отдельные сосуды, запах чувствуется только там, где содержится кислород.

3. Важно отметить, что запах может сохраняться в хорошо закрытых сосудах в течение длительного времени.

4. Образование пахучего вещества зависит от:

а) природы положительного электрода. Только хорошо очищенное золото и платина дают запах;

б) химического состава электролитической жидкости. Запах получается из воды в смеси с серной кислотой, фосфорной кислотой, азотной кислотой, калием и рядом окиселей. Не получается запаха из растворов галогенидов, HCl, HBr, HI, HF, сульфата железа, азотистой кислоты или хлорида олова. Лучше всего разбавлять воду серной кислотой;

в) температуры. Сильный запах возникает при сравнительно низких температурах, запах отсутствует, когда раствор электролита близок к точке кипения.

5. Добавление порошкового угля, железа, олова, цинка или опилок свинца, сурьмы, висмута, мышьяка или ртути к пахучему газу приводит к почти мгновенному исчезновению запаха. Аналогичным образом небольшие количества азотистой кислоты и растворов хлорида железа, сульфата железа и хлорида олова вызывают исчезновение запаха.

6. Чистые золотые или платиновые пластины, при контакте с пахучим веществом, становятся отрицательно заряженными. Запах должен происходить из газообразного вещества (вместе с кислородом), из жидкости при пропускании тока. Но какова природа этого вещества? Это элемент или соединение? Оно имеет некоторое сходство с хлором или бромом, и может принадлежать семейству галогеновых. Из известных фактов мы едва ли можем сделать вывод, что душистое вещество является хлором или бромом. Однако это может быть также ничем иным, как вторичным результатом электролитического воздействия.

Де ла Рив (de la Rive) [9], используя термин озон Шёнбейна, оспорил предположение, что запах, наблюдаемый при электролизе, обусловлен газообразным веществом и предположил, что он может быть связан с тонко измельчёнными частицами материала окисляемого электрода [10]. В подробном ответе Шёнбейна (11) было отмечено, что запах не должен сохраняться длительное время, если он связан со взвешенными частицами, и что запах наблюдается во время грозы, когда не было никаких электродов, и что он также получался при дуге в воздухе с использованием углеродных электродов, продуктами окисления которых могут быть только окислы углерода, не обладающие запахом. Он согласен с замечанием де ла Рива о том, что изоляция чистого озона позволит решить многие вопросы.

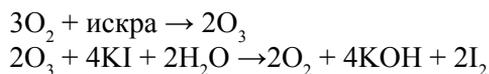
Вскоре де ла Рив (12) капитулировал и согласился с мнением Шёнбейна о том, что речь идёт об особом химическом веществе. Однако выделение чистого озона не было достигнуто в течение многих десятилетий.

В своей статье 1840 года [6] Шёнбейн отметил, что запах озона очень похож на запах фосфора, когда он смешивается с воздухом. В 1844 г. [13] он добавил реакцию белого фосфора с влажным воздухом к списку озонобразующих реакций, что было подтверждено [14] Мариньяк (Marignac) [15] и Ривье и Фелленберг (Rivier and Fellenberg) [16]. Шёнбейн поместил кусочки фосфора в закрытый сосуд с воздухом (или воздухом с небольшим количеством добавленной воды) при комнатной температуре. Когда свечение прекратилось, из газа с помощью воды удалили фосфорную кислоту, после чего возник характерный запах озона. Разнообразные тесты, особенно по окислению металлов и различных красителей, показали, что продукт имеет свойства, идентичные свойствам электрически произведённого озона, не говоря уже об идентичности запахов. Один из тестов был связан с окислением йодистого калия, приводящего к образованию элементарного йода. В результате появилась реакция йодистого крахмала в качестве теста на озон, хотя Шёнбейн продолжал полагаться на запах в качестве диагностическо-

го теста для озона. Параллельно с изучением озона изучалось свечением фосфора. Позже было показано [17], что образование озона ограничивается белым фосфором, ещё одним примером аллотропного поведения.

А. Беккерель (A. Becquerel) [18] посетил Базель в 1850 году и дал подробный отчёт о своих наблюдениях во Французской академии наук [19]. Позже, благодаря Фреми (Fremy) [20,21] и Беккерелю, озон получил название «электрофицированный кислород», против чего активно возражал [22] Шёнбейн, который указывал, что озон образуется в результате реакции белого фосфора и должен был бы называться «фосфоризированным кислородом» и так далее; но название озон возобладаало и остаётся с нами по сегодняшний день. У Хаузо (Houzeau) [23], видимо, были проблемы с термином озон и он использовал неправильное название «зарождающийся кислород» или «оxugène odorant» до 1870 года [24], т.е. уже после того, как термин озон получил всемирное признание. Он подтвердил более ранние результаты по образованию и реакциям озона.

43-страничная статья Фреми и Беккереля [20] подтвердила бóльшую часть работ Шёнбейна и Мариньяка (Marignac) (см. ниже). Кроме того, важным вкладом была демонстрация того, что очень низкие концентрации озона, образованные дугой в кислороде, обусловлены самим кислородом, а не присутствующими примесями. Они неоднократно поджигали разряд в кислороде, находящемся в трубке с электродами на её закрытом конце и погружали открытый конец в растворе йодида калия. Во время искрения объём газа неуклонно уменьшался, и это продолжалось до тех пор, пока объём не стал настолько маленьким, что эксперимент нужно было прекращать. Поскольку стехиометрия, как показано ниже, включает в себя образование двух молекул озона из трёх молекул кислорода, а две молекулы озона реагируют с йодидом калия с образованием двух молекул кислорода, то объём газа неуклонно должен уменьшаться. Этот результат был подтверждён [25] Эндрюсом (Andrews) [26] и Тейтом (Tait) [27].



Выводы Шёнбейна не остались без ответа. Н. В. Фишер (N. W. Fischer) [28] утверждал в 1845 году [29], что три метода дали три разных вещества: запах от искр в воздухе был запахом электричества, как и у Ван Марума (van Marum). Предполагается, что запах от электролиза был вызван перекисью водорода, а запах от реакции фосфора был просто фосфорной кислотой. Последовала короткая полемика между ними [29, 30], Шёнбейн утверждал, что Фишер плохо знает, что такое крахмально йодистый тест [31]. Примерно через 10 лет Эндрюс (Andrews) [32] вернулся к этому вопросу и показал, что продукты электролиза очень быстро разлагаются с образованием кислорода при нагревании до 235–240 °С или в кипящей воде.

Ещё одно возражение [33] пришло от А. В. Уильямсона (A. W. Williamson) [34], работавшего в лаборатории Либиха (Liebig's laboratory) в Гиссене (Giessen). Он получил озоновый запах при электролизе раствора воды в серной кислоте, но не получил ничего похожего из реакции влажного воздуха с фосфором. Позже это было объяснено тем, что он использовал мелкоизмельчённый фосфор, что приводило к гибели образовавшегося озона в реакции с фосфором. Статья Уильямсона вызвала раздражённый ответ от Шёнбейна [35], который подтвердил идентичность длинного списка свойств (всего одиннадцать) продуктов электролиза и реакций фосфора и упрекал молодого человека за неверие своим старшим коллегам. «Неужели господин В не верит ему и Мариньяку?»

Несмотря на возражения, озон был принят химическим миром к середине 19 века. В то же время он породил ряд новых увлекательных задач: 1) определение его состава, 2) его выделение в виде чистого вещества, 3) изучение его химии и 4) понимание различий между его поведением и поведением обычного кислорода. Когда была понята аллотропная природа озона (см. ниже), эти вопросы стали более острыми. Как могли два таких тесно связанных вещества, как диоксигород и озон так отличаться по своим свойствам? В 1847 году в письме к Шёнбейну Берцелиус (Berzelius) [36] отметил, что открытие Шёнбейном озона было одним из самых важных открытий в химии. Точно также Либиг (Liebig), в сноске к заказанному обзору Шёнбейна в *Анналах* (Annalen) [37], прокомментировал в превосходной степени значение его вклада. Шёнбейн продолжал работать над различными аспектами химии озона до конца своих дней, написав около 200 работ на эту тему и много других в соавторстве со своими сотрудниками. Обзоры [среди них: 11, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43] и книги [44, 45] появлялись всё чаще и к 1846 году тема пересекла Атлантику [46]. Начались интенсивные исследования озона и с тех пор никогда не прекращались. Сначала он вызывал большой интерес у химиков, затем выступал как участник органического синтеза и чрезвычайно полезный инструмент для определения структуры натуральных продуктов, а в последнее время – как компонент смога и ключевой ингредиент верхних слоёв атмосферы.

Анализ озона

Первым аналитическим инструментом для анализа озона был нос Шёнбейна, и запах продолжал оставаться важным диагностическим признаком присутствия озона, оставаясь одним из самых чувствительных методов его обнаружения. Были разработаны разнообразные другие качественные методы [47], наиболее важным из которых был тест на крахмал, хотя уже на ранней стадии изучения озона стало ясно, что и другие вещества могут использоваться с этой целью. В попытке найти более специфический тест, Шёнбейн описал бумагу на основе марганцевой соли [48], используемую в

качестве невидимых чернил, как это делали Фреми и Беккерель [20]. При контакте с озоном она становилась коричневой, так же как при контакте с оксидом таллия [49], который имел преимущество, поскольку не реагировал на нитриты. К сожалению, это тест был гораздо менее чувствительным, чем крахмал-йодистая методика. Среди других качественных тестов были использованы преобразования серебра до его пероксида и различные цветочные тесты, включая обесцвечивание окрашенных веществ, таких как индиго и лакмус, синее окрашивание гваякового дерева и пирогаллола и др. [50]

Количественный анализ озона был отложен до определения его молекулярного веса и стехиометрии его различных реакций, открытие которых произошло на более поздних этапах исследований озона. Ряд количественных методов определения относительной концентрации был разработан, несмотря на эти ограничения. Шёнбейн [51] использовал растворы, содержащие известное количество индиго, в которых следили за точкой обесцвечивания. Он пришёл к выводу, что смесь из фосфора с влажным воздухом содержит 1/1300 часть озона в воздухе. После того, как Бунзен (Bunsen) разработал титрометрический метод анализа йода, стандартное титрование йода, полученного из раствора йодида калия, стало стандартным методом для анализа озона. Хаузе [52] усовершенствовал этот метод, используя тот факт, что KI и озон реагируют с образованием элементарного йода и гидроксида калия (см. выше). Кислотно-щелочная титриметрия с подсолнечником в качестве индикатора была использована после реакции KI с озоном, но этот метод не получил широкого признания. Опять-таки, стехиометрия реакции KI-озон была неизвестна. Ещё один полезный титрометрический метод с окислением мышьяковой кислоты [53] был использован Сорет (Soret) [54], хотя позднее он использовал йодиметрический метод.

Получение озона

Три метода, описанные Шёнбейном, включая искровой разряд в воздухе или кислороде, электролиз водно-кислотных растворов, и воздействие фосфора на влажный воздух, все они использовались исследователями в первые дни исследований озона. Наиболее удобной из них для многих исследователей была реакция фосфора. Мариньяк описал [14] простой аппарат, в котором воздух пропускали через длинную трубку, заполненную кусочками белого фосфора. Полученный газ нужно было промыть водой и высушить перед использованием. Эрдман ((Erdmann) [55] описал [56] ещё более простой метод с использованием реакции озона с индиго. Две колбы были соединены стеклянными трубками; одна содержала воду, в которую были добавлены кусочки белого фосфора, а вторая содержала водную суспензию индиго; фосфор можно было добавлять по мере необходимости.

Реакция фосфора была предметом многих исследований. Шёнбейн показал [17], что только белый фосфор образовывал озон и исследовал раз-

личные аспекты этой реакции [57, 58, 59]. Маршан (Marchand) [60] также тщательно изучал эту реакцию [61] и пришёл к выводу, что многие из наблюдений Шёнбейна были правильными, но ограничивались условиями, при которых он выполнял эксперименты. Например, Marchand получил озон из фосфора и кислорода без воды, что служило ещё одним доказательством аллотропной природы озона. Шёнбейн также сообщил о ряде окислительных реакций с использованием медленных реакций фосфора с парами различных соединений (см. ниже). В лучшем случае фосфорная реакция давала концентрации озона намного меньше 1% и его использование для приготовления озона было постепенно заброшено.

Электрохимический метод мог быть улучшен путём использования низких температур [53]. Много позже было показано, что электролиз обеспечил гораздо более высокие концентрации озона в кислороде, чем любой другой метод с использованием специально созданного оборудования.

Прорыв в приготовлении озона был достигнут Сименсом (Siemens) [62], который использовал разработку высоковольтного трансформатора Румкорфа (Rühmkorff) [63]. В большой статье об электростатической индукции Сименс (Siemens) [64] подробно описал бесшумное разрядное устройство для приготовления озона из воздуха или кислорода. В результате стало обычным делом получение концентрации озона в кислороде порядка 5%, а коммерческое оборудование для генерации озона с использованием открытия Сименса в конечном итоге стало вполне доступным. Модификация этого аппарата была описана [65] Бабо (Babo) [66], который также изучал влияние различных экспериментальных параметров на выход озона.

Появился и ряд сомнительных методов образования озона химическим путём. Бёттгер (Böttger) [67] сообщил [68], что реакция серной кислоты с перманганатами образовывала озон, а Велтцин (Weltzien) [69] утверждал [70], что он получил аналогичный результат для реакции дихромата с серной кислотой. Оба эти результата были позже [71] объяснены присутствием примесей в окислителях, очищаемых перманганатом калия или дихроматом калия, что не даёт окислительной реакции. Лидс (Leeds) [72] предположил, что примеси хлорида были ответственны за отсутствие результата в обоих случаях. Шёнбейн сообщал [73], что озон образовывался, когда перекиси бария добавляли в небольших количествах к смеси перманганат серная кислота. О реакции перекиси бария с кислотами для образования перекиси водорода сообщил в 1818 году Тенард (Thenard) [74], так что можно предположить, что система Шёнбейна содержала эту перекись. Он и Хуазо (Houzeau) [24] неоднократно утверждали, что воздействие серной кислоты на пероксид бария (или другие пероксиды металлов) приводит к образованию озона (через перекись водорода?), но в дальнейшем подтверждение этой схемы не было получено. На самом деле, Шёнбейн использовал способ приготовления перекиси водорода Тенарда для сравнения с озоном.

Об образовании озона при прохождении воздуха вблизи горячей платиновой проволоки заявляли ван дер Виллиген (van der Willigen) [75] и Ле Ру (Le Roux) [76, 77], на основании теста на запах и крахмал-йодид; но св. Эдм (St. Edme) [78] приписал эти результаты присутствию оксидов азота.

Реакции озона

1. Неорганические реакции

В своих самых первых работах по озону Шёнбейн [5, 6, 8] описал его реакции с металлами, идущие с образованием пероксидов. Было показано, что продукты реакции с серебром термически разлагаются с выходом металлического серебра (87%) и газа без запаха, который был кислородом. Была определена формула продукта – AgO_2 (Шёнбейн принимал атомную массу кислорода равной 8). Другими металлами, которые давали пероксиды, были свинец, олово, железо, цинк, марганец, сурьма, висмут, кобальт и никель [79] также образовывали оксиды. Мышьяк превращался в мышьяковую кислоту, фосфор в фосфорную кислоту, азотистая кислота в азотную кислоту, нитриты в нитраты, сернистая кислота в серную, сульфиды в сульфаты, селениды в селенаты, йод в йодат и т. д. [80]. Шёнбейн отправил письмо Фарадею, используя невидимые чернила на основе сульфата марганца, который он сам приготовил [81].

Высокая реакционная способность озона означала, что при работе с ним он должен был использовать только немногие материалы, такие как стекло, золото, и платина. Это делало эксперименты очень трудными.

Шёнбейн попытался определить, происходило ли окисление поэтапно, подвергая серебро действию ограниченного количества озона [82]. Во всех случаях он получил только пероксиды, так что никакого определённого заключения нельзя было сделать. Он также проводил реакции одновременно с рядом металлов в атмосфере озона. Серебро реагировало наиболее быстро; цинку же требовался день, чтобы реакция стала заметной. Он не смог оценить роль состояния поверхности в этих реакциях, стехиометрия также не была определена. В частности, тот факт, что реакция включала образование кислорода в дополнение к пероксиду металла, не был правильно оценён, что вызвало значительные трудности при изучении состава озона (см. ниже).

Шёнбейн также сообщал в своих первых работах [5, 6, 8], что озон не образовывался в присутствии галогенводородов и объяснял это тем, что озон разрушается галогенами. Ван ден Брук (van den Broek) [83] изучал реакцию озона с соляной кислотой в газовой фазе в присутствии металлического золота и пришёл к выводу, что в этом случае образуется газообразный хлор (плюс вода), свидетельствуя об образовании хлорида золота. Реакция озона с йодидами с образованием йода была описана выше.

2. Органические реакции

Прогресс в исследовании реакций озона с органическими соединениями был намного медленнее. Ранние работы носили чисто качественный характер. Несмотря на общепризнанный страх [84] перед сложностями органической химии, Шёнбейн сообщил [85] в 1845 году, что запах озона исчез в присутствии соломы, гумуса, гумусодержащей земли, опилок, муки, картофельного крахмала, яичного белка, и т.д. Через год он добавил в этот список [79] древесный спирт, гваякум (*guaiacum*) и этилен, а затем и реакции грибов (84) и цианинового красителя (86), а в 1868 г. дополнительные натуральные материалы [87]. Он отметил [88] тот важный факт, что образующиеся органические вещества не имели самую высокую степень окисления углерода (как CO_2), но вместо этого давали альдегиды и карбоновые кислоты. В этой статье он, не вдаваясь в детали, также отметил, что продукты реакции этилена аналогичны полученным при медленном окислении диэтилового эфира в присутствии фосфора [88, 89]. Много позже эти продукты [90] были идентифицированы как муравьиная и уксусная кислоты и формальдегид. Примечательный побочный эффект этой работы заключается в том, что он также наблюдал пероксиды в реакции с этиленом.

Гонуп-Безанес (*Gonup-Besanez*) [91] исследовал различные органические реакции [92] и сообщил, что мочева кислота быстро превращается в аллантоин, мочевины и CO_2 ; амиловый спирт – в валеральдегид и валериановую кислоту; дубильная кислота в щавелевую кислоту и CO_2 ; цианид калия в цианат калия; альбумин и казеин участвуют в сложных реакциях, а тирозин быстро превращается в красно-коричневый продукт. Он сообщил также о реакциях мочевины, креатина, аллоксана, аллантоина, лейцина, инозита, крахмала, фибрина и ряда кислот (гиппуровой, уксусной, масляной, пальмитиновой, молочной и винной), а также о том, что глицерин не реагировал с озоном. Во всех описанных выше опытах озон получали в реакции с фосфором, причём газ собирали в стеклянные сосуды и промывали водой перед добавлением субстрата.

О реакции с каучуком впервые сообщил Сорет (*Soret*) в 1853 г. [53], а затем ряд других исследователей. Сорет сообщил, что, когда озон образуется электролитическим путём при низкой температуре, резиновые соединения его аппарата быстро разрушались, но это не происходило при комнатной температуре. Он правильно объяснил этот результат более высокой концентрацией озона, которая образуется при более низкой температуре. Много позже эта реакция стала основой простого метода определения, когда раствор с пузырьками озона становился насыщенным.

Единственная реакция органического соединения с озоном, которая была чётко задокументирована, это реакция с индиго. Шёнбейн описал [93] обесцвечивание индиго озоном (от фосфора) в 1851 году и сообщил, что индиго превращается в изатин. Тем не менее, Эрдман (*Erdmann*) [56] сообщил

подробности эксперимента, в котором водная суспензия индиго, обработанная озоном, дала изатин, который был выделен и определён по температуре плавления.

Состав, молекулярная формула

Что это за загадочная субстанция? Задача определения состава озона была сложной в 1840-х годах, особенно потому, что он был получен в виде разбавленных растворов (<1% в начале работ) в воздухе или кислороде. Даже сегодня обычный генератор озона производит смесь кислорода и озона с концентрациями порядка 5%. Это исключало использование обычных методов, таких, как плотность газа, для определения его относительной молекулярной массы. Нетривиальной технической проблемой была чрезвычайно высокая реакционная способность озона в отношении резины, большинства металлов и т. д., упомянутая выше. Усилия Шёнбейна и других исследователей по созданию метода получения чистого озона не увенчались успехом. Уже в 1845 году Шёнбейн [94] указывал, что могут быть успешными низкотемпературные методы. Позднее Эндрюс и Тейт (Andrews and Tait) [25] безуспешно пытались конденсировать озон при температуре сухого льда и эфира (-76 °С) и прошло много лет, прежде чем предсказанные низкотемпературные методы стали доступны для получения чистого озона (а опасности осознаны). Де ла Рив (de la Rive) [10] предположил, что запах, наблюдаемый при электролизе, связан с частицами окисленного материала положительного электрода, образующимися во время электролиза, но отказался от этого предложения [95] после работ Шёнбейна. На ранней стадии исследований Шёнбейн считал [96], что озон был кислородом в неопределённом «зарождающемся состоянии».

Первый вопрос, на который нужно было ответить, заключался в том, состоит ли озон из одного элемента или представляет собой многоатомное соединение. Так как ранние методы получения озона включали воздух и влагу, Шёнбейн рассматривал комбинации водорода, кислорода и азота. При этом он предполагал, что азот образуется при разложении озона. Это соображение встретило много возражений и было быстро отброшено, когда Мариньяк (Marignac) [14] показал, что при электролизе воды в безвоздушных условиях легко образуется озон. Этот результат был подтверждён рядом других, в том числе Хузо, Фреми и Беккерель (Houzeau, and Fremy and Becquerel). Подход Шёнбейна был главным образом основан на рассмотрении веществ, которые были возможными кандидатами, и сравнении их свойств со свойствами озона. Он опубликовал документы, сообщающие, что озон не был азотистой кислотой [97] и сравнивал озон с хлором [98], что привело к выводу, что озон является соединением водорода и кислорода. Сравнение с перекисью водорода, приготовленной по методике Тенарда из реакции пероксида бария с кислотой [74], показали,

что два вещества были разными, несмотря на ряд сходств; отсюда был сделан вывод, что отношение кислорода к водороду в озоне отличается от такового в перекиси водорода. После чего Гентеле (Gentele) [99] предложил для озона формулу CO_3 .

Первый прорыв в выяснении состава озона произошёл в Женеве. После демонстрации того, что озон образуется в результате электролиза без азота, как сказано выше, Маринак (Maignac) [14], действуя по предложению своего коллеги де ла Рива, в 1845 году сообщил, что озон образуется при дуговом разряде в чистом, сухом кислороде. Любопытно, что он не включил этот результат во вторую статью, опубликованную примерно в то же время в *Compt. Rend.*; но он был опубликован де ла Ривом [100] как постскрипtum к статье на другую тему. Эти результаты были воспроизведены Маршаном (Marchand) [101], который продемонстрировал их Берцелиусу и Эрдману. Дальнейшее подтверждение было предоставлено Фрейми и Беккерелем [20], Хузо [24b] и Бабо (Babo) [102]. Озон был аллотропом кислорода! Повторяющиеся экспериментальные подтверждения этого открытия показывают, насколько важной была эта аллотропия в глазах химиков того времени. Как это возможно, что два аллотропа одного и того же элемента могут так отличаться по своим свойствам, как кислород и озон? В 1847 году в Письме к Шёнбейну, о котором говорилось ранее, Берцелиус [36] писал, что вопрос об аллотропии озона решён. Довольный комплиментом, содержащимся в этом письме, Шёнбейн тем не менее возражал против заключения [103], утверждая, что аллотропия была зарезервирована для твёрдых веществ и что кислород у Мариньяка не был достаточно сухим. Поскольку озон образовался в очень малых количествах, то даже присутствия следов влаги было достаточно для его образования. В той же статье он предложил ещё один эксперимент для решения вопроса, а именно – термическое разложение тщательно высушенного озона и измерение количества образовавшейся воды. Между тем он продолжал утверждать, что озон – это соединение водорода и кислорода до 1850 года (см. ниже).

Результаты таких термических экспериментов были запутанными. Уильямсон (Williamson) [104] и Баумерт (Baumert) [105] сообщили независимо друг от друга, что произошло значительное увеличение веса, когда термически разложившийся озон прошёл через известное количество сушильного агента. Другие исследователи, включая самого Шёнбейна [42], в 1850 году наблюдали противоположный результат. В одном из немногих количественных экспериментов, которые он провёл, Шёнбейн приготовил 300 литров озона с помощью фосфора, высушил его, пропустив через серную кислоту, и разложил при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Затем газ пропустили через пемзу, покрытую концентрированной серной кислотой. Никакой прибавки в весе не было. Этот результат был подтверждён Эндрюсом (Andrews) [32], который получил разные результаты, используя электрохимически приготовленный озон, пока он не отделил электроды в своём аппарате диафрагмой. Стали

получаться воспроизводимые результаты. Прирост массы сушильного агента составил менее 5% от теоретического количества воды если бы озон был соединением водорода и кислорода. Андреус (Andrews) объяснил эти результаты наличием следов углекислого газа в озонкислородной смеси, что было оспорено Баумертом (Baumert) [106]. Сорет [107] сделал разумное предположение, что электрохимически генерируемый озон у Баумерта содержал следы водорода. Используя, как Эндрюс, пористую диафрагму для разделения электродов при электролизе, чтобы гарантировать отсутствие водорода в кислородно-озоновой смеси, он воспроизвёл результаты Шёнбейна и Эндрюса. Аллотропная концепция победила.

Размышлений о природе озона как аллотропа кислорода было более чем достаточно. Так, Хант (Hunt) [108] предположил [109] в 1848 году, что, по аналогии с SO_2 , должны быть соединения кислорода, имеющие формулу O_3 и что это, вероятно, и есть формула для озона Шёнбейна. Одлинг (Odling) [110] сделал аналогичное предположение в 1861 году; основываясь на данных Эндрюса и Тейта о том, что озон плотнее, чем кислород, он предложил формулу O_3 как самую простую подходящую формулу для озона. В 1858 году Клаузиус (Clausius) [111], узнав, что правильная формула для кислорода O_2 , предположил [112], что озон – это атомарный кислород, O_1 . Для того, чтобы объяснить известный факт, что озон сохраняется в течение длительного времени, он предположил, что атомы кислорода поляризованы и отталкивают друг друга. Ответ Шёнбейна [113] на такие спекуляции должен был полностью отделить его от «Догм современных атомщиков». Это было странное поведение человека, который, не колеблясь, предлагает новое вещество только на основе запаха! Тем не менее, он прочитал статью [114] в Обществе естествоиспытателей (Naturforschung Gesellschaft) в Базеле об «атомном весе» озона; правда, она касалась состава пероксидов, полученных с различными металлами, и поправки, указывающей на то, что предполагаемый Осаном (Osann) [115] PbO_2 был на самом деле Pb_3O_4 .

Подход, который в конечном итоге привёл к правильной молекулярной формуле озона, был обоснован Эндрюсом и Тейт (Andrews and Tait) [25], которые сообщили о своих результатах в подробном документе, с литературными ссылками, чертежами аппарата и подробным описанием экспериментов (в отличие от многих статей, появившихся в те годы). Термическая нестабильность озона была отмечена Шёнбейном и другими на самых ранних этапах исследований. Эндрюс и Тейт провели точные измерения объёмных отношений компонент, участвующих в термическом разложении. Они использовали пару одинаковых сосудов, каждый из которых был заполнен чистым кислородом и оснащён манометрами с серной кислотой. Один сосуд служил эталоном, в то время как другой имел электроды, которые позволяли генерировать озон либо в дуговом, либо в тихом разряде. Они сообщили, что образование озона любым способом привело к уменьшению объёма. Нагревание при 237°C привело к обратному процессу с восстановлением

всего первоначального объёма. Озон был плотнее кислорода! Эти результаты были воспроизведены Бабо и Клаусом (Babo and Claus) [116] и Соретом [117]. Следует отметить, что Мейдингер [118] ранее заметил, что объём кислорода, образующегося при электролизе, был заметно меньше, чем половина объёма водорода, получавшегося на другом электроде. Он пришёл к выводу, что озон должен быть плотнее, чем кислород, но не пошёл дальше. Эндрюс и Тейт также обнаружили, что уменьшение объёма было больше при тихом разряде, чем при дуговом, и что смесь дугового газа и газа из тихого разряда давала увеличение объёма газа до значений, получаемых при дуговом разряде в кислороде.

Эндрюс и Тейт поняли, что, если бы можно было найти способ для полного превращения образовавшегося озона в нелетучий продукт(ы), то отношение увеличения объёма, наблюдаемого при термическом разложении озон-кислородной смеси, к уменьшению объёма, когда озон, образованный той же смесью, полностью прореагировал, было равно отношению плотности озона к кислороду. Проблема заключалась в том, чтобы найти подходящую реакцию для полного уничтожения озона. Они пытались использовать ртуть или серебро; изменение объёма было ничтожным, это означало, что озон состоит из многих атомов кислорода. Возможность того, что реакция ртути с озоном привела к образованию оксида ртути, была отклонена как маловероятная. Правильное объяснение было предложено Бабо, Клаусом и Сорет. Реакции озона с металлами дают одну молекулу кислорода на каждую молекулу озона. Решение проблемы было найдено Соретом, который первым подтвердил [107] результаты Эндрюса и Тейта об объёмных отношениях. Затем он нашёл [119] метод полного потребления озона в реакциях с маслами скипидара (*térébenthine*) и корицы (*cannelle*). Эти природные вещества содержат ненасыщенные соединения и быстро реагируют с озоном. Озон-кислородная смесь была разделена на две части. Одну часть нагревали и измеряли увеличение объёма; вторую приводили в контакт с одним из масел и измеряли уменьшение объёма. Расчётная дилатация (увеличение объёма) давало значение 2, рассчитываемое для O_3 из соотношения (увеличение объёма при нагревании / уменьшение объёма в результате реакции). Значение коэффициента, рассчитанного для O_4 , равно единице (вместо 2 для O_3) и становится всё меньше по мере увеличения числа атомов кислорода, отсюда следует, что озон действительно имеет формулу O_3 , что подтверждается экспериментально. Позже этот вывод Сорета подтвердили другие исследователи.

Дополнительное подтверждение формулы O_3 было предоставлено Соретом два года спустя [120] при изучении скорости диффузии озона через небольшую диафрагму (использование пористых материалов для диффузии приводило к разложению озона) с использованием хлора в качестве эталона. Расчётное значение для квадратного корня из обратного отношения скоростей диффузии составляло 0,82 для O_3 и 0,95 для O_4 , Сорет получил 0,84. Почти 30 лет прошло с того момента, когда Шёнбейн впервые предположил,

что озон является индивидуальным веществом. Его смерть в 1868 году не позволила прокомментировать этот результат.

Атмосферный озон

В своей работе 1840 г. [6] Шёнбейн рассмотрел возможность обнаружения озона в атмосфере и предложил проверить это, подвергая платиновые полоски воздействию воздуха [121]. Это предложение основывалось на его опыте (см. [11] и [22]), когда молния ударила в церковь возле его дома в Базеле, и запах сохранялся в течение долгого времени после окончания грозы; аналогичный случай был и в начале жизни. Он определил, что запах был тем же, что и тот, который он позже обнаружил при электролизе подкисленной воды. В дальнейшем обнаружилось, что с озоном связано множество очень неприятных физиологических эффектов (см. ниже), что привлекло внимание к атмосферному озону [122], которое сохранялось до конца его работы [49]. Показав, что под действием обычного воздуха крахмал-йодистая бумага приобретает характерный цвет благодаря образующемуся йоду, он пришёл к выводу, что озон постоянно присутствует в атмосфере. Он также получил положительный результат при испытании на содержание озона в грунтовых водах после грозы [123]. Очень низкие концентрации озона в атмосфере объясняли разрушением озона из-за его высокой реакционной способности. Шёнбейн разработал коммерчески доступный набор бумаг [124] на основе йодистого крахмала с хроматической шкалой от 0 до 10 для определения концентрации озона. На сухих бумажных полосках, выдерживаемых в течение определённого времени, образовывался коричневый цвет (йод), а затем её увлажняли и получали цветную полоску, которую сравнивали со стандартной хроматической шкалой. Бериньи (Berigny) [125], который был в значительной степени ответственен за введение озонометрических измерений во Франции, позже разработал аналогичную систему (с хроматической шкалой 0–21), как и Осанн (Osann) [126].

Единственное доказательство, кроме качественных цветных тестов и запаха, того, что озон действительно присутствует в обычном воздухе, было получено Эндрюсом (Andrews). Установив условия для термического разложения озона [25], он показал [127], что образец воздуха, окрашивающий крахмалоподобную бумагу, не давал такого эффекта после прохождения через пробирку, нагреваемую до 237 °С. Это исключало множество термически стабильных соединений, таких как галогены. Таким образом, озон был признан составной частью атмосферы. Пользуясь простой и удобной процедурой с использованием имеющихся в продаже тестовых наборов, многие исследователи регулярно проводили измерения концентрации озона в атмосфере. Выборка из *Compt. Rend* только за период с 1854 по 1865 год даёт такие сообщения, как Карлинского (Karlinsky) [128], Бериньи (Berigny) [129], Сильвестри (Sylvestri) [130], Пьетра Санта (Pietra Santa)

[131] и Пои (Poeu) [132, 133]. Долгосрочные измерения были сделаны Беккелем (Voeskel) [134]. С течением времени значительная критика простого метода крахмал-йодида несколько утихла (135). В дополнение к известной недостаточной селективности теста на крахмал-йодид была обнаружена зависимость результатов от качества бумаги и используемых реагентов, от воздействия света, относительной влажности и т.д., хотя в защитниках не было недостатка [136]. Частичное решение этих проблем заключалось в создании специальных «озоновых коробок», в которые помещалась контрольная бумага. [137]. Одна из последних работ Шёнбейна [49] была посвящена разработке более селективного теста на озон. Хьюзинг (Huizinga) [47] сообщил об использовании бумаги оксида таллия Шёнбейна [49], но, похоже, не получил признания других ученых. Период, обсуждаемый в этой статье, ознаменовал собой начало исследований атмосферного озона, причём работа ускорилась во второй половине 19-го века.

Маренко (Magenco) с соавт. [138] недавно представили обзор ранних методов анализа атмосферного озона и детально обсудили результаты, полученные в конкретном месте. Казалось бы, что систематические измерения в данном месте в течение длительного периода времени имеют свои достоинства и могут быть сопоставлены с современными данными о концентрации атмосферного озона.

Были предприняты многочисленные попытки соотнести концентрацию атмосферного озона с данными органов здравоохранения [139, 140]. Так, Шёнбейн [139], наблюдая более высокие концентрации озона во время снегопада, приписал повышенную частоту простудных и других заболеваний зимой повышенной концентрации озона.

Физиологические эффекты

Доклад Шёнбейна [141] о физиологическом воздействии озона появился в 1851 году и был обобщён [37] в 1854 году в обзоре по озону, сделанному по заказу Либиха (Liebig). Озон влияет на дыхание и вызывает боли в груди и раздражение слизистых оболочек; эти эффекты ещё раз были отмечены в 1863 году [73]. Маленькие животные, такие, как мыши, быстро умирали в атмосфере озона. Взрослый кролик умер после вдыхания озонированного воздуха в течение часа с симптомами, похожими на отравление хлором. Со временем эти эффекты вызывали всё больший интерес.

Ложные тропы

1. Антозон

В письме 1858 г. Фарадею Шёнбейн [142], признанный любитель домыслов, предположил существование другой формы кислорода, которую он назвал антозоном. Он писал «я не верю, что это верно, но необходимо

иметь гипотезу, на которую можно было бы опираться в дальнейших экспериментах». Два вида, озон и антозон, предположительно реагировали вместе, давая кислород. Предполагая, что обе формы получаются в условиях, когда образуется озон, низкий выход озона объяснялся его разрушением антозоном. Он обозначил озон символом Q, полагая, что это отрицательно заряженная компонента, а его дополнение, антозон, обозначил символ \approx . Таким образом, диоксид свинца, соединение, содержащее озон по Шёнбейну, получило формулу PbOQ. Перекись бария, с другой стороны, предположительно содержащая антозон, была обозначена как BaO \approx . Различие было основано на том факте, что при сходных условиях реакции перекись бария высвобождала хлор из разбавленной соляной кислоты, тогда как диоксид свинца этого не делал. Позднее было показано, что это различие связано с выбором условий реакции и не имеет никакого отношения к каким-либо принципиальным различиям между двумя пероксидами.

Антозон часто появлялся в последующих статьях Шёнбейна [143], занимал значительное место в его работе. Как сообщается, его получали, нагревая плавиковый шпат [144]. Считалось, что этот специфический пахучий материал не имеет отношения к озону. Антозон привлек внимание ряда других учёных, в частности, Мейснера (Meissner) [145], чьи работы появились [146] в виде 370-страничной книги. Он также придумал альтернативный термин «атмизон». Значение, придаваемое антозону, подчёркивается в сочувственных обзорах, появившихся в Соединённых Штатах [147].

Его сторонники определяли антозон как белое облако, образующееся при получении озона электролизом или фосфорной реакцией. Поскольку это облако проходило через воду без изменений, то был сделан вывод, что это не может быть перекись водорода. Так как работа продолжалась, всё больше и больше запутанных толкований было предложено для объяснения наблюдаемых результатов. Бабо (Babo) [148] и Вельциен (Weltzien) [149] оба предположили, что антозон был просто перекисью водорода. Дело было закрыто в 1870 году [150] Энглером (Engler) [151] и Нассе (Nasse) [152], которые показали, что облако могло образоваться в результате конденсации в холодных ловушках и что оно состоит из водной перекиси водорода. Они также получили облако, имеющее те же свойства из раствора перекиси водорода с помощью вакуума.

Лидс (Leeds), обобщая предполагаемую химию антозона, писал в 1879 году [153]: «Безусловно, самый важный факт в длинной и запутанной истории антозона, это открытие, что антозон не существует». История антозона имеет много признаков патологической науки, по определению Ленгмюра (ом) [154].

2. Фотоокислительные реакции

Другая путаница была вызвана окислительными свойствами, возникающими в результате воздействия на различные субстраты кислорода и сол-

нечного света. Например, Шёнбайн [155] подверг индиго воздействию воздуха и солнечного света и сделал вывод об исчезновении цвета, объясняя это тем, что образовавшийся озон прореагировал с индиго. Оглядываясь назад, можно сказать, что эти реакции, несомненно, являются примерами реакций алкенов с синглетным кислородом, действующим на индиго как фотосенсибилизатор. Ряд реакций скипидара с кислородом [156] также не имеет отношения к озону.

3. Озоноводород

На фоне путаницы относительно того, был ли озон зарождающимся кислородом, Осанн (Osann) [157] сообщил в 1855 году [158], что электрохимически генерируемый водород, который мог бы влиять на уменьшение количества веществ, присутствующих вблизи электрода, не оказывает такого влияния. Большая часть его работ связана с восстановлением серебра из оксида серебра. Он предположил, что существует водородный аналог озона, образующийся около отрицательного электрода во время электролиза и дал ему название озоноводород (Озон-Вассерсофф) в отличие от озонкислорода. Последовал ряд дополнительных работ [159] по этому вопросу. Его результаты были оспорены другими учёными [160]. Интересный обзор этой и связанной с ней проблемы по зарождающемуся кислороду написал Дженсен (ом) [161].

Выводы

Ко времени смерти Шёнбейна в 1868 году озон был повсеместно признан как химическое соединение, в то время как его предложение о существовании антозона ушло на второй план. Разнообразные ранние методы получения озона были в значительной степени вытеснены изобретением Сименсом (Siemens) – аппарата с тихим разрядом. Получение чистого озона и определение его свойств осталось за будущим. В конце этого периода озон был идентифицирован как O_3 , аллотроп обычного кислорода, и представлял собой увлекательную загадку для химической теории, которая потребовала многих десятилетий, прежде чем структура и реакционная способность озона были изучены.

Многие реакции окисления неорганических соединений были описаны, хотя стехиометрия этих реакций не была изучена. Окисление некоторых органических соединений также было описано, хотя и без информации о продуктах реакции; Шёнбейн подчеркнул, однако, что эти окислительные реакции не заканчивались образованием диоксида углерода и воды. Достаточно полное понимание взаимодействия озона с органическими соединениями было получено к началу 20 века. Интерес к атмосферному озону не прекращался с момента открытия озона Шёнбейном. Разработка полуколичественных методов анализа атмосферного озона побудила многих учёных предпри-

нять регулярные измерения концентраций атмосферного озона на уровне земли. Были также разработаны количественные методы определения озона на уровне земли, а также количественные методы определения озона.

Учитывая состояние химии в конце жизни Шёнбейна, справедливо сказать, что между 1839 и 1868 гг. был достигнут замечательный прогресс в химии озона, несмотря на большое количество лишних движений.

Благодарности

Спасибо библиотекарям и коллегам в ряде учреждений за помощь в поисках литературы и участие в подготовке этой статьи, особенно профессору Ф. Герсону (F. Gerson) из Базельского университета, профессору Р. Глейтеру (R. Gleiter) из Гейдельбергского университета, доктору Э. Засс (Zass) из ЕТН, Цюрих, и г-же Изабель Стерлинг (Isabel Stirling), библиотекарю Научной библиотеки в Орегонском Университете. Мы благодарны г-ну В. Горге (W. Gorgé) из Швейцарского Национального Банка за краткую историю швейцарской валюты.

Ссылки и замечания

Журнал, цитируемый здесь как *Annalen der Physik und Chemie*, теперь называется *Annalen der Physik*, обычно упоминаемое в течение периода, охватываемого настоящей статьей, имя его редактора Аннален Поггендорф (*Poggendorff's Annalen*). Кроме того, журнал *Für Praktische Chemie* указывается здесь как *Erdmann Journal*.

В середине девятнадцатого века, в отсутствие журналов с абстрактами и простой коммуникации, была принята практика публиковать одно и то же произведение часто в дословном переводе в журналах разных стран. Некоторые журналы также включали подробные резюме значительных работ, появившихся в других журналах. Когда по конкретной работе было более одной публикации, мы выбирали одну для подробного цитирования и добавили другие ссылки в конце цитирования.

1. Christian Friedrich Schönbein, 1799–1868. Профессор в Базельском университете с 1828 года. Биографию см. в R.E. Oesper, *J. Chem. Educ.*, 1929, 6, 432–40. Этот автор также дал обзор научных работ Schönbein, *J. Chem. Educ.*, 1929, 6, 677–85. Гораздо более обширным ранним источником является книга Hagenbach, Christian Friedrich Schönbein, Программа для празднования ректора университета, Базель, 1868. Биография Шёнбейна появилась недавно в честь 200-летия со дня его рождения: P. Nolte, Christian Friedrich Schönbein. Жизнь для химии 1799–1868, Рабочая группа по истории города, Центр образования взрослых Metzingen-Ermstal e.V., 1999. ISBN3-9802924-6-0. The Basler Magazine of the Basler Zeitung dated Saturday, October 16, 1999, также содержит фотографию с обложки большой статьи Шёнбейна.

2. C. F. Schönbein, Ber. Verh. Nat. Ges. Basel, 1838–40, 4, 58, from a lecture on March 13, 1839. Авторский перевод: проф. Шёнбейн обращает внимание Общества на примечательное новое наблюдение, заключающееся в том, что запах появляется у положительного электрода при электролизе воды, который поразительно похож на тот, что получается при прохождении электричества между электродами.

3. Martin van Marum, 1750–1837. Д-р философии и медицины, сначала практикующий врач в Гарлеме. В 1776 году он начал читать лекции по естественной истории и в 1777 стал директором Кабинета естествознания в Гарлеме, а также, в 1784 году, директором Отдела физики и естественной истории Музея Тейлера. Он опубликовал многотомную работу (французский и немецкий переводы были опубликованы в 1775 г.). Выступал, используя музейный генератор статического электричества.

4. После искрения в воздухе и обнаружения запаха Марум изучил поведение кислорода настолько чистого, насколько это было возможно в то время. Он заметил уменьшение объёма кислорода при искровом разряде; стекло было покрыто плёнкой ртути, так что никто не мог видеть через трубу. «Очевидно, кислород соединился с ртутью». Ван Марум также исследовал искрение в аммиаке, азотистой кислоте и т. д. В своих исследованиях электрохимических явлений W. Stuickshank отметил запах, сопровождающий электролиз водно-кислых растворов (Ann. Phys. [Gilberts Annalen], 1801, 7, 107).

5. C. F. Schönbein “Об электричестве, вызывающем запах, и о вероятности его связи с присутствием нового вещества », Philos. Mag. (III), 1840, 17, 293-4. Также: München Abhandl., 1837-43, 587; также: «Наблюдения за электролизом воды и электричеством, вызывающим запах». Ann. Phys. Chem., 1840, 50, 616–635.

6. C. F. Schönbein, « Исследование природы запаха, который проявляется в определенных химических условиях » R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1840, 10, 706-10.

7. От греческого ozein, по запаху, по предложению его коллеги W. Vischer, профессора греческого языка в Базеле, Mohr собрал ряд ранних греческих ссылок на запах озона: «Самые старые новости об озоне и его названии», Ann. Phys. Chem., 1854, 91, 625–627.

8. C. F. Schönbein, «Отчёт об исследованиях в электрохимии», доклад в Британской ассоциации развития науки за 1840 г., паб. 1841, Тейлор, Лондон, 209-15.

9. Auguste Arthur de la Rive, 1801–1873. Профессор физики, Женевская академия. Член Парижской Академии и Королевского общества, Лондон. Автор «О теории и прикладном значении электричества», 3 тома, Париж, 1854-8.

10. A. de la Rive «Новое исследование свойств электрических токов из чередующихся противоположных направлений», части 1 и 2-й Ann. Phys. Chem., 1840, 54, 254, 378–410.

11. C. F. Schönbein, «О природе своеобразного запаха у положительного электрода во время электролиза воды». *Ann. Phys. Chem.*, 1843, 59, 240-55. Также: *Arch. élec. (Suppl. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1843, 3, 295; *München Abhandl.*, 1837-43, 587

12. A. de la Rive, «Некоторые наблюдения в память о М. Шёнбейне, связанные с получением озона химическим путем», *Arch. élec. (Suppl. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1844, 4, 454-6.

13. C. F. Schönbein, «О получении озона химическими средствами», *Philos. Mag. (III)* 1844, 24, 466, 467. Также: *Proc. R. Soc., London*, 1844, 5, 507, 508; *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*. 1844, 6, 16; *Arch. élec. (Suppl. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1844, 4, 333. *Giornalè dell' I. R. Istituto Lombardo di Scienze*, 1844, 27, 397 и 28, 201; *J. Prakt. Chem.*, 1845, 36, 246-9; *J. Prakt. Chem.*, 1845, 36, 379-81.

14. J. C. Marignac, «О природе и получении озона», *Arch. electr. (Suppl. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1845, 5, 5-11. Cf. J. C. Marignac, "О получении и природе озона" *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1845, 20, 808. Также: A. Houzeau, «Об активном кислороде», *J. Prakt. Chem.*, 1857, 70, 340-4.

15. Jean Charles Galissard de Marignac, 1817–1894 гг. Профессор химии в Женевской академии с 1842 года. Обнаружил гадолиний и очищенный тербий. С 1866 года корреспондент Парижской академии, с 1881 года член Королевского общества, Лондон. Получил Медаль Дэви (Davy Medal) Королевского общества в 1886 году.

16. L. Rivier and L.-R. de Fellenberg, «Очерки об озоне» *Arch. élec. (Suppl. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1845, 5, 24–31.

17. C. F. Schönbein, «О существенной разнице между обычным и аморфным фосфором», *J. Prakt. Chem.*, 1853, 60, 154-8. Также: *Ber. Verh. Nat. Basel*, 1854, 1, 9.

18. Antoine Cesar Becquerel, 1788–1878. Профессор физики в Музее естествознания, с 1829 г. член Парижской Академии. Получил Королевскую медаль Копли (Copley Medal) Королевского Общества.

19. A. Becquerel, «Сообщение г-на Беккереля, касающееся опытов г-на Шёнбейна в области озона», *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1850, 30, 13–16.

20. E. Fremy and A. Becquerel, «Исследования электрохимических свойств наэлектризованных тел». *Ann. Chim. Phys. [3]*, 1852, 35, 62-105. Также: *J. Prakt. Chem.*, 1852, 56, 124; *Ann. Chim. Phys.*, 1852, 84, 204; *Quart. J. Chem. Soc., London*, 1852, 5, 272.

21. Edmond Fremy, 1814–1894. В 1846 году профессор Политехнической школы в Париже, а с 1850 года – Музея естественной истории; директор музея с 1879 года. Член Парижской академии и многих других обществ.

22. C. F. Schönbein, «О природе и названии озон», *J. Prakt. Chem.*, 1852, 56, 343-53. Также: *Philos. Mag. IV*, 1852, 4, 542-545; *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1852, 10, 82.

23. Jean August Houzeau. Профессор химии в Школе высших наук и литературы в Руане и на Кафедре Сельскохозяйственной Школы (с 1858 г.)

24. Среди прочего: а. А. Houzeau, «Исследования кислорода в зарождающемся состоянии», *Quart. J. Chem. Soc. London*, 1854-6, 7, 237-9; б. «Современное исследование зарождающегося кислорода», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*. 1856, 43, 34-8; с. «Современное исследование кислорода (кислородная отдушка, озон)», *Ann. Chim. Phys.* [3], 1861, 62, 129-59 и последующие работы до 1870 года.

25. T. Andrews and P.-G. Tait, «Об объемных отношениях озона и действия электрического разряда на кислород и другие газы», *Philos. Trans. R. Soc. Лондон*, 1860, 150, 113–131; также кварт. *J. Chem. Soc. Лондон*, 1860, 13, 344-367; *Ann. Chim. Phys.* [3], 1861, 62, 101. Для предварительного отчета: «Примечание по плотности озона», учеб. *R. Soc. Лондон*, 1857, 8, 498; *Химреагент Gazz.*, 1857, 319; *Ann.*, 1857, 104, 128.

26. Thomas Andrews, 1813–1885. Профессор химии, Королевского колледжа в Белфасте, член Королевского общества, Лондон; первооткрыватель критической температуры газов.

27. Peter Guthrie Tait, 1831–1901. Профессор математики в университете в Квинсе, Белфаст. С 1860 года профессор физики в университете в Эдинбурге и секретарь Эдинбургского королевского общества (*Edinburgh Royal Society*).

28. Nicolaus Wolfgang Fischer, M.D., 1782–1850. С 1814 Профессор в университете в Бреслау.

29. N. W. Fischer, «Комментарии к называнию озон», *Ann. Phys. Chem.*, 1845, 66, 163–167; «Замечания в связи с критикой Шенбейна моего мнения, касающееся озона», *Ann. Phys. Chem.*, 1845, 66, 168-173; «О газах, используемых при поляризации металлов, йода калия, цианида калия и т. д.», *J. Prakt. Chem.*, 1845, 34, 186–191; «Относительно замечаний Гн. Профессора Шёнбейна по поводу моего мнения о поведении йода калия и других газов», *J. Prakt. Chem.* 1845, 35, 180-1; «О свечении фосфора» *J. Prakt. Chem.*, 1845, 35, 342–356; «Комментарии по поводу эссе мистера Шёнбейна «О разрушении озона фосфором», *Ann. Phys. Chem.*, 1849, 76, 158–160.

30. C. F. Schönbein, «Просвещенное мнение гн. Фишера относительно озона», *Ann. Phys. Chem.*, 1845, также *J. Prakt. Chem.*, 1845, 34, 492; «Ответ на реплику гн. Фишера» *Ann. Phys. Chem.*, 1845, 66, 593-4; «Некоторые замечания по поводу йод-калий», *J. Prakt. Chem.*, 1845, 34, 42–45; «Заметки о йоде-калии», *J. Prakt. Chem.*, 1845, 35, 181.

31. Шенбейн подчеркнул, что йодид должен быть свободным от иода (соль или сложный эфир йодной кислоты) и утверждал, что Фишер не принял в этом отношении надлежащих мер предосторожности в своих опытах.

32 T. Andrews, «О составе и свойствах озона», *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1856, 146, 1–13; также *Quart. J. Chem. Soc.*, *London*, 1856, 9, 168; *J.*

Prakt. Chem., 1856, 67, 494; Ann. Chim. Phys., [3], 1856, 47, 181; Ann. Phys. Chem., 1856, 98, 435. Предварительный отчет об этой работе появился в Proc. R. Soc. London, 1855, 7, 475-7.

33. A.W. Williamson, «Некоторые эксперименты с озоном», Ann. Chem. Pharm., 1845, 54, 127-33.

34. Alexander W. Williamson, 1824–1904. Учился в Гейдельберге и Гиссене (у доктора Либиха, 1845). Профессор теоретической и прикладной химии в Университетском колледже в Лондоне. Член Королевского общества, Лондон, член-корреспондент Академий в Париже и Берлине.

35. C.F. Schönbein, «Некоторые замечания об ответах мистера Уильямсона, связанных с озоном» Ann. Phys. Chem., 1845, 66, 291-4; также Philos. Mag. III, 1845, 27, 197.

36. J.J. Berzelius, выдержка из письма к Шёнбейну от 12 марта 1847 года. «Ваше открытие озона завершено и является одним из самых красивых из когда-либо сделанных».

37. C. F. Schönbein, «О различных состояниях кислорода», Ann. Chem. Pharm., 1854, 89, 257–300, сноска на с. 258. 40, 242–246;

38. Anon., «Озон», J. Prakt. Chem., 1846, 38, 59–61.

39. J. J. Berzelius, «Об озоне», J. Prakt. Chem., 1847, взято из Vol. 26 (1847) of Berzelius' Jahresberichte.

40. A. W. Williamson, «Комментарии и эксперименты по теории озона», Ann. Chem. Pharm., 1847, 61, 13–37.

41. Anon., «Озон», Ann. Chem. Pharm., 1849, 72, 222-4.

42. C. F. Schönbein, «Об озоне», J. Prakt. Chem. 1850, 51, 321–338.

43. Озон, в Handwörterbuch der Chemie, том 5, стр. 835, Брауншвейг, 1853.

44. H. Scoutetten, L'Ozon, Paris, 1856.

45. G. Dachauer, Озон, Gummi, München, 1864.

46. T. S. Hunt, «Озон», Am. J. Sci. Arts, 1846, 52, 103–110; также год спустя C. F. Schönbein, «О свойствах озона», Am. J. Sci. Arts, 1847, 54, 320-23.

47. Резюме см. D. Huizinga, «О доказательствах присутствия озона в атмосфере», J. Prakt. Chem., 1867, 102, 193–204.

48. C.F. Schönbein, «Новый тест на озон», Philos. Mag.. III, 1847, 31, 176-7; также Ann. Phys. Chem., 1847, 72, 450; J. Prakt. Chem., 1847, 42, 383.

49. C.F. Schönbein, «О присутствии озона в атмосферном воздухе», J. Prakt. Chem., 1867, 101, 321-33 33. Также: Ber. Verh. Nat. Ges. Basel, 1867, 4, 774-88; Ann. Chim. Phys. [4], 1868, 13, 475.

50. C.F. Schönbein, «Историческая роль кислорода», Ann. Chim. Phys. [3], 1861, 62, 243-4.

51. C.F. Schönbein, «О количественном определении озона», J. Prakt. Chem., 1852, 56, 349-53. Также: Philos. Mag. IV, 1852, 4, 545.

52. A. Houzeau, «Аналитический метод исследования зарождающегося кислорода», C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1857, 45, 873-7; также: J. Prakt. Chem., 1859, 76, 164-7.

53. J.L. Soret, «Примечание о получении озона разложением воды при низких температурах,» C.R. Hebd, Seances Acad. Sci., Ser. C, 1853, 38, 445-8; также: J. Prakt. Chem., 1854, 62, 40.

54. Jacques Louis Soret, 1827–1890 г., Главный редактор Archives des Sciences Physiques et Naturelles. С 1876 профессор медицины в Женевском университете; пионер в области спектроскопии.

55. Otto Linné Erdmann, 1804–1869. Профессор с 1830 года в университете Лейпцига. Редактор журнала Praktische Chemie на протяжении многих лет.

56. O.L. Erdmann. «Образование озона». Ann. Phys. Chem. 1857, 71, 209; также: J. Prakt. Chem., 1857, 61, 209.

57. C.F. Schönbein, «О генерации озона фосфором в чистом газообразном кислороде», Ann. Phys. Chem. 1848, 75, 367–377; также: Ber. Verh. Nat. Ges. Basel, 1851, 9, 10–14.

58. C.F. Schönbein, «Есть ли у фосфора запах?» Ann. Phys. Chem., 1848, 75, 377-86.

59. C.F. Schönbein, «О содержании озона в атмосферном воздухе при медленном окислении фосфора, образующем кислоту», Ann. Phys. Chem., 1856, 99, 473-6.

60. Richard Felix Marchand, 1813–1850. Профессор химии, Университет в Галле с 1843 года. Редактор, вместе с Erdmann, J. Prakt. Chem. до его безвременной кончины.

61. R.F. Marchand, «О сиянии фосфора» J. Prakt. Chem., 1850, 50, 1–11. Излучение света фосфором может быть предметом отдельного исторического исследования.

62. Ernst Werner von Siemens, 1816–1892. Гений электротехники, основатель Siemens & Halske, предшественник сегодняшней Siemens AG.

63. Heinrich Daniel Rühmkorff, 1803–1877. В 1840 году он основал свои собственные механические работы в Париже; известен своим индукционным аппаратом. В 1864 году он получил приз в 50000 франков от французского правительства за это изобретение.

64. W. Siemens, «Об электростатической индукции и задержке тока», Ann. Phys. Chem., 1857, 102, 120, часть большой статьи, начинающейся на стр. 66.

65. L. von Babo, «Вклад в изучение озона», Ann. II Supp., 1863; а. сноска, стр. 266-8; б. с. 265–296.

66. Clemens Heinrich Lambert von Babo, 1818-1899, профессор во Фрайбурге в Бресгау.

67. Rudolph Böttger, 1806-1881, профессор физики в Frankfurt / Main.

68. R. Böttger, «О формировании озона химическим путем» Ann. Phys. Chem., 1862, 117, 188- 90.

69. Carl Weltzien, доктор медицины, 1813–1870, профессор химии в Техническом институте Карлсруэ; местный председатель конференции 1860 г. в Карлсруэ.

70. C. Weltzien, «О формировании озона», *Ann. Chem. Pharm.*, 1867, 142, 107–110.

71. A.R. Leeds, «Сравнительные результаты, полученные с предыдущими электрическими озонаторами, и описание модифицированной и более мощной аппаратуры», *J. Am. Chem. Soc.*, 1879, 1, 431–452.

72. Albert Ripley Leeds, 1843–1902. Профессор химии в Хаверфорд-колледже с 1867 по 1871 год; с 1871 Профессор Технологического института Стивенса, Хобокен (Stevens Institute of Technology, Hoboken), Нью-Джерси / США.

73. C. Schönbein, «Об аллотропических состояниях кислорода»; и о нитрификации», *Philos. Mag* IV, 1862, 23, 466-9; «Об озоне с точки зрения химии» *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1863, 2, 305; также: *J. Prakt. Chem.*, 1862, 86, 70, 377; *Ann. Chim. Phys.* [3], 1863, 68, 48.

74. L.J. Thenard, *Ann. Chim. Phys.*, 1818, 8, 306; см. W. C. Schumb, C. N Satterfield, and R. L. Wentworth, *Перекись водорода*, Reinhold, New York, 1955, 511.

75. V.S.M. van der Willigen, «Образование озона». *Ann. Phys. Chem.*, 1856, 98, 511.

76. F.P. Le Roux, «О получении озона с помощью платиновой проволоки, накаливаемой электрическим током», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, Ser. C, 1860, 50, 691-2.

77. Francois Pierre Le Roux, 1832–1907. Профессор в Консерватории искусств, затем профессор физики в Высшей школе фармацевтики, Париж.

78. E. Saint-Edme, «О способности платины, накаливаемой электрическим током, производить различные газы», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. ser C*, 1861, 52, 408; также: E. Saint-Edme, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, Ser. C, 1865, 59, 291; *J. Prakt. Chem.*, 1865, 94, 807.

79. C.F. Schönbein, «Озон как окислитель» *Ann. Phys. Chem.*, 1846, 67, 89–97.

80. C.F. Schönbein, «Об окислении серебра и других металлов озоном». *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1851, 9, 14.

81. C.F. Schönbein, «О новом тесте на озон», *Philos. Mag.* III, 1847, 31, 176-7; также: *Ann. Phys. Chem.*, 1847, 72, 450; *J. Prakt. Chem.*, 1847, 42, 383.

82 C.F. Schönbein, «Об озоне». *J. Prakt. Chem.* 1850, 51, 321–38.

83. Van den Broek, «О разложении соляной кислоты озоном». *J. Prakt. Chem.* 1862, 86, 317-18.

84. C.F. Schönbein, «Об озоне и его действии на грибы». *Philos. Mag.* IV, 1856, 11, 137. Письмо М. Фарадею, где говорится: «Вы знаете, у меня развивается какая-то врожденная неприязнь к чему-либо хоть в малейшей степени, связанному с органической химией, поскольку я слишком хорошо знаю сложность предмета и мою неспособность справиться с ним». Смотрите также: *Ann. Phys. Chem.*, 1856, 67, 496.

85. C.F. Schönbein, «О влиянии озона на органические вещества». *Ann. Phys. Chem.*, 1845, 65, 196-9.

86. C.F. Schönbein, « поведении озона и перекиси водорода в цианине» *J. Prakt. Chem.* 1865, 95, 385-9.

87. C.F. Schönbein, «О поведении некоторых органических веществ в озоне» *J. Prakt. Chem.*, 1868, 105, 230-2.

88. C.F. Schönbein, «О медленном окислении эфиров», *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1847, 7, 4-6; C.F. Schönbein, «О поведении озона в нефтеобразном газе» . *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*,, 1847, 7, 7-9.

89. C.F. Schönbein, «О медленном разрушении эфиров в результате окисления», *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1851, 9, 23.

90. C.F. Schönbein, «О продуктах медленного горения эфира». *J. Prakt. Chem.*, 1868, 105, 232-9.

91. Eugen Franz Cajetan von Gorus-Besanez, M.D., 1817-1878. Профессор в Эрлангене с 1855 года; автор двух учебников.

92. E. von Gorus-Besanez,, «Продолжение исследований о влиянии озона на органические вещества.» *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, 125, 207-9; также: *Ann. Chem. Pharm.*, 1854, 90, 86; *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, 118, 232.

93. C.F. Schönbein, «О влиянии фосфора на химическую активность обыкновенного газообразного кислорода». *J. Prakt. Chem.*, 1851, 53, 501-6.

94. C.F. Schönbein, «О природе озона». *Arch. elec. (Supp. a la Bibliothèque Universelle de Genève)* 1845, 5, 11-23; *Ann. Phys. Chem.*, 1846, 67, 78.

95. A. de la Rive, «Некоторые наблюдения, касающиеся получения озона химическими средствами». *Arch. electr. (Supp. a la Bibliothèque Universelle de Genève)* 1844, 4, 454-6.

96. C.F. Schönbein, « О разных химических состояниях кислорода». *Ann. Phys. Chem.*, 1847, 71, 517-30.

97. C.F. Schönbein, «Озон не является азотистой кислотой», *Ann. Phys. Chem.*, 1844, 63, 520-30; также: *Philos. Mag. (III)*, 1845, 28, 432; *Ann. Phys. Chem.*, 1846, 67, 215; *Arch. élect.(Supp. a la Bibliothèque Universelle de Genève)*, 1844, 5, 556; *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1847, 7, 3.

98. C.F. Schönbein, «Сравнение озона с хлором». *Ann. Phys. Chem.*, 1845, 65, 173-85; также: *Philos. Mag. (III)*, 1845, 27, 197.

99. J.G. Gentile, «О так называемых гипероксидах Броди (Brodie) - органических кислотных радикалах». *J. Prakt. Chem.*, 1865, 96, 305-6.

100. A. de la Rive, «О вибрационных движениях, которые определяют в органах либо передачу электрических токов или их внешнее воздействие. Постскрипtum». *C.R. Hebd. . Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1845, 20, 1287-1291.

101. R.F. Marchand, «Об озоне», *Ann. Phys. Chem.* 1846, 67, 143-4.

102. L. von Babo, «Вклад в изучение озона». *Ann. Chem. Pharm. II Supp.*, 1863, 265-97.

103. C.F. Schönbein, «О природе озона», *Ann. Phys. Chem.*, 1846, 67, 78-83.

104. A.W. Williamson, «Некоторые тесты на озону», *Ann. Chem. Pharm.*, 1845, 54, 127-33; также: *Philos. Mag.* III, 1845, 27, 372.

105. M. Baumert, «О новом оксиде водорода и его отношении к озону», *Quart. Rev. Chem. Soc.*, London, 1853, 6, 169-75; также: *J. Prakt. Chem.*, 1853, 59, 350; *Ann. Phys. Chem.*, 1853, 89, 38.

106. M. Baumert, «К вопросу об озоне». *Ann. Phys. Chem.*, 1856, 99, 88–94; также: *Ann. Chem. Pharm.*, 1857, 101, 88; *J. Prakt. Chem.*, 1857, 70, 446.

107. J.L. Soret, «О получении озона электролизом и о природе этого продукта» *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, Ser. C, 1863, 56, 390-3; также: *J. Prakt. Chem.*, 1863, 90, 216.

108. Thomas Sperry Hunt, 1826–1882. С 1847-72 химик и минеролог в Геологической службе Канады, одновременно с 1856-62 профессор химии в Университете Квебека и с 1862 по 1867 год в Университете Монреаля. С 1872-78 профессор геологии в Техническом институте в Бостоне, затем в 1878 году в Монреале. С 1859 член Королевского общества, Лондон.

109. T.S. Hunt, «Об аномалиях в атомных объемах серы и азота, с замечаниями по Химической классификации и Теории бинарных молекул М. Лорана». *Am. J. Sci. Arts.*, 1848, 56, 170-8.

110. W. Odling, Руководство по химии, Longman, Green, Longman, and Roberts, London, 1861, часть I, 94.

111. Rudolph Julius Emanuel Clausius, 1822–1888. Профессор физики в Политехническом институте Цюриха с 1855 и в Университете в Цюрихе с 1857; в 1867 году он переехал в Вюрцбург, а в 1869 году в Бонн.

112. R. Clausius, «О природе озона», *Ann. Phys. Chem.*, 1858, 103, 644–652; также: R. Clausius: «О разнице между активным кислородом и обычным кислородом». *Ann. Phys. Chem.* [4], 1864, 1, 499–500; *Ann. Phys. Chem.*, 1864, 121, 250; R. Clausius, «История озона», *Ann. Phys. Chem.*, 1870, 136, 102-5.

113. C. Schönbein, «О природе и названии озон». *J. Prakt. Chem.*, 1852, 56, 343: «я ограниченный или достаточно самонадеянный человек, чтобы быть правым, сомневаясь в догмах нашего сегодняшнего атомизма».

114. C.F. Schönbein, «Об атомном весе озона». *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1851, 10, 21-2; т. C.F. Schönbein: «Имеет ли озон атомный вес, отличный от кислорода?» *J. Prakt. Chem.*, 1851, 53, 248-51.

115. G. Osann, «Попробуйте определить атомный вес озона». *Ann. Phys. Chem.*, 1849, 78, 98–100.

116. L. von Babo and A. Claus, «Об объеме озона». *Ann. Chem. Pharm.*, II Supp., 1863, 297–305; L. von Babo, «Вклад в изучение озона». *Ann. Chem. Pharm.*, II Supp., 1863, 265–296.

117. J.L. Soret, «Об объемных отношениях озона». *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, Ser. C, 1863, 57, 604-9; также: *Ann. Phys. Chem.*, 1864, 121, 268–283; *Ann. Chem. Pharm.*, 1864, 130, 95.

118. H. Meidinger, «О появлении озона и перекиси водорода при электролизе серной кислоты». *Quart. J. Chem. Soc.*, London, 1854-6, 251-5.

119. J.L. Soret, «Сюрпризы в области озона», R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1865, 61, 941.

120. J.L. Soret, «Исследование плотности озона». C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1867, 64, 904-8; также: Ann. Chim. Phys. [4], 1868, 13, 257. Для ответа на критику Вольфенштейна (Ann. Phys. Chem., 1870, 139, 320-9.), см. J.L. Soret, «Комментарии к Трактату г-на О. Вольфенштейна о стесненности (die Dichtigkeit) озона». Ann. Phys. Chem., 1870, 141, 294-9.

121. Видимо, ничего из этих экспериментов не получалось, поскольку дальнейшая ссылка на них не приводилась.

122. C.F. Schönbein, «Некоторые комментарии о присутствии озона в атмосферном воздухе и роль, которую он играет в процессах медленного окисления». Ann. Phys. Chem., 1845, 65, 69, 161–173.

123. C.F. Schönbein, «О ливневой воде», Ber. Verh. Nat. Ges. Basel, 1847, 7, 3.

124. Поставлено Buchbinder Burgy в Базеле, стоимость 1 флорин, 12 крон. Эта сумма была приблизительно равна 1,8 франка в середине 19 века.

125. A. de Berigny, «Исследования и практические наблюдения с использованием озонметрической бумаги, Ann. Soc. Meteorol. Paris, 1857, 5, 149-56; «Хроматическая шкала для озонметрии». Ann. Soc. Meteorol. Paris, 1858, 6, 25-9.

126. G. Osann, «Описание озонметра», J. Prakt. Chem., 1853, 58, 92-5.

127. T. Andrews, «О веществах, содержащихся в атмосфере, и реакции йодистого калия с озоном». Ann. Chim. Phys. [4], 1868, 13, 474-7.

128. F. Karlinski, «Первые результаты озонметрических наблюдений в Кракове». Ann. Phys. Chem., 1854, 93, 627-8.

129. A. de Berigny, «Наблюдения, сделанные в метеорологической обсерватории в Версале с так называемой озонметрической бумагой М. Шёнбейна (де Бале), в августе 1855 года, в 6 часов утра, в полдень, 6 часов вечера и в полночь», C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1855, 41, 426ff; «озонметрические наблюдения с бумагой Шёнбейна, около казарм SaintCloud (с 6 октября по 5 ноября 1855 г. » C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1856, 42, 1115-18; «Четыре года озонметрии», C.P. Хебд. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1858, 46, 237-9; «Подведение итогов девяти лет озонметрических наблюдений и замечания по этому вопросу». C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1864, 60, 904-9.

130. Silvestri, «Озонметрические исследования, проведенные в Пизе», C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1861, 63, 247-9.

131. P. Santa, «Изменчивость свойств атмосферного воздуха», C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C 1864, 58, 1158-9.

132. A. Poye, «Описание озонграфа и актинографа, которые должны записывать содержание озона в атмосфере от получаса до часа по химическому воздействию света на окружающую среду», C.R. Hebd. Акад сессий. Sci., Ser. C, 1865, 61, 1107; см. также C.R. Hebd. Acad. Sci., Ser.C, 1867, 65, 708-12.

133. Andre Poye. Основатель и директор физико-метрологической обсерватории в Гаване; позже жил в Париже.

134. T. Voeckerel, «Озон как элемент метеорологический», *Ann. Chim. Phys.* [4], 1865, 6, 235-48.

135. Andre Poye, «Озонометрические наблюдения», *C.R. Weekly. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1865, 61, 937-9; E. Fremy, «Замечания г-на Фрэми, касающиеся неучтенных моментов в атмосферной озонометрии», *"C.R. Weekly. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1865, 61, 939-41; C. Cloëz, «Наблюдения и опыт использования йодид калия в качестве озонирующего реагента», *C.R. Weekly. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1856, 43, 38-41; C. Cloëz, «Ответ на возражения, сделанные ему M. Vineau и M. Scoutetten», *"C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1856, 43, 762-3; A. Houzeau, «Наблюдения с помощью так называемой озонометрической бумаги и демонстрация нового аналитического метода для обнаружения и измерения озона», *Ann. Soc. Meteorol. Paris*, 1857, 5, 43-53; A. Houzeau, «Новый метод для обнаружения и измерения озона (ароматный кислород, зарождающийся кислород)» *Ann. Chim. Phys.* [3], 1863, 67, 466-84.

136. H. Scoutetten, «Записка в ответ на комментарии представленные M. Chevreul от имени M. Клоэза в Заседание Академии 20 октября 1856 г.» *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1856, 43, 863-4; A. Vineau, «Наблюдения за озоном, представленные по случаю недавнего сообщения M. Cloëz», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1856, 43, 162-3; Ch. Sainte-Claire Deville, «Замечания к записке Houzeau, сообщенные на последней встрече, и касающиеся атмосферного озона», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C.*, 1865, 61, 1150-2.

137. Например, E.J. Lowe, «Новый озоновый прибор и тест-листы» *Proc. R. Soc., London*, 1860, 10, 531-4.

138. A. Marengo, H. Gouget, P. Nedelec, J.-P Pages, and J. Karcher, «Свидетельство долгосрочного увеличения тропосферного озона из серии данных du Midi: Последствия: положительное радиационное воздействие», *J. Geophys. Res.*, 1994, 99, 16617-16632.

139. C.F. Schönbein, (без названия), *Ber. Verh. Nat. Ges. Basel*, 1849, 8, 4-5.

140. Например: M. Wolf, «Изменения озона сами по себе и в связи с вариациями гигиенических условий в месте наблюдения, " *Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1855, 40, 419-20; «Атмосферный озон: его влияние на здоровье страны», *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1856, 42, 944-5. Вольф был директором обсерватории в Берне.

141. C.F. Schünbein, «О некоторых вторичных физиологических эффектах, производимых атмосферным электричеством», *Med. Chir. Trans.*, 1851, 34, 205-20. Взято из «Здоровье человека, эффекты загрязнения воздуха» L.J. Folinsbee в *Environmental Health Perspectives.*, 1993, 100, 45.

142. C.F. Schönbein, «О различных состояниях кислорода», *Philos. Mag* IV, 1858, 15, 24-27.

143. Среди прочего: C.F. Schönbein, «О химической поляризации кислорода», J. Prakt. Chem., 1857, 78, 63–88; «О связи каталитических явлений с аллотропией», Philos. Mag IV, 1857, 13, 248-61, 440-52; «Дальнейшие наблюдения за аллотропными модификациями кислорода и сложной природой хлора, брома и т. д.», Philos. Mag IV, 1858, 16, 178-82; «О поляризации кислорода», Philos. Mag IV, 1859, 18, 510; «Об изоляции антозона», Philos. Mag IV, 1861, 21, 88; «Вклад в более широкое знание кислорода» J. Prakt. Chem., 1861, 83, 86; «О нитрификации. II. О поведении трех модификаций кислорода до нитритов», J. Prakt. Chem., 1861, 84, 193; Philos. Mag IV, 1862, 23, 446; J. Prakt. Chem., 1862, 86, 65, 80

144. K.E. von Schafhaeutl, «Через реку Синяя Вонь из Фельзендорфа в Верхнем Пфальце (Ueber den blauen Stinkfluss von Wölsendorf in der Oberpfalz)», J. Prakt. Chem., 1859, 66, 129–136; Schroetter «Существование озона в минеральном царстве», Ann. Chim. Phys. [3], 1861, 62, 112-13; C.F. Schönbein, "UeberdenmuthmasslichenZusammenhangderAntozonhaltigkeit des Wölsendorfer Flusspathes mit dem darin enthaltenen blauen Farbstoffe", J. Prakt. Chem., 1863, 89, 7–14; C.F. Schönbein, «Красители по счастливой случайности», J. Prakt. Chem., 1867, 100, 58–62.

145. Georg C.F. Meissner, профессор физиологии, Гёттинген.

146. G. Meissner, Исследования кислорода, Ганновер, 1863.

147. S.W. Johnson, «Аннотация исследований профессором Мейснером кислорода, озона и антозона», часть I, Am. J. Sci. Arts, 1864, 87, 325-35; Часть II, Am. J. Sci Arts, 1864, 88, 18–28. G.F. Barker «Автореферат второй серии исследований профессора Мейснера по электрификации кислорода», Am. J. Sci. Arts, 1870, 100, 213–223.

148. L. von Babo, «Помимо озона электричество также генерирует так называемый антозон?» Ссылка 116, С. 291-6.

149. C. Weltzien, «О перекиси водорода и озоне», Ann Chem. Pharm., 1866, 138, 129-64; также: «О поляризации кислорода, озонидов и антозонидов», Ann. Chim. Phys. [3], 1860, 59, 105-10.

150. C. Engler and O. Nasse, «Озон и антозон», Ann. Chem. Pharm., 1870, 154, 215–237.

151. Carl Oswald Viktor Engler, 1842–1925. С 1876 года профессор в Галле, в 1887 году переехал в Карлсруэ; куратор Совета по экспертизе продуктов питания; Член Парламента, 1887-90.

152. Otto Johann Friedrich Nasse, доктор медицины, Марбург, 1839–1903 г. В Галле до 1880 г., затем профессор фармакологии и физиологической химии в Ростокке.

153. A.R. Leeds, «История антозона и пероксида водорода», Ann. N.Y. Acad. Sci., 1879, 1, 405–417.

154. C.F. Franks, Polywater, MIT Press, Кембридж, М., 1981, 170.

155. C.F. Schönbein, «О совместном влиянии света и окислителей некоторых веществ на кислород», Philos. Mag IV, 1851, 2, 22; также: J. Prakt. Chem., 1851, 54, 65; J. Prakt. Chem., 1850, 51, 267.

156. См., например, A. Houzeau, «Об отсутствии свободного озона в насыщенном кислородом скипидаре», *J. Prakt. Chem.*, 1860, 81, 117-19; C.F. Schönbein, «О растворении кислорода в скипидаре», *J. Prakt. Chem.*, 1851, 52, 183.

157. Gottfried Wilhelm Osann, 1797–1866. Профессор химии и фармацевтики в Дерпте, а затем профессор физики и химии в Вюрцбурге.

158. G. Osann, «О замечательных химических свойствах кислорода и газообразного водорода, которые удаляются гальваническими средствами». *J. Prakt. Chem.*, 1855, 66, 102–117.

159. G. Osann, «Относительно озонного водорода», *Ann. Phys. Chem.*, 1856, 98, 181-3; «Новые попытки получить озонный водород» *Ann. Phys. Chem.*, 1857, 71, 355; «Об озонном водороде: Ответ», *Ann. Phys. Chem.*, 1859, 106, 326-8; «О озоне, водороде и озон-кислороде», *J. Prakt. Chem.*, 1860, 81, 20–29; «О озоне, кислороде и водороде», *J. Prakt. Chem.*, 1864, 92, 20; «О жидкости, содержащей озон-водород», *J. Prakt. Chem.*, 1864, 92, 31; «Ответ на возражения против моего исследования озонводорода», *J. Prakt. Chem.*, 1864, 92, 210–213.

160. e.g., G. Magnus, «О прямом и непрямом разложении гальваническим током». *Ann. Phys. Chem.*, 1858, 104, 555–556.

161. W.B. Jensen, «Что случилось с зарождающимся кислородом?» *Bull. Hist. Chem.*, 1990, 6, 26–36.

Об авторе

Mordecai B. Rubin – заслуженный профессор химии в отделении химии, Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль 32000. Выход на пенсию как в постоянный творческий отпуск. Основной интерес в течение многих лет был связан с органической фотохимией. В молодости, много лет назад, он разработал аппарат для маломасштабного озонлиза, который был назван озонатором Рубина (Rubin ozonator).

Корню, Мари-Альфред

Marie Alfred Cornu, 6 марта 1841, Орлеан – 12 апреля 1902, Роморантин



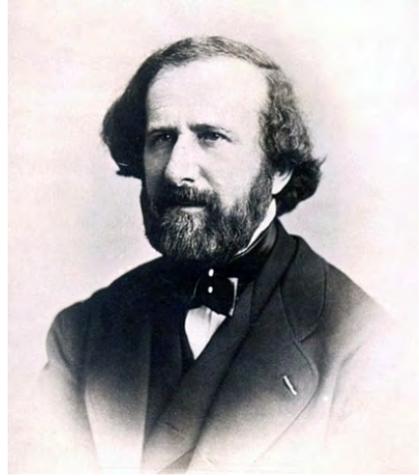
Мари-Альфред Корню родился 6 марта 1841 года в Джатонефе, недалеко от Орлеана. Он был отправлен в лицей в Орлеане, а в 1860 году поступил в Политехническую школу, а два года спустя – в школу горняков (Ecole des Mines). Он закончил её в 1866 году, и в следующем году, в возрасте 26 лет, был избран профессором физики в Политехнической школе. Его самые ранние научные исследования, результаты которых были переданы в Академию наук в 1863–65 гг., были связаны с изучением «Отражения света от металлических поверхностей» и подобных объектов. Вскоре после этого он завершил свои исследования «Скорости света», существенно усовершенствовав метод

Физо (Fizeau) (по определению скорости света в движущихся средах (телах), осуществлённый в 1851 году) и проверив его путём наблюдений в двух пунктах – Политехнической школе и станции в Монт-Валери, расположенных на расстоянии шести с половиной миль друг от друга. Желательность переопределения скорости света с максимальной точностью стала важной из-за её связи с солнечным параллаксом, о котором тогда думали астрономы в связи с приближающимся прохождением Венеры (на минимальном расстоянии от Земли).



Политехническая школа

В начале 1874 г. по предложению Леверье (Le Verrier) и Физо Совет парижской Обсерватории попросил Корню сделать это переопределение. Он выбрал террасу Обсерватории как одну точку наблюдения и установил на ней телескоп с апертурой в 15 дюймов и фокусным расстоянием в 30 футов для направления луча света на зеркало, установленное на башне в Монтлери (Montlhery), находящемся на расстоянии около 14 миль, и отражавшем свет обратно. Зубчатое колесо, которое измеряло время пролёта света до Монтлери и обратно, делало 1600 оборотов в минуту, что обеспечивало поворот колеса на



Физо (1819–1896)

21 зубец за время прохождения света до Монтлери и обратно. В качестве среднего значения многих экспериментов он обнаружил, что скорость света в вакууме составляет 186700 миль в секунду, что, возможно, это стоит отметить, даёт в сочетании с постоянной абберации в $20,52''$, величину $8,77''$ для солнечного параллакса (напомним, что под солнечным параллаксом понимается угол, под которым со среднего расстояния Солнца виден экваториальный радиус Земли. До 1964 года солнечный параллакс являлся фундаментальной астрономической постоянной и считался равным $8,80''$). Интересный отчёт с описанием метода Корню и его результатов приводится в Nature, от 4-го февраля 1875 г.

Между 1870 и 1880 годами, вместе с М. Байли (M. Baille), Корню сделал несколько определений средней плотности Земли. Они использовали метод торсионного баланса. Идея была разработана Мичеллом (Michell) и впервые применена Кавендишем (Cavendish).

Аппарат, установленный в подвале Политехнической школы, отличался от того, который использовали их предшественники некоторыми особенностями, которые заключались в использовании гораздо меньших притягивающих масс, а также полых сфер, наполненных ртутью, которую можно перекачивать из одной сферы в другую, избегая таким образом трудностей, связанных с движением тяжёлых твёрдых масс. В июле и августе 1872 г. они получили результат 5,56, а спустя год 5,50, причём предыдущий результат считался лучшим.

В 1878 году они снова получили результат 5,56, и, подчеркивая стабильность аппарата, утверждали, что время поворота балансира не изменялось от 408 секунд более, чем на один или две десятых секунды в год. Наиболее позднее значение, полученное К.В.Бойсом (C.V.Boys), в 1894 г. с использование кварцевых волокон составляет 5,527.



Кольбер представляет членов французской академии наук Людовику XIV



Королевское общество

Можно лишь вкратце описать результаты наиболее важных спектроскопических исследований Корню. В 1878 и 1879 годах он предоставил свои статьи, касающиеся влияния атмосферного поглощения на ультрафиолетовый конец спектра, во французскую Академию наук (Academie des Scierpes) и английское Королевское общество (the Royal Society), Он показал, что у поверхности Земли невозможно

получить солнечный спектр, ниже некоторого порога, который он определил равным 2930 нм. Он также вывел формулу для этого порога, определяющую его зависимость от высоты Солнца и высоты наблюдателя над на уровнем моря. Он также доказал, что поглощение вызвано кислородом и азотом атмосферы, а не водяным паром или пылью. Он подтвердил свою формулу экспериментально, показав, что тройная линия алюминия с длиной волны 1860 нм поглощается четырьмя метрами воздуха.

В 1886 году Корню сделал серию наблюдений и измерений длины волн атмосферных и солнечных линий, которые возникают в полосах Ангстрема а, В и А, а также вблизи D. Его метод различения солнечных и теллурических линий заключался в том, чтобы направить на щель спектроскопа изображение двух лимбов Солнца в быстрой последовательности. Солнечные линии, таким образом, из-за вращения Солнца смещались в фиолетовую и красную область, в то время как атмосферные линии оставались неподвижными.

В 1886 году, через год после того, как Бальмер (Balmer) дал свою хорошо известную формулу для длин волн водородных линий, Корню тщательно определил их длины волн, которые до того времени были известны только в звёздных спектрах Хаггинса (Huggins) и Фогеля (Vogel). В 1885 г., наблюдая за спектрами алюминия и таллия, он пришёл к выводу, что в спектрах металлов есть серии линий, которые подчиняются тому же закону, что и водородные линии Бальмера, и что линии, которые образуют серию, легко могут быть хорошо известны.

Корню опубликовал карты ультрафиолетовой части солнечного спектра, в продолжение Ангстрема, выполненные с большой точностью. Однако они представлены не в форме таблиц, поэтому в настоящее время таблицы Роуланда (Rowland) представляются более полезными.

Корню исследовал также ультрафиолетовые спектры многих металлов.

Когда в 1876 году была открыта звезда Nova Cygni, Корню был первым, кто исследовал её спектр. Поскольку он использовал высокодисперсионную технику, он получил только спектр излучения. Он измерил длины волн всех ярких линий, шесть из которых он идентифицировал как C, D3, b, F, H γ и линию короны.

По случаю прохождения Венеры в 1874 г., и позже, по просьбе Совета Обсерватории Парижа, он рассмотрел, каким образом объекты, доступные для визуального наблюдения, можно исследовать с помощью фотографии. Возвращаясь к идее сэра Джона Гершеля (John Herschel) он показал, что разделение линз на расстояние, превышающее 1½ процента фокусного расстояния, преобразует ахроматизм, принятый для видимого света, в таковой для фотографии. Он применил свой метод для получения фотографий Луны с использованием большого предметного стакана в парижской обсерватории и получил отличные результаты. Интересно отметить, что он использовал прозрачную коллодиевую плёнку для наведения на точку на поверхности луны. Когда началось картирование звёздного неба, Корню был одним из делегатов, назначенных французской Академией наук для участия в астрографических конгрессах.



Бальмер (1825–1898)



Гершель (1792–1871)

Мемуары, которые Корню передал в Академию наук, являются образцами ясного изложения мысли. Его лекции и выступления отличались своей ясностью и восхитительным стилем. В Англии он несколько раз читал лекции в Королевском Институте, а в 1899 году он прочитал Реде лекцию в Кембридже по волновой теории света.



Медаль Румфорда



Королевское астрономическое общество

Роль его научных исследований была оценена как во Франции, так и за рубежом. В 1878 году он получил премию Лаказе (Lacaze) Академии наук, а также медаль Румфорда (Rumford) Королевского общества. В 1896 году он стал президентом Academie des Sciences. В 1886 году он был назначен в Бюро Долгот (Bureau des Longitudes) Королевского общества Великобритании в 1884; доктора наук (Hon. Sc. D.) он получил в Кембридже в 1899 г. Он был избран членом Королевского астрономического общества в 1890 г.

Корню продолжал выполнять свои обязанности в Политехнической школе и занимался своей обычной научной работой до Пасхи. Он уехал из Парижа вскоре после этого, по-видимому, в отличном состоянии здоровья, чтобы провести короткий отпуск в Орлеане. Он умер 12 апреля 1902 года после очень непродолжительной болезни.

У Корню было много друзей, как в Англии, так и во Франции, которые почувствовали, что его смерть стала не только личной потерей, но и в не меньшей степени – потерей для науки.

Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Volume 63, Issue 4, February 1903, Pages 201–204, <https://doi.org/10.1093/mnras/63.4.201>

Варбург, Эмиль

Emil Gabriel Warburg, Альтона, 9 марта 1846 г. – Байройт, 28 июля 1931 г.



Prof. Dr. Warburg



Гейдельбергский университет

Варбург, происходивший из богатой семьи, вырос в Альтоне и посещал городскую гуманистическую гимназию Кристианеум (Christianeum) в Гамбурге – это знаменитая бывшая «латинская школа» (нем. Lateinschule), основанная в 1738 году королем Дании Кристианом VI, где он почти также интересовался языками, как и математикой. Его музыкальным образованием не пренебрегли, и он стал хорошим пианистом.

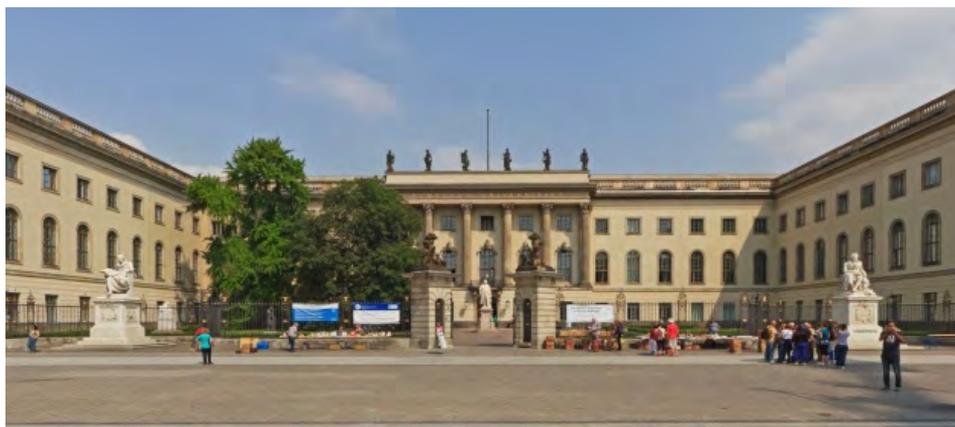


Christianeum

В 1863 году, в возрасте семнадцати лет, Варбург начал изучать естественные науки в Гейдельбергском университете, который, благодаря присутствию Кирхгофа и Бунзена на его факультете, давал отличные знания по физике и химии. Варбург был настолько впечатлен «великолепной» (vollendet schöner) лекцией Кирхгофа по экспериментальной физике, что решил сменить специализацию с химии на физику.

После четырёх семестров в Гейдельберге Варбург перешёл в Берлинский университет. Он получил

там докторскую степень и квалификацию лектора, оставаясь там до тех пор, пока ему не предложили стать профессором. В этот период Густав Магнус (немецкий физик и химик. Член Берлинской академии наук, иностранный член Лондонского королевского общества, член-корреспондент Петербургской академии наук, Парижской академии наук) привлёк многих молодых физиков в свою лабораторию в Берлине, единственную в Германии, помимо лаборатории Франца Неймана в Кёнигсберге. Варбург вскоре подружился с помощником Магнуса, Августом Кундтом; и они остались друзьями даже после того, как Кундт уехал в 1868 году, чтобы стать профессором Цюрихского политехникума.



Берлинский университет

Находясь в Берлине, Варбург написал ряд работ, большинство из которых посвящено колебательным задачам, включая его латинскую диссертацию. «*De systematis corporum vibrantium*» (1867 г.). В его докторской диссертации, «*Über den Ausfluss des Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren*» (1870) («О выделении ртути из стеклянных капиллярных трубок») Варбург сообщил о своём открытии, что между стеклом и ртутью нет скольжения. Он часто возвращался к проблемам скольжения. Варбург оставался приват-доцентом всего два года: в 1872 году он и Кундт были приглашены в недавно основанный университет Кайзера Вильгельма в Страсбурге. Кундт, который привёл с собой своего ассистента Вильгельма Рентгена из Вюрцбурга, был назначен полным профессором, а Варбург – экстраординарным профессором (т.е. профессором без должности).

В Страсбурге Варбург и Кундт совместно работали над исследованиями по кинетической теории газов. В 1875 году они представили убедительное экспериментальное подтверждение того, что Максвелл вывел теоретически: внутреннее трение и теплопроводность газа не зависят от давления, пока средний пробег молекул мал по сравнению с размерами сосуда. Они распространили свои исследования на очень разреженные газы и теорети-

чески вывели существование измеримого скольжения и скачка температуры у стенки. Они также экспериментально продемонстрировали существование измеримого скольжения. Их второе предсказание, однако, не было подтверждено примерно до конца века, вплоть до эксперимента, проведённого по предложению Варбурга в Берлине Марианом Смолуховским и Эрнстом Герке. Во втором совместном исследовании (1876 г.) Кундт и Варбург показали, что при постоянных давлении и объёме удельная теплоёмкость одноатомных газов имеет значение $5/3$, предсказываемого теорией.

Объяснение теоретических соотношений в этих двух статьях было дано Варбургом, как это видно из письма, приведённого Джеймсом Франком. В нём Кундт запрашивает у Варбурга информацию по теории вопроса и пишет, что, поскольку Варбург разработал все идеи о скольжении и рассчитал теплопроводность, он должен помочь «совершенно обычному физику-экспериментатору» (*ganz gemeinen Experimentalphysiker*) выйти из ситуации. Эйнштейн считал совместные работы Варбурга и Кундта очень важными для кинетической теории газов. Он писал в 1922 году:

«Это был первый случай, когда на основе молекулярной теории тепла было предсказано новое явление – явление, которое нельзя объяснить с помощью закона о непрерывности материи. Если бы энергетики в конце девятнадцатого века в достаточной мере оценили эти аргументы, им было бы очень трудно поставить под сомнение глубокую обоснованность молекулярной теории».

Сотрудничество с Кундтом закончилось в 1876 году, когда Варбург стал профессором Фрайбургского Университета в Бресгау (Основан во Фрайбурге 21 сентября 1457 года эрцгерцогом Австрии Альбрехтом VI), где он был единственным физиком на факультете до 1895 года. Во Фрайбурге он продолжил исследования кинетической теории газа. Из теории следовало, что коэффициент трения не зависит от давления. Он проверил это положение с помощью угольной кислоты при высоких плотностях и обнаружил, что основные положения теории верны. Никогда не теряя интереса к этой теме, он поощрял своих студентов работать над ней и сам опубликовал два подробных отчёта по ней. Первый, *Über die kinetische Theorie der Gase* (О кинетической теории газов) (1901), показывает, что овладел искусством хорошей научной популяризации. Второй, *Über Wärmeleitung und andere ausgleichende Vorgänge* (О теплопроводности и других процессах) (1924), по сути, представляет собой итог полувековых исследований по этому вопросу.



Фрайбургский университет

Варбург также провёл во Фрайбурге исследования по многим другим темам. Его исследование магнитных свойств твёрдых тел привело в 1881 году к одному из самых прекрасных результатов: экспериментальному открытию и теоретической интерпретации гистерезиса в циклическом намагничивании ферромагнитных материалов. Варбург также посвятил годы изучению электропроводности твёрдых тел, жидкостей и газов; его усилия увенчались многими открытиями в этой области. Так, например, он установил, что в кварце проводимость в 100 раз больше в направлении оси, чем в направлении, перпендикулярном ей. Ещё одним интересным открытием стала электролитическая миграция ионов магния и лития через стекло. Дрейф электролитических примесей к электродам приобрёл значение для электроочистки. Открытие Варбургом катодного падения позволило ему сделать важные выводы в своём исследовании газовых разрядов. Он понял значение катодного падения для напряжения пробоя и измерил эту характеристическую величину для многих газов.

Работы Варбурга по газовому разряду вскоре привлекли внимание других ученых. В своей неопубликованной автобиографии Филипп Ленард (немецкий физик, лауреат Нобелевской премии) рассказывает, что Генрих Герц считал Варбурга ведущим специалистом по электрическим разрядам в разреженных газах. Мнение Герца, которое через Ленарда дошло до влиятельного Фридриха Теодора Альтхофа в министерстве образования, несомненно, способствовало приглашению Варбурга в Берлин.

Остается упомянуть два события периода Варбурга во Фрайбурге: открытие нового физического института в 1891 году и публикацию его *Lehrbuch der Experimentalphysik* (Учебник по экспериментальной физике) (1893). Этот точный и лаконичный учебник было нелегко читать, но, тем не менее, он имел большой успех. В возрасте восьмидесяти трёх лет Варбург подготовил его двадцать первое и двадцать второе издания.

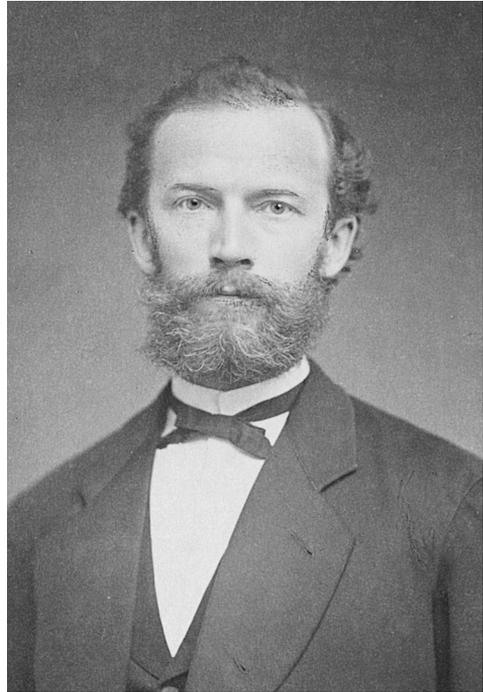
В 1895 году Варбург сменил Кундта на посту профессора экспериментальной физики в Берлинском университете. Тем самым он получил «самую выдающуюся кафедру физики в Германии» и стал очень близким соратником Макса Планка. Он продолжал работать над своими исследовательскими проектами, заручившись помощью многих своих учеников. Продолжая исследования газовых разрядов, в 1897 году он начал изучение искровых и точечных разрядов и связанных с ними образований озона. По словам Джеймса Франка, исследования Варбурга точечных разрядов легли в основу экспериментов, которые Дж. Франк и Густав Людвиг Герц провели по столкновению электронов.

Десять лет Варбурга в качестве директора Берлинского физического института были самыми блестящими в его педагогической карьере. Многие приехавшие туда студенты составляли так называемую «школу Варбурга» по экспериментальной физике. Интенсивная программа исследований, проведённых им и его учениками, отражена в 220 публикациях, изданных в ин-

ституте за время его работы. Более того, Франк подсчитал, что в 1930 году примерно пятая часть профессоров экспериментальной физики в немецких университетах и колледжах училась у Варбурга. Среди последних был его сын Отто Генрих (1883–1970), который в 1930 году стал директором Института клеточной физиологии кайзера Вильгельма (ныне Макса Планка) и получил Нобелевскую премию по физиологии и медицине в 1931 году.

Преподавательская деятельность Варбурга включала еженедельный коллоквиум для профессоров и студентов, который проводился в библиотеке института Фридриха Кольрауша, в то время президента *Physikalisch-Technis Reichsanstalt* (Физико-технический институт). Помимо преподавания, Варбург вносил свой вклад в науку, активно участвуя в научных организациях. В 1897 году он был избран председателем Берлинского физического общества, а в 1899 году возглавил Немецкое физическое общество вплоть до 1905 года. В 1905 году Варбург покинул Берлинский университет и сменил Кольрауша в физико-техническом институте. Под руководством Варбурга была упорядочена организация института и устранено дублирование усилий. В то же время в нём было создано несколько новых институтов, в том числе лаборатория радиоактивности (1912 г.), в которой Ганс Гейгер разработал свой *Spitzenzähler* (или точечный счетчик). Кроме того, были выделены средства для приглашённых исследователей, в том числе Эйнштейна и де Хааса, когда они открыли названный в их честь гиромагнитный эффект (1914–1915).

Темпы исследований Варбурга не уменьшились с его переходом в Имперский физико-технический институт. Он продолжал исследования то-



Кольрауш (1840–1910)



Физико-технический институт

чечных разрядов и одновременно (с 1906 г.) проводил фотохимические исследования, которые занимали его незадолго до смерти. Он был одним из основоположников количественной фотохимии и подтвердил фундаментальный закон квантовой природы света, сформулированный Эйнштейном. Кроме того, с помощью нескольких сотрудников Варбург посвятил себя задаче, особенно подходящей для Метрологического института: проведению точных измерений, предназначенных для проверки закона излучения Планка.

После выхода на пенсию в 1922 году Варбург продолжил свои фотохимические исследования в качестве независимого исследователя. Хотя ему в то время было более восьмидесяти, он написал три статьи: о тихом разряде в газах, искровом разряде и фотохимии. Он умер через несколько месяцев после своего восемьдесят пятого дня рождения.

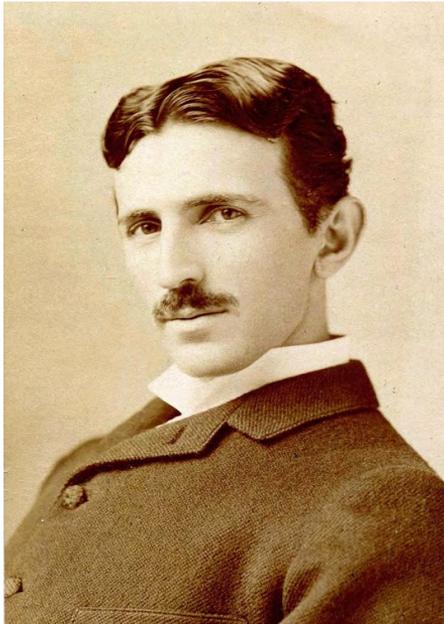
До глубокой старости Варбург внимательно и беспристрастно следил за достижениями физики. В 1913 году, вскоре после открытия эффекта Штарка, он первым исследовал его связь с теорией Бора. Разработанный им эксперимент, хотя и преждевременный, и, следовательно, неудачный, отражает его открытость и быстроту ума.

В отличие от своего современника Вильгельма Рентгена, например, Варбург так и не достиг блестящего успеха, который делает учёного известным далеко за пределами своего круга. Тем не менее, он добился множества важных результатов, которые теперь являются частью базовых физических знаний; и он смог научить многих студентов методам интенсивного научного исследования.

Эмиль Варбург умер 28 июля 1931 года в возрасте 85 лет. Похоронен на городском кладбище в Байройте.

Тесла, Никола

Nikola Tesla; 10 июля 1856, Смилян, Госпич, Австрийская империя – 7 января 1943, Нью-Йорк, США



Тесла родился в семье сербов в горной деревне, которая тогда была частью Австро-Венгрии. Его отец, Милутин Тесла, был священником сербской православной церкви, а его мать, Джука Мандич, хотя и неграмотная, была искусным изобретателем домашнего и сельскохозяйственного инвентаря. Сам Тесла должен был стать священником, но рано развил вкус к математике и естествознанию. Когда ему было семь лет, семья переехала в Госпич, где он окончил гимназию и реальное училище. Затем он поступил в высшее реальное училище в Карловаце и после его окончания убедил отца разрешить ему поступить в Джоаннеум (Joanneum), политехнический колледж в Граце, Австрия.



Joanneum

Во время учёбы в Граце внимание Теслы впервые привлекли проблемы асинхронного двигателя. Его наблюдение того, как динамо-машина Gramme, которая использовалась в качестве двигателя на демонстрации в классе, сильно искрила между своим коммутатором и щётками, привело его к предположению, что можно разработать двигатель без коммутатора –

идею, за которую профессор высмеял его. Не смутившись, Тесла продолжил развивать идею. В 1879 году он покинул Грац, чтобы поступить в Пражский университет, но покинул его, не получив учёной степени, когда умер его отец. Затем он работал на нескольких должностях; в 1881 году он отправился в Будапешт, чтобы работать там в новой телефонной компании. За год он придумал принцип вращающегося магнитного поля, на котором основаны все многофазные асинхронные двигатели. По его собственным словам, открытие было мгновенным, полным и интуитивным. Прогуливаясь по парку с другом, Энтони Сигети (Antony Szigety), Тесла стал читать отрывок из «Фауста» Гете (который он выучил наизусть), когда «... идея пришла как молния. В одно мгновение я увидел всё и нарисовал палкой на песке схемы, которые были проиллюстрированы в моих фундаментальных патентах от мая 1888 года и которые Сигети прекрасно понял». Однако прошло некоторое время, прежде чем он смог использовать своё изобретение в коммерческих целях.

В 1882 году Тесла поехал в Париж в качестве инженера компании Continental Edison. В следующем году его отправили в Страсбург для ремонта электростанции, и в то же время он построил грубый прототип своего двигателя. Таким образом, он испытал «высшее удовлетворение от того, что впервые увидел вращение, осуществляемое переменным током без коммутатора». В 1884 году он отправился в Соединённые Штаты, чтобы продвигать свой новый двигатель переменного тока. Он прибыл в Нью-Йорк с практическим знанием дюжины языков, сборником стихов, четырьмя центами и знакомством с Томасом Эдисоном. Хотя Эдисон был полностью приверженцем постоянного тока, он дал Тесле работу, и в течение года Тесла поддерживал себя, модернизируя динамо-машины постоянного тока для машиностроительного завода Эдисона. К 1885 году он оставил Эдисона и занялся разработкой и продвижением промышленных дуговых ламп. Однако он был вынужден уйти из компании, когда началось производство, и какое-то время жил в подвешенном состоянии, выполняя случайную или поденную работу. Через два года он снова встал на ноги и создал собственную лабораторию по разработке двигателя переменного тока.

К 1888 году Тесла получил патенты на целую многофазную систему динамо-машин переменного тока, трансформаторов и двигателей; права на них были куплены в том же году Джорджем Вестингаузом, и началась «битва течений». Хотя Эдисон продолжал поддерживать постоянный ток, система Теслы победила, сделав возможным первое крупномасштабное освоение Ниагарского водопада и заложив основу для всей современной электроэнергетики. В 1889 году Тесла получил американское гражданство.

В течение следующих нескольких лет Тесла работал в своих нью-йоркских лабораториях над множеством проектов. Он был очень успешным, особенно в его изобретении катушки Тесла, трансформатора с воздушным сердечником, и в его дальнейших исследованиях высокочастотных токов.

В 1891 году он читал лекцию по своим высокочастотным устройствам в Американском институте инженеров-электриков, и эта лекция в сочетании с эффектной демонстрацией этих устройств сделали его известным. Он повторил своё выступление в Европе с большим успехом и получил международную известность.

В 1893 году Всемирная выставка в Чикаго была освещена с помощью системы Tesla, и были начаты работы по установке силового оборудования на Ниагарском водопаде. В лекции-демонстрации, прочитанной в Сент-Луисе в том же году – за два года до первых экспериментов Маркони – Тесла также предсказал беспроводную связь; аппарат, который он использовал, содержал все элементы, которые были включены в радиопередатчики до появления вакуумной лампы. Несмотря на то, что он был поглощён передачей энергии на расстояние, он отверг идею передачи энергии с помощью волн Герца, которые он считал энергетически неэффективной. Таким образом, он предложил беспроводную связь посредством передачи электричества через естественные среды и, работая в Колорадо-Спрингс, штат Колорадо, в 1899–1900 годах, доказал, что Земля является проводником. В дальнейшей серии экспериментов Тесла произвёл искусственные молнии в виде вспышек в миллионы вольт и длиной до 135 футов – подвиг, которому нет равных. В своей лаборатории в Колорадо Тесла, который после смерти своей матери в 1892 году становился всё более замкнутым и эксцентричным, объявил, что он получил сигналы с чужих планет, и это заявление было встречено с некоторым скептицизмом.

Видения Теслы всегда охватывали широчайшее применение его открытий. О своей беспроводной системе он писал в 1900 году: «Я не сомневаюсь, что она окажется очень эффективной для просвещения масс, особенно в нецивилизованных странах и менее доступных регионах, и что она существенно повысит общую безопасность, комфорт и удобство, и поддержание мирных отношений». При финансовой поддержке Дж. П. Моргана он начал работу над всемирной системой связи, и в Шорхэме на Лонг-Айленде была построена 200-футовая вышка для передачи сигналов. К 1905 году, однако, Морган отказался от поддержки, и проект на этом закончился. Башня была разрушена динамитом при загадочных обстоятельствах в 1914 году.

Несмотря на то, что он продолжал пользоваться некоторой известностью, Тесла мало зарабатывал на своих изобретениях и становился всё более бедным в последние десятилетия своей жизни. Однако его имя продолжало будоражить широкую публику, поскольку он оставался источником научных пророчеств и пользовался этим в популярной прессе. Хотя он демонстрировал некоторые из своих ранних чудес – как, например, выставка его радиоуправляемой телеавтоматической лодки в Мэдисон-Сквер-Гарден в 1898 году – он стал кем-то вроде оракула в более поздние годы, не представив никаких доказательств существования мощного «луча смерти», который он предсказал в 1934 году, в свой семьдесят восьмой день рождения. Тем не

менее, Тесла продолжал изобретать устройства, имеющие коммерческую и научную ценность, но, поскольку он редко удосуживался получать патенты на свои изобретения, он получал мало прибыли.

В последние годы Тесла был полным отшельником, живя в нескольких номерах нью-йоркских отелей, в компании голубей. После смерти его бумаги и записи были изъяты Управлением по делам иностранцев; сейчас они размещены в Музее Николы Теслы в Белграде, Югославия, стране, в которой он почитается как национальный герой.

Библиография

I. Оригинальные произведения. Большая часть заметок и переписки Теслы находится в Музее Николы Теслы, Белград, Югославия. Это учреждение опубликовало на английском языке подборку исходных материалов под редакцией Леланда И. Андерсона, Никола Тесла, 1856–1943: Лекции, патенты, статьи (Белград, 1956), которые включают автобиографический очерк; другой автобиографический отрывок – «Некоторые личные воспоминания» в журнале *Scientific American* (июнь 1915 г.).

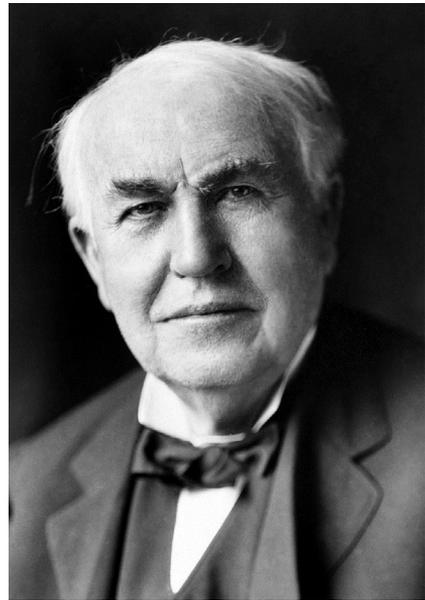
II. Средняя литература. Памятный сборник речей, произнесенных по случаю столетия со дня рождения Теслы, называется «Дань Николе Тесла: представлены в статьях, письмах, документах» (Белград, 1961). Полные биографии: Инес Хант и Ванетта В. Дрейпер, «Молния в его руке: история жизни Николы Теслы» (Денвер, 1964); и Джон Дж. О'Нил, «Блудный гений: жизнь Николы Теслы» (Нью-Йорк, 1944). Более короткие обращения включают Харадена Пратта, «Никола Тесла, 1856–1943», в *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 44 (1956), 1106–1108; и Кеннет М. Суизи, «Никола Тесла, первооткрыватель электрического века», в *"Elektrotehnick"*, 75 (1956), 786–790; и «Никола Тесла», в *Science*, 127 (1958), 1147–1159.

Kenneth M. Swezey

Эксцентричный научный гений, чьи изобретения в области электрических устройств возникали благодаря вдохновению, полученному в необыкновенных видениях паранормального характера. В отличие от большинства новаторов в области инженерии и электричества, его изобретения не требовали терпеливых экспериментов и тестирования моделей методом проб и ошибок. Идеи вспыхивали в его голове как готовые конструкции, завершённые до последних деталей и размеров компонент. Например, будучи молодым студентом, изучающим электротехнику и физику, в то время, когда концепция переменного тока считалась ошибкой типа вечного двигателя, он знал, что сможет решить эту проблему. После нескольких лет работы над проблемой он увидел её решение во всех деталях в виде двигателя переменного тока с вращающимся магнитным полем, когда он смотрел на закат солнца.

Он родился 10 июля 1856 года в деревне Смилян в австро-венгерском приграничном районе Лика (ныне Словения). Уже мальчиком он проявлял склонность к изобретательству; в возрасте девяти лет он сконструировал мотор с 16 жуками, прицепив июньских жуков к тонкому деревянному колесу. Он получил образование в начальной школе, затем четыре года в Нижнем Реальном училище, Госпич, Лика, а затем три года в Высшем Реальном училище, Карлштадт, Хорватия. Он получил высшее образование в 1873 году. Тесла четыре года учился в Политехнической школе в Граце, Австрия, изучая математику, физику и механику. После этого он два года изучал философию в Пражском университете в Богемии (ныне столица Чешской Республики).

Он начал свою карьеру изобретателя в Будапеште, Венгрия, в 1881 году. Там он сконструировал телефонный ретранслятор и занялся различными отраслями техники и производства. В 1884 году он иммигрировал в Соединённые Штаты, получив позже натурализованное гражданство. Почти год он работал на изобретателя Томаса А. Эдисона (Thomas A. Edison), на которого произвели впечатление его умение и трудолюбие, но эти два человека были диаметрально противоположны по темпераменту и методам. Тесла был провидцем, решающим проблемы в мгновение ока, тогда как Эдисон полагался на терпеливые пробы и ошибки в практических экспериментах. Тесла настаивал на превосходстве переменного тока и его приложений, в то время как Эдисон считал это тупиком и выступал за постоянный ток. Тесла расстался с Эдисоном после того, как ему пообещали 50 000 долларов за улучшение конструкции и повышение эффективности динамо-машин. Когда Тесла решил проблему и попросил денег, Эдисон сказал, что он просто пошутил. Тесла немедленно подал в отставку.



Эдисон (1847–1931)

Его зарплата в компании Эдисона была скромной. Далее последовали трудные времена, но в 1887 году его поддержали и он основал Tesla Electric Company в Нью-Йорке. Теперь он мог сконструировать машины переменного тока, которые он визуализировал ранее.

Система переменного тока Тесла позволила экономично поставлять электроэнергию на расстояния в сотни миль вместо коротких расстояний у электростанций постоянного тока Эдисона. Демонстрации Теслы произ-

вели большое впечатление на другого изобретателя, Джорджа Вестингауза (George Westinghouse) из компании Westinghouse Electric в Питтсбурге. Вестингауз заплатил Тесле 1 миллион долларов за права на его систему переменного тока, включающую около 40 патентов, с контрактом, оговаривающим дополнительную плату в размере одного доллара за каждую лошадиную силу.

Пытаясь охватить континент системой переменного тока, Westinghouse столкнулась с финансовыми трудностями; его собственные сторонники настаивали на том, чтобы он отказался от контракта с лицензией на Tesla, иначе они откажутся от поддержки. Когда Вестингауз объяснил свою проблему Тесле, тот вспомнил, как Вестингауз верил в него. Тесла великодушным жестом разорвал свой контракт, пожертвовав неуплаченными гонорами в 12 миллионов долларов.

Тесла продолжал изобретать новый аппарат, основанный на оригинальных принципах. Он отвечал за многие важные нововведения: систему преобразования и распределения электроэнергии с помощью колебательных разрядников, генераторы тока высокой частоты; катушка Тесла или трансформатор, система беспроточной ГЭС на Ниагарском водопаде водной передачи разведенных; механические генераторы и генераторы электрических колебаний; исследования и открытия в области излучения, материальных потоков и эманаций; и пропускание тока с высоким потенциалом. Одним из самых ярких его достижений было использование водной силы Ниагарского водопада. В 1895 году Westinghouse Electric Company построила гигантский гидроэлектрический объект, используя многофазную систему переменного тока Тесла.

Тесла открыл много важных новых научных направлений, но редко получал должное признание историков. Его эксперименты с электромагнитными волнами легли в основу развития радио. Он заявил, что космические лучи ответственны за радиоактивность радия, тория и урана, и предсказал, что другие вещества станут радиоактивными в результате бомбардировки космическими лучами. Таким образом, он предвосхитил основные принципы работы рентгеновского аппарата и электронного микроскопа. Работая с автоматами с беспроводным управлением, он предвосхитил создание ракет с радиоуправлением.

Неудивительно, что в его научных поисках были и белые пятна. Так, он много лет не принимал то, что деление атома может дать энергию. Он неправильно понял механизм зрения; он считал, что визуальные образы, воспринимаемые мозгом, возвращаются на сетчатку глаза и могут быть усилены или спроецированы. Тем не менее, нельзя было спутать его собственные выдающиеся способности к видению нового и связанные с ними открытия. В статье под названием «Заставьте своё воображение работать на вас» он написал:

«В детстве я страдал от особого недуга из-за появления образов, которые часто сопровождалось сильными вспышками света... Затем я начал совершать мысленные экскурсии за пределы маленького мира, который я дей-

ствительно знал. День и ночь, в воображении, я пускался в путешествия, чтобы увидеть новые места, города, страны, и я всё время старался увидеть эти воображаемые вещи очень чёткими и резкими в моём сознании. Я делал это постоянно, пока мне не исполнилось 17 лет, когда мои мысли серьёзно обратились к изобретательству. Затем, к моему удовольствию, я обнаружил, что могу визуализировать с величайшей лёгкостью. Мне не нужны были модели, рисунки или эксперименты. Всё это я мог изобразить в моей голове. Вот, вкратце, мой собственный метод: после того, как я испытал желание изобрести конкретную вещь, я могу месяцами или годами жить с этой идеей в голове. Всякий раз, когда мне что-то нравится, я брожу по дорогам своего воображения и обдумываю проблему без какой-либо заданной конструкции. Это период инкубации.

За ним следует период прямых действий. Я тщательно выбираю возможные решения рассматриваемой проблемы и постепенно сосредотачиваю своё внимание на узкой области исследования. Теперь, когда я сознательно размышляю о проблеме в её конкретных чертах, я могу начать чувствовать, что я собираюсь получить решение. И замечательно то, что если я действительно чувствую это, то я знаю, что действительно решил проблему и получу то, что мне нужно.

Ощущение настолько убедительно, как будто я уже всё решил. Я пришёл к выводу, что на данном этапе фактическое решение находится в моей голове подсознательно, хотя может пройти много времени, прежде чем я реально осознаю его полностью.

Прежде чем я нанесу набросок на бумагу, вся идея прорабатывается в уме. Я мысленно меняю конструкцию, делаю улучшения и даже управляю устройством. Даже не начертив эскиз, я могу передать размеры всех частей рабочим, и после завершения все эти части будут соответствовать, точно так же, как если бы я сделал реальные чертежи. Для меня неважно, запускаю ли я свою машину в уме или тестирую её в своей мастерской.

Изобретения, которые я задумал таким образом, всегда работали. За 30 лет не было ни единого исключения. Мой первый электродвигатель, беспроводной светильник на электронных лампах, мой газотурбинный двигатель и многие другие устройства были разработаны именно таким образом» .

Друг и биограф Теслы Джон Дж. О'Нил заявил, что Тесла «несомненно был ненормальным человеком и имел то, что известно как «психический опыт». Он категорически отрицал, что когда-либо имел подобного рода переживания, однако у него есть связанные инциденты, которые явно принадлежат к категории психических». По словам О'Нила, Тесла боялся, что признание наличия психических переживаний может привести к неправильному пониманию его как сторонника спиритуализма или теорий о том, что в жизни действует нечто иное, чем материя и энергия.

В последние годы жизни Тесла испытывал финансовые затруднения и не смог создать некоторые из своих самых амбициозных изобретений. Он

утверждал, что открыл неиссякаемый источник энергии, который можно передавать в любую точку мира без проводов и потери мощности. Он правильно предвидел, что когда-нибудь в будущем «страны смогут сражаться без армий, кораблей или пушек, используя гораздо более ужасное оружие по разрушительному действию и дальности действия у которого практически нет предела.» Считается, что Тесла открыл принцип защиты от излучения, известный под названием «луч смерти».

В 1912 году он отказался от Нобелевской премии, поскольку она должна была присуждаться совместно ему и Томасу Эдисону; вместо этого награда досталась шведскому учёному Густаву Далену.

В неопубликованной статье, озаглавленной «Величайшее достижение человека» (цитируется по биографической книге О'Нила «Блудный гений», 1968), Тесла пишет:

«Давным-давно оно [человеческое существо] осознало, что вся воспринимаемая материя происходит из первичной субстанции, заполняющей всё пространство, из Акаши (концепция индийской космологии) или светоносного эфира, на который действует животворная Прана или творческая сила, призывающая к существованию в бесконечных циклах все вещи и явления ...»

Это язык теософии или индуистской метафизики. Состояния высшего сознания Теслы, достигаемые интенсивной концентрацией и безбрачной жизнью, напоминают индуистские представления о космической энергии во вселенной, пробуждаемые в человеческом теле под именем кундалини с помощью дисциплин йоги и медитации, что приводит к расширенному сознанию и доступу к бесконечности космического разума.

Тесла умер в бедности в Нью-Йорке 7 января 1943 года. Вскоре после этого оперативники ФБР открыли сейф в его комнате и забрали документы, якобы содержащие подробности секретного изобретения, представляющего возможную ценность для войны.

Encyclopedia of Occultism and Parapsychology

Перо, Альфред

Jean-Baptiste Alfred Perot, 3 ноября 1863, Метц – 28 ноября 1925, Париж



Родился в семье военного инженера, его мать принадлежала к баронскому роду Дюфо. В 1884 году он окончил Политехническую школу в Париже, но работать над материалом для диссертации с целью получения учёной степени отправился в лабораторию Рене Блондо (René Prosper Blondot, 1849–1930) в университете Нанси. С Блондо Перо работал четыре года, защитив по итогам работы диссертацию в Париже, посвящённую точному определению термодинамических констант, необходимых для расчёта механического эквивалента теплоты. Результаты его расчётов полностью согласуются с данными Джоуля и Роуланда.

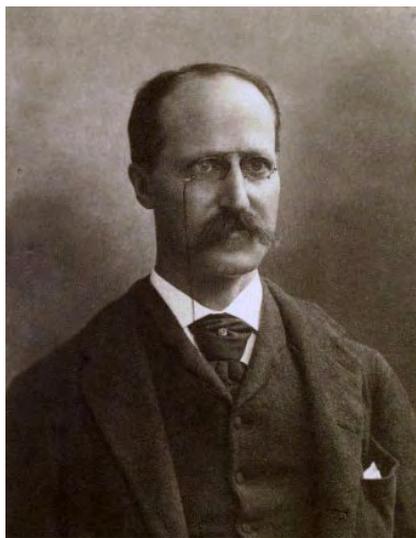


Университет Нанси



Консерватория искусств и ремёсел

За это элегантное подтверждение фундаментальных законов термодинамики он получает звание доктора наук Парижского университета в 1888 г. В том же году его назначают преподавателем в университете Марселя, где его учеником и впоследствии коллегой становится будущий известный физик Шарль Фабри, «в котором Перо снова видит начало своей научной карьеры с её неутомимой активностью, непредвзятостью, радостью физического труда, создающего своими руками аппаратуру, необходимую для научных исследований». Пока существовал их тандем, с 1894 по 1902 год, задачи были распределены так: Фабри играет роль теоретика, который проводит расчёты и строит модели, а Перо – одарённый экспериментатор, добивающийся совершенства в создании высокоточных инструментов, необходимых для работы. В 1894 году Перо был назначен профессором индустриальной электротехники, а в 1901 году стал директором Национальной лаборатории экспериментов в Консерватории искусств и ремёсел в Париже, оставив преподавание в Марселе. В 1908 году в звании профессора заменил Андре Беккереля (Antoine Henri Becquerel), занимавшего должность заведующего кафедрой физики в Политехнической школе и в том же году возглавил отдел солнечной спектроскопии в Медонской обсерватории. Во время Первой мировой войны фактически возглавлял обсерваторию и одновременно открыл на общественных началах службу рентгенографии при одной больнице, что негативно сказалось на его здоровье, поскольку он работал без должного соблюдения мер безопасности. После войны активно продолжил работу в области экспериментальной физики, продолжил также свои исследования по спектроскопии. Перо проводил как теоретические, так и экспериментальные исследования в различных



Генри Роуланд (1848–1901)

областях физики: оптике, теплоте, электричестве, спектроскопии. Известен своими попытками измерить длину световой волны с помощью кадмия, изучал скрытую теплоту испарения воды; со своим учеником Фабри в период с 1894 по 1901 год он провёл серию исследований, итогом которых стало формулирование нового метода оптической интерферометрии. В 1897 году они создали интерферометр, названный в их честь интерферометром Фабри–Перо, с помощью которого было проведено высокоточное измерение длин волн линий поглощения солнечного спектра. Это использование интерферометра в качестве спектроскопического анализатора позволило уточнить данные, по-

лученные ранее Генри Роуландом (Henry Rowland, 1848–1901). Во время войны Перо предложил несколько проектов для нужд вооружённых сил: например, конструкцию для безопасной посадки аэропланов, устройство, позволяющее осуществлять дистанционный контроль за кораблями, беспроводную телефонную связь, новую схему пеленгатора, лампу на трёх электродах. С 1920 по 1921 год Перо занимался исследованиями эффекта так называемого гравитационного красного смещения, предсказанного общей теорией относительности Альберта Эйнштейна, и на научной конференции представил первое экспериментальное доказательство его существования.

Перо умер в своём доме в Париже 28 ноября 1925 года.

Фабри, Шарль

Fabry Charles, 11 июня 1867, Марсель – 11 декабря 1945, Париж



Мари Поль Август Шарль Фабри родился в Марселе 2 июня 1867 года. Он происходил из семьи учёных: его дед был учеником Ампера в Политехнической школе; двое из его старших братьев были членами-корреспондентами французской академии наук, Евгений по геометрии, Луи по астрономии; в детстве Шарль проводил с ними ночи, наблюдая затмения спутников Юпитера. Сам он позже стал членом академии по секции общей физики.

После блестящей карьеры в Политехнической школе он получил диплом физика в 1889 году и докторскую степень по физике в 1892 г., защитив диссертацию на тему «*Theorie*

de la visibilit e et de l'orientation des franges d'interference» (Теория контрастности и ориентации интерференционных полос), что определило научное направление, которое он должен был так блестяще продолжить. После преподавания физики в нескольких лицеях он вернулся в Марсель в 1894 году в качестве главного преподавателя физики в университете под руководством Маса де Лепина (*Masc de Lepinay*) как профессор. Здесь он познакомился с Альфредом Перо, который преподавал промышленную физику, и началось их плодотворное сотрудничество в области исследований и публикации результатов, которое продолжалось до тех пор, пока Перо не был приглашен на работу в Париже; сменивший его Анри Бюиссон (*Henry Buisson*) стал в свою очередь верным другом и учеником Фабри, сотрудничая с ним в оптических исследованиях. Некролог Фабри о смерти Бюиссона по своей природе был одним из немногих сообщений из Франции, которое можно было услышать в Англии в годы войны.

В 1904 году Фабри занял кафедру физики в Марсельском университете и продолжил там исследования в области оптики, одновременно преподавая промышленное электричество. Его еженедельные лекции по вечерам в среду собирали толпы студентов, инженеров и ремесленников, свидетельствуя о ясности, простоте и юморе, которые были присущи его лекциям. Война 1914–1918 гг. увела его из любимого Марселя, сначала в качестве технического советника артиллерии в Национальное управление исследований и

изобретений под руководством Пола Пенлеве (Paul Painlevé), а затем в качестве главы научной миссии в Соединённые Штаты; его приём там открыл глаза его соотечественникам на истинное положение, которое Фабри занимал в научном мире, и в 1920 году он был выбран на должность директора Оптического института, созданного усилиями герцога де Грамона (Duc de Gramont) и месье Кретьена (Monsieur Chretien). Этот институт стал окончательным выбором пристрастий его жизни, что имело большое значение для прогресса промышленной оптики во Франции. Фабри стал профессором Сорбонны в 1921 году, где он и профессор Коттоном (Cotton) совместно преподавали общую физику.

В 1937 году, когда Фабри исполнилось семьдесят лет, была сделана попытка собрать и опубликовать его научный архив. Простой список его работ по интерферометрии, спектроскопии, фотометрии, метрологии, электричеству, геофизике и астрофизике занимает тринадцать страниц. Самый надёжный справочник для тех, кто больше всего интересовался астрономией в ранние годы, – это подборка, сделанная редакторами *Astrophysical Journal* в те дни, когда ещё можно было переводить зарубежные статьи и публиковать их в колонках журнала. Первой была выбрана статья «О новой форме интерферометра», в которой описывался ныне хорошо известный интерферометр Фабри-Перо. Затем последовала серия работ по абсолютным длинам волн в спектре железа и кадмия и работа по созданию новой системы стандартных длин волн, остро необходимых в солнечной и звёздной спектроскопии, а также в лабораторных исследованиях. Перо, Бенуа (Benoit) и Бюиссон сотрудничали со многими газетами, но верная рука Фабри присутствовала повсюду.

За работой над стандартными длинами волн последовали интерферометрические исследования очень малых смещений спектральных линий; в частности, были исследованы различия между дугой в железе и солнечным спектром, а также смещение линий к красному концу солнечного спектра на лимбе относительно их длин волн в центре солнечного диска. Позже, в паре известных статей (Ap. J., 33, 406, 1911 и 40, 241, 1914) Фабри применил свой интерферометр для изучения туманности Ориона, измеряя длины волн неопознанных на тот момент линий туманности, относительные скорости разных частей туманности и температуру светящегося газа.

Его спектрофотометрические исследования включали изучение ультрафиолетового спектра Солнца и распределения энергии солнечного спектра в диапазоне длин волн 3150 – 2900 Å (Ap. J., 54, 197, 1921). Его исследование озона в атмосфере, проведённое в связи с этой работой, выявило связь с метеорологией и привело к назначению председателем в *Societe Meteorologique de France*. Его доклад «Астрономическая фотометрия и то, что касается физиков» (опубликован в Ежегоднике Бюро долгот, 1933 г.) является наиболее ярким изложением проблем, стоящих перед двумя видами работников, и основных принципов и мер предосторожности, которые они

должны соблюдать. Его собственная фотометрическая работа протекала в основном в лаборатории, но он также исследовал яркость ночного неба и короны, а также абсолютную величину Солнца на шкале звёздных величин. Одно из важных направлений его работы в астрономии раскрывается в его лекции Джорджа Дарвина в Королевском обществе, которая называлась «Межзвёздное пространство», прочитанной в 1938 году и перекликающейся с его ранней статьёй «Заметки о температуре космоса» (Ap. J., 45, 269, 1917) (Лекция Джорджа Дарвина ежегодно читается в Королевском обществе выдающимися учёными по подходящей теме в астрономии).

Ни одно описание жизни Фабри не будет полным без упоминания той роли, которую он сыграл в мире международной науки. Еще в 1904 году он работал со стандартными длинами волн для Международного Союза Солнечных Исследований и Международного Бюро Весов и Мер, а с 1905 г. он работал в Комитете этого Международного Союза. Фабри с самого начала участвовал в работе комитета Международного Астрономического Союза по стандартным длинам волн и таблиц спектров Солнца, спектрофотометрии и астрономических приборов. В последнем он был президентом с 1928 по 1938 год и почётным президентом до конца жизни. Он также входил в состав комитетов по туманностям и звёздной фотометрии. Он дважды был вице-президентом Международного Астрономического Союза: в 1932–35 гг. и 1938–45 гг. и членом Комитета по Солнечным и Земным Связям Международного Совета Научных Союзов; он стал президентом Совета в 1937 г. Уйдя в отставку по состоянию здоровья в июле 1945 г., он посещал как представитель Франции, известный и всегда желанный гость, международные встречи в Оксфорде, 1905 г., Медоне, 1907 г., Маунт-Вильсоне, 1910 г., Кембридже, 1925 г., Лейдене, 1928 г., Париже, 1935 г. и Лондоне, 1937 год.

Никто из тех, кто имел честь работать с ним, не мог не признать его ясность изложения, широту кругозора, мудрость, чувство юмора и человечность. Его глубокая любовь к своей стране, должно быть, принесла ему много горя в последние годы его жизни, но он счастливо выжил, увидев освобождённую Францию, делающую первые шаги на пути к выздоровлению.

Среди его наград – медаль Румфорда Королевского общества (1918 г.), медаль Дрейпера Национальной академии наук (1919 г.), медаль Франклина Института Франклина (1921 г.). В 1920 году он был избран членом Королевского института, в 1921 г. членом Института Франклина и иностранным членом Королевского общества в 1931 г. Он стал партнёром Королевского Астрономического общества 11 июня 1915 г.

Шарль Фабри умер в Париже 19 декабря 1945 г.

F. J. M. Stratton, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 106, Issue 1, p. 42,43 (1946) *Obituary notices*

Ф.Дж.Страттон, *Ежемесячные Записки Королевского Астрономического Общества*, т.106, вып.1, сс. 42, 43 (1946) *Печальные известия*

Who were Fabry and Pe´rot?

Joseph F. Mulligan

Department of Physics, University of Maryland, Baltimore County, Catonsville, Maryland 21228

Кем были Фабри и Перо?

Am. J. Phys., Vol. 66, No. 9 (1998)

Джозеф Ф. Маллиган, Департамент физики, Мэрилендский университет, округ Балтимор, Катонсвилл, Мэриленд 21228.

В 1897 году Шарль Фабри и Альфред Перо опубликовали свою самую важную статью о том, что мы сейчас называем интерферометром Фабри - Перо. Несмотря на большое значение этого инструмента для современных исследований в области физики и астрофизики, их изобретатели почти неизвестны большинству физиков. В этой статье представлены краткие рассказы о жизни и творчестве Фабри и Перо, которые в начале двадцатого века были высоко оценены физиками во всём мире за их вклад в оптику и спектроскопию. Позже они также внесли важный вклад в астрофизику, имея в виду открытие Фабри в 1913 г. (совместно с Анри Бюиссон (Henri Buisson)) озонового слоя в атмосфере Земли.

I. Введение

Интерферометр Фабри-Перо является сегодня более широко используемым исследовательским инструментом, чем любой другой прибор в его 100-летней истории. Его происхождение восходит к теории многолучевых помех, разработанной Шарлем Фабри (Charles Fabry) в 1890–1892 годах и использованной в конструкции первого интерферометра, созданного Фабри и его коллегой Альфредом Перро в 1897 году. Впервые разработанный Фабри и Перро интерферометр F-P состоял из двух идеально плоских стеклянных пластин, покрытых на своих параллельных и обращённых друг к другу поверхностях тонкой плёнкой серебра. В первом интерферометре эти металлические плёнки отражали более 90% падающего на них света. Часть светового луча, падающего на внешнюю поверхность одной из пластин, и проходящего через серебряное покрытие, захватывалась между посеребрёнными пластинами и отражалась от них много раз. Однако при каждом отражении небольшая доля (1/10 или меньше) падающего луча выходила через внешнюю поверхность второй пластины. В результате появлялось большое количество параллельных лучей света под тем же углом, под которым они попали в интерферометр, и затем могли быть сфокусированы с помощью собирающей линзы. Интерференция этих многих параллельных лучей све-

та давала очень яркие и очень резкие интерференционные полосы [1]. За счёт увеличения отражающей способности пластин и их разделения разрешение интерферометр F-P могло быть существенно увеличено и ограничивалось только естественной шириной спектральных линий, испускаемых источником. Современные интерферометры F-P, используемые на длинах волн около 500 нм, с фиксированным расстоянием в 1 см между покрытиями (серебром или алюминием) поверхностями и коэффициентом отражения 95%, имеют разрешающую способность $R=\lambda/\Delta\lambda=1.2*10^6$. В частных случаях было получено разрешение около $2,5*10^7$. Эти значения превышают таковые для призматических и решетчатых спектрометров на один-два порядка. Это одно из больших преимуществ интерферометра F-P перед другими видами оптических приборов для прецизионных измерений длин волн, анализа сверхтонкой структуры атомов, калибровки стандартных измерителей длины волны света и других более специальных приложений [2].

Компенсация недостатков интерферометра F-P достигается благодаря элегантным, хотя и довольно сложным методам, которые необходимо применять для получения необходимой точности при измерении длин волн с использованием интерференционных картин. Обсуждение этих методов выходит за рамки этой статьи, но хорошие методы обработки результатов есть и они описаны в литературе [3].

Однако, несмотря на исключительную полезность интерферометра F-P, его изобретатели гораздо менее известны современным физикам, чем прибор, который они разработали. Поскольку они использовали свой интерферометр, имея в виду его применение в астрофизике, постольку имена Фабри и Перо скорее всего, будут знакомы астрономам, чем физикам, хотя оба получили физическое образование и работали профессорами физики в известных французских университетах на протяжении всей своей карьеры.

Почти невозможно найти справочники по оптике или истории физики, которые предприняли бы сколько-нибудь серьезные попытки ответить на вопрос: кем были Фабри и Перо? [4]

Эта краткая статья написана в попытке исправить это печальное положение дел и продемонстрировать, почему Фабри и Перо заслуживают того, чтобы их больше знало и ценило нынешнее поколение физиков, астрономов и историков науки.

II. Шарль Фабри

Шарль Фабри (1867–1945) родился 11 июня 1867 года в Марселе, портовом городе на берегу Средиземного моря на юго-востоке Франции [5]. Когда ему было 18 лет, он поступил в Политехническую школу в Париже и, окончив учёбу спустя два года, вернулся в свой родной Марсель для участия в *agre'ge' de Physique* (конкурс учителей физики для получения права преподавания в колледжах, средних школах или высших учебных заведениях).

ях). Прохождение конкурса дало ему право преподавать в любой Государственной средней школе; Фабри преподавал в лицеях в По, Неверсе, Бордо и Марселе, а также в лицее Сен-Луи в Париже. В это время он готовил докторскую диссертацию по теории явлений многолучевой интерференции, тема, которая рассматривалась ещё в 1831 году Джорджем Бидделлом Эйри (George Biddell Airy) (1801–1892), но не с глубиной и изысканностью, проявленных Фабри. В 1890–1892 годах Фабри опубликовал две статьи о контрастности и ориентации интерференционных полос, первая из которых была совместной работой с его наставником, профессором Жюлем Масе де Лепином (Jules Mascé de Lepinay), и вторая, которая была принята научным факультетом Парижского университета в качестве диссертации на соискание степени доктора наук [6]. Эти статьи и большое количество последователей, которые вскоре появились, постепенно сделали Фабри авторитетом в области оптики и спектроскопии.

В 1894 году Фабри заменил Альфреда Перро на посту *Maitre de Conférences* (лектора) в Марсельском университете, где он провёл следующие 26 лет, начав ассистентом в лаборатории де Лепина. В 1904 г., когда де Лепин вышел на пенсию, Фабри был назначен профессором физики в Марселе.

Вскоре после прибытия в Марсель в 1894 году Фабри начал тесное сотрудничество с Перо по разработке и созданию многолучевого интерферометра на основе теории, которую он развил. Фабри следующим образом описал, как началась работа над инструментом, который позже был назван в честь него и Перо: «Тема, над которой мы начали работать, пришла мне в голову отчасти случайно после наблюдений, связанных с электрической проблемой. Молодой физик, который работал со мной, хотел изучать искровые разряды между металлическими плоскими поверхностями, разделёнными очень маленьким пространством в микрон или меньше; он посоветовался со мной по поводу метода, который он мог использовать для измерения таких малых расстояний. Я уже был знаком с явлением интерференции и я сразу подумал, что использование интерференционных методов является единственным способом обеспечить требуемую точность. Мне пришла в голову мысль, что можно легко решить проблему, если наблюдать интерференцию, создаваемую металлическими поверхностями, и я подумал, что для этого можно использовать слегка посеребренные стеклянные пластины. Пробы сразу показали, что это можно сделать; я был поражен необычным видом интерференционных полос, которые имели вид очень тонких линий, и ближе к пятисотой полосе показывали удвоение линии натрия, которое обычно не наблюдалось. ... Очевидно, причиной явления была высокая отражающая способность посеребренных поверхностей. Я немедленно начал с Перро изучение интерференционных полос от посеребренных пленок и многочисленных возможных приложений». [7]

Фактическая разработка интерферометра Фабри-Перо произошла в период с 1896 г. до 1898 г., а наиболее важная статья с описанием этого ин-

струмента была опубликована в 1897 г. [8] За шесть лет с 1896 по 1902 год Фабри и Перо опубликовали 15 совместных статей о своем интерферометре и его применении в метрологии, спектроскопии и астрофизике [9]. После того, как Перо уехал из Марселя в Париж в 1901 году, Фабри продолжил свою работу с Анри Бюиссоном (Henri Buisson) (1873–1944) над дальнейшими применениями нового интерферометра, включая создание системы спектроскопических стандартов (1908 г.), проверку доплеровского уширения в эмиссионных линиях He, Ne и K (1912 г.), сравнение спектральных длин волн со стандартными нормативами (1913 г.) [10], и лабораторные наблюдения эффекта Доплера в световых волнах (1914 г.), который ранее наблюдался только для звёздных источников.

Большой интерес Фабри к астрономии проявился ещё в студенческие годы, когда он наблюдал за ночным небом с двумя братьями. Это побудило его применить интерферометр Ф-Р для исследования спектров Солнца и звёзд. Для работы в области астрофизики Фабри и Перо нашли свой интерферометр особенно подходящим благодаря очень высокому спектральному разрешению для источников небольшого углового размера (как и других планет или звёзд), или для достижения среднего и высокого разрешения для источников с низкой поверхностной яркостью (например, туманности или галактики) [11]. В рамках этого проекта в 1911 году Фабри и Бюиссон открыли «небулиевые» линии (которые, как впоследствии выяснилось, обязаны запрещённым переходам в одно- и дважды ионизованном O_2) в туманности Ориона [12], а в 1913 году они первыми доказали, что поглощение ультрафиолета в верхних слоях атмосферы Земли связано с озоном [13] (см. Рис. 1). Фабри сохранил интерес к этой проблеме и в 1929 году, когда он провёл в Париже первую международную конференцию по атмосферному озону (встреча, на которой не присутствовал ни один учёный из Соединённых Штатов!).

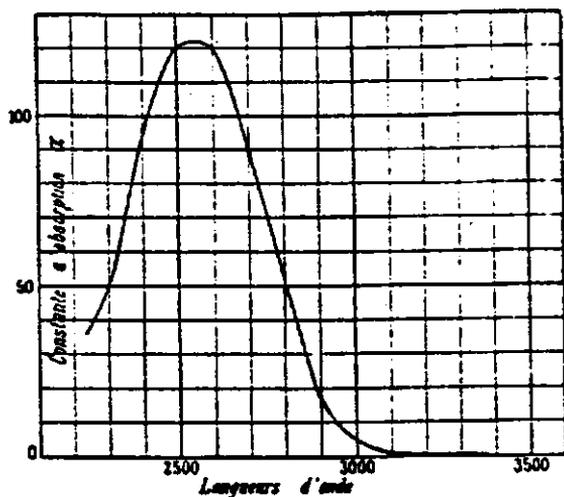


Рис. 1. График зависимости коэффициента поглощения α от длины волны λ в ультрафиолете [из Ш. Фабри и А. Бюиссон [13], с. 202]. Область сильного поглощения с центром около 255 нм вызвана поглощением солнечной радиации озоном в верхних слоях атмосферы Земли, как показали Фабри и Бюиссон

Он также посвятил много времени разработке более совершенных фотометров для измерения интенсивности спектральных линий, испускаемых как лабораторными, так и астрофизическими источниками. Эти инструменты сыграли решающую роль в его объяснении поглощения солнечного излучения в ультрафиолете атмосферой Земли.

Его 27 лет в Марселе были самыми счастливыми и продуктивными в карьере, несмотря на примитивные лаборатории и скудные бюджеты, которые ему приходилось терпеть. В 1921 г. Фабри получил должность профессора общей физики в Сорбонне и стал первым директором нового Института Оптика [14]. В 1926 году он также стал профессором Политехнической школы, заменив своего старого друга и коллегу Альфреда Перо, умершего годом ранее. За свою карьеру Фабри опубликовал 197 научных статей, 14 книг и более 100 заметок, некрологов и популярных статей. За свои научные достижения он получил медаль Румфорда от Королевского Лондонского общества в 1918 году. В США его работа была отмечена медалью Генри Дрепера (Henry Draper) [15] от Национальной академии наук (1919) и медалью Бенджамина Франклина (Benjamin Franklin) от Института Франклина (1921). В 1927 году ему была оказана самая желанная для французских учёных честь – он был избран членом Французской академии наук.

Трезвые суждения Фабри, личное обаяние, ясное выражение мыслей и чувство юмора сделали его популярным среди коллег как во Франции, так и во всём мире, выбиравших его для работы в важных научных комитетах. Эта работа, в придачу к его значительно возросшим административным обязанностям в Институте оптики, постепенно отнимали все бóльшую часть его времени и энергии, и вскоре он жаждал возможности снова посвятить себя любимой исследовательской работе.

На протяжении всей своей жизни Фабри очень интересовался преподаванием и популяризацией науки. Он писал как учебники, так и популярные книги, и много лет преподавал вводный курс по электротехнике каждую среду вечером. Лекции начинались 21:00, но часто двери большой аудитории приходилось закрывать в 20:30, потому что люди не могли втиснуться внутрь. Его способность захватить разнообразную аудиторию студентов естественных наук, инженеров и рабочих его ясными, остроумными словами и умелым использованием демонстраций побудили Луи де Бройля (Louis Duc de Broglie) предположить, что Фабри был бы идеальным директором Королевского института в Лондоне, должность, которую Майкл Фарадей (Michael Faraday) (1791–1867) так умело занимал в 1825–1862 гг. Де Бройль считал, что Фабри, как и Фарадей, одновременно является и выдающимся физиком-исследователем, и прекрасным лектором. Во время Второй мировой войны Фабри уехал из Парижа в деревню в Провансе, недалеко от Марселя, и там продолжал секретные оптические исследования, связанные с военными действиями. В конце войны он вернулся в Париж, но его здоровье ухудшалось, и он умер 11 декабря 1945 года, добавив блеска устоявшимся

французским традициям в оптике, восходящим к Этьену Малюсу (Etienne Malus) (1775–1812) и Огюстену Френелю (Augustin Fresnel) (1788–1827). Подводя итог его блестящей карьеры, можно процитировать его собственные слова: «Все мое существование было посвящено науке и преподаванию, и эти две страсти принесли мне огромную радость».

III. Альфред Перо

Альфред Перо (1863–1925) всегда был менее известен за пределами Франции, чем Фабри [16], и имеется крайне мало информации о его карьере, даже во французской литературе. Он родился в Меце (Metz), Франция, 3 ноября 1863 года. Лицей в соседней Нэнси (Nancy), а затем Политехническая школа в Париже [17]. После обучения в Политехническом университете в 1884 году он вернулся в Нэнси, чтобы проводить физические исследования под руководством Рене-Проспера Блондло (Rene'-Prosper Blondlot) (1849–1930), который наиболее известен своим открытием N лучей в первые годы XX века. Об этих N лучах (названных в честь Нэнси, где он родился и провёл большую часть своей жизни) Дж. Дж. Томсон (J.J. Thomson) однажды пошутил: «Ни английским, ни немецким, ни американским физикам не удалось их найти, а во Франции они считаются обычным явлением». В 1888 году Перо получил степень доктора наук в Университете Парижа, защитив диссертацию, посвященную точному определению термодинамических констант, которые он затем использовал для вычисления механического эквивалента тепла. Его результат, который очень хорошо согласуется с лучшими прямыми измерениями Джоуля и Роуланда (Joule and Rowland), явился элегантным подтверждением основных законов термодинамики.

После получения учёной степени Перо был назначен Maître de Conférences (лектором) в Марсельском университете. Он занялся работами в области промышленного электричества, публикуя результаты некоторых исследований по электромагнитным волнам, которые Генрих Герц (Heinrich Hertz) открыл в Карлсруэ в 1888 году. Вскоре он стал консультантом в растущей электрической промышленности и в 1894 году получил специальную должность профессора промышленного электричества в Марселе. Именно в это время началось его плодотворное сотрудничество с Фабри, и их первым совместным исследованием стала разработка интерферометра, принёсшего им долгую славу. В этом проекте, как и в большинстве последующих в 1894–1902 годах, Фабри занимался в основном теоретической частью оптических измерений и расчётов, в то время как Перро внёс свой большой вклад в проектирование и изготовление инструментов. Перо любил собирать вокруг себя группу талантливых техников для создания необходимого исследовательского оборудования, но при разработке новых инструментов Фабри всегда считался с Перо, безусловно, самым талантливым из тех, кто работал в его лаборатории. Первый Фабри-Перо интерферо-

метр, несомненно, был успешным, благодаря таланту Перо, проявленному при разработке и изготовлении оборудования (см. Рис. 2). В своей книге об интерферометре F-P Дж. М. Воган (J.M. Vaughan) писал:

«Для современного инструменталиста поразительные особенности этого первого «интерферометра Фабри-Перо» – это способность сканировать полосы на несколько порядков, грубый и точный контроль за разделением пластин, обеспечение быстрого и разнообразного изменения расстояния между пластинами при сохранении параллельности и отсутствии вибрации.

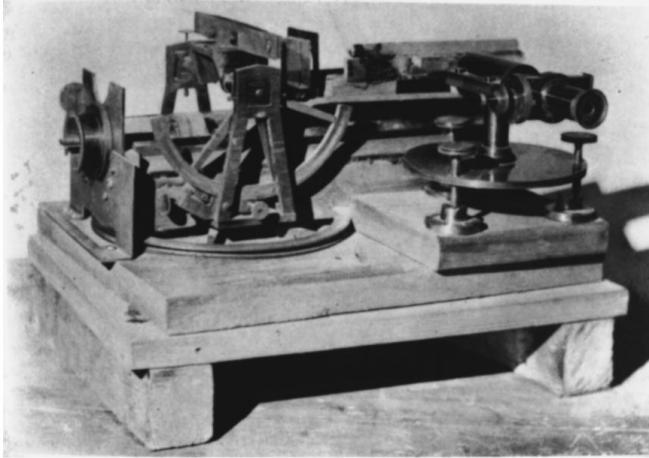


Рис. 2. Интерферометр Фабри-Перо

Фабри и Перо постоянно улучшали свой интерферометр и все больше и больше начали применять его в астрофизических исследованиях. Вскоре они обнаружили небольшие систематические ошибки в более ранних работах Кайзера и Рунге (Kayser and Runge) (1888 г.) и Роуланда (Rowland) (1901 г.) по солнечному спектру, которые использовали большие решётки, созданные в лаборатории Роуланда в Балтиморе [19]. Более точные измерения с помощью интерферометра F-P убедительно показали, что длины солнечных волн, полученные с использованием решеток Роуланда, были завышены в 1.000030 – 1.000037 раза по всему спектру. График зависимости этой ошибки от длины волны был представлен Фабри и Перо и затем он мог быть использован вместе с удивительно полным солнечным спектром Роуланда, чтобы получить точно известные стандарты длин волн во всём видимом спектре [20]. Это прекрасное исследование было встречено с энтузиазмом и стало быстро использоваться физиками и астрофизиками всего мира.

Результатом этой работы стала статья Фабри, Перо и Бюиссон, в которой сообщались точные значения длин волн ряда важных спектральных линий, что в конечном итоге привело к международной системе стандартов длин волны [21]. Наконец стало ясно, что интерферометр F-P даёт более точные

результаты, чем любой прибор с дифракционными решетками или интерферометр Майкельсона, и F-P вскоре стал предпочтительным прибором для высокоточных измерений длин волн в спектрах, независимо от того, получены они из источников в лаборатории или во вселенной звёзд и галактик.

В 1901 году Перо попросили организовать и возглавить новую *Laboratoire d'essais of the Conservatoire des arts et me'tiers* в Париже (имеется в виду испытательная лаборатория в составе Консерватории искусств и ремёсел – последняя была создана 10 октября 1794 года по инициативе аббата Анри Грегуара, который предложил Национальному конвенту проект создания Консерватории, целью которого станет «изучение и сохранение машин и инструментов, чертежей и моделей, книг и различной документации всех существующих искусств и ремёсел»). Перо проделал большую работу, но вскоре стал уставать от тяжёлой административной нагрузки, которая легла на его плечи. Он оставил эту должность в 1908 году, став профессором Политехнической школы как преемник Анри Беккереля (Henri Becquerel (1852–1908) и выполняя бóльшую часть своих исследований в медонской Обсерватории недалеко от Версаля. Там Перо посвятил себя главным образом физике Солнца, изучая доплеровское смещение спектральных линий Солнца с помощью интерферометра F-P. В последние годы он проявлял глубокий интерес к взаимосвязи между лабораторной физикой и астрофизикой. Но также продолжил и некоторую работу по электричеству, внося свой вклад в развитие триодной вакуумной лампы и телеграфии. В 1920–1921 гг. Перо попытался проверить гравитационное красное смещение, предсказанное общей теорией относительности, но потерпел неудачу в этой чрезмерно амбициозной попытке. Он служил во французском Бюро Весов и Мер, а в 1915 году опубликовал (на английском языке) интересный буклет о десятичной метрической системе [22].

Альфред Перо умер 28 ноября 1925 года в возрасте 62 лет. Его коллега и близкий соратник, Фабри, пережил его на 20 лет. Физики за пределами Франции не знали Перо во многом потому, что он предпочитал оставаться с семьей, а не ездить за границу на конференции и встречи [23]. Это может частично объяснить, почему Альфреда Перо не часто вспоминают сегодня.

IV. Выводы

Из приведённого выше краткого описания жизни Фабри и Перо должно быть ясно, что эти французские физики вполне заслуживают более престижных мест в анналах науки, чем занимают сейчас. Их значение в истории науки связано не только с созданием интерферометра F-P, но и многими другими достижениями в физике и астрофизике, лишь некоторые из которых были включены в этот краткий отчёт. Но более значительным вкладом было их убеждение в том, что лабораторная физика, осуществляемая на крошечной планете Земля, не может быть отделена от физики, которая управляет

остальной частью нашей обширной вселенной – убеждение, которое теперь полностью разделяют сегодняшние физики элементарных частиц, астрофизики и космологи. Эту идею хорошо выразил в 1936 г. сам Фабри: «Таким образом, всё во вселенной связано. Нет разделения между земной физикой и астрономией. Между землей и небом нет границы» [24].

Ссылки

1. Хорошее обсуждение физических принципов, лежащих в основе интерферометра F-P, приводится в Francis A. Jenkins and Harvey E. White, *Fundamentals of Optics* (McGraw–Hill, New York, 1976) 4th ed. pp. 301–311; and Frank L. Pedrotti, S.J., and Leno S. Pedrotti, *Introduction to Optics* (Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987) pp. 291–300.

2. Библиография: G. Hernandez, *Fabry-Perot Interferometer* (Cambridge U.P., New York, 1986) содержит более 400 ссылок на работы 1897–1985 годов по дизайну, юстировке и использованию интерферометров F-P, и это довольно выборочный список, который включает только оригинальные статьи Фабри и Перо, а также более свежие ссылки, которые считаются важными Эрнандесом. Хороший отчёт об историческом развитии интерферометра F-P можно найти в первой главе Дж. М. Воана, *Интерферометр Фабри-Перо* (Hilger, Бристоль, 1989). Отчёт о некоторых интересных недавних приложениях можно найти в William S. Fornall, «The World of Fabry-Perots», 47–52 *Lasers Applicat.* (Июль 1983 г.).

3. Методы анализа данных F-P для сравнения спектральных длин волн можно найти в Max Born and Emil Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980), 6-е изд., стр. 333–341, и для определения сверхтонкой структуры у Karl Wilhelm Meissner, «Интерференционная спектроскопия. Части I и II, *J. Opt. Soc. Am.* 31, 405–427 (1941); 32, 185–211 (1942). Хорошее описание современного лабораторного эксперимента с использованием интерферометра F-P см. Paul Nachman и Aaron C. Bernstein, «Сканирующее сферическое зеркало интерферометра Фабри-Перо: лабораторный эксперимент по оптике высшего уровня», *Am. J. Phys.* 65, 202–213 (1997). См. также S. Tolansky, *Введение в интерферометрию* (Wiley, Нью-Йорк, 1973), 2-е изд., Стр. 117–154.

4. Например, *Dictionary of the History of Science* под редакцией W.F. Bynum, E.J. Browne, and Roy Porter (Princeton U.P., Princeton, 1981) не содержит ссылок ни на Фабри, Перо ни на их интерферометр. *Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology* (Doubleday, Garden City, NY, 1982), второе исправленное издание содержит краткое описание жизни Фабри (но ничего о Перо) и его открытия озона в земной атмосфере 1913 года как его важнейшего вклада в науку. Asimov не находит нужным даже упомянуть их интерферометр!

5. Этот рассказ о жизни и творчестве Фабри основан на статье Sigalia Dostrovsky в Dictionary of Scientific Biography; о Шарле Фабри, Oeuvres Choisis (Gauthier-Villars, Paris, 1938), которая содержит 20-страничный список публикаций Фабри (стр. 669–689); на некрологе о Фабри Louis Duc de Broglie в Obituary Notices of Members of the Royal Society (London) (Лондон) (1945–1948), т. 5. С. 444–450 (на французском языке); на F. Twyman, «Научная работа Чарльза Фабри», Nature (Лондон) 143, 449–450 (1939); и на трех выступлениях Jean Lecomte, Albert Arnulf, and E. Vassy, посвящённых столетию со дня рождения Фабри и сказанных на открытии Международного симпозиума по озону в 1968 г. в Монако. Эти личные отчёты о жизни и работе Фабри перепечатаны на английском языке в Appl. Opt. 12. С. 1117–1129 (1973).

6. Charles Fabry and Jules Mascé de Lepinay, "The'orie gé'ne'rale de la visibilite' des franges d'interfe'rence" (Общая теория интерференции), J. Phys., 2nd Se'r. 10, 5–20 (1891); C. Fanry, "The'orie de la visibilite' et de l'orientation des franges d'interfe'rence," (О контрасте и ориентации полос интерференции), J. Phys., 3rd Se'r. 1, 313–332 (1892).

7. Charles Fabry, "Alfred Pe'rot", Astrophys. J. 64, 208–214 (1926), 210–211.

8. Charles Fabry and Alfred Pe'rot, "Sur les franges des lames argente'es et leur application a` la mesure de petites e'paisseurs d'air" (По краям серебряных лезвий и их приложение для измерения малых толщин воздуха), Ann. Chim. Phys. 12, 459–501 (1897), перепечатано в Charles Fabry, Oeuvres Choisis (Ref. 5), pp. 62–71. Это была самая ранняя статья Фабри и Перо, выбранная Фабри для включения в его Избранные произведения.

9. J.M. Vaughan с энтузиазмом написал эти 15 статей совместно с Фабри и Перо: наряду с теоретическим анализом и физическим пониманием, описанием оборудования и результатов практических исследований, сами статьи представляют собой мастерское руководство по научному исследованию [J.M. Vaughan (ссылка 2), стр. 2].

10. В 1913 году Benoit, Fabry, and Pe'rot значительно улучшили результаты Майкельсона для такого сравнения. По этому поводу см. Born and Wolf (Ref. 3), pp. 367–369, где объясняется, как фактически проводилось сравнение с использованием пяти эталонов F-P при фиксированных расстояниях 6.25, 12.5, 25, 50 и 100 см.

11. Об использовании интерферометра F-P в астрофизике см. Daniel J. Schroeder, Astronomical Optics (Academic, New York, 1987), стр. 251–254; и J. Ring, «Фабри-Перо интерферометр в астрономии», в Astronomical Optics and Related Subjects, под редакцией Zdene`k Kopal (Interscience, New York, 956), стр. 381–388.

12. C. Fabry and H. Bulsson, «Применение интерференционного метода к изучению туманностей». Astrophys. J. 33, 406–409 (1911). «Небулий» долгие годы считался новым элементом, спектр которого проявлялся только в свете, излучаемом газовыми туманностями. В 1928 году американский астро-

ном Ira S. Bowen (1898–1973) показал, что зелёные эмиссионные линии «Туманность» на самом деле образуются в результате запрещённых переходов в одно- и дважды ионизированном кислороде и однократно ионизованных атомах азота.

13. C. Fabry and H. Bulsson «Поглощение ультрафиолета озоном и граница солнечного спектра» *J. Phys.*, 5th ser. 3. pp. 196–206 (1913).

14. По случаю открытия новых корпусов Института оптики в 1927 г., Фабри изложил свои идеи о типах сотрудников, необходимых для его персонала, и о типах студентов, которых следует готовить: три вида научно-технической деятельности нужно совместить для решения любой проблемы в оптике: теоретика, который выявляет новые идеи и проводит вычисления. физика, который проводит эксперименты и измерения и работника, который создает окончательный инструмент. [Цит. по Albert Arnulf в *Ref. 5: Appl. Opt.* 12, 1124 (1973).] В соответствии с этой философией Фабри сделал одной из компонент своего института специальную школу для подготовки техников-оптиков и приборостроителей.

15. Медаль Henry Draper была (и остается) самой престижной наградой в области астрофизики; присуждается в США, учреждена как награда учёному, независимо от национальности, который внёс действительно выдающийся вклад в астрофизику. Относительно политики, связанной с вручением этой медали, особенно во время Первой мировой войны, см. Donald E. Osterbrock, "Pauper and Prince: Ritchey, Hale and Big American Telescopes" (Университет of Arizona Press, Tucson, 1993), стр. 147–149.

16. Этот рассказ о жизни и творчестве Перо во многом основан на некрологе Фабри. Перро (ссылка 7) и на статье Sigalia Dostrovsky о Перо в *Dictionary of Scientific Biography*.

17. Перо окончил Политехническую школу в 1884 году, за год до того, как Фабри начал там своё обучение. Интересные фотографии каждого из них есть в их политехнической кадетской униформе в *Les objets scientifiques: un siècle d'enseignement et de recherche à l'École Polytechnique* (Ecole Polytechnique, Palaiseau, 1997), стр. 136. [Автор благодарит архивариуса библиотеки Политехнической школы г-жу Jacqueline Brenot за предоставленную ему копию этого интересного отчёта о многих великих учёных, воспитанных Политехнической школой, и за научные инструменты, которые они разработали во время своей исследовательской карьеры].

18. J.M. Vaughan *Ref. 2*, p. 10. Интерферометр, описываемый здесь, изображен на рис. 2. Он позволяет изменять расстояние между пластинами интерферометра перемещением одной пластины вдоль точно обработанного канала, перпендикулярного другой пластине, которая фиксируется в определенном положении.

19. Rowland утверждал, что абсолютные значения его длин волн верны с точностью до $1/105$, что как минимум на порядок меньше, чем точность интерферометра F-P, благодаря более высокому разрешению. Кроме того, все

решетки, особенно те, что были построены на рубеже веков, были испорчены в процессе управления, что привело к ошибочным результатам даже при сравнении длин волн.

20. С. Фабри и А. Перо, «Измерения абсолютных длин волн в солнечном спектре и в спектре железа», *Astrophys. J.* 15, 73–96, 261–273 (1902). Также перепечатано в *Fabry's Oeuvres Choiesies* (ссылка 5), стр. 157–181.

21. Сведения о точности, достигнутой в интерферометрических измерениях длины волны с помощью F-P интерферометра, см. в С. Fabry and H. Buisson, «Измерения длин волн для создания системы спектроскопических эталонов», *Astrophys. J.* 28, 169–196 (1908). [Фабри и Перо долгие годы сотрудничали с редакторами George E. Hale and Edwin B. Frost, в *Astrophysical Journal*].

22. Alfred Pe'rot, *The Decimal Metric System* (Typographie Plon-Nourrit, Paris, 1915).

23. Исключением стала вторая встреча Международного союза сотрудничества в Исследованиях Солнца, проведенная в Оксфордском университете в 1905 году. Фабри и Перо появляются на фотографии, сделанной во время этой встречи. Это перепечатано как рис. 4 в книге Joseph F. Mulligan «Личное и профессиональное сотрудничество Дж. Дж. Томсона и Артура Шустера», *Am. J. Phys.* 65, 954–963 (1997); на стр. 961.

24. Charles Fabry, «На краю земли и неба», направлено 24 октября 1936 г. официальному собранию пяти французских академий; перепечатано в *Fabry's Oeuvres Choiesies* (Ref. 5), p. 625–632; на стр. 632. Фабри произнёс это обращение через год после публикации своей книги: *Physique et Astrophysique* (Ernest Flammarion, Editeur, Paris, 1935). Это популярная книга, содержащая множество проницательных взглядов на отношения между физикой и астрофизикой. Третий раздел этой книги Фабри под названием «Небесная физика и земная физика» отражает его взгляды на проблему, согласно которой обе они заслуживают того, чтобы быть включёнными на равных в то, что мы обычно называем «физикой».

Стретт, Джон Уильям (лорд Рэлей)

John Willam Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 12 ноября 1842, Лэнгфорд-Гров (Эссекс) – 30 июня 1919, Уитэм (Эссекс)



Лорд Рэлей (как его все называют в научных кругах) был одним из величайших украшений британской науки во второй половине девятнадцатого века и в первые два десятилетия двадцатого. Наследственный пэр, он избрал необычный путь, посвятив себя научной карьере, и непрерывно продолжая свою научную деятельность с момента окончания Кембриджского университета в 1865 году почти до последних дней своей жизни. Исследования Рэрея, изложенные в 430 научных статьях и его монументальном двухтомном труде «Теория звука» (1877–1878), охватывают все области того, что в двадцатом веке принято называть «классической» физикой»;

в то же время он был в курсе последних достижений квантовой и релятивистской физики и делал резкие критические замечания по этим вопросам. Не будучи чистым математиком, Рэлей с большим мастерством и точностью применял математику к множеству проблем теоретической физики. Вдобавок он был изобретательным и находчивым экспериментатором со сверхъестественной способностью извлекать максимум из простейших устройств. Открытие и выделение аргона, обычно рассматриваемое непрофессионалами как его величайшее научное достижение, было триумфом как тщательных логических рассуждений, так и терпеливых и кропотливых экспериментов, которое привело к присуждению ему Нобелевской премии.

В Кембридже Стретт стал учеником математика Э.Дж. Рауса (E.J. Routh), у которого многому научился. Это обстоятельство, а также вдохновение, почерпнутое в лекциях сэра Джорджа Стоукса (George Stokes), в то время лукасовского профессора математики (почётный пост профессора математики в Кембриджском университете в честь



Тринити-колледж

его основателя Генри Лукаса), обеспечили превращение Стретта в опытного специалиста в области математики, ставшего обладателем премии Смита (одна из двух премий, ежегодно присуждаемых студентам-исследователям в области математики и теоретической физики в Кембриджском университете). Он стал членом Тринити-колледжа в Кембридже в 1866 году; и с этого момента уже не было никаких сомнений в том, что он станет выдающимся учёным.

Стретт изменил обычай путешествовать по континенту после окончания учёбы, отправившись с визитом в Соединённые Штаты. По возвращении в Англию в 1868 году он купил набор экспериментального оборудования и приступил к проведению некоторых исследований в семейном доме на Терлинг-Плейс. Так зародилась знаменитая лаборатория, в которой проводилась большая часть его научных работ. Стретт рано выработал привычку пользоваться очень простыми научными средствами. Ясно, что члены его семьи и друзья считали его чем-то вроде урода за его решимость не довольствоваться жизнью сельского джентльмена. Столь же ясно, что Стретт не чувствовал, что нарушает какой-либо прочно укоренившийся обычай. Он просто хотел быть учёным; и с типично британским упрямством следовал этому курсу, чувствуя, что в его поступках нет ничего необычного или предосудительного.

В 1871 году Стретт женился на Эвелин Бальфур, сестре Артура Джеймса Бальфура (Arthur James Balfour), который стал знаменитым учёным, философом и государственным деятелем. Вскоре после свадьбы случился серьёзный приступ ревматической лихорадки, и в качестве меры для выздоровления Стретт предпринял поездку по Нилу. Именно во время этой поездки зародилась теория звука, хотя первый том не был завершён и опубликован только в 1877 году. Вскоре после возвращения в Англию в 1873 году Стретт унаследовал титул и поселился в Терлинге. Здесь он начал серьёзную экспериментальную работу в лаборатории при поместье. Он уже проявил значительный теоретический интерес к проблемам излучения и опубликовал статьи по акустике и оптике в конце 1860-х – начале 1870-х годов. Одна из них, по теории резонанса, существенно расширила достижения Гельмгольца (Helmholtz) и сделала Рэля ведущим авторитетом в области звука. Ещё одна статья этого раннего периода разрешила давнюю загадку в области оптики – синий цвет неба. В этом исследовании, опубликованном в 1871 году, Рэлей вывел хорошо известный закон, выражающий рассеяние света мелкими частицами как функцию обратную четвертой степени длины волны падающего света. Интересно отметить, что в этой работе он использовал теорию упругости твёрдого тела, а не недавно открытую электромагнитную теорию Максвелла.

В своей лаборатории в Терлинге Рэлей приступил к серии экспериментальных исследований оптических инструментов, которые, по-видимому, возникли из его попыток по изготовлению дешёвых дифракционных решеток с помощью фотографических средств. Эти ранние эксперименты, хотя

и не очень успешные, привели его к исследованию разрешающей способности решеток, в чём в то время плохо разбирались специалисты по оптике. Можно считать, что Рэлей был первым, кто опубликовал чёткое определение разрешающей способности решёток. Он доказал, что разрешающая способность плоской прозрачной решетки равна произведению порядка спектра и общего числа линий в решетке. Эта работа была продолжена серией фундаментальных исследований оптических свойств спектроскопа, инструмента, который в конце 1870-х годов становился всё более важным в изучении солнечного спектра, а также спектров химических элементов. В своём исследовании оптической дифракции и интерференции Рэлей превзошёл французского физика Шарля Соле (Charles Soret) в изобретении оптической зонной пластинки с её интересным свойством фокусировки света.

В конце 1870-х годов лаборатория Рэля в его доме в Терлинге прочно утвердилась в качестве центра его исследований, и казалось, что он проведёт там всю жизнь. Однако судьба распорядилась иначе: в 1879 году умер Джеймс Максвелл (James Clerk Maxwell), первый кавендишский профессор экспериментальной физики в Кембридже. Сэр Уильям Томсон



Terling place

(William Thomson) (позже лорд Кельвин (Kelvin)), в то время профессор естественной философии в Университете Глазго, отказался претендовать на эту должность после Максвелла. Рэлей, следующий очевидный претендент, согласился на назначение в декабре 1879 г. не без некоторых колебаний, поскольку его естественным предпочтением было продолжить привычную работу в Терлинге. Однако заработок профессора был ко времени, ввиду падения доходов из-за тяжелой сельскохозяйственной депрессии, которая тогда царил в Великобритании.

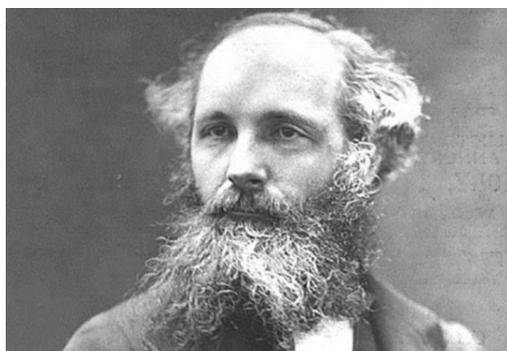
Рэлей оставался профессором в Кембридже до 1884 года. Хотя он, по общему признанию, не был блестящим лектором, он был квалифицированным преподавателем и, более того, сумел поставить лабораторное обучение элементарной физике на прочную основу. Это было революционным достижением в Англии, и влияние пионерских усилий Рэля в конечном итоге почувствовалось в высших учебных заведениях по всей стране. Также была создана довольно сложная исследовательская программа с помощью его помощников Глейзбрука и Шоу (Glazebrook and Shaw), которые впоследствии стали известными учёными. Эта программа включала переопределение трёх электрических стандартов: ома, ампера и вольта. Работа такого рода

уже была начата Максвеллом для Британской ассоциации развития науки (British Association for the Advancement of Science). Продолжение и развитие этого направления Рэлеем потребовало создания более точного оборудования, чем у Максвелла, а также тщательности и терпения при его использовании. Когда в 1884 году работа была завершена, результаты на удивление хорошо выдержали испытание временем. Осознание важности эталонов в физических измерениях, о которой говорилось в этой работе, несомненно, подвигло Рэля на создание государственной лаборатории эталонов в Великобритании, которая в конечном итоге (1900 г.) приняла форму Национальной физической лаборатории (National Physical Laboratory) в Теддингтауне, Мидлсекс.



National Physical Laboratory

В 1884 году Рэлей стал президентом Британской ассоциации развития науки, которая в том же году провела своё ежегодное собрание в Монреале, первое за пределами Соединённого Королевства. Это послужило поводом для второй поездки на североамериканский континент, и Рэлей воспользовался этим, чтобы расширить своё знакомство с выдающимися физиками в Соединённых Штатах и Канаде. Сразу после возвращения в Великобританию он оставил свою профессию в Кембридже и удалился в свою лабораторию в Терлинге, которая оставалась его научным штабом на всю оставшуюся жизнь. Рэлей принял должность профессора в Королевском институте Великобритании в Лондоне и проработал в этой должности с 1887 по 1905 год. Однако этот



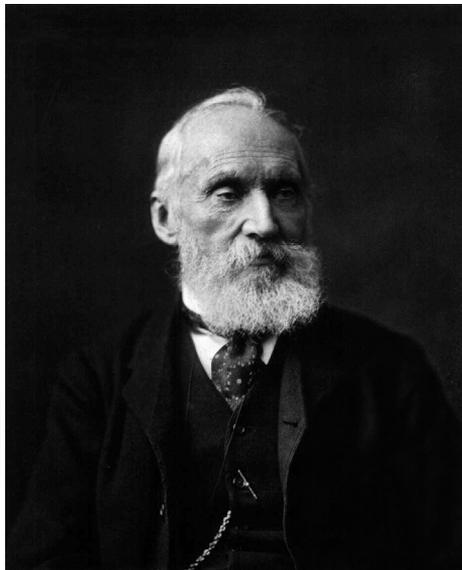
Maxwell (1831–1879)

пост предполагал проживание в Лондоне лишь на короткое время каждый год и представление определённого количества лекций по темам его исследований. Это не повлияло серьёзно на продолжение его исследовательской программы в Терлинге.

В конце 1880-х гг. у Рэля сложилась более или менее определённая модель исследовательской деятельности. Предпочитая держать горячими несколько утюгов одновременно, Рэлей довольно поровну делил своё время между экспериментальной работой в лаборатории и теоретическими исследованиями в своём кабинете. Заядлый читатель технической литературы, он нашёл истоки многих своих исследований в вопросах, подсказанных ему чтением. Он обладал сверхъестественной способностью находить слабые и сильные стороны в результатах исследований других и вносить свой собственный важный вклад. Понимание Рэлеем таких самых разных областей, как оптика и гидродинамика, акустика и теория электромагнетизма, было феноменальным, и только Максвелл, Кельвин и Гельмгольц приблизились к нему в этом проявлении его гения.



Helmholtz (1821–1894)



Kelvin (1824–1907)

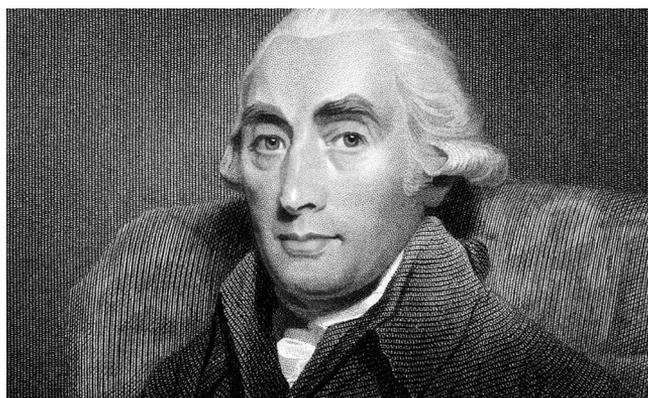
В середине и конце 1880-х годов стала очевидной растущая тенденция Рэля к расширению его исследовательской программы. Его опубликованные работы за этот период содержат результаты экспериментальных и теоретических исследований по излучению, как оптическому, так и акустическому, электромагнетизму, общим механическим теоремам, колебаниям упругих сред, капиллярности и термодинамике. К этому периоду относятся его пионерские работы по фильтрации (избирательному пропусканию) волн в периодических структурах, а также его первые точные измерения плотности газов, которые привели к открытию аргона. Это был также период, когда

Рэлей, по-видимому, впервые заинтересовался законом излучения, который определяет распределение энергии в спектре излучения чёрного тела. Его работа здесь была предварительной, но он полностью осознал физическое значение этой загадочной проблемы, которой Планк, Вин и другие уделяли значительное внимание. То, что сейчас известно как закон Рэля-Джинса, было впервые изложено Рэлеем в 1900 году.

Открытие и выделение аргона, несомненно, было самым драматичным и известным достижением Рэля. Это стало решением научной головоломки, а Рэлей обычно лучше всего проявлял себя, когда сталкивался с головоломками. Трудности возникли при высокоточных измерениях плотности азота, проводимых в первую очередь с целью получения правильных значений атомного веса этого элемента. Было обнаружено, что плотность азота, полученного из аммиака, была примерно на одну двухсотую меньше, чем плотность азота, полученного из воздуха. Повторные взвешивания подтвердили разницу и привели к тому, что Рэлей опубликовал в журнале *Nature* (1892) короткую заметку, в которой говорилось: «Меня озадачивают некоторые результаты по плотности азота, и я буду признателен, если кто-нибудь из ваших читателей-химиков объяснит причину. По способу приготовления я получаю два совершенно разных значения. Относительная разница, составляющая разницу, она выходит за рамки экспериментальной ошибки и может быть отнесена только на счёт самого газа». В определённом смысле это было неудачным ходом в свете приоритетной проблемы, связанной с последующим открытием. Однако это иллюстрирует беззаветную преданность Рэля науке как социальной профессии и тому, что уместно назвать его научным бескорыстием.



Cavendish (1731–1810)



Ramsay (1852–1916)

Окончательное решение специфической проблемы плотности азота было найдено после прочтения статьи Генри Кавендиша, опубликованной в 1795 году. Он окислял азот в заданном объеме воздуха, создавая искру в воздухе с помощью примитивной статической машины. Кавендиш обнаружил,

что, независимо от того, как долго он действовал искрой, всегда оставался небольшой объём газа, который, по-видимому, не мог быть окончательно окислен. На этом этапе он отказался от исследования. Если бы он продолжил, он, вероятно, был бы первооткрывателем аргона. Рэлей решил довести эксперимент Кавендиша до завершения, исходя из того, что существует ещё один компонент атмосферного воздуха в дополнение к общепринятым.

Рэлей использовал индукционную катушку, создающую электрический разряд для окисления азота, но процесс накопления достаточного количества нового газа для проверки его свойств был медленным. Тем временем сэр Уильям Рамзай (William Ramsay), отметив проблему плотности азота Рэрея, предпринял попытку изолировать неизвестный газ гораздо более быстрыми химическими средствами. Рамзай тщательно информировал Рэрея о своих действиях, но всё ещё существует некоторая путаница и неуверенность в том, действительно ли Рэлей дал Рамзаю своё научное благословение. В конце концов, оба признали открытие аргона и представили свои результаты в совместной статье. Существовал обычный скептицизм относительно достоверности результата, особенно со стороны химиков, которым было трудно поверить, что действительно новый элемент мог оставаться незамеченным так долго, а также в то, что такой тяжёлый элемент может быть газом. Относительная химическая инертность аргона была, конечно, объяснением. Рано или поздно спектроскопический анализ в любом случае показал бы его существование. Рэлей и Рамзай пошли по тяжёлому пути в признании этого открытия. Что касается скептиков, то Рэлей ответил им следующим образом:

«Результат, без сомнения, очень неудобный... и всё, что мы можем сделать, это извиниться за себя и за газ».

Во многом благодаря этому открытию Рэлей был удостоен Нобелевской премии по физике в 1904 году, а Рамзай получил Нобелевскую премию по химии в том же году. Довольно парадоксально, что Рэлей получил премию за работу, столь же значимую как для химии, так и для физики, хотя он никогда не чувствовал себя настолько компетентным химиком. И действительно, не вызывает сомнений то, что другие его вклады в физику были гораздо более значительными, чем открытие аргона. Однако последний привлекал внимание как ученых, так и широкой публики. Хотя Рэлей очень серьезно отнесся к открытию – как и ко всем своим исследованиям – и очень усердно над этим работал, было очевидным, что, как только существование нового газа и демонстрация его свойств были неопровержимо установлены, Рэлей потерял интерес к такого рода исследованиям. За три года исследований аргона (1892–1895) он нашёл время, чтобы написать двенадцать статей, посвящённых интерференции и рассеянию света, телефону и его техническим проблемам, а также измерению минимально слышимой интенсивности звука.

Иллюстрацией сверхъестественной способности Рэрея предсказывать развитие физики является его статья 1899 года «Об охлаждении воздуха

излучением и теплопроводностью и о распространении звука». При этом он столкнулся с проблемой аномально высокого затухания звука, наблюдаемого в воздухе (намного большего, чем предсказывается транспортными свойствами вязкости и теплопроводности). Он предсказал, что решение проблемы вполне может быть найдено в механизме релаксации, включающем обратную передачу энергии между поступательными и внутренними энергетическими состояниями молекул газа, через который проходит звук. Это предположение было принято различными более поздними исследователями и привело к созданию области молекулярной акустики, которая ко второй половине двадцатого века пролила новый свет не только на распространение ультразвука, но также на структуру и взаимодействие молекул.

Любая оценка научных достижений Рэлея должна включать упоминание его отношения к современной физике и, в частности, к формулированию и развитию квантовой теории и теории относительности. Это создаёт интересную, но несколько загадочную проблему. Читая и общаясь с другими учёными, Рэлей был полностью в курсе всех новых достижений в области физики. Он остро осознавал трудности, с которыми классическая физика (теория электромагнетизма, термодинамика и статистическая механика) сталкивалась ближе к концу девятнадцатого века, пытаясь объяснить экспериментальные данные спектров излучения. Но он отказывался терять надежду на то, что адекватные решения будут найдены в рамках традиционных физических теорий. Очевидно, революционные идеи были ему не по вкусу. У него никогда не было большого энтузиазма по поводу квантовой теории Планка и её последующего развития, но он никогда и не нападал на эту теорию.

Его вывод, который позже стал называться законом излучения Рэлея-Джинса (опубликованный в 1900 году, за несколько месяцев до знаменитой статьи Планка о законе распределения), очень хорошо отражает общую позицию Рэлея. Статистический принцип равного распределения энергии между резонаторами очень хорошо работал для длинных волн. Создаётся впечатление, что Рэлей чувствовал тайное стремление к тому, чтобы обеспечить его выполнение и на коротких длинах волн. Ясно, что никогда! Но его, конечно, нельзя обвинить в том, что он позволил себе какую-либо ностальгию по традиционной физике, что могло бы помешать ему оценить проблему и её важность.

В некоторой степени тоже можно сказать и о разгадке тонкостей атомных спектров. Рэлей полностью осознавал конечное значение их связи со строением атома и пробовал свои силы в многочисленных расчётах колебательных систем, которые могли обладать частотами в соответствии, например, с формулой Бальмера для спектра излучения водорода. Он открыто признавал, что неудача этих попыток указывает на необходимость новых подходов. В тоже время теория Бора была для него слишком радикальна и революционна.

Рэлей также очень интересовался физическими проблемами, которые в конечном итоге привели к теории относительности. Еще в 1887 году он интересовался астрономической абберацией и ее влиянием на теорию светоносного эфира. В то время он указывал, что предпочитает предположение Френеля о неподвижном эфире, несмотря на предположительно нулевые результаты знаменитого эксперимента Майкельсона 1881 года. Рэлей скептически относился к достоверности ранних работ Майкельсона. Здесь снова чувствуется, что он был очень обеспокоен возможностью отказа от эфира как от неработающей гипотезы. Его преданность классической волновой теории света была очень велика. Однако Рэлей увидел необходимость дальнейших экспериментов и в 1901 году предпринял попытку обнаружить возможное двойное лучепреломление в материальной среде из-за движения через предполагаемый неподвижный эфир. Отрицательные результаты добавились к нарастающему числу свидетельств того, что никакое физическое явление не может различить движение двух инерциальных систем, чтобы сказать, что одна находится в покое, а другая движется в абсолютном смысле. Рэлей ничего не внёс в теорию относительности Эйнштейна как таковую, хотя очевидно, что он с интересом следил за её развитием. И здесь снова проявился его довольно консервативный характер.

Темпы работы Рэрея не замедлились по мере приближения старости. За последние пятнадцать лет своей жизни он написал девяносто статей, в некоторых из которых сообщалось о важных результатах. Например, к этому периоду относится работа о звуковых волнах конечной амплитуды, в которой были значительно расширены более ранние достижения У. Дж. М. Ренкина (W.J.M. Rankine) и Гюгионо (Hugoniot), связанные с тем, что впоследствии стали называть ударными волнами. Другой важный вклад в акустику после 1905 года был связан с бинауральным эффектом человеческого слуха, а также с фильтрацией и рассеянием звука.

Теория звука постоянно обновлялась и до сих пор является основным средством в каждом акустическом исследовании. Рассеяние света на гофрированной поверхности также позволило по-новому взглянуть на сложную проблему.

Наряду с этой интенсивной исследовательской деятельностью Рэлей уделял значительное внимание профессиональным научным обществам и прикладной науке. Подробности жизни учёного-исследователя, работающего за своим столом или в лаборатории, часто, кажется, лишены драматических моментов. Но Рэлей при жизни стал важным общественным деятелем и уделял много внимания развитию науки в целом и физической науке в частности. Он рано заинтересовался делами Британской ассоциации содействия развитию науки. Его первые результаты были представлены на собрании Ассоциации в Норвиче в 1868 году, и он был президентом Секции А (Математика и физика) на собрании в Саутгемптоне в 1882 году. О его президентстве всей Ассоциацией на встрече в Монреале в 1884 году уже упоминалось.

Избранный в Королевское общество в 1873 году, Рэлей был его секретарём (после сэра Джорджа Стоукса) с 1885 по 1896 год. Он очень серьёзно относился к своим обязанностям и сделал несколько интересных открытий в архивах Общества, в том числе обнаружил забытую статью шотландского инженера Дж. Дж. Уотерстона (J.J. Waterston), пионера молекулярной теории газов. В 1905 году Рэлей был избран президентом Королевского общества и пробыл им до 1908 года. Поскольку он никогда не относился к какой-либо организационной должности как к sinecуре, он был очень востребован, когда требовались советы и активная работа над трудными проблемами.

В 1896 году Рэлей стал научным советником в Trinity House, должность, которую Майкл Фарадей занимал около шестидесяти лет назад. Эта организация, созданная во времена Генриха VIII, выполняет возведение и обслуживание таких прибрежных сооружений, как маяки и буи. Рэлей служил в этой организации пятнадцать лет. Большая часть его более поздних работ в области оптики и акустики была вызвана проблемами, возникающими в связи с испытаниями противотуманных сигналов и огней. Эта работа для Trinity House является иллюстрацией его готовности отдавать свободное время и энергию научным комитетам правительства и профессиональным организациям в интересах прикладной науки. Лидер движения, кульминацией которого стало создание Национальной физической лаборатории в Теддингтоне (британский аналог Национального бюро стандартов США), он руководил её исполнительным комитетом незадолго до своей смерти. Другими примерами государственной службы Рэлея являются его председательство в Комитете по взрывчатым веществам военного министерства и его длительная служба в качестве главного газового инспектора лондонского газоснабжения.

Несмотря на относительную непродолжительность своей карьеры преподавателя в университете, Рэлей проявлял большой интерес к проблемам образования и входил в руководящие советы нескольких учебных заведений. С 1908 года до своей смерти в 1919 году он занимал пост ректора Кембриджского университета.

Большая часть его записных книжек, расчётов и оригинальных опубликованных статей была приобретена Кембриджскими исследовательскими лабораториями ВВС США в Бедфорде, штат Массачусетс, и теперь хранится там как Архив Рэлея. Фотокопии есть в других библиотеках, в частности, в Библиотеке Нильса Бора Американского института физики в Нью-Йорке, и доступны для научного изучения.

Общественное признание его научных достижений пришло к Рэлею в полной мере. После получения Нобелевской премии в 1904 году он пожертвовал свою денежную премию в размере около 38 500 долларов Кембриджскому университету для нужд Кавендишской лаборатории и университетской библиотеки. Рэлей был одним из первых кавалеров нового Ордена за заслуги, учреждённого в 1902 году. Он также стал тайным советником в

1905 году и был удостоен тринадцати почётных степеней, был почётным членом или получил специальные награды от более чем пятидесяти научных обществ.

Рэлей по праву можно считать последним великим эрудитом физической науки. Он пережил своих ближайших соперников, Гельмгольца, Гиббса, Кельвина и Пуанкаре и оставался профессионально активным до конца своей жизни. На момент своей смерти он оставил неопубликованными три заполненных профессиональных документа. Объём работы, проделанной им примерно за пятьдесят пять лет своей профессиональной карьеры, можно считать колоссальным. По своей природе он не был учёным с глубоким и смелым воображением, который мог бы инициировать совершенно новую идею, такую как электромагнитная теория излучения, квантовая теория или теория относительности. В этом отношении он отличался от Максвелла, Планка, Бора и Эйнштейна. Но он чрезвычайно расширил возможности применения практически всех разделов классической физики. Им восхищались и уважали за его здравое научное суждение и его способность проникать в суть любой научной проблемы, с которой он сталкивался. Прежде всего, Рэлей был скромным человеком. Типичным для него было замечание, которое он сделал в своей речи при вручении Ордена за заслуги: «Единственная заслуга, которую я лично осознаю, – это то, что я доволен своими исследованиями, и любые результаты, которые, возможно, были связаны с моим именем, обязаны тому факту, что мне было приятно стать физиком».

Лорд Рэлей умер 30 июня 1919 года на 77-м году жизни от сердечного приступа. Его здоровье начало ухудшаться за несколько месяцев до этого, хотя его научные достижения остались неизменными. Он выпустил пять статей в 1918 году и семь в 1919 году. Примерно за пять дней до своей смерти он продиктовал леди Рэйли заключительные абзацы статьи о циклонах для публикации в *Philosophical Magazine*.

Похороны Рэрея были в Терлинге, где он похоронен в углу сквера, примыкающего к Терлинг-плейс. На простом памятнике из красного песчаника есть надпись:

«For now we see through a glass darkly but then face to face.» (Сначала мы видим сквозь стекло смутно но потом лицом к лицу).

Леди Рэйли и двое его оставшихся в живых сыновей были главными скорбящими. Король Георг V послал своего представителя, и на похоронах присутствовали главные должностные лица Кембриджского университета и Королевского общества. Жители выстроились вдоль дороги к двери церкви. Мемориал Рэрея был установлен в Вестминстерском аббатстве, в часовне Святого Андрея. Надпись гласит:

«Неошибающийся лидер в развитии естественных знаний».

Добсон, Гордон Миллер Борн

Gordon Miller Bourne Dobson, 25 февраля 1889, Англия – 11 марта 1976, Оксфорд



Добсон был необычайно изобретательным экспериментатором, посвятившим большую часть своей жизни наблюдению и изучению атмосферного озона. Результаты должны были иметь большое значение для понимания структуры и циркуляции стратосферы. Он приехал в Оксфорд в 1920 году, чтобы занять должность университетского лектора по метеорологии, ранее он был капитаном Королевского лётного корпуса и директором экспериментального отдела Королевского авиационного завода в Фарнборо во время Первой мировой войны. Вместе с профессором Ф.А. Линдемманном (Lindemann), (позже лорд Черуэлл), который был главой

лаборатории Кларендона, они работали над исследованиями метеорных следов, и пришли к выводу, что профиль температуры над тропопаузой не был постоянным, в отличие от предсказаний простой теории, а название «стратосфера» подразумевает, что это область, где температура существенно повышалась с высотой.



Кларендонская лаборатория, 1894 год

Добсон правильно пришел к выводу, что причиной теплой стратосферы является нагревание за счёт поглощения ультрафиолетового солнечного излучения озоном, и намеревался провести измерения его количества и изменчивости. Он решил измерить озон, наблюдая его поглощение в солнечном ультрафиолетовом спектре, как это сделали Фабри и Бьюиссон за несколько лет до этого. В первом спектрографе Добсона использовалась призма Фабри, оптический клин, состоящий из технического желатинированного кварца между кварцевыми пластинами, разработанный Т. Мертоном (T. Merton) из лаборатории Кларендона, и фильтр, состоящий из смеси паров хлора и брома, чтобы исключить нежелательное солнечное излучение на больших длинах волн. Был построен специальный резервуар, обеспечивающий последовательное проявление фотопластинок. Для измерения интенсивности линий Добсон построил фотоэлектрический микрофотометр с калиевым фотоэлементом, ток от которого измерялся электрометром, также произведенным в лаборатории Кларендона.

Измерения озона

Первый спектрограф был построен летом 1924 года в лаборатории и мастерской Добсона в пристройке, построенной для этой цели на территории его дома, Робин Вуд, Боарс-Хилл. Обширные измерения, проведённые на Боарс-Хилл в 1925 году, установили основные особенности сезонных колебаний содержания озона, максимум весной и минимум осенью, а также продемонстрировали тесную корреляцию между количеством озона и метеорологическими условиями в верхней тропосфере и нижней стратосфере.

Результаты измерений озона в 1925 году вызвали такой интерес, что Добсон решил провести измерения в ряде мест в Европе, чтобы изучить связь между распределением озона и синоптическими метеорологическими параметрами. Зима 1925–1926 годов была потрачена на создание и калибровку пяти спектрографов на Боарс-Хилл. Измерения были начаты в середине 1926 г., и к концу 1927 г. значения озона были рассчитаны по более чем 5000 спектрам. На основе этих данных было получено распределение озона как функции давления а также некоторая ограниченная информация об изменении среднего содержания озона в зависимости от широты.

Более обширные измерения вариаций с широтой были сделаны в 1928 и 1929 годах путём использования инструментов в местах, разбросанных по всему миру. Только инструменты в Оксфорде и Арозе в Швейцарии остались на прежних местах; остальные приборы были отправлены в Table Mountain в Калифорнии, Helwan, в Египте, Kodal-Kanal, в Индии и Christchurch, в Новой Зеландии. Как и прежде, фотопластинки были возвращены в Оксфорд для обработки и измерений. Таким образом, к концу 1929 г. основные особенности изменения озона в зависимости от синоптических условий, широты и сезона были количественно установлены.

Между тем лекции Добсона в лаборатории Кларендона привлекали всё больше студентов. В 1923 году он был награждён университетской премией памяти Джонсона, а в 1925 году он получил степень доктора наук в Оксфорде. В 1926 году он прочитал Галлеевскую лекцию «Верхние области атмосферы Земли», включая графическую диаграмму высот различных явлений». Он был избран в новую группу специалистов по метеорологии в 1927 году, а также назначен университетским демонстратором по физике и химии. В том же году он стал официальным членом Мертон-колледжа и стал членом Королевского общества, работая в его Совете с 1932 по 1933 год.

Разработка фотоэлектрического спектрофотометра

Неудобство фотографической техники заставило Добсона спроектировать и построить свой фотоэлектрический спектрофотометр, который позволил напрямую измерять относительную интенсивность на двух длинах волн. Он был завершён в 1927 или 1928 году, при этом дизайн был значительно усовершенствован, насколько это было возможно в то время. Вероятно, это был первый спектрофотометр, в котором используется принцип синхронного обнаружения слабого сигнала. В нем использовался фотоэлемент с натриевым катодом, изготовленный Т.К. Кили (Т.С. Keeley), который также сделал фотоэлементы, используемые в микрофотометре, который Добсон построил для измерений с фотопластинками. Этот инструмент, как и спектрографы Фабри, был построен самим Добсоном в его собственной мастерской.

Работа по загрязнению атмосферы

В начале 1930-х годов Добсон занялся изучением атмосферного загрязнения, и с 1934 по 1950 год занимал пост председателя Комитета по атмосферному загрязнению Департамента научных и промышленных исследований. Под его руководством были разработаны надёжные методы измерения дыма, осадков и диоксида серы. Основные измерения проводились в Лестере с 1937 по 1939 год.

Переезд в Шотовер

Вторая международная конференция по атмосферному озону прошла в Оксфорде в 1936 г. (первая в 1929 г. в Париже). В следующем году Добсон переехал в свой новый дом «Watch Hill» в Шотовере. Его лаборатория представляла собой солидное кирпичное здание с двумя рабочими комнатами, большой и малой, с оборудованием для наблюдений за небом в зените и хорошо оборудованной мастерской. Рядом была построена деревянная пристройка, которая использовалась в течение Международного геофизического года (1957) как офис для построения графиков данных, отправляемых сетью спектрофотометров.

Стратосферный водяной пар

Во время Второй мировой войны Добсон обратил внимание на влажность стратосферы. Работа над водяным паром началась из-за того, что у метеорологического управления возникла проблема с прогнозированием условий и высот, на которых самолёт оставляет следы конденсации. Добсон изучил метод измерения влажности на основе точки росы или точки замерзания и разработал гигрометр точки замерзания. А.В. Брюэр (A.W. Brewer) был назначен метеорологом в Boscombe Down. Он отвечал за управление этими приборами, а также за большую часть проектных работ. Первые полёты, предполагавшие работу без герметизации в стратосфере, показали, что регион, где предполагались измерения, неожиданно засох. Метеорологам того времени потребовалось много времени, чтобы убедиться в новых данных, поскольку они ожидали, что воздух в стратосфере будет насыщенным.

В результате изучения инверсионных следов и развития гигрометрии Добсон заинтересовался механизмом замерзания капель воды. Некоторые из его учеников построили облачные камеры, в которых могли образовываться капли воды и отмечаться их температура замерзания. Их работа подтвердила большое влияние на температуру замерзания различных примесей и показала, что капли чистой воды не замерзают самопроизвольно, пока не будет достигнута температура -40°C .

Послевоенные работы по озону

После Второй мировой войны международная работа по озону была организована в рамках Международной комиссии по озону, которая была создана в 1948 году на встрече Международного союза геодезии и геофизики в Осло. Первым секретарём был сэр Чарльз Норманд (Charles Normand), который в 1947 году присоединился к Добсону в Оксфорде после ухода на пенсию с должности директора Индийской метеорологической службы.

Р.Х. Кей (R.H. Kay), работая с Добсоном в лаборатории Кларендона в 1952 году, адаптировал химический метод для проведения измерений озона на месте с самолета. Кей также сыграл большую роль, вместе с Норманом и Добсоном, во внесении различных улучшений в спектрофотометр, включая установку фотоумножителей, которые стали коммерчески доступны после войны и которые значительно повысили чувствительность введением ещё трёх пар длин волн для наблюдений, а также разработкой усовершенствованных методов настройки и калибровки.

В конце 1956 г. по всему миру было распространено не менее 44 спектрометров Добсона. Международный геофизический год (I.G.Y.) в 1956 году привёл к значительному увеличению количества необходимых инструментов для измерения озона. Все новые инструменты были доставлены в Оксфорд для окончательной калибровки и сравнения с № 1. Самый интерес-

ный результат, полученный в ходе I.G.Y., заключался в открытии изменений в годовом содержании озона в заливе Halley Bay в Антарктиде, показавший внезапное повышение в ноябре, что сильно отличается от поведения озона в северном полушарии.

Озоновый спектрометр Добсона до сих пор используется во всём мире с сетью из более чем 100 активных приборов. «Номер один» сейчас находится в Лондонском музее науки.

Рост кафедры в Оксфорде

В 1945 году университет издал Указ о присвоении Добсону звания профессора. Алан Брюэр приехал на открытие нового курса лекций по метеорологии в Оксфорде в 1948 году. Добсон делал прогнозы для Центральной летной школы, используя 20 наблюдений в день, но утверждал, что они были «абсолютно безнадежными», и ему нужен был кто-то с большим опытом, чем у него самого, чтобы преподавать прогнозирование в университете. Вместе они продолжили свое классическое исследование водяного пара в атмосфере. «Циркуляция Брюера-Добсона» обычно считается прорывом в понимании того, почему стратосфера такая удивительно сухая. Детали этого явления и по сей день остаются основным предметом изучения во всём мире.

Добсон ушёл из университетских лекторов в 1950 году и с должности университетского демонстратора в 1956 году, но работа по атмосферному озону продолжалась все его пенсионные годы. Его последняя статья была написана в 1973 году, через 62 года после его первой, а его последнее наблюдение за атмосферным озоном было сделано за день до инсульта, от которого он умер шесть недель спустя.

Сорокалетние исследования атмосферного озона в Оксфорде: история

Г.М.В. Добсон

March 1968 / Vol. 7, No. 3 / APPLIED OPTICS, pp.387–405

Развитие исследований атмосферного озона в Оксфорде прослеживается начиная с 1922 года, когда там был установлен один единственный прибор для измерений общего содержания озона до 1966 г., когда новые инструменты были распространены по всему миру. В последние годы был достигнут существенный прогресс в измерении вертикального распределения озона в атмосфере. В военные годы были выполнены измерения водяного пара в стратосфере, что, как оказалось, имеет отношение к влиянию озона на температуру верхней атмосферы.

Они обнаружили, что количество озона составляет около 0,3 см при стандартных условиях и, имея в виду устойчивые погодные условия в это время, отметили, что содержание озона в разные дни мало изменяется, предположили, что было бы хорошо, если бы достаточно крупное учреждение могло организовать ежедневные измерения озона в течение длительного времени. Они правильно полагали, что озон образуется ультрафиолетовым излучением и что если это так, то в основном это могло бы происходить на высоте около 40 км. Рэлей и Гётц показали, что в нижних слоях атмосферы мало озона путём снятия УФ-спектров ртутной лампы, расположенной на большом расстоянии от приёмника вблизи земной поверхности.

В 1921 году Ф.А. Линдемманн (позже Lord Chermwell) показал, что можно получить некоторую информацию об изменении плотности воздуха с высотой в верхних слоях атмосферы, наблюдая за скоростью, яркостью и высотой метеоритов. На этот раз не подходят фотографические измерения метеоритов, и, хотя были установлены автоматические камеры, одна в Оксфорде и другая на Boars Hill, примерно в четырёх милях от Оксфорда, из-за их ограниченного поля зрения было сфотографировано очень мало метеоритов. Однако по визуальным наблюдениям Деннинга (Denning) и его помощников (которые оказались удивительно точными), плотность воздуха была рассчитана по высоте появления и исчезновения некоторого количества метеоритов. Обычно предполагалось, что воздух над тропопаузой холоднее, чем на всех других высотах, и, когда плотности, рассчитанные на основе этого предположения, сравнили с полученными из наблюдений за метеоритами, то оказалось, что для высоты 30 км согласие вполне хорошее, но на высоте 50 км «метеоритные» плотности были в 100–1000 раз больше.

Когда я показал, график плотностей, полученных по наблюдению за метеоритами, как функцию высоты, то Lindemann, с его большой разницей между рассчитанными и наблюдаемыми данными, сразу предположил (1), что воздух выше 50 км должен быть намного теплее, чем думали, и (2) что такая высокая температура может быть следствием поглощения солнечного УФ-излучения озоном в верхней атмосфере. Статья [6] с этими данными о метеоритных наблюдениях вызвала большую дискуссию, в результате которой был сделан вывод, что существование тёплой области на высотах около 50 км ни в коем случае нельзя считать общепризнанным. Тема даже попала в ежедневные газеты, и одна из них в шутку предположила, что нет нужды ехать на Ривьеру, если тепло у вас над головой. Подтверждение существования тёплой области, однако, вскоре пришло из работы Whipple [7] о распространении звука в верхней атмосфере.

В то время было хорошо известно из работы Dinesines [8] и др., что стратосфера теплее в циклонических условиях и холоднее в антициклонических условиях, и Lindemann также предположил, что эти различия в температуре могут возникать из-за разного количества озона в стратосфере – циклонические условия способствуют большему содержанию озона, а антициклониче-

ские меньшему. Казалось вполне возможным, что циклоны или антициклоны могли действительно способствовать образованию разного количества озона в верхней атмосфере. Мы знаем теперь, что это действительно так, но это не причина различных систем давления. Однако предложения Линдемманна делали желательным проведение ежедневных рутинных измерений озона по линиям немногочисленных измерений, недавно сделанных в Марселе, Фаби и Бюиссоном.

В то время в продаже не было фотоэлементов, которые подходили бы для такой работы, а ламповые усилители только начинали разрабатывать. Был использован метод фотометрии, аналогичный тому, который использовался Фаби и Бюиссоном. Они использовали двойной спектрограф, показанный на рис. 2. Это было неудобно для проведения рутинных измерений, кроме того, не было денег для покупки таких приборов. Поэтому пришлось спроектировать спектрограф, который можно было бы сделать в лаборатории.

Было ясно, что для этой работы потребуются спектры солнечного света, снятые в любое время дня, а в пасмурные дни нужно было бы использовать любую возможность коротких моментов с солнечным светом. Поэтому домик был построен в саду на Voars Hill (рис. 3), в 6 км. от Оксфорда, одна половина его использовалась как мастерская, а другая как лаборатория с очень маленькой фотографической тёмной комнатой. Серьёзным недостатком

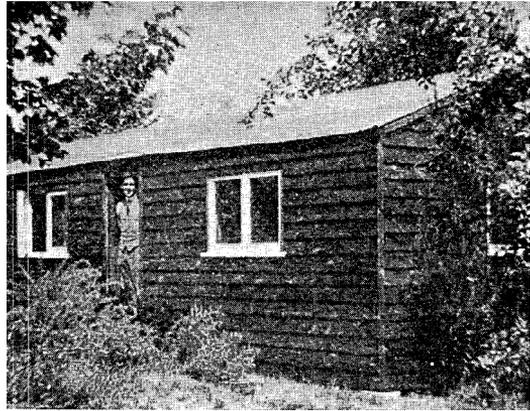


Рис. 3. Лаборатория на Voars Hill

было то, что в течение нескольких лет отсутствовало электроснабжение и аккумуляторы нужно было заряжать в Оксфорде и возить с собой туда и сюда на заднем багажнике велосипеда!

Именно в это время D.N. Harrison присоединился к нам, работая над докторской диссертацией, и очень содействовал исследованиям в течение следующих трёх лет.

II. Конструкция первого озонового спектрографа

Незадолго до этого T.R. Merton из Кларендонской лаборатории разработал фотографический метод измерения относительных интенсивностей спектральных линий. Он поместил оптический клин сразу над щелью спектрографа, таким образом создавая спектры, в которых линии были сильными на одном конце и исчезали до нуля на другом, причём длина линии была

пропорциональна логарифму её интенсивности. Развитие метода Мертон привело к довольно резкому сокращению числа линий, которые нужно было точно измерить, но в работе с озоном использовался другой метод, который описан ниже. Ожидалось, что рассеянный свет внутри спектрографа будет вызывать серьёзное затуманивание слабых УФ-спектров, и Мертон предположил, что призма Фери будет хорошим решением, так как в этом случае свет рассеивается только от трех поверхностей, а именно от входа и выхода из передней поверхности и от задней поверхности. Другим большим преимуществом этой призмы было то, что она была сильно астигматична и светящаяся точка на щели превращалась в почти однородную линию света на фотографической пластинке.

Оптический клин, состоящий из желатина и технического углерода между кварцевыми пластинами, был установлен непосредственно перед фотопластинкой так, чтобы изображение каждой линии блекло вдоль ее длины, как в методе Мертон. Несмотря на небольшое рассеяние на призме Фери, большое количество энергии в видимой части спектра солнечного излучения по сравнению с коротковолновым участком вызывало чрезмерное засвечивание УФ-изображения. Peskov (1917) показал, что пары хлора и брома поглощают большую часть видимого света, но прозрачны для длин волн около 3000 \AA . Для наших работ желательным было использовать фильтр, поглощающий весь видимый свет и значительно снижающий интенсивность на длине волны 3300 \AA , будучи почти прозрачным на этой длине волны. Использовались фотопластинки, которые были нечувствительны к красному свету, небольшое количество которого пропускали пары брома. Пары хлора и брома помещали в силиконовую трубку длиной около 25 см с плоским торцевым окном, которое помещали перед щелью спектрографа. Добавляя нужное количество хлора, можно было получить спектры, в которых интенсивность линий около 3250 \AA была почти такой же, как при 3050 \AA и была очень небольшая засветка даже самых коротких волн (около 2950 \AA), так что можно было фотографировать, когда солнце было высоко. Для того, чтобы экономить, использовались два отдельных кварцевых сосуда – важное соображение в то время – совет химика из лаборатории в Оксфорде,

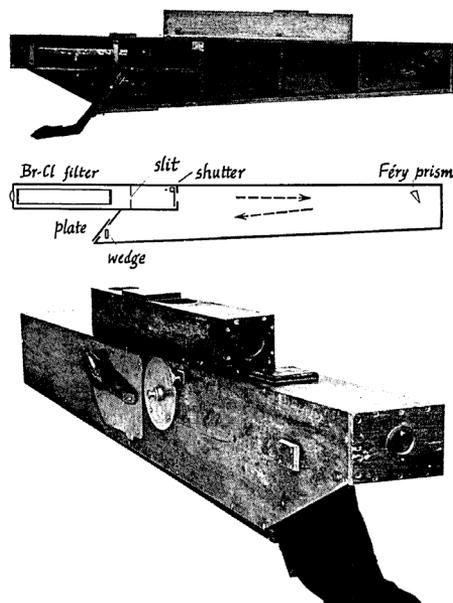


Рис. 4. Фери спектрометр

который считал, что между этими газами возможна химическая реакция при смешивании. Мы считали, что возможно соединение хлора и йода, но не соединение хлора и брома, поэтому мы могли спокойно смешивать их вместе (В то время мы еще не знали об УФ-пропускании NiSO_4 который сейчас используется как фильтр для наблюдений, когда солнце очень низко).

Трубка из диоксида кремния, которая использовалась в качестве фильтра, была заполнена воздухом с насыщенными парами брома при -50°C , чтобы бром не конденсировался в холодную погоду и не изменял свойств фильтра. Затем добавлялось небольшое известное количество хлора. Требуемая сумма находилась методом проб и ошибок при съёмке спектров солнечного света. После напуска хлора в кремниевой трубке обнаруживалась небольшая конденсация жидкости, которая, как считалось, образовывалась из-за водяного пара, и были приняты значительные меры предосторожности: чтобы трубка оставалась сухой, хлор хранился над H_2SO_4 . Поскольку любая конденсация может вызвать изменение поглощения газов в трубке, любая трубка, в которой были признаки конденсата, заполнялась повторно.

Проблема конденсации продолжалась, несмотря на все меры предосторожности, и в итоге было решено использовать две отдельных кремнеземных трубки, по одной на каждый газ. Когда это было сделано, мы были удивлены, обнаружив совершенно другой спектр поглощения для двух газов, и сразу стало очевидно, что мы имели дело с соединением ClBr , которое, как мы считали, не существует! Более того, эта смесь Cl , Br и ClBr дала нам именно то поглощение, которое мы хотели иметь для этой работы, в то время как Cl и Br по отдельности не использовались. Поэтому нам пришлось продолжать использовать одну пробирку, содержащую как Cl , так и Br . Тесты показали, что, к счастью, равновесные пропорции Cl , Br и ClBr не меняются с температурой, так что поглощение фильтра оставалась постоянным.

Оригинальный спектрограф 1924 года выпуска сейчас находится в Музее науки в Южном Кенсингтоне (рис. 4).

А. Проявление фотографических пластин

Несколько простых тестов вскоре показали, что обычные методы проявления пластин в плоской тарелке дают неудовлетворительные результаты. Так что, если пластина, покрытая маской с прорезанными отверстиями, равномерно подвергается воздействию света, полученные изображения оказываются более плотными по краям, чем в центре. Очевидно, что свежий проявитель не достигал центра изображения, или продукты проявки не удалялись достаточно быстро. Этот эффект был известен и предлагались различные методы его преодоления; так, предлагалось непрерывно чистить пластины во время проявки и ещё раз прокатать их валиком, покрытым войлоком. Ни один из этих методов не казался идеальным, и был разработан специальный проявочный танк, в котором перемешивание проявителя

проводилось против поверхности пластины. В этом танке, который был глубоким, но узким, пластины держались плоскими направляющими с заглушками сверху и снизу. Плунжер, который также входил в направляющие, перемещался вверх и вниз в баке с зазором всего около 1 мм между ним и пластинами. Таким образом, поскольку плунжер перемещался вверх и вниз, весь объём проявителя прокачивался через это небольшое пространство на высокой скорости (около 2 м/сек) и вызывал интенсивное перемешивание прямо напротив поверхности пластин. Тесты показали, что изображения, полученные данным методом, не показали тенденции быть плотнее по краям, чем в центре. Четыре пластины можно было проявить сразу, и они проявлялись, фиксировались и стирались, оставаясь в танке. Этот метод оказался наиболее полезным, когда приходилось проявлять большое число пластин.

В результате этой работы появилась небольшая книга «Фотографическая фотометрия» (Clarendon Press), была опубликована с I.O. Griffith и D.N. Harrison, излагающими принципы и методы, с помощью которых можно получить наиболее точные результаты.

Б. Микроденсиметр

При измерении спектров требовалось найти расстояние от изображения нулевой линии клина до точки на каждой спектральной линии, где плотность равняется стандартному значению в центре каждой пластины при постоянном источнике света. Хотя щель спектрографа была сделана достаточно широкой, так что одна спектральная линия имела диаметр около 0,1 мм, измеряемая площадь была очень маленькой, и нужно было спроектировать и изготовить специальный микроденситометр в лаборатории.

Изображение лампы накаливания с прямой спиралью было сфокусировано на фотопластинку под микроскопом, оно имело размеры около 0,6 мм x 0,06 мм (Изображение меньшего размера давало нестандартные результаты из-за зернистости пластины). Пластина была установлена горизонтально на механической платформе, имеющей весы для измерения её движения в двух направлениях под прямым углом. После прохождения фотопластинки свет проходил через маленькое отверстие немного больше, чем изображение нити накаливания, а затем попадал на калиевый фотоэлемент, который был изготовлен в лаборатории Кларендона.

Другая часть света от лампы проходила по другому пути и тоже попадала на фотоэлемент после прохождения через оптический клин, который использовался для регулировки её интенсивности. Затвор, приводимый в действие педалью, срезал один или другой луч света по мере необходимости. Очень слабый ток от фотоэлемента проходил через высокое сопротивление из ксилола и спирта (около 109 ом), а напряжение на нём измерялось Lindemann-Keeley электрометром, показания которого снимали с помощью микроскопа со шкалой.

При обработке пластины сначала выполнялась процедура установки стандартизирующего изображения под свет и настройки оптического клина в опорном пучке, пока показания электрометра не становились неизменными при движении педали вверх или вниз. Затем пластина перемещалась до тех пор, пока требуемая спектральная линия не попала под пятно света, а сама линия не становилась параллельна одной из осей механической платформы. Затем снимались показания механической платформы, когда изображение нулевой линии клина находилось под пятном света и еще раз, когда пластина была перемещена в положение, в котором плотность спектральной линии была равна плотности стандартной полосы. Показания повторялись с точностью до 0,1 мм. В общем, измерялись показания на двух больших длинах волн и двух коротких длинах волн для каждого определения озона, причем менее чем за час можно было обработать шесть спектров.

В. Результаты, полученные с помощью первого Фери спектрографа в Оксфорде

Первый спектрограф Фери был построен на Boars Hill летом 1924 г., и несколько солнечных спектров были получены в сентябре-октябре. Внеатмосферные константы для разных длин волн зимой, т.е. при низком солнце, не получали, но 17 февраля 1925 г. измерения снова начались, и солнечные спектры получали неоднократно, в течение года, как для определения внеатмосферных констант, так и суточных значений озона.

Сразу было замечено, что произошёл значительный рост озона по сравнению с прошлой осенью. В то время ничего не было известно о годовом ходе озона, и было естественно ожидать, что, если годовой ход существует, то максимум будет летом, а минимум зимой. Поскольку измерения продолжались, то стало ясно, что высокие значения озона характерны для весны, особенно когда летом озон начал падать. К следующей осени максимум весной и минимум осенью были довольно хорошо установлены, хотя причина этой своеобразной годовой вариации была неизвестна. [10]

Значения оксфордского озона наносились ежедневно на график, по мере их получения и в дополнение к годовым вариациям стало ясно, что были большие вариации ото дня ко дню. Когда достаточное количество измерений озона было получено, их сравнили с поверхностным давлением, и было очень интересно увидеть определённую отрицательную корреляцию между ними. Это было именно то, что можно было ожидать согласно предположениям Линдемманна. В то время не было регулярных высотных измерений, которые доставали бы до стратосферы. В Оксфорде совершались довольно регулярные полёты самолётов на высоте около 4 км, с которой можно было оценить давление примерно на высоте 9 км. Несколько раз и довольно нерегулярно совершался подъём на воздушных шарах, несущих инструменты. Когда результаты измерений давления на высоте сравнили с одновременны-

ми измерениями озона, была найдена гораздо более тесная связь, чем при сравнении с поверхностным давлением. Поскольку в то время предполагалось, что средняя высота озона в атмосфере будет около 40 км, эта тесная корреляция с условиями в верхней тропосфере и нижней стратосфере была очень удивительной.

Можно было бы возразить, что поглощение, которое мы измеряли, не обязательно было связано с атмосферным озоном, а с каким-то другим газом. Чтобы проверить это предположение были измерены пять пар спектральных линий в разные месяцы вместе с солнечным спектром и значениями озона, которые рассчитывались по каждой паре отдельно. Результаты ясно показали, что такие же вариации были получены для каждой пары линий, которые использовались, так что было очень маловероятно, что другой газ мог иметь тот же спектр поглощения, что и у озона, так что это было довольно хорошее доказательство того, что мы действительно измеряли озон.

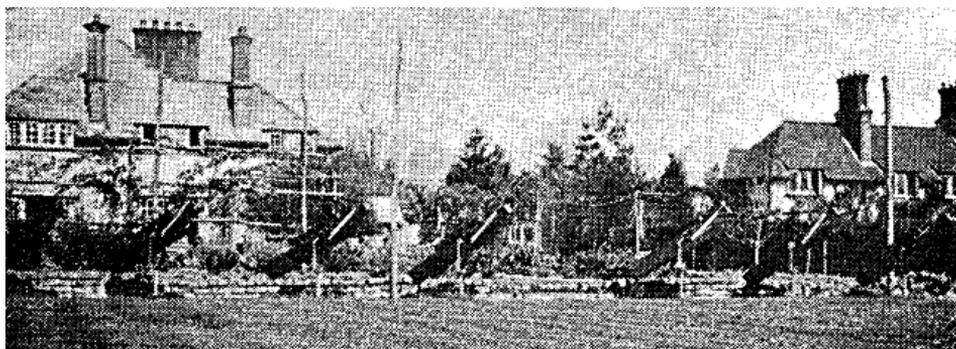


Рис. 5. Сравнение спектрографов Фери в Boars Hill, 1926 г.

Г. Измерения озона в Европе

Результаты измерений озона в Оксфорде в 1925 г. были настолько интересны, что было решено попробовать померить озон в нескольких местах в Европе, чтобы изучить связь озона с давлением и т. д. Королевское общество дало грант на покупку пяти призм Фери и пяти кремнеземных трубок для хлорбромных фильтров. Зима 1925–1926 гг. была очень напряженной, делали спектрографы, заполняли хлорбромные фильтры, а весной, когда солнце было высоко, все клинья и все инструменты пришлось откалибровать по ста образцам.

Наконец, все инструменты должны быть аккуратно упакованы. Британское метеорологическое бюро оказало помощь в получении разрешения проводить измерения на метеорологической станции в Valentia, Ирландия, и Lervick, Шотландия, а также согласовало с другими метеорологическими службами возможность измерений, которые будут проводиться в Abisco, Швеция, и Lindenberg, Германия. Доктор Гётц любезно согласился рабо-

тать с одним инструментом в Агоса, Швейцария (рис. 6). К сожалению, когда все инструменты были готовы к отправке, началась всеобщая забастовка 1926 г. всего за несколько недель до того, как железные дороги должны были принять наш груз. Таким образом, было невозможно начать наблюдения где-либо, кроме Оксфорда, до июля 1926 г.

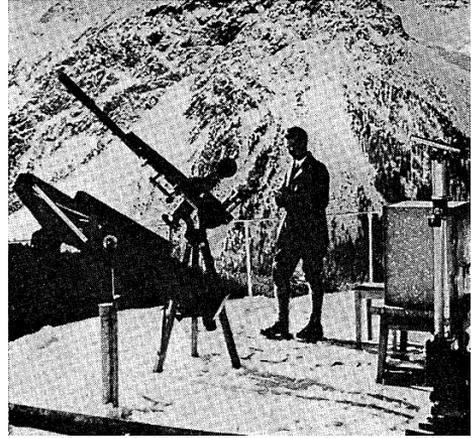


Рис. 6. Первые наблюдения в Арозе

В дополнение к шести спектрографам Fery, сделанным в Boaes Hill, Смитсоновский институт имел ещё один, сделанный Hilgers. Этот инструмент, который они отправили в

Montezuma, Чили, был откалиброван с другими в Boaes Hill и все фотопластинки вернули туда для проявки и обработки, как и на других станциях.

В 1927 г. Vuisson провёл измерения озона в Марселе с использованием спектрографа Fabry-Vuisson, описанного ранее. Это было очень полезное дополнение к данным, полученным на спектрографах Фери, которые показали очень интересную связь между изменениями озона в Марселе и в Арозе – всего 500 км на северо-восток – как небольшую депрессию, движущуюся на восток, и затронувшую поочередно обе станции.

При работе с фотографическими спектрофотометрами наблюдатели на всех станциях были снабжены фотопластинками. Их попросили только загрузить пластины в держатели пластин, сделать снимки, написать дату и место на краю пластинки, упаковать пластинки в специальную упаковку и вернуть их в Оксфорд. Были поставлены специальные красные ярлыки для таможни, чтобы она не вскрывала пакеты. В Lidenberg не считали безопасным отправлять пластинки обычной почтой и договорились отправлять их в посольство Германии в Лондон по дипломатической почте. Немецкое посольство согласилось переслать их при условии, что я оплачу почтовые расходы по доставке пластинок из Лондона в Оксфорд. В любом случае, у нас никогда не было проблем с доставкой пластинок по почте, кроме нескольких случаев при отправке через Министерство иностранных дел Германии.

Чрезвычайно напряжённый период начался, когда пластины начали прибывать с разных станций, поскольку их надо было проявить, обработать и рассчитать озон. К счастью, DSIR (Department of Scientific and Industrial Research) заинтересовался и дал Грант помощнику на полставки, который обрабатывал пластинки и вычислял значения озона. Это было, конечно, очень интересно – наносить на европейские карты погоды первое распределение озона и получать представление о связи давления с озоном. Поскольку наблюдения 1926 г. начались поздно, было решено продолжать их в

1927 году. О полученных результатах было сообщено в двух документах Королевскому Обществу.[11]. К концу европейской работы было обработано более 5000 спектров и рассчитаны соответствующие значения озона. Чтобы сохранить интерес у тех, кто принимает фотографии на разных станциях, данные о суточном озоне дублировались каждый месяц и отправлялись на все сотрудничающие станции и любым другим заинтересованным лицам. В случае особого интереса на ежедневных картах погоды были продублированы значения озона на каждой станции, которые также распространялись повсюду.

Д. Измерения озона во всём мире

Европейские измерения в 1926 и 1927 гг. позволили получить приблизительную картину распределения озона относительно систем давления и дали ограниченную информацию о средних значениях озона на разных широтах. Однако мы ничего не знали об изменении озона в южном полушарии; со станции в Montezuma, расположенной на широте 22° ю.ш., было получено только несколько ненадежных результатов. Поэтому было решено перераспределить большинство инструментов, разбросанных по всему миру. Только инструменты в Оксфорде и в Арозе остались на своих старых станциях, остальные были отправлены в Table Mountein, Калифорния; Helvan, Египет; Kodai Kanal Канал, Индия; и Christchurch, Новая Зеландия. Один инструмент был предоставлен итальянской полярной экспедиции дирижаблей. К сожалению, экспедиция потерпела катастрофу, но спектрографа на борту не было. В конце концов, всё было восстановлено и выполнены измерения во все возможные дни на протяжении 1928 и 1929 гг., а фотопластинки, как и прежде, возвращались в Оксфорд, для проявки и снятия данных измерений.

Примерно в это же время к нам присоединился J. Lawtence, и, работая над получением степени бакалавра наук, изучил связь озона с геомагнитными условиями. Chree [12], используя результаты первого года в Оксфорде, показал, что есть связь между магнитной активностью и количеством озона: озона больше в магнитно-возмущённые дни. Lawtence использовал Оксфордские значения озона 1926 и 1927 годов и за каждый год в отдельности обнаружил ту же связь, что и Chree. Однако, когда он сравнил средние значения озона для Северо-Западной Европы с местными метеорологическими условиями, он не нашёл никакой связи, и сделал вывод, что как современные, так и ранние результаты Chree были случайными. Эти расследования больше никогда не повторялись.

Результаты этой работы [13] позволили получить представление о распределении средних значений озона по широте (кроме высоких широт) и их сезонных изменениях, хотя, конечно, были большие пробелы и мало информации можно было получить о возможных вариациях с долготой. Шести-месячная разница в фазе годовых вариаций в двух полушариях была чётко

установлена, в то время как в Kodai Kanal (10° с.ш.) было очень мало изменений в течение года. Тип вариаций озона с системами давления, который был обнаружен в Европе, также был обнаружен на других внетропических станциях. Поскольку озон в основном находится в стратосфере, а индийский муссон – относительно низкоуровневое явление, то не ожидалось, что изменение муссона повлияет на содержание озона; так и оказалось.

Е. Устройство и конструкция фотоэлектрического спектрофотометра

Спектрографы Фери оказались очень удачными, полученные с их помощью данные позволили установить общие связи между озоном и распределением давления, а также между общим распределением озона и его сезонными колебаниями в большей части мира. Однако опыт показал два серьёзных недостатка: (1) время, затрачиваемое на доставку фотографических пластинок обратно в Оксфорд, вместе с их проявкой и обработкой, означало, что все значения озона устаревали на много недель; (2) светосила спектрографа Фери мала и измерения можно было проводить только при солнечном свете и когда солнце не было слишком низко; так что было невозможно работать в высоких широтах в середине зимы. Кроме того, в пасмурную погоду измерения не проводились.

Примерно к 1927–28 годам фотоэлектрические элементы уже были разработаны и широко использовались ламповые усилители, поэтому много внимания было уделено разработке возможного фотоэлектрического прибора, в котором значения озона будут получены без промедления. Также надеялись, что можно разработать метод, с помощью которого значения озона могут быть получены – пусть даже приблизительно – в слегка пасмурные дни.

Поскольку конструкция инструмента хорошо известна всем читателям [14] подробно описывать её здесь нет нужды, укажем только некоторые причины выбора конкретной конструкции. Было желательно сделать прибор, который мог бы измерять количество озона в атмосфере с погрешностью менее примерно 1%. Это также должен был быть инструмент, который можно использовать как для рутинных наблюдений с помощью ассистентов, так и отличный от такового, который использовался бы только профессиональным научным персоналом. Кроме того, было необходимо, чтобы инструмент оставался как можно более постоянным в течение длительного периода времени, требуя только периодических проверок, чтобы увидеть, что никаких важных изменений не произошло. Так, например, напряжения на усилителе или фотоэлементе не должно иметь никаких отклонений от значений, указанных для данного инструмента. Поэтому было решено сравнить две длины волны, чтобы попасть в одну и ту же части катода одного фотоэлемента, при этом сектор колеса поочередно проходил по каждой длине волны, обеспечивая переменный выходного сигнала от фотоэлемента, который можно было легко усилить с помощью усилителя. Интенсивности

более длинных (и более сильных) длин волн уменьшались пропусканием через регулируемый оптический клин так, чтобы он пропускал точно такой же выходной ток, как и на более коротких (и более слабых) длинах волн. Когда это достигалось, выход от фотоэлемента был постоянным, поэтому усилитель переменного тока не давал выхода. Выход усилителя пропускали через коммутатор и подавали на гальванометр постоянного тока. Положение оптического клина, когда гальванометр показывал нуль, было мерой относительных интенсивностей двух длин волн. Таким образом, измерение было независимым от интенсивности света, напряжения на фотоэлементе и усиления усилителя, единственное, что требовалось, это чтобы оставались постоянными (1) используемая длина волны, (2) пропускание клина и (3) относительная чувствительность фотоэлемента к двум длинам волн около 2000 \AA (см. рис. 7).

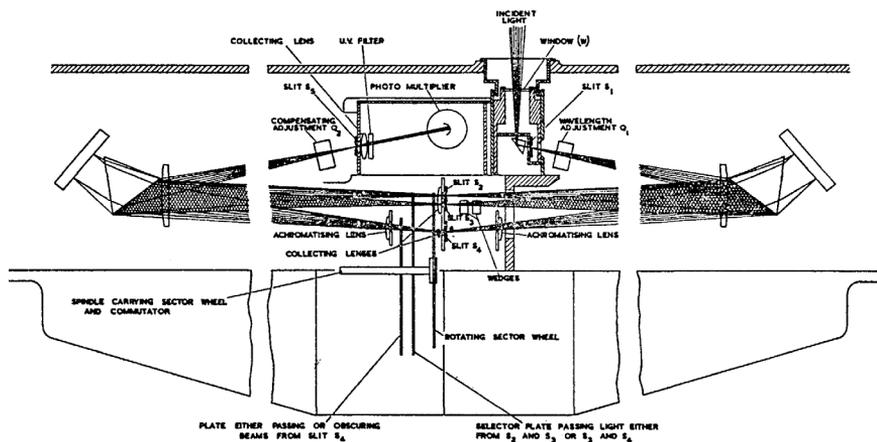


Рис. 7. Оптическая система фотоэлектрического спектрометра

Когда был изготовлен первый прибор, фотоумножители не были доступны, но мы смогли использовать фотоэлемент с катодом из гидрида натрия, изготовленный в лаборатории Кларендона. Это была стеклянная ячейка с окном из вошеного кремнезема, и, несмотря на вошеное окно, она продолжала отлично функционировать много лет, пока, наконец, ее не заменили на фотоумножитель. Ячейка содержала небольшое количество инертного газа, которое обеспечивало значительное газовое усиление при нормальном напряжении на элементе всего на несколько вольт ниже точки дуги.

Чтобы уменьшить влияние рассеянного света, пришлось использовать двойной монохроматор. Вместо рассеивания света во второй раз оказалось лучше организовать для второй диспергирующей системы рекомбинацию двух необходимых длин волн на щели перед фотоэлементом. Это также эффективно уменьшает рассеяние света и позволяет легко организовать поступление двух длин волн на одну и ту же часть катода фотоэлемента.

Точные длины волн, которые будут использоваться, не могут быть определены, пока инструмент не будет завершен и чувствительность не измерена, но разделение около 2000 \AA , которое было признано удовлетворительным в спектрографе Фери, считалось правильным. Это дало достаточную разницу в коэффициентах поглощения озона, а коэффициенты рассеяния на воздухе не сильно отличались. Размеры инструмента были зафиксированы минимальным разделением двух длин волн на центральных щелях ($7,45 \text{ мм}$), что было необходимо, чтобы позволить более короткой длине волны пройти над клиньями, в то время как более длинноволновое излучение проходило через клинья без каких-либо помех на краях.

Ширина коротковолновой щели (S_2) была максимальной, с учётом изменения поглощения озона с длиной волны. Ширина другой щели (S_3) должна быть такой, чтобы при самом высоком солнце и самом низком озоне измерения зенитного неба попали только на тонкий конец клиньев. Следовательно, эту ширину щели нельзя было зафиксировать до тех пор, пока инструмент не был завершен, и многочисленные измерения не были сделаны. Нельзя было начать измерения по определению внеатмосферных постоянных пока эта ширина щели не была зафиксирована.

Так получилось, что разделение, выбранное между щелями S_2 и S_3 , было почти такими же, как и расстояние между линиями Hg $3126\text{-}3131 \text{ \AA}$ и 3342 \AA . Когда это было замечено, было решено упростить регулировку инструментов, если разделение будет сделано точно таким же, как между линиями Hg, так что, когда линия $3126\text{-}3131 \text{ \AA}$ будет в центре щели S_2 , линия 3342 \AA должна быть в центре щели S_3 .

Единственные оптические клинья из напыленного металла, которые были в наличии, были чрезвычайно грубыми, поэтому необходимо было использовать желатин с техническим углеродом между кварцевыми пластинами. Эти клинья, производства Iford, обладали отличными оптическими свойствами, но, к сожалению, желатин, хорошо прилипающий к стеклу, имеет свойство отслаиваться от кварца; это доставило немало хлопот. Более того, в тёплом климате на желатин нарастала плесень и клинья выходили из строя. Много позже Beck разработал метод производства металлизированных клиньев, которые сейчас и используются.

Мы много думали о наилучшем методе установки и перемещения клиньев. Это было необходимо, чтобы иметь возможность быстро перемещать клинья по большей части их общего пути (например, между измерениями на длинах волн A и D) и при этом измерять их положение с точностью до нескольких сотых миллиметра без какого-либо люфта. Движение винта происходило слишком медленно. Принятый метод с использованием натянутой металлической полосы оказался наиболее удовлетворительным, он обеспечивал незначительный люфт, а при увеличении отношения радиуса циферблата к радиусу барабана, вокруг которого была обёрнута металлическая лента, была получена достаточная точность.

В первых приборах использовались две фиксированные длины волны, однако, чтобы учесть влияние температуры на преломляющую способность кварца, одиночная тонкая пластинка кварца устанавливалась перед центральными щелями, и она могла поворачиваться по мере необходимости для корректировки температурных изменений. Это было не очень хорошее место, потому что, хотя правильные длины волн были сохранены на центрах щелей, пятно света на фотоэлементе перемещалось при изменении температуры и в некоторых фотоэлементах это вызывало небольшие различия в показаниях.

Невозможно было выбрать наилучшую длину волны для измерений, пока не был изготовлен первый инструмент и не была определена его чувствительность. Если бы чувствительность оказалась очень низкой, необходимо было использовать относительно длинные волны там, где было больше света, а если бы чувствительность оказалась очень хорошей – короче длины волн с более высокими коэффициентами поглощения озона. Фотографии солнечного спектра, полученные при центральных щелях, показали довольно сильную полосу около 3115 \AA с довольно быстрым падением в интенсивности на более коротких длинах волн, поэтому это казалось подходящим для более коротких волн. Было также обнаружено, что чувствительность инструмента достаточно высокая при использовании этой длины волны. (Это, конечно, в присутствии S длины волны).

В первые дни было много фотосъёмки солнечного спектра, и лаборатория была затемнена, а дневной свет поступал только из дыры в крыше, вниз, к окошку инструмента через трубку из чёрной ткани. Таким образом, вся лаборатория была тёмной, но спектрограф получал дневной свет и можно было работать не закрывая инструмента, заменяя фотопластинки по мере необходимости. Когда фотографии показали, что коротковолновая щель (S_2) была довольно близка к сильной полосе в солнечном спектре при 3115 \AA , точная настройка и точное значение длины волны были определены за счёт использования регулировки длины волны (температуры) пластинки. Центральные щели, кроме щели S_2 , были заблокированы, так что отклонение гальванометра было мерой интенсивности прохождения света через щель S_2 . Затем, используя либо солнечный свет или свет неба, можно было нарисовать кривую отклонения гальванометра от настроенной длины волны, регулируя пластинку. Установка пластины, которая давала максимальное отклонение гальванометра, была такой, которую нужно было использовать. (Это было немного изменено в современном инструменте.) Наконец, было необходимо знать длину волны света, проходящего через щель 2. Настройка длины волны была найдена регулировкой пластины, при которой линии ртути в область $3126\text{-}3131 \text{ \AA}$ находились в центре щели. После этого можно было точно вычислить искомую длину волны.

На изготовление рабочих чертежей фотоэлектрического прибора ушло около двух месяцев, а собственно на изготовление первого инструмента –

почти год. В то время как наблюдения за зенитным световым потоком можно было вести через отверстие в крыше лаборатории, чтобы работать с солнечным светом, необходимо было перемещать приборы в разные части сада в разное время дня. После того, как инструмент (рис. 8) был завершён и до начала измерений озона, нужно было с откалибровать клинья и определить величину внеатмосферных постоянных. Метод, который изначально использовался для калибровки клиньев, должен был перекрыть обе щели S2 и S4, чтобы показания гальванометра были мерой света, проходящего через щель S3 и клинья. Измерения снимали как с марлей, так и без неё перед солнечным лучом, которая изменяет солнечный свет в известной пропорции. Из-за меняющегося солнечного света и нестабильности усилителя калибровка была очень плохо стандартизована. У нас даже не было лампы с вольфрамовой нитью с кварцевым окном в то время.

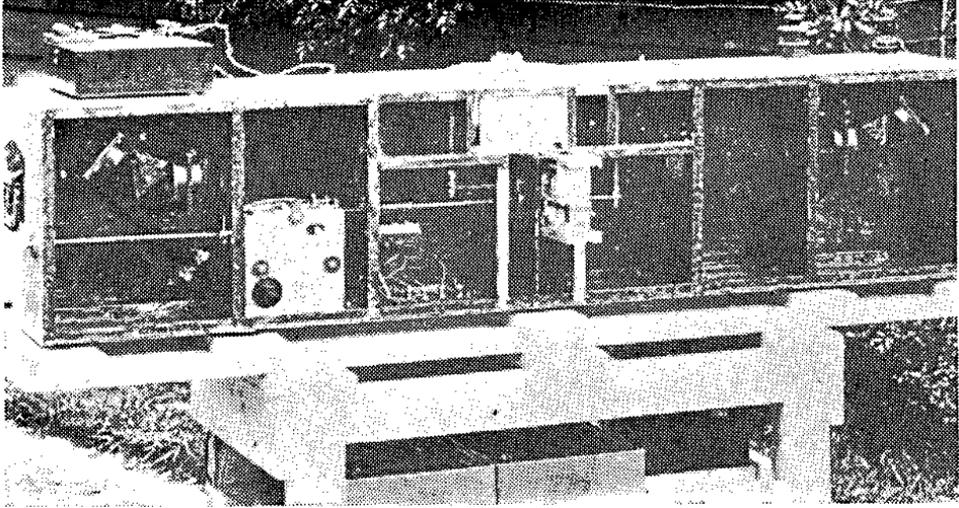


Рис. 8. Фотоэлектрический спектрометр № 1

Во все подходящие дни измерения начинались рано утром в надежде получить серию хороших наблюдений с солнцем на разных высотах, с помощью которых можно было бы найти внеатмосферную постоянную, но многие дни были потрачены впустую из-за неба, покрытого облаками! После калибровки прибора в предварительном порядке последовали многие месяцы, в течение которых были внесены небольшие улучшения в сам прибор или методы калибровки. Оглядываясь назад, можно увидеть, сколько времени было бы спасено, если бы больше думали о программе работ.

1. Зенитные измерения при ясном голубом небе

Cabannts и Dufay рассчитали общее содержание озона по измерениям света из небесного зенита, в предположении, что весь световой поток рас-

сеивается под озоновым слоем, расположенным (как тогда считали) около 40–50 км. Это предположение не было оправданным, и длительная серия измерений была начата с целью найти эмпирическую связь между результатами измерений при ясном зенитном небе и общим содержанием озона по данным измерений под прямыми солнечными лучами. Помощи от теории ждать не приходилось, поскольку в то время мы понятия не имели о вертикальном распределении озона в атмосфере. Из-за редкости очень высоких или очень низких значений озона прошло много времени, прежде чем достаточно измерений было сделано, чтобы получить соотношение между измерениями, сделанными при ясном зенитном небе и эквивалентными значениями озона при измерении под прямыми солнечными лучами. Можно подумать, что это было не очень важно иметь возможность получить значения общего озона по измерениям в зенитном небе, поскольку, если бы небо в зените было чистым, были бы возможны наблюдения под прямыми солнечными лучами. Однако, отношения очень важны, когда мы пытаемся получить значения озона по измерениям в зените при облачном небе, как это описано ниже.

2. Наблюдения в пасмурные дни

Когда инструмент был изготовлен, было установлено, что при необходимости может использоваться третья длина волны. Эта длина волны (C') была в синей области и сравнивалась с тем, как проходит через клинья короткая длина волны (C). Поскольку длина волны C' мало затрагивалась озоном, надеялись разработать метод, при котором измерения, проводимые при облачном небе на длине волны C , могут быть поправлены с помощью наблюдений на длине волны C' на том же облаке, чтобы дать значения, равные тем, которые были бы получены, если бы небо было чистым. Было потрачено много времени в попытке получить пары наблюдений на длинах волн C и C' , поскольку зенитное небо изменялось с чисто синего до однородно мутного.

После нескольких лет работы с первым фотоэлектрическим инструментом стало ясно, что достаточно точные измерения общего содержания озона могут быть получены с инструментом при использовании солнечного света ясного голубого зенитного неба, или облачного зенитного неба. Поэтому было очень желательно получить ряд этих инструментов для более тщательного изучения распределения озона, чем это было возможно со спектрографами Фери (рис. 9). Не было и речи о создании необходимого количества приборов в одной лаборатории. Так как спектрографы Фери строились время от времени, трудно было бы построить их слишком много. Компания Бека (R. and J. Beck, Ltd.) была запрошена, не заинтересуется ли она изготовлением инструмента, и они согласились, что, если деньги найдутся, они изготовят один прототип инструмента за 500 фунтов стерлингов. К счастью, Королевское Общество согласилось предоставить эту сумму и в своё время



Рис. 9. Сравнение фотоэлектрических спектрометров, 1948 г.

инструмент № 2 был доставлен на Woags Hill, где можно было сделать все настройки прибора и его калибровки. Инструмент Бека был оптически точно таким же, как и прибор № 1, но механическая конструкция была совершенно иной в соответствии с их методами обработки и т. д.

После того, как выяснилось, что прибор Бека удовлетворяет всем требованиям, было заказано ещё несколько инструментов, первые – для Египта и Китая. Однажды из Китая в Woags Hill пришло письмо, в котором говорилось: «Прилагаю чек на 100 фунтов с просьбой прислать мне один спектрограф для измерений озона. Если Вы хотите больше денег, я пришлю их». В соответствии с принципом не иметь ничего общего с финансовой стороной вопроса, это письмо было отправлено компании Бека, который согласился изготовить инструмент. Эти два инструмента и ещё полдюжины других инструментов, сделанных до войны, все были отрегулированы и откалиброваны в Woags Hill.

Ж. Измерения вертикального распределения озона в 1927–34 гг.

В течение 1927–29 годов была предпринята попытка измерить среднюю высоту озона в атмосфере путём получения солнечных спектров с помощью спектрографа Фери в максимально возможном диапазоне высоты солнца. Из-за кривизны земли и высоты озона над поверхностью можно получить мнимое суточное изменение количества озона, если принять неправильную высоту. Хотя этот метод был единственно возможным в то время, результаты были неточны и зависели от использования истинного значения внеат-

мосферной постоянной, которая сама находилась из аналогичных измерений, как при высоком солнце, так и не слишком низком, учитывая влияние кривизны Земли. Много подходящих для этих измерений спектров было получено в Агоса со спектрографом Фери и отправлено обратно в Оксфорд для обработки и измерений, но полученные высоты были слишком велики, как и в других работах, использовавших тот же метод.

В 1929 году Гётц взял спектрограф типа Fabry-Buisson, а также спектрограф Фери на Шпицберген для измерений на высоких широтах (рис. 10). Его измерения, сделанные в июле и августе, подтвердили общее увеличение среднего значения озона с увеличением широты, а также показали падение озона во время летних месяцев из-за годового хода озона.

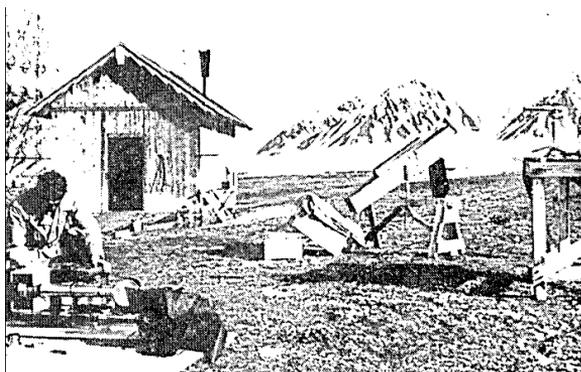


Рис. 10. Др. Гётц на Шпицбергене

На Шпицбергене Гётц снял спектры зенитного неба во время восхода и захода солнца и обнаружил, что, когда солнце было достаточно высоко, интенсивность коротких длин волн уменьшалась быстрее, чем длинноволновое излучение с увеличением зенитного угла Солнца. Этого следовало ожидать из-за большего поглощения более коротких длин волн. Однако он обнаружил, что, когда солнце было очень низко, происходило обратное, и более короткие длины волн уменьшаются в интенсивности медленнее, чем более длинные. Он правильно интерпретировал это явление, считая, что, когда солнце высоко, большая часть зенитного светового потока с короткой длиной волны рассеивается прямыми солнечными лучами ниже озоновой области, но, когда Солнце находится очень низко, поглощение прямого солнечного света озоном настолько велико, что количество света, рассеянного над озоном, и проходящего вниз к прибору по короткому вертикальному пути, становится преобладающим. Ближе к концу 1930 года он написал мне, рассказал об эффекте и предположил, что его можно использовать в качестве средства оценки вертикального распределения озона в атмосфере. Он также предположил, что соотношение двух длин волн, измеренное фотоэлектрическим озоновым прибором, должно показать аналогичный эффект. Не особенно веря в предположение Гётца, я сделал измерения зенитного неба в первый ясный день в начале января 1931 г., до восхода солнца, и был удивлён, обнаружив, что показания действительно увеличились, как только солнце взошло, потом они становились постоянными, и наконец, показывали нормальное снижение с увеличением высоты солнца. Это была

первая кривая умкера (термин «кривая умкера» был предложен Гётцем для обозначения «поворота назад» кривых, когда Солнце находится низко). Я немедленно написал Гётцу, сказав ему об успехе его предположения. Затем последовали многочисленные измерения зенитного неба, а также попытки разработать теорию, с помощью которой мы могли бы рассчитать вертикальное распределение озона. В это время к нам присоединился A.R.Meetham и внёс свой значительный вклад как в проведение наблюдений, так и в разработку методов расчёта вертикального распределения озона.

Как обычно в Оксфорде было очень трудно иметь дни с ясным зенитным небом, когда мы могли бы получить хорошие кривые умкер-эффекта и Гётц любезно пригласил нас в Арозу и предоставил в наше распоряжение жилые помещения. Поэтому мы с Meetham провели шесть недель в Арозе в 1932 году, куда были взяты инструменты № 1 и № 2, последний из которых недавно сделал Век (рис. 11). Пан состоял в том, чтобы вести более или менее непрерывные наблюдения от восхода до заката во все хорошие дни. Один прибор проводил измерения под прямыми солнечными лучами, в то время как другой использовал зенитный световой поток. Рутинная заключалась в том, что один из нас вставал, как только начинался рассвет, и решал, позволит ли погода проводить наблюдения, и если да, то будил двух других и готовил кофе. В непогоду мы занимались оценкой полученных измерений в погожие дни. В то время использовались фотоэлементы, чувствительности которых хватало только для измерений при низком солнце, поэтому приходилось усреднять несколько наблюдений, чтобы получить плавные кривые. После мы вернулись в Англию, один инструмент остался в Арозе и Гётц продолжал проводить измерения, которые отправлялись в Оксфорд для обработки.

Главный результат этих измерений в Арозе [16] заключался в том, чтобы показать, что средняя высота озона в атмосфере была около 22 км, а не около 40–50 км как и предполагалось ранее. Они также позволили получить представление о вертикальном распределении, указывая на то, что основные изменения происходят на высоте от 10 км до 25 км. Это значительно упростило понимание того, почему изменяется общее содержание озона, указывая на тесную связь с условиями в верхней тропосфере и нижней стратосфере. Получив чёткое представление

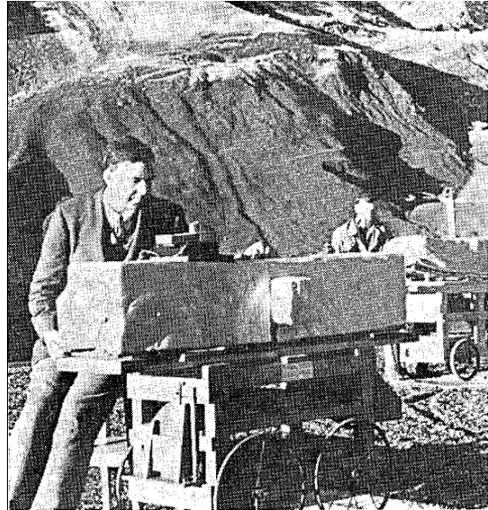


Рис. 11. Первые умкер наблюдения в Арозе, Meetham, 1932 г.

о вертикальном распределении озона в средних широтах, мы хотели знать, что будет в высоких широтах, поэтому мы взяли инструмент в Tromsø, где мы провели измерения в течение мая и июня 1934 года. Хотя погода была плохая, эти измерения показали, что средняя высота озона была немного ниже, чем в Арозе, и что озон ограничен более узким поясом.

Со времен Второй мировой войны, когда фотоумножители были приспособлены к приборам для озона, измерения стали намного точнее и много результатов было получено в разных местах по всему миру. Теория эффекта умкера была значительно усовершенствована, в то время как использование электронных компьютеров сделало возможными расчёты, которые раньше были невозможны. Наблюдения в Арозе, продолженные доктором Dütsch после смерти доктора Гётца, всё ещё остаются выдающимся вкладом в науку об озоне.

3. Камера Полярной звезды

Было крайне желательно получить доказательства каких-либо суточных изменений озона в атмосфере. Этого нельзя было достичь, наблюдая только за Солнцем, поскольку для получения внеатмосферной постоянной необходимо было предположить, что таких вариаций нет. Если бы какие-либо изменения в течение ночи были обнаружены, это было бы свидетельством возможных суточных колебаний. На этот раз фотоэлектрический прибор использовал фотоэлемент, который был слишком нечувствителен, чтобы делать измерения при лунном свете. Спектры более ярких звезд, вероятно, могли быть использованы для измерений озона ночью, но, как и в случае с Солнцем, необходимо было определить внеатмосферную константу для каждой звезды. Однако Полярная звезда, которая незначительно меняется по высоте, могла быть использована для обнаружения изменений, хотя измерить их количественно было бы невозможно. Хотя Полярная звезда – классическая звезда со слабой УФ радиацией, сочли, что стоило попытаться получить спектр этой звезды, и автоматическая призматическая камера была построена, которая запускалась и останавливалась на необходимое число раз для смены фотопластинок каждый час. Из-за очень малого движения Полярной звезды удалось установить призматическую камеру на довольно простой монтажный столик, позволяющий точно направлять её на звезду ночью. Как и в случае с фотоэлектрическим прибором, было невозможно узнать заранее, будет ли достаточно света для измерений, пока не будет готова вся конструкция. К сожалению, в этом случае было обнаружено, что света просто слишком мало, чтобы делать какие-либо наблюдения.

В 1934 году R.A. Hamilton взял спектрограф типа Фери и призматическую камеру «Полярная звезда» на Шпицберген. Была надежда, что при ясной атмосфере и большой высоте Полярной звезды полезные спектры звезды могут получиться. К сожалению, даже здесь не хватило света для

точных измерений. Из-за аварии при посадке спектрограф Фери был сломан и далее не мог быть использован. В конце 1930-х годов большая часть времени уходила на настройку и калибровку новых инструментов Бека. Кроме того, примерно в это время была предпринята попытка сделать новый счётчик фотонов с натриевым катодом – вслед за работами Schein и Stroll – поскольку они были более чувствительными, чем фотоэлементы, которые использовались до этого. В то время чрезвычайно чувствительные счётчики можно было сделать с платиновыми катодами, они, конечно, были более чувствительны, но только к очень коротким длинам волн и не были полезны для работы с озоном; никакого успеха не было достигнуто и с натриевыми катодами. Примерно в этот период много времени было также потрачено на исследования загрязнения атмосферы в связи с обязательствами перед Научно-исследовательским комитетом по загрязнению атмосферы DSIR.

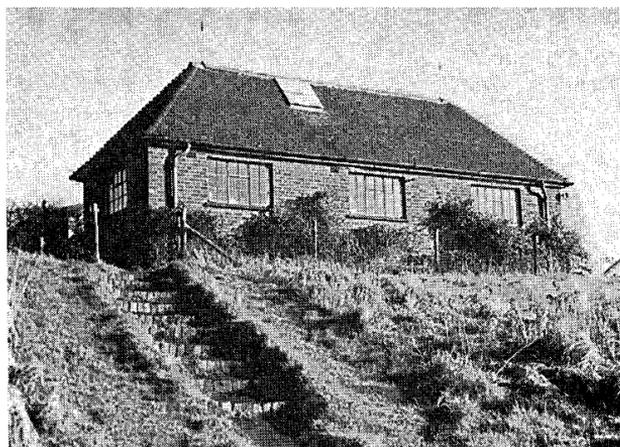


Рис. 12. Лаборатория в Шатовере

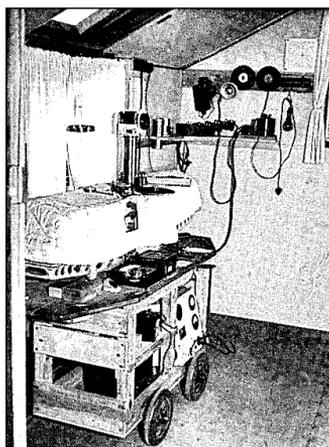


Рис. 13. см. текст

В 1937 году мы переехали из Woars Hill в Шатовер (Shotover), холм на противоположной стороне Оксфорда. Здесь лаборатория была построена на месте с открытым горизонтом (рис. 12), откуда инструменты могли видеть солнце в течение дня без необходимости кататься на колёсах с места на место (рис. 13), как на Woars Hill. Здесь настройка и калибровка новых инструментов продолжалась до начала второй мировой войны.

II. Годы войны. Измерение влажности стратосферы

Поскольку считалось, что измерения озона могут быть полезны при прогнозировании погоды, особенно когда многие европейские наблюдения были прекращены, в Оксфорде, Валенсии (Valentia), Эскдалемуре (Eskdalemuir), Абердине (Aberdeen) и Лервике (Lerwick) наблюдения за озоном продолжались и Метеорологическое бюро оказало помощь в этой работе. Одна-

ко проблема конденсации следов, образованных самолётами, приобрела большое значение для дальних, высоколетящих самолётов-разведчиков, так как они немедленно сообщали противнику о своём присутствии. Поэтому Метеорологическое бюро обратилось за помощью в исследовании условий, при которых такие следы могли быть сформированы, чтобы можно было своевременно предупредить об этом RAF (Royal Air Force). Можно было подумать, что эта работа не имеет ничего общего с исследованиями атмосферного озона, но позже оказалось, что такая связь есть, причём в очень интересном аспекте.

Было ясно, что температура и влажность воздуха на больших высотах были важными факторами, определяющими условия формирования следов. Хотя температуру можно было удовлетворительно измерить с помощью радиозондов, но использовавшиеся тогда гигрометры были слишком медленными при таких низких температурах для получения значений влажности. Таким образом, стало необходимо разработать средства измерения влажности при очень низких температурах. Хотя другие инструменты были разработаны для этой цели – особенно кулонометрический метод P_2O_5 Гольдсмита (Goldsmith) – только метод точки замерзания (точки росы) оставлял надежду сделать нормальный инструмент. Главная трудность заключалась в крошечном количестве водяного пара даже в насыщенном воздухе при этих очень низких температурах, так что количество конденсата было меньше, чем слой толщиной в одну молекулу. К счастью, иней, как правило, образовывался в виде мелких кристаллов порядка нескольких длин волн света в диаметре. Таким образом, он выглядел как очень слабый голубой осадок; и, устроив так, чтобы осадок образовывался в виде светлой полосы на тёмной тестовой пластине, даже это небольшое количество льда можно было увидеть, и можно было судить, растёт ли осадок при любой заданной температуре или испаряется. Способ освещения испытательной пластины имеет большое значение – почти тангенциальное освещение является наилучшим, так что осадок выглядел ярким пятном на тёмном фоне. Пластина охлаждалась либо струей жидкого воздуха, либо струей бензина, охлаждённого твёрдым CO_2 . Температура испытательной пластины измерялась термометром сопротивления (рис. 14).

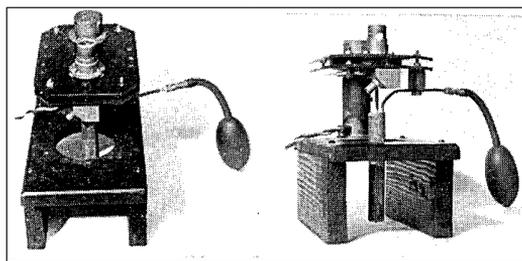


Рис. 14. Гигрометр точки замерзания

Другой тип инструмента также был разработан с использованием осадка на испытательной пластине, измеряемого фотоэлементом. Этот инструмент был несколько более чувствительным, чем прибор с визуальным наблюдением, но наблюдатели предпочли, чтобы осадок был виден, а фотоэлектриче-

ский прибор склонен был накапливать пыль, которая, конечно, рассеивала свет так же, как иней. Во всей этой работе А. W. Brewer и В. Swilong внесли большой вклад в успешный конечный результат [17].

После того, как прибор был сконструирован и первая модель сделана в Шатовере, очень много времени было потрачено на его тестирование, чтобы убедиться, что он измеряет истинную точку замерзания. Насыщенный воздух при температуре твёрдого CO_2 сушили, пропуская над силикагелем и через ватный фильтр, охлаждаемый твёрдым CO_2 . В ходе этой работы возникли два интересных момента. (1) Было обнаружено, что при охлаждении испытательной пластины до очень низких температур видимый осадок не образуется при прохождении над ней потока относительно влажного воздуха, но по мере прогрева испытательной пластины осадок постепенно появляется. Было показано, что при очень низких температурах вода осаждается однородным слоем, молекулы движутся по поверхности слишком медленно, чтобы превратиться в кристаллы. (2) Во-вторых, было установлено, что испытательная пластина должна была, как правило, охлаждаться до точки росы до того, как возникнет какой-либо осадок, причём никакого осаждения в точке замерзания не образовывалось, если на испытательной пластине уже не было льда. В то время считалось, что водяной пар будет осажаться при низких температурах прямо как лёд на так называемых ядрах сублимации. Эта работа показала, что предполагаемая сублимация ядер в естественном воздухе была редкостью или вообще отсутствовала. Иногда было трудно понять, было отложение росой или инеем, но было обнаружено, что, если тестовая пластина охлаждалась примерно до -40°C , осадок росы всегда замерзал, и как только появлялся лёд, дальнейшие отложения всегда были ледяными.

В то время как два предыдущих полёта Brewer только проникли в стратосферу, 22 декабря 1943 г. он провёл измерения в самолете Fortress (без герметизации) в Boscombe Down на высоте 11 км. В тот день тропопауза была на высоте 9,0 км так, что он достаточно глубоко проник в стратосферу и сделал там первые замеры влажности. Было очень интересно, когда он обнаружил, что, хотя температура несколько повышалась над тропопаузой, точка замерзания продолжала быстро падать по мере подъёма и на вершине подъёма воздух содержал лишь очень небольшой процент водяного пара, который требовался для его насыщения. Следующие полёты были совершены 5 мая 1944 г. и 30 мая 1945 г. Оба этих полёта показали, что воздух был почти насыщен в верхней части тропосферы, но в стратосфере было очень сухо. Другие полёты, выполненные позже Brewer, подтвердили сухость стратосферы [18]. С тех пор широко известные новаторские работы Метеорологического управления, используя тот же гигрометр с точкой замерзания, показали, что стратосфера до высоты, достигаемой самолетом, остается сухой почти при любых условиях и в большом диапазоне географических широт.[19].

Измерения влажности в военное время верхних слоёв атмосферы показавшие, что стратосфера очень сухая, были интересны в отношении вопроса о равновесной температуре стратосферы. Считалось, что температура стратосферы в целом контролируется поглощением и излучением длинноволнового излучения, при этом главными поглощающими газами являются водяной пар, углекислый газ и озон. Если бы воздух в стратосфере был почти насыщен водяным паром, то вклад водяного пара намного превзошёл бы вклад других газов. Когда выяснилось, что стратосфера содержит лишь несколько процентов водяного пара, необходимых для его насыщения, картинка совершенно изменилась, и три газа оказались одинаково важными для определения температуры стратосферы. Ещё один интересный результат, полученный в результате измерений с помощью гигрометра точки замерзания, заключался в том, что часто довольно низко в тропосфере появлялись слои очень сухого воздуха, которые должны были спуститься с верхней тропосферы, если не из стратосферы. Результаты этой работы военного времени были представлены в Бейкеровской лекции Королевского общества за 1945 год [18]. (Bakerian Medal and Lecture – награда, ежегодно присуждаемая Лондонским королевским обществом за вклад в развитие естествознания).

И. Послевоенный период

В послевоенные годы бóльшая часть времени была потрачено на настройку и калибровку других инструментов для озона производства Бека. Однако, в начале 1947 года сэр Charles Normand присоединился к озоновым исследованиям, и производительность труда значительно увеличилась. Чуть позже то же сделал R.H.Кау. Второй важной вещью, которая произошла, было то, что фотоумножители, чувствительные к ультрафиолетовой области, стали коммерчески доступными. Один из них (RCA P28) был получен, насколько это было возможно, быстро, и встроен в прибор № 2. Как и ожидалось, чувствительность прибора стала значительно лучше, хотя относительное увеличение чувствительности к видимому свету вызывало ошибки из-за рассеяния, несмотря на двойную дисперсию, до тех пор, пока не был использован стеклянный фильтр, прозрачный для УФ-области, но почти непрозрачный для видимого света. (Даже этого оказалось недостаточно, когда солнце было очень низко, и пришлось добавить фильтр из NiSO_4).

Благодаря повышенной чувствительности при использовании умножителя стало возможным использовать более короткие волны с большим поглощением озона, и в качестве рабочих длин волн были выбраны волны А и В. Кроме того, было желательно иметь и довольно большие длины волн, поэтому сохранили имеющуюся длину волн D. Чтобы иметь возможность использовать более широкий диапазон длин волн, пришлось заменить тон-

кую термокомпенсирующую кварцевую пластину более толстой пластиной, размещаемой возле щели S1, и, чтобы сохранить симметрию инструмента, вторая пластина помещалась рядом со щелью S5. Надо было хорошо потрудиться, чтобы зафиксировать самые лучшие настройки для этих длин волн и определить их длину волны в ангстремах. Кроме того, клинья должны были быть откалиброваны для каждой длины волны и найдены значения внеатмосферных констант. Повышенная чувствительность данного умножителя давала большое преимущество при калибровках клиньев. Примерно в это же время Normand [21] предположил, что если бы мы использовали разницу между значениями A и D, влияние рассеяния атмосферой было бы почти полностью устранено, а разность коэффициентов поглощения озона была бы достаточно большой, чтобы определить точное значение озона. Этот метод оказался успешным, и, конечно, стал стандартным методом, используемым сегодня. Однажды, рассчитывая значение озона по данным наблюдений за голубым небом в зените, я допустил ошибку и рассчитал его так, как если бы это было прямое наблюдение за солнцем. Когда ошибка была исправлена, было обнаружено, что полученное значение озона было почти таким же, как и раньше. Это привело к перепроверке некоторых последних измерений озона, полученных путём зенитных наблюдений и прямых солнечных наблюдений, когда было найдено, что разница для этих двух случаев была почти одинаковой, при том, что абсолютные значения, естественно, различались. Проверка немедленно привела к предположению, что, если солнечный свет и свет неба, освещающие верхнюю часть облака, имеют одну и ту же величину дисперсии, то не важно, в какой пропорции свет от этих двух источников смешивается внутри облака, и (при отсутствии поглощения в облаке) величина дисперсии света, выходящего через нижнюю поверхность облака, будет той же, как при голубом небе в зените. Много пар измерений было сделано с однородными облаками и прилегающих голубых участков неба. Эти измерения показали, что, если солнце было не слишком низко, дисперсию при облачном небе можно было рассматривать, как будто она была получена при голубом небе (при условии, что облака не были кучевыми).

Много времени потребовало выполнение наблюдений, из которых можно было бы составить набор озоновых зенитных данных на A, C, D и AD длинах волн, а также для проверки облачного метода зенитной дисперсии, описанного выше, так как подходящие для наблюдений условия случались довольно редко. Так как облачный метод дисперсии давал очень небольшие величины озона (из-за низкого солнца), большая работа была проделана в попытке разработать метод, соответствующий этим величинам при других длинах волн, как это было сделано в случае длин волн CC'. Однако ничего хорошего не получилось, главным образом потому, что этот метод требовал почти одновременных измерений на трёх различных парах длин волн, вместо двух, что было довольно затруднительно.

Первый инструмент с фотоумножителем был довольно хорошо настроен и откалиброван для рутинных измерений озона, которые были возобновлены в ноябре 1947 года и с тех пор непрерывно продолжались. Дело было организовано так, что озоновые данные со всех наблюдательных станций должны были посылаться в Штовер, где они копировались и посылались обратно наблюдателям озона и всем другим заинтересованным лицам. Нужно было иметь помощников, чтобы справиться со всей этой бумажной работой, и значительную помощь в этом деле оказали Miss Trollope, Miss Robinson (Mrs. Cole), Miss Luck, и, наконец, Miss Trollope, еще раз (now M'Irs. Sykes).

К. Наблюдения с использованием лунного света

Повышение чувствительности озоновых инструментов при оснащении фотоумножителями позволило проводить измерения при лунном свете, если Луна будет почти полной и довольно высокой, а изображение Луны фокусируется на щели. Множество наблюдений, зимой, всю ночь напролёт, было выполнено, чтобы протестировать этот метод (см. рис. 15). Важность умения получать данные наблюдений при использовании лунного света частично объясняется желанием посмотреть, какие регулярные изменения могут иметь место ночью, а во-вторых, необходимостью проводить измерения в высоких

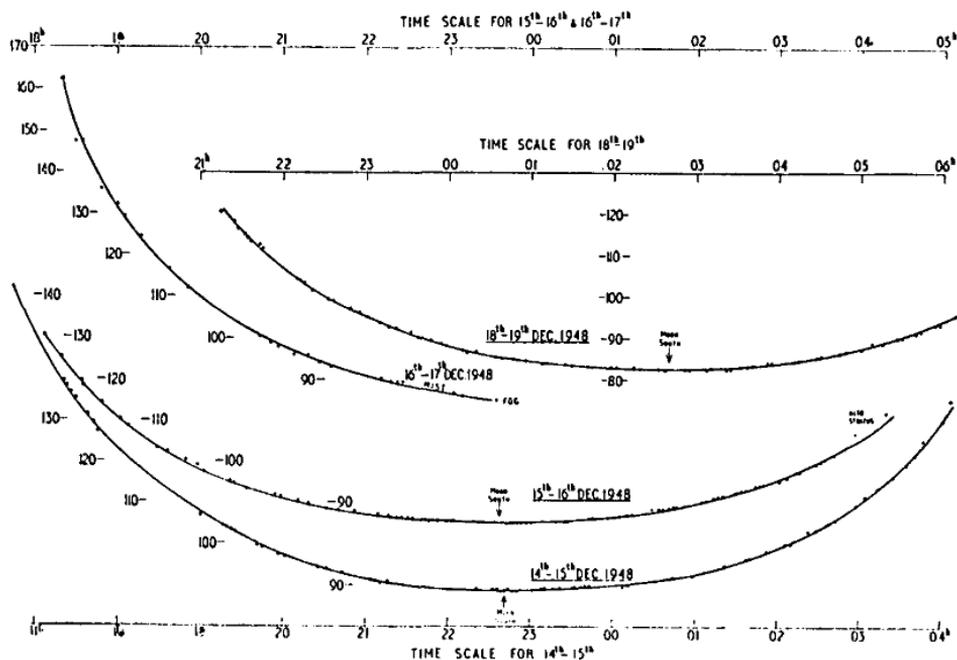


Рис. 15. Первые (Оксфорд, 1948 г.) данные «лунных» наблюдений

широтах зимой. Наблюдения этого типа дали ценную информацию об озоне в Арктике и Антарктике. [21]. Было трудно определить внеатмосферную постоянную при лунном свете, так как диапазон зенитных углов, при которых можно было проводить наблюдения, был мал и точность наблюдений была намного меньше, чем с солнечным светом. Было обнаружено, что при использовании длин волн AD при лунном свете получаются почти те же значения озона, что и при солнечном свете в соседние дни, если используется та же самая внеатмосферная постоянная, что и для солнечного света, но если используется только одна пара длин волн, значения заметно отличались.

Л. Международная комиссия по озону (МОК)

Важное событие произошло в 1948 году, когда на конференции UGGI (International Union of Geodesy and Geophysics) в Осло была образована Международная комиссия по озону (ИОС). Сначала это был комитет при Радиационной комиссии, но позже он стал частью IAMAP (International Association of Meteorology and Atmospheric Physics). Это было официальное признание работ по озону и открывало доступ к большему финансированию этих работ. Поскольку Normand был секретарём ИОС, его штаб-квартира находилась в Оксфорде, и ведение коллекции и данных по распределению озона со всех станций стало частью его официальных обязанностей. Он также взял на себя общую координацию всей работы по сохранению и сопоставлению друг с другом результатов, полученных на различных станциях, насколько это было возможно.

М. Послевоенные работы по вертикальному распределению озона

Стало понятно, что самое главное, что теперь требовалось – это узнать вертикальное распределение озона в атмосфере. Метод Гётца дал точное значение средней высоты озона, но только общие сведения о его вертикальном распределении, и нельзя было надеяться на то, что он даст детальное изменение озона с высотой. Эмерт (Ehmert) разработал свой хорошо известный химический метод измерения концентрации озона в воздухе, и в 1952 году Кау (Kau), работая в Кларендонской лаборатории, адаптировал этот метод для использования на самолётах. Аппарат мог взять около восемнадцати проб на разных высотах и в сотрудничестве с Метеорологическим Исследовательским Центром Полётов Метеорологического Управления ряд полётов был выполнен до высоты около 12 км и три – примерно до 15 км. Они показали, что содержание озона в тропосфере, хотя и незначительно, но несколько увеличивается с высотой вплоть до тропопаузы и, по-видимому, увеличивается ещё больше после входа в стратосферу. В 1956 году Brewster доставил этот же аппарат в Северную Норвегию и в сотрудничестве с норвежскими ВВС совершил там ряд полётов. Хотя были некоторые проблемы из-за разрушения

озона в трубках, по которым воздух попадал в аппарат, было обнаружено значительное увеличение содержания озона в стратосфере.

В 1956 г. С. Ларсен (S. Larsen), ранее принимавший участие в измерениях озона на Шпицбергене и Тромсе, приехал в Оксфорд, чтобы исследовать рассеивающие свойства атмосферы, поскольку недостаток этих знаний был причиной трудностей при вычислении вертикального распределения озона по измерениям по методу Гётца.

Химические методы определения количества озона в воздухе, требующие титрования и отбирающие только точечные пробы, совершенно не подходили для баллонных аппаратов, которые необходимы для проведения измерений на больших высотах. В 1957 году Brewer, работая с Милфордом (Milford) [22], а затем и с Григгсом (Griggs) [23] показали, что если озон попадает в раствор KI, количество выделяющегося йода можно измерить кулонометрическим методом при условии, что йод, образующийся на аноде, не попадает на катод. В первом типе прибора йод после образования смывался раствором KI, а во втором типе устройства использовался серебряный или ртутный анод, на котором образовывался нерастворимый AgI или HgI. Электрический ток через раствор при средних условиях составлял всего около 5 мкА, но этого было достаточно, чтобы контролировать аудиочастоту небольшого радиопередатчика и транслировать концентрацию озона на наземную станцию. В Британии было совершено много очень ценных экспериментов, а в сотрудничестве с Метеорологическим Бюро аналогичные работы выполнялись в Тромсё (Tromsø), Мальте (Malta), Найроби (Nairobi), и Halley Bay [24]. Сразу после работы Брюэра в Оксфорде Регенер (Regener) создал свой хорошо известный хемилюминесцентный метод [25]. Оба эти химического типа озоновых зонда требуют измерений с помощью спектрофотометра для проверки абсолютных значений.

Н. Подготовка к Международному Геофизическому Году (МГГ)

Было ясно, что МГГ потребует значительного увеличения числа необходимых приборов, поэтому ряд новых инструментов Бека были заказаны в разных странах. Было слишком много работы, чтобы провести все настройки и предварительные испытания в Шотовере и один из сотрудников Бека приехал в Шотовер на несколько недель для изучения техники. Новые инструменты, однако, пришлось привозить для окончательной калибровки и сравнения с прибором № 1 (рис. 9), чтобы максимально сохранить единообразные методы на разных станциях и помочь наблюдателям содержать инструменты в хорошем состоянии. Справочник наблюдателя, который впервые был написан, когда в приборах использовались фотоэлементы, был переписан с добавлением нового раздела по настройке и калибровке приборов. Эти буклеты вместе с написанным позже (Определение констант) были опубликованы в *Annals of the IGY* [20].

В то время был сделан важный шаг, когда МОК назначил С.Д. Валшау (C.D. Walshaw), который был знаком с настройками и калибровкой инструментов, объехать все станции, измеряющие озон в Европе до начала МГГ, чтобы убедиться, что все они в порядке, и что измерения разных станций можно сопоставить друг с другом. Помимо тестирования новых приборов и проверки старых, надо было принимать многих наблюдателей, которые приезжали в Шотовер, чтобы изучить лучшие методы работы на приборах и поддержания их в хорошем состоянии. Всё это отнимало массу времени.

В марте 1957 г. была проведена интенсивная серия наблюдений с целью проверки внеатмосферных констант и точности зенитных озоновых графиков для разных длин волн. Когда условия были подходящими, измерения на всех четырёх длинах волн, как на солнце, так и в зените, были сделаны шесть раз в день с раннего утра до позднего вечера – очень утомительная программа в хорошую погоду. Хотя погода в первые несколько месяцев была лучше, чем обычно, результаты для внеатмосферной постоянной были разочаровывающими, поскольку наблюдались большие различия в разные дни. Было показано, что это связано с изменениями озона при разных наблюдениях, и в Оксфорде больше не делали новых попыток измерить внеатмосферную постоянную, тем более, что это можно было сделать намного лучше на других станциях с лучшим климатом.

Один из наиболее интересных результатов по атмосферному озону, полученный в МГГ, было открытие своеобразного годового хода озона в заливе Halley Bay (Рис. 16). Этот конкретный озоновый инструмент был проверен в Шотовере перед отправкой в Англию. Более того, Эванс (Evans), проводивший наблюдения в заливе Halley Bay, предварительно был в Шотовере, чтобы познакомиться с работой инструмента. Годовой ход озона на Шпицбергене был довольно хорошо известен в то время, так что, учитывая разницу в шесть месяцев, мы знали, чего следует ожидать в Антарктиде.

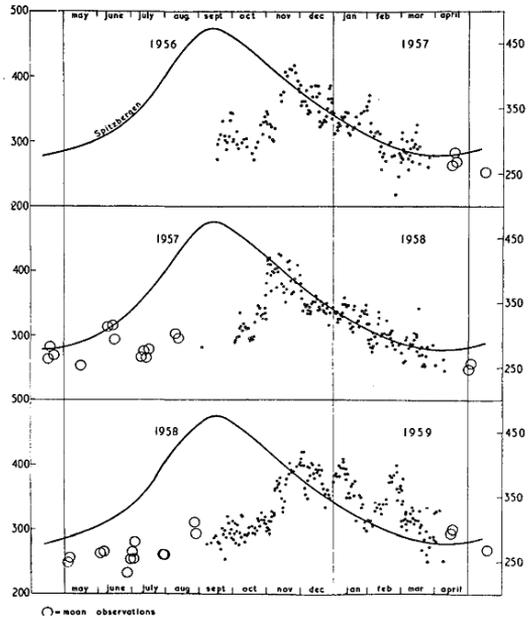


Рис. 16. Первые трёхлетние наблюдения в заливе Halley Bay, Антарктида. Сплошная кривая для Шпицбергена, сдвинутая на шесть месяцев. Видны низкие значения озона южной весной и внезапный рост в ноябре во время окончательного потепления стратосферы

Однако, когда ежемесячные телеграммы из Halley Bay начали приходить и мы могли построить рядом с кривыми Шпицбергена значения для сентября и октября 1956 г., то они оказались примерно на 150 единиц Добсона ниже, чем ожидалось. Мы, естественно, подумали, что Эванс сделал какую-то крупную ошибку или что, несмотря на проверку непосредственно перед отъездом из Англии, инструмент допустил какую-то ошибку. В ноябре значения озона внезапно подскочили до ожидаемых, полученных в Шпицбергене результатов. Только год спустя, когда тот же самый тип годового хода повторился, мы осознали, что первые результаты действительно были правильными и что Залив Halley Bay показал самое интересное отличие от других частей мира. Было ясно, что зимний вихрь над Южным полюсом сохранялся в конце весны, и это удерживало озон на низком уровне. Когда он внезапно распался в ноябре и озон, и температура стратосферы внезапно выросли.

О. Передача работ в МОК из Шотовера

В 1959 году Normand ушёл с поста секретаря МОК и работы в Шотовере были значительно сокращены, но новые инструменты Бека всё ещё продолжали приходить туда для окончательного сравнения и проверки. Назначение МОК в 1948 году, наряду с ежегодным выделением денежных средств, оказало большую помощь в исследованиях атмосферного озона, и четыре международные конференции по этому вопросу были проведены под эгидой МОК с большим успехом. С началом МГТ WMO (World Meteorological Organization) заинтересовалась этой работой и опубликовала все результаты МГТ по озону. Позже, после того, как WMO назначила Рабочую группу для рассмотрения всей проблемы, Канадский метеорологический департамент взял на себя (от имени WMO) обязанности по сбору и публикации ежедневных данных об озоне со всех станций после окончания МГТ. Это было явно гораздо больше того, что можно было бы ожидать за всю историю работ в Шотовере, которые были организованы на частной основе и не могли быть постоянными, а также не могли что-либо планировать в будущем. В начале работы неформальная организация была необходима, но по мере того, как всё больше и больше людей начинали интересоваться атмосферным озоном, постоянная организация стала необходимой. Организация общего контроля за работой теперь стала вполне удовлетворительной. После передачи большей части работ из Шотовера был проведён ряд мелких исследований, а именно:

- О методах измерения озона при очень низком солнце с использованием фильтра NiSO_4 ;
- Измерения коэффициентов поглощения озона с использованием озонового прибора;
- Метод калибровки клиньев двухламповым методом и с помощью кварц-йодной лампы;
- Пригодность кварц-йодных ламп в качестве стандартных ламп;
- Критический анализ точности озонового инструмента.

В заключение я хотел бы процитировать статью Фабри и Бюссона, [5], опубликованную в 1921 году:

«Следующая таблица дает общее содержание озона в см в течение нескольких дней мая и июня 1920 года.

21 Mai	0.304	4 Juin	0.293
25 Mai	0.310	5 Juin	0.297
27 Mai	0.298	7 Juin	0.325
28 Mai	0.290	9 Juin	0.321
29 Mai	0.285	10 Juin	0.335
31 Mai	0.306	11 Juin	0.314
		21 Juin	0.286
		23 Juin	0.289

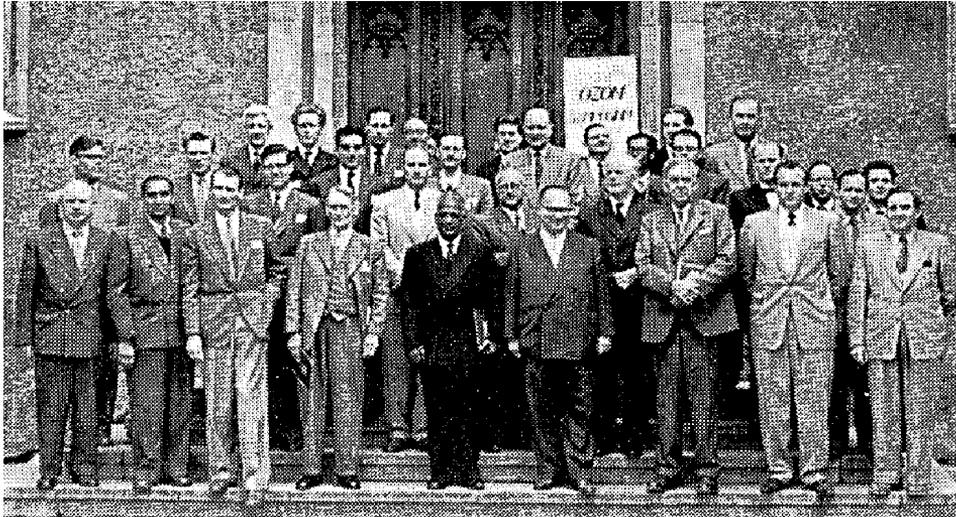


Рис. 17. Озоновый симпозиум 1956 г., Равенсбург.

(Продолжение статьи) Вариации налицо. Другие данные, полученные в 1919 году, привели к тем же результатам с вариациями того же порядка. Эти данные получены в довольно короткий промежуток времени, тем не менее мы не смогли заметить какой-либо связи между ними и атмосферными условиями».

Я уверен, что Фабри и Бюссону было бы очень приятно увидеть, как их работа 1920 года выросла во всемирную сеть станций, проводящих ежедневные измерения атмосферного озона. Возможно, ещё более важным для понимания метеорологии тропосферы и стратосферы является большое количество измерений вертикального распределения озона, полученного как методом Гётца, так и с помощью озоновых зондов, разработанных Brewer

и Regener, особенно великолепная серия экспериментов на пространстве от Панамы до Туле и Аляски в Северной Америке.

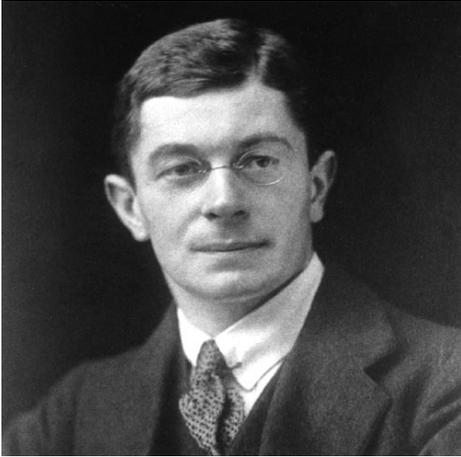
Я в большом долгу перед сэром Charles Normand, доктором Houghton и доктором Walshaw за их помощь в подготовке этой статьи.

Литература

1. A. Cornu, *Compt. Rend.* 88, 1101, 1285 (1879); 111, 941 (1890).
2. W.N. Hartley, *Chem. News* 42, 268 (1880).
3. E. Meyer, *Am. Physik* 12, 849 (1903).
4. C. Fabry and H. Buisson, *J. Physique* 3, 196 (1913).
5. C. Fabry and H. Buisson, *J. Physique* 2, 197 (1921).
6. F.A. Lindemann and G.M.B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London* A102, 411 (1922).
7. F.J.W. Whipple, *Quart. J. Royal Meteorol. Soc.* 63, 471 (1932).
8. W.H. Dines, *London Meteorol. Office, Geophys. Memoirs*, No. 2 (1912).
9. N.P. Peskov, *J. Phys. Chem.* 21, 382 (1917).
10. G.M.B. Dobson and D.N. Harrison, *Proc. Roy. Soc. London* A110, 660 (1926).
11. G.M.B. Dobson, D.N. Harrison, and J. Lawrence, *Proc. Roy. Soc. London* A114, 521 (1927).
12. C. Chree, *Proc. Roy. Soc. London* A 10, 693 (1926).
13. G.M.B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London* A129, 413 (1930).
14. G.M.B. Dobson, *Proc. Phys. Soc.* 43, 324 (1931).
15. F.W.P. Gotz, *Gerlands Beitr. Geophys.* 31, 119 (1931).
16. F.W.P. G6tz, A.R. Meetham, and G. M.B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London* A145, 416 (1934).
17. A.W. Brewer, B.M. Cwilong, and G.M.B. Dobson, *Proc. Phys. Soc.* 60, 52 (1947).
18. G.M.B. Dobson, A.W. Brewer, and B.M. Cwilong, *Proc. Roy. Soc. London* A185, 144 (1945).
19. J.K. Bannon, R. Frith, and H.C. Shellard, *London Meteorol. Office, Geophys. Memoirs* (1952); N.C. Helliwell, *Meteorol. Office (London) Sci. Paper* No. 1 (1960).
20. G.M.B. Dobson and C. Normand, *Ann. Intern. Geophys. Year* 5, 46, 90 (1957); 16, 161 (1962).
21. J. MacDowall, *Proc. Roy. Soc. London* A256, 175 (1960); G. M. B. Dobson, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 92, 549 (1966).
22. A.W. Brewer and J. R. Milford, *Proc. Roy. Soc. London* A256, 470 (1960).
23. M. Griggs, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 89, 284 (1963).
24. A.W. Brewer, *Mass. Inst. Tech. Planetary Circulation Project* (1960).
25. V.H. Regener, *J. Geophys. Res.* 69, 3795 (1964).

Чепмен, Сидни

Sydney Charman, 29 января 1888, Экклс, Великобритания—16 июня 1970, Боулдер (Колорадо), США



Чепмен был вторым сыном Джозефа Чепмена (Joseph Charman), главного кассира текстильной фирмы, и его жены Сары Грей (Sarah Gray). Их семья была нонконформистской и придерживалась строгих принципов, но отношение Сидни к религии со временем становилось всё более спокойным. В 1922 году он женился на Катарине Норе Стейнтал (Katharine Nora Steintal); у них было трое сыновей и одна дочь. У него было крепкое здоровье, отчасти из-за ежедневных физических

упражнений (езда на велосипеде, плавание, ходьба). В 1919 году он был избран членом Лондонского Королевского общества. Изначально отец Чепмена не рассматривал своего сына в качестве кандидата на получение высшего образования. Однако, благодаря советам друзей, которые признавали его способности, и стипендиям, горизонты Сиднея расширились, до того, как он достиг совершеннолетия, он получил магистерскую степень по математике в Манчестерском университете (1908) и первый класс в математическом трипосе (экзамен по математике) в Кембриджском университете (1911). Ещё до трипоса он начал научные исследования; его первая работа была чисто математической, хотя Джозеф Лармор (Joseph Larmor) предложил в качестве задания одну из нерешённых проблем теории газа. Однако решающим для дальнейших исследований Чепмена оказалось то, что он принял предложение королевского астронома Фрэнка Дайсона (Frank Dyson) о должности старшего помощника в Гринвичской обсерватории. Там Дайсон поручил ему руководить установкой новых приборов в магнитной обсерватории. Чепмен отметил, что «магнетики», хотя и усердно собирали данные о вариациях геомагнитного поля, на интер-



Гринвичская обсерватория

претацию этих данных тратили мало времени. Поощряемый Дайсоном и Артуром Шустером (Arthur Schuster), он приступил к работе, чтобы исправить это положение. Так началось его пожизненное изучение влияния солнца и Луны на земные явления. Чепмен наслаждался встречами с выдающимися людьми, которые приезжали в Гринвич, но находил рутину обсерватории ограниченной. Таким образом, в 1914 году он покинул Гринвич и вернулся в Кембридж в качестве преподавателя колледжа. Во время Первой мировой войны его религиозные принципы сделали его пацифистом. Он был освобождён от военной службы, но его попросили помочь Гринвичскому штабу (1916–1918). Несмотря на его переезды, 1912–1919 годы были для Чепмена периодом интенсивной научной деятельности. В 1917 году он и независимо от него Дэвид Энског (David Enskog) дали решение до сих пор нерешённых проблем вязкости, теплопроводности и диффузии газов. Они выявили доселе не замеченное явление термодиффузии, о чём Чэпмен всегда высказывался с гордостью. В четырёх крупных работах (1913–1919) Чепмен (вслед за Шустером) исследовал регулярные вариации геомагнитного поля, возникающие в результате приливных течений в ионосфере. Он дал улучшенную оценку полной проводимости ионосферы, которая зависела от свойств ионосферы, еще не доступных наблюдению. Он также показал, что лунный геомагнитный прилив зависит от переменного ионизирующего воздействия солнечной радиации. В 1918 году Чепмен выделил лунный атмосферный прилив в Гринвиче из шестидесятилетних барометрических записей, прилив, который Джордж Эйри (George Airy) не смог идентифицировать из-за его малости. Он затем в течение последующих тридцати лет проводил измерения лунных приливов на многочисленных станциях, разбросанных по всему земному шару.

Также в 1918 году Чепмен сделал первую попытку создать теорию магнитных бурь, которые представляют собой внезапные, нерегулярные изменения в геомагнитном поле, за которыми следует более медленная картина восстановления. Эта теория вскоре была отвергнута как несостоятельная, но предварительный анализ морфологии шторма оказался недооценённым. В 1919 году Чепмен был назначен преемником бывшего учителя Хораса Лэмба (Horace Lamb) на посту профессора математики в Манчестере. Он был там до 1924 года, когда он принял приглашение стать главным профессором математики в Имперском колледже в Лондоне. В Манчестере его сменил Артур Милн (Arthur Milne), работавший вместе с ним над проблемами верхних слоёв атмосферы в Кембридже. После 1920 года следующий период интенсивной исследовательской деятельности Чепмена пришёлся на 1928–1932 годы. В 1922 и 1928 годах он расширил свои методы газовой теории для оценки электропроводности плазмы и в 1930 году он присоединился к младшему коллеге, Альберту Т. Прайсу (Albert T. Price), чтобы изучить новые области знаний, связанных с недрами Земли и поверхностными магнитными вариациями. Вместе со студентом-исследователем В. Ферраро (V.C.A. Ferraro)

он создал первую удовлетворительную теорию начальной фазы магнитных бурь, а именно, (1931) что они были вызваны сжатием геомагнитного поля потоками плазмы, исходящими от солнца. Теория Чепмена-Ферраро объясняла только одну особенность магнитных бурь; она не рассматривала ни поздние фазы, ни полярные сияния, которые регулярно сопровождают бури. В связи с этим в 1939 и 1940 годах она подверглась резкой критике со стороны Ханнеса Альфвена (Hannes Alfvén), который выдвинул конкурирующую теорию, связанную, в частности, с полярными сияниями. Наиболее существенной особенностью теории Чепмена-Ферраро было её признание за двадцать лет до послевоенного взрыва интереса к плазме, поведение которой существенно отличается от поведения одиночных заряженных частиц.

В 1931 году была прочитана Бейкерская лекция в Королевском обществе. Чепмен провёл новаторское обсуждение эффектов солнечной ультрафиолетовой радиации в верхних слоях атмосферы Земли. Он представил стандартную теорию образования ионизированного слоя в нижней ионосфере, с которым можно было сравнить более поздние наблюдения и дать поучительный отчёт о фотохимических реакциях в верхнем слое атмосферы. В то время экспериментальные данные были доступны в лучшем случае лишь частично и его целью было указать новые пути наблюдателям. В период с 1933 по 1940 год Чепмен, будучи интернационалистом, не скрывал своей неприязни к Гитлеру и делал все, что мог, чтобы устроить учёных-беженцев на подходящие должности. Однако он поддерживал дружеские отношения с немецкими учёными, а с одним из них, Юлиусом Бартельсом (Julius Bartels), он время от времени, начиная с 1929 г., работал над трактатом под названием «Геомагнетизм», который был опубликован в 1940 г. Вторая книга, над которой Чепмен начал работу намного раньше, «Математическая теория неоднородных газов», была опубликована в 1939 г. в соавторстве с Т.Г. Коулингом (T.G. Cowling). В этой книге изложена газовая теория Чепмена и Энскога 1917 года, наряду с более поздними разработками, особенно теми, за которые отвечал Дэвид Бернетт (David Burnett). Обе книги стали стандартными текстами; в 1933 году Чепмен и Ферраро завершили изложение своей теории, а в 1937 году Чепмен довёл свою работу об атмосферных приливах до конца. В 1938 году вместе с Э. Гарри Вестином (E. Harry Vestine) он рассчитал текущую систему геомагнитных возмущений в предположении, что токи текут только в ионосфере. Эта и работа над книгами оставляли ему мало свободного времени до войны. Во время войны он больше не был пацифистом, а занимался гражданской военной работой, в конечном итоге (1943–1945) работал в Совете Армии по проблемам военно-оперативных исследований.

В 1946 году Чепмен стал Седлейским профессором естественной философии в Оксфорде (Седлейский профессор естественной философии – это название кафедры в Математическом институте Оксфордского университета). Он не особенно ценил этот относительно второстепенный статус, и стремился улучшить его, читая общие научные лекции для широкой пу-

блики. Он также руководил студентами-исследователями, которые впоследствии оставили свой след в науке, в том числе Франц Д. Каном и К.К. Вестфолд (Franz D. Kahn and K.C. Westfold). Его статус, однако, становился скорее статусом пожилого государственного деятеля и советника, чем создателя захватывающих новых идей. Будучи преисполнен решимости не позволить себе уйти на пенсию, когда он достигнет официального возраста, в 1953 году Чепмен оставил своё оксфордское кресло и занял исследовательский пост на Аляске. В 1955 году он добавил аналогичную должность в Высотной обсерватории в Боулдере, штат Колорадо, поделив своё время между этими двумя институтами. Он также совершал короткие визиты для обеспечения сотрудничества групп во многие страны, участвуя в работе Международного геофизического года (МГГ) в 1957 и 1958 годах, будучи президентом организационного комитета. Его личным особым вкладом в работу МГГ было то, что он описал результаты наблюдений за полярными сияниями, которыми он теперь глубоко заинтересовался. Вскоре после МГГ к Чепмену присоединился Сюничи Акасофу (Syunichi Akasofu), молодой геофизик, который уже хорошо поработал в своей области в родной Японии. Их сотрудничество на протяжении десятилетия с 1960 по 1970 год было чрезвычайно плодотворным. Большой опыт Чепмена превосходно дополнялся свежестью подхода Акасофу. Они вместе работали над геомагнитны-



Университет в Боулдере

ми бурями и полярными сияниями, опираясь на недавние открытия в поясах Ван Аллена, магнитосфере и солнечном ветре. Другими соавторами в те годы были Лоуренс Х. Аллер. Питер К. Кендалл. Джозеф К. Кейн, Марахира Сугиура, Дж. К. Гупта и С.Р.С. Малин (Lawrence H. Aller. Peter C. Kendall. Joseph C. Cain, Marahira Sugiura, J.C. Gupta, and S.R.C. Malin). В последние годы своей жизни Чепмен пытался с помощью книг и обзорных статей сделать общедоступными свои обширные знания, накопленные за время его карьеры, две из его более длинных статей были переизданы в виде книг: Solar Plasma, Geomagnetism и Aurora (Солнечная плазма, геомагнетизм и полярные сияния, 1963) и (написано с Ричардом С.Л., Линдзеном (Richard S.L., Lindzen)) «Атмосферные приливы» (1970). К концу своей жизни Чепмен в основном завершил часть новой всеобъемлющей книги (написанной с Акасофу) «Солнечно-земные связи», которая была опубликована в 1972 году. Чепмен умер 16 июня 1970 г., после нескольких дней болезни. Самыми отличительными чертами характера Чепмена были доброта, настойчивость, честность и простота. Те, кто мог преодолеть его внешнюю сдержанность, мог обнаружить, что он всегда был готов прийти на помощь, а его многочисленные сотрудники чувствовали свой рост, работая с ним. Он часто возвращался к определённым темам снова и снова, чтобы предложить новое решение. Чепмен имел сильное чувство долга и поощрял высокие стандарты в других. Если он был убеждён в правильности действий, он принимал их, даже если это означало нарушение условностей. Убедившись, что он совершил ошибку, он всегда был готов её признать. Простая прямота пронизывала как его произведения, так и весь его образ жизни.

**Написано Кейс Б. Мазер (Keith B. Mather)
после смерти Чепмена в 1970 году**

Доктор Сидней Чепмен был профессором геофизики и научным руководителем Геофизического института Университета Аляски в Фэрбанксе с 1951 по 1970 год.

Он проводил три месяца в году в колледже – обычно в зимние месяцы, когда над головой было северное сияние, и он также любил прогулки по снегу, – а значительную оставшуюся часть года – в высокогорной обсерватории Национального центра атмосферных исследований в Боулдере, Колорадо. Но чтобы определить, где Сидни Чепмен мог быть, нужно было использовать принцип неопределённости типа Гейзенберга, о чём свидетельствуют хотя бы почтовые марки на тщательно написанных письмах, прибывавших из Лондона, Кембриджа, Москвы, Нью-Дели, Сиднея, Токио, Анн-Арбора, Миннеаполиса, Мексики или Ибадана.

«Его влияние на Геофизический институт было огромным, хотя он, казалось, мало заботился об этом. Почётная степень доктора наук была присвоена ему Университетом Аляски в 1958 году, а в 1968 году в его честь был

назван старый дом Института. (О «Дне Чепмена» в университетском городке в ознаменование его 80-летия см. Годовой отчёт за 1967–68 гг.) Доктор Чепмен умер в Боулдере, штат Колорадо, 16 июня 1970 года в возрасте 82 лет.



Фэрбанкс



Сидней Чепмен

Сидней Чепмен в молодости

Сидней Чепмен родился в Экклсе, Ланкашир, Англия, 29 января 1888 года. Он учился в Манчестерском университете (степень бакалавра инженерных наук в 1907 году, степень магистра физики в 1908 году и степень доктора наук в 1912 году) и в Кембриджском университете (бакалавр математики 1911 г., магистр гуманитарных наук 1914 г.). Он был главным помощником в Королевской обсерватории в Гринвиче; преподавателем математики в Тринити-колледже в Кембридже; профессором математики и естественной философии Манчестерского университета, главным профессором математики Имперского колледжа науки и технологий и седлейнским (см. выше) профессором естественной философии в Оксфордском университете.

Впоследствии он стал сотрудничать со многими учреждениями, либо в качестве приглашённого профессора, либо на постоянной неполной годовой основе, среди них Университет Аляски, Мичиганский университет, Нью-Йоркский университет, Стамбульский университет, Государственный университет Айовы, Высшая школа экономики, Высотная обсерватория в Боулдере, Гёттингенская академия в Германии, Ибаданский университет и Мексиканский университет. Член Лондонского королевского общества и иностранный член Национальной академии наук США, он был удостоен медалей многих стран и научных организаций, премий, почётных званий и почётных степеней. Он усердно содействовал организационным и социальным аспектам науки, будучи президентом семи профессиональных обществ (Лондонского математического общества, Королевского астрономического общества и т. д.) и международным президентом I.G. Y. (Международного геофизического года). Его и покойного Ллойда Беркнера называют «отцами МГГ».

Чепмен лектор

Вклад профессора Чепмена в математику и геофизику – неадекватно каталогизированный простым списком его более 450 работ – хорошо описан в книге, составленной его коллегами и бывшими учениками и подаренной ему на 80-летие (Сидней Чепмен, *Eighty* – от его друзей, под редакцией С. И. Акасофу, Б. Фогла и Б. Хаурвица, спонсируемых Университетом Аляски, Университетом Колорадо и Университетской корпорацией атмосферных исследований). Как отмечает Уолтер Робертс в Свидетельстве об этой книге, «аспирантам, вступающим в астрогеофизику сегодня, столкнувшимся с проблемой его удивительного владения инструментами своего дела, трудно поверить, что это тот же Сидни Чепмен, который почти пять десятилетий назад опубликовал свои великие работы по кинетической теории газов».

В 1939 году Чепмен вместе с Т. Каулингом опубликовал классический том «Математической теории неоднородных газов». За ним в 1940 г. последовал монументальный двухтомный труд «Геомагнетизм» (в соавторстве с покойным Дж. Бартелсом). Сильно упрощённое и сокращённое описание геомагнетизма было опубликовано в 1936 году в виде монографии Метуэна «Магнетизм Земли». Его популярная книга, посвящённая Международному геофизическому году, «МГГ, год открытий», была удостоена премии Фонда Томаса Алвы Эдисона в 1959 году как лучшая научная книга для молодёжи.



Сидней Чепмен

В прикладной математике, кинетической теории газов, астрономии и геофизике имя Чепмена было высоким стандартом для поколений студентов и исследователей. Он обладал постоянством в литературном отношении. А поскольку он владел английским языком, а также предметом, его изложения вопроса, письменные или устные, всегда обладали безупречной точностью – для аудитории любого уровня, к которой он обращался.

В более личном плане, особенность, которая часто впечатляла меня, была память Сидни Чепмена на детали – даты, места, лица, имена, ссылки и т. д. – которая, даже с возрастом, казалось, редко подводила его (даже такие вещи, как цена авиабилета из Лондона в Каир и сколько в фунтах стерлингов стоило такое же путешествие на пароходе P.&O. (Peninsular and Oriental Steam Navigation Company) в 1930-е годы). Один из наших молодых людей

проводил семинар, на котором он описал якобы новый метод измерения полярных сияний. Сидни терпеливо выслушал, а затем мягко заметил: «Вы заново открыли в 20 веке то, что было заново открыто в 19 веке и открыто в 18 веке», и продолжил цитировать главу.

Его знания в области истории науки и происхождения научных идей были глубокими и придавали его лекциям ту научную окраску, которая (к сожалению) становится всё менее знакомой молодым учёным. Я считаю, что пробуждающее осознание путей возникновения того, что сегодня мы называем наукой, является одним из факторов, который дал Сидни баланс и перспективу, отмеченные всеми, кто его знал. Его удивительная память и широкий кругозор часто проявлялись в обсуждении исторических моментов – и я рано понял, после приезда на Аляску, что спорить с ним о датах, именах или точном характере ранних достижений означало катастрофу! Однажды вечером он мягко упрекнул меня за то, что я не прочитал *Opus Tertium*, *Opus Minus*, *Compendium Philosophiae*, трактат XIII века Роджера Бэкона, который, как он сказал, хранился в библиотеке Института.

На следующий день библиотекарь по просьбе Сидни должным образом доставила его ко мне на стол. Однако мой интерес резко угас, когда я обнаружил, что весь текст написан на латыни, хотя это, похоже, не остановило Сидни.

Однажды зимним вечером в моём доме, когда я сидел у огня, разговор зашел об Испании (я не могу вспомнить, почему, за исключением того, что Сидни тогда интересовался магнитными записями Сан-Фернандо), и оттуда перешёл к мусульманскому влиянию в Европе, к мусульманам, арабской науке в целом и арабскому учёному Альхазену – так же, как послеобеденные разговоры идут с кофе и коньяком (хотя Сидни отказался от последнего). Всё это привело к дружескому спору о происхождении закона преломления Снеллиуса и о том, что именно внёс Альхазен, что, как обычно, на следующий день привело к моей записке, которая начиналась так: «Дорогой Сидни, я поискал Альхазена и обнаружил, что вы правы. Первое приближение сделал Птолемей Александрийский во II веке». Между прочим, Чепмен считал вычисление Альхазеном высоты атмосферы примерно в 10 английских миль замечательным достижением для своего времени, 11 века.

Он много читал по истории и предыстории в областях, далёких от его собственных интересов. Исследования Джозефа Нидхема о науке в Китае поглощались по мере поступления, том за томом, и он был в равной степени знаком с работами Лики, посвящёнными древнему человеку в Африке. Мы часто говорили о таких вещах зимними вечерами в доме. Когда, случалось (правда весьма редко) привлечь его внимание к книге, с которой он не сталкивался, он неизменно находил и читал её – и, как правило, это была первая тема в следующий раз, когда мы спорили. Особенно его интересовала книга Кассона «Древние мореплаватели», описание кораблей и судоходства в классические времена. Это привело к продолжительному обсуждению конструк-

ции триремы и значений «шестёрки», «двенадцати», «двадцаток» и т. д., греческим и римским писателям, а также к Сидни, выражающему свою веру в то, что экспедиция Нехо действительно обогнула Африку в 6 веке до н.э.

Для Университета Аляски на протяжении почти двадцати лет присутствие Сидни Чепмена в университетском городке означало научные, культурные и высшие стандарты, которые в те дни оставляли желать лучшего и никогда не переставали очаровывать Институт.

Люди о Сидни Чепмене

Три вещи в Сидни продолжают глубоко поражать меня. Во-первых, это его человечность, доброта и готовность помочь всем, кто может обратиться к нему за советом. Затем я бы отметил его скромность, столь заметную всякий раз, когда кто-то вспоминает его замечательный вклад в столь широкий круг вопросов. В-третьих, это его работа. Я думаю, что не будет неуместным, если я упомяну послеобеденную дискуссию на встрече в клубе Королевского общества в 1944 году о происхождении северного сияния. Эта и многие другие близкие темы привели собравшихся к согласию, что в лучшем случае человеческий разум является самым замечательным из всех проявлений того своеобразного скопления материи, которое является мозгом.

Для меня Чепмен – величайший ум и один из лучших людей, которых эта страна произвела на свет в этом столетии.

G. G. Finch, Oxford, England

Несколько лет назад мы с женой Бетти руководили Макинтош-Холлом. Однажды ранним весенним днем, сидя у окна за ужином, мы увидели, как Доктор Чепмен идёт через кампус на юг, размахивая характерными для британцев образом руками. Я аплодировал такому «маршированию» с тех пор, как наблюдал за австралийцами во время Второй мировой войны. Примерно через двадцать пять минут мы увидели, что доктор Чепмен возвращается назад, на этот раз на север. Я заметил, что он размахивает только правой рукой. Когда он проходил довольно близко к нашему окну, я заметил, что он держит в левой руке несколько ранних весенних цветов. Он спустился к Южному утёсу кампуса и собрал их, чтобы принести домой своей жене.

C.J. Keim, College, Alaska

Всякий раз, когда студент не мог точно решить заданное "упражнение", профессор Чепмен не просто отмечал, что неправильно, и исправлял, но давал своему студенту подсказку и поощрял его "попробовать еще раз". Если профессор Чепмен замечал, что его ученик проявляет интерес и неутомимость в решении одной и той же проблемы, он поощрял своего ученика раз за разом, пока проблема не была решена полностью.

Y.S. Wong, College, Alaska

Когда я думаю о Сидни Чепмене, мне на ум приходят некоторые мелкие и, по-видимому, совершенно незначительные инциденты. Я вспоминаю, как в узком коридоре переполненного автобуса в Москве я не мог уговорить Чепмена занять одно из передних мест, предназначенных для пожилых людей; как у меня дома он внимательно изучал русские книги; как с парижской заботой покойная Миссис Чэпмен (тёплое воспоминание о чьём обаянии я сохранил в результате этого уникального случая) энергично настаивала, чтобы её муж говорил по-немецки; и как в Московском собрании МГГ он подготовил часть своей заключительной президентской речи по-русски и сумел произнести её отчётливо и ясно, хотя язык был ему почти неизвестен. Скромность и застенчивость, человеческое отношение к людям, интерес и уважение к образу жизни и обычаям другой страны – все эти проявления великой человеческой души, этого великого неутомимого научного работника находят своё отражение в этих маленьких происшествиях.

А. Лебединский, Москва, СССР

Работы Чепмена в области метеорологии

Bernard Haurwitz
National Center for Atmospheric Research
Boulder, Colorado
Benson Fogle
Geophysical Institute
University of Alaska
College, Alaska

Метеорологических исследований Чепмена и его влияния на метеорологию более чем достаточно, чтобы обеспечить признание в этой области, хотя его основные интересы были сосредоточены на других областях земной и космической физики.

Наряду со многими другими он считал, что слово «метеорология» не подходит для этой области, и в письме, опубликованном в 1946 году под названием «Призыв к отмене метеорологии», он предложил переименовать её в «аэрономию». Поскольку это предположение не было принято метеорологами, позднее он предложил использовать термин «аэрономия» для науки о той части верхней атмосферы, «где становятся важными диссоциация и ионизация».

Невозможно разделить вклад Чепмена в области метеорологии и аэрономии, поскольку они пересекаются, но три из его достижений, представляющих особый интерес для современных метеорологов, можно выделить для особого упоминания. Это его работы по диффузии в атмосфере Земли, его исследования фотохимии атмосферного кислорода применительно к озону, а также его работы по атмосферным приливам и колебаниям.

Учитывая его выдающийся вклад в кинетическую теорию газов, неудивительно, что Чепмен в сотрудничестве со своим учеником Э.А. Милном рассматривал (в 1920 году) состав, ионизацию и вязкость атмосферы на больших высотах. В то время всё еще считалось, что стратосфера лишена заметного турбулентного перемешивания. Более того, поскольку состав атмосферы на больших высотах был в значительной степени неизвестен, Чепмен и Милн должны были рассмотреть возможность присутствия свободного водорода в стратосфере, хотя они склонялись к «предположению, что стратосфера не содержит свободного водорода». Один из выводов их работы состоял в том, что, несмотря на неопределённость относительно нижней границы диффузионного слоя, или «турбопаузы», как мы её сегодня называем, распределение плотности и давления до 100 км могло быть вычислено с хорошей точностью, в предположении, что вертикальное распределение температуры известно. Информация о верхних слоях атмосферы, полученная с тех пор, конечно, вытеснила численные результаты этой работы, но она долгое время служила моделью для подобных расчётов.

Среди многочисленных работ Чепмена, в которых теория диффузии применялась к атмосферам звёзд и планет, следует особо отметить его и Кендалла теорию происхождения серебристых облаков, опубликованную в 1965 году. Эта теория, основанная на исследовании восходящей диффузии водяного пара и нисходящей диффузии метеоритной пыли, объясняет появление этих облаков спусканием турбопаузы в мезопаузу с низкой температурой и наличием влажного воздуха ниже мезопаузы. Хотя принятие их теории будет зависеть от наблюдения трёх необходимых условий, при которых серебристые облака присутствуют и отсутствуют, теоретическое обсуждение диффузии и конвекции и их влияния на образование серебристых облаков останется руководством для будущих исследований.

На Парижской конференции по озону в 1929 году Чепмен представил доклад, подробное изложение которого было опубликовано в следующем году в отчётах Королевского метеорологического общества под названием «Теория озона верхней атмосферы». В связи с довольно новым для того времени открытием большой величины общего содержания озона, присутствующего в атмосфере высоких широт, считалось возможным, что солнечное корпускулярное излучение может быть главным фактором в образовании атмосферного озона. В то время мало что было известно о вертикальном распределении озона, за исключением того, что озон в основном концентрируется в некотором слое над землей. Кроме того, мало что было известно о коротковолновом солнечном спектре и параметрах, определяющих диссоциацию и рекомбинацию O₁, O₂ и O₃. При разумном выборе коэффициентов, частично основанном на эмпирическом факте отсутствия суточных колебаний общего содержания озона, Чепмен показал, что все известные факты, касающиеся атмосферного озона, могут быть объяснены с помощью фотохимической теории. В этой теории не учитывался перенос озона в ат-

мосфере, поскольку в то время его нельзя было количественно определить, но даже на этой ранней стадии исследований озона Чепмен предвидел потенциальную важность таких эффектов. С тех пор Чепмен продолжает вносить свой вклад в наше понимание фотохимии атмосферного кислорода и распределения озона в атмосфере, но его первая статья по этому вопросу заслуживает особого упоминания, потому что это была первая теоретическая интерпретация распределения и изменения во времени озона, и она задала определённое направление для последующих работ, быстро приведя его к предсказанию, что в ионосфере кислород в значительной степени диссоциирован, что было совершенно новой концепцией для того времени.

Изучение Чепменом геомагнитных вариаций привело его к возникновению интереса к атмосферным приливам и колебаниям. Примерно в середине XIX века существование барометрического прилива было продемонстрировано для тропических станций, где нерегулярные барометрические изменения гораздо реже, а амплитуды приливов гораздо больше, чем в умеренных широтах. Трудности определения барометрического прилива на внетропических станциях привели Эйри (1877) к выводу, что приливные эффекты не могут быть обнаружены по Гринвичским данным; но Чепмен в своей статье о Лунном приливе в 1918 году сделал первое успешное определение лунного прилива на внетропической станции (Гринвич). В настоящее время лунный барометрический прилив был определён примерно на девяноста станциях, причем почти две трети определений были сделаны Чепменом и его сотрудниками. Помимо внутреннего интереса к лунному атмосферному приливу как колебанию, генерирующая сила которого точно известна, его определение также представляет собой замечательную демонстрацию возможностей статистических методов, используемых для устранения случайного шума. В 1932 году Чепмену удалось продемонстрировать силу этих методов ещё более поразительным образом, определив для Батавии изменение лунной приливной температуры, амплитуда которой составляет менее $0,01$ °C. Для теории приливных колебаний важно, что это определение колебаний лунной температуры показало, что изменения лунного давления являются адиабатическими в пределах точности измерений. Чепмен, однако, сомневался, что изменения будут адиабатическими вблизи поверхности океана, где тепло может быть легко унесено. На этот вопрос пока нет ответа.

Чепмен также сделал первое (и до недавнего времени единственное) определение лунного приливного ветра на поверхности земли, на Маврикии. Он также исследовал приливные колебания с периодами от долей солнечного дня до одного солнечного дня. Эти исследования существенно обогатили наше теоретическое понимание этих колебаний, наши знания об их глобальном распространении и их изменении во времени.

Чепмен оказал своё влияние на метеорологию не только своими научными публикациями, но и привлечением внимания метеорологов к проблемам верхних слоёв атмосферы. Его президентские обращения к Королевскому

метеорологическому обществу в 1933 и 1934 годах, а также к метеорологической ассоциации на заседаниях IUGG (International Union of Geodesy and Geophysics) в 1939 году (Вашингтон) и в 1948 году (Осло) являются примерами такой общественной активности. Он также сыграл важную роль в создании Комитета метеорологических исследований в Великобритании и был его первым председателем с 1941 по 1947 год. В знак признания его значительного вклада в метеорологию, Чепмен был назначен американским метеорологическим обществом лектором Мемориала Векслера в 1964 году. Невозможно в полной мере оценить то влияние, которое он оказал и продолжает оказывать на своих многочисленных коллег и студентов, но несомненно, что метеорология многое приобрела благодаря интересу Чепмена к её проблемам.

Sydney Chapman (1888–1970)

excerpted from (Сидни Чепмен 1888–1870)
взято из Теория озона верхней стратосферы

A Theory of Upper-Atmospheric Ozone [1]

Memoirs of the Royal Meteorological Society 3 (26) 103-25 (1930).
Copyright ©1930. Posted with the permission of the Royal Meteorological Society. [Manuscript received November 26, 1929]

Введение

1. Целью данной работы является разработка количественной теории равновесия и изменения содержания озона и атомарного кислорода в верхних слоях атмосферы.

Существование озона, а также многие факты, касающиеся его распределения и изменений, в настоящее время хорошо установлены [2], [3]. Идентификация Макленнаном (McLennan) зелёной линии полярного сияния [4], показанной в спектрах как полярных, так и неполярных сияний, как обусловленной атомарным кислородом, доказывает, что кислород присутствует в атомном состоянии на высотах 100 км. и выше во время полярных сияний, и в неполярных областях, во все времена, в разной мере и на высоте, которая пока неизвестна.

По-видимому, до сих пор не было предпринято никаких теоретических дискуссий о присутствии и изменениях этих газов в атмосфере. Образование озона было альтернативно отнесено к солнечному корпускулярному излучению, возможно, связанному с полярными сияниями и магнитными бурями, или к ультрафиолетовому излучению; в последнее время последняя точка зрения впала в немилость, потому что озон наименее распространён в конце лета и наиболее распространён в конце зимы. Одним из основных результатов настоящей работы является доказательство (на основе некоторых

допущений, которые считаются обоснованными) того, что такое ежегодное изменение озона вполне совместимо с образованием озона исключительно ультрафиолетовым излучением. Поэтому последняя точка зрения в настоящее время не может быть отвергнута. Но ни то, ни другое, с другой стороны, пока не может быть принято определённо; настоящая теория пренебрегает некоторыми факторами, отчасти потому, что их величина довольно неопределённа; но они, возможно, являются доминирующими факторами в изменениях озона, и если это так, то теория нуждается в существенной модификации. К счастью, теория позволяет сделать определённые предсказания, которые могут быть проверены наблюдением и экспериментом, так что можно надеяться на прояснение в дальнейшем сомнительных моментов.

Дискуссия предполагает рассмотрение концентрации атомарного кислорода на уровне максимальной плотности озона. В другой работе [5] я надеюсь рассмотреть вопрос о соотношении озона и атомарного кислорода на больших высотах, показав, что атомарный кислород, вероятно, становится важной составляющей выше 100 км. Этот результат представляет очевидный интерес в связи с зелёным светом полярных и неполярных сияний; он также может иметь важное значение для состояния ионизации верхней атмосферы.

Факты, касающиеся атмосферного озона

2. Основные известные факты, касающиеся атмосферного озона, заключаются в следующем:

а. Среднее количество озона в атмосфере на экваторе эквивалентно слою чистого озона, при нормальной температуре и давлении, толщиной около 2 мм; оно увеличивается с широтой почти до 3 мм в Европе.

б. Существует ежегодное изменение количества озона. Максимум приходится на весну, а минимум – на осень в каждом полушарии. Таким образом, вариация меняет знак при пересечении экватора; диапазон вариации по обе стороны от среднего увеличивается от нуля на экваторе до примерно 0,5 мм у Лервика (Lerwick).

в. В средних и высоких широтах наблюдаются нерегулярные суточные колебания на любой станции; они тесно связаны с местными погодными условиями, в частности, с температурой тропосферы и давлением на высоте 10–15 км. В низких широтах количество озона почти постоянно изо дня в день.

г. Предварительные измерения Шалонжа (Chalonge) в Париже предполагают, что ночью на этой широте содержится примерно на 0,7 мм больше озона, чем днём, но более поздние измерения этого не подтверждают. По-видимому, никаких заметных суточных колебаний озона не наблюдается.

д. Озон расположен на средней высоте около 40 или 45 км.; эта высота приблизительно одинакова когда озона много, как и когда его мало.

е. Ежедневные колебания, по-видимому, указывают на то, что в европейских широтах наблюдается значительный перенос воздуха с места на место, даже в стратосфере на высотах 45 км.; и что движения там связаны с теми, которые происходят в тропосфере.

Очень небольшой систематической составляющей этого движения верхнего слоя воздуха могло бы быть достаточно, чтобы вызвать медленное ежегодное изменение озона. К сожалению, не существует прямого способа проверить, действительно ли годовая вариация происходит таким образом. Возможно, будет легче решить эту проблему, изучив другие возможные гипотезы. В нижеследующем обсуждении перенос озонированного воздуха в стратосфере полностью исключается из рассмотрения, отчасти потому, что в настоящее время он не может быть оценен количественно, а также для того, чтобы увидеть, можно ли получить последовательное объяснение фактов об атмосферном озоне, не предполагая такого движения.

Образование атмосферного озона

3. Образование атмосферного озона требует диссоциации молекул кислорода O_2 на атомы кислорода O и присоединения последних к другим молекулам O_2 . Диссоциация O_2 может быть вызвана либо ультрафиолетовым солнечным излучением в диапазоне 1300–1850 Å, либо корпускулярным излучением. Атмосфера, вероятно, подвержена излучениям обоих видов. Ультрафиолетовое излучение будет падать почти исключительно на дневное полушарие. Полярное сияние почти наверняка образуется солнечными корпускулами, которые направляются к полярным областям магнитным полем Земли и поэтому должны быть электрически заряжены. Не исключено, что нейтральные солнечные корпускулы также столкнутся с Землей; если это так, то они упадут на дневное полушарие, подобно ультрафиолетовому излучению.

Относительная важность этих различных причин озона пока не может быть установлена каким-либо простым способом. Интенсивность корпускулярного излучения совершенно неизвестна, в то время как интенсивность ультрафиолетового излучения может быть только более или менее правдоподобно предположена.

Большее содержание озона в высоких широтах, чем в низких, и в высоких широтах весной, а не осенью (что соответствует значительному увеличению озона зимой, когда эти широты получают лишь небольшое количество ультрафиолетового излучения), привело некоторых авторов к заключению, что корпускулярное излучение, а не ультрафиолетовое, должно быть главным источником атмосферного озона и что основная роль ультрафиолетового излучения, которое наиболее распространено в течение летнего полугодия, заключается в уменьшении количества озона. Но, как будет показано, можно примирить вышеприведенные факты с гипотезой о том, что ультрафиолетовое излучение является единственным или главным источником озона; и есть

по крайней мере одна причина считать эту точку зрения более вероятной, чем другую. Ибо, согласно Фабри (Fabry), излучение в полосе 1300–1850 Å будет главным образом поглощаться примерно на том же уровне, около 45 км., как то, при котором наблюдается избыток озона. С другой стороны, авроральное корпускулярное излучение не опускается ниже 90 км., и не известно ни одной частицы, которая была бы настолько проникающей, чтобы опуститься до 45 км. и быть там поглощённой. Озон, образующийся на 90 км., снизился бы до 45 км., только очень медленно, будь то конвективное перемешивание или постоянное падение под действием силы тяжести – в последнем случае время спуска будет исчисляться годами.

Высота озонового слоя, таким образом, несколько благоприятствует ультрафиолетовой теории его образования, и представляется целесообразным выяснить, способно ли и при каких условиях одно только ультрафиолетовое излучение объяснить наблюдаемые факты об озоне, не учитывая корпускулярное излучение и перенос озонированного воздуха, не обязательно предполагая, что они несущественны. Возможно, удастся проверить, выполняются ли условия, налагаемые настоящей теорией; если нет, то это определённо указывает на то, что, по крайней мере, один из забытых факторов имеет значение. Установлено, что эта теория позволяет также сделать некоторые предсказания, которые могут быть проверены дальнейшими наблюдениями за атмосферным озоном.

Диффузия озона

4. Принимая содержание озона равным 3 мм. (при нормальной температуре и давлении), число молекул O_3 на кв. см. атмосферного столба составляет $8 \cdot 10^{18}$. Если озон равномерно распределён по всей атмосфере выше 40 км, то в этой области одна молекула O_3 приходится на 1500 молекул O_2 , тогда как если озон аналогичным образом распределён выше 50 км, соотношение примерно 1 к 400. Таким образом, даже на этих высотах молекулы O_2 намного превосходят молекулы O_3 , в то время как на более низких уровнях диспропорция намного больше [6].

Озоновый слой может простираться вверх по всей атмосфере примерно на 40 км., но известно, что в нижних слоях атмосферы имеется относительно небольшая доля озона. Максимальная плотность O_3 , по-видимому, имеет место примерно на 40 км. Уменьшение плотности озона ниже этого уровня требует объяснения, поскольку если бы атмосфера была равномерно перемешана, то концентрация озона была бы равномерной, а фактическая плотность должна была бы увеличиваться вниз пропорционально общей плотности атмосферы. Извилистые метеоритные следы ясно указывают на конвекцию и перемешивание в верхних слоях атмосферы, но скорость, с которой O_3 будет переноситься вниз с уровня, на котором он вновь образуется, в настоящее время не может быть рассчитана. Представляется ве-

роятным, что смешивание будет менее эффективным непосредственно под слоем максимальной плотности озона, чем в других местах, потому что это область, где фактическая (а не только потенциальная) температура увеличивается вверх, так что воздух там более стабилен, чем обычно. Но даже если бы не было конвективного перемешивания, озон должен был бы неуклонно снижаться вследствие своего избыточного веса по сравнению с азотом и кислородом; скорость такого снижения можно оценить.

Достаточно принять коэффициент диффузии D для O_3 в воздухе равным коэффициенту диффузии O_2 в азоте, а именно $0,17$ при нормальной температуре и давлении. На высоте, где общая плотность воздуха в a раз больше, чем на уровне земли, $D = 0,17/a$. Необходим поправочный коэффициент, примерно равный $T/273$ (T – абсолютная температура на данном уровне), но этим можно пренебречь, так как здесь требуется только порядок величины D . Коэффициент подвижности равен [7] D/kT , или, принимая $T = 300$, он равен $4 \cdot 10^{12}/a$. Избыточная сила тяжести, действующая на молекулу O_3 в воздухе, составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-20}$ дин, так что нисходящая скорость V озона будет составлять $10^{-7}/a$ см. сек.⁻¹. На 40 км. a составляет около $1/300$, а $v = 3 \cdot 10^{-5}$ см сек.⁻¹, или около 3 см. в день [8]. Выше или ниже данного уровня v будет больше или меньше, в обратной пропорции к плотности; скорость переноса молекул O_3 через любую горизонтальную поверхность равна произведению V на число O_3 молекул в см. куб., и поэтому она одинакова на всех уровнях, пока концентрация озона одинакова, в то время как если концентрация увеличивается (или уменьшается) вверх, скорость переноса изменяется пропорционально. На 100 км. v составляет около 50 метров в день; эти значения v показывают, сколько времени потребуется для того, чтобы O_3 , образовавшийся на авроральных уровнях, опустился до 40 км. исключительно за счёт гравитации.

Если озон однороден по концентрации выше 40 км., скорость спуска, на любом уровне в этой области, составляет около $3 \cdot 10^8$ O_3 молекул на см. кв. в секунду; если бы такое же количество озона было равномерно распределено выше 30 км., соответствующее число было бы около 10^7 .

Нижняя граница озонового слоя, естественно, будет несколько неопределённой вследствие диффузии или перемешивания. В пограничном слое, где концентрация O_3 уменьшается вниз, O_3 будет неуклонно опускаться под действием силы тяжести, как и в верхних слоях, в результате чего возникнет дополнительный нисходящий поток из-за градиента концентрации. В верхней части пограничного слоя, как только что было замечено, число молекул на кв. см. входящих в слой в секунду, составляет около $3 \cdot 10^8$. На более низких уровнях число, обусловленное гравитационным падением, будет постепенно уменьшаться, так что между любыми двумя уровнями больше молекул входит сверху, чем вытекает вниз. Таким образом, молекулы O_3 должны в этой области непрерывно превращаться во что-то, путем реакций между собой или, что более вероятно, с другими атмосферными газами. Общая

скорость исчезновения во всём пограничном слое равна числу входящих сверху, т. е. около $3 \cdot 10^8$. Это очень небольшое число; потеря в день будет около $2 \cdot 10^{13}$, или около $4 \cdot 10^{15}$ за полгода – цифра весьма незначительная по сравнению с фактическим снижением содержания озона по Лервику с весны до осени, а именно около $2 \cdot 10^{18}$. Поэтому потеря озона в основании слоя, в котором он образуется, кажется незначительной даже по сравнению с медленными годовыми колебаниями озона и ещё более по сравнению с большими изменениями, происходящими в Европе изо дня в день. Однако потери на нижней границе могут быть больше, чем было рассчитано здесь, если озон переносится вниз конвективным перемешиванием воздуха, а также устойчивым диффузионным падением под действием силы тяжести.

Диссоциация озона ультрафиолетовым излучением

5. Известно, что озон разлагается излучением в диапазоне (Хартли) 2300–2900 Å.; квант энергии в этой области (при 2500 Å., скажем) составляет около $7 \cdot 8 \cdot 10^{-12}$ эрг. Если один такой квант требуется для диссоциации одной молекулы O_3 (предположительно на O_2 и O), энергия диссоциации составляет около 110 000 калорий на моль.

Количество солнечного излучения, полученного в этой полосе, за пределами атмосферы, неизвестно; оно не может быть измерено, потому что почти всё оно поглощается на высоком уровне, и в настоящее время оно не может быть оценено из теории солнечного излучения. Если бы Солнце было полным излучателем, то при температуре 6000 К количество энергии, получаемой на Земле на экваторе в полдень, составляло бы около $3,7 \cdot 10^4$ эрг. см.⁻² сек.⁻¹ или около $5 \cdot 10^{15}$ квантов, если они полностью поглощены молекулами O_3 , и если каждый поглощенный квант разлагает одну молекулу озона, чтобы диссоциировать $5 \cdot 10^{15}$ на см.², что намного больше, чем скорость разрушения молекул O_3 в основании слоя; более того, если бы фотодиссоциация продолжалась в течение 1600 секунд или около получаса, не сдерживаемая никаким компенсирующим процессом, все $8 \cdot 10^{18}$ молекул O_3 на см.² исчезли. Поскольку этого не происходит, то либо фотоэлектрическая эффективность процесса должна быть чрезвычайно мала (то есть только очень малая доля поглощённых квантов эффективна в диссоциации молекул озона), либо должен продолжаться какой-то восстановительный процесс, и наиболее очевидным является реформирование O_3 молекулы путём соединения между атомами O и молекулами O_2 .

Как только что было сказано, нельзя сделать вывод, что число молекул O_3 , диссоциирующих на один сантиметр² сек.⁻¹, на самом деле составляет $5 \cdot 10^{15}$, потому что неясно, излучает ли солнце как чёрное тело в этой области, и потому что доля квантов, эффективных для диссоциации, неизвестна; но область достаточно близка к пределу, до которого измеряется излучение Солнца, чтобы экстраполяция не была очень опасной. Поэтому вполне ве-

роятно, что фактическая скорость диссоциации O_3 не намного больше, чем $5 \cdot 10^{15}$, а также, возможно, не намного меньше.

Скорость образования атомов кислорода

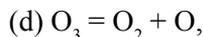
6. При диссоциации молекул O_3 образуются атомы кислорода со скоростью, которая оценивается, вероятно, порядка $5 \cdot 10^{15}$ на $см^{-2} \text{сек}^{-1}$. Вероятно, атомы кислорода образуются также из молекул кислорода O_2 , так как последние, как известно, диссоциируют при излучении в полосе 1300–1800 Å. Энергия кванта при 1800 Å равна $1.1 \cdot 10^{-11}$ эрг, и пропорционально больше при 1300 Å. Поток излучения, получаемого на земле от солнца в этой полосе, гораздо менее определён, чем в случае полосы Хартли, так как он полностью поглощается и значительно дальше от предела измерения солнечного спектра. Если бы Солнце излучало в этой области подобно чёрному телу при 6000 К, то полученная энергия составляла бы около 700 эргов/ $см.^2 \text{сек}$. на экваторе в полдень; соответствующее число квантов составляет около $6 \cdot 10^{13}$. Если каждый квант диссоциирует одну молекулу O_2 (соответствует энергии диссоциации около 160 000 калорий на моль., или около 9 эввольт) число атомов O, образующихся на $см.^2$ в сек. было бы $1,2 \cdot 10^{14}$ – намного меньше, чем число, образованное диссоциацией O_3 . На самом деле число атомов O, образованных из O_2 , очень неопределённо. Несколько меньшее значение, чем $1,6 \cdot 10^{13}$ на $см.^2$ в сек. можно иметь в виду как возможный порядок величины, чтобы не переоценивать скорость образования O.

Атомы O, образованные диссоциацией O_2 , могут отличаться друг от друга и от атомов, образованных из O_3 ; они могут быть ионизированы или возбуждены и неодинаково готовы присоединяться к молекуле O_2 с образованием озона. Полная теория должна была бы учитывать такие различия, но в настоящее время необходимые знания отсутствуют. Поэтому достаточно предположить, что из всего числа атомов O, присутствующих в любой момент времени, в реакциях ежесекундно участвуют определённые фракции (a) $O + O = O_2$, (b) $O + O_2 = O_3$, (c) $O + O_3 = 2 O_2$.

В среднем в течение любого достаточно долгого времени атомы O каждого произведённого вида должны исчезнуть в количестве, равном числу образованных; то же самое относится и к молекулам O_3 .

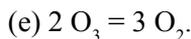
Реакции, в которых озон исчезает

7. Предполагается, что озон образуется исключительно в реакции (b), но что он может исчезнуть по меньшей мере тремя путями; во-первых, обратным процессом диссоциации



которая возникает в результате поглощения излучения в полосе Хартли, а также, возможно, спонтанно или просто вследствие столкновений с други-

ми молекулами в ходе их «тепловых» движений; во-вторых, в результате реакции (с) и в-третьих, в результате реакции (е).



Последнее обычно считается способом чисто термического разложения озона[9], но эта точка зрения недавно была оспорена Ризенфельдом (Riesenfeld) и его сотрудниками[10], которые утверждают, что озон также разлагается мономолекулярно, предположительно в соответствии с формулой (d).

Согласно их экспериментам, проведённым при температурах между 85 и 95 °С, разложение происходит по уравнению

$$dc/dt = -k_1c - k_2c^2,$$

где c обозначает концентрацию озона в молекулах на литр, а коэффициенты мономолекулярной и бимолекулярной реакции, k_1 и k_2 , зависят от температуры: и имеют значения

$$k_1 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}; k_2 = 4,1 \text{ литра моль.}^{-1} \text{ мин.}^{-1},$$

при 95 °С и увеличиваются с температурой, соответственно на $2 \cdot 10^{-3}$ и 2,5 на каждые 10 °С, в диапазоне от 80 до 100 °С. Бимолекулярная константа k_2 не зависит от парциального давления O_2 , или аргона, но увеличивается в присутствии N_2 а еще больше CO_2 , принимая при 95 °С в присутствии значительного избытка N_2 и CO_2 , соответственно, значения около 5 и 7. Мономолекулярная константа, с другой стороны, как они считают, не

При очень низких давлениях, существующих в слое атмосферного озона, где c порядка $2 \cdot 10^{-8}$ или меньше, бимолекулярный распад будет совершенно ничтожным по сравнению с мономолекулярным, если при температуре T слоя соотношение величин k_1 и k_2 аналогично тому, которое даёт Ризенфельдом для 95 °С. Значение T не известно точно, но вряд ли будет меньше, чем около 30 °С, и может быть 100 °С. Или даже больше. Эксперименты Ризенфельда дают очень мало указаний на вероятное значение k_1 при 30 °С, но, возможно, предполагают 10^{-4} как порядок величины. Это соответствовало бы уменьшению содержания озона в соотношении 10 к 1 примерно за 120 дней, которое было бы нечувствительным в течение одного дня и ночи, но повлияло бы на ежегодное изменение содержания озона.

Однако если T составляет порядка 100 °С, то наблюдаемое постоянство озона в течение дня и ночи кажется несовместимым с величиной k_1 Ризенфельда, что подразумевает уменьшение отношения 8 к 1 в течение 12 часов. Если наблюдение подтвердит, что T относится к указанному порядку, я буду рассматривать его как опровержение значения k_1 Ризенфельда или, скорее, как указание на то, что его k_1 не соответствует реальной гомогенной газовой реакции. Он сам утверждает, что частично k_1 связано с реакцией на стенке в его сосуде, хотя он считает, что большая часть относится к реальной гомогенной газовой реакции. Трудности лабораторных экспериментов по термическому разложению озона и расхождения (которые он обсуждает)

между его результатами и результатами других сотрудников, на которых он ссылается, делают небезопасным полагаться на экспериментальные значения k_1 и k_2 в настоящее время. Однако желательно иметь в виду возможность медленного термического разложения, будь то бимолекулярного или мономолекулярного, атмосферного озона в связи с годовыми и 11-летними колебаниями, хотя маловероятно, что это влияет на суточные колебания.

Бимолекулярное термическое разложение озона

8. Только очень малая доля столкновений между парами молекул O_3 , по-видимому, вызывают реакцию (e) при обычных температурах; для того, чтобы реакция произошла, по-видимому, необходимо, чтобы сталкивающиеся молекулы совместно обладали относительно осей, движущихся с их центром масс, количеством энергии E , которое исчисляется в калориях на «моль» и составляет около 23 000; эта величина, называемая энергией активации, намного превышает нормальную молекулярную энергию при 300 или 400 К, приблизительной температуре атмосферного озонового слоя (нормальная энергия составляет около $3RT$ или 1800 кал./ моль при 300 К). Доля столкновений, в которых молекулы обладают этой энергией E , когда газ находится в тепловом равновесии при температуре T , составляет приблизительно $e^{-E/RT}$, или, когда $T = 300^\circ$, около 10^{-17} . При этой температуре общее число столкновений между парами молекул O_3 составляет около $10^{-10} n_3^2$ на $см^3$ сек., где n_3 обозначает число молекул O_3 на куб. см. Следовательно, число столкновений O_3 , вызывающих реверсию превращения в O_2 , составляет около $10^{-27} n_3^2$ на $см^3$ сек. общее число таких столкновений в столбе атмосферы с сечением 1 кв. см. можно приблизительно рассчитать, предположив, что n_3 изменяется как $e^{-z/h}$, где z обозначает высоту над основанием озонового слоя, а h – длину порядка 10 км. или 106 см. Тогда по всему слою будет $1/2 h (n_3)_0^2$, где $(n_3)_0$ обозначает значение n_3 в основании слоя ($z = 0$). Если этот уровень находится на высоте 40 км. над землей $(n_3)_0$ составляет около 10^{13} . Таким образом, общее число реакций (f) составит около 10^5 на $см^2$ в сек. Это совершенно незначительное число по сравнению даже с потерей озона в основании слоя. Это заняло бы 10^{14} секунд, или более 106 лет, для всех O_3 молекул, исчезающих таким образом и с такой постоянной скоростью. Поэтому представляется, что чисто термическое бимолекулярное разложение озона не может играть существенной роли в балансе процессов, определяющих его количество и вариации.

Даже если озоновый слой находится при температуре 400 К, а не 300 К, тот же вывод остается верным; в этом случае $e^{-E/RT}$ составляет около $10^{-12.5}$ или $3 \cdot 10^{-13}$, и число эффективных столкновений между O_3 молекулами составляет около $3 \cdot 10^{-23} n_3^2$ на $см^3$ в сек. Тогда время, необходимое для исчезновения всего озона с этой постоянной скоростью, будет более, чем тридцать лет.

Значение Ризенфельда для k_2 около 6 л/моль·минута при 95 °С, эквивалентно $3 \times 10^{-22} \text{ н}_3^2$ эффективных столкновений в см^3 в сек., или примерно в десять раз больше сосчитанного здесь для высокой температуры 400 К или 123 °С; разница составляет более чем 10 раз, и если значение Ризенфельда правильное, реакцию бимолекулярного термического разложения нужно будет рассмотреть в связи с 11-летней вариации озона при $T = 400$ °С, но, вероятно, нет, если $T = 300$ °С; в любом случае это не касается влияния на суточный и годовой ход.

Реакции двух и трёх тел

9. В реакции между несколькими молекулами и атомами, которые при столкновении объединяются или перераспределяются, импульс и энергия сохраняются; если излучение поглощается или испускается, это должно быть учтено в уравнении энергии, но их импульс ничтожен по сравнению с импульсом атомов или молекул при обычных температурах. Когда две или более таких частиц участвуют как до, так и после реакции, сохранение энергии и импульса может быть выполнено различными способами, но не тогда, когда две частицы объединяются в единую молекулу, как в реакциях (а) и (b); в этом случае скорость конечной молекулы определяется скоростью реагирующих частиц в соответствии с законом сохранения импульса. Если излучение испускается, то оно обычно имеет определённую длину волны и энергию, и вместе с кинетической энергией конечной молекулы вообще не равно начальной энергии двух исходных частиц. Следовательно, считается, что в таких случаях реакция вообще не будет происходить при столкновении двух частиц, если только рядом не находится какое-то третье тело, которое может отвести часть энергии, позволяя сохранять как импульс, так и энергию в реакции, хотя и не влияя иным образом на рекомбинацию. То есть реакции типа (а) и (b) возникают только в результате столкновения трёх тел, в то время как реакции типа (с) или (е) не требуют вмешательства третьего тела, поскольку после реакции остаётся более одной частицы. Возможно, каждое столкновение типа (с) может вызвать реакцию, хотя, с другой стороны, как и в случае (е), может потребоваться энергия активации: в настоящее время факты, по-видимому, неизвестны.

10. В реакции (d) или в реакции диссоциации O_2 , т. е., (f) $\text{O}_2 = \text{O} + \text{O}$, происходит поглощение излучения, поглощённая энергия частично используется при разделении двух частей исходной молекулы, в то время как в некоторых случаях она может проявляться в виде избыточной кинетической энергии продуктов диссоциации. Такая избыточная кинетическая энергия быстро распределяется между другими молекулами газа и идёт на повышение температуры. Продукты диссоциации (O, или O и O_2) могут возбуждаться или ионизироваться и могут излучать энергию (большей длины

волны, чем исходная) при возвращении в нормальное состояние или при рекомбинации. Эта энергия может быть поглощена газом и ещё больше повысить температуру. Если все диссоциированные частицы рекомбинируют, газ остаётся в своем первоначальном виде, за исключением того, что его температура была повышена поглощением лучистой энергии и её преобразованием главным образом в молекулярную кинетическую энергию. Именно этим объясняется относительно высокая температура озонового слоя... [11]

Химическое равновесие в самой плотной части озонового слоя

11. При рассмотрении различных процессов, влияющих на образование и исчезновение озона, удобно пока игнорировать большое изменение плотности воздуха и его составляющих по высоте и иметь дело только с нижними, более плотными частями озонового слоя. Поэтому в настоящее время предполагается, что весь озон содержится в слое воздуха однородной плотности, составляющем по высоте 10 км, содержащим такое же количество азота, кислорода и озона, как и сам протяжённый слой. Тогда n_1 , n_3 , n_2 будут порядка $4 \cdot 10^{16}$, $8 \cdot 10^{12}$, и 10^{16} , соответственно, принимая основание озонового слоя на уровне 40 или 45 км. Диссоциация O_2 и O_3 при поглощении излучения будет рассматриваться как равномерно распределённая на протяжении 10 км в слое; N_2 и N_3 будут обозначать число молекул O_2 и O_3 , соответственно, диссоциированных в куб. см. в секунду в этом слое. На экваторе в полдень их порядок величины может быть около $8 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^9$, а в других местах и в другое время меньше; но эти величины, и особенно величина N_2 , довольно неопределённые.

12. Этот наблюдаемый факт состоит в том, что n_3 почти постоянно в течение дня и ночи, и даже его годовой диапазон изменений невелик по сравнению с его средним значением; более того, n_2 может изменяться только на очень малую долю от его общего количества. ...

13. ... Таким образом, число атомов O всегда мало по сравнению с числом молекул O_3 (в основном озоновом слое). [12]

Среднее значение содержания озона и его сезонные колебания

14. Согласно предыдущему обсуждению, регулярное суточное изменение содержания озона, хотя и слишком незначительное, чтобы его можно было наблюдать, зависит от процессов, происходящих под действием дневного света, последствия которых почти полностью исчезают вскоре после захода солнца. ...

График n_3 в течение года состоит из основной волны с максимумом весной и минимумом осенью, на который, согласно настоящей теории,

накладывается небольшая суточная флуктуация, ещё не определившаяся окончательно. При рассмотрении сезонной изменчивости мы хотим проигнорировать эту небольшую флуктуацию и рассмотреть форму основной волны; это удобно сделать, найдя наклон почти идентичной кривой, плавно проведённой через точки на фактической кривой, соответствующие определённым часам каждого дня. Этот час здесь считается полночью ...

23. ... Наблюдаемая годовая вариация n_3 примерно имеет вид

$$(36) n_3^1 = (n_3^1)_0 + (n_3^1)_1 \cos \tau,$$

где $(n_3^1)_1$ положительно; соответствует максимуму n_3^1 в день весеннего равноденствия. ...

26. Прогнозируемая годовая вариация n_3 ... на экваторе – ноль ... а в южных широтах, в соответствии с наблюдениями.

В высоких широтах ... предшествующий анализ становится неадекватным Одним из наиболее определённых испытаний теории будет наблюдение (путём ультрафиолетового поглощения лунного света) озона за полярным кругом в период постоянной темноты; согласно теории озон должен быть постоянным в течение этого времени, и большое увеличение от осени до весны должно происходить в течение предшествующего и последующего периодов постоянной темноты. Если это не будет доказано, то это будет означать, что какой-то важный фактор, связанный с равновесием и колебаниями озона, был упущен из этого обсуждения.

Изменение с широтой среднегодового содержания озона

27. ... Неизвестно, как высота и плотность озонового слоя изменяются в зависимости от широты. Если высота определяется уровнем максимального поглощения ультрафиолетового излучения Солнца, то она должна быть наименьшей на экваторе; увеличение высоты на широте φ должно быть $H \log \cos \varphi$, где H – высота однородной атмосферы. На широте 60° , принимая H за 8 км., это примерно 5,5 км. Плотность воздуха на уровне максимального поглощения излучения изменяется как $\cos \varphi$...

Таким образом, настоящая теория может быть дополнительно проверена путём определения изменения плотности озонового слоя в зависимости от широты путём тщательного наблюдения за его высотой на разных широтах. ...

Обозначения

– n_1, n_2, n_3, n – число атомов или молекул O, O_2, O_3 и воздуха на куб. см., на уровне или вблизи уровня максимальной плотности озона;

– n_3^1 – полноточное значение n_3 ;

– $(n_3^1)_0$ – среднегодовое значение n_3^1 ;

– δn_3^1 – изменение n_3^1 от одной полночи до другой;

- N_2, N_3 – число в куб. см. молекул O_2 и O_3 , диссоциирующих в секунду на уровне или вблизи уровня максимальной плотности озона;
 – $k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{33}$ – коэффициенты рекомбинации.

Краткие сведения

Основная часть статьи состоит из обсуждения суточных и годовых колебаний содержания озона в атмосфере на любой широте примерно до 50° . Озон обрабатывается так, как если бы он был равномерно распределён по слою воздуха в 10 км с плотностью той же, что и воздух на уровне максимальной плотности озона. Конвекцией и диффузией озона пренебрегают. Термическое разложение озона ($2 O_3 = 3 O_2$) обсуждается и оценивается как незначительное, за исключением, возможно, одиннадцатилетнего (солнечного) цикла озона. Предполагается, что озон образуется и разлагается в слое 10 км; образование связывают в конечном счёте с диссоциацией O_2 ультрафиолетовым излучением (1300–1800 Å); озон предположительно разлагается более длинноволновым излучением (2300–2900 Å); интенсивности излучения в этих полосах не сильно отличаются от тех, которые имели бы место в спектре абсолютно чёрного тела при температуре 6000 °С. Фотоэлектрический КПД излучения должно быть не очень низким. Затем, днём, диссоциация озона серьёзно уменьшила бы его количество, если бы она не компенсировалась быстрым восстановлением ($O + O_2 = O_3$). Тот факт, что суточная вариация озона незаметна, используется для оценки нижнего предела скорости этой рекомбинации.

Поскольку диссоциация ($O_3 = O + O_2$) и повторное образование ($O + O_2 = O_3$) уравнивают друг друга, они не оказывают окончательного влияния на количество озона; но новые атомы O образуются при диссоциации O_2 , и это имеет тенденцию увеличивать количество озона. Предполагается, что эта скорость роста сдерживается реакциями, которые вызывают реверсию некоторых O (образованных из O_2 и O_3) в O_2 , реакциями $2 O = O_2$, $O + O_3 = 2O_2$. Эти реакции происходят в основном днём; большинство атомов O , присутствующих в это время, были образованы из O_3 . Показано, что изменяющиеся скорости этих реакций могут объяснить наблюдаемое годовое изменение озона при условии, что константы скорости реакций имеют подходящие значения.

Литература

1. Краткий отчёт об этом документе был дан на Парижской конференции по озону, состоявшейся в мае 1929 года.
- 2, 3. Ссылки на литературу по этой теме см. в cf. (1) C. Fabry, Proc. Phys. Soc. 39, 1926, p. 1, and Second Report on Solar and Terrestrial Relationships (International Research Council), 1929, p. 49; and (2) G.M.B. Dobson, D.N. Harrison, and J. Lawrence, Proc. R. Soc., A., 122, 1929, p. 456.

4. J.C. McLennan, Bakerian Lecture, Proc. R. Soc., A., 120, 1928, p. 327, and references there cited.

5. С тех пор передано в Лондонский Философский журнал вместе с ещё одной статьёй, содержащей обсуждение другой теории, которая была предложена для объяснения ежегодных колебаний озона.

6. McLennan, J. C., Ruedy, R., and Krotkov, V. (Ottawa, Trans. R. Soc. Canada, 22, 1928, p. 300) утверждают обратное, по-видимому, по недосмотру в отношении единицы измерения, в которой обычно выражается содержание озона.

7. Где k – константа Большцмана $1,37 \times 10^{-16}$.

8. Y. Rocard, Paris, Comptes Rendus Acad. Sci. 188, 1929, p. 1336, оценивает скорость спуска озона в азотной атмосфере на 50 км, как 20 метров в сутки, и приходит к выводу, что это, очевидно, не оказывает никакого влияния на распределение озона. Соглашаясь с этим выводом, я считаю, что приведённый выше метод оценки v является правильным.

9. See the discussion given by C.N. Hinshelwood in "Kinetics of Gas Reactions".

10. E.H. Riesenfeld and W. Bohnholtzer, Zs. physik. Chemie, 130, 1927, p. 241; E.H. Riesenfeld and H.J. Schumacher, *ibid.* 138, 1928, p. 268.

11. Большая часть остальной части статьи представляет собой математическое развитие механизма, предложенного в разделах 6 и 7. Я опущу большую часть этого вывода, но включу некоторые из предсказаний, которые следуют из него в – CJG]

12. [Курсив в оригинале – CJG].

Брюэр, Алан

Alan West Brewer, 1915, Монреаль – 21 ноября 2007, Бристоль



Алан Уэст Брюэр, канадско-английский физик и климатолог. Родился в Монреале, Канада, а вырос в Дерби, Англия, где получил стипендию для изучения физики в Университетском колледже Лондона. После получения степени магистра, в 1937 году начал работать в Метеорологическом бюро. Во время Второй мировой войны занимался проблемой инверсионных следов самолётов для ВВС Англии. В ходе этой работы он обнаруживает, что стратосфера гораздо суше, чем предполагалось ранее. Позже это наблюдение привело к открытию Брюэр-Добсоновской циркуляции, объясняющей, в частности, перенос образующегося в тропиках озона в высокие широты.

Брюэр работал на Кафедре атмосферной, океанической и планетарной физики Оксфордского университета с 1948 до 1962 года, после чего он переехал в Торонто (Канада), где получил пост профессора университета. В конце 1959 года, он и Джеймс Милфорд разработали озоновый зонд с электрохимическим детектором для измерения локальных концентраций озона. Он также совместно с Дейвом Уордлом разработал озоновый спектрофотометр (так называемый спектрофотометр Брюэра), который в настоящее время считается наиболее точным прибором для измерения озона. В 1976 г., в возрасте 60 лет, Брюэр вернулся в Великобританию и купил ферму в Девоне. В 1994 году он перебирается в деревню недалеко от Оксфорда, откуда регулярно приезжал в Оксфорд на семинары Кларендонской лаборатории. В 2007 году он переехал в дом престарелых в Бристолле, где умер 21 ноября 2007 года.

Stratospheric Processes And their Role in Climate (SPARC)

Brewer-Dobson Workshop, 13–15 December 1999, Oxford, UK

«Стратосферные процессы и их влияние на климат» Семинар Брюэра-Добсона, 13–15 декабря 1999 г., Оксфорд, Великобритания

Report by Warwick Norton, Clarendon Laboratory, Oxford, UK (wan@atm.ox.ac.uk), and Emily Shuckburgh, Department of Applied Mathematics &

Theoretical Physics, University of Cambridge, UK (E.F.Shuckburgh@damtp.cam.ac.uk)

Сообщение Нортон Варвика, Кларендонская лаборатория, Великобритания и Эмили Шукбурга, Департамент прикладной математики и теоретической физики, Кембриджский университет, Великобритания



Первый ряд: Alan Iw, Steven Pawson, Amanda Kerr-Munslow, Vicky West, Sarah Sparrow, Maarten van Aalst.

Второй ряд: Ross Bannister, Joe Farman, Adrian Tuck, Kirill Semeniuk, Darryn Waugh, Alan Brewer, Peter Siegmund, Jim Holton, Emily Shuckburgh, David Rind, Michael McIntyre, Philip Mote, John Austin, Hans Graf, Alan Plumb, Lesley Gray, Kristie Boering, John Pyle, Alan O'Neill, Warwick Norton.

Третий ряд: Peter Haynes, Dave Stainforth, Michael Palmer, Bill Grose, Katrin Nissen, Antje Dethof, Martyn Jukes, Bill Randel, Lon Hood, Giovanni Pitari, Hubert Teysedre.

Четвертый ряд: Tim Hall, Ulrich Schmidt, Bjorn Hassler, Karen Rosenlof, Eliza Manzini, Adrian Simmons, Byron Boville, Toshihiko Hirooka, Kevin Hamilton, John Thuburn.

На семинаре было заслушано 33 доклада, которые охватывали такие темы, как движущие механизмы циркуляции Брюэра-Добсона (с особым акцентом на тропический регион), новая диагностика стратосферного переноса и перемешивания, представление циркуляции Брюэра-Добсона в аналитических системах и GCM-диагностика циркуляции Брюэра-Добсона по долгоживущим индикаторам (например, время жизни воздуха, водяного

пара и озона) и возможные будущие изменения циркуляции Брюэра-Добсона в результате изменения содержания парниковых газов.

Семинар начался с рассказа Джима Холтона и Алана Брюэра о том, как развивалось наше понимание циркуляции Брюэра-Добсона за последние 50 лет. Здесь воспроизводятся записи этих интересных бесед.

50 лет циркуляции Брюэра-Добсона, личный взгляд

Джеймс Р. Холтон (holton@atmos.washington.edu)

Можно разделить историю изучения циркуляции Брюэра-Добсона на 5 десятилетий. Сначала в 50-х годах люди, которые думали как физики, атаковали проблему и продвигали тему вперёд с помощью физических рассуждений. В 60-е годы, благодаря школе Массачусетского технологического института, где я был аспирантом в то время, мы действительно пошли назад из-за доминирования Эйлера образа мышления. В 70-х годах, с Эндрюсом (Andrews) и Макинтайром (Mcintyre) и другими, теория продвинула нас вперед. В 80-х годах, пользуясь этой теорией, нас продвинуло вперед моделирование. В 90-е годы это были наблюдения верхних слоёв атмосферы с помощью исследовательского спутника, а также теории, разработанной здесь (в Великобритании) и в других местах. Последние два десятилетия будут освещаться другими людьми, поэтому я сосредоточусь на первых трёх десятилетиях.

Так что же такое циркуляция Брюэра-Добсона? Она показана на классическом рисунке Брюэра (1949). Эта красивая диаграмма имеет стрелки, показывающие циркуляцию вверх через тропическую тропопаузу, а затем вниз, с концентрацией линий, показывающих более сильную циркуляцию в зимнем полушарии, чем в летнем полушарии. Брюер (Brewer, 1949) сказал: «Наблюдаемое распределение водяного пара можно объяснить существованием циркуляции, при которой воздух поступает в стратосферу на экваторе, где он высушивается конденсацией, затем перемещается в стратосфере в умеренные и полярные области и опускается в тропосферу. Погружение, однако, будет согревать воздух до тех пор, пока он не начнёт охлаждаться радиацией, поэтому идея стратосферы, находящейся в радиационном равновесии, должна быть оставлена. Скорость охлаждения должна находиться в пределах примерно 0,1–1,1 °C в день, но наиболее вероятным представляется значение около 0,5 °C в день. На экваторе восходящий воздух должен нагреваться радиацией.» Интересно отметить, что он не сказал, что воздух вынужден подниматься, поскольку он нагрет, а скорее, что его надо нагреть, чтобы он начал подниматься.

Какова была роль Добсона? Брюер (Brewer, 1949) цитирует Добсона и др. (Dobson et al., 1929): «единственный способ примирить наблюдаемую высокую концентрацию озона в Арктике весной и низкую концентрацию в тропиках с гипотезой, что озон образуется под действием солнечного света, – это

предположить общий медленный дрейф к полюсам в верхней атмосфере с медленным опусканием воздуха вблизи полюсов. Такой поток унёс бы озон, образовавшийся в низких широтах, к полюсам и сконцентрировал бы его там. Если бы это было так, то озон на полюсах распространялся бы на умеренную глубину в атмосфере, в то время как в низких широтах он весь был бы наверху». Добсон (1929) продолжает говорить, что это не могло работать таким образом, потому что в 1929 году не было никаких доказательств того, что высота максимума озона в высоких широтах была ниже, чем в низких широтах, что требовалось для сохранения этой циркуляции.

Далее в работе Добсона, Брюэра и Цвилонга (Dobson, Brewer и Swilong) (1946) говорится: «часто высказывалось предположение, что разница в температуре в стратосфере между низкими и высокими широтами обусловлена общей мировой циркуляцией между экватором и полюсом, которая заставляет воздух в стратосфере медленно подниматься вблизи экватора и медленно опускаться вблизи полюса». Добсон (1956) на основе более точных наблюдений за озоном, теории Чепмена и работы Брюэра (1949) признал глобальную циркуляцию в стратосфере. Но его схематическое изображение глобальной картины не так хорошо, как у Брюэра (Brewer, 1949). Он всё ещё считал, что вертикальное перемешивание за счёт турбулентности является преобладающим фактором.

В 1959 году, будучи студентом Гарвардского университета, я прослушал свой первый курс метеорологии под руководством Ричарда Гуди (Richard Goody). Гуди сказал мне, что у нас есть необходимая информация для расчёта теплового бюджета стратосферы. Он подумал, что это будет отличный кандидатский проект, и сказал, что хотел бы, чтобы я остался в Гарварде и работал с ним. К счастью, я не стал поднимать эту тему, потому что вскоре после этого Мургатройд и Синглтон (Murgatroyd and Singleton) (1961) опубликовали анализ теплового бюджета стратосферы. В результате расчёта скоростей нагрева и охлаждения они вычислили то, что мы теперь называем диабетической циркуляцией. Они действительно указывали на серьёзные проблемы в бюджете импульса, но не обращали на это внимания больше, чем ранее Брюер или Добсон.

Когда я поступил в аспирантуру Массачусетского технологического института в начале 60-х годов, люди знали о работах Добсона и Брюэра, Мургатройда и Синглтона, но профессора Массачусетского технологического института дали понять, что эта работа была неправильной и её можно игнорировать. Мы потеряли много времени в 60-е годы из-за двух разных подходов. Сначала были сделаны выводы с помощью радиоактивных индикаторов. В конце 50-х годов США провели обширные атмосферные ядерные испытания в тропической части Тихого океана. Несколько поспешно Дайер и Йо (Dyer and Ye, 1960) в Австралии утверждали, что характер радиоактивных осадков, измеренных на поверхности в Мельбурне, согласуется с циркуляцией Брюэра-Добсона, причём максимум наблюдается через не-

сколько месяцев после экваториального взрыва. Но Фели и Спар (Feely and Spar) (1960) в США, основываясь на наблюдениях вольфрама 185 в стратосфере с самолета U2, увидели быстрый меридиональный перенос вдоль изэнтропий с очень небольшим количеством свидетельств восходящей и направленной к полюсу адвективной циркуляции. Они утверждали, что Брюер и Добсон ошибаются и что в действительности это вихревые движения перемешивают воздух вдоль изэнтропий. Реджи Ньюэлл (Reggie Newell) из Массачусетского технологического института был одним из основных сторонников мнения, что именно меридиональное вихревое перемешивание контролирует распределение трассеров и тепловой бюджет. Newell (1963) сказал: «крупномасштабные квазигоризонтальные вихри могут переносить озон на полюс в достаточных количествах, чтобы объяснить весеннее накопление озона. Такое крупномасштабное перемешивание, в отличие от средних меридиональных движений, также позволяет объяснить радиоактивный вольфрам в стратосфере». Соьер (1965) утверждал, что для объяснения теплового бюджета вам вообще не нужна средняя меридиональная циркуляция, всё это может быть сделано вихрями.

Другая линия рассуждений в 60-х годах, которая немного вернула нас назад, была школой Виктора Старра (Victor Starr) с его общими исследованиями циркуляции и Эйлеровым подходом к пониманию циркуляции. Винсент (1968) провёл наиболее полный анализ средней меридиональной циркуляции Эйлера в стратосфере. Он обнаружил (что уже было обнаружено несколько раньше), что, если вы делаете усреднение на изобарических поверхностях вокруг широтных кругов, то вместо того, чтобы видеть единственную на полушарии ячейку циркуляции Брюэра-Добсона, вы видите две ячейки, с обратной ячейкой в высоких широтах с восходящим движением в области полюса и нисходящим движением в средних широтах.

Открытие этого привело к обсуждению (когда я был аспирантом в Массачусетском технологическом институте) волшебной ситуации, в которой вихревые движения были способны работать против этой обратной Эйлеровой средней меридиональной циркуляции именно таким образом, чтобы переносить озон в направлении полюса и вниз, а также переносить воду в направлении полюса.

Насколько я могу судить, в начале 70-х годов наблюдалась минимальная активность в изучении транспорта в стратосфере. Следующий реальный прогресс был достигнут в работе Эндрюса и Макинтайра в Кембридже по приближению Эйлера (Andrews and McIntyre, 1976), а затем обобщённого Лагранжа (Andrews and McIntyre, 1978). Но статья по приближению Эйлера была посвящена не переносу трассеров, а скорее переносу импульса и тепловому бюджету стратосферы, только позже люди начали использовать этот способ для описания циркуляции.

Но ещё раньше, в самом конце 60-х годов, Джерри Малман (Jerry Mahlman) (1969) в исследовании общей модели циркуляции указал, что способ усред-

нения действительно имеет большое значение. Он обнаружил с помощью GCM, что, если вы делаете усреднение с помощью Эйлера, как того требует школа MIT, то действительно его GCM показывает циркуляцию двух ячеек с восходящим движением над полюсом и опусканием в средних широтах. Но если он возьмет схему, усреднённую по линиям потока, то обнаружит, что у него есть одна ячейка, очень похожая на ту, которую первоначально использовал Брюер. Эта статья не имела большого влияния в течение довольно долгого времени, но после того, как Эндрюс и Макинтайр сделали работу с приближением Эйлера и обобщённого Лагранжа, Уоллес (1978), а затем Мацуно (1980), дали схематическую интерпретацию, чтобы помочь людям понять, почему способ усреднения действительно имеет значение.

Данкертон (Dunkerton) (1978), когда он был моим студентом в Вашингтонском университете, прочитав Эндрюса и Макинтайра и вспомнив Мурга-тройда и Синглтона, быстро построил картину средней атмосферной циркуляции в статье, в которой использовалась упрощённая версия среднего Лагранжа, Эндрюса и Макинтайра вместе с распределением тепла Мурга-тройда и Синглтона. Его диаграмма показывала средние транспортные потоки с циркуляцией Брюера-Добсона в стратосфере и единственную межполюсную циркуляцию при солнцестоянии в мезосфере.

Я пропущу 80-е и закончу парой комментариев о 90-х. Благодаря работе Naumes et al. (1991), мы теперь гораздо лучше понимаем, что представляет собой циркуляция Брюера-Добсона, которая определяет восходящее распространение планетарных и гравитационных волн из тропосферы. Разрушение волн, особенно планетарных волн в зимней стратосфере, создает ту направленную на Запад силу, которую Макинтайр назвал «волновой насос». Поскольку земля быстро вращается, вы получаете квазигироскопический эффект, в котором сила, направленная на запад, вызывает дрейф к полюсу. Дрейф к полюсу будет вытягивать воздух вверх в экваториальной области, который затем станет холоднее, чем это определяется радиационным равновесием, и, таким образом, станет радиационно нагреваться, и вытолкнет воздух вниз на высоких широтах, что будет сопровождаться радиационным охлаждением. Вот что такое циркуляция Брюера-Добсона. Проблема импульсного бюджета, которую так трудно было понять Брюеру, Добсону, Мурга-тройду и Синглтону, теперь решена с помощью этой идеи разбивания волн.

Та же циркуляция будет транспортировать трассеры. Вертикально стратифицированный трассер будет иметь тенденцию к тому, чтобы поверхности его относительного содержания наклонялись при движении вверх и вниз, но в то же время разрушение волны приводило к перемешиванию в средних широтах. Результатом такого перемешивания является тенденция к гомогенизации распределения трассирующих элементов в этой области. Таким образом, типичная поверхность относительного содержания в конечном итоге будет выглядеть примерно так: высоко поднятая в тропиках, опущенная вниз в полярном вихре и с более или менее ровной поверхностью в

средних широтах. Это как раз то, что мы видим из замечательных данных со спутника UARS на примере метана, анализируемого прибором HALOE.

Циркуляция Брюэра-Добсона в последнее время стала стандартным способом, с помощью которого пытаются объяснить и понять глобальный обмен между тропосферой и стратосферой. Это возвращает нас из 1999 года в 1949 год, когда Брюэр объяснял стратосферный/тропосферный обмен водяным паром, который является одной из основных проблем, над которыми мы все ещё работаем сегодня.

Литература

1. Andrews, D.G., and M.E. McIntyre, Планетарные волны в горизонтальном и вертикальном сдвиге: обобщённое соотношение Элиассена-Пальма и среднее зональное ускорение, *J. Atmos. Sci.*, 33, 2031–2048, 1976.
2. Andrews, D.G., and M.E. McIntyre, Обобщённые теоремы Элиассена-Пальма и Чарни-Дразина для волн на осесимметричных средних течениях в сжимаемых атмосферах, *J. Atmos. Sci.*, 35, 175–185, 1978.
3. Brewer, A. W., Доказательством существования мировой циркуляции служат измерения распределения гелия и водяного пара в стратосфере, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 75, 351–363, 1949.
4. Dobson, G.M.B., A.W. Brewer and B. Cwilong, Метеорология нижней стратосферы, *Proc. Roy. Soc., Series A*, 185, 144–175, 1946.
5. Dobson, G.M.B., D.N. Harrison and J. Lawrence, Измерения количества озона в атмосфере Земли и его связь с другими геофизическими условиями, *Proc. Roy. Soc., Series A*, 122, 456–486, 1929.
6. Dobson, G.M.B., Происхождение и распределение многоатомных молекул в атмосфере, *Proc. Roy. Soc. London*, A236, 187–193, 1956.
7. Dunkerton, T. J., О средних меридиональных массовых движениях стратосферы и мезосферы, *J. Atmos. Sci.*, 35, 2325–2333, 1978.
8. Dyer, A.J., and S.-A. Yeo, Исследование радиоактивных осадков в Мельбурне, Австралия, *Tellus*, 12, 195–199, 1960. Feely, H. W. and J. Spar, Вольфрам-185 от испытаний ядерной бомбы как индикатор для стратосферной метеорологии, *Nature*, 188, 1062–1064, 1960.
9. Haynes, P.H., C.J. Marks, M.E. McIntyre, T.G. Shepherd and K.P. Shine, О «нисходящем контроле» внетропических диабатических циркуляций вихревыми средними зональными силами, *J. Atmos. Sci.*, 48, 651–678, 1991.
10. Mahlman, J.D., Долгосрочная зависимость флуктуаций поверхностных осадков от циклогенеза на уровне тропопаузы, *Arch. Met. Geophys. Bioklim.*, A 18, 299–311, 1969.
11. Matsuno, T., Лагранжево движение воздушных посылок в стратосфере при наличии планетарных волн, *PAGEOPH*, 118, 189–216, 1980.
12. Murgatroyd, R.J. and F. Singleton, Возможные меридиональные циркуляции в стратосфере и мезосфере, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 87, 125–, 1961.

13. Newell, R.E., Перенос через тропопаузу и внутри стратосферы, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 89, 167–204, 1963.

14. Sawyer, J.S., Динамические проблемы нижней стратосферы, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 92, 407–416, 1965.

15. Vincent, D. G., Средние меридиональные циркуляции в нижней стратосфере Северного полушария в 1964 и 1965 годах, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 94, 333–349, 1968.

16. Wallace, J.M., Наклоны траекторий, контргradientные тепловые потоки и перемешивание нижними стратосферными волнами, *J. Atmos. Sci.*, 35, 554–558, 1978.

Стратосферная циркуляция: личная история

Alan Brewer



Алан Брюэр, Кирилл Семеняк и Майкл Макинтайр (Alan Brewer, Kirill Semeniuk, and Michael McIntyre) беседуют о спектрофотометре Брюэра

Моё знакомство со стратосферой началось в разгар лета 1942 года, в самый разгар Второй мировой войны. Немцы контролировали Атлантическое побережье от севера Норвегии до юга Франции. Они осаждали Сталинград на виду у Москвы, переправлялись через Дон и с нетерпением ожидали встречи с крупными нефтяными месторождениями Малой Азии. В Африке они достигли Эль-Аламейна, и Роммель был уверен, что одним последним рывком они захватят Александрию, долину Нила и Суэцкий канал. Содружество будет разделено надвое, и Германия присоединится к Японии.

А я был всего лишь дежурным синоптиком на станции Королевских ВВС неподалеку от Оксфорда. Во второй половине дня пришёл посыльный

и сказал, что я должен вернуться в офис, потому что меня собираются перевести. Мне сообщили, что завтра утром я должен быть в штабе в Лондоне. Я приехал туда и был проинструктирован. Проблема, с которой меня попросили разобраться, заключалась в конденсационных следах. Довольно легко сделать физическую теорию, в которой вы уравниваете эффекты воды и тепла от самолёта. На высотно-температурном графике, с одной стороны линии, которую мы называли Минтра (наклонная, идущая от больших высот и низкой температуры к малым высотам и высокой температуре), самолёт может оставлять следы, потому что его появление увеличивает влажность, с другой стороны линии – нет. Все были очень довольны этой теорией, что и было сказано пилотам. Однако на практике пилоты довольно тревожно сообщали о следах, когда они летели на средней высоте в регионах, где мы не ожидали никаких следов; и они сообщали об отсутствии следов, когда летели на большой высоте в регионах, где мы ожидали появления этих следов. Понимание этого несоответствия было очень важно. Во время налёта на Нюрнберг мы потеряли 93 самолёта – совершенно невозможная потеря. Было необходимо выяснить, что происходит.

Меня попросили расследовать это дело. Меня послали в Боскомб, в специальное подразделение, которое должно было состоять только из меня в составе Отдела Высотных Полетов. Я был проинформирован самим директором метеослужбы, который объяснил проблему, а также упомянул о трудностях проведения измерений температуры воздуха с самолётов. Мне сказали, что Добсон уже начал заниматься гигрометрией и будет помогать и контролировать. У меня были двое из Бостона и один сержант-инструментальщик. (Когда я прибыл в Отдел, я встретил недавнего выпускника Кембриджа, рыжеволосого человека, который оказался чрезвычайно полезным. Его звали Ричард Гуди, и он занимался авиационными делами. Мы работали бок о бок до конца войны.)

Я понял, что проблема измерения температуры воздуха стоит очень остро, и вскоре понял, что никто не знает, как её решить. (Они были очень заняты, позвольте мне сказать). Я знал, что существует реальная проблема, потому что мы получали довольно нелепые измерения температуры на прогностическом стенде. Поэтому первое, что нужно было сделать, – это решить эту проблему, что я смог сделать очень быстро и с большим выигрышем для моего собственного престижа. Престиж предсказателя на самом деле был не очень хорош – в современных терминах где-то между адвокатом и политиком – и прийти и решить проблему, которая беспокоила экспертов, было хорошим началом, и это сослужило мне хорошую службу в дальнейшем. Это также позволило мне получить очень компетентного изготовителя инструментов, о котором мне сообщил Ричард Гуди.

Добсон был несколько раздосадован задержкой. Добсон очень внимательно следил за мной, проезжая 50 миль от Оксфорда до Боскомб-Дауна. Во-первых, Добсон снабдил нас гигрометром, который в лаборатории рабо-

тал в широком диапазоне температур. Однако в самолёте возникали помехи от того, что свет меняется, когда самолёт проходит через облако и поворачивает и т.д. Итак, для использования в самолёте нужна была правильная система освещения. Поэтому мы дополнительно разработали гигрометр с точкой замерзания. Цель состояла в том, чтобы следить за осаждением росы или инея на поверхности, которая вентилируется наружным воздухом. Она охлаждалась путём перекачки охлаждающей жидкости снизу. Температура измеряется термометром сопротивления. Осматриваемая поверхность находилась в фокусе эллиптической стеклянной линзы, с лампой в другом фокусе для освещения. Вы наблюдаете за осаждением на поверхности через хорошее увеличительное стекло. Вскоре это сработало, и в первый раз, когда мы сделали конденсационные следы в условиях, когда мы не должны были их делать, стало ясно, что мы находимся на «ничейной земле», где воздух был насыщен по отношению ко льду, но не был насыщен по отношению к переохлажденной воде; так что воздух мог быть чистым, но прохождение самолёта вызывало появление следов. Мы решили эту проблему довольно быстро. С этим фактом не было особых проблем, потому что физическая основа явления была хорошо известна.

Самолет «Бостон» имел характеристики почти точно такие же, как у современного «Геркулеса», с потолком около 30 000 футов, и поэтому мы не могли попасть в стратосферу, где не было ожидаемых следов. Военно-воздушные силы предоставили Летающую крепость, которая, как говорят, была одной из шести, которые были переданы в качестве личного подарка Рузвельта Черчиллю. Мы вытащили из него всё, что могли, и подняли его на высоту 37 000 футов, и это был первый раз, когда мы вошли в стратосферу. К моему удивлению, когда температура поднялась, точка замерзания опустилась вниз, и на самых высоких уровнях я не мог получить осадка. Мы использовали твёрдый углекислый газ в качестве хладагента, и нам, очевидно, пришлось перейти на жидкий кислород, что мы и сделали, но было ясно, что причина отсутствия следов в стратосфере заключалась в том, что воздух был чрезвычайно сухим. Я никогда бы не поверил, что воздух может быть таким сухим, но я видел это своими собственными глазами. У меня было много проблем с людьми, которых я убеждал, что мы действительно можем измерить эту сухость.

Война продолжалась, и мы получили самолеты «Москито». Прибор был переработан и перестроен для работы в герметичной кабине. «Москит» был прекрасным самолетом. Кабина была размером с небольшой автомобиль, и я сидел бок о бок с пилотом, с гигрометром точки замерзания в правой руке и короткой трубкой, выходящей наружу, в левой. Я действительно приложил очень много сил, чтобы убедиться, что чрезвычайно сухие данные были действительно правильными. С Москитом можно было подняться выше, а с новым прибором самая низкая точка замерзания, которую я когда-либо измерял, была 190 К. Влияние тропопаузы было поразительным. Лично у

меня очень скоро сложилось мнение, что очень сухой воздух пришёл из экваториальной тропопазузы. Всё, что мы знали о температуре на разных высотах в тропиках, было получено из работы Бранта (Brunt, 1934), которая основывалась на измерениях в Голландской Ост-Индии, ныне Индонезии. Они как раз показали, что экваториальная тропопазуза имела температуру около 190 К, что соответствует моей самой низкой точке замерзания.

Добсон прочитал в 1946 году Бакерианскую лекцию (Dobson, 1946). Это была лекция Добсона; а имя Квилонга (Cwilong) и моё имя были названы в ней просто потому, что он использовал измерения влажности. Если вы посмотрите к этой лекции, то обнаружите, что он фактически просто пересматривает традиционную теорию, которая была начата Эмденом (Emden) (1913) и продолжена Симпсоном (Simpson) (1928), и в ней он пересчитывает радиационный баланс стратосферы с новыми измерениями влажности. Симпсон предположил, что в стратосфере было 0,3 мм осадённой воды, мы разделили это примерно на 50. Добсон пытался провести новый расчёт с помощью новой концепции сухости стратосферы.

Эрик Эди (Eric Eady) был моим старым другом. Мы вместе проходили курс обучения в Метрополитен-офисе, работали на одном прогностическом стенде. Время от времени он навещал меня и останавливался у меня дома. Он приходил ко мне в кабинет, и мы разговаривали. Он рассказывал мне о длинных волнах при западном ветре и бароклинических волнах, а я рассказывал ему, как стратосферный воздух пришел из экваториальной тропопазузы. Его это не убедило. У него были большие трудности с проблемой импульса, и фактически в моей статье 1949 года (Brewer, 1949) есть оговорка о том, что существует проблема с импульсом. Добсона не очень впечатлили мои предложения в качестве объяснения данных наблюдений за озоном. Я приехал в Оксфорд, и примерно в то же время Добсон начал работать с Р.Х. Кэем (R.H. Kay), разрабатывая пробоотборник для измерения концентрации озона, с которым можно было бы летать на самолете, как это делалось на «Москито». Он использовал метод, в котором йод образовывался озоном и измерялся электрохимически. В Южной Англии мы не получили никаких полезных результатов. И вот однажды Добби пришел в лабораторию и сказал, что получил письмо из Тромсе от Тенсберга (Tönsberg). Тенсберг был очень активным директором обсерватории в Тромсе и много лет работал с Добсоном над измерениями озона. Ранние высокоширотные измерения, которые так часто цитируются, принадлежат ему. Я подозреваю, что Тенсберг измерил низкий уровень озона, и никто ему не поверил. Тенсберг сказал, что если мы пошлем кого-нибудь с пробоотборником, то он сможет получить рейсы из Тромсе для измерения озона в районе тропопазузы. Добби спросил меня, что нам делать, и я сказал, что мы должны принять это предложение. Добби спросил, кого мы должны послать, и я сказал, что ученика, и если мы не сможем найти ученика, то поеду я. Ну, у нас не было студента, и я полетел. В июле 1955 года мне удалось совершить там 4 хороших

полёта на реактивном самолёте «вампи́р», который поднялся на высоту 43 000 футов. Результаты показали очень резкий переход концентрации озона в тропопаузе (Brewer, 1957). Добби был полностью привержен идее застойной стратосферы, но после этих результатов он изменил своё мнение, и он опубликовал свою хорошо известную статью. Результаты убедили меня, что нам нужен озонозонд. Вскоре после этого Джеймс Милфорд (James Milford) присоединился к отделу в качестве аспиранта и взял на себя работу по руководству аспирантами.

В конце пятидесятых появились атомные бомбы и водородные бомбы. Водородные бомбы проникали в стратосферу и поднимались на большую высоту. Нам сказали, что это не имеет значения, потому что радиоактивные продукты поднимутся туда и будут оставаться там в течение многих лет, тихо распадаясь. Но, конечно же, все было не так. Более того, они бросили водородную бомбу в Тихом океане, но продукты распада разлетелись широкой полосой от Калифорнии до Бостона, и это беспокоило людей, которые понимали, что это значит. В результате в Нью-Йорке в 1960 году Научный комитет ООН провёл дискуссию по проблеме переноса космического мусора в тропосферу. Я получил письмо от директора Метеорологического комитета, которым в то время был Саттон (Sutton), в котором говорилось, что у него есть приглашение для меня принять участие в обсуждении, но что в бюджете нет никаких ассигнований на мои расходы. Итак, я решил не ехать, но в то время я был в творческом отпуске в Массачусетском технологическом институте, и Массачусетский технологический институт поддержал меня и предложил оплатить мои расходы. И я поехал. Это была встреча примерно 50 человек, и программа охватывала гораздо больше, чем просто стратосферу, сосредоточившись на всех аспектах проблемы радиоактивных осадков. Я высказал своё мнение, и MIT, оплатив мои расходы, резонно предложил мне написать то, что я сказал. Я забыл об этом, пока копия отчёта Массачусетского технологического института (Brewer, 1960) не появилась в статьях Добсона и не была доведена до моего сведения Джоном Барнеттом (John Barnett). Одна из вещей, на которую я указал, заключается в том, что происходит большая корректировка уровня озона. В 1958 году мы совершили несколько озоновых подъёмов, используя озонозонд Милфорда (Milford). Некоторые из них были сделаны в Антарктиде, и я отправился на Мальту (36 N), послав Джона Хоутона (John Houghton) (!) в Тромсе (70 N). Различия на разных широтах были очень заметны. В своей статье 1949 года я отмечал, что виновата циркуляция, но я не имел ни малейшего представления о том, какой быстрой она может быть. Может быть, сто метров в день, а может быть, и несколько сотен. К 1960 году стало ясно, что она довольно велика, потому что выпадение продуктов распада происходило очень быстро. Я предположил, основываясь на стоке радиоактивных продуктов, что годовой сток составляет от одной десятой до одной пятой запасов полушария. Это было самое большое, что я осмелился сказать, не будучи осмеянным при дворе.

В 1960 году, когда я был в творческом отпуске в Массачусетском технологическом институте, я заключил пари с Реджи Ньюэллом (Reggie Newell). Тогда я сказал, что ставлю 25 центов на то, что весной мы получим новые радиоактивные осадки, хотя за последние полгода не было никаких бомб. Он поспорил на 25 центов, что их не будет. Мы написали всё на клочке бумаги, напечатали на машинке и подписали. Я нашёл этот листок примерно 20 лет спустя и отправил его Реджи, требуя свои 25 центов с процентами. Он прислал мне серебряный доллар.

В 1960 году Энтони Уилсон (Anthony Wilson) присоединился к Отделу, и я пригласил его сделать измерения ультрафиолетового излучения, которое образует озон. Надежда состояла в том, что, измеряя УФ-излучение на длине волны 200 нм и его дивергенцию, мы могли бы, используя уравнения Чепмена, получить представление о скорости образования озона и, возможно, о скорости, с которой он исчезает. Результаты, которые мы опубликовали в 1965 году, заключались в том, что солнечное излучение на длине волны 200 нм в три раза меньше, чем то, о котором сообщили Детвилер (Detwiler) и др., и что сечение поглощения кислорода примерно на 25% ниже, чем сообщали Ditchborne и Young. Мы пошли дальше, чтобы рассмотреть, каковы были последствия этого. Я подумал, что если мы возьмём в расчёт весь мировой запас озона и посмотрим, как он перетекает от экватора к зимнему полушарию, и предположим, что он всегда идет вниз (так что он создаётся, но никогда не разрушается), мы должны получить приблизительное представление об общем круговороте озона. Мы сделали расчёт и обнаружили, что нисходящий перенос был намного больше, чем я ожидал, и примерно половина общего запаса озона приходила вниз каждый год. Не было никаких сомнений в том, что круговорот был очень большим, и это было подтверждено данными о продуктах распада. Расчёт также показал, что сток носит сезонный характер и что в северном полушарии он примерно в три раза больше, чем в Южном. Итак, затем мы приступили к вычислениям, чтобы связать излучение со стоком озона. Одна из проблем заключается в том, где образуется озон? Это обсуждалось в нашей статье 1968 года (Brewer and Wilson, 1968). Трудность состояла в том, чтобы заставить людей понять, что озон, который имеет значение, не образуется в верхней части атмосферы, а образуется относительно низко. В верхней части атмосферы концентрация озона, в терминах относительного содержания, самая высокая, и поэтому люди думали, что именно здесь и образуется озон, но на самом деле эта область находится в фотохимическом равновесии. Это означает, что уравнение Лагранжа не даёт вам никакого образования озона; может быть, происходит много химических реакций, но ничего не делается для его транспортировки вниз. Основная область образования озона находится на уровне 10 милибар. Существует значительная отрицательная обратная связь в процессе образования озона. Если на высоких уровнях часть озона разрушается диоксидом азота или хлором, то излучение, поглощённое этим озоном, способно про-

никать на более низкие уровни, где оно способно создавать больше озона. Это обеспечивает значительную стабильность уровня озона в мире.

Примерно такая же история произошла и с радиоактивными осадками. Радиоактивные осадки дают очень полезную информацию, и я надеюсь, что люди знают об этом и будут использовать её там, где это возможно. На рисунке из Cambrey et al., цитируемом Peirson (1970), из радиоактивных измерений видно, что выпадение осадков в северном полушарии намного больше, чем в Южном полушарии, в соотношении примерно 3:1 как это следует из данных по озону. В период около 1966 года продукты распада были довольно равномерно перемешаны в стратосфере, и выпадение осадков действительно уменьшалось примерно на 50–60 процентов в год. Я надеюсь, что люди понимают, что эта информация доступна.

О чём думали люди в 1970 году? В 1969 году Королевское метеорологическое общество (RMS) провело крупное совещание, посвящённое обсуждению глобальной циркуляции. Это выдержка из статьи о структуре и динамике стратосферы (Murgatroyd, 1970); «самое раннее объяснение общей формы вертикального температурного профиля такими исследователями, как Gold (1909), Emden (1913) и Gowen (1947), состояло в том, что тропосфера в целом находится в конвективном равновесии, а стратосфера – в радиационном равновесии. Эти выводы были широко подтверждены недавними авторами (напр. Goody 1949, Leovy 1964, Manabe et al., 61,64,67)...» Я хотел бы сказать о статье 1949 года, что я очень хорошо знал, что она не соответствует взглядам большинства людей и что её будет трудно опубликовать. Действительно, часть статьи была написана так, чтобы быть приемлемой для рецензентов и редактора. Судьям было бы очень легко опровергнуть это и сказать, что у меня не было опыта в этой области, что у меня не было контактов со специалистами и что эта идея была смешной, потому что было широко признано, что стратосфера находится в радиационном равновесии. Я благодарю Реджи Сатклиффа (Reggie Sutcliff), который был редактором в то время, за то, что статья была опубликована. Двадцать лет спустя я вспоминаю, как была написана эта статья. В это время измерения влажности начали приниматься, и, учитывая информацию о выпадении осадков, выводы статьи кажутся особенно удивительными.

Мы сейчас находимся в 1970 году, и я узнал, что в измерениях озона было получено много ценной информации, но спектрометр Добсона становился проблемой. Запасы иссякли, а это был не простой инструмент с точки зрения его обслуживания, и, кроме того, он требовал значительного мастерства при работе с ним. Поэтому я решил подготовить почву для нового прибора, который должен был использовать цифровые методы измерения. Мы начали эту работу, когда другая стратосферная проблема подняла свою уродливую голову. «Конкорд» строился и, похоже, имел успех, более того, казалось, что он станет большим европейским символом. Проблема получила широкую огласку. Русские вступили в гонку, сделав свою копию,

которую люди называли Конкордской. Предлагалось построить 250 «Конкордов» и 250 «Конкордских». Американцы не должны были остаться в стороне. У Боинга были планы на более крупный и лучший сверхзвуковой транспорт, и они собирались сделать 500 самолетов. Немыслимая доля мировых топливных ресурсов будет сжигаться в стратосфере. Я не беспокоился о стратосфере, но я думаю, что есть много, что можно сказать о ходьбе и езде на велосипеде!

Предположение, которое начало получать широкую огласку, состояло в том, что NO_x будет выбрасываться этими транспортными средствами и они каталитически разрушат озон, а в застойной стратосфере этот NO_x будет накапливаться бесконечно, озон уйдет, и мы все умрем. Но из того, что я мог увидеть в операциях по загрязнению и измерениям NO_x и озона, казалось, что они положительно совместимы, и аргумент о том, что они взаимно разрушат друг друга, я не считал разумным. Кроме того, действительно ли невозмущенная стратосфера была свободна от NO_x ? Я подумал, не могли бы мы решить эту проблему с помощью метода дистанционного зондирования, который мы разрабатывали для нового спектрометра Добсона. Мы откопали спектр двуокиси азота, и на 450 нм (синяя область) была поразительная особенность, которая означала, что мы можем измерить NO_2 в атмосферном столбе. Там было три длины волны довольно близко друг к другу с большим изменением кривой поглощения и с помощью методов, аналогичных методу расчёта Добсона, мы могли получить NO_2 с очень небольшим вкладом других веществ. Поэтому мы сделали подходящий инструмент и подняли его на крышу физического корпуса в Торонто, где я в то время находился. Как только мы начали измерения, стало совершенно очевидно, что NO_2 в атмосфере Торонто столько, что там совершенно невозможно работать. Инструмент был совсем маленький. Он был значительно меньше, чем современный «Брюэр», как его называют. Настоящий спектрограф помещался в светонепроницаемом корпусе размером с цилиндр и тоже немного походил на него. Я решил отвезти его в семейный коттедж на нашу дачу. Там, по крайней мере, в 100 милях от Торонто или Монреаля и почти столько же от Оттавы и Рочестера, а также от многих сельских районов и озера Онтарио, мы были бы свободны от загрязнений. Там был очень хороший горизонт, как его называют астрономы. Зимой 1972/73 года мы создали новый инструмент, используя весь накопленный до сих пор опыт, и это был большой успех. Частью требований к преемнику Добсона была транспортабельность, и в выходные и праздничные дни я бросал эту вещь в машину и ехал в коттедж. Поэтому мы делали измерения только в погожие дни, когда я бывал в коттедже по выходным и на каникулах.

Приборы работали как во сне. Это был сказочный успех, он оказался очень стабильным и дал результаты по всем пунктам. Он был маленьким, поэтому, когда мы чувствовали, что нам нужны измерения с самолёта, мы могли использовать его в качестве переносного устройства, и мы могли взять его в

кабину самолёта, глядя на солнце через иллюминатор, или мы могли внести его в кабину пилота и делать зенитные измерения, когда можно было видеть небо. Мы провели измерения весной и летом 1973 года и решили, что нам нужны высотные измерения, потому что загрязнение тропосферы находится на пути и оно очень изменчиво. Мы получили некоторые результаты концентрации двуокиси азота над южным Онтарио. Они очень удивили нас, и я думаю, что большинство людей не согласятся с ними. Поразительна та очень большая суточная вариация, которую мы наблюдали. Данные при восходе и заходе солнца были удивительно стабильны в течение всего периода, когда я проводил измерения. Мы были удивлены, что они были такими постоянными, когда все другие дневные данные измерений были такими переменными, и я понимал, что на самом деле они свидетельствуют о небольших изменениях по всему земному шару. Они меняются в зависимости от широты и времени года, но не очень сильно. При восходе солнца данные всегда меньше, чем на закате, а в полдень они очень изменчивы. Я опубликовал результаты в 73 году в статье с Керром и Макэлроем (Kerr and McElroy) (Brewer et al., 1973). Данные при восходе и заходе солнца довольно легко получаются различными методами. Полуденные данные совершенно бесполезны.

История с «Конкордом» оказалась совсем не такой, как ожидалось. Самолет «Конкордский» (русский) разбился на Парижском авиасалоне, и русские полностью отказались от гражданских сверхзвуковых самолётов. После долгих усилий Боинг решил, что их самолёт даже не собирается сходить с чертёжных досок, и они отказались от него. Таким образом, важное поле престижа было оставлено Конкорду. Это привело к порочному сотрудничеству между Боингом, который не хотел, чтобы Конкорд работал, и Зелёными, которые не хотели, чтобы вообще что-то работало. Я доволен тем, что мы оттолкнули эковинов и опубликовали нашу статью о природе, прежде чем они узнали, что она там есть, и это вызвало большое раздражение – и до сих пор вызывает.

Студенты, с которыми я работал, Керр и McElroy, всё ещё интересуются этой проблемой, и они недавно прислали мне некоторые измерения NO_2 , сделанные в северном пригороде Торонто. Пункты измерений находятся на расстоянии двух дней пути друг к другу, и всё же они показывают чрезвычайно разные полуденные пики. При интерпретации этих данных вы должны учитывать, что тропосферные значения сильно изменчивы, но я уверен, что и стратосферные значения тоже изменчивы. Однако данных об этом крайне мало. Адриан Так (Tuck, 1996) в своей очень ценной лекции памяти Саймонса (Symons) не упоминает ни о NO_x , ни о NO_2 , что довольно странно, учитывая количество шума, который был поднят по этому поводу.

В нашей работе 1973 года приводится пример наблюдений, сделанных с помощью этого прибора. Когда я оглядываюсь назад, я вижу, что 23 июля 1973 года я начал работать с солнцем, находящимся на 6° ниже горизонта, и всё ещё работал, когда оно было на 6° ниже горизонта вечером. Был ли это

уик-энд или праздник, я не знаю. Разница между утром и вечером видна, и когда солнце поднимается высоко, под углом 76° над горизонтом, разница очень заметная. Проблема в том, сколько тропосферы и сколько стратосферы учитываются при измерениях.

В статье мы упоминаем проблему ночного NO_2 . Мы предположили, что он превращается в NO_3 . Если вы поместите NO_2 и озон в бутылку в лаборатории, она станет ярко зелёной из-за NO_3 , который имеет очень хороший спектр поглощения. Мервин Дэвис (Mervyn Davis) пришёл работать с нами и использовал этот спектр поглощения для измерения NO_3 . Мы ничего не нашли. Современные теории включают в себя превращение в N_2O_5 , но N_2O_5 обязательно включает в себя NO_3 по дороге. Если нет NO_3 или его очень мало, то я не думаю, что есть большая вероятность того, что когда-либо будет много N_2O_5 .

В последнее время я очень много думал об этой работе. Я пришёл к выводу, что мои измерения были правильными. Я полностью удовлетворён тем, что в стратосфере мы получили большое, но очень изменчивое суточное содержание NO_2 . Мы можем показать его природу, построив зависимость NO_2 от высоты солнца (положительной и отрицательной). Мы получаем кривую, очень похожую на хорошо известную кривую гистерезиса магнетизма. В электронике мы иногда получаем аналогичную кривую, когда мы производим фигуру Лиссажу на осциллографе. Я думаю, что NO_2 следует за такого рода вариациями, но каждый день по-разному, и что NO_x потенциально может быть очень полезным индикатором.

Если мы хотим, чтобы кто-то принял это, нам нужно связное объяснение химии. Современная общепринятая химия NO_x , насколько я её понимаю, кажется мне очень умной; но эффекты, которые я наблюдал, были очень сильными, и нам нужно хорошее простое объяснение. Что нужно, чтобы получить такую кривую? Она нуждается в (1) положительной обратной связи (2) хранении и (3) нелинейности, обеспечиваемой ограничениями или остановками.

Я думаю, что есть простая теория. Я предполагаю, что NO_x в стратосфере не имеет никаких существенных компонентов, кроме NO и NO_2 , и что общее количество ($\text{NO} + \text{NO}_2$) очень изменчиво и иногда может достигать 20 единиц Добсона. Теперь это стало частью доктрины эковинов, что NO_x мало в родной, невозмущённой, стратосфере. Я думаю, что более вероятно, что его было (и есть) очень много. Стратосферный воздух поступает из холодной экваториальной тропопаузы, где грозы важны; и мы знаем, что грозы образуют много, если не весь NO . NO также будет образовываться при грозовых разрядах между вершинами грозовых облаков и ионосферой.

NO_2 , который мы измерили, разлагается (фотодиссоциирует) излучением солнца ($\lambda < 300$ нм). Оно проникает в атмосферу и всегда стремится превратить NO_2 в NO . Почему же тогда мы наблюдаем NO_2 , когда солнце высоко? Это не обязательно должна быть сложная химия.

NO_2 образуется в течение дня в результате реакции с участием атомарного кислорода, который образуется под действием солнечного УФ-излучения. Это может быть реакция трёх тел или реакция, когда избыточная энергия излучается при жёлто-зелёной хемилуминесценции. Эта реакция, как было показано Gaydon (1946) в лаборатории, протекает в широком диапазоне температур и давлений. Предположение не такое уж глупое. Атомарный кислород образуется при фотодиссоциации озона, а также кислорода, он полностью зависит от освещённости, которая, конечно, меняется от нулевой до полного солнечного света, а также от концентраций озона. Озон всегда разлагается, когда поглощает свет. Видимый свет при 600 нм даст небольшое количество продуктов, так что видимый свет никогда не избавится от NO_2 полностью. При 300–350 нм происходит сильное поглощение и быстрая наработка O , когда солнце высоко, но по мере снижения солнца производство снижается. Существует также производство при 200 нм из кислорода. Это атомарный кислород, поступающий из озона, который производит озон. Если гипотеза о том, что NO_2 является результатом реакции с атомарным кислородом и оксидом азота, верна, и если оксид азота также очень вариабелен, то у вас есть очень сложная картина, и неудивительно, что NO_2 очень вариабелен. Поэтому я выдвинул предположение, что NO_x , который не обсуждается Эдрианом Таким в его памятной лекции Саймона, должен быть обсуждён, и что вам нужно рассмотреть систему $\text{NO} + \text{NO}_2$, и ничего более умного. Думаю, там найдется много полезной информации.

Ну, теперь мне кажется, что было нанесено много вреда тем, что NO_x не получил того внимания, которого он заслуживал, и что к нему относились так, как будто о нём всё известно. Итак, я собрал всё это в коротком письме редактору Ежеквартального журнала. Я не был оптимистом, что это будет принято; вспоминая, как мне повезло с публикацией 49 года. Но арбитры сказали, что я не в ладах с темой. Я думаю, это важно, что такие идеи слишком легко отбрасываются. Сейчас я ничего не могу поделать с этим вопросом, но явно необходимо гораздо больше исследований по NO_x .

Литература

1. Brewer A.W. Доказательством существования мировой циркуляции служат измерения распределения гелия и водяного пара в стратосфере, Q.J. Roy. Meteorol. Soc., 75, 351–363, 1949.
2. Brewer, A.W., Измерения концентрации озона с самолёта в Северной Норвегии, Q.J.R. Meteorol. Soc., 83, 266–268, 1957.
3. Brewer, A.W., Перенос озона в тропосферу, Отчёт о проекте планетарной циркуляции М. Т. И., 1960.
4. Brewer, A.W., and A. W. Wilson, Измерение солнечного ультрафиолетового излучения, Q.J.R. Meteorol. Soc., 91, 351–363, 1965.

5. Brewer, A.W., and A.W. Wilson, Области образования атмосферного озона, Q J.R. Meteorol. Soc., 94, 249–263, 1968.
6. Brewer, A. W., C.T. McElroy, and J.B. Kerr, Концентрация диоксида азота в атмосфере, Nature, 246, 129–133, 1973.
7. Brunt, D., Физическая и динамическая метеорология, C.U.P., Cambridge, U.K., 1934.
8. Murgatroyd, R.J., Глобальная циркуляция атмосферы, Ed. G.A. Corby, Roy. Meteorol. Soc., London, p165, 1970.
9. Dobson, G.M.B., A.W. Brewer, and B.M. Cwilong, Метеорология нижней стратосферы, Proc. Roy. Soc. A, 185, 144–175, 1946.
10. Emden, R., Sitzber, Matl-Phys Kl. Akad. Wiss. Munchen, 1913.
- Gaydon, A.G., Непрерывные спектры в пламени: роль атомарного кислорода в горении, Proc. Roy. Soc. A, 183, 101–123, 1943.
11. Peirson, D.M., Всемирное осаждение долгоживущих продуктов деления при ядерных взрывах, Nature, 234, 144–175, 1971.
12. Simpson, C.G., Дальнейшие исследования в области земной радиации, Memoirs R. Meteorol. Soc. 3, No 21, 1928.
13. Tuck, A.F., et al., Symon's Memorial Lecture 1995, Q.J.R. Meteorol. Soc., 123, 1–70, 1997.

Цицерон, Ральф

Ralph J. Cicerone, 2 мая 1943, Нью-Касл (Пенсильвания, США) — 5 ноября 2016, Миллберн (Нью-Джерси, США)



Ральф Цицерон родился в Нью-Касле, штат Пенсильвания, 2 мая 1943 года [2] в семье Сальваторе и Луизы (Палюс) Цицерон. Его отец, страховой агент, был сыном итальянских иммигрантов. Цицерон первым в семье поступил в колледж. Он окончил Массачусетский технологический институт в 1965 году со степенью бакалавра наук в области электротехники. Он был капитаном университетской бейсбольной команды Массачусетского технологического института. После колледжа он получил степень магистра и доктора наук в Университете Иллинойса.

Цицерон поступил в Мичиганский университет в качестве научного сотрудника, а затем с 1971 по 1978

год занимал должности преподавателя электротехники и вычислительной техники. В 1978 году он перешёл в Институт океанографии имени Скриппса в Калифорнийском университете в Сан-Диего в качестве химика-исследователя. В 1980 году он был назначен старшим научным сотрудником и директором отдела химии атмосферы Национального центра атмосферных исследований в Боулдере, штат Колорадо. Он занимал эту должность до 1989 года, когда он присоединился к Калифорнийскому университету в Ирвине (UCI), в качестве профессора наук о Земле (основав кафедру) и возглавляя ее по этой специальности с 1989 по 1994 год, когда он стал деканом факультета физических наук. В 1998 году он стал четвёртым канцлером UCI. Ральф Цицерон занимал пост ректора Калифорнийского университета в Ирвайне до 2005 года, когда он получил пост президента Национальной академии наук США. Он ушёл в отставку с поста президента НАН в июне 2016.

В 2001 году, будучи канцлером UCI, Цицерон возглавил академическую комиссию по заказу Джорджа Буша. Ему было поручено докладывать президенту об изменении климата. Группа недвусмысленно пришла к выводу, что «парниковые газы накапливаются в атмосфере Земли в результате деятельности человека, вызывая повышение температуры приземного воздуха и температуры подповерхности океана».



Заседание НАН. Президент Ральф Цицерон второй справа за столом

Цицерон был членом Консультативного совета Фестиваля науки и техники США, иностранным членом Королевского общества, членом Американской академии искусств и наук, Американского философского общества, Национальной академии Линчеи, Российской академии наук, Корейской академии науки и техники.

В 1999 году Цицерон стал лауреатом премии Бауэра и премии за достижения в науке. Американский геофизический союз наградил его своей премией Джеймса Б. Макелвана в 1979 году за выдающийся вклад в геофизику, развиваемую молодыми учёными, а затем в 2002 году медалью Роджера Ревелла за выдающийся вклад в исследование атмосферных процессов Земли, биогеохимических циклов и других ключевых элементов климатической системы. В 2004 году Всемирный совет по культуре наградил его Всемирной научной премией Альберта Эйнштейна.



Всемирная научная премия имени Альберта Эйнштейна была учреждена как средство признания и стимул к научно-техническим исследованиям и разработкам. В нем особое внимание уделяется исследованиям, которые принесли человечеству истинную пользу и благополучие. Это признание, сделанное членами Междисциплинарного комитета Всемирного культурного совета проф. Цицерону за его ценный и новаторский вклад в химию атмосферы, который демонстрирует критическую важность фундаментальной науки для понимания здоровья планеты и планирования ее будущего... Проф. Ральф Дж. Цицерон внёс независимый вклад в исследования в области химии атмосферы, уделяя особое внимание взаимосвязи следовых газов с разрушением озонового слоя в стратосфере. Его исследования помогли нам понять биогеохимическую цикличность следовых газов в

атмосфере, сосредоточив внимание на исследованиях разрушения озона и увеличения выбросов парниковых газов, таких, как метан. Проф. Цицерон был ведущим учёным в разработке области биогеохимии в то время, когда большинство учёных, занимающихся химией атмосферы, не интересовались биосферой. Помимо своих научных достижений, Ральф Цицерон был лидером в широком сообществе атмосферной химии, окружающей среды Земли, биогеохимии и глобальных изменений. Проф. Цицероне родился в Нью-Касле, штат Пенсильвания, США, в 1943 году. Он получил степень бакалавра по электротехнике в Массачусетском технологическом институте в 1965 году, степень магистра (Электротехника) в Иллинойском университете в 1967 году и степень доктора философии (Электротехника и минорная физика) в Иллинойском университете в 1970 году. В 1989 году он поступил в Калифорнийский университет в Ирвине и основал новую кафедру наук о системе Земли. Он занимал пост декана Факультета физических наук и стал ректором университета в 1998 году. Он получил премию Озоновой программы Организации Объединённых Наций по окружающей среде; премия Брауэра и премия за научные достижения и медаль Ревелля, среди прочих. Он является членом Национальной академии наук и Американского философского общества.

Цицерон возродил бейсбольную программу в Калифорнийском университете Ирвайне в 2002 году, будучи его ректором. Бейсбольное поле на стадионе «Муравьед» Калифорнийского университета в Ирвине было названо в честь Цицероне в 2009 году.

Ральф Цицерон и его жена Кэрол Цицерон получили стипендию для выпускников Калифорнийского университета в 2009 году.

Цицерон был женат на Кэрол М. (Огата) Цицерон (профессор когнитивных наук в UCИ во время пребывания Цицерона в университете), имел дочь и двух внуков.

Он был заядлым бейсбольным фанатом[15] и играл в университетский бейсбол во время учебы в Массачусетском технологическом институте.

Цицероне неожиданно умер в своем доме в районе Шорт-Хиллз в Милберне, штат Нью-Джерси, 5 ноября 2016г.

Почётный президент Национальной академии наук Ральф Дж. Цицерон

Пресс-релиз от Национальной академии наук
Опубликовано: Суббота, 5 ноября 2016 г.

Почётный президент Национальной академии наук Ральф Дж. Цицерон – лидер науки и всемирно известный авторитет в области химии атмосферы и изменения климата – скончался сегодня в своём доме в Нью-Джерси. Ему было 73 года.

Цицерон занимал пост 21-го президента Национальной академии наук с 1 июля 2005 года по 30 июня 2016 года. На протяжении всего своего пребывания в должности Цицерон был твёрдым голосом науки в Вашингтоне, всегда поддерживая цивилизованный и уважительный диалог с политиками по некоторым из самых сложных и спорных научных вопросов нашего времени. В то же время он оставался убеждённым сторонником независимых научных консультаций – отличительной чертой Академии с момента её основания в 1863 году – для информирования правительственных решений и общественного дискурса.

Его значимые вехи и достижения включают восстановление и реконструкцию исторического здания Национальной академии наук в Национальном торговом центре, создание исследовательской программы Gulf на 500 миллионов долларов после катастрофы Deepwater Horizon, два визита президента Обамы в NAS и ряд важных исследований, которые помогли определить причины, масштабы и последствия глобального изменения климата.

«Все научное сообщество скорбит о внезапной и безвременной потере этого великого лидера, который неожиданно был удалён с переднего края научных проблем, наиболее важных для будущего благополучия общества», – сказала Марсия Макнатт, преемница Цицерона на посту президента Национальной академии наук. – «Ральф Цицерон был для всех нас образцом того, что мы не только делаем то, что имеет значение, но и делаем это честно, добросовестно и с глубокой страстью».

Цицерон был учёным-атмосферщиком, чьи исследования поставили его на передний план в формировании науки и экологической политики как на национальном, так и на международном уровне. В 2001 году он возглавил ключевое исследование Национальной академии наук об изменении климата, запрошенное президентом Джорджем Бушем. Десять лет спустя под руководством Цицерона был издан всеобъемлющий набор докладов под названием «Климатические решения Америки», в которых содержался призыв к действиям по сокращению выбросов парниковых газов и определению стратегий, помогающих стране и миру адаптироваться к меняющемуся климату. Под руководством Цицерона НАН и Королевское общество – академия наук Великобритании – объединились в 2014 году, чтобы выпустить труд «Изменение климата: доказательства и причины», широко читаемую публикацию, написанную для политиков, педагогов и представителей общественности.

Привлечение широкой общественности к науке было главным приоритетом для Цицерона, который возглавил создание Научно-развлекательной биржи NAS. Эта уникальная программа объединяет профессионалов индустрии развлечений в Голливуде с ведущими учёными и инженерами, чтобы помочь в изображении науки в кино и на телевидении. Он также работал над созданием широко цитируемой книги 2008 года «Наука, эволюция и

креационизм», в которой излагались научные данные, подтверждающие эволюцию, в удобочитаемой форме для многих аудиторий.

Помощь учёным в исследовании и понимании перспектив и потенциальных проблем, создаваемых мощными новыми технологиями, такими как редактирование генов, также была приоритетом для Цицерона. В 2015 году он сыграл ведущую роль в созыве международного саммита для изучения многих вопросов, поднятых появлением нового класса генетических инструментов (таких как CRISPR/Cas 9) для потенциального использования в преобразовании людей, растений и животных.

В рамках НАН инициативы Цицерона продемонстрировали его приверженность сохранению актуальности института в быстро меняющемся мире, сохраняя при этом его независимость и достижения. Под его руководством НАН сосредоточилась на увеличении числа женщин, представителей меньшинств и молодых учёных, избранных в её состав. Цицерон также публично высказался за необходимость сохранения честности и прозрачности в исследованиях. В своих частых визитах и консультациях с членами Конгресса, ключевыми сотрудниками президента и руководителями федеральных агентств он выступал от имени науки и научного сообщества.

До своего избрания президентом Академии Цицерон с 1998 по 2005 год занимал пост ректора Калифорнийского университета в Ирвайне. Он получил ряд почётных степеней и множество наград в знак признания своей научной работы. Он получил степень бакалавра в области электротехники в Массачусетском технологическом институте, где был университетским бейсболистом. Он окончил Иллинойский университет в Урбана-Шампейне, получив степень магистра и доктора философии по электротехнике, а также степень магистра по физике.

Stratospheric Chlorine: Possible Sink for Ozone **Стратосферный хлор: возможный сток озона**

R.S. STOLARSKAIN D R.J. CICERONE
Can.J.Chem. V. 52, N 8, 1974, pp. 1610–1615.

Получено 18 января 1974 года

Это исследование предполагает, что оксиды хлора, ClO, могут разрушать стратосферный озон. Разработана фотохимическая схема, включающая два каталитических цикла, с помощью которых ClO разрушает нечётный кислород. Индивидуальные компоненты Cl_x (HCl, Cl, ClO и OClO) действуют аналогично соответствующим компонентам (HNO₃, NO, NO₂, и NO₃) в каталитических циклах NO_x, но эффективность разрушения озона выше для ClO_x. Наша фотохимическая схема предсказывает, что ClO является доминирующим компонентом хлора в нижней и средней стратосфере, а HCl доминирует в верхней стратосфере. Выборочные расчёты выполняются для нескольких высотных профилей Cl_x: предполагаемый относительный объём

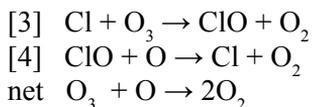
ёмный источник на уровне земли составляет 1 ppbv. Рассматривается также прямое впрыскивание в результате вулканических извержений. Наконец, мы обсуждаем некоторые аспекты настоящей модели: неопределённость в концентрациях ОН в стратосфере, возможность существования ClOO, необходимость сопряжения циклов ClO_x с циклами NO_x и HO_x и возможные гетерогенные реакции.

Вступление

Недавние исследования показали решающее влияние каталитических циклов в химии стратосферного озона (например, refs. 1–3). Была проделана обширная работа по циклам оксидов азота, NO_x, и оксидов водорода, HO_x. Оба являются потенциальными разрушителями озона в результате их циклических реакций с озоном и атомарным кислородом. Вполне вероятно, что существует множество других каталитических циклов, потенциально способных влиять на химию стратосферы. Здесь мы сосредоточим внимание на одной возможности, ранее игнорировавшейся, связанной с оксидом хлора, ClO_x, и предложим схему химических реакций для газофазного хлора в стратосфере, аналогичную NO_x каталитическому циклу, но еще более эффективному в разрушении озона. Хлор из источников на уровне земли может диффундировать вверх через тропосферу в стратосферу. Вероятными источниками являются промышленность, брызги морской соли и фумаролы. Кроме того, взрывные извержения вулканов и ракеты на твердом топливе могут непосредственно впрыскивать хлор в стратосферу. Мы покажем на основе оценок источников, что разумные уровни ClO_x могут привести к скорости разрушения озона, сопоставимой с таковой для NO_x. В реальности разрушение озона ClO_x зависит от всех сложностей химии стратосферы, например, взаимодействия с циклами NO_x и HO_x.

Газофазные реакции хлора

Газофазный хлор, впрыскиваемый или транспортируемый в стратосферу, образует ряд различных молекул, наиболее важными из которых являются HCl, Cl, ClO, OClO, ClOO и Cl₂. Мы определим сумму всех этих величин как ClX. Скорость реакции для переноса между различными видами Cl_x является быстрой, и локальная стационарная химия может быть использована для расчёта отношения каждого вида хлора к Cl_x, независимо от переноса. На рис. 11 показана предложенная нами схема реакции Cl_x, а в таблице 1 приведены реакции и их скорости. Основным каталитическим циклом разрушения озона является набор реакций



Скорость [3] была недавно измерена Уотсоном при комнатной температуре и составила $1,85 \cdot 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹сек⁻¹. Максимальная энергия активации составляет 1 ккал моль⁻¹ и мы предположили, что она составляет 0,5 ккал моль⁻¹. Скорость [4] была измерена Бекманом и др. (4) как $5,3 \cdot 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹сек⁻¹ при комнатной температуре и снова мы предположили, что энергия активации составляет 0,5 ккал моль⁻¹. ClO фотодиссоциирует в ультрафиолете [8]. Мы использовали сечение Джонстона и др. (5) и интенсивность солнечного излучения Бринкмана и др. (6) и определили (см. Табл. 1), что [8] в 10 раз медленнее, чем [4] на всех высотах, поэтому ею можно пренебречь.

Второй каталитический цикл инициируется реакцией [5]

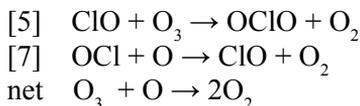


TABLE 1. Chlorine reactions in the stratosphere

Reaction	Rate (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)*
[1] $h\nu + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	Slow, see text
[2] $h\nu + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$	Fast, see text
[3] $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$4.3 \times 10^{-11} \exp(-500/RT)$
[4] $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-10} \exp(-500/RT)$
[5] $\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OCIO} + \text{O}_2$	$\leq 5 \times 10^{-15}$
[6] $\text{Cl} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}$	5×10^{-11}
[7] $\text{OCIO} + \text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	5×10^{-13}
[8] $h\nu + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}$	Slow, see text
[9] $h\nu + \text{OCIO} \rightarrow \text{O} + \text{ClO}$	See text
[10] $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$8.8 \times 10^{-11} \exp(-3800/RT)$
[11] $\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-2000/RT)$
[12] $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClOO} + \text{M}$	$K = (k_{12}/k_{13}) = 3.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$
[13] $\text{ClOO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$	
[14] $\text{HCl} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	$6.8 \times 10^{-12} \exp(-5100/RT)$
[15] $\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	1.7×10^{-11}
[16] $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$	1×10^{-12}

*See text for rate references.

Реакция 5 образует OCIO, диоксид хлора, отличный от пероксидного радикала ClOO, обсуждаемого ниже. Эффект этого цикла заключается в снижении общей скорости разрушения озона, потому что часть доступного ClX перенаправляется в OCIO, а реакция [7] на два порядка медленнее, чем реакция [4]. Даже если бы 90% из общего количества ClX были OCIO, скорость разрушения нечётного кислорода в цикле Cl-ClO была бы больше, чем в цикле ClO-OCIO. Реакция 5 протекает медленно с верхней предельной скоростью (7) $5 \cdot 10^{-15}$ см³ молекулы⁻¹сек⁻¹. Фотодиссоциация OCIO [9], вероятно, происходит быстрее чем [7] и обеспечивает возврат к ClO,

который не приводит к разрушению озона. Хотя мы выполнили некоторые вычисления, включая цикл ClO-OCIO, мы показываем здесь только вычисления, для которых $k_5 = 0$.

Cl также может вступать в реакцию с CH₄ и NH₃ с образованием HCl

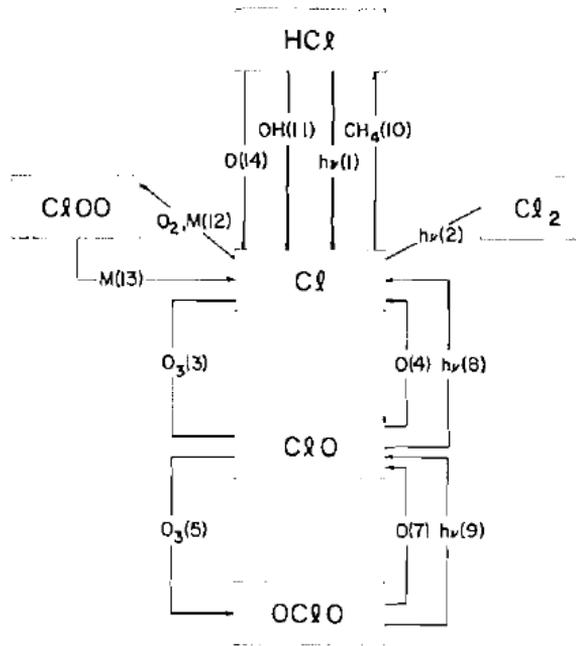
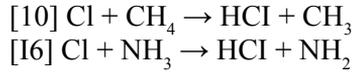


Рис. 1. Схема химической реакции газофазного хлора

TABLE 2. Input data*

Altitude	T (°K)	[O]	[O ₃]	[CH ₄]	High [OH]	Low [OH]
5	270	3(3)	3.3(11)	2(13)	8(5)	8(5)
10	238	6.5(3)	4.3(11)	1(13)	6(5)	4(5)
15	218	2.2(4)	6.5(11)	5(12)	3(5)	5(4)
20	212	3.0(5)	1.8(12)	2.5(12)	1(6)	1.7(5)
25	220	6.0(6)	4.3(12)	1.2(12)	2(6)	9(5)
30	232	2.7(7)	3.5(12)	5(11)	5(6)	2.5(6)
35	243	1.2(8)	1.7(12)	1.5(11)	1(7)	3.5(6)
40	255	3.8(6)	5.0(11)	4(10)	1.2(7)	3(6)
45	265	1.2(9)	1.5(11)	1(10)	1.3(7)	4(6)
50	272	2.5(9)	5.0(10)	2(9)	1(7)	4(6)
55	269	4.4(9)	1.8(10)	1(9)	8(6)	3(6)
60	255	7.0(9)	6.3(9)	4(8)	6(6)	2(6)

*Concentrations are per cm³. Numbers in parentheses are powers of 10.

Реакция 10 была измерена при комнатной температуре Дэвисом и др. (8) b имеет константу скорости $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Ее энергия активации составляет $3,8 \text{ ккал моль}^{-1}$ (9). Кондратьев (10) даёт расчётную скорость для [I6] как $\approx 10^{-12}, \text{ см}^3 \text{ молекулы}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Поскольку концентрации аммиака в стратосфере невелики (11), мы решили пренебречь реакцией [I6] в наших расчётах. HCl возвращает Cl в результате реакции с O и OH



Реакция 11, измеренная Такаксом и Глассом (12) гораздо важнее, чем [I4], которая была измерены Балахниным и др. (13). На высотах 50–60 км скорости [11] и [14] становятся сопоставимыми. HCl действует как временный резервуар для хранения ClO, аналогично HNO_3 для NOx.

Реакция трёх тел 12, была описана Джонстоном и др. (5). Они дают константу равновесия $3,64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Это означает, что отношение $[\text{ClOO}]/[\text{Cl}] < 10^{-3}$ при стратосферных давлениях и указывает на то, что [I2] не имеет значения. При использовании более поздних значений термодинамических констант можно найти $K_{12} \approx 4 \cdot 10^{-19}$ при 300 К и $8 \cdot 10^{-21}$ при 220 К. Это указывает на то, что ClOO может быть важным, если он так же реактивен, как Cl, но это маловероятно. Единственное соединение Cl_x , которое еще не упомянуто, — это Cl_2 , которое быстро фотодиссоциирует [2] на 2Cl в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Поперечное сечение Сири и Бриттона (14) полагают время жизни для Cl_2 , равным $\approx 400 \text{ с}$. Таким образом, концентрация будет низкой.

При всех вышеприведенных допущениях соотношения отдельных компонентов к общему Cl_x могут быть рассчитаны для локальной стационарной химии следующим образом

$$[17] \quad \frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]} = \frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{O}]}{[\text{O}_3]} \left(1 + \frac{k_{10}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{OH}] + k_{14}[\text{O}]} \right) + \frac{k_5[\text{O}_3]}{J_9 + k_7[\text{O}]}}$$

$$[18] \quad \frac{[\text{HCl}]}{[\text{ClX}]} = \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{O}]}{[\text{O}_3]} \left(\frac{k_{10}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{OH}] + k_{14}[\text{O}]} \right) \frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]}$$

$$[19] \quad \frac{[\text{Cl}]}{[\text{ClX}]} = \frac{k_4[\text{O}]}{k_3[\text{O}_3]} \frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]}$$

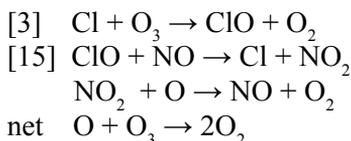
$$[20] \quad \frac{[\text{OClO}]}{[\text{ClX}]} = \frac{k_5[\text{O}_3]}{J_9 + k_7[\text{O}]} \frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]}$$

²D. Garvin, частное общение, 1973.

TABLE 3. Ratios of chlorine compounds to ClX

Altitude	High OH ratios			Low OH ratios		
	$\frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]}$	$\frac{[\text{HCl}]}{[\text{ClX}]}$	$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{ClX}]}$	$\frac{[\text{ClO}]}{[\text{ClX}]}$	$\frac{[\text{HCl}]}{[\text{ClX}]}$	$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{ClX}]}$
5	0.90	0.10	2.3(-8)	0.90	0.10	2.6(-7)
10	0.93	0.075	4.0(-8)	0.98	0.11	5.0(-7)
15	0.89	0.11	8.6(-8)	0.57	0.43	9.8(-7)
20	0.92	0.078	4.4(-7)	0.67	0.33	1.5(-5)
25	0.84	0.16	3.4(-6)	0.70	0.30	3.3(-4)
30	0.82	0.18	1.8(-5)	0.69	0.31	1.6(-3)
35	0.73	0.27	1.5(-4)	0.50	0.50	5.2(-3)
40	0.50	0.50	1.1(-3)	0.21	0.79	7.4(-3)
45	0.27	0.72	6.3(-3)	0.12	0.87	0.014
50	0.20	0.77	0.028	0.12	0.86	0.030
55	0.093	0.84	0.065	0.061	0.90	0.026
60	0.052	0.78	0.17	0.037	0.84	0.024

Реакции 3 и 4 контролируют отношение Cl к ClO на высотах более ≈ 35 км. На более низких высотах реакция 15 связывает цикл ClO с циклом NO_x



Поскольку [15] связывает хлор со сложным, не до конца понятным NO_x циклом, он не будет учитываться в этой статье. Реакция 15 быстра⁴ и будет иметь тенденцию превращать ClO в Cl, приводя обратно к HCl. Таким образом, соотношения, приведённые в таблице 3, показывают более высокие доли HCl на малых высотах. В последнем разделе статьи будут обсуждаться последствия пренебрежения взаимодействиями с NO_x , HO_x , CO и т. д.

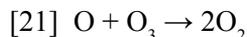
В таблице 2 перечислены входные данные, используемые при расчёте отношений, а в таблице 3 показаны отношения для двух случаев, высокого и низкого содержания OH, соответствующие экстремумам расчётов модели OH по Вовси и др. (15). Концентрация OH очень важна из-за его роли в возврате хлора из резервуара для хранения, HCl, в каталитический цикл Cl-ClO. Другим важным фактором, определяющим количество хлора в резервуаре HCl, является реакция [14], которая является необычайно медленной для реакции с O атомами. Если бы скорость этой реакции была значительно больше, HCl быстро преобразовывался в Cl. Реакция 15 ниже 30 км, будет превращать ClO в Cl быстрее и имеет тенденцию делать больше Cl, доступного для формирования HCl по [10].

³D. Garvin, личное общение, 1973.

⁴D. Garvin, личное общение

Темпы разрушения озона

На рис. 2 показаны рассчитанные скорости разрушения нечётного кислорода в функции высоты при предполагаемом постоянном относительном содержании Cl_x , равном 1 ppb. Скорость разрушения для любого другого значения Cl_x может быть линейно масштабирована. Также на рис. 2 показана скорость разрушения озона по механизму Чепмена



и два каталитических цикла NO_x ; $NO - NO_2$ цикл и цикл $NO_2 - NO_3$. Все они были рассчитаны с использованием скоростей и NO_x профилей, рассчитанных МакКоннеллом и МакЭлроем (3). Цикл хлора, согласно настоящим расчётам, составляет не доминирующий механизм потерь для нечётного

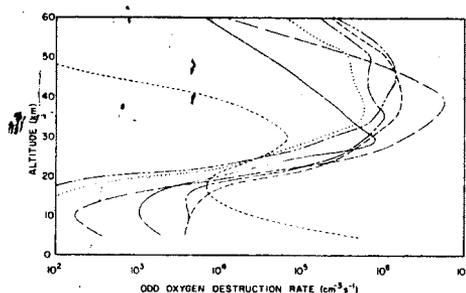


FIG. 2. Odd oxygen destruction rates vs. altitude. (---) $NO-NO_2$ cycle; (-·-) NO_2-NO_3 cycle; (----) Chapman mechanism; (···) ClO_x volcanic source; (-·-·) ClO_x 1 p.p.b. high OH; (---) ClO_x 1 p.p.b. low OH; (—) ClO_x ground level source.

кислорода, но он значителен, если концентрации Cl_x близки к диапазону 1 ppb. Следует отметить, что профили NO_x , используемые здесь, соответствовали относительному содержанию более 10 ppb в области высот > 20 км, наиболее важной для разрушения озона. Таким образом, рис. 2 иллюстрирует тот факт, что ClO_x , более эффективен в разрушении озона, чем NO_x . В таблице 4 мы показываем интегрированные по столбу

скорости разрушения нечётного кислорода для каждого из семи механизмов, изображённых на рис. 2. Расчёты разрушения стратосферного озона из-за прямого впрыска в результате вулканических извержений описаны в следующем разделе.

Источники хлора и модельные расчёты

Существует ряд источников хлора на уровне земли. Фумаролы выделяют газообразные Cl и HCl (16). Брызги морской соли вносят хлорсодержащие частицы (17), некоторые из которых приводят к образованию газообразного хлора. Промышленные процессы выделяют хлор во многих формах, особенно HCl (18). Все они вносят прямой вклад в бюджет тропосферного хлора и косвенный – в стратосферу через транспорт вверх через тропосферу. Юнге (19) измерил содержание газообразного хлора на уровне моря, равное – 1 ppb. Эта концентрация будет меняться в зависимости от высоты в тропосфере из-за потери HCl в результате дождей, но указывает на то, что предполагаемое значение на рис. 3 является разумным.

Другими потенциальными источниками стратосферного хлора являются прямые инъекции в результате вулканических извержений (20, 21) и ракеты на твёрдом топливе. Данные о газообразном содержании извержений очень скудны. Те взрывные явления, которые проникают в тропопаузу, вероятно, связаны с большим количеством хлора, поскольку они часто связаны с вторжениями морской воды (16). Неизвестно, будет ли хлор находиться в газовой фазе или ассоциируется с частицами пеплового облака. Скорости разрушения нечётного кислорода были рассчитаны для вулканического источника нагнетания, оценённого следующим образом. Данные Итона (20) и Кронина (21) были использованы для оценки глобальной и усреднённой по времени силы вулканического источника мощностью – 1011г/год. Скорость впрыска, безусловно, быстро падает с высотой, и мы предположили экспоненциальное падение с высотой с характеристической высотой падения 7 км. Это мало чем отличается от наблюдаемого распределения по высоте вершины облака пепла (20). Хотя сила источника не очень велика, а статистика очень неопределённая, потенциальная важность этого источника заключается в прямом впрыске хлора на стратосферные высоты, где происходит разрушение озона. Крупные извержения вулканов, которые проникают в среднюю или верхнюю стратосферу, где происходит большая часть разрушения озона, могут оставить заметную локальную озоновую дыру.

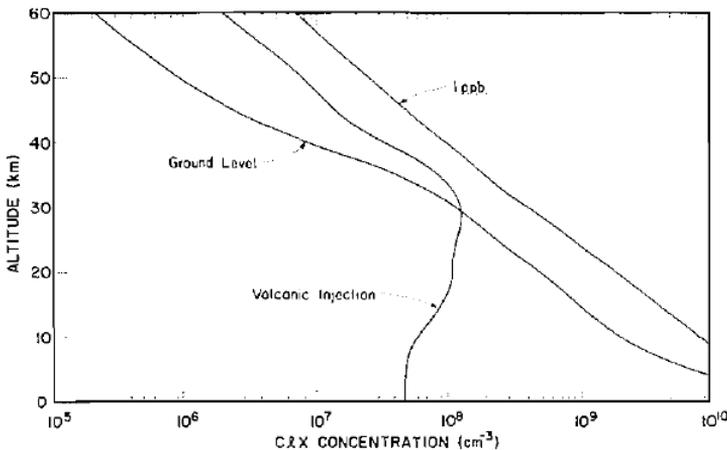


Рис. 3. Общий газообразный хлор (CIX) в функции высоты.

Профили, обусловленные источниками на уровне земли и прямым впрыском вулканов в стратосферу, были рассчитаны, как описано в тексте. Также показан профиль, соответствующий предполагаемому относительному содержанию 1 ppb.

Для оценки скорости разрушения для данного вулканического профиля мы использовали результаты устойчивого состояния одномерной модели вихревой диффузии для CIX. Уравнение диффузии было решено неявным

методом с шагом по высоте 2 км и шагом времени 5 дней. Тесты проводились с 12-часовыми временными шагами без изменения результатов. Коэффициент турбулентной диффузии был взят средним по сезону из работы Хейса и Оливейро (22). Плотность была принята равной нулю на расстоянии 120 км, и поток на землю был пропорционален плотности на земле. Константа пропорциональности равна скорости диффузии вблизи земли, которую мы приняли равной 0,007 см/с (23). Потери из-за дождей с 30-дневным периодом были учтены в тропосфере (24). Эта модель также использовалась для оценки источника на уровне земли. Эти результаты были масштабированы по измерениям Юнге (19) на земле и результирующие скорости разрушения озона показаны на рис. 2. Профиль ClX приведен на рис. 3 вместе с профилем ClX для вулканического источника, описанного выше, и постоянного относительного содержания в 1 ppb. На рис. 2 показаны соответствующие скорости разрушения нечётного кислорода.

Выводы

Мы предложили химическую схему газофазных реакций хлора в стратосфере. Мы показали, что общие концентрации ClX в 1 ppb в дают значительные скорости разрушения озона. Концентрация ClX в 1ppb на 16 км соответствует около 0,1 ppb HCl. Это равно верхнему пределу, установленному измерениями Фармера (25). Таким образом, имеются указания на то, что рис. 2 даёт верхний предел разрушения озона через ClOx. Более точные утверждения не могут быть сделаны до тех пор, пока не будут подробно рассмотрены детали взаимодействия химии хлора с химией азота, водорода и углерода, которые исследуются. Реакция 15, связывающая ClOx и NOx, циклы, как правило, уменьшает способность ClOx разрушать озон. Однако, она превращает NO в NO₂, и тем самым увеличивает разрушение озона через NOx. Реакции Cl с соединениями углерода обсуждались Принном (26) в связи с проблемой стабильности CO на Венере и должны быть рассмотрены при более детальной оценке химии стратосферного Cl. Наконец, следующий этап расчётов стратосферного хлора должен включать тщательную переоценку всех возможных источников хлора и возможных стоков, таких как адсорбция на аэрозолях.

Примечание в качестве доказательства: роль оксидов хлора в стратосфере также обсуждалась М. Дж. Молиной и Ф.С. Роуландом в статье, представленной в Nature, и далее разрабатывается П. Крутценом, С. Вовси и М. МакЭлроем в этом выпуске. Мы благодарим Дональда Стедмана (Мичиганский университет), Роберта Д. Хадсона (NASA), Дэвида Гарвина (Национальное Бюро стандартов), Дугласа Дэвиса (Мэрилендский университет), Гарольда Джонстона (Калифорнийский университет в Беркли). и Эндрю Надю (Мичиганский университет) за полезные обсуждения.

Литература

1. P. Crutzen. Q.J.R. Meteorol.Soc. 96, 320 (1970).
2. H. Johnston. Science, 173, 517 (1971).
3. J.C. McConnel and M.B. McElroy. J. Atmos. Sci. 30, 1465 (1973).
4. P. Bemand, M. Clyne, and R. Watson. J. Chem. Soc. Faraday I, 8, 1356 (1973).
5. H. Johnston, E. Morris, Jr., and J. Van den Bogaerde, J. Am.Chem. Soc. 91, 7712 (1969).
6. R. Brinkman, A. Green, and C. Barth. Jet. Prop. Lab. Tech. Report No. 32-951. 1966.
7. M. Clyne, and J. Coxon. Proc. R. Soc. A, 303, 207 (1968).
8. D. Davis, W. Beaun, and A. Bass. Int. J. Chem. Kinet. 2, 101 (1970).
9. J. Knox and R. Nelson. Trans. Faraday Soc. 55, 937 (1959)/
10. V. Kondratiev. COM-72-10014, National Tech. Information Service, Springfield, Virginia. 1972.
11. J.C. McConnel. J. Geophys. Res. 78, 7812 (1973).
12. G. Takacs, and G. Glass. J. Phys. Chem. 77, 1948 (1973).
13. V. Balakhnin, V. Egorov, and V. Intesarova. Kinet. Catal. 12, 258 (1971).
14. D. Seery and D. Britton. J. Phys. Chem. 68, 226 (1964).
15. S. Woesy, J.C. McConnel and M.B. McElroy. J. Geophys. Res. 77, 4477 (1972).
16. G. MacDonald. Volcanoes. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1972,
17. R. Duce. J. Geophys. Res. 74, 459 (1969).
18. Q.R. Stahl. Litton Systems Report PB 188 067. 1969.
19. C. Junge. Tellus, 9, 528 (1957).
20. G. Eaton. J. Geophys. Res. 68, 521 (1963).
21. J. Cronn. Science, 172, 847 (1971).
22. P. Hayes and J. Olivero. Planet. Space Sci. 18, 1729 (1970).
23. B. Bolin and C. Keeling. J. Geophys. Res. 68, 3899 (1963).
24. W. Jacobl and K. Andre. J. Geophys. Res. 68, 3799 (1963).
25. C.B. Farmer. Can. J. Chem. This issue.
26. R. Prinn. J. Atm. Sci. 28. 1058 (1971).

Николе, Марсель

Marcel Nicolet, 26 февраля 1912, Basse-Vodeux (Бельгия) – 8 октября 1996, Uccle/Brussels



Марсель Николе, почётный основатель и директор Института космической аэронауки Бельгии, родился 26 февраля 1912 года в бельгийской деревне Бас-Бодэ. Николе, завершив изучение греческой и латинской Льежский университет классики, поступил в Льежский университет на филологический факультет. Через несколько месяцев он сменил курс и записался студентом на факультет естественных наук, где получил степень по физике в 1934 году после диссертации о спектрах звезд. Он опубликовал эту работу с Полом Свингсом (Paul Swings) в Астрофизическом журнале. Вскоре Николе был замечен Жюлем Жамотом (Jules Jaumotte),

директором Королевского метеорологического института (IRM) в Уккле (Uccle), и в 1935 году он стал сотрудником этого института. Ему нравилось вспоминать, что вновь прибывшие начинали с метеорологической службы, как и он сам. Николе делил своё время между Уккле и метеорологическим управлением в Хэрене (Haegen), где он делал прогноз погоды в Национальном аэропорту, одновременно готовя докторскую диссертацию под руковод-



Льежский университет



Lick Observatorium

ством Пола Свингса в Льеже. Его диссертация «Исследование спектра и состава звёздных атмосфер» была представлена в 1937 году. В марте того же года он провёл свою первую миссию за границей, в швейцарской Лихтимашской обсерватории (Lichklimatisches Observatorium), где Гётц (Götz) наблюдал атмосферный озон в сотрудничестве с Гордоном Добсоном, который учился в Оксфорде. Там же проводились наблюдения за ночным свечением неба, в которых принимал участие и Николе. Теперь женатый, он пробыл в Арозе с октября 1938 по март 1939 года вместе с Алисой.

К тому времени Николе был автором 28 научных публикаций, восемь из которых были написаны в соавторстве с другими учёными. Его публикации были посвящены атомному и молекулярному составу звёзд, в частности солнца, а также комет и верхних слоёв атмосферы Земли. За свою долгую карьеру он написал более 200 публикаций, в частности по аэронамии, а также по метеорологии и астрофизике, и все они были отмечены его чрезвычайно строгим научным подходом. Он также опубликовал две книги: «Аэронамия» (Издательство «Мир», Москва, 1964) и «Исследование химических реакций озона в стратосфере» (Королевский Метеорологический Институт (IRM), 1977). Николе как раз поручили создать инфраструктуру для радиационных наблюдений в Уккле, когда разразилась война. Члены научного штаба IRM были мобилизованы в штаб бельгийской армии, и они пережили последние часы 18-дневной кампании немецкого вторжения в мае 1940 года на бельгийском побережье, которое ознаменовало начало Второй мировой войны. Николе любил пересказывать эпизоды, пережитые с его другом Жаком Ван Мигемом (Jacques Van Mieghem), который впоследствии стал директором IRM.

Когда он вернулся в Уккле, Николе и его коллеги были переданы под командование немецких оккупационных сил, представитель которых присутствовал для обеспечения выполнения приказов. Им было запрещено предсказывать погоду. Николе продолжил свои исследования солнца и верхних слоёв атмосферы и смог представить в Брюссельском университете в 1945 году обобщающую диссертацию «Вклад в изучение ионосферы». Диссертация Николе объясняла, как ионосферная область D формируется, исходя из чисто теоретических представлений. Он постулировал, что солнечное излучение на длине волны альфа Лаймана могло проникать в мезосферу, приводя к ионизации оксида азота. Он исходил из существования оптического окна в спектре поглощения кислорода и образования окиси азота. Эта работа впоследствии была переведена на английский язык НАСА, что принесло ему международное признание и приглашения на многочисленные конференции, а также приглашение от Фрэнка Роуча (Frank Roach), специалиста по свечению неба, провести январь – июнь 1950 года в Калифорнийском технологическом институте. В это время команда мужа и жены Адена и Марджори Майнел (Aden and Marjorie Meinel) только что закончила работу по наблюдению ночного спектра радикала ОН, идентифицированного Герц-

бергом (Herzberg), и наблюдений озона военно-морской исследовательской лаборатории с помощью ракетных спектрометров, только что продемонстрировавших дефицит мезосферного озона, что не соответствовало теории, сформулированной Чепменом в 1930 году. В Калифорнийском технологическом институте Николе встретил другого европейца, приглашённого Роучем: сэра Дэвида Бейтса (Sir David Bates), математика и ученика сэра Гарри Мэсси (Sir Harry Massey), а значит специалиста по теории атомных и молекулярных столкновений. Бейтс и Николе стали близкими друзьями и объединили свои знания, чтобы объяснить дефицит озона в мезосфере тем, что он разрушается в результате каталитической реакции с участием OH^* . Их результаты были впоследствии перенесены в стратосферу для окислов азота Полом Крутценом (Paul Crutzen) в 1970 году, Ричардом Столярским и Ральфом Цицироном (Richard Stolarski and Ralph Cicerone) для ClO^* в 1973 году и, наконец, стали широко известны благодаря Шервуду Роуланду и Марио Молина (Sherwood Rowland and Mario Molina) в 1975 году.

В мае 1950 года около 20 учёных, главным образом американцев, но в том числе и Сидни Чепмен, который уехал из Оксфорда на Аляску, и Николе обсудили предложение Ллойда Беркнера (Lloyd Berkner) о повторении Международной полярной экспедиции каждые 25 лет, а не каждые 50 лет. Эта встреча состоялась в Naval Ordnance, испытательной станции боеприпасов в Инекерне, Калифорния. Этот вопрос вновь обсуждался на конференции по физике ионосферы, которая проходила в ионосферной лаборатории Государственного университета Пенсильвании по инициативе её директора, А. Уэйника (A. Waynick). Уэйник предложил Николе стать профессором в исследовательской ионосферной лаборатории, где он впоследствии руководил несколькими докторантами. Официальное предложение о проведении третьего полярного года было внесено в Международный совет научных организаций через совместную комиссию (геофизика и астрономия) по ионосфере, собравшуюся в Брюсселе в 1950 году. Было принято решение провести третий Международный полярный год, который должен был называться «международный геофизический год». Для организации этого мероприятия международным советом научных Союзов был создан специальный комитет к Международному геофизическому году (CSAGI), бюро которого возглавлял Сидни Чепмен вместе с американцем Ллойдом Беркнером (Lloyd Berkner), русским Владимиром Белоусовым и французом Жаном Кулоном (Jean Coulomb) в качестве членов и Николе в качестве генерального секретаря. В это время Чепмен был президентом Ассоциации земного магнетизма и электричества, название которой он изменил на Международную ассоциацию геомагнетизма и аэрномии. Слово «аэрномия» было новым и впервые появилось во время президентства его преемника Кулона.

Встречи специалистов 14-ти дисциплин, объединённых в CSAGI, были проведены в Брюсселе, Москве, Барселоне и других городах Европы. Предложение о запуске искусственных спутников на околоземную орбиту было

официально сделано в Риме в 1954 году с целью проведения обширных наблюдений за солнечными и земными явлениями. Хотя они упоминаются редко, роль, которую эти учёные сыграли в наступлении космической эры, была решающей. Международный Геофизический год 1957–1958 годов был беспрецедентным научным успехом. Солнце переживало особенно активный период, был запущен первый Спутник, в чем приняли участие 67 стран на неправительственной основе благодаря инициативе учёных, во многом благодаря компетентности и мотивации Николе. Это стало возможным благодаря уму Николе, его дальновидности, исключительному такту, целеустремленности и исключительному стремлению работать в благоприятных условиях института Метеорологии, где его усердие и энтузиазм снискали ему неизменную преданность его коллег.

Международный геофизический год, в ходе которого были запущены первые искусственные спутники, оказал длительное воздействие на весь мир. Например, приборы, установленные в заливе Halley Bay в Антарктиде Добсоном в 1957 году, привели к открытию весенних сокращений озонового слоя, которые были опубликованы в 1985 году. Многие установки стали постоянными, и были сформированы научные учреждения, которые специализировались на исследованиях с помощью космических аппаратов. В Бельгии группой учёных из обсерватории и Института Метеорологии совместно с членами из нескольких университетов был создан Национальный центр исследований космоса, в котором Николе, естественно, был назначен директором. Продолжая свою научную работу, Николе первым объяснил тормозящий эффект атмосферы, влиявший на первые спутники. Он был отмечен за это научное открытие Организацией Объединённых Наций в 1960 году. Эта работа, основы которой были заложены в 1938 году, принесла ему премию фонда Даниила и Флоренции Гуггенхаймов (Daniel and Florence Guggenheim prize) Международной академии астронавтики в 1963 году, присужденную за его открытия в области астронавтики за предыдущие 5 лет. Он получил её после Ван Аллена, получившего премию за открытие радиационных поясов вокруг Земли. Высокие власти консультировались с Николе в Бельгии, например, когда президент Кеннеди был убит и заменён вице-президентом Джонсоном, сенатором от Техаса и чемпионом по освоению космоса, с которым Николе встречался.

Институт космической аэронавтики (Institut d'Aeronomie Spatiale), Бельгия, был создан в декабре 1964 года по просьбе короля Бодуэна (Baudouin) и по указанию премьер-министра Тео Лефевра (Theo Lefevre). Отчасти благодаря своей высокой репутации Николе был назначен его первым директором. Междисциплинарный характер сотрудников, на котором настаивал Николе, был прямым следствием его международного опыта работы в научных учреждениях по всему миру. Он видел успех в сотрудничестве. В 1965 году Николе получил орден Ходжкинса (Hodgkins Medal) от Смитсоновского института за работу в области аэронавтики. В 1970 году он принял участие

в международном совещании, организованном Массачусетским Технологическим институтом по проблеме глобального загрязнения стратосферы. С 1971 по 1975 год по просьбе Министерства транспорта Франции Николе входил в состав Научного комитета, созданного под эгидой французской Академии для изучения полётов стратосферных самолётов. Оксиды азота, образующиеся в авиационных двигателях, потенциально угрожали разрушением озонового слоя.

За помощью к Николе обратилось также Министерство транспорта США. Его работа привела его к предсказанию присутствия NO , NO_2 и HNO_3 в средней атмосфере. Его познания в этой области были уникальны. В то время как Николе был президентом Международной Ассоциации геомагнетизма и аэронамии (1959–1963), он познакомил ведущих мировых учёных в области газофазной химии и фотохимии с секретами аэронамии. Николе вышел на пенсию в 1977 году, но продолжал свою научную работу по ультрафиолетовому излучению Солнца, особенно с Люсьеном Босси (Lucien Bossy), и в области стратосферной химии. Его бескорыстный дух сотрудничества принёс ему медаль Боуи (Bowie Medal), высшую награду Американского геофизического общества за его роль в определении фотодиссоциации и фотоионизации атмосферных компонент, предсказании гелиевого пояса вокруг Земли и присутствия NO , NO_2 , HNO_3 , HO_2 и H_2O_2 в атмосфере до того, как были сделаны какие-либо наблюдения. Король Бодуэн поблагодарил Николе в 1986 году. Он был удивлён таким вниманием, но всё же очень обрадовался, потому что его постоянным желанием было быть верным слугой Бельгии. Как нынешний министр науки и политики Бельгии, Иван Ильефф (Yvan Ylief) недавно заметил: «благодаря деятельности Марселя Николе вклад бельгийских исследователей достиг значения и качества, намного превосходящего то, что можно было бы ожидать от небольшой страны, и в такой области, которая сегодня признана важной для будущего нашей планеты».

Следует также напомнить, что Николе преподавал в университетах Льежа и Брюсселя и был членом-корреспондентом научных академий Соединённых Штатов Америки и Франции, а также членом Королевской академии наук, литературы и изящных искусств Бельгии. Он был председателем четырёх национальных комитетов: комитета по Космическим исследованиям, комитета Международного Союза геодезии и геофизики, комитета Международного союза Радионауки и Комитета по международному Геофизическому Сотрудничеству. Жена Николе, Элис, была центром его жизни. Она сопровождала его во всех крупных поездках, и они были очень преданы друг другу. Детей у них не было, и большую часть своей жизни он обедал с ней дома. Она обеспечила ему самую мягкую, приятную домашнюю обстановку, которая всегда была для него личным убежищем. Научное путешествие, или, точнее, многочисленные научные путешествия Николе могут быть предметом размышлений всех тех, кто имеет отношение к развитию

научного знания вообще и современной науки в частности. Все те – а их немало – кто был свидетелем его интеллектуального подхода, кто восхищался его живым умом и дальновидностью, кто пользовался его советами и учением, были действительно очень удачливы и обязаны ему постоянным признанием.

Барон Марсель Аккерман, Институт Космической Аэронауки, Брюссель, Бельгия.

Proceedings of the Royal Society A

A Discussion on some aspects of the stratosphere, mesosphere and lower thermosphere

(Discussion held 3 December 1964 – received 17 May 1965)

Le probleme physique de la stratosphere a la thermosphere inferieure

Физические проблемы стратосферы и нижней термосферы

M. Nicolet

Published: 30 November 1965 <https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0235>, pp. 479–492

М. Николе

Национальный исследовательский центр VESpace, Брюссель

AERONOMICA ACTA

A – N 96 – 1972, pp.1–73

Aeronomic chemistry of the stratosphere by M. NICOLET

Химическая аэронаука стратосферы М. Николе

Аннотация

В стратосфере происходит диссоциация H_2O , CH_4 и H_2O_2 , главным образом, в реакциях с возбужденными атомами кислорода, полученными фотодиссоциацией озона. В связи с несоответствием между теоретическими и наблюдательными данными о концентрации O_3 в верхней стратосфере предлагаются два возможных объяснения: либо потоки солнечного излучения для фотодиссоциации O_2 слишком велики вместе со слишком большими константами скорости и сечением поглощения, либо уменьшение озона вызывается совместным действием соединений водорода или оксидов азота.

Реакция возбужденного атома кислорода с метаном и закисью азота приводит к разрушению этих двух молекул в стратосфере, что соответствует образованию окиси углерода с водяным паром и окиси азота, соответственно. Вертикальное распределение водяного пара не зависит от его диссоциации в стратосфере, так как быстро происходит его обратное образование.

Тот факт, что соотношение концентраций гидроксильного и гидропероксильного радикалов не может быть определено с необходимой точностью, усложняет расчёт разрушения озона, происходящего в результате реакций

ОН и HO_2 не только с атомным кислородом в верхней стратосфере, но и с СО и NO в нижней стратосфере, соответственно. Возникает та же трудность в связи с диссоциацией молекул азотной кислоты, образованных взаимодействием ОН и NO_2 ; процессы разрушения фотодиссоциацией или в реакции с ОН ещё не известны с достаточной точностью. Другая трудность другого типа заключается в том, что концентрация оксидов азота плохо известна на уровне стратопаузы.

I. Введение

Теория распределения озона в земной атмосфере была предложена Чепменом (Charman) (1930, 1943). Он сначала рассмотрел баланс между образованием и разрушением озона относительно его регулярных суточных и годовых вариаций. Атмосфера считалась статичной без горизонтального или вертикального переноса озона. Любые реакции с азотом или другими составляющими атмосферы не рассматривались.

Введение водородных соединений в фотохимический анализ проблемы озона Бейтсом и Николе (Bates and Nicolet) (1950) привело к первому указанию на возможное действие гидроксильных и гидропероксильных радикалов на распределение озона, особенно в мезосфере, где происходит фотодиссоциация водяного пара и метана. Кроме того, в стратосфере реакция H_2O с электронно-возбуждённым атомарным кислородом в состоянии 1D (Cadle, 1964; Hampson, 1964) приводит к её диссоциации в стратосфере. Концентрация $\text{O}(1\text{D})$, образующегося при фотолизе озона в стратосфере и тропосфере достаточно велика, чтобы образовать ОН радикалы (и атомы Н) не только из водяного пара, но и из метана и молекулярного водорода. Наконец, действие оксидов азота на озон (Crutzen, 1970 ; Johnston, 1971) следует учитывать при анализе равновесного атмосферного озона. Однако образование азотной кислоты (Nicolet, 1965, 1970b ; Johnston, 1971), по-видимому, является механизмом, ответственным за удаление оксидов азота.

II. Образование озона

Уравнения, определяющие скорости изменения концентрации озона и атомарного кислорода, $n(\text{O}_3)$ и $n(\text{O})$ имеют вид:

$$\frac{dn(\text{O})}{dt} + 2k_1 n(\text{M})n^2(\text{O}) + k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)n(\text{O}) + 2k_1 n(\text{M})n^2(\text{O}) = -2n(\text{O}_2)J_2 + n(\text{O}_3)J_3 \quad (1)$$

$$\text{и} \quad \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} + n(\text{O}_3)J_3 + k_3 n(\text{O}_3)n(\text{O}) = k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)n(\text{O}) \quad (2)$$

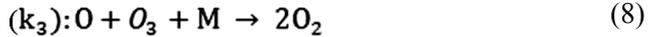
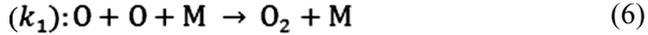
что приводит к общей форме

$$\frac{dn(\text{O})}{dt} + \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} + 2k_1 n(\text{M})n^2(\text{O}) + 22k_1 n(\text{M})n^2(\text{O}) = -2n(\text{O}_2)J_2 \quad (3)$$

В этих уравнениях J_2 и J_3 являются коэффициентами фотодиссоциации O_2 и O_3 , соответственно,



Константы скорости реакций таковы:



В стратосфере реакция (6) протекает очень медленно и может быть опущена во всех фотохимических обсуждениях стратосферного озона (Bates and Nicolet, 1950). Кроме того, атомарный кислород всегда находится в фотохимическом равновесии с озоном. Поэтому скорость изменения $n(O_3)$ можно выразить так:

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{2k_3 J_3}{k_2 n(M) n(O_2)} n^2(O_3) = 2n(O_2) J_2 \quad (9)$$

Вводя время $\tau_{eq}(O_3)$, необходимое для достижения 50% фотохимически равновесного значения $n^*(O_3)$, получаем следующее уравнение

$$\tau_{eq}(O_3) = 0.275 \frac{n(O_2)}{n(O_2)} J_2 \quad (10)$$

Используя численные значения из табл. 1, можно показать (см. рис. 5а), что фотохимическое равновесие может иметь место для O_3 в стратосфере. Из (9) получаем следующее уравнение

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_3} \quad (11)$$

представляющее собой условия фотохимического равновесия в стратосфере для чисто кислородной атмосферы. Численные значения концентрации озона $n(O_3)$ зависят от соотношений k_2/k_3 и J_2/J_3 .

Соотношение k_2/k_3 ещё неизвестно с достаточной точностью для аэрономических расчётов. Согласно Clupe et al. (1965), следующее выражение для k_2 представляет экспериментальные данные в диапазоне температур 188-373 °K, (если $M = N_2, O_2$),

$$k_2 = 3.7 * 10^{-35} e^{\frac{900}{T}} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (12a)$$

Из Kaufman and Kelso (1967) результат таков:

$$k_2(N_2, O_2) = (5.8 \pm 1.0) * 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (12b)$$

для $T = 300$ K. Другие измерения (Hochanadel et al. 1968; Mulcahy and Williams, 1968; Donovan et al. 1970) приводят к различным значениям одного порядка величины, указывающей на различия примерно в два раза в диапазоне температур от 200 до 300 °K. Значение, рекомендованное Johnston (1968) is (см. рис. 1а)

$$k_2(N_2, O_2) = 1.85 * 10^{-35} e^{\frac{1050}{T}} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (12c)$$

в то время, как недавнее измерение Davis (1972) между 200 °К и 346 °К дает (см. рис. 1a)

$$k_2(N_2, O_2) = (1.1 \pm 0.7) * 10^{-34} e^{\frac{+(5000+50)}{T}} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (12d)$$

Сравнение (12a), (12b), (12c) и (12d), показано на рис. 1a в температурном диапазоне 150 К – 300 °К. Это сравнение показывает, что есть разница примерно в 2 раза при 225 °К, достигающая коэффициента 4 около 160 °К. При 300 °К существует хорошее согласие между различными измерениями (ср. данные Kaufman's and Kelso).

Что касается коэффициента скорости k_3 , рекомендуемое значение Johnston (1968) –

$$k_3 = 2 * 10^{-11} e^{\frac{-2395}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (13a)$$

Недавние измерения в диапазоне температур от 200 до 300 °К Krezenski, Simonaitis and Heicklen (1971) дают

$$k_3 = (1.1 + 0.2) * 10^{-11} e^{\frac{-(2150+100)}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (13b)$$

и в диапазоне температур от 269 до 409 °К по McCrumb and Kaufman (1971) приводят к

$$k_3 = (1.78 + 0.28) * 10^{-11} e^{\frac{-(2230+50)}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (13c)$$

Табл. 1. Атмосферные параметры стратосферы

Высота км	Температура °К	Концентрация (всего) см ³	[O ₃] см ³
15	211	3.9 x 10 ¹⁸	1.0 x 10 ¹²
20	219	1.7 x 10 ¹⁸	2.9 x 10 ¹²
25	227	7.7 x 10 ¹⁷	3.2 x 10 ¹²
30	235	3.6 x 10 ¹⁷	2.9 x 10 ¹²
35	252	1.7 x 10 ¹⁷	2.0 x 10 ¹²
40	268	8.1 x 10 ¹⁶	1.0 x 10 ¹²
45	274	4.3 x 10 ¹⁶	3.2 x 10 ¹¹
50	274	2.3 x 10 ¹⁶	1.0 x 10 ¹¹

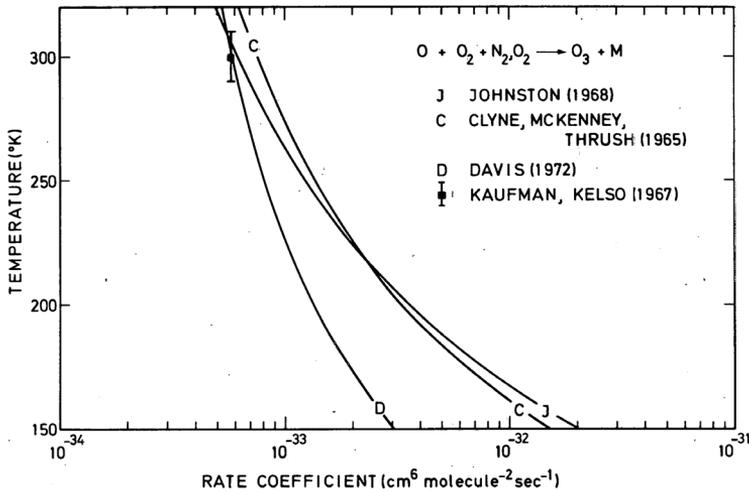


Рис. 1а. Экспериментальные значения константы скорости k_2 ($\text{см}^6\text{с}^{-1}$) реакции $O+O+M \rightarrow O_2+M$, когда третье тело M это N_2 (4/5) и O_2 (1/5)

Выражения (13b) и (13c) приводят к одинаковым численным значениям ниже 200 °K, где разница с (13a) составляет примерно коэффициент 2 (см. рис. 1b).

Следовательно, используя (12d) с (13b) и (12c) с (13a), соотношение k_2/k_3 , играющее важную роль в уравнении (11) можно записать так

$$\frac{k_2(\text{Davis})}{k_3(\text{Heicklen})} = (1.0 \pm 0.2) * 10^{-23} e^{\frac{-(2650 \pm 250)}{T}} \text{ cm}^3 \quad (14a)$$

$$\frac{k_2(\text{Johnston})}{k_3(\text{Johnston})} = 9.26 * 10^{-25} e^{\frac{2445}{T}} \text{ cm}^3 \quad (14b)$$

соответственно. Различия в коэффициенте около 5 и около 2 возникают при 200 °K и 270 °K, соответственно, как показано на рис. 1с. Специальный и тщательный анализ соотношения k_2/k_3 в температурном диапазоне 150–300 °K необходим для анализа аэрономических процессов в стратосфере и мезосфере.

Что касается коэффициентов фотодиссоциации, то, по-видимому, необходимы новые данные о солнечной радиации в спектральном диапазоне 2300–2000 Å, где фотодиссоциирует O_2 . Коэффициенты фотодиссоциации J , которые приведены на рис. 3, зависят от потока ультрафиолетовой солнечной радиации (рис. 2), полученного Askerman et al. (1971). Использование табличных данных по Askerman (1971) и соотношения k_2/k_3 из формулы (14b) (Николе, 1970), дает результаты, показаны на рис. 4, из которых следует, что выше 30 км теоретические значения концентраций озона больше, чем полученные с помощью мониторинга (Krueger, 1969; Hilsenrath, 1969 и 1971; Randhava, 1971).

Понятно, что можно уменьшить теоретическое значение $n^*(O_3)$, если использовать недавнее отношение k_2/k_3 , полученное из (14а), вместо (14b). Кроме того, необходимо учитывать два других дополнительных фактора: либо уменьшение J_2 , либо увеличение эффективного значения J_3 . Уменьшение J_2 может быть связано с одновременным уменьшением фотодиссоциационного сечения и солнечного потока в спектральном диапазоне 2300–2000 Å. Необходима осторожность при анализе спектрального поглощения в континууме Герцберга, поскольку сечения поглощения очень малы (Ditchburn and Young, 1962; Shardanand, 1969; Ogawa, 1971; Hasson and Nicholls, 1971). Уменьшенная солнечная радиация предлагалась в работах (см. Wilson, 1966). Снижение эффективного значения J_3 может быть обусловлено влиянием HO_x (Hampson, 1964; Roney, 1965) или NO_x (Crutzen, 1970; Johnston, 1971). Вместо (11) эквивалентное уравнение может быть записано следующим образом (Nicolet, 1970, 1971):

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_2(1+A)} \quad (15)$$

где A – корректирующий коэффициент

$$A = \frac{an(HO_x) + bn(NO_x)}{k_3 n(O_2)}, \quad (16)$$

a и b – константы скорости реакций HO_x и NO_x , соответственно, с атомарным кислородом.

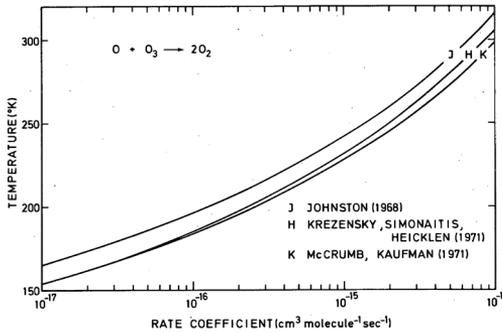


Рис. 1б. Экспериментальные значения константы скорости k_3 ($cm^3 \cdot c^{-1}$) реакции $O + O_3 \rightarrow 2O_2$

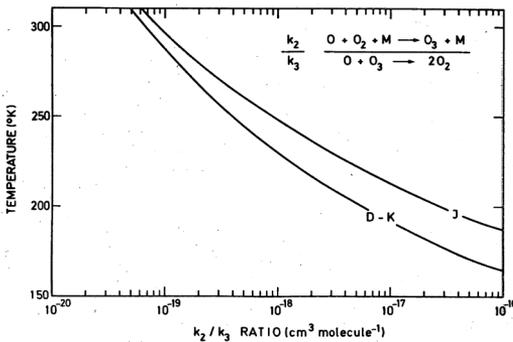


Рис. 1с. Экспериментальная величина отношения констант скорости k_2 и k_3 , приведенных на рис. 1а и 1б

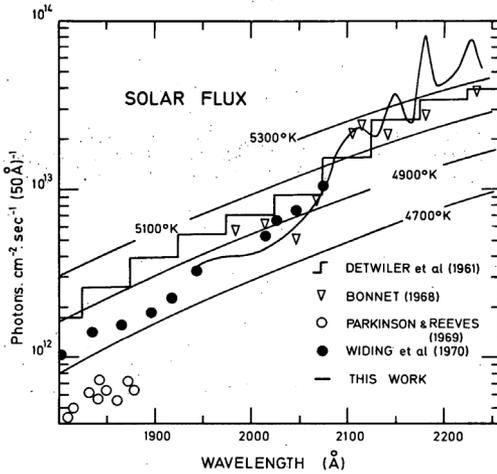


Рис. 2. Данные наблюдений солнечной радиации в спектральном диапазоне 1800–2250 Å по Ackerman, Frimout and Pastiels (1971)

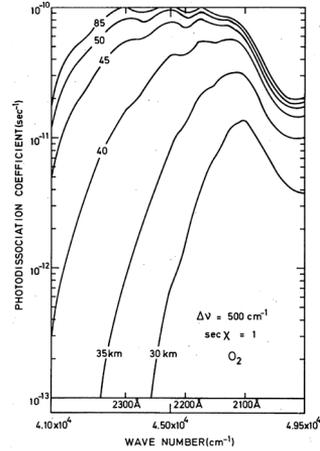


Рис. 3. Коэффициенты фотодиссоциации молекулярного кислорода в стратосфере для соответствующих спектральных диапазонов $\Delta\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$ между 2400 Å и 2000 Å

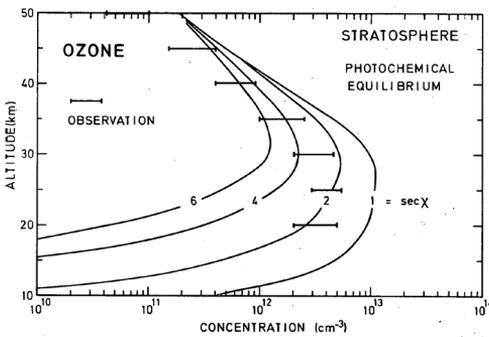


Рис. 4. Концентрации озона для условий фотохимического равновесия и данные наблюдений; χ – зенитный угол солнца

Снижение фотохимических значений $n^*(\text{O}_3)$ до наблюдаемых величин рассматривалось Crutzen (1970) и Johnston (1971) путём учёта влияния NO_x , приводящего к увеличению относительного содержания оксидов азота с высотой в стратосфере. Вблизи стратопазы нужно также учитывать влияние соединений водорода. Над тропопаузой каталитическая цепь, включающая OH и HO_2 с O_3 (McGrath и Norrish, 1958) которая была введена для удаления озона (см., например, Hung, 1966; Hesstvedt, 1968; Leovy, 1969 и т.д.), кажется маловероятной, поскольку константы скорости, которые использовали, были слишком велики.

Таким образом, видно, что трудности еще не устранены. В верхней части стратосферы (см. рис. 5a) время установления равновесия небольшое, и концентрация озона нечувствительна к атмосферному воздействию процессов переноса. В нижней стратосфере (рис. 5b) концентрация равновесного озона сильно зависит от зенитного угла, и чувствительна к нисходящему

переносу. Происходит полное нарушение условий фотохимического равновесия, поскольку время установления равновесия больше 1 года и нужно учитывать динамические процессы. Таким образом, вместо (9), общим уравнением становится, (17)

$$\frac{\partial n(\text{O}_3)}{\partial t} + \text{div}[n(\text{O}_3)w_{\text{O}_3}] + \frac{2k_2 J_2}{k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)} \{n^2(\text{O}_3) + an(\text{HO}_x) + bn(\text{NO}_x)\} = 2n(\text{O}_2)J_2 \quad (17)$$

где w_{O_3} – скорость переноса O_3 .

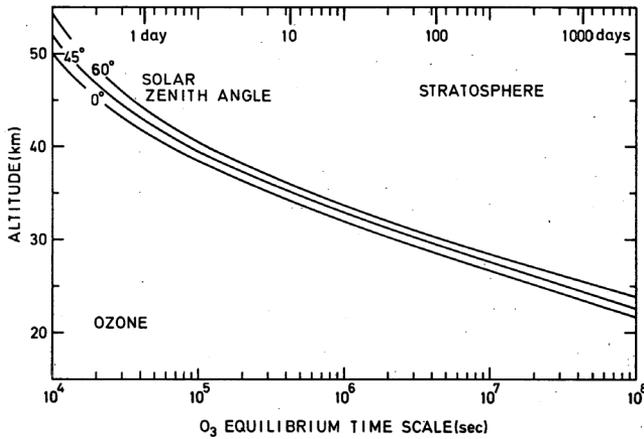
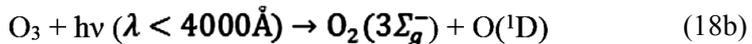
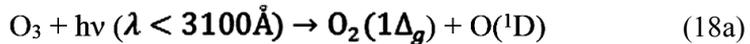


Рис. 5а. Время достижения равновесия увеличивается от небольшого на стратопause до более года на 25 км.

III. Атмосфера, содержащая водород и кислород

Образование атомов $\text{O}(^1\text{D})$ путём фотолиза стратосферного озона имеет важное значение. Точное определение зависит от точности скорости образования $\text{O}(^1\text{D})$ в процессах



Согласно DeMore и Raper (1966), при $\lambda \leq 3100 \text{\AA}$ все атомы кислорода – это атомы $\text{O}(^1\text{D})$; для $\lambda > 3100 \text{\AA}$ наблюдается падение эффективности, образования $\text{O}(^1\text{D})$, приводящее к появлению $\text{O}(^3\text{P})$ атомов при 3340\AA . (Jones and Wayne, 1969).

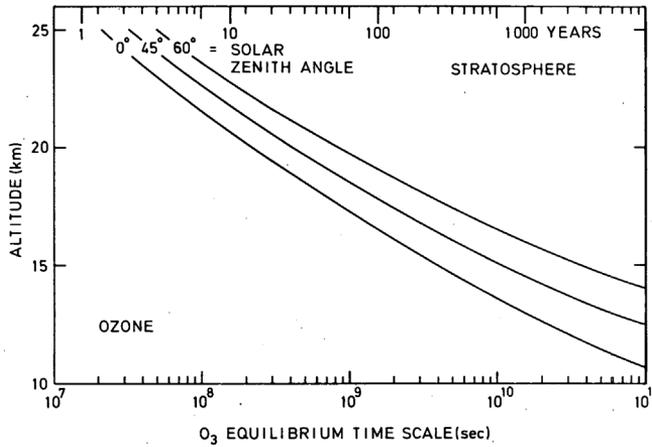


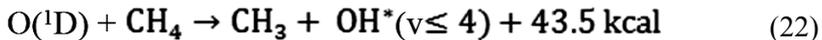
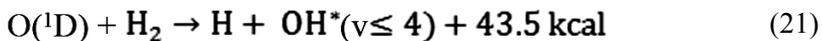
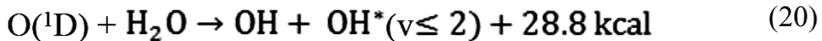
Рис. 5b. Наблюдается отход от условий фотохимического равновесия в нижней стратосфере, так как время установления равновесия увеличивается с 1 года на 25 км до более чем 100 лет на 15 км.

Были приняты два экстремальных значения скорости образования $O(^1D)$ с учётом следующего рабочего значения константы скорости тушения

$$k_{O(^1D)} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (19)$$

на N_2 и O_2 (см., например, Young et al. 1968; Paraskevopoulos and Cvetanovic, 1969; DeMore, 1970; Noxon, 1970). Фоторавновесные значения концентраций $O(^1D)$ для различных солнечных зенитных углов приведены на рис. 6. В стратопause вариации невелики, но в нижней стратосфере значения существенно зависят от зенитного угла и чувствительны к экспериментальным данным.

Изучение реакций $O(^1D)$ с H_2O , CH_4 и H_2 является важным этапом в анализе аэрономии стратосферы. Происходят следующие реакции



Таким образом, наличие атомов $O(^1D)$ приводит к возможности образования атомов H и радикалов OH в реакциях с H_2O , H_2 и CH_4 в стратосфере. Принимая следующие величины для относительного содержания компонент в тропопause: H_2 ($0,5 \cdot 10^{-6}$), CH_4 ($1,5 \cdot 10^{-6}$), H_2O ($3 \cdot 10^{-6}$) (см. Nicolet, 1971), получим следующую полную скорости образования радикалов HO_x , $P(HO_x)$, на дне стратосферы

$$P(HO_x) = 13 \cdot 10^{-6} n(M) \cdot n^*(O) a^* \quad (23)$$

где a^* – константа скорости реакций (20), (21) и (22).

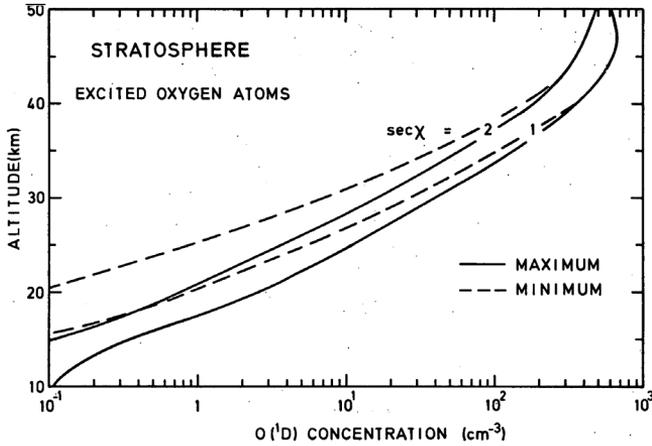


Рис. 6. Концентрация возбуждённых атомов кислорода для двух солнечных зенитных углов и двух различных (минимального и максимального) скоростей образования

Такой коэффициент (a^*) имеет значение больше $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ (Nicolet, 1970, 1971). Недавний экспериментальный анализ (Young et al., 1968; Donovan et al., 1970; Paraskevopoulos and Cvetanovic, 1971; Heicklen et al., 1971) приводит к тому, что

$$a^* = (3 \pm 1) * 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (24)$$

Таким образом, скорость образования HO_x в стратосфере вблизи тропопаузы может достигать

$$P(\text{HO}_x) \approx 10^{-4} n(\text{O}_3) J_3^* \quad (25)$$

где J_3^* – коэффициент фотодиссоциации, приводящий к образованию $\text{O}(^1\text{D})$ атомов. Численные результаты приводят к образованию радикалов OH при диссоциации H_2O не менее, чем $10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ выше 20 км для нулевого зенитного угла, и достигающего значения $7 * 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ в верхней стратосфере.

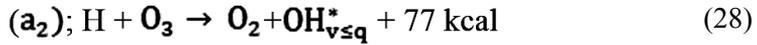
Проверка реакций, введённых Bates and Nicolet (1950) указывает на то, что в стратосфере (Nicolet, 1971) наибольшим значением можно пренебречь, когда константы скорости достаточно хорошо известны. На уровне стратопаузы реакция трёх тел с участием атомарного водорода и молекулярного кислорода приводит к гидропероксильному радикалу



Константа скорости, основанная на измерениях, проведённых при низкой температуре Clyne and Thrush (1963b) и Larkin и Thrush (1964), имеет отрицательный температурный коэффициент

$$a_1 n(\text{M}) = 3.3 * 10^{-33} e^{\frac{800}{T}} n(\text{N}_2, \text{O}_2) \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (27)$$

В стратопаузе и в верхней стратосфере реакцией H с O_3 пренебрегать нельзя;

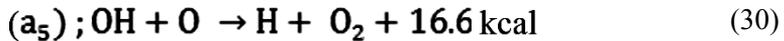


реакция (28) практически не имеет энергии активации (Kaufman, 1964) и

$$a_2 = 1.5 * 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (29)$$

соответствует экспериментальной величине $(2,6 \pm 0,5) * 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ при 300 °К (Philips and Schiff, 1962). Указанная корневая зависимость от температуры в (29) и других реакциях показывает, что энергия активации должна быть небольшой, но в температурном диапазоне от 150 до 300 °К её нужно знать. Такая форма также показывает, что существует определённый стерический фактор, как это видно, когда (29) сравнивается с обычным значением $1,5 * 10^{-11} T^{1/2}$, соответствующим реакциям, описываемым в элементарной кинетической теории упругих шаров.

Таким образом, можно сделать вывод, что атомы водорода немедленно превращаются в гидропероксильные радикалы в стратосфере, поскольку соотношение (27) обеспечивает быстрый процесс (см. таблицу II). Однако в стратосфере и вблизи неё нельзя забывать о реакции (28), дающей ОН. Важной реакцией, которая в сочетании с реакцией (28) образует цепь с участием атомов водорода, является бимолекулярная реакция



Лабораторные данные (Clyné and Thrush, 1963a ; Kaufman, 1964, 1969; Vreen and -11 3 -1 Glass, 1970) приводят к значениям a_5 от $(5 \pm 2) * 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ между 265 К и 293 К до $(4,3 \pm 1,3) * 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ при 300 °К. Рабочее значение

$$a_5 = 3 * 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (31)$$

принимается с возможной погрешностью 50%. При условном значении концентрации озона, которое принято здесь (таблица I), коэффициент потерь ОН приведен в таблице II.

Табл. II. Константы скорости стратосферных реакций

Altitude (km)	$a_1 \cdot n(\text{M}) \cdot n(\text{O}_2) (\text{sec}^{-1})$	$a_2 \cdot n(\text{O}_3) (\text{sec}^{-1})$	$a_5 \cdot n(\text{O}) (\text{sec}^{-1})$
15	4.7×10^5	2.4×10^1	2.4×10^{-6}
20	7.7×10^4	6.4×10^1	4.2×10^{-5}
25	1.4×10^4	7.3×10^1	3.0×10^{-4}
30	2.6×10^3	6.7×10^1	1.8×10^{-3}
35	4.6×10^2	4.8×10^1	1.1×10^{-2}
40	1.2×10^2	2.5×10^1	6.0×10^{-2}
45	2.3×10^1	7.9	1.8×10^{-1}
50	6.8	2.5	3.3×10^{-1}

Ясно, что реакция (30), если она быстрая в большей части стратосферы, относительно медленная в нижней стратосфере, где другие процессы могут быть более важными. Цепной реакцией, введенной McGrath and Norrish (1958)



как потенциально озоноразрушающим механизмом можно пренебречь. Прямых измерений не проводилось. Верхний предел $a_6 \geq 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре (Kaufman, 1964, 1969) был принят (Hampson, 1966; Hunt, 1966; Dutsch, 1968; Hesstvedt, 1968; Leovy, 19–69'; Shimazaki and Laird, 1970) как действительная величина в стратосфере и мезосфере. Недавний анализ, проведенный Langley and McGrath (1971), показывает, что a_6 должна быть меньше, чем $10^{-16} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре. При стерическом факторе порядка 10^{-2} и энергии активации около 6 ккал a_6 должна быть не более, чем

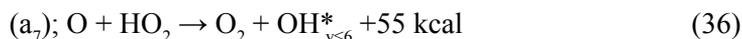
$$a_6 = 1.5 \cdot 10^{-13} T^{1/2} e^{-\frac{3000}{T}} \quad (34)$$

что приводит к $a_6 n(\text{O}_3) < a_5 n(\text{O})$ во всей стратосфере. Кроме того, реакция (33), которая была введена с константой скорости

$$a_6 b = 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \quad (35)$$

должна быть отвергнута (DeMore, 1967; Nicolet, 1970). Необходимо измерить константы скорости реакций (32) и (33) при температуре 200 °К, соответствующей температуре нижней стратосферы.

Вместо реакции (33) предлагается реакция с участием атомарного кислорода, ведущая к образованию OH (Kaufman, 1964)



Измерений реакции (36) не проводилось. Рассматривая работу Foner и Hudson (1962), Kaufman (1964) предположил, что $a_7 \geq 10^{-11} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. Реакции (36) и (30) должны рассматриваться вместе, поскольку они представляют собой, в большей части стратосферы и мезосферы, цепную реакцию, которая участвует в механизме разрушения озона через реакции с участием атомов кислорода и повторного образования молекул кислорода.

Значения констант скорости a_5 и a_7 , которые обычно принимаются (Hampson, 1966; Hunt, 1966; Hesstvedt, 1968; Dittsch, 1968; Crutzen, 1969; Leovy, 1969 и др.), дают

$$\frac{a_5}{a_7} = 5 \cdot \frac{10^{-11}}{10^{-11}} = 5. \quad (37)$$

Поскольку прямых измерений реакции (36) не было, полученное соотношение $a_5/a_7 = 5$ не может быть использовано для объяснения аэрономического поведения OH и HO₂. Следующая величина принимается здесь для a_7 , (см. замечание к a_2)

$$a_7 = 1.5 * 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (38)$$

с учетом того, что это отношение $\left(\frac{a_5}{a_7}\right)$ не известно с достаточной точностью и может быть между 10 и 1. Согласно недавнему анализу реакций HO_2 Hohanadei et al. (1972), их экспериментальные результаты могут быть объяснены, если принять, что $a_7 = 7 * 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1}$. Есть, следовательно, вероятность того, что $a_5/a_7 \approx 1$. В любом случае экспериментальные данные необходимы для определения отношения a_5/a_7 , которое должно быть точно известно для расчёта, отношения $n(\text{HO}_2)/n(\text{OH})$ в стратосфере и мезосфере.

Выражения для равновесных соотношений $n(\text{OH})/n(\text{H})$ и $n(\text{HO}_2)/n(\text{H})$ можно легко получить, если предположить в первом приближении, что участвуют только реакции (26) – (36). Таким образом

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{H})} = \frac{a_1 n(\text{M})n(\text{O}_2) + a_2 n(\text{O}_2)}{a_5 n(\text{O})} \quad (39)$$

$$\frac{n(\text{HO}_2)}{n(\text{H})} = \frac{a_1 n(\text{M})n(\text{O}_2)}{7n(\text{O})} \quad (40)$$

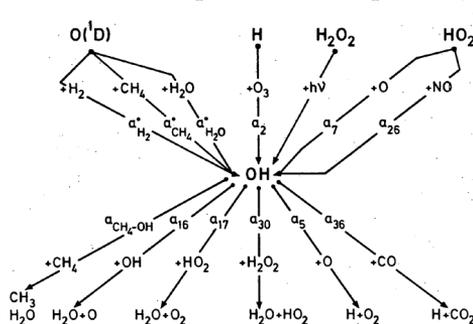
и

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} = \frac{a_1 n(\text{M})n(\text{O}_2) + a_2 n(\text{O}_2)}{a_1 n(\text{M})n(\text{O}_2)} \cdot \frac{a_7}{a_5} \quad (41a)$$

Соотношение, заданное формулой (41a), должно использоваться в стратосфере (см. Таблица II), но ниже 40 км оно переходит в

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} \approx \frac{a_7}{a_5} \quad (41b)$$

В нижней стратосфере гидроксильные и гидропероксильные радикалы участвуют в других важных реакциях с незначительными компонентами, которые не относятся к водородно-кислородной атмосфере. Необходимо учитывать CO и NO, так как они могут вступать в реакцию с OH и HO_2 , соответственно. Среди всех возможных реакций (Nicolet, 1971; Levy, 1971; McConnell et al., 1971) представляется, что эти две реакции являются наиболее важными процессами в тропосфере и выше нее.



Упрощённая схема реакций для гидроксильного радикала показана на рис. 7.

Рис. 7. Реакции гидроксильного радикала в водородно-кислородной атмосфере

Радикал OH образуется в реакциях (20), (21) и (22) O(¹D) атомов с H₂O, CH₄ и H₂. Реакция озона (28) и атомарного кислорода (36) с атомами H и HO₂ радикалами, соответственно, дает также радикалы OH. Фотодиссоциация перекиси водорода не может быть исключена; это процесс



с коэффициентом скорости фотодиссоциации (рис. 8), который составляет не менее, чем 10⁻⁶ сек⁻¹ в стратосфере. В следующих реакциях участвуют оксиды азота (Nicolet, 1965, 1970)



и образуются радикалы OH. Однако (44) и (45) являются очень медленными реакциями (< 5*10⁻²⁰ см³сек⁻¹), которые не могут играть никакой роли в стратосфере согласно последним измерениям, сделанным Gray, Lissi and Heicklen (1972). Константа скорости a₂₆ не очень хорошо известна; тем не менее, кажется, что величина порядка 5*10⁻¹³ см³сек⁻¹ необходима (Levy, 1971) на уровне земли, и несомненно, что такая реакция должна играть определённую роль в нижней стратосфере, где a₇n(O) меньше 10⁻⁵ сек⁻¹. Точный экспериментальный метод определения константы скорости необходим для анализа точного действия оксидов азота на соотношение n(HO₂)/n(OH) в нижней стратосфере.

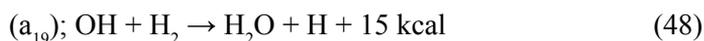
С другой стороны, радикал OH, если он быстро реагирует с атомарным кислородом (реакция 30) в стратосфере, также играет определённую роль, когда присутствуют H₂, CO и CH₄. Процессы (46), (48), (50) и (52), показанные ниже, играют определённую роль:



С константой скорости (Greiner, 1968)

$$a_{26} = 4.1 * 10^{-13} T^{1/2} e^{-\frac{600}{T}} \quad (47)$$

что даёт для величины константы 3*10⁻¹³ см³сек⁻¹ при 200 °К.



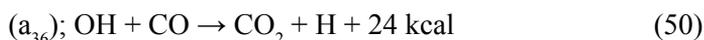
с константой скорости (Greiner, 1969)

$$a_{19} = 7 * 10^{-12} e^{-\frac{2000}{T}} \quad (49a)$$

или

$$a_{19} = 2 * 10^{-13} T^{1/2} e^{-1800} \quad (49b)$$

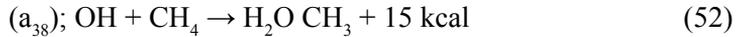
что даёт 5*10⁻¹⁶ см³сек⁻¹ при 200 °К.



с константой скорости (Greiner, 1969)

$$a_{36} = (1,25 \pm 0,25) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (51)$$

для температур нижней стратосферы.



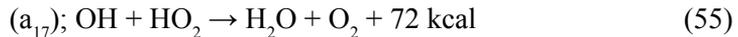
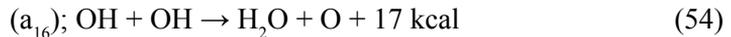
с константой скорости (Greiner, 1970)

$$a_{38} = 5 * 10^{-12} e^{-\frac{1900}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (53a)$$

или

$$a_{38} = 2 * 10^{-13} T^{1/2} e^{-\frac{1750}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (53b)$$

что приводит примерно к $5 * 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1}$ при 200 °К. Следует отметить, что реакции (46), (48) и (52) приводят к образованию водяного пара. Для этих реакций с участием OH требуются очень точные константы скорости, так они играют определённую роль в нижней стратосфере, где температура не далека от 200 °К. Кроме того, следующие процессы потери OH влияют на содержание H_2O



Было выполнено несколько измерений реакции (54) (Kaufman, 1964, 1969; Westenberg and deHaas, 1965; Dixon-Lewis et al., 1966; Wilson and O'Donovan 1967; Mulcahi and Smith, 1971). Экспериментальные значения хорошо представлены величиной примерно $2 * 10^{-12}$ при 300 °К. При рабочем значении энергии активации 1 ккал можно записать

$$a_{16} = 7.5 * 10^{-13} T^{1/2} e^{-\frac{500}{T}} \quad (56)$$

что даёт $9 * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1}$ при 200 °К. Однако при достаточно высоких давлениях (например, в нижней стратосфере) реакция (54) заменяется на



с константой скорости (Caldwell and Back, 1965)

$$a_{16M} = 4 * 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (58)$$

что даёт $8 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1}$ на высоте 20 км.

Реакция (55) чрезвычайно важна в стратосфере и мезосфере, поскольку она должна использоваться для определения $n(\text{OH}) * n(\text{HO}_2)$ до того, как будут определены концентрации OH и HO_2 . В 1964 году Kaufman предположил, что $a_{17} \geq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1}$. Почти все аэрономические исследования рассматривали эту величину как точное значение, но такое предположение не подходило для анализа озоновой проблемы в стратосфере. Недавнее измерение Hohanadel et al. (1972) указывают на то, что константа скорости

$$a_{17} = 2 * 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ сек}^{-1} \quad (59a)$$

т.е. чрезвычайно большая.

При таком высоком значении константы скорости возможно принять, что реакция (55) является основным процессом, ведущим к повторному образованию водяного пара в мезосфере.

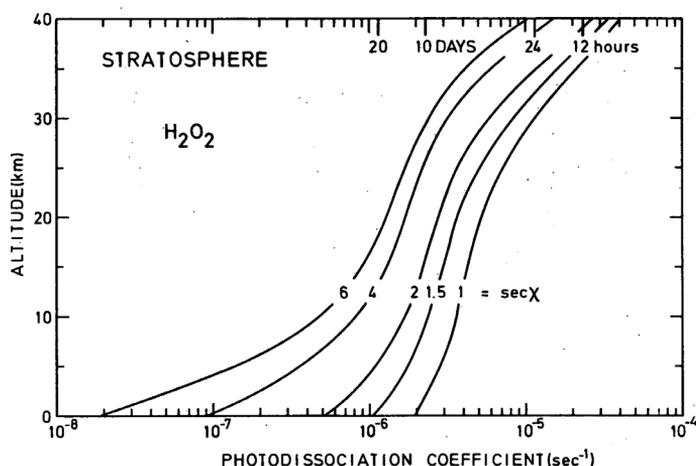
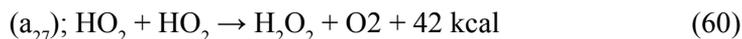


Рис. 8. Коэффициент фотодиссоциации H_2O_2 при различных зенитных углах солнца χ

В верхней стратосфере постоянное относительное содержание H_2O составляет 3 ppmv, что приводит к $n(OH) \cdot n(HO_2) > 10^{14} \text{ см}^{-6}$. Значения гидроксильной и гидропероксильной концентраций зависят от реакций, в которых участвуют OH и HO_2 . С двумя произвольными константами скорости отношение $n(HO_2)/n(OH) = 9$ и 1, концентрации OH приведены в таблице Ша, в предположении, что только H_2O участвует в образовании радикалов OH, и что реакция (55) между OH и HO_2 является процессом повторного образования H_2O . Примеры, при $\frac{dn(H_2O)}{dt} + n(H_2O_2) J_{H_2O_2} = a_{27} n^2(HO_2)$ данные срочно необходимы для того, чтобы определить точное отношение $n(HO_2)/n(OH)$.

Прежде чем закончить это обсуждение, касающееся гидроксильных и гидропероксильных радикалов, приведём бимолекулярную реакцию



Если предположить, что константа скорости a_{27} не может слишком сильно отличаться от a_{16} , как это было показано косвенными лабораторными измерениями (Foner and Hudson, 1962; Lewis and Williams, 1962; Kaufman, 1964), следующее значение должно быть принято

Табл. IIIa. Примеры концентраций гидроксильных радикалов [$n(\text{H}_2\text{O}) = 3$ ppm; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{OH}) = 9$ или 1 ; солнечные условия: между $\text{sec}\chi = 1$ и 2]

Altitude (km)	$n(\text{HO}_2)/n(\text{OH}) = 9$	$n(\text{HO}_2)/n(\text{OH}) = 1$
15	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^6$	$(3 \pm 1) \times 10^6$
20	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^6$	$(6 \pm 2) \times 10^6$
25	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^6$	$(8 \pm 2) \times 10^6$
30	$(3.5 \pm 0.7) \times 10^6$	$(1 \pm 0.2) \times 10^7$
35	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^6$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^7$
40	$(5.4 \pm 0.8) \times 10^6$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^7$
45	$(5.2 \pm 0.8) \times 10^6$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^7$
50	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^7$

Однако недавние измерения Hochanadel et al. (1972) показали 4-х кратное увеличение (61a), поскольку лабораторные результаты при 298°K дают

$$a_{27} = (9,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (62b)$$

Это значение выше, чем другая недавняя оценка Raubert (1969).

Представление о поведении перекиси водорода можно получить с помощью упрощённого уравнения, основанного только на (42) и (60),

$$\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} + n(\text{H}_2\text{O}_2) J_{\text{H}_2\text{O}_2} = a_{27} n^2(\text{HO}_2) \quad (62)$$

Соотношение $n(\text{H}_2\text{O}) \leq n(\text{H}_2\text{O}_2)$ справедливо для стратосферы, если $n(\text{HO}_2) \geq 10^7 \text{ cm}^{-3}$, и в нижней стратосфере (~ 20 км), если $n(\text{HO}_2) \geq 10^6 \text{ cm}^{-3}$, когда фоторавновесные условия используются для (62).

Наконец, учитывая условия равновесия для HO_2 и OH , получаем следующее уравнение (см. рис. 9)

$$\begin{aligned} n(\text{HO}_2)[a_7 n(\text{O}) + a_{26} n(\text{NO}) + a_{17} n(\text{OH}) + 2a_{27} n(\text{HO}_2)] = \\ = n(\text{OH})[a_3 n(\text{O}) + a_{36} n(\text{CO}) + 2a_{28} n(\text{CH}_4)] \end{aligned} \quad (63)$$

и (см. рис. 7)

$$\begin{aligned} a^* n^*(\text{O})[n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2)] = n(\text{OH})[a_{38} n(\text{CH}_4) + \\ + a_{17} n(\text{HO}_2) + a_{16} n(\text{OH})] \end{aligned} \quad (64a)$$

В верхней стратосфере (63) и (64) можно записать так

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} = \frac{a_7}{a_5} \quad (41b)$$

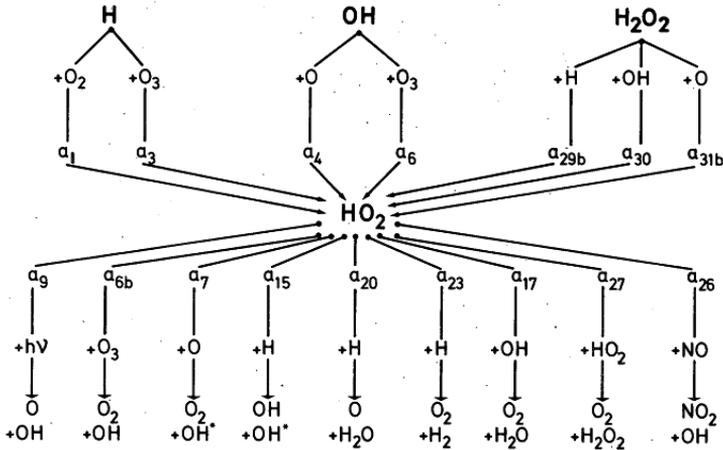


Рис. 9. Схема реакций гидропероксильного радикала в водородной кислородной атмосфере

Численные результаты, основанные на уравнении (65), приведены в таблице IIIб. Однако в нижней стратосфере для дневных условий

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} = \frac{a_7 n(\text{O}) + a_{26} n(\text{NO})}{a_5 n(\text{O}) + a_{36} n(\text{CO})} \quad (66a)$$

и в тропосфере для дневных условий

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} = \frac{a_{26} n(\text{NO})}{a_{36} n(\text{CO})} \quad (66b)$$

Что касается (65), то можно предположить, что в нижней стратосфере и особенно вблизи тропопаузы,

$$[n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})] a^* n^*(\text{O}) \geq a_{38} n(\text{OH}) n(\text{CH}_4) \quad (64b)$$

что приводит к определению гидроксильного радикала, как

$$n(\text{OH}) \leq \frac{a^* n^*(\text{O}) [n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})]}{n(\text{CH}_4) a_{38}} \quad (67a)$$

С численными значениями (см. Таблицу IIIб), соответствующими относительному содержанию 0,5 ppmv H₂, 1,5 ppmv CH₄ и 3 ppmv H₂O, n(OH) = (4 ± 2) * 10⁻³ см⁻³ на 15 км для солнечных условий, меняющихся с зенитным углом χ = 0 до χ = 60°, n(OH) = (2 ± 1) * 10⁶ на 20 км и n(OH) = (6 ± 2) * 10⁶ на 25 км. Таким образом, концентрации OH в нижней стратосфере уменьшаются при наличии метана и значения, указанные в таблице IIIа, ниже 25 км слишком велики.

Табл. IIIb. Концентрации гидроксильных радикалов

[$n(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ ppm}$; $n(\text{CH}_4) = 1,5 \text{ ppm}$; $n(\text{H}_2) = 0,5 \text{ ppm}$; эффект CH_4]

Altitude (km)	sec $\chi = 1$ (overhead sun)	= 1.4 $\chi = 45^\circ$	= 2 $\chi = 60^\circ$
15.	6.7×10^5	3.8×10^5	1.9×10^5
20	3.6×10^6	2.1×10^6	1.2×10^6
25	1.0×10^7	5.9×10^6	3.5×10^6

После захода солнца вместо (67a) нужно написать

$$\frac{1}{n(\text{OH})} \frac{dn(\text{OH})}{dt} = -a_{38} n(\text{CH}_4) \quad (67b)$$

что показывает, что OH быстро превращается в H_2O , так как время жизни радикалов OH относительно мало в нижней стратосфере. Со скоростью потерь $3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ на 20 км, начальная концентрация гидроксильных радикалов восстанавливается на 10% за очень короткое время порядка 3-х часов. Кроме того, уравнение (66a) неприменимо, поскольку атомарный кислород присутствует только в дневной атмосфере. Наконец, NO превращается в NO_2 в ночной стратосфере и уравнение (66b) не может быть использовано.

Если бы относительное содержание NO и CO выше тропопаузы составляло бы $4 \cdot 10^{-9}$ и $4 \cdot 10^{-8}$, соответственно, то уравнение (66b) указывало бы, что отношение $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{OH}) = 10 a_{36}/a_{26}$, что было бы порядка 1, если $a_{26} \sim 10^{-12} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$.

Если относительное содержание NO и CO в нижней стратосфере равны и составляют 4 ppbv и 40 ppbv, соответственно, уравнения (66a) и (66b) указывают на то, что отношение $n(\text{HO}_2)/n(\text{OH})$ зависит от концентрации монооксида углерода и оксида азота. С $a_{26} \approx 10a_{36}$, $n(\text{HO}_2)/n(\text{OH}) \approx 1$. Вблизи 30 км нужно учитывать роль атомов кислорода.

Таким образом, важность реакций с водородными соединениями в фотохимии озона и атомарного кислорода в нижней стратосфере зависит также от окиси углерода и окиси азота. Действие метана необходимо учитывать в процессе реформирования H_2O выше тропопаузы.

Наконец, вместо (9) необходимо записать скорость изменения O_3 в стратосфере (Nicolet, 1966, 1970)

$$\frac{dn(\text{O}_2)}{dt} + \frac{J_2}{k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)} n(\text{O}_3) [2kn(\text{O}_3) + a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2)] = 2n(\text{O}_2)J_2 \quad (68a)$$

$$N(\text{O}_3) = \frac{k_2}{k_3} n(\text{M})n(\text{O}_2) \frac{n(\text{O}_2)J_2}{n(\text{O}_2)J_2 + a_5 n(\text{OH})} \quad (68b)$$

IV. Атмосфера, содержащая азот и кислород

В чисто кислородной атмосфере гибель озона происходит по реакции (8)



а в водородно-кислородной атмосфере – в каталитическом цикле системы HO-NO₂, включающем в стратосфере реакции (30) и (36).



В азотно-кислородной атмосфере каталитический цикл включает NO и NO₂ (Crutzen, 1970; Johnston, 1971; Nicolet, 1971). Оксид азота реагирует с озоном следующим образом

$$(b_4); \frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{J_2 n(O_3)}{k_2 n(M) n(O_2)} [2k_3 n(O_3) + b_4 n(NO) + b_3 n(NO_2)]$$

с константой скорости, кс Crossby, 1954; Clyne, Thrus = 2n(O₂) J₂ + n(NO₂) J_{NO₂},

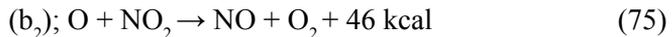
$$b_4 = 1 * 10^{-12} e^{-\frac{1250}{T}} \quad (73)$$

а NO₂ фотодиссоциирует

$$(J_{NO_2}); NO_2 A = \frac{a_5 n(OH) + b_2 n(NO_2)}{k_2 n(O_2)} + O \quad (74)$$

Коэффициент фотодиссоциации составляет около 10⁻³ сек⁻¹ на высоте 50 км и не менее, чем 3*10⁻³ сек⁻¹ на 15 км. Среднее значение (3,4 ± 0,5)* 10⁻³ сек⁻¹ может быть принято для стратосферы.

Однако, в верхней стратосфере протекает следующая реакция



Это относительно быстрая реакция (Schiff, 1964; Klein and Herron, 1964; Westenberg and deHaas, 1969). При 200 °К экстраполяция этих экспериментальных данных даёт от 2 до 7*10⁻¹² см³сек⁻¹, которые могут быть заданы либо, как

$$b_{3a} = 5 * 10^{-13} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (76a)$$

либо, как

$$b_{3b} = 1 * 10^{-12} T^{1/2} e^{-\frac{250}{T}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (76b)$$

Неопубликованный результат (Davis, 1972) даёт

$$b_{3c} = 9,2 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (76c)$$

в температурном диапазоне 235–350 °К.

Таким образом, это опять-таки наглядная иллюстрация того, что экспериментальные значения многих констант скорости должны быть известны с большей точностью для изучения аэрономических процессов в стратосфере.

Учитывая, что (72), (74) и (75) являются основными реакциями в стратосфере, (Nicolet, 1965),

$$\frac{dn(\text{NO}_2)}{dt} + n(\text{NO}_2)[J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})] = b_4 n(\text{NO})n(\text{O}_3) \quad (77a)$$

и, для дневных условий с учётом $1/J_{\text{NO}_2} \leq 3 \cdot 10^2$ сек,

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 n(\text{NO})}{J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})} \quad (77b)$$

С численными значениями, принятыми здесь в (73) и (76с), отношение $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ приводится в таблице IV для различных высот и для двух значений зенитного угла. Это отношение увеличивается примерно от 1 на 15 км до почти 4 на 30 км и уменьшается выше 35 км до порядка $2 \cdot 10^{-2}$ на 50 км. Таким образом, дневное отношение $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ должно быть порядка 1 в нижней стратосфере, но связано с вариациями озона.

Таким образом, если ввести эффект оксидов азота (NO и NO_2) в уравнение для озона (9), мы должны записать из (72), (74) и (75),

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + \frac{J_3 n(\text{O}_3)}{k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)} [2k_3 n(\text{O}_3) + b_4 n(\text{NO}) + b_3 n(\text{NO}_2)] \\ = 2n(\text{O}_2) J_2 + n(\text{NO}_2) J_{\text{NO}_2}, \end{aligned} \quad (78)$$

что с учётом (77) превращается в

$$\frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + \frac{2J_3 n(\text{O}_3)}{k_2 n(\text{M})n(\text{O}_2)} [k_3 n(\text{O}_3) + b_3 n(\text{NO}_2)] = 2n(\text{O}_2) J_2 \quad (78b)$$

Сравнивая (78) с (68), которая включает в себя действие гидроксильных и гидропероксильных радикалов, концентрация озона в верхней стратосфере определяется как

$$n(\text{O}_3) = \frac{k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2) \frac{n(\text{O}_2) J_2}{n(\text{O}_3) J_2 + a_5 n(\text{OH}) + b_3 n(\text{NO}_2)}}{k_3 n(\text{O}_3)} \quad (78c)$$

Откуда следует, что корректирующий множитель для J_3 (см. (15) и (16)) может быть записан как

$$A = \frac{a_5 n(\text{OH}) + b_3 n(\text{NO}_2)}{k_3 n(\text{O}_3)} \quad (79)$$

Из таблицы V видно, что такой же эффект получается и для соотношения $n(\text{OH})/n(\text{NO}_2)$ порядка 10^{-1} . Например, если между 35 км и 40 км концентрация озона порядка 10^{12} см^{-3} , тогда концентрации OH радикалов от $5 \cdot 10^7$ до 10^8 см^{-3} окажут такое же действие, как и концентрации NO_2 в диапазоне от $5 \cdot 10^8$ до 10^9 см^{-3} .

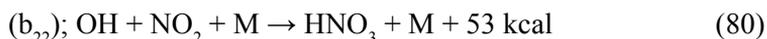
Табл. IV. Отношение $v(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ в стратосфере

Altitude (km)	Solar zenith angle	
	sec $\chi = 1$	sec $\chi = 2$
15	0.9 ⁽¹⁾	0.95 ⁽¹⁾
20	2.7	2.9
25	3.6	3.8
30	3.6 ⁽²⁾	3.7 ⁽²⁾
35	2.7	2.7
40	0.6	0.9
45	8.9×10^{-2}	1.4×10^{-1}

(1) only effect of J_{NO_2} alone

(2) also effect of $b_3 n(0)$

В озоносфере можно рассматривать различные реакции с оксидами азота (см. Nicolet, 1965, 1971; Johnston, 1971). Среди возможных реакций-ассоциация трех тел, приводящая к образованию азотистой и азотной кислот,



– важная реакция, для которой константа скорости, b_{22} , для 300 °K (Simonaitis and Hecklen, 1971)

$$b_{22} = 1,3 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (81a)$$

для $\text{M} = \text{He}$, или

$$b_{22} = 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (81b)$$

для $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$.

Табл. V. Численные значения $\frac{a_5}{k_3} \frac{n(\text{OH})}{n(\text{O}_3)} + \frac{b_{3b}}{k_3} \frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{O}_3)}$

Altitude (km)	a_5/k_3	b_{3b}/k_3
15	9.6×10^4	6.1×10^3
20	6.8	4.6
25	4.9	3.5
30	3.6	2.7
35	2.0	1.7
40	1.2	1.1
45	1.0	1.0
50	1.0	1.0

При $b_{22} = 5 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \text{сек}^{-1}$ для N_2 и O_2 время жизни OH в нижней стратосфере будет очень коротким, если нет процесса реформирования OH . На самом деле он есть,



с константой скорости, которая согласно Hussain and Norrish (1963), будет порядка

$$b_{27} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1} \quad (83)$$

Возможность обратного образования OH из HNO_3 – это фотодиссоциация (см. Leighton, 1961)



Другая реакция



является медленной, и по данным Morris and Niki (19,71) ее константа скорости составляет менее, чем $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. с. Таким образом, представляется вероятным, что дифференциальное уравнение для концентрации HNO_3 может быть записано как

$$\frac{dn(\text{HNO}_3)}{dt} + n(\text{HNO}_3)[J_{\text{HNO}_3} + b_{27} n(\text{OH}) + b_{28} n(\text{O})] = b_{22} n(\text{OH})n(\text{NO}_2)n(\text{M}) \quad (86)$$

Для ночных условий оно превращается в

$$\frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{NO}_2)} < \frac{b_{22}n(\text{M})}{..b_{27}} \approx 10^2 \quad (87a)$$

на 15–20 км. Однако, согласно расчётам, основанным на уравнении (67b), гидроксильные радикалы исчезают в нижней термосфере после захода солнца, и, следовательно, ночное равновесие не может быть достигнуто для соотношения $n(\text{HNO}_3)/n(\text{NO}_2)$. Таким образом, процесс фотодиссоциации (84) не может быть исключён как эффективный процесс потери HNO_3 в нижней стратосфере, так как J_{HNO_3} может быть больше, чем 10^{-7} сек^{-1} . Фоторавновесные условия, которые, возможно, и не проявляются в нижней стратосфере, приводят к выражению

$$\frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{NO}_2)} = \frac{n(\text{OH})b_{22}n(\text{M})}{J_{\text{NO}_2} + b_{27}n(\text{OH})} \quad (87b)$$

Ещё раз скажем, что необходимы точные значения параметров для определения теоретического отношения $n(\text{HNO}_3)/n(\text{NO}_2)$. Результаты наблюдений показывают, что относительное содержание HNO_3 в нижней стратосфере составляет не менее, чем 10^{-9} (по Murcray et. 1969; Rhine et al., 1969) и что относительное содержание NO_2 менее, чем $3 \cdot 10^{-8}$ (Ackerman and Frim, 1969).

Таким образом, кажется, что радикалы OH участвуют не только в реакциях с соединениями водорода (рис. 7), но также зависят от соединений

азота. Равновесное значение для $n(\text{OH})$ в нижней стратосфере могло бы в первом приближении (Рис. 10) выглядеть так,

$$n(\text{OH}) = \frac{a^* n^*(\text{O})[n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{HNO}_3)]_{\text{HNO}_3}}{a_{3g} n(\text{CH}_4) + b_{22} n(\text{M})n(\text{O}_2) + a_{17} n(\text{HO}_2)} \quad (88a)$$

или в упрощённой форме, как

$$n(\text{OH}) = \frac{a^* n^*(\text{O})[n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})]}{b_{22} n(\text{M})n(\text{O}_2)} \quad (88b)$$

для высот 15–25 км, если нет эффективного процесса фотодиссоциации азотной кислоты. Из уравнения (88b) можно определить, что при $n(\text{NO}_2) = 4 \cdot 10^{-9} n(\text{M})$, концентрация OH будет только 10^4 – 10^5 см^{-3} в нижней части (15–20 км) стратосферы.

Таблица III с показывает различные концентрации радикалов OH , которые получаются в соответствии с учтённым процессом потери; фактор около 100 может быть задействован при 15 км и уменьшен до менее чем 10 при 2 км.

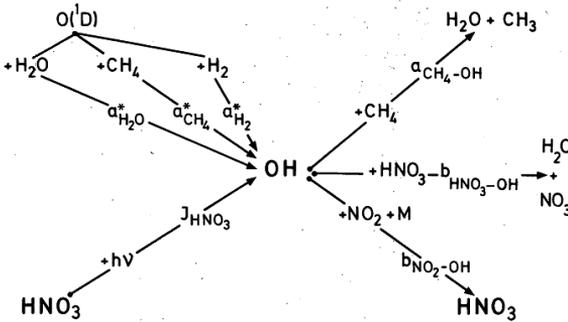


Рис. 10. Основные реакции радикала OH над тропопаузой в нижней стратосфере

Следовательно, если нет активного процесса фотодиссоциации азотной кислоты между 15 и 20 км, то концентрации OH будут относительно низкими. Результаты, приведённые в таблице IIIс, показывают, что существует расхождение с результатами McConnell et al. (1971); их рассчитанный профиль OH указывает на практически постоянное

значение OH от уровня земли до 20 км. Такие различия показывают, что необходим тщательный анализ всех аэрономических процессов в нижних слоях стратосферы, прежде чем пытаться сделать окончательный вывод.

Табл. IIIс. Концентрации OH в нижней стратосфере

Altitude (km)	Table IIIa (NO_2)	Table IIIb (CH_4)	Effect of HNO_3
15	(1 ± 0.3) to $(3 \pm 1) \times 10^6$	$(4 \pm 2) \times 10^5$	$(4 \pm 2) \times 10^4$
20	(2 ± 0.5) to $(6 \pm 2) \times 10^6$	$(2 \pm 1) \times 10^6$	$(1 \pm 0.5) \times 10^5$
25	(3 ± 0.6) to $(8 \pm 2) \times 10^6$	$(6 \pm 2) \times 10^6$	$(1 \pm 0.6) \times 10^6$

Присутствие оксидов азота в стратосфере может быть связано с переносом NO из мезосферы вниз. В мезосфере концентрация оксидов азота зависит от скорости фотодиссоциации JNO, которая связана с процессом преддиссоциации. Для нулевой оптической толщины $JNO = 5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, и её значение быстро уменьшается в мезосфере, поскольку поглощение зависит от структуры полос Шумана-Рунге молекулярного кислорода (10-0) и (9-0) и δ полосы (1-0) оксида азота (Рис.11). Дифференциальное уравнение, для концентрации оксида азота в мезосфере имеет вид

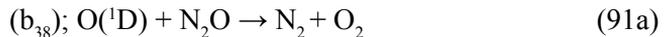
$$\frac{\partial n(\text{NO})}{\partial t} + n(\text{NO}) J_{\text{NO}} + \frac{\partial}{\partial z} [n(\text{NO})w_{\text{NO}}] = 0 \quad (89)$$

На стратопause наблюдается фотохимическое равновесие (Hays and Olivero, 1970); основным процессом образования окиси углерода является фотодиссоциация диоксида углерода и основной процесс потерь – это реакция CO с радикалами OH, так как транспорт слишком медленный. Вместо (108a) фотохимические условия можно рассматривать в стратосфере, т.к. JNO там очень мало

$$\frac{\partial n(\text{NO})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} [n(\text{NO})w_{\text{NO}}] = 0 \quad (90)$$

Наблюдательные значения концентрации NO (Pontano and Hale, 1970) порядка 10^9 см^{-3} в стратопause больше теоретических значений, полученных Strobel (1972) [$10^6 < n(\text{NO}) < 10^7 \text{ см}^{-3}$], а также больше, чем полученное из относительного распределения [$n(\text{NO}) \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$], если $[n(\text{NO}_2) + n(\text{NO})]/n(\text{M}) = 3 \cdot 10^{-9}$ в тропопause (Nicolet, 1965).

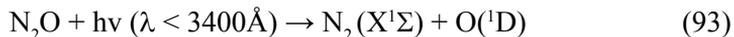
Оксид азота образуется в стратосфере в результате реакции между закисью азота и возбуждённым атомом кислорода в состоянии O(1D) (Nicolet, 1970)



с глобальной константой скорости порядка $2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ (Young et al. 1968) и соотношением $b_{38}/b_{39} \sim 1$ по Greenberg and Heicklen (1970). Таким образом, скорость образования NO определяется выражением

$$\frac{dn(\text{NO})}{dt} = 2 \cdot 10^{-10} n(\text{N}_2\text{O}) n[\text{O}(^1\text{D})] \text{ см}^{-3} \text{сек}^{-1} \quad (92)$$

Поскольку N_2O фотодиссоциирует при $\lambda < 3400 \text{ \AA}$ (Bates and Hayes, 1967), то это приводит только к (Nicolet, 1970; Nicolet, Vergison, 1971)



В стратосфере вертикальное распределение закиси азота, которая не образует NO путём фотодиссоциации, быстро уменьшается с высотой в соответствии с дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial n(\text{N}_2\text{O})}{\partial t} + \text{div}[n(\text{N}_2\text{O}) w_{\text{N}_2\text{O}}] + n(\text{N}_2\text{O}) J_{\text{N}_2\text{O}} = 0 \quad (94)$$

Примеры вертикального распределения закиси азота при относительном содержании $2,5 \cdot 10^{-7}$ в тропопаузе показаны на рис. 12. Ясно, что распределение зависит от принятых коэффициентов турбулентной диффузии (Nicolet and Vergison, 1971; McElroy and McDonnell, 1971). Измерения в стратосфере Schütz et al. (1970) и Goldman et al. (1970) указывают, что необходимы дополнительные наблюдения для определения стратосферного распределения N_2O по широте и высоте.

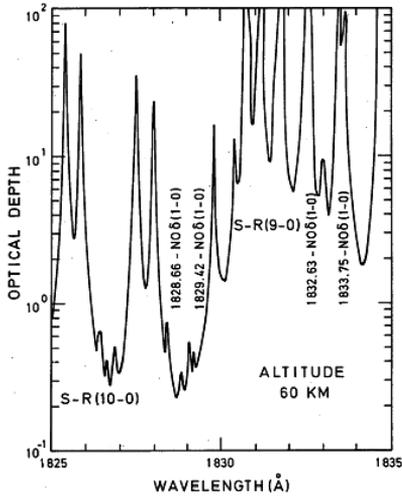


Рис. 11. На δ -полосы оксида азота в мезосфере накладываются полосы Шумана-Рунге молекулярного кислорода, что и определяет коэффициент фотодиссоциации

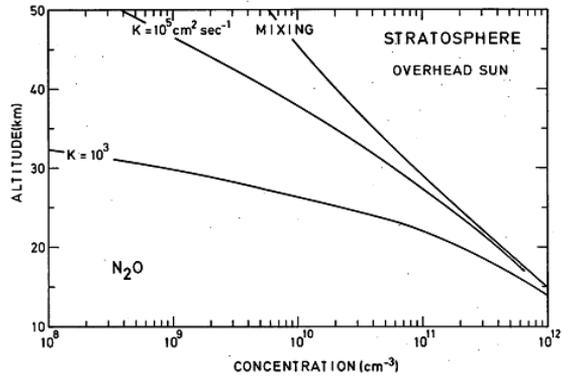


Рис. 12. Вертикальные распределения концентрации закиси азота в стратосфере при различных коэффициентах турбулентной диффузии: $K = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $K = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ и перемешивание

Тем не менее, можно считать (Nicolet and Vergison, 1970), что стратосферная скорость образования оксида азота, P_n , имеет порядок

$$P_n(\text{NO}) = (1,5 \pm 1) \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (95)$$

т.е. тот же порядок величины, что и вклад 500 сверхзвуковых транспортных самолётов.

Наконец, дифференциальное уравнение, относящееся к изменению содержания оксида азота в стратосфере, имеет вид

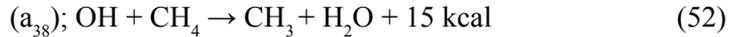
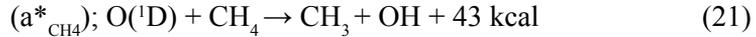
$$\frac{\partial n(\text{NO})}{\partial t} + \text{div}[n(\text{NO}) w_{\text{NO}}] + \text{div}[n(\text{HNO}_3) w_{\text{HNO}_3}] = P(\text{NO}) \quad (96)$$

где $P(\text{NO})$ задаётся формулой (92). Нисходящий перенос азотной кислоты из стратосферы в тропосферу можно рассматривать как процесс разрушения стратосферных оксидов азота. Таким образом, особое внимание следует уделить атмосферным условиям, связанным с тропопаузой и её множественной структурой. Обмен между тропосферой и стратосферой должен быть изучен на различных широтах.

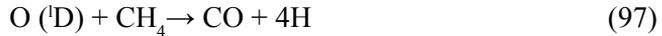
V. CO и CH₄ в стратосфере

Метан, который является постоянной составляющей тропосферы, имеет непрерывные источники на уровне земли. Он диссоциирует под действием ультрафиолетового излучения в мезосфере и в процессах окисления в стратосфере (Nicolet, 1971)

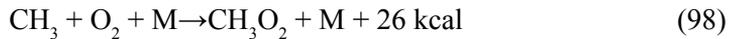
Диссоциативные реакции в стратосфере такие



В нижней стратосфере CO фотодиссоциирует с очень низкой скоростью. В верхней стратосфере скорость его образования составляет не менее 10^3 молекул CO см⁻³сек⁻¹. В нижней стратосфере процесс фотодиссоциации менее важен, чем процесс окисления (21) который может быть рассмотрен следующим образом:

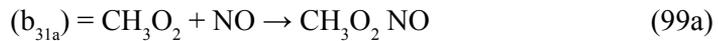


Метилвые радикалы, которые образуются в результате реакций (21) и (52) реагируют с молекулярным кислородом

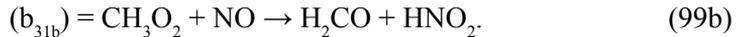


с константой скорости порядка 10^{-31} см⁶сек⁻¹ при комнатной температуре (Heicklen, 1968; Spicer et al., 1972).

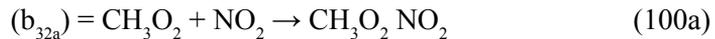
Метилперокси радикал реагирует с окислами азота



или



Скорость образования метилпероксинитрита примерно в 1,5 раза превышает скорость образования формальдегида и азотистой кислоты. Аналогичным образом реакции с NO₂ такие



или



Здесь скорость образования формальдегида и азотной кислоты примерно в 3 раза превышает скорость образования метилпероксинитрата. Нет никаких доказательств реакции между CH₃O₂ и NO, дающей CH₃O и NO₂ (Spicer et al., 1972).

Наконец, фотохимия формальдегида (McGuigg and Calvert, 1969) указывает, что протекают два различных первичных процесса фотодиссоциации



и



которые приводят к образованию СО и НСО. Следует отметить, что фотодиссоциация формальдегида приводит к образованию молекулярного водорода в стратосфере.

Коэффициент фотодиссоциации J_{H-HCO} получен на основе недавно опубликованных сечений (Calvert et al., 1972). Для получения атомов водорода и формильных радикалов коэффициент фотодиссоциации

$$J_{H-HCO} = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1} \quad (101b)$$

при нулевой оптической толщине. Аналогичным образом, коэффициент фотодиссоциации при образовании молекулярного водорода и окиси углерода, J_{H_2-CO}

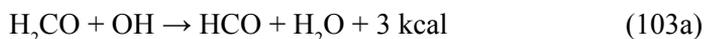
$$J_{H_2-CO} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}. \quad (102b)$$

В таблице VI приведены коэффициенты фотодиссоциации на трех высотах в нижней стратосфере и зенитных углах солнца между 0 и 60°. Таким образом, полный коэффициент фотодиссоциации H_2CO в нижней стратосфере равен $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Табл. VI. Коэффициент фотодиссоциации формальдегида (сек⁻¹)

Altitude (km)	H - HCO and H ₂ - CO	H - HCO	H ₂ - CO
15	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(8.5 \pm 0.7) \times 10^{-5}$
20	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$(9.5 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
25	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(4.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$

Быстрая реакция такая как



с константой скорости (Morris and Niki, 1971)

$$a_{OH-CH_2O} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1} \quad (103b)$$

кажется менее важным процессом в нижних слоях стратосферы, чем прямой процесс фотодиссоциации; для этого требуются концентрации OH выше, чем 10^7 cm^{-3} , чтобы конкурировать с фотодиссоциацией с коэффициентом J_{H_2CO} , который в нижней стратосфере имеет порядок $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Таким образом, с учётом (98) и (101) можно считать, что окисление метана приводит к образованию окиси углерода (97 с одновременным образованием формальдегида и азотной кислоты. Образование формальдегида $P(CH_2O)$ определяется выражением

$$P(CH_2O) = \frac{0.4b_{21}n(NO) + 0.75b_{22}n(NO_2)}{b_{21}n(NO) + b_{22}n(NO_2)} [a_{CH_4}^* n^*(O) + a_{38} n(OH)] n(CH_4) \quad (103b)$$

$$\approx \frac{1}{2} [a_{CH_4}^* n^*(O) + a_{38} n(OH)] n(CH_4).$$

Из (101), (102) and (103), имеем

$$n(\text{CH}_2\text{O}) \approx \frac{[a_{\text{CH}_4}^* n^*(\text{O}) + a_{28} n(\text{OH})]n(\text{CH}_4)}{2[\text{H-НСO} +]_{\text{H}_2\text{-НСO}} + 1.5 \cdot 10^{-11} n(\text{OH})} \quad (104a)$$

а в нижней стратосфере – упрощённое уравнение

$$n(\text{CH}_2\text{O}) \leq \frac{a^* n^*(\text{O})n(\text{CH}_4)}{2]_{\text{H}_2\text{СО}}} \quad (104b)$$

так как $n(\text{OH})$ может иметь тот же порядок величины, что и $n^*(\text{O})$.

При относительном содержании метана CH_4 порядка 1,5 ppmv на высотах от 15 до 25 км концентрации CH_2O могут достигать следующих фотохимически равновесных значений: $(2 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ на 15 км, $(9 \pm 5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ на 20 км и $(1 \pm 0,5) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ на высоте 25 км. Такие концентрации должны привести к образованию молекул H_2 со скоростью порядка $10^3 \text{ см}^{-3}\text{сек}^{-1}$ вблизи 20 км. Реакция (101a) может также приводить к образованию атомов водорода со скоростью около $10^3 \text{ см}^{-3}\text{сек}^{-1}$ около 20 км, что соответствует косвенному образованию радикалов HO_2 . Таким же образом формильный радикал прямым образом вступает в реакцию с O_2 или косвенно, путём фотодиссоциации, образует гидропероксильные радикалы в стратосфере. Дополнительный источник азотной кислоты, который ранее не рассматривался, даётся выражением.

$$P(\text{HNO}_3) = \frac{0.75b_{22}n(\text{NO}_2)}{b_{21}n(\text{NO}) + b_{22}n(\text{NO}_2)} [a_{\text{CH}_4}^* n^*(\text{O}) + a_{28} n(\text{OH})]n(\text{CH}_4) \quad (105)$$

Такой источник увеличивается при увеличении концентраций NO_2 и O_3 . Схема реакции на рис. 14 показывает относительную важность процесса (105).

Чтобы определить важность реакции (97) в образовании CO , необходимо знать вертикальное распределение CH_4 во всей стратосфере. Измерения, сделанные в стратосфере Vainbridge и Heidt (1966), указывают, что перенос метана $\text{FK}(\text{CH}_4)$ через тропопаузу даётся выражением

$$\text{FK}(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4)K \left[\frac{1}{\text{H}_{\text{CH}_4}} + \frac{1}{\text{H}_M} \right] \quad (106)$$

где K – коэффициент турбулентной диффузии, H_{CH_4} и H_M – шкалы высот CH_4 и атмосферы, соответственно, и соответствуют потоку турбулентной диффузии около $5 \cdot 10^9$ молекул $\text{CH}_4 \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$. Рис. 13. Вертикальное распределение концентрации метана в стратосфера для 2 зенитных углов Солнца (0° и 60°) и 2-х коэффициентов турбулентной диффузии: $K = 10^3 \text{ см}^2\text{сек}^{-1}$ и $10^4 \text{ см}^2\text{сек}^{-1}$ в сравнении с перемешиванием.

Такой транспорт эквивалентен стратосферному образованию $5 \cdot 10^9$ молекул окиси углерода, а также приводит к добавлению $10^{10} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ молекул водяного пара в стратосферу. Такое дополнение не сильно отличается от искусственного выброса от 500 стратосферных самолётов.

Однако вертикальный поток примерно $5 \cdot 10^9$ молекул $\text{CH}_4 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответствует среднему коэффициенту турбулентной диффузии $2 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. что привело бы к уменьшению примерно в 1000 раз относительного содержания метана от тропопаузы до стратоплаузы. Примеры (рис. 13) вертикального распределения метана в стратосфере показывают важные различия для двух типичных значений среднего коэффициента турбулентной диффузии $K = 10^3$ и $10^4 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Первый результат наблюдений (Scholz et al, 1970) приводит к величине $\leq 5 \cdot 10^{-8}$ для относительного содержания CH_4 в тропопаузе, что соответствует $K < 10^4 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, но второй анализ (Ehhalt et al. 1972), приводящий к относительному содержанию CH_4 $2,5 \cdot 10^{-7}$, требует коэффициента турбулентной диффузии около $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$.

Если мы примем этот последний результат, мы должны предположить, что высота однородной атмосферы h для относительного содержания CH_4 не менее 20 км. Другими словами, (см. 106) если то, что дано Bainbridge and Heidt (1966) для их второго профиля между 15 и 24 км, продлить до 50 км, относительное содержание CH_4 на высотах от 15 км до 50 км уменьшится от его значения в тропопаузе на 20%, как указал Ehhalt et al. в 1972 г. Но такое довольно высокое относительное содержание в стратоплаузе требует среднего коэффициента турбулентной диффузии для всей стратосферы более $10^4 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Такое высокое значение указывает на необходимость новых результатов наблюдений.

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{H_{\text{CH}_4}} + \frac{1}{H_M} = \frac{1}{2.2 \cdot 10^6} \quad (107)$$

Что касается монооксида углерода, то общее уравнение для его вертикального распределения в стратосфере должно быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial n(\text{CO})}{\partial t} + \text{div} [n(\text{CO}) w_{\text{CO}}] + a_{36} n(\text{OH}) n(\text{CO}) = n(\text{CO}_2) J_{\text{CO}_2} + n(\text{CH}_4) [a^* n^*(\text{O}) + a_{38} n(\text{OH})] \quad (108a)$$

На стратоплаузе наблюдается фотохимическое равновесие (Hays and Olivero, 1970); основным процессом образования окиси углерода является фотодиссоциация диоксида углерода и основной процесс потерь – это реакция CO с радикалами OH , так как транспорт слишком медленный. Вместо (108a) фотохимические условия можно рассматривать следующим образом

$$n(\text{CO}_2) J_{\text{CO}_2} = a_{36} n(\text{OH}) n(\text{CO}) \quad (108b)$$

В большей части стратосферы образование CO происходит за счёт процесса окисления метана возбуждёнными атомами кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ и реакция OH с метаном. Однако в нижних слоях стратосферы диссоциативная реакция CH_4 с $\text{O}(^1\text{D})$ – очень медленный процесс и ниже 25 км реакция между OH и CH_4 является основным процессом даже при малых концентрациях гидроксильного радикала.

В нижних слоях стратосферы наблюдается уменьшение угарного газа (Seiler and Junge, 1969). Это соответствует очень быстрому снижению относительного содержания выше тропопаузы (Seiler, Warneck, 1972) от тропосферной величины $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ до порядка $4 \cdot 10^{-8}$. Такие результаты (Junge et al. 1970); Seiler and Warneck, 1972) показывают, что отношение смеси уменьшается на 1/е его тропопаузной величины примерно через 1 км. Таким образом

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{M})} = \frac{n_{\text{tr}}(\text{CO})}{n_{\text{tr}}(\text{M})} e^{-\frac{z}{h}} = \frac{n_{\text{tr}}(\text{CO}) e^{-\frac{z}{H_1}}}{n(\text{CO}) e^{-\frac{z}{H}}} \quad (109)$$

$$c \frac{1}{h} = \frac{1}{H_1} - \frac{1}{H} = \frac{1}{10^5} \quad (110)$$

В этой переходной области транспорт приводит к

$$F_{\text{CO}} = n_{\text{tr}}(\text{CO}) w(\text{CO}) = n(\text{CO}) K \left(\frac{1}{H_1} - \frac{1}{H} \right) \quad (111a)$$

и с учетом (110)

$$F_{\text{CO}} = n_{\text{tr}}(\text{CO}) \frac{K}{10^5} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (111b)$$

При $n_{\text{tr}}(\text{CO}) = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ в тропопаузе (≤ 9 км) вертикальный поток молекул CO выше тропопаузы

$$F_{\text{CO}} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ K cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (111c)$$

и может быть

$$F_{\text{CO}} \geq 5 \cdot 10^{10} \text{ K cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (111d)$$

если коэффициент турбулентной диффузии не меньше, чем $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ сек}^{-1}$.

Если молекулы CO, которые инжектируются в соответствии с (111d), удаляются окислением CO с помощью OH (Pressman, Warneck, 1970; Hesstvedt, 1970), то для этого необходима скорость образования OH, соответствующая более 10^5 OH радикалов $\cdot \text{cm}^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

Кроме того, если диффузионный восходящий поток молекул CO за счёт турбулентной диффузии (111a) соответствует окислению CO посредством OH, мы может написать

$$n(\text{CO}) K \left(\frac{1}{H_1} - \frac{1}{H} \right) = n(\text{CO}) a_{36} n(\text{OH}) H_1 \quad (112)$$

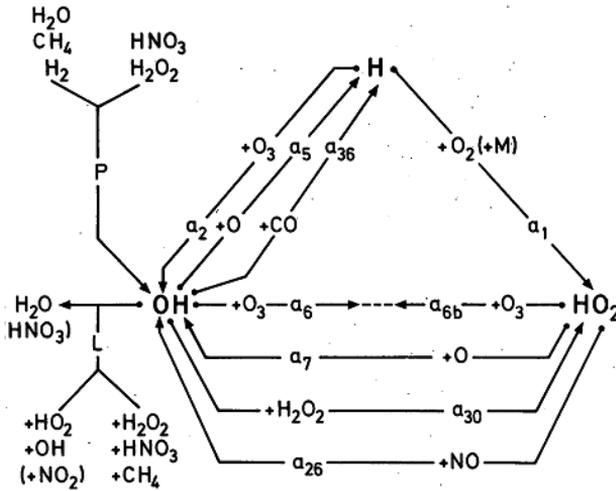


Рис. 14. Цикл водяных паров в стратосфере

Уравнение (112) с $K = 3 \cdot 10^3$ и $H1 \approx 1$ км, приводит к $n(\text{OH}) > 10^6 \text{ см}^{-3}$ (Seiler and Warneck, 1972). Такое значение очень велико для реакции между OH и CH_4 . С концентрацией около 10^{-2} атомов $\text{O}(1D)$ на высоте 10 км, как указывает McConn'ell et al. (1971), трудно получить более $5 \cdot 10^2$ молекул $\text{OH} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ и достичь концентрации 10^6 молекул $\text{OH} \cdot \text{см}^{-3}$ на высоте 10 км. Процесс потери по реакции между OH и CH_4 , достигает скорости примерно $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$.

В заключение отметим, что аэрономические условия (рис. 14) разные в нижней и верхней стратосфере. Соотношение концентраций гидроксильных и гидропероксильных радикалов зависит от реакций с атомами кислорода в верхней стратосфере, но связано с концентрациями оксида углерода и оксида азота в нижних слоях стратосферы. Кроме того, диссоциация и повторное образование водяного пара связано с присутствием CH_4 и H_2 и их вертикальным распределением в нижней стратосфере. С другой стороны, концентрация оксидов азота зависит не только от вертикального переноса из или в стратосферу NO и NO_2 , но также от образования азотной кислоты, процессов её диссоциации и, наконец, от её транспортировки вниз в тропосферу.

Литература

1. Askerman, M., Ультрафиолетовое солнечное излучение, связанное с мезосферными процессами, в Мезосферные модели и связанные с ними эксперименты, Reidel Publ. Cy.: Dordrecht, pp.149–159, 1971.
2. Askerman, M. and Frimout, D. Измерение стратосферного поглощения солнечной радиации на 3,05 и 3,70 мкм, Вуй. 'Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc., 55, 948, 1969.

3. Ackerman, M. and Frimout, D and Pastiels, R., Новые измерения ультрафиолетового солнечного потока при 2000 Å с помощью аэростатного прибора в Новые методы космической астрономии, Reidel Publ. Cy, , Dordrecht, pp. 251-253, 1971.
4. Bainbridge, A.E. and Heidt, L.E., Измерения метана в тропосфере и нижней стратосфере, Tellus, 18, 221, 1966.
5. Bates, D.R. and Hays, P.B., Атмосферные окислы азота, Plan. Space Sc., L5, 189, 1967.
6. Bates, D.R. and Nicolet, M., Фотохимия паров воды, J. Geophys. Res., 55, 301, 1950.
7. Breen, J.E. and Glass, G.P., Константы скорости некоторых реакций с участием гидроксила, J. Chem. Phys., 52, 1082, 1970.
8. Cadle, R.D., Атмосферное время жизни O(1D), Disc. Faraday Soc., 37, 66, 1964.
9. Caldwell, J. and Back, R.A., Комбинированные реакции гидроксильных радикалов при импульсном фотолизе водяного пара, Trans. Faraday Soc., 61, 1939, 1965.
10. Calvert, J.G., Alistair Kerr, J. ,deMerian, K.L. and McQuigg, R.D., Фотолиз формальдегида как источник водорода в нижних слоях атмосферы, Science, 175, 751, 1972.
11. Chapman, S., Теория озона верхней атмосферы, Memoirs Roy. Met. Soc., 3, 103, 1930.
12. Chapman, S., Фотохимия атмосферного кислорода, Reports Prog. Phys., 92, 1943.
13. Clyne, M.A.A. and Thrush, B.A., Скорости элементарных процессов в цепной реакции между водородом и кислородом I. Реакции атомов кислорода, Proc. Roy. Soc., A275, 544, 1963a.
14. Clyne, M.A.A. and Thrush, B.A., Кинетика реакции атомов водорода с молекулярным кислородом, Proc. Roy. Soc., A275, 559, 1963b.
15. Clyne, M.A.A., McKenney, D.J. and Thrush, B.A., Скорость реакции соединения атомов кислорода с молекулами кислорода, Trans. Faraday Soc., 61, 2701, 1965.
16. Clyne, M.A.A., Thrush, B.A. and Wayne, R.P., Кинетика хемилюминесцентной реакции между оксидом азота и озоном, Trans. Faraday Soc., 60, 359, 1964.
17. Crutzen, P.J., Влияние оксидов азота на содержание атмосферного озона, Quart. J. Roy. Met. Soc., 96, 320, 1970i
18. Davis, D.D., Личное сообщение (1972).
19. Dixon-Lewis, G. and Williams, A., Роль гидропероксила в водородно - кислородном пламени, Nature, _196, 1309, 1962.
20. Dixon-Lewis, G., Wilson, W.E. and Westenberg, A.A., Изучение кинетики гидроксильных радикалов методом количественной ЭПР, J. Chem. Phys., 44, 2877, 1966

21. Demore, W.D., Новый механизм катализируемого OH цепного разложения озона, *J. Chem. Phys.*, 46, 813, 1967.

22. Demore, W.D., Эффективность тушения D) по сравнению с другими газами, *J. Chem. Phys.*, 52, 4309, 1970.

23. Demore, W.D. and Raper, O.F., Первичные процессы фотолиза озона, *J. Chem. Phys.*, 44, 1780, 1966.

24. Ditchburn, R.W. and Young, P.A., Поглощение молекулярного кислорода между 1850 и 2500 Å, *J. Atm. Terr. Phys.*, 24, 127.

25. Donovan, R.J., Husain, D. and Kirsch, L.J., Реакции атомов кислорода, Часть II. Данные об относительной скорости тушения O(21D2) с использованием радикала OH в качестве спектроскопического маркера, *Chem. Phys. Letters*, 16, 488, 1970.

26. Donovan, R.J., Husain, D., and Kirsch, L.J., Константа скорости реакции $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ ($M = He, Ar$ и Kr), *Trans. Faraday Soc.*, 66 2551, 1970.

27. Dutsch, H.U., Фотохимия стратосферного озона, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 94, 483, 1968.

28. Foner, S.N. and Hudson, R.L., Масс-спектрометрия свободного радикала HO₂, *J1 Chem. Phys.*, 36, 2681, 1962.

29. Gray, D., Lissi, E. and Hecklen, J., Реакция H₂O₂ с NO₂ и NO, to be published 1972.

30. Greenberg, R.I. and H, J., Реакция O(1D) с N₂O, *Int. J. Chem. Phys.*, 2, 185, 1970.

31. Goldman, A., Murcray, D.G., Murcray, F.H., Williams, W.J., Kyle, T.G. and Brooks, J.N., Обилие N₂O в атмосфере между 4,5 и 13,5 км, *J. Opt. Soc. Amer.*, 60, 1466, 1970.

32. Greiner, N.R., Кинетика гидроксильных радикалов методом кинетической спектроскопии. III. Реакции с H₂O₂ в диапазоне 300–450 °K, *J. Phys. Chem.*, 72, 406, 1968.

33. Geiner, N.R., Кинетика гидроксильных радикалов методом кинетической спектроскопии, V. Реакции с H₂ и CO в диапазоне 300–500 °K, *J. Chem. Phys.*, 51, 5049, 1969.

34. Geiner, N.R., Кинетика гидроксильных радикалов методом кинетической спектроскопии, VI. Реакции с алканами в диапазоне 300–500 °K, *J. Chem. Phys.*, 53, 1070, 1970.

35. Hampson, J., Фотохимическое поведение озонового слоя, Техническая записка 1627, Canadian Arm. Res. and Dev. Establishment, 1964.

36. Hasson, V. and Nichols, Абсолютные спектральные измерения молекулярного кислорода от 2640–1920 Å, II Континуальные измерения 2430–1920 Å, *J. Phys.*, B, 4, 1789, 1971.

37. Hays, P.B. and Olivero, J.J., Углекислый газ и монооксид над тропосферой, *Plan. Space Sci.*, 18, 1729, 1970.

38. Hecklen, J., Газофазные реакции алкилперокси и алкоксирадикалов, *Advances in Chemistry Series*, №76, p. 23, 1968.

39. Heicklen N, J., Simonaitis, P., Greenberg, R., Krezenski, D., Goldman, R., LISSI, E., Реакция атомов кислорода O(1D), to be published, 1971.
40. Hestvedt, E., О фотохимии озона в озоновом слое, Geof.Publik, n° 27, 1968.
41. Hestvedt, E., Вертикальное распределение CO вблизи стратопазузы, Nature, 225, 50, 1970.
42. Hilsenrath, E., Измерение озона в мезосфере и стратосфере с помощью ракетного зонда, J. Geophys. Res. , 74, 6873, 1969.
43. Hilsenrath, E., Измерения озона в мезосфере и стратосфере во время двух значительных геофизических событий, J. Atm. Sc., 28, 295, 1971.
44. Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A. and Boyle, J.W., Колебательно возбуждается озон при импульсном радиоллизе и импульсном фотолизе-кислорода. J.Chem.Phys, 48, 2416, 1968.
45. Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A. and Ogren, P.J., Спектр поглощения и кинетика реакции радикала HO2 в газовой фазе, J. Chem. Phys, 56, 4426, 1972.
46. Hussain, D. and Norrish, R.G.W., Образование NO при фотолизе импульсного радиолиза и вспышечного фотолиза кислорода, J. Chem. Phys, 48, 2416, 1968.
47. Hunt, B.G., Фотохимия озона во влажной атмосфере, J. Geophys. Res., 71, 1385, 1966.
48. Jonston, H., Кинетика газофазных реакций нейтральных форм кислорода, Nat. Standard Ref. Data Series, NBS 20, 1968.
49. Jonston, H., Восстановление стратосферного озона оксидными катализаторами азота из выхлопных газов SST, Science, 173, 517, 1971.
50. Jonston, H.S. and Crossby, H.J., Кинетика быстрой газофазной реакции между озоном и оксидом азота, J. Chem. Phys., 22, 689, 1954.
51. Jones, I.T.N, and Wayne, R.P., Фотолиз озона излучением 254-, 313-и 334- нм, J. Chem. Phys., 51, 3617, 1969.
52. Junge, C.E., Seiler, W.' and Warneck, P., Атмосферный бюджет 12CO и 14CO, J. Geophys. Res., 76, 2866, 1971.
53. Kaufman, F., Аэрономические реакции с участием водорода. Обзор последних лабораторных исследований, Ann. Geophys., 20, 106, 1964.
54. Kaufman, F., Нейтральные реакции с участием водорода и других второстепенных компонентов, Canadian J. Chem., 47, 1917, 1969.
55. Kaufman, F. and Kelso, J.R., М-эффект при газофазной рекомбинации O с O2, J. Chem. Phys., 46, 4541, 1967.
56. Klein, F.S. and Herron, J.T., Масс-спектрометрическое исследование реакций атомов O с NO и NO2, J. Chem. Phys., 41, 1285, 1964.
57. Krezenski, D.C., Simonaitis, R. and Heicklen, J., Реакции O(3P) с озоном и карбонилсульфидом, Int. J. Chem. Kinetics, 3, 467, 1971.
58. Krueger, A.J., Ракетные измерения озона над Гавайями, Ann. Geophys., 25, 307, 1969.

59. Langley, K.F. and McGrath, W.D., Ультрафиолетовый фотолиз озона в присутствии водяного пара, *Plan. Space Sc.*, 19, 413, 1971.
60. Larkin, F.S. and Thrush, B.A., Рекомбинация атомов водорода в присутствии атмосферных газов, *Disc. Faraday Soc.*, 37, 112, 1964.
61. Leighton, P.A., Фотохимия загрязнения атмосферного воздуха, Academic Press, New York, 1961. 70.
62. Levy II, H., Нормальная атмосфера: прогнозируются большие концентрации радикалов и формальдегида, *Science*, 173, 141, 1971.
63. Leovy, C.B., Атмосферный озон: Аналитическая модель фотохимии в присутствии водяного пара, *J. Geophys. Res.*, 74, 417, 1969.
64. McConnel, J.C., McElroy, M.B. and Woesy, S.C., Природные источники CO, *Nature*, 233, 187, 1971.
65. McCrumb, J.L. and Kaufman, F., Природные источники CO
66. Кинетика реакции $O + O_3$, Питтсбургский университет, SRCC Report n° 160, 1971.
67. McElroy, M.B. and McConnel, J.C., Закись азота: природный источник стратосферного NO, *J. Atmos. Sc.*, 28, 1095, 1971.
68. McGrath, W.D. and Norrish, R.G.W, Влияние воды на фотолитическое разложение озона, *Nature*, 182, 235, 1958.
69. McGuigg, R.D. and Calvert, J.G., Фотокомпозиция смесей CH_2O , CD_2O , $CHDO$ и CH_2O-CD_2O в свете интенсивных ксеноновых ламп-вспышек, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1590, 1969.
70. Morris, E.D. and Niki, H., Масс-спектрометрическое исследование реакций азотной кислоты с атомами O и H, *J. Phys. Chem.*, 75, 3193, 1971.
71. Morris, E.D. and Niki, H., Масс-спектрометрическое исследование реакции гидроксильного радикала с формальдегидом, *J. Chem. Phys.*, 55, 1991, 1971.
72. Morris, E.D. and Niki, H., Реакционная способность гидроксильных радикалов с олефинами, *J. Phys. Chem.*, 75, 3640, 1971.
73. Mulcany, M.F.R. and Williams, D.J., Кинетика соединения атомов кислорода с молекулами кислорода, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 59, 1968.
74. Mulcany, M.F.R. and Smith, R.H., Реакции OH - радикалов в системах $H - NO_2$ и $H - NO_2 - CO$, *J. Chem. Phys.*, 54, 5215, 1971.
75. Murcra, D.R., Kyle, T.G., Murcra, F.H. and Williams, W.J., Присутствие HNO_3 в верхних слоях атмосферы, *J. Opt. Soc. Amer.*, 59, 1131, 1969.
76. Nicolet, M., Оксиды азота в хемосфере, *J. Geophys. Res.*, 70, 679, 1965.
77. Nicolet, M., Реакции озона и водорода, *Ann. Géophys.*, 26, 531, 1970a.
78. Nicolet, M., Аэрономические реакции водорода и озона, *Aeronomica Acta A-79*, 1970b и в мезосферных моделях и связанных с ними экспериментах, *Reidel Publ. Co. Dordrecht*, pp. 1-51, 1971.
79. Nicolet, M., Фотохимия озона в стратосфере с участием оксидов азота и соединений водорода, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc.*, 57, 935, 1971.
80. Nicolet, M., О стратосфере, *Aeronomica Acta A 91*, 1971.

81. Nicolet, M. et VERGISON, E., Оксиды азота в стратосфере, *Aeronomica . Acta A J* 90, 1971.
82. Niki, H., Реакция атомов O(3P) с формальдегидом, *J. Chem. Phys.*, 45, 2330, 1966.
83. Niki, H., Daby, E. and Weinstock, B., Реакция атомарного кислорода с метильными радикалами, *J. Chem. Phys.*, 48, 5729, 1969.
84. Noxon, J.F., Оптическое излучение от O(1D) и O₂ (b1 Σg) в ультрафиолетовом диапазоне при фотолизе O₂ и CO₂, *J. Chem. Phys.*, 52, 1852, 1970.
85. Ogawa, M., Поперечные сечения поглощения O₂ и CO₂ континуумов и дальних УФ-областей, *J. Chem. Phys.*, 54, 2550, 1971.
86. Paraskevopoulos, G. and Cveranovic, R.J., Конкурентные реакции возбужденных атомов кислорода, O(1D), *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 7572, 1969.
87. Paraskevopoulos, G. and Cveranovic, R.J., Относительная скорость реакции O(1D 2) с H₂O, *Chem. Phys. Letters*, 9, 603, 1971.
88. Paukert, T.T., Спектры и кинетика гидропероксильного свободного радикала в газовой фазе, Калифорнийский университет, Беркли, UCRL-19109, 1969.
89. Phillips, L.F. and Schiff, H.I., Реакции атомов водорода с диоксидом азота и озоном, *J. Chem. Phys.*, 37, 1233, 1962.
90. Pontano, V.A. and Hale, L.C., Измерения ионизируемой составляющей низкой ионосферы с использованием источника Лаймана- и тупого зонда, *Space Research*, 10, 208, 1970.
91. Pressman, J.A. and Warneck, P., Стратосфера как химический поглотитель окиси углерода, *J. Atmos. Sc.*, 27, 155, 1970.
92. Randhava, J.S., Вертикальное распределение озона вблизи экватора, *J. Geophys. Res.*, 76, 8139, 1971.
93. RHINE, P.E., TUBBS, L.D. and WILLIAMS, D., Пары азотной кислоты выше 19 км в атмосфере земли, *Applied Optics*, 8, 1500, 1969.
94. Roney, P.L., On the influence of water vapour on the distribution of stratospheric ozone, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 27, 1177, 1965. (SCEP) Влияние человека на глобальную окружающую среду, Доклад о глобальной окружающей среде, MIT Press, Cambridge, Mass., 1970.
95. Schief, H.I., Реакции с участием азота и кислорода, *Ann. Geophys.*, 20, 115, 1964.
96. Scholz, T.G., Ehhalt, D.H., Heidt, L.E., Martell, E.A., Концентрации водяного пара, молекулярного водорода, метана и трития вблизи стратосферы, *J. Geophys. Res.*, 75, 3049, 1970.
97. Schutz, K., Junge, C., Beck, B. and Albrecjt, B., Исследования атмосферного N₂O, *J. Geophys. Res.*, 75, 2230, 1970.
98. Seiler, W. and Junge, C., Снижение коэффициента смешивания монооксида углерода выше полярной тропосферы, *Tellus*, 21, 447, 1969.
99. Seiler, W. and Warneck, P., Снижение коэффициента перемешивания в тропосфере, *J. Geophys. Res.*, 77, 1972.

100. Shardanand, Поперечные сечения поглощения O_2 и O_4 между 2000 и 2800 Å, *Phys. Rev.*, 186, 5, 1969.

101. Shimazaki, T. and Laird, A.R., Модельный расчёт суточной вариации малых нейтральных составляющих в мезосфере и нижней термосфере с учетом транспортных эффектов, *J. Geophys. Res.*, 75, 3221, 1970.

102. Singer, S.F., Увеличение стратосферного водяного пара из-за деятельности человека, *Nature*, 233, 543, 1971.

103. Simonaitis, R. and Heicklen, J., Кинетика реакции OH с NO_2 , *EOS*, 52, 835, 1971.

104. SMIC, Непреднамеренное изменение климата, Отчёт об исследовании влияния человека на климат, MIT Press, Cambridge, Mass., 1971.

105. Spicer, C.W., Villa, A., Wiebe, H.A. and Heicklen, J., Реакции метилпероксидных радикалов с NO и NO_2 , to be published, 1972.

106. Strobel, D.F., Нечётный азот в мезосфере, *J. Geophys. Res.*, 76, 8384, 1971 and Оксид азота в области D, 1972, to be published

107. Westenberg, A.A. and de Haas, N., Атомно-молекулярная кинетика с использованием ЭПР-детекции. Результаты для $O + OCS$, $O + CS_2$, $O + NO_2$ и $H + C_2H_4$, *J. Chem. Phys.* 50, 707, 1969.

108. Wilson, A.W., Образование озона в стратосфере, в *Метеорологические проблемы стратосферы и мезосферы*, Presses Universitaires Paris, pp. 383–392, 1966.

109. Wilson, W.E. and O'Donovan, J.T., Масс-спектрометрическое исследование, скорость реакции OH с самим собой и с CO , *J. Chem. Phys.*, 47, 5455, 1967

110. Young, R.A., Black, G. and Slanger, T.G., Реакция и дезактивация $O(1D)$, *J. Chem. Phys.*, 49, 4758, 1968.

Крутцен, Пауль

Paul Jozef Crutzen; 3 декабря 1933 года, Амстердам – 28 января 2021 года, Майнц



Крутцен родился 3 декабря 1933 года в Голландии в семье Анны Гурк и Юзефа Крутцена. У него была одна сестра. Крутцен вырос в довольно космополитической атмосфере, наполненной интернациональными идеями и взглядами. Он вырос в бедной семье в оккупированной нацистами Голландии. Когда он учился в начальной школе, шла Вторая мировая война, и ему и его одноклассникам пришлось переехать в новое здание после того, как их школа была захвачена нацистскими войсками. Особенно Крутцену запомнилась последняя зима войны 1944–45 гг. Он написал в своей автобиографии на веб-сайте Нобелевской премии: «В холодную, голодную зиму 1944-45 годов ощу-

щались острая нехватка еды и топлива для отопления в течение нескольких часов в день, что создавало нездоровые гигиенические условия. Многие умерли от голода и болезней, в том числе несколько моих одноклассников».

Крутцен был одним из немногих детей, которые смогли вовремя закончить начальную школу; остальные были задержаны на год. В то время не всем детям разрешалось посещать среднюю школу, но Крутцен был выбран именно для этого после того, как он очень хорошо сдал вступительные экзамены. Он пошел в городскую школу Хогера, где сосредоточился на естественных науках и научился говорить по-французски, по-английски и по-немецки. Ему нравилось играть в футбол и ездить на вело-



Hogere Burgerschool

сипеде, а также кататься на коньках на длинные дистанции. Он также интересовался шахматами, а в школе интересовался физикой и математикой, а химию совсем не любил. После окончания учебы он поступил в двухгодичный колледж, Middelbare Technische School, поскольку не мог позволить себе поступить в университет. Он получил диплом в области гражданского строительства в 1954 году. Имея эту степень за плечами, он приступил к проектированию мостов и домов. Вскоре после выпуска, отдыхая в Швейцарии, Крутцен познакомился с Терту Сойнинен. Через два года пара поженилась и в 1958 году переехала в Евле, Швеция.

Крутцен устроился на работу в строительное бюро. В декабре у Крутценов родилась дочь Илона. Еще одна девочка, Сильвия, родилась в марте 1964 года.

Переход на химию атмосферы

Однако в профессиональном плане Крутцен действительно хотел работать в академическом институте, а не в строительном бюро, поэтому, когда представилась возможность, он подал заявление о приеме на работу в должности компьютерного программиста. У него не было опыта работы с компьютерами, но в то время их было мало, и он был выбран из большого числа кандидатов на эту должность. Семья переехала в Стокгольм. Первоначально он интересовался математикой, но вскоре потерял к ней интерес в пользу химии атмосферы. Во время работы Крутцен также получил степень



Институт метеорологии Стокгольмского университета

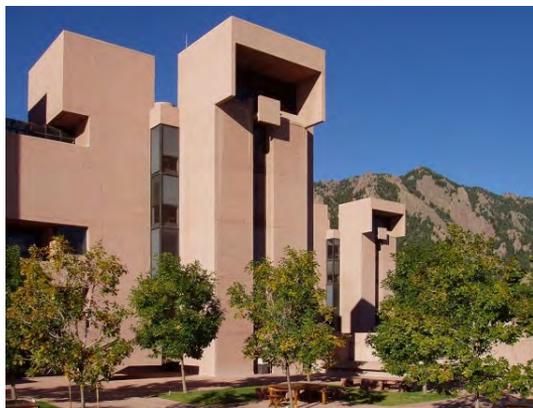
доктора метеорологии в университете. В 1965 году Крутцен отправился помочь американскому ученому разработать модель стратосферы. Именно этот проект пробудил интерес Крутцена к химическому составу озонового слоя. Он начал читать все, что мог найти по этой теме, и его интерес рос с каждой новой информацией. Это также дало ему представление о состоянии исследований озонового слоя в то время. Он вернулся в Швецию с новой целью для получения степени. Крутцен заявил в своей автобиографии на веб-сайте Нобелевской премии: «Вместо первоначально предложенного исследовательского проекта я предпочел исследование химии стратосферы, которое было великодушно принято».

Исследование озонового слоя

В то время основными областями исследований в Стокгольмском университете были динамика, физика облаков, углеродный цикл, исследования химического состава дождевой воды и особенно кислотных дождей, которые были одной из самых горячих тем исследований в то время. Однако Крутцен сохранял интерес к изучению озонового слоя.

Сам озон – голубоватый газ с сильным запахом, который раздражает живые организмы. Он имеет три атома кислорода и естественным образом образуется в атмосфере в результате фотохимической реакции, связанной с воздействием света на кислород. Озоновый слой расположен на высоте десяти миль над поверхностью Земли и имеет толщину примерно от 20 до 30 миль. Он поглощает ультрафиолетовое биологически опасное излучение солнца. В 1970 году Крутцен обнаружил, что некоторые бактерии в почве выделяют закись азота, которая поднимается до стратосферы, где фотохимическим путём превращается в два химических вещества: оксид азота и диоксид азота. Он предположил, что эти два газа могут привести к уменьшению озона. Осознание этого заставило учёных всего мира исследовать химические вещества, выделяемые на поверхности Земли, чтобы увидеть, как они влияют на озоновый слой.

После этого исследования Крутцен стал в 1977 году директором NCAR – Национального центра атмосферных исследований в Боулдере, штат Колорадо. Там он работал над тем, как горящие деревья и кусты в Бразилии влияют на атмосферу. В Бразилии фермеры ежегодно вырубают леса, сжигая их. Считалось, что это горение выбрасывает в атмосферу окись углерода и другие углеродные соединения, которые вызывают парниковый эффект, т.е. потепление атмосферы. Однако, когда Крутцен провел свое исследование, он обнаружил, что происходит нечто противоположное. Дым фактически уменьшал количество углекислого газа в атмосфере. Это открытие заинтриговало Крутцена, и он продолжил изучение воздействия других видов дыма на атмосферу, особенно дыма, который может возникнуть в результате глобальной катастрофы, такой как ядерная война. Как только



NCAR

шующих по всей планете. Эта сажа поглотит до 99 процентов солнечного света, необходимого Земле для выживания. Это привело бы к тому, что вся планета была бы погружена в состояние бесконечной зимы, настолько обширной, что уничтожила бы всё живое. За разработку этой теории Крутцен был назван журналом *Discovery* в 1984 году «Учёным года», а в 1988 году получил престижную премию Тайлера.

Когда эти и другие теории о разрушительной природе некоторых химических веществ в отношении озонового слоя стали известны широкой общественности и правительствам во всем мире, в 1987 году был составлен международный договор, названный Монреальским протоколом, он был согласован с Организацией Объединённых Наций и в конечном итоге подписан 70 странами. В протоколе говорилось, что эти страны постепенно прекратят, неважно, насколько медленно, производство хлорфторуглеродов и других химических озonoопасных веществ к 2000 году. Соединённым Штатам удалось прекратить производство вредных химических веществ к 1995 году, хотя они по-прежнему оставались ведущим производителем выбросов углерода в мире. В 2000 году дыра в озоновом слое над Южным полюсом все еще увеличивалась, но считалось, что это происходит из-за



Институт химии Макса Планка

он заявил о своем интересе к исследованию этой темы, несколько спонсоров выступили вперед. Журнал *Ambio* заплатил Крутцену и его коллеге из Университета Колорадо Джону Бирксу за изучение того, как ядерная война может повлиять на планету. Они создали модель всемирной ядерной войны. По мнению учёных, ядерная война приведёт к выпадению сажи из чёрного углерода в результате пожаров, бу-
существующих продуктов с содержащимися в них вредными химическими веществами, для вывода которых из атмосферы потребуется некоторое время. Полное восстановление озонового слоя не ожидалось в течение сотен лет.

Крутцен проработал в NCAR до 1980 года. В то же время он преподавал в Государ-

ственном университете Колорадо на факультете атмосферных наук. В 1980 году он стал директором отдела химии в Институте химии Макса Планка в Германии и оставался таковым до 2000 года. С 1992 года он преподавал на полставки в Институте океанографии Скриппса в Калифорнийском университете, а также в Морском институте Утрехтского университета и атмосферные науки в Нидерландах.

Предлагаемое временное решение проблем глобального потепления

В 2006 году было признано, что Крутцен придумал решение, помогающее предотвратить последствия глобального потепления. Он предложил изменить химический состав верхней атмосферы Земли. Попытки предотвратить антропогенные изменения атмосферы были настолько скудными, что, по мнению Крутцена, требовался более решительный подход. Он предложил выпустить немного серы в верхние слои атмосферы. Образующиеся с участием серы аэрозольные частицы должны отражать солнечный свет обратно в космос. Это было очень спорным решением, но ему было уделено серьёзное внимание из-за высокой репутации Крутцена и его передового опыта в прошлом. Сера могла быть разбросана воздушными шарами, предназначенными для полётов на большой высоте, или могла быть выпущена в воздух тяжёлыми артиллерийскими снарядами. По данным London Independent, «такая» геоинженерия климата предлагалась и раньше, но профессор Крутцен идет гораздо дальше, составляя подробную модель того, как это можно сделать, с указанием сроков и затрат».

Эта идея вызвала возражения во всём мире, чаще всего потому, что такая операция, как опасаются учёные, будет рассматриваться как быстрое решение, и тогда правительства перестанут искать более удачные решения проблемы. Крутцен утверждал, что это будет временная мера и что давление на правительства с целью сокращения выбросов сохранится. По его мнению, это был бы способ временно уменьшить глобальное потепление, в то время как страны более энергично работали бы над изменением своей практики.

Крутцен наиболее известен своими исследованиями разрушения озонового слоя. Он перечисляет свои основные исследовательские интересы как «Химия стратосферы и тропосферы и их роль в биогеохимических циклах и климате».

Академическое членство

Американский геофизический союз (1986), Американская академия искусств и наук (иностраннный почётный член, 1986), Европейская академия (член-основатель, 1988), Королевская академия наук и искусств Нидерландов (член-кор, 1990), Шведская королевская академия наук (1991),

Шведская королевская академия инженерных наук (1991), с 2014 – почётный член, Национальная академия наук США (иностраннный член, 1994), Папская академия наук (1996), European Academy of Arts, Sciences and Humanities (Париж, действительный член, 1996), Американское метеорологическое общество (почётный член, 1997), Академия деи Линчеи (1997), Российская академия наук (иностраннный член, 1999), Шведское метеорологическое общество (почётный член, 2000), Европейский союз наук о Земле (почётный член, 2004), Лондонское королевское общество (иностраннный член, 2006), Американское философское общество (международный член, 2007), Европейская академия наук и искусств (Австрия, почётный член, 2008), Naturforschende Gesellschaft zu Emden (Германия, почётный член, 2011), Royal Netherlands Chemical Society (почётный член, 2017). Почётный профессор Майнцкого университета (1993), колледжа наук об окружающей среде Пекинского университета (2004). Почётное докторство, среди прочих: Льежский университет (1997), Тель-Авивский университет (1997), Чилийский университет (1997), Афинский университет (1998)[9].

MY LIFE WITH O₃, NO_x AND OTHER YZO_x

Моя жизнь с O₃, NO_x и другими YZO_x

Nobel Lecture, December 8, 1995

Нобелевская лекция, 8 декабря 1985 г.

by PAUL CRUTZEN

ПАУЛЬ КРУТЦЕН

Max-Planck-Institute for Chemistry, Department of Atmospheric Chemistry,
Mainz, Germany.

Поколению Джейми Пола и нашим будущим внукам, которые будут знать гораздо больше, и кто будет праздновать исчезновение озоновой дыры. Надеюсь, вы не разочаруетесь в нас.

Я родился в Амстердаме 3 декабря 1933 года в семье Анны Гурк и Юзефа Крутцена. У меня есть сестра, которая всё ещё живет в Амстердаме со своей семьей. Родители моей матери переехали в промышленный Рурский регион в Германии из Восточной Пруссии ближе к концу прошлого века. Они были смешанного немецкого и польского происхождения. В 1929 году в 17 лет мама переехала в Амстердам работать домработницей. Там она познакомилась с моим отцом. Он пришёл из Ваальса, маленького городка в юго-восточной части Нидерландов, граничащих с Бельгией и Германией, и очень близко к историческому немецкому городу Аахен. Он умер в 1977 году. У него были родственники в Нидерландах, Германии и Бельгии. Таким образом, от обоих родителей я унаследовал космополитический взгляд на мир. Моя мама, которой сейчас 84 года, всё ещё живет

в Амстердаме, психически очень беспокойная, и несколько месяцев назад оказалась прикованной к инвалидной коляске. Несмотря на то, что я работал в нескольких странах за пределами Нидерландов с 1958 года, я оставался гражданином Голландии.

В мае 1940 года Нидерланды были захвачены немецкой армией. В сентябре того же года я поступил в начальную школу «de grote school», (большая школа), как ее в народе называли. Мои шесть лет начальной школы во многом совпали со 2-й мировой войной. Наш школьный класс должен был переехать в разные помещения в Амстердаме после того, как немецкая армия конфисковала наше основное школьное здание. Последние месяцы войны между осенью 1944 года и днём освобождения 5 мая 1945 года были особенно ужасными. В холодную «гонзиму» (голодную зиму) 1944–1945 гг. была острая нехватка еды и топлива для отопления. Вода для питья, приготовления пищи и стирки была доступна только в ограниченном количестве в течение нескольких часов в день, вызывая, помимо всего, плохие гигиенические условия. Многие умерли от голода и болезней, в том числе несколько моих одноклассников. Некоторое облегчение пришло в начале 1945 года, когда Красный Крест Швеции сбросил запасы продовольствия на парашютах с самолётов. Чтобы поприветствовать их, мы помахали нашими красно-бело-синими голландскими флагами на улицах. Я, конечно, не имел ни малейшего представления, насколько важной Швеция станет позже в моей жизни. У нас было всего несколько часов в неделю в школе, но из-за особой помощи одного из учителей мне разрешили вместе с двумя другими одноклассниками перейти в следующий, заключительный класс начальной школы; к сожалению, все остальные потеряли год. Более или менее нормальное школьное образование снова стало возможным только с началом нового учебного года осенью 1945 года.

В 1946 году после успешной сдачи вступительных экзаменов я поступил в «Hogere Burgerschool» (HBS), «Высшая гражданская школа», 5-летняя средняя школа. Школа, готовящая к поступлению в университет. Я закончил эту школу в июне 1951 г., моими основными предметами были естественные науки. Однако все мы также должны были владеть 3 иностранными языками: французским, английским и немецким. Значительную помощь в изучении языков мне оказали родители: немецкий от матери, французский от отца. В те годы химия определённо не была одним из моих любимых предметов. Это были математика и физика, но я также очень хорошо успевал по трём иностранным языкам. В школьные годы я много времени уделял различным видам спорта: футболу, езде на велосипеде и моя самая большая страсть – катанию на коньках на длинные дистанции на голландских каналах и озёрах. Ещё я играл в шахматы, которые в Нидерландах рассматриваются как «денкспорт» (умственный спорт). Я много читал о путешествиях в далёкие страны, об астрономии, а также о мостах и туннелях. К сожалению, из-за сильной лихорадки мои оценки

на выпускном экзамене, HBS, были не настолько хороши, чтобы претендовать на стипендию для обучения в университете, которую было очень трудно получить в то время, всего через 6 лет после окончания 2-й мировой войны и несколько лет спустя после окончания колониальной войны в Индонезии, которая привела к большим потерям голландских ресурсов. Поскольку я не хотел быть дополнительным финансовым бременем для моих родителей ещё на 4 года и более (отец, официант, часто был безработным; моя мама работала на кухне в больнице), я решил посещать Middelbare Technische School (MTS), среднюю техническую школу, теперь она называется высшее техническое училище (ВТШ), по специальности инженер-строитель. Хотя на MTS ушло 3 года, в течение второго года я получал скромную зарплату, которой хватило примерно на 2 года. С лета 1954 г. по февраль 1958 г., с перерывом на 21 месяц для обязательной военной службы в Нидерландах, я работал в Bridge Construction Bureau города Амстердама. А будучи в отпуске в Швейцарии, я встретил милую девушку Терту Сойнинен, изучающую финскую историю и литературу в Хельсинкском университете. Через несколько лет я смог добиться того, чтобы она вышла за меня замуж. Какой прекрасный выбор я сделал! Она была центром счастливой семьи; без её поддержки я бы никогда не смог посвятить так много времени учёбе и науке. После свадьбы в феврале 1958 года мы поселились в Евле, маленьком городке примерно в 200 км к северу от Стокгольма, где я нашёл работу в строительном бюро. В декабре в том же году родилась наша дочь Илона. В марте 1964 года она получила новую сестру, Сильвию. Илона – дипломированная медсестра, сейчас живет в Боулдере, штат Колорадо. Её сыну Джейми Полу 12 лет. Сильвия работает помощником по маркетингу в Мюнхене, Германия. Все присутствовали в Стокгольме, Упсале и Евле во время вручения Нобелевской премии. Там мы провели счастливое и незабываемое время.

Всё это время я мечтал об академической карьере. Однажды в начале 1958 г. в шведской газете я увидел объявление: «Департамент метеорологии Стокгольма Högskola (с 1961 г., Стокгольмский университет) объявляет о приёме на работу в должности программиста». Несмотря на то, что у меня не было ни малейшего опыта в этой области, я устроился на работу и мне посчастливилось быть выбранным из множества кандидатов. 1 июля 1959 года мы переехали в Стокгольм, и я начал осваивать свою вторую профессию. Тогда Институт метеорологии Стокгольмского университета (MISU) и ассоциированный с ним Международный метеорологический институт (IMI) были в авангарде метеорологических исследований и многие ведущие исследователи работали в Стокгольме длительное время. Всего лишь годом ранее основатель института, профессор Густав Россби, один из величайших метеорологов всех времен, внезапно скончался. Его сменил доктор Берт Болин, другой известный метеоролог, сейчас «на пенсии» в должности директора Межправительственной группы экспертов по изменению клима-

та (IPCC). В то время в Стокгольмском университете были самые быстрые компьютеры в мире (BESK и его преемник FACIT).

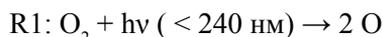
За исключением участия в полевом походе на север Швеции, во главе с доктором Георгом Виттом, для изучения свойств серебристых облаков, которые появляются летом на высоте около 85 км в самых холодных частях атмосферы и некоторых программных работ, связанных с этим, до 1966 г. я в основном участвовал в различных метеорологических проектах, особенно помогал созданию и запуску моделей некоторых первых численных (баротропных) прогнозов погоды. Ещё я запрограммировал модель тропического циклона для хорошего друга, Хильдинга Сандквиста, ныне профессора MISU. В то время программирование было особенным искусством. Продвинутые общие компьютерные языки, такие как Algol или Fortran, не были разработаны, поэтому все программы приходилось писать в конкретном машинном коде. Также нужно было убедиться, что все операции дали числа в диапазоне $-1 \leq x \leq 1$, что означало, что нужно было масштабировать все уравнения так, чтобы оставаться в этих пределах; в противном случае вычисления дают неверные результаты. Большим преимуществом работы на факультете Университета было то, что я получил возможность прослушать некоторые из лекционных курсов, которые предлагались в Университете. Таким образом, к 1963 году я смог выполнить требования, предъявляемые к кандидату философии (соответствует степени магистра наук), объединяющие математику, математическую статистику и метеорологию. К сожалению, я не мог включить ни физику, ни химию в свое формальное образование, потому что это потребовало бы моего участия в трудоёмких лабораторных упражнениях. Таким образом, я стал чистым теоретиком. Однако я всегда чувствовал себя близким к экспериментальной работе, которую я сильно поддерживал в последующие годы в качестве директора по исследованиям в Национальном Центре Атмосферных Исследований (NCAR) в Боулдере, Колорадо (1977–1980) и в Центре Макса Планка, в Институте химии в Майнце, Германия (с 1980 г.).

Работая в НИИ метеорологии было вполне естественно взять метеорологическую тему для моей философской дипломной работы (сопоставимая с диссертацией доктора философии). Основываясь на моём предыдущем опыте, мне было предложено дальнейшее развитие численной модели тропического циклона. Однако примерно в 1965 году мне дали задание помочь учёному из США разработать численную модель распределения аллотропов кислорода в стратосфере, мезосфере и нижней термосфере. Этот проект заставил меня заинтересоваться фотохимией атмосферного озона, и я начал интенсивное изучение научной литературы. Это дало мне понимание статуса научных знаний о химии стратосферы последней половины 1960-х гг., задав «начальные условия» для моей научной карьеры. Вместо изначально предложенного исследовательского проекта я предпочёл исследование по химии стратосферы, которое было очень благосклонно

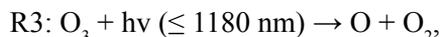
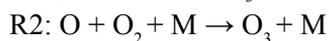
принято. В это время основными темами исследований в Метеорологическом институте Университета Стокгольма были: динамика, физика облаков, углеродный цикл, исследования химического состава дождевой воды, и особенно – проблема «кислотных дождей», которые были в значительной степени «открыты» в MISU благодаря работе Сванте Одена и Эрика Эрикссона. Несколько исследователей из MISU, среди которых профессор Болин и мой хороший друг и однокурсник Хеннинг Роде, ныне профессор Химической Метеорологии в MISU, активно участвовали в решении этой проблемы, которая вызвала значительный политический интерес на первой конференции Организации Объединённых Наций по Окружающей среде в Стокгольме в 1972 г. (1). Однако я хотел заниматься чистой наукой, связанной с природными процессами, поэтому я выбрал стратосферный озон в качестве предмета без малейшего ожидания того, что ждёт меня впереди. В этом выборе темы исследований я был совершенно свободен. Не могу переоценить ту щедрость и доверие, которое мне выразили мои руководители, проф. Георг Витт, специалист по аэронамии верхних слоев атмосферы, и руководитель MISU профессор Берт Болин. Они всегда были чрезвычайно полезны и проявляли большой интерес к моим исследованиям.

Химия стратосферного озона

Ещё в 1930 году известный британский ученый Сидней Чепмен (Sydney Chapman) [2] предположил, что образование нечётного кислорода $OX = O + O_3$ связано с фотолизом. O_2 солнечным излучением на длинах волн короче 240 нм



Быстрые реакции, R2 и R3, затем приводят к установлению устойчивого соотношения между концентрациями O и O_3

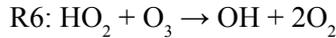
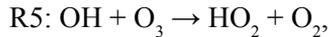


не влияя на концентрацию нечётного кислорода. Разрушение нечётного кислорода, противодействуя его образованию в реакции R1, происходит через реакцию R4

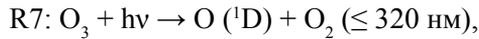


Примерно до середины 1960-х годов считалось, что реакций R1–R4 достаточно для объяснения распределения концентрации озона в стратосфере. Однако к середине 1960-х, особенно после исследований Бенсона (Benson) и Эксфорса (Axworthy) (3), стало ясно, что реакция R4 слишком медленная, чтобы уравновесить образование нечётного кислорода по реакции R1 (см. рисунок 1). В 1950 г. Дэвид Бейтс и Марсель Николе (David Bates and

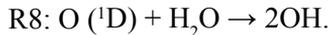
Marcel Nicolet) (4) вместе с Сидни Чепменом, великие пионеры исследований фотохимии верхней атмосферы, предположили, что каталитические реакции с участием радикалов OH и HO₂ могут уравнивать образование нечётного кислорода в мезосфере и термосфере. Основываясь на их работе и лабораторных исследованиях, проведенных одним из Лауреатов Нобелевской премии 1967 года по химии, профессора Р. Норриша (R. Norrish) из Кембриджского Университета и его сотрудников (5, 6), пара реакций разрушения озона (R5, R6) с участием радикалов OH и HO₂ в качестве катализаторов, были постулированы Хэмпсоном. (Hampson) (7) и включены в химическую модель атмосферы Хантом (Hunt) (8):



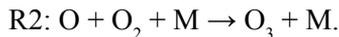
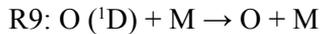
Предложенным первичным источником радикалов OH был фотолиз O₃ с помощью солнечного ультрафиолетового излучения с длинами волн, короче примерно 320 нм, ведущего к образованию электронно-возбуждённым атомов O (¹D),



небольшая доля которых реагирует с парами воды



Большая часть реагирует с O₂ или N₂, быстро воспроизводя O₃ и образуя тем самым нулевой цикл без всякого влияния на озон, или нечётный кислород



При отсутствии лабораторных измерений констант скорости реакций R5 и R6, и чтобы эти реакции уравнивали образование нечётного кислорода по реакции R1, Хант принял константы скорости

$$k_5 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{сек}^{-1}$$

$$k_6 = 10^{-14} \text{ см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{сек}^{-1}.$$

В своей диссертации 1968 г. я проанализировал предположение Хэмпсона и Ханта и пришел к выводу, что константы скорости реакций R5 и R6, которые они выбрали, не могут объяснить вертикальное распределение озона в стратосфере с преобладанием фотохимии выше 25 км. Более того, я указал (9), что указанный выше выбор констант скорости также приведет к нереально быстрой потере озона (всего за несколько дней) в тропосфере. Предвидя возможную роль OH в химии тропосферы, в том же исследовании я также кратко упомянул потенциальную важность реакции между OH и CH₄. Теперь мы знаем, что реакции R5 и R6 протекают примерно в 25 и 10 раз медленнее, соответственно, чем постулировали Хант и Хэмпсон, и что цикл окисления CH₄ играет очень большую роль в тропосферной химии,

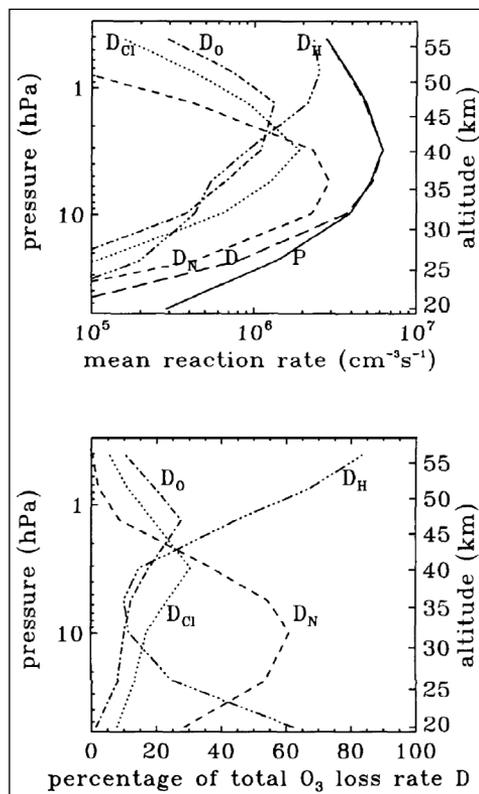
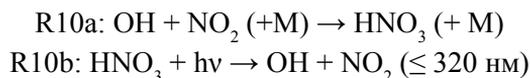


Рис. 1. Скорость производства и разрушения озона, включая абсолютный и относительный вклад. Реакция Чепмена R4 (D_0), NO_x -катализ R11 + R12 (D_N), NO_x -катализ R5 + R6 (D_N) и ClO_x -катализ R21 + R22 (D_{Cl})_x (120). Расчёты пренебрегают гетерогенной активацией галогенов, которая становится очень важной ниже 25 км в холодных условиях

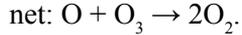
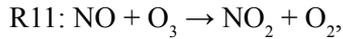
Денверского университета и указал мне, что он (спектр) может свидетельствовать о наличии HNO_3 (10). После некоторого анализа я смог получить приблизительное количество стратосферной HNO_3 , включая приблизительное представление о ее вертикальном распределении. У меня не было возможности описать этот результат, потому что примерно в то же время Райн и др. (Rhine et al) (11) опубликовали статью, в которой плотность HNO_3 в столбе выше 18,8 км была равна $2,8 \cdot 10^{-4}$ атм.см ($\approx 7,6 \cdot 10^{15}$ молекул.см⁻²). С учетом этой информации я понял, что NO_x также должны присутствовать в стратосфере в результате реакций



тема, к которой мы еще вернемся. Что касается химии стратосферного озона, я отказался от теории Хэмпсона и Ханта и заключил: «... по крайней мере, часть решения проблемы распределения озона может быть достигнута введением фотохимических процессов, кроме рассматриваемых здесь. Влияние соединений азота на фотохимию озонового слоя должно быть исследовано».

К сожалению, нет доступных данных измерений стратосферных NO_x (NO и NO_2), чтобы подтвердить мои мысли об их потенциальной роли в стратосферной химии. К лету 1969 г. я поступил на кафедру Физики атмосферы в Кларендонской лаборатории Оксфордского университета в качестве постдокторанта Европейской организации космических исследований и остался там сроком на два года. Руководитель исследовательской группы доктор (ныне сэр) Джон Хоутон (John Houghton), услышав о моей идее о потенциальной роли NO_x , вручил мне солнечный спектр, сделанный на борту воздушного шара доктором Дэвидом Меркреем (David Murgrey) и сотрудниками

Это позволило мне представить статью о каталитическом разрушении озона в цикле с участием NO и NO₂ (12), включающим реакции



Конечный результат реакций R11 и R12 эквивалентен прямой реакции R4. Однако скорость чистой реакции может быть значительно увеличена относительно небольшим количеством NO_x порядка нескольких наномоль/моль (или ppbv). Я также начал расчёты вертикального распределения стратосферной HNO₃. В качестве источника стратосферных NO_x я изначально принял предположение Бейтса и Хейса (Bates and Hays) (13), что около 20% фотолиза N₂O будет давать N и NO. Последующая работа показала, что эта реакция не имеет места. Однако вскоре было показано, что NO может образовываться в меньшей степени, но все еще в значительных количествах, за счёт окисления закиси азота (N₂O)



Далее было показано Дэвисом (Davis et al). (17), что реакция R12 протекает примерно в 3,5 раза быстрее, чем я первоначально предполагал на основе более ранней лабораторной работы. Позже было также показано, что более ранние оценки образования O₃ по реакциям R1 и R2 были слишком большими из-за переоценки сечений поглощения молекулярного кислорода (18) и интенсивности Солнца в образующей озон области длин волн 200–240 нм (19, 20). В результате этих событий стало ясно, что NO образующаяся в результате реакции R13 делает реакции R11 и R12 наиболее важными реакциями потери озона в стратосфере на высоте от 25 до 45 км. N₂O – это естественный продукт микробиологических процессов в почвах и водах. Ряд антропогенных мероприятий, например, внесение азотных удобрений в сельском хозяйстве, также приводят к значительным выбросам N₂O. Скорость роста концентрации N₂O в атмосфере за последние десятилетия составляет около 0,3% в год (21). Однако в 1971 году об этом ничего не было известно. Открытие косвенной роли преимущественно биосферного продукта в химии озонового слоя сильно стимулировало интерес к привлечению биологов и атмосферных учёных к совместным действиям. Другие примеры такого биосферно-стратосферного взаимодействия – это CH₄ и OCS.

Влияние человека на стратосферный озон

Осенью 1970 года, всё ещё в Оксфорде, я получил препринт спонсируемого MIT исследования критических экологических проблем (SCEP), проведенного в июле в том же году (22). В этом отчёте также рассматривалось потенциальное влияние внедрения большого стратосферного флота сверхзвуковых самолетов (США: Boeing; Великобритания / Франция:

Concorde; Советский Союз: Туполев) и сообщалась первая количественная информация о стратосферных поступлениях NO_x , которые могут иметь место в результате этих операций. Сравнивая их с производством NO_x по реакции R13, я сразу понял, что мы можем столкнуться с серьезной глобальной экологической проблемой. Хотя статья, в которой я предположил важную каталитическую роль NO_x в разрушении озона уже была опубликована в апреле 1970 г., очевидно, участники исследовательской конференции не обратили на нее внимания, поскольку пришли к выводу, что «Непосредственная роль CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 и углеводов при изменении теплового баланса невелика. Также маловероятно, что их участие в фотохимии озона значительно, подобно водяному пару». Я был очень расстроен этим заявлением. Где-то на полях этого текста я написал «Идиоты». После того, как мне стало совершенно ясно, что я наткнулся на горячую тему, я решил расширить своё исследование 1970 года, подробно рассмотрев химию оксидов азота (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_4 , N_2O_5), водорода (OH , HO_2) и HNO_3 , частично на основе обзора литературы Николе (Nicolet) (23). Вскоре у меня возникли большие трудности. Во-первых, заимствуя у Николе схему реакций, я получил слишком высокие концентрации N_2O_4 , проблема, которую я смог вскоре решить, когда понял, что это соединение термически нестабильно, факт, который Николе не принял во внимание. Сильная головная боль была вызвана предположительно газофазными реакциями



и



для которых единственные доступные в то время лабораторные исследования дали довольно высокие константы скорости реакций: $k_{14} = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{сек}^{-1}$ и $k_{15} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре. Комбинация реакций R14 и R15 с этими константами скорости обеспечили бы очень большой источник радикалов OH , примерно в тысячу раз больше, чем поставляется реакцией R8, что приводит к недопустимо быстрой каталитической потере озона. Это был ужасно нервный период для меня. На тот момент никакие критические отзывы и рекомендации по оценке констант не были доступны. Не имея формального образования в области химии, мне в основном пришлось собрать и понять большую часть необходимой химии с помощью доступных публикаций, хотя я получил большую пользу от обсуждений с коллегами из Оксфордского университета, особенно с доктором Ричардом Уэйном (Richard Wayne) из лаборатории физической химии, бывшим студентом профессора Р. Норриша (R. Norrish) в Кембридже. Я обсудил все эти трудности и провёл обширные модельные расчёты вертикального распределения газовых примесей в системе O_x - NO_x - HO_x - HNO_x в статье, которая была представлена к концу 1970 г. в *Journal of Geophysical Research* (получено

13 января 1971 г.) и которая после доработки была, наконец, опубликована в номере от 20 октября 1971 г. (15). Публикация этой статьи была сильно задержана из-за длительной почтовой забастовки в Великобритании. Из-за серьёзных проблем, с которыми я столкнулся, я не делал никаких расчётов истощения озонового слоя, но вместо этого обратил внимание на потенциальную серьёзность проблемы, заявив: «Искусственное увеличение относительного содержания оксидов азота в стратосфере до примерно $1 \cdot 10^{-8}$ может привести к наблюдаемым изменениям в атмосферном озоне» и далее в тексте «По оценкам, глобальное перемешивание оксидов азота может увеличить его относительное содержание почти на 10^{-8} из-за флота в 500 стратосферных самолётов. Возможны бóльшие увеличения, до $7 \cdot 10^{-8}$, в регионах с высокой плотностью авиаполетов. ... Ясно, что серьёзное снижение общего уровня озона в атмосфере и изменения в вертикальном распределении озона, по крайней мере, в некоторых регионах, вполне могут возникнуть в результате такой деятельности ...».

Сверхзвуковой транспорт в США

Мне неизвестны дебаты о потенциальном воздействии сверхзвуковой стратосферной авиации (SST) на озоновый слой в США. В основном это связано с усилением каталитического разрушения озона радикалами OH и HO_2 в результате выделения H_2O в выхлопных газах двигателя (24). К середине марта 1971 г. консультативный совет Министерства торговли организовал семинар в Боулдере, штат Колорадо, на который был приглашен профессор Гарольд Джонстон (Harold Johnston) из Калифорнийского университета в Беркли. Как специалист в области кинетики и механизмов реакций соединений NO_x (см., например, 25–27), он сразу понял, что роль NO_x в сокращении стратосферного озона была сильно недооценена. Очень быстро (поступление 14 апреля, доработка 14 июня) 6 августа 1971 г. его статья появилась в *Science* (27) под названием «Снижение уровня стратосферного озона с помощью катализаторов оксида азота из выхлопов сверхзвуковой транспортной авиации». В аннотации к этой статье Джонстон заявил «... оксиды азота из выхлопных газов SST представляют собой гораздо бóльшую угрозу для озонового слоя, чем увеличение паров воды. Прогнозируемое увеличение стратосферных оксидов азота может уменьшить озоновый экран примерно в два раза, таким образом позволяя жесткому излучению с длиной волны менее 300 нанометров проникать в нижнюю атмосферу». Летом 1971 г. я получил препринт исследований Джонстона через представителя British Aerospace, одного из создателей Concorde. Это было впервые, когда я услышал о Гарольде Джонстоне, которого я быстро полюбил и как учёного, и как человека. Хотя я довольно скромно высказался о потенциальном воздействии выбросов стратосферных NO_x от SST по причинам, приведенным выше, я полностью согласен с профессором Джонстоном в

отношении потенциально серьезных последствий для стратосферного озона, и я был очень рад получить поддержку моим собственным идеям от такого выдающегося учёного. Для подробного резюме разногласия между учёными и промышленностью, а также между метеорологами и химиками, повторялись и в более поздние годы, я имею в виду статью «Атмосферный озон» (28). Здесь также следует упомянуть, что из публикаций профессора Джонстона в начале 1970-х годов было удалено несколько основных кинетических реакций, с чем я столкнулся в своем исследовании 1971 года (15). Было показано, например, что ни реакция R14, ни R15 не протекают со значительной скоростью в газовой фазе, и что более ранние лабораторные исследования находились под сильным влиянием реакций на стенках реакционных сосудов (29), совет, который ранее также был дан мне в частном общении с профессором Сиднеем Бенсоном (Sydney Benson) из Университета Южной Калифорнии.

В июле 1971 года я вернулся в Стокгольмский университет и посвятил себя в основном исследованиям, касающихся воздействия выбросов NO_x из SST на стратосферный озон. В мае 1973 года я представил свою диссертацию «О фотохимии озона в стратосфере, тропосфере и загрязнении стратосферы высоколетящими самолетами» на факультет Естественных наук и был удостоен степени доктора философии с наивысшим отличием, что случилось в третий раз в истории Стокгольмского университета (и ранее Стокгольмского «Хёгскола»).

Это был один из последних случаев, когда классический и довольно торжественный «Философский доктор» был награждён аналогично хабилитации в Германии и Франции. Пришлось одеваться, как во время церемонии награждения Нобелевской премией. Первым и вторым «оппонентами» были доктор Джон Хоугтон (John Houghton) и доктор Ричард Уэйн (Richard Wayne) из Оксфордского университета, которые надели свои университетские одеяния для этого случая. Доктор Уэйн был самым способным, но не обязательным, третьим оппонентом, задачей которого было одурачить кандидата. К сожалению, теперь отменена классическая докторская степень (я был одним из последних прошедших эту процедуру). Современная шведская степень *Filosofie Doktor* более точно соответствует прежней степени *Filosofie Licentia*.

В значительной степени в результате предположения Джонстона (27) о том, что выбросы NO_x от SST могут серьезно повредить озоновый слой, были запущены основные исследовательские программы.

Программа оценки воздействия на климат (CLAP), организованная Департаментом Транспорта США (30), и Программа COVOS/COMESA (31, 32), спонсируемая совместно Францией и Великобританией (производителями самолётов Concorde Aircraft). Цель этих программ заключалась в изучении химических и метеорологических процессов, определяющих содержание и распределение озона в стратосфере, о котором так мало было известно, что

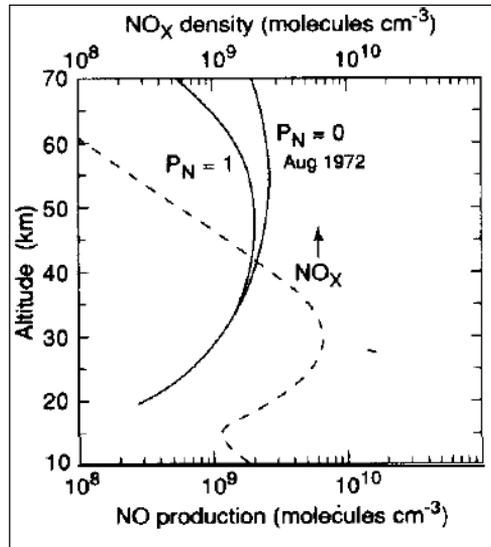


Рис. 2. Производство NO на высоких геомагнитных широтах во время солнечного протонного события 1972 года для двух предположений об электронных состояниях образовавшихся атомов N ($P_N = 0$ или 1). Также показаны средние NO_x

стратосферу иногда называли «игноросферой». Результаты исследований СІАР были обобщены в публикации Национальной академии наук США в 1975 г. (33). «Мы рекомендуем национальным и международным регулирующим органам иметь в виду предупреждение о существовании потенциально серьезной проблемы, возникающей в связи с ростом будущего флота стратосферных самолётов, как дозвуковых, так и сверхзвуковых. Наиболее чётко установленная проблема заключается в потенциальном сокращении содержания озона в стратосфере, что приводит к увеличению биологически вредного ультрафиолета на уровне земли.»

Предполагаемый большой парк SST так и не был реализован, в основном по экономическим причинам; только несколько Конкордов в настоящее время находятся в эксплуатации. Однако CLAP и исследовательская программа COVOS/COMESA значительно расширили знания о стратосферной химии. Они подтвердили каталитическую роль NO_x в химии стратосферного озона. Убедительный пример тому дало крупное солнечное протонное событие, которое произошло в августе 1972 г. и во время которого в течение нескольких часов выделялось большое количество NO, сравнимое с нормальным NO_x , образованное на высоких геомагнитных широтах (как показано на рис. 2). При таком большом поступлении NO было ожидаемым явное истощение стратосферного озона (34), гипотеза, которая была подтверждена анализом спутниковых наблюдений (35). На рисунке 3 показаны результаты расчётов и наблюдений по истощению озона, первое получено с помощью модели, которая также рассматривала химию хлора (36).

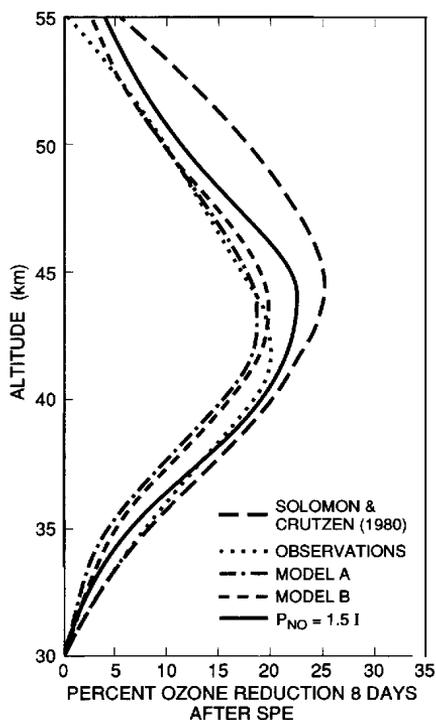


Рис. 3. Наблюдаемое и рассчитанное процентное истощение озона в результате солнечного протонного события 1972 г. Различные расчётные кривые соответствуют предполагаемым значениям параметров, которые не были хорошо известны

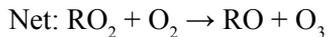
Хотя я начал свою научную карьеру с амбициями заниматься базовыми исследованиями, связанными с природными процессами, опыт начала 1970-х гг. дал мне совершенно ясно понять, что человеческая деятельность настолько выросла, что она могла конкурировать и вмешиваться в естественные процессы. С тех пор это было важным фактором в моих исследовательских усилиях. Уже к концу 1971 г. я написал в статье, опубликованной в «Ежегоднике будущее науки», СССР, 1972 г.: «... верхние слои атмосферы – важная часть нашей окружающей среды. Разрешите нам в заключение выразить искреннюю надежду на то, что в будущем экологические опасности, связанные с новыми технологиями, будут обнаружены на ранней стадии. В предлагаемом сверхзвуковом воздушном транспорте можно видеть пример потенциальной угрозы для окружающей среды от будущей деятельности человека. Другие серьезные проблемы обязательно возникнут во все более сложном мире завтрашнего дня».

Тропосферный озон

Мои первые мысли о фотохимии тропосферного озона относятся к 1968 году, как это кратко обсуждено выше (9). Однако в следующие 3 года мои исследования были в основном посвящены химии стратосферного озона. Затем в 1971 г. важный документ с названием «Нормальная атмосфера: большие прогнозируемые концентрации радикалов и формальдегида» был опубликован Хирамом Леви III (Hiram Levy III), а затем Смитсоновской астрофизической обсерваторией в Кембридже, Массачусетс (37). Леви предположил, что радикалы OH также могут быть образованы в тропосфере под действием солнечного ультрафиолетового излучения на озон (Реакция R8), и что они ответственны за окисление CH₄ и CO, идея, которую также быстро перенял Джек МакКоннелл, Майкл МакЭлрой и Стив Вофси (Jack McConnell, Michael McElroy and Steve Wofsy) (38) из Гарвардского университета. Признание важной роли OH было большим шагом вперед в нашем

понимании химии атмосферы. Несмотря на очень низкие атмосферные концентрации, в настоящее время оцениваемые в 106 молекул/см³, что соответствует среднему тропосферному относительному объемному содержанию в $4 \cdot 10^{-14}$ (39), именно эта сверхмаленькая составляющая – а не в 1013 раз бóльшая концентрация O₂, которая отвечает за окисление почти всех соединений, выбрасываемых в атмосферу естественными процессами и антропогенной деятельностью. Время жизни большинства атмосферных компонент, таким образом, в значительной степени определяются концентрацией OH и соответствующими константами скорости реакций (40) (см. таблицу 1). Те газы, которые не реагируют с OH, имеют очень большое время пребывания в атмосфере и в значительной степени разрушаются в стратосфере. Примерами последнего класса соединений являются N₂O и несколько полностью галогенированных промышленных органических соединений, такие как CFCI₃, CF₂Cl₂ и CCl₄. Они играют важную роль в химии стратосферного озона – вопрос, к которому мы еще вернемся.

После статьи Леви моё внимание снова вернулось к тропосферной химии. Начиная с презентации на Международной конференции по озону в 1972 г. на симпозиуме в Давосе, Швейцария, я предположил, что химические процессы *in situ* могут производить или разрушать озон в количествах, превышающих предполагаемый нисходящий поток озона из стратосферы в тропосферу (41, 42). Разрушение озона происходит по реакциям R7 + R8 и R5 + R6. Образование озона происходит в средах, содержащих достаточное количество NO_x, через реакции



(где R = H, CH₃ и другие органические перокси радикалы).

Таким образом, каталитическая роль NO в химии атмосферы двоякая. На высотах более 25 км, где концентрация атомов O высока, озон разрушается реакциями R11 + R12, которые преобладают над образованием озона по реакциям R16 + R17 + R2. Последняя цепочка реакций лежит в основе всего фотохимического образования озона в тропосфере, в том числе происходящего во время образования фотохимического смога, первоначально обнаруженного в южной Калифорнии, как это обсуждал Джонстон (28). Такие реакции могут, однако, также иметь место в фоновом воздухе с местными CO и CH₄ в качестве топлива: в случае окисления CO R18; CO + OH → CO₂ + H

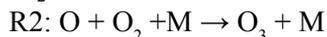
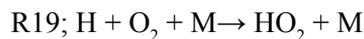
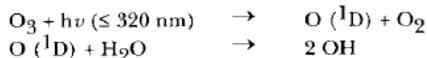


Табл. 1. Схематическая презентация важности радикалов OH в атмосферной химии

PRIMARY PRODUCTION OF OH RADICALS



GLOBAL, 24 HOUR, AVERAGE (OH) $\approx 10^6$ MOLECULES/CM³
 MOLAR MIXING RATIO IN TROPOSPHERE $\approx 4 \times 10^{-14}$

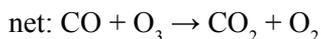
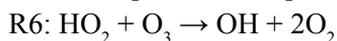
REACTION WITH OH DETERMINES THE LIFETIME OF MOST GASES IN ATMOSPHERE

EXAMPLES:

CH ₄ :	8 YEARS
C ₂ H ₆ :	2 MONTHS
C ₃ H ₈ :	10 DAYS
C ₅ H ₈ :	HOURS
(CH ₃) ₂ S:	2-3 DAYS
CH ₃ Cl:	≈ 1 YEAR
CH ₃ CCl ₃ :	≈ 5 YEARS
NO ₂ :	≈ 1 DAY

CFCl₃, CF₂Cl₂, N₂O do not react with OH. They are broken down in the stratosphere and have a large influence on ozone chemistry.

Эта цепочка реакций требует наличия достаточной концентрации NO. При низких относительных объёмных концентрациях NO, ниже примерно 10 пмоль на моль ($n = \text{пико} = 10^{-12}$), окисление CO может привести к разрушению озона, так как тогда радикал HO₂ реагирует преимущественно с O₃:



Аналогичным образом окисление CH₄ в присутствии достаточного количества NO_x будет приводить к образованию тропосферного озона. Помимо реакций с NO и O₃ HO₂ может реагировать сам с собой



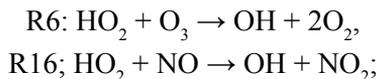
H₂O₂ может служить хранилищем окислов серы S(IV) в облаках и каплях дождя.

Мой доклад на Международном симпозиуме по озону не был хорошо воспринят некоторыми членами научных учреждений того времени. Однако в следующем году идея постепенно получила все большую поддержку. В частности, Билл Хамейдес и Джим Уокер (Bill Chameides and Jim Walker) (43), в то время из Йельского университета, подхватили эту идею и пошли настолько далеко, что предположили, что суточная вариация озона в нижней тропосфере может быть объяснена в основном фотохимическими процессами *in situ*. Хотя я не согласился с их гипотезой (скорости окисления CH₄ и CO просто были недостаточно быстрыми), было приятно отметить, что

моя идея была принята, и шутки в сторону. (Сразу добавлю, что особенно Билл Хамейдес в последующие годы значительно расширил наши знания о тропосферном озоне). Пару лет спустя вместе с двумя моими лучшими учениками, Джеком Фишманом и Сьюзан Соломон (Jack Fishman and Susan Solomon), мы представили данные наблюдений вместе с серьёзной тропосферной химией озона (44, 45). Лабораторные измерения Ховарда и Эвенсона (Howard and Evenson) (46) затем показали, что реакция R16 протекает примерно в 40 раз быстрее, чем было определено ранее, что сильно способствует образованию озона и повышению концентрации ОН с серьёзными последствиями для тропосферной и стратосферной химии (47). Следствием более высокой скорости этой реакции является сокращение предполагаемого разрушения озона стратосферными самолётами, по мере реакции образования озона R16 + R17 + R2 предпочтительнее разрушения по реакции R6. Кроме того, более быстрая реакция R16 приводит к усилению ОН концентрации и, следовательно, более быстрому преобразованию реакционно способных NO_x в гораздо менее реакционно способные HNO_3 .

Таблица 2 суммирует недавний баланс озона, рассчитанный с помощью трехмерной химической модели переноса в тропосфере. Результаты ясно показывают преобладание местного производства тропосферного озона над разрушением. С помощью этой же модели были сделаны оценки настоящего и доиндустриального распределения концентрации озона. Данные, приведённые на рисунках 4 и 5, указывают на явное увеличение концентрации тропосферного озона за последнее столетия (48). На рисунке 6 мы также показываем меридиональные сечения среднего зонального озона, составленные Джеком Фишманом (Jack Fishman) (неопубликованные данные).

С помощью той же модели мы рассчитали распределение концентрации ОН радикалов для преиндустриальных и теперешних условий. С преиндустриальных времен концентрация CH_4 увеличилась, (49) с 0,7 до 1,7 ppmv (1 ppmv = 10^{-6} объем/объем). Т.к. реакция с CH_4 является стоком для ОН радикалов, увеличение CH_4 должно привести к уменьшению ОН. С другой стороны, рост озона должен приводить к увеличению скорости образования ОН по реакциям R7 + R8 и реакциям



обе стимулируются сильным ростом антропогенной NO и работают в противоположном направлении. Рис. 7 и 8 показывают рассчитанные зональные и среднедневные меридианальные распределения концентраций ОН радикалов для преиндустриальных и современных условий.

Табл. 2. Бюджеты тропосферного озона, глобально и для северных (NH) и южного (SH) полушарий – в 10^{13} моль/год. Только CH_4 и CO были рассмотрены в циклах окисления. Расчёты проводились по последним версиям глобальной трёхмерной модели MGUNTIA (48)

	Global	NH	SH
Sources			
$\text{HO}_2 + \text{NO}$	6.5	4.1	2.4
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	1.7	1.0	0.7
Transport from stratosphere	1.0	0.7	0.3
Sinks			
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$	3.8	2.2	1.6
$\text{HO}_2 + \text{O}_3$ and $\text{OH} + \text{O}_3$	2.8	1.8	1.0
Deposition on surface	2.7	1.8	0.9
Net chemical source	1.6	1.1	0.5

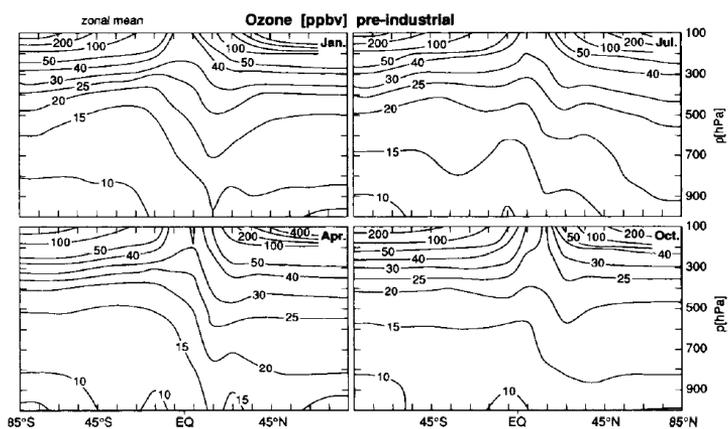


Рис. 4. Расчётные средние зональные объёмные отношения смеси озона в единицах наномоль/моль (или ppbv) для доиндустриальной эпохи (нано = 10^{-9}) для разных месяцев

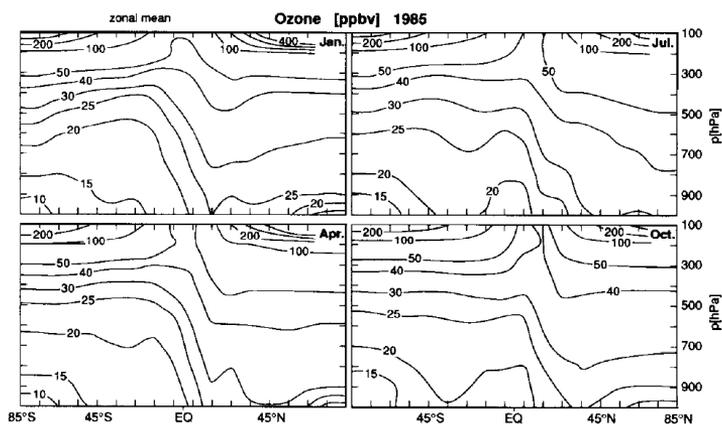


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для 1980-х.

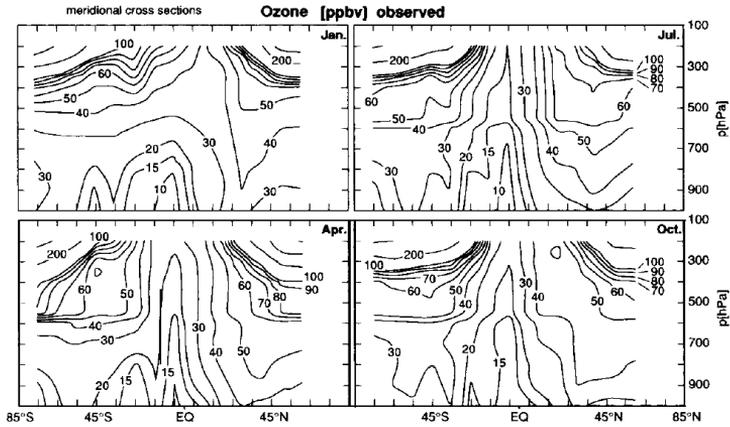


Рис. 6. Данные наблюдений до 1989 г. Джек Фишман, NASA Lengley Research Center

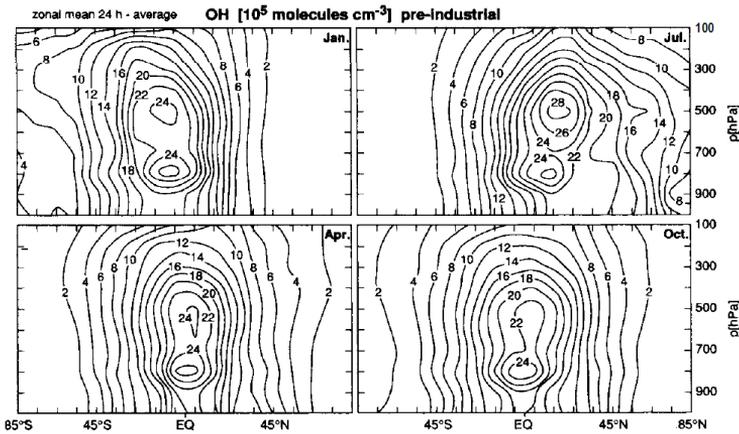


Рис. 7. Расчётные зональные и 24-часовые средние концентрации ОН в единицах 10^5 молекул/см³ для доиндустриального периода за январь, апрель, июль и октябрь

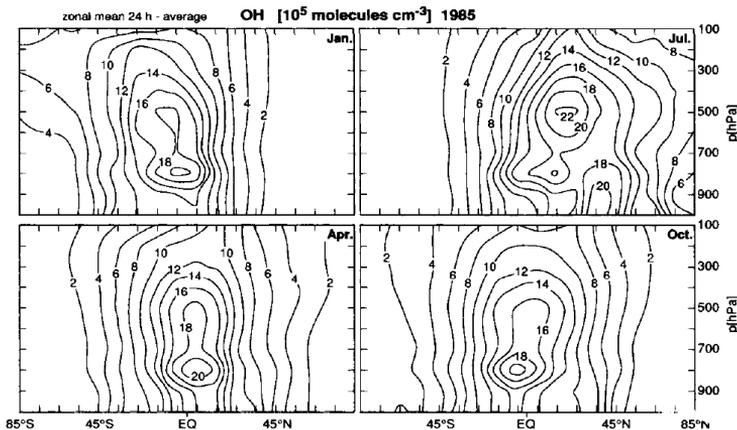


Рис. 8. То же, что и на рис. 7, но для 1985-х

Данные указывают: а) на сильные максимумы концентрации ОН в тропиках, возникающие во многом из-за высокой интенсивности ультрафиолетового излучения как следствие минимального вертикального столба озона. Следовательно, эффективность атмосферного окисления в значительной степени определяется тропическими процессами.

Табл. 3. Расчётные балансы важных атмосферных икрогазов в 1968 г. и в настоящее время. ДМС означает диметилсульфид

	1968	1995
CH₄ BUDGET (Tg/year)		
Natural wetlands	1180	275
Anthropogenic	<u>270</u>	<u>265</u>
	1450	540
CO BUDGET (Tg/year)		
Natural	75	860
Anthropogenic	<u>274</u>	<u>1640</u>
	350	2500
S BUDGET (Tg S/year)		
Pollutants	76	78
Oceanic emissions	30 (H ₂ S)	25 (DMS)
Land emissions	<u>70 (H₂S)</u>	few (various compounds)
	176	105
NO_x BUDGET (Tg N/year)		
Biological	150	10
Pollution	15	24
Lightning	<u>-</u>	<u>2-10</u>
	165	36-44
N₂O BUDGET (Tg N/year)		
Biological	340	15
Anthropogenic	<u>-</u>	<u>3.5</u>
	340	18.5

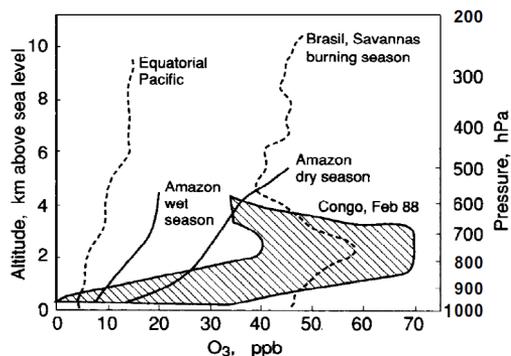


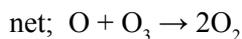
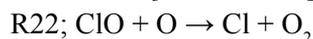
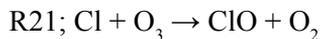
Рис. 9. Изменчивость профилей озона в тропиках, включая контраст между засушливым и влажным сезонами и континентами по сравнению с морским зондированием

Например, большинство CH_4 и CO удаляется из атмосферы путем реакции с OH в тропиках. б) возможность значительного снижения концентраций OH по сравнению с доиндустриальным уровнем. Результаты, представленные на рисунке 8, имеют большое значение, поскольку они позволяют оценить сток атмосферного CH_4 по реакции с OH . До открытия фундаментальной роли радикала OH (37) оценки источников и стоков малых газов были в значительной степени основаны на предположениях без прочной научной основы. Как показано в таблице 3, это признание привело к очень большим изменениям в бюджетных оценках CH_4 и CO . «Авторитетные» оценки бюджета CH_4 на 1968 г. дают гораздо более высокие значения выбросов CH_4 из естественных водно-болотных угодий. При таком преобладании природных источников было бы невозможно объяснить ежегодное увеличение концентрации CH_4 в атмосфере почти на 1% в год. Ранние оценки источников CO , с другой стороны, были слишком низкими.

Преобладание концентраций OH и высокая биологическая продуктивность в тропиках ясно указывает на большое значение тропиков и субтропиков в химии атмосферы. Несмотря на это, исследованиями химии и низких широт заметно пренебрегают, так что у нас даже нет удовлетворительной статистики, касающейся распределения озона в этой части мира. Тропическая химия – это тема, которая играла и будет играть большую роль в моих исследованиях. Вопреки тому, что обычно считалось до начала 1980-х годов относительно химического состава тропической и субтропической атмосферы, на него существенное влияние оказывает деятельность человека, в частности, сжигание биомассы, которое имеет место в сухой сезон. Высокая временная и пространственная изменчивость озона в тропиках показана на рис. 9. Самые высокие концентрации озона наблюдаются над загрязненными регионами континентов в сухой сезон, самые низкие значения в чистом воздухе над Тихим океаном. Я вернусь к теме тропического тропосферного озона, но сначала рассмотрим бурные события в разрушении стратосферного озона галогеновыми соединениями, начавшиеся в 1974 г.

Загрязнение стратосферы ClO_x

К концу программы СИАР некоторые исследователи обратили внимание на потенциальную возможность влияния реакций хлорных радикалов на озоновый слой. Среди других работ отметим исследование Столярского и Цицирона (Stolarski and Cicerone) (50), которые показали, что хлорные неорганические компоненты могут оказать заметное влияние на озоновый слой, если их содержание составит 10^{-9} моля на моль воздуха (1 наномоль/моль). Разрушение нечётного кислорода может происходить по следующему каталитическому пути



Эта последовательность реакций очень похожа на каталитический цикл $\text{NO}_x \text{ R11} + \text{R12}$, введенный ранее. Исследование Столярского и Цицерона, впервые представленное на конференции в Киото, Япония, осенью 1973 г., в качестве потенциального источника Cl_x в основном рассматривало вулканическую инъекцию (их первоначальный интерес к хлорной химии, однако, был связан с воздействием выхлопа твердого ракетного топлива космического корабля «Шаттл»). Два других доклада конференции (51, 52) также занимались химией ClO_x . Однако все три статьи пытались найти неизвестный источник хлора в стратосфере (исследования последних 20 лет показали, что вулканический источник весьма незначителен). Осень 1973 – начало 1974 гг. я потратил на поиски потенциальных антропогенных источников хлора в стратосфере. Изначально мой основной интерес был связан с ДДТ и другими пестицидами. Затем к началу 1974 г. я прочитал статью Джеймса Лавлока (James Lovelock) и его коллег (53), которые сообщили об атмосферных измерениях CFCl_3 (50 пикомоль/моль) и CCl_4 (71 пмоль/моль) над Атлантикой. (Такие измерения стали возможны благодаря изобретению Лавлоком детектора электронного захвата для газового хроматографического анализа, крупный прогресс в науке об окружающей среде). Работа Лавлока дала мне первые оценки масштаба промышленного производства CF_2Cl_2 и CFCl_3 . Он также заявил, что эти соединения «необычайно химически стабильны, мало растворимы в воде и поэтому могут сохраняться и накапливаться в атмосфере ... Наличие этих соединений не представляет никакой мыслимой опасности». Это заявление только возбудило мое любопытство по поводу судьбы этих соединений в атмосфере, когда препринт статьи М.Дж.Молины и Ф.С.Роуланда (M.J. Molina, and F.S. Rowland) с названием «Стратосферный сток для хлорфторметанов – катализируемое атомом хлора уничтожение озона» мне прислали авторы. Я сразу понял, что это очень важный доклад, и я решил кратко упомянуть об этом во время презентации по стратосферному озону, на которую меня пригласила Шведская королевская академия наук в Стокгольме. Я не знал, что пресса также была приглашена на лекцию. К моему большому удивлению, через несколько дней в шведской газете "Svenska Dagbladet" появилась статья. Эта статья быстро привлекла внимание международной общественности и вскоре меня посетили представители немецкой химической компании Hoechst, а также профессор Роулэнд, который в то время проводил годовой творческий отпуск в Агентстве по атомной энергии в Вене. Это было первый раз, когда я услышал о Молине или Роулэнде, что неудивительно, поскольку они не принимали активного участия в исследованиях по химии атмосферы. Излишне говорить, что я по-прежнему очень интересовался этой темой, и к сентябрю 1974 г., через несколько месяцев после публикации статьи Молины и Роуланда (54), я представил модельный анализ потенциального разрушения озона в результате продолжающегося использования хлорфторуглеродов (ХФУ) (55), где указывалось на возможность разрушения озона на 40% на высоте около 40 км в результате продолжающегося использования этих соединений на уровне 1974 года. Почти одновременно

Цицерон с сотр. (56) опубликовали статью, в которой предсказали, что к 1985–1990 гг. продолжающееся использование ХФУ на уровне начала 1970-х годов может привести к образованию ClO_x , катализирующему разрушение озона такой же величины, как и естественные разрушители озона. В соответствии с предположением Молины и Роуланда, исследования стратосферной химии еще больше усилились, теперь с акцентом на хлорные соединения.

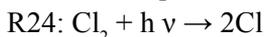
К лету 1974 года я вместе с семьей переехал в Боулдер, Колорадо, где занял две должности в перерыве между таймами, одну в качестве консультанта в Лаборатории аэрономии Национальной Администрации по океану и атмосфере (NOAA), другую – в проекте верхних слоев атмосферы Национального центра атмосферных исследований (NCAR). Группа NOAA, которая под умелым руководством доктора Элдона Фергюсона (Eldon Ferguson) стала ведущей в мире группой в области лабораторных исследований ионно-молекулярных реакций, только что решившая направить свои значительные экспериментальные навыки на изучение стратосферной химии. Моя задача заключалась в том, чтобы направить их в этом направлении. Я по-прежнему испытываю гордость за то, что участвовал в самой замечательной трансформации. Все вместе с Элдоном Фергюсоном такие ученые, как Дэн Олбриттон, Арт Шмельтекопф, Фред Фезенфельд, Пол Голдан, Карл Ховард, Джордж Рид, Джон Ноксон и Дитер Клей (Dan Albritton, Art Schmeltekopf, Fred Fehsenfeld, Paul Goldan, Carl Howard, George Reid, John Noxon, and Dieter Kley) быстро внесли большой вклад в исследования стратосферы, включая такие виды деятельности, как отбор проб воздуха с помощью вакуумированных баллонов, так называемых «салатниц» для последующего газохроматографического анализа, оптических измерений вертикального содержания и распределений NO_2 и NO_3 (позже расширенные Сюзан Соломон (Susan Solomon) до BrO и OCIO), конструкция и эксплуатация прибора для измерения чрезвычайно низкого содержания водяного пара и лабораторное моделирование важных, но ранее малоизвестных констант скорости важных реакций. В последующие годы группа NOAA также посвятила себя изучению химии тропосферы, достигнув выдающегося положения и в этой области исследований. В NCAR больше внимания уделялось инфракрасным спектрографическим измерениям, выполненным Джоном Гиллом и Биллом Манкином (John Gille and Bill Mankin), работа, которая также переросла в спутниковые эксперименты. Еще один вид деятельности заключался в анализе вертикального распределения менее химически активных газов, таких как CH_4 , H_2O , N_2O и CFC, с использованием метода криогенного отбора проб, который был впервые предложен Эд Мартеллом и Дитером Эхальтом (Ed Martell and Dieter Ehhalt).

В 1977 году я стал директором отдела качества воздуха NCAR, это была моя первая частично административная должность. Однако я продолжал свою научную работу, что многие считали невозможным. К счастью, в лице Нелдера Медруда (Nelder Medrud) я получил очень компетентного админи-

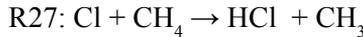
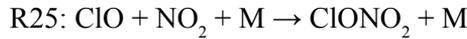
стративного сотрудника. В моём положении как директора я продвигал работу над стратосферной и тропосферной химией. Мои собственные исследования были в основном посвящены развитию фотохимической модели, проводимые в основном с моими студентами Джеком Фишманом, Сьюзен Соломон и Бобом Чатфилдом (Jack Fishman, Susan Solomon and Bob Chatfield). Вместе с Пэтом Циммерманом (Pat Zimmerman) мы начали изучать взаимодействие атмосферы и биосферы, особенно выбросы углеводородов от растительности и выбросы загрязняющих веществ в результате сжигания биомассы в тропиках. Я также пытался укрепить взаимодействие между химиками, занимающимися атмосферой, и метеорологами для улучшения интерпретации данных химических измерений, полученных во время различных полевых походов. Проведение этого междисциплинарного исследования было проблемой, особенно в те дни. В течение этого периода в рамках различных мероприятий в США и за рубежом многие мои исследования оставались сосредоточенными на проблеме антропогенного каталитического разрушения озона хлором. Однако, поскольку я уверен, что эта тема будет подробно освещена двумя моими коллегами – лауреатами Нобелевской премии этого года, я хотел бы совершить прыжок в 1985 год, когда Джо Фарман (Joe Farman) и его коллеги (57) из Британской антарктической службы опубликовали свой замечательный набор октябрьских измерений общего содержания озона со станции Халлей Бэй (Halley Bay), демонстрирующий быстрое истощение в среднем более чем на 3% в год, начиная со второй половины 1970-х гг. Хотя их объяснение (ClO_x/NO_x взаимодействие) было неверным, Фарман и др. (57) правильно заподозрили связь с продолжающимся увеличением содержания хлора в стратосфере (в настоящее время более чем в 5 раз выше естественного уровня). Их отображение нисходящей тенденции озона, соответствующее тенденции роста хлорфторуглеродов (с соответствующим масштабированием), действительно наводит на размышления. Открытие озоновой дыры произошло в тот период, когда я был сильно вовлечён в различные международные исследования потенциальных экологических последствий крупной ядерной войны между странами НАТО и Варшавского договора, вопрос, к которому я вкратце вернусь в одной из следующих глав. Поэтому, хотя много исследователей быстро занялось исследованиями «озоновой дыры», изначально я в этот круг не входил. Затем, в начале 1986 года, я посетил научный семинар в Боулдере, штат Колорадо, который познакомил меня с различными теориями, которые были предложены для объяснения феномена озоновой дыры. Хотя в некоторых гипотезах были элементы истины, в частности, в идее, выдвинутой Соломон и др. (58), о хлорной активации на поверхности стратосферных ледяных частиц посредством реакции



за которой следует быстрый фотолиз Cl_2 с образованием атомов хлора,



я чувствовал неудовлетворенность трактовкой гетерогенной химии. На обратном пути в Германию (я почти не сплю во время трансатлантических перелётов), у меня было хорошее время подумать и я вдруг понял, что, если HNO_3 и NO_x будут удалены из газовой фазы в твердую, тогда защита от атаки ClO_x на O_x будет также удалена. Мысль следующая. При нормальных условиях стратосферы существует сильное взаимодействие между радикалами NO_x и ClO_x , которое приводит к защите озона от гораздо более серьезного разрушения. Важными примерами этого являются реакции



с образованием HCl и ClONO_2 , которые не реагируют ни с O , ни с O_3 .

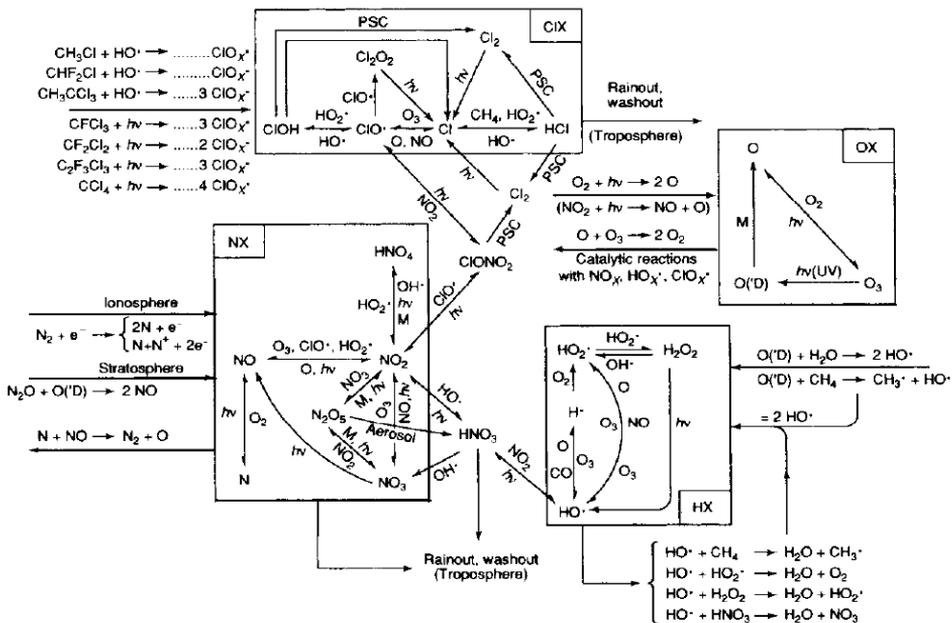
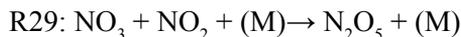
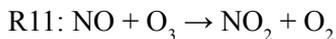


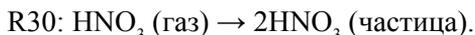
Рис. 10. Схема взаимных превращений в стратосфере. В начале моей карьеры учитывались только реакции O_x и некоторые реакции HO_x семейств. Заметим, что O_x семейство включает компоненты нечётного кислорода, HO_x это H , OH , HO_2 и H_2O_2 ; NO_x – N , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , и HNO_4 ; ClO_x – Cl , ClO , Cl_2O_2 , ClONO_2 , HCl , OCIO и Cl_2 . Не включены соединения брома, которые также играют важную роль в разрушении стратосферного озона

Благодаря этим реакциям в нормальных условиях стратосферы большая часть неорганического хлора будет находиться в виде HCl и ClONO_2 . Подобно двум мафиозным группам, ClO_x и NO_x будут сражаться друг с другом в пользу озона. Как показано на рис. 10, существует множество сложных взаимодействий семейств O_x , HO_x , NO_x и ClO_x . (Надо было даже включить

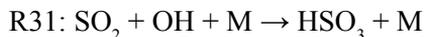
и BrO_x). Теперь, если NO_x удаляются из газовой фазы, а реакции R25–R27 не происходят, то большая часть неорганического хлора будет доступна в активированной, озоноразрушающей форме. Возможный сценарий будет включать конверсию $\text{NO}_x + \text{HNO}_3$, через ночные реакции



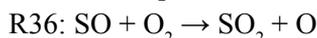
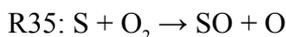
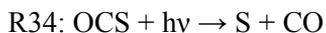
затем следует поглощение HNO_3 аэрозолем



Как отмечалось ранее, реакция R14 не протекает в газовой фазе, но легко происходит на влажных поверхностях твёрдых частиц. Они всегда присутствуют в нижней стратосфере в виде частиц сульфата, факт, который был впервые обнаружен Кристианом Юнге (Christian Junge), пионером химии атмосферы и моим предшественником в качестве директора Института химии Макса Планка в Майнце (59). Сульфатные частицы образуются путём зарождения в газовой фазе H_2SO_4 , которая образуется из SO_2 , после атаки OH (60, 61)

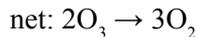
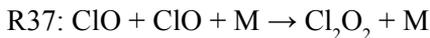
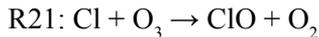


Источниками стратосферного SO_2 являются либо прямые выбросы вулканического происхождения (59) или окисление OCS , производимое на поверхности земли (62) через реакции



Возможность образования HNO_3 в результате гетерогенных реакций на сульфатных частицах уже рассматривалась в статье 1975 года, в которой я был соавтором Ричарда Кэдла и Дитера Эхальта (Richard Cadle and Dieter Ehhalt) (63). На основании лабораторных экспериментов, однако, долгое время реакция считалась неважной, пока не было обнаружено, что оригинальные лабораторные измерения были в корне неверными и что реакция R14 легко происходит на поверхностях, содержащих H_2O . (64–66). (Более ранние измерения в тропосфере уже показали это (67)). Введение реакции R14 приводит к значительной конверсии реакционно способных NO_x в гораздо менее реакционно способные HNO_3 , что снижает роль NO_x в химии озона, особенно в нижних слоях стратосферы. При включении реакции R14 получено лучшее согласие между теорией и наблюдениями (68). Опыт с реакцией R14 и ранее обсуждавшимися реакциями R6, R14 и R15 подчеркива-

ют важность высокого качества измерений. Как только я вернулся в Майнц, я связался с доктором Франком Арнольдом (Frank Arnold) из Института ядерной физики Макса Планка в Гейдельберге, чтобы объяснить ему мою идею об удалении NO_x из газовой фазы. Примерно через неделю он показал, что в стратосферных условиях частицы твердого тригидрата азотной кислоты (NAT) могут образовываться при температурах ниже примерно 200 К, то есть при температуре примерно на 10 К выше, чем необходимо для образования частиц водяного льда. Статья о наших результатах была опубликована в журнале Nature в конце 1986 г. (69). Независимо от нас, идею также разработал Брайан Тун, Рич Турко (Brian Toon, Rich Turco) и его коллеги (70). Последующие лабораторные исследования, в частности Дэвида Хэнсона и Конрада Мауэрсбергера (David Hanson and Konrad Mauersberger) (71), из Университета Миннесоты, предоставили точную информацию о термодинамических свойствах NAT. Затем было также показано, что частицы NAT могут катализировать образование ClO_x по реакциям R23 и R24 (72, 73). Наконец, Молина и Молина (Molina and Molina) (74) предложили мощный каталитический реакционный цикл, включающий образование димера ClO ,



– завершение цепочки событий, вызывающих быстрое истощение озонового слоя в условиях холода и солнечного света стратосферы. Обратите внимание, что реакция R37 подразумевает истощение озонового слоя пропорциональное квадрату концентрации ClO . Кроме того, поскольку активация хлора в реакции R23 также нелинейно зависит от содержания хлора в стратосфере, создаётся мощная нелинейная система с положительной обратной связью, отвечающая за ускорение потери озона в условиях «озоновой дыры». «Озоновая дыра» – яркий тому пример искусственной химической нестабильности, которая развивалась в наиболее удалённом месте от промышленных выбросов химических веществ, ответственных за эффект. Общая достоверность цепи событий, ведущих к активации хлора, подтверждена как наземными (75, 76), так и бортовыми (77) радикальными наблюдениями. Особенно последние в исполнении Джеймса Андерсона (James Anderson) и его студентов из Гарвардского университета, которые показали значительное увеличение концентрации ClO в холодной полярной области нижней части стратосферы, совпадающее с быстрым снижением концентрации озона. Вместе с другими наблюдениями это подтверждает правильность теории истощения озонового слоя, изложенной выше. Между тем серьёзность этой глобальной проблемы признана всеми народами мира и подписанными соглашениями о прекращении производства ХФУ и галонов с этого года. Хотя причинно-следственная связь вполне ясна, для

непрофессионалов удручающе видеть, что эти положения, тем не менее, не приняты небольшой группой очень громких критиков, не имеющих никаких достижений в этой области исследований. Некоторым из них недавно даже удалось стать членами Конгресса США.

А положение может быть намного хуже

Постепенно, в течение примерно столетия, стратосферный озон должен восстанавливаться. Однако это был близкий вызов. Если бы Джо Фарман (Joe Farman) и его коллеги из Британской антарктической службы не выстояли бы в отстаивании данных своих измерений в суровой антарктической среде за все годы, прошедшие после Международного Геофизического года 1958/1959, открытие озоновой дыры могло бы значительно задержаться, и, возможно, было гораздо меньше времени для достижения международного соглашения о прекращении производства ХФУ. Таким образом, был существенный риск того, что озоновая дыра могла также образоваться в высоких широтах северного полушария. Кроме того, в то время как установление нестабильности в системе O_x - ClO_x требует активации хлора гетерогенными реакциями на твердых или переохлажденных жидких частицах, это не требуется для неорганического брома, который обычно в значительной степени присутствует в своих активированных формах благодаря газофазным фотохимическим реакциям. Это делает бром на атомном уровне почти в сто раз опаснее для озона, чем хлор (78, 52). Это вызывает кошмарную мысль о том, что, если бы химическая промышленность использовала броморганические соединения вместо CFC – или, наоборот, если бы хлорная химия была бы больше похожа на химию брома – тогда без какой-либо подготовки мы столкнулись бы с катастрофической озоновой дырой везде и во все времена года в течение 1970-х годов, вероятно, до того, как химики атмосферы разработали необходимые знания для выявления проблемы и соответствующие методы для необходимых критических измерений. Отмечая, что никто не думал об атмосферных последствиях выброса Cl или Br до 1974 г., я могу только сделать вывод, что человечеству очень повезло, что активация Cl может происходить только при очень специальных обстоятельствах. Это показывает, что мы всегда должны быть начеку, оценивая потенциальные последствия выпуска новой продукции в окружающую среду. Поэтому постоянное наблюдение за составом стратосферы остается вопросом первоочередной важности на многие годы вперед. Между тем, мы знаем, что замораживание смесей H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O с образованием частиц NAT происходит не всегда и что переохлажденные капли жидкости могут существовать в стратосфере существенно ниже температуры зарождения NAT, вплоть до температуры замерзания льда (79). Это может иметь большое значение для активации хлора (80, 81). Эта проблема и ее последствия для гетерогенных процессов интенсивно исследуются в ряде лабораторий, особенно в США, особенно

группой во главе с А.Р. Равишанкарой (A.R. Ravishankara) в лаборатории аэрономии NOAA, Маргарет Толберт (Margaret Tolbert) из Университета Колорадо, Марио Молиной из Массачусетского технологического института, Дугом Уорснопом и Чаком Колбом (Doug Worsnop and Chuck Kolb) в Aerodyne, Бостон, и Дэйвом Голденом в Стэнфордском исследовательском институте в Пало-Альто. Я очень рад, что команда молодых коллег из Института химии Макса Планка под руководством Доктора Томаса Питера (Thomas Peter) также очень успешно участвует в экспериментальных и теоретических исследованиях физико-химических свойств стратосферных частиц при низких температурах. В высшей степени захватывающая находка из этой работы заключалась в том, что замораживание переохлажденных тройных смесей $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ может фактически начаться в диапазоне малых размеров аэрозолей, когда воздушные потоки проходят через орографические препятствия, вызывая похолодание. В этих условиях более мелкие частицы, изначально состоящие в основном из смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, будут быстрее всего разбавляться HNO_3 и H_2O и достигать химического состава, напоминающего аэрозоль NAT, который, по данным лабораторных исследований, может легко заморозиться (82, 83).

Горение тропической биомассы

К концу 1970-х годов значительное внимание было уделено возможности большого чистого источника атмосферного CO_2 из-за обезлесения в тропиках (84). Однако, сжигание биомассы является не только источником CO_2 , но и большого количества фотохимически и радиационно активных следовых газов, таких как NO_x , CO , CH_4 , реакционно активных углеводородов, H_2 , N_2O , OCS , CH_3Cl и т.д. Кроме того, сжигание тропической биомассы не ограничивается преобразованием лесов, но также затрагивает общую деятельность, связанную с сельским хозяйством, включая сжигание саванны, древесины и сельскохозяйственных отходов. Летом 1978 года, возвращаясь в Боулдер после измерений выбросов OCS и N_2O с откормочных полей в Северо-Восточном Колорадо, мы увидели большой лесной пожар высоко в горах. Национальный лес Скалистых Гор дал нам возможность собрать пробы воздуха из крупного шлейфа лесного пожара. После химического анализа в лабораториях NCAR Лероя Хейдта, Уолта Поллока и Рича Люба (Leroy Heidt, Walt Pollock and Rich Lueb) можно было установить коэффициенты выбросов вышеуказанных газов по отношению к CO_2 . Умножив эти соотношения на оценки глобального производства CO_2 при сжигании биомассы, порядка $2 \cdot 10^{15}$ грамм С/год (85), мы затем получили первые оценки глобальных выбросов H_2 , CH_4 , CO , N_2O , NO_x , OCS и CH_3Cl , и можно показать, что выбросы этих газов могут составлять значительную долю общих глобальных выбросов. Эти первые измерения стимулировали значительные международные исследования. За исключением N_2O (для которого наши

первые измерения оказались неверными) наши первоначальные результаты в значительной степени подтвердились, хотя неопределённости в количественных оценках различных видов деятельности человека, способствующих сжиганию биомассы и выбросу отдельных следовых газов, остаются (86). Поскольку при сжигании биомассы выделяется значительное количество реакционно способных следовых газов, такие как углеводороды, как CO и NO_x, в фотохимически очень активной окружающей среде они способствуют образованию больших количеств озона в тропиках и субтропиках в сухой сезон. Несколько измерительных кампаний в Южной Америке и Африке, начиная с 1979 и 1980 годов с NCAR, и экспедиция Кемадаса (Qemadas) в Бразилию подтвердили это ожидание (87–92). Эффекты сжигания биомассы особенно заметны в промышленно слабозагрязненном южном полушарии, что ясно показывают спутниковые наблюдения количества CO и O₃ в тропосферном столбе на рисунках 11 (93, 94).

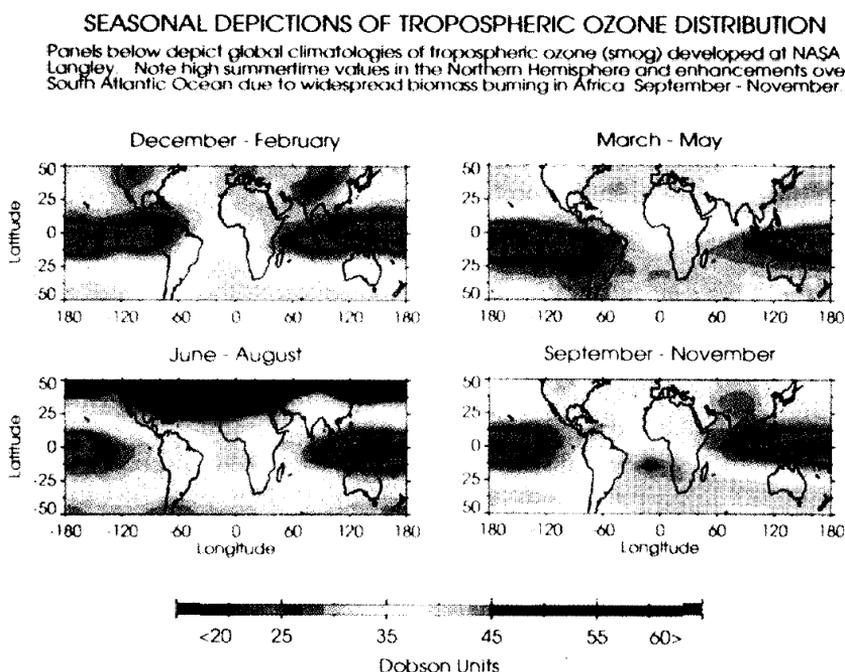


Рис. 11. Наблюдаемые распределения вертикального столба озона в тропосфере за 4 периода по данным Fishman et al. (91, 93). 1 единица Добсона представляет собой вертикальный столб из 2,62 10¹⁶ молекул см⁻²

«Ядерная зима»

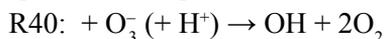
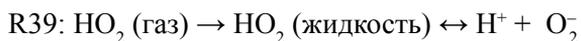
Мои исследовательские интересы касаются как воздействия NO_x на стратосферный озон, так и сжигания биомассы. Но причём тут исследования «ядерной зимы»? Когда в 1981 году редактор *Ambio* попросил меня

внести свой вклад в специальный выпуск об экологических последствиях крупной ядерной войны, выпуск, совместно редактируемый доктором Джозефом Ротблатом (Joseph Rotblat), лауреатом Нобелевской премии мира этого года, он думал, что я обновлю предсказания о разрушении озона за счёт NO_x , которые будут производиться и переноситься огненными шарами в стратосферу (95, 96). Профессор Джон Биркс (John Birks) из Университета Колорадо, Боулдер, один из соавторов исследований Джонстона (Johnston) по этой теме (96), который провёл творческий отпуск в моем исследовательском отделе в Майнце, присоединился ко мне в этой работе. Хотя эффекты разрушения озонового слоя были значительными, нам было ясно, что эти эффекты не могут конкурировать с прямым воздействием ядерных взрывов. Однако, затем мы начали думать о потенциальных климатических последствиях большого количества дыма от лесных пожаров, а также пожаров в городских и промышленных центрах и нефтехранилищах, дымовые шлейфы которых достигают средней и верхней тропосферы. Мы пришли к выводу, что поглощение солнечного света чёрным дымом может привести к темноте и сильному охлаждению у поверхности земли и нагреву атмосферы на больших высотах, тем самым создавая нетипичные метеорологические и климатические условия, которые поставят под угрозу сельскохозяйственное производство для большей части населения Земли (97). Эту идею подхватили и другие, особенно так называемые Группа ТТАPS (Турко, Туун, Аккерман, Полак, Саган (Turco, Toon, Ackerman, Pollack, Sagan)) (98), которая даже предсказала, что отрицательные температуры могут быть на большей части Земли. Это было подтверждено подробным моделированием климата (99). Крупное международное исследование вопроса, которое проводила группа учёных, работающих под эгидой SCOPE (Научный комитет по проблемам Окружающей среды), ICSU (Международный совет научных союзов) также поддержали исходную гипотезу, заключающуюся в том, что гораздо больше людей могло умереть от климатических и экологических последствий ядерной войны, чем непосредственно от ядерных взрывов (100, 101).

Хотя я не считаю идею «ядерной зимы» одним из моих величайших научных достижений (на самом деле, гипотезу невозможно проверить без проведения «эксперимента», который хочется предотвратить), я убежден, что с политической точки зрения это, безусловно, самое важное, потому что усиливает и подчеркивает опасность ядерной войны и убеждает меня, что в конечном итоге человечество сможет избежать таких ужасных последствий, только если ядерное оружие будет полностью отменено международным соглашением. Я таким образом в этом отношении полностью согласен с Джозефом Ротблатом (Joseph Rotblat) и Пагуошами, организацией, получившей в этом году Нобелевскую премию мира.

Сегодняшние научные интересы

Осознавая большое значение гетерогенных реакций в химии стратосферы, я вместе с моими голландскими студентами Йосом Лелиевельдом (Jos Lelieveld) (ныне профессор в Утрехтском университете) и Фрэнком Дентенером (Frank Dentener), участвовал в исследовании реакций, происходящих в облачных каплях и тропосферных аэрозольных частицах. Обычно такие реакции приводят к удалению NO_x и более низким концентрациям O₃ и OH (102, 103). Более того, даже при достаточно высоких концентрациях NO_x для образования озона в результате реакций R16 + R17 + R2, они будут сильно замедлены в облаках из-за того, что молекулы NO_x, которые слабо растворимы в воде, остаются в газовой фазе, а радикалы HO₂ легко растворяются в облачных каплях, где они могут разрушить озон посредством реакций



Роль быстрого транспорта химически активных соединений от границы планетарного слоя в верхнюю тропосферу – еще одна тема, с которой я был связан с некоторыми из моих студентов за последнее десятилетие. Это может оказывать большое влияние на химию верхней тропосферы (104, 105). Мой большой интерес к роли облаков в химии атмосферы привёл к тесному контакту с крупной исследовательской группой Калифорнийского университета, Сан-Диего, возглавляемой моим хорошим другом профессором В. Раманатаном (V. Ramanathan). Новый проект, которым я сейчас очень интересуюсь, – это возможность активации Cl и особенно Br в морском пограничном слое. Уже известно, что активация Br может объяснить близкие к нулю концентрации O₃, которые часто встречаются в морском пограничном слое высоких широт в весеннее время (106). В наших последних статьях мы обсуждаем возможность того, что активация Br может встречаться и в других морских регионах и сезонах (107, 108). Идеи, изложенные выше, будут проверены полевыми программами и, в случае подтверждения, введены в усовершенствованные фотохимические транспортные модели. Полевые программы будут в основном выполняться членами моего исследовательского отдела в Институте химии Макса Планка, часто в сотрудничестве с другими экспериментальными группами. Работа по моделированию проводится консорциумом исследователей из Швеции, Нидерландов, Франции, Италии и Германии. Эти усилия финансируются Европейским Союзом и координируются профессорами Леннартом Бенгтссоном (Lennart Bengtsson), Гамбург, Хеннингом Родхе (Henning Rodhe), Стокгольм и Йосемом Лелиевельдом (Jos Lelieveld), Утрехт.

Глядя вперед

Несмотря на фундаментальный прогресс, достигнутый за последние десятилетия, потребуется много исследований, чтобы заполнить основные пробелы в наших знаниях об атмосферной химии. В заключение я постараюсь указать на некоторые из этих исследований, которые я считаю наиболее интересными (109).

Тропосферный озон, наблюдения: несмотря на большое значение тропосферного озона в химии атмосферы, все еще существуют серьезные неопределенности относительно его бюджета и глобального распределения концентрации. Везде, но особенно в тропиках и субтропиках, существует серьезная нехватка данных о концентрации тропосферного озона. Учитывая огромную роль тропического озона в эффективности окисления атмосферы, уже признано сильное антропогенное воздействие на озон в результате сжигания биомассы, а ожидаемое крупное сельскохозяйственное и промышленное расширение деятельности человека в этой части мира только усиливают значение пробела в знаниях в этой области. На данном этапе невозможно протестировать модели фотохимического переноса из-за серьезной нехватки наблюдений за озоном, особенно в тропиках и субтропиках. Решающее значение в усилиях по получению данных из тропиков и субтропиков будет иметь подготовка и долгосрочное активное участие ученых из развивающихся стран. Помимо измерений озона на ряде станций и в ходе интенсивных измерительных кампаний будет важно также получить данные о реакционноспособных углеводородах CO , NO_x , N_x и о химических компонентах осадков. К сожалению, было неприятно отметить, насколько мал был ответ потенциальных финансирующих агентств в поддержку усилий в этом направлении.

Долгосрочные наблюдения за атмосферными свойствами: два основных вывода продемонстрировали чрезвычайную ценность долгосрочных наблюдений за важными химическими свойствами атмосферы. Одним из примеров было открытие быстрого весеннего истощения стратосферного озона над Антарктидой, как это обсуждалось ранее. Другой пример – недавний, неожиданно крупный, временный разрыв в тенденциях CH_4 и CO . Самыми удивительными были изменения в CO , для которого Халил и Расмуссен (Khalil and Rasmussen) (110) вывели нисходящий тренд в приземных концентрациях на $1,4 \pm 0,9\%$ в год в северном полушарии и на целых $5,2 \pm 0,7\%$ в год в южном полушарии между 1987 и 1992 гг. Ещё более сильные тенденции к снижению в $6,1 \pm 1\%$ в северном полушарии и в $7 \pm 0,6\%$ в южном полушарии были зарегистрированы за период с июня 1990 г. по июнь 1993 г. Новелли с сотр. (Novelli et al.) (111). Хотя эти тенденции снова вернулись (P. Novelli, private communication) (П. Новелли, частное сообщение)

к предыдущим тенденциям в + 0,7% в год для CO и почти 1% в год для CH₄ (112, 113) временный разрыв замечателен. Причины такого удивительного поведения неизвестны. Они могут включать комбинацию причин: (i) переменные годовые выбросы от сжигания биомассы, (ii) более высокие концентрации радикалов OH, возможно, из-за потери стратосферного озона, вызванной увеличением поверхности реактивного аэрозоля в стратосфере после извержения вулкана Пинатубо в июне 1991 г., (iii) динамически вызванное глобальное перераспределение CO, вносящее смещение из-за ограниченного количества точек измерения, (iv) снижение образования CO в результате окисления природных углеводородов, выбрасываемых тропическими лесами в результате глобальных изменений осадков и температуры, или, скорее всего, их сочетания плюс другие, пока неизвестные факторы. На данном этапе можно только заключить, что причины неожиданно быстрых изменений тренда CO не известны, основная причина – неполное глобальное покрытие сети измерения CO. То же самое касается CH₄.

Кампании мониторинга: комплексные полевые программы, которые были проведены в прошлом с подробным описанием всех факторов, которые влияют на фотохимию тропосферы, также будут очень нужны и в будущем, особенно в различных районах морских и континентальных тропиков и субтропиков, для того, чтобы узнать, можем ли мы понять основные процессы, определяющие химический состав наряду с озоном, также и фотохимически родственных активных соединений. Важной частью этой деятельности должно стать применение комплексных моделей переноса химических веществ. Темы, в которых необходимо значительно улучшить наши знания, следующие: улучшенная количественная оценка стратосферного притока озона; распределение, источники и стоки CH₄, реакционноспособных углеводородов, CO, NO_x и N_x; количественная оценка природных выбросов NO от молний и почв.

Перенос облаков: роль облаков как переносчиков химических компонентов пограничного слоя, таких как CO, NO_x, реакционноспособные углеводороды и продукты их окисления в среднюю и верхнюю тропосферу (и, возможно, в нижнюю стратосферу), должна быть лучше понята и количественно оценена, чтобы их можно было параметризовать для включения в крупномасштабные фотохимические модели атмосферы. Точно также производство NO от молний и её вертикальное перераспределение конвективными штормами также должно быть гораздо лучше количественно оценено как для морских, так и для континентальных условий. Нынешняя неопределённость, связанная с молниями, составляет, по крайней мере, фактор четыре.

Химические взаимодействия с гидрометеорами: взаимодействие хими-

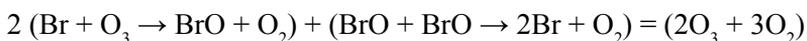
ческих компонентов, исходящих из пограничного слоя, с жидкими и твёрдыми гидрометеорами в облаках будет иметь особое значение. Есть, например, вопрос – почему значительное образование озона не было замечено вокруг наиболее конвективных областей в континентальных тропиках, в которых большое количество химически активных углеводородов лесного происхождения, таких, как изопрен (C_5H_8), и продукты их окисления, быстро поднимаются в среднюю и верхнюю тропосферу и смешиваются с молниеносным NO, чтобы обеспечить благоприятные условия для фотохимического образования озона. Может ли быть, что ожидаемое образование озона предотвращается химическим взаимодействием продуктов реакции углеводородов и NO с гидрометеорами? Может ли произойти значительное разрушение озона в облачной воде и/или на поверхности частиц льда, которые могут быть частично покрыты водой (114, 115)? Такие вопросы, касающиеся потенциальной потери озона в результате реакций с гидрометеорами, могут быть особенно актуальны в связи с наблюдениями рекордно низких объёмных содержаний O_3 , часто менее 10 ppbv, в верхней тропосфере в марте 1993 года в обширном, сильно конвективном регионе между Фиджи и Островом Рождества в Тихом океане (116). Хотя такие низкие концентрации озона неоднократно отмечались в тропическом морском пограничном слое и могут быть объяснены реакциями разрушения озона R6–R8 в нижней тропосфере, следует выяснить, достаточно ли одних этих реакций для объяснения чрезвычайно низких концентраций озона в таком большом объёме воздуха.

Скорости фотолиза в облаках: что касается места фотохимических исследований в облачных атмосферных условиях, недавние наблюдения неожиданно высокого поглощения солнечной радиации в облачной атмосфере (117) указывают на возможность того, что многократное рассеяние в разорванных облачных системах может привести к сильному увеличению скорости фотолиза и фотохимической активности, ведущих, например, к значительно более высокой скорости разрушения O_3 и образования OH по реакциям R7 и R8, или производству озона по реакциям R16 + R17 + R2, чем думали до сих пор. Влияние облаков на фотохимически активное поле УФ-излучения потенциально очень важная тема исследований, которые следует проводить путём измерений и разработки соответствующих моделей переноса излучения.

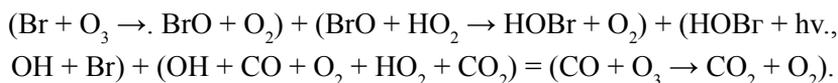
Биогенные источники углеводородов, CO и NO: континентальная биосфера – это большой источник углеводородов. Количественная оценка этих источников с точки зрения геофизических (например, температура, влажность, уровень освещённости) и биогеохимических (физико-химические свойства почвы, землепользование) параметров срочно необходима для включения в атмосферные модели. Механизмы окисления углеводородов в

атмосфере также следует лучше понять, чтобы лучше определить формирование озона, окиси углерода, частично окисленных газообразных углеводов, и количество органических аэрозолей. Формирование органических аэрозолей из предшественников-углеводородов и их способность служить ядрами облачной конденсации — связанные, потенциально важные объекты, которые до сих пор не изучены глубоко.

Потенциальная роль галогенных радикалов в разрушении озона: имеются убедительные наблюдательные данные о том, что тропосферный озон может нарушать другие реакции в дополнение к тем, которые хорошо известны. Наблюдения приземного озона во время полярного восхода солнца в Арктике часто показывали появление низких концентраций озона, совпадающих с высокими показаниями «фильтров Br» (106). Дальнейшие измерения (118) идентифицировали BrO как еще одно активное соединение Br, которое хорошо известно из стратосферных измерений, и которые могут быстро атаковать озон посредством ряда каталитических реакций, таких как



или же



Следует выяснить, могут ли также происходить реакции активации галогенов при иных обстоятельствах, чем указано выше.

Гетерогенные реакции на аэрозольных частицах. Вопрос взаимодействия газов с атмосферным аэрозолем в значительной степени не изучен и очень мало учитывается в моделях тропосферной химии. Примерами являются взаимодействия производных диметилсульфида, соединения серы с морской солью в морском пограничном слое и реакции SO_2 , HSO , NO_x , N_2O_5 и HNO_3 на частицах почвенной пыли, которые удаляют эти соединения из газовой фазы. В случае промышленного SO_2 пренебрежение такими гетерогенными реакциями вполне могло привести к переоценке климатических охлаждающих эффектов антропогенного аэрозоля, поскольку любое включение серы в почвенную пыль или морскую соль предотвратит зарождение новых частиц сульфата, рассеивающих солнечный свет.

Озон/климат, обратные связи в стратосфере. Озон — это важный парниковый газ с инфракрасной полосой поглощения в области атмосферного окна с центром в 9,6 мкм. Хотя количество тропосферного озона составляет всего около 10% от количества стратосферного, эффективная длинноволновая оптическая толщина тропосферного озона больше. Наибольшее значение будут иметь любые изменения, которые могут произойти в концентрациях озона в области тропопаузы в результате деятельности человека, такие как выбросы H_2O , NO , SO_2 и твердых частиц от расширяющихся флотов

гражданских самолётов, летающих в стратосфере и верхней тропосфере. С одной стороны, это может привести к повышению температуры в нижней стратосфере. Однако повышенные концентрации HNO_3 и H_2O в нижней стратосфере могут увеличить вероятность образования полярных стратосферных облаков и разрушения озона. Такому развитию событий способствует и охлаждение стратосферы за счёт увеличения концентрации CO_2 (Этот эффект охлаждения увеличивается с высотой в стратосфере).

Благодарности

Во-первых, я должен поблагодарить своих родителей, жену и мою семью за их любовь и поддержку, а также за создание личной среды, без которой ничего не получится. Я благодарю своих секретарей Аню Винхольд (Anja Wienhold) и Беттину Крюгер (Bettina Krüger) за их радостное отношение и упорный труд в иногда хаотические времена, особенно в связи с «Nobelrummel». Большое спасибо Джеффу Харрису, Марку Лоуренсу и Йенс-Уве (Geoff Harris, Mark Lawrence and Jens-Uwe) за последнее чтение рукописи. Я благодарю своих нынешних и бывших студентов, аспирантов и сотрудников Института химии Макса Планка за энтузиазм в исследованиях. Некоторые из них сейчас являются профессорами университетов или директорами крупных исследовательских центров. С большинством из них я поддерживаю тесный контакт, и мы друзья на всю жизнь. Я также благодарю Общество Макса Планка и различные организации, с которыми я был связан во время моей научной карьеры. Все они были очень важны, доверив мне долгосрочное финансирование и пожертвования, они создали прекрасные возможности для работы без серьёзных помех. Я особенно счастлив быть членом Центра NSF по исследованию роли облаков в химии атмосферы и климата в Калифорнийском университете в Сан-Диего, я много узнаю об облаках, одном из самых важных элементов климатической системы. Я благодарю моего доброго друга, профессора В. Раманатана (V. Ramanathan), и SIO за эту замечательную возможность переосмыслить себя в течение нескольких месяцев в году. Благодарю моих коллег директоров и сотрудников Института химии Макса Планка, Майнцкий университет, город Майнц и «Sonderforschungsbereich» за чудесный прием и вечеринку после моего возвращения в Майнц в качестве нового лауреата Нобелевской премии после короткого отпуска в Испании. Я также никогда не забуду свое «возвращение домой» в MISU в Стокгольме и встречу (с незаконным фейерверком) моих голландских студентов и «grandstudents» в Вагенингене, Нидерланды. Наконец, я должен поблагодарить многих коллег по всему миру, которые поздравили меня с присуждением Нобелевской премии. Многие из них сами внесли большой вклад в значительный прогресс в нашей области исследований за последнюю четверть века; только некоторых из них я смог назвать в этой Нобелевской лекции. Как писало большинство из них, это награда всей хи-

мии атмосферы и окружающей среды. Я полностью согласен и спасибо вам всем. И последнее, но не менее важное, большое спасибо Нобелевскому комитету Шведской королевской академии наук. Ваше решение является огромным стимулом для дальнейших экологических исследований.

Литература

1. Пример Швеции для Конференции Организации Объединённых Наций по правам человека. Environment 1972: Air Pollution Across National Boundaries. The Impact on the Environment of Sulfur in Air and Precipitation, Stockholm, 1972.

2. Chapman, S. Теория озона в верхних слоях атмосферы // Mem. Roy. Soc., 3, 103–125, 1930.

3. Benson, S.W. and A.E. Axworthy, Пересмотр констант скорости из термического разложения озона, J. Chem. Phys., 42, 2614, 1965.

4. Bates, D.R. and M. Nicolet, Фотохимия водяного пара в атмосфере. J. Geophys. Res., 55, 301, 1950.

5. McCrath, W.D. and R.G.W. Norrish, Исследования реакции возбуждённых атомов кислорода и молекулы, полученные при импульсном фотолизе озона, Proc. Roy. Soc, A 2.54, 317, 1960.

6. Norrish, R.G.W. and R.P. Wayne, Фотолиз озона ультрафиолетовым излучением. «Фотолиз озона в смеси с некоторыми водородсодержащими веществами». Proc. Roy. Soc. London, A 288, 361, 1965.

7. Hampson, J, Хемилюминесцентное излучение, наблюдаемое в стратосфере и мезосфере в «Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère», p. 393. Presses universitaires de France, Paris, 1965.

8. Hunt, V.G., Фотохимия озона во влажной атмосфере // J. Geophys. Res., 71, 1385, 1966 г.

9. Crutzen, P.J., Определение параметров, возникающих в «сухом» и «влажном» фотохимическом анализе теории озона в стратосфере, Tellus, 21, 368–388, 1969.

10. Murcay, D.G., T.G. Kyle, F.H. Murcay and W.J. Williams, Азотная кислота и оксиды азота в нижней стратосфере, Nature, 218, 78, 1968.

11. Rhine, P.E., L.D. Tubbs and D. Williams, Пары азотной кислоты на высоте более 19 км в земной атмосфере, Appl. Optics, 8, 1.501, 1969.

12. Crutzen, P.J., Влияние оксидов азота на содержание озона в атмосфере. I.Q.J.R. Meteorol. Soc., 96, 320–325, 1970.

13. Bates, D.R. and P.R. Hays, Закись азота в атмосфере, Planet. Space Sci., 15, 189, 1967.

14. Greenberg, R.I. and J. Heicklen, Реакция O (1D) с N₂O, Int. J. Chem. Kin., 2,

15. Крутцен П.Дж., Скорость образования озона в атмосфере оксида кислорода, водорода и азота. J. Geophys. Res., 76, 7311, 1971.

16. McElroy, M.V. and J.C. McConnell, Оксиды азота. Естественный источник стратосферных NO//J. Atmos. Sci., 28, 1085, 1971.
17. Davis, D.D. et al., Недавние кинетические измерения реакций O (Зр), H и HO₂, Second Conference on CIAP, p. 126, DOT-TSC-OST-73-4, 1973.
18. Yoshino. K. et al., Улучшение сечения поглощения кислорода на длине волны область 205–240 нм континуума Герцберга, Planet. Space Sri., 36, 1469, 1988.
19. Frederick, J.E. and J.E. Mentall, Солнечное излучение в стратосфере: последствия для поглощения O₂ в континууме Герцберга, Geophys. Res. Lett., 9, 461, 1982.
20. Nicolet, M., Спектральная освещённость Солнцем и её влияние на фотодиссоциацию атмосферы. Planet. Space Sci., 29, 951, 1981.
21. Weiss, R.F., Временное и пространственное распределение закиси азота в тропосфере // J. Geophys. Рез., 86, 7185, 1981.
22. SCEP (Исследование критических экологических проблем). Man's Impact on the Global Environment. Assessment and Recommendations for Action, The MIT Press. Cambridge, MA and London, England, 1970.
23. Nicolet, M., Оксиды азота в хемосфере // J. Geophys. Res., 70, 679, 1965.
24. Harrison, H.S., Стратосферный озон с добавлением водяного пара: влияние высотной авиации, Science, 170, 734, 1970.
25. Johnston, H.S. and H.J. Crosby, Кинетика быстрой газофазной реакции озона и оксида азота, J. Chem. Phys., 22, 689, 1954,
26. Johnston, H.S. and D. Marvin, Рабочие документы для обзора данных по скорости химических реакций в стратосфере, National Bureau of Standards, Report 10931, 1972.
27. Johnston, H., Восстановление стратосферного озона катализаторами оксида азота из выхлопов сверхзвуковой авиации, J. Geophys. Res, 173, 517, 1971.
28. Johnston, H., Атмосферный озон, Annu. Rev. Phys. Chem., 43, 1, 1992.
29. Johnston, H.S. and R.A. Graham, Фотохимия соединений NO_x и HNO_x, Can. J. Chem., 52, 1415, 1974.
30. CIAP (Программа оценки воздействия на климат). Report of Findings: The Effects of Stratospheric Pollution by Aircraft, DOT-TX-75-50, U.S. Department of Transportation, Washington, DC, 1974.
31. COMESA. The Report of the (Committee on Meteorological Effects of Stratospheric Aircraft, U.K. Meteorological Office, Bracknell, England, 1975.
32. COVOS, Комитет по исследованиям результатов стратосферных полётов, Метерологическое общество Франции, Булонь, Франция, 1976 год.
33. НАС (Национальная академия наук). Воздействие стратосферного полёта на окружающую среду, ISBN O-309-023467, Washington, DC, 1975.
34. Crutzen, P.J., I.S.A. Isaksen and G.C. Reid, Солнечные протонные события: стратосферные источники оксидов азота, Science, 189, 457, 1975.

35 Heath, D.F., A.J. Krueger and P.J. Crutzen, Солнечное протонное событие: влияние на стратосферный озон. *Science*, 197, 886, 1977.

36 Solomon, S. and P.J. Crutzen, Анализ солнечного протонного события в августе 1972 г., включая химию хлора, *J. Geophys. Res.*, 86, 1140, 1981.

37. Levy, H., III, Нормальная атмосфера: прогнозируются большие концентрации радикалов и формальдегида. *Science*, 173, 141, 1971.

38 McConnell, J.C., M.B. McElroy and S.C. Wofsy, Природные источники атмосферного CO, *Nature*, 233, 187, 1971 г.

39 Prinn, R.G. et al., Атмосферные тенденции и время жизни трихлорэтана и глобального среднего гидроксила на основе измерений ALE / GAGE 1978-1994 гг., *Science*, 269, 187, 1995.

40. Levy, H., III, Фотохимия нижней тропосферы // *Planet. Space Sci.*, 20, 919, 1972..

41. Crutzen, P.J., Обсуждение химии некоторых второстепенных компонентов в стратосфере и тропосфере, *Pure Appl. Geophys.*, 106–108, 1385, 1973.

42. Crutzen, P.J., Фотохимические реакции, инициируемые озоном и влияющие на него в незагрязнённом тропосферном воздухе, *Tellus*, 26, 47, 1974.

43. Chameides, W.L. and J.C.G. Walker, A. Фотохимическая теория тропосферного озона, *J. Geophys. Res.*, 78, 87.51, 1973.

44. Fishman, J. and P.J. Crutzen, Происхождение озона в тропосфере, *Nature*, 274, 855, 1978.

45. Fishman, J., S. Solomon and P.J. Crutzen, Наблюдательные и теоретические данные в поддержку значительного фотохимического источника тропосферного озона, *Tellus*, 31, 432, 1979.

46. Howard, C.J. and K.M. Evenson, Кинетика реакции радикалов HO₂ с NO, *Geophys. Res. Lett.*, 4, 437, 1977.

47. Crutzen, P.J. and C.J. Howard, Влияние константы скорости реакции HO₂ + NO на одномерные модельные расчёты истощения стратосферного озона, *Pure and Appl. Geophys.*, 116, 497, 1978.

48 Crutzen, P.J. and P.H. Zimmermann, Изменяющаяся фотохимия тропосферы, *Tellus*, 43 A / B, 136, 1991.

49. Межправительственная группа экспертов по изменению климата, изменение климата: научная оценка МГЭИК. (J.T. Houghton et al., Eds.), Cambridge University Press, 365 стр., 1990.

50 Stolarski, R.S. and R.J. Cicerone, Стратосферный хлор: возможный поглотитель озона, *J. Chem.*, 52, 1610, 1974.

51 Wofsy, S.C. and M.B. McElroy, HO_x, NO_x и ClO_x: их роль в фотохимии атмосферы, *Can. J. Chem.*, 52, 1582, 1974.

52 Crutzen, P.J., Обзор фотохимии верхней атмосферы // *Can. J. Chem.*, 52, 1569, 1974.

53. Lovelock, J.E., R.J. Maggs and R.J. Wade, Галогенированные углеводороды в и над Атлантикой, *Nature*, 241, 194, 1973.

54. Molina, M.J. and F.S. Rowland, Стратосферный сток хлорфторметанов: Катализируемое атомами хлора разрушение озона, *Nature*, 249, 810, 1974.

55. Crutzen, P.J., Оценки возможного будущего сокращения озона в результате продолжающегося использования фторхлорметанов (CF_2Cl_2 , CFCl_3), *Geophys. Res. Lett.*, 1, 205, 1974.

56. Cicerone, R.J., R.S. Stolarski and S. Walters, Разрушение стратосферного озона искусственными хлорфторметанами, *Science*, 185, 1165, 1974.

57. Farman, J.C., B.C. Gardiner and J.D. Shanklin, Большие потери общего озона в Антарктиде показывают сезонное взаимодействие $\text{ClO}_x / \text{NO}_x$, *Nature*, 315, 201, 1985.

58. Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland, and D.J. Wuebbles, Об истощении антарктического озона, *Nature*, 321, 755, 1986.

59. Junge, C.E., C.W. Chagnon and J.E. Manson, Стратосферные аэрозоли, *J. Meteorol.*, 18, 81, 1961 г.

60. Davis, D.D., A.R. Ravishankara and S. Fischer, Окисление SO_2 через гидроксильный радикал: атмосферная судьба радикалов HSO_x , *Geophys. Res. Lett.*, 6, 113, 1979.

61. Stockwell, W.R. and J.G. Calvert, Механизм реакции HO-SO_2 , *Atmos. Environ.*, 17, 2231, 1983.

62. Crutzen, P.J., Возможное значение CSO для сульфатного слоя стратосферы, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 73, 1976.

63. Cadle, R.D., P.J. Crutzen and D.H. Ehhalt, Гетерогенные химические реакции в стратосфере, *J. Geophys. Res.*, 80, 3381, 1975.

64. Mozurkewich, M. and J.G. Calvert, Вероятность реакции N_2O_5 на водных аэрозолях, *J. Geophys. Res.*, 93, 15889, 1988.

65. Hanson, D.R. and A.R. Ravishankara, Вероятность реакции ClONO_2 и N_2O_5 на 40–75-процентных растворах серной кислоты, *J. Geophys. Res.*, 96, 17307, 1991.

66. Van Doren, J.M., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and C.E. Kolb, Температурная зависимость коэффициентов поглощения HNO_3 , HCl и N_2O_5 водными каплями, *J. Phys. Chem.*, 94, 3265, 1990.

67. Platt, U., D. Perner, A.M. Winer, G.W. Harris and J.N. Pitts, Jr., Обнаружение NO_3 в загрязненной тропосфере с помощью дифференциального оптического поглощения, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 89, 1980.

68. Pommereau, J.F. and F. Goutail, Наблюдения за стратосферными O_3 и NO_2 на юге полярного круга летом и осенью 1988 г., *Geophys. Res. Lett.*, 15, 895, 1988.

69. Crutzen, P.J. and F. Arnold, Образование облаков азотной кислоты в холодной антарктической стратосфере: основная причина весенней «озоновой дыры», *Nature*, 324, 651, 1986.

70. Toon, O.B., P. Namill, R.P. Turco and J. Pinto, Конденсация HNO_3 и HCl в зимней полярной стратосфере, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1284, 1986.

71. Hanson, D.R. and K. Mauersberger, Давление паров растворов HNO_3 / H_2O при низких температурах, *J. Phys. Chem.*, 92, 6167, 1988.

72. Molina, M.J., T.L. Tso, L.T. Molina and F.C.-Y Wang. Химия стратосферы Антарктики: нитрата хлора, хлористый водород и лёд, *Science*, 238, 1253, 1987.

73 Tolbert, M.A., M.J. Rossi, R. Malhotra, and D.M. Golden. Реакция нитрата хлора с хлористым водородом и водой при температурах стратосферы в Антарктике, *Science*, 238, 1258. 1987.

74. Molina, L.T. and M.J. Molina. Образование Cl_2O_2 в результате само-реакции ClO радикалов, *J. Phys. Chem.*, 91, 433, 1987.

75. de Zafra, R.L., M. Jaramillo, A. Parrish, P.M. Solomon, B. Connor, and J. Barrett, Высокая концентрация монооксида хлора на малых высотах в весенней антарктической стратосфере. I. Суточные колебания, *Nature*, 328, 408, 1987.

76 Solomon, S., G.H. Mount, R.W. Sanders, and A.L. Schmeltekopf, Visible spectroscopy at McMurdo Station, Антарктические наблюдения OCIO , *J. Geophys. Res.*, 92, 8329, 1987.

77. Anderson, J.G., W.H. Brune, and M.H. Разрушение озона радикалами хлора в антарктическом вихре: пространственная и временная эволюция, антикорреляции $\text{ClO}-\text{O}_3$ по натурным данным ER-2, *J Geophys. Res.*, 94, 11465, 1989.

78 Wofsy, S.C., M.B. McElroy and Y.L. Yung, Химия атмосферного брома, *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215, 1975.

79 Dye, J.E., D. Baumgardner, B.W. Gandrud, S.R. Kawa, K.K. Kelly, M. Loewenstein, G.V. Ferry, K.R. Chan and B.L. Gary, Распределение частиц по размерам в полярной стратосфере Арктики, облака, рост и замерзание капель серной кислоты и последствия для образования облаков, *J. Geophys. Res.*, 97, 8015, 1992.

80. Cox, R.A., A.R. MacKenzie, R. Müller, Th. Peter and P.J. Crutzen, Активация атмосферного хлора реакциями в жидкой серной кислоте, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1439, 1994.

81. Hanson, D.R., A.R. Ravishankara and S. Solomon, Гетерогенные реакции в серной кислоте, аэрозоль: основа для модельных расчётов, *J. Geophys. Res.*, 99.3615.1994.

82. Meilinger, S.K., T. Koop, B.P. Luo, T. Huthwelker, K.S. Carslaw, P.J. Crutzen and T. Peter, Зависящий от размера состав стратосферных капель при флуктуациях температуры подветренной волны и их потенциальная роль в замораживании PSC, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3031, 1995.

83. Koop, T., B.P. Luo, U.M. Biermann, P.J. Crutzen and T. Peter, Замораживание растворов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ при стратосферных температурах: статистика зарождения и эксперименты, *J. Phys. Chem.* (будет представлено).

84. Woodwell, G.M., R.H. Whittaker, W.A. Reiners, G.E. Likens, C.C. Delwiche and D.B. Botkin, Биота и мировой углеродный бюджет, *Science*, 199, 141, 1978.
85. Seiler, W. and P.J. Crutzen, Оценки валовых и чистых потоков углерода между биосферой и атмосферой от сжигания биомассы, *Climatic Change*, 2, 207, 1980.
86. Crutzen, P.J. and M.O. Andreae, Сжигание биомассы в тропиках: влияние на атмосферную химию и биогеохимические циклы, *Science*, 250, 1669, 1990.
87. Crutzen, P.J., A.C. Delany, J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Warthurg and P. Zimmerman, Измерения химического состава тропосферы в Бразилии в сухой сезон *J. Atmos. Chem.*, 2, 233, 1985.
88. Amazon Boundary Layer Experiment (ABLE 2A): Dry season 1985, Collection of 24 papers, *J. Geophys. Res.*, 93 (D2), 1349-1624, 1988.
89. Andreae, M.O. et al., Выбросы от сжигания биомассы и связанные с ними слои дыма над Амазонией, *Geophys. Res.*, 93, 1509, 1988.
90. Andreae, M.O. et al., Озон и ядра Айткена над экваториальной Африкой: наблюдения с воздуха во время DECAFE 88, *J. Geophys. Res.*, 97, 6137, 1992.
91. Fishman, J., K. Fakhruzzaman, B. Cros and D. Nyanga, Выявление широко распространённого загрязнения в южном полушарии, полученного с помощью спутникового анализа, *Science*, 252, 1693, 1991.
92. FOS/DECAFE 91 Experiment, Сборник из 13 статей в *J. Atmos. Chem.*, 22, 1–239, 1995.
93. Fishman, J., Исследование загрязнения планет из космоса // *Environ. Sci. Technol.*, 25, 612, 1991.
94. Connors, V., M. Flood, T. Jones, B. Gormsen, S. Nolt and H. Reichle, Глобальное распространение продуктов сжигание биомассы и окись углерода в средней тропосфере в начале апреля и октябре 1994 года, в *Biomass Burning and Global Change* (J. Levine, Ed.), MIT Press, 1996 (in press).
95. Foley, H.M. and M.A. Ruderman, Образование NO в стратосфере в результате прошлых ядерных взрывов, *J. Geophys. Res.*, 78, 4441, 1973.
96. Johnston, H.S., G. Whitten and J.W. Birks, Действие ядерных взрывов на стратосферу, оксид азота и озон, *J. Geophys. Res.*, 78, 6107, 1973.
97. Crutzen, P.J. and J. Birks, Атмосфера после ядерной войны: Сумерки в полдень, *Ambio*, 12, 114, 1982.
98. Turco, R.P., O.B. Toon, R.P. Ackerman, H.B. Pollack and C. Sagan, Ядерная зима: Глобальные последствия множественного ядерного взрыва, *Science*, 222, 1283, 1983.
99. Thompson, S.L., V. Alexandrov, G.L. Stenchikov, S.H. Schneider, C. Covey and R.M. Chervin, Глобальные климатические последствия ядерной войны: симуляции с помощью трёхмерных моделей, *Ambio*, 13, 236, 1984.

100. Pittock, A.B., T.P. Ackerman, P.J. Crutzen, M.C. MacCracken, C.S. Shapiro and R.P. Turco, Экологические последствия ядерной войны. Volume I: Physical and Atmospheric Effects, SCOPE 28, Wiley, 1986.

101. Harwell, M.A. and T.C. Hutchinson. Экологические последствия ядерной войны. Volume II: Ecological and Agricultural Effects, SCOPE 28, Wiley, 1

102. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, Влияние облачных фотохимических процессов на тропосферный озон, *Nature*, 343, 227, 1990.

103. Dentener, F.:J. and P.:J. Crutzen, Реакция N_2O_5 на поверхности тропосферных аэрозолей: воздействие на глобальное распределение NO_x , O_3 и OH , *J. Geophys. Res.*, 98 (D14), 7149, 1993.

104. Chatfield, R. and P.J. Crutzen, Двуокись серы в удалённом океаническом воздухе: перенос облаками реакционноспособных предшественников, *J. Geophys. Res.*, 89 (D5), 711, 1984.

105. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, Роль глубокой конвекции в балансе озона в тропосфере, *Science*, 264, 1759, 1994.

106. Barrie, L.A., J.W. Bottenheim, R.C. Schnell, P.J. Crutzen and R.A. Rasmussen, Озон: разрушение и фотохимические реакции на восходе солнца в нижней части арктической атмосферы, *Nature*, 334, 138, 1988.

107. Sander, R. и P.J. Crutzen, Модельное исследование, показывающее галогенную активацию озона; разрушение в загрязнённых воздушных массах, переносимых в море, *J. Geophys. Res.* 101, 9121, 1996.

108. Vogt, R., P.J. Crutzen, R. Sander, Новый механизм для брома и хлора; выброс из аэрозоля морской соли в незагрязненном морском пограничном слое, *Nature* (submitted).

109. Крутцен П.Дж. Обзор химии тропосферы: изменения в прошлой четверти века и взгляд в будущее, *Faraday Discuss.* 100, 1, 1995.

110. Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen, Глобальное уменьшение содержания окиси углерода в атмосфере, *Nature*, 370, 639, 1993.

111. Novelli, P.C., K.A. Masario, P.P. Tans and P.M. Lang, Последние изменения в атмосферной окиси углерода, *Science*, 263 1587, 1994.

112. Zander, R., Ph. Demoulin, D.H. Ehhalt, U. Schmidt and C.P. Rinsland, Вековое увеличение в общем вертикальном содержании окиси углерода над Центральной Европой с 1950 г. *J. Geophys. Res.*, 94, 11021, 1989.

113. Zander, R., Ph. Demoulin, D.H. Ehhalt and U. Schmidt, Вековые увеличения вертикального содержания метана по данным ИК-спектров Солнца, записанных на Станции Jungfrauoch station, *J. Geophys. Res.*, 94, 11029, 1989.

114. Crutzen, P.J., Химия глобальной тропосферы в Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere (G.K. Moortgat et al., Eds), Springer, Berlin, pp 467–498, 1994.

115. Crutzen, P.:J., Озон в тропосфере в Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere (H.B. Singh, Ed.), Von Nostrand Reinhold, New York, 349–393, 1995.

116. Kley, D., H.G.J. Smit, H. Vömel, S. Oltmans, H. Grassl, V. Ramanathan and P.J. Crutzen, Чрезвычайно низкие данные наблюдений за озоном в верхних слоях тропосферы в конвективном регионе Тихого океана, *Science* (submitted).

117. Ramanathan, V., B. Subasilar, G.J. Zhang, W. Conant, R.D. Cess, J.T. Kiehl, H. Grassl and L. Shi, Тепловой баланс теплого бассейна и форсирование коротковолновых облаков: неполная физика? *Science*, 267, 499, 1995.

118. Hausmann, M. and U. Platt, Спектроскопические измерения оксида брома и озона в высоких широтах Арктики во время эксперимента Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, 99, 25399, 1994.

119. Oltmans, S.J. and D.J. Hofmann, Увеличение водяного пара в нижних слоях стратосферы в средних широтах в северном полушарии с 1981 по 1994 год, *Nature*, 374, 146, 1995.

120. Crutzen, P.J., J.U. C. Brühl, R. Müller and J.M. Russell III, Переоценка бюджет озона с данными HALOE UARS: нет доказательств дефицита озона, *Science*, 268, 705, 1995.

Книги

1. Crutzen, P.J. and J. Hahn, 1985: *Schwarzer Himmel*. S. Fischer Verlag, 240 pp.

2. Pittcock, A.B., T.P. Ackerman, P.J. Crutzen, M.C. MacCracken, C.S. Shapiro and R.P. Turco, 1986: Последствия ядерной войны для окружающей среды, SCOPE 28, Volume I: Physical and Atmospheric Effects, Wiley, Chichester, 359 pp; 2nd edition 1989.

3. Crutzen P.J. and M. Müller, 1989: *Конец голубой планеты?* C.H. Beck Verlag, 271 pp.

4. Комиссия Энкете «Превентивные меры по защите атмосферы Земли», 1989 г. :

5. Промежуточный отчёт: Защита атмосферы Земли: международный вызов. 1989 Ed. Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, 592 pp.

6. Enquete Commission «Превентивные меры по защите атмосферы Земли», 1990: Защита тропических лесов - первоочередная международная задача. Ed. Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, 968 pp.

7. Enquete Commission «Превентивные меры по защите атмосферы Земли», 1991 г. : Защита Земли: Отчёт о статусе с рекомендациями по новой энергетической политике. Ed. Deutscher Bundestag, Reterat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, 2 Volumes.

8. Crutzen, P.J., J.-C. Gerard and R. Zander (ред.) 1989: Наша изменяющаяся атмосфера. Proceedings of the 28th Liege International Astrophysical Colloquium June 26–30, 1989, Université de Liège, Cointe-Ougree, Belgium, 534 pp.

9. Graedel, T.E. and P.J. Crutzen, 1993: Изменение атмосферы: взгляд на систему Земли. W.H. Freeman, New York, 446 pp.

10. Crutzen, P.J. and J.G. Goldammer, 1993: Пожары в окружающей среде: экологическое, атмосферное, и климатическое значение растительных пожаров. Dahlem Konferenz (15-20 March 1992, Berlin), ES13, Wiley, Chichester, 400 pp.

11. Graedel, T.E. and P.J. Crutzen, 1994: Химия атмосферы. Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum-Verlag, Heidelberg, 511 p.

12. Graedel, T.E. and P.J. Crutzen, 1995: Атмосфера, климат и их изменение. W.H. Freeman, New York, 208 pp.

Статьи в журналах (реферируемых)

1. Blankenship, J.R. and P.J. Crutzen, 1965: фотохимическая модель пространства-времени вариации кислородных аллотропов в слое от 20 до 100 км. Теллус, 18, 160–175.

2. Crutzen, P.J., 1969: Определение параметров, появляющихся в «сухой» и «мокрой» фотохимической теории озона в стратосфере. Теллус, 21, 368–388.

3. Crutzen, P.J., 1969: Определение параметров в кислородно-водородной атмосфере. Ann. Geophys., 25, 275–279.

4. Crutzen, P.J., 1970: Влияние оксидов азота на содержание озона в атмосфере. Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 96, 320–325.

5. Crutzen, P.J., 1970: Комментарии к «Поглощение и выбросы углекислого газа в мезосфере». Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 96, 767–769.

6. Crutzen, P.J., 1971: Преобразование энергии и средние вертикальные движения в высоких широтах летней мезосферы и нижней термосфере в моделях мезосферы и связанных с ними экспериментами, G. Fiocco, (ed.), D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 78–88.

7. Крутцен, П.Дж., 1971: Расчёт O_2 в атмосфере с использованием новой лаборатории. Данные. J. Geophys. Res., 76, 1490–1497.

8. Crutzen, P.J., 1971: Скорость образования озона в кислород-водород-азотной атмосфере. J. Geophys. Res., 76, 7311–7327.

9. Crutzen, P.J., 1972 г.: SST - угроза озоновому экрану Земли. Ambio, 1, 41–51.

10. Crutzen, P.J., 1973: Обсуждение химии некоторых второстепенных компонентов стратосферы и тропосферы. Pure App. Geophys., 106–108, 1385–1399.

11. Crutzen, P.J., 1973: газовая фаза азота и химия метана в атмосфере. В: Physics and Chemistry of Upper Atmospheres, B.M. McCormac (ed.), Reidel, Dordrecht, Holland, 110–124.

12. Crutzen, P.J., 1974: Обзор фотохимии верхних слоёв атмосферы. Can. J. Chem., 52, 1569–1581.

13. Crutzen, P.J., 1974: Оценки возможных будущих сокращений содержания озона в результате продолжающегося использования фторхлорметанов (CF₂Cl₂, CFCl₃) *Geophys. Res. Lett.*, 1, 205–208.

14. Crutzen, P.J., 1974: оценки возможных изменений общего содержания озона из-за естественных причин и деятельности человека. *Ambio*, 3, 201–210.

15. Crutzen, P.J., 1974: фотохимические реакции, инициированные озоном и влияющие на них в незагрязнённом тропосферном воздухе. *Tellus*, 26, 48–57.

16. Cadle, R.D., P.J. Crutzen and D.H. Ehhalt, 1975: гетерогенные химические реакции в стратосфере. *Geophys. Res.*, 80, 3381–3385.

17. Crutzen, P.J., I.S.A. Isaksen and G.C. Reid, 1975: Солнечные протонные события в стратосфере, источники оксидов азота. *Science*, 189, 457–459.

18. Johnston, H.S., D. Garvin, M.L. Corrin, P.J. Crutzen, R.J. Cvetanovic, D.D. Davis, E.S. Domalski, E.E. Ferguson, R.F. Hampson, R.D. Hudson, L.J. Kieffer, H.I. Schiff, R.L. Taylor, D.D. Wagman and R.T. Watson, 1975: Химия стратосферы, Chapter 5, CIAP Monograph I. The Natural Stratosphere of 1974, DOT-TST-75-51, U.S. Department of Transportation, Climate Impact Assessment Program.

19. Schmeltekopf, A.L., P.D. Goldan, W.R. Henderson, W.J. Harrop, T.L. Thompson, F.C. Fehsenfeld, H.I. Schiff, P.J. Crutzen, I.S.A. Isaksen and E.E. Ferguson, 1975: Измерения стратосферных CFCl₃, CF₂Cl₂ и N₂O. *Geophys. Res. Lett.*, 2, 393–396.

20. Zerefos, C.S. and P.J. Crutzen, 1975: Вариации толщины стратосферы над северным полушарием и их возможная связь с солнечной активностью *J Geophys. Res.*, 80, 5041–5043.

21. Crutzen, P.J., 1976: Верхние пределы сокращения атмосферного озона после увеличения внесения в почву фиксированного азота. *Geophys. Res. Lett.*, 3, 169–172.

22. Crutzen, P.J., 1976: Возможное значение содержания CSO в сульфатном слое стратосферы. *Geophys. Res. Lett.*, 3, 73–76.

23. Crutzen, P.J. and D.H. Ehhalt, 1977: Влияние азотных удобрений и горения на стратосферный озоновый слой. *Ambio*, 6, 1–3, 112–117.

24. Crutzen, P.J. and G.C. Reid, 1976: Комментарии к «Биотическому вымиранию из-за солнечных вспышек». *Nature*, 263, 259.

25. Fehsenfeld, F.C., P.J. Crutzen, A.L. Schmeltekopf, C.J. Howard, D.L. Albritton, E.E. Ferguson, J.A. Davidson and H.I. Schiff, 1976: Ионная химия соединений хлора в тропосфере и стратосфере. *Geophys. Res.*, 81, 4454–4460.

26. Reid, G.C., I.S.A. Isaksen, T.E. Holzer and P.J. Crutzen, 1976: Влияние древних солнечных протонных событий на эволюцию жизни. *Nature*, 259, 177–179.

27. Crutzen, P.J. and J. Fishman, 1977: Средние концентрации OH в тропосфере, и бюджеты CH₄, CO, H₂ и CH₃CCl₃. *Geophys. Res. Lett.*, 4, 321–324.

28. Fishman, J. and P.J. Crutzen, 1977: численное исследование фотохимии тропосферы с использованием одномерной модели. *J. Geophys. Res.*, 82, 5897–5906.

29. Heath, D.F., A.J. Krueger and P.J. Crutzen, 1977: Солнечное протонное событие: влияние на стратосферный озон. *Science*, 197, 886–889.

30. Hidalgo, H. and P.J. Crutzen, 1977: состав тропосферы и стратосферы, возмущённый выбросами NO высотных самолётов. *J. Geophys. Res.*, 82, 5833–5866.

31. Isaksen, I.S.A. and P.J. Crutzen, 1977: Погрешности в концентрации гидроксильных радикалов, плотность тропосферы и стратосферы. *Geophysics Norvegica*, 31, 4, 1–10.

32. Isaksen, I.S.A., K.H. Midtboe, J. Sunde и P.J. Crutzen, 1977: Упрощённый метод учёта молекулярного рассеяния и отражение в расчётах потоков фотонов и скорости фотодиссоциации. *Geophysica Norvegica*, 31, 11–26.

33. Schmeltekopf, A.L., D.L. Albritton, P.J. Crutzen, D. Goldan, W.J. Harrop, W.R. Henderson, J.R. McAfee, M. McFarland, H.I. Schiff, T.L. Thompson, D.J. Hofmann and N.T. Kjöme, 1977: Высотные профили закиси азота в стратосфере на различных широтах. *J. Atmos. Sci.*, 34, 729–736.

34. Crutzen, P.J. и C.J. Howard, 1978: Влияние константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{NO}$ по одномерным модельным расчётам возмущённого стратосферного озона. *Pure Appl. Geophys.*, 116, 487–510.

35. Crutzen, P.J., I.S.A. Isaksen and J.R. McAfee, 1978: Влияние промышленного хлороуглерода на озоновый слой. *J. Geophys. Res.*, 83, 345–363.

36. Fishman, J. and P.J. Crutzen, 1978: происхождение озона в тропосфере. *Nature*, 274, 855–858.

37. Reid, G.C., J.R. McAfee и P.J. Crutzen, 1978: Эффекты интенсивной ионизации стратосферы. *Nature*, 257, 489–492.

38. Zimmerman, P.R., R.B. Chatfield, J. Fishman, P.J. Crutzen and P.L. Hanst, 1978: оценки производство CO и H_2 в результате окисления углеводородных выбросов от растительности. *Geophys. Res. Lett.*, 5, 679–682.

39. Crutzen, P.J, 1979: роль NO и NO_2 в химии тропосферы и стратосферы. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 7, 443–472.

40. Crutzen, P. J., 1979: Хлорфторметаны: угрозы для озонового слоя. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 1824–1832.

41. Crutzen, P.J., L.E. Heidt, J.P. Krasnec, W.H. Pollock and W. Seiler, 1979: Сжигание биомассы как источник атмосферных газов CO, H_2 , N_2O , NO, CH_3Cl и COS. *Nature*, 282, 253–256.

42. Dickerson, R.R., D.H. Stedman, W.L. Chameides, P.J. Crutzen and J. Fishman, 1979: Актинометрические измерения и теоретические расчёты J (O₃), скорости фотолиза, озон в O (1D) *Geophys. Res. Lett.*, 6, 833–836.

43. Fishman, J., V. Ramanathan, P.J. Crutzen and S.C. Liu, 1979: Тропосферный озон и климат. *Nature*, 282, 810–820.

44. Fishman, J., S. Solomon and P.J. Crutzen, 1979: Наблюдательные и теоретические данные в поддержку значительного фотохимического источника тропосферного озона. *Tellus*, 31, 432–446.
45. Berg, W.W., P.J. Crutzen, F.E. Grahek, S.N. Gitlin and W.A. Sedlacek, 1980: Первое измерение общего хлора и брома в нижней стратосфере. *Geophys. Res. Lett.*, 7, 937–940.
46. Crutzen, P.J. and S. Solomon, 1980: Реакция мезосферного озона на осаждение частиц. *Planet. Space Sci.*, 28, 1147–1153.
47. Heidt, L.E., J.P. Krasnec, R.A. Lueb, W.H. Pollock, B.E. Henry and P.J. Crutzen, 1980: Широтное распределение CO и CH₄ над Тихим океаном. *J. Geophys. Res.*, 85, 7329–7336.
48. Seiler, W. and P.J. Crutzen, 1980: Оценки валовых и чистых потоков углерода между биосферой и атмосферой от сжигания биомассы. *Climatic Change*, 2, 207–247
49. Thomas, G.E., C.A. Barth, E.R. Hansen, C.W. Hord, G.M. Lawrence, G.H. Mount, G.J. Rottman, D.W. Rurch, A.I. Stewart, R.J. Thomas, J. London, P.L. Bailey, P.J. Crutzen, R.E. Dickinson, J.C. Gille, S.C. Liu, J.F. Noxon and C.B. Farmer, 1980: Научные исследования. Задачи экспедиции «Исследователь Солнца и мезосферы». *Pure Appl. Geophys.*, 118, 591–615.
50. Rodhe, H., P. Crutzen and A. Vanderpol, 1981: Образование серной кислоты в атмосфере при переносе на большие расстояния. *Tellus*, 33, 132–141.
51. Rusch, D.W.J., Z. Gérard, S. Solomon, P.J. Crutzen and G.C. Reis, 1981: Влияние частиц на выпадения осадков с нейтральной и ионной химией в средней атмосфере-I. Странный азот. *Planet Space Sci.*, 29, 767–774.
52. Solomon, S. and P.J. Crutzen, 1981: Анализ солнечного протонного события в августе 1972 г., включая химию хлора., *J. Geophys. Res.*, 86, 1140–1146.
53. Solomon, S., D.W. Rusch, J.C. Gérard, G.C. Reid and P.J. Crutzen, 1981: Влияние частиц на выпадения осадков с нейтральной и ионной химией в средней атмосфере -II Странный водород. *Planet Space Sci.*, 29, 885–892.
54. Baulch, D.L., R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr and J. Troe, 1982: Оценка кинетических и фотохимических данных по химии атмосферы: Supplement 1. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, 327–496.
55. Crutzen, P.J., 1982: Глобальное распределение гидроксила. В *Atmospheric Chemistry*, ed. E.D. Goldberg, pp. 313–328. Dahlem Konferenzen 1982. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
56. Crutzen, P.J. and J.W. Birks, 1982: Атмосфера после ядерной войны: Сумерки в полдень. Там же 283, 114–125.
57. Hahn, J. and P.J. Crutzen, 1982: Роль фиксированного азота в атмосферной фотохимии. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, B 296, 521–541
58. Solomon, S., P.J. Crutzen and R.G. Roble, 1982: Фотохимическая связь между термосферой и нижней атмосферой. I. Нечётный азот от 50–120 км. *J. Geophys. Res.*, 87, 7206–7220.

59. Solomon, S., E.E. Ferguson, D.W. Fahey and P.J. Crutzen, 1982: О химии H_2O , H_2 и метеоритные ионы в мезосфере и нижней термосфере. *Planet. Space Sci.*, 30, 1117–1126.

60. Solomon, S., G.C. Reid, R.G. Roble and P.C. Crutzen, 1982: Фотохимическая связь между термосферой и нижней атмосферой. 2. Химия ионов D-области и зимняя аномалия. *J. Geophys. Res.*, 87, 7221–7227.

61. Zimmerman, P.R., J.P. Greenberg, S.O. Wandiga and P.J. Crutzen, 1982. Термиты: потенциально большой источник атмосферного метана, двуокиси углерода и молекулярного водорода. *Science*, 218, 563–565.

62. Bolin, B., P.J. Crutzen, P.M. Vitousek, R.G. Woodmansce, E.D. Goldberg and R.B. Cook, 1983: Взаимодействие биохимических циклов, в: B. Bolin and R.B. Cook, Eds: *The Major Biochemical Cycles and Their Interactions*, SCOPE 21, pp. 1–40, Wiley, Chichester.

63. Crutzen, P.J., 1983: Атмосферные взаимодействия - гомогенные газовые реакции C, N и S. в: B. Bolin and R.B. Cook, Eds.: *The Major Biochemical Cycles and Their Interactions*, SCOPE 21, pp. 67–114, Wiley, Chichester.

64. Crutzen, P.J. and L.T. Gidel, 1983: Двумерная фотохимическая модель атмосферы. 2. Тропосферные балансы антропогенных хлоруглеродов, CO, CH_4 , CH_3Cl и влияние на различные источники NO, тропосферного озона. *J. Geophys. Res.*, 88, 6641–6661.

65. Crutzen, P.J. and U. Schmailzl, 1983: Химические балансы стратосферы. *Planet. Space. Sci.*, 31, 1009–1032.

66. Frederick, J.E., R.B. Abrams and P.J. Crutzen, 1983: Диссоциация азота в дельта-диапазоне Оксид: потенциальный механизм связи термосферных вариаций с мезосферой и стратосферой. *J. Geophys Res*, 88, 3829–3925.

67. Gidel, L.T., P.J. Crutzen and J. Fishman, 1983: Двумерная фотохимическая модель атмосферы. 1: Выбросы хлорокарбонатов и их влияние на стратосферный озон. *J Geophys. Res.*, 88, 6622–6640.

68. Chatfield, R.B. and P.J. Crutzen, 1984: Двуокись серы в удалённом океаническом воздухе: перенос облаков и реактивных прекурсоров. *J. Geophys. Res.*, 89 (D5), 711 л-7132.

69. Crutzen, P.J., I.E. Galbally and C. Brühl, 1984: Атмосферные эффекты от постыдных пожаров. *Climatic Change*, 6, 323–364.

70. Crutzen, P.J., M.T. Coffey, A.C. Delany J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Heidt, L. Lueb, W.G. Mankin, W. Pollock, W. Seiler, A. Warthurg and P. Zimmerman, 1985: Наблюдения за составом воздуха в Бразилии вблизи экватора в сухой сезон. *Acta Amazonica*, Manaus, 15(1–2): 77–119.

71. Crutzen, P.J., A.C. Delany, J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Warthurg и P. Zimmerman, 1985: Измерения химического состава тропосферы в Бразилии в засушливый сезон. *J Atmos. Chem.*, 2, 233–256.

72. Crutzen, P.J., D.M. Whelpdale, D. Kley and L.A. Barrie, 1985: Круговорот серы и азота в удалённой атмосфере, в: Биогеохимический цикл серы

и азота в: *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere* (J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O. Andreae and H. Rodhe, Eds.), NATO ASI Series C 158, Reidel, Dordrecht, Holland, 203–212.

73. Delany, A.C., P. Haagensohn, S. Walters, A.F. Warthurg и P.J. Crutzen, 1985: Фотопроизводные озона в результате выбросов крупномасштабных пожаров тропической растительности. *J. Geophys. A. Res.*, 90 (D1), 2425–2429.

74. Crutzen, P.J. and F. Arnold, 1986: Образование облаков азотной кислоты в холодной Антарктической стратосфере: главная причина весенней «озоновой дыры». *Nature*, 324, 651–655.

75. Crutzen, P.J., I. Aselmann и W. Seiler, 1986: Образование метана домашними животными, дикими жвачными животными, другая травоядная фауна и человек. *Tellus*, 38B, 271–284.

76. Crutzen, P.J. and T.E. Graedel, 1986: Роль химии атмосферы в окружающей среде в *Sustainable Development of the Environment* (W.C. Clark and R.E. Munn, Eds.), Cambridge University Press, 213–251.

77. Bingemer, H.G. and P.J. Crutzen, 1987: Образование метана из твёрдых отходов. *J. Geophys. Res.*, 81–2187.

78. Crutzen, P.J., 1987: Роль тропиков в химии атмосферы, в: R. Dickinson, Ed: *Geophysiology of the Amazon*, Wiley, Chichester-New York, 107–131,

79. Crutzen, P.J., 1987: Кислотные дожди на границе К / Т, *Nature*, 330, 108-109.

80. Barrie, L.A., J.W. Bottenheim, R.C. Schnell, P.J. Crutzen and R.A. Rasmussen, 1988: Озон: разрушение и фотохимические реакции на восходе солнца в нижней части арктической атмосфере. *Nature*, 334, 138–141.

81. Briihl, C. and P. J. Crutzen, 1988: Анализ возможных изменений атмосферных температур и одной компоненты из-за деятельности человека по оценке одномерной комбинированной фотохимической модели климата. *Климатическая динамика* 2, 173–203.

82. Crutzen, P.J., 1988: Тропосферный озон: Обзор. In: *Scales and Global Change, SCOPE 3.5*, T. Rosswall R.G. Woodmansee and P.G. Risser, Eds., Wiley, Chichester, 81–108.

83. Crutzen, P.J., 1988: Изменчивость атмосферно-химической системы, в: *Scales and Global Change, SCOPE 3.5*, T. Rosswall R.G. Woodmansee and P.G. Risser, Eds., Wiley, Chichester, 81–108.

84. Crutzen, P.J., C. Briihl, U. Schmailzl и F. Arnold, 1988: Образование азотно-кислой дымки в нижней стратосфере: важный фактор развития антарктической «озоновой дыры», in *Aerosols and Climate* (M.P. McCormick and P.V. Hobbs, Editors), A. Deepak Publ., Hampton, Virginia, USA, pp. 287–304.

85. Hao, W.M., D. Scharffe, E. Sanhuela и P.J. Crutzen, 1988: Производство N_2O , CH_4 и CO_2 из почв тропической саванны в засушливый сезон. *J. Atmos. Chem.*, 7, 93–105.

86. Horowitz, A., G. von Helden, W. Schneider, P.J. Crutzen and G.K. Moortgat, 1988: Озон: генерация при фотолизе кислорода 214 нм при 25 °С. *J. Phys. Chem.*, 92, 4956–4960.

87. Liu, S.C., R.A. Cox, P.J. Crutzen, D.H. Ehhalt, R. Guicherit, A. Hofzumahaus, D. Kley, S.A. Penkett, L.F. Phillips, D. Poppr and E.S. Rowland, 1988: Групповой отчёт: Окислительная способность атмосфера, в: *The Changing Atmosphere*, F.S. Rowland and I.S.A. Isakuen, Eds., Wiley, Chichrstrr, p. 219–232.

88. Wilson, S.R., P.J. Crutzen, G. Schuster, D.W.T. Griffith and G. Helas, 1988: Фосген: измерения в верхней тропосфере и нижней стратосфере. *Nature*, 334, 609–691.

89. Aselmann, I. and P.J. Crutzen, 1989: Глобальное распространение естественных пресноводных водно-болотных угодий и рисовые поля, их чистая первичная продуктивность, сезонность и возможные выбросы метана. *J. Atmos. Chem.*, 8, 307–358.

90. Briihl, C. и P.J. Crutzen, 1989: О непропорциональной роли тропосферного озона как фильтра солнечного УФВ-излучения. *Geophys. Res. Lett.*, 16, 703–706.

91. Crutzen, P.J. and C. Brühl, 1989: Влияние наблюдаемых изменений в составе атмосферы на глобальную химию атмосферы и климат, в: *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Dahlem Konferenzen 1988, H. Oeschger and C.C. Langway, Eds., Wiley, Chichester, pp. 249–266.

92. Pearman, G.I., R.J. Charlson, T. Class, H.B. Clausen, P.J. Crutzen, T. Hughes, D.A. Peel, K.A. Rahn, J. Rudolph, U. Siegenthaler and D.S. Zardini, 1989: Групповой отчёт: Антропогенное воздействие, записанное в ледниках. В: *Dahlem Workshop Reports: The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Dahlem Konferenzen, H. Oeschger and C.C. Langway, Eds., Wiley, Chichester, pp. 269–28

93. Robertson, R.P., M.O. Andreae, H.G. Bingemer, P.J. Crutzen, R.A. Delmas, J.H. Duizer, I. Fung, R.C. Harriss, M. Kanakidou, M. Keller, J.M. Melillo and G.A. Zavarzin, 1989: Групповой отчёт: Следы газообмена и критического взаимодействия, В: *Dahlem Workshop Reports: Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, Eds. M.O. Andreae and D.S. Schimel, Life Sciences Research Report 47, Wiley, Chichester, pp. 303–320.

94. Simon, F.G., J.P. Burrows, W. Schneider, G.K. Moortgat and P.J. Crutzen, 1989: Реакция $\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2$: продукты при 300 К. *J Phys. Chem.*, 93, 7807–7813.

95. Simon, F.G., J.P. Burrows, W. Schneider, G.K. Moortgat and P.J. Crutzen, 1989: Глобальная трёхмерная модель, исследующая 85Кг. *Атмос. Environ.* 23, 25–35.

96. Briihl, C. and P.J. Crutzen,: Озон и изменения климата в свете Монреальского протокола, модельное исследование. *Ambio*, 19, 293–301.

97. Chatfield, R.V. and P.J. Crutzen, 1990: Есть ли взаимодействие йода и серы? Что такое фотохимия морского воздуха? *J. Geophys. Res.*, 95, 22319–22341.
98. Crutzen, P.J. and M.O. Andreae, 1990: Сжигание биомассы в тропиках: влияние на атмосферную химию и биогеохимические циклы. *Science*, 250, 1669–1678.
99. Feichter, J. and P.J. Crutzen, 1990: Параметризация вертикального переноса трассера из-за глубокой кучевой конвекции в глобальной транспортной модели и ее оценка с помощью ²²²радона. *Tellus* 42B, 100–117.
100. Graedel, T.E. и P.J. Crutzen, 1990: Атмосферные следовые составляющие, в: *The Earth as Transformed by Human Action*, Eds. B.L. Turner II et al., Cambridge University Press, pp. 295–311:
101. Hao, W.M., M.H. Liu and P.J. Crutzen, 1990: Оценки годовых и региональных выбросов CO₂ и других газовых примесей в атмосферу от пожаров в тропиках на основе статистики ФАО для период 1975–1980 гг., в: *Fire in the Tropical Biota, Ecological Studies*, 84, J.G. Goldammer, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 440–462
102. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, 1990: Влияние облачных и фотохимических процессов на тропосферный озон. *Nature*, 343, 227–233.
103. Lobert, J.M., D.H. Scharffe, W.M. Hao and P.J. Crutzen, 1990: Важность сжигания биомассы в атмосферном балансе азотсодержащих газов. *Nature*, 346, 552–554.
104. Sanhueza, E. W.M. Hao, D. Scharffe, L. Donoso and P.J. Crutzen, 1990: Выбросы N₂O и NO из почв северной части Гуаянского щита, Венесуэла. *Geophys. Res.*, 95 (D13), 22481–22488.
105. Scharffe, D. W.M. Hao, L. Donoso, P.J. Crutzen and E. Sanhueza, 1990: Потоки из почвы и атмосферные концентрации CO и CH₄ в северной части Гуаянского щита, Венесуэла., / *Geophys. Res.*, 95 (D13), 22475–22480.
106. Crutzen, P.J. and P.H. Zimmermann, 1991: Изменяющаяся фотохимия тропосферы. *Tellus*, 43 A/B, 136–151.
107. Hao, W.M., D. Scharffe, J.M. Lobert и P.J.: Crutzen, 1991: Выбросы N₂O от горения биомассы в экспериментальной системе. *Geophys. Res. Lett.*, 18, 999–1002.
108. Kanakidou, M., H.B. Singh, K.M. Valentin and P.J. Crutzen, 1991: 2-х мерное исследование этана и окисления пропана в тропосфере. *J. Geophys. Res.*, 96, 15395–15413.
109. Kuhlbusch, A.T., J.M. Lobert, P.J. Crutzen, P. Warneck, 1991: Выбросы молекулярного азота от денитрификации при сжигании биомассы. *Nature*, 351, 135–137.
110. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, 1991: Роль облаков в фотохимии тропосферы. *J. Atmos. Chem.*, 12, 229–267.
111. Lobert, J.M., D.H. Scharffe, W.M. Hao, T.A. Kuhlbusch, R. Seuwen, P. Warneck and P.J. Crutzen, 1991: Экспериментальная оценка выбросов от сжи-

гания биомассы: азот и углеродсодержащие соединения, в: *Global Biomass Burning: Atmospheric; Climatic and Biosphere Implications*, Ed. J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, MA, pp. 122–125.

112. Peter, Th., C. Brühl и P.J. Crutzen, 1991: Увеличение вероятности образования PSC, вызванное высоколетящими самолетами. *Geophys. Res. Lett.*, 18, 1465–1468.

113. Crutzen, P.J. and G.S. Golitsyn, 1992: Связь между глобальным потеплением и озоном. Истощение и другие аспекты глобального изменения окружающей среды, в: *Confronting Climatic Change*, I.M. Mintzer, Ed., pp. 15–32, Cambridge University Press.

114. Crutzen, P.J., R. Müller, Ch. Brühl and Th. Peter, 1992: О потенциальной важности газофазной реакции $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO}$ и гетерогенной реакции $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ в химии «озоновой дыры». *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1113–1116.

115. Kanakidou, M., P.J. Crutzen, P.H. Zimmermann and B. Bonsang, 1992: 3-х мерное глобальное изучение фотохимии этана и пропана в тропосфере: производство и перенос органических соединений азота, в: *the troposphere: Production and transport of organic nitrogen compounds*, in: *Air Pollution Modeling and its implication IX*, H. van Dop and G. Kallos (Eds.), Plenum Press, New York, 415–426.

116. Langner, J., H. Rodhe, P.J. Crutzen and P. Zimmermann, 1992: Антропогенное влияние на распространение тропосферного сульфатного аэрозоля. *Nature*, 359, 712–715.

117. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, 1992: Косвенное химическое воздействие метана на потепление климата. *Nature*, 355, 339–342.

118. Luo, B.P., Th. Peter and P.J. Crutzen, 1992: Максимальное переохлаждение кислотного аэрозоля H_2SO_4 . *Phys. Chem.*, 96, 334–338.

119. Singh, H.B. D. O'Hara, D. Herlth, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, G.L. Gregory, G.W. Sachse, D.R. Blake, P.J. Crutzen and M. Kanakidou, 1992: Атмосферные измерения PAN и др. органических нитратов в высоких широтах: возможные источники и стоки. *J. Geophys. Res.*, 97, 16511–16522.

120. Singh, H.B., D. Herlth, K. Zahnle, D. O'Hara, J. Bradshaw, S.T. Sandholm, R. Talbot, P.J. Crutzen and M. Kanakidou, 1992: Связь PAN с активным и общим нечётным азотом в северных высоких широтах: возможное влияние водоёмов на NO и O_3 . *J Geophys. Res.*, 97, 16523–16530.

121. Berges, M.G.M., R.M. Hofmann, D. Scharffe и P.J. Crutzen, 1993: Измерение содержания выбросов оксидов азота автотранспортными средствами в туннелях. *J Geophys. Res.*, 98, 18527–18531.

122. Crutzen, P.J. and C. Brühl, 1993: Модельное исследование атмосферных температур и концентрации озона, гидроксила и некоторых других фотохимически активных газов во время ледникового периода, доиндустриального периода, голоцена и настоящего времени. *Geophys. Res. Lett.* 20, 1047–1050.

123. Crutzen, P.J. and G.R. Carmichael, 1993: Моделирование влияния пожаров на атмосферную химию, в: *Fire in the Environment: The Ecological*,

Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires, (P.J. Crutzen and J.G. Goldammer, Eds.), op. cit., 90–105.

124. Dentener, F. and P.J. Crutzen, 1993: Реакция N_2O_5 на тропосферных аэрозолях: воздействие на глобальные распределения NO_x , O_3 и OH . *J. Geophys. Res.*, 98, 7149–7163.

125. Goldammer, J.G., P.J. Crutzen, 1993: Пожар в окружающей среде: научное обоснование и краткое изложение результатов семинара в Далеми, в: *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric and Climatic Importance*, (P.J. Crutzen and J.G. Goldammer, Eds.), op. cit., 1–14.

126. Kanakidou, M. and P.J. Crutzen, 1993: Проблемы масштаба в глобальной химии тропосферы: моделирование: сравнение результатов, полученных с трёхмерной моделью с продольным использованием равномерных и переменных выбросов NO_x и $NMHC$. *Chemosphere*, 26, 787–801.

127. Kanakidou, M., F.J. Dentener and P.J. Crutzen, 1993: Глобальное трёхмерное исследование разложения ГХФУ и ГФУ-134а в тропосфере. *Proceedings of STEP-HALOCSIDE/AFEAS Workshop on Kinetics and Mechanisms for the Reactions of Halogenated Organic Compounds in the Troposphere*, Dublin, Ireland, March 23–25, 1993, Campus Printing Unit, University College Dublin, 113–129.

128. Lelieveld, J., P.J. Crutzen и C. Brühl, 1993: Климатические эффекты атмосферного метана, *Chemosphere*, 26, 739–768.

129. Müller, R. и P.J. Crutzen, 1993: Возможная роль галактических космических лучей в хлоре во время полярной ночи. *J Geophys. Res.*, 98, 20483–20490.

130. Peter, Th. и P.J. Crutzen, 1993: Роль частиц стратосферных облаков в истощении полярного озона. *An Overview. J. Aerosol Sci.*, 24, Suppl. 1, S119–S120.

131. Russell III, J.M., A.F. Tuck, L.L. Gordley, J.H. Park, S.R. Drayson, J.E. Harries, R.J. Cicerone and P.J. Crutzen, 1993: Антарктические наблюдения HO_x весной 1991 г., *Geophys. Res. Lett.*, 20, 719–722.

132. Schupp, M., P. Bergamaschi, G.W. Harris and P.J. Crutzen, 1993: Разработка перестраиваемого диодного лазерного абсорбционного спектрометра для измерения соотношения $^{13}C/^{12}C$ в метане. *Chemosphere*, 26, 13–22.

133. Carslaw, K.S., B.P. Luo, S.L. Clegg, Th. Peter, P. Brimblecombe and P.J. Crutzen, 1994: Рост стратопшерного аэрозоля и истощение газовой фазы HNO_3 в результате совместного поглощения HNO_3 и воды жидкими частицами. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2479–2482.

134. Chen, J.-P. и P.J. Crutzen, 1994: Влияние растворённого вещества на испарение частиц льда. *J. Geophys. Res.*, 99, 18847–18859.

135. Cox, R.A., A.R. MacKenzie, R. Müller, Th. Peter and P.J. Crutzen, 1994: Активация стратосферного хлора по реакциям в жидкой серной кислоте, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 39–1442.

136. Crowley, J.N., F. Helleis, R. Miiller, G.K. Moortgat and P.J. Crutzen, 1994: CH_3OCl : сечения поглощения УФ / видимого света, значения J и концентрации, *J. Geophys. Res.*, 99, 20683–20688.

137. Crutzen, P.J., 1994: Глобальная тропосферная химия, *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Low Temperature Chemistry of the Atmosphere*, Maratea, Italy, August 29-September 11, 1993, NATO ASI Series I, 21 (Eds. G.K. Moortgat et al.), Springer, Heidelberg, 465–498

138. Crutzen, P.J. 1994: Глобальные бюджеты для парниковых газов, отличных от CO_2 , *Экология. Monitoring and Assessment*, 31, 1–15.

139. Crutzen, P.J., J. Lelieveld and Ch. Brühl, 1994: Окислительные процессы в атмосфере и роль человеческой деятельности: наблюдения и результаты моделирования, в: “*Advances in Environmental Science and Technology*”, Wiley, Chichester, 63–93.

140. Dentener, F.J. and P.J. Crutzen, 1994: Трёхмерная модель глобального цикла аммиака. *J. Atmos. Chem.* 19, 331–369.

141. Deshler, T., Th. Peter, R. Miiller and P.J. Crutzen, 1994: Время жизни ледяных частиц в стратосфере Арктики: I. Наблюдения с воздуха. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1327–1330.

142. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, 1994: Выбросы климатически эффективных следовых газов за счёт использования природного газа. *Energiwirtschaftliche Tagesfragen*, 7, 435–440.

143. Lelieveld, J. и P.J. Crutzen, 1994: Роль глубокой облачной конвекции в озоновом бюджете тропосферы, *Science*, 264, 1759–1761.

144. Luo, B.P., Th. Peter and P.J. Crutzen, 1994: Замораживание капель стратосферного аэрозоля. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1447–1450.

145. Luo, B.P., S.L. Clegg, Th. Peter, R. Miiller and P.J. Crutzen, 1994: Растворимость в HCl и диффузия в водной среде серной кислоты в стратосферных условиях, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 49–52.

146. Miiller, R., Th. Peter, P.J. Crutzen, H. Oelhaf, G. Adrian, Th. v. Clarman, A. Wegner, Il. Schmidt and D. Lary, 1994: Химический состав хлора и возможность истощения озонового слоя в Арктической стратосфере зимой 1991/92 г. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1427–1430.

147. Peter, Th. и P.J. Crutzen, 1994: Моделирование химии и микрофизики стратосферы. *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on low Temperature Chemistry of the Atmosphere Maratea, Italy, August 29-September 1 1993*, NATO Series I, 21 (Eds. C.K. Moortgat et al.), Springer, Heidelberg.

148. Peter Th., P.J. Crutzen, et. Al. 1994: время жизни частиц в Арктической стратосфере II. Стабилизация к NAT-покрытий. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1331–1334.

149. Sanhueza E., L. Donoso, D. Scharffe и P.J. Crutzen, 1994: Потoki монооксида углерода с естественных, управляемых или возделываемых пастбищ, *J. Geophys. Res.*, 99, 16421–16425.

150. K., Th. Peter, B.P. Luo and P.J. Crutzen, 1994: Вулканическое кольцо Бицпопа: свидетельство наличия аэрозоля с частицами тетрагидрата серной кислоты, *Appl. Optics*, 33, 4602–4606.
151. Singh H.B., D.O. Nara...P.J. Crutzen, 1994, Ацетон в атмосфере: источники и стоки. *J. Geophys. Res.*, 99, 1805–1819.
152. Crutzen, P.J., 1995, О роли CH_4 в атмосферной химии: источники и стоки. Возможное сокращение антропогенных источников. *Ambio*, 24, 52–55.
153. Crutzen, P.J., 1995, Озон в тропосфере. В: Состав, химия и климат атмосферы, H.B. Sing (Ed.) Van Nostrand Reinhold Publ., New York, 349–393.
154. Crutzen, P.J., 1995, Роль метана в атмосферной химии и климате. В: Ruminant Physiology: Digestion, Metabolism, Growth and Reproduction. Proceedings of the Eight International Symposium on Ruminant Physiology, Eds. W.V. Engelhardt, S. Leonard-Marek, G. Breves and D. Giesqcke, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 291–3115.
155. Crutzen, P.J., 1995, Революция в озоновом бюджете с HALOE UARS данными: дефицита озона нет. *Science*, 268, 705–708.
156. Finkbeiner, M., J.N. Crowley, O. Horie, R. Müller, G.K. Moortgat and P.J. Crutzen, 1995: Взаимодействие между HO_2 и ClO : образование продукта при 210 и 300 К. *Phys. Chem.*, 99, 1627416275.
157. Kanakidou, M., F.J. Dentener and P.J. Crutzen, 1995: Глобальное трёхмерное исследование судьбы ГХФУ и ГФУ-134а в тропосфере. *J. Geophys. Res.*, 100, 18781–18801.
158. Koop, T., U.M. Biermann, W. Raber, B.P. Luo, P.J. Crutzen and Th. Peter, 1995: Капли стратосферного аэрозоля замерзают выше точки замерзания льда ?. *J. Geophys. Res.*, 22, 917–920.
159. Kuhlbusch, T.A.J. и P.J. Crutzen, 1995: К глобальной оценке содержания чёрного углерода в пожарах растительности, представляющих собой сток атмосферного CO_2 и источник O_2 . *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 491–501.
160. Meilinger, SK., T. Koop, B.P. Luo, T. Huthwelker, K.S. Carslaw, P.J. Crutzen and Th. Peter, 1995: Зависящий от размера состав стратосферных капель при температуре подветренной волны; колебания и их потенциальная роль в замораживании PSC. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3031–3034.
161. Rodhe, H. и P.J. Crutzen, 1995: Климат и CCN, *Nature*, 375, 111.
162. Sander, R., J. Lelieveld и P.J. Crutzen, 1995: Моделирование ночного азота и химический состав серы по размеру разрешённых капель орографического облака, *J. Atmos. Chem.*, 20, 89–116.
163. Schade, G.W. and P.J. Crutzen, 1995: Эмиссия алифатических аминов от животноводства и их реакции: Возможный источник N_2O и HCN . *J. Atmos. Chem.*, 22, 319–346.
164. Singh, H.B., M. Kanakidou, P.J. Crutzen and D.J. Jacob, 1995: Высокая концентрация и фотохимическая судьба кислородсодержащих углеводов в глобальной тропосфере. *Nature*, 378, 50–54.

165. Vömel, H., S.J. Oltmans, D. Kley and P.J. Crutzen, 1995: Новое свидетельство стратосферного механизма дегидратации в акваториальной части Тихого океана. *Geophys. Res Lett.*, 22, 3235–3238.

166. Wang C. и P.J. Crutzen, 1995: Влияние смоделированного сильного местного шторма на перераспределение диоксида серы. *J. Geophys. Res.*, 100, 11357–11367.

167. Wang, C., P.J. Crutzen, V. Ramanathan, S.F. Williams, 1995: Роль глубокого конвективного шторма над тропическим Тихим океаном в перераспределении атмосферных химических веществ. *J. Geophys. Res.*, 100, 11509–11516.

168. Wayne, R.P., P. Biggs, J.P. Burrows, R.A. Cox, P.J. Crutzen, G.D. Hayman, M.E. Jenkin, G. Le Bras, G.K. Moortgat, U. Platt, G. Poulet and R.N. Schindler, 1995: Оксиды галогенов: Радикалы, источники и резервуары в лаборатории и в атмосфере. *Atmos. Environ.*, 29, 2675–2884 (special issue).

169. Crutzen, P.J., 1995: Вводная лекция. Обзор химии тропосферы: разработки за последнюю четверть века и взгляд в будущее. *Faraday Discuss.* 100, 1–21.

170. Sander, R. и P.J. Crutzen, 1996: модельное исследование, показывающее активацию галогена и озона в загрязненных воздушных массах, переносимых в море. *J. Geophys. Res.* 101, 9121, 1996 г.

Представлены в прессу

171. Berges, M.G.M. and J. Crutzen, 1995 г., в редакции 1996 г.: Оценки глобальных выбросов N_2O от навоза крупного рогатого скота, свиней и кур, включая обсуждение выбросов CH_4 . *J Atmos. Chem.*

172. Brühl, C., S.R. Drayson, J.M. Russell III, P.J. Crutzen, J.M. McInemey, P.N. Purcell, H. Claude, H. Gernandt, T.I. McGee, I.S. McDemid, M.R. Gunson, 1995: Проверка озонового канала HALOE.

173. Kuhlbusch, T.A.J., M.O. Andreae, H. Cachier, J.G. Goldammer, J.-P. Lasaux, R. Shea and P.J. Crutzen, 1995: Образование чёрного углерода в результате пожаров саванн: измерения и последствия для глобального углеродного цикла. *J Geophys. Res.*

174. Müller, R., P.J. Crutzen, J.U. Ch. Brühl, J.M. Russel and A.F. Tuck, 1994: Хлор: активация и истощение озонового слоя в Арктическом вихре зимой 1992 и 1993 гг. Наблюдается в спутниковом исследовании верхних слоёв атмосферы. (должно быть представленный *J Geophys. Рез.*)

175. Bergamaschi, P., C. Brühl, C.A.M. Brenninkmeijer, G. Saueressig, J.N. Crowley, J.U. H. Fischer and P.J. Crutzen, 1996: Последствия большого кинетического изотопного эффекта углерода в реакции $CH_4 + Cl$ для *Geophys. Res. Lett.* $^{13}C / ^{12}C$ отношение стратосферных CH_4 .

176. Kley, D., H.G.J. Smit, H. Vömel, S. Oltmans, H. Grassl V. Ramanathan and P.J. Crutzen, 1996: Чрезвычайно низкие наблюдения за озоном в верхних слоях тропосферы в конвективных регионах Тихого океана. *Science.*

177. Shorter, J.H., J.B. McManus, C.E. Kolb, E.J. Allwine, B.K. Lamb, B.W. Mosher, R.C. Harriss, U. Parchatka, H. Fischer, G.W. Harris and P.J. Crutzen, 1996. *J. Atmos. Chem.*

178. Vogt, R. и P.J. Crutzen, 1996: Новый механизм выделения брома и хлора из моря, солевой аэрозоль в незагрязнённом пограничном слое. *Nature*.

Другие публикации

A1. Crutzen, P.J., 1969: Углекислый газ и климат, *Forskning och Framsteg*, 5, 7–9.

A2. Crutzen, P.J., 1971: Фотохимия стратосферы с особым вниманием к эффекту NO, испускаемого сверхзвуковыми самолётами, *First Conference on CIAP, United States Department of Transportation*, 880–88.

A3. Crutzen, P.J., 1971: О некоторых фотохимических и метеорологических факторах, определяющих распределение озона в стратосфере: отклик на загрязнение NO, выбрасываемую самолётами, *Technical Report UDC 551.510.4, Institute of Meteorology, University of Stockholm*.

A4. Crutzen, P.J., 1972: Малый риск изменения климата (на шведском языке). *Forskning och Framsteg*, 2, 27.

A5. Crutzen, P.J., 1974: Искусственное увеличение содержания оксида азота в стратосфере и возможные последствия для атмосферного озона, *Technical Report UDC 551.510.4:546.2, Institute of Meteorology, University of Stockholm*.

A6. Crutzen, P.J., 1974: Исследование погоды с помощью математики; в: *Swedish). Forskning och Framsteg*, 6, 22–23, 26.

A7. Crutzen, P.J., 1975: Физические и химические процессы, которые контролируют образование, разрушение и распределение озона и некоторых других химически активных второстепенных компонентов. *Publications Series 16, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland*.

A8. Crutzen, P.J., 1975: Двумерная фотохимическая модель атмосферы ниже 55 км. В: *Estimates of natural and man-caused ozone perturbations due to NO, Proceedings of 4th CZAP Conference, US. Department of Transportation, Cambridge, DOT-TSC-OST-75-38, T.M. Hard and A.J. Brodrick (eds.), 264–279*.

A9. Crutzen, P.J., 1976: Озоновая защита - это ограничение в использовании аэрозольных пропеллентов. *Forskning och Framsteg*, 5, 29–35.

A10. Crutzen, P.J., 1977: Стратосфера-Меосфера. Солнечная энергия и ее изменения, O.R. White (ed.), *Colorado Associated University Press, Boulder, Colorado*, 13–16.

A11. Crutzen, P.J., J. Fishman, L.T. Gidel and R.B. Chatfield, 1978: Численные исследования фотохимических и транспортных процессов, влияющих на галоидоуглероды и озон в атмосфере. *Annual Summary of Research, Dept. of Atmospheric Science, Colorado State Univ., Fort Collins, CO*.

A12. Fishman, J. and P.J. Crutzen, 1978: Распределение гидроксильного радикала в тропосфере. *Atmos. Sci. Paper 284* (Dept. of Atmos. Sci., Colorado State University, Fort. Collins, CO).

A13. Crutzen, P.J. L.T. Gidel and J. Fishman, 1979: Численные исследования фотохимических и транспортных процессов, которые влияют на озон и другие следовые компоненты в атмосфере. *Annual Summary of Research*, Dept. of Atmospheric Science, Colorado State University, Fort Collins, CO.

A14. Crutzen, P.J., 1981: Химические процессы в атмосфере окислов азота, включая оксид азота. В: *Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide*. Ed. C.C. Delwiche, John Wiley and Sons, New York 1981, 17–44.

A15. Birks, J.W. and P.J. Crutzen, 1983: Атмосферные эффекты ядерной войны, *Chemistry in Britain*, 19, 927–930.

A16. Galbally, I.E., P.J. Crutzen and H. Rodhe, 1983: Некоторые изменения в атмосфере Австралии, которые могут произойти из-за ядерной войны, стр. 161–185 в “*Australia and Nuclear War*”, (Ed. M.A. Denborough), Croom Helm Ltd., Canberra, Australia, 270 PP.

A17. Brühl, C. and P.J. Crutzen, 1984: Радиационная конвективная модель для изучения чувствительности климата и химического состава к различным видам деятельности человека, *Proceedings of a working party meeting*, Brussels, 18th May 1984, Ed. A. Ghazi, CEC, pp. 84–94.

A18. Crutzen, P.J. and M.O. Andreae, 1985: Химия атмосферы, в T.F. Malone and J.G. Roederer, Eds., *Global Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 75–113.

A19. Crutzen, P.J. and I.E. Galbally, 1985: Атмосферные условия после ядерной войны. В: *Chemical Events in the Atmosphere and Their Impact on the Environment*. (G.B. Marini-Bettolo, Editor), Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia, Città del Vaticano, pp. 457–502.

A20. Crutzen, P.J. and J. Hahn, 1985: атмосферные последствия ядерной войны. *Physik in unserer Zeit*, 16, 4–15.

A21. Klose, W., H. Butin. P.J. Crutzen, F. Führ, H. Greim, W. Haber, K. Hahlbrock, A. Hüttermann. W. Klein, W. Klug, H.U. Moosmayer, W. Obländer, B. Prinz, K.E. Rehfuess and O. Rentz, 1985: Исследовательский консультативный совет по повреждению лесов / загрязнению воздуха федерального правительства и Ландеров, промежуточный отчет декабря 1984 года, в *Bericht über den Stand der Erkenntnisse zur Ursache*

A22. Crutzen, P.J. 1986: Глобальные аспекты атмосферной химии: природные и антропогенные воздействия, лекции Рейн-Вестфалии аморальные академии наук, с. 41–72, Westdeutscher Verlag GmbH, Опладен.

A23. Klose, W., H. Butin and P.J. Crutzen, 1986: Исследовательский консультативный совет по повреждению лесов/загрязнению воздуха федерального правительства и земель 2. Bericht, 229 S.

A24. Crutzen, P.J. 1987: Недавнее истощение озона с акцентом на полярную «озоновую дыру». *Källa*, 28, (Stockholm; in Swedish).

A25. Crutzen, P.J. 1987: Климатические последствия ядерной войны, Приложение 2 к статье «Влияние ядерной войны на Здравоохранение и службы здравоохранения, Report A40/11 of the World Health Organization to the 40th World Health Assembly, 18 March 1987; WHO, Geneva. Ассамблея, 18 марта 1987 года; ВОЗ, Женева.

A26. Crutzen, P.J. 1987: Озоновая дыра и следовые газы - влияние человека на климат и химию атмосферы, Max-Planck-Gesellschaft, Jahrbuch 1987, München, S. 27–40.

A27. Darmstadter, J., L.W. Ayres, R.U. Ayres, W.C. Clark, R.P. Crosson, P.J. Crutzen, T.E. Graedel, R. McGill, J.F. Richards and J.A. Torr, 1987: Влияние мирового развития на атмосферу: комплексный подход, National Laboratory, 2 Volumes, ORNL/Sub/8622033/1/V2, Oak Ridge, Tennessee 37931, USA.

A28. Brühl, C. and P.J. Crutzen, 1989: Потенциальная роль нечётного водорода в озоновой дыре; фотохимия в нашей изменяющейся атмосфере (P.J. Crutzen, J.-C. Gerard and R. Zander, Editors), Université de Liege, Institut d'Astrophysique, B-4200 Cointe- Ougree, Belgium, pp. 171–177.

A29. Crutzen, P.J., W.M. Hao, M.H. Liu, J.M. Lobert and D. Scharffe, 1989: Выбросы CO₂ и других следовых газов в атмосферу от пожаров в тропиках, в the tropics, in P.J. Crutzen, J.C. Gerard and R. Zander, Eds.: Our Changing Atmosphere, Proceedings of the 28th Liege International Astrophysical Colloquium, Université de Liege, Belgium, pp. 449–471.

A30. Graedel, T.E. and P.J. Crutzen, 1989: Изменяющаяся атмосфера. Scientific American, стр. 58–68.

A31. Lelieveld, J., P.J. Crutzen and H. Rodhe, 1989: Средние зональные характеристики облаков для глобального моделирования химии атмосферы. Отчёт СМ-76, УДК 551.510.4, Glomac 89 / л. Международный Метеорологический институт в Стокгольме, Стокгольмский университет, 54 стр.

A32. Crutzen P.J., 1990: Влияние человеческой деятельности на атмосферу Земли: что исследовать, что делать? DLR-Nachtichten, Heft 59, S. 5–13.

A33. Crutzen P.J., 1990: Комментарии к статье George Reid «Климат». В: Quo Vadimus. Geophysics for the next generation, Geophysical Monograph 60, IUGG Vol 10, Eds. G.D. Garland and John R. Apel, American Geophysical Union, Washington, USA, p. 47.

A34. Crutzen P.J., 1990: Глобальные изменения в химии тропосферы, Proceedings of Summer School on Remote Sensing and the Earth's Environment, Alpbach, Austria, 26 July-4 August 1989, pp. 105–113.

A35. Crutzen, P.J., C. Briihl, 1990: Потенциальная роль взаимодействий HO_x и ClO_x с озоном, фотохимия дырок, в Dynamics, Transport and Photochemistry in the Middle Atmosphere of the Southern Hemisphere, Ed. A. O'Neil, Kluwer, Dor-drecht, 203–212.

A36. Crutzen, P.J. and C. Briihl, 1990: Атмосферные химические эффекты от эксплуатации самолётов. В: Air Traffic and the Environment-Background, Tendencies and Potential Global Atmosphere Effects. Proceedings of a DLR

International Colloquium Bonn, Germany, November 15/16, 1990, Ed. Schumann, Springer-Verlag, Heidelberg 1990, pp. 96–106.

A37. Horowitz, A., G. von Helden, W. Schneider, F.G. Simon, P.J. Crutzen and G.K. Moortgat, 1990: Фотолиз кислорода при 214 нм и 25 °С, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Göttingen 8–13 August 1988, Eds. R.D. Boikov and P. Fabian, Deepak Publ. Co., pp. 690–693.

A38. Briihl, Ch., P.J. Crutzen, E.F. Danielsen, H. H.-D. Hollweg and D. Kley, 1991: Исследование экологической безопасности для космической транспортной системы SÄNGER, Teil 1 Unterstufe, Ed. Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg, 142 pp.

A39. Crutzen, P.J. 1991: Стоки и источники метана. Nature, 350, pp. 380–382.

A40. Lelieveld, J. and P.J. Crutzen, 1991: Обсуждение климата и ископаемое топливо. Нефть Газ-Magazine, 4, 11–15.

A41. Crutzen, P.J., 1992: Разрушение озонового слоя: Ультрафиолет усиливается. Nature, 356, 104–105.

A42. Crutzen, P.J., 1992: Влияние человека на климат и химию глобальной атмосферы, в: Stadtwerke der Zukunft-ASEW-Fachtagung Kassel, 1991, Ed. ASEW, Кельн, Понте Пресс, Бохум, 7–27.

A43. Graedel T.E. and P.J. Crutzen, 1992: Ансамблевые оценки выбросов в атмосферу и воздействия, в: Stadtwerke der Zukunft-ASEW-Fachtagung Kassel, 1991, Ed. ASEW, Köln, Ponte Press, Bochum, 7–27.

A44. Sander, R., J. Lelieveld and P.J. Crutzen, 1992: Модельные расчёты ночного водного окисления S (IV) в орографическом облаке. Proceedings of Joint CEC/EUROTRAC Workshop and LACTOZ-HALIPP Working Group on Chemical Mechanisms Describing Tropospheric Processes, Leuven, Belgium, September 23–25, 1992, Air Pollution Research Report 45, Ed. J. Peeters, E. Guyot SA, Brussels, 285–290.

A45. Briihl, Ch., P.J. Crutzen, H. and D. Kley, 1993: Влияние системы космического корабля SÄnger на составе средней атмосферы, в: AZAA Fourth International Aerospace Planes Conference, Orlando/Florida, 1–4 December 1992, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Washington DC, 1–9.

A46. Crutzen, P.J., 1993: Наблюдение за атмосферно-химическими изменениями: причины и последствия для окружающей среды и климата. В: Klima: Vorträge im Wintersemester 1992/93, Sammelband der Vorträge des Studium Generale der Ruprecht-Karls-eidelberg (Ed.), Heidelberger Verlagsanstalt, 31–48.

A47. J.U., Th. Peter, C. Brühl and P.J. Crutzen, 1994: Влияние высоколетающих самолётов на полярную гетерогенную химию, Proceedings of an International Scientific Colloquium on Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Köln, Germany, April 18–20, 1994, DLR-Mitteilung 9406, U. Schumann and D. Wurzel (Eds.), 229–234.

A48. Kanakidou, M., P.J. Crutzen and P.H. Zimmermann, 1994: Оценка изменений в химии тропосферы, которые являются результатом деятельности че-

ловека, и их зависимость от выбросов NO, и разрешения модели, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, June 4-13, 1992, Charlottesville, Virginia, U.S., NASA Conference Publication 3266, 66–69.

A49. Müller, R. and P.J. Crutzen, 1994: О значении цикла окисления метана для озона. Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, June 4–13, 1992, Charlottesville, Virginia, U.S., NASA Conference Publication 3266, 298–301.

A50. Peter, Th. and P.J. Crutzen, 1994: Озоновая дыра: как это произошло и что мы должны из этого извлечь? В: Der Mensch im Strahlungsfeld der Sonne. Konstanz und Wandel in Natur und Gesellschaft. Ed. C. Fröhlich, FORUM DAVOS, Wissenschaftliches Studienzentrum, Davos, 31–44.

A51. Steil, B., C. Brühl, P.J. Crutzen, M. Dameris, M. Ponater, R. Sausen, E. Roeckner, U. Schlese and G.J. Roelofs, 1994: Химическая модель для использования во всесторонней климатической модели, Proceedings of an International Scientific Colloquium on Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Köln, Germany, April 18–20, 1994, DLR-Mitteilung 9406, U. Schumann and D. Wurzel (Eds.), 235–240.

A52. Andreae, M.O., W.R. Cofer 111, P.J. Crutzen, P.V. Hobbs, J.M. Hollander, T. Kuhlbusch, R. Novakov, J.E. Penner, 1995: Климатические воздействия углеродсодержащих и других несulfатных аэрозолей: A proposed study. Lawrence Berkely Laboratory Document-PUB-54 11.

A53. Crutzen, P.J., 1995: О роли озона в химии атмосферы. В: “The Chemistry of the Atmosphere. Oxidants and Oxidation in the Earth’s Atmosphere”, Proceedings of the 7th BOC Priestley Conference, Lewisburg, Pennsylvania, U.S.A., June 25-27, 1994, Ed. A.R. Bandy, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 3–36.

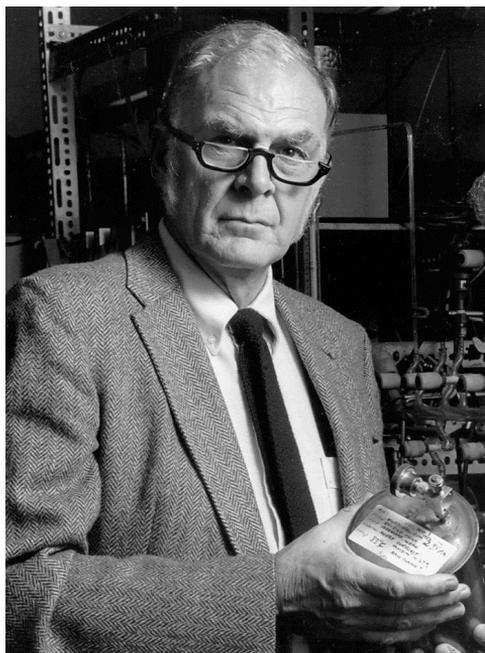
A54. Lelieveld, J., P.J. Crutzen, D. Jacob and A. Thompson, 1995: Моделирование сжигания биомассы: влияние на тропосферный озон, SAFARI BOOK.

A55. Kanakidou, M., F.J. Dentener and P.J. Crutzen: хлордиформетан (ГХФУ-22) и его продукты окисления в тропосфере. Proceedings of the 3rd Conference on Environmental Science and Technology, September 6–9, 1993, Lesvos, Greece.

<i>Address:</i>	Max-Planck-Institute for Chemistry
<i>(office)</i>	Department of Atmospheric Chemistry P.O. Box 3060 D-55020 Mainz/GERMANY Telephone: +49-(0) 6131-305-458/9 Telefax: +49-(0) 6131-305-511 (or 436) E-mail: air@mpch-mainz.mpg.d400.de
<i>(privat)</i>	Am Fort Gonsenheim 36 55122 Mainz Telephone: +49-(0) 6131-381094

Роулэнд, Шервуд

Frank Sherwood Rowland; 28 июня 1927, Delaware, Ohio – 10 марта 2012, Newport Beach



«Я родился 28 июня 1927 года, второй из трёх сыновей, в маленьком городке Делавэр в центральной части штата Огайо, на родине Уэслианского университета (Wesleyan University). Мои отец и мать переехали туда в прошлом году, когда отец занял должность профессора математики и заведующего кафедрой в университете Огайо. Всё мое начальное и среднее образование было получено в государственных школах штата Делавэр от превосходных учителей. Делавэрская школьная система тогда верила в ускоренное продвижение по службе, так что я поступил в первый класс в возрасте 5 лет и полностью пропустил четвертый класс, в результате чего

я поступил в среднюю школу в 12 лет и закончил её за несколько недель до своего шестнадцатилетия. Подготовительная программа колледжа состояла из латыни, английского, истории, естественных наук и математики. Академическая сторона средней школы давалась мне легко, и я наслаждался ею. Несколько лет назад, когда я был подростком, учитель естествознания в средней школе доверил мне во время двухнедельных каникул работу местной добровольной метеостанции, вспомогательной части метеорологической службы США – максимальные и минимальные температуры и общее количество осадков. Это было моё первое знакомство с систематическими экспериментами и сбором данных.

Наш дом был заполнен книгами, и все мы были заядлыми читателями. В то время я читал о военно-морской истории, которая была дополнена реалистичными масштабными моделями и смоделированными морскими сражениями с использованием сложной математической системы для оценки каждого военного корабля и воздействия на него боевых действий. На втором курсе средней школы мой учитель математики, который также тренировал теннис и баскетбол, побудил меня заняться теннисом, что привело меня в университетскую теннисную команду в младших и старших классах



Уэслианский университет

и на целое десятилетие интенсивных спортивных соревнований. В старших классах я играл в баскетбольной команде университета.

Ещё не достигнув 18-летнего призывного возраста, я поступил в Уэслианский университет (Wesleyan University) штата Огайо и в течение следующих двух лет посещал университет круглый год. В течение этих военных лет в кампусе находилось всего 30–40 мужчин из числа гражданского населения, плюс около 200 стажёров военно-морских сил и 1000 женщин. Благодаря такому малому количеству мужчин, я играл в университетских баскетбольных и бейсбольных командах и писал большую часть спортивной страницы для университетской газеты.

Благодаря ускоренному учебному графику я получил право на последний год обучения в университете в июне 1945 года, когда мне исполнилось 18 лет. Однако из-за боевых действий в Тихом океане и продолжающегося призыва в армию я записался в программу ВМФ по обучению операторов радаров. Война на Тихом океане закончилась, когда я всё ещё проходил базовую подготовку недалеко от Чикаго, и в следующем году я служил в нескольких центрах военно-морской сепарации на Среднем Западе, поскольку 10 000 000 американцев, которые до меня были в армии, вернулись к гражданской жизни. Большая часть этого времени в военно-морском флоте была посвящена соревнованиям по лёгкой атлетике для базовых команд ВМФ, и через 14 месяцев я стал унтер-офицером с рейтингом специалиста (лёгкая атлетика) 3-го класса. Моя первая реальная возможность увидеть остальную часть Соединённых Штатов появилась, когда меня перевели в Сан-Педро, штат Калифорния, для увольнения из военно-морского флота.

Затем я проехал 2000 миль автостопом до Огайо, путешествуя по дороге через Йосемити и Йеллоустонский парк (Yosemite and Yellowstone Park).

Этот год, проведённый вдали от академической жизни, убедил меня в том, что в 19 лет у меня не было особых причин стремиться к быстрому завершению учёбы. Поэтому я построил свой график так, чтобы на выпускной у меня уходило два года, а не один, и продолжал играть в баскетбол в университетской команде. Моя курсовая работа в Ohio Wesleyan делала упор на естественные науки в рамках учебной программы по гуманитарным наукам, с более или менее равным объёмом химии, физики и математики, а также специальностям во всех трёх областях. Как и в средней школе, мне очень нравилась академическая сторона университетской жизни.



Edward Teller (1908–2003)

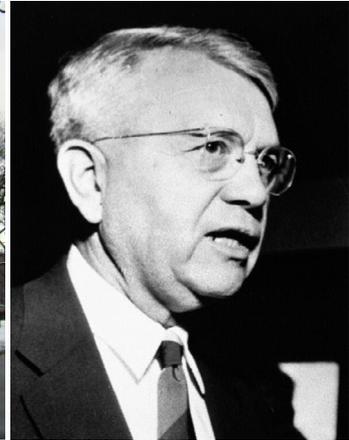


Bill Libby (1908–1980)

Честно говоря, не помню, когда было принято решение поступать в аспирантуру. Мой отец учился на доктора философии, и все мы считали само собой разумеющимся, что я пойду по его стопам. Более того, оба моих родителя были твёрдо убеждены в том, что Чикагский университет, который каждый посещал, был не просто лучшим выбором для аспирантуры, а единственным выбором. Поэтому осенью 1948 года я подал заявление на химический факультет Чикагского университета и был принят. Все ветераны службы имели право на определённое количество месяцев (27 в моем случае) платного университетского образования, и я не использовал ни один из этих кредитов в течение моих студенческих лет в Огайо Уэслиан, потому что дети факультета не платили за обучение, и я жил дома. Поэтому я не претендовал ни на одну из ассистентских или академических стипендий и был весьма удивлён,



Корпуса Чикагского университета



Harold Urey (1893–1981)

приехав в Чикаго, и обнаружив, что многим моим сокурсникам университет платит за обучение в аспирантуре. В последующие годы меня поддерживала национальная стипендия комиссии по атомной энергии. В то время химический факультет Чикагского университета придерживался политики немедленного назначения каждого нового аспиранта временным консультантом факультета по выбору отдельной темы исследования. Моим случайно назначенным наставником был Уиллард Ф. Либби (Bill Libby), который только что закончил разработку методики датирования по углероду-14, за которую он получил Нобелевскую премию 1960 года. Билл Либби (хотя я никогда не Либби), пока мне не исполнилось 40 лет) был харизматичным, резким (при первой встрече: «Я вижу, что ты получил все пятерки в бакалавриате. Мы хотим выяснить, действительно ли ты чертовски хорош!») динамо-машина с очень широким спектром плодотворных идей для научных исследований. Я автоматически и счастливо устроился в его исследовательскую группу и стал радиохимиком, занимающимся химией, я узнал о том, как быть учёным-исследователем, слушая и наблюдая за Биллом Либби.

Первый ядерный реактор был построен Энрико Ферми (Enrico Fermi) в 1942 году под футбольными трибунами Чикагского университета, и послевоенному университету удалось привлечь многих ведущих учёных из Манхэттенского проекта (Manhattan Project) на физико-химические факультеты. Моё впечатление в то время (и теперь, оглядываясь назад 45 лет спустя) было то, что это было невероятно захватывающее время в Чикагском университете. Мой курс физической химии преподавал Гарольд Юри (Harold Urey) в течение двух четвертей, а в третьей четверти – Эдвард Теллер (Edward Teller); неорганическая химия была дана Генри Таубе (Henry Taube), радиохимия – Либби.

Я также посещал курсы по ядерной физике, которые читали Мария Гепперт Майер и Ферми (Maria Goerpert Mayer and Fermi). (Студент-химик «ви-

ноградная лоза» сказал: «Идите на любую лекцию, которую Ферми читает по любому предмету»). Юри и Ферми уже были удостоены Нобелевских премий, а Либби, Майер и Таубе должны были получить их в будущем.

Моя диссертация касалась химического состояния циклотронных радиоактивных атомов брома. Ядерный процесс не только создает радиоактивный атом, но разрывает все его химические связи. Эти высокоэнергетические атомы существуют только в очень, очень низкой концентрации, но впоследствии за ними можно следить по их радиоактивному распаду. Билл Либби дал своим аспирантам необычайную свободу действий в том, как они решили использовать своё время, и был превосходным научным руководителем – поддерживая, обнадеживая, но никогда не позволяя забыть, что интенсивное критическое мышление вместе с неумолимой тяжёлой работой над экспериментами лежит в основе всего прогресса в наших исследованиях. Мой интерес к соревнованиям по лёгкой атлетике не ослабевал и в аспирантуре. Из-за нетипичной структуры системы бакалавриата Чикагский университет, в отличие от почти всех других американских университетов, разрешал аспирантам участвовать в межвузовских соревнованиях по лёгкой атлетике. В первый год обучения в университете я играл в баскетбол и бейсбол за университетские команды. Весной я продолжал играть в бейсбол за университет ещё два года и оба лета провел, играя в полупрофессиональный бейс-



Кампус в Ирвайне Университета Калифорнии

бол за канадскую команду в Ошаве, Онтарио (Oshawa, Ontario). Каждую зиму я также играл за несколько баскетбольных команд в городе Чикаго. Без сомнения, однако, главным внеклассным событием этих четырёх лет в Чикагском университете была встреча, а затем женитьба 7 июня 1952 года на Джоан Лундберг (Joan Lundberg), также выпускнице университета. Теперь мы прожили вместе более 43 лет супружеской жизни – и «вместе» – это действительно подходящее слово. В августе 1952 года я защитил докторскую диссертацию, а в сентябре того же года мы отправились в Принстонский университет (Princeton University) на новую должность преподавателя химического факультета. Наша дочь Ингрид (Ingrid) родилась летом 1953 года в Принстоне, а сын Джефффри (Jeffrey) – летом 1955 года в Хантингтоне, Лонг-Айленд (Huntington, Long Island). Каждый год с 1953 г. по 1955 г. я проводил лето в химическом отделении Брукхейвенской национальной лаборатории (Brookhaven National Laboratory). Ранний эксперимент по помещению порошкообразной смеси сахарной глюкозы и карбоната лития в нейтронный поток ядерного реактора в Брукхейвене привёл к одностадийному синтезу радиоактивной меченной тритием глюкозы, статье в Science и новому подразделу химии «горячих атомов» трития. А.Е.С. (Комиссия по атомной энергии) также проявили значительный интерес к химии индикаторов и предложили поддержку для продолжения исследований. В 1956 году я перешёл на должность доцента в Канзасском (Kansas) университете, который только что завершил строительство нового химического корпуса со специальными помещениями для радиохимии. Сопровождение контракта от А.Е.С. было уже утверждено и он действовал, когда я приехал. Тем летом к моей исследовательской группе присоединились несколько отличных аспирантов, интересующихся радиохимией, а вскоре к ним присоединились другие и ряд научных сотрудников, получивших докторскую степень, в том числе многие из Европы и Японии. Эта исследовательская группа была очень продуктивной в течение следующих восьми лет, в основном исследуя химические реакции энергичных атомов трития, и я продвинулся по служебной лестнице до полной профессуры. И Ингрид, и Джефф выросли, зная членов группы – встречались со всеми на наших обычных домашних семинарах и с раннего возраста время от времени посещали лабораторию. В те годы в Канзасе повседневная рутина заключалась в том, набро что вся семья приходила домой на обед. Позже в Калифорнии Ингрид и Джефф регулярно (но бесплатно) работали над нальных иллюстраций для химического факультета и, таким образом, продолжали знакомиться с членами моей исследовательской группы.

Химический факультет должен был открыться для студентов в сентябре 1965 года, и я отправился туда в августе 1964 года в качестве профессора химии и первого председателя химического факультета. Поддержка А.Е.С. оказалась действительно долгосрочной, пережив эту передачу, а затем преобразование А.Е.С. в Управление энергетических исследований и разра-



Jim Lovelock (род. 26.07.1919)

боток, а затем в Министерство энергетики. Этот основной контракт был окончательно расторгнут в 1994 году, и к тому времени NASA оказывало основную поддержку нашим продолжающимся исследованиям. Химия «горячих атомов» продолжала играть важную роль в наших исследованиях в Калифорнийском университете в Ирвине. Тем не менее, я сознательно придерживался политики, пытаясь привнести некоторую свежесть в наши

исследовательские усилия, каждые несколько лет расширяя нашу работу в некоторых новых, сложных аспектах химии – во-первых, фотохимии радиоактивных индикаторов с использованием трития и углерода-14; затем химии хлора и фтора с использованием радиоактивных изотопов ^{38}Cl и ^{18}F .

Когда в 1970 году я решил уйти с поста председателя химического факультета, я снова искал какой-то новый путь в химии для наших исследований. Поскольку состояние окружающей среды стало важной темой для обсуждения как широкой общественностью, так и внутри нашей семьи, я отправился в Зальцбург, Австрия, на совещание Международного агентства по атомной энергии по экологическому применению радиоактивности. После этого в поезде, идущим в Вену, я делил купе с сотрудником программы А.Е.С., также прибывшим с совещания МАГАТЭ. Из нашего разговора он узнал, что я лично интересовался атмосферной наукой из-за моей ранней ассоциации и восхищения работой Билла Либби в области ^{14}C , и далее, что мои исследования тогда поддерживались Эй-би-си в течение предыдущих 14 лет. Я, в свою очередь, узнал, что одной из его обязанностей была организация серии химико-метеорологических семинаров с целью поощрения более тесного взаимообогащения между этими двумя научными областями. В своё время меня пригласили на второй из этих семинаров в январе 1972 года в Форт-Лодердейл (Fort Lauderdale), штат Флорида, где я услышал презентацию о недавних измерениях, проведённых английским учёным Джимом Лавлоком (Jim Lovelock), атмосферных концентраций микроколичеств искусственного хлорфторуглерода CCl_3F во время круиза судна «Шеклтон» (Shackleton) в Антарктиду. Его морские наблюдения показали присутствие CCl_3F как в северном, так и в южном полушариях, хотя и в довольно низкой концентрации. Одним из особых преимуществ этой молекулы было то, что она могла бы стать отличным индикатором движения воздушных масс, поскольку её химическая инертность помешает её раннему удалению из атмосферы. Как химик-кинетик и фотохимик, я знал, что

такая молекула не может вечно оставаться инертной в атмосфере хотя бы потому, что солнечная фотохимия на больших высотах разрушит её. Однако можно было вообразить множество других возможных химических путей, и я задавался вопросом, может ли что-нибудь из этого произойти. В начале 1973 года моё регулярное ежегодное предложение было подано в А.Е.С. и было должным образом одобрено и профинансировано ими. Помимо продолжения нескольких радиохимических экспериментов, я также включил в предложение новое направление – задав вопрос: что в конечном итоге произойдёт с хлорфторуглеродными соединениями в атмосфере? Позже в том же году Марио Молина, который только что получил степень доктора философии в качестве специалиста по лазерной химии в Калифорнийском университете в Беркли, присоединился к моей исследовательской группе в качестве научного сотрудника постдокторантуры. Я предложил ему выбрать одну из нескольких областей для нашего совместного исследования, Марио выбрал одну, наиболее далёкую от его предыдущего опыта, а также от моего собственного опыта, и мы начали изучать атмосферную судьбу молекул хлорфторуглерода.

В течение трёх месяцев мы с Марио поняли, что это был не просто научный вопрос, сложный и интересный для нас, а потенциально серьёзная экологическая проблема, связанная с существенным истощением стратосферного озонового слоя. С тех пор большая часть нашей карьеры была потрачена на изучение этой исходной проблемы.

С 1973 года работа моей исследовательской группы постепенно включала больше химии атмосферы и меньше радиохимии, до сих пор наше единственное важное использование радиоизотопов было направлено на решение проблем, связанных с химией атмосферы. Эта исследовательская работа была проведена в Калифорнийском университете в Ирвине сильной и трудолюбивой группой научных сотрудников, аспирантов и докторантов, а также некоторых способных технических специалистов.

Проблема хлорфторуглерода и озона стала очень заметной общественной проблемой в конце 1974 года и принесла с собой множество новых научных экспериментов, а также законодательные слушания, широкое освещение в средствах массовой информации и гораздо более тяжёлый график поездок для меня. Это изменение произошло после того, как Ингрид и Джефф уехали из дома для получения собственного университетского образования, и Джоан была свободна сопровождать меня в этих путешествиях. С 1975 года она посетила бесчисленное количество научных конференций и провела их с пронизательным интересом. Она быстро стала достаточно хорошо осведомлённой в общих научных аспектах истощения озонового слоя и была хорошо осведомлённым и доверенным лицом на протяжении всех последних двух десятилетий исследований озона. Ингрид и Джефф также поддерживали тесный контакт в те годы, которые зачастую были неоднозначными. Во многих отношениях понимание химии атмосферы всё ещё

находится на начальной стадии. Необходимая инструментальная точность и чувствительность для работы с химическими веществами в таких низких концентрациях стали постепенно доступны только в течение последних двух десятилетий, и, конечно, следовой состав атмосферы сильно варьируется во всем мире. Исследовательская группа принимала активное участие в ряде региональных и глобальных экспериментов, часто с 1988 года в качестве участников всесторонних полевых исследований атмосферы с помощью самолётов. Некоторые из этих исследований включают сложные и интересные научные головоломки, а некоторые можно охарактеризовать как направленные на решение глобальных экологических проблем. Как и в случае с озоноразрушающей способностью хлорфторуглеродов, до начала работы не всегда было известно, относятся ли они ко второй категории или к первой. Мы продолжаем увлекаться химией атмосферы.»

В 1995 году Роулэнд был одним из трёх человек, удостоенных Нобелевской премии по химии за его работу, объясняющую, как хлорфторуглероды, вездесущие вещества, когда-то использовавшиеся во множестве продуктов, от дезодорантов в виде спреев до промышленных растворителей, могут разрушить озоновый слой, защищающий от биологически опасного ультрафиолетового солнечного излучения. Премия была присуждена более чем через два десятилетия после того, как Роулэнд предупредил о проблеме, которая мучила его в течение многих лет, прежде чем она получила широкое признание и лидеры стран мира начали действовать, чтобы запретить или сократить использование химических веществ. «Мы потеряли нашего лучшего друга и наставника», – сказал в воскресенье, на похоронах Роулэнда, декан физического факультета Калифорнийского университета в Ирвине Кеннет К. Джанда. «Он спас мир от крупной катастрофы: никогда не колеблясь в своей приверженности науке, истине и человечности, и делал это честно и изящно». Открытие «касалось не только стратосферного озона», – сказал Дональд Блейк, профессор химии из Калифорнийского университета в Ирвине, который тесно сотрудничал с Роулэндом более двух десятилетий. «Речь шла об окружающей среде в целом и осознании того, что то, что мы делаем в Калифорнии, может иметь эффект где-нибудь ещё в мире. Это было началом глобальной эры окружающей среды». Но не все шло так гладко, как хотелось бы. Когда однажды вечером он пришёл домой из офиса и его жена спросила его о работе, Роулэнд мрачно ответил: «Работа идет хорошо. Но похоже, что это конец света». Однако Блейк сказал, что Роулэнд был твёрдо уверен в своём обязательстве высказаться. «Он казался человеком, обладающим огромной внутренней уверенностью», – сказал он. «Он не проповедовал это миру, не задумываясь об этом». Результаты этой пары (с Молиной), опубликованные в журнале *Nature* в 1974 году, были встречены с презрением в химической промышленности многими учёными. В течение десяти лет Роулэнд и Молина упорно доказывали правоту своей гипотезы, публикуя многочисленные научные труды и речи, иногда враж-

дебной аудитории на научных конференциях. Международному научному сообществу и химической промышленности потребовалось почти 15 лет, чтобы принять выводы Роуленда и Молины. Производители начали поэтапный отказ от хлорфторуглеродов в конце 1980-х годов, что было вызвано, в частности, открытием озоновой «дыры» над Антарктидой, и падением озона во всём мире. Монреальский протокол, историческое международное соглашение о поэтапном отказе от производства ХФУ, был подписан США и другими странами в 1987 году. Протокол был доказательством того, что страны могут объединиться для противодействия общим экологическим угрозам, заявил Роуленд. «Люди работали вместе, чтобы решить эту проблему», – сказал он. По словам Блейка, Роуленд считал постепенный отказ от ХФУ своим величайшим достижением. Получение Нобелевской премии вместе с Молиной и Полом Крутценом из Нидерландов в 1995 году было вишенкой на торте. В своей речи на Нобелевском банкете Роуленд отметил давнее очарование человечества атмосферой. Но это было его собственное упорное любопытство, которое защитило мир от потенциального экологического кризиса. «Он был идеальным представителем этой проблемы», – сказал Блейк. «Он был строгим, красноречивым и уверенным в себе. Когда ему бросали вызов, он не проявлял эмоций.»

Роуленд оставался активным членом Калифорнийского университета в Ирвине ещё долгое время после того, как большинство его сверстников ушло на пенсию, и до начала этого года (2012) продолжал работать в своём офисе на кампусе в Роуленд-холле, названным в его честь. Будучи профессором химии и наук о Земле Дональда Брена, он много путешествовал, читал лекции и консультировал по вопросам окружающей среды, поощряя молодых исследователей с химического факультета Ирвайна. Помимо своей почти 60-летней жены, у Роуленда остались двое детей, Ингрид и Джефффри, и двое внуков.



Newport Beach

NOBEL LECTURE IN CHEMISTRY

December 8, 1995

by F. SHERWOOD ROWLAND

Department of Chemistry, University of California, Irvine,
California 92697-2025, USA

НОБЕЛЕВСКАЯ ЛЕКЦИЯ ПО ХИМИИ

8 декабря 1995 года

ШЕРВУД РОЛАНД

Химический факультет Калифорнийского университета, Ирвин,
Калифорния 92697-2025, США

Введение

Существует хорошо известное математическое упражнение под названием «задача о Кёнигсбергском мосте», в котором решение состоит в том, чтобы пересечь каждый из городских мостов один и только один раз. Когда мы с женой впервые посетили Стокгольм в апреле 1974 года, у нас сложилось отчётливое впечатление, что наш хозяин, Пол Крутцен, пытался проиллюстрировать соответствующее решение для Стокгольма, проведя нас через каждый мост пешком. Мы были в Стокгольме, потому что я послал Полу предварительный вариант нашей первой научной работы по проблеме хлорфторуглерода/стратосферного озона [1], и он пригласил меня выступить с лекцией об этой работе на кафедре метеорологии Стокгольмского Университета. Отправной точкой для этой работы стало открытие Джимом Лавлоком того, что молекула CCl_3F , вещество, для которого не было найдено никаких естественных источников, присутствовало в атмосфере Земли в количествах, примерно сопоставимых с общим количеством, произведённым до этой даты. Лавлок ранее изобрёл чрезвычайно чувствительную систему детектирования, использующую захват электронов (ЕС) следовыми примесями, и прикрепил её к колонке отходящих газов газового хроматографа (GC), устройства, которое разделяет смесь газов на отдельные компоненты. С помощью этого аппарата, ЕСGC, Лавлок сначала установил, что CCl_3F всегда обнаруживается в атмосфере вблизи его дома в западной Ирландии, а затем, что оно также присутствует повсюду в воздухе, в образцах, полученных во время плавания «Р.В. Шеклтона» из Англии в Антарктиду (рис. 1) [2]. Прибор ЕСGC особенно чувствителен к CCl_3F , а также ко многим другим подобным молекулам этого класса хлорфторуглеродов. Появление в атмосфере новой, созданной человеком молекулы поставило перед учёными химическую задачу: достаточно ли известно о физико-химическом поведении в атмосферных условиях таких молекул, как CCl_3F , чтобы можно было предсказать их судьбу после попадания в окружающую среду? В 1973 году я включил в своё ежегодное предложение Комиссии по атомной

энергии США, которая спонсировала мои исследования, связанные с радиоактивными индикаторами с 1956 г., прогностическое исследование атмосферной химии CCl_3F , в дополнение к продолжающимся другим исследованиям. А.Е.С. (Комиссия по атомной энергии) согласилась разрешить это новое предприятие, при условии, что я перенесу часть уже запланированного финансирования на исследование радиоактивности. Когда Марио Молина присоединился к моей исследовательской группе в качестве постдокторанта в 1973 году, он выбрал проблему хлорфторуглеродов среди нескольких

предложенных ему, и мы начали научный поиск конечной судьбы таких молекул. В то время ни у кого из нас не было сколько-нибудь значительного опыта в решении химических проблем атмосферы, и каждый из нас теперь действовал вдали от своих прежних областей знаний. Поиск любого процесса удаления, который мог бы повлиять на CCl_3F , начался с реакций, которые обычно влияют на молекулы, попадающие в атмосферу с поверхности Земли. Для большинства молекул, появляющихся на уровне Земли, существует несколько хорошо известных тропосферных стоков – химических или физических процессов удаления в нижние слои атмосферы: (1) окрашенные виды, такие, как зелёный молекулярный хлор, Cl_2 , поглощают видимое солнечное излучение и в результате распадаются или фотодиссоциируют на отдельные атомы; (2) сильно полярные молекулы, такие, как хлористый водород, HCl , растворяются в каплях дождя, образуют соляную кислоту и удаляются, когда капли падают с дождем; и (3) почти все соединения, содержащие углерод-водородные связи, например CH_3Cl , окисляются в нашей богатой кислородом атмосфере, часто гидроксильным радикалом, как в реакции (1):



Однако, CCl_3F и другие хлорфторуглероды, такие, как CCl_2F_2 и $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2^*$, прозрачны для видимого солнечного света и тех длин волн ультрафиолетовой радиации, которые проникают в нижнюю атмосферу, они нерастворимы в воде и не реагируют с OH , O_2 , O_3 и другими окислителями нижней атмосферы. Но когда все эти пути стока закрыты, каким же образом могут выжить эти молекулы?

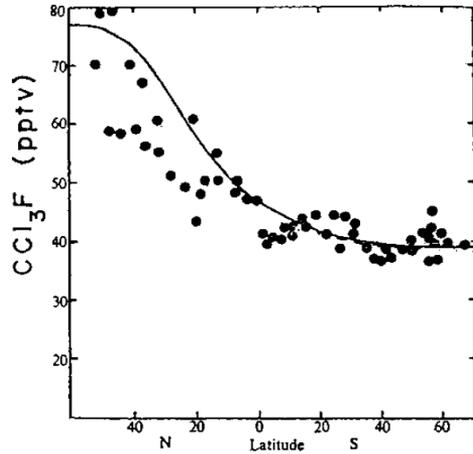


Рис. 1. Относительное содержание CCl_3F , измеренное Джеймсом Лавлоком [2] на борту R.V. Shackleton в 1971 г.

*Хлорфторуглероды (или ХФУ) часто технически идентифицируются числовой формулой, которая дает число атомов F в виде числа единиц, число атомов H плюс 1 в числе десятков и числом атомов C минус 1 в числе сотен: CCl_2FCClF_2 (CFC-113); CCl_3F (CFC-11). CCl_2F_2 (CFC-12). В течение последнего десятилетия водородсодержащие виды были выделены из полностью галогенированных ХФУ путем разделения на две новые категории ГХФУ (например, $CHClF_2$ (HCFC-22) и ГФУ (например, CH_2FCF_3 (HFC-134A) с А, отличающим эту молекулу от ее изомера CHF_2CHF_2). Излучение Солнца имеет длину волны, видимую человеку от фиолетового (400 нанометров, нм) до красного (700 нм), плюс невидимые инфракрасные (> 700 нм) и ультрафиолетовые (< 400 нм) длины волн. Энергия излучения увеличивается по мере сокращения длин волн, и поглощение высокоэнергетического ультрафиолетового (УФ) излучения обычно вызывает разложение простых атмосферных молекул.

Все многоатомные соединения способны поглощать УФ-излучение, если длина волны достаточно коротка, и почти все будут разлагаться после поглощения радиации. В верхних слоях атмосферы процесс протекает так быстро, что молекула ХФУ продержалась бы самое большее несколько недель, если бы была выпущена непосредственно туда. Однако молекулы ХФУ в нижних слоях атмосферы защищены от этого очень энергичного воздействия ультрафиолетового излучения молекулами O_2 и O_3 , находящихся на бoльших высотах. В верхних слоях атмосферы УФ-волны, длиной менее 242 нм, могут поглощаться O_2 (рис. 2), расщепляя их на два атома кислорода, как в реакции (2). Каждый из них обычно прилипает к другим молекулам O_2 , образуя молекулу O_3 по реакции (3). Столкновения с некоторыми третьими молекулами необходимы, чтобы стабилизировать продукт O_3 . Эти молекулы O_3 в свою очередь могут поглощать ультрафиолетовую радиацию по реакции (4) и расщепляться на атом O и молекулу O_2 . Поглощение очень

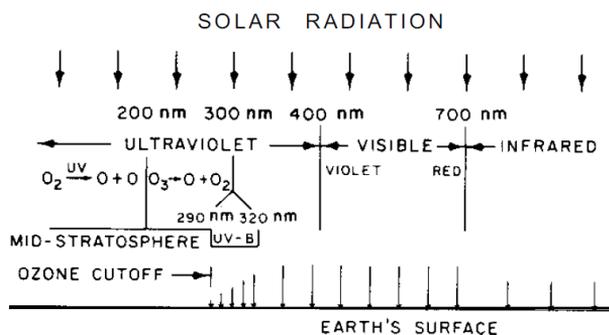


Рис. 2. Солнечный спектр, иллюстрирующий поглощение ультрафиолетового излучения O_2 и O_3 и расположение диапазона УФ-В между 290 и 320 нм. Ультрафиолетовое излучение < 290 нм, «отсекается озоном», и не достигает поверхности Земли

сильное для длин волн, короче 290 нм. Образовавшиеся атомы O снова образуют молекулы O₃ при встрече с O₂.



Озон, будучи чрезвычайно реакционно активной частицей, может реагировать с атомами O по реакции (5). Этот набор из четырех реакций был придуман Чепменом в 1930-м году [3].



Благодаря этим процессам и другим, таким как свободнорадикальные реакции NO_x и ClO_x, описанным ниже, в атмосфере поддерживается баланс озона, при котором около 3 частей из 107 частей всей атмосферы присутствуют в виде O₃ против почти 21% в виде O₂. Около 90% этих молекул озона присутствуют на высотах от 10 до 50 километров (км), то есть в стратосфере, где относительное содержание O₃ может достигать 1 части к 10⁵. Солнечная УФ-энергия, поглощённая в (4), преобразуется в тепло с помощью таких процессов, как передача энергии M в (3), обеспечивая источник тепла в диапазоне высот 30–50 км. Этот источник тепла создает стратосферу, область между 15 и 50 км, в которой температура повышается с высотой. Озоновый слой, таким образом, выполняет две важные физические функции: он удаляет коротковолновые волны ультрафиолетового излучения и превращает эту энергию в тепло, одновременно создавая и поддерживая стратосферу. Поскольку и O₂, и O₃ могут поглощать коротковолновое ультрафиолетовое излучение, никакое солнечное излучение с длиной волны < 290 нм не проникает в нижнюю стратосферу. Из лабораторных исследований было известно, что молекула CCl₃F способна поглощать ультрафиолетовое излучение на длинах волн < 220 нм, но для того, чтобы столкнуться с таким солнечным излучением в атмосфере, молекула должна сначала случайным образом дрейфовать через атмосферу на высоты, превышающие те, где находится большинство молекул O₂ и O₃ – примерно до 25 или 30 км. Более 98% атмосферы и 80% озона находится ниже 30 км над уровнем моря. В этом разреженном воздухе молекулы ХФУ подвергаются воздействию очень коротковолнового УФ-излучения и разлагаются с выделением атомов Cl, как в (6) и (7). Поскольку в любой момент времени только очень малая доля молекул ХФУ обнаруживается на высотах 30 км и выше, средняя молекула выживает в течение многих десятилетий, прежде чем она разлагается солнечным ультрафиолетовым излучением.



В 1974 году мы рассчитали вертикальный профиль для CCl₃F в стратосфере, используя несколько различных наборов коэффициентов турбулент-

ной диффузии, параметр, используемый для моделирования вертикальных движений в этих расчётах [4]. Полученные вертикальные профили для CCl_3F все очень похожи, как показано на рис. 3, поскольку скорость разложения этой молекулы быстро возрастает с увеличением высоты в диапазоне 20–30 км. При каждом из этих параметров расчётное среднее время жизни в атмосфере для CCl_3F находилось в диапазоне от 40 до 55 лет, а другие продлевали время жизни до 75 лет. Диапазон времен жизни, рассчитанный для CCl_2F_2 , составлял от 75 до 150 лет [1,4].

Ответ на наш первоначальный научный вопрос заключается в том, что конечная судьба молекул ХФУ – это фотодиссоциация в средней стратосфере с выделением атомарного хлора, но в масштабе многих десятилетий. Какова судьба этих атомов хлора на высоте 30 км?

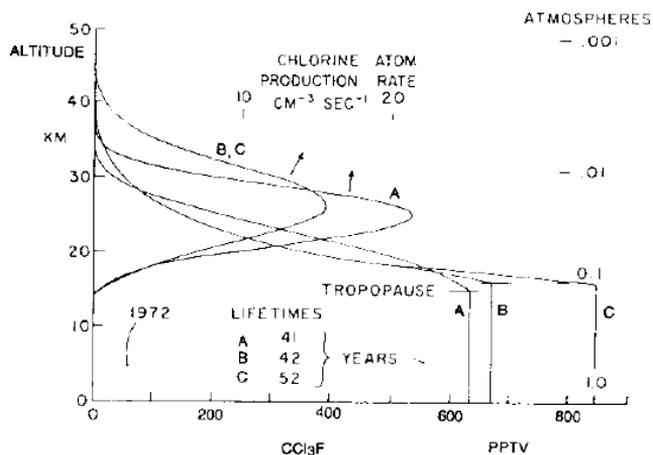


Рис. 3. Вертикальный профиль CCl_3F в pptv (в частях на триллион по объему) для условий равновесия при трех различных коэффициентах турбулентной диффузии (а, В, С) и эмиссии в 1972 г. Максимум скорости фотодиссоциации находится на высоте 28 км

Химия хлора в стратосфере

Основные химические компоненты средней стратосферы хорошо известны, и их константы скорости реакций с атомным Cl были измерены в лаборатории. Объединив эти данные, легко прийти к выводу, что почти все атомы хлора реагируют с озоном по реакции (8), образуя ещё одну реакционную молекулу-ClO. Вероятность этой реакции примерно в 1000 раз больше, чем реакции с метаном, как в (9). Таким образом, были даны ответы на вопросы о конечных стоках, сначала для CCl_3F , а затем для Cl, и теперь вопрос переходит к а третьей молекуле, продукту ClO из (8): что происходит с ClO на высоте 30 км?



Два возможных ответа: реакция с O в (10) или с NO в (11). Комбинация реакции (8) и (10) получаем реакцию (5), которая вместе с (8) и (10) представляет собой свободнорадикальную каталитическую цепную реакцию, в которой атом Cl переходит между химическими видами Cl и ClO. Первый шаг удаляет одну молекулу O₃, в то время как второй перехватывает атом O, который мог бы стать O₃ по (3), но вместо этого также преобразуется в O₂. Атом Cl, однако, является только катализатором, и ему остается ещё раз инициировать процесс.



Этот Cl/ClO цикл может повторяться сто или тысячу раз, возвращаясь к O₂ в каждой паре реакций одной молекулы озона и одного атома кислорода. Когда каталитическая эффективность, составляющая около 100 000 молекул озона, удаляемых одним атомом хлора, сочетается с ежегодным выбросом в атмосферу около миллиона тонн ХФУ, первоначальный вопрос, представлявший главным образом научный интерес, теперь превращается в очень важную глобальную экологическую проблему – истощение стратосферного озона хлором, содержащимся в хлорфторуглеродах. Цепочка реакций ClO_x (8) и (10) была открыта ранее в 1973 году Столарским и Цицероном, которые интересовались возможным естественным выбросом HCl в атмосферу из вулканов или из выхлопов ракет, предназначенных для космического челнока [5]. Цепь ClO_x имеет близкую аналогию со свободнорадикальной каталитической цепью NO_x реакций (12) и (13), которые также объединяются для превращения O и O₃ в две молекулы O₂. Эта цепь может быть инициирована в стратосфере разложением долгоживущей молекулы закиси азота N₂O [6]. Кроме того, поставка NO_x может быть также вызвана прямым выбросом NO и NO₂ из выхлопа высоколетящих самолётов [7, 8]. Потенциальное воздействие на стратосферный озон NO_x от сверхзвуковых транспортных самолётов таких, как Конкорд и Боинг, были детально обсуждены в период между 1971 и 1974 гг. в Программе оценки воздействий на климат (Climatic ImpactAssessment Program [9,10].



Реакции (9), (10) и (14) показывают, что распределение хлора тесно связано с концентрацией других стратосферных компонент, таких, как окислы азота метан и окислы водорода. Большинство важных гомогенных газофазных реакций между активными компонентами (такими, как Cl, ClO) и временными резервуарами (такими, как HCl, HOCl, ClONO₂) в тропической и среднеширотной стратосфере показаны на рис. 4. Из-за масштабных процессов перемешивания, доминирующих в тропосфере и стратосфере, общее относительное содержание Cl из компонент на по-

верхности земли существенным образом постоянно на разных высотах. Однако распределение хлора между различными формами существенно меняется с высотой. (рис. 5.)

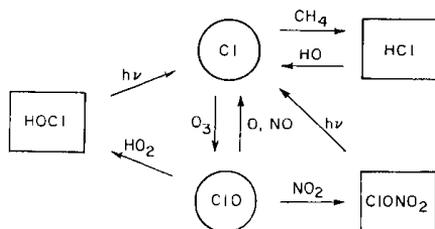
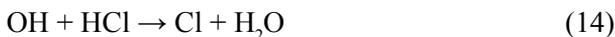


Рис. 4. Наиболее важные стратосферные химические реакции среди неорганического хлора, за исключением полярной зимы. Разрушение озонового слоя происходит только тогда, когда хлор находится в виде Cl и ClO

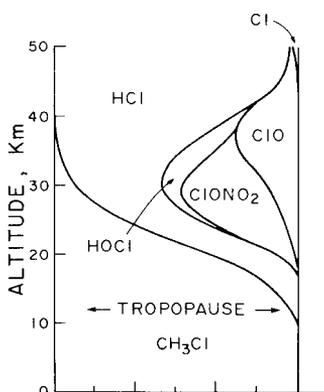


Рис. 5. Схематическая иллюстрация распределения различных форм хлора (ppbv), образующихся из метилхлорида (CH₃Cl). В стационарном состоянии сумма относительных содержаний всех компонент постоянна на всех высотах и равна относительному содержанию CH₃Cl в тропосфере.

Наши первоначальные расчёты поведения различных ХФУ в стратосфере на самом деле были предсказаниями вертикального распределения, потому что тогда не было никаких измерений для каких-либо хлорированных компонент в стратосфере, и, конечно, не было их для ХФУ. В течение 1975 года две различные исследовательские группы отправили эвакуированные контейнеры, оснащённые чувствительными к давлению клапанами, на высотных аэростатах и взяли пробы воздуха из стратосферы.

Измеренные относительные содержания для CCl₃F (рис. 6) находились в отличном согласии с вертикальными профилями, рассчитанными нами в предыдущем году. Это соответствие между теорией и экспериментом де-

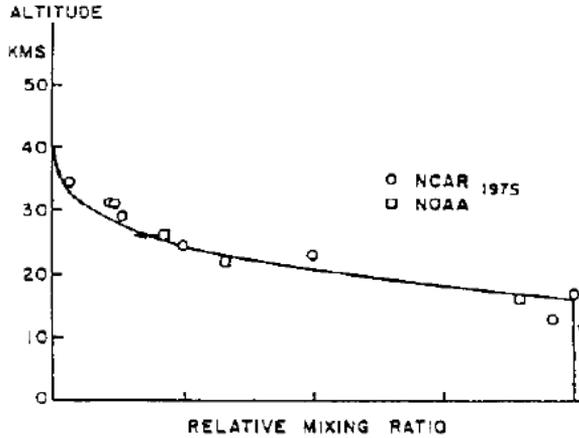


Рис. 6. Относительное содержание CCl_3F по наблюдениям 1975 г. группами NCAR [12] и NOAA [11] нормализованными к 1.0. Сплошная кривая рассчитана с помощью коэффициента турбулентной диффузии, соответствующего случаю C на рис. 3 [4]

монстрирует как то, что ХФУ достигают стратосферы, так и то, что они разлагаются там солнечным ультрафиолетовым излучением на высотах, предсказанных ранее [11,12].

Рост концентрации ХФУ в тропосфере

Когда оказалось, что восходящий перенос ХФУ в стратосферу происходит с той же скоростью, что и для всех других молекул, внимание вернулось к возможности тропосферных стоков. Быстрые процессы удаления из тропосферы (фотолиз, выпадение осадков, окисление) были легко устранены. Тем не менее, рассчитанные 50–100-летние времена жизни различных ХФУ оставляли место для беспокойства по поводу возможности накопления мелких поглотителей или даже неоткрытого тропосферного стока. В то время как атмосферные и лабораторные испытания могли быть проведены применительно к каждому предполагаемому отдельному стоку, ещё более всеобъемлющим подходом являлось измерение суммы для всех процессов удаления из тропосферы, включая те, которые ещё конкретно не определены. Это могло быть достигнуто путём измерения фактического времени жизни ХФУ в самой атмосфере и требовало точного знания как количества конкретного ХФУ, выброшенного в атмосферу, так и количества, всё ещё находящегося там. Хроматограмма пробы воздуха, взятого в Токио в 1989 году, полученная по той же методике, первоначально разработанной Лавлоком, показана на рис. 7. В Токио нет ничего необычного. Подобные высокие концентрации наблюдаются во всех крупных городах, поскольку большинство технологических применений ХФУ происходит в городских районах. Хотя это точная оценка хлоруглеродных примесей, обнаруженных в Токий-

ском воздухе на ту дату, она не очень полезна для глобальной оценки общих концентраций ХФУ, поскольку эти данные не являются репрезентативными для всей атмосферы.

Chemistry 1995

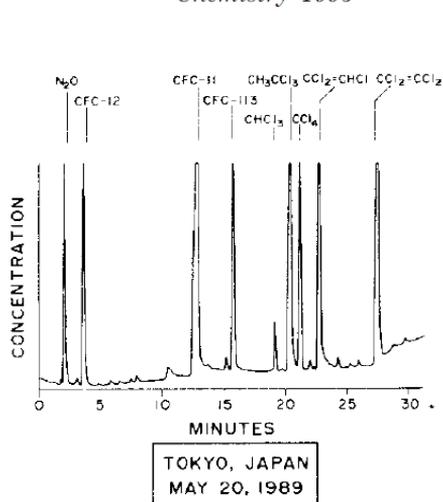


Рис. 7. Хроматографический анализ пробы воздуха Токио, взятой 20 мая 1989 г. Чувствительность к различным ХФУ различна, поэтому необходима калибровка по каждой компоненте

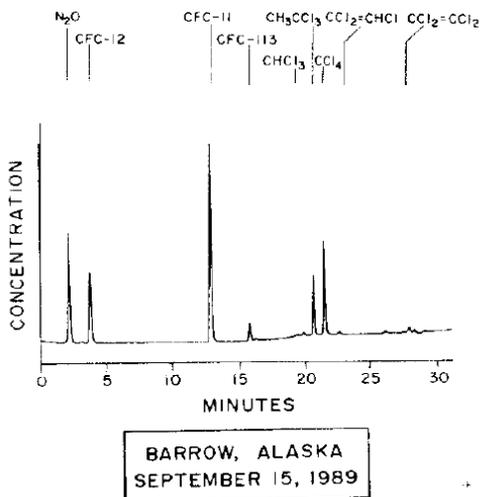


Рис. 8. Хроматографический анализ пробы воздуха, взятой в Барроу, Аляска, 15 сентября 1989 г.

Объём воздуха, связанный с городами, и количество ХФУ в этом воздухе представляют собой ничтожные доли общей атмосферы и общего содержания ХФУ. Вместо этого требуются измерения в достаточно репрезентативных отдалённых местах, чтобы можно было провести глобальный анализ. Сопоставимая хроматограмма образца воздуха, взятого в нескольких милях от Барроу, Аляска, (7,1° с.ш.) в 1989 году показана на рис. 8. Хотя эти количества, безусловно, меньше, все три основные молекулы ХФУ явно присутствуют вблизи Барроу. Многие другие молекулы, найденные в Токио (рис. 7), имеют атмосферное время жизни один год или меньше и обнаруживаются только в очень низкой концентрации или вообще не обнаруживаются на севере Аляски.

Глобальные процессы перемешивания между Западом и Востоком по продольным линиям протекают достаточно быстро, чтобы можно было получить хорошие оценки для таких долгоживущих молекул, как ХФУ, из набора проб воздуха, собранных в течение короткого периода времени из отдалённых мест на большей части широтного диапазона Север-Юг. Концентрации CCl_3F , обнаруженные в таком наборе удалённых мест, показаны на рис. 9 для лета 1979 года и на рис. 10 для декабря 1987 года. Оба рисунка

показывают, что смешение Север-Юг происходит довольно быстро в атмосфере, для градиента с севера на юг составляющего всего около 10%, несмотря на выброс около 95% CCl_3F в северном полушарии, в основном между широтами 30° и 60° с.ш. Среднее время перемещения молекул из северного полушария в южное или наоборот было рассчитано по величине эмиссии в сравнении с измеренными концентрациями и составляет приблизительно 15 месяцев. Таким образом, средняя молекула ХФУ переходит туда и обратно между северным и южным полушариями от 20 до 40 раз и более до её окончательной гибели в стратосфере. Только продолжающаяся инъекция CCl_3F в Северное полушарие поддерживает наблюдаемый градиент концентрации N/S с 1971 г. по конец 1980-х годов.

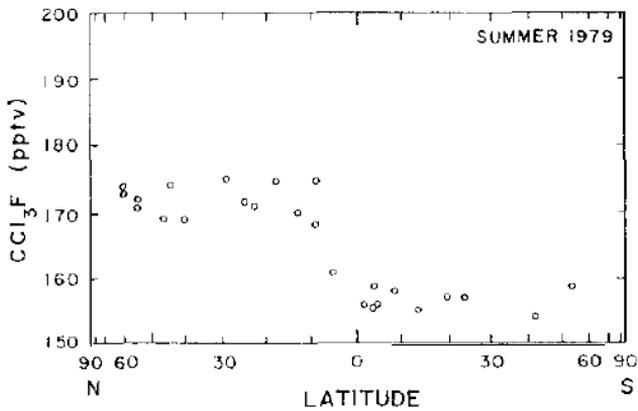


Рис. 9. Относительное содержание CCl_3F в pptv, измеренное в удалённых районах в 1979 г.

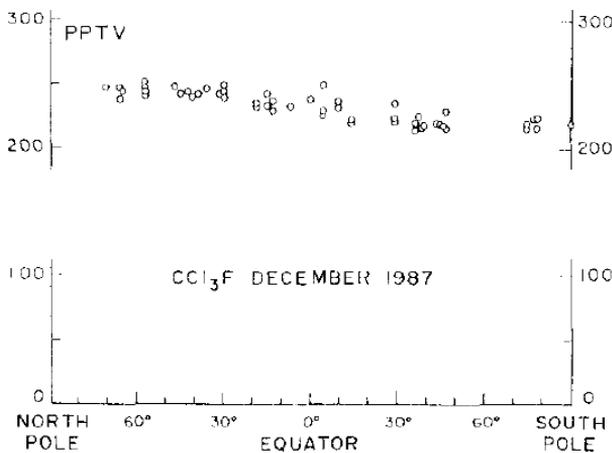


Рис. 10. Относительное содержание CCl_3F ppt (10^{-12}) в функции широты по измерениям 1987 г.

Сравнение данных на рисунках 9 и 10 с данными Лавлока показывает, что концентрация CCl_3F в северном полушарии увеличилась примерно с 70 частей на триллион по объему ($\text{pptv} = 10^{-12}$) в 1971 году до 170 pptv в 1979 году и 250 pptv в 1987 году. Это устойчивое увеличение концентрации со временем согласуется с тем, что ожидается для молекулы с атмосферным временем жизни в диапазоне от 50 до 100 лет. В 1995 году наилучшая оценка продолжительности жизни этих ХФУ, полученная на основе сравнения общей атмосферной нагрузки и общего выброса, была получена следующим образом: 50 лет для CCl_3F и 102 года для CCl_2F_2 [13]. Обе оценки хорошо укладываются в диапазоны продолжительности жизни, рассчитанные 20 годами ранее [1,4]. Это тесное совпадение между измеренными временами жизни и теми, которые рассчитаны на основе предположения, что не существует никаких важных процессов потери в тропосфере, является чётким указанием на правильность этого предположения. Окончательная судьба соединений ХФУ заключается в их фотодиссоциации под действием солнечной ультрафиолетовой радиации в средней стратосфере.

Типичное измерение с помощью текущей версии нашей аналитической системы для молекул хлороуглерода показано на рис. 11 для пробы воздуха, взятой через внешний воздухозаборник на самолёте C-130 Hercules в 850 милях к югу от Новой Зеландии 15 ноября 1995 года. Даже в этом отдалённом месте легко обнаруживаются шестнадцать различных низкомолекулярных соединений, содержащих атомы Cl или Br (рис. 11), а также другие, такие как $\text{O} = \text{C} = \text{S}$ и N_2O (не показаны), молекула, атмосферная химия которой рассматривалась Крутценом 25 лет назад [6].

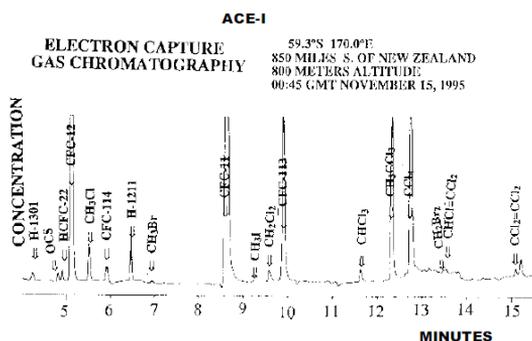


Рис. 11. Газовая хроматография с электронным захватом пробы воздуха, собранной самолётом к югу от Новой Зеландии 15 ноября 1995 года

Весенняя потеря озона в Антарктике

Самый большой сюрприз в истории с ХФУ-озоном был обнаружен весной 1985 года, когда Джо Фарман и его коллеги из британского Антарктического Агентства обнаружили массовую весеннюю потерю озона над их станцией Halley Bay в Антарктиде) [14]. Эта станция была создана в рамках подготовки к Международному геофизическому году 1957–1958 гг. и

была оснащена ультрафиолетовым спектрометром Добсона для измерения общего содержания озона. Принцип работы этого прибора, разработанного Добсоном в 1920-х годах, опирается на измерение на поверхности Земли соотношения двух ультрафиолетовых длин волн. Одна из них умеренно поглощается озоном, а другая почти не поглощается, как показано на рис. рисунке 12. Типичной парой длин волн являются пара в 311,45 нм и 332,4 нм.

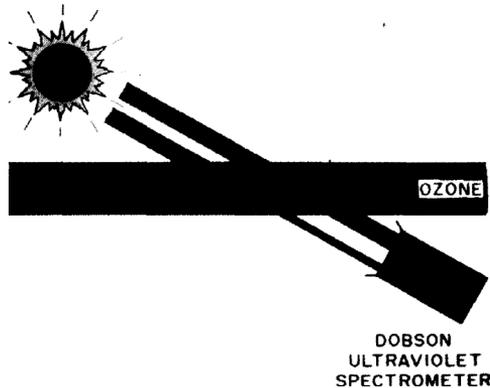


Рис. 12. Стандартная методика измерения озона с помощью ультрафиолетового спектрометра Добсона. Соотношение двух ультрафиолетовых длин волн зависит от содержания озона в атмосфере и солнечного зенитного угла

В то время как поглощающие характеристики большинства молекул непрерывно изменяются в зависимости от длины волны, ультрафиолетовая область часто делится для удобства описания на три произвольные области длин волн: УФ-А, 400 нм – 320 нм, большая часть которых достигает поверхности Земли; УФ-В, от 320 нм до 290 нм, для которых некоторые достигают поверхности; УФ-С, < 290 нм, из которых ни одна не достигает поверхности. Различные пары длин волн, используемые в спектрометре Добсона, обычно сравнивают одну длину волны УФ-В с одной длиной волны из диапазона УФ-А. Большинство опасений по поводу УФ-воздействия на биологические объекты направлено на УФ-В диапазон, поскольку УФ-С излучение не доходит до высот, где находятся биологические виды, а УФ-А излучения на поверхности так много, что породы без какого-либо механизма для борьбы с ним давно вымерли.

В северном полушарии самые высокие суммарные концентрации озона наблюдаются в полярных регионах в период весеннего равноденствия (т. е. в марте/апреле), как показано на рис. 13. (Техническая единица, используемая для измерения общего содержания озона, является milliatmosphere centimeter, но она была почти повсеместно заменена на единицу Добсона (еД), которая представляет примерно 1 молекулу озона в 10⁹ молекул атмосферы по объёму, и средняя глобальная концентрация составляет около 300 еД). Весной максимальные значения выше в более высоких широтах,

как в Санкт-Петербурге, Россия, в сравнении с Арозой, Швейцария, в то время как самые высокие находятся в северном полярном регионе. С другой стороны, тропические районы имеют самый низкий круглогодичный уровень озона с небольшими сезонными колебаниями, как это показано на примере Хуансаю, Перу.

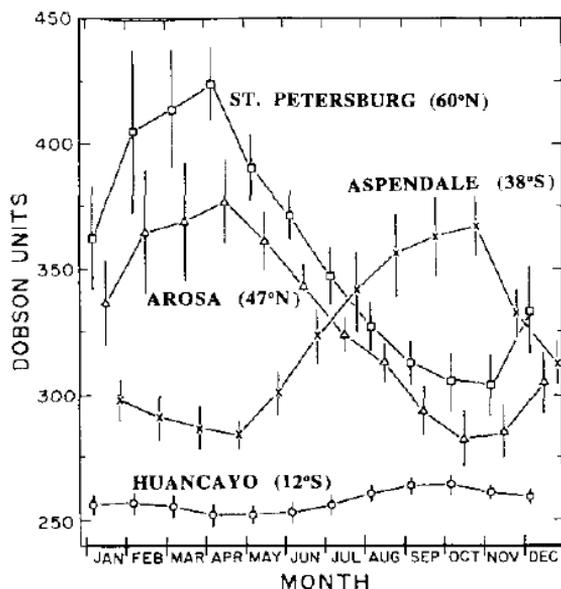


Рис. 13. Сезонные колебания концентраций озона, измеренные спектрометром Добсона для двух станций северного полушария (Санкт-Петербург, Россия; Ароза, Швейцария), одна тропическая станция (Уанкайо, Перу) и одна станция южного полушария (Аспендейл, Австралия). Вертикальные отрезки указывают на естественную изменчивость измерений озона для этого места и этого календарного месяца. Одна единица Добсона составляет приблизительно одну часть в 109 по объёму

Не имея никакой существенной предварительной информации об антарктической метеорологии в 1956 году, Добсон ожидал найти максимум весеннего равноденствия над Halley Bay, похожий на тот, что ранее наблюдался на Шпицбергене, Норвегия. Однако вместо того, чтобы неуклонно расти в течение осени и зимы, как это наблюдалось на севере, значения озона на южном полюсе оставались практически постоянными в течение осенней и зимней темноты и до середины весны. Затем они резко возросли до пика в середине ноября, как показано на рисунке 14 для лета 1956–57, 1957–58 и 1958–59 годов [15]. Добсон понял, что это представляло собой открытие влияния очень сильного антарктического полярного вихря, который препятствовал до своего распада в середине весны поступлению в полярные области обогащённого озоном стратосферного воздуха из умеренной зоны. Эта закономерность изменения уровня озона в середине весны наблюдалась на протяжении 1960-х и начала 1970-х годов. Однако в конце 1970-х

годов средние октябрьские значения озона над Halley Bay начали снижаться, опускаясь ниже 200 еД в 1984 году против 300–320 еД в 1960-х годах (рис. 15). Эти данные были представлены в мае 1985 года вместе с гипотезой о том, что снижение озона коррелирует с увеличением концентрации ХФУ в атмосфере [14]. Эта потеря озона начинается вскоре после окончания полярной зимы и продолжается в течение следующих шести или семи недель до середины октября.

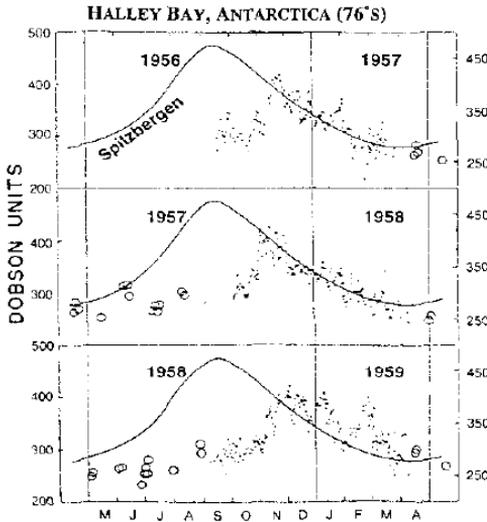


Рис. 14. Ежедневные измерения озона в заливе Halley Bay, Антарктида, в течение 1956–1959 годов по сравнению с картиной, ранее наблюдавшейся в северном полярном регионе на Шпицбергене, Норвегия [15]. Точки указывают на данные, использующие солнце в качестве источника УФ-излучения, и менее точные круги с Луной в качестве источника. Вертикальная шкала: озон в единицах Добсона

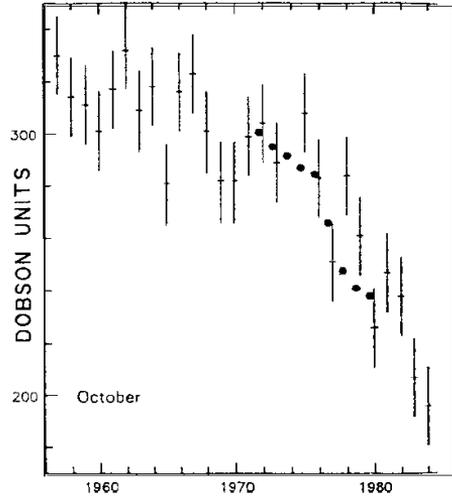


Рис. 15. Средние концентрации озона в единицах Добсона за октябрь 1957–1984 гг., залив Halley Bay, Антарктида [14]. Чёрные точки указывают на относительную шкалу концентраций CCl_3F в зависимости от времени, построенную сверху вниз от нуля

Эти наблюдения существенно меньшего количества озона над заливом Halley Bay в октябре 1980-х годов оказались характерными для всего южного полярного региона, как это было показано с помощью измерений TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) на спутнике Nimbus-7 [16]. Этот прибор также измеряет озон по соотношению двух ультрафиолетовых длин волн, используя солнечное ультрафиолетовое излучение, рассеянное из тропосферы через стратосферу. Более 100 000 ежедневных измерений озона TOMS по всему Южному полушарию показаны на рисунке 16 с помощью цветового кода для начала октября каждый день в 1979, 1983, 1987 и 1992 гг.

На этих рисунках TOMS самые низкие значения озона в октябре быстро упали с 250 до 175 еД, а затем 125 еД в период с 1979 по 1987 год. Потери

озона не ограничиваются центральной областью, как показано на рис. 16, с существенным сокращением к 1983 году в районах, первоначально охваченных зоной в 450–500 еД в 1979 году. Совершенно другой вид измерений озона, использующий его химическую способность окислять иодид-ион до элементарного йода, был использован на баллонных зондах, демонстрируя, что большая часть этой потери озона произошла в нижней стратосфере (рис. 17). Опять же, в период с конца августа по октябрь наблюдалась очень быстрая потеря озона.

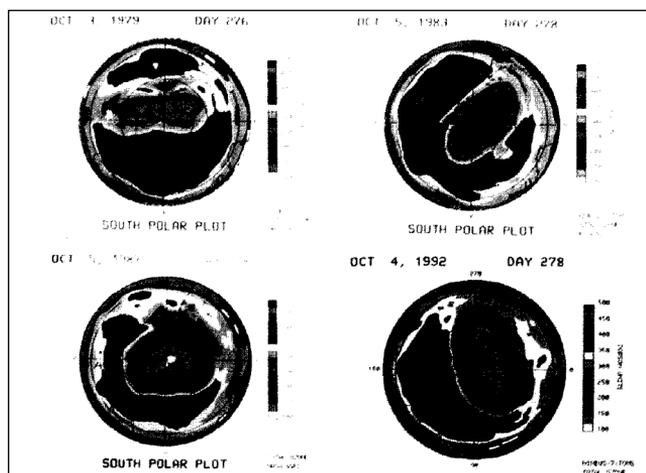


Рис. 16. Данные об озоне TOMS по Южному полушарию на начало октября в 1979, 1983, 1987 и 1992 гг.

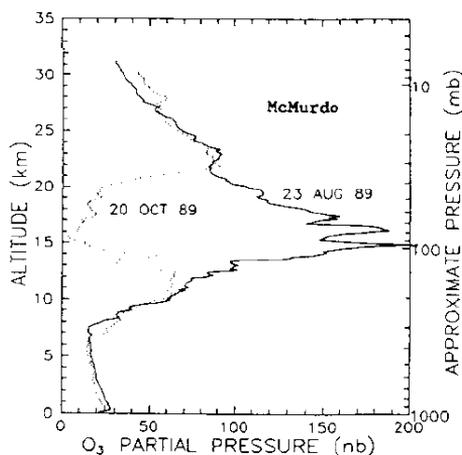


Рис. 17. Парциальное давление озона в нанобарах, измеренное в Макмердо (McMurdo), Антарктида, с помощью баллонов в августе 23, 1989 г. (конец зимы). Точками показаны данные для 20 октября 1989 г., после двух месяцев весны

Химия полярной стратосферы

Для объяснения этого нового наблюдения потери озона было предложено множество теорий, которые в целом можно разделить на три группы: а) естественные изменения в динамике стратосферы Антарктики; б) изменения в естественной химии стратосферы, например NO_x ; или в) химические изменения, вызванные человечеством, особенно путём введения искусственных хлорсодержащих соединений, таких, как ХФУ. Наблюдалось снижение весенних стратосферных температур, сопровождавшее наблюдение за уменьшением количества озона, что кратко рассматривалось как возможная причина его разрушения [17]. Однако вскоре было установлено, что понижение температуры происходит после потери озона и является следствием снижения поглощения УФ-излучения уменьшенным количеством озона, а не причиной потери озона. Наблюдаемое понижение температуры на самом деле объясняется более медленным прогревом в условиях минимума зимней температуры.

Три полярные экспедиции в 1986 и 1987 годах дали научную основу для вывода о том, что потери озона над Антарктидой действительно являются следствием химических реакций, вызванных гораздо более высокими концентрациями хлора в стратосфере в середине 1980-х годов по сравнению с 1950–1970-ми годами. Две из них были наземными экспедициями в McMurdo, Антарктида, под руководством Susan Solomon. Два максимума были обнаружены в 1986 году в вертикальном профиле важного свободного радикала ClO с помощью наземной миллиметровой волновой спектроскопии [18]. Бóльший максимум концентрации ClO был обнаружен в нижней стратосфере, достигающий концентраций ppbv (10^{-9}) и совпадающий с высотами крупных потерь озона. За этими результатами последовали в 1987 году натурные измерения ClO и O_3 в полярном вихре приборами на высоколетящем самолете ER-2 [19]. Эти авиационные эксперименты проводились с базы в Punta Arenas, (Chile) в полярном вихре над Антарктическим полуостровом. Данные Джима Андерсена (Jim Anderson) ясно показали (рис. 18), что при первом успешном полете 23 августа уровни ClO над Антарктидой имели порядок ppbv . Однако одновременные данные ER-2 для озона показали незначительное или полное отсутствие изменений концентрации внутри или вне полярного вихря. В этот поздний зимний день солнечный свет был доступен в антарктической стратосфере только в течение нескольких дней. Напротив, 24 дня спустя, 16 сентября, уровни ClO над Антарктидой снова были в диапазоне ppbv , но на этот раз примерно две трети озона в пределах полярного вихря уже исчезли. Край антарктического полярного вихря был особенно плохо сформирован 16 сентября, а высокие значения ClO и низкие значения O_3 отслеживали друг друга в идеальной антикорреляции (рис. 18).

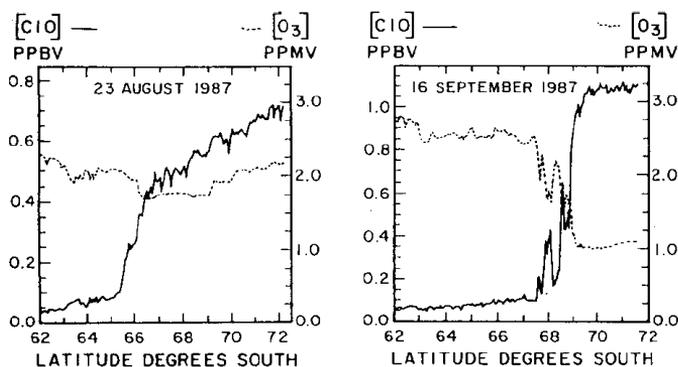


Рис. 18. ClO (-) и озон (....), измеренные с помощью самолёта ER-2 над Антарктикой. Слева, 23 августа 1987 г., справа 16 сентября 1987 г.

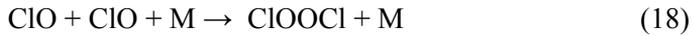
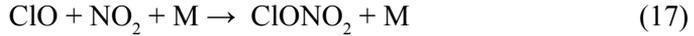
Химический состав хлора в нижней антарктической стратосфере имеет некоторые существенные отличия от химического состава верхней стратосферы в умеренном и тропическом поясах. Поскольку концентрация атомов O очень низка в полярной нижней стратосфере, реакция (10) протекает довольно медленно, а цепочка ClO_x из (8) +(10) больше не действует. На этих высотах зимние температуры опускаются до -80 °C, достаточно низких для образования там полярных стратосферных облаков (PSC), которые могут содержать как HNO₃, так и H₂O [20–22]. Такие низкие температуры и сопутствующие им облака, как правило, не наблюдаются в стратосфере умеренной зоны. Однако тот же самый воздух остается в ловушке сильного антарктического полярного вихря в течение всей зимы, и температура падает достаточно низко для образования облаков.

Эти полярные облака представляют собой активные поверхности, на которых могут протекать химические реакции, в том числе реакции (15) и (16) с участием резервуарных молекул HCl и ClONO₂ [23–26]. Продукты Cl₂ и HOCl высвобождаются с поверхности PSC обратно в газовую фазу, где они фотолизуются, когда солнце возвращается из своего многомесячного отсутствия. HNO₃ остаётся в облаках, стремясь денитрифицировать воздушную массу. Когда достаточно холодно, достаточное количество молекул воды может также присоединиться к частицам PSC, чтобы заставить их падать под действием гравитации, стремясь также обезвоживать воздушную массу



Важным аспектом процесса денитрификации является очень низкая остаточная концентрация NO и NO₂, причём отсутствие последнего сильно ограничивает реакцию образования нитрата хлора по формуле (17). Без этого процесса удаления радикалов ClO концентрации ClO повышаются до значений в диапазоне ppbv и начинают в значительных количествах реаги-

ровать с другими радикалами ClO. Радикалы ClO образуют Cl₂O₂ по формуле (18) [27]. Затем димер оксида хлора, ClOOCl, может быть разрушен солнечным светом в (19), высвобождая по одному атому Cl в (19) и (20). Сумма реакций (8) + (8) + (18) + (19) + [(0) даёт (21), в результате которой две молекулы O₃ превращаются в три молекулы O₂. Эта альтернативная полярная цепная реакция ClO_x преобразует озон в молекулярный O₂ без участия реакций атомов O (10). Другие реакции с участием атомов Br из молекул галонов, таких как CBrF₃, CBrClF₂ или бромистый метил (CH₃Br) также чрезвычайно эффективны в удалении озона.



Потери озона в северной температурной зоне

В 1985 году несколько существующих статистических оценок объединённых данных со станций Добсона в северном полушарии, по-видимому, показали, что там не произошло значительных потерь общего озона [28]. Самая длинная серия этих измерений озона без каких-либо значительных перерывов была проведена с августа 1931 года в швейцарском альпийском сообществе Arosa. В 1986 году, мы с Нейлом Харрисом (Neil Harris) приступили к пересмотру серии данных Arosa, рассматривая её не как единый всеобъемлющий набор, а как набор из двенадцати отдельных наборов данных, по одному на каждый календарный месяц. Межгодовые сравнения озона показывают (см. рис. 13.) существенные сезонные различия в изменчивости среднемесячных значений. В то время как каждый год в отдельности показывает нормальную картину северной умеренной зоны максимальных значений озона вокруг весеннего равноденствия и минимума в начале осени, ежегодная изменчивость средней концентрации озона для каждого месяца значительно больше для периода с января по апрель, чем для периода с июля по октябрь.

Когда этот 56-летний ряд данных от Arosa был разбит на два периода – 39-летний период с 1931 по 1969 год и 17-летний период с 1970–1986 год, появился интересный результат, что в течение нескольких осенне-зимних месяцев после 1970 года было измерено значительно меньше озона, чем в предыдущие четыре десятилетия [29]. На рис. 19 показана эта зимняя потеря озона в Arosa после включения данных за 1987–88 годы.

Затем мы распространили этот метод на две озоновые станции США, Caribou (Maine) and Bismarck (North Dakota), и обнаружили, что эти две также показали зимние потери, когда данные за 1965–1975 годы были сопоставлены с 1976–1986 [29]. Это сравнение последовательных 11-летних

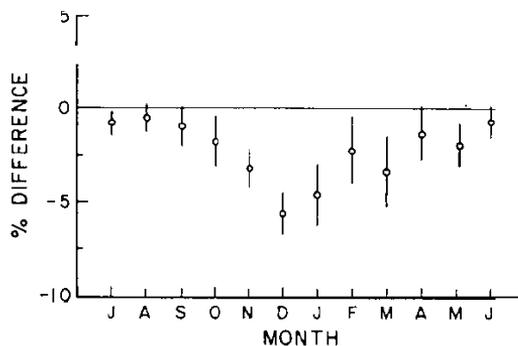


Рис. 19. Изменения среднемесячных общих концентраций озона, измеренных спектрометром Добсона в Arosa, Швейцария, за 1970–1988 годы по сравнению с 1931–1969 годами [Обновлено с 29]. Отрицательные значения представляют собой наименьшие средние концентрации после 1970 года

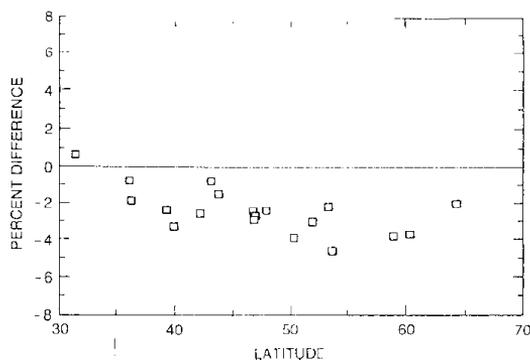


Рис. 20. Изменение средних «зимних» сезонных (DJFM) суммарных концентраций озона в 1976–1986 годах по сравнению с 1965–1975 годами для всех станций Добсона к северу от широты 30° с.ш. с полной 22-летней (два полных солнечных цикла) записью 1965–1986 годов [30]. Отрицательные значения представляют собой наименьшие средние концентрации после 1975 года

периодов минимизирует любое влияние вариаций УФ-излучения, соответствующих 11-летнему солнечному циклу, на оценку долгосрочных тенденций. Впоследствии Группа экспертов WMO/NASA по тенденциям озонового слоя (рис. 20) подтвердила, что все 18 озоновых станций между широтами 35 N и 60 N имеют не менее 22 лет данных (т. е. также охватывают два полных 11-летних солнечных цикла) зимнего озона, показывающих, что в 1976–1986 годах озона было меньше, чем в более ранний период [30]. В более раннем докладе Национальной академии наук/Национального исследовательского совета (National Academy of Sciences/National Research Council) был сделан вывод о том, что потеря озона уже произошла на высотах между 35 и 40 км, для которых наиболее эффективной была предсказана цепная реакция $\text{ClO}_x(8) + (10)$ [31]. Однако Доклад Группы по тенденциям в области озона стал первым оценочным документом, в котором утверждалось, что значительные потери озона уже наблюдались над густонаселёнными районами

Севера Америка, Европы, Советского Союза и Японии. Сочетание очень больших весенних потерь озона над Антарктидой, непосредственно связанных с искусственными соединениями хлора, введёнными в стратосферу, и измеримых потерь озона в северной умеренной зоне привело к быстрому изменению отношения производителей ХФУ и многих потребителей, и полное прекращение производства и использования ХФУ стало широко признанной целью.

Монреальский протокол регуляции ХФУ

Правила контроля выбросов ХФУ впервые были введены в конце 1970-х годов для использования ХФУ-11 и ХФУ-12 в качестве пропеллентных газов для аэрозольных распылителей, но только в Соединённых Штатах, Канаде, Швеции и Норвегии. В 1985 году на совещании Организации Объединённых Наций в Вене, Австрия, была принята конвенция об охране стратосферного озонового слоя. Затем, в сентябре 1987 года, было подписано ещё одно соглашение, известное как Монреальское. Протокол, предусматривавший фактические ограничения выбросов ХФУ, с 50%-ным сокращением производства ХФУ, запланированным к концу века [32]. Условия Монреальского протокола требовали периодического пересмотра мер контроля, и совещание в Лондоне в 1990 году изменило ограничение производства на полный отказ от ХФУ к 2000-му году. Ещё одна встреча в Копенгагене в 1992 году ускорила поэтапный переход к 1 января 1996 года для крупных промышленно развитых стран и включила в него такие соединения, как метилхлороформ (CH_3CCl_3), четырёххлористый углерод (CCl_4) и бромсодержащие галоны, то есть Н-1301 (CBrF_3), Н-1211 (CBrClF_2), Н-2402 ($\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$).

Изменение потока ультрафиолетового излучения на земной поверхности

Большинство измерений общего озона, включая данные Добсона и TOMS, фактически зависят от соотношения двух длин волн солнечного ультрафиолетового излучения, как описано ранее. Изменение количества озона вдоль пути УФ-излучения выводится из изменения качества длины волны обнаруженного излучения. В этих случаях существование корреляции между озоном и УФ-излучением в условиях ясного неба является тавтологией. Меньше озона означает либо больше УФ-В, либо меньше УФ-А, либо и то и другое, и не было выдвинуто механизмов, объясняющих значительные изменения УФ-А -излучения. Однако, поскольку фактических хорошо откалиброванных, точных абсолютных измерений ультрафиолетового излучения за многодекадные периоды времени не существует, долгосрочное сравнение тенденций концентраций озона и УФ-В- излучения невозможно.

В последнее десятилетие приборы, способные проводить такие ультрафиолетовые измерения, были развернуты в различных местах, особенно в южном полярном регионе, включая три антарктические станции – South Pole, McMurdo (78 S) и Palmer (64 S), а также Usbuaia, Аргентина (55 S).

Антарктический полярный вихрь с его низкими концентрациями озона в октябре может быть очень вытянутым (см. рис. 16, для 4 октября 1992 г.), поэтому в настоящее время существует возможность гораздо более высокого воздействия УФ-излучения в южных высоких широтах, чем в предыдущие годы.

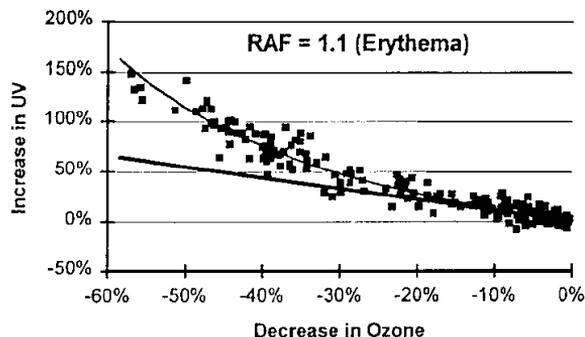


Рис. 21. Относительное (в %) увеличение УФ-В-радиации, отнесённое к относительно-му (в %) уменьшению общего содержания озона на станции South Pole, 1991–1992 гг. [33]

Сравнение уровней измеренного УФ-В излучения для одинаковых солнечных зенитных углов весной (т.е. при уменьшенном озоне) и осенью (т.е. при нормальном озоне) позволяет экспериментально подтвердить ожидаемую антикорреляцию между УФ-В и озоном. Измеренная корреляция на рис. 21 на South Pole в 1991–1992 годах показывает 150%-ное увеличение УФ-В при 50%-ном снижении содержания озона [33]. Кроме того, 26 октября 1993 года, когда над Palmer на Антарктическом полуострове было особенно низкое значение озона, интенсивность УФ-излучения превысила на 25% самую высокую интенсивность, зарегистрированную в San Diego, Калифорния, где для любого дня 1993 года, самым напряжённым было 21 июня 1993 года [34]. Замечательное дальнейшее наблюдение зафиксировало, что наиболее интенсивное еженедельное воздействие УФ-В в течение любой отдельной недели на любой из этих станций было записано на South Pole. Там, при низком солнце над горизонтом, очень низкая концентрация озона в конце антарктической весны при общем отсутствии облаков и 24 часа в сутки непрерывного солнечного света, условия позволяют получать более высокую еженедельную дозу УФ-В, чем в любую неделю в San Diego, Калифорния [34]. Часто слышимое утверждение о том, что интенсивность ультрафиолетового излучения в Антарктике никогда не может быть очень большой, больше не соответствует действительности.

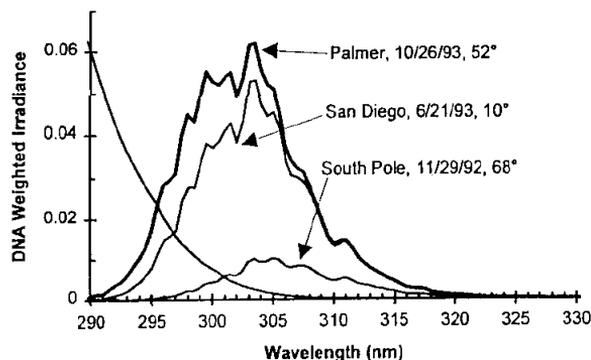


Рис. 22. Максимальные спектральные интенсивности УФ-В, измеренные на трёх станциях в течение 1992–1993 гг., взвешенные по измеренному спектру поглощения ДНК (показан слева на рисунке) [34]

Максимальная интенсивность наблюдалась в San Diego, Калифорния, 21 июня 1993 года, солнечный зенитный угол (СЗУ) 10° ; в Palmer на Антарктическом полуострове 26 октября 1993 года, СЗУ 52° и на South Pole 29 ноября 1992 года, СЗУ 68° . Относительные интегральные интенсивности: South Pole – 0,11; San Diego – 0,59; Palmer – 0,74.

Вопрос о возможном биологическом повреждении, связанном с УФ-излучением, требует отдельной оценки для каждого биологического вида, а также выяснения того, является ли такой ущерб результатом суммарного воздействия УФ-В за весь сезон или за одно, чрезвычайно интенсивное воздействие; т.к. оба обстоятельства могут иметь место.

Изменение O_3 и концентрации ХФУ в 1990-х

В начале 1990-х годов концентрация озона продолжала снижаться. Измеренное значение на Южном полюсе составляло всего 91 еД 12 октября 1993 года, и данные вертикального профиля с соответствующего аэростатного зонда показали, что весь озон был удалён из 5-километровой полосы высот между 14 и 19 километрами. Спутник TOMS зарегистрировал множество новых ежедневных рекордно низких глобальных значений озона в начале 1992 года, а затем в течение почти 13 месяцев с середины 1992 года до апреля 1993 года было измерено новое суточное низкое глобальное значение озона (рис. 23). Эта серия измерений закончилась, когда прибор TOMS окончательно вышел из строя 7 мая 1993 года. Интерпретация данных по озону была осложнена извержением вулкана Пинатубо на Филиппинах в июне 1991 года. Этот вулкан, хотя и не доставлял в стратосферу сколько-нибудь значительных количеств хлористого водорода, все же давал твёрдые частицы, на поверхности которых могли происходить реакции, подобные тем, что происходят на поверхности PSCs. Станции Добсона в северном полушарии продолжали сообщать о снижении концентрации озона, причём потери теперь распространялись на лето. К 1995 году общие потери озона в северной умеренной зоне приблизились к 10% зимой и весной и 5% летом и осенью [13].

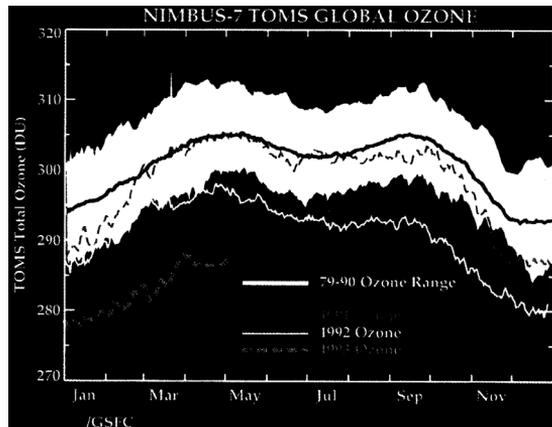


Рис. 23. Глобальные значения озона в единицах Добсона. Спектрометр на спутнике «Нимбус-7». Диапазон значений, записанных каждый день в 1979–1990 годы выделен белым цветом, а средние за эти годы – красным. Значения 1991, 1992 и 1993 годов показаны зелёным, жёлтым и синим соответственно. Инструмент TOMS вышел из строя 7 мая 1993 года

снижение озона. Другая область, вызывающая озабоченность – это изменение температурной структуры стратосферы из-за постоянного увеличения выбросов парниковых газов, особенно углекислого газа. Эффект большего количества углекислого газа заключается в снижении температуры в нижней стратосфере, и это может привести к более обширному образованию облаков, а также к увеличению площади поверхности твёрдых частиц. Однако с учётом ограничений только что высказанная угроза дальнейшего обширного истощения озонового слоя в стратосфере в 21 веке, по-видимому, находится под контролем.

Литература

1. M.J. Molina and F.S. Rowland, Стратосферный сток для хлорфторметанов: катализируемое атомами хлора разрушение озона, *Nature*, 249, 810–812 (1974).
2. J.E. Lovelock, R.J. Maggs and R.J. Wade, Галогенированные углеводороды в Атлантике и за её пределами, *Nature*, 241, 194–196 (1973)
3. S. Chapman, Теория верхнего атмосферного озона, *Mem. Royal Meteorol. Soc.*, 3, 103–125 (1930)
4. F.S. Rowland and M.J. Molina, Хлорфторметаны в окружающей среде, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 1–35 (1975).
5. R.S. Stolarski and R.J. Cicerone, Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone, *Can. J. Chem.*, 52, 1610–1615 (1974).
6. P.J. Crutzen, Влияние оксидов азота на содержание атмосферного озона, *Royal Meteorol. Soc. Quart. J.*, 96, 320–325 (1970).
7. H.S. Johnston, Восстановление стратосферного озона оксидными катализаторами азота из сверхзвуковых транспортных выхлопов, *Science*, 173, 517–522 (1971)
8. P.J. Crutzen, Скорость образования озона в атмосфере оксида кислорода-водорода-азота, *J. Geophys. Res.*, 76, 7311–7327 (1971).
9. «Экологическое воздействие стратосферного полёта, Биогенное и климатическое воздействие авиационных выбросов в стратосферу», Climatic Impact Committee, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1975.
10. «Естественная стратосфера 1974 года», CIAP Monograph 1, “A.J. Grohecker, editor. Final” Report, U.S. Dept. of Transportation, DOT-TST-75-51: Washington, D.C., 1975.
11. A.L. Schmeltekopf, P.D. Goldan, W.R. Henderson, W.J. Harrop, T.L. Thompson, F.C. Fehsenfeld, H.I. Schiff, P.J. Crutzen, I.S.A. Isaksen, and E.E. Ferguson, Тизмерения стратосферных CFCl_3 , $\text{CF}_2\text{C}_2\text{I}_2$ и N_2O , *Geophys. Res. Lett.*, 2, 393–396 (1975)
12. L.E. Heidt, R.Lueb, W. Pollock and D.H. Ehhalt, Стратосферные профили CCl_3F и CCl_2F_2 , *Geophys. Res. Lett.*, 2, 445–447 (1975)

13. World Meteorological Organization, Глобальный проект по исследованию и мониторингу озонового слоя, Report No. 37, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, WMO/NASA, (1995).

14. J.C. Farman, B.G. Gardiner and J.D. Shanklin, Большие потери озона в Антарктиде свидетельствуют о сезонном взаимодействии ClO_x/NO_x , *Nature*, 315, 207–210 (1985).

15. G.M.B. Dobson, Сорокалетние исследования атмосферного озона в Оксфорде: история, *Applied Optics*, 7, 401 (1968).

16. R.S. Stolarski, A.J. Krueger, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters, P.A. Newman, and J. C. Alpert, “Nimbus 7 SBUV/TOMS измерения весеннего снижения антарктического озона, *Nature*, 322, 808–811 (1986)

17. (a) S. Chubachi and R. Kajawara, Общие колебания озона в Севе, Антарктида, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1197–1198 (1986); (b) Y. Sekiguchi, изменение антарктического озона коррелирует с температурным полем стратосферы, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1202–1205 (1986); (c) P. Newman and M. Schoeberl, Октябрь Антарктическая температура и общие тенденции озонового слоя в 1979–1985 годах, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1206–1209 (1986); (d) J.K. Angell, Тесная взаимосвязь между общим истощением озонового слоя Антарктики и охлаждением нижней стратосферы Антарктики, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1240–1243 (1986).

18. R.L. deZafra, M. Jaramillo, A. Parrish, P.M. Solomon, B. Connor, and J. Barrett, Высокие концентрации монооксида хлора на малых высотах в антарктической весенней стратосфере, I. Суточная вариация, *Nature*, 328, 408–411 (1987)

19. J.G. Anderson, W.H. Brune and M.H. Proffitt, Разрушение озона радикалами хлора в антарктическом вихре: пространственная и временная эволюция антикорреляции $\text{ClO}-\text{O}_3$ на основе данных in situ ER-2, *J. Geophys. Res.*, 94, 11465–11479 (1989)

20. M.P. McCormick, H.M. Steele, P. Hamill, W.P. Chu and T.J. Swisler, Наблюдения полярных стратосферных облаков с помощью SAM II, *J. Atmos. Sci.*, 3, 1387–1397 (1982).

21. P. Crutzen and F. Arnold, Образование облаков азотной кислоты в холодной антарктической стратосфере: главная причина весенней «озоновой дыры», *Nature*, 324, 651–655 (1986).

22. O.V. Toon, P. Hamill, R.P. Turco and J. Pinto, Конденсация HNO_3 и HCl в зимней полярной стратосфере. *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1284–1287 (1986).

23. (a) H. Sato and F.S. Rowland, Доклад, представленный на Международном совещании по актуальным вопросам нашего понимания стратосферы и будущего озонового слоя, Feldafing, West Germany, (1984); (b) F.S. Rowland, H. Sato, H. Khwaja and S.M. Elliott, Гидролиз нитрата хлора и его возможное атмосферное значение, *J. Phys. Chem.*, 90, 1085–1088 (1986)

24. S. Solomon, R.R. Garcia, F.S. Rowland and D.J. Wuebbles, Об истощении антарктического озона, *Nature*. 321, 755–758 (1986).

25. M.J. Molina, T.-L. Tso, L.T. Molina and F.C.-Y. Wang, Антарктическая стратосферная химия нитрата хлора, хлористого водорода и ирэ. Высвобождение активного хлора, *Science*, 238, 1253–1257 (1987).

26. M.A. Tolbert, M.J. Rossi, R. Malhotra and D.M. Golden, Реакция нитрата хлора с хлористым водородом и водой при антарктических стратосферных температурах, *Science*, 238, 1258–1260 (1987).

27. L.T. Molina and M.J. Molina, Получение Cl_2O_2 из самореакции радикала ClO , *J. Phys. Chem.*, 91, 433–436 (1987)

28. “Atmospheric Ozone 1985”, WMO Report No. 16, 3 volumes, 1986.

29. N.R.P. Harris and F.S. Rowland, Тенденции в общем озоне в Арозе, *EOS*, 67, 875 (1986).

30. (a) Chapter Four, «Тенденции в общих измерениях озона в столбцах», Ф.С. Роуленд, Председатель, в «Докладе Международной группы по тенденциям озона», WMO Report No. 18, Volume I, 1990; (b) F.S. Rowland, N.R.P. Harris, R.D. Bojkov, and P. Bloomfield, «Анализ статистических ошибок трендов озонового слоя – Зимнее истощение в Северном полушарии», pp. 71–75. *Озон в атмосфере*, R.D. Bojkov and P. Fabian, editors, Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 1989.

31. «Причины и последствия сокращения стратосферного озона: Обновлённая информация», Committee on the Chemistry and Physics of Ozone Depletion, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C., 1982.

32. R.E. Benedict, «Озоновая дипломатия», Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1991.

33. C.R. Booth and S. Madronich, «Факторы усиления излучения: улучшенная формула учитывает значительное увеличение ультрафиолетового излучения, связанное с разрушением озонового слоя Антарктики», *Antarctic Research Series*, 62, 39–42 (1994), C.S. Weiler and P.A. Penhale, editors, American Geophysical Union, Washington, D. C., 1994.

34. C.R. Booth, T.B. Lucas, T. Mestechkina, and J. Tusson, *Antarctic Journal of U.S.*, 39, 256–259 (1994).

Молина, Марио

Mario José Molina-Pasquel Henríquez: 19 марта 1943, Mexico City – 7 октября 2020, Mexico City



Марио Моли́на (исп. Mario José Molina-Pasquel Henríquez; 19 марта 1943 года, Мехико, Мексика – 7 октября 2020 года, там же) – мексикано-американский химик, пионер атмосферной химии, один из наиболее известных исследователей озоновых дыр, лауреат Нобелевской премии (1995) за работы по роли газообразных галогеноалканов в истощении озонового слоя Земли (разделил её с Шервудом Роулан-дом и Паулем Крутценом). В своей карьере Молина занимал исследовательские и преподавательские должности в Калифорнийском университете в Ирвине, Калифорнийском технологическом институте, Массачусетском технологическом институте, Калифорнийском уни-

верситете в Сан-Диего и в Центре атмосферных наук Института океанографии Скриппса (Scripps). Молина также был директором Центра энергетики и окружающей среды Марио Молины в Мехико, советником по климатической политике президента Мексики Энрике Пенья. Институтский профессор MIT (1989–2004), заслуженный профессор Калифорнийского университета в Сан-Диего. Один из трёх мексиканских нобелевских лауреатов (вместе с Альфонсо Гарсией Роблесом и Октавио Пасом).

Родившись в Мехико 19 марта 1943 года, Молина рано полюбил науку, превратив ванную комнату в своём семейном доме в собственную химическую лабораторию. Он получил степень бакалавра в области химической инженерии в Национальном автономном университете Мексики в 1965 году, степень магистра в Университете Альберта Людвига во Фрайбурге, Германия, в 1967 году и степень доктора философии в области физической химии в Калифорнийском университете в Беркли в 1972 году.

В 1973 году Молина стал аспирантом Калифорнийского университета в Ирвине (UCI) в лаборатории химика Ф. Шервуда Роуланда, который станет его другом и соратником на всю жизнь. Молина провёл следующие 30 лет, преподавая и занимаясь научными исследованиями в UCI, в лаборатории реактивного движения, в Массачусетском технологическом институте и Калифорнийском университете в Сан-Диего (UCSD). В 2005 году он основал в Мехико Центр стратегических исследований в области энергетики и окружающей среды.



Институт океанографии Скрипса в 2011 г.

Здание механики и космоса
в Калифорнийском университете
в Сан-Диего

В рамках своих Нобелевских работ, посвященных экологической судьбе широко используемых хладагентов и пропеллентов, известных как ХФУ (хлорфторуглероды), Молина и Роуланд первыми предположили, что, как только ХФУ попадут в стратосферу, они могут быть расщеплены солнечной радиацией на атомы хлора, которые могут разрушить озоновый слой. Они опубликовали свои прогнозы в 1974 году, но их призывы прекратить производство ХФУ остались без внимания, поскольку пока не было никаких доказательств деградации озона. К 1985 году появились свидетельства образования озоновой дыры. Молина опубликовал свои лабораторные результаты в 1987 году, показав, что стабильные хлорсодержащие газы могут каталитически приводить к потере озона, укрепляя ключевую связь между лабораторными исследованиями и глобальными наблюдениями за озоновой дырой.

На протяжении всей своей карьеры Молина выступал за то, чтобы учёные применяли научные исследования непосредственно для решения социальных проблем. Вместе с Роуландом он помогал осуществлять Монреальский протокол, который считается самым успешным и эффективным глобальным экологическим договором, когда-либо заключённым и осуществлённым. Он представляет собой вдохновляющий пример того, как фундаментальная химия может быть использована для решения глобальных экологических проблем. В 1995 году Молина стал первым мексиканским учёным, получившим Нобелевскую премию по химии, которую он разделил с Ф. Шервудом Роуландом и Полом Дж. Крутценом за «вклад в наше спасение от потенциальной глобальной экологической катастрофы».

Я познакомилась с Молиной в конце 1990-х на конференции. Он был любезен, мягок и великодушен с того момента, как я нервно представилась ему. С годами Молина стал моим наставником, научным сотрудником, коллегой и близким другом. Работая над вопросами политики в области климата и качества воздуха в своём центре в Мехико, он объединил усилия с учёными UCSD по фундаментальным химическим вопросам, связанным с химией атмосферы и климатом, и помог создать Национальный научный фонд

«Центр аэрозольного воздействия на химию окружающей среды» (CAICE) со штаб-квартирой в UCSD. Как директор CAICE, я имела честь иметь Молину в качестве моего научного консультанта, обеспечивающего руководство и поддержку, поскольку наша команда стремилась воспроизвести реалистичные тропосферные аэрозольные поверхности, представляющие морскую атмосферу. Молина часто удивлялся тому, как его лабораторные исследования по химии, происходящей на поверхностях стратосферных аэрозолей, были намного проще, чем наши попытки воспроизвести более химически сложные тропосферные морские аэрозольные поверхности. Это прекрасно отражает характер Молины – он всегда преуменьшал свои собственные (Нобелевские) достижения.

Молина посвятил значительное время сообщению о настоятельной необходимости принятия политики, основанной на науке. Он призвал учёных не увлекаться выяснением каждой последней детали, прежде чем приступить к реализации исправлений. Он применил эту философию к озоновой дыре, качеству воздуха, изменению климата и, в конечном счёте, к COVID-19. В этом году он провёл много времени, рассказывая о том, как защитить себя от передачи воздушно-капельным путём тяжёлого острого респираторного синдрома коронавируса 2 (SARS-CoV-2). Его усилия, а также усилия многих учёных, которых он обучал и наставлял, в том числе и меня, в настоящее время ведут к повышению осведомлённости общественности о критической необходимости носить маски для спасения жизни.

Молина был избран членом Национальной академии наук, Национальной академии медицины, Папской академии наук Ватикана, Национальной Мексиканской академии наук и Мексиканской инженерной академии. Он также входил в Совет советников президента США по науке и технологиям при бывших президентах, Билле Клинтоне и Бараке Обаме. Он был награждён 29 почётными степенями и многими наградами, в том числе Президентской медалью Свободы в 2013 году.

Впервые я поняла, что не одна считаю Молину героем, когда мы вместе работали в Мехико (где он познакомил меня с самым лучшим из наших общих любимых блюд – моле). Толпы людей окружали его, куда бы мы ни шли. Я никогда раньше не видела, чтобы с учёным обращались как с рок-звездой, и всегда буду помнить, как он был любезен – улыбался, отвечал на вопросы и фотографировался со своим «фан-клубом».

Вдохновляющее сочетание выдающейся науки и глобального влияния Молины определило мою собственную карьеру и жизнь, как и многих других. Подавая пример, он показал важность передачи научных знаний для осуществления позитивных изменений. Он любил преподавать и общаться со студентами и служил образцом для подражания для многих поколений учёных. Мир потерял исключительного учёного и лучшего человека в лице Марио Молины. Я уверена, что, как и многие из нас, Мать-Земля пролила свои собственные слёзы по поводу потери одного из своих величайших чемпионов.

Kimberly A. Prather

POLAR OZONE DEPLETION

Nobel Lecture, December 8, 1995

by MARIO J. MOLINA

Department of Earth, Atmospheric and Planetary Sciences, and Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

О РАЗРУШЕНИИ ПОЛЯРНОГО ОЗОНА

Нобелевская лекция Марио Молины

Департамент Земных, Атмосферных и Планетарных Наук

Департамент Химии Массачусетского Технологического Института,
Кембридж, МА 02139, США

О строгости науки

В этой Империи Искусство картографии достигло такого Совершенства, что карта одной провинции занимала целый Город, а карта Империи целую провинцию. Со временем эти громоздкие карты не удовлетворили и картографы подняли Карту Империи, с размерами Империи, которая совпадала с ней во всех деталях ...

Хорхе Луис Борхес

Вступление

Озоновый слой действует как атмосферный щит, который защищает жизнь на Земле от вредного ультрафиолетового излучения, исходящего от солнца. Этот экран является хрупким: в последние два десятилетия стало совершенно ясно, что на него может влиять человеческая деятельность. Примерно 90% озона Земли находится в стратосфере, которая представляет собой атмосферный слой, характеризующийся инвертированным, то есть увеличивающимся профилем температуры, который обычно поднимается от 210 К у его основания на высоте 10–15 км до примерно 275 К на высоте 50 км. Максимальная концентрация озона обусловлена тем, что он непрерывно образуется в верхних слоях стратосферы под действием солнечной радиации на молекулярный кислород и непрерывно разрушается химическими процессами с участием свободных радикалов. Работа Пола Крутцена в начале 1970-х годов [1] установила, что оксиды азота природного происхождения, присутствующие в миллиардных частях по отношению к окружающему воздуху в стратосфере, ответственны за большую часть этого химического разрушения, которое происходит посредством каталитических циклов. Гарольд Джонстон указал в 1972 году [2], что большие флоты сверхзвуковых самолётов, которые рассматривались в то время, могли серьезно повлиять на озоновый слой своими выбросами оксидов азота.

В начале 1974 года Ф. Шервуд (Шерри) Роуланд и я предположили, что хлорфторуглероды (ХФУ) будут разлагаться в стратосфере, высвобождая атомы хлора, которые каталитически разрушают озон [3]. ХФУ – это промышленные соединения, которые использовались в качестве хладагентов, растворителей, пропеллентов для аэрозольных баллончиков, пенообразователей для производства пенопластов и т.д.

Два важных свойства, которые делают эти соединения очень полезными: (1) они могут быть легко преобразованы из жидкости в пар при умеренной температуре и давлении, как показано в таблице 1, которая отображает давление паров и точки кипения для некоторых наиболее распространённых ХФУ; и (2) они химически очень инертны и, следовательно, нетоксичны, негорючи и не разлагаются внутри аэрозольного баллончика или холодильника.

Табл. 1. Физические свойства распространённых ХФУ

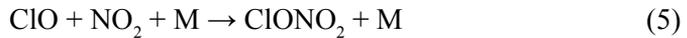
Compound	Formula	Vapor Pressure (atm)		Boiling Point
		260 K	300K	
CFC-11	CFCl_3	0.22	1.12	23.8°C
CFC-12	CF_2Cl_2	1.93	6.75	-29.8°C
CFC-113	$\text{CFCl}_2\text{CClF}_2$	0.08	0.47	47.7°C

Измерения, проведённые Джеймсом Лавлоком с коллегами [4], показали, что ХФУ накапливаются в атмосфере Земли. В нашей статье 1974 года мы предположили, что ХФУ не будут уничтожены обычным очищающим механизмом, удаляющим из атмосферы большинство загрязняющих веществ, например, дождём или окислением гидроксильными радикалами. Вместо этого ХФУ будут разлагаться коротковолновым солнечным ультрафиолетовым излучением, но только после дрейфа в верхние слои стратосферы – над большей частью озонового слоя – где они впервые столкнутся с таким излучением. При поглощении солнечного излучения молекулы ХФУ быстро высвобождают свои атомы хлора, которые затем будут участвовать в следующих каталитических реакциях [3,5]:



Эти свободнорадикальные цепные реакции заканчиваются реакциями, образующими временные резервуары, три наиболее важных из которых – хлористый водород, нитрат хлора и хлорноватистая кислота.

Свободные радикалы образуют временные резервуары с помощью следующих реакций:



Свободные радикалы регенирируют в реакциях типа:



Есть и другие реакции, которые влияют на баланс хлора в стратосфере; схематическое изображение наиболее важных из них показано на рис. 1.

Чистый эффект этой химии заключается в том, что неорганический хлор, образующийся при разложении ХФУ, существует в свободнорадикальной форме – то есть в виде «активного хлора» – лишь в нескольких процентах случаев. Мы опубликовали более подробные обзоры стратосферной химии галогенов; см., например, Abbatt and Molina [6] and Shen et al. [7]. В течение десятилетия, последовавшего за публикацией нашей статьи в Nature, полевые наблюдения подтвердили многие предсказания, основанные на модельных расчётах и лабораторных измерениях скорости реакции. Однако воздействие на озон было неясно, потому что естественные уровни озона имеют относительно большие колебания.

Потеря озона в полярных регионах

Быстрое сезонное снижение стратосферного озона над Южным полюсом, так называемая «Антарктическая озоновая дыра» – представляет собой поразительное явление: большая часть общего столба озона – более трети – исчезает в весенние месяцы на территории, совпадающей в основном с Антарктическим континентом (см. рис. 2). В последние годы она стала более серьёзной: в октябре 1992 и 1993 годов более 99% озона исчезло на высотах между примерно 14 и 19 км [8], где концентрации этого вида обычно наибольшие; а в 1995 году, в середине сентября, озоновая дыра была самой большой из когда-либо зарегистрированных в начале австралийской весны.

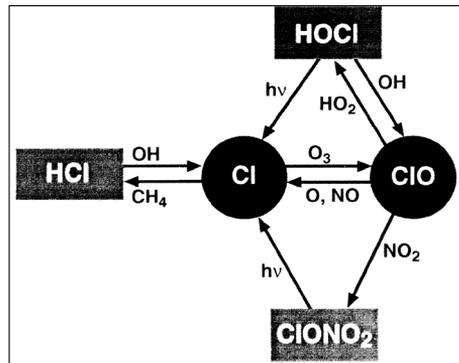


Рис. 1. Схематическое представление стратосферной химии хлора в средних и низких широтах

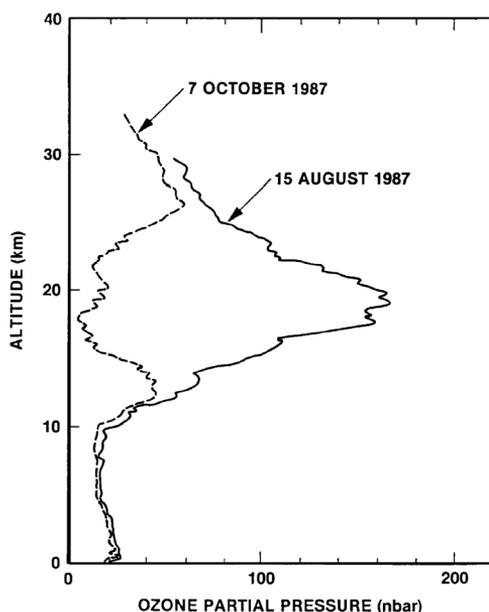


Рис. 2. Баллонные измерения профиля озона над Halley Bay, Антарктика [30]

Значительное разрушение озонового слоя над Антарктидой началось в начале 1980-х годов, но только в 1985 году Фарман (Farman et al.) [9] объявил об открытии озоновой дыры, предположив, кроме того, возможную связь с ростом активного хлора в стратосфере, выделяющегося при разложении ХФУ. Спутниковые данные впоследствии подтвердили результаты, полученные Фарманом. Это открытие было удивительным не только из-за величины истощения, но и из-за его местонахождения. Первоначально мы предсказывали, что вызванная хлором потеря озона будет происходить в областях эффективного производства озона, то есть преимущественно

в верхней стратосфере в средних и низких широтах; только там концентрация свободных атомов кислорода достаточно велика, чтобы каталитические реакции, такие как (1) и (2), протекали эффективно. Кроме того, ожидалось, что в высоких широтах активный хлор будет относительно менее распространён, поскольку временные резервуары будут более стабильными – такие реакции, как (7) и (8) замедляются вследствие снижения температуры, а также уменьшения солнечной радиации при более высоких зенитных углах, то есть при более низкой высоте Солнца.

Таким образом, первоначальный вопрос состоял в том, является ли наблюдаемая полярная потеря озона следствием человеческой деятельности или же просто периодическим природным явлением, только никогда ранее не замеченным. Выдающаяся ранняя теория, выдвинутая для объяснения этого явления, имела в качестве основной причины атмосферную динамику, обусловленную экстремальными холодными температурами: гипотеза состояла в том, что при первом восходе солнца весной потепление антарктической стратосферы приведёт к чистому подъёму бедного озоном воздуха из тропосферы или нижней стратосферы. Если да, то никакого разрушения озона не будет происходить; оно будет просто периодически перераспределяться.

Другая теория предполагала, что за этот эффект отвечает 11-летний солнечный цикл: произойдет химическое разрушение озона с участием каталитических циклов NO_x , причём катализаторы будут генерироваться в верхней

стратосфере высокоэнергетическими частицами или ультрафиолетовым излучением после усиления солнечной активности.

Третья теория предполагала, что свободные радикалы хлора и брома являются катализаторами химического разрушения озона, источником которых являются соединения промышленного происхождения – ХФУ и галоны (это соединения, содержащие бром, которые используются в качестве огнегасителей). Эта третья теория. Она основана на нашей первоначальной гипотезе истощения озона, но она модифицирована и расширена с учётом специфических условий, преобладающих над Антарктидой: на рис. 3 схематически показаны наиболее важные реакции модифицированной теории (сравните с рисунком 1, где показана упрощённая химия).

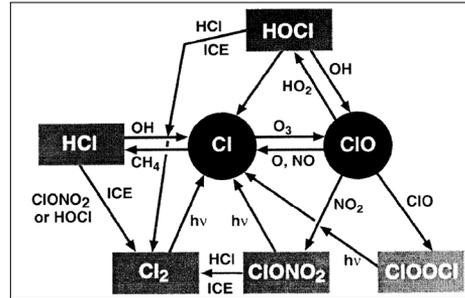


Рис. 3. Схематическое представление хлорной химии в полярной стратосфере

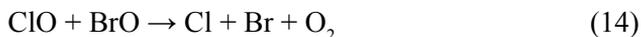
Газофазная химия полярная стратосферы

Большие зенитные углы солнца в полярной стратосфере приводят к малой скорости (если вообще к какой-либо) фотодиссоциации кислорода и, следовательно, практически к отсутствию новых источников озона. Подобным же образом фотолиз самого озона происходит в этих регионах довольно медленно, таким образом, концентрация свободных атомов кислорода остаётся очень низкой – особенно в нижней стратосфере, где потери озона наибольшие. Поэтому каталитические циклы, требующие присутствия атомов кислорода, неэффективны в разрушении озона, как сказано выше. Различные циклы без участия атомов кислорода были предложены после открытия озоновой дыры, такие, как показанные ниже, основанные на совместном действии HO_x и ClO_x радикалов [10]:

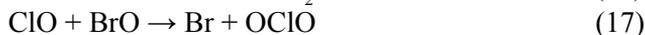
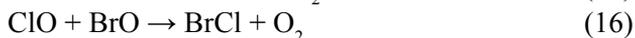


Однако измерения обилия HOCl в антарктической стратосфере показывают, что этот цикл не вносит существенного вклада в разрушение озонового слоя. Макэлрой (McElroy et al.) [11] предложил другой цикл, включающий бром:





Реакция между ClO и BrO регенерирует свободные атомы в этом цикле, но на самом деле она имеет три канала:



Лабораторные исследования показали, что первый и третий каналы работают примерно одинаково быстро, в то время как производство BrCl происходит относительно медленно. В 1987 году мы предложили механизм, включающий самореакцию ClO с образованием пероксида хлора [12], соединения, которое ранее не было охарактеризовано:



Реакции ClO с ClO также имеют три бимолекулярных канала, как и в случае реакций ClO и BrO



Эти бимолекулярные реакции слишком медленны, чтобы иметь значение в атмосфере. Однако тримолекулярная реакция, приводящая к образованию пероксида хлора, может эффективно протекать в нижней стратосфере на высоких широтах, так как этому способствуют более низкие температуры и более высокие давления, преобладающие в этих регионах.

Как теория [13], так и эксперимент [14] показали, что структура продукта, образующегося в тримолекулярной самореакции ClO, действительно

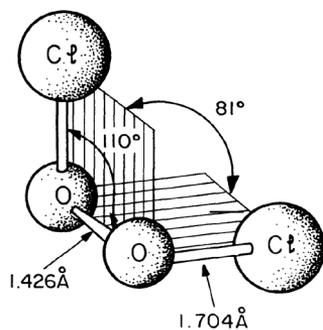


Рис. 4. Структура хлорпероксида

ClOOC1, а не ClOClO (см. рис. 4). Кроме того, фотодиссоциация из ClOOC1 образует преимущественно атомы Cl, а не радикалы ClO, как мы и другие показали в лабораторных экспериментах [15, 16]. Образование ClOO также возможно, однако даже в полярных стратосферных условиях ClOO быстро разлагается с образованием свободных атомов хлора, так как прочность связи Cl-OO составляет всего около 5 ккал/моль.

Полярные стратосферные облака

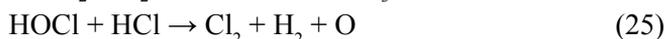
В отличие от тропосферы, стратосфера чрезвычайно сухая и практически безоблачная – концентрация водяного пара измеряется в миллионных долях и, по сути, сравнима с концентрацией озона. Обычно в нижней стратосфере имеется тонкий слой аэрозоля – дымка, впервые описанная в 1961 году Юнге и его коллегами [17]. Капли аэрозолей в основном жидкие и состоят из переохлаждённых водных растворов серной кислоты – около 75% H_2SO_4 по массе в средних и низких широтах, с радиусом примерно 0,1 мкм. «Фоновая» плотность числа частиц обычно находится в диапазоне 1–10 см⁻³, но она может увеличиться на один-два порядка после впрыска SO_2 непосредственно в стратосферу в результате крупных вулканических извержений, таких как Эль-Чичон в 1982 году и горы Пинатубо в 1991 году. SO_2 окисляется в стратосфере с образованием H_2SO_4 в течение нескольких месяцев, а избыточные частицы распадаются в течение нескольких лет. SO_2 , выбрасываемый на поверхность земли в результате таких процессов, как сжигание угля, в основном окисляется и удаляется из атмосферы (в виде кислотных дождей), прежде чем она достигнет стратосферы. Фоновые аэрозоли возникают главным образом из COS , который также эмитируется на поверхности земли, но он достаточно стабилен, чтобы достичь стратосферы, где он фотоокисляется с образованием SO_2 , а затем H_2SO_4 . Полярные стратосферные облака (PSC) формируются сезонно над полярными регионами. Спутниковые приборы наблюдали эти облака задолго до открытия озоновой дыры, наблюдая за ослаблением солнечного света, который рассеивается на длинах волн, характерных для размера частиц облаков. В зимние и весенние месяцы наблюдается резкое увеличение затухания в результате присутствия PSC, за которым следует уменьшение летом после испарения или осаждения облачных частиц. Частицы PSC образуются путём конденсации паров на уже существующих аэрозолях серной кислоты. Наблюдения также показали существование различных типов облаков, два наиболее распространённых из которых часто упоминаются как PSC типа I и типа II. Более поздние из них присутствуют только тогда, когда температура падает ниже точки замерзания воды, которая обычно составляет около 185–187 К; частицы имеют примерно 10 микрометров в диаметре и состоят в основном из кристаллов водяного льда. Эти облака типа II преобладают над Антарктидой, из-за её более низких температур по сравнению с Арктикой. Тип I PSC наблюдается чаще, при температурах выше точки замерзания воды, но ниже 190–195 К, с диаметром частиц примерно один микрометр. Термодинамические соображения в сочетании с лабораторными экспериментами указывают на то, что частицы PSC типа I, скорее всего, состоят из тригидрата азотной кислоты (NAT), которая является наиболее стабильной конденсированной фазой в условиях, которые приводят к образованию этих облаков. Однако более поздние лабораторные эксперименты показывают,

что аэрозольные частицы вряд ли замерзнут при температурах выше точки замерзания воды [18]. Кроме того, исследования, проведённые в полевых условиях [19] и в лабораторных условиях [20, 21], показывают, что жидкие капли серной кислоты должны поглощать значительные количества азотной кислоты и водяных паров в полярных стратосферных условиях, с очень быстрым изменением состава и, следовательно, размерами, происходящими в узком диапазоне температур [22, 23], что объясняет образование облаков типа I ниже определённого температурного порога. Следовательно, похоже, что PSC типа I иногда являются жидкими – особенно над Арктикой, – а иногда твёрдыми.

Химические процессы на поверхности облачных частиц

Лабораторные эксперименты, полевые наблюдения и расчёты атмосферного моделирования в настоящее время установили, что химические реакции, происходящие на частицах PSC, играют центральную роль в разрушении полярного озона. Эти реакции имеют два отдельных эффекта, называемых активацией хлора и дезактивацией азота: во-первых, хлор переносится из относительно инертных соединений HCl и ClONO₂ в формы, которые легко фотолизируются (в основном Cl₂); и во-вторых, оксиды азота удаляются из газовой фазы, путём включения азотной кислоты в PSC, таким образом предотвращая образование ClONO₂, вида, который мешает каталитическим циклам хлора, разрушающим озон. На самом деле, некоторые частицы PSC вырастают достаточно большими, чтобы осаждаться, постоянно удаляя азотную кислоту из стратосферы; этот процесс называется денитрификацией.

Ниже приведены ключевые реакции активации хлора:



Наиболее важной реакцией является (23), первая из этих трёх. Наши ранние лабораторные эксперименты показали, что эта реакция не происходит в газовой фазе со значительными скоростями [24a]. Однако в этих экспериментах мы заметили, что эта и другие реакции с участием нитрата хлора очень чувствительны к поверхностным эффектам; аналогичные наблюдения были сообщены Шерри, Группа Роуланда [24b]. В 1986 году Соломон (Solomon) и др. [10] предположили, что реакции (23) и (24) будут стимулироваться PSC, закладывая основу для эффективного разрушения озонового слоя над Антарктидой. В 1987 году мы провели серию лабораторных измерений, показавших, что реакция (23) действительно чрезвычайно эффективна, требуется лишь несколько столкновений реагента ClONO₂ со льдом, подвергшимся воздействию паров HCl [25]. Эта сво-

еобразная химическая реактивность льда была удивительной; в отличие от жидкой воды – и хорошо известной химии водных ионов – реакции, вызванные льдом при температурах до 180 К, были беспрецедентными. Наши результаты впоследствии были подтверждены несколькими другими группами (см. Kolb et al. [26]).

Механизм хлорной активации

Результирующим эффектом реакций (24) и (25), протекающих последовательно, является реакция (23), предполагая, что механизм этой последней реакции включает в себя две стадии – реакции (24) и (25). Кроме того, хотя высокая эффективность реакции (24) на льду понятна – реагент H_2O уже находится в конденсированной фазе, – оба реагента для реакции (23) изначально находятся в газовой фазе; следовательно, она протекает, скорее всего, через последовательные, а не одновременные столкновения реагентов с поверхностью. Это означает, что, по крайней мере, один из реагентов – скорее всего, HCl – обладает высоким сродством к конденсированной фазе. Однако предыдущие измерения показали, что HCl лишь слабо растворим во льду; более поздние исследования показали, однако, что монослойные количества HCl образуются на поверхности льда при температуре и парциальном давлении HCl аналогичным тем, которые преобладают в полярной стратосфере [26, 27].

Ожидается, что физическая адсорбция HCl будет включать в себя лишь незначительные количества HCl на поверхности льда [28], даже учитывая очень сильную адсорбцию HCl при наличии водородных связей. Эти ожидания привели к предположению, что реакция (23) не должна была возникать на льду в стратосферных условиях температуры и парциального давления HCl , а результаты лабораторных измерений рассматривались как артефакты, возникающие в результате зернограничных эффектов.

Высокое сродство HCl к поверхности льда можно объяснить, однако, предположив, что HCl сольватируется, образуя соляную кислоту, как это имеет место с жидкой водой. Этот процесс экзотермичен на -18 ккал/моль; напротив, водородная связь HCl со льдом оценивается всего в 5 ккал/моль. Сольватация может происходить из-за того, что поверхностные слои льда неупорядочены, а молекулы воды там имеют гораздо большую подвижность, чем в объёмном кристалле. Такое поведение приводит к образованию квазижидкого слоя на поверхности льда, который можно экспериментально наблюдать при температурах до 240 К. Присутствие HCl сильно понижает температуру замерзания (9-молярный раствор HCl замерзает при ~ 190 К), так что образуется квазижидкий раствор HCl , который представляется правдоподобным при полярных стратосферных условиях [28]. Кроме того, большие вероятности реакций для реакций (23) и (25) можно понять с помощью модели квазижидкого слоя: механизм этих реакций, скорее всего, включает

водоподобные ионы. Напротив, адсорбированная молекулярная форма HCl будет вести себя аналогично газообразному HCl и, следовательно, должна реагировать очень медленно с ClONO₂, как отмечалось выше.

Были также проведены лабораторные измерения поглощения HCl NAT. Для NAT, однако, есть дополнительный параметр, который должен учитывать давление паров H₂O: при любой заданной температуре он может иметь диапазон значений, тогда как для водяного льда он имеет, конечно, только одно значение. Наблюдения показывают, что, когда давление паров H₂O над NAT приближается к давлению льда, его поверхность поглощает столько же HCl, сколько и лед, тогда как количество уменьшается более чем на два порядка по мере падения давления паров H₂O. Вероятности реакции для реакций (23) и (25) ведут себя соответственно: они имеют большие значения, когда давление паров H₂O над NAT находится в пределах коэффициента примерно в 3 раза больше, чем надо льдом [26, 29]. По-видимому, поглощение, а также вероятность реакции контролируются наличием воды на поверхности. Реакции активации хлора (23–25) происходят довольно медленно на аэрозолях серной кислоты в средних широтах, потому что HCl очень слабо растворима в относительно концентрированных растворах H₂SO₄ и потому что вода в этих растворах недоступна для реакции с ClONO₂. Однако по мере того, как температура падает в высоких широтах и раствор серной кислоты становится более разбавленным, HCl становится более растворимой, и эффективность этих реакций резко возрастает в относительно узком диапазоне температур: в условиях термодинамической стабильности для PSC типа I, активация хлора происходит быстро как на жидких, так и на твердых частицах [20].

Измерение ключевых компонент Антарктики

Начиная с 1986 года, была разработана серия полевых экспериментов для проверки различных гипотез, которые были выдвинуты для объяснения антарктической озоновой дыры. Например, наблюдения восходящего потока в полярной стратосфере подтвердили бы теорию «только динамики». Теория солнечного цикла была бы подтверждена наблюдениями высоких уровней NO_x в регионах, где озон истощался; кроме того, согласно этой теории, в годы низкой солнечной активности полярная стратосфера восстанавливалась бы до нормальных условий до озонных дыр. Напротив, ожидания от теории галогенов были низкие уровни оксидов азота и высокие уровни активного хлора.

Первая наблюдательная кампания, призванная проверить эти теории, – Национальный эксперимент по озону (NOZE) – был проведен зимой 1986 года.

Ученые NOZE, базирующиеся в МакМурдо (McMurdo), Антарктида, и возглавляемые Сьюзен Соломон (Susan Solomon) проводили дистанционные измерения ключевых стратосферных компонент, таких как NO₂, O₃ и свобод-

ных радикалов хлора. Их результаты дали первое доказательство того, что химия антарктической стратосферы сильно возмущена, и наиболее вероятным представляется механизм галогенной химии. Вторая кампания NOZE, а также Воздушный Антарктический Озоновый Эксперимент (ААОЕ) был проведён в 1987 году. Эта экспедиция базировалась в Punta Arenas, Чили: результаты полётов, проведённых в течение шести недель, в значительной степени подтвердили и расширили результаты эксперимента NOZE.

Наблюдения дали очень чёткие доказательства сильного нисходящего потока в Антарктическом полярном вихре, который является областью стратосферы, где развивается озоновая дыра: вопреки прогнозам, основанным только на теории динамики, уровни таких индикаторов, как ХФУ, CH_4 и N_2O , были очень высокими. Типичными для воздуха, поступающего с больших высот – «состаренного» воздуха, подвергнувшегося воздействию коротковолнового ультрафиолетового излучения. Кроме того, концентрация NO_x была удивительно низкой, в отличие от ожиданий теории солнечного цикла.

Химическая гипотеза ХФУ-галогенов получила сильную поддержку в результате полевых экспериментов. Измерения, проведённые Джеймсом Андерсеном (James Anderson) и его коллегами [31] показали, что концентрация СЮ в полярном вихре значительно возросла (см. рис. 5), так, что более половины хлора присутствовала там в виде свободного радикала хлора, который выделялся в стратосфере в более низких широтах в результате разложения ХФУ. Эти измерения, в купе с наблюдениями за скоростью исчезновения озона, показали, что предложенный нами цикл с перекисью хлора (реакции 1, 18 и 19) ответственен за более чем две трети потерь озона, причем большая часть остальных потерь является результатом химии брома.

Уникальные инструменты, необходимые для всех этих экспери-

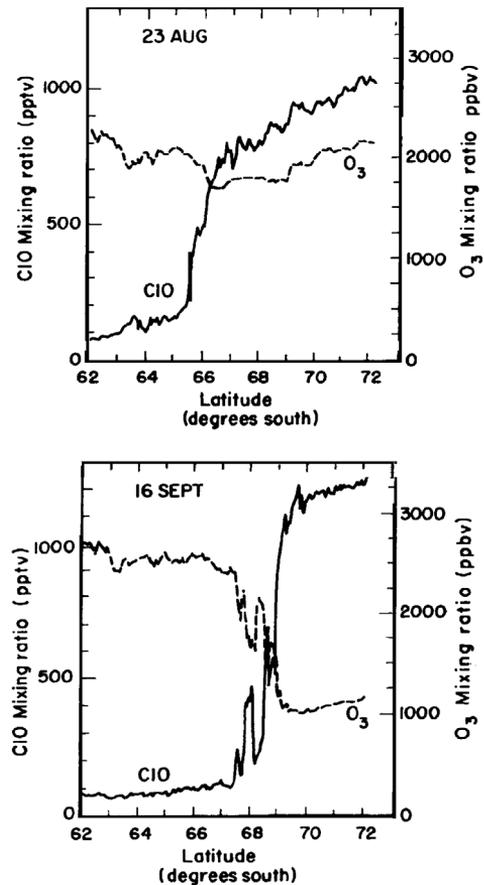


Рис. 5. Относительное содержание СЮ и озона, измеренное в ходе ААОЕ эксперимента в 1987-м г.

ментов, а также сама гипотеза о галогенах были разработаны за относительно короткий промежуток времени: сообщество было хорошо подготовлено к этим новым разработкам, поскольку оно энергично продолжало в течение более десяти лет проводить научные исследования по проблеме стратосферного озона.

Заключение

Многое ещё предстоит узнать о химии стратосферы – и, в более общих чертах, о физике и химии глобальной атмосферы. С другой стороны, причинно-следственная связь между химическими веществами, проведенными человеком, и разрушением озонового слоя в настоящее время достаточно хорошо установлена: сигналы, связанные с антарктической озоновой дырой, действительно очень велики. Проблема стратосферного озона показала нам, что человечество вполне способно существенно воздействовать на атмосферу в глобальном масштабе. ХФУ, которые эмитировались в основном на севере, обнаружили вдали от источников, а именно над Южным полюсом. Эта глобальная проблема также показала нам, что различные секторы общества могут работать вместе – научное сообщество, промышленность, экологические организации, представители правительства и политики – для достижения международных соглашений: Монреальский протокол, Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, создал очень важный прецедент для решения глобальных экологических проблем.

Благодарности

Многие коллеги и сотрудники внесли свой вклад в работу, описанную выше; хотя здесь были упомянуты только некоторые из них, я хотел бы выразить свою признательность всем им. Я благодарен моим бывшим и нынешним студентам и коллегам за их самоотверженность в проведении исследований в моей лаборатории. Я особенно обязан своей жене Луизе, которая была моим ближайшим сотрудником в течение многих лет. Я также хочу поблагодарить спонсоров наших исследований, в число которых вошли Национальные организации по авиации и исследованию космического пространства, Администрация и Национальный научный фонд.

Литература

1. Crutzen, P.J., Влияние оксидов азота на содержание озона в атмосфере, Q. J. R. Meteorol. Soc., 96, 320–325 (1970).
2. Johnston, H.S., Восстановление стратосферного озона оксидными катализаторами азота из сверхзвуковых транспортных выхлопов, Science, 173, 517-522 (1971).

3. Molina, M.J., and F.S. Rowland, Стратосферный сток для хлорфторметанов: Хлоркатализированное разрушение озона, *Nature*, 249, 810–814 (1974).
4. Lovelock, J.E., R.J. Maggs, and R.J. Wade, Галогенированные углеводороды в Атлантике и за её пределами, *Nature*, 241, 194–196 (1973).
5. Stolarski, R.S., and R. Cicerone, Стратосферный хлор: возможный плотитель озона, *Can. J. Chem.*, 52, 1610–1615 (1974).
6. Shen, T.-L., P.J. Wooldridge, and M.J. Molina, Загрязнение стратосферы и разрушение озонового слоя, in “Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere”, ed. H.B. Nostrand Reinhold, New York (1995).
7. Abbatt, J.P.D. and M.J. Molina, Состояние истощения озонового слоя в стратосфере, *Ann. Rev. Energy & Environ.*, 18, 1–29 (1993).
8. World Meteorological Organization, Научная оценка разрушения озонового слоя: 1994 год. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 37 (1994).
9. Farman, J.C., B.G. Gardiner and J.D. Shanklin, Большие потери общего озона в Антарктиде свидетельствуют о сезонных взаимодействиях ClO_x/NO_x , *Nature*, 315, 207–210 (1985).
10. Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland and D.J. Wuebbles, Об истощении антарктического озона, *Nature*, 321, 755–758 (1986).
11. Mc Elroy, M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, and J.A. Logan, Снижение Антарктического озона за счёт синергетических взаимодействий хлора и брома, *Nature*, 321, 759–762 (1986).
12. Molina, L.T., and M.J. Molina, Получение Cl_2O_2 из самореакции радикала ClO , *J. Phys. Chem.*, 91, 433–436 (1987).
13. McGrath, M.P., K.C. Clemitshaw, F.S. Rowland, and W.G. Hehre, Структуры, относительная стабильность и колебательные спектры изомеров Cl_2O_2 : роль димера оксида хлора в механизме разрушения озонового слоя Антарктики, *J. Phys. Chem.*, 94, 6126–6132 (1990).
14. Birk, M., R.R. Friedl, E.A. Cohen, H.M. Pickett, and S.P. Sander, Вращательный спектр и структура пероксида хлора, *J. Chem. Phys.*, 91, 6588–6597 (1989).
15. Molina, M.J., A.J. Colussi, L.T. Molina, R.N. Schindler, and T.-L. Tso, Квантовый выход образования атома хлора при фотодиссоциации пероксида хлора (ClOOC) при 308 нм, *Chem. Phys. Lett.*, 173, 310–315 (1990).
16. Cox, R.A. and G.D. Hayman, Стабильность и фотохимия димеров радикала ClO и последствия для разрушения озонового слоя Антарктики, *Nature*, 332, 796–800 (1988).
17. Junge, C.E., C.W. Chagnon, and J.E. Manson, Стратосферные аэрозоли, *J. Meteorol.*, 18, 81–108 (1961).
18. Кооп, Т., U.M. Biermann, W. Raber, B. Luo, P.J. Crutzen, and T. Peter, Замерзают ли Стратосферные Аэрозольные Капли Выше Точки Замерзания Льда? *Geophys. Res Lett.* 22, 917–920 (1995).
19. Arnold, F., Увеличение стратосферного аэрозоля и разрушение озона: последствия измерений масс-спектрометрами, *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 339–350 (1992).

20. Zhang, R., P.J. Wooldridge, and M.J. Molina, Измерения давления паров для жидких систем $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, Включение стратосферных кислот в Фоновые сульфатные аэрозоли, *J. Phys. Chem.*, 97, 8541–8548 (1993).

21. Molina, M.J., R. Zhang, P.J. Wooldridge, J.R. McMahon, J.E. Kim, H.Y. Chang, and K.D. Beyer, Физическая химия системы $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$: Последствия для полярных стратосферных облаков, *Science*, 261, 1418–1423 (1993).

22. Beyer, K.D., S.W. Seago, H.Y. Chang, and M.J. Molina, Состав и замораживание водных растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ в условиях полярной стратосферы, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 871–874 (1994).

23. Carslaw, K.S., B.P. Luo, S.L. Clegg, Th. Peter, P. Brimblecombe, and P.J. Crutzen, Рост стратосферного аэрозоля и истощение газовой фазы HNO_3 в результате совместного поглощения HNO_3 и воды жидкими частицами, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2479–2482 (1994).

24. (a) Molina, L.T., M.J. Molina, R.A. Stachnick, and R.D. Tom, Верхний предел скорости реакции $\text{HCl} + \text{ClONO}_2$, *J. Phys. Chem.*, 89, 3779–3781 (1985). (b) Rowland, F.S., S. Sato, H. Khwaja, and S.M. Elliott, Гидролиз нитрата хлора и его возможное атмосферное значение, *J. Phys. Chem.*, 90, 1985–1988 (1986).

25. Molina, M.J., T.L. Tso, L.T. Molina, and F.C.-Y. Wang, Антарктическая Стратосферная химия нитрата хлора, хлористого водорода и льда: высвобождение активного хлора, *Science*, 238, 1253–1257 (1987).

26. Kolb, C.E., D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, P. Davidovits, C.F. Keyser, M.-T. Leu, M.J. Molina, D.R. Hanson, A.R. Ravishankara, L.R. Williams, and M.A. Tolbert, Лабораторные исследования гетерогенной химии атмосферы, in *Advances Series in Physical Chemistry: “Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, ed. J.R. Barker, World Scientific Publishing (1995).

27. Abbatt, J.P.D., K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. McMahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang, and M.J. Molina, Взаимодействие паров HCl с водяным льдом: последствия для стратосферы, *J. Geophys. Res.*, 97, 15819–15826 (1992).

28. Molina, M.J., Вероятная роль стратосферных «ледяных» облаков: гетерогенная химия Озоновой дыры, in “*Chemistry of the Atmosphere: The Impact of Global Change*”, ed. J.G. Calvert, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K. (1994).

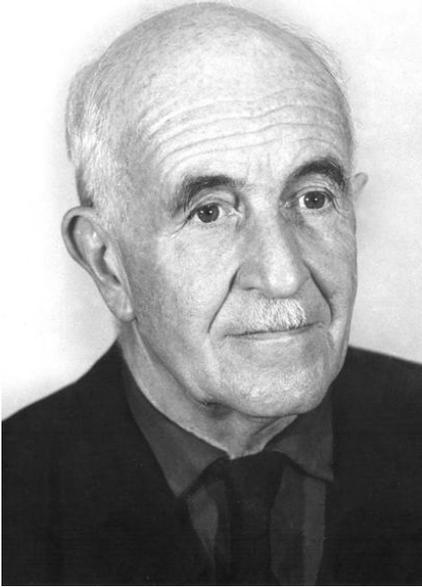
29. Abbatt, J.P.D., and M.J. Molina, Гетерогенные взаимодействия ClONO_2 и HCl на тригидрате азотной кислоты при 202 К, *J. Phys. Chem.*, 96, 7674–7679 (1992).

30. Farman, J.C., Какая теперь Надежда на озоновый слой? *New Scientist*, 116, No. 1586, 50–54 (1987).

31. Anderson, J.G., W.H. Brune, and M.H. Proffitt, Разрушение озона радикалами хлора в Антарктическом вихре: пространственная и временная эволюция антикор-реляции $\text{ClO}-\text{O}_3$ на основе данных In Situ ER-2, *J. Geophys. Res.*, 94, 11,465–11,479 (1989).

Хргиан, Александр Христофорович

21 января 1910, Москва – 3 января 1993, Москва



Как стремительно летит время. Уже 17 лет как ушёл из жизни наш учитель, друг и товарищ – обаятельный человек, интересный собеседник, гостеприимный и хлебосольный хозяин. Как будто было вчера заседание Учёного Совета ЦАО в январе 1960 г., когда отмечалось его пятидесятилетие и он уже тогда воспринимался нами, молодыми, как патриарх науки.

Александр Христофорович Хргиан, выдающийся учёный, педагог, широко известный и признанный в стране и за рубежом как создатель национальной школы физики облаков и осадков и школы физики атмосферного озона родился 21 января 1910 г. в Москве в семье врача. Окончил физико-математический факультет МГУ по циклу «Геофизика»

в 1930 г. В 1931–1933 гг. был аспирантом НИИ Пути Народного комиссариата путей сообщения СССР и в 1933–1938 гг. научным сотрудником того же института по специальности «Снегоборьба на железных дорогах». Параллельно в должности доцента читал лекции по климатологии в Московском Гидрометеоинституте, где подготовил и защитил в 1936 г. кандидатскую диссертацию «Климат Московской области». В 1938–1940 гг. был на действительной военной службе в РККА и служил в военно-воздушных силах в качестве синоптика. После демобилизации в 1941 г. недолго работал в Центральном институте погоды и в связи с началом войны был мобилизован для преподавания синоптической метеорологии в Высшем военном гидрометеорологическом институте. После окончания войны с 1945 по 1951 г. работал в Центральной аэрологической обсерватории. С 1947 г. работает по совместительству в должности



Физический факультет МГУ

профессора МГУ, а в 1951 г. по приглашению ректора МГУ переходит на основную работу в МГУ, где остаётся до конца своих дней профессором, (в 1980–1987 гг. заведующим кафедрой физики атмосферы). Его педагогическая деятельность, начавшаяся ещё в 1934 г. в Московском гидрометеороинституте, продолженная в годы войны в Высшем военном гидрометеороинституте и нашедшая блестящее развитие за долгие годы работы в Московском государственном университете, принесла ему любовь и уважение сотен и тысяч его учеников, а энциклопедическая, выдержавшая уже пять изданий «Физика атмосферы» была и остаётся настольной книгой всех геофизиков и специалистов смежных областей.

Научная деятельность А.Х. Хргиана с первых же лет характеризовалась необычайной широтой интересов и сочетанием аналитических расчётных методов исследования с необыкновенно эффективным использованием результатов эксперимента и наблюдений. Он поразительно бережно и уважительно относился к наблюдениям, к цифрам, постоянно напоминал, что за ними стоит тяжёлый и долгий труд экспериментатора и наблюдателя.

Первая серия его научных статей относилась к важной в то время проблеме борьбы со снежными заносами открытых железных дорог. Результаты работ по этой тематике обобщены в большой работе «Физические основания борьбы со снегом на железных дорогах» (1938 г.). В этих работах впервые систематически использована гидродинамическая теория и аэродинамическая экспериментальная методика в разработке активной снеговой защиты.

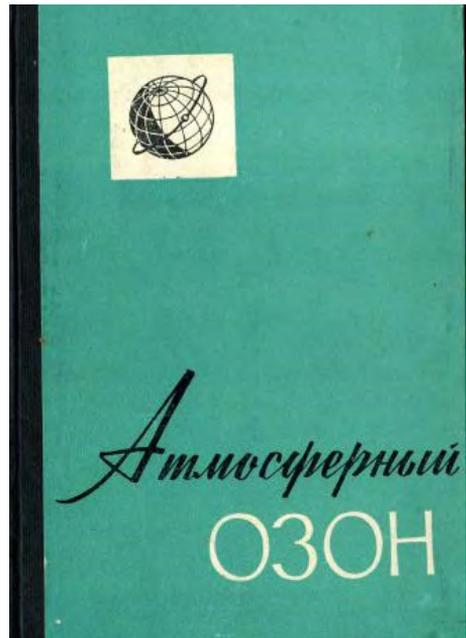
В те же годы А.Х. Хргиан занимался решением и другой важной прикладной проблемы – задачи сохранения условий вечной мерзлоты при строительстве сооружений в северных районах страны. Разработанная им методика воспроизведения условий вечной мерзлоты на моделях в климатической лаборатории широко применяется и до настоящего времени. Большой и длительный интерес А.Х. Хргиана привлекали проблемы теории климата. Им проведены обработка и анализ огромного статистического материала наблюдений по отдельным регионам и всему Советскому Союзу. Им опубликовано более 20 статей, относящихся к вопросам климатологии – от климатических характеристик отдельных регионов (в частности, Московской области, кандидатская диссертация) до проблем изменения климата земного шара и эффектов запаздывания климатических эффектов в земной коре и океане.

Цикл работ А.Х. Хргиана по облакам и осадкам начинается с коллективной монографии «Обледенение воздушных судов» (1938 г.), в которой положено начало исследований микроструктуры облаков. Дальнейшее развитие этого цикла приходится в основном на период работ в Центральной аэрологической обсерватории, где им с коллегами и учениками были разработаны оригинальные конструкции приборов для наблюдения микроструктуры и проведены самолётные наблюдения в естественных облаках, проведён подробный анализ процессов конденсации и коагуляции, а также учёт влияния

динамических факторов на характеристики облакообразования. На основе этой большой экспериментальной и теоретической базы в 1961 г. издана монография «Физика облаков», в которой впервые развита идея о том, что микроструктуру нельзя изучать в отрыве от динамики облаков.

Эта же идея о важнейшей роли динамики проводится им (тоже впервые) и в разрабатываемых параллельно первых теоретических моделях изменения озоносферы. А чуть позже на полях 3-го издания своей «Физики атмосферы» Александр Христофорович записывает: «Исследователь, который в изучении атмосферы хочет уйти от учёта её динамических свойств, – просто гость в доме физики атмосферы». Несмотря на то, что с переходом в МГУ центр научных интересов А.Х. Хргиана постепенно смещается в область физики атмосферного озона, облачная тематика никогда им не оставлялась. Фундаментальным итогом этого цикла явилось издание в 1989 г. объёмного справочника «Облака и облачная атмосфера» (совместно с И.П. Мазиным и И.М.Имянитовым) – первого в отечественной и мировой геофизической литературе справочного пособия по облакам. Так закладывалась и развивалась признанная в стране и за рубежом школа облаков и осадков А.Х. Хргиана.

Безусловно, самой большой «любимостью» Александра Христофоровича в науке был атмосферный озон. Это было в конце пятидесятых, когда из частного, удалённого в прямом и переносном смысле от насущной земной жизни вопроса о мизерной составляющей атмосферного воздуха проблема озона превращалась постепенно в бурно развивающуюся область физики атмосферы. И Александр Христофорович внёс неопределимый вклад в это развитие. Это его трудами и трудами развиваемой им школы атмосферного озона показано, что озон является узловым элементом фотохимии атмосферы, чутким показателем диагностики и прогноза движений атмосферы, важнейшим фактором, регулирующим



биологически активную солнечную радиацию. Заслугой А.Х. Хргиана является то, что он задолго до многих, в том числе и за рубежом, оценил значение озона и подготовил созданную им национальную школу атмосферного озона к международному озонному буму семидесятых – восьмидесятых годов. Это он создал прочную организационную базу развития проблемы озона в стране, проведя первую озонную конференцию по результатам ра-

бот МГГ (Международного геофизического года, 1959 г., МГУ) и выпустив первый сборник «Атмосферный озон» (1961, изд. МГУ). Чуть позднее под его руководством был создан Всесоюзный постоянно действующий озонный семинар, организационную роль которого в развитии озонометрической науки в стране трудно переоценить. Перу А.Х. Хргиана принадлежит около полуторасот публикаций по проблемам атмосферного озона, в числе которых 6 монографий. Такой коллекцией не мог бы похвастаться ни один «озонщик» мира.

Его огромный международный авторитет, работа в комиссиях МАМФА по атмосферному озону, по физике облаков, постоянное представительство наших работ на различных форумах ВМО, безусловно, способствовали становлению нынешних широких международных связей нашей озонометрической науки. В числе раритетов, бережно хранимых А.Х. Хргианом, есть скромный по виду документ. Александр Христофорович один из очень немногих в мире и единственный в стране получил грамоту Международной Ассоциации Метеорологии и Физики Атмосферы в честь 30-летия МГГ, в которой выражается «официальное признание А.Х. Хргиану, одному из немногих учёных, который постоянно делал важнейший вклад в изучение атмосферного озона за последние 30 лет». К этим словам международного признания деятельности А.Х. Хргиана трудно что-либо добавить.

Справедливо считая, что без истории нет науки, Александр Христофорович постоянно активно занимался историей геофизики. Никто, как он, не заботился о памяти великих предшественников, закладывавших основы и создававших фундамент и стены геофизических наук, и его замечательные труды по историографии и библиографии геофизики, никогда и никем не повторенные и не превзойденные, будут памятником и ему – великому геофизику и человеку.

Первая небольшая публикация по истории («Об истоках климатологии») появилась в 1935 г. в журнале «Климат и погода». Его докторская диссертация «Развитие идей и методов синоптической метеорологии» (1943 г.) издана затем в несколько расширенном виде как «Очерки развития метеорологии» (1948). В 1959 г. вышло её второе издание, а затем она была переведена на английский язык и издана в США в 1970 г. Книга представляет до сих пор наиболее полное изложение истории метеорологических теорий и наблюдений от их истоков и до современного времени. И опять просится слово уникальное, потому что и до сегодняшнего дня подобного рода исследований ни у нас, ни за рубежом не появлялось. Его историографические, биографические и методико-библиографические статьи и рецензии постоянно заполняли все геофизические журналы, создавая тот живой мост преемственности, без которого невозможно развитие науки. В конце восьмидесятых в его пометках и разговорах всё чаще мелькает совершенно новое слово «биобиблиография». Его новая идея – собрать в едином Указателе имена выдающихся метеорологов мира и других учёных, внесших

существенный вклад в сложную, разветвленную науку об атмосфере. Биобиблиографический указатель «Метеорологи мира», охватывающий период многих веков и содержащий сведения о более чем восьмистах метеорологах мира, составленный на основе биобиблиографической картотеки А.Х. Хргиана, собираемой им всю жизнь, увидел свет осенью 1992 г., за несколько месяцев до его кончины. Характерно, что имя Хргиана Александра Христофоровича, советского метеоролога, историка науки, стоит последним в алфавитном списке Указателя с характерной сноской: «Сведения внесены авторами предисловия к Указателю».

Поражает необыкновенная работоспособность А.Х. Хргиана. Он удивительно верно чувствовал пульс времени и мгновенно реагировал на все новые веяния и идеи. Поэтому большинство из его публикаций носит программный, пионерский характер. Число его публикаций неуклонно возрастало от десятилетия к десятилетию, что видно из его таблицы, взятой из его «заметок на полях» и явно прошедшей строгий отбор:

Таблица

Количество публикаций А.Х. Хргиана по различным (общим) проблемам и по истории науки

Годы до	1941	1949	1950–60	1961–69	1970–79	1980–91	Всего
Общие	45	18	36	48	68	80	297
По истории науки		12	14	12	26	17	81

Сюда не вошли его публикации 1992 года, когда в числе многих статей вышли сразу две его разнообразные по тематике книги. Это уже упомянутый Биобиблиографический словарь «Метеорологи мира» и программно-справочная монография «Озоновый щит Земли и его изменения», написанная в содружестве с Э.Л. Александровым, Ю.А. Израэлем и И.Л. Каролем. А буквально за месяц до кончины в издательстве МГУ вышла ещё одна книга «Небо, наука, поэзия», которая излагает взгляды античных авторов о небесных светилах, об их именах, восходах, заходах и приметах погоды. А.Х. Хргиан активно участвовал в редакции перевода античных авторов и написал метеорологические примечания к этой книге. И очень примечательно, что этой поэтической книгой, связывающей далёкое, близкое и вечное, закончилась прекрасная творческая деятельность А.Х. Хргиана.

Александр Христофорович был страстным поклонником природы и, особенно, гор. Начав серьёзные занятия альпинизмом сравнительно поздно, в 50-х, он, в отличие от некоторых своих более молодых товарищей по альпинистской связке, пронёс любовь и преданность горам через всю свою жизнь. Уже в возрасте под восемьдесят он всё ещё продолжал ездить в горы, в том числе и на Памир, где, благодаря своей блестящей эрудиции, общительности и прекрасному знанию европейских языков много способствовал

успешной работе международных альпинистских лагерей. Трудности общения в международных многонациональных альпинистских лагерях и во время совместных восхождений привели его к идее создания многоязычного специального альпинистского разговорника. Этот уникальный словарь-разговорник на пяти языках, не имеющий аналогов в мире, Александр Христофорович закончил в самые последние годы жизни.

Свой литературный и историографический опыт он использовал и здесь, раскрыв много белых пятен в истории альпинизма, в частности, по истории первых восхождений на Камчатке. Для различных руководств по альпинизму и горному туризму им составлен ряд климатических и географических описаний горных регионов СССР, часть из которых вошла в «Мировой атлас альпинизма», изданный в Лондоне в 1969 г.

Александр Христофорович был активным членом редколлегии ряда геофизических периодических изданий, в частности, журналов «Метеорология и гидрология» и «Известия АН СССР (с 1992 г. – Российской академии наук). Физика атмосферы и океана», в котором он курировал разделы, связанные с исследованиями озона и физики облаков, и ряд смежных разделов, а также разделы Библиография, Персоналии, Хроника. Многие рецензии на новые советские и иностранные книги он писал сам или просил других специалистов подготовить рецензии, организовывал освещение важнейших съездов, конференций, симпозиумов, следил за юбилеями выдающихся наших учёных и подготавливал соответствующие материалы.

Александр Христофорович был очень обаятельным человеком. Он имел удивительный талант общения, и это привлекало к нему людей, в каких бы условиях не проходила встреча: на лекциях, за рабочим столом, в экспедициях, в альплагерях... «Судьбой подаренная встреча» – этими словами А.Х. Хргиан часто характеризовал понравившегося ему человека. Все, кто хоть раз имел счастье встречи с Александром Христофоровичем Хргианом, без сомнения произнесут: «Судьбой подаренная встреча!».

Газета физического факультета МГУ
«Советский физик»

Кафедра физики атмосферы физического факультета МГУ

С именем профессора А.Х. Хргиана, работавшего на кафедре с 1947 г., связаны такие направления исследований, как физика облаков и физика атмосферного озона. Исследования по физике облаков, проводимые в ЦАО и на кафедре физики атмосферы физфака МГУ, увенчались созданием прочной экспериментальной и теоретической базы национальной школы физики облаков и осадков, признанным главой которой был А.Х. Хргиан. Исследования по физике атмосферного озона начались на кафедре в 1954 г. с приходом Г.И. Кузнецова. Заслугой А.Х. Хргиана является то, что он задолго до многих, в том числе и за рубежом, оценил значение атмосферного озона и

подготовил созданную им национальную школу физики атмосферного озона к «озонному буму» 70–80-х годов.

За время существования кафедры были созданы и получили дальнейшее развитие следующие научные направления и школы, имеющие мировую известность:

- Геофизическая гидродинамика (акад. А.М. Обухов, проф. М.В. Курганский);
- Динамическая метеорология и теория обтекания гор (проф. А.Ф. Дюбюк, акад. А.М. Обухов, д.ф.м.н. В.Н. Кожевников);
- Физика облаков и осадков (проф. А.Х. Хргиан);
- Турбулентность атмосферы (акад. А.М. Обухов);
- Физика атмосферного озона (проф. А.Х. Хргиан, доц. Г.И. Кузнецов);
- Процессы теплообмена на границе океан–атмосфера (проф. Г.Г. Хунджуа);
- Радиофизика ионосферы (проф. В.Д. Гусев);
- Дистанционное зондирование и радиотомография верхней атмосферы и ближнего космоса (проф. В.Е. Куницын).

С начала 80-х годов, когда на кафедру пришла группа, возглавляемая проф. Г.Г. Хунджуа, начались работы по взаимодействию между океаном и атмосферой. Исследование тепло- и массообмена на поверхности раздела океан–атмосфера является ключевой задачей энергетики атмосферы; вместе с солнечной радиацией и радиационными процессами в атмосфере эти процессы определяют тепловой баланс Земли. Была разработана оригинальная аппаратура для непрерывной регистрации профиля температуры в тонких слоях воды и воздуха. В результате проведения натуральных регистраций был получен уникальный банк данных наблюдений по многим акваториям Мирового океана при различных гидрометеорологических условиях и волнениях моря до 4-х баллов. В последние годы на базе метеоданных из Интернета были проведены исследования Тихоокеанского тропического бассейна (ТТБ) и феномена Эль-Ниньо, определён источник дополнительной теплоты и получена оценка накопления тепла в ТТБ. Получены оценки гидрологических характеристик паводков важнейших рек с учётом добавочной влаги, поступающей на сушу от Эль-Ниньо, выявлено влияние феномена Эль-Ниньо на катастрофические наводнения на Земле.

Группой атмосферного озона (доц. Г.И. Кузнецов) проведены исследования формирования, динамики и трендов озонового слоя Земли в условиях естественных и антропогенных воздействий на атмосферу. Экологические приложения проблемы атмосферного озона заставляют обратить особое внимание на исследование ультрафиолетовой облучённости и на режим приземной концентрации озона. В этих направлениях кафедра активно работала с ИФА и ЦАО в рамках международных проектов EUROTRAC-TOR-2, TROICA. В числе основных результатов группы следует отметить пионерские исследования связи озона с особенностями общей циркуляции, волно-

вой активностью и типами циркуляции; создание первых банков озонометрических наблюдений и разработку эмпирической модели атмосферного озона в земной атмосфере; построение первого «синтезированного спектра колебаний» озона в динамическом диапазоне от минут до 11-летнего периода; исследование приземного озона и создание моделей анализа и прогноза региональных и локальных аварийных выбросов. В течение 60–90-х годов было проведено более 10 крупных экспедиционных исследований озона и аэрозоля, включая рейсы научно-исследовательских судов и исследования в высокогорных областях Памира.

акад. РАН И.И. Мохов

Из книги
**«С.П. Пепов, А.Х. Хргиан Современные проблемы
атмосферного озона»,**

Ленинград, Гидрометеиздат, 1980 г.

История научных идей, которые возникали, развивались и порой снова впадали в безвестность, очень поучительна для того, кто хочет понять пути человеческого познания. Так, например, теория рассеяния света, возникшая в XIX в. с целью объяснить лишь голубой цвет неба, в наше время стала важнейшим орудием исследования атмосферы.

Когда в 1938 году известный английский геофизик Сидней Чепмен делал в Москве, в большом зале Гидрометеорологического института, доклад об изучении верхней атмосферы (незадолго до этого он опубликовал первые опыты фотохимической теории ионосферы и слоя озона), один из молодых слушателей задал ему вопрос: «Зачем оно нужно?». В ответ Чепмен привёл рассказ об одной светской даме, посетившей лабораторию известного профессора и спросившей его иронически: «Какая польза от изобретения ещё одного нового прибора?» На это профессор, рассердившись, ответил: «Скажите, какая польза от ещё одного новорождённого ребенка?».

Прошли годы, и проблема верхней атмосферы (и атмосферного озона) из новорождённого ребенка выросла во взрослого, очень деятельного и разносторонних способностей человека, занявшего в науке прочное место. И прикладные задачи авиации, и динамика атмосферы, вопросы её загрязнения и климата и сами условия жизни человека оказались зависящими от изменений малой составляющей атмосферы – озона.

Взрыв исследований в середине XX в. сделал свой большой вклад и в учение об озоне. Возникли новые методы наблюдений, в том числе космические, собраны обширные данные о распределении озона, построены его уточненные теории, и, говоря языком современной геофизики, модели озона атмосферы. Этими исследованиями заинтересовались также биологи, социологи и экономисты.

В книге «Физика атмосферного озона» мы попытались, начав с исторических данных, изложить физические основы учения об озоне. В данной

монографии мы показываем, в каком направлении это учение развивалось далее, и, главное, какие проблемы оно породило. Сюда относятся биологическая опасность озона и регулируемой им ультрафиолетовой радиации, необходимость создание методологии озона, развитие фотохимии атмосферы, содержащей окислы азота и хлора, выяснение мощности больших источников и стоков озона, оценка создаваемого ими в верхней атмосфере нагревания и многое другое.

Изучение этих проблем сейчас идет вширь и вглубь, привлекая многих специалистов смежников. Но именно геофизики должны заботиться об единстве исследований, о совместимости методов измерений, о правильном физическом смысле моделей и о том, чтобы в прикладных исследованиях использовались точные данные об озоне. В объединении новых данных состояла одна из задач нашей монографии.

1. Проблема озона

Проблема озона возникла – лучше сказать, была признана важной проблемой физики атмосферы – только полвека тому назад. Именно в 1920-х гг. было обнаружено, что верхняя атмосфера обладает рядом особых свойств, отсутствующих у нижних слоёв воздуха. Так, в 1923 г. был открыт в ней тёплый слой как путём сумеречных наблюдений, которые делал В.Г. Фесенков в Харькове, так и путём наблюдений за возгоранием и угасанием метеоров, выполненных Ф.А. Линдеманом и Г.М. Добсоном в Англии. Ещё ранее В. Слайфер и Р. Рэлей описали таинственное, как тогда казалось, свечение ночного неба, рождающееся тоже в верхней атмосфере и включающее зелёные и красные спектральные линии. Через два года после открытия Фесенкова и Добсона Дж. МакПеннан с США доказал, что в ночном небе светится атомарный кислород, и положил этим самым начало атмосферной химии свободных радикалов. Среди последних обнаружился позднее и светящийся на ночном небе (в инфракрасных лучах спектра) гидроксил ОН. В том же 1925 г. В.И. Виткевич в Москве обнаружил и замечательные акустические свойства верхней атмосферы, обусловленные, в частности, сезонной сменой ее циркуляции.

В 1925 г. были также экспериментально определены высоты главных ионосферных слоёв и определена в них высокая концентрация свободных электронов, а в 1927 г. было открыто поглощение радиосигналов в области ниже слоя E, там, где мы теперь помещаем слой D, с его необычными химическими свойствами – с обилием свободных радикалов. В 1928 г. наблюдалось впервые «мировое эхо» – отражение радиосигналов от магнитосферы Земли – первое свидетельство о существовании этой крайней области атмосферы.

В 1930–31 гг. С. Чепмен в Англии предложил первую фотохимическую теорию озона («кислородную»), образующегося при упругих столкновениях молекул O_2 и атомов O с третьей молекулой M . Таким образом, за короткое время был обнаружен ряд процессов и свойств верхней атмосферы.

Со многими из них был связан озон, и это придавало большой интерес его наблюдению. В 1926–31 гг. были созданы новые приборы для наблюдения озона и его вертикального распределения, определены его оптические характеристики, открыты многие пункты наблюдения и даже сделана попытка выяснить, как меняется озон с прохождением циклонов и антициклонов. В 1929 г. в Париже был проведён первый международный симпозиум, посвящённый озону, а в 1931 г. П. Гетц опубликовал и первую монографию об атмосферном озоне, переведённую на русский язык в 1933 г.

Эта вспышка интереса была очень полезной для прогресса учения об озоне – так, например, сконструированный тогда спектрометр Добсона до сих пор служит основой сети наблюдений озона во всём мире. Интерес этот, однако, заглох в начале 1930-х гг. То была эпоха развития динамической метеорологии, гораздо более актуальной в ту пору задачи, чем наблюдения верхних слоёв. Ракетная техника, развивавшаяся в пору второй мировой войны, заставила вновь заинтересоваться проблемой более высоких слоёв атмосферы, для наблюдений которых она, кстати, предложила и отличные «носители» приборов. Уже в 1946 и 1949 гг. с помощью трофейных ракет V-2 в США были выполнены первые наблюдения озона до высоты 35–70 км. В 1947 г. один из авторов этих строк опубликовал скромные ещё в то время знания об озоне, в том числе о переносе озона течениями атмосферы. Вскоре появились почти одновременно уже четыре подобных обзора проблемы озона. Монография Р.Крэга (США, 1950) была посвящена главным образом результатам наблюдений озона, книга И.А. Прокофьевой (СССР, 1951) – выводам теории, методам и результатам наблюдений, монография Ш.Фабри (Франция, 1951) – физическим свойствам озона и способам его определения, книга К. Лангло (Норвегия, 1952) – метеорологическим связям озона. С этого момента внимание к озону атмосферы прочно утвердилось в программах работ многих метеорологических спецслужб. В 1954 г. на сессии Международной ассоциации метеорологии и физики атмосферы (МАМФА) в Риме К.Р. Раманатан, основываясь на данных отличной сети станций Индии, сделал доклад, пробивавший новый путь в науке, «Атмосферный озон и общая циркуляция атмосферы». Там же Абдул Халек доложил об открытии им озонного мирового минимума над Афганистаном, а А. Брюер – о связи озона с различными характеристиками вихря в атмосфере, в том числе с вертикальными движениями последнего. Немного позднее независимо К. Раманатан в Индии и Г.И. Кузнецов в СССР открыли «континентальный эффект» озона. Г.И. Кузнецову принадлежит и установление связи колебаний озона умеренного пояса и индекса циркуляции – наиболее крупномасштабных из динамических связей озона.

Международный геофизический год 1957–58 г. дал энергичный толчок развитию сети наблюдений озона. Так, в СССР был построен упрощённый новый озонметр, позволивший организовать наблюдения во многих пунктах нашей обширной страны. С 1960 г. началась при содействии Все-

мирной метеорологической организации и Канадской метеорологической службы регулярная публикация данных всей мировой озонметрической сети (об общем количестве озона). И практика, и необходимость проверить теорию озонового слоя требовали, конечно, данных о вертикальном распределении озона в атмосфере. В МГГ был рекомендован для этого «метод обращения», предложенный ещё в 1931 г. П. Гетцем. Но вместе с тем шла разработка озонных зондов. Вскоре появились хорошие модели электрохимического зонда А. Брюера (Англия) и хемиллюминесцентного зонда В. Регенера (США). Ряд регулярных (еженедельных) зондирований был сделан в 1962–1964 гг. над США и распространён затем на некоторые другие части американского материка, на Антарктиду и океаны. О классических сериях таких зондирований, сделанных в Швейцарии, ФРГ и также в США мы скажем ниже, в главе V. Материал этих зондирований очень ценен и для теории озона, и для опытов его прогноза.

Самолётные зондирования озона тропосферы, предпринятые в СССР в 1960 г. А.С. Бритаевым, открыли дополнительно путь связей переноса озона, облаков и стратификации атмосферы. Примерно в 1965–1966 гг. бурное развитие наблюдений озона несколько замедлилось, уступив место работе теоретической мысли. Эта новая стадия науки об озоне должна была оправдать усилия, затраченные на наблюдения. Новая эпоха была отмечена большим интересом о фотохимической теории озона. Первый опыт обобщения теории дал Х.У. Дютш в 1946 г. Лишь в 1965 г. Б. Хант в США выступил с новым вариантом теории, указав на сильное влияние водяного пара стратосферы, и порождаемых им радикалов OH и HO_2 на фотохимию озона, на более сильное разрушение озона, чем предполагавшееся старой кислородной теорией. В 1965–1968 гг. в СССР был опубликован ряд работ В.И. Бекорюкова, Ю.А. Шафрана, В.М. Березина и др. Они создали «фотодинамическую теорию», учитывающую турбулентность, вертикальные движения и общую циркуляцию атмосферы.

Новое, весьма плодотворное и эффективное развитие фотохимическая теория получила в 1970 г., когда П. Крутцен в Швеции высказал идею о влиянии азотных соединений. Он обратил внимание на окислы азота, выбрасываемые сверхзвуковыми самолетами. В этом, предполагалось, состоит опаснейшее загрязнение атмосферы, угрожающее разрушить слой озона и поставить человечество под большую опасность от ультрафиолетовой радиации Солнца. Выяснилось, что искусственные азотные удобрения, применяемые сейчас в большом количестве, тоже увеличивают количество окислов азота в атмосфере. Позднее, в 1974 г. распространилась идея, что фреоны, широко применяемые в холодильной и другой промышленности, тоже разрушают озон.

Современное исследование озона идёт под знаком этих тревожных, беспокоящих уже широчайшие круги общественности представлений о загрязнении, угрожающем озону, и о необходимости наблюдать за его изменения-

ми. Следить надо, конечно, и за наличием в атмосфере малых, но влияющих на озон газовых примесей. Следует развивать и фотохимическую теорию в её наиболее совершенной форме – в виде различных фотодинамических моделей атмосферы.

Новая эпоха отмечена появлением в США и в СССР искусственных спутников Земли, наблюдающих атмосферный озон. Эти наблюдения дают огромное количество информации за один месяц, превышающий количество всего материала, собранный наблюдателями прежних лет. Использование этого материала для развития новых идей о закономерностях озона – страница ближайшего будущего науки.

Еланский Николай Филиппович

Еланский Николай; 13 августа 1946 года, село Волинщино Рязанской области



«Родился я в 1946 г. в селе Волинщино Рязанской области. Село входило в засечную полосу, и жители называли себя казаками. По протекавшей через село реке Хупте проходил водный путь из Оки в Дон. Мой отец Филипп Петрович был сельским учителем. После смерти матери, в возрасте 20 лет, он уехал на заработки в Москву. Работал кровельщиком и учился на рабфаке. В 1931 г. поступил на биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. В июне 1936 г. после защиты дипломной работы выступил на общефакультетском собрании против

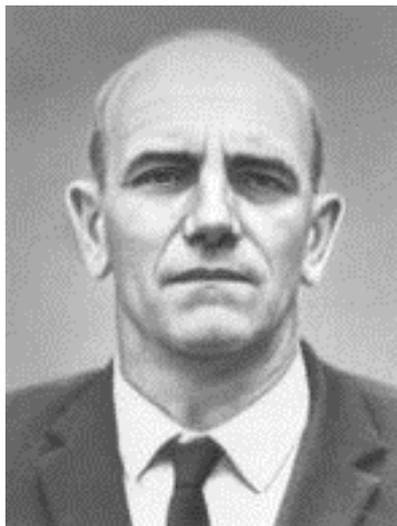
обвинения в троцкизме своего научного руководителя – заведующего кафедрой геоботаники профессора В.В. Алехина. Предупреждённый об аресте, он в тот же день на поезде уехал на Дальний Восток. Работал учителем и директором сельских школ в Приморском крае, Казахстане, Крыму. С 1941 г. служил мотористом в авиационном полку, а после окончания войны вернулся в родное село.

В 1948 г. после запрета учителям содержать приусадебный участок и домашний скот семья была вынуждена переехать в Москву, где родители работали на строительстве Университета на Ленинских горах. В 1964 г. я окончил школу № 194, в которой производственное обучение проходило в Институте механики МГУ, и, кроме аттестата, мне было выдано свидетельство о присвоении специальности лаборанта по аэрогидродинамическим измерениям. В 1964 г. поступил на физический факультет МГУ на отделение Геофизики. Во время учёбы продолжал заниматься спортом. Был чемпионом Москвы в метании копья среди юношей и juniоров. Рекорд МГУ в метании копья, установленный мной в 1967 г., не побит до настоящего времени – 69,94 м.

К сожалению, многообещающая спортивная карьера закончилась в тот же год из-за травмы руки.

Летом, по окончании 3-го курса я и семь моих однокурсников участвовали в экспедиционных работах на Цимлянской научной станции Института физики атмосферы РАН (ИФА). Нам выпал шанс работать под руководством

уже широко известных учёных А.С. Гурвича и М.А. Каллистратовой и подружиться со многими молодыми и талантливыми сотрудниками Института. Под сильным впечатлением о важности успешно решаемых в ИФА задач я выбрал для дальнейшей учёбы кафедру физики атмосферы, которую возглавлял выдающийся ученый-метеоролог А.Ф. Дюбюк.



А.М. Обухов (1918–1989)



В.И. Татарский (1929–2020)

На кафедре в то время работали основатели целых направлений в области физики атмосферы: А.Х. Хргиан, Л.А. Дикий, В.Н. Кожевников, Г.И. Кузнецов, а специальные курсы читали А.М. Обухов и В.И. Татарский. Дипломную работу по влиянию турбулентности на распространение лазерного излучения в атмосфере мы с моим товарищем А.Н. Третьяковским начали под руководством В.И. Татарского. Довольно глубоко



«Академик Курчатов»

вошли в эту сложную тему, но у В.И. Татарского начались проблемы из-за подписанного им письма в защиту дисидента А.И. Гинзбурга, и он посоветовал нам перейти к другим руководителям. Я перешёл под руководство А.Х. Хргиана – основоположника исследований атмосферного озона в СССР. Моя дипломная работа состояла в построении аналитической модели переноса озона во внутритропической зоне кон-

вергенции. Эта тема возникла в связи с планируемым участием студентов отделения Геофизики в экспедиции на научно-исследовательском судне «Академик Курчатов» (4-й рейс). После прохождения ряда комсомольских и партийных инстанций в рейс попали только два студента, включая меня. Отплытие корабля несколько раз откладывалось, и «Академик Курчатов» покинул Калининград только 18 июля 1969 г. Задача экспедиции состояла в подводного Срединно-Атлантического хребта. В перерывах основной работы в составе геологического отряда я проводил измерения общего содержания озона (ОСО) в вертикальном столбе атмосферы сетевым озонометром М-83. Полученные данные были использованы для верификации построенной двумерной модели переноса озона, учитывающей функцию химического источника. Рейс продолжался 4 месяца, и мы с товарищем вернулись на факультет уже после окончания распределения выпускников. В результате меня вычеркнули последовательно из списка рекомендуемых в аспирантуру и из списка выпускников, направляемых на службу в армию. На моё счастье, В.М. Березину – доценту кафедры и председателю Профкома физического факультета МГУ – удалось получить для меня ставку старшего лаборанта, в должности которого я проработал 6 лет.

Будучи моим руководителем, В.М. Березин был полностью погружён в общественную работу, к которой имел призвание. Его профсоюзная карьера стремительно развивалась. Сразу после моего прихода на кафедру он был выбран председателем Профсоюзного комитета МГУ, а затем – секретарем Всесоюзного центрального совета профсоюзов (ВЦСПС). Сначала меня огорчало то, что наши встречи были очень редкими. Затем я осознал, что независимое положение на кафедре предоставляет мне полную самостоятельность в научной деятельности. Но не успел я разобраться в своих предпочтениях, как судьба сама определила мой дальнейший путь в науке. В марте 1970 на нашу кафедру пришли научные сотрудники Института ядерной физики МГУ (НИИЯФ) В.А. Краснопольский и В.А. Иозенас и передали для обработки и анализа фотоплёнку, на которой была запись спектров уходящей из атмосферы Земли УФ-радиации в диапазоне 290–330 нм и служебная информация о состоянии аппаратуры. Этот уникальный эксперимент был проведён группой специалистов под руководством А.И. Лебединского 17–19 июня 1966 г на спутнике Космос-121. Полученные впервые в мире спектры уходящей УФ-радиации в области озонного поглощения предполагалось использовать для определения общего содержания озона, а наблюдения в видимой области – для контроля облачности и аэрозольного ослабления. Однако предпринятые в НИИЯФ попытки оцифровать спектры и получить количественные характеристики спектрального распределения интенсивности УФ-излучения оказались неудачными, поскольку в приборе использовался линейный усилитель, из-за которого нарастание интенсивности излучения с увеличением длины волны на большинстве кадров фотоплёнки выглядело почти вертикальным.

Работа с плёнкой и анализ данных были поручены мне. Требовалось оцифровать с высокой точностью около 1500 кадров, что в то время представляло сложную задачу. Для этой работы я приспособил только что полученный факультетом стереокомпаратор производства ГДР, предназначенный для обработки фотограмметрических стереоснимков. С точностью до 1 мкм я оцифровал всю содержащуюся на плёнках научную информацию. Далее необходимо было определить длины волн в области и вне полос поглощения озона. Особую сложность представляло выделение тех участков орбиты, где находились облака, и определение их влияния на спектральный состав уходящей УФ-радиации в зависимости от зенитного угла Солнца и высоты облачности.

Для расчётов содержания озона в каждой точке орбиты (по отдельному кадру) я модифицировал двуслойную модель атмосферы, разработанную В.А. Краснопольским, введя в неё учёт многократного рассеяния в нижнем 15 км слое, что заметно усложнило расчёты, но зато повысило точность восстановления озона. С помощью разработанного алгоритма было рассчитано ОСО вдоль орбиты спутника (всего около 1100 значений) в течение двух суток его полёта [1]. По этим данным мною были построены первые в мире карты распределения озона над большей частью Земного шара (от 20° ю.ш. до 60° с.ш.). На картах отчетливо выделялись изменения ОСО при пересечении активных участков вблизи высотных субтропической и полярной фронтальных зон, области пониженного ОСО над внутритропической зоной конвергенции, а также некоторые другие особенности глобального распределения озона [2,3].

Данные наблюдений легли в основу решения некоторых задач, связанных с анализом процессов переноса озона в атмосфере. Впервые было оценено соотношение вкладов в меридиональный перенос озона подвижных и квазистационарных крупномасштабных вихрей, выявлена спиральность субтропического струйного течения в верхней тропосфере на его активных участках: над восточным побережьем Северной Америки, Центральной Азией и Японией [4].

Приближение двуслойной модели позволило мне применить метод параметрической регуляризации решения уравнения Фредгольма 1-го рода для восстановления вертикального профиля озона в стратосфере. Так впервые был создан алгоритм вычисления вертикального распределения озона по наблюдениям со спутника уходящей из атмосферы УФ-радиации в спектральной области озонного поглощения. Из-за необходимости большого машинного времени для расчётов на самой мощной в то время вычислительной машине БЭСМ-6, вертикальные профили озона были рассчитаны только для тех областей, где наблюдались субтропические и полярные струйные течения. Эти профили подтвердили спиральность течений на их активных участках, где скорость ветра достигала 50–60 м/с [3,5].

Для изучения процессов формирования выявленных особенностей распределения озона в зоне субтропических и полярных струйных течений (СТ) мною была разработана трёхмерная аналитическая модель переноса озона в области влияния субтропического и полярного СТ. При этом предполагалось, что течение является спиральным с максимальными скоростями в центре активного участка



Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

струйной полосы, фотохимия озона в стратосфере соответствует теории Чепмена, а сухое осаждение на земной поверхности зависит от скорости приземного ветра. Эта, возможно, самая сложная аналитическая модель переноса озона, наглядно продемонстрировала различия в полях озона на циклонической и антициклонической перифериях субтропического и полярного струйных течений и подтвердила существование вытянутых вдоль осей СТ областей, соответственно, повышенного и пониженного содержания озона [5]. В 1975 г. я защитил кандидатскую диссертацию [3]. Мне было очень приятно, что такие известные учёные, как В.А. Магницкий, В.В. Шулейкин, А.М. Обухов, А.Х. Хргиан, Л.А. Дикий, А.М. Гусев – члены Учёного Совета – дали высокую оценку выполненной работе и полученным результатам.

После выхода в свет статьи П.Й. Крутцена о возможном разрушении озона в результате деятельности человека [6] в мире нарастало беспокойство, охватившее не только учёных, но и всё общество.

В 1976 г. ИФА был назначен организацией, ответственной за проведение полномасштабных работ, которые должны были дать ответ на все ключевые вопросы: от возможности глобального или регионального разрушения озонового слоя до последствий для жизни человека и состояния природной среды. Мне, как уже аттестованному специалисту по атмосферному озону, А.М. Обухов (директор ИФА РАН и заведующий, к тому времени, кафедрой физики атмосферы) предложил перейти на работу в Институт с повышением должности до младшего научного сотрудника. В ИФА была создана лаборатория малых примесей атмосферы под руководством к.ф.-м.н. Ю.Л. Трутце (проводил исследования ночного свечения верхней атмосферы), а я был назначен его заместителем и ответственным исполнителем научно-исследовательской работы (НИР) по атмосферному озону. Моей задачей было найти и принять на работу молодых специалистов, разработать

научную программу НИР, сформировать кооперацию научных организаций-соисполнителей, разработать, совместно с ними, технические задания и контролировать проведение работ.

На начальном этапе (1977–1980 гг.) в НИР принимали участие самые авторитетные организации и специалисты в области физики и химии атмосферы: Институт химической физики (В.Л. Тальрозе и И.К. Ларин), физический факультет МГУ (Р.В. Хохлов), Военно-медицинская академия, Центральная аэрологическая обсерватория, кафедра физики атмосферы Белорусского университета, кафедры генетики МГУ и ЛГУ (С.В. Шестаков и С.Г. Инге-Вечтомов) и ряд других Институтов и Университетов СССР (всего 15 организаций). Научная деятельность нашей лаборатории была сосредоточена на разработке приборов и методов измерений УФ-радиации, содержания в атмосфере озона, двуокиси азота (NO_2), других примесей и организации и проведении комплексных полевых, самолётных и вертолётных экспериментов. По предложению А.М. Обухова в ИФА РАН в 1976 г. был организован Межведомственный семинар по атмосферному озону (впоследствии, семинар по малым примесям атмосферы), председателем которого стал А.Х. Хргиан. В качестве секретаря, а позднее, председателя этого семинара, на протяжении более 40 лет я занимался организацией заседаний (в первые 15 лет – ежемесячных), на которых выступили почти все известные специалисты в области исследований состава атмосферы, включая многих иностранных учёных. Особенно хотелось бы выделить И.Л. Кароля (Главная геофизическая обсерватория), который регулярно приезжал из С.-Петербурга и делился своими новыми результатами.

Первоначально измерения озона (концентрации и ОСО) и общего содержания (ОС) NO_2 , а также метеорологических параметров проводились на специально оборудованном самолёте ИЛ-14. Поскольку измерения ОСО велись по ослаблению солнечного излучения в УФ-области, то спектрофотометр наводился на Солнце через открытый иллюминатор, расположенный над грохочущим двигателем. После каждого 8-часового полёта слух у меня пропадал и возвращался только на следующее утро, как раз к началу очередного полёта. Но итогом такого издевательства над здоровьем были подробные распределения O_3 и NO_2 над значительной частью территории СССР и впервые зарегистрированные их волновые структуры [7,8]. С 1981 г. измерения продолжались на двух самолётах ЯК-40, оборудованных как летающие лаборатории. К измерениям O_3 , NO_2 , аэрозолей и солнечной радиации добавились измерения температуры, влажности, параметров режима полёта, необходимые для анализа данных [9]. Особое значение я придавал наблюдениям возмущений в полях примесей, вызванных внутренними гравитационными волнами (ВГВ), образующимися при обтекании гор [10–12]. Для интерпретации многочисленных данных измерений примесей в разных горных районах использовалась разработанная совместно с моим дипломником, а позже сотрудником Института, А.Н. Груздевым, численная

фотохимическая модель. Расчёты, проведённые с помощью этой модели, позволили объяснить механизм воздействия ВГВ на состав атмосферы в тропосфере и стратосфере [13,14]. Позднее для анализа полученных данных использовалась нелинейная гидродинамическая модель обтекания гор В.Н. Кожевникова, которая позволяла конструировать поля линий тока, образование ВГВ, их проникновение в стратосферу и воздействие на содержание примесей в каждой конкретной ситуации [15]. Эта модель была нами применена для объяснения механизма формирования условий для начала формирования озоновой дыры над Антарктидой [15]. Продуктивное сотрудничество с В.Н. Кожевниковым в области волновых процессов продолжается до настоящего времени (см., например, [16]).

Важным следствием наблюдений явилось обоснование использования результатов измерений озона, двуокиси азота и аэрозолей для визуализации волновых структур в атмосфере и определение параметров волн [17]. Наглядное преимущество подобного подхода к изучению процессов обтекания сложного рельефа продемонстрировала комплексная экспедиция, проведённая в Карпатах в 1985 г. В ней участвовали два самолёта-лаборатории, вертолёт с приборами для измерений прямой и рассеянной солнечной УФ-радиации и наземный экспедиционный отряд, задача которого заключалась в проведении измерений профилей ветра до высоты 10 км и других метеопараметров. Самолёты и вертолёт летали по специальным маршрутам, охватывавшим весь горный массив в пределах СССР на разных высотах. Разрешение на такие полёты было получено в штабе ПВО после моего очень эмоционального объяснения, что мы должны знать, как ВГВ могут влиять на полёты крылатых ракет и в каких ситуациях пущенные из-за рубежа ракеты могут не долететь до Москвы, а врезаться в землю в районе штаба ПВО. Итогом этой комплексной экспедиции стали подробные карты ветрового и температурного режимов и вариаций содержания примесей, демонстрирующие детальную картину орографических возмущений воздушных потоков над огромной горной территорией, которую никакими другими способами получить не удавалось [18,19].

В 1978 г. с моим участием была образована и оборудована на Северном Кавказе Кисловодская высокогорная научная станция (КВНС) ИФА, которая в последующие годы под моим научным руководством ИФА регулярно модернизировалась. Место для станции было выбрано из-за большого количества солнечных дней в году, отсутствия местных источников загрязнения воздуха, незначительного переноса загрязнений с нижних уровней, а также из-за наличия хороших соседей – Солнечной станции Пулковской обсерватории и станции Института прикладной геофизики. Уже первые измерения показали высокую стабильность данных и возможность регистрации очень малых вариаций содержания O_3 , NO_2 и УФ-солнечной радиации, не связанных с деятельностью человека [20,21]. В частности, здесь впервые в наземных измерениях зарегистрировали периодические вариации озона, вы-

званные ВГВ. Специально поставленный эксперимент с разнесёнными на расстояние около 1,5 км тремя пунктами наблюдений впервые доказал воздействие на ОСО стационарных и подвижных ВГВ, вызванных обтеканием неоднородностей рельефа, для изучения которых обычно использовали фотограмметрические методы наблюдения облачных структур [22]. Подобные вариации ОСО на уровне 2–4%, очевидно, типичны для многих озонметрических станций, но не учитываются при оценке качества данных.

Преимущества станции, расположенной на плато в невозмущённом натекающем на станцию воздушном потоке высоко оценили наши коллеги из Канады Дж. Керр (J.B. Kerr) и К.Т. МакЭлрой (С.Т. McElroy) – создатели озонметрической сети на основе спектрофотометра Брюера. Они часто работали на КВНС и с ними мы провели несколько совместных исследований и интеркалибровок [23,24]. С установкой на станции спектрофотометра Брюера в 1987 г. станция вошла в состав мировой озонметрической сети, а позднее – в число станций, обеспечивающих валидацию спутниковых наблюдений озона по российско-американским программам Метеор-3/TOMS, Метеор-3/SAGE, а с 2016 г. – по российской программе зондирования Земли из космоса [25–27].

В 1980 г. в связи с существенным увеличением числа задействованных организаций в НИР по атмосферному озону координатором работ было назначено научно-производственное объединение «Тайфун». За ИФА РАН осталось научное руководство. После ухода из Института в 1980 г. Ю.Л. Трутце в дополнение к обязанностям ответственного исполнителя на меня легла и тяжесть научного руководителя работ, которые продолжал вести ИФА. Взаимодействие с ведущими учёными в области физики, химии, биологии, приборостроения значительно расширили мой кругозор и способствовали организации и постановке новых, не всегда очевидных, задач и масштабных экспериментов с участием специалистов из других отделов ИФА и других организаций. Сотрудничество со сторонними организациями требовало выполнения бесчисленного количества обязательств по обеспечению приборами, калибровочными средствами, методиками измерений и анализа данных, что сильно отвлекало и всех сотрудников лаборатории от собственной научной работы. Однако, втянувшись в «обслуживание» приборными средствами организаций-партнёров, мне удалось решить ряд важных технических задач. Например, я горжусь разработкой метода измерений спектрального состава потоков прямой, рассеянной и суммарной солнечной УФ-радиации с вертолёт, используя винт в качестве модулятора. Совместно с группой сотрудников Белорусского университета, возглавляемой А.Н. Красовским, мы создали аппаратуру и впервые в мире провели широкие исследования вертикального распределения потоков УФ-радиации в разных географических и метеорологических условиях. С помощью радиационной модели по данным измерений были восстановлены профили аэрозоля и рассчитаны подробные таблицы спек-

трального состава прямой, рассеянной и суммарной УФ- радиации на разных высотах в зависимости от содержания озона и аэрозоля в атмосфере [28]. Эти таблицы широко использовались при проведении биологических и медицинских исследований. Несложный алгоритм позволял рассчитывать по таблицам потоки УФ-радиации, приходящие на произвольно ориентированные поверхности. Впоследствии созданными приборами были оборудованы вертолёты, участвовавшие в работах на космодроме Байконур. Подобные измерения проводились и на самолёте, но с использованием другого способа модуляции.

С целью повышения эффективности исследований озона в ИФА в 1980 г. была создана независимая межотдельская группа озонометрии, которую я возглавил. Для сплочения молодежного коллектива я предложил подготовить и провести комплексные наблюдения влияния полного солнечного затмения в 1981 г., видимого на большей части территории СССР. Это был мой первый опыт организации и проведения крупного эксперимента. Изменение озона в период затмения наблюдали неоднократно. Но удивительно расходились результаты наблюдений: от резкого уменьшения его содержания в период затмения, до значительного роста. Поскольку разные процессы влияют на состав и состояние атмосферы в период солнечного затмения, то в период затмения я планировал одновременно провести (и полностью провел) несколько видов измерений: ОСО и спектрального состава УФ-солнечного излучения с самолёта на высоте 7 км, приземной концентрации озона и УФ-радиации в районе наиболее продолжительной полной фазы (район аэропорта г. Тынды), параметров, генерируемых в атмосфере ВГВ сверхзвуковым движением тени, ОС NO_2 в высокогорной местности Дагестана при фазе затмения 85% (измерения NO_2 по ослаблению солнечного излучения непрерывно в течение затмения). Программа наблюдений базировалась на предварительно проведённых численных экспериментах, для которых была разработана специальная химико-транспортная модель, учитывающая возможные изменения УФ-радиации, химического состава атмосферы и динамических процессов [29]. В результате проведённый эксперимент дал полную и достаточно точную картину влияния затмения на атмосферу. Впервые было надёжно установлено, что снижение ОСО не превышает 1–2% при полном затмении, снижение OCSNO_2 в столбе составляет 40% в зоне 85% перекрытия диска Солнца (это первые в мире наблюдения NO_2 в период затмения), приземная концентрация озона меняется на несколько процентов и, действительно, генерируются ВГВ, которые не оказывают заметного влияния на состав тропосферы и стратосферы. По результатам эксперимента опубликовано несколько статей (см., например, [30]). Выполненные впоследствии наши и зарубежные исследования подтвердили полученные в 1981 г. результаты [31]. Подобный комплексный подход к организации и проведению наблюдений с предварительным моделированием исследуемых процессов стал нашей фирменной системой, что позволило продуктивно

выполнять последующие полевые, морские, самолётные, автомобильные, железнодорожные и космические эксперименты.

В середине 80-х годов в рамках продолжающейся НИР на космодроме Байконур были проведены экспедиционные работы по исследованию динамики стратосферы, способствующей формированию таких неоднородностей в озоновом слое, которые могли бы заметно изменить режим биологически активной УФ-радиации на земной поверхности. Для определения скорости и направления ветра и завихрённости в стратосфере с высотных аэростатов, достигавших высоты 35 км, сбрасывались дымовые шашки. Полученные следы, часто в виде спиралей, давали возможность оценить процессы перемешивания в озоновом слое (высоты от 15 до 30 км) и возможность формирования озоновых аномалий, которые могли бы проявиться в изменениях ОСО в вертикальном столбе атмосферы и на уровне УФ-радиации на земной поверхности. Наблюдения с двух самолётов Як-40, трёх вертолётов и на наземных пунктах подтвердили результаты химического и химико-транспортного моделирования, которые свидетельствовали о том, что устойчивых локальных образований в озоновом слое, охватывающих протяжённую по высоте область, ожидать не приходится. Также было сделано заключение о незначительном влиянии полётов высотных сверхзвуковых самолётов Ту-144 и Конкорд на режим УФ-радиации и озоновый слой. Этот результат имел большое значение для развития авиакосмической отрасли и экологии. Но оставался вопрос о воздействии пусков ракет на озоновый слой.

По заказу НПО «Энергия» в 1987 г. я организовал временный коллектив ведущих специалистов из разных институтов для моделирования изменения состава атмосферы и климата, с целью проведения сравнительной оценки воздействия на озоновый слой пусков ракет «Шаттл» и «Энергия». Были смоделированы различные сценарии: влияние одиночных и эпизодических пусков на состав атмосферы в следе ракеты, в зональной и глобальной области, а также воздействие регулярных пусков этих тяжёлых ракет с космодромов в США и России на климатическую систему Земли. Был получен важный результат, свидетельствующий о том, что пуски «Энергии», использующей жидкое топливо, оказывают примерно в 10 раз меньшее воздействие на состояние озонового слоя и климатические характеристики, чем твёрдотопливная ракета «Шаттл» [32,33]. Жаль, что руководство космической отрасли не воспользовалось в полной степени этими хорошо обоснованными результатами для продвижения своих технологий.

Моё увлечение проблемой формирования неоднородностей в распределении озона, аэрозоля и других малых примесей имело неожиданное продолжение. В 1978–79 гг., во время трёхмесячного полёта на борту космической станции Салют-4, космонавт Г.М. Гречко обратил внимание на наличие тонких слоёв насыщенной синей окраски на общем голубом фоне лимба Земли, хорошо видного перед восходом или после захода Солнца за

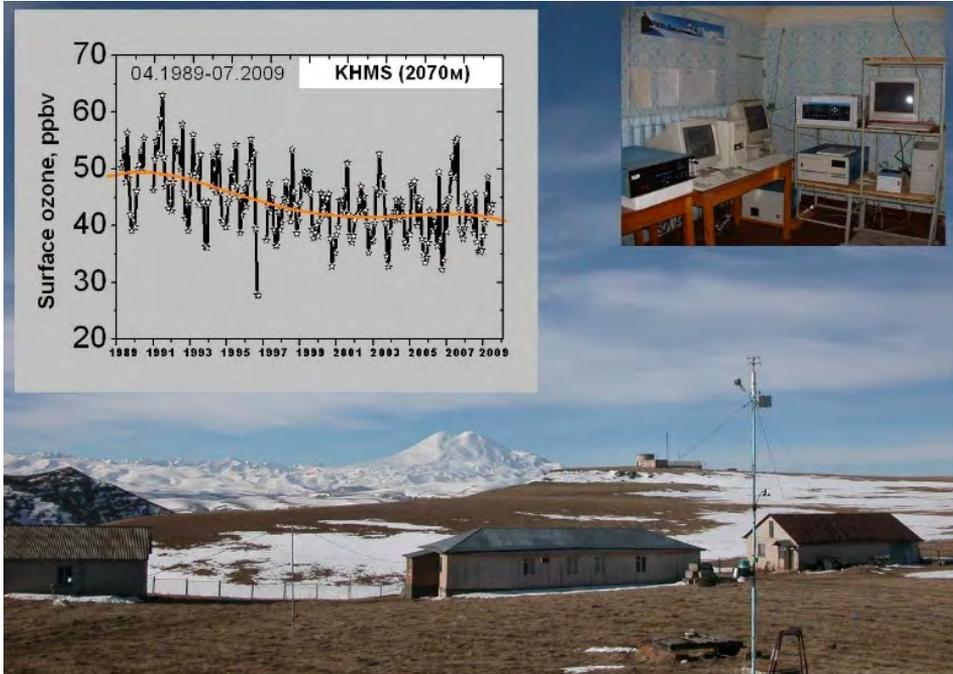


Г.М. Гречко

В.П. Савиных

горизонт [34]. Обладая уникальной интуицией, Г.М. Гречко предположил наличие в атмосфере каких-то регулярных образований и стал зарисовывать видимую цветную картину в бортовой журнал. Причём он фиксировал время пересечения слоёв планетой Венера, что позволяло восстановить высоту слоёв. Свои зарисовки Г.М. Гречко раздал в различные Институты для анализа и объяснения замеченного им эффекта. Единственное близкое к истине объяснение дал Г.В. Розенберг – известный учёный, руководивший отделом физики аэрозоля в ИФА. Он связал такие особенности окраски лимба с существованием в стратосфере слоёв аэрозоля, поглощающих солнечное излучение преимущественно в красной области спектра, и подготовил статью, дающую объяснение этому попросил меня внимательно просмотреть рисунки. Я сразу обратил внимание на резкое изменение высоты слоёв (до 10 км) на широтах $35\text{--}40^\circ$ и $50\text{--}55^\circ$ Северного и Южного полушарий. Кроме того, сомнительным выглядело объяснение селективного эффекта ослабления излучения аэрозолями в красной области спектра. Расчёты переноса излучения в тропосфере и стратосфере показывали, что ответственным за формирование слоёв в окраске лимба Земли является слоистое вертикальное распределение озона, имеющего полосы поглощения в красной области (максимум поглощения при 630 нм). А изменение высоты слоев связано с переходом места наблюдений через высотные фронтальные зоны, разделяющие тропическую воздушную массу с высоко расположенным стратосферным слоем озона и умеренную воздушную массу с более низким максимумом озона. Аналогичное снижение стратосферного озонового слоя имело место при переходе из умеренной воздушной массы в полярную. Результаты анализа, впервые заявившие о тонкой слоистой структуре озонового слоя и возможной слоистой структуре атмосферы в целом, вызвали большой интерес в России и за рубежом [35].

Для доказательства подобной структуры атмосферы я предложил провести специальный космический эксперимент (он был назван «Лазурь»). Эксперимент состоял в последовательном фотографировании диска заходящего Солнца через особую насадку одновременно в 4-х участках спектра видимого излучения, а после захода Солнца – панорамы сумеречного лимба Земли. Используя впечатанные на плёнку монохромные и полихромные оптические клинья и фотометрируя диск Солнца, получаем вертикальные профили интенсивности пропущенного атмосферой солнечного излучения на 4-х длинах волн и восстанавливаем по ним вертикальные профили O_3 , NO_2 и аэрозольного ослабления. По снимкам панорамы сумеречного лимба полученные количественные значения вертикальных профилей примесей в месте захода Солнца растягиваются в слоистую структуру протяжённостью до 1000 км вдоль горизонта. С помощью уникального алгоритма восстановления O_3 и NO_2 по цветности лимба, учитывающего многократное рассеяние и аэрозольное ослабление, проводится коррекция изменения вертикальных профилей озона и аэрозолей вдоль горизонта и таким образом получается целостная количественная картина слоистости атмосферы. После многократных тренировок на Земле экипажем станции Салют-7 в 1985 г. был проведён этот эксперимент. Основную работу выполнили В.П. Савиных и Г.М. Гречко. Результаты получились в некоторой степени неожиданными и очень важными. Оказалось, что слоистость атмосферы (с вертикальной длиной волны около 2,5 км) охватывает всю атмосферу (как минимум, от 60° ю.ш. до 60° с.ш.), т.е., слоистость атмосферы является её глобальной характеристикой. Серия из трёх статей, опубликованных в ведущем журнале *Journal Geophysical Research*, вызвала большой интерес и привлекла внимание учёных к представлению атмосферы Земли как колебательной системы [36–38]. В 1969 г. П.Й. Крутцен опубликовал статью [39], в которой показал, что озон может образовываться в тропосфере в ходе окисления СО и летучих органических соединений (ЛОС). Это открытие привлекло внимание к химии атмосферы и, в частности, вызвало опасение быстрого роста концентрации озона в загрязнённом воздухе до опасных для здоровья значений. Опасения казались обоснованными, т.к. большинство станций в Европе в 80-х – начале 90-х годов показывали положительный тренд приземного озона. Поскольку рост озона отмечали также на высокогорных (в основном, Альпийских) станциях стала вырисовываться глобальная проблема увеличения концентрации токсичного, опасного для человечества озона. На уровне правительств европейских стран заговорили о подготовке конвенции по сохранению тропосферного озона, ограничению выбросов в атмосферу большого числа органических веществ. Однако проведённый совместно с И.А. Сенник – сотрудницей КВНС – анализ многолетних наблюдений показал, что на Северном Кавказе, наоборот, концентрация озона снижается и более того, её вариации находятся в противофазе с вариациями на Альпийских станциях. Стало очевидным, что долговременные вариации



Кисловодская высокогорная научная станция ИФА

тропосферного озона имеют ярко выраженный региональный характер и являются проявлением изменчивости крупномасштабной атмосферной циркуляции. Статьи и выступления на международных конференциях снизили градус напряжения, и глобальная проблема увеличения приземного озона постепенно перешла в разряд региональных.

Отстаивать свою точку зрения, вытекавшую из анализа данных наблюдений, мне приходилось неоднократно. Правда, она не всегда была достаточно обоснована. Так, после извержения вулкана Эль-Чичон в марте 1984 г., анализируя данные озонного и аэрозольного зондирования, я заметил, что концентрация озона в образовавшихся из вулканических газов облаках на высоте 10–25 км тем ниже, чем выше концентрация аэрозолей. Совместно с С.А. Ситновым – нашим молодым сотрудником – мы обработали все доступные нам данные лидарного аэрозольного зондирования и озонзондов и получили отчётливое снижение озона в аэрозольных облаках. На конференции в Зальцбурге в 1985 г. я объяснял такой эффект гетерогенными взаимодействиями озона или озonoактивных газов на поверхности сульфатного аэрозоля вулканического происхождения. Возникшая продолжительная дискуссия в результате склонилась к мнению, что гетерогенные процессы не могут приводить к заметному стоку озона в слое его максимума, т.е. на высотах 18–25 км. Как показали последующие исследования, инициированные проявлением антарктической озоновой дыры, гетерогенные процессы

в балансе стратосферного озона играют значительную, а в особых условиях, ключевую роль. Возможно, мы одни из первых обратили на это внимание, но результаты выполненных сразу после конференции в Зальцбурге совместно с С.Г. Звенигородским и С.П. Смышляевым расчётов, обосновывающих разрушение озона гибелью водородных радикалов на поверхности аэрозольных частиц, впоследствии не подтвердились, поскольку используемые нами константы реакций оказались сильно завышенными.

Анализируя данные радиационных наблюдений после извержения вулкана Эль-Чичон, я обратил внимание на то, что степень поляризации рассеянного света намного сильнее реагирует на появление вулканического аэрозоля в стратосфере, чем интенсивность приходящего на земную поверхность солнечного излучения. Если послевулканические изменения интенсивности составляют единицы процентов, то изменения степени поляризации – десятки процентов [40]. Отсюда возникла задача – проследить на протяжении нескольких лет воздействие вулканического извержения на аэрозольное состояние атмосферы, измеряя степень поляризации рассеянного в зените солнечного излучения. Такие измерения начались на КВНС в 1985 г. и продолжались в течение 10 лет. Были получены интересные данные об образовании аэрозольных облаков из вулканических газов, изменении мощности стратосферного слоя Юнге, а главное, оказалось, что структура поляризационных кривых, полученных во время восхода и захода Солнца, когда тень от Земли пересекает всю толщу атмосферы, отражает особенности вертикального распределения аэрозоля. Специально проведённые на КВНС одновременные измерения профиля аэрозоля лидаром и по степени поляризации выявили точно совпадающие слоистые структуры от нижней тропосферы до высоты 25–30 км. Этот неожиданный результат подтолкнул к разработке нового метода восстановления вертикального профиля аэрозоля по степени поляризации [41]. В основе расчётного алгоритма находилась усовершенствованная модель переноса излучения в сферической неоднородной атмосфере, учитывающая многократное рассеяние, аэрозольное ослабление и поляризационные эффекты [42,43]. Данная модель использовалась также для решения других задач, в частности, при разработке экспресс-метода восстановления вертикального профиля озона по наблюдениям Umkehr-эффекта, который позволяет сократить время измерений с 1–1,5 часа до 10 минут и повысить точность восстановления [44,45]. Поляризационный метод измерения вертикального распределения аэрозоля оказался очень продуктивным и доступным для широкого использования на сети станций мониторинга атмосферы. Красногорский оптический завод с энтузиазмом начал разработку макета поляризационного фотометра. Но из-за участия в разработке конструкторской документации одновременно нескольких коллективов (в 1991 г. у завода было мало заказов) простой прибор превратился в очень сложный и дорогой. Основное его преимущество перед лидаром сошло на нет. К тому же у ИФА, как и у завода, не оказалось средств на производство

экспериментальных образцов, и работа в этом направлении, к большому сожалению, остановилась. Однако перспективы мониторинга вертикального распределения аэрозоля в тропосфере и стратосфере с помощью недорогих поляризационных фотометров остаются весьма привлекательными.

В 1996 г. я временно работал в Институте химии Макса Планка (Майнц, Германия), где познакомился с Л. Вайсфлогом (Ludwig Weissflog) – научным сотрудником Центра исследований окружающей среды (Лейпциг, Германия). Он вёл исследования содержания хлорорганических соединений в иглах сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*), которая из-за своего широкого распространения является тестовым объектом. Вайсфлог столкнулся с таким фактом, что трихлоруксусная кислота (ТХУ) – токсичный пестицид, производство которого было повсеместно запрещено в 1972 г. международным соглашением, присутствует в больших концентрациях в образцах сосновых иголок, взятых в 90-е годы в разных районах Европы и Южной Америки, притом, что время жизни ТХУ не превышает нескольких лет. Я в это время пытался объяснить уменьшение концентрации озона на КВНС в весенне-летний период в воздушных массах с высокой концентрацией минерального аэрозоля, приходящих из пустынь Северной Африки и Ближнего Востока, Иранского нагорья и Каспийского региона. В разговоре сформировалась гипотеза, что ТХУ может образовываться в гетерогенных реакциях на солевом аэрозоле. Очевидным удобным регионом для проведения необходимых исследований представлялся юг России: Калмыкия и Астраханская область, где в 90-е годы отмечались деградации лесопосадок и опустынивание. Возможность проверить гипотезу захватила и нашего коллегу Э. Путца (Erich Putz) – научного сотрудника Института метеорологии, астрономии и геофизики (Грац, Австрия). Втроём мы подготовили проект ЕССА (Образование фитотоксичной ТХУ, её значение для опустынивания аридных и полуаридных территорий юга России и влияние на состояние природных ресурсов центральных и северных регионов России). Проект был поддержан Европейским научным фондом, и первоначально был рассчитан на 3 года (1998–2000 гг.). Однако, в связи с особой важностью полученных на первом этапе результатов, был продлён под коротким названием TRIDES ещё на 4 года (2001–2004 гг.). В этом проекте я отвечал за научные программы выполняемых на территории России экспедиционных работ, проведение измерений состава атмосферного воздуха и метеорологических характеристик, а также совместно с Путцем проводил численное моделирование химических взаимодействий в газовой и водной фазе с участием галогенизированных углеводородов.

Экспедиции по отбору проб игл сосны обыкновенной, типичной для аридных зон растительности, воды и донных отложений в солёных озерах, большей частью проходили в жаркое летнее время, когда химические процессы идут наиболее активно. За 10 дней мы проезжали по югу России 2,5–3 тыс. км на российском УАЗе с красным крестом, что позволяло чув-

ствовать себя в относительной безопасности в безлюдных местах Дагестана, Калмыкии, Астраханской области и Ставропольского края. Менее масштабные эксперименты проводились в центральной части европейской территории России и на Кольском полуострове. В экспедициях работали участники проекта из России, Германии и Австрии, а также сотрудники многих местных научных организаций. На втором этапе к нам присоединились специалисты по опустыниванию из Южно-Африканской республики. За годы работы сложился дружный коллектив. Исследования велись с большим энтузиазмом и очень продуктивно. Свободное время проводили весело и с пользой для работы. Все мы остались большими друзьями, и даже образовалась одна российско-немецкая семья, в которой выросли пять детей, и которая в настоящее время живёт в Германии.

Результаты работ во многом уникальны, получены впервые и опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах. К основным результатам, полученным мною или с моим непосредственным участием, можно отнести следующие (см. [46–51] и другие статьи): ТХУ может образовываться в естественных условиях (!) в ходе химических реакций в водной и газовой фазе, а также в гетерогенных процессах на поверхности солевого аэрозоля; основными предшественниками ТХУ являются C_2 -хлорсодержащие углеводороды – трихлорэтан, тетрахлорэтилен и др. вещества; основными источниками этих соединений являются как антропогенные выбросы, так и продукты жизнедеятельности микроорганизмов в донных отложениях солёных озёр и залива Кара-Богаз-Гол, который в Каспийском регионе вносит преобладающий вклад в образование ТХУ; содержание ТХУ в растительности на территории России близко к глобальному фоновому уровню, высокие значения обнаружены вблизи границы с Финляндией, которые могли быть вызваны влиянием эмиссий хлора от финских целлюлозно-бумажных комбинатов, а также в калмыцком поселке Годжур, который находится во влажной лощине и где сохранились остатки леса, посаженного В.В. Докучаевым.

На основе полученных результатов нами была высказана и обоснована возможная причина вымирания живых организмов в Пермский период (250 млн лет назад). В то время на Земле существовало много мелких солёных морей, подобных по составу воды и донных отложений Кара-Богаз-Голу, которые выбрасывали в атмосферу огромное количество галогенсодержащих соединений и солевых аэрозолей. В жарком климате это приводило к образованию токсичных продуктов, деградации растительности, а при переносе в стратосферу – разрушению озонового слоя [52]. Наша гипотеза была с интересом хорошо принята научным сообществом и нашла многих приверженцев.

Широкий круг задач, который группа озонотрии в целом успешно решала, подвигло директора ИФА РАН А.М. Обухова в 1986 г. создать на её основе лабораторию исследований газового состава атмосферы. Появилась возможность включить в исследования новых специалистов и активнее со-

трудничать с МГУ им. М.В. Ломоносова и другими вузами, привлекая к работе студентов и аспирантов. Это позволило собрать, систематизировать и проанализировать результаты многолетних измерений содержания различных примесей в атмосфере, её радиационных и метеорологических характеристик, развивать методы и средства измерений и активнее участвовать в международных проектах [53–55]. Я был выбран в состав Международной комиссии по атмосферному озону и, позднее, в состав Исполнительного комитета по глобальной химии атмосферы.

В 1986 г. были успешно завершены исследования по НИР на космодроме Байконур, и в 1987 г. проведённая работа была номинирована на Государственную премию. В инициативном плане была создана первая в мире национальная сеть станций наблюдения содержания NO_2 в атмосфере, которая в 1992 г. была сертифицирована при поддержке ВМО. Подготовлено несколько экспедиций в Антарктиду, которые проводили сотрудники лаборатории. Наши приборы с соответствующим программным обеспечением использовались в экспедициях, организованных нашими коллегами из других организаций. Выполнено несколько морских экспедиций по наблюдениям состава атмосферы в разных районах мирового океана [56]. Регулярно проводились полевые эксперименты по изучению процессов переноса примесей и их сухого осаждения на поверхности. Насыщенная экспедиционная деятельность обеспечивала большой поток информации, которая практически целиком обрабатывалась и анализировалась при моём непосредственном участии (см. [57–61]).

К сожалению, не все задуманные и подготовленные в 90-х годах эксперименты, на которые были потрачены значительные силы и средства, были реализованы. В течение 1988–1990 гг. совместно с КБ Туполева мы переоборудовали второй действующий сверхзвуковой самолет ТУ-144 под летающую лабораторию. На борту были смонтированы устройства для дистанционных спектроскопических измерений O_3 , NO_2 и аэрозоле, определения концентраций в окружающем воздухе различных веществ с использованием системы забора воздуха и оптической трассы, создаваемой уголковыми отражателями на концах крыльев, системы сбора и анализа данных и другие устройства. Самолет-лаборатория был готов к проведению полётов в 1991 г., но из-за прекращения финансирования полёты не состоялись.

По той же причине не был реализован и другой уникальный эксперимент. Впервые в мире мы совместно с канадскими коллегами МакЭлроем и Керром разработали измерительную систему для установки на самолёт ИЛ-62, осуществлявший регулярные рейсы между Москвой и Монреалем – городами-побратимами, что обеспечивало поддержку администраций двух городов. КБ Ильюшина разработало чертежи установки приборов на самолёт и добилось разрешения на изменения в конструкции самолёта. Эти работы были оплачены Канадской службой охраны окружающей среды, но в 1991 г. с Российской стороны закончилось финансирование и этих полётов.



Г.С. Голицын



П. Крутцен

Напротив, необычно удачно сложилась судьба уникального проекта TROICA (Transcontinental Observations Into the Chemistry of the Atmosphere). Начало проекту положил дружеский разговор Г.С. Голицына с лауреатом Нобелевской премии П.Й. Крутценом на одной из конференций в феврале 1995 г.

Речь зашла о том, что хорошо бы померить концентрацию озона из купе пассажирского поезда Москва-Владивосток. Крутцен обещал оплатить поездку сотруднику ИФА. Голицын передал это интересное предложение мне. По своему опыту, я знал, что наблюдения в пассажирском поезде требуют согласования с конструкторским бюро изменений в системе энергообеспечения, а главное, результаты измерений озона без сопутствующих измерений его газов-предшественников и метеопараметров не имеют научной значимости.

Очевидно, требовалась железнодорожная лаборатория, в которой можно разместить все необходимое оборудование и обеспечить проведение непрерывных измерений. Невероятной удачей была моя встреча во время походов по коридорам Министерства путей сообщения РФ с А.М. Грисенко – заведующим сектором во Всероссийском НИИ железнодорожного транспорта (ВНИИЖТ). Он сразу понял, насколько важны измерения озона для обеспечения безопасной работы железнодорожного транспорта и выживания всего человечества. Вдвоём мы убедили в этом сотрудника Министерства В.В. Севостьянова, руководителей ВНИИЖТ, и нам был выделен старый, отапливаемый углём вагон-лаборатория.

Летом 1995 г. я посетил ИХМП и рассказал Крутцену о подготовке серьёзной экспедиции по Транссибу, но расходы на неё существенно превышают стоимость одного билета. Крутцен сразу согласился оплатить командировочные расходы 4-м участникам, причём, что для нас было важно, по принятым в Германии нормативам. Полученные средства, конечно, пошли в основном на оплату работ по ремонту и оборудованию вагона, покупку и заправку 110 аккумуляторов, калибровку приборов, приобретение расходных материалов и т.д.

Первая экспедиция с моим участием (я являлся научным руководителем и участником этой и последующих 14-и экспедиций) проходила в ноябре-декабре 1995 г. (через 9 месяцев после судьбоносного разговора) в сложных условиях уже установившейся в Сибири зимы (морозы до -35°C , частые снегопады). Экспедиция показала, что измерения химического состава воздуха, отбираемого над крышей вагона, располагающегося непосредственно за электровозом (движение по электрифицированной дороге – необходимое условие проведения измерений) позволяют получать информацию о газовом и аэрозольном составе невозмущённой (фоновой) атмосферы и, кроме того, в процессе движения можно вести практически все виды дистанционных измерений. А несгоревшим, с не размороженной системой отопления и, к тому же, с данными о загрязнении станционных территорий показало ВНИИЖТ и МПС, что сотрудничество с учёными из Академии наук может быть не только забавным, но и полезным.

Последующие экспедиции до 2001 г. проводились на оборудованной нами вагоне-лаборатории ВНИИЖТ с электрическим отоплением, а с 2004 по 2010 гг. – на новой, специально построенной для атмосферных и экологических исследований лаборатории, состоящей из 2-х вагонов и специально оборудованного автомобиля для объектовых исследований. Новая лаборатория строилась на вагоностроительном заводе в Торжке по техническому заданию, подготовленному ИФА и ВНИИЖТ. Деньги на строительство выделило МПС РФ. Сотрудники ИФА принимали участие в разработке всех систем жизнеобеспечения и создания нормальных условий для работы операторов. Подробное описание лаборатории приведено в [62].

Разрабатывая структуру и состав измерительного комплекса, я руко-



«ТРОЙКА-1» возвращается в Москву

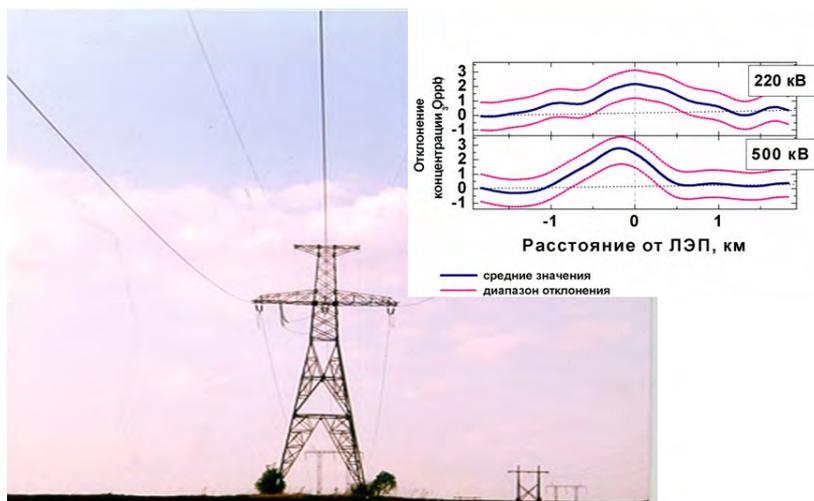


А.С. Елохов (слева), Н.Ф. Еланский (в центре)
и И.Б. Беликов на «Тройке-1» (1995 г.)

водствовался требованиями, предъявляемыми к станциям обсерваторского типа (всего их 25), действующим в составе мировой сети мониторинга атмосферы и ведущим измерения по расширенной программе. По сути, наш вагон-лаборатория представляет собой “Global station” (Глобальную станцию) по классификации Global Atmospheric Watch – подразделения ВМО, координирующего

систему мониторинга. В этой системе глобального мониторинга железнодорожная лаборатория занимает уникальное место. Она ориентирована на исследование пространственной структуры состава и состояния атмосферы, охватывая области, размером до целого континента с разрешением до нескольких десятков метров. Железнодорожная лаборатория существенно дополняет систему космического мониторинга, получая недоступную для неё информацию о составе и состоянии приземного слоя атмосферы, и обеспечивает валидацию результатов наблюдений с космических аппаратов. Наибольший вклад в создание и последующую эксплуатацию аппаратно-программного комплекса внёс И.Б. Беликов.

Увеличение концентрации озона при пересечении ЛЭП



При планировании экспедиций TROICA я старался использовать все преимущества ж/д лаборатории и ставить сложные задачи, которые практически невозможно решать обычными способами. Так, например, экспедиция TROICA-5 (1999 г.) имела одной из задач оценить соотношение антропогенных выбросов метана при газодобыче в Западной Сибири и эмиссий метана биогенного происхождения в этом регионе. Измерения состава приземного воздуха и изотопного анализа метана (CH_4) и угарного газа (CO) проводились как на ж/д лаборатории, так и в плавании по Оби на специально оборудованном судне, пересекая при этом районы добычи природного газа. В результате проведённых исследований полученная ранее грубая оценка величины утечек метана в России при добыче природного газа, его переработке, транспортировке была снижена в 3 раза до 8–10 млн тонн в год. Такое уточнение утечек метана подняло престиж российской компании Газпром.

Оригинальная цель экспедиции TROICA-6 (2000 г.) состояла в исследовании изменений окислительных свойств атмосферы и взаимодействия атмосферы с наземными экосистемами в период перехода от зимнего режима к летнему (т.е. в период появления зелёной растительности, занимающий около 3-х недель) в разных географических зонах и в разных климатических условиях. Измерения, в которых участвовала ж/д лаборатория, автомобильная лаборатория и научные станции, проходили последовательно на равнине в районе Кавказских минеральных вод, на высокогорном плато Шаджатмаз, в Подмосковье и на Кольском полуострове. Экспедиция продолжалась 4 месяца, с марта по июнь. За это время было совершено 4 меридиональных маршрута от Мурманска до Кисловодска. В экспедиции участвовало около 40 человек, в том числе, молодые сотрудники лабораторий Э. Путца, К. Бреннинкмайера (ИХМП). Результаты одновременных наблюдений состава атмосферы, потоков солнечной радиации, эффективности фотосинтеза стали, в частности, основой для описания механизма образования в атмосфере токсичных хлорорганических соединений и их влияния на метаболизм растений в разных климатических условиях [46,50]. Наблюдения фреона-11, фреона-12 и многих других летучих органических соединений в экспедициях TROICA-7 (2001 г.) на маршруте Москва-Владивосток-Москва, выполненные совместно с группой сотрудников NOAA (руководитель Дж. Элкинс), сняли с России подозрения в продолжении производства озоноразрушающих веществ, запрещённого Монреальским протоколом 1987 года о защите озонового слоя [63,64].

По результатам экспедиций TROICA впервые были получены оценки для разных регионов России биогенных эмиссий парниковых газов, многих летучих органических соединений, а также выбросов загрязняющих веществ от Москвы, других крупных и малых городов. Впервые определено воздействие линий электропередач на состав приземного воздуха, проведены оценки трансграничного переноса, эманации радиоактивных газов из почвы на состав атмосферы над Россией [65–81]. Основные итоги многолетних экспедиций TROICA подведены в статье [82].

После распада СССР начала рушиться эффективно работавшая система мониторинга загрязнения атмосферы в городах и трансграничного переноса загрязнений (программа ЕМЕР) [83,84]. Работа ж/д лаборатории несколько сгладила неблагоприятные следствия такого разрушения [85,86]. Но в 2010 г. пришлось остановить проект TROICA из-за отсутствия какого-либо целевого финансирования и усталости от необходимости вести исследования по разным другим проектам, получая небольшие гранты на персональные расходы, а тратя их на приобретение оборудования, обслуживание вагона и оплату его проезда по железным дорогам. Конечно, автоматизированный комплекс не мог простаивать от экспедиции к экспедиции. Я предложил декану географического факультета МГУ Н.С. Касимову и руководителю метеорологической обсерватории МГУ А.А. Исаеву создать на их территории станцию мониторинга состава атмосферы и встретил горячую поддержку. В 2002 г., в основном, благодаря самоотверженным усилиям И.Б. Беликова, станция начала вести непрерывные измерения, лишаясь на короткий экспедиционный период части приборов.

Наблюдения на станции, оборудованной точными и калиброванными приборами, продолжавшиеся до 2014г., являлись основой для отработки новых методов измерений и исследования временной изменчивости содержания ключевых примесей в атмосфере Москвы. Станция существенно дополняла сеть станций Мосэкомониторинга, что позволило мне, анализируя совместную базу данных, разработать два метода определения эмиссий загрязняющих примесей от Московского мегаполиса [87]. В основе одного из них – данные наблюдений концентрации примесей на территории города и в чистых фоновых районах Московского региона. Другой метод основан на наблюдениях вертикального распределения примесей также в городских и чистых условиях. Проведённые расчёты эмиссий показали согласующиеся значения, которые для основных газов и для аэрозолей оказались существенно меньше, чем данные международных инвентаризаций, полученных по косвенным сведениям о городских выбросах. Опубликованные в нескольких статьях результаты расчётов способствовали коррекции широко используемых инвентаризаций для исследования и прогнозирования изменений качества воздуха и регионального климата. В результате Москва из группы 6-ти самых загрязнённых мегаполисов мира была переведена в группу 6-ти наиболее чистых [88–90].

Основная область моих интересов была сосредоточена на исследованиях состава атмосферы. Возможно, это самое быстроразвивающееся в последние три десятилетия направление в науке об атмосфере. С одной стороны, от качества воздуха зависят условия жизни человека, а с другой стороны, состав воздуха очень чувствителен к деятельности человека. Находясь в русле этого процесса, мне пришлось решать широкий круг задач: теоретического, экспериментального и прикладного характера. Большая часть из них требовала напряжённой коллективной работы, причем, в основном, молодых специа-



Н.Ф. Еланский с дипломом NOAA

листов, быстро воспринимающих новые технологии и способных много и с увлечением работать. Если в стране, начиная с 1980-х годов, многое разрушалось, то нам, наоборот, удалось усовершенствовать и расширить действующую сеть станций мониторинга ИФА, создать автоматизированную Московскую станцию, оборудовать станции наших коллег в Ловозеро (Кольский полуостров) и в Зотино (Центральная Сибирь, 300-м вышка) и активно участвовать во многих международных проектах. В 1995 г. я организовал школу-конференцию молодых учёных, которая до настоящего времени ежегодно проводит занятия. В 2004 г. Национальной администрацией по атмосфере и океану США (NOAA) мне было присвоено почётное звание "Environmental Hero", а в 2009 г. я был избран членом-корреспондентом РАН.

В заключение я выражаю искреннюю благодарность всем моим коллегам, которые своим трудом, вниманием и дружеским участием способствовали реализации моих творческих планов».

Май 2021 г., член-корреспондент РАН Николай Филиппович Еланский

Список литературы

1. Березин В.М., Н.Ф. Еланский, 1972. Распределение общего содержания озона в атмосфере по наблюдениям с ИСЗ//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 8, № 5, с. 526–532.
2. Хргиан А.Х., Н.Ф. Еланский, В.М. Березин, В.А. Иозенас, В.А. Краснопольский. 1973. Некоторые результаты наблюдения озона со спутника 17–18 июня 1966г//Метеорология и гидрология, № 4, с. 3–12,

3. Еланский Н.Ф., 1975. Исследование озона со спутников и некоторые вопросы его распределения в атмосфере//Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, МГУ, 120 с.

4. Березин В.М., Н.Ф. Еланский, 1977. Оценка меридионального переноса озона в атмосфере//Вестник МГУ сер. «Физика, астрономия», Т. 10, № 5, с. 135–138.

5. Еланский Н.Ф., 1975. О механизме воздействия струйного течения на озонный слой//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 11, № 9, с. 916–925.

6. Crutzen, P.J., 1970. The Influence of Nitrogen Oxides on the Atmospheric Ozone Content // QJRMS, V. 96. pp. 320–325.

7. Еланский Н.Ф., Ю.Л. Трутце, 1979. Некоторые особенности распределения общего содержания озона и NO_2 в атмосфере по наблюдениям с самолёта//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 15, № 1, с. 119–121.

8. Еланский Н.Ф., 1982. О некоторых особенностях вертикального распределения озона в атмосфере//В кн. «Рабочее совещание по исследованию атмосферного озона» (Тбилиси, 23–27 ноября 1981), Тбилиси, Мецниуреба, с. 232–237.

9. Еланский Н.Ф., Ю.В. Глушенко, А.С. Елохов, 1986. О широтном распределении в атмосфере общего содержания NO_2 по наблюдениям с самолёта//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 22, № 7, с. 770–774.

10. Груздев А.Н., Н.Ф. Еланский, 1984. Наблюдения озона в области горных подветренных волн//Изв. АН СССР, ФАО, № 8, с. 705–714.

11. Golitsyn G.S., A.N. Gruzdev, N.F. Elansky, N.N. Perzev, N.N. Shefov, 1986. Studies of structure of orographic lee waves. In: Proc. of International Symp. of the Qinghai-Xizang Plateau and mountain meteorology, March 20–24, 1984, Beijing. China Science press., Beijing, pp. 854–864.

12. Елохов А.С., А.Н. Груздев, Н.Ф. Еланский, 1988. Вариации общего содержания NO_2 над Приполярным Уралом по наблюдениям с самолёта.//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 24, № 7, с. 687–694.

13. Еланский Н.Ф., А.Н. Груздев, Ю.Л. Трутце, 1983. Оценка воздействия внутренних гравитационных волн на содержание озона и взаимодействующих с ним примесей в стратосфере//В кн. «Атмосферный озон» М.: «Наука», с. 18–27.

14. Груздев А.Н., Н.Ф. Еланский, 1984. Оценка воздействия горных подветренных волн на содержание малых газовых примесей в тропосфере//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 20, № 7, с. 558–565.

15. Еланский Н.Ф., В.Н. Кожевников, Г.И. Кузнецов, Б.И. Волков, 2003. Влияние орографических возмущений на перераспределение озона в атмосфере при обтекании антарктического полуострова//Известия РАН. Физика атмосферы и океана, Т. 39, № 1, с. 105–120.

16. Кожевников В.Н., Еланский Н.Ф., Моисеенко К.Б., 2017. Вариации содержания озона и двуокси азота в поле орографических волн над Полярным Уралом//ДАН. 475. № 6. С. 691–696. DOI: 10.7868/S0869565217240197

17. Гречко Г.М., Н.Ф. Еланский, С.А. Савченко, Ю.Л. Терехин, 1983. О возможности визуального контроля состояния озонного слоя с орбитальной станции//ДАН СССР, Т. 271, № 1, с. 76–79.
18. Еланский Н.Ф., 1989. Об эффективности использования озона в качестве атмосферного трассера.//В кн. Атмосферный озон, Л.: Гидрометеодиздат, с. 47–58.
19. Elansky N.F., 1989. Investigation of mesoscale dynamics processes over mountain region by deformation of ozone field//In: "Ozone in the atmosphere". Ed. by A.D. Vojkov and P.Fabian A.DEEPAC Publ., Hampton, Virginia USA, pp. 494–497.
20. Еланский Н.Ф., А.Я. Арабов, А.С. Елохов, О.В. Макаров, В.В. Савастюк, И.А. Сеник, 1995. Наблюдения малых атмосферных примесей и УФ-радиации на Высокогорной научной станции Кисловодск.//Физика атмосферы и океана, Т. 31, № 1, с. 10–19.
21. Еланский Н.Ф., И.А. Сеник, 1995. Измерения приземной концентрации озона на высокогорной научной станции Кисловодск: сезонные и суточные вариации//Физика атмосферы и океана, Т. 31, № 2, с. 251–259.
22. Еланский Н.Ф., И.А. Сеник, А.Х. Хргиан, 1988. Вариации общего содержания озона в области горных подветренных волн//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 24, № 9, с. 959–966.
23. McElroy C.T., A.S. Elokhov, N.F. Elansky, H. Frank, P. Johnston, J.B. Ker, 1994. Visible light nitrogen dioxide spectrophotometer intercomparison: MT. KOBAU, British Columbia July 28 to August 10, 1991//In: "Ozone in the Troposphere and Stratosphere. NASA Conf. Publ, № 3266, pp. 663–666.
24. McElroy C.T., A. Elokhov, N. Elansky, H. Frank, P. Johnston, J.B. Kerr, 1997. Visible light nitrogen dioxide spectrophotometer intercomparison (Mt. Kobau, Canada, August 1991). WMO Global ozone research and monitoring project reports, Geneve, No. 28, 71 p.
25. Еланский Н.Ф., 2008. Экологический мониторинг: система валидации для наблюдений космическими средствами взаимодействия наземных экосистем и атмосферы//Инженерная экология, № 4, с. 4–23.
26. Арабов А.Я., А.Н. Боровский, Н.Ф. Еланский, А.С. Елохов, И.А. Сеник, В.В. Савиных, 2012. Двуокись азота в атмосфере над Северным Кавказом: тридцать лет наблюдений // ДАН. Т. 446. № 3. с. 318–324.
27. Savinykh V.V., Elansky N.F., Gruzdev A.N., 2021. Interannual variations and long-term trends in total ozone over the North Caucasus. Atmospheric Environment. 251 (2021) 118252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118252>
28. Еланский Н.Ф., Ю.Л. Трутце, Е.А. Устинов, 1980. Потоки ультрафиолетовой радиации в нижней атмосфере//Деп. ВИНТИ № 5168-80 Деп., ФАО, 23 с.
29. Груздев А.Н., Н.Ф. Еланский, 1982. Изменение содержания газовых примесей в стратосфере во время солнечного затмения.// Изв. АН СССР, ФАО, № 5, с. 541–544.

30. Еланский Н.Ф., Ю.В. Глущенко, А.Н. Груздев, А.С. Елохов, 1982. Измерения с самолёта содержания озона в атмосфере во время солнечного затмения 31 июля 1981 г.// Изв. АН СССР, ФАО, Т. 19, № 2, с. 206–209.

31. Elansky N.F., A.S. Elokho, 1994. Variation of stratospheric NO₂ during the solar eclipse. – In: "Ozone in the Troposphere and Stratosphere". NASA Conf. Publ. № 3266, pp. 699–702.

32. Бурдаков В.П., Н.Ф. Еланский, В.М. Филин, 1990. Влияние запусков ракет «Шаттл» и «Энергия» на озонный слой Земли//Вестник АН СССР, № 12, с. 72–81.

33. Deminov I.G., N.F. Elansky, Yu.E. Ozolin, B.K. Petukhov, 1992. Estimation of the influence of the regular rockets "Shuttle" and "Energia" launching on the ozone layer and the climate of the Earth//Proceedings of the Institute of Atmospheric Physics, Moscow, № 1, 110 p.

34. Еланский Н.Ф., Г.М. Гречко, С.А. Савченко, 1982. Распределение озона в атмосфере по данным визуальных наблюдений со станции «Салют-6» сумеречного ореола Земли//Препринт ИФА АН СССР, 24 с.

35. Гречко Г.М., А.С. Гурвич, Н.Ф. Еланский, В. Кан, М.Е. Плоткин, С.А. Ситнов, 1988. Фотографические наблюдения вертикального распределения озона в стратосфере с орбитальной станции «Салют». ДАН СССР, Т. 301, № 2, с. 306–309.

36. Grechko G.M., N.F. Elansky, M.E. Plotkin, O.V. Postylyakov, 1991. The ozone and aerosol fine structure experiment: observing the fine structure of ozone and aerosol distribution in the atmosphere from the "Salyut-7" orbiter. 1. Introduction and the occultation experiment // J.Geoph.Res., V. 96, N D10, pp. 18647–18653.

37. Elansky N.F., M.E. Plotkin, O.V. Postylyakov, S.A. Ukhinov, 1991. The ozone and aerosol fine structure experiment: observing the fine structure of ozone and aerosol distribution in the atmosphere from the "Salyut-7" orbiter. 2. Formation of the Earth's twilight limb coloration and radiance: Numeric calculations // J.Geoph.Res., V. 96, N D10, pp. 18653–18660.

38. Elansky N.F., G.M. Grechko, M.E. Plotkin, O.V. Postylyakov, 1991. The ozone and aerosol fine structure experiment: observing the fine structure of ozone and aerosol distribution in the atmosphere from the "Salyut-7" orbiter: 3. Experimental Results // J.Geoph.Res., V. 96, N D10, pp. 18661–18670.

39. Crutzen P.J. 1969. Determination of parameters appearing in the "Dry" and "Wet" photochemical theories for ozone in the stratosphere//Tellus. V. 21.P. 368–388

40. Еланский Н.Ф., А.С. Елохов, Е.А. Кадышевич, О.В. Макаров, С.А. Ситнов, 1988. О связи поляризации рассеянного в сумеречной атмосфере излучения с вертикальным распределением аэрозоля. Изв. АН СССР, ФАО, Т. 24, № 10, с. 1041–1048.

41. Еланский Н.Ф., Е.А. Кадышевич, В.В. Савастюк, 1993. Поляризация сумеречного неба: эксперимент и численное моделирование//Физика атмосферы и океана, Т. 29, № 4, с. 515–524

42. Еланский Н.Ф., Ю.Л. Терехин, 1982. Применение методов регуляризации к решению восстановления вертикального распределения озона по наблюдению эффекта обращения//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 18, № 9, с. 944–952.

43. Н.Ф.Еланский, А.С. Елохов, Е.А. Кадышевич, С.А. Ситнов, 1987. О влиянии вулканических выбросов в стратосферу на поляризацию рассеянного света в сумеречной атмосфере//Изв. АН СССР, ФАО, Т. 23, № 3, с. 256–264.

44. Еланский Н.Ф., И.В. Митин, О.В. Постыляков. 1996. Новый подход к наблюдениям вертикального распределения озона методом обращения на сети озонметрических станций//Доклады Академии Наук, т. 347, № 4, с. 539–543.

45. Elansky N.F., O.V. Postylyakov, I.V. Mitin, A.F. Bais, C.S. Zerefos. 1996. The extended Umkehr method for retrieving ozone profiles from Brewer observations//Atmospheric Ozone. XVIII Quadrennial Ozone Symposium (L'Aquila, Italy 12–21 September 1996). 119–122

46. Еланский Н.Ф., А.Я. Арабов, Д.И. Ольшанский, Л. Вайсфлог, М.Манц, П. Попп, Г. Шуурманн, Э. Путц, 2000. Окисление летучих органических соединений и образование трихлоруксусной кислоты в атмосфере над Европейской территорией России//ДАН. Т. 371, № 1, с. 109–113.

47. Weissflog L., A. Pfennigsdorff, Guilermo Martinez-Pastur, Enrique Puliafito, Dante Figueroa, N. Elansky, Vyasheslav Nikonov, E. Putz, G. Krüger, Klaus Keller, 2001. Trichloroacetic acid in the vegetation of polluted and remote areas of both hemispheres – Part I. Its formation, uptake and geographical distribution//Atmospheric Environment., V. 35, N 26. pp. 4511–4521.

48. Weissflog L., N. Elansky, E. Putz, G. Krueger, Ch. A. Lange, L. Lisitzyna and A. Pfennigsdorff. 2004. Trichloroacetic acid in the vegetation of polluted and remote areas of both Hemispheres – Part II: salt lakes as novel sources of natural chlorohydrocarbons//Atmospheric Environment. V. 38, N 25. pp. 4197–4204.

49. Еланский Н.Ф., 2004. Спасет ли Калмыкию потепление климата?// Наука в России. № 2. с. 43–48. (Изд-во Российская Академия Наук).

50. Weissflog L., Ch.A. Lange, A. Pfennigsdorff, K. Kotte, N. Elansky, L. Lisitzyna, E. Putz, G. Krueger. 2005. Sediments of Salt as a New Source of Volative Highly Chlorinated C1/C2 Hydrocarbons//Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. L014001, doi:10.1029/2004GL 02807.

51. Лисицына Л.В., Н.Ф. Еланский, 2008. Природные пестициды. Сборник научно-популярных статей – победителей конкурса РФФИ 2007 года// Москва. Октопус – Природа. № 11. с. 250–254.

52. Вайсфлог Л., Н.Ф. Еланский, К. Котте, Ф. Кеплер, А. Пфеннингсдорф, К. Ланге, Э. Путц, Л.В. Лисицына, 2009. О возможной роли галогенсодержащих газов в изменении состояния атмосферы и природной среды в поздний пермский период//Доклады академии наук. Т. 424. № 6. с. 818–823.

53. Еланский Н.Ф., Звягинцев А.М., Тарасова О.А., 2003. Исследования тропосферного озона в Европе и России// «Метеорология и гидрология», №1, с. 125–128.

54. Еланский Н.Ф., И.В. Митин, О.В. Постыляков, 1999. Исследование предельных возможностей повышения точности измерения вертикального распределения озона с помощью спектрофотометра Брюера//Известия АН. ФАО. Т. 35, № 1, с. 73–85.

55. Еланский Н.Ф., Б.М. Копров, Д.Ю. Соколов, Н.С. Тиме, 1995. Турбулентный поток озона над степью//Физика атмосферы и океана, Т. 31, № 1, с. 109–114.

56. Еланский Н.Ф., Т.А. Маркова, 1995. Концентрация озона в приводном слое атмосферы над Атлантическим океаном и морем Уэдделла//Физика атмосферы и океана, Т. 31, № 1, с. 92–103.

57. Еланский Н.Ф., 2002. Примеси в атмосфере континентальной России//Природа, № 2, с. 32–43.

58. Еланский Н.Ф., 2002. Развитие в России сети наблюдений двуокиси азота в атмосфере//Известия РАН. Физика атмосферы и океана, Т 38, № 2, с. 282–284.

59. Еланский Н.Ф., 2004. Российские исследования атмосферного озона в 1999–2002 гг//Известия РАН. Физика атмосферы и океана, Т 40, № 4, с. 587–596.

60. Еланский Н.Ф., 2004. Мониторинг атмосферы: вклад России//Наука в России. С. 20–26.

61. Передвижная обсерватория «ТРОЙКА» и наблюдения состава атмосферы над Россией. Брошюра. 2006. Ред. Н.Ф. Еланский. Москва. ИФА РАН. 44 с.

62. Еланский Н.Ф., И.Б. Беликов, Е.В. Березина, К.А.М. Бренникмайер, Н.Н. Букликова, Л. Вайсфлог, Е. Вартайнен, Г.С. Голицын, Г.И. Горчаков, И.Г. Гранберг, А.М. Грисенко, Н.Ф. Еланский, С.Н. Еланский, А.С. Елохов, К.В. Жерников, А.И. Игаев, А.А. Козлова, В.М. Копейкин, П. Крутцен, С. Куокка, О.В. Лаврова, Л.В. Лисицына, К.Б. Моисеенко, Е. Оберландер, Ю.И. Обвинцев, Н.В. Панкратова, О.В. Постыляков, Э. Путц, П.А. Ромашкин, А.Н. Сафронов, А.И. Скороход, О.А. Тарасова, Дж. С. Турнбулл, Д.Ф. Хёрст, Р. Хользингер, К.П. Шенфельд, Р.А. Шумский, Дж. В. Элкинс, 2009. Состав атмосферы над Северной Евразией: эксперименты TROICA//МНТЦ, Москва, Издательство «Агроспас», 81 с.

63. Еланский Н.Ф., 1999. Международные конвенции по атмосфере и климату и интересы России//Природа, № 3, с. 3–11.

64. Hurst D.F., P.A. Romashkin, J.W. Elkins, E.A. Oberlander, N.F. Elansky, I.V. Belikov, I.G. Granberg, G.S. Golitsyn, A.M. Grisenko, C.A.M. Brenninkmeijer, and P.J. Crutzen. 2004. Emissions of ozone-depleting substances in Russia during 2001// J. Geoph. Res. Vol. 109, P. D14303, doi: 10.1029/2004JD004633.

65. Crutzen P.J., N.F. Elansky, M. Hahn, G.S. Golitsyn, C.A.M. Brenninkmeijer, D. Scharffe, I.B. Belikov, M. Maiss, P. Bergamaschi, T. Rockmann, A.M. Grisenko and V.V. Sevostyanov, 1998. Trace gas measurements between Moscow and Vladivostok using the Trans-Siberian railroad // *J. Atm. Chemistry*, V 29, No 2, pp. 179–194.

66. Еланский Н.Ф., А.Н. Невраев, 1999. Высоковольтные линии электропередач как возможный источник озона в атмосфере // *ДАН*, Т. 365, № 4, с. 533–536.

67. Еланский Н.Ф., Г.С. Голицын, Т.С. Власенко, А.А. Волох, 2000. Летучие органические соединения в приземном воздухе по наблюдениям вдоль Транссибирской железнодорожной магистрали // *Докл. АН*, Т. 373, № 6, с. 816–821.

68. Elansky N.F., T.A. Markova, and I.B. Belikov, and E.A. Oberlander, 2001. Transcontinental Observations of Surface Ozone Concentration in the TROICA Experiments: 1. Space and Time Variability // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, V. 37, Suppl. 1, pp. S24–S38.

69. Shakina N.P., A.R. Ivanova, N.F. Elansky, and T.A. Markova, 2001. Transcontinental Observations of Surface Ozone Concentration in the TROICA Experiments: 2. The Effect of the Stratosphere--Troposphere Exchange // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, V. 37, Suppl. 1, pp. S39–S48.

70. Elansky N.F., L.V. Panin, and I.B. Belikov, 2001. Influence of High-Voltage Transmission Lines on Surface Ozone Concentration // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, V. 37, Suppl. 1, pp. S92–S101.

71. Oberlander E.A., C.A.M. Brenninkmeijer, P.J. Crutzen, N.F. Elansky, G.S. Golitsyn, I.G. Granberg, D.H. Scharffe, R. Hofmann, I.B. Belikov, H.G. Paretzke, and P.F.J. van Velthoven, 2002. Trace gas measurements along the Trans-Siberian railroad: the TROICA 5 expedition // *J. Geophys. Res.*, V. 107, No D14, 4206. doi: 10.1029/2001JD000953.

72. Еланский Н.Ф., К.Б. Моисеенко, Н.В. Панкратова. 2005. Фотохимическая генерация озона в шлейфах антропогенных выбросов над Хабаровским краем // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2005. Т. 41. № 4. С. 511–519.

73. Postlyakov O.V., I.B. Belikov, N.F. Elansky, A.S. Elokhov. 2006. Observations of the ozone and nitrogen dioxide profiles in the TROICA-4 experiment // *Advances in Space Research*. 2006. V. 37. P. 2231–2237.

74. Tarasova O.A., C.A.M. Brenninkmeijer, S.S. Assonov, N.F. Elansky, T. Röckmann, M. A. Sofie, 2007. Atmospheric CO along the Trans-Siberian Railroad and River Ob: Source Identification using Isotope Analysis // *J. Atmospheric Chemistry*. V.57. No 2. P. 135–152.

75. Elansky N.F., 2007. Observations of the atmospheric composition over Russia using a mobile laboratory: the TROICA experiments // *International Global Atmospheric Chemistry. Newsletter*. № 37. P. 31–36.

76. Turnbull J. C., J. B. Miller, S. J. Lehman, D. Hurst, P. P. Tans, J. Southon, S. Montzka, J. Elkins, D. J. Mondeel, P. A. Romashkin, N. Elansky, and A. Skorokhod, 2009. Spatial distribution of $\Delta^{14}\text{CO}_2$ across Eurasia: measurements from the TROICA-8 expedition//Atmos. Chem. Phys. V. 9. No 1. P. 175–187.

77. Tarasova O.A., Sander Houweling, Nikolai Elansky, Carl A.M. Brenninkmeijer, 2009. Application of stable isotope analysis for improved understanding of the methane budget: comparison of TROICA measurements with TM3 model simulations//J Atmos. Chem., V. 63. No 1. P. 49–71.

78. Тимковский И.И., Еланский Н.Ф., Скороход А. И., Шумский Р.А., 2010. «Исследование биогенных летучих органических соединений над территорией России по данным передвижной обсерватории ТРОЙКА» // Известия РАН, Физика атмосферы и океана. Т. 46. № 3. 347–356.

79. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова, И.И. Мохов, А.А. Ракин. 2012. Структура острова тепла над городами России по наблюдениям с передвижной лаборатории //ДАН, Т. 443. № 3. С. 366–371.

80. Engvall Stjernberg A.-C., A. Skorokhod, J.-D. Paris, N. Elansky, P. Nédélec, and A. Stohl, 2012. Low concentrations of near-surface ozone in Siberia. Tellus B 64, 11607, DOI: 10.3402/tellusb.v64i0.11607

81. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова, А.А. Ракин, А.И. Скороход, 2014. Антропогенные возмущения состояния атмосферы в Московском регионе// ДАН. Т. 454. № 4. 456–460.

82. Еланский Н.Ф., Г.С. Голицын, П.Й. Крутцен, И.Б. Беликов, К.А.М. Бреннинкмайер, А.И.Скороход, 2021. Наблюдения состава атмосферы над Россией: эксперименты TROICA. //Известия РАН. Физика атмосферы и океана. Т.57 . № 1 . с.79–98. DOI: 10.31857/S0002351521010041

83. Еланский Н.Ф., 2012. Исследования атмосферного озона в России в 2007-2010 гг.// Известия РАН. Физика атмосферы и океана. Т. 48, №. 3. С. 314–333.

84. Еланский Н.Ф., 2016. Российские исследования атмосферного озона в 2011–2014 гг // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. Т 52. № 2. С. 150–166. DOI: 10.7868/S0002351516020036.

85. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова, 2014. Газовые примеси в атмосфере российских городов по наблюдениям с передвижной лаборатории (эксперименты TROICA). Доклады академии наук. Т. 459. № 5. С. 629–634. DOI: 10.7868/S0869565214350163.

86. Скороход А.И., Н.Ф. Еланский, А.Н. Сафронов, И.Д. Еремина, Н.В. Панкратова, Н.Е. Чубарова, 2016. Влияние извержения вулкана Эйяфьядлайёкюдь в апреле 2010 на состав атмосферы в Москве // «Вулканология и сейсмология», № 4. С. 50–62. DOI: 10.7868/S0203030616040052.

87. Elansky N., 2014. Air quality and CO emissions in the Moscow megacity // Urban Climate. V. 8. P. 42–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.01.0072212-0955/> 2014

88. Elansky N., 2014. Air quality and CO emissions in the Moscow megacity // *Urban Climate*. 2014. V. 8. P. 42–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.01.0072212-0955/>_2014.

89. Elansky N.F., A.V. Shilkin, N.A. Ponomarev, E.G. Semutnikova, P.V. Zakharova, 2020. Weekly patterns and weekend effects of air pollution in the Moscow megacity. *Atmospheric Environment*. V. 224. 117303.

90. Ponomarev N., Yushkov V. and Elansky N., 2021. Air Pollution in Moscow Megacity: Data Fusion of the Chemical Transport Model and Observational Network. *Atmosphere*, 12, 374.

Наблюдения состава атмосферы над Россией: эксперименты TROICA

Н.Ф. Еланский¹, Г.С. Голицын¹, П.Й. Крутцен², И.Б. Беликов¹,
К.А.М. Бренинмайер², А.И.Скорород¹

¹ Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Москва, 109017, Пыжевский пер. 3

² Институт химии Макса Планка, Германия, Майнц

Е-mail: n.f.elansky@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2020

Аннотация: В статье подводятся итоги проведения уникальных экспериментов по наблюдениям состава и состояния атмосферы над Россией (эксперименты TROICA). В работах участвовали учёные и техники из разных стран. Основной частью экспериментов являлось проведение измерений содержания газовых примесей и аэрозолей в атмосфере, ее метеорологических и радиационных характеристик на передвижной лаборатории, которая была специально сконструирована и построена для проведения трансконтинентальных наблюдений на сети электрифицированных железных дорог России. В ходе экспериментов TROICA был собран большой объём информации, который продолжает анализироваться. В статье обсуждаются опубликованные ранее наиболее важные результаты и новые, полученные в последнее время, что позволяет сформировать целостную картину пространственного распределения и временной изменчивости состава атмосферы над обширной территорией Северной Евразии.

Ключевые слова: TROICA, трансконтинентальные наблюдения состава атмосферы, загрязнение воздуха, дальний перенос, газовые примеси, аэрозоли, летучие органические соединения (ЛОС), озонразрушающие вещества (ОРВ), эмиссии, Северная Евразия

1. Введение

В последние несколько десятилетий загрязнение окружающей среды превратилось в глобальную экологическую проблему. Величайшие научные открытия, уникальные технологии и инженерные проекты индустриальной эры определили, с одной стороны, новое качество жизни человека, а с другой стороны, поставили её под угрозу существования из-за достигнутого критического уровня загрязнения окружающей среды.

Одной из наиболее серьёзных проблем является загрязнение атмосферы. Как следствие, ухудшается качество воздуха (особенно в крупных городах), изменяется радиационный режим и климат Земли. Экономический рост в мире сопровождается увеличением выбросов в атмосферу парниковых газов, химически активных и токсичных соединений, стойких органических загрязнителей и их мельчайших частиц – аэрозолей. К сожалению, начавшееся в мире в 90-годы бурное развитие исследований в области химии атмосферы и организация глобальной системы мониторинга состава атмосферы под эгидой Всемирной метеорологической организации практически не затронуло Россию [1–3]. Более того, заметно ухудшилось состояние действующих с 60-х годов станций мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в городах, уменьшилось количество станций, выполнявших наблюдения по Программе трансграничного переноса загрязнений, отложено участие России в программе глобального мониторинга атмосферы (GAW WMO). В это сложное для страны время П.И. Крутцен – Нобелевский лауреат по химии, директор Института химии атмосферы Макса Планка (MPIAC), и Г.С. Голицын – директор Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН инициировали и поддержали средствами Институтами проведение в ноябре-декабре 1995 г. международного эксперимента по наблюдению состава и состояния атмосферы над территорией России на передвижной железнодорожной лаборатории по маршруту Москва-Хабаровск-Москва. ВНИИ железнодорожного транспорта Министерства путей сообщения РФ (ВНИИЖТ) предоставил вагон-лабораторию и обеспечил его движение по Транссибирской магистрали. Экспедиция в составе сотрудников ИФА им. А.М. Обухова РАН Н.Ф. Еланского, А.С. Елохова, И.Б. Беликова и Б.С. Денисова, проведённая в ноябре-декабре 1995 г. в сложных условиях (морозы до -35°), показала, что наблюдения на передвижной лаборатории, расположенной непосредственно за электровозом, передвигающейся по электрифицированной железной дороге, дают достоверные данные о химическом составе и термодинамическом состоянии как загрязнённой, так и фоновой атмосферы [4].

Впоследствии, подобные эксперименты с участием иностранных учёных проводились ежегодно до 2001 г. на более комфортабельном вагоне-лаборатории [5,6]. По предложению П.И. Крутцена они получили название Transcontinental Observations Into the Chemistry of the Atmosphere (TROICA). Благодаря активному участию в работе сотрудников MPIAC, существенно увеличилось количество измеряемых газовых примесей и начались измерения изотопного состава CO и CH₄. Сотрудничество с Научно-исследовательским физико-химическим институтом имени Л.Я. Карпова (НИФХИ) расширило возможности аэрозольных исследований. Позднее к работам подключились специалисты из лаборатории исследований земной системы (ESRL NOAA), Университета Хельсинки (UH), Финского метеорологического института (FMI).



Рис. 1. Передвижная лаборатория TROICA в полном составе (из 2 вагонов) (вверху). Внутренний вид вагона-обсерватории с автоматизированным комплексом для измерения состава атмосферы (внизу)

В 2003 г. на Торжокском вагоностроительном заводе по разработанной с участием ИФА им. А.М. Обухова РАН и ВНИИЖТ технической документации была построена специализированная передвижная лаборатория (рис. 1). Она состояла из двух вагонов: один из них был предназначен для непрерывных измерений концентрации газовых примесей и аэрозолей, радиационных и метеорологических параметров, дистанционного зондирования атмосферы, второй – являлся лабораторией для контроля радиоактивного загрязнения, химического анализа проб воздуха, воды, почвы, растительности и обеспечения работ в экстремальных экологических ситуациях. Во втором вагоне также размещался специально оборудованный автомобиль для отбора проб и проведения измерений вдали от железной дороги [7].

С 1995 по 2010 гг. было проведено 15 экспериментов TROICA с участием учёных из российских и зарубежных научных центров (табл. 1). Большая часть наблюдений на передвижной лаборатории выполнена вдоль Транссиба (рис.2). Несколько меридиональных разрезов сделано по маршруту Москва-Мурманск-Кисловодск (или Сочи)-Москва. В рамках эксперимента TROICA-6 в апреле-мае 2000 г. комплексные исследования состояния ре-

гиональной атмосферы с участием вагона-лаборатории и автомобильной лаборатории проводились на Северном Кавказе. При этом одновременно в районе г. Кисловодска на разных высотных уровнях в переходный период от зимы к лету велись стационарные измерения газовых примесей и аэрозоля. В подобный переходный период (на Севере – в мае-июне) исследования региональной атмосферы были проведены на Кольском полуострове. В октябре 2006 г. сделан 3-х кратный объезд по электрифицированной областной окружной железной дороге вокруг Москвы (средний радиус ~ 70 км) и двукратное пересечение города через его центр (TROICA-10). В ходе эксперимента TROICA-5 были проведены измерения с корабля, прошедшего 2000 км от Новосибирска вниз по реке Оби в район интенсивной добычи нефти и газа [7–8].

Табл. 1. Расписание и маршруты экспериментов TROICA (1995–2010 гг.)

Экспедиция	Период работы	Маршрут
TROICA-1	1995 17,11 – 2,12	Н.Новгород – Хабаровск – Москва
TROICA-2	1996 26,07 – 13,08	Н.Новгород – Владивосток – Москва
		Н.Новгород – Хабаровск – Москва
TROICA-3	1997 1,04 – 14,04	Н.Новгород – Хабаровск
TROICA-4	1998 17,02 – 7,03	Н.Новгород
		Н.Новгород – Хабаровск – Москва
TROICA-5	1999 26,06 – 13,07	Москва – Мурманск – Кисловодск
TROICA-6	2000 6,04 – 25,06	Мурманск – Москва
		Москва – Хабаровск – Москва
TROICA-7	2001 27,06 – 10,07	Москва – Хабаровск – Москва
TROICA-8	2004 19,03 – 1,04	Москва – Владивосток – Москва
TROICA-9	2005 04,10 – 18,10	Объезд вокруг Москвы
TROICA-10	2006 04,10 – 7,10	Москва – Владивосток – Москва
TROICA-11	2007 22,07 – 5,08	Москва – Владивосток – Москва
TROICA-12	2008 21,07 – 4,08	Москва – Владивосток – Москва
TROICA-13	2009 9,10 – 23,10	Москва – Мурманск – Адлер
TROICA-14	2010 26,05 – 24,06	Мурманск – Москва
		Москва – Н.Новгород
TROICA-15	2010 7,12 – 10,12	С.-Петербург – Н.Новгород – Москва

В настоящей статье опубликованные ранее наиболее важные результаты дополнены новыми, полученными в последнее время, что позволяет сформировать целостную картину состояния атмосферы над обширной территорией Северной Евразии.

2. Измерительный комплекс и качество данных

В течение первых четырёх лет действующий на вагоне-лаборатории измерительный комплекс постепенно модернизировался. В основном его формирование было завершено к 1999 г. (TROICA-5), и позднее он только дополнялся отдельными измерительными приборами [5]. В состав штатного оборудования входили следующие приборы и устройства:

- приборы для непрерывных измерений приземной концентрации O_3 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 , суммы неметановых углеводородов (NMHC), ^{222}Rn , концентрации и микрофизических свойств аэрозоля (включая сажевый и биологический аэрозоль); вертикального профиля температуры (0–600 м), потоков солнечной УФ, В и ИК-радиации, метеорологических параметров;

- приборы для дистанционных измерений общего содержания и вертикальных профилей O_3 и NO_2 , выбросов NO_2 промышленными предприятиями на удалении до 8 км;

- устройства для отбора проб воздуха, аэрозолей, почвы и растительности;

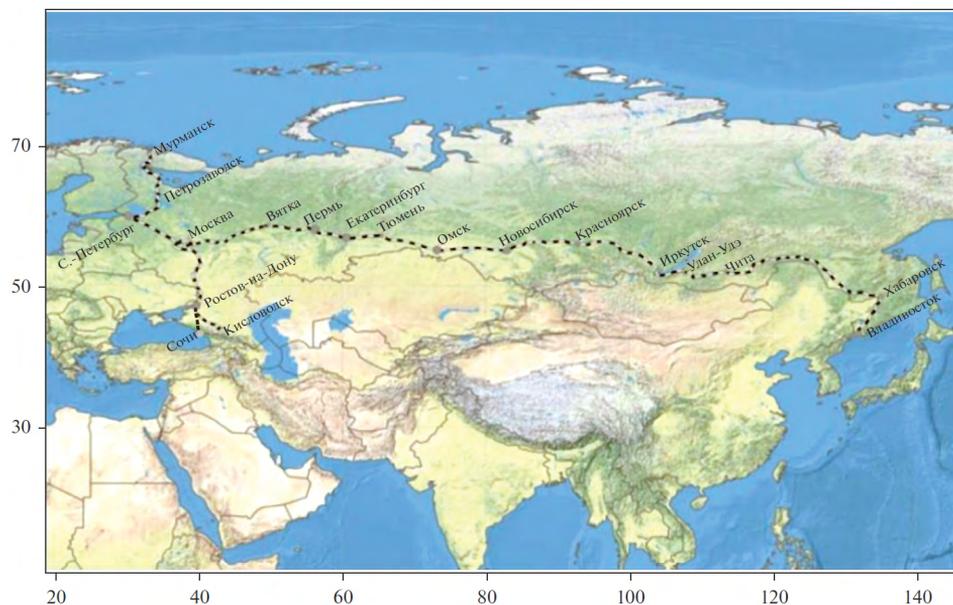


Рис. 2. Схема маршрутов экспедиций TROICA

– приборы для 3-х-мерной навигации, управления измерительным комплексом, сбора данных и передачи их в реальном времени в центр данных, видеорегистрации состояния окружающей местности и условий наблюдений.

В каждой экспедиции использовались уникальные приборы, принадлежащие нашим коллегам из других организаций: многоканальный газовый хроматограф для измерения содержания озоноразрушающих и парниковых газов (ESRL NOAA, США), протонный масс-спектрометр для измерения летучих органических соединений (MPIAC), ионный хроматограф, измерители подвижности ионов и другие аэрозольные приборы (UH, FMI) и многие другие. Все данные наблюдений и навигационные параметры были собраны в базе данных. В этой базе содержится информация о всех объектах и условиях наблюдений, которые практически непрерывно в течение всех маршрутов заносились операторами в электронный дневник. В ней также хранятся изображения окружающей местности, которые записывались каждые 5 секунд с видеокамер, расположенных по обеим сторонам вагона-лаборатории.

Для облегчения работы с большими объёмами данных был создан специальный интерфейс базы данных. Он позволял по соотношению концентраций различных примесей и метеоданным выделять участки маршрута, проходящие по загрязнённой городской или промышленной территории, сельской местности и в чистых фоновых условиях. Проведённые детальные исследования качества данных [9,10] показали незначительное влияние собственного электровоза и изменения скорости движения, а также малое влияние встречных поездов на результаты измерений, которое легко исключалось с помощью специально разработанных процедур.

Поскольку большинство измерений проводились с частотой 10 с., то наблюдения на передвижной лаборатории позволяют выявлять особенности состава и состояния атмосферы различных масштабов: от континентальных до нескольких десятков метров.

3. Распределение примесей над континентом

3.1. Озон

Измерениям приземной концентрации озона уделялось особое внимание. Измерения проводились одновременно двумя приборами во всех 15-ти экспедициях, на стационарных наблюдательных пунктах и в полевых условиях. Большой объём высококачественных данных позволил выявить неизвестные ранее особенности пространственной и временной изменчивости O_3 над континентом. Подробные результаты этих исследований представлены в [11–15] и некоторых других публикациях.

Концентрация O_3 между Москвой и Владивостоком, осреднённая по всем данным и по данным, полученным в незагрязнённых условиях, ниже, чем на фоновых станциях Европы, но несколько выше, чем на фоновой сибир-

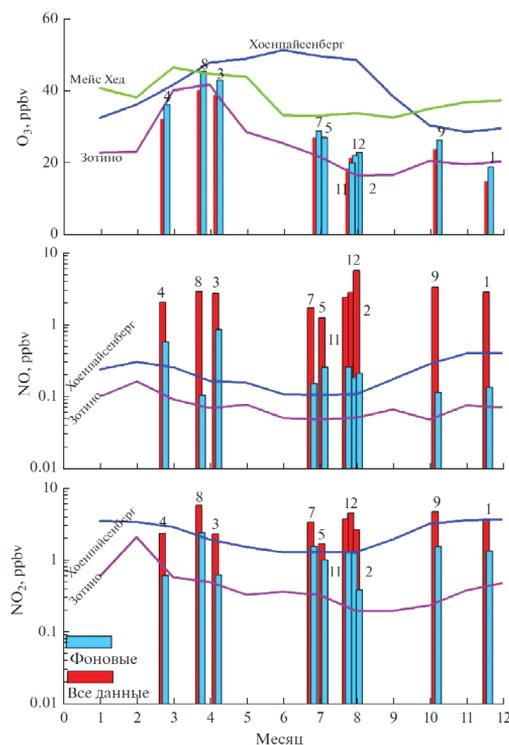


Рис. 3. Средние концентрации O_3 , NO и NO_2 (цифрами обозначены номера экспедиций TROICA) в сравнении с содержанием этих газовых примесей на станциях Хоенпайсенберг, Мейс Хед и Зотино, рассчитанные по всем данным и для незагрязненных (фоновых) условий

ской станции Зотино ($60,75^\circ$ с.ш. $89,35^\circ$ в.д.), расположенной в удалённой местности значительно севернее Транссиба (рис. 3). В холодный период года распределение O_3 вдоль всего маршрута близко к однородному. В тёплый период отмечается рост его концентрации к востоку. Временные вариации O_3 определяются адвекцией чистого воздуха из Арктики и температурными инверсиями, которые в центре континента особенно частые и интенсивные. Были проведены специальные исследования такой Сибирской аномалии озона с самолёта-лаборатории Як-40 и продолжительные наблюдения озона и его предшественников на высотной (301 м) мачте на станции Зотино [16]. Они показали, что бореальные леса Сибири являются стоком для тропосферного озона. Этот результат подтверждён численным моделированием состояния атмосферы над Северной Евразией с помощью лагранжевой модели

FLEXPART. Заметное воздействие на поле O_3 оказывают фотохимические процессы в загрязнённом воздухе и в шлейфах лесных и степных пожаров, а также стратосферные вторжения. Совокупным действием этих факторов объясняется увеличение концентрации озона при пересечении континента с Запада на восток [8,14].

В экспериментах TROICA проводились измерения вертикальных профилей O_3 и NO_2 до высоты 40–50 км над регионами, не охваченными стационарной глобальной сетью атмосферного мониторинга. Профили O_3 и NO_2 рассчитывались по спектрам поглощения рассеянного в зените солнечного излучения, которые измерялись непрерывно по мере движения вагона-лаборатории. Вычислительный алгоритм основывался на разработанной в ИФА модели MCC++ [17, 18]. Полученные данные использовались для валидации результатов зондирования состава атмосферы с космических аппаратов OMI, SCIAMACH, GOMOS, GOME II.

3.2. Оксиды азота

Средние по экспедициям концентрации NO и NO₂ приведены на рис. 3. В незагрязнённых условиях летом они примерно совпадают с концентрациями на высокогорной фоновой европейской станции Хоэнпайсенберг, осенью и зимой намного ниже. При осреднении по всем данным, включая полученные в городах и их шлейфах, содержание примесей в приземном воздухе возрастает, особенно значительно для NO. Характерной особенностью распределения NO и NO₂ вдоль Транссиба является наличие многочисленных, локализованных по пространству пиков их концентрации, которые вызваны эмиссиями от антропогенных источников [13,19]. Наиболее протяжённые области повышенного содержания NO и NO₂ наблюдаются при движении лаборатории вдоль шлейфов загрязнённого воздуха от городов. Протяженность таких шлейфов в среднем составляет несколько десятков километров. В зимних условиях в устойчивом или нейтральном пограничном слое атмосферы шлейфы NO и NO₂ от крупных городов регистрировались на протяжении 300–400 км.

Превышение концентрации NO₂ в загрязнённых условиях существенно меньше, чем аналогичное превышение NO, т.к. NO является преобладающим компонентом эмиссий NO_x (NO_x = NO + NO₂), в то время как большая часть NO₂ образуется в атмосфере при взаимодействии NO с O₃. Сезонный цикл NO_x, осреднённый по всему маршруту, не ярко выражен, суточный цикл NO_x также ослаблен в данном широтном поясе. В то же время, заметно проявляется суточный ход NO в малых и средних городах, как результат дневного сжигания топлива для приготовления пищи и отопления в частных домовладениях. Заметным источником NO_x весной и осенью является горение сухой травы вблизи населённых пунктов и сжигание отходов сельскохозяйственного производства. Максимальные концентрации NO и NO₂ регистрировались в шлейфах лесных пожаров в окрестностях Транссиба. Данные наблюдений использовались также для верификации численных химико-транспортных моделей и изучения пространственно-временной изменчивости состава атмосферы над Евразией [20,21]

3.3. Углеродсодержащие соединения CO, CO₂, CH₄

Большая часть соединений углерода имеет природное происхождение. Чтобы выявить антропогенный вклад, в особенности, в удалённых районах, необходимо, чтобы измерительные приборы имели высокую чувствительность. Поэтому в экспериментах TROICA использовались приборы, измеряющие фоновые концентрации CO, CO₂ и CH₄ с погрешностью ± 10 ppb, ± 1 ppt и ± 5 ppb, соответственно. На рис. 4 показаны пространственные градиенты CO, CO₂ и CH₄ в холодное и теплое время года. Как видно на рисунке, распределение CO по континенту в холодные периоды практически равномерно [22–25]. Небольшое увеличение средних значений в данной широтной зоне наблюдаются на тех участках маршрута, которые включа-

ют большие города и их шлейфы. Зональный градиент концентрации CO 0,6 ppb/град в восточном направлении, четко выражен в Сибири в теплые периоды. Этот градиент связан с интенсивным горением биомассы в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Средняя концентрация CO в холодный период составляет $0,21 \pm 0,03$ ppb, в теплый период – $0,12 \pm 0,03$ ppb. Сезонные изменения определяются стоком CO в реакции с OH, которого в средних широтах летом значительно больше, чем зимой. Пространственная изменчивость CO наибольшая зимой, что объясняется более высокой стабильностью атмосферного пограничного слоя (АПС) и неоднородным распределением антропогенных источников CO вдоль Транссиба.

Пространственное распределение CO₂ (рис. 4) в холодные периоды также практически однородно [22,25]. Неоднородности, наблюдаемые в теплые периоды, вызваны изменениями ландшафта и растительности. Зимой изменчивость CO₂ небольшая, значения концентрации находятся в пределах 380–400 ppb. Летом активная биосфера вносит существенные изменения в пространственно-временную изменчивость CO₂, особенно значительные при наличии приземных температурных инверсий.

Средняя летняя концентрация CO₂ в данном широтном поясе равна 376 ± 34 ppb. Превышение зимних уровней CO₂ над летними показывает, что биосфера в России на этих широтах является стоком CO₂. Тем не менее, летние пики в CO₂ (например, при ночных температурных инверсиях или в районах горения биомассы) превышают зимние уровни CO₂, которые в значительной степени контролируются антропогенными источниками. Анализ суточных изменений CO₂ показал, что повышенные концентрации CO₂ наблюдаются в ночное время, когда респираторные потоки растительности

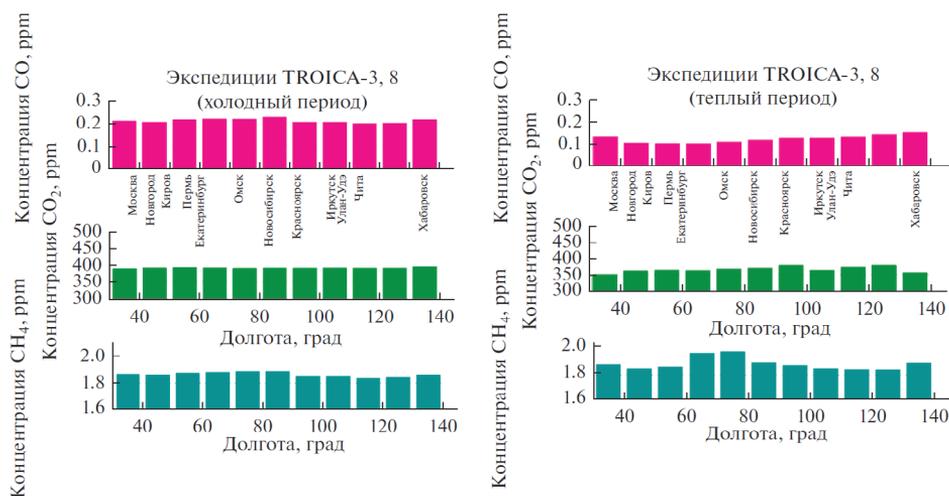


Рис. 4. Пространственное распределение концентраций CO, CO₂, CH₄ над континентом в холодный (слева) и теплый (справа) периоды

и почвы наиболее интенсивны, а перемешивание слабое, что приводит к накоплению CO_2 в АПС при ночных температурных инверсиях. В урбанизированных районах также происходит заметное накопление CO_2 , но антропогенного происхождения.

Наблюдаемые в холодное время года неоднородности распределения концентрации CH_4 (рис. 4) обусловлены, как и в случае CO , действием антропогенных источников [26–28]. Повышение концентрации CH_4 в районе 70–90 в.д. обусловлено выбросами крупнейшего в России Кузнецкого угольного бассейна, который является одним из наиболее мощных антропогенных источников CH_4 в любое время года. Этот вывод был дополнительно подтверждён с помощью изотопного анализа метана. В тёплые периоды в Западной Сибири наблюдается заметное увеличение концентрации CH_4 биогенного происхождения в увлажнённых почвах и болотах.

3.4. Изотопный состав CH_4 и CO

Анализ изотопного состава CH_4 и CO в пробах воздуха, собранных в экспедициях TROICA, использовался для определения источников этих соединений и оценки их вклада в глобальный и региональный баланс углерода [29, 30]. Анализ изотопов ^{13}C , ^{14}C , ^{18}O и D метана и оксида углерода в пробах воздуха проводился в МРІАС. Эксперимент TROICA-5 включал также проведение научной экспедиции по реке Оби с использованием специально оборудованного для атмосферных измерений речного судна [24, 27].

Анализ изотопного состава метана (^{13}C и D) показал, что на всём протяжении пути от Москвы до Владивостока метан в приземном слое атмосферы имеет преимущественно биогенное происхождение [27–29]. Наиболее высокие его концентрации регистрировались в Западной Сибири на участке пути между Екатеринбургом и Новосибирском, где его источником являются болота. Утечки природного газа при добыче, переработке и транспортировке природного газа также способствуют повышению уровня метана в атмосфере. В большинстве экспедиций повышенное соотношение смешивания CH_4 наблюдалось в Пермском крае, где лаборатория пересекала несколько газопроводов, соединяющих газовые месторождения Полярного Урала и Западной Сибири с Центральной Россией. Значительная доля термогенного метана наблюдалась также вблизи крупных городов, где локальные пики CH_4 были связаны с утечками газа из газораспределительных сетей низкого давления. Судовые измерения показали значительное увеличение степени смешения метана до 50% над уровнем фона на расстоянии 0,5 км от предприятия по добыче природного газа.

Анализ ^{14}C и ^{18}O в CO в сочетании с анализом траекторий переноса воздушных масс позволил идентифицировать источники CO в летних кампаниях как горение биомассы, в частности, лесные пожары и сжигание отходов сельского хозяйства в Китае [24, 29, 30]. Выявленные источники CO вдоль реки Обь в кампании TROICA-5 связаны как с окислением метана (содер-

жание $\delta^{13}\text{C}_{\text{source}} = -36,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$), так и с процессами горения (содержание $\delta^{18}\text{O}_{\text{source}} = 9,0 \pm 1 \text{ ‰}$). Чрезвычайное истощение ^{13}C и сопутствующее обогащение ^{18}O однозначно указывают на выбросы CO в результате сжигания природного газа (предполагаемые значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{source}} = -40,3 \text{ ‰}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{source}} = 17,5 \text{ ‰}$). Влияние на содержание CO промышленного сжигания природного газа было замечено в районе Пермь-Кунгур.

3.5. Изотопный состав CO_2

Уникальная информация о пространственном распределении концентрации $\delta^{14}\text{CO}_2$ была получена в эксперименте TROICA-8 между Москвой и Хабаровском [31]. Было показано, что преимущественное влияние на пространственное распределение $\delta^{14}\text{CO}_2$ оказывает сгорание ископаемого топлива. Атомные электростанции вносят небольшой вклад в содержание $\delta^{14}\text{CO}_2$, который проявляется в виде некоторого увеличения $\delta^{14}\text{CO}_2$ в окрестностях станции. Содержание $\delta^{14}\text{CO}_2$ увеличивается в восточном направлении на $5,0 \pm 1,0\%$ (уровень значимости 99%). Такое увеличение соответствует уменьшению CO_2 от сжигания ископаемого топлива на 1,8 ppm. Для удалённых фоновых районов Восточной Сибири величина $\delta^{14}\text{CO}_2$ оказалась равной $62,8 \pm 0,5\%$. Содержание $\delta^{14}\text{CO}_2$ в чистом воздухе свободной тропосферы равно $66,8 \pm 1,3\%$ (данные станции Нивот Ридж, 3475 м над уровнем моря).

Такое различие в изотопном составе привело к выводу, что, несмотря на заметное перемешивание загрязнений в ПСА в ходе дальнего переноса, влияние Европейских эмиссий CO_2 ещё остаётся значительным вплоть до восточных границ Северной Евразии. Данные наблюдений $\delta^{14}\text{CO}_2$ в чистом воздухе сравнивались с результатами численного моделирования переноса CO_2 над Северной Евразией (3-х мерная транспортная модель ТМ-5). Расчёты подтвердили, что распределение $\delta^{14}\text{CO}_2$ почти полностью определяется эмиссиями CO_2 от сжигания ископаемого топлива. При этом величина градиента существенно менее чувствительна к неопределённостям оценки величины эмиссий продуктов сгорания топлива, чем к параметрам вертикального перемешивания. Отсюда следует, что $\delta^{14}\text{CO}_2$ является хорошим индикатором правильности задания в транспортных моделях процессов перемешивания.

3.6. Летучие органические соединения

Многие ЛОС обладают токсичными, мутагенными и канцерогенными свойствами. Разрушаясь в атмосфере, они образуют активные радикалы, которые определяют систему химических взаимодействий в атмосфере и ее состав. В первых 7-ми экспедициях для определения концентрации ЛОС (40–50 соединений) использовались пробы воздуха, которые отбирались на сорбенты или закачивались в специальные канистры [32,33]. Наиболее высокие концентрации ЛОС регистрировались в городах и их шлейфах,

причём в жаркую летнюю погоду, когда испарение различных материалов наиболее интенсивное. В весенний период особенно ярко проявляется увеличение концентрации ЛОС антропогенного и биогенного происхождения при движении с севера на юг (маршруты Мурманск-Сочи/Кисловодск), что демонстрирует высокую зависимость ЛОС от температуры воздуха и солнечной освещённости [32,33].

Впервые в России освоен и применён метод протонной масс-спектрометрии для измерения концентрации летучих органических соединений в приземном воздухе [34]. Измерения 15–20 соединений прибором PTR-MS проводились в непрерывном режиме (время реагирования прибора – несколько секунд) в экспериментах TROICA-6-15 и на стационарах. В частности, получены первые данные о содержании в разных климатических зонах таких важных для химии атмосферы соединений, как. Определены их характерные концентрации в приземном воздухе над территорией России, составляющие в летний период для изопрена $0,31 \pm 0,06$ – $0,48 \pm 0,06$ ppbv, а для монотерпенов – $0,31 \pm 0,05$ – $0,43 \pm 0,06$ ppbv (рис. 5). Обнаружено, что широколиственные леса на Дальнем Востоке являются мощными источниками изопрена (концентрация изопрена здесь достигала 4,0 ppbv), а хвойные леса в южной части Восточной Сибири – мощными источниками монотерпенов. Рассчитаны средние дневные эмиссии изопрена в лесных зонах в летний период: в широколиственных лесах 12,6 мг/м²ч, в хвойных лесах 2,0 мг/м²ч и мелколиственных лесах 0,7 мг/м²ч. Выявлена корреляция между содержанием изопрена и суммарным содержанием метилвинилкетона и метакролеина в анализируемом воздухе, что позволило сделать вывод о преобладании летом в средних широтах биогенных эмиссий метилвинилкетона и метакролеина над их антропогенными эмиссиями.

Несмотря на относительно невысокий уровень загрязнения воздуха в России антропогенными ЛОС [35], часть из них (особенно ароматические углеводороды) вносят существенный вклад в образование приземного озона при условии высокого содержания

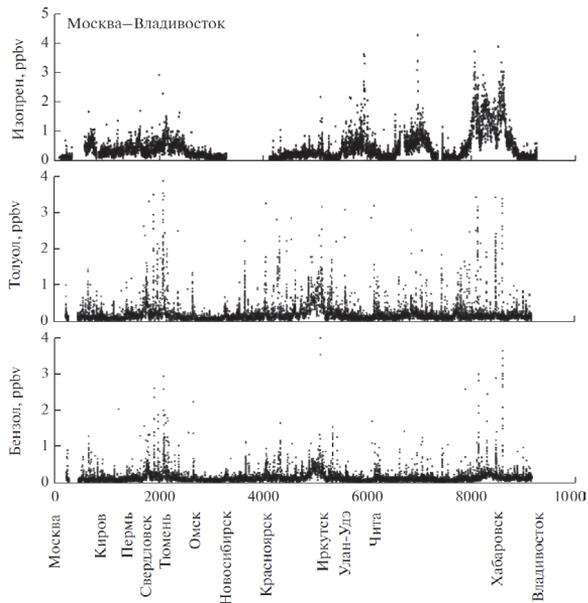


Рис. 5. Пространственное распределение концентрации изопрена, толуола и бензола при движении на восток по маршруту Москва–Владивосток (эксперимент TROICA-12, 2008 г.)

оксидов азота [36]. Биогенные ЛОС (изопрен и монотерпены) могут быть главным источником O_3 в городах восточной Сибири и Дальнего Востока, обеспечивая дополнительную генерацию до 40 ppb [37].

3.7. Аэрозоль

В ходе экспериментов TROICA был собран обширный архив данных о концентрации, микрофизических свойствах и химическом составе аэрозоля на обширной территории России. В настоящее время значительная часть этого архива всё ещё продолжает обрабатываться и анализироваться. Городской, сельской и фоновой атмосфере свойственны большие различия параметров аэрозоля. [38–41]. В городах и их шлейфах концентрации аэрозольных частиц достигают 100–120 мкг/м³. Для городов также характерен аэрозольный недельный цикл. В сельской местности недельный цикл слабо выражен – концентрация аэрозоля в течение недели в среднем не выходит за пределы 10–20 мкг/м³. Максимальные концентрации частиц – до 800 мкг/м³ – регистрировались в шлейфах лесных пожаров. Сажевый аэрозоль (чёрный углерод или BC) составляет заметную долю общей массы частиц. Подробно анализ его распределения и изменений со временем представлен в работах [39, 40]. Средняя концентрация BC на маршруте Мурманск-Кисловодск зимой-весной, например, составляет 1–2 мкг/м³. В тот же период средняя концентрация BC вдоль Транссиба в 2 раза выше.

Ценная информация о свойствах аэрозолей была получена в эксперименте TROICA-9, в котором участвовали специалисты в области аэрозольных исследований из Финляндии, России, Германии. Детальный анализ полученных результатов представлен в работах [41–43]. Объёмная концентрация частиц в этом эксперименте варьировала от 300 до 40000 частиц/см³, причём наименьшее значение отмечено в Восточной Сибири. В то же время, минимальная концентрация ионов наблюдалась в Центральной Сибири (от Красноярска до Читы). На общем фоне выделялись события резкого увеличения концентраций частиц разного размера, связанные с переносом загрязнённого воздуха из северо-восточного Китая. Повышенное содержание в этих воздушных массах оксалата калия и указывает на горение биомассы как основного источника аэрозолей.

Химический анализ собранных в октябре 2005 г. вдоль Транссиба проб аэрозолей показал, что субмикронные частицы содержат 15–48,7% (среднее значение 27,6%) чёрного углерода, 2,7–33,5% (13,0%) SO_4^{2-} , 1,2–10,5% (4,1%) NH_4^+ и 0,5–2,4% (1,4%) NO_3^- [41]. Содержание металлов в субмикронном аэрозоле составляло 0,4–9,8%. Доля ангидридов моносахаридов 0,4–1,6%. Во фракции PM_{2,5} массовая доля углерода была выше, чем в Западной Европе. Содержание NO_3^- и NH_4^+ , наоборот, ниже, чем в Европе. Содержание SO_4^{2-} примерно одинаково над Россией и Западной Европой. Подробно исследован ионный состав [42]. Концентрация отрицательных ионов выше и меняется в более широких пределах, чем концентрация поло-

жительных ионов. Выявлена высокая корреляция концентрации ионов и радона-222. Были отмечены 2 события образования супермелких аэрозольных частиц. Определена скорость роста этих частиц. Эти и целый ряд других важных результатов наблюдений и анализа собранных аэрозольных проб дали подробную картину образования, переноса и химической трансформации аэрозолей, включая частицы биологического происхождения [43], на ранее слабо изученной территории России.

4. Состав атмосферы над урбанизированными территориями

4.1. Качество воздуха в городах

Транссибирская магистраль Москва-Хабаровск (Владивосток) проходит через 110 городов и, как правило, через центральные районы. За период 1995–2008 гг. передвижная лаборатория пересекла каждый город 22 раза. Поскольку измерения велись непрерывно, в том числе, на стоянках, то была собрана уникальная база данных о временной и пространственной изменчивости приземной концентрации газовых примесей и аэрозолей на территории городов [10, 44–46]. В [46] приведены средние по сезонам концентрации основных загрязняющих веществ в 3-х группах городов, состоящих из 10 крупных городов (более 500 тыс. жителей), 33 средних городах (50–500 тыс. жителей) и 47 малых городах (19–50 тыс. жителей), в сравнении со средними значениями в чистых фоновых условиях. Даже малые города являются значительным источником NO и NO₂, независимо от сезона. Антропогенные выбросы оказывают также существенное влияние на содержание CO, SO₂ и NMHC, в особенности, в холодный период года, когда их интенсивность возрастает из-за работы систем отопления. Накоплению примесей в приземном воздухе зимой способствуют частые и мощные в это время температурные инверсии. Концентрации CO и CH₄ наиболее высокие летом и осенью, когда антропогенные выбросы накладываются на повышенный фон биогенного происхождения. Суточные вариации концентрации примесей во многом зависят от совпадения или несовпадения по времени утренней и вечерней активности антропогенных источников (транспорт, жилищный сектор) с образованием и разрушением температурной инверсии. Зимой инверсия формируется рано до начала утреннего часа пик, а разрушается позже вечернего часа пик, что способствует накоплению примесей в устойчивом приземном слое атмосферы и приводит к формированию утреннего и вечернего максимумов в суточном изменении концентрации примесей. Летом, когда ночная инверсия существует короткое время, интенсивные утренние и вечерние выбросы происходят в условиях неустойчивого пограничного слоя атмосферы, и утренний и вечерний максимумы либо отсутствуют, либо сильно сглажены.

В распределении примесей на территории городов также выявлены характерные особенности [10, 46]. Максимальное превышение концентраций

NO и NO₂ над окружающей сельской местностью наблюдается в центре городов в течение всего года. Распределение CO и NMHC – примесей с большим временем жизни и преимущественно антропогенного происхождения – на территории городов более или менее равномерное. Впервые выявлены характерные особенности распределения CO₂ на территории городов в разные сезоны. В частности, показано, что летом концентрация CO₂ на большей части территории городов ниже, чем в окружающей сельской местности. Из-за высокой застройки в центральной части городов и запаздывания смены ночного режима на дневной режим концентрация CO₂ в центре несколько выше, чем в среднем по городу. Также из-за преобладающих западных ветров на восточной окраине городов концентрация CO₂ повышенная, причем даже выше, чем в среднем в окружающей город местности. Зимой концентрация CO₂ в городах значительно превышает уровень за их пределами, а резкий максимум такого превышения приходится на городские центры.

4.2. Влияние Москвы на региональную атмосферу

В ходе трансконтинентальных передвижная лаборатория неоднократно пересекала территорию Московского мегаполиса по разным направлениям и в разное время года, что позволило получить уникальную информацию о тонкой структуре региональных полей метеоэлементов, химического состава приземного воздуха, радиационных и других характеристик атмосферы. Подробные результаты исследований антропогенного возмущения состояния атмосферы в Московском регионе представлены в [47–49]. Средние значения превышения температуры и концентрации основных загрязняющих примесей на территории Московского мегаполиса относительно окружающей местности, а также параметры городского «острова тепла» (ОТ) для 10-ти крупных городов России приведены в [47]. ОТ распространяется на весь Московский мегаполис. Средняя по мегаполису его величина меняется от 0,7 °С зимой в дневное время до 1,7 °С летом в ночное время. В пределах МКАД наибольшее значение ОТ (2,0 °С) достигается летом ночью. Примерно такое же изменение температуры для этого времени года и суток наблюдалось во многих крупных городах России [45]. Загрязнение воздушного бассейна г. Москвы и мегаполиса в целом оксидами азота и углерода в среднем невелико. По этим показателям Москва является одним из самых чистых мегаполисов мира [50]. Сказывается хорошая проветриваемость города, расположенного на равнине. Пониженная концентрация озона говорит и об относительно малой активности фотохимических процессов в Московском мегаполисе – самом северном мегаполисе мира. Влияние Москвы на региональную атмосферу проявляется в повышении температуры воздуха и ухудшении его качества. Влияние города простирается в среднем за год на расстояние до 150–200 км и охватывает слой атмосферы до высоты 300–400 м.

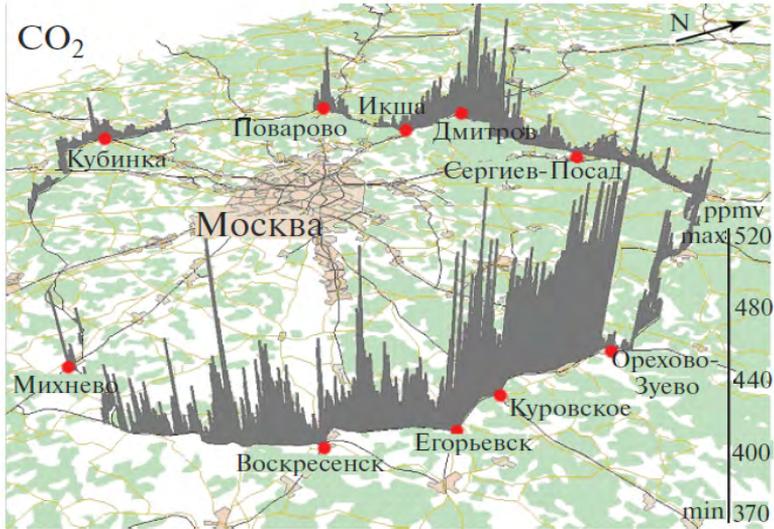


Рис. 6. Среднее за период наблюдений 3-7 октября 2006 г. распределение концентраций CO_2 вокруг Московского мегаполиса (эксперимент TROICA-10)

С 3 по 7 октября 2006 г. был проведён уникальный эксперимент (TROICA-10) по наблюдению состава приземного воздуха в Московском мегаполисе [48, 49]. Передвижная лаборатория из 2-х вагонов со специально выделенным электровозом совершила 3 круга по кольцевой железной дороге, охватывающей Московский мегаполис и его окрестности. Протяжённость дороги 526 км, средняя удалённость от центра Москвы 70 км. В начале и конце эксперимента были проведены два радиальных пересечения Москвы. В каждом проезде по кольцу концентрации всех атмосферных составляющих антропогенного происхождения существенно возрастали на востоке области при пересечении шлейфа загрязнённого воздуха от г. Москвы (на рис. 6 в качестве примера показано распределение концентрации CO_2 вдоль кольцевого маршрута). Минимальные концентрации загрязняющих примесей и максимальные концентрации озона отмечались в натекающем на город воздушном потоке. На общем более или менее однородном фоне отмечались кратковременные пики концентрации загрязняющих веществ от небольших городов, промышленных предприятий и крупных автомагистралей. Интересной особенностью состава атмосферы в регионе является более высокая концентрация ароматических углеводородов в вытекающем из мегаполиса воздушном потоке, по сравнению с центром г. Москвы. Это связано с преимущественным положением промышленных предприятий в восточном секторе Московской области, которые вносили значительный вклад в загрязнение атмосферы. Изменения состава приземного воздуха отмечены вблизи крупных свалок

и мест складирования промышленных отходов. Некоторые из них, например, отходы завода минеральных удобрений под Воскресенском (гипсовая белая гора), являются мощными загрязнителями и заметно влияют на качество воздуха.

5. Трансграничный перенос и стратосферные вторжения

5.1. Трансграничный перенос примесей

Способность мобильной лаборатории отслеживать тонкую пространственную структуру химического состава воздуха, метеорологических и радиационных характеристик приземного слоя атмосферы позволяет оценивать эмиссии примесей при пересечении шлейфов загрязнений от удалённых источников и исследовать процессы химической трансформации газов и аэрозолей при движении вдоль шлейфов. Особое значение такие наблюдения имеют для изучения трансграничных потоков загрязняющих веществ и их влияния на качество воздуха в России. Выше уже говорилось о влиянии Европейских стран на содержание CO_2 в Сибири вплоть до её восточного побережья [31]. Одним из важнейших результатов проведённых работ явилось обоснование влияния трансграничного переноса загрязнений на образование в городах Хабаровского и Приморского краёв экстремальных экологических ситуаций, способных оказывать воздействие на здоровье людей [51]. В период Тихоокеанского муссона (июль-сентябрь) на территорию региона поступает загрязнённый воздух из Японии, Кореи и Северо-Восточного Китая. Во время движения воздушной массы происходит активное окисление первичных летучих органических соединений и образование вторичных ЛОС. Из-за малого количества радикалов в чистом воздухе над океаном и тайгой генерация O_3 в этой воздушной массе ослаблена. Но когда с территории городов в эту недоокисленную воздушную массу поступает большое количество NO_x , которые вступают в реакцию с пероксирадикалами, происходит быстрый рост O_3 . Практически во всех городах, которые охватила такая воздушная масса, наблюдались высокие концентрации озона, часто превышающие ПДК. Например, 3 июля 1999 г. концентрация O_3 в городах Хабаровского края, расположенных на Транссибе на протяжении 600 км, в среднем выросла не менее чем на 8 ppb, а в Биробиджане достигла 230 ppb (ПДК = 76 ppb). Численное химико-транспортное моделирование, выполненное для подобных условий, показало, что высокие концентрации O_3 формируются в течение нескольких часов в дневное время в малоподвижной воздушной массе, охватывая территорию городов и их ближайших окрестностей. Такие экстремальные ситуации очень опасны для здоровья местных жителей и требуют тщательного изучения.

Более часто, практически в течение всего года, регистрировались выносы продуктов сжигания угля и остатков сельскохозяйственных отходов в северо-восточном Китае. Для моделирования переноса продуктов горения

и решения обратных задач – определения источников и величины эмиссий – использовалось несколько Лагранжевых химико-транспортных моделей [7, 8]. В целом они давали близкие результаты, но отличия в описании процессов переноса приводили к наилучшему совпадению с данными наблюдений в разных метеорологических ситуациях. Проведённые численные эксперименты показали высокую значимость данных наблюдений на передвижной лаборатории, пересекающей шлейфы загрязнённого воздуха от удалённых источников, для верификации химико-транспортных моделей.

5.2. Стратосферные вторжения

Протяженные маршруты экспедиций позволили зарегистрировать и детально исследовать несколько стратосферных вторжений, сопровождавшихся увеличением приземной концентрации озона на 10–15 ppb на протяжении пути от 10 до 100 км [52]. На основе результатов наблюдений и данных оперативного объективного анализа рассчитывались поля эквивалентной температуры, потенциального вихря, максимального ветра и другие параметры, характеризующие состояние атмосферы. Вторжения в основном наблюдались в тылу бароклинной зоны холодного фронта. Также были замечены случаи поступления стратосферного воздуха в областях интенсивного конвективного перемешивания при низкой тропопаузе. Впервые зарегистрированы разнообразные проявления стратосферных вторжений и тонкая структура области вторжения, которая оказалась резко неоднородной.

6. Локальные воздействия

6.1. Линии электропередач

Во время движения вагона-лаборатории сменные операторы непрерывно заносили в электронный дневник закодированную информацию о метеорологических условиях, состоянии растительности и всех замеченных объектов, которые могли бы оказать влияние на состав атмосферы. Операторы располагались на втором этаже вагона лаборатории, имели обзор в 360° и подключение к центральному компьютеру, что позволяло отслеживать показания основных приборов. Две видеокамеры записывали изображение местности по обеим сторонам железной дороги. Полученная информация была использована для анализа быстрых изменений показаний приборов и определения характера и степени воздействия на состав атмосферы таких объектов, как автомагистрали, промышленные предприятия, состав встречных поездов и многое другое. Так, в экспериментах TROICA были впервые собраны данные об изменчивости концентрации озона при пересечении высоковольтных линий электропередач [53, 54]. Прохождение ЛЭП 110 кВ не вызывало изменения концентрации озона. При пересечении ЛЭП напряжением 220 и 500 кВ (обработано около 1000 таких пересечений, сделанные в разные се-

зоны и время суток) увеличение озона составило $2,1 \pm 0,5$ и $2,9 \pm 0,6$ ppb, соответственно (рис. 7). В целом, эти вариации невелики и лежат в пределах естественной изменчивости озона. Однако, во-первых, в условиях существования ночных температурных инверсий увеличение концентрации озона существенно превышает средние значения, а во-вторых, это увеличение существует постоянно. Поэтому ЛЭП могут заметно влиять на концентрацию озона (и других примесей) в регионах с большой плотностью электрических сетей, например, в Западной и Центральной Европе.

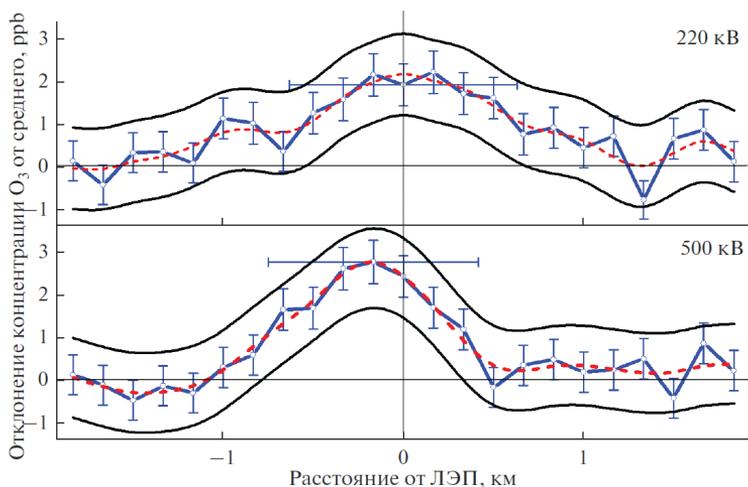


Рис. 7. Осредненные отклонения концентрации озона ЛЭП 220 и 500 кВт (вертикальные и горизонтальные линии – стандартные отклонения)

Результаты наблюдений были проверены экспериментально и с помощью численной фотохимической модели [54]. Эксперименты проводились в Московской области в разные сезоны и в разных метеоусловиях на специально оборудованном автомобиле, многократно пересекавшем ЛЭП-500. Измерялись O_3 , NO и NO_2 . Среднее увеличение O_3 составило $2,5 \pm 0,5$ ppb, что совпало с измерениями на вагоне-лаборатории. Численные расчёты позволили оценить интенсивность образования радикала OH в области коронного разряда и пероксирадикалов в зоне влияния ЛЭП. Было показано, что в загрязнённом воздухе ЛЭП повышают окислительные свойства атмосферы и поэтому могут служить своеобразными очистными сооружениями.

6.2. Объекты железнодорожного транспорта

Основное загрязнение атмосферы железнодорожным транспортом вызвано эмиссиями в атмосферу аэрозолей при перевозке насыпных грузов и органических соединений при перевозке нефтепродуктов и других жидкостей [7, 8]. Аэрозольные наблюдения показали, что основные насыпные

грузы – уголь, руда, щебень и т.д. – сопровождаются выбросом в атмосферу крупных частиц размером более 5 мкм. В среднем, 90% их массы оседает на поверхности земли в течение 20 мин. Концентрация мелких частиц с временем жизни несколько часов и более в полосе отвода железной дороги с частотой движения поездов более 20 мин. практически не отличается от фоновой. Но на участках с интенсивным движением, при наличии приземной температурной инверсии и отсутствии ветра, концентрация субмикронных частиц может возрасти на порядок и более.

Повышенные концентрации CH_4 и NMHC регистрировались при прохождении встречных поездов и разъездов со стоящими грузовыми поездами, в составе которых были нефтеналивные цистерны [7, 8]. Концентрация NMHC сильно варьирует в зависимости от количества цистерн, температуры воздуха, направления ветра и других факторов. Тем не менее, собранная подробная информация о более чем 200-х встречных поездах с нефтеналивными цистернами на Сибирском участке Транссиба, где в восточном направлении передвигаются в основном заполненные цистерны, а в обратном направлении – порожние, позволила установить некоторые закономерности. В частности, в шлейфах поездов, состоящих на 30, 50 и 100 % из нефтеналивных цистерн, превышение концентрации NMHC над фоновой составило в среднем 0,1, 0,2 и 0,5 ррб, соответственно (экспедиции TROICA-7–9 и 11–13 в тёплый сезон с марта по октябрь). Для поездов с открытыми люками у цистерн превышение достигало 1,3 ррб. Значимое повышение концентрации NMHC регистрировалось в среднем в течение 3-х минут от момента встречи электровазона встречного поезда.

Активное накопление примесей происходит в протяжённых 2-х путных тоннелях [7, 8]. Так, при прохождении тоннелей на участке Транссиба Бурей-Биробиджан в марте 1998 г. (TROICA-8) отмечался рост концентраций всех основных загрязняющих примесей. При этом концентрации аэрозолей и диоксида азота превышали ПДК.

6.3. Утечки из газотранспортной системы

Транссиб пересекает около 10 крупных магистральных газопроводов. На некоторых участках газопроводы проходят вдоль железной дороги в непосредственной близости к ней (например, между Тюменью и Новосибирском). В первых экспедициях TROICA-2-5 неоднократно регистрировались скачки концентраций CH_4 и NMHC вблизи газопроводов [27–29]. Пробы $^{14}\text{CH}_4$, взятые в этих районах, показали присутствие метана термогенного происхождения. Наличие утечек природного газа из газопроводов подтверждает и отсутствие подобных скачков концентрации $^{14}\text{CH}_4$ в тех же местах в экспедициях после 2002 г. т.е., после приведения газотранспортной системы в порядок. Значительные утечки природного газа регулярно наблюдались в городах, в частности, от компрессорных станций. В [7] приведён пример расчёта параметров шлейфа метана от компрессорной станции,

где проводился ремонт, расположенной на участке газопровода Омск-Павлодар. Оценка величины выброса в этом случае дала $2,1 \cdot 10^{10}$ мкг/час, а протяжённость шлейфа составила примерно 550 км.

Высокий уровень концентрации метана на севере Европейской территории России и в Западной Сибири первоначально связывался с утечками природного газа при его добыче, обработке и транспортировке. Полученные на этой основе интегральные оценки эмиссий метана в СССР и Российской Федерации дали, соответственно, значения 31–45 и 25–35 Мгт/год [55, 56]. Эти опубликованные эмиссии впоследствии учитывались при инвентаризации антропогенных источников и создания баз данных для численного моделирования. Изотопный анализ $^{14}\text{C}\text{H}_4$, выполненный на передвижной лаборатории и на борту корабля, прошедшего по Оби, показал, что большая часть метана в приземной атмосфере Западной Сибири имеет биогенное происхождение. Доля антропогенного метана составляет всего 2% на юге и востоке Западной Сибири и 30–50% вблизи областей добычи природного газа [27]. Рассчитанные эмиссии природных утечек метана в России составили 8–10 Мгт/год, что сопоставимо с утечками природного газа в США и на Ближнем Востоке [7].

7. Эмиссии примесей в атмосферу

7.1. Эмиссии радона-222 из почвы

Радиоактивный газ радон (^{222}Rn) является одним из продуктов распада изотопа ^{238}U , в атмосферу попадает из почвы. ^{222}Rn представляет собой химически нейтральный газ с периодом полураспада 3.82 дня. Поэтому ^{222}Rn служит удобным трассером изучения процессов переноса в атмосфере и часто используется для оценки эмиссий газов биогенного происхождения [57, 58]. При этом обычно предполагается, что потоки ^{222}Rn в атмосферу распределены более или менее равномерно по континенту и равны нулю на морской поверхности. Однако, необходимость знания точных значений эмиссий парниковых и химически активных газов, определяющих состояние климатической системы, требует адекватного отношения к оценкам эмиссий ^{222}Rn . В экспериментах TROICA (1999–2009 гг.) измерения концентрации ^{222}Rn сопровождалась измерениями вертикальных профилей температуры до высоты 600 м, что позволило с помощью диффузионной модели с достаточно высокой точностью рассчитать потоки ^{222}Rn в атмосферу в ночное время при наличии приземной температурной инверсии [57]. Осреднённые по регионам эмиссии ^{222}Rn меняются от 29 ± 8 мБк/м² с на Европейской территории России до 95 ± 51 мБк/м² в Южной Сибири. Наибольшие значения эмиссий зарегистрированы в районах с высокой тектонической активностью Центральной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Повышенное увлажнение почвы летом 1999 г. (повсеместно выпали обильные осадки) явилось причиной в 2–4 раза меньших эмиссий

^{222}Rn , чем осенью 2005 г., отличавшейся очень малым количеством осадков и низким уровнем грунтовых вод. В целом, значительные изменения эмиссий ^{222}Rn являются следствием изменения состояния почвы и метеорологической ситуации, что проявляется, в частности, в их сезонных вариациях.

7.2. Эмиссии озоноразрушающих веществ

В соответствии с Монреальским протоколом 1987 г. о защите озонового слоя развитые страны обязаны были прекратить, а развивающиеся страны – резко сократить к 1 января 1996 г. производство основных озоноразрушающих веществ (ОРВ): хлорфторуглеродов (ХФУ), галонов, четыреххлористого углерода и метилхлороформа. Проведённые в конце 90-х годов измерения содержания ОРВ в атмосфере и модельные расчёты показали явное несоответствие между заявленными странами и отдельными компаниями снижения производства ОРВ и реальными выбросами их в атмосферу. Поскольку Советский Союз являлся одним из лидеров в мировом производстве ХФУ и галонов (10 и 14%, соответственно), то высказывались подозрения в нарушении Россией требований Монреальского протокола. В этой связи, измерения эмиссий ОРВ в экспериментах TROICA, проведённые совместно специалистами ESRL (США) и ИФА РАН, представляли особый интерес [59]. В ходе экспедиции TROICA-7 в июне-июле 2001 г. были проведены оценки российских эмиссий хлорфторуглеродов (CFC-11, CFC-12, CFC-113), четыреххлористого углерода, метилхлороформа и галона-1211 с помощью нескольких тысяч измерений их концентрации в приземном воздухе вдоль Транссибирской магистрали (табл. 2). Для оценки эмиссий от расположенных вдоль Транссиба городов и промышленных предприятий использовались результаты измерений скорости накопления ^{222}Rn в ночном подинверсионном слое атмосферы. По метеоданным о скорости адвективного переноса ОРВ определялся размер коридора, из которого в места наблюдений поступают ОРВ. Проведённые расчёты эмиссий ^{222}Rn и ОРВ позволили оценить суммарные выбросы ОРВ в данном коридоре, охватывающем густонаселённую территорию страны вдоль Транссиба от Москвы до Владивостока. Пользуясь данными наблюдений ОРВ, картами эманации ^{222}Rn на территории России и распределением по территории страны населения и промышленных предприятий, были сделаны оценки выбросов ОРВ на всей территории России. Оценки эмиссий приведены в табл. 2. Расчёты показали, что российские эмиссии ОРВ вносят несущественный вклад в глобальные эмиссии, и что заявленное властями страны сокращение выбросов ОРВ полностью соответствует результатам измерений. Эти выводы сняли все спекулятивные обвинения России в нарушении обязательств по исполнению Монреальского протокола. Статья [59], опубликованная в ведущем журнале *Journal of Geophysical Research*, была признана редакцией журнала лучшей статьёй за 2004 г.

История озона

Таблица 2. Концентрация озоноразрушающих веществ (ОРВ) и оценка российских и глобальных эмиссий (Гт/год)

ОРВ	Среднее значение (ppt)	Российские эмиссии	Глобальные эмиссии
Фреон-12	573.0	32–129	122
Галон-1211	4.66	0.6–2.3	8.67
Фреон-113	82.3	0.4–1.5	8.0
Фреон-11	262.9	0.6–2.3	78.2
CCL_4	102.7	0.3–1.1	63.6
CH_3CCL_3	39.0	–	41.4

Таблица 3. Интегральные эмиссии NO_x , CO , CH_4 в городах России, рассчитанные по данным экспериментов TROIKA (Гт/год)

№	Название города	NO_x	CO	CH_4
1.	Новосибирск	6.6	96	43
2.	Екатеринбург	6.3	133	40
3.	Нижний Новгород	4.3	87	37
4.	Омск	4.2	105	40
5.	Пермь	4.3	74	44
6.	Красноярск	4.8	90	25
7.	Агломерация Иркутск – Ангарск – Шелехов	4.6	93	22
8.	Ярославль	3.3	50	38
9.	Тюмень	4.0	58	25
10.	Иркутск	3.8	73	17

7.3. Эмиссии загрязняющих веществ от городов

Многочисленные пересечения городов, выполненные в период с 1995 по 2009 гг. в разные сезоны и разное время суток, позволили собрать информацию о составе и состоянии атмосферы, характерную для крупных городов и достаточную для оценки средних за период измерений эмиссий основных загрязняющих веществ: CO , NO , NO_2 и CH_4 . Оценки эмиссий были выполнены для 9-ти самых больших городов, расположенных вдоль Транссиба, и Иркутской агломерации, включающей города Иркутск, Ангарск, Шелехов и промышленные предприятия в их окрестностях [10] (табл. 3). Для расчетов использовался метод, основанный на применении бокс-модели [47, 57]. Рассчитанные по данным измерений интегральные городские эмиссии CO , NO_x и CH_4 , тесно связаны с количеством населения и размером урбанизированной территории, т.к. их основным источником являются автомобильный транспорт и промышленные предприятия [10]. Города, расположенные в Европейской части России, имеют высокий уровень газификации и практически завершили к началу 2000-х годов перевод устаревшего автомобильного парка на современные автомобили с высокотемпературным сжиганием топлива. Эта группа городов, к которой может быть отнесена и быстро развивающаяся Тюмень, сильно отличается от сибирских городов, где преимущественно в качестве топлива используется уголь и велика доля частного сектора с индивидуальным отоплением. Для западной группы городов характерны высокие значения отношения $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{CO})$ и более интенсивные эмиссии метана. Наиболее низкие значения этого отношения соответствуют Иркутской агломерации и Красноярску, где крупные энергетические предприятия работают на угле и где низок уровень газификации частного

домовладения. Многократные пересечения Московского мегаполиса также использовались для расчётов эмиссий загрязняющих примесей от Москвы. Полученные значения стали основой для прогнозирования качества воздуха в городе с помощью химико-транспортной модели SILAM.

Расчитанные городские эмиссии по некоторым параметрам заметно отличаются от антропогенных эмиссий, которые содержатся в базе данных широко используемой в моделировании инвентаризации EDGAR v.4.2. Если значения эмиссий CO довольно близки, то эмиссии NO_x и CH_4 сильно различаются. Резко завышенными в EDGAR v.4.2 и необъяснимо меняющимися от города к городу представляются эмиссии NO_x . Эмиссии CH_4 из базы данных EDGAR v.4.2 для этих городов больше, чем полученные из экспериментов TROICA в 4–8 раз. Подобные расхождения эмиссий NO_x и CH_4 между рассчитанными по данным измерений и EDGAR v.4.2 имеют место и для Москвы, что демонстрирует большую неопределённость инвентаризационных оценок, которые делаются в основном по косвенным сведениям о количестве и мощности источников примесей [50, 60]. Как отмечалось выше, инвентаризационные оценки утечек CH_4 в газотранспортной системе России, выполненные по косвенным данным (отчёты, газетные публикации, частные сообщения и др.), приведённые в [7], дали абсолютно нереальные значения. Однако эти оценки, видимо, вошли в базы данных многих инвентаризаций и, в частности, в базу EDGAR v.4.2 и v.4.3, которые до сих пор используются, внося большую долю неопределённости в результаты моделирования.

8. Заключение

В 2020 г. исполнилось 25 лет со времени возникновения замысла о наблюдении озона в купе пассажирского поезда (февраль 1995 г.) и проведения первой экспедиции (ноябрь 1995 г.) по Транссибу на вагоне-лаборатории, расположенном в голове пассажирского поезда Москва-Хабаровск-Москва. С этой экспедиции начались эксперименты TROICA, в которых принимали участие многие учёные, инженеры и техники из разных стран. Благодаря научному сотрудничеству и объединению технических возможностей, была получена уникальная информация о состоянии атмосферы над Северной Евразией и её взаимодействии с континентальными экосистемами. Эта информация лежит в основе многочисленных научных исследований, открывших не известные ранее закономерности в области экологии, физики и химии атмосферы и давшие им объяснения. Основой для проведения таких широкомасштабных экспериментов стала передвижная лаборатория, которая была оборудована по типу Глобальной станции мониторинга атмосферы (Global station of the GAW WMO [58]). Лаборатория способна действовать на всей сети электрифицированных дорог России и соседних стран. Наиболее приоритетным направлением её работ являлось наблюдение химического состава атмосферы и сопутствующих радиационных и метеоро-

логических параметров. Именно в этой области сосредоточены основные экологические проблемы, являющиеся предметом Национального проекта “Экология” и целого ряда крупных международных соглашений о защите озонового слоя, изменения климата, трансграничном переносе загрязнений, устойчивых органических загрязнений и др.

Созданный для вагона-лаборатории измерительный комплекс включал высокочувствительные приборы, рекомендованные GAW WMO для непрерывных измерений приземной концентрации газов, физико-химических свойств аэрозолей, метеорологических и радиационных параметров. Все приборы проходили регулярные калибровки и поверки. В состав измерительного комплекса входили также новые уникальные приборы для непрерывных измерений летучих органических соединений, химических и микрофизических свойств аэрозолей, естественной и искусственной радиоактивности, дистанционного зондирования O_3 и NO_2 и вертикального профиля температуры. В вагоне-лаборатории были предусмотрены технические средства для отбора проб воздуха, аэрозолей, воды, почвы и растительности для последующего химического, биологического и изотопного анализа. Измерительный комплекс может быть установлен на других платформах (в ограниченном виде он монтировался на автомобиле и на корабле [7]) или использовался как стационарная станция (был основой Московской экологической станции [47]). Измерительный комплекс и программное обеспечение могут тиражироваться для использования в российской системе мониторинга атмосферы, модернизация которой предусмотрена Национальным проектом «Экология» и Федеральным проектом «Чистый воздух».

Эксперименты TROICA велись 15 лет, вплоть до 2010 г. Собрана уникальная по объёму и высокому качеству информация о состоянии атмосферы и её взаимодействии с наземными экосистемами на обширной территории Северной Евразии. Анализ этой информации продолжается, и, очевидно, она будет служить основой ещё многих научных исследований.

Благодарности

Проведение измерений на передвижной лаборатории в составе поездов и создание новой лаборатории стало возможным благодаря финансовой, организационной и технической поддержке Министерства путей сообщения и ВНИИЖТ и заинтересованного личного участия в проведении экспериментов TROICA их руководителей и ведущих специалистов: А.Л. Лисицына, И.С. Беседина, А.Е. Семечкина, В.В. Севостьянова, К.П. Шенфельда, А.М. Грисенко, О.В. Лавровой, И.В. Богородской. На разных этапах экспериментов в создании измерительной системы и проведении измерений участвовали сотрудники ИФА РАН: Г.И. Горчаков, И.Г. Гранберг, А.С. Елохов, А.И. Игаев, А.А. Козлова, В.М. Копейкин, Б.С. Денисов,

Л.В. Лисицына, Р.А. Шумский, Н.В. Панкратова, Е.В. Березина; сотрудники НИФХИ им. Л.Я. Карпова: А.В. Андропова, М.А. Иорданский, В.М. Минашкин, И.А. Невский, Ю.И. Обвинцев.

В экспериментах TROICA принимали участие несколько зарубежных организаций. Особое значение имело сотрудничество с Институтом Химии Макса Планка (Германия) – активным и надёжным партнёром российских организаций на протяжении всей многолетней работы. Директор МРИАС П. Крутцен является одним из идеологов и инициаторов проведения экспериментов TROICA. Его постоянная поддержка и активное участие в работах сотрудников МРИАС Й. Леливельда, Е. Оберландер, Д. Шарффе обеспечили успешное проведение первых экспериментов TROICA и заложили основу их последующего развития. Большую помощь в оборудовании новой лаборатории оказали сотрудники ESRL NOAA (США) Дж. Элкинс, Д. Хёрст, П. Ромашкин. Тесное сотрудничество между ESRL и ИФА РАН проявилось в присуждении NOAA профессору Н.Ф. Еланскому Почётного звания «Герой окружающей среды (Environmental Hero Award)» в 2004 г. Участники экспериментов выражают глубокую благодарность руководителям и менеджерам фирм: ATTEX – Е.Н. Кадыгрову, HORIBA – Л. Бётлеру, Kipp and Zonen – Б.А.Х. Дитеринку, MLU – Т. Килгусу и Й. Килгусу за предоставленные для проведения измерений приборы. Успешной работе над проектами МНТЦ способствовало доброжелательное и заинтересованное отношение коллабораторов: В.М. Керминена, М. Кулмала, М. Хайманна.

Подготовка и проведение экспериментов требовало значительного финансирования. Большое значение имела финансовая поддержка Международного научно-технического центра, Российского фонда фундаментальных исследований, Российской академии наук, а также международных программ INCO-COPERNICUS и INTAS.

При подготовке данной статьи были использованы результаты, полученные в рамках выполнения проектов РФФИ №19-05-00352 (раздел 3.7), 17-29-05102 (разделы 4.1 и 5.1), 18-35-20031 (раздел 3.6) и РНФ № 16-17-10275 (раздел 7.3).

Список литературы

1. Еланский Н.Ф. Международные конвенции по атмосфере и климату и интересы России // Региональное развитие и сотрудничество. 1998. № 1–2. С. 7–69.
2. The Global Atmospheric Watch (GAW). Strategic Plan 2001–2007// WMO, Geneva, 2000, 61p.
3. Безуглая Э.Ю., Смирнова И.В. Воздух городов и его изменения// СПб.: Астерион, 2008, 254 с.
4. Крутцен П.Й., Г.С. Голицын, Н.Ф. Еланский, К.А.М. Бреннинкмайер, Д. Шарффе, И.Б. Беликов, А.С. Елохов. Наблюдения малых примесей в ат-

мосфере над территорией России с использованием железнодорожного вагона-лаборатории // ДАН. 1996. Т. 350. № 6. С. 819–823.

5. Elansky N.F. Observations of the atmospheric composition over Russia using a mobile laboratory: the TROICA experiments. *International Global Atmospheric Chemistry. Newsletter.* 2007. No. 37. P. 31–36.

6. Crutzen P.J., Elansky N.F., Hahn M., Golitsyn G.S., Brenninkmeijer C.A.M., Scharffé D., Belikov I.B., Maiss M., Bergamaschi P., Rockmann T., Grisenko A.M., Sevastyanov V.V. Trace gas measurements between Moscow and Vladivostok using the Trans-Siberian Railroad// *Journal of Atmospheric Chemistry.* 1998. No. 29. P. 179–194.

7. Elansky N.F., Belikov I.B., Berezina E.V., Brenninkmeijer C.A.M., Buklikova N.N., Crutzen P.J., Elansky S.N., Elkins J.V., Elokhov A.S., Golitsyn G.S., Gorchakov G.I., Granberg I.G., Grisenko A.M., Holzinger R., Hurst D.F., Igaev A.I., Kozlova A.A., Kopeikin V.M., Kuokka S., Lavrova O.V., Lisitsyna L.V., Moeseenko K.B., Oberlander E.A., Obvintsev Yu.I., Pankratova N.V., Postlyakov O.V., Putz E., Romashkin P.A., Safronov A.N., Shenfeld K.P., Skorokhod A.I., Shumsky R.A., Tarasova O.A., Turnbull J.C., Vartiainen E., Weissflog L., Zhernikov K.V. Atmospheric Composition Observations over Northern Eurasia using the Mobile Laboratory: TROICA Experiments// *Moscow: ISTC Publ.* 2009. 73 p. <http://www.ifaran.ru/troica/index.html>.

8. Elansky N.F., I.B. Belikov, O.V. Lavrova, A.I. Skorokhod, R.A. Shumsky, C.A.M. Brenninkmeijer, O.A. Tarasova. Chapter 8. Train-Based Platform for Observations of the Atmosphere Composition (TROICA Project). P. 175–196 // In “Air Pollution-Monitoring, Modelling and Health”. Ed. Mukesh Khare, Publisher: In Tech. 2012. 386 p. DOI 10.5772/1801.

9. Panin L.V., Elansky N.F., Belikov I.B., Granberg I.G., Andronova A.V., Obvintsev Yu.I., Bogdanov V.M., Grisenko A.M., Mozgrin V.S. Estimation of Reliability of the Data on Pollutant Content Measured in the Atmospheric Surface Layer in the TROICA Experiments// *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics.* 2001. Vol. 37. Suppl. 1. P. S81–S91.

10. Elansky N.F., Lavrova O.V., Skorokhod A.I., Belikov I.B. Trace gases in the atmosphere over Russian cities// *Atmospheric Environment.* 2016. Vol. 143. P. 108-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.046>.

11. Elansky N.F., Markova T.A., Belikov I.B., Oberlander E.A. Transcontinental Observations of Surface Ozone Concentration in the TROICA Experiments: 1. Space and Time Variability. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics.* 2001. Vol. 37. Suppl. 1. P. S24–S38.

12. Golitsyn G.S., Elansky N.F., Markova T.A., Panin L.V. Surface Ozone behavior over Continental Russia. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics.* 2002. Vol. 38. Suppl. 1. P. S116–S126.

13. Markova T.A., Elansky N.F. Transcontinental Observations of the Surface Ozone and Nitrogen Oxide concentrations by using the Carriage-Laboratory// Ed. I. Barnes, *Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002. P. 249–254.

14. Панкратова Н.В., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Постыляков О.В., Скороход А.И., Шумский Р.А. Озон и окислы азота в приземном воздухе Северной Евразии по наблюдениям в экспериментах TROICA // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 3. С. 343–358.
15. Еланский Н.Ф. Исследования атмосферного озона в России в 2007–2010 гг. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2012. Т. 48. №. 3. С. 314–333.
16. Engvall Stjernberg A.-C., A. Skorokhod, J.D. Paris, N. Elansky, A. Stohl. Low concentrations of near-surface ozone in Siberia // TELLUS SERIES B-CHEMICAL AND PHYSICAL METEOROLOGY. 2012. V. 64. № 11607. P. 1–13.
17. Wagner T., J. P. Burrows, T. Deutschmann, B. Dix, C. von Friedeburg, U. Frieß, F. Hendrick, K.-P. Heue, H. Irie, H. Iwabuchi, Y. Kanaya, J. Keller, C. A. McLinden, H. Oetjen, E. Palazzi, A. Petritoli, U. Platt, O. Postylyakov, J. Pukite, A. Richter, M. van Roozendaal, A. Rozanov, V. Rozanov, R. Sinreich, S. Sanghavi, and F. Wittrock. Comparison of box-air-mass factors and radiances for Multiple-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models // *Atm. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 1809–1833.
18. Postylyakov O.V., I.B. Belikov, N.F. Elansky, A.S. Elokhov. Observations of the ozone and nitrogen dioxide profiles in the TROICA-4 experiment // *Advances in Space Research.* 2006. V. 37. P. 2231–2237.
19. Маркова Т.А., Н.Ф. Еланский, И.Б. Беликов, А.М. Грисенко, В.В. Севастьянов. Распределение окислов азота в приземном слое атмосферы над континентальными районами России // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* 2004. Т. 40. № 6. С. 811–813.
20. Konovalov, I.B., M. Beekmann, R. Vautard, J.P. Burrows, A. Richter, H. Nub, N. Elansky. Composition and evaluation of modeled and GOME measurement derived troposphere NO₂ columns over Western and Eastern Europe. // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P.169–190.
21. Konovalov, I.B., N.F. Elansky, A.M. Zvyagintsev, I.B. Belikov, and M. Bekmann. Validation of a chemistry transport model of the lower atmosphere over central European Russia using the data of ground-based and satellite measurements. // *Meteorology and Hidrology.* 2009. No 4. P. 65–74.
22. Oberlander E.A., Brenninkmeijer C.A.M., Crutzen P.J., Elansky N.F., Golitsyn G.S., Granberg I.G., Scharffe D.H., Hofmann R., Belikov I.B., Paretzke H.G., van Velthoven P.F.J. Trace gas measurements along the Trans-Siberian railroad: The TROICA 5 expedition. // *J. Geophys. Res.*, 2002. Vol. 107, No. D14, doi: 10.1029/2001JD000953.
23. Тарасова, О.А., К.А.М. Бреннинкмайер, Н.Ф. Еланский, Г.И. Кузнецов. Исследование изменчивости концентрации СО над Россией по данным экспедиций TROICA // *Оптика атмосферы и океана.* 2005. Т.18. № 5–6. P. 511–516.

24. Tarasova O.A., Brenninkmeijer, C. A. M., Assonov S.S., Elansky N.F., Röckmann T., Sofiev M. A. Atmospheric CO along the Trans-Siberian Railroad and River Ob: Source Identification using Isotope Analysis. *J. Atmos. Chem.*, 2007. Vol. 57. No. 2. P. 135–152.

25. Беликов, И.Б., К.А.М. Бренникмайер, Н.Ф. Еланский, А.А. Ралько. Приповерхностная концентрация метана и оксидов углерода над континентальной территорией России по результатам экспериментов TROICA // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2006. Т. 42, № 1, С. 50–63.

26. Tarasova O.A., Brenninkmeijer C.A.M., Assonov S.S., Elansky N.F., Hurst D.F. Methane variability measured across Russia during TROICA expeditions. *Environmental Sciences*. 2005. Vol. 2(2-3). P. 241–251.

27. Tarasova O.A., Brenninkmeijer C. A. M., Assonov S.S., Elansky N. F., Röckmann T., Brass, M. Atmospheric CH₄ along the Trans-Siberian Railroad (TROICA) and River Ob: Source Identification using Stable Isotope Analysis. *Atmospheric Environment*. 2006. Vol. 40. No. 29. P. 5617–5628.

28. Tarasova O.A., Houweling S., Elansky N., Brenninkmeijer C.A.M. Application of stable isotope analysis for improved understanding of the methane budget: comparison of TROICA measurements with TM3 model simulations. *J. Atmos. Chem.*, 2009. Vol. 63, No. 1, P. 49–71.

29. Bergamaschi P., Brenninkmeijer C.A.M., Hahn M., Rockmann T., Schaffe D., Crutzen P.J., Elansky N.F., Belikov I.B., Trivett N.B.A., Worthy D.E.J. Isotope analysis based on source identification for atmospheric CH₄ and CO sampled across Russia using the Trans-Siberian railroad. *J. Geophys. Res.*, 1998. Vol. 103. No. D7. P. 8227–8235.

30. Rockmann T., C.A.M. Brenninkmeijer, M. Hahn, and N.Elansky. CO mixing and isotope ratios across Russia; trans-Siberian railroad expedition TROICA 3, April 1997. // *Chemosphere: Global Change Science*. 1999. No 1. P. 219–231.

31. Turnbull J. C., Miller J. B., Lehman S. J., Hurst D., Peters W., Tans P. P., Southon J., Montzka S., Elkins J., Mondeel D. J., Romashkin P. A., Elansky N., Skorokhod A. Spatial distribution of $\Delta 14\text{CO}_2$ across Eurasia: measurements from the TROICA-8 expedition// *Atmos. Chem. and Phys.* 2009. Vol. 9, P. 175–187.

32. Еланский, Н.Ф., Г.С. Голицын, Т.С. Власенко, А.А. Волох. Летучие органические соединения в приземном воздухе по наблюдениям вдоль Транссибирской железнодорожной магистрали // ДАН. 2000. Т. 373. № 6. С. 816–821.

33. Elansky N.F., Golitsyn G.S., Vlasenko T.S., Volokh A.A. Concentrations of Volatile Organic Compounds in Surface Air along the Trans-Siberian Railroad// *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*. 2001. Vol. 37. Suppl. 1. P. S10–S2.

34. Тимковский И.И., Еланский Н.Ф., Скороход А.И., Шумский Р.А. Исследование биогенных летучих органических соединений над территорией России// Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46. № 3. С. 347–356.

35. Skorokhod A. I., Berezina E. V., Moiseenko K. B., Elansky N. F., Belikov I. B. Benzene and Toluene in the surface air of North Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian railway// *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V17. P. 5501-5514, doi:10.5194/acp-17-5501-2017.
36. Березина Е. В., К. Б. Моисеенко, А. И. Скороход, И. Б. Беликов, Н. Ф. Еланский. Ароматические летучие органические соединения и их роль в формировании озона на территории северной Евразии. // *ДАН.* 2017. Т. 474. № 3. С. 356–360.
37. Berezina E., K. Moiseenko, A. Skorokhod, N. Elansky, I. Belikov, N. Pankratova Isoprene and monoterpenes over Russia and their impacts in tropospheric ozone formation// *GEOGRAPHY, ENVIRONMENT, SUSTAINABILITY.* 2019. No.12(1). <https://doi.org/10.24057/2071-9388-2017-24>
38. Andronova, A.V.; Granberg, I.G.; Iordansky, M.A.; Kopeikin, V.M.; Minashkin, M.A.; Nevsky, I.A., Obvintsev, Yu.I. Studies of the Spatial and Temporal Distribution of Surface Aerosol along the Trans-Siberian Railroad. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics.* 2003. Vol. 39. Suppl. 1. P. S27–S34.
39. Копейкин В.М. Наблюдение сажевого аэрозоля в атмосфере над Россией в международных экспедициях TROICA // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* 2007. Т. 20. № 7. С. 641–646.
40. Копейкин В.М. Наблюдение содержания субмикронного аэрозоля в атмосфере над Россией в международных экспедициях TROICA // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* 2008. Т. 21. № 11. С. 970–976.
41. Kuokka S., Teinilä K., Saarnio K., Aurela M., Sillanpää M., Hillamo R., Kerminen V.-M., Pyy K., Vartiainen E., Kulmala M., Skorokhod A. I., Elansky N.F., Belikov I.B. Using a moving measurement platform for determining the chemical composition of atmospheric aerosols between Moscow and Vladivostok. *Atmos.Chem. and Phys.* 2007. V. 7. No 18. P. 4793–4805.
42. Vartiainen E., Kulmala M., Ehn M., Hirsikko A., Junninen H., Petäjä T., Sogacheva L., Kuokka S., Hillamo R., Skorokhod A., Belikov I., Elansky N., Kerminen V.-M. Ion and particle number concentrations and size distributions along the Trans-Siberian railroad. *Boreal. Env. Res.* 2007. Vol. 12. No. 3. P. 375–396.
43. Еланский С.Н., С.Н. Лекомцева. Распределение концентраций грибных спор различных таксономических групп в приземном воздухе в умеренных широтах России // *Микология и фитопатология,* 1998. Т. 32. № 1. С. 37–43.
44. Еланский Н.Ф. Исследования атмосферного озона в России в 2007–2010 гг.// *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* 2012. Т. 48. №. 3. С. 314–333.
45. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова, И.И. Мохов, А.А. Ракин. Структура острова тепла над городами России по наблюдениям с передвижной лаборатории // *ДАН.* 2012. Т. 443. № 3. С. 366–371.
46. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова. Малые газовые примеси в атмосфере российских городов по наблюдениям с мобильной лаборатории (Эксперименты TROICA)// *ДАН.* 2014. Т. 459. С. 1603–1608.

47. Еланский, Н.Ф., М.А. Локощенко, И.Б. Беликов, А.И. Скороход, Р.А. Шумский. Изменчивость газовых примесей в приземном слое атмосферы Москвы // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 2. С. 246–259.

48. Еланский Н.Ф., О.В. Лаврова, А.А. Ракин, А.И. Скороход. Антропогенные возмущения состояния атмосферы в Московском регионе// ДАН. 2014. Т. 454. № 4. 456–460.

49. Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Голицын Г.С., Грисенко А.М., Лаврова О.В., Панкратова Н.В., Сафронов А.Н., Скороход А.И., Шумский Р.А. Наблюдения состава атмосферы в Московском мегаполисе с мобильной лабораторией// ДАН. 2010. Т. 432. № 1. С. 649–655.

50. Elansky N.F., Ponomarev N.A., Verevkin Y.M. Air quality and pollutant emissions in the Moscow megacity in 2005–2014// Atmos. Environ. 2018. V. 175 (2), P. 54–64.

51. Еланский Н.Ф., К.Б. Моисеенко, Н.В. Панкратова. Фотохимическая генерация озона в шлейфах антропогенных выбросов над Хабаровским краем//Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2005. Т. 41. № 4. С. 511–519.

52. Shakina N.P., Ivanova A.R., Elansky N.F., Markova T.A. Transcontinental Observations of Surface Ozone Concentration in the TROICA Experiments: 2. The Effect of the Stratosphere-Troposphere Exchange. Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2001. Vol. 37. Suppl. 1. P. S39–S48.

53. Еланский Н.Ф., А.Н. Невраев. Высоковольтные линии электропередач как возможный источник озона в атмосфере // ДАН, 1999. Т.365. № 4. С. 533–536.

54. Elansky N.F., Panin L.V., Belikov I.B. Influence of High-Voltage Transmission Lines on Surface Ozone Concentration. Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2001. Vol. 37. Suppl. 1. P. S92–S101.

55. Reshetnikov A.I., N.N. Paramonova, and A.A. Shashkov. An evaluation of historical methane emissions from the Soviet gas industry // J. Geophys. Res., 2000. V. 105. D3. P. 3517–3529.

56. Dedicov J.V., G.S. Akopova, N.G. Gladkaja, A.S. Piotrovsky, V.A. Markellov, S.S. Salikhov, H. Kaesler, A. Ramm, A. Mueller von Blumencron, and J. Lelieveld. Estimating methane releases from natural gas production and transmission in Russia // Atmos. Environ., 1999. V. 33. P. 3291–3299.

57. Berezina E.V., N.F. Elansky, K.B. Moiseenko, I.B. Belikov, R.A. Shumsky, A.N. Safronov, and C.A.M. Brenninkmeijer. Estimation of nocturnal ²²²Rn soil fluxes over Russia from TROICA measurements// Atmos. Chem. Phys., 2013. No. 13. P. 11695–11708. Doi: 10/5194/acp-13-11695-2013.

58. Березина Е.В., Н.Ф. Еланский, К.Б., Моисеенко, А.Н. Сафронов, А.И. Скороход, И.Б. Беликов, Р.А. Шумский. Оценка биогенных эмиссий CH₄, CO₂ и сухого осаждения O₃ по одновременным измерениям ²²²Rn в экспедициях TROICA. ФАО. 2014. Т 50. № 6. С. 663–674.

59. Hurst D.F., Romashkin P.A., Elkins J.W., Oberlander E.A., Elansky N.F., Belikov I.B., Granberg I.G., Golitsyn G.S., Grisenko A.M., Breninkmeijer C.A.M., Crutzen P.J. Emissions of ozone-depleting substances in Russia during 2001. *J. Geophys. Res.*, 2004. Vol. 109. No. D14303. Doi: 10.1029/2004JD004633.

60. Elansky N.F. Air quality and CO emissions in the Moscow megacity. *Urban Climate*. 2014. Vol. 8. P. 42–56. Doi: 10.1016/juclim.2014.01.007.

61. WMO Global Atmosphere Watch Strategic Plan: 2008–2015//GAW Report No 172. 2007. 104 p.

И.К. Ларин

ИСТОРИЯ ОЗОНА

Формат 70x100 1/16
Гарнитура Times
Усл.-п. л. 38,84. Уч.-изд. л. 32,1
Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Верстка и печать – УНИД РАН
Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 01.02.2022 г.
и распространяется бесплатно