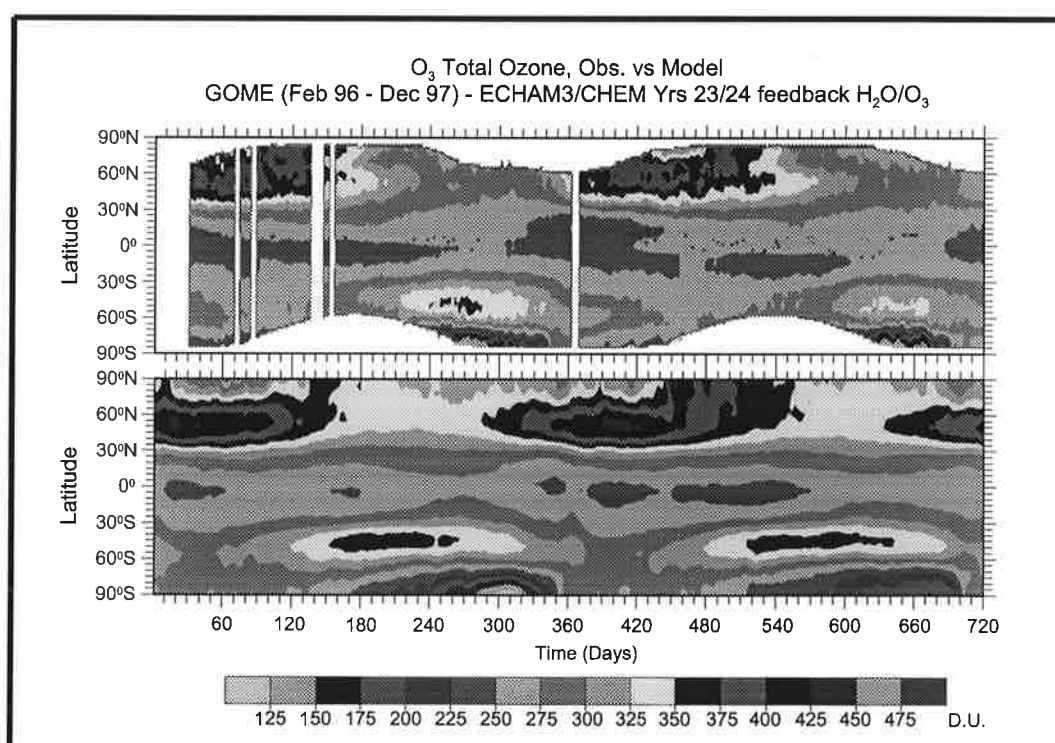




Max-Planck-Institut für Meteorologie

EXAMENSARBEIT Nr. 62



MODELLIERUNG DER CHEMIE DER GLOBALEN STRATO- UND TROPOSPHÄRE MIT EINEM DREI-DIMENSIONALEN ZIRKULATIONSMODELL

VON

Benedikt Steil

HAMBURG, Januar 1999

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Autor:

Benedikt Steil

Max-Planck-Institut
für Meteorologie

Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg
Bundesstr. 55
20146 Hamburg
Germany

c/o MPI für Chemie
Postfach 3060
D-55020 Mainz
Germany

MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR METEOROLOGIE
BUNDESSTRASSE 55
D - 20146 HAMBURG
GERMANY

Tel.: +49-(0)40-4 11 73-0
Telefax: +49-(0)40-4 11 73-298
E-Mail: <name> @ dkrz.de

Modellierung der Chemie der globalen Strato- und Troposphäre mit einem drei-dimensionalen Zirkulationsmodell

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Benedikt Steil

aus Mainz

Hamburg 1998

ISSN 0938-5177

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. K. Hasselmann
und Prof. Dr. P. J. Crutzen

Hamburg, den 28. Januar 1998

Prof. Dr. G. Miehl

Dekan des Fachbereichs Geowissenschaften

Abstract

A comprehensive chemistry module (CHEM) has been developed for application in general circulation models (GCMs) describing tropospheric and stratospheric chemistry, including photochemical processes and heterogeneous reactions on sulphate aerosols as well as those on polar stratospheric clouds (PSCs). The integration in CHEM is done by a very efficient and stable semi-implicit integration scheme based on the 'family-concept'. Complex systems can be integrated with a relative large time step (40 min - 2 h). The scheme therefore reaches a substantially higher numerical efficiency than previously published ones. Long-time integrations (decades) of coupled climate-chemistry models are therefore possible. The typical accuracy of CHEM in calculating ozone is $(\pm 0.001 - \pm 0.002\%)/d$ and in cases of high PSC activities $\approx \pm 0.007\%/d$. These numbers have been obtained using comprehensive box-trajectory tests. They are usually far below the numerical uncertainties for other tracer related processes in GCMs (e.g. advective and convective transport).

CHEM has been coupled to the spectral atmospheric GCM ECHAM3. The model configuration used in the current study has been primarily run in an 'off-line' mode, i.e. the calculated chemical species do not affect the radiative forcing of the dynamic fields. First results of a 15-year model integration with fixed boundary conditions typical for 1990 indicate that the model ECHAM3/CHEM is numerically efficient and stable, i.e. no model drift can be detected in dynamic and chemical parameters. The model reproduces the main features of ozone, in particular its intra- and inter-annual variabilities. The ozone columns are somewhat higher than observed (approx. 10%), while the amplitude of its annual cycle is in agreement with observations.

A comparison with HALOE-data reveals some model deficiencies regarding lower stratosphere dynamics, especially in the high latitudes. Contrary to what is concluded through observations, the lower stratosphere in the polar regions in winter time is characterized by slight upward motions. Deficiencies in the dynamics of ECHAM3 (top at 30 km) are the cause for this discrepancy. These model deficiencies have to be considered in interpreting results. The modelled ozone hole over the Antarctic results from a combination of wrong dynamics and chemical ozone destruction.

Nevertheless, ECHAM3/CHEM describes well the processes leading to ozone reduction in the polar stratosphere. The results of the parameterization of PSCs, interactively coupled to the models temperature, water vapor content and HNO_3 concentrations, are in fair agreement with observations. A comparison with satellite data (SAM II) and analysed temperatures shows that the model is capable to simulate typical observed values for PSC-propabilities in both hemispheres, as well as the mean fraction of the northern hemisphere covered by PSC for a cold northern winter and a warm winter in the Antarctic.

The model reproduces important chemical processes in the polar stratosphere like chlorine activation on PSCs and height dependence of chemical ozone destruction. In addition, the interhemispheric difference affecting the reformation of chlorine reservoir gases (HCl and $ClONO_2$) in spring have also been reproduced by the model.

This work contains a brief outlook on chemistry-radiation-dynamics-feedback effects. Two 'on-line' simulations have been performed (boundary conditions as in the 'off-line' run). One of these only considers the ozone effect and the other one includes feedback due to ozone and the changes in the stratospheric water vapor distribution due to methane oxidation. No model drift can be detected in dynamical and chemical parameters in both simulations. The patterns of ozone changes in the radiative forcing of the model (compared to the 'off-line' integration) corresponds to the temperature changes. Hence an increase (or decrease) in ozone causes an increase (or decrease) in temperature. Temperature changes occur in

the summer hemisphere in the stratosphere and in the tropopause region. Especially, the temperatures at the tropical tropopause are sensitive towards changes in radiative forcing induced by ozone.

The water vapor distribution in the model is significantly improved by the inclusion of methane oxidation. ECHAM3/CHEM reproduces the height and latitude dependence of the stratospheric water vapor distribution and its annual cycle in the lower tropical stratosphere.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein komplexes Chemiemodul für Anwendungen in allgemeinen Zirkulationsmodellen (engl. General Circulation Model) entwickelt worden, das wesentliche Aspekte der strato- und troposphärischen Chemie behandelt, inklusive Reaktionen auf polaren stratosphärischen Wolken (engl. PSC) und Sulfataerosolen. Für die Chemieroutine wurde ein numerisch sehr effizientes und stabiles semi-implizites Integrationsverfahren basierend auf dem Familienkonzept entwickelt. Es ermöglicht auch komplexe chemische Systeme mit einem großen Zeitschritt (≥ 40 min) zu integrieren. Es erreicht damit eine wesentlich größere numerische Effizienz als andere bisher in der Literatur bekannte Chemiemodule und ermöglicht damit auch Langzeitintegrationen von gekoppelten Klima-Chemiemodellen. Ausführliche Box-Trajektorien-Testrechnungen ergaben eine durchschnittliche Genauigkeit der chemischen Ozonintegration von $(\pm 0.001 - \pm 0.002\%) / d$ bzw. in Fällen hoher PSC-Aktivität $\approx \pm 0.007\% / d$. Diese Werte liegen in aller Regel weit unter den numerischen Unsicherheiten anderer Prozesse (z.B. advektiver und konvektiver Transport), denen die Spurenstoffe sonst in einem Klimamodell unterliegen.

Dieses Chemiemodul ist mit dem spektralen GCM ECHAM3 gekoppelt worden. Das Klima-Chemiemodell ECHAM3/CHEM wird in dieser Arbeit in erster Linie im 'off-line'-Modus benutzt, d.h., die berechneten chemischen Spurenstoffe wirken nicht auf den Strahlungsantrieb des Modells zurück.

Resultate einer Integration über 15 Jahre zeigen (mit Randbedingungen typisch für 1990), daß ECHAM3/CHEM numerisch effizient und driftfrei ist bzgl. Chemie und Dynamik. Eine statistische Untersuchung der Variabilität der modellierten Ozonsäulen im Vergleich mit Beobachtungen zeigt, daß das Modell in der Lage ist, den mittleren Jahresgang der zonal gemittelten Ozonsäulen und deren intra- und interannuelle Variabilität im wesentlichen wiederzugeben. Die Ozonsäulen sind etwas höher als beobachtet (etwa 10 %), aber die Amplitude des Jahresgangs ist in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen.

Die Hauptdefizite von ECHAM3/CHEM liegen in der Modelldynamik. Ein Vergleich mit Satellitenbeobachtungen (HALOE) ergibt, daß das Modell im Gegensatz zu den Beobachtungen im Polarwirbel eine mittlere Aufwärtsbewegung zeigt, was sowohl zu wenig Chlor als auch zu wenig Ozon impliziert. Der zu niedrige Modelloberrand bei 30 km ist die Ursache für dieses Modelldefizit. Diese Modellschwäche muß bei der Interpretation der Ergebnisse immer berücksichtigt werden. So erweist sich, daß das modellierte Ozonloch seine Ursachen in falscher Dynamik und chemischer Ozonzerstörung hat.

Trotzdem ist das Modell in der Lage, für den Ozonabbau in polaren Breiten wichtige Prozesse zumindest qualitativ wiederzugeben. Die PSC-Parametrisierung, die interaktiv an Temperatur, Wasserdampf und HNO_3 -Konzentrationen des Modells gekoppelt ist, arbeitet zufriedenstellend. Der Vergleich mit PSC-Klimatologien aus Satellitendaten (SAM II) und analysierten Temperaturdaten ergibt, daß das Modell die Wahrscheinlichkeiten für PSC-Ereignisse und den PSC-Bedeckungsgrad für einen kalten Winter in der Nordhemisphäre und für einen warmen Winter in der Südhemisphäre wiedergeben kann.

Wichtige chemische Prozesse in der polaren Stratosphäre, wie Chloraktivierung auf PSC, die hemisphärisch unterschiedliche Rückbildung der Chlorreservoirgase (HCl und $ClONO_2$) oder die Höhenabhängigkeit der Ozonzerstörung infolge heterogener Chemie, werden vom Modell zumindest qualitativ richtig wiedergegeben.

Diese Arbeit enthält auch einen ersten Ausblick zu strahlungsdynamischen Rückkopplungseffekten zum einen von Ozon allein und zum anderen von Ozon und dem Beitrag der Methanoxidation zum stratosphärischen Wasserdampf. Generell ergab sich in beiden Integrationen eine driftfreie Langzeitstabilität des Modells. Die Muster der Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells und die Muster der

Temperaturänderungen stimmen generell überein. Die Ozonzunahme (Abnahme) geht einher mit Temperaturzunahme (Abnahme). Temperaturänderungen gegenüber der 'off-line' Simulation treten in der Sommerhemisphäre in der Stratosphäre und im Tropopausenbereich auf. Insbesondere die Temperaturen im Bereich der tropischen Tropopause erweisen sich im Modell als sensitiv auf einen geänderten Strahlungsantrieb im Modell.

Die stratosphärische Wasserdampfverteilung wird durch den Beitrag der Methanchemie sehr viel realistischer. Das Modell ist in der Lage, die Höhen- und Breitenabhängigkeit der Wasserdampfverteilung zu reproduzieren sowie den Jahresgang in den Tropen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	12
2	Das Klima- Chemiemodell	18
2.1	Das dreidimensionale allgemeine Zirkulationsmodell ECHAM3	18
2.2	Die Chemie des stratosphärischen Ozons	20
2.2.1	Die stratosphärische Chemie bis zur Entdeckung des Ozonlochs	20
2.2.2	Die gestörte Chlorchemie als Ursache der polaren Ozonzerstörung	25
2.3	Die Modellierung der Chemie im Klimamodell	26
2.3.1	Das Familienkonzept für Transport und Chemieintegration	27
2.3.2	Quellen, Senken und Randbedingungen	28
2.4	Die Photolyseratenberechnung	31
2.5	Die heterogenen Reaktionen auf polaren stratosphärischen Wolken und Sulfataerosolen	33
2.5.1	Die heterogenen Reaktionsraten	33
2.5.2	Die Parametrisierung der Mikrophysik von PSC	33
2.5.3	Sedimentation von PSC	35
2.5.4	Heterogene Reaktionen auf und in Schwefelsäureaerosol	36
3	Klimatologische Analysen der Simulation	38
3.1	Ozonklimatologie	38
3.1.1	Der Jahresgang für die Gesamtozonsäulen	38
3.1.2	Die Variabilität der Gesamtozonsäulen	41
3.1.3	Der Vergleich der zonal gemittelten Ozonverteilung mit HALOE- Messungen	45
3.1.4	Der Vergleich mit Ozonprofilen ausgewählter Stationen	50
3.1.5	Die Langzeitstabilität des Modellozons, Trendanalyse	55
3.2	Vergleich von Modellresultaten und Beobachtungen anderer wichtiger Spurenstoffe	56
3.2.1	Die zonal gemittelte Verteilung von HCl	56
3.2.2	Die meridionale Verteilung von Stickoxiden	59
3.3	Vergleich von Temperatur und Wasserdampf der Modellstratosphäre mit Beobachtungen	62
3.3.1	Modelltemperaturen und ECMWF Analysen	62

3.3.2	Der Vergleich der meridionalen Wasserdampfverteilung mit HALOE- Messungen	70
3.3.3	Die Sedimentation von PSC in der Antarktis	71
3.4	Klimatologie Polarer Stratosphärischer Wolken	74
3.4.1	Wahl der PSC-Parametrisierung	74
3.4.2	PSC-Häufigkeit im Modell und in Satellitenbeobachtungen in der Antarktis . . .	76
3.4.3	PSC-Häufigkeit im Modell und in Satellitenbeobachtungen in der Arktis	82
3.4.4	PSC (Typ I)-Bedeckungsgrade der Nordhemisphäre im Modell und den Beobach- tungen	88
4	Ozonabbau und Chlorchemie in der polaren Stratosphäre	90
4.1	Resultate und Beobachtungen in der Arktis	90
4.1.1	Spurenstofftransport im polaren Wirbel	90
4.1.2	Chloraktivierung und Deaktivierung	94
4.1.3	Ozonabbau im Nordpolarwirbel	95
4.2	Resultate und Beobachtungen in der Antarktis	98
4.2.1	Ozonzerstörung infolge heterogener Chemie	101
4.3	Rückbildung von <i>HCl</i> und <i>ClONO₂</i> in beiden Hemisphären	103
5	Das Modell mit chemisch-strahlungsdynamischer Rückkopplung	112
5.1	Das Modell mit Ozonrückkopplung	112
5.1.1	Temperaturänderungen des Modells durch die geänderte Ozonklimatologie	113
5.1.2	Ozon- und H ₂ O-Änderungen	117
5.1.3	Die Langzeitstabilität des Modellozons, Trendanalyse	118
5.2	Das Modell mit Ozon- und Wasserdampfrückkopplung	120
6	Zusammenfassung und Ausblick	125
6.1	Zusammenfassung	125
6.2	Ausblick	127
	Anhang	130
A	Die chemischen Modellgleichungen	131
B	Test der Chemienumerik	148
B.1.1	Die Boxmodelltests	148
B.1.2	Die Numerik von FACSIMILE	149
B.1.3	Die Szenarienrechnungen	149
C	Grundgleichungen und Modelldiskretisierung von ECHAM3	176
D	Die Gasphasenchemie der Troposphäre	182

E	Das Ausregnen von Spurenstoffen	185
E.1	Aufnahme von Spurenstoffen in Regen in Wolken	185
E.2	Freisetzung von Spurengasen durch Verdunstung	187
E.3	Aufnahme von Spurengasen durch Niederschlag unterhalb von Wolken	187
E.4	Löslichkeitskorrektur für H_2O_2	188
F	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	189
F.1	Abkürzungsverzeichnis	189

Abbildungsverzeichnis

2.1 Vertikale Aufösung von ECHAM3.	19
3.1 Vergleich des mittleren Jahresgangs der Modellozonsäulen mit langjährigen Beobachtungen.	40
3.2 Jahresgang der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 5- 10.	42
3.3 Jahresgang der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 11- 15.	43
3.4 Variabilität der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 5- 15.	44
3.5 Ozonmischungsverhältnisse der Modelljahre 5-15 als Funktion von Breite, Druck und den vier Jahreszeiten.	48
3.6 HALOE Ozonmessungen des Jahres 1993 als Funktion von Breite, Druck und den vier Jahreszeiten.	49
3.7 Vergleich mit Ozonprofilen ausgewählter Stationen.	52
3.8 Vergleich mit Ozonprofilen der Südpolstation.	54
3.9 Zonal gemittelte HCl-Mischungsverhältnisse für DJF und MAM aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	57
3.10 Zonal gemittelte HCl-Mischungsverhältnisse für JJA und SON aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	58
3.11 Zonal gemittelte NO_x -Mischungsverhältnisse für DJF und MAM aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	60
3.12 Zonal gemittelte NO_x -Mischungsverhältnisse für JJA und SON aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	61
3.13 Meridionale Temperaturverteilung in DJF aus Analysen und Modell.	65
3.14 Meridionale Temperaturverteilung in JJA aus Analysen und Modell.	66
3.15 Meridionale Temperaturverteilung in MAM und SON aus Analysen und Modell.	67
3.16 Temperaturen in 50 hPa auf der Nordhemisphäre für Winter und Frühjahr.	68
3.17 Temperaturen in 50 hPa auf der Südhemisphäre für Winter und Frühjahr.	69
3.18 Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse für DJF und MAM aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	72
3.19 Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse für JJA und SON aus Modellrechnungen und HALOE-Messungen.	73
3.20 Gemessene zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten in der Antarktis.	79
3.21 Modellerte zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten in der Antarktis.	79

3.22	Gemessene zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten der antarktischen Winter 1981,1987.	80
3.23	Zeitreihe der modellierten zonal gemittelten antarktischen PSC-Wahrscheinlichkeiten.	81
3.24	Gemessene zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten in der Arktis.	84
3.25	Modellierte zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten in der Arktis.	84
3.26	Gemessene zonal gemittelte PSC-Wahrscheinlichkeiten der arktischen Winter 1986-1988.	85
3.27	Zeitreihe der modellierten zonal gemittelten arktischen PSC-Wahrscheinlichkeiten.	86
3.28	Gemessene longitudinale PSC-Wahrscheinlichkeiten im arktischen Februar.	87
3.29	Modellierte longitudinale PSC-Wahrscheinlichkeiten im arktischen Februar.	87
3.30	Zeitreihe der beobachteten potentiellen NAT-Bedeckung in 30 hPa der Nordhemisphäre.	89
3.31	Zeitreihe der beobachteten potentiellen NAT-Bedeckung in 50 hPa der Nordhemisphäre.	89
3.32	Zeitreihen der modellierten NAT-Bedeckung in 30, 50 und 70 hPa der Nordhemisphäre.	89
4.1	HALOE und Modellozon im Frühjahr auf der Nordhemisphäre in 30, 50 und 70 hPa.	92
4.2	HALOE und Modellmethan im Frühjahr auf der Nordhemisphäre in 30, 50 und 70 hPa.	93
4.3	Chloraktivierung und Deaktivierung Ende März des Modelljahres 10.	94
4.4	Längen-Druck-Schnitte von HALOE im März 95.	97
4.5	Längen-Druck-Schnitte des Modells im März des 10. Modelljahres.	97
4.6	Zeitreihe der Ozonlochentwicklung für den Oktober des 13. Modelljahres in 70 hPa.	99
4.7	HALOE und Modellozon im Frühjahr auf der Südhemisphäre in 30 und 70 hPa.	100
4.8	Heterogene Ozonzerstörung im antarktischen Polarfrühling in 30, 50 und 70 hPa für ein typisches Modelljahr.	102
4.9	Zeitreihe für UARS-Beobachtungen im antarktischen Polarwirbel.	106
4.10	Zeitreihe für UARS-Beobachtungen im arktischen Polarwirbel.	107
4.11	Zeitreihe von O_3 und $NO/(NO+NO_2)$ im Modelljahr 13.	108
4.12	Zeitreihe von $ClONO_2$ und HCl im Modelljahr 13.	109
4.13	Zeitreihe von O_3 und $NO/(NO+NO_2)$ im Modelljahr 10.	110
4.14	Zeitreihe von $ClONO_2$ und HCl im Modelljahr 10.	111
5.1	Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells und Temperaturänderungen in DJF.	115
5.2	Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells und Temperaturänderungen in SON.	116
5.3	Modellierte Ozonänderungen im FB- und CTRL-Lauf für DJF und SON.	117
5.4	Modellierte Wasserdampfänderungen im FB- und CTRL-Lauf für DJF und SON.	118
5.5	Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse für DJF, MAM, JJA und SON einer Modellrechnung mit O_3 -und H_2O -Rückkopplung.	121
5.6	Zonale Temperaturdifferenzen zwischen Simulationen mit O_3 -und H_2O -Rückkopplung und O_3 -Rückkopplung für Januar.	123
5.7	Zonale Ozondifferenzen zwischen Simulationen mit O_3 -und H_2O -Rückkopplung und O_3 -Rückkopplung für Januar.	123
5.8	Mittlerer Jahresgang der Modellozonsäulen für O_3 -und H_2O -Rückkopplung.	124

5.9 Vergleich des Jahresgangs der Ozonsäulen von GOME-Daten (1996-97) und Modell mit O_3 -und H_2O -Rückkopplung.	124
B.1 Szenario 1, Der Temperaturverlauf.	150
B.2 Szenario 1, Entwicklung von HCl , $HOCl$ und $ClONO_2$	152
B.3 Szenario 1, Entwicklung von NOX , HNO_3 und NAT	153
B.4 Szenario 1, Entwicklung von NO , NO_2 und N_2O_5	154
B.5 Szenario 1, Entwicklung von Cl , ClO und Cl_2O_2	155
B.6 Szenario 1, Entwicklung von OH , HO_2 und H_2O_2	156
B.7 Szenario 1, Entwicklung von O_3 , $O(^3P)$ und $O(^1D)$	157
B.8 Szenario 2, Entwicklung von OH , HO_2 und H_2O_2	160
B.9 Szenario 2, Entwicklung von NO , NO_2 und HNO_4	161
B.10 Szenario 2, Entwicklung von N_2O_5 , NOX und HNO_3	162
B.11 Szenario 2, Entwicklung von O_3 , CO und CH_3O_2H	163
B.12 Szenario 2, Entwicklung von CH_2O , CH_3O_2 und CH_3O	164
B.13 Szenario 3, Entwicklung von OH , HO_2 und H_2O_2	166
B.14 Szenario 3, Entwicklung von NO , NO_2 und HNO_4	167
B.15 Szenario 3, Entwicklung von N_2O_5 , NOX und HNO_3	168
B.16 Szenario 3, Entwicklung von O_3 , $ClONO_2$ und HCl	169
B.17 Szenario 4, Entwicklung von OH , HO_2 und H_2O_2	171
B.18 Szenario 4, Entwicklung von NO , NO_2 und HNO_4	172
B.19 Szenario 4, Entwicklung von N_2O_5 , NOX und HNO_3	173
B.20 Szenario 4, Entwicklung von O_3 , ClO und $HOCl$	174
B.21 Szenario 4, Entwicklung von $ClONO_2$, $ClOX$ und HCl	175

Tabellenverzeichnis

1.1	Langzeittrends der Gesamtozonsäulen	13
2.1	Gasphasenreaktionen des Chemiemodells	23
2.2	Photolysereaktionen	24
2.3	Übersicht über die Randbedingungen	29
2.4	Depositionsgeschwindigkeiten	31
2.5	Heterogene Reaktionen	34
3.1	T-Test Werte der linearen Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit von Breite und Jahreszeit für die Gesamtozonsäulen.	55
3.2	Distanzen, die ein Eisteilchen in der Antarktis fallen kann.	71
5.1	T-Test Werte der linearen Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit von Breite und Jahreszeit für die Gesamtozonsäulen.	119
C.1	Die Vertikalkoordinaten	179

Kapitel 1

Einleitung

Der beobachtete Ozonverlust in der Stratosphäre

Eine Schlüsselsubstanz für Atmosphärenchemie und Klima ist Ozon, dessen globale und lokale Konzentration deutlichem menschlichen Einfluß unterliegt [WMO, 1995]. Die Entdeckung von [Farman et al., 1985], daß im antarktischen Polarwirbel im Südfrühjahr erheblich erniedrigte Gesamt-ozonwerte auftreten, bekannt geworden als Ozonloch, hat wie wenige Ereignisse der letzten Jahre der Öffentlichkeit bewußt gemacht, wie gravierend und global die Auswirkungen menschlicher Aktivitäten sind. Die Beobachtung einer Reduktion der Ozonsäulen um ca. 30% basierte auf einer mehr als 25 jährigen Meßreihe der britischen Forschungsstation Halley Bay (77°S). In kürzester Zeit wurde durch eine Neubearbeitung archivierter Satellitendaten bestätigt, man hatte Werte unterhalb 200 Dobsonenheiten¹ als Fehlmessungen ignoriert, daß sich der Ozonverlust über den gesamten antarktischen Kontinent erstreckt [Stolarski et al., 1986]. Im letzten Jahrzehnt sind die Ozonwerte weiter gefallen, so daß im Oktober bis zu 70% des Gesamt-ozongehalts über der Antarktis fehlen. Das Gebiet mit weniger als 220 DU., das entspricht einem Ozonverlust von mehr als 30%, erreichte in den letzten Jahren etwa die Ausdehnung von Nordamerika [Herman et al., 1995b].

Der Anstieg der Konzentrationen von Chlorverbindungen in der Stratosphäre konnte in den letzten Jahren als Ursache für die Ozonverluste identifiziert werden. Unter bestimmten Bedingungen kommt es zur hohen Konzentration von ClO-Radikalen und einem effektiven katalytischen Ozonabbau [Crutzen und Arnold, 1986, Solomon et al., 1986]. Anorganisches Chlor liegt in der Stratosphäre hauptsächlich in der Form von HCl und ClONO₂ vor, den sogenannten Chlorreservoirgasen. Es hat sich gezeigt, daß bei extrem niedrigen Temperaturen in der Polarnacht und im polaren Frühjahr stratosphärische Wolken (PSW; englisch: polar stratospheric clouds, PSC) entstehen. Diese bestehen wahrscheinlich aus Salpetersäure-Trihydrat (englisch: nitric acid trihydrate, NAT) und Wassereis [Crutzen und Arnold, 1986, Toon et al., 1986]. Diese Wolkenteilchen bewirken hohe ClO Konzentrationen, da auf ihrer Oberfläche heterogene Reaktionen stattfinden [Molina et al., 1987, Tolbert et al., 1987, Leu et al., 1988, Hanson und Ravishankara, 1991a, Abbatt et al., 1992, DeMore et al., 1994], welche die Hauptreservoirs HCl und ClONO₂ in leicht zu photolysierende Verbindungen umwandeln, die dann nach ClO weiterreagieren. Dieser Vorgang wird auch als Chloraktivierung bezeichnet.

Die für die Antarktis geschilderten Prozesse gelten im Prinzip auch im arktischen Polarwirbel. Daß sich im nordpolaren Frühling kein Ozonloch ausbildet liegt an der unterschiedlichen Dynamik in beiden

¹Die Ozonsäule wird in Dobsonenheiten angegeben; eine Dobsonenheit (DU) entspricht einer Säulenhöhe von 0,01 mm bei Standarddruck und Temperatur.

Hemisphären. Im antarktischen Winter bildet sich ein sehr kalter und stabiler Wirbel, der bis Anfang Oktober kalt genug ist für PSC-Bildung und Chloraktivierung.

Auch außerhalb der Polargebiete, in mittleren Breiten, ist ein Abwärtstrend zu beobachten [Stolarski et al., 1991]. Tabelle 1.1 aus [Bojkov und Fioletov, 1995] zeigt lineare Trends von bodengestützten Beobachtungen der letzten 25 Jahre. In mittleren nördlichen Breiten ist das ganze Jahr über ein signifikanter Trend zu erkennen. Er erreichte in den letzten anderthalb Dekaden im Jahresmittel fast 4% pro Jahrzehnt.

Region	DJFM	MJJA	SON	Year-Round
<i>Slope From 1970 to 1994</i>				
35°N-65°N	-3.2±1.0	-1.1±0.9	-1.1±0.6	-1.9±0.8
10°N-35°N	-1.3±0.8	-0.3±0.7	-0.5±0.7	-0.7±0.7
10°N-10°S	-0.2±0.9	-0.5±0.9	0.2±0.9	-0.2±0.7
10°S-35°S	-1.2±0.5	-1.1±0.7	-1.4±0.7	-1.2±0.4
35°S-65°S	-1.6±0.8	-2.6±0.8	-3.5±1.3	-2.4±0.7
35°N-90°N	-3.4±1.1	-1.3±1.0	-1.0±0.7	-2.0±0.8
35°S-90°S	-1.8±1.0	-2.7±0.8	-6.0±1.6	-3.2±0.8
Northern hemisphere	-2.2±0.7	-0.8±0.7	-0.6±0.5	-1.3±0.6
Southern hemisphere	-1.3±0.7	-1.8±0.5	-3.5±0.8	-2.0±0.5
Global	-1.8±0.5	-1.3±0.4	-2.1±0.5	-1.7±0.4
<i>Slope From 1980 to 1994</i>				
35°N-65°N	-5.8±1.7	-2.6±1.5	-2.5±1.0	-3.8±1.3
10°N-35°N	-2.3±1.4	-0.6±1.3	-1.1±1.1	-1.3±1.1
10°N-10°S	-0.6±1.5	-1.3±1.5	-0.3±1.5	-0.8±1.3
10°S-35°S	-1.8±1.0	-2.0±1.2	-2.3±1.3	-2.0±0.8
35°S-65°S	-3.6±1.2	-4.9±1.3	-7.3±2.0	-5.0±1.0
35°N-90°N	-6.1±1.8	-3.0±1.5	-2.5±1.1	-4.1±1.2
35°S-90°S	-4.2±1.5	-5.1±1.3	-11.9±2.6	-6.4±1.2
Northern hemisphere	-4.0±1.1	-1.9±1.1	-1.6±0.9	-2.6±0.9
Southern hemisphere	-2.7±1.0	-3.4±0.8	-6.6±1.5	-3.9±0.8
Global	-3.5±0.5	-2.7±0.5	-4.3±0.7	-3.4±0.4

Tabelle 1.1: Saisonale Langzeittrends der Gesamtozonsäulen abgeleitet aus Bodenstationsmessungen, zitiert nach [Bojkov und Fioletov, 1995]. Die Trendberechnungen erfolgten für die "natürlichen" Ozonjahreszeiten (DJFM, Dezember bis März; MJJA, May-August; und SON, September bis Oktober). Die Meßperiode erstreckt sich von Januar 1964 bis Februar 1994. Es sind lineare Trends angefitet für die Perioden von 1970-1994 und 1980-1994. Die Werte sind jeweils Prozent pro Dekade mit zweifacher Standardabweichung.

Mögliche Auswirkungen auf die Dynamik der Stratosphäre

Die Kopplung von Chemie und Dynamik der Stratosphäre kann für das gesamte Klimasystem von Bedeutung sein. Ein kurzer Abriß von möglichen dynamischen Reaktionen auf eine veränderte Chemie ist in [Rasch et al., 1995] zu finden. In der mittleren Atmosphäre treten die größten anthropogen bedingten Änderungen auf. Eine graduelle Abkühlung wurde bei den Temperaturen der Stratosphäre beobachtet, von der vermutet wird, daß sie auf den Anstieg der Treibhausgase zurückzuführen ist [Chanin, 1993]. Die anthropogenen Veränderungen im Ozonhaushalt führen zu einer Veränderung in der Höhen- und Breitenverteilung des Strahlungsantriebs. Dies könnte nicht ohne Einfluß auf die allgemeine Zirkulation bleiben und den Transport von Wärme, Impuls und Spurenstoffen [Ramaswamy et al., 1992],[Wang et al., 1993].

Zum Beispiel könnte der Ozonabbau in der polaren Stratosphäre zu einer substanziellen Veränderung des polaren Wirbels führen, was seine Lebensdauer und Stärke betrifft [Kiehl et al., 1988]. Theoretische Studien zeigen [Geller und Alpert, 1980, Hansen et al., 1983 und Boville, 1984], daß die Troposphäre auf Störungen der stratospherischen Dynamik reagiert. Sowohl die stationären als auch die transienten Komponenten der troposphärischen Wellen können von der stratospherischen Zirkulation beeinflusst werden. [Kodera, 1993] zeigte, daß Anomalien, die in der Stratosphäre entstanden, sich in die Troposphäre fortpflanzen können. Da die Troposphäre die fundamentale Quelle von Wellenenergie für die mittlere Atmosphäre ist, legen diese Studien nahe, wie wichtig es ist, die komplexen Rückkopplungen zwischen Strato- und Troposphäre durch Temperatur, Ozon und Wellenanregungen zu untersuchen.

Es ist zu befürchten, daß zwischen Treibhauseffekt und stratosphärischer Ozonzerstörung eine positive Rückkopplung bestehen könnte. Eine Abkühlung der Stratosphäre durch den Anstieg von Treibhausgas-konzentrationen führt zu einer vermehrten Bildung von PSC und damit zu erhöhter Chloraktivierung und vermehrter Ozonzerstörung. Das Modell von [Rind et al., 1990] deutet an, daß die Reaktion der Stratosphäre auf eine mögliche CO_2 Verdopplung durchaus komplexer sein könnte. Zwar wird generell neben einer troposphärischen Erwärmung eine stratosphärische Abkühlung beobachtet, doch die winterliche nordpolare Stratosphäre zeigt eine Erwärmung in November, Januar und Februar und Abkühlung für Dezember und März. Sie resultiert aus einer Veränderung der dynamisch bedingten Erwärmung verursacht durch eine Verstärkung der Zirkulation.

Dreidimensionale Chemiemodelle

Das Erdklima ist ein sehr komplexes rückgekoppeltes System mit einer Vielzahl an nichtlinearen dynamischen, physikalischen und chemischen Prozessen, die letztlich nur von komplexen Modellen erfaßt werden können. Die Entwicklung von gekoppelten dreidimensionalen (3D) Atmosphäre-Ozean-Zirkulationsmodellen, die benutzt werden, um Klimaänderungen durch anthropogene Treibhausgasemissionen (Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)) zu simulieren, ist ein prominentes Beispiel, [Cubasch et al., 1992, 1994a, 1994b, 1995], [Mitchell et al., 1995].

In jüngster Zeit werden im wesentlichen zwei Wege beschritten, um 3D-Modellstudien zu betreiben, die dynamische und chemische Prozesse berücksichtigen.

Chemie-Transport Modelle Komplexe Chemieprogramme und beobachtete oder vorausberechnete meteorologische Felder lassen sich zu einem Chemie-Transport-Modell (CTM) kombinieren. Mit einem CTM läßt sich dann der Transport von atmosphärischen Spurenstoffen (engl. Tracer) über Zeiträume von Wochen bis zu einem Jahr berechnen.

[Lefevre et al., 1994] nutzten ein CTM (REPROBUS) der Stratosphäre, das von Wind- und Temperaturfeldern des 'European Center for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF)' getrieben wird, um die zeitliche Entwicklung von Spurenstoffen im arktischen Winter 1991/1992 während des 'European Arctic Stratospheric Ozone Experiments (EASOE)' zu modellieren. Sie berechneten einen chemisch bedingten Ozonabbau von 10-20 DU über Nordamerika und Skandinavien im Januar 1992, der aber nur einen kleinen Anteil des beobachteten Defizits der Ozonsäule ausmachte (etwa 90 DU [Naujokat et al., 1992]), da dynamische Effekte dominierten.

[Chipperfield et al., 1995] verwendeten ein ähnliches CTM (SLIMCAT), ebenfalls von ECMWF-Daten angetrieben, um Transall-Messungen [Blom et al., 1995] von ClONO_2 und HNO_3 im arktischen Polarwirbel im Januar, Februar und März zu analysieren. Sie konnten zeigen, daß die beobachtete Variabilität von ClONO_2 durch heterogene Reaktionen während verschiedener PSC-Ereignisse zu erklären ist.

Die Vorhersage von Spurenstoffverteilungen in Meßkampagnen ist ein weiteres Einsatzgebiet für ein CTM. Dies ist mit Erfolg während des 'Second Stratospheric Arctic and Mid-latitude Experiment (SE-SAME)' mit ECMWF-Prognosen versucht worden (Lefevre, Chipperfield, pers. Mitt.).

[Eckman et al.,1995] setzten ein CTM zu Langzeitintegrationen ein. Ein einjähriges Wind- und Temperaturfeld des NASA Langley GCM (engl. General Circulation Model) wurde in kontinuierlicher Wiederholung dazu benutzt, 7 Jahre mit Gasphasenchemie zu simulieren, dem sich ein Jahr mit zusätzlicher Parametrisierung von heterogenen Reaktionen auf PSC und Sulfataerosolen anschloß.

Heterogene Reaktionen auf PSC wurden unterhalb einer Temperaturschwelle von 195 K und bei Drücken oberhalb von 20 hPa berücksichtigt. Die PSC Bildung ist somit von der H_2O und HNO_3 Verteilung entkoppelt. Dem Modell von Eckman et al. gelingt es im Vergleich mit Satellitendaten (TOMS [Newman, 1993]), wesentliche jahreszeitliche und breitenabhängige Variationen des totalen Ozons zu reproduzieren. Im Vergleich zu den Beobachtungen berechnet dieses Modell generell zu viel Ozon in höheren und mittleren Breiten (20-40 DU), zu wenig Ozon in tropischen Breiten (40-50 DU) und mittleren südlichen Breiten (das O_3 Maximum im Spätwinter und Frühling ist etwa 60 DU zu niedrig). Das Ozonloch ist weniger ausgeprägt, dafür aber länger andauernd als in den Beobachtungen. Eckman et al. führen diese Modelldefizite in der Südhemisphäre auf die ungenügende Beschreibung der Dynamik in antreibenden Wind- und Temperaturfeldern zurück. Die deutlich zu niedrigen tropischen Ozonsäulen werden auf Schwächen in der Photolyseratenberechnung zurückgeführt.

[Eckman et al.,1996] nutzten dieses Modell trotzdem, um den Transport ozonarmer Luft in niedere Breiten der Südhemisphäre im Anschluß an das Aufbrechen des südlichen Polarwirbels zu untersuchen. Sie fanden, daß dieser Transport einen signifikanten Beitrag zum negativen Trend der Ozonsäulen in mittleren südlichen Breiten darstellt. Außerdem wiesen ihre Modellrechnungen auf eine potentielle Langzeitakkumulation von Ozonverlusten in der Polarregion der Südhemisphäre hin.

Klima-Chiemodelle Die Kopplung von Chemie- mit Klimamodellen bietet Möglichkeiten, die sie trotz des erhöhten Rechenzeitbedarfs attraktiv macht. Klima-Chiemodelle erlauben prinzipiell eine interaktive Berechnung von Dynamik, Strahlung und Chemie, d.h., die chemisch veränderten Treibhausgase wirken direkt auf den Strahlungsantrieb des Klimamodells (On-line-coupling).

Aber auch ohne die Berücksichtigung der Strahlungsrückwirkung (die Erwärmungsraten werden mit einer festen Ozonklimatologie gerechnet, Off-line-mode) ermöglicht die Modellphysik der Klimamodelle eine verbesserte Beschreibung von Spurenstoffen. Als Beispiele seien hier nur genannt: Ausregnen von Spurenstoffen, Prozesse in der Grenzschicht (boundary layer) der Atmosphäre (Deposition und Bodenemissionen) sowie die Produktion von Stickoxiden durch Blitze (Kopplung an die Obergrenze konvektiver Bewölkung [Price und Rind, 1992, 1994]).

Schließlich sei noch die Modellierung des stratosphärischen Wasserdampfs erwähnt, dessen Konzentration zum einen dynamisch bestimmt ist (Aufwärtstransport über die tropische Tropopause, Abwärtstransport an den Tropopausenbrüchen und durch subskalige Prozesse in mittleren Breiten) zum anderen durch die Methanoxidation von der Chemie geprägt ist.

Ein Klima-Chiemodell, dem es mögliche wäre, im wesentlichen die beobachtete Zirkulation und Chemie (den mittleren Zustand und die intra- und interannuelle Variabilität von Meteorologie und Spurenstoffen) zu reproduzieren, würde es erlauben, zukünftige Veränderungen der Chemie der Atmosphäre und deren klimatologische Auswirkungen abzuschätzen.

Ein erster Schritt in Richtung Klima-Chiemodell wird von [Cariolle und Déqué, 1986] beschrieben. In einem stratosphärischen Klimamodell (Modellobergrenze bei 80 km) wird Ozon als prognos-

stische Variable im 'Off-line-mode' berechnet, um dessen Verteilung und Variabilität in einer 200-Tage-Integration zu berechnen. Die chemisch bedingten Ozonänderungen wurden mit einer linearen Parametrisierung der homogenen Ozonchemie behandelt (ΔO_3 als Funktion der Breite, dem Druck, der Temperatur, der Ozonsäule über einem Gitterpunkt und dem Jahresgang), die aus einem 2D-Modell [Cariolle und Brard, 1984] abgeleitet wurde. [Cariolle et al., 1990] erweiterten dieses Modell, indem sie unterhalb einer Temperaturschwelle von 195 Kelvin einen zusätzlichen Abbauterm in die Kontinuitätsgleichung von Ozon einfügten, der die Ozonzerstörung im Frühling in polaren Breiten parametrisiert. Außerdem wurde die Strahlungsrückkopplung von Ozon berücksichtigt. Mit diesem Modell untersuchten Cariolle et al. mögliche dynamische Veränderungen in der antarktischen Stratosphäre durch die gestörte Ozonchemie. Sie fanden eine verspätete Auflösung des Polarwirbels (etwa um 2 Wochen) sowie eine signifikante Reduzierung des stratosphärischen Ozons in mittleren Breiten durch den Transport ozonarmer Luft aus polaren Breiten.

[Rasch et al., 1995] publizierten Ergebnisse einer zweijährigen Simulation mit einem Klima-Chemiemodell. Die stratosphärische Version des NCAR Community Climate Model (MACCM2, Modellobergrenze bei 75 km [Boville, 1995]) wurde mit einem Chemieprogramm gekoppelt, das nur Gasphasenreaktionen (homogene Chemie) berücksichtigt. Neun langlebige Spurenstoffe und vier chemische Familien ($NO_x = NO + NO_2$; $NO_y = ClONO_2 + NO_x + HNO_3 + 2 \cdot N_2O_5 + HO_2NO_2 + NO_3 + N$; $O_x = O_3 + O(^3P) + O(^1D)$; $Cl_x = Cl + ClO + OClO + 2 \cdot Cl_2O_2 + HCl + ClONO_2 + HOCl$) werden transportiert. Das Modell wurde im 'partially coupled mode' betrieben. Die stratosphärische Wasserdampfverteilung wird von der Dynamik und der Chemie (durch Methanoxidation) bestimmt, und sie ist strahlungswirksam. Die vom Modell berechneten Ozonverteilungen hingegen beeinflussen nicht die Erwärmungsraten und damit die Dynamik. Rasch et al. nutzten nicht die Modellphysik um das Ausregnen bzw. die Deposition von Spurenstoffen in der Troposphäre zu beschreiben. Unterhalb von 12 km wird den Kontinuitätsgleichungen von NO_y und Cl_x eine höhenabhängiger Depositionsterm (durch eine Lebensdauer parametrisiert) hinzugefügt, der aus dem 2D-Modell von [Brasseur et al., 1990] abgeleitet ist. Die Anfangsbedingungen der Simulation werden den Endresultaten einer 5-Jahres-Integration im 'Off-line-mode' entnommen (auch die chemisch bedingten Änderungen von Wasserdampf werden nicht berücksichtigt). Die berechneten Verteilungen der langlebigen Spurenstoffe N_2O und CH_4 sind in guter Übereinstimmung mit Satellitenbeobachtungen. Einige charakteristische Aspekte, wie die 'double-peak' Struktur in der oberen Stratosphäre in tropischen Breiten während der Äquinoktien und der Abwärtstransport von Luftmassen im Südpolarwirbel unterhalb von 30 hPa (hier zeigt das Modell sogar einen leichten Aufwärtstransport), werden vom Modell nicht erfaßt. Der breitenabhängige Jahresgang der Gesamtozonsäulen wird vom Modell im wesentlichen wiedergegeben. Das Modell hat aber Probleme, die Ozonsäulen in hohen südlichen Breiten richtig zu beschreiben. Der südliche Polarwirbel ist im Vergleich zu den Beobachtungen viel zu stabil (Rasch, pers. Mitt.), und damit ist der Ozontransport aus mittleren Breiten zu gering, was während des gesamten Modelljahres zu zu geringen Ozonsäulen führt. Auch die berechnete vertikale Verteilung der Ozonmischungsverhältnisse zeigt deutliche Unterschiede zu den Messungen. Das Modell unterschätzt Ozon in der oberen Stratosphäre (40 km) in den Extratropen. Hier wird das Ozonmaximum in zu niedriger Höhe erreicht.

[Roelofs und Lelieveld, 1995] koppelten das auch in dieser Studie benutzte GCM ECHAM3, mit einem Chemiemodell der troposphärischen CH_4 -CO- NO_x - HO_x -Photochemie, um die Verteilung und Bilanz des troposphärischen Ozons zu untersuchen. Stratosphärische O_3 und NO_y Mischungsverhältnisse wurden als Randbedingungen vorgegeben, da die verwendete Chemie keine vollständige Beschreibung der stratosphärischen Ozonchemie enthält. Roelofs und Lelieveld nutzten die Modellphysik um Ausregnen und Deposition von Spurenstoffen zu beschreiben. Dieses Schema wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Roelofs und Lelieveld analysierten die letzten beiden Jahre einer dreijährigen Simulation. Sie fanden einen ausgeprägten Jahresgang im Ozonfluß von der Stratosphäre in die Troposphäre mit einem Maximum in Winter und Frühling. Troposphärische Ozonkonzentrationen in hohen Breiten und in Gebieten mit hoher Luftverschmutzung werden vom Modell unterschätzt. Die Autoren führen dies zum einen auf zu schwachen Transport von mittleren nach hohen Breiten zurück. Außerdem werden subskalige Prozesse an der Tropopause (wie z.B. Tropopausenfaltungen), die den Stratosphären-Troposphären-Austausch mitbestimmen, wegen der zu groben vertikalen und horizontalen Auflösung des Modells nicht erfaßt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt das gekoppelte Klima-Chemiemodell, ECHAM3/CHEM. Die neu entwickelte Chemieroutine (CHEM), deren Ziel es ist, wesentliche Aspekte der strato- und troposphärischen Chemie zu beschreiben, unterscheidet sich in einigen Punkten von bisher publizierten Chemieroutinen für GCM. Dies betrifft die Beschreibung von heterogenen Prozessen, die interaktiv an Modellklimatologie und Spurenstofftransport gekoppelt sind, und die Entwicklung eines numerisch sehr effizienten Integrationsverfahrens für ein komplexes System chemischer Reaktionen. Das Integrationsverfahren in CHEM erlaubt die Benutzung eines großen Zeitschritts ($\Delta t \geq 40min$) bei gleichzeitiger Genauigkeit der Ergebnisse. Dies ermöglicht Langzeitintegrationen (Dekaden) mit ECHAM3/CHEM und eröffnet neue Möglichkeiten für prognostische Studien und Szenarienrechnungen.

Resultate einer 'Off-line'-Integration des Klima-Chemiemodells über 15 Jahre werden in dieser Arbeit vorgestellt. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In dem anschließenden Kapitel wird zunächst das Klimamodell ECHAM3 vorgestellt. Nach einem kurzen Abriß der stratosphärischen Chemie erfolgt die Vorstellung der Chemieroutine und des Photolyseratenmodells. Die Beschreibung der Resultate der 'Off-line'-Simulation mit ECHAM3/CHEM gliedert sich in zwei Teile. In Kapitel 3 liegt der Schwerpunkt der Diskussion auf dem klimatologischen Aspekt der Modellresultate. Die modellierten Spurenstoff- und PSC-Klimatologien werden an Hand von Beobachtungen (zumeist Satellitenbeobachtungen (HALOE Und SAM)) validiert. In Kapitel 4 steht die Chemie in der polaren Stratosphäre im Mittelpunkt. Es wird untersucht, inwieweit das Klima-Chemiemodell in der Lage ist, beobachtete chemisch-dynamische Prozesse zu reproduzieren (z.B. Ozonzerstörung, Chloraktivierung und Deaktivierung). Kapitel 5 stellt Integrationen von ECHAM3/CHEM im 'On-line-mode' vor. Es enthält erste Ergebnisse zu strahlungsdynamischen Rückkopplungseffekten von Ozon und Wasserdampf. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 6.

Kapitel 2

Das Klima- Chemiemodell

2.1 Das dreidimensionale allgemeine Zirkulationsmodell ECHAM3

Allgemeine Zirkulationsmodelle (General Circulation Models) der Atmosphäre oder des Ozeans werden entworfen, um das Klima aus den fundamentalen physikalischen Prinzipien wie Erhalt von Impuls, Masse und Energie zu berechnen. Die Lösung der primitiven Gleichungen kann natürlich nur näherungsweise über eine Diskretisierung in Raum und Zeit erfolgen. Ein weiterer wichtiger Bestandteil von GCMs ist die Behandlung subskaliger Prozesse, wie turbulenter Transport, Cumulus Konvektion oder Wolkenmikrophysik, deren räumliche oder zeitliche Ausdehnung unterhalb der Modellauflösung liegt. Sie werden in der Modellphysik parametrisiert, zusammen mit der Berechnung des Strahlungsflusses, dessen exakte Behandlung die Möglichkeiten heutiger Computer übersteigt. Die Diskretisierung, also letztlich das Abschneiden des kontinuierlichen Energie und Impulsspektrums, und die Parametrisierungen in der Modellphysik sind neben den Ungenauigkeiten der gewählten numerischen Lösungsverfahren die Hauptfehlerquellen in diesen Modellen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Simulationsrechnungen zur stratosphärischen und troposphärischen Chemie werden mit dem spektralen allgemeinen Zirkulationsmodell ECHAM3 durchgeführt. ECHAM3 wurde gemeinsam vom Max-Planck-Institut für Meteorologie und der Universität Hamburg entwickelt. Es basiert auf dem numerischen Wettervorhersagemodell des European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) und wurde in Hamburg für Klimaexperimente erheblich modifiziert [Roeckner et al., 1992]. ECHAM3 löst eine modifizierte Form der primitiven Gleichungen mit den prognostischen Variablen: Vorticity ξ , Divergenz D , Temperatur T , Logarithmus des Bodendrucks p_s , spezifische Feuchte q_v und Wolkenwasser q_w (flüssig oder eisförmig), [Roeckner et al., 1992], siehe Anhang C. Die vertikale Auflösung des Modells beträgt 19 Schichten in einem hybriden σ -Druck-Koordinatensystem, siehe Abb. 2.1. Der Modelloberrand liegt bei 10 hPa. Die Modellgleichungen für die prognostischen Variablen und das Geopotential an der Oberfläche ϕ_s werden spektral gelöst [DKRZ, 1993]. Die in dieser Arbeit verwendete horizontale spektrale Auflösung reicht bis zu einer Dreiecksabschneidung bei der Großkreiswellenzahl T21. Das entspricht etwa einer dynamischen Auflösung von ≈ 1000 km (entspricht der halben Wellenlänge der maximalen Wellenzahl). Nichtlineare Terme und physikalische Prozesse werden auf einem Gitter (Gauß-Gitter, siehe Anhang C) von $5.6^\circ \times 5.6^\circ$ berechnet. Der horizontale und vertikale advective Transport positiver definierter Größen wie Wolkenwasser, Wasserdampf sowie der Spurenstoffe und Stofffamilien des Chemiemodells wird in Abweichung

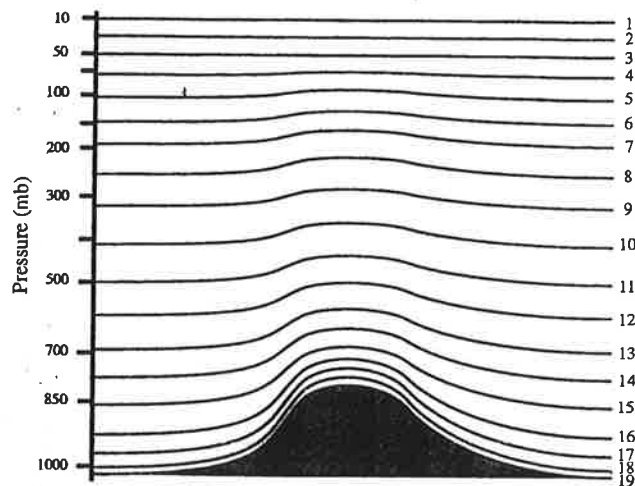


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der vertikalen Auflösung der Atmosphäre bis 10 hPa in 19 Schichten [DKRZ 1993].

vom Standardmodell durch ein massenerhaltendes Semi-Lagrangesches-Transportschema beschrieben [Rasch und Williamson, 1990a, 1990b]. Diese Stoffe unterliegen außerdem nicht dem horizontalen Diffusionsschema zweiter Ordnung für die hohen Wellenzahlen des aufgelösten Spektrums, das auf die restlichen prognostischen Variablen Vorticity, Divergenz und Temperatur wirkt.

Das Strahlungsschema von ECHAM3 löst die Strahlungsübertragungsgleichung in Zweistromnäherung [Kerschgens et al., 1978], [Zdunkowski et al., 1980]. Es werden sechs Spektralintervalle im terrestrischen und vier im solaren Teil des Spektrums berücksichtigt [Hense et al., 1982]. Die Absorption durch Wasserdampf, Kohlendioxid und Ozon (Ozonklimatologie von [London et al., 1976], Details in Kap.5), sowie Streuung und Absorption durch vorgegebene Aerosolverteilungen [Shettle und Fenn, 1976] und vom Modell berechneten Wolken gehen in die Berechnung ein. Die optischen Eigenschaften von Wolken werden in Abhängigkeit von Wolkenwassergehalt parametrisiert [Stephens, 1978].

ECHAM unterscheidet zwischen konvektiver und stratiformer Bewölkung. Die Bestimmung stratiformer Bewölkung basiert auf den Arbeiten von [Sundquist, 1978] und [Roeckner et al., 1991]. Berechnet werden die Kondensation von Wasserdampf, die Verdunstung von Wolkenwasser, die Bildung von Niederschlag durch Koagulation von Wolkentropfen und Sedimentation von Eiskristallen und die Verdunstung von Niederschlag in ungesättigter Luft.

Die Bildung von konvektiven Wolken wird durch ein Massenflußschema nach [Tiedtke, 1989] parametrisiert. Das Schema unterscheidet zwischen hochreichender, mittelhoher und niedriger Konvektion. Konvektive Wolken werden durch ein Bulk-Modell beschrieben und berücksichtigen aufwärts und abwärts gerichtete Massenflüsse.

Eine detaillierte Modelldokumentation bzgl. aller verwendeten Parametrisierungen und Lösungsverfahren sowie der programmtechnischen Aspekte findet sich in [DKRZ, 1993]. Ausführliche Analysen des vom Modell simulierten Klimas enthalten die Arbeiten [Roeckner et al., 1992] und [Lohmann et al., 1993]. Eine kompakte Modellbeschreibung läßt sich [Lohmann und Roeckner, 1995] entnehmen. Die vergleichende Darstellung in [Boer et al., 1991, 92] gibt einen guten Überblick des Entwicklungsstandes heutiger Klimamodelle und deren Stärken und Schwächen.

Die in dieser Arbeit verwendete Modellversion ECHAM3.2sltxt beruht weitestgehend auf der operativen Modellversion ECHAM3. Vorgenommen wurde eine Änderung der Mischungsweglänge, die nun höhenabhängig ist. Von wesentlicher Bedeutung ist aber die Einführung eines Transportalgorithmus, der bis zu 21 Substanzen und auch Wolkenwasser nach einem Semi-Lagrangischen-Verfahren advehtiert [Rasch und Williamson, 1990a, 1990b], siehe auch Anhang C. Gleichzeitig werden auch subskalige Vertikaltransporte berücksichtigt, die durch die Vertikaldiffusion und die Konvektion hervorgerufen werden. Die Horizontaldiffusion der Spurenstoffe wird indirekt im Advektionsalgorithmus berücksichtigt.

Die transportierten Stoffe (außer Wolkenwasser) wirken in keiner Weise auf die Modell-Physik ein (z.B. über die Strahlung), d.h., der Transport erfolgt rein passiv. Der zusätzliche Einbau dieses Transportschemas für Spurenstoffe liefert die Voraussetzung für die Erweiterung des Modells durch ein Chemiemodul.

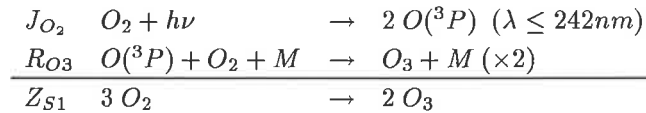
2.2 Die Chemie des stratosphärischen Ozons

Ozon ist das einzige Spurengas in der Atmosphäre, das wichtig ist für die Absorption von UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 240–320nm. Das Temperaturprofil der Stratosphäre wird im wesentlichen bestimmt durch das Produkt aus dem Strahlungsfluß im obigen UV-Bereich und dem Ozonmischungsverhältnis und erreicht sein Maximum bei 50km. In der unteren Stratosphäre, die vom Modell erfaßt wird, tragen sowohl die Absorption von Sonnenstrahlung als auch von terrestrischer Strahlung im sogenannten Fenster zur Erwärmung bei (Wellenlängen λ zwischen 8-12 μm).

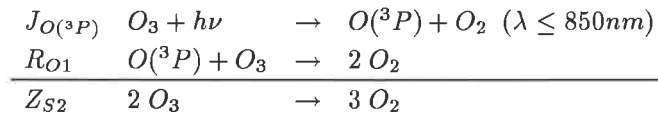
Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen grundlegende chemische Prozesse der Stratosphäre. Die im Modell beschriebenen photochemischen Reaktionen finden sich in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.5. Die Bezeichnungen der im folgenden behandelten Reaktionen beziehen sich immer auf diese Tabellen.

2.2.1 Die stratosphärische Chemie bis zur Entdeckung des Ozonlochs

Die Ozonproduktion in der Stratosphäre erfolgt im wesentlichen durch Photolyse von molekularem Sauerstoff gefolgt von der Rekombination der Sauerstoffatome in Dreierstoßreaktionen mit Sauerstoffmolekülen.



Der Abbau von Ozon läuft über eine Vielzahl von katalytischen Zyklen. Der wichtigste Abbauzyklus für reine Sauerstoffreaktionen wurde schon 1930 von Chapman [Chapman, 1930] beschrieben.



Etwa vier Jahrzehnte lang glaubte man mit obigen Reaktionen das stratosphärische Ozon beschreiben zu können. Die eigentliche Stratosphärenchemie begann jedoch erst mit der Entdeckung der Ozonabbauzyklen durch Stickoxide [Crutzen, 1970] und Chlorverbindungen [Molina und Rowland, 1974]. Die wichtigsten katalytischen Ozonabbauzyklen der stratosphärischen Gasphasenchemie folgen dem Schema:

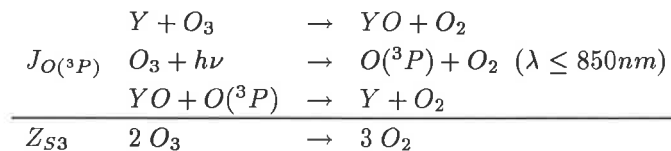


Tabelle 2.1 Gasphasenreaktionen und Reaktionsraten

Reaktion	Reaktionsrate [$cm^{-3}s^{-1}$]
Odd Oxygen	
$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$R_{O1} = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$
$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$R_{O2} = 1.2 \times 10^{-10}$
$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3$	$R_{O3} = 6.0 \times 10^{-34}[M](300/T)^{2.3}$
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$R_{O4} = 3.2 \times 10^{-11} \exp(70/T)$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$R_{O5} = 1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$
Odd Chlorine	
$ClO + O(^3P) \rightarrow Cl + O_2$	$R_{C1} = 3.0 \times 10^{-11} \exp(70/T)$
$HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$	$R_{C2} = 2.6 \times 10^{-12} \exp(-350/T)$
$ClO + OH \rightarrow Cl + HO_2$	$R_{C3} = 1.1 \times 10^{-11} \exp(120/T)$
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$R_{C4} = 2.9 \times 10^{-11} \exp(-260/T)$
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$R_{C5} = 3.7 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$
$Cl + CH_4(+O_2) \rightarrow HCl + CH_3O_2$	$R_{C6} = 1.1 \times 10^{-11} \exp(-1400/T)$
$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$	$R_{C7} = 1.8 \times 10^{-11} \exp(170/T)$
$Cl + HO_2 \rightarrow ClO + OH$	$R_{C8} = 4.1 \times 10^{-11} \exp(-450/T)$
$Cl + CH_2O(+O_2) \rightarrow HCl + CO + HO_2$	$R_{C9} = 8.1 \times 10^{-11} \exp(-30/T)$
$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$	$R_{C10} = 4.8 \times 10^{-13} \exp(700/T)$
$HOCl + OH \rightarrow H_2O + ClO$	$R_{C11} = 3.0 \times 10^{-12} \exp(-500/T)$
$CH_3Cl + O(^1D) \rightarrow OH + CH_2Cl$	$R_{C12} = 4.0 \times 10^{-10}$
$CH_3CCl_3 + O(^1D) \rightarrow OH + CH_2CCl_3$	$R_{C13} = 4.0 \times 10^{-10}$
$CH_3Cl + OH \rightarrow CH_2Cl + OH$	$R_{C14} = 2.1 \times 10^{-12} \exp(-1150/T)$
$CH_3CCl_3 + OH \rightarrow CH_2CCl_3 + H_2O$	$R_{C15} = 1.8 \times 10^{-12} \exp(-1550/T)$
$CF_2Cl_2 + O(^1D) \rightarrow CF_2Cl + ClO$	$R_{C16} = 1.4 \times 10^{-10}$
$CFCl_3 + O(^1D) \rightarrow CFCl_2 + ClO$	$R_{C17} = 2.3 \times 10^{-10}$
$CCl_4 + O(^1D) \rightarrow CCl_3 + ClO$	$R_{C18} = 3.3 \times 10^{-10}$
$ClO + ClO \xrightarrow{M} Cl_2O_2$	$R_{C19} = f(K_0, K_\infty)$ $K_0 = 1.9 \times 10^{-32}[M](300/T)^{3.9}$ $K_\infty = 7.0 \times 10^{-12}$
$Cl_2O_2 \xrightarrow{M} ClO + ClO$	$R_{C20} = R_{C19}/(3.0 \times 10^{-27} \exp(8450/T))$

Tabelle 2.1 (fortgesetzt)

Reaktion	Reaktionsrate [$cm^{-3}s^{-1}$]
Odd Hydrogen	
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$R_{H1} = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$R_{H2} = 2.3 \times 10^{-13} \exp(600/T)$ $+ 1.7 \times 10^{-33}[M] \exp(1000/T)$
$H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$	$R_{H3} = 1.0 \times 10^{-10}$
$OH + O(^3P) \rightarrow O_2 + H$	$R_{H4} = 2.2 \times 10^{-11} \exp(120/T)$
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$R_{H5} = 1.5 \times 10^{-13} (1 + 0.6P/101400)$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$R_{H6} = 5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$
$O(^1D) + CH_4(+O_2) \rightarrow CH_3O_2 + OH$	$R_{H7} = 1.4 \times 10^{-10}$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$R_{H8} = 2.2 \times 10^{-10}$
$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$R_{H9} = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$
$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$R_{H10} = 7.1685 \times 10^{-11}$
$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$R_{H11} = 3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$R_{H12} = 1.1 \times 10^{-14} \exp(-500/T)$
$H + O_2 \xrightarrow{M} HO_2$	$R_{H13} = f(K_0, K_\infty)$ $K_0 = 5.7 \times 10^{-32}[M](300/T)^{1.6}$ $K_\infty = 7.5 \times 10^{-11}$
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$R_{H14} = 1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$
$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$R_{H15} = 2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$
$OH + CH_2O(+O_2) \rightarrow CO + HO_2 + H_2O$	$R_{H16} = 1.0 \times 10^{-11}$
$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$R_{H17} = 6.885 \times 10^{-12}$
$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$R_{H18} = 1.62 \times 10^{-12}$
$OH + CH_4(+O_2) \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$R_{H19} = 2.95 \times 10^{-12} \exp(-1815/T)$
$OH + CH_3O_2H \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$R_{H20} = 5.9 \times 10^{-12}$
$OH + CH_3O_2H \rightarrow CH_2O + OH + H_2O$	$R_{H21} = 4.1 \times 10^{-12}$
$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$	$R_{H22} = 3.8 \times 10^{-13} \exp(800/T)$
$O_2 + CH_3O \rightarrow HO_2 + CH_2O$	$R_{H23} = 3.9 \times 10^{-14} \exp(-900/T)$
Dreierstoßreaktion, f berechnet nach [DeMore et al., 1994]: $f(K_0, K_\infty) = \frac{K_0}{1+K_0/K_\infty} 0.6^{(1+\log_{10}(K_0/K_\infty))^2}^{-1}$ mit K_0 Limit für kleinen Druck und K_∞ Limit für hohen Druck.	

Tabelle 2.1: Übersicht über die im Chemiemodell verwendeten Gasphasenreaktionen und ihre Reaktionsraten nach [DeMore et al., 1994]. Alle Reaktionsraten sind in [$Moleküle^{-1}cm^3s^{-1}$] gegeben, mit der Ausnahme von Reaktionsraten für thermische Zerfallskonstanten [$Moleküle^{-1}s^{-1}$]. T bezeichnet die Lufttemperatur in [K], P den Luftdruck in [Pa] und M die Anzahl der Luftmoleküle pro cm^3 .

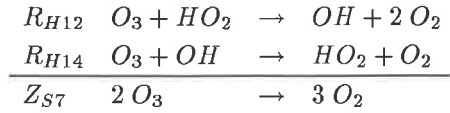
Reaktion	λ_{max} [nm]
Odd Oxygen	
$O_2 + h\nu \rightarrow 2 O(^3P)$	J_{O_2} 242
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$J_{O(^1D)}$ 320 ¹
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$J_{O(^3P)}$ 850 ²
$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$	J_{N_2O} 241
$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O(^3P)$	J_{CO_2} 202
Odd Chlorine	
$CH_3Cl + h\nu \rightarrow Cl + \text{Folgeprodukte}$	J_{CH_3Cl} 222
$CH_3CCl_3 + h\nu \rightarrow 3 Cl + \text{Folgeprodukte}$	$J_{CH_3CCl_3}$ 247
$CFCl_3 + h\nu \rightarrow 3 Cl + \text{Folgeprodukte}$	J_{CFCl_3} 256
$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow 2 Cl + \text{Folgeprodukte}$	$J_{CF_2Cl_2}$ 240
$CCl_4 + h\nu \rightarrow 4 Cl + \text{Folgeprodukte}$	J_{CCl_4} 274
$HOCl + h\nu \rightarrow Cl + OH$	J_{HOCl} 435
$Cl_2O_2 + h\nu(+M) \rightarrow 2 Cl + O_2(+M)$	$J_{Cl_2O_2}$ 400
$HCl + h\nu \rightarrow Cl + H$	J_{HCl} 222
Odd Nitrogen	
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	J_{NO_2} 420
$NO + h\nu \rightarrow N + O(^3P)$	J_{NO} 191
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	J_{NO_3A} 640 ca. 90%
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	J_{NO_3B} 640 ca. 10%
$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	$J_{N_2O_5}$ 380
$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	J_{HNO_3} 320
$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + HO_2$	$J_{HO_2NO_2}$ 330
$ClONO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_3$	J_{ClONO_2} 440
Odd Hydrogen	
$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	J_{H_2O} 203
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	$J_{H_2O_2}$ 355
$CH_2O + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	J_{CH_2OA} 365
$CH_2O + h\nu(+O_2) \rightarrow H + CO + HO_2$	J_{CH_2OB} 330
$CH_3O_2H + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$	$J_{CH_3O_2H}$ 370

Tabelle 2.2: Übersicht über die im Chemiemodell berücksichtigten Photolysereaktionen.

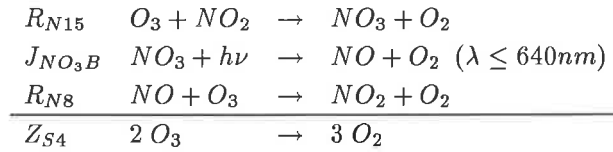
¹ Nach [DeMore et al., 1994]; neueste Messungen legen Bildung bis 411 nm nahe

² Längere Wellenlängen im Modell vernachlässigt

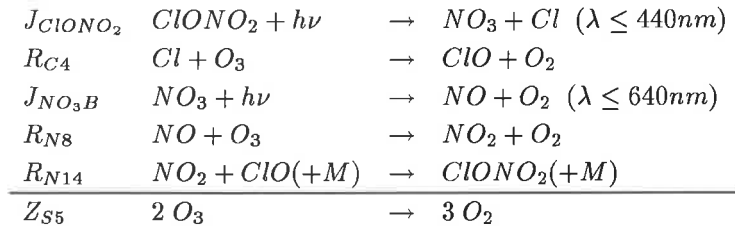
mit NO , H , OH , Cl oder Br als Y . Ein in der untersten Stratosphäre und in der Troposphäre wichtiger Ozonabbauzyklus wird von OH - und HO_2 -Radikalen katalysiert.



Ein weiterer Zyklus, der von Stickoxiden katalysiert wird, ist i.a. mindestens eine Größenordnung kleiner als die obige Kette mit $Y = NO$.

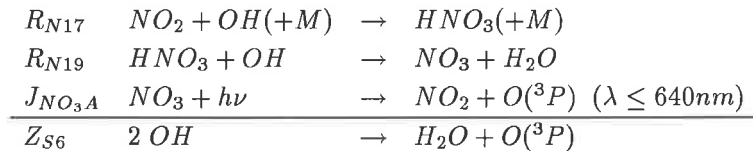


Ebenfalls von geringerer Bedeutung ist ein Ozonabbauzyklus mit den Katalysator $ClONO_2$.



Ozonproduktion findet nicht nur über Zyklus Z_{S1} statt, sondern auch durch die Kohlenmonoxid- und Methanoxidationsketten Z_{T1} und Z_{T3} . Diese auch in der Troposphäre wichtigen photochemischen Smogreaktionen sind in Anhang D dargestellt.

Außerdem wirkt auch die folgende Reaktionskette etwas dem Verlust von $O(^1D)$ (und damit Ozon) entgegen, der bei Reaktionen von $O(^1D)$ mit H_2O , CH_4 und H_2 auftritt.

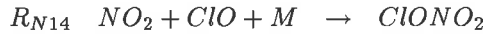


In der grundlegenden Arbeit von [Crutzen und Schmailzl, 1983] ist für die oben beschriebenen katalytischen Zyklen dargelegt, in welchem Höhenbereich der Stratosphäre sie jeweils den chemischen Ozonabbau dominieren. Reaktionen mit HO_x ($= H + OH + HO_2$) dominieren den Ozonabbau oberhalb etwa 42 km. In der Region zwischen 40-45 km tragen alle Zyklen etwa gleich zum Ozonabbau bei. Reaktionen mit NO und NO_2 beherrschen den Ozonabbau im Höhenbereich von etwa 24-40 km. Unterhalb von 24 km ist die katalytische Ozonzerstörung durch OH - und HO_2 -Radikale wiederum am wichtigsten.

2.2.2 Die gestörte Chlorchemie als Ursache der polaren Ozonzerstörung

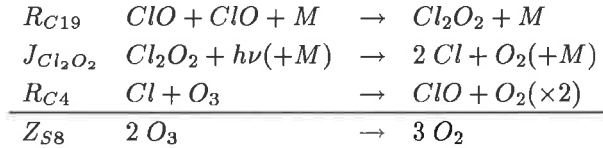
In der unteren polaren Stratosphäre kommt es nun in Winter und Frühjahr zu Prozessen, welche die geschilderte Ozonchemie empfindlich stören. Anorganisches Chlor liegt in der Stratosphäre hauptsächlich in der Form von HCl und $ClONO_2$ vor, den sogenannten Chlorreservoirgasen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei den extrem niedrigen Temperaturen in der winterlichen polaren Stratosphäre Wolken entstehen,

sogenannte polare stratosphärische Wolken (PSW, englisch: Polar Stratospheric Clouds, PSC). Diese bestehen wahrscheinlich aus Salpetersäure Trihydrat (englisch: Nitric Acid Trihydrate, NAT, Type I PSC) und bei noch niedrigeren Temperaturen auch aus Wassereis (Type II PSC) [Toon et al., 1986], [Crutzen und Arnold, 1986]. Auf den Oberflächen dieser Wolkenteilchen können heterogene Reaktionen ablaufen [Toon et al., 1986, Tolbert et al. 1987, Leu et al. 1988, Tolbert et al. 1988, Hanson und Ravishankara, 1991a, Abbat et al. 1992, DeMore et al. 1994], die letztlich eine Umwandlung der Chlorreservoirgase in aktives Chlor ClO_x ($=\text{Cl}+\text{ClO}+\text{HOCl}+2\text{Cl}_2\text{O}_2+2\text{Cl}_2$) bewirken, die sogenannte Chloraktivierung, siehe Tabelle 2.5. Weiterhin werden der Gasphase Stickoxide entzogen. Einmal indirekt durch das Ausfrieren von HNO_3 als NAT oder auf Wassereisteilchen. Zum anderen über die Reaktion R_{P4} in Tabelle 2.5. Somit wird die Rückbildung von ClONO_2 über die Reaktion

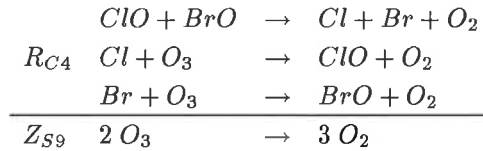


unterdrückt. In der antarktischen Stratosphäre mit ihren extrem niedrigen Temperaturen kommt es zur Bildung von großen Eisteilchen ($\geq 5 \mu\text{m}$ im Durchmesser), die das meiste HNO_3 und einen großen Anteil des stratosphärischen Wasserdampfs enthalten. Diese Teilchen sedimentieren aus und führen zu einer nachhaltigen Denitrifizierung und Dehydrierung [Fahey et al., 1990], die zusätzlich die Chloraktivierung im polaren Frühling begünstigt.

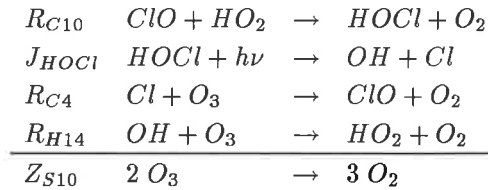
Das aktivierte Chlor zerstört im wesentlichen über den ClO -Dimer Zyklus (Cl_2O_2) [Molina et al., 1987] Ozon.



Ein zweiter relevanter Zyklus enthält auch Bromradikale [McElroy et al., 1986].



Einen weiteren Beitrag zur Ozonzerstörung in den Polarregionen leistet der Zyklus [Solomon et al., 1986].



2.3 Die Modellierung der Chemie im Klimamodell

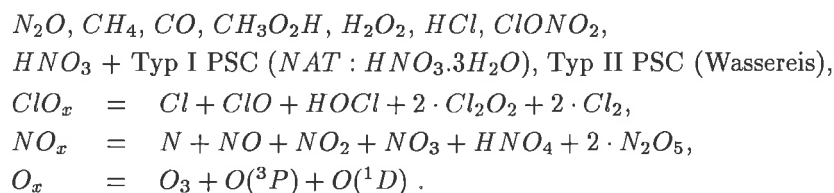
Basierend auf der Chemieroutine des Mainzer 2D- Modells [Groß, 1996] wurde ein komplexes Chemiemodul mit verbesserter, für den Einsatz in einem globalen Zirkulationsmodell geeigneter Numerik entwickelt. Das Modul arbeitet mit einem semi- impliziten, positiv definiten Integrationsschema und ist für die wichtigsten Katalysatoren der Ozonzerstörung und deren Reservoirgase massenerhaltend. Es kann mit einem relativ großen Integrationszeitschritt (40min - 2h) betrieben werden und ist somit numerisch

sehr effizient. Es können chemische Systeme mit großer Komplexität, in diesem Fall 107 photochemische Reaktionen und 37 Substanzen, in einem 3D- Zirkulationsmodell über lange Integrationszeiträume (Dekaden) behandelt werden.

2.3.1 Das Familienkonzept für Transport und Chemieintegration

Die Lebensdauer der unterschiedlichen Spurenstoffe im Modell variiert über viele Größenordnungen ($O(^1D)$ 10^{-8} sec, $N_2O \approx 100$ a). Es ist deshalb nicht sinnvoll und rechenökonomisch auch gar nicht durchführbar, alle zu transportieren. Spezies, deren chemische Lebensdauer klein gegenüber der dynamischen Lebensdauer bzw. dem Zeitschritt des Modells ist, werden in Familien zusammengefaßt. Die Zusammenfassung erfolgt derart, daß relativ schnelle photochemische Reaktionen innerhalb der Familie stattfinden, aber nur relativ langsame chemische Produktions- und Verlustterme die Gesamtfamilie verändern.

Das Modell enthält die folgenden prognostischen Spurengase, chemischen Familien und Aerosole :



Die Bestandteile der Familien werden in Abhängigkeit von der Lebensdauer photochemisch integriert. Die Produkte der Methanoxidation : CH_2O , CH_3O_2 , CH_3O sowie die HO_x -Familie : $H + OH + HO_2$ werden nur jeweils auf den Gitterpunkten chemisch integriert, ohne transportiert zu werden. Die Bromchemie ist in der jetzigen Modellversion noch nicht berücksichtigt.

Die 107 photochemischen Reaktionen bilden ein System aus 37 gekoppelten steifen Differentialgleichungen. Die numerische Lösung steifer Differentialgleichungssysteme wirft große Probleme auf [Stoer und Bulirsch, 1990],[Press et al., 1989]. Effiziente explizite Verfahren (wie z.B. Runge-Kutta) führen zu großen Stabilitätsproblemen. Es gibt nun aufwendige sehr exakte Methoden, um solche Systeme zu handhaben [Gear, 1971], die aber für den Einsatz in 3D-Modellen rechnerisch viel zu aufwendig sind. Auch hier hat sich der Einsatz des Familienkonzepts bewährt.

Die zeitliche Änderung der Konzentration $[C]$ (in Moleküle/cm³) eines Spurenstoffes oder einer Stofffamilie ist generell durch die Geschwindigkeit der produzierenden Reaktionen (P) und die Rate der abbauenden Reaktionen (L) gegeben:

$$\frac{d[C]}{dt} = P - L[C] \quad (2.1)$$

Die Näherung, daß P und L zeitunabhängig sind, führt auf den sogenannten Exponentialansatz zur Approximation der Lösung dieser Differentialgleichung:

$$[C] = [C]_{t_0} e^{-Lt} + \frac{P}{L} (1 - e^{-Lt}) \quad (2.2)$$

$[C]_{t_0}$ bezeichnet hierbei die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Diese Lösung konvergiert für $t \rightarrow \infty$ gegen die Gleichgewichtskonzentration:

$$[C] = \frac{P}{L} \quad (2.3)$$

Die Geschwindigkeit dieser Konvergenz wird einzig durch den Abbauterm L festgelegt. Die Lösung konvergiert um so schneller, je größer L ist. Falls ein Spurengas nicht chemisch produziert wird ($P = 0$), ist seine Konzentration nach der Zeit $\tau = L^{-1}$ auf das $\frac{1}{e}$ -fache ihres Anfangswertes abgefallen. Diese Zeit τ entspricht dem Erwartungswert der Lebensdauer eines Moleküls des Spurengases und wird deshalb auch als Lebensdauer des betrachteten Spurengases bezeichnet. Für sehr kurze Lebensdauern und genügend große Zeitintervalle ($Lt \gg 1$) stellt die Gleichung (2.3) eine sehr gute Näherung dar.

Ein weiteres einfaches numerisches Verfahren zur Lösung von Gleichung (2.1) stellt das sogenannte implizite Euler-Verfahren da:

$$[C] = \frac{[C]_{t0} + Pt}{1 + Lt} \quad (2.4)$$

Es konvergiert ebenfalls für $t \rightarrow \infty$ gegen die Gleichgewichtskonzentration. Alle hier vorgestellten numerischen Ansätze sind positiv definit.

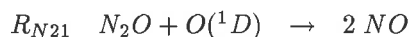
Bei der Lösung des steifen Differentialgleichungssystems der Chemie nach der Familienmethode wird nun wie folgt vorgegangen. Die Differentialgleichung für eine Familie läßt sich problemlos durch (2.2 oder 2.4) mit einem großen Zeitschritt integrieren. Bei der Aufspaltung der Familie wird für die einzelnen Bestandteile, je nach deren Lebensdauer, einer der obigen Ansätze gewählt. Man erhält so ein System gekoppelter Gleichungen. Dieses Gleichungssystem wird nun nach einem Familienmitglied aufgelöst, und dann werden die anderen Familienbestandteile sukzessive berechnet. Am Beispiel der Tagchemie ist dies im Anhang A explizit dargestellt.

2.3.2 Quellen, Senken und Randbedingungen

Ein Überblick über Randbedingungen, Quellen und Senken prognostischer Spurengase ist in Tabelle 2.3 zu finden. Details sind dann in den folgenden Kapiteln angeführt. Der letzte Abschnitt erläutert kurz die dynamischen Randbedingungen am Oberrand des Modells.

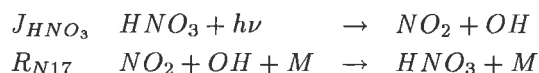
2.3.2.1 Stickoxide

Die Hauptquelle von stratosphärischem NO_x ist der Abbau von Distickstoffoxid (N_2O), das durch mikrobiologische Prozesse in Böden gebildet wird. Die Reaktion mit einem angeregten Sauerstoffatom im Singlett-D-Zustand führt zur Produktion von NO .



Die Konzentration von N_2O wird im Modell am Boden mit einem Volumenmischungsverhältnis von 310 ppbv (parts per billion volume) festgehalten. Der Fluß von N_2O durch die Modellobergrenze (10 hPa) ist Null gesetzt. N_2O in einer Gitterbox in der obersten Modellschicht kann also nur zur Seite oder nach unten transportiert werden. Diese Annahme wurde getroffen, um den Modelltransport dieses langlebigen Spurenstoffes in der Stratosphäre, unbeeinflusst von zusätzlichen Flüssen, besser mit Beobachtungen vergleichen zu können.

Die NO_x Konzentrationen in der Stratosphäre unterliegen aber einer Randbedingung im obersten Modellniveau. Der Jahresgang für $NO_y = NO_x + HNO_3$ wird dort mit Konzentrationen aus dem Mainzer 2D-Modell [Groß, 1996, WMO, 1995] vorgegeben. Das Chemiemodul berechnet daraus über die Reaktionen



prognostischer Spurenstoff	obere Randbedingung	untere Randbedingung	sonstige Quellen	Deposition
NAT	Nur zwischen 30-140 hPa und in Breiten höher als 40° erlaubt.		thermodynamisch be- stimmt, siehe Kap. 2.5	
Typ II PSC				
H_2O	Fluß Null durch Modellobergrenze	Nur physikalische Prozesse		
N_2O	Fluß Null durch Modellobergrenze	310 ppbv am Boden festgehalten	keine	keine
CH_4	Fluß Null durch Modellobergrenze	1.75 ppmv in Nord- hemisphäre und 1.63 ppmv in Süd- hemisphäre am Boden	keine	keine
CO	Fluß Null durch Modellobergrenze	Zonal gemittelter Jahresgang am Bo- den vorgegeben, [Hein, 1994]	keine	keine
CH_3O_2H	Fluß Null durch Modellobergrenze	keine	keine	trockene Deposition
H_2O_2	Fluß Null durch Modellobergrenze	keine	keine	trockene Deposition, Ausregenen
HCl	$ClX = HCl + ClONO_2$ + ClO_x durch einen Jahresgang des Mz.	keine	$F11, F12,$ $CCl_4, CH_3Cl,$ CH_3CCl_3	trockene Deposition, Ausregnen
$ClONO_2$	2D-Modell vorge- geben, [Groß, 1996]	keine	Jahresgang, [Groß, 1996]	keine
ClO_x		keine		keine
HNO_3	$NO_y = NO_x + HNO_3$ durch einen Jahresgang des Mz. 2D-Modell, [Groß, 1996]	keine	keine	trockene Deposition, Ausregnen
NO_x		keine	40 Tg N/yr	trockene Deposition
O_x	Fluß Null durch Modellobergrenze	keine	keine	trockene Deposition

Tabelle 2.3: Übersicht über die Randbedingungen, Quellen und Senken der transportierten Spurenstoffe. Genauere Erläuterungen siehe Text.

die entsprechenden NO_x Konzentrationen.

Die Senke für stratosphärisches NO_x liegt in der Troposphäre durch Ausregnen von HNO_3 und trockene Deposition (Tab. 2.4) von HNO_3 und NO_x .

Die Emissionen von NO_x in der Troposphäre sind der Arbeit von [Dentener und Crutzen, 1993] entnommen. Die totale Emission beträgt 40 Tg N/yr ($Tg = 10^{12}g$), verteilt auf industrielle und verkehrsbedingte Emissionen von 20 Tg N/yr, 4 N/yr durch Blitze (zwischen Boden und Tropopause mit einem Emissionsmaximum bei 850 hPa), 10 Tg N/yr durch mikrobiologische Prozesse und durch Biomassenverbrennung 6 Tg N/yr. Emissionen durch den Luftverkehr sind nicht berücksichtigt.

2.3.2.2 Chlorradikale

Der Jahresgänge der wichtigsten natürlichen und anthropogenen Quellen für Chlorradikale in der Stratosphäre, die Fluorchlorkohlenwasserstoffe F11 (CF_2Cl_2), F12 ($CFCl_3$), Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 , Methylchlorid CH_3Cl und Methylchloroform CH_3CCl_3 werden einer transienten Integration mit dem Mainzer 2D-Modell entnommen [Groß, 1996]. Die Konzentrationen als Funktionen von Monat, Breite und Höhe repräsentieren das Jahr 1990. Die Randbedingung im obersten Modellniveau für das gesamte anorganische Chlor ClX ($= HCl + ClONO_2 + ClO_x$) wird, analog zu NO_y , ebenfalls durch einen Jahresgang aus dem Mainzer 2D-Modell vorgegeben [Groß, 1996]. Die Entfernung von Chlor aus der Stratosphäre erfolgt durch den Transport von HCl in die Troposphäre mit anschließendem Ausregnen oder trockener Deposition.

2.3.2.3 Methan und Kohlenmonoxid

Das Modell enthält keine explizite Modellierung von Methanemissionen. In der untersten Modellschicht wird für die Nordhemisphäre ein Volumenmischungsverhältnis von 1.75 ppmv (parts per million volume) und für die Südhemisphäre von 1.63 ppmv festgehalten, was etwa den heutigen Beobachtungen entspricht. Wie im Fall von N_2O ist auch für CH_4 der Fluß durch die Modellobergrenze Null gesetzt, um den Modelltransport besser mit Beobachtungen vergleichen zu können.

Da die Emissionen von Kohlenmonoxid in die Atmosphäre nur sehr ungenau bekannt sind, werden die etwas besser bekannten CO-Mischungsverhältnisse an der Erdoberfläche im Modell vorgegeben. Es wurde das in der Dissertation von [Hein, 1994] entwickelte Szenarium benutzt. Aus den Daten von [Dianov-Klokov und Yurganov, 1981, 1989] sowie [Dianov-Klokov et al., 1989] wurden Monatsmittelwerte, die nur vom Breitengrad, nicht aber vom Längengrad abhängen, berechnet.

2.3.2.4 Deposition

Trockene Deposition Das Modell berücksichtigt die trockene Deposition von O_3 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , HCl , H_2O_2 und CH_3O_2H . Die Depositionsgeschwindigkeiten sind den Arbeiten von [Dentener und Crutzen, 1993] und [Roelofs und Lelieveld, 1995] entnommen und in Tabelle 2.4 angeführt. Für HCl wurden die Depositionsgeschwindigkeiten von HNO_3 angenommen.

Die zeitliche Änderung des Mischungsverhältnisses C_i eines Spurenstoffes durch trockene Deposition ist:

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\frac{v_d}{h} \frac{C_i}{1 + v_d/(K_h \cdot v_{eff})} \quad (2.5)$$

h ist die Dicke der Grenzschicht, K_h der Reibungskoeffizient für Wärme, v_{eff} der Betrag der Windgeschwindigkeit und v_d die Depositionsgeschwindigkeit. K_h und v_{eff} werden vom Modell berechnet.

Spurengas	Land	Wasser/Eis
NO	0.04	0.00
NO ₂	0.25	0.10
NO ₃	2.00	0.80
N ₂ O ₅	2.00	0.80
HNO ₃	2.00	0.80
HCl	2.00	0.80
O ₃	0.35	0.05
H ₂ O ₂	0.50	0.50
CH ₃ O ₂ H	0.40	0.25

Tabelle 2.4: Depositionsgeschwindigkeiten in cm/sec.

Feuchte Deposition Das Ausregnen von HNO_3 , HCl und H_2O_2 ist entsprechend dem von [Roelofs und Lelieveld, 1995] für die Wolkenphysik von ECHAM entwickelten Schema parametrisiert und im Anhang jener Arbeit detailliert beschrieben. Es werden im wesentlichen drei Prozesse modelliert: Die Aufnahme von Spurenstoffen im Niederschlag, der sich in Wolken bildet, die Aufnahme von Spurenstoffen unterhalb von Wolken durch Niederschlag und das Freisetzen von Spurenstoffen aus Niederschlag, wenn dieser verdampft. Es wird der Beitrag durch stratiforme und konvektive Bewölkung berücksichtigt. Aus diesen Prozessen wird der Depositionsfluß durch Ausregnen am Boden berechnet. Weiterhin wird die vertikale Umverteilung durch Transport obiger Spurenstoffe in Regentropfen berücksichtigt. Eine genauere Darstellung der Prozesse findet sich in Anhang E.

2.3.2.5 Dynamische Randbedingungen in den obersten Modellschichten

Da das Klimamodell keine Masse durch den Modelloberrand verlieren darf, wird als dynamische Randbedingung dort die aufwärts gerichtete Vertikalgeschwindigkeit Null gesetzt. Diese Randbedingung alleine würde aber zu einer Reflexion von planetaren Wellen am Modelloberrand führen und damit zu einer sehr unrealistischen Zirkulation. Aus diesem Grund wird in den obersten fünf Modellschichten die horizontale Diffusion verstärkt. Die Tabelle der Verstärkungsfaktoren ist in [DKRZ, 1993] aufgelistet. Besonders die obersten beiden Modellschichten, 10 und 30 hPa, sind eigentlich als Dämpfungsschichten zu betrachten.

2.4 Die Photolyseratenberechnung

Die Berechnung der Photolyseraten, Tabelle 2.2, die bei der Lösung des chemischen Systems benötigt werden, erfolgt mit dem im Mainzer 2D-Modell bewährten Verfahren [Brühl und Crutzen, 1989, 1988], [Groß, 1996].

Die Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung basiert auf der modifizierten Zweistrommethode nach [Zdunkowski et al., 1980]. Sie berücksichtigt Albedo, Rayleigh- und Mie-Streuung an Aerosolen (3 Typen [Shettle und Fenn, 1979]) und Wolken (1 Typ [Welch et al., 1980]) und die Absorption durch verschiedene Spurengase. Für die Berechnung der Photolyseraten im Klima-Chemiemodell sind nur O_2 und O_3 als die bei weitem wichtigsten Absorbergase berücksichtigt. Das verwendete Photolyseratenprogramm könnte optional aber auch noch die Absorption durch NO_2 , HNO_3 , HO_2NO_2 und $ClONO_2$ berücksichtigen.

Die Wellenlängen im ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Bereich zwischen 177 und 850 nm sind in 176 Spektralintervalle aufgespalten, mit einer höheren Auflösung von 1 nm zwischen 300 und 320 nm. Diese hohe Auflösung wird zur korrekten Berechnung der $O(^1D)$ -Bildung gebraucht, die entscheidend die OH-Produktion und damit die atmosphärische Chemie bestimmt. Es sei angemerkt, daß die in der Photolyseratenberechnung verwendeten Quantenausbeuten zur $O(^1D)$ -Bildung [DeMore et al., 1994] nach neueren Laboruntersuchungen bei tiefstehender Sonne, d.h. bei größeren Wellenlängen, viel zu klein sind [Michelsen et al., 1994, DeMore et al., 1997, Ravishankara pers. Mitt.]. In den Schumann-Runge Banden von O_2 zwischen 180 und 200nm wird die Absorption nach [Allen und Frederick, 1982] berechnet.

Die Berechnung der Photolyseraten ist numerisch sehr aufwendig und verschlingt große Rechenzeiten. Deswegen werden die Photolyseraten nur jeden 3. Tag berechnet. Die Berechnung erfolgt auch nicht an jedem Gitterpunkt, sondern es wird jeweils über 45 Längengrade gemittelt (das entspricht 8 longitudinalen Gitterpunkten), da sonst die abzuspeichernden Felder für die Photolyseraten zu groß würden. Die Photolyseratenberechnung wird für einen symmetrischen Tagesgang durchgeführt. Die Photolyseraten werden in 2-Stundenintervallen ausgegeben, so daß man maximal 6 Photolyseraten eines Spurengases benötigt, um einen Tagesgang zu beschreiben. Da der Integrationszeitschritt im Klima-Chemiemodell 40 Minuten beträgt, werden die Photolyseraten jeweils passend auf diesen Zeitschritt interpoliert, um einen glatteren Tagesgang zu erreichen.

Während des 3-Tageintervalls werden die Modellgrößen Ozon, Wolkenbedeckungsgrad, Bodenalbedo, Temperatur und Druck aufsummiert und anschließend gemittelt (über 3 Tage und 8 longitudinale Gitterpunkte). Sie bilden die Grundlage der Berechnung der Photolyseraten für die nächsten 3 Tage. Es erfolgt also eine direkte Kopplung zwischen Photolyseratenberechnung und Klima-Chemiemodell.

Die korrekte Behandlung der Bewölkung bei der Photolyseratenberechnung ist nicht nur für die troposphärische Chemie wichtig, sondern auch bei der Modellierung der stratosphärischen Chemie, dem Schwerpunkt dieser Arbeit. Photolyseraten, die von größeren Wellenlängen abhängen (z.B. J_{O_3} , $J_{NO_3A/B}$, J_{NO_2} , siehe Tab. 2.2), werden auch in der Stratosphäre von darunter liegenden troposphärischen Wolken stark beeinflusst (Erhöhungen um 30% sind durchaus typisch). Dies gilt insbesondere bei tiefstehender Sonne.

Der Einfluß der Bewölkung auf die Photolyseratenberechnung ist schwierig zu erfassen, da er von vielen Parametern abhängt, wie Bedeckungsgrad, Flüssigwassergehalt der Wolke (Wolkenwasser), optischen Eigenschaften von Wolkentropfen und Eisteilchen, Wolkendicke etc. Deswegen wurden zunächst viele im 2D-Modell benutzte Näherungen beibehalten und bezüglich des Wolkeneinflusses wurde nur eine Minimalkopplung realisiert, die sich im wesentlichen auf die Wolkenbedeckungsgrade bezieht.

Die Kopplung zwischen der ECHAM Bewölkung und der Photolyseratenroutine geschieht im Detail wie folgt: Die ECHAM Bewölkung wird auf ein Zweischichtenmodell reduziert (hohe und tiefe Wolken), die durch eine wolkenfreie Schicht getrennt sind [Brühl und Crutzen, 1989]. Der Bedeckungsgrad für hohe und tiefe Wolken wird nicht wie im Mainzer 2D-Modell aus einer Wolkenklimatologie ([Warren et al., 1986]) abgeleitet, sondern direkt dem Klimamodell entnommen. Dies sei am Beispiel der unteren Wolkenschicht dargestellt. Aus dem 2D-Modell wird die breiten- und jahreszeitabhängige Klimatologie der typischen Höhen der tiefen Wolkenschicht übernommen [Warren et al., 1986]. Dann wird über jedem Gitterpunkt von ECHAM die Schicht zugeordnet, die dieser Höhe entspricht. Der Bedeckungsgrad in dieser Schicht und in den beiden Schichten, die darunter und darüber liegen, wird gemittelt. Dieser gemittelte Bedeckungsgrad wird obiger Schicht zugeordnet. Dieser Prozess wird an einem Gitterpunkt nur dann ausgeführt, falls dort Tag ist. Die so gewonnenen Bedeckungsgrade wer-

den außerdem noch über 3 Tage und 8 longitudinale Gitterpunkte gemittelt. Bei der Modellierung der Bedeckungsgrade für die Wolkenschicht, die hochreichende Wolken beschreibt, wird analog vorgegangen. Der Flüssigwassergehalt der Wolken als ein weiterer wichtiger Parameter wurde aus dem Mainzer 2D-Modell übernommen. Er ist für die hohen und tiefen Wolken gleich und auch nicht breiten- oder jahreszeitabhängig. Um die unterschiedliche Dicke der Wolkenschichten im 2D-Modell und in ECHAM zu berücksichtigen, wird der Flüssigwassergehalt mit dem Verhältnis der Modellschichtdicken (2D-Modell/ECHAM) multipliziert. Die Variabilität der Wolkenschichtdicken wird mit diesem Ansatz nicht berücksichtigt. Dieser global einheitliche Wolkenwassergehalt stellt natürlich nur eine grobe Approximation dar. Er wurde im 2D-Modell so bestimmt, daß die Kombination aus Bodenalbedo und klimatologischen Bedeckungsgraden, Wolkendicke und Wolkenwassergehalt der beiden Wolkenschichten eine typische planetare Albedo im solaren Spektralbereich von $\approx 30\%$ ergibt. Dieser Wert wird im Klima-Chemiemodell mit obigen Näherungen reproduziert.

2.5 Die heterogenen Reaktionen auf polaren stratosphärischen Wolken und Sulfataerosolen

Das Klima-Chemiemodell berechnet heterogene Reaktionen (siehe Tab. 2.2) auf stratosphärischem Sulfataerosol und polaren stratosphärischen Wolken. Es wird im wesentlichen das in [Müller, 1994] beschriebene Schema verwendet, das für ein Box-Trajektorienmodell entwickelt wurde.

2.5.1 Die heterogenen Reaktionsraten

Die Anzahl der Moleküle k , die pro Sekunde und Kubikzentimeter Luft auf Partikeln des Radius r und der Teilchenzahldichte n reagieren, berechnet sich nach [Turco et al., 1989]:

$$k(r) = \frac{\gamma \pi r^2 v_{th} [A] n}{1 + \frac{3\gamma r}{4l_A}} \quad (2.6)$$

Die Reaktionswahrscheinlichkeit γ wurde Labormessungen entnommen, Tab. 2.5, [DeMore et al., 1994]. Die mittlere thermische Geschwindigkeit von Gasmolekülen ist gegeben durch:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \quad (2.7)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T (in Kelvin) und m_A der Molekularmasse (g/mol) der Spezies A. Die mittlere freie Weglänge von Molekülen des Spurengases A kann nach [Pruppacher und Klett, 1978] angenähert werden durch

$$l_A = 2.28 \cdot 10^{-5} \frac{T}{p} \quad (2.8)$$

mit dem Druck p in hPa.

2.5.2 Die Parametrisierung der Mikrophysik von PSC

Die Parametrisierung der polaren stratosphärischen Wolken enthält keine detaillierte Mikrophysik, aber es unterscheidet zwischen Typ I und II Wolken. Die Beschreibung basiert auf dem von

	Reaktion		NAT	Eis	SO_4^{2-}
R_{P1}	$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$		0.3	0.3	0
R_{P2}, R_{S1}	$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HNO_3$		0.006	0.3	$f(T)^a$
R_{P3}	$HOCl + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$		0.1	0.3	0 ^b
R_{P4}, R_{S2}	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$		0.0006	0.03	0.1

^a γ hängt stark vom Schwefelsäuregehalt W der Aerosoltropfen ab

(und ist daher temperaturabhängig) mit

$\log \gamma(W) = 1.86 - 7.47W$ [Hanson und Ravishankara, 1991b] und

$$W = \max(0.25, \sqrt[3]{\frac{T-188-(p_{H_2O}-5 \times 10^{-4})/6.9 \times 10^{-5}}{85}}),$$

wobei p_{H_2O} der Partialdruck von Wasserdampf in hPa ist.

^b Diese Reaktion ist möglicherweise in kaltem Schwefelsäureaerosol

von Bedeutung [Cox et al., 1994], wird aber hier vernachlässigt.

Tabelle 2.5: Übersicht über die im Chemiemodell berücksichtigten heterogenen Reaktionen und der verwendeten Reaktionswahrscheinlichkeiten γ .

[Crutzen und Arnold, 1986] und [Poole und McCormick, 1988] vorgeschlagenen Schema. Zunächst wird angenommen, daß bei Temperaturen von 210-213 K stratosphärische Schwefelsäureaerosole ausfrieren zu Schwefelsäure Tetrahydrat ($SAT = H_2SO_4 \cdot 4H_2O$). Im nächsten Schritt kann sich nun NAT bilden durch heterogene bimolekulare Nukleation von HNO_3 und H_2O auf dem gefrorenen Schwefelsäureaerosol. Eine typische Temperatur für einen solchen Prozeß wäre etwa 195 K in 50 hPa bei 5 ppmv Wasserdampf. Unterhalb des Eisfrostpunktes bilden sich dann Typ II Teilchen durch heterogene unimolekulare Nukleation von Wasserdampf auf NAT-Teilchen. Eine typische Temperatur in 50 hPa bei 5 ppmv Wasserdampf wäre etwa 189 K.

Die Gültigkeit dieses Schemas ist in den letzten Jahren zweifelhaft geworden. Laborexperimente [Koop et al., 1995] und Rechnungen zur Nukleation von Aerosolen [Luo et al., 1994] deuten darauf hin, daß Sulfataerosole selbst dann nicht gefrieren, wenn sie stark unterkühlt werden oder eine große Anzahl von Gefrierkeimen vorhanden ist [Biermann et al., 1996]. Diese Experimente legen die Annahme nahe, daß stratosphärische Aerosoltröpfchen flüssig bleiben, bis der Eisfrostpunkt erreicht ist. Diese unterkühlten Schwefelsäureaerosole nehmen lösliche Gase (hauptsächlich H_2O und HNO_3) auf (ternäre Lösungen) und wachsen stark an [Carslaw et al., 1997]. Auf diesen Teilchen aus ternären Lösungen sind die gleichen heterogenen Reaktionen möglich wie auf PSC (wenn auch mit anderem Temperaturverhalten von γ). Boxtrajektorienrechnungen mit beiden extremen Annahmen für typische Situationen in den arktischen Wintern 92/93 bis 95/96 im Vergleich zu Beobachtungen [Brühl et al., 1997] deuten an, daß der Effekt der unterschiedlichen Schemata auf Chloraktivierung oder Ozonzerstörung für klimatologische Rechnungen, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, vergleichbar ist.

Das Auftreten von polaren stratosphärischen Wolken wird nicht, wie in fast allen Chemie-Transportmodellen oder Klima-Chemiemodellen, einfach an eine Temperaturschwelle gekoppelt. Es wird vielmehr aus der aktuellen Temperatur und HNO_3 bzw. H_2O Partialdrücken in einer Gitterbox der Gleichgewichtsdampfdruck über NAT bzw. Wassereis bestimmt. Im Falle der Übersättigung läßt sich daraus der Anteil bestimmen, der als Eis kondensiert. Der Gleichgewichtsdampfdruck von HNO_3 über NAT berechnet sich zu:

$$\ln P_{HNO_3 eq} = m(T) \ln P_{H_2O} + c(T) \quad (2.9)$$

mit

$$c(T) = 90.8556 - \frac{26242.6}{T} + 0.0213885T \quad (2.10)$$

$$m(T) = -2.7836 - 0.00088T \quad (2.11)$$

und über Eis:

$$\ln P_{H_2Oeq} = 24.306 - \frac{6144.9}{T} \quad (2.12)$$

Die Ausdrücke sind der bahnbrechenden Arbeit von [Hanson und Mauersberger, 1988] entnommen, mit den Partialdrücken P_{HNO_3} und P_{H_2O} bzw. den Gleichgewichtspartialdampfdrücken über NAT P_{HNO_3eq} und Eis P_{H_2Oeq} in hPa und T in Kelvin.

Sobald die Temperaturen so tief sinken, daß die atmosphärische Konzentration von HNO_3 (in Molekülen pro cm^3) den Gleichgewichtswert HNO_3^{eq} (berechnet aus Gleichung (2.9)) überschreitet, kann NAT thermodynamisch existieren. Beobachtungen in der Arktis [Schlager et al., 1990], [Dye et al., 1992] deuten jedoch darauf hin, daß NAT-Teilchen erst bei einer Unterkühlung von 3K entstehen. Im Modell wird dies berücksichtigt, indem in Gitterboxen, in denen zu Beginn eines Zeitschritts keine NAT-Teilchen vorhanden sind, zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration $T_{NAT,Nuk} = 3$ K als Nukleationsschwelle auf die aktuelle Temperatur aufaddiert wird.

Die Berechnung von Oberfläche und Radius der NAT-Teilchen erfordert drei zusätzliche Annahmen: Es wird eine monodisperse Größenverteilung sphärischer Teilchen vorausgesetzt. Die Teilchenzahldichte wird mit $n_{NAT} = 1$ Partikel pro cm^3 angenommen, [Drdla und Turco, 1991]. Alternativ wäre auch die Annahme eines festen Radius für NAT-Teilchen möglich. Diese Parametrisierung hat aber den Nachteil, daß die berechneten NAT-Oberflächen (und damit die Reaktionsraten) quadratisch von dem gewählten Parameter abhängen. Abschließend wird postuliert, daß NAT-Teilchen nicht unterhalb eines minimalen Radius von $r_{NAT,min} = 0.07 \mu m$ existieren können. Dieser entspricht der typischen Größe eines SAT-Teilchens, das als Kondensationskern fungiert.

Nun läßt sich aus ausgefrorenen HNO_3 , gegeben durch

$$HNO_3^{solid} = HNO_3^{gas} - HNO_3^{eq} \quad (2.13)$$

(in Molekülen/ cm^3), das Volumen und damit der Radius des NAT-Teilchens ausrechnen.

$$V_{HNO_3} = \frac{HNO_3^{solid} \cdot M_{NAT}}{N_A \cdot \rho_{NAT} \cdot n_{NAT}} \quad (2.14)$$

N_A ist die Avogadrozahl, M_{NAT} das Molekulargewicht von NAT (117 g/mol) und ρ_{NAT} die Dichte (1.6 g/ cm^3).

Die Entstehung von Eisteilchen wird analog berechnet mit den Parametern $T_{Eis,Nuk} = 1.8K$ [Peter et al., 1991], $n_{Eis} = 10^{-1} cm^{-3}$ [Drdla und Turco, 1991], $r_{Eis,min} = 0.7 \mu m$, $\rho_{Eis} = 0.9 g/cm^3$ und M_{ice} dem Molekulargewicht von Eis (18 g/mol).

Die Bildung von PSC ist im Modell auf die Druckschichten 30, 50, 70, 100 und 140 hPa und auf Breitengrade höher als 40° beschränkt.

2.5.3 Sedimentation von PSC

PSC stellen nicht nur die Oberflächen zur Verfügung, auf denen sich heterogene Reaktionen abspielen, sondern sie entfernen auch Spurenstoffe aus der Gasphase, wenigstens für die Lebenszeit der Wolke

und durch ihre Sedimentation in niedrigere Höhen auch permanent. Die Denitrifizierung (Entfernen von NO_y) der polaren Stratosphäre trägt wesentlich zur Ozonzerstörung bei, da letztlich die Hauptsenke für Chlorradikale deaktiviert wird.

Um die beobachtete Denitrifizierung und Dehydrierung in der winterlichen antarktischen Stratosphäre [Fahey et al., 1990] zu beschreiben, enthält das Modell eine Parametrisierung der Sedimentation von Eis- und NAT-Teilchen.

Es wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, um die Denitrifizierung zu erklären. Es lassen sich zwei prinzipielle theoretische Ansätze unterscheiden. Zum einen wird die Denitrifizierung an die Sedimentation von Eisteilchen gekoppelt. [Toon et al., 1989b] postulieren, daß Denitrifizierung primär durch Typ II PSC-Bildung erfolgt, da Typ I zu klein ist (typ. Radius $\approx 1\mu m$), um während des Winters signifikant (mehr als 5 km) zu fallen. Es werden zwei Mechanismen vorgeschlagen, um HNO_3 in Eis zu inkorporieren: die direkte Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in Eis und die chemische Bildung von HNO_3 auf Eis mit anschließender direkter Aufnahme. [Turco et al., 1989] schlagen einen Mechanismus vor, bei dem HNO_3 -Dampf auf Typ II Teilchen in sich schnell abkühlenden Luftmassen kondensiert, wo NAT ebenfalls übersättigt ist. [Wofsy et al., 1990] erklären Denitrifizierung durch Sedimentation von Eisteilchen. Erreichen diese Eisteilchen Luftschichten, deren Temperatur oberhalb des Eisfrostpunkts, aber unterhalb des NAT-Frostpunkts liegt, werden die verdampfenden Eisteilchen mit NAT ummantelt (coated). Diese ummantelten Eisteilchen wachsen während ihres Ausfallens weiter durch die Aufnahme von HNO_3 und können so die Stratosphäre denitrifizieren (sogar ohne signifikante Dehydrierung).

[Salawitch et al., 1989] hingegen postulieren die Denitrifizierung primär durch Ausfallen von NAT-Teilchen selbst, die durch selektive Nukleation auf dem stratosphärischen Hintergrundaerosol so groß werden können, daß sie aus der Stratosphäre aussedimentieren.

Das Ausfallen von Typ I PSC ist in diesem Modell an die Sedimentation von Eisteilchen gekoppelt. Der Radius von reinen NAT-Teilchen und damit auch die Stokes-Geschwindigkeit ist zu gering, um während des Südpolarwinters ausreichend zu sedimentieren. Das Modell nimmt einfach an, daß NAT-Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit fallen wie Eisteilchen, falls diese vorhanden sind.

Die Stokessche Fallgeschwindigkeit eines sphärischen Teilchens in der Stratosphäre ist proportional zum Quadrat seines Radius (r), proportional zu seiner Dichte (ρ) und umgekehrt proportional zur Temperatur der durchfallenen Luftschicht [Müller und Peter, 1992]. Sie ist druckunabhängig, denn die Viskosität eines idealen Gases ist druckunabhängig. Die Stokes-Geschwindigkeit (u_S) berechnet sich wie folgt:

$$u_S = \frac{2g\rho_{Eis}r^2}{9\eta} \quad (2.15)$$

Die dynamische Viskosität η von Luft im Temperaturbereich ($T = 170 - 210K$) beträgt $\eta = 6.45 \cdot 10^{-7} g/(cm \cdot sec) \cdot (T/K)$, und $g = 981(cm/sec^2)$ ist die Schwerebeschleunigung. Somit ergibt sich für ein Eisteilchen mit Radius $r = 1\mu m$ eine Fallgeschwindigkeit $u_S = 1.6 \cdot 10^{-2} cm/sec$. Eine weitere Diskussion, der vom Modell berechneten Sedimentation in der Antarktis findet sich in Kap.3.3.3.

2.5.4 Heterogene Reaktionen auf und in Schwefelsäureaerosol

Das Klima-Chemiemodell enthält zwei Reaktionen auf flüssigen Schwefelsäureaerosolen, Tabelle 2.5. Eine beschreibt die Konvertierung von $ClONO_2$ in $HOCl$. Die Reaktionswahrscheinlichkeit γ hängt stark von dem Gewichtsanteil W ($0 \leq W \leq 1$) der Schwefelsäure (H_2SO_4) ab. Der Schwefelsäuregehalt sinkt mit abnehmender Temperatur, da das Aerosol Wasser aufnimmt (Deliquescenz). Die Reaktionswahrscheinlichkeit nach Tabelle 2.5 nimmt deswegen mit abnehmender Temperatur zu.

Die andere Reaktion auf Schwefelsäureaerosolen beschreibt die Umwandlung von N_2O_5 nach HNO_3 und ist temperaturunabhängig. Sie für das Verhältnis zwischen Stickoxiden und HNO_3 in der Stratosphäre von Bedeutung.

Die Oberflächen der Schwefelaerosole im Modell werden nach einem WMO-Szenarium vorgegeben, [WMO, 1992]. Für die Modellrechnungen wurde das sogenannte 'Baseline'-Szenarium ausgewählt, das Bedingungen beschreibt, die typisch sind für die Stratosphäre, wenn viele Jahre keine Injektion von Schwefelsäure durch einen Vulkanausbruch erfolgt ist. Dann hat man in mittleren und hohen Breiten typische Schwefelaerosoloberflächen von $0.25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ - $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ in der unteren Stratosphäre.

Der Vergrößerung der Schwefelaerosoloberflächen durch Deliquescenz bei niedrigen Temperaturen ist im Modell Rechnung getragen. Zunächst ist angenommen, daß die Oberflächen aus dem WMO-Szenarium für typische stratosphärische Temperaturen von 220 K gilt. Der Gewichtsanteil der Schwefelsäure am Aerosol beträgt dann etwa 0.75. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß die Verteilung der Aerosolradien einer logarithmischen Normalverteilung gehorchen, mit typischen Teilchenzahldichten $n_s = 10/\text{cm}^3$ und einer Abweichung vom Mittelradius von $\sigma_s = 1.86$, [Thomason, 1991], [Wilson et al., 1993]. Da die Gesamtoberfläche vorgegeben ist, läßt sich daraus der mittlere Radius ($r_{s,m}$) der Verteilung bei 220 K berechnen und damit auch das Gesamtvolumen pro cm^3 der Schwefelaerosole bei 220 K ausrechnen.

Kapitel 3

Klimatologische Analysen der Simulation

3.1 Ozonklimatologie

3.1.1 Der Jahresgang für die Gesamtozonsäulen

Abb. 3.1 vergleicht den mittleren Jahresgang der Gesamtozonsäulen der Modelljahre 5- 15, berechnet aus zonal gemittelten 10-Tagesmitteln, mit einer Ozonklimatologie der Jahre 1984-1993, die aus Beobachtungen von über 150 Stationen des Global-Ozone-Observing-System (GO₃OS) von [Bojkov und Fioletov, 1995] erstellt wurde.

Nordhemisphäre und Tropen Der Jahresgang der Ozonsäulen auf der Nordhemisphäre wird vom Modell reproduziert, mit einem Ozonmaximum in Winter und Frühjahr und einem Ozonminimum in Sommer und Herbst. Der Jahresgang ist im Vergleich zu den Beobachtungen etwa einen Monat nach vorne verschoben. Die Absolutwerte für die Ozonsäulen liegen im Modell etwa 20 - 50 DU höher als die Beobachtungen, aber die Amplitude des Jahresganges (≈ 100 DU) liegt nahe bei den Beobachtungen. Offensichtlich ist die Lage des Ozonmaximums im Modell nach Süden verschoben ($\approx 50^\circ\text{N}$), was auf eine unbefriedigende Simulation der Zirkulation in hohen Breiten hinweist.

Die Beobachtungen zeigen, daß es im wesentlichen zwei Transportprozesse sind, welche die Ozonwerte in der Stratosphäre in hohe Breiten in Winter und Frühjahr beeinflussen [Müller, 1994]. Zum einen ist es das Absinken von ozonreicher Luft aus höheren Luftschichten durch diabatische Abkühlung im Polarwirbel [Leovy et al., 1985], [McIntyre, 1989]. Zum anderen ist es der Transport von ozonreicher Luft aus niederen Breiten, in Verbindung mit Störungen des Polarwirbels durch planetare Wellen [Naujokat und Labitzke, 1993]. Selbst wenn keine Einmischung dieser Luftmassen in den Wirbel erfolgt [Leovy et al., 1985], ergibt sich im zonalen Mittel für die Gesamtozonsäulen ein Anstieg in Winter und Frühjahr in hohen Breiten.

Im Modell ist der Transport ozonreicher Luft aus mittleren nach hohen Breiten wegen des systematisch zu stabilen und polzentrierten Polarwirbels behindert [Roeckner et al., 1992]. Die Dynamik in Winter und Frühjahr in hohen Breiten der Nordhemisphäre weist hier im Modell eine gewisse Ähnlichkeit zur Südhemisphäre auf. Der Wirbel ist im Vergleich zu Beobachtungen [Labitzke, 1992 und Naujokat und

Labitzke, 1993] in dem Modell zu stabil, polzentriert und zu kalt. Der Transport von ozonreicher Luft aus mittleren nach hohen Breiten ist im Modell wegen des zu stabilen Polarwirbels behindert (siehe auch Kap. 3.3). Dies führt zu einem Ozonmaximum in mittleren Breiten im Frühjahr und verursacht die zu niedrigen Ozonsäulen in der Nordpolarregion.

Während des Spätsommers sind die modellierten Ozonsäulen in der Nordhemisphäre deutlich höher als in den Beobachtungen (Abb.3.1). Diese Abweichung kann hauptsächlich dadurch erklärt werden, daß die Modellstratosphäre zu wenig Wasserdampf enthält, da der Beitrag aus der Methanoxidation fehlt. Modellwasserdampfwerte von etwa 3 ppmv im zonalen Mittel werden berechnet (siehe Kap.3.3 und Kap.5.2). Satellitenbeobachtungen [Elson et al., 1996] zeigen Werte größer als 4 ppmv. Dies führt zu einer Unterschätzung der OH-Konzentrationen im Modell und damit zu einem zu geringen Ozonabbau. Denn unterhalb von 20 km dominiert OH den katalytischen Ozonabbau.

Der Jahresgang in den Tropen wird vom Modell erfaßt, wobei die Absolutwerte der Ozonsäulen etwa 10-20 DU zu hoch liegen, aber der jahreszeitliche Verlauf und dessen Amplitude (≈ 30 DU) kommt den Beobachtungen nahe.

Südhemisphäre Auch die Ozonmuster der Südhemisphäre werden vom Modell erfaßt. Gut zu erkennen ist die Entwicklung des Ozonlochs über der Antarktis und zeitgleich die hoher Ozonsäulen in mittleren Breiten. Auch hier sind die Absolutwerte der Gesamtozonsäulen zu hoch, besonders in polaren Breiten: Die Beobachtungen zeigen dort im Oktober Werte deutlich unter 200 DU, während die modellierten Ozonsäulen von Mitte Oktober bis Mitte November im Mittel niedriger als 225 DU, aber größer als 200 DU sind. Das modellierte südpolare Ozonminimum liegt somit nicht nur deutlich über den Beobachtungen, sondern ist auch zeitlich um etwa einen Monat verschoben. Auch die horizontale Ausdehnung des modellierten Ozonlochs liegt klar unter den Beobachtungen [Herman et al., 1995b]. Der Bereich mit Ozonsäulen unterhalb 225 DU erreicht in der Modellierung maximal bis 80° S, während die Beobachtungen im zonalen Mittel weiter als 75° S reichen, somit etwa den dreifachen Bereich umfassen.

Eine ausführliche Diskussion der Gründe für das zu schwach ausgeprägte Ozonloch im Modell erfolgt in den Kapiteln 4 und 3.3. Hier sollen sie nur kurz angeführt werden. Es sind im wesentlichen zwei Modelldefizite. Zum einen wird das beobachtete diabatische Absinken von Luftmassen im Polarwirbel [Parrish et al., 1988, Profitt et al., 1989, Schoeberl et al., 1992, Emmons et al., 1994, Crewell et al., 1995] vom Modell nicht beschrieben. Das Modell zeigt vielmehr im Mittel im Polarwirbel eine Aufwärtsbewegung. Dies führt besonders in der Antarktis zu stark verringerten Chlorkonzentrationen in der unteren Stratosphäre und damit zu wesentlich geringerer chemischer Ozonzerstörung. Zum anderen liegen die Modelltemperaturen im antarktischen Frühling in der unteren Stratosphäre zu hoch. Dies hat natürlich eine verringerte Bildung von PSC (siehe Kap. 3.4.2) zur Folge, was wiederum zu einer Unterschätzung der chemischen Ozonzerstörung führt. Andererseits ist der Aufwärtstransport im Polarwirbel mit dafür verantwortlich, daß die Ozonkonzentrationen abnehmen. Das modellierte Ozonloch verdankt seine Ausprägung somit einer Kombination aus unterschätzter chemischer Ozonzerstörung und falscher Modelldynamik.

Der Jahresgang der Ozonsäulen in mittleren Breiten der Südhemisphäre zeigt gegenüber Beobachtungen eine zeitliche Verschiebung von 1-2 Monaten in Richtung Winter, d.h., die Entwicklung des Ozonmaximums erfolgt im Modell zu früh. Die Absolutwerte sind im Mittel wieder etwas zu hoch, aber die Amplitude des Jahresgangs wird in etwa reproduziert.

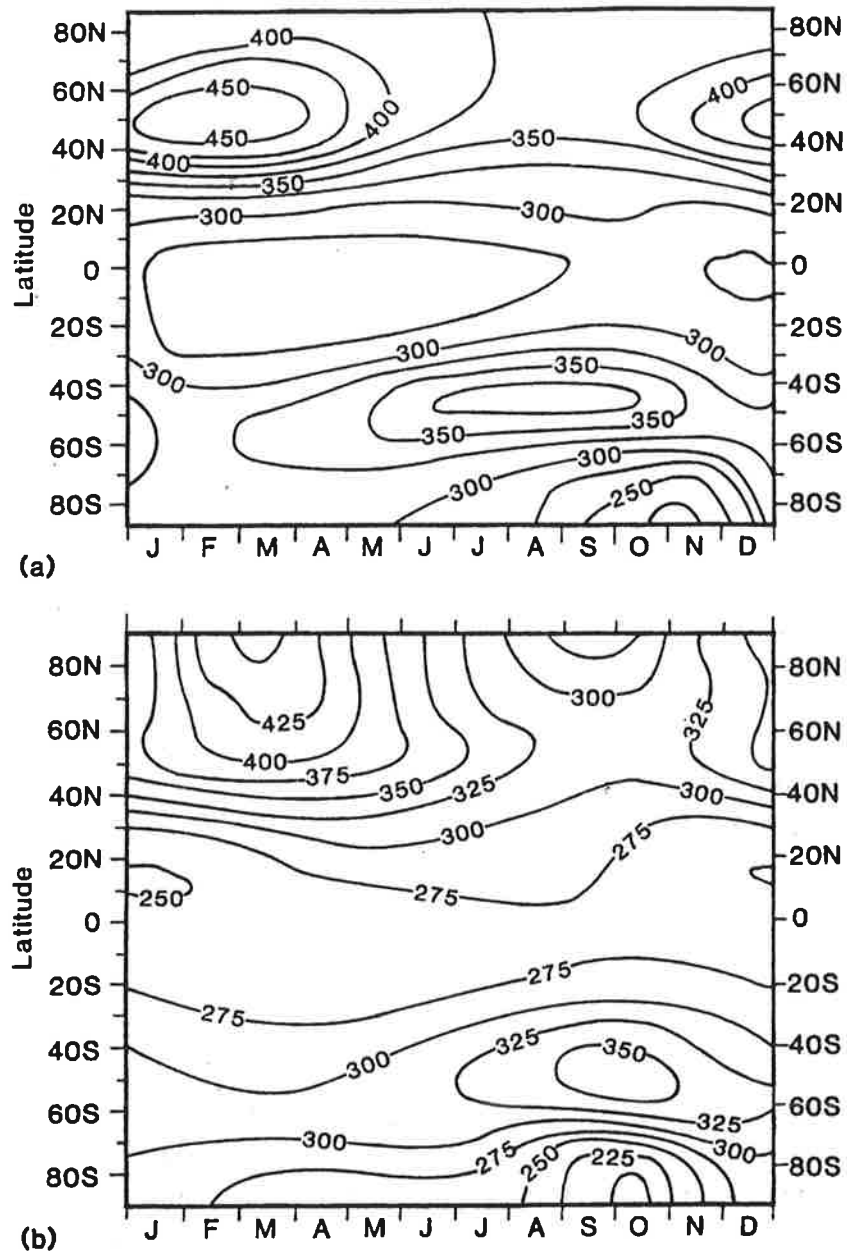


Abbildung 3.1: (a): Jahresgang der zonal gemittelten Modellozonsäulen (in DU); 11- Jahresmittel der Modelljahre 5- 15. (b): Jahresgang beobachteter zonal gemittelter Ozonsäulen (in DU) für den Zeitraum 1984-1993 [Bojkov und Fioletov, 1995].

3.1.2 Die Variabilität der Gesamtozonsäulen

Jahresgang über 11 Modelljahre Die jahreszeitliche Variabilität der Ozonsäulen des Klima-Chemiemodells ist dargestellt in den Abb. 3.2 und 3.3, die den Jahresgang der Gesamtozonsäulen der Modelljahre 5-15 zeigen (berechnet aus zonal gemittelten 10-Tagesmitteln), und in Abb. 3.4, die den Jahresgang der monatsgemittelten relativen Abweichungen von den langjährigen Monatsmitteln beschreibt. Wegen einer Instabilität im konvektiven Transport in mittleren nördlichen Breiten im Mai des Modelljahres 12 wurden die Ozonsäulen von April bis November auf der Nordhemisphäre nicht berücksichtigt. Diese Instabilität führt zu erhöhtem Ozon in der Troposphäre, läßt aber das stratosphärische Ozon unberührt.

In mittleren und hohen Breiten beider Hemisphären zeigt das Modell offensichtlich von Jahr zu Jahr eine ausgeprägte Variabilität. Dies ist besonders deutlich auf der Nordhemisphäre: Winter mit einem sehr kalten und stabilen Wirbel mit niedrigen Ozonsäulen in polaren Breiten (z.B. Februar und März der Jahres 10), aber auch warme Winter mit einem gestörten Polarwirbel und verstärktem Transport ozonreicher Luft von mittleren nach hohen Breiten (z.B. Februar des Jahres 9 und Januar des Jahres 12) werden simuliert. Der Transport von Luftmassen aus mittleren nach hohen Breiten ist aber, wie schon erwähnt, im Mittel zu schwach ausgeprägt.

Die Modellvariabilität der Ozonsäulen auf der Südhemisphäre ist schwächer, aber immer noch signifikant. Die Ausprägung des antarktischen Ozonlochs im Modell differiert von Jahr zu Jahr, Ozonsäulen unter 175 DU (End Oktober, Anfang November des Jahres 13) werden erreicht. Klar erkennbar ist aber auch, daß nur in etwa der Hälfte der Jahre Werte unter 225 DU erreicht werden.

Jahresgang der relativen Abweichung von den Monatsmitteln über 11 Modelljahre In [Bojkov und Fioletov, 1995, plate 1] findet sich eine Darstellung der beobachteten relativen Variabilität der Gesamtozonsäulen im Breiten- Zeitschnitt für die Jahre 1964-1993, basierend auf Boden- und Satellitendaten. Berechnet wird die prozentuale Abweichung der monatlichen zonalen Mittel (5° Breitengürtel) von den langjährigen zonalen Monatsmitteln der Jahre 1964-1980. In hohen und mittleren Breiten ist seit Beginn der 80er Jahre ein deutlicher Trend zu niedrigeren Ozonsäulen zu erkennen, besonders auf der Südhemisphäre, aber auch auf der Nordhemisphäre (siehe auch [Stolarski et al., 1991]). Dieser Trend kann vom Modell nicht reproduziert werden, da nur ein Gleichgewichtsszenario gerechnet wurde. Der Zeitraum von 1964-1980 kann in erster Näherung als nur schwach trendbehaftet angenommen werden und erlaubt für die Nordhemisphäre einen Vergleich zwischen Modellvariabilität und Beobachtungen.

In Abbildung 3.4 ist die relative Abweichung der Monatsmittelwerte der Modellozonsäulen vom mittleren Jahresgang aus Abb.3.1(a) dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Modellvariabilität und Beobachtungen ist für die Nordhemisphäre gut. Sowohl die geographische Verteilung (Zunahme der Variabilität mit der Breite) als auch die jahreszeitliche Verteilung (größte Variabilität in Winter und Frühjahr) stimmen gut mit den Beobachtungen überein. Die maximalen Amplituden der Ozonsäulenvariabilität liegen in den Modellrechnungen etwas höher als in den Beobachtungen, die im Zeitraum von 1964-1980 in hohen nördlichen Breiten nur vereinzelt Werte $\pm 10\%$ erreichen. In dieser erhöhten Modellvariabilität drückt sich der Einfluß der heterogenen Prozesse auf die Ozonverteilung aus.

Das Modell zeigt, wie auch die Beobachtungen, eine geringere Variabilität in den Tropen und Subtropen. Speziell in den Tropen liegt die Variabilität der Gesamtozonsäulen des Modells etwas unter den Beobachtungen. Im Modell werden nie $\pm 4\%$ erreicht, während die Beobachtungen [Bojkov und Fioletov, 1995] durchaus positive Abweichungen von 5% zeigen (z.B. die Jahre 1980, 1987, 1990). Hierin drückt sich das Fehlen der QBO (Quasi-Biannual-Oscillation) im Modell aus.

Abbildung 3.4 läßt weiterhin vermuten, daß sich das Modell bezüglich der Ozonchemie in einem stabilen Gleichgewicht befindet. Ein offensichtlicher Trend ist für keine Breite zu erkennen. Die detaillierte Trendanalyse in Kap. 3.1.5 bestätigt diesen ersten Eindruck.

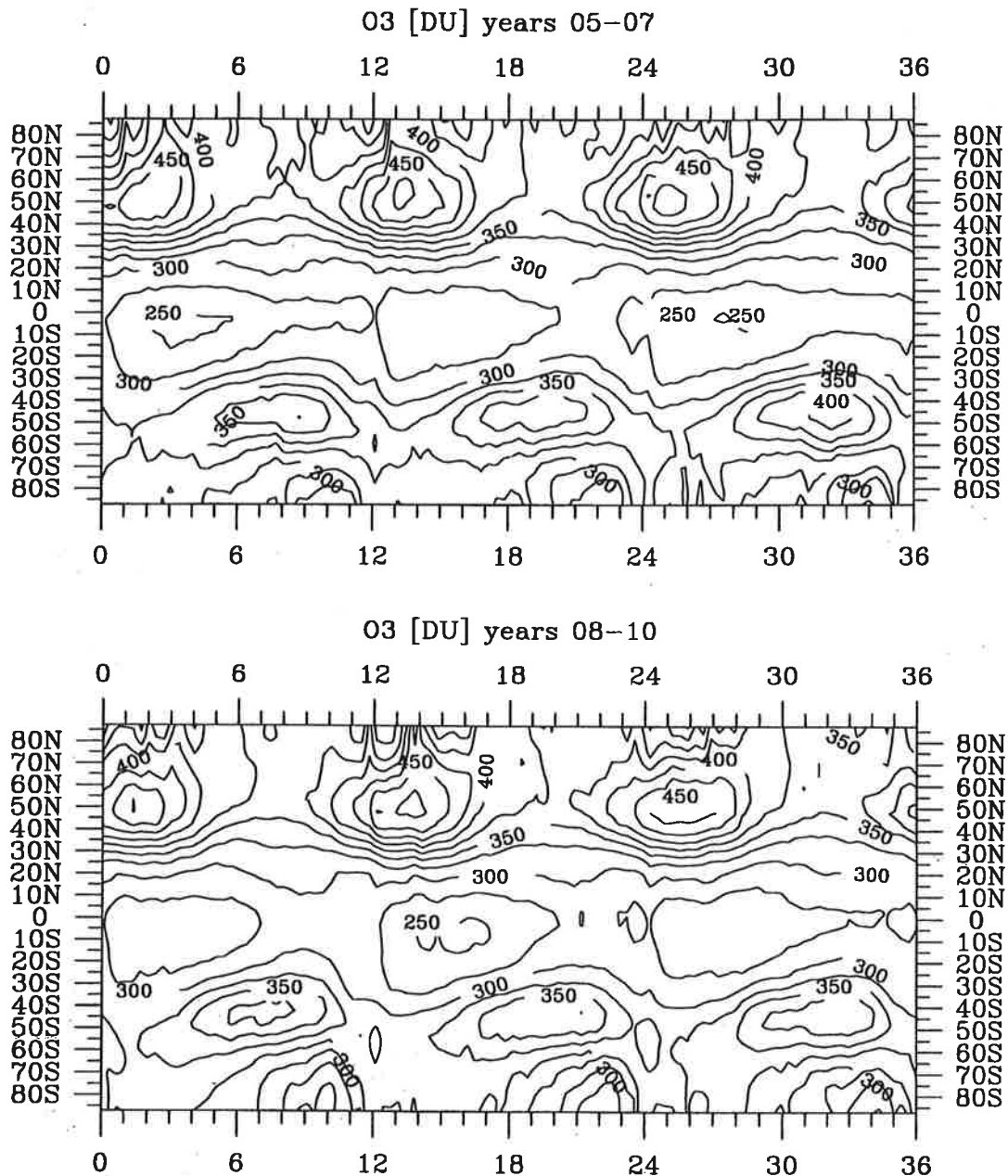


Abbildung 3.2: Der Jahresgang der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 5- 10.

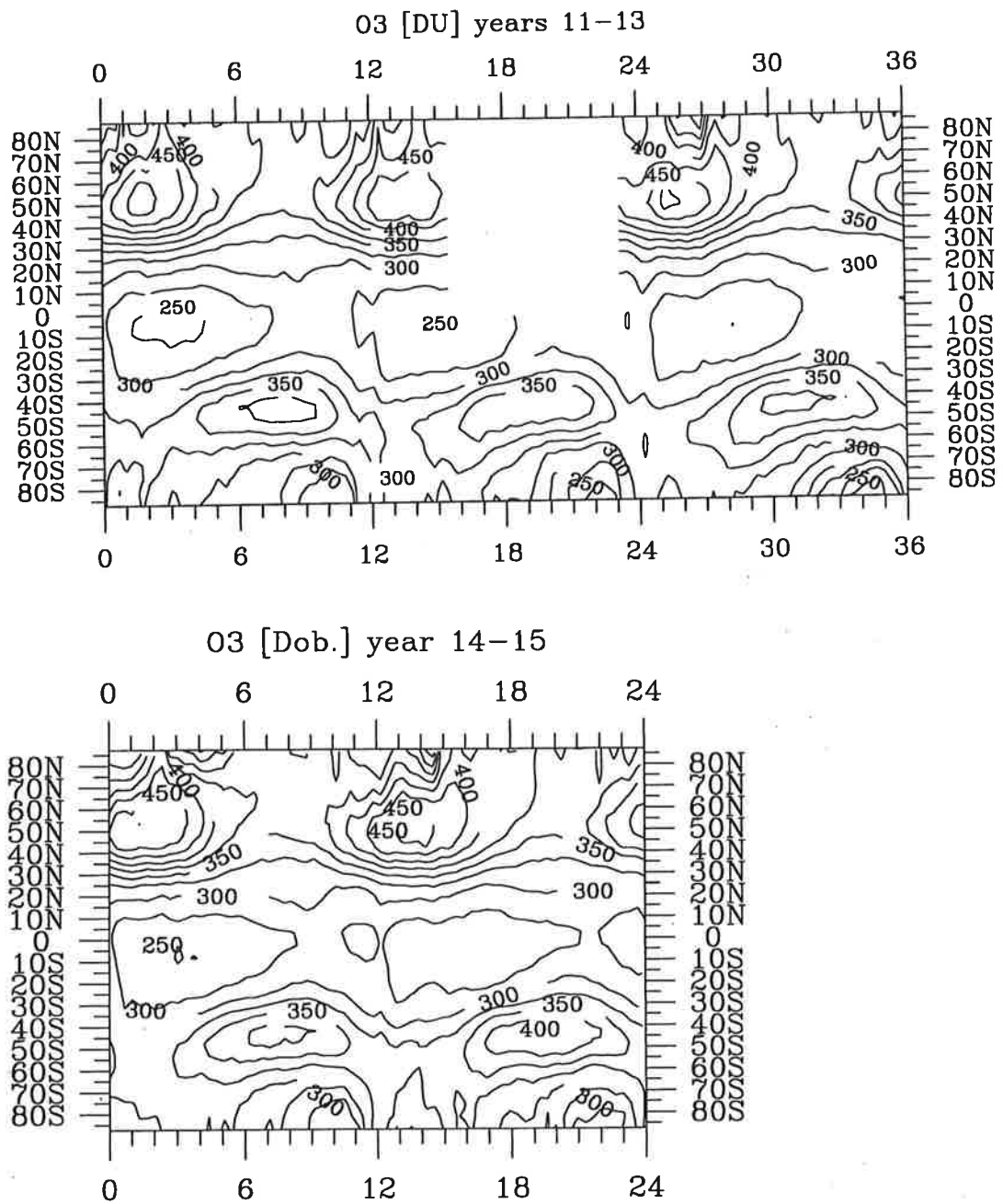


Abbildung 3.3: Der Jahresgang der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 11- 15.

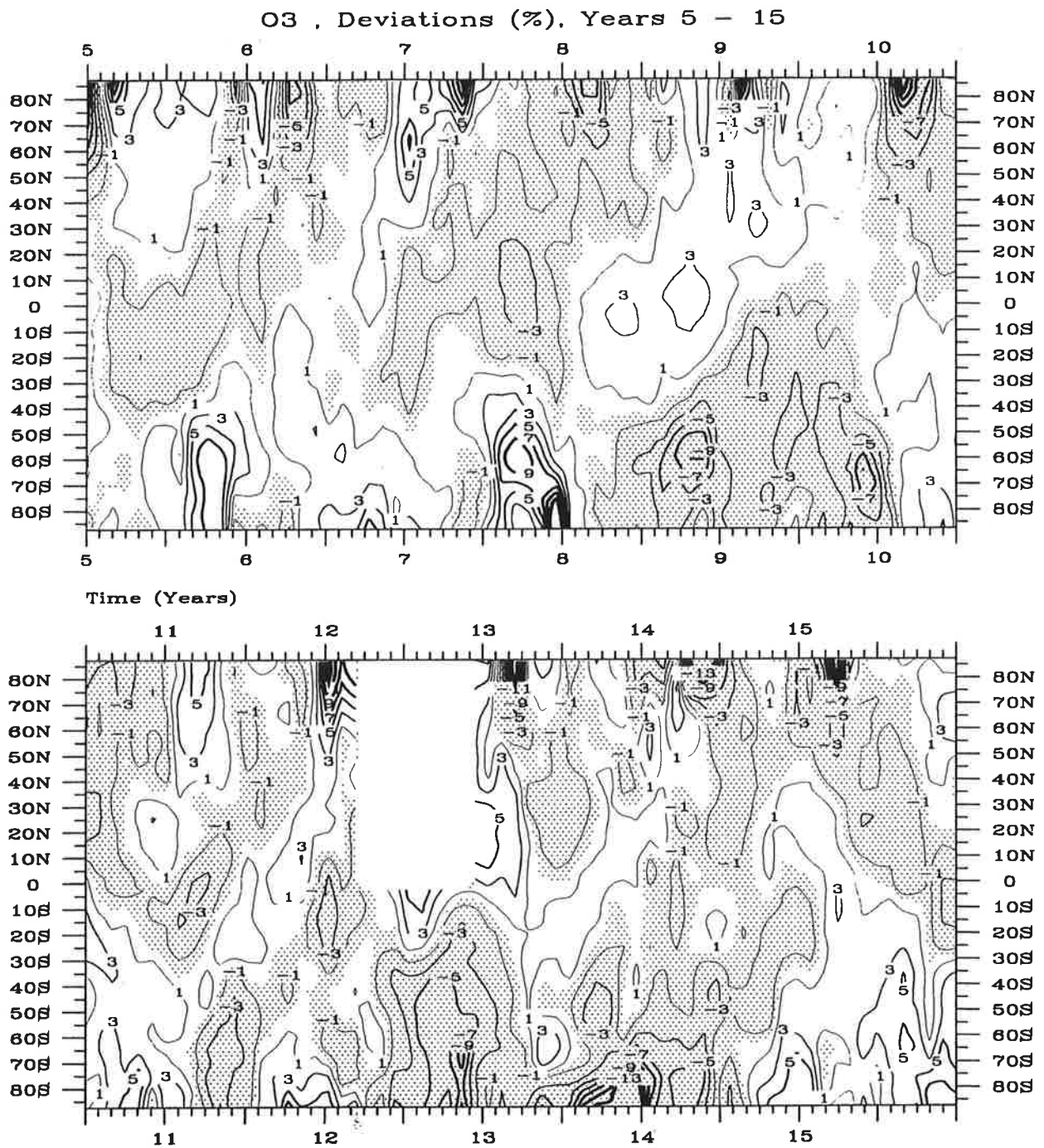


Abbildung 3.4: Die Variabilität der Gesamtozonsäulen für die Modelljahre 5- 15. Dargestellt ist die relative Abweichung der Monatsmittelwerte in Prozent von dem mittleren Jahresgang der Modellozonsäulen aus Abb. 3.1.

3.1.3 Der Vergleich der zonal gemittelten Ozonverteilung mit HALOE- Messungen

Der Jahresgang der zonal und jahreszeitlich gemittelten Ozonverteilung des Modells, Abb. 3.5, soll in diesem Kapitel vorgestellt und die stratosphärischen Ozonkonzentrationen zwischen 100 und 10 hPa mit HALOE- Messungen, Abb. 3.6 [Brühl et al., 1996], verglichen werden.

Das Satelliteninstrument HALOE [Russell III et al., 1993] mißt seit 11. Oktober 1991 Vertikalprofile verschiedenster Spurengase von der unteren Stratosphäre bis in die Mesosphäre. HALOE mißt mit Ozon (O_3), Wasserdampf (H_2O), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), Salzsäuredampf (HCl), Fluorwasserstoffdampf (HF) und Methan (CH_4) die Bestandteile, mit denen wesentliche Informationen über die Ozonchemie der Stratosphäre gewonnen werden können. Außerdem ermöglichen die Gasfilterkanäle für NO , HF , HCl , und CH_4 Rückschlüsse auf die Oberflächenverteilung des stratosphärischen Sulfataerosols. CO_2 , H_2O , NO_2 und O_3 werden direkt mit Radiometern gemessen, aus CO_2 erhält man Rückschlüsse auf Luftdruck und Temperatur. Die vertikale Auflösung liegt bei etwa 2 km, Datenpunkte werden alle 300 m gegeben. Die Profile sind nach unten durch Cirruswolken in den Tropen bzw. allgemein bei etwa 200 hPa begrenzt. Da HALOE ein Okkultationsinstrument ist, das auf die von der Sonne tangential durch die Atmosphäre dringende nahe Infrarotstrahlung angewiesen ist, werden Vertikalprofile an bestimmten Orten nicht täglich aufgenommen. Typischerweise erhält man jeweils 15 Sonnenauf- und -untergänge pro Tag (Längenauflösung von ca 24°) in Breitengürteln auf unterschiedlichen Hemisphären.

Die stratosphärischen Ozonkonzentrationen in Abb. 3.5 sind auf Modellniveaus (10, 30, 50, 70, 100, 140, 174 hPa) gezeichnet. Ein allgemeines Zirkulationsmodell hat seine sich eigenständig entwickelnde Klimatologie. Es kann daher niemals die genaue Situation eines beobachteten Jahres reproduzieren. Mit einem solchen Vergleich sollen vielmehr allgemeine Modellprozesse und Verhalten verdeutlicht werden.

Die maximalen Ozonmischungsverhältnisse werden vom Modell in der obersten Modellschicht bei 10 hPa und in den Beobachtungen zwischen 8-10 hPa in den Tropen erreicht. HALOE- Messungen zeigen hier für das Jahr 1993 Werte über 10 ppmv für die äquatoriale mittlere Stratosphäre. Die Modellwerte liegen etwas darunter. Erstellt man analoge jahreszeitliche Ozonklimatologien wie in Abb. 3.6 aus den HALOE- Daten für die Jahre 1992,94,95, so werden nur in der Hälfte der Jahreszeiten Ozonmischungsverhältnisse von 10 ppmv in 10 hPa in den Tropen erreicht. Aber Werte unterhalb von 9 ppmv in 10 hPa, wie im zehnjährigen Juni, July, August- Mittel des Modells in den Tropen zu sehen, werden nicht beobachtet. Die Auswertung der HALOE- Daten für die Jahre 1992-95 zeigt aber durchgehend, daß in dieser Jahreszeit in den Tropen in 10 hPa die relativ niedrigsten Ozonwerte zu beobachten sind. Dieses Verhalten wird auch vom Modell wiedergegeben. Das Wandern des Ozonmaximums mit dem Punkt senkrecht stehender Sonne in den Beobachtungen zeigt auch das Modell (gut zu sehen an der 8 ppmv Isolinie). An der Lage der 1 ppmv Isolinie des Ozonmischungsverhältnisses in den Tropen, Modell zwischen 50 und 70 hPa, HALOE zwischen 50 und 60 hPa, ist erkennbar, daß das Modell die Höhe der tropischen Tropopause recht gut simuliert. Der Gradient der Ozonverteilung bis 10 hPa wird erfaßt trotz der geringen Zahl an Modellschichten, die in der tropischen Stratosphäre zur Verfügung stehen.

Die Isolinien der stratosphärischen Ozonmischungsverhältnisse in hohen Breiten haben in Winter und Frühjahr in beiden Hemisphären eine aufwärts gerichtete Neigung. Hierin drückt sich zum einen der Effekt des Ozonabbaus durch das auf polaren stratosphärischen Wolken aktivierte Chlor aus. Zum anderen zeigt sich hier aber auch ein Modelldefizit in der winterlichen polaren stratosphärischen Dynamik. Wie schon erwähnt, ist der mittlere vertikale Transport im Polarwirbel im Modell in beiden Hemisphären aufwärts gerichtet, im Gegensatz zu den Beobachtungen, die ein Absinken der Luftmassen anzeigen.

Das Ozonminimum im antarktischen Frühjahr ist im Modell zu schwach ausgeprägt. Der Meridional-schnitt für September, Oktober und November des Modelljahres 13 (Abb. 3.5 unten), dem Jahr mit dem am stärksten ausgeprägten antarktischen Ozonminimum, verdeutlicht Modelldefizite in diesem Bereich. Während die Beobachtungen in der unteren antarktischen Stratosphäre (zwischen 40 und 100 hPa) eine fast vollständige Zerstörung des Ozons zeigen, ist dies in den Modellrechnungen nicht der Fall. Die berechneten Temperaturen liegen in den Modellschichten 50 -140 hPa im antarktischen Winter und Frühjahr deutlich über den Beobachtungen (siehe Kap. 3.3). Eine verringerte PSC-Bildung ist die Folge (siehe Kap. 3.4.2). Weiterhin führt die erwähnte mittlere Aufwärtsbewegung zu verringerten Chlorkonzentrationen. Damit kann das Modell die beobachtete Ozonzerstörung nicht reproduzieren. Weiterhin werden im Modelljahr 13 im antarktischen Frühjahr zu hohe Ozonkonzentrationen in der obersten Modellschicht berechnet. Hier ist ein zu starker Ozontransport aus mittleren Breiten zu vermuten. Dies hat zur Konsequenz, daß die modellierten Gesamtozonsäulen zu hoch liegen.

Die meridionale Ozonverteilung der sommerlichen Stratosphäre in hohen Breiten wird vom Modell für beide Hemisphären recht gut beschrieben. Im Südsommer (DJF) liegt die 1 ppmv Ozon Isolinie in hohen Breiten im Modell, wie in den Beobachtungen, bei etwa 100 hPa. Am Oberrand des Modells werden wie in den HALOE- Daten etwa 5ppmv erreicht. Die Verhältnisse sind ähnlich in Nordsommer in hohen Breiten (JJA). Die 1 ppmv Isolinie liegt im Modell etwas tiefer als in den Beobachtungen. Am Modelloberrand werden Werte von 6 ppmv bis unter 5 ppmv Ozon berechnet, was gut mit den HALOE Messungen übereinstimmt.

Die Resultate der meridionalen Ozonverteilung für Simulationsrechnungen mit ECHAM unter Ankopplung eines rein troposphärischen Chemiemodells sind in der Arbeit von [Roelofs und Lelieveld, 1995] publiziert. Die troposphärische Ozonverteilung wird dort, wie in dieser Arbeit, mit einer $\text{CH}_4\text{-CO-NO}_x\text{-HO}_x$ Chemie modelliert. Die Berechnung der Photolyseraten, Emissionen, trockene und nasse Deposition stimmen in beiden Modellen im wesentlichen überein.

Die konvektive Region nahe der intertropischen Konvergenzzone am Äquator ist an den relativ niedrigen Ozonsäulen vom Boden bis zur Tropopause in 140 hPa zu erkennen, siehe Abb.3.5. Die troposphärische Lebensdauer von Ozon ist in der maritimen tropischen Grenzschicht am kürzesten (weniger als eine Woche). Konvektiver Transport hebt dies ozonarme Luft bis zur tropischen Tropopause.

Der Eintrag von stratosphärischer ozonreicher Luft in die Troposphäre an den Tropopausenbrüchen bei 30° ist deutlich zu erkennen (Abb.3.5). Er ist in der Nordhemisphäre deutlich stärker ausgeprägt. Hier besteht ein deutlicher Unterschied zu den Simulationen von [Roelofs und Lelieveld, 1995], die eine mehr hemisphärisch symmetrische Verteilung errechnen. Weiterhin scheint der stratosphärische Ozoneintrag bei 30° N in dieser Arbeit generell größer zu sein als in den Rechnungen von Roelofs und Lelieveld.

Im Frühling (MAM) finden sich in den bodennahen Schichten in mittleren und hohen nördlichen Breiten die höchsten Ozonkonzentrationen, verursacht durch starken Ozoneintrag aus der Stratosphäre und einsetzende photochemische O_3 Produktion in der Troposphäre. Im Sommer (JJA) sinkt der Eintrag von stratosphärischem O_3 in die Troposphäre wieder. Während dieser Jahreszeit wird die Ozonkonzentration in der freien Troposphäre in mittleren und hohen nördlichen Breiten weitgehend von photochemischer Produktion bestimmt ([Roelofs und Lelieveld, 1995]). Konvektiver Transport sorgt für eine effektive Einmischung verschmutzter NO_x reicher Luft aus der Grenzschicht. Schließlich sinkt die O_3 Konzentration wieder im Herbst mit dem Nachlassen der photochemischen Aktivität.

Im diesem Jahresgang stimmen diese Arbeit und [Roelofs und Lelieveld, 1995] überein. Die Ozonkonzentrationen in der freien Troposphäre und den bodennahen Schichten in mittleren und hohen nördlichen Breiten sind aber in dieser Arbeit durchgehend höher. Für die geschilderten Unterschiede gibt

es mehrere mögliche Ursachen. Das stratosphärische Ozon ist ein wichtiger Beitrag zum troposphärischen Ozonbudget [WMO, 1995]. Das Modell von [Roelofs und Lelieveld, 1995] gibt deswegen die stratosphärische Ozonkonzentration vor, nach einer Klimatologie, die mit Hilfe des Mainzer 2D-Modells erstellt wurde [Brühl und Crutzen, 1993], [Crutzen und Gidel, 1983], und kontrolliert so den Austausch zwischen Strato- und Troposphäre. Das stratosphärische Ozon dieser Arbeit wird in selbstkonsistenter Weise berechnet. Modellunterschiede, wie die erwähnte dynamisch bedingte Südverschiebung des stratosphärischen Ozonmaximums in Winter und Frühjahr, müssen sich auswirken. Auch in der Behandlung der troposphärischen Chemie gibt es einen wichtigen Unterschied bzgl. der NO_x - Chemie. Die Bildung von HNO_3 durch die Reaktion von N_2O_5 auf troposphärischen Aerosolen, Wolkentröpfchen und Eisteilchen [Dentener und Crutzen, 1993] ist in meiner Arbeit nicht berücksichtigt. Es fehlt somit nach [Dentener und Crutzen, 1993] eine wichtige NO_x - Senke. Weiterhin wertet die Arbeit von [Roelofs und Lelieveld, 1995] nur die letzten beiden Jahre einer drei Jahressimulation aus. Somit muß es einmal wegen der unterschiedlichen Statistik zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Zum anderen ist die Frage, ob sich in dem kurzen Integrationszeitraum von drei Jahren nicht noch der "spin up" von ECHAM auswirkt. Das ist der Zeitraum den ein GCM braucht bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Dieser Zeitraum kann mehrere Jahre betragen, und wird bei einem gekoppelten GCM mit Chemie eher länger dauern. Dies betrifft im besonderen vertikale Flüsse aus der Stratosphäre mit ihrer stabilen stratiformen Schichtung [Köhler et al., 1996].

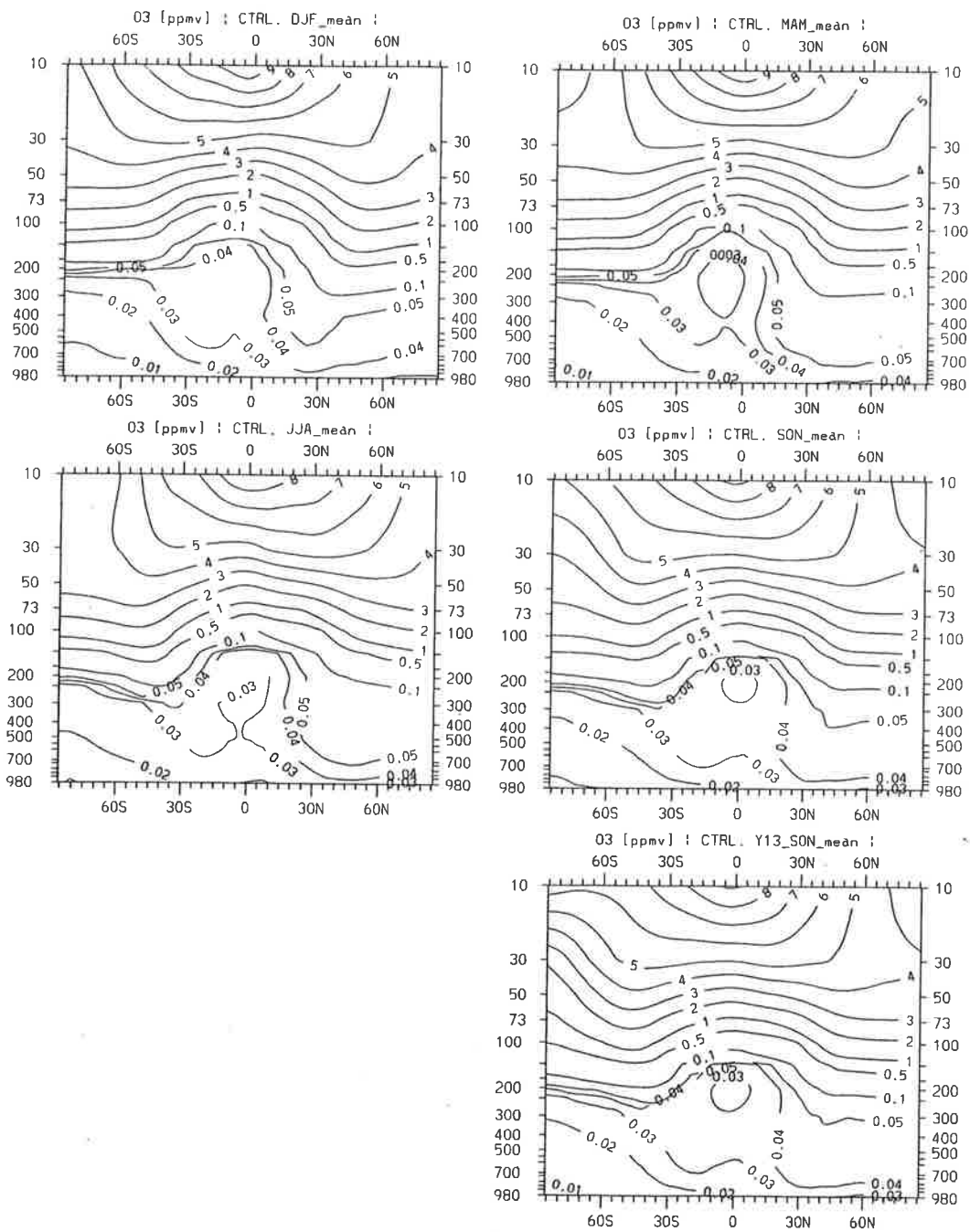


Abbildung 3.5: 10 Jahresmittel der Ozonmischungsverhältnisse (in ppmv) als Funktion von Breite, Druck (in hPa) und den vier Jahreszeiten. Das unterste Bild zeigt die Ozonmischungsverhältnisse für September, Oktober und November des Modelljahres 13.

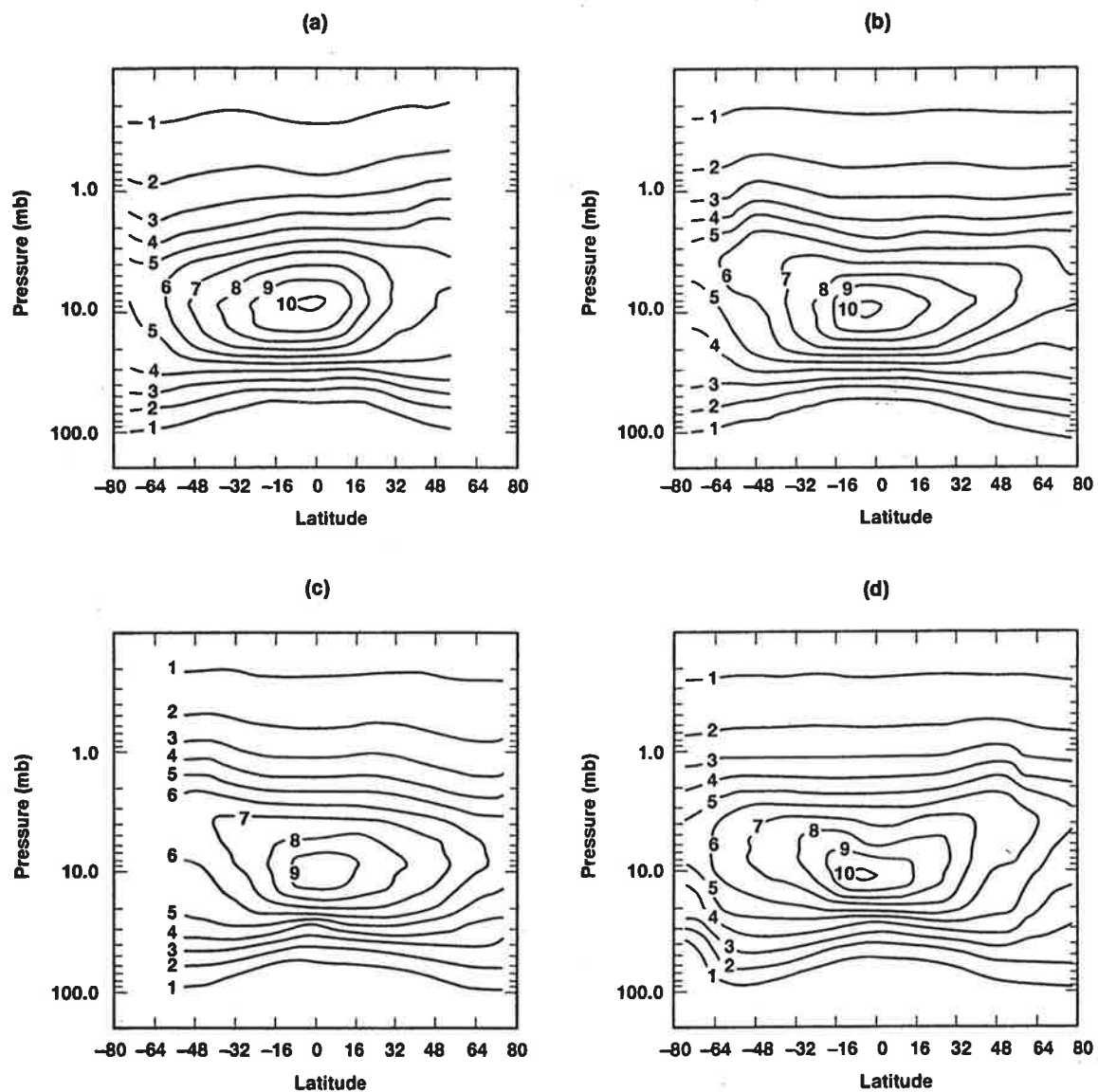


Abbildung 3.6: HALOE Ozonmischungsverhältnisse (in ppmv) als Funktion von Breite und Druck (in hPa) für die vier Jahreszeiten des Jahres 1993 aus [Brühl et al., 1996]. a: 29. Nov. 1992 bis 6. Mar. 1993, b: 6. Mar. bis 27. Mai. 1993, c: 29. Mai bis 29. Aug 1993., d: 31. Aug. bis 25. Nov. 1993.

3.1.4 Der Vergleich mit Ozonprofilen ausgewählter Stationen

Um das Modellverhalten in Troposphäre, dem Tropopausenbereich und der unteren Stratosphäre einschätzen zu können, wird in diesem Kapitel ein Vergleich mit neun Stationen auf der Nord- und Südhemisphäre gezeigt. Die Stationen aus Abbildung 3.7 repräsentieren Messungen aus den 80er Jahren [Komhyr et al., 1989], [Oltmans et al.] in jahreszeitlicher Mittelung. Die beobachteten Profile basieren auf Beobachtungen mit sogenannten ECC- Ozonsonden (electrochemical concentration cell). Die Modellprofile wurden in jahreszeitlicher Mittelung aus den Modelljahren 5-15 errechnet, mit Ausnahme des Modelljahres 12. Die Modellprofile, die einer bestimmten Ozonmeßstation zugeordnet werden, wurden als gewichtetes Mittel der entsprechenden umgebenden Gitterpunkte berechnet.

Das Modell beschreibt die vertikale Ozonverteilung in den meisten Höhenbereichen recht gut, besonders in den Tropen. Es zeigt eine gewisse Tendenz, die Ozonkonzentrationen in der Troposphäre zu unterschätzen, im Sommer in hohen nördlichen Breiten und das ganze Jahr über in mittleren und hohen südlichen Breiten.

Die größten Abweichungen treten in der unteren Stratosphäre auf in mittleren und hohen Breiten beider Hemisphären. Die größten Abweichungen treten in mittleren Breiten in der unteren Stratosphäre in den Wintermonaten auf (Boulder (DJF), Lauder(JJA)). Dies könnte mit den zu stabilen Polarwirbeln im Modell zusammenhängen, besonders auf der Nordhemisphäre, was eine Verschiebung des Ozonmaximums zu mittleren Breiten bewirkt. Die Abweichungen in den Sommer- und Herbstmonaten haben sicher auch chemische Ursachen. Wie in Kap.3.1.1 erwähnt, verursacht die zu trockene Modellstratosphäre eine Unterschätzung des chemischen Ozonabbaus unterhalb 20 km.

Die Schwierigkeiten des Modells, den Ozongradienten im Tropopausenbereich richtig zu erfassen, sind offensichtlich. Die vertikale Modellauflösung in der unteren Stratosphäre und im Tropopausenbereich ist zu grob (≈ 2 km), um die beobachteten Ozongradienten zu reproduzieren. Der Ozontransport von der Stratosphäre in die Troposphäre in mittleren Breiten geht einher mit Tropopausenfaltungen und sogenannten cut-off-lows. Diese Prozesse beispielsweise können vom Modell nicht aufgelöst werden. ECHAM3 zeigt in der unteren polaren Stratosphäre gegenüber den Beobachtungen das ganze Jahr über zu niedrige Temperaturen ('cold bias'), Abb.3.13, 3.14 und 3.15 in Kap.3.3. Damit liegt dort die Modelltropopause höher als in den Beobachtungen, und ozonarme troposphärische Luft reicht im Modell in größere Höhen als in den Beobachtungen.

Die für Hilo (Hawaii) berechneten Ozonkonzentrationen sind im Tropopausenbereich im Winter zu hoch. Möglicherweise ist der Fluß von Ozon über den subtropischen Tropopausenbruch aus der Stratosphäre zu hoch [Roelofs und Lelieveld, 1995]. Die Ozonmaxima in der mittleren Troposphäre in Frühling und Herbst werden vom Modell reproduziert. In Samoa hingegen werden die Ozonmaxima in der mittleren Troposphäre besonders im September, Oktober und November nicht gut beschrieben. Nach [Lelieveld und Crutzen, 1994] hängt das troposphärische Ozonprofil eng mit hochreichendem konvektiven Transport zusammen, durch den relativ ozonarme Luft aus bodennahen Schichten in die obere Troposphäre transportiert wird. Der Vergleich zwischen modelliertem Ozonprofil und Messungen in Samoa deutet darauf hin, daß die Stärke des konvektiven Transports in die obere Troposphäre vom Modell möglicherweise in Herbst und Winter in Samoa überschätzt wird [Roelofs und Lelieveld, 1995].

Die modellierten Ozonkonzentrationen in der antarktischen Troposphäre (Syowa, Südpol) sind durchgehend zu niedrig. Dies könnte zum einen durch zu geringen Transport aus mittleren Breiten verursacht werden, zum anderen hat das Modell Schwierigkeiten den Fluß von Ozon aus der Stratosphäre zu erfassen [Roelofs und Lelieveld, 1995].

Die Messungen der Station SYOWA überdecken den Zeitraum von Januar 1982 bis Dezember 1986. Sie beschreiben also den Zustand der Frühphase des Ozonlochs. Das Modellprofil im südpolaren Frühling in der unteren Stratosphäre repräsentiert diesen Zustand recht gut. Die Messungen liegen alle innerhalb der zweifachen Standardabweichung des Modells. Der Meßzeitraum der Südpolstation überdeckt die Jahre 1986 und 1987. Das Jahr 1986 hatte ein relativ schwach ausgeprägtes Ozonloch. Wie Satellitenmessungen zeigen, lag die Ausdehnung der Fläche mit Gesamtozonsäulen unterhalb 220 DU im Zeitraum vom 15. September bis 15 Oktober nur bei 10 Millionen km^2 (weniger als die Ausdehnung der Antarktis), und die niedrigste Ozonsäulenmessung von TOMS erreichte 159 DU [Herman et al., 1995b]. Das Ozonloch des Jahres 1987 hingegen war typisch für die Situation der Jahre 1989,90,91,92. Es erreichte mit einer Ausdehnung von 20 Millionen km^2 die anderthalbfache Ausdehnung des antarktischen Kontinents. Die von TOMS gemessene Minimalozonsäule lag mit 121 DU um 24% unter dem Vorjahrs-wert [Herman et al., 1995b]. Abb. 3.8 zeigt deutlich, daß das Modellprofil im südpolaren Frühling im langjährigen Mittel nicht in der Lage ist, die gemessenen Profile in der unteren Stratosphäre zu reproduzieren. Die Meßwerte liegen außerhalb der zweifachen Standardabweichung des Modells. Im Modelljahr 13, das sich bis auf die starke Ausprägung des simulierten Ozonlochs ansonsten wenig vom mittleren Modellzustand unterscheidet (Abb. 3.4), ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen, Abb. 3.8 unten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die troposphärischen Ozonprofile mit der $\text{CH}_4\text{-CO-NO}_x\text{-HO}_x$ -Chemie recht gut beschrieben werden. Defizite des Modells hängen zum einen mit Transportvorgängen zusammen, zum anderen ist beispielsweise die Chemie höherer Kohlenwasserstoffe vernachlässigt. Weiterhin ist die Bildung von HNO_3 durch die Reaktion von N_2O_5 auf troposphärischen Aerosolen, Wolkentröpfchen und Eisteilchen [Dentener und Crutzen, 1993] nicht berücksichtigt. Der Vergleich der troposphärischen Ozonprofile mit den Rechnungen von [Roelofs und Lelieveld, 1995], für ein rein troposphärisches Chemiemodul mit ECHAM, ergibt gute Übereinstimmung. Das Modell von [Roelofs und Lelieveld, 1995] gibt, wie schon erwähnt, einen zonal gemittelten Jahresgang der stratosphärische Ozonkonzentration vor. Die annehmbare Reproduktion der troposphärischen Ozonverteilung mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Modell zeigt, daß ähnlich gute Ergebnisse mit einer Chemie erzielt werden können, die das strosphärische Ozon selbstkonsistent berechnet.

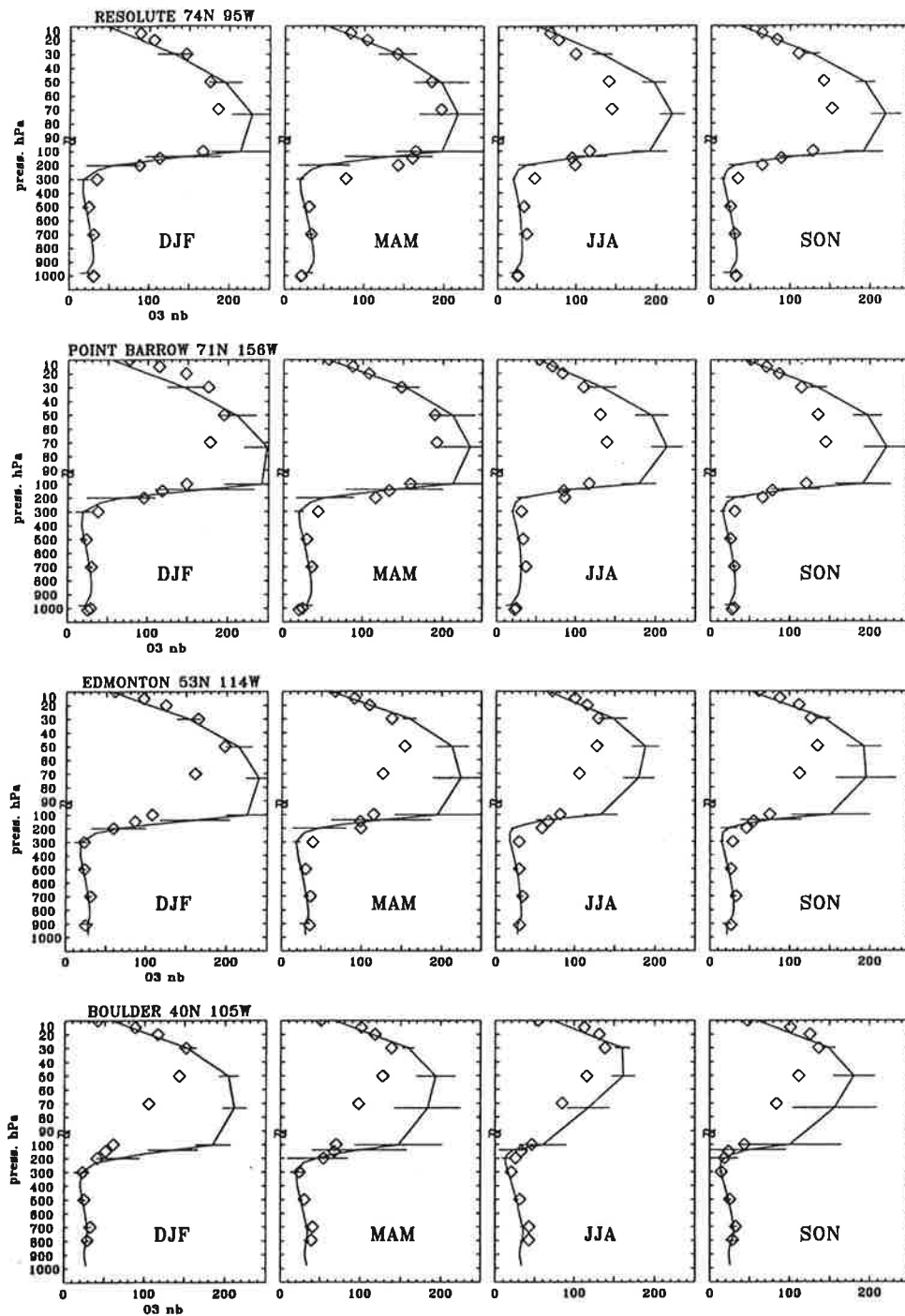


Abbildung 3.7: Gemessene und berechnete jahreszeitlich gemittelte Ozonpartialdrücke (in Nanobar) als Funktion des Drucks. Rauten geben die Messungen wieder [Komhyr et al., 1989], die durchgezogene Linie die Modellresultate für die Jahre 5-15, mit der zweifachen Standardabweichung als Maß der Modellvariabilität.

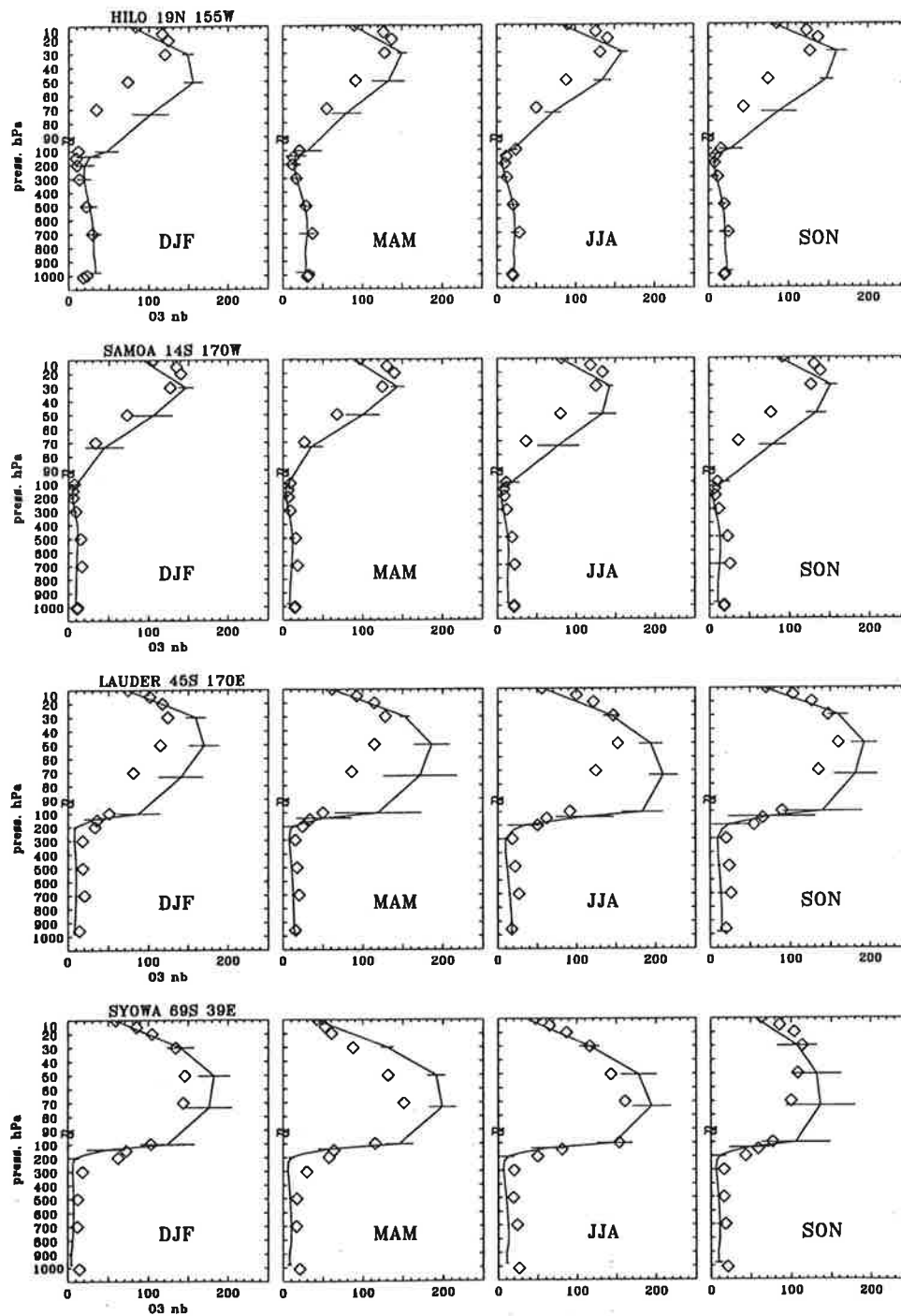


Abbildung 3.7: Fortsetzung

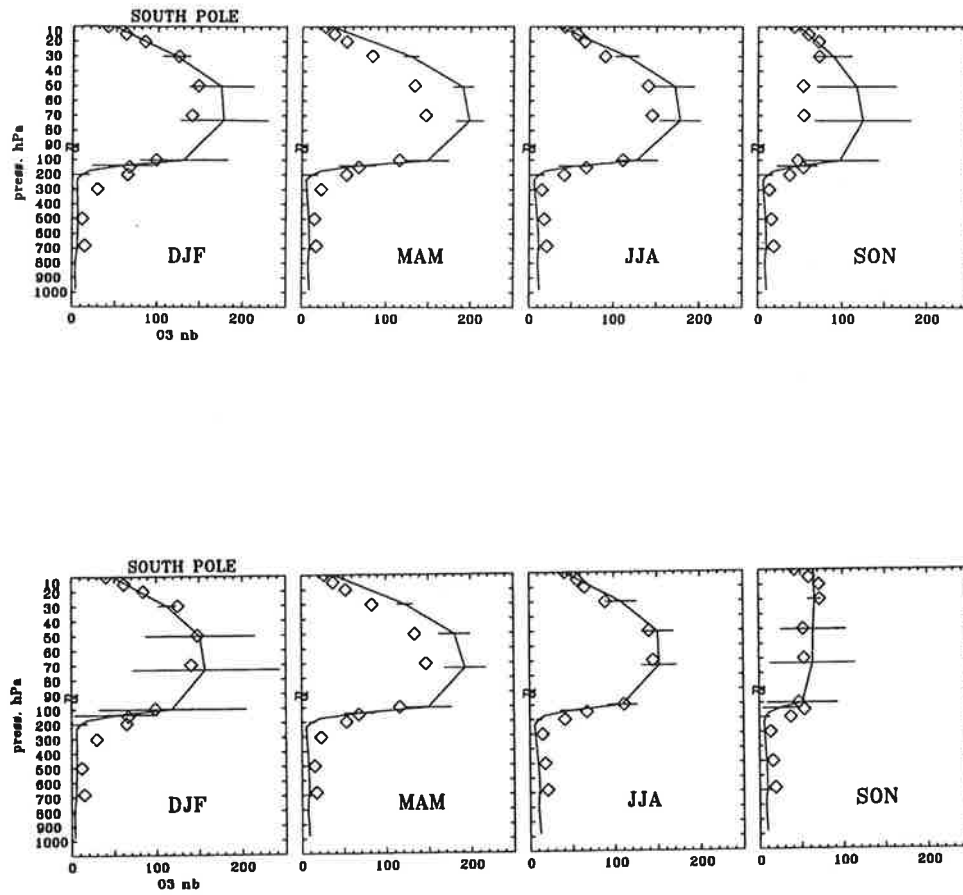


Abbildung 3.8: Messungen von Ozonprofilen der Südpolstation [Komhyr et al., 1989] im Vergleich mit Modellprofilen. oben: jahreszeitliche Mittel über die Modelljahre 5-15, unten: jahreszeitliche Mittel nur für Modelljahr 13; Bezeichnungen wie in Abb. 3.7.

3.1.5 Die Langzeitstabilität des Modellozons, Trendanalyse

Jahreszeiten		90S-60S	60S-30S	30S-30N	30N-60N	60N-90N
DJF	Trend	-0.92±1.13	-0.64±0.60	0.26±0.22	-0.37±0.77	-0.46±1.28
	t-Test	0.817	1.071	1.152	0.478	0.361
MAM	Trend	0.13±0.60	-0.12±0.48	0.13±0.25	-0.05±0.65	-1.57±1.41
	t-Test	0.212	0.254	0.512	0.076	1.115
JJA	Trend	-0.26±0.66	-0.13±0.79	0.09±0.23	-0.49±0.38	-1.01±0.54
	t-Test	0.395	0.159	0.369	1.286	1.869
SON	Trend	-1.23±1.53	-0.70±1.15	0.11±0.36	-0.32±0.37	-0.20±0.70
	t-Test	0.806	0.608	0.318	0.870	0.292
2%		$t_{10-2;1-0.02/2} = 2.896$		10%	$t_{10-2;1-0.10/2} = 1.860$	
5%		$t_{10-2;1-0.05/2} = 2.306$		20%	$t_{10-2;1-0.20/2} = 1.397$	

Tabelle 3.1: Lineare Regressionskoeffizienten (DU/a) und zugehörige t-Test Werte in Abhängigkeit von Breite und Jahreszeit für die Gesamtozonsäulen. Die Zeitreihen umfassen die Jahre 5-15 mit Ausnahme des Jahres 12. Die unteren beiden Zeilen enthalten die Quantile $t_{n,\gamma}$ der Studentischen t-Verteilung für verschiedene Signifikanzniveaus.

Um die Langzeitstabilität des Modellozons zu testen, wurden die Ozonsäulen der Jahre 5-15 einer linearen Regressionsanalyse unterzogen. Nach einer Mittelung der Daten aus den Abb. 3.2 und 3.3 bzgl. Jahreszeiten und Breitengürtel wurden 20 Zeitreihen berechnet für die Ozonsäulen aus 5 Breitengürteln (90°S-60°S, 60°S-30°S, 30°S-30°N, 30°N-60°N, 60°N-90°N) und vier Jahreszeiten. Für jede dieser Zeitreihen wird die Steigung b der Regressionsgerade

$$y = a + bt$$

und deren Standardabweichung σ_b nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Um die Signifikanz der berechneten Regressionssteigungen b einschätzen zu können, werden sie gegen die Nullhypothese H_0 getestet. In unserem Fall wird als Nullhypothese kein Trend ($b_0 = 0$) gewählt. Der t-Test nach Student [Hartung, 1993] gibt Entscheidungsregeln, ob mit einer bestimmten, vorher festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit γ diese Nullhypothese verworfen werden kann. H_0 wird verworfen, falls gilt:

$$|(b - b_0)/\sigma_b| > t_{n-2;1-\gamma/2}$$

n ist die Zahl der Beobachtungen.

In Tabelle 3.1 sind die $|b/\sigma_b|$ aufgeführt. T-Test Werte, die anzeigen, daß die Irrtumswahrscheinlichkeit bei Verwerfen der Nullhypothese (kein Trend) 10% unterschreitet, sind fett gedruckt. Nur der Trend für Ozonsäulen in hohen nördlichen Breiten im Sommer sind auf diesem Niveau signifikant mit einem Trend von -1 DU/a. Die anderen Breitengürtel weisen zu allen Jahreszeiten selbst auf dem 20% Niveau keinen signifikanten Trend auf. Die Ergebnisse einer Regression einer Zeitreihe sollten immer daraufhin untersucht werden, ob sie stark von der Auswahl des Zeitintervalls abhängen. Besonders bei relativ kurzen Zeitreihen sollte immer die Sensitivität der Ergebnisse bzgl. einer Abhängigkeit von den Anfangs- bzw. Endzeitpunkten erfolgen. Weglassen des ersten Jahres der Zeitreihe (Modelljahr 5) führt zu einem völligen Verschwinden eines signifikanten Trends im Sommer in hohen nördlichen Breiten. Der Verzicht auf das Modelljahr 15 verstärkt hingegen diesen negativen Trend um 50% und erhöht dessen Signifikanz auf über 95%.

Wie schon aus Abb. 3.4 zu vermuten, läßt sich zusammenfassend sagen, daß sich das Klima-Chemiemodell im Gleichgewicht befindet und zumindest für Integrationszeiträume, die in der Größenordnung von ein bis zwei Dekaden liegen, kein signifikanter Trend im berechneten Ozon zu erkennen ist.

3.2 Vergleich von Modellresultaten und Beobachtungen anderer wichtiger Spurenstoffe

3.2.1 Die zonal gemittelte Verteilung von HCl

Die Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen die zonale Verteilung des HCl-Mischungsverhältnisses (in ppbv) des Jahres 1993 aus HALOE-Messungen im jahreszeitlichen Mittel und die saisonale modellierte HCl-Verteilung (in ppbv) im 10-Jahresmittel.

Im Modell und in den Beobachtungen sind deutlich die relativ niedrigen HCl-Konzentrationen in der tropischen Stratosphäre zu erkennen, verursacht durch die hohe tropische Tropopause und den Aufwärtstransport in der tropischen Stratosphäre. Das Modell zeigt im Winter und Frühjahr sehr niedrige HCl-Mischungsverhältnisse zwischen 100 und 30 hPa als Resultat der Chloraktivierung auf polaren stratosphärischen Wolken und dem mittleren Aufwärtstransport, den das Modell fälschlicherweise im Polarwirbel zeigt (siehe Kap.4).

Weiterhin sei noch auf die erhöhten HCl-Werte in den HALOE-Beobachtungen im antarktischen Frühling bei 70°S zwischen 100 und 20 hPa aufmerksam gemacht. HALOE beobachtet diese Breitengrade gegen Ende der Meßperiode. Diese erhöhten HCl-Werte sind das Resultat der spezifischen Rückbildung der Chlorreservoirgase in der antarktischen Stratosphäre und des Abwärtstransports von Gesamtchlor im Polarwirbel. Wie in Kapitel 4.3 diskutiert, erfolgt die Rückbildung von HCl hier sehr schnell und unterdrückt die $ClONO_2$ -Bildung.

Im Vergleich zu den Beobachtungen fallen im Modell einige Unterschiede auf. Zunächst sind die HCl-Mischungsverhältnisse im Modell generell niedriger als in den Beobachtungen ¹. Die HCl-Konzentrationen im Modell in der Stratosphäre sind abhängig von drei Faktoren. Die Randbedingung im obersten Modellniveau (10 hPa) für das gesamte anorganische Chlor $ClX (=ClO_x + HCl + ClONO_2)$ wird durch einen Jahresgang aus dem Mainzer 2D Modell vorgegeben [Groß, 1996], siehe Kap.2.3.2.2. Die Partitionierung von ClX erfolgt dann durch die Chemieroutine. Der Jahresgang der wichtigsten Quellen für anorganisches Chlor in der Stratosphäre (F11, F12, CCl_4 , CH_3Cl , CH_3CCl_3) stammt ebenfalls aus diesem Modell. Die Senke für stratosphärisches HCl liegt in der Troposphäre, durch Ausregnen und trockene Deposition. Die zu niedrigen HCl Konzentrationen im Modell dürften zwei Ursachen haben. Zum einen ist bekannt, daß der großskalige Transport von Stoffen aus der Stratosphäre über die Tropopause im Modell generell zu hoch ist. Das Modell ist zu diffusiv [Heimann und Feichter, 1990, Timmreck, 1997]. Zum anderen ist der Transport speziell aus der obersten Modellschicht im Modell sehr langsam [Köhler et al., 1996], was den Einfluß der oberen Randbedingung auf die stratosphärische Spurenstoffverteilung einschränkt.

¹Es sei angemerkt, daß das Modell die HCl-Mischungsverhältnisse für ein Szenario von 1990 berechnet, die HALOE-Messungen aber Werte für das Jahr 1993 zeigen. [Russell III et al., 1996] weisen auf Grund von HALOE-Beobachtungen für die Jahre 1992-1995 nach, daß in einem Zeitraum von 3 Jahren die stratosphärischen HCl-Mischungsverhältnisse etwa um 11% anwachsen.

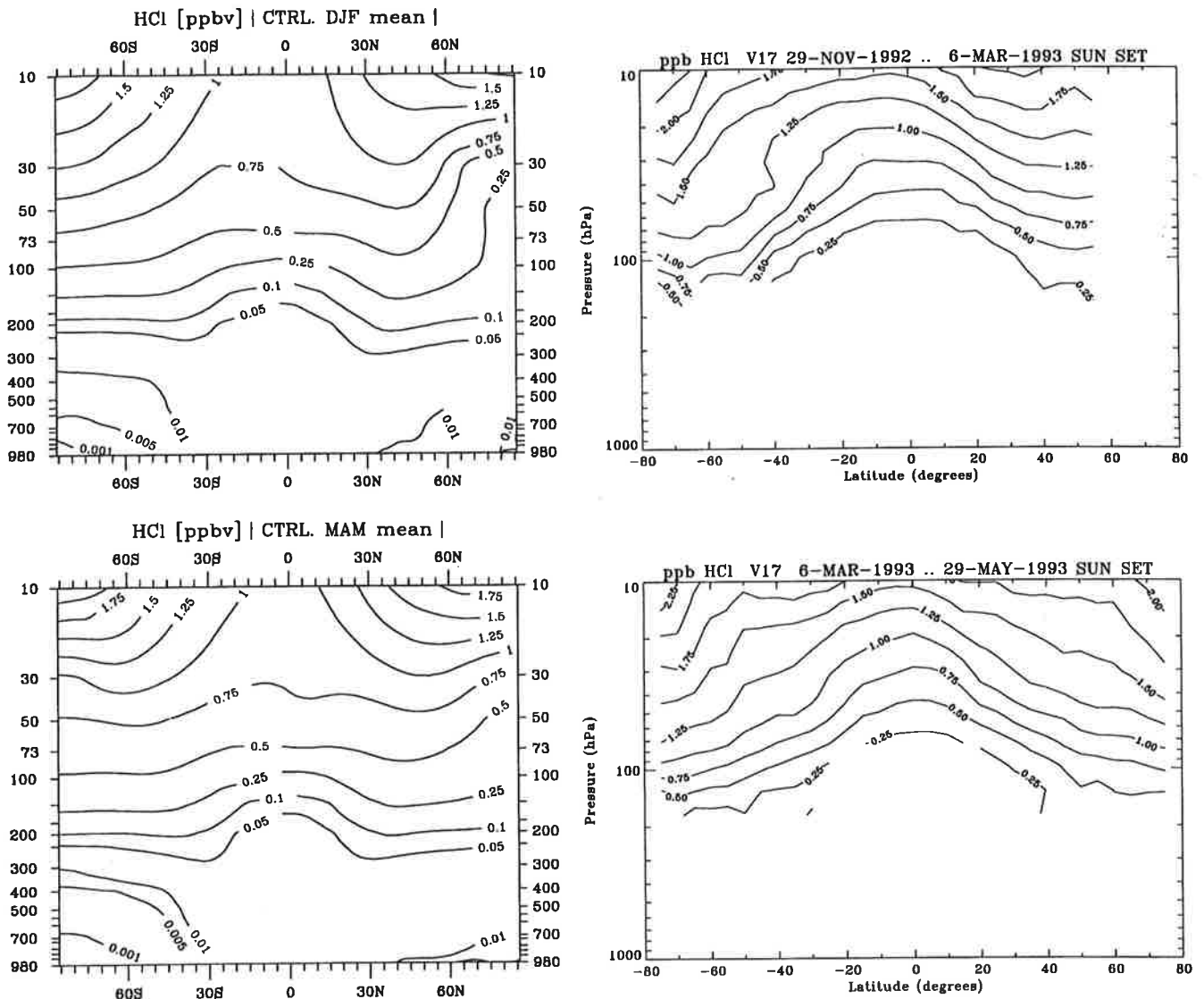


Abbildung 3.9: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten HCl-Mischungsverhältnisse (in ppbv) für die Jahreszeiten DJF (oben) und MAM (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte HCl-Mischungsverhältnisse (in ppbv) aus HALOE-Messungen für 29. Nov. 1992 bis 6. Mar. 1993 (oben) und 6. März bis 29. Mai 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa).

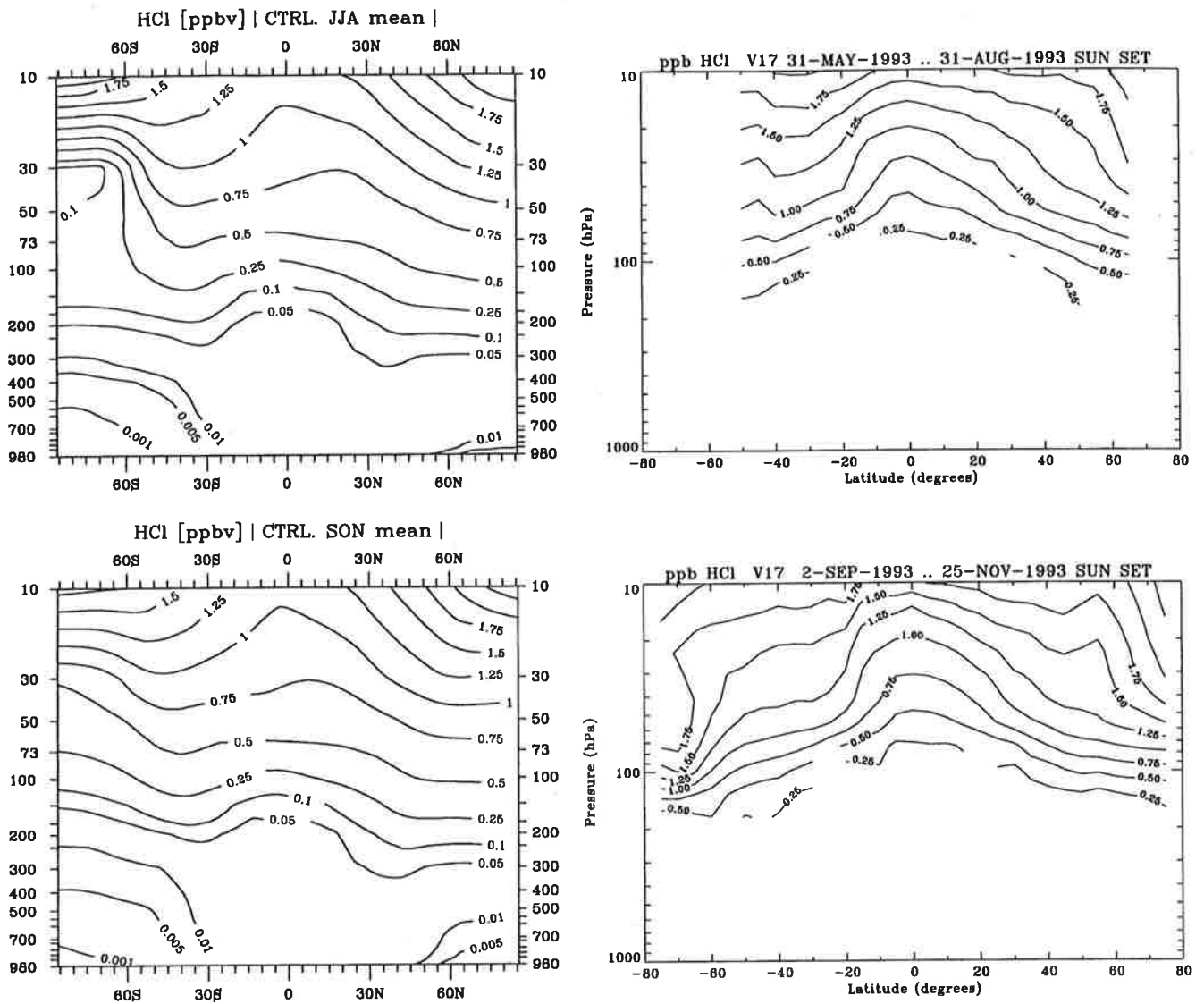


Abbildung 3.10: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten HCl-Mischungsverhältnisse (in ppbv) für die Jahreszeiten JJA (oben) und SON (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte HCl-Mischungsverhältnisse (in ppbv) aus HALOE-Messungen für 31. Mai bis 31. Aug. 1993 (oben) und 2. Sep. bis 25. Nov. 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa).

3.2.2 Die meridionale Verteilung von Stickoxiden

Die Abbildungen 3.11 und 3.12 zeigen die zonale Verteilung des $NO + NO_2$ -Mischungsverhältnisses (in ppbv) des Jahres 1993 aus HALOE Messungen im jahreszeitlichen Mittel und die saisonale modellierte NO_x -Verteilung (in ppbv) im 10-Jahresmittel.

In hohen Breiten zeigt das Modell in Winter und Frühjahr, besonders auf der Südhemisphäre, sehr niedrige NO_x -Konzentrationen zwischen 30 und 140 hPa. Hier ist deutlich der Effekt der Umwandlung von N_2O_5 in HNO_3 auf Schwefelaerosolen und NAT in HNO_3 und anschließendem Ausfrieren von HNO_3 als NAT zu erkennen. In den niedrigen Werten von NO_x im Frühjahr in der antarktischen Stratosphäre im Vergleich zu den NO_x -Konzentrationen im Frühjahr in hohen nördlichen Breiten ist der Effekt der Denitrifizierung durch Sedimentation von Eisteilchen zu sehen, die sich auf NAT-Partikeln gebildet haben, siehe Kap.2.5.3. In 30 hPa wird im südpolaren Frühjahr ein NO_x -Mischungsverhältnis von 1-2 ppbv modelliert, verglichen mit 3-4 ppbv NO_x im arktischen Frühjahr. Diese Prozesse werden im Modell überlagert durch den fälschlich im Mittel aufwärtsgerichteten Transport von Luftmassen im Polarwirbel. Damit wird Luft, die arm an NO_x ist, aus der oberen Troposphäre und untersten Stratosphäre aufwärts transportiert und trägt wesentlich zu den zu niedrigen NO_x -Werten bei.

Im Vergleich zu den Beobachtungen fällt auf, daß die modellierten NO_x -Mischungsverhältnisse generell niedriger sind, obwohl HALOE nur $NO + NO_2$ mißt. Die NO_x -Konzentrationen in der Modellstratosphäre sind abhängig von 3 Faktoren. Die Randbedingung im obersten Modellniveau (10 hPa) für den gesamten anorganischen Stickstoff NOY ($=N+NO+NO_2+NO_3+N_2O_5+HNO_4+HNO_3$) wird durch einen Jahresgang aus dem Mainzer 2D Modell vorgegeben [Groß, 1996], siehe Kap.2.3.2.1. Die Partitionierung von NOY erfolgt dann durch die Chemieroutine. Die Quelle für Stickoxide in der Stratosphäre durch den Abbau von N_2O ist im Modell enthalten. Die Senke für stratosphärisches NO_x liegt in der Troposphäre durch Deposition von NO_x und HNO_3 . Die zu niedrigen NO_x -Konzentrationen im Modell dürften somit die gleichen Ursachen haben, wie sie schon für HCl dargelegt wurden. Zum einen ist der großskalige Transport aus der Stratosphäre über die Tropopause zu groß [Timmreck, 1997], das Modell ist zu diffusiv. Zum anderen ist der Transport speziell aus der obersten Modellschicht zu langsam, um dieses Defizit zu kompensieren.

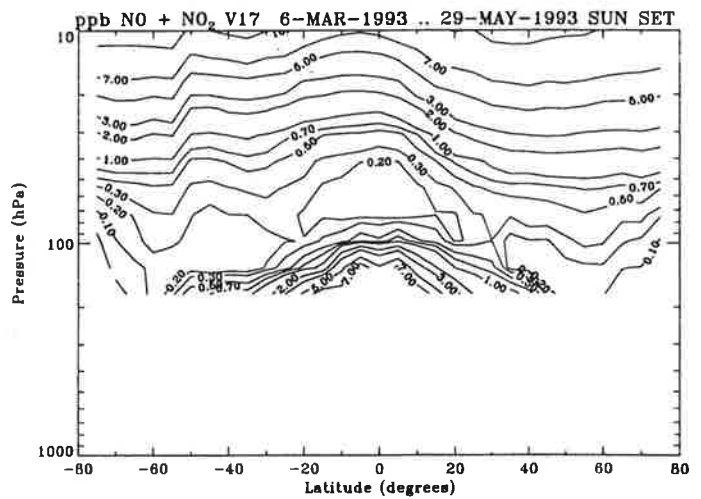
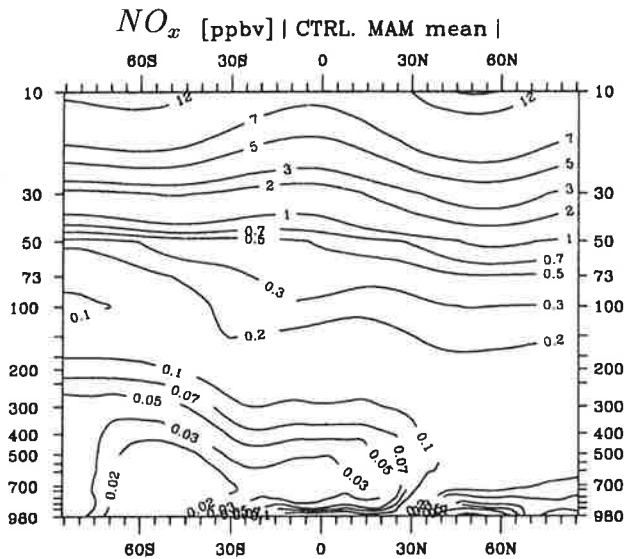
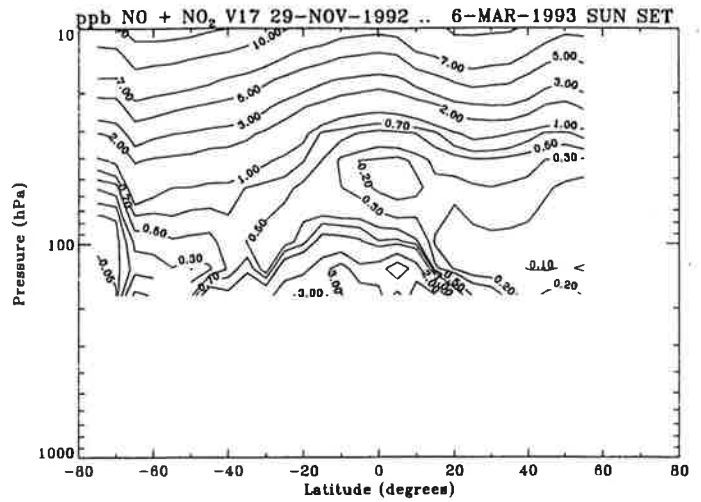
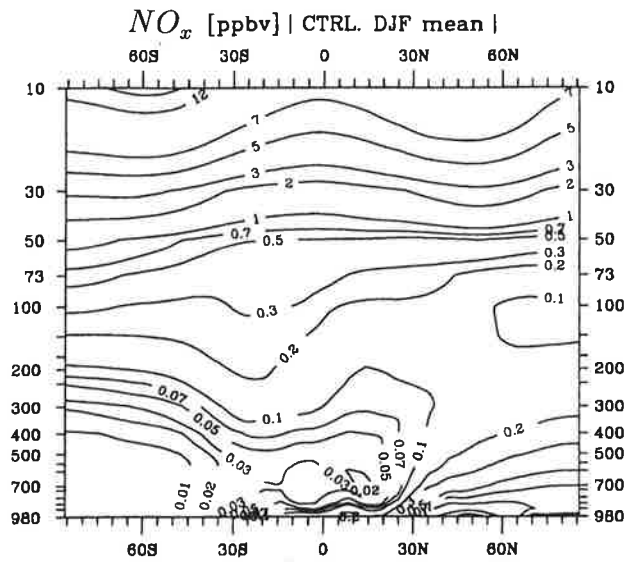


Abbildung 3.11: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten NO_x -Mischungsverhältnisse (in ppbv) für die Jahreszeiten DJF (oben) und MAM (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte $NO + NO_2$ -Mischungsverhältnisse (in ppb) aus HALOE-Messungen für 29. Nov. 1992 bis 6. Mar. 1993 (oben) und 6. März bis 29. Mai 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Die HALOE-Messungen sind in den Tropen unterhalb von 100 hPa durch den Einfluß von Cirruswolken stark gestört.

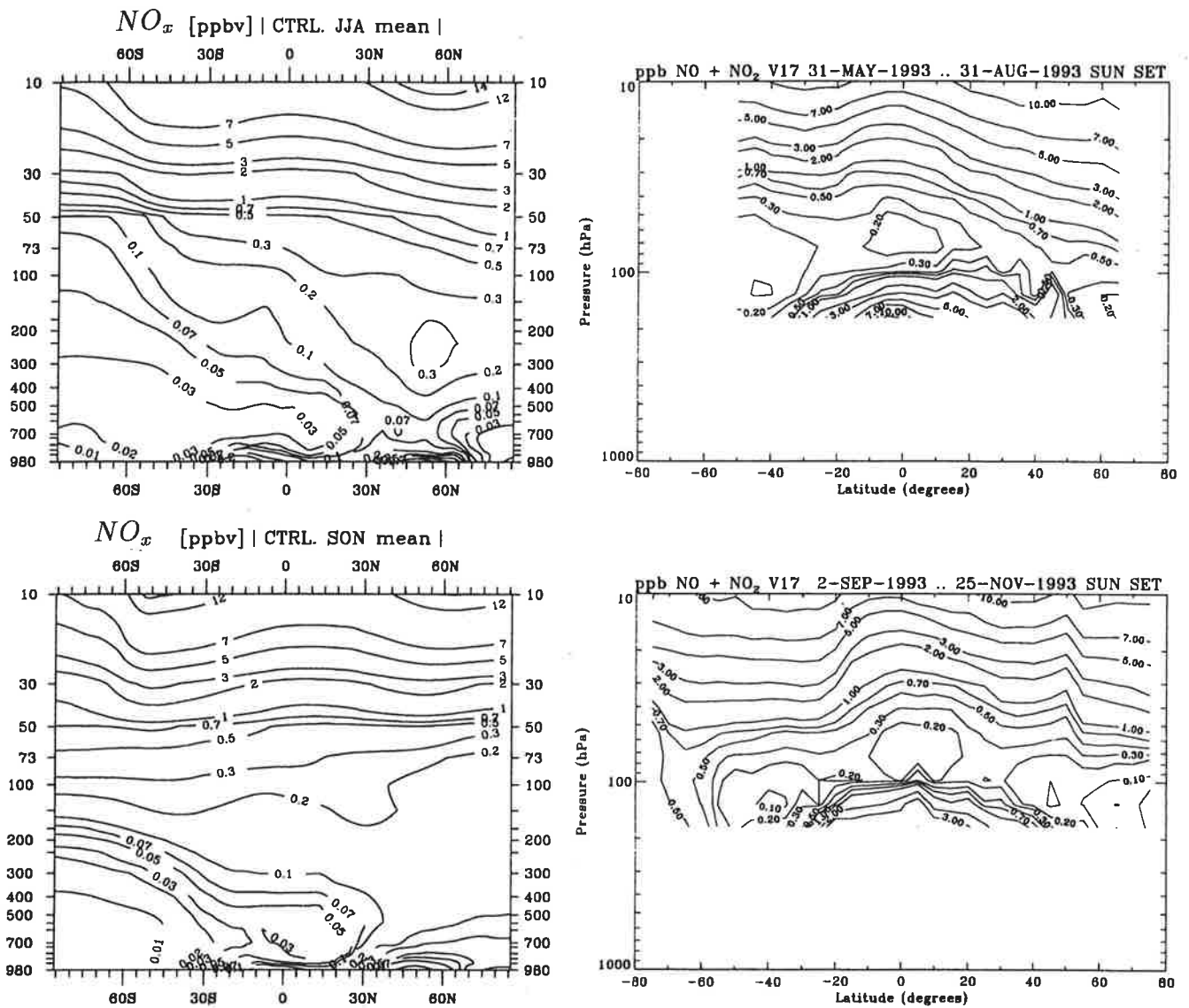


Abbildung 3.12: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten NO_x -Mischungsverhältnisse (in ppbv) für die Jahreszeiten JJA (oben) und SON (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte $NO + NO_2$ -Mischungsverhältnisse (in ppbv) aus HALOE-Messungen für 31. Mai bis 31. Aug. 1993 (oben) und 2. Sep. bis 25. Nov. 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Die HALOE-Messungen sind in den Tropen unterhalb von 100 hPa durch den Einfluß von Cirruswolken stark gestört.

3.3 Vergleich von Temperatur und Wasserdampf der Modellstratosphäre mit Beobachtungen

3.3.1 Modelltemperaturen und ECMWF Analysen

Eine ausführliche Beschreibung der ECHAM3-Modellklimatologie und ihrer Variabilität sowie ihre Abhängigkeit von der horizontalen Auflösung ist bei [Roeckner et al., 1992] zu finden. Die in dieser Arbeit verwendete Modellversion ECHAM3.2 mit einem Semi-Lagrange-Transportschema für den Transport von Wolkenwasser und Wasserdampf (und anderer Spurenstoffe) weist keine klimatologischen Abweichungen zu ECHAM3 auf. Auf einen ausführlichen Vergleich soll deshalb an dieser Stelle verzichtet werden. Es sollen hier nur grundlegende Aspekte der Modelltemperaturklimatologie (besonders in der Stratosphäre) und ihrer Abweichungen von den Beobachtungen beschrieben werden, um die in den folgenden Kapiteln diskutierte modellierte PSC-Bildung und Chemie in polaren Breiten verstehen zu können.

Schwerpunkt dieses Kapitels ist ein Temperaturvergleich zwischen analysierten Temperaturdaten im 10-Jahresmittel (1980-1989, ECMWF) und den mittleren Modelltemperaturen der Jahre 5-15. 30 hPa ist das oberste Niveau, für das Beobachtungsdaten vorliegen. Daher werden die Felder nur bis zu dieser Höhe dargestellt. Die Diskussion konzentriert sich auf die untere Stratosphäre in Winter und Frühjahr in beiden Hemisphären.

Zonal gemittelte Temperaturen Die Abbildungen 3.13, 3.14 und 3.15, der zonalen beobachteten Mitteltemperaturen und der mittleren zonalen Abweichungen zeigen, daß die globale Temperaturstruktur vom Modell in der unteren und mittleren Troposphäre gut wiedergegeben wird. Die größten systematischen Abweichungen in den Modelltemperaturen treten in der oberen Troposphäre und vor allem in der Stratosphäre auf.

Den Abbildungen ist zu entnehmen, daß im Modell die obere tropische Troposphäre zu allen Jahreszeiten zu warm ist ('warm bias' von $\approx 2\text{K}$). Hier unterscheidet sich ECHAM3 von anderen GCM [Boer et al., 1991], die die Temperaturen in diesem Bereich eher unterschätzen. Dieses Temperaturverhalten von ECHAM3 ist wahrscheinlich auf Defizite im Strahlungsschema des Modells zurückzuführen [Roeckner et al., 1992]. Das Schema (siehe Kap.2.1) unterschätzt systematisch die Kühlung durch langwellige Abstrahlung.

Markante Defizite ergeben sich in der oberen Troposphäre und untersten Stratosphäre (300 hPa bis 150 hPa) in hohen Breiten (50° bis 90°) beider Hemisphären. Hier ist die Modellatmosphäre zu allen Jahreszeiten erheblich zu kalt. Der systematische Vergleich von Modellklimatologien unterschiedlicher GCM durch [Boer et al., 1991, 1992] zeigt, daß dies ein allgemeines Problem von atmosphärischen Zirkulationsmodellen ist, dessen Ursache nicht wirklich bekannt ist. Auch eine Erhöhung der Auflösung im Tropopausenbereich oder eine verbesserte Auflösung der Modellstratosphäre beseitigen das Problem nicht grundsätzlich, trotz einer Verringerung des cold bias (Dameris und Manzini, pers. Mitt.). Diese systematisch zu niedrig liegenden Modelltemperaturen in diesem Bereich haben natürlich Auswirkungen auf die Chemie der untersten polaren Stratosphäre. Durch die höher liegende Tropopause gelangt troposphärische Luft zu weit nach oben ², was zu einer Unterschätzung vieler Spurenstoffe in der untersten Stratosphäre führt.

²Das Problem des mittleren Aufwärtstransports von stratosphärischen Luftmassen im Polarwirbel des Modells muß hiervon aber unterschieden werden. Es hat seine Ursache in der mangelnden vertikalen Ausdehnung der Modellstratosphäre, siehe Kap.4.1.1

Weiterhin ist den Abbildungen 3.13, 3.14 und 3.15 zu entnehmen, daß das Modell am Oberrand des troposphärischen Strahlstroms bei 50° in 70 hPa in beiden Hemisphären systematisch zu warm ist.

Große Diskrepanzen zeigen sich in der winterlichen polaren Stratosphäre beider Hemisphären zwischen 100 und 30 hPa. In hohen nördlichen Breiten, Abb.3.13, liegen die Temperaturen zwischen 5 bis 20 K unter den Beobachtungen in diesem Höhenbereich. Im antarktischen Winter, Abb.3.14, ergibt sich ein anderes Bild. Nur in 30 hPa ist hier ein cold bias von 6 bis 10 K zu beobachten, in 50 bis 100 hPa ist das Modell hingegen zu warm.

Temperaturverteilung in 50 hPa Um die Möglichkeiten des Modells, die untere Stratosphäre zu simulieren, näher zu untersuchen, sind in den Abbildungen 3.16 und 3.17 die Temperaturverteilungen in 50 hPa aus ECMWF Analysen und die Abweichungen des Modells von diesen Werten für Winter und Frühjahr beider Hemisphären dargestellt. Während des nordhemisphärischen Winters verursachen vertikal propagierende planetare Wellen, angeregt durch die Orographie und die Land-Meer-Verteilung, eine Störung des kalten Polarwirbels. Es bildet sich im jahreszeitlichen Mittel eine stationäre Wellenstörung über dem Nordpazifik mit relativ hohen Temperaturen. Dieses Phänomen wird im Prinzip vom Modell erfaßt. Der meridionale Temperaturgradient wird hingegen vom Modell überschätzt. Die Temperaturverteilung ist konsistent mit der Modellierung des Polar-Night-Jet, der in ECHAM3 in der T21 Auflösung, die in dieser Arbeit verwendet wurde, zu stark ist. Aus Abbildung 3.16 (unten) ist weiterhin zu ersehen, daß der Polarwirbel im Frühjahr zu stabil ist. Das Umstellen von der Winter- auf die Sommerzirkulation erfolgt im Modell zu spät.

In [Roeckner et al., 1992] ist gezeigt, daß mit einer verdoppelten horizontalen Auflösung (ECHAM3/T42) die richtigen Temperaturmuster und meridionalen Temperaturgradienten berechnet werden. Ebenso ist die Stärke des Polar-Night-Jet korrekt wiedergegeben. Es gibt nach [Roeckner et al., 1992] aber Hinweise, daß nicht nur die erhöhte horizontale Auflösung für diese Verbesserung verantwortlich ist. Der Einfluß der internen Dissipation von Wellen auf Impulsbilanz und meridionalen Wärmetransport ist von großer Bedeutung. Die verbesserte Temperaturverteilung in ECHAM3/T42 wird deshalb von [Roeckner et al., 1992] im wesentlichen auf Schema zur Beschreibung von Schwerewellenreibung (Gravity Wave Drag Scheme) zurückgeführt, das ECHAM3/T42 im Gegensatz zu ECHAM3/T21 besitzt. Es wird die Folgerung gezogen, daß selbst Modelle mit einer relativ groben horizontalen Auflösung ein realistisches stratosphärisches Schwerewellenschema brauchen, um die Impulsbilanz realistisch wiederzugeben [McFarlane, 1987].

Diese Einschätzung wird durch die Arbeit von [McFarlane und Manzini, 1997] gestützt. In die neue stratosphärische Version ECHAM4L39, die in 39 Schichten den Höhenbereich bis 80 km beschreibt und eine verbesserte horizontale Auflösung besitzt (T30, etwa 650 km), wurde eine Parametrisierung von Schwerewellen implementiert, die sowohl orographisch angeregte Schwerewellen berücksichtigt als auch eine Parametrisierung beobachteter Schwerewellenspektren enthält. Erste Rechnungen zeigen, daß der cold bias in der mittleren polaren Stratosphäre der Nordhemisphäre (30 und 50 hPa) substantiell reduziert wird (Manzini, pers. Mitt.) und die Variabilität des Nordpolarwirbels viel realistischer ist.

Auf der Südhemisphäre ist die Situation etwas anders. Besonders in 50 hPa, aber auch darunter, werden im südpolaren Frühling zu hohe Temperaturen beobachtet, Abb. 3.17 (unten). Eine Dipolstruktur zeichnet sich in den Abweichungen von den Beobachtungen ab. Die mittleren Temperaturen sind im antarktischen Temperaturminimum zu hoch (5 K). Negative Temperaturabweichungen (-6K) treten auf im Bereich des Temperaturmaximums. Die vom Modell simulierte Amplitude der Wellenzahl 1 in den Temperaturen ist höher als in den Beobachtungen. Diese positive Temperaturabweichung, auch deren Dipolstruktur, wird auch in den Wintermonaten beobachtet, Abb. 3.17 (oben).

Diese Abweichung von den Mitteltemperaturen in 50 hPa um 5-10 K bzgl. der ECMWF Analysen ist unabhängig von der verwendeten horizontalen Auflösung oder dem Einsatz einer Schwerewellenparametrisierung [Roeckner et al., 1992]. ECHAM3 kann die Temperaturen im kalten Kern des Südpolarwirbels nicht erreichen. Einen Hinweis, daß vielleicht das in ECHAM3 verwendete Strahlungsschema Ursache für diesen 'warm bias' sein könnte, liefert das Temperaturverhalten des Nachfolgemodells ECHAM4. ECHAM4, mit der gleichen vertikalen und horizontalen Auflösung (T21, Obergrenze bei 10 hPa) betrieben, ist sehr wohl in der Lage, die niedrigen Temperaturen im südpolaren Wirbel zu reproduzieren, es zeigt dort sogar einen ausgeprägten 'cold bias'. ECHAM4 unterscheidet sich in der Stratosphäre im wesentlichen nur durch das verwendete Strahlungsschema [Fouquart und Bonnel, 1980, Morcrette, 1991] von ECHAM3 (neben einer etwas anderen Behandlung der Horizontaldiffusion am Modelloberrand).

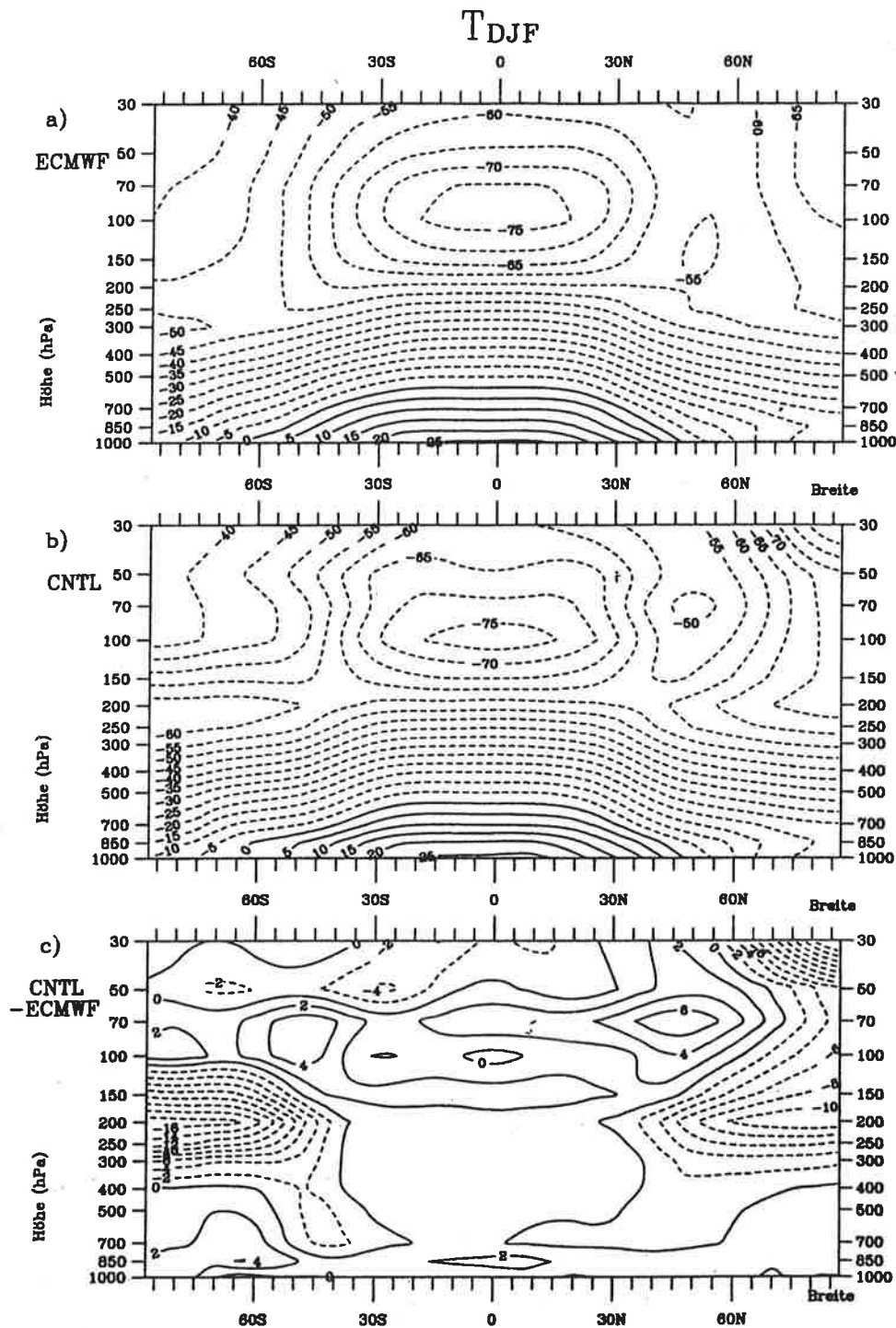


Abbildung 3.13: Zonal gemittelte langjährige Temperaturen für Dezember, Januar und Februar (DJF) °C. a) Beobachtung (ECMWF); b) Modell. c) Differenz Modell-Beobachtung. Positive (negative) Werte geben eine zu warme (kalte) Modellatmosphäre wider. Zitiert aus [Grewé, 1996].

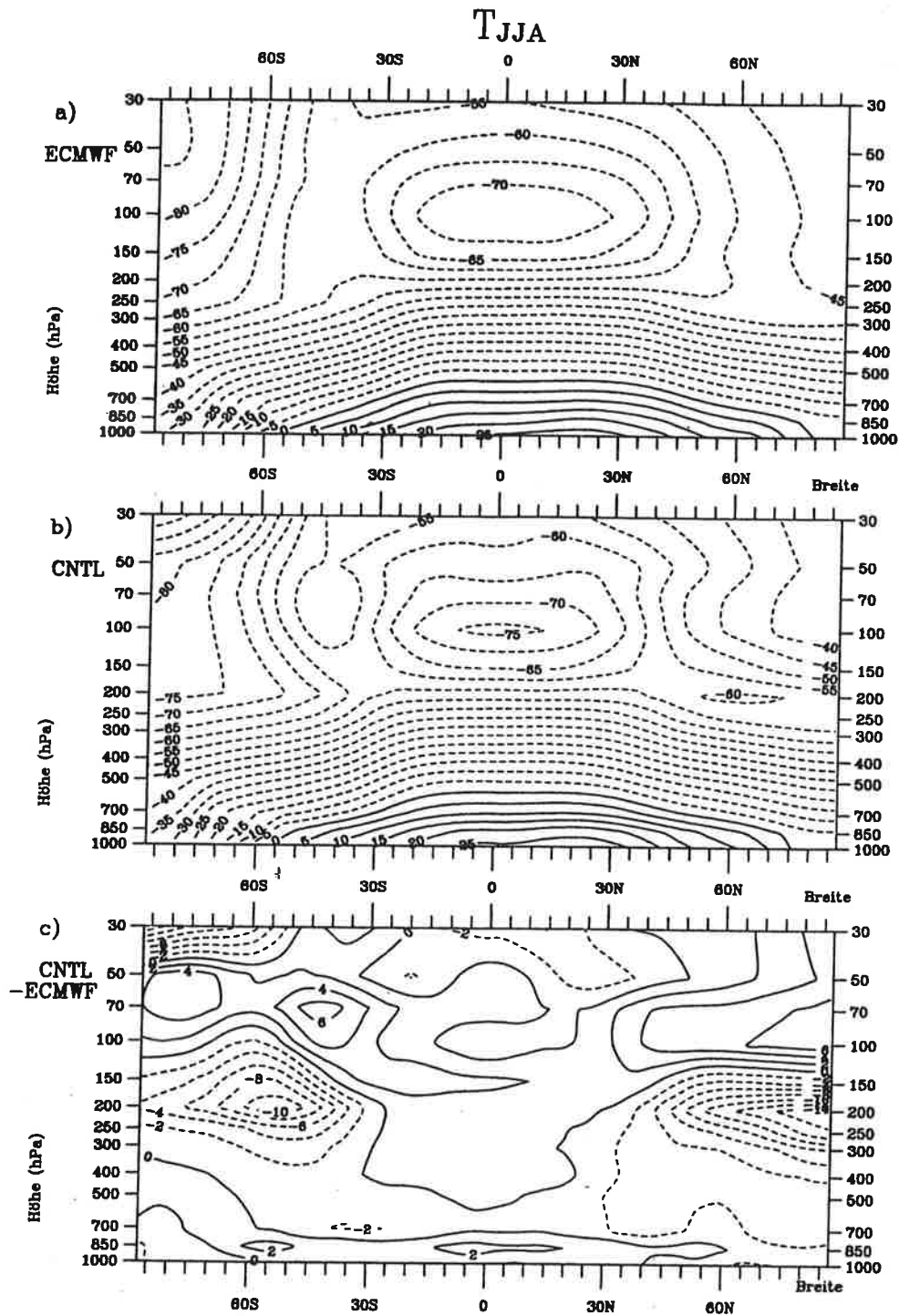


Abbildung 3.14: Zonal gemittelte langjährige Temperaturen für Juni, Juli und August (JJA) °C. a) Beobachtung (ECMWF); b) Modell. c) Differenz Modell-Beobachtung. Positive (negative) Werte geben eine zu warme (kalte) Modellatmosphäre wider. Zitiert aus [Grewé, 1996].

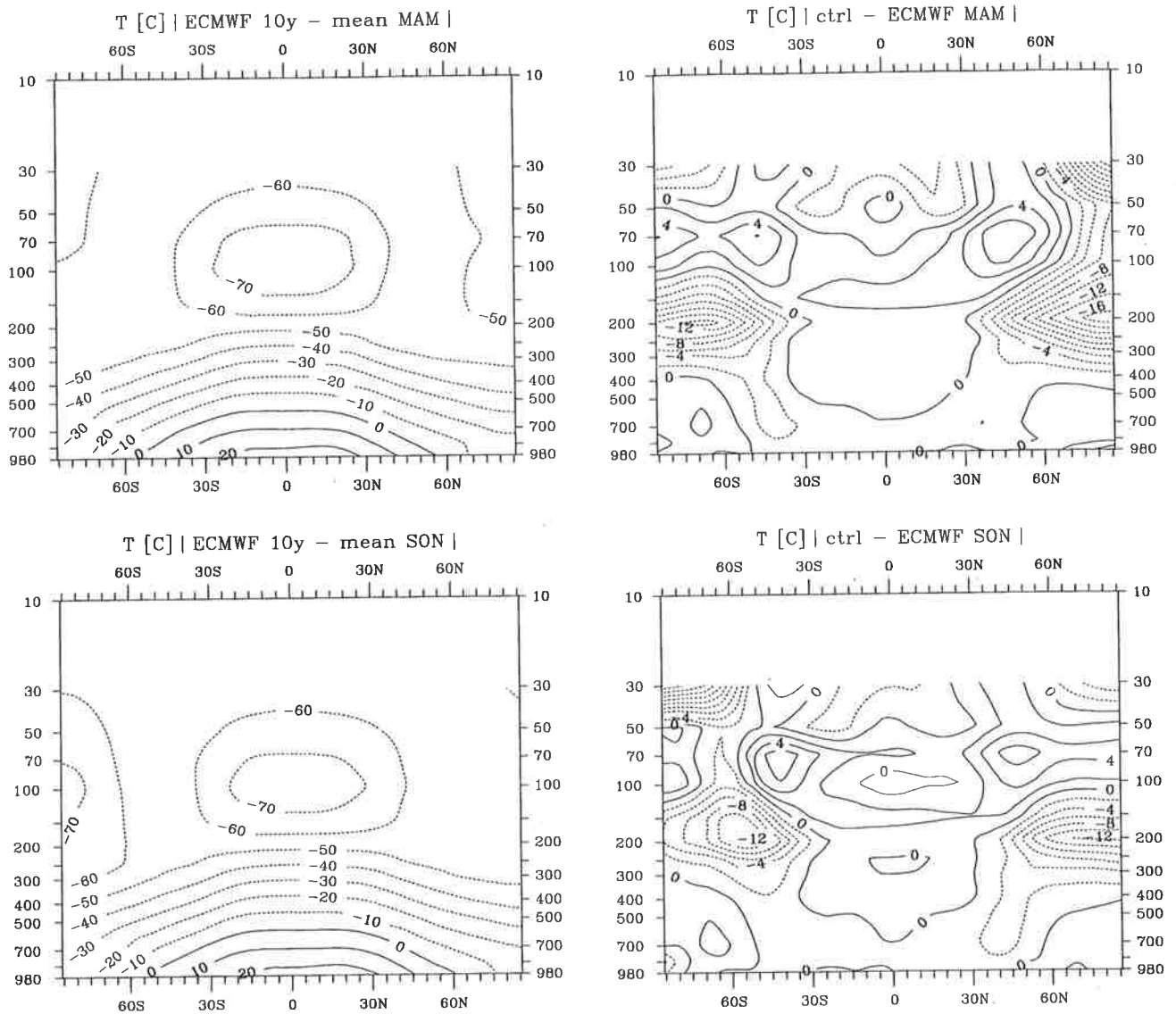


Abbildung 3.15: Linke Seite: Breiten-Druck Verteilung der zonalen Mitteltemperatur (C°) im jahreszeitlichen Mittel basierend auf ECMWF Analysen der Jahre 1980-1989 für März, April und Mai (MAM, oben) und September, Oktober und November (SON, unten). Rechte Seite: Differenz der Modelltemperaturen im 10-Jahresmittel mit den ECMWF Analysen der rechten Seite.

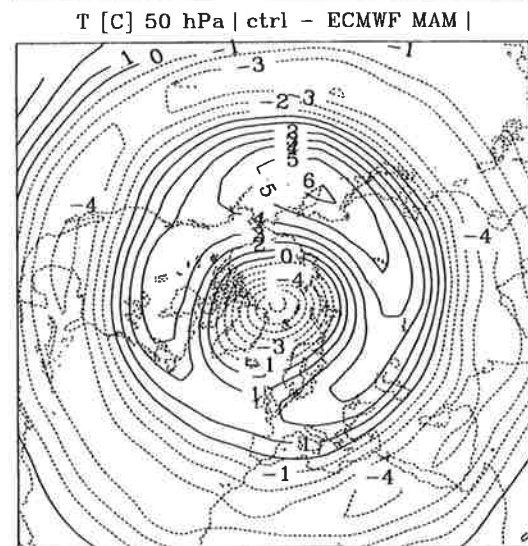
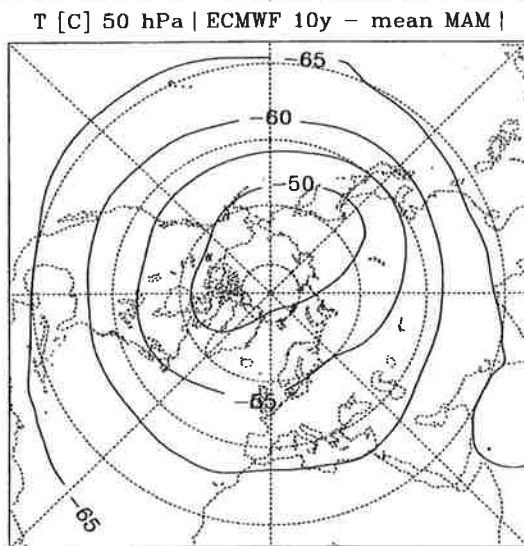
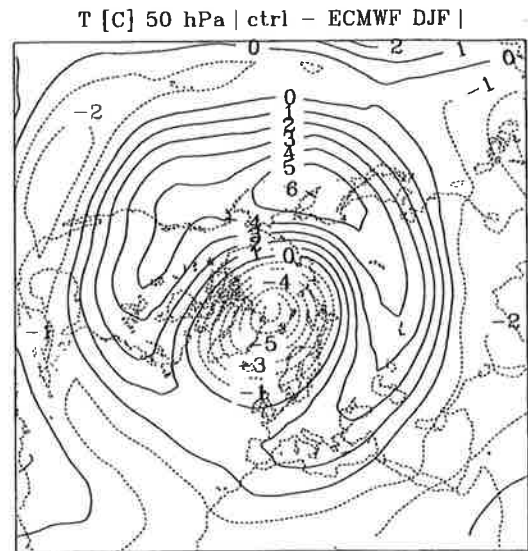
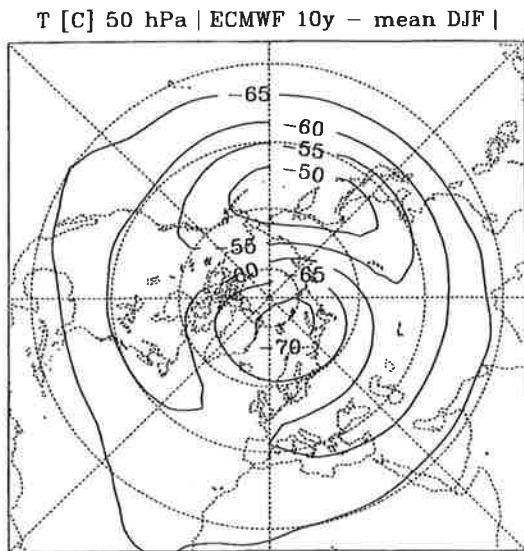


Abbildung 3.16: Linke Seite: Klimatologische Temperaturverteilung (C°) in 50 hPa auf der Nordhemisphäre basierend auf ECMWF Analysen der Jahre 1980-1989 für Winter (DJF, oben) und Frühjahr (MAM, unten). Rechte Seite: Differenz der Modelltemperaturen im 10-Jahresmittel mit den ECMWF Analysen der rechten Seite.

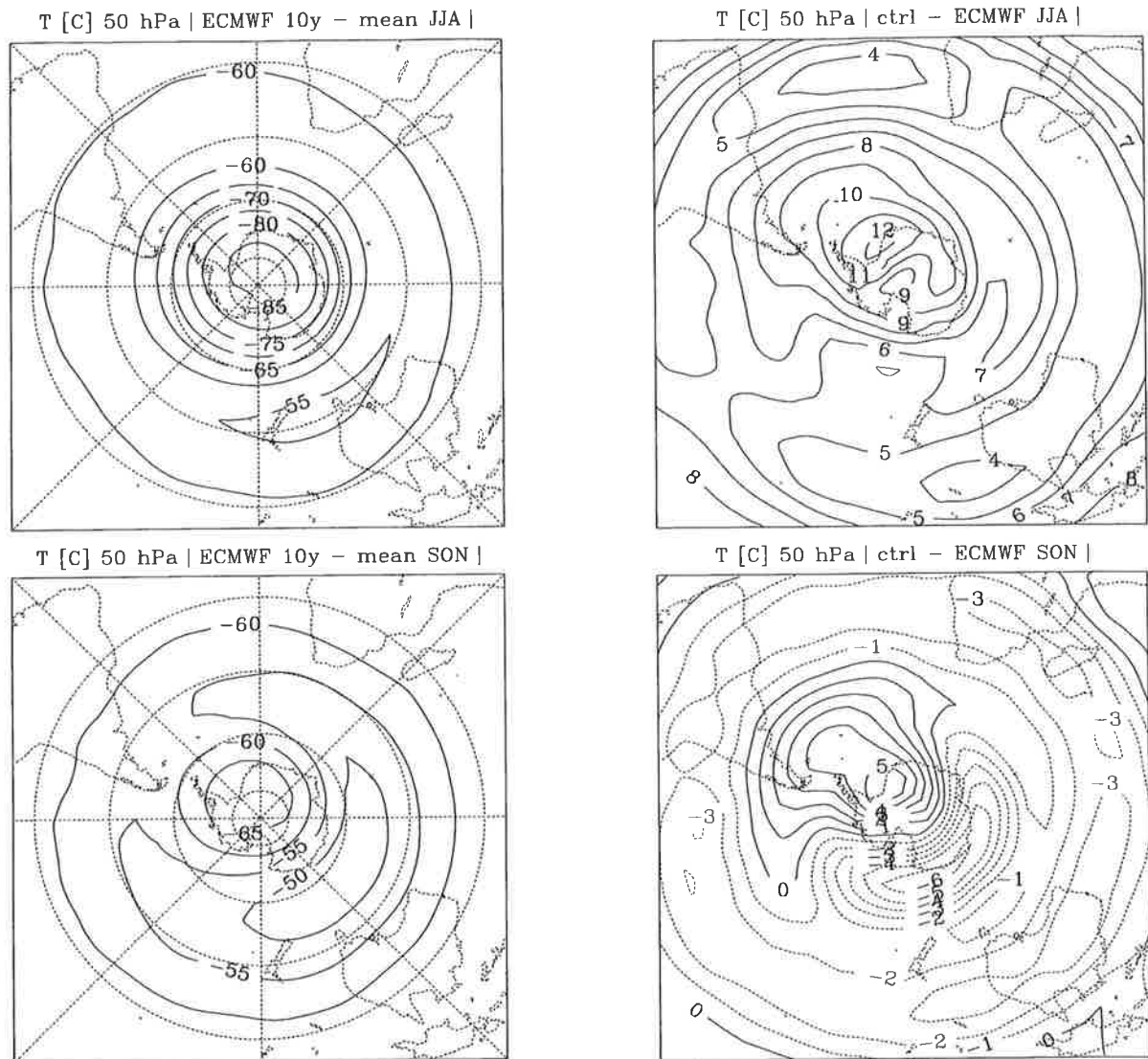


Abbildung 3.17: Linke Seite: Klimatologische Temperaturverteilung ($^{\circ}\text{C}$) in 50 hPa auf der Südhemisphäre basierend auf ECMWF Analysen der Jahre 1980-1989 für Winter (JJA, oben) und Frühjahr (SON, unten). Rechte Seite: Differenz der Modelltemperaturen im 10-Jahresmittel mit den ECMWF Analysen der rechten Seite.

3.3.2 Der Vergleich der meridionalen Wasserdampfverteilung mit HALOE-Messungen

Die einzige Quelle von stratosphärischem Wasserdampf im Modell ist der Transport von H_2O über die tropische Tropopause. Der für die stratosphärische Wasserdampfbilanz wichtige Beitrag aus der Methanoxidation fehlt. Ein oxidiertes Methanmolekül produziert etwa zwei H_2O Moleküle. Dieser Beitrag wird vom Chemieteil des Modells zwar berechnet, aber in der in dieser Arbeit diskutierten 'off-line'-Simulation nicht auf den ECHAM berechneten Wasserdampf aufaddiert, um den Strahlungsantrieb der Modelldynamik nicht zu verändern.

Der Wasserdampffluß durch den Modelloberrand bei 10 hPa ist gleich Null gesetzt.

Entfernen von Wasserdampf aus der Stratosphäre erfolgt im Modell im wesentlichen durch die Bildung von Eisteilchen in der polaren winterlichen Stratosphäre, die sehr effektiv in die Troposphäre sedimentieren.

Das hier beschriebene Szenario für den Modellwasserdampf läßt erwarten, daß die Wasserdampfmischungsverhältnisse in der Modellstratosphäre mit zunehmender Entfernung von der Quelle über der tropischen Tropopause nach oben und zu höheren Breiten hin abnehmen.

Die Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen die jahreszeitlich und zonal gemittelten Wasserdampfmischungsverhältnisse (in ppmv) des Modells und von HALOE-Beobachtungen. Deutlich zu erkennen ist, daß der Modellwasserdampf die eben beschriebene Abnahme mit zunehmender Höhe und wachsenden Breitengraden zeigt. Die HALOE-Messungen verdeutlichen aber auch, daß der Gradient des stratosphärischen Wasserdampfs im Modell entgegen den Beobachtungen verläuft, die eine Zunahme von H_2O mit der Höhe und der Breite zeigen.

Der fehlende Methanbeitrag zum Wasserdampf erklärt die Diskrepanzen zwischen Modell und Beobachtungen, was die modellierten zu niedrigen Wasserdampfmischungsverhältnisse in der Stratosphäre (mit Ausnahme der unteren tropischen Stratosphäre) und den falschen Gradienten betrifft. Methan wird mit zunehmender Höhe in der Stratosphäre abgebaut, was ein Ansteigen des Wasserdampfmischungsverhältnisses mit der Höhe bedeutet. Diese wasserdampffreie Luft wird von der allgemeinen Zirkulation an den Polen nach unten transportiert, was zu einer Zunahme der H_2O -Konzentration mit der Breite führt.

Der Vergleich der modellierten Wasserdampfkonzentrationen in der unteren tropischen Stratosphäre mit HALOE-Daten ³ zeigt, daß das Modell in diesem Bereich zu hohe Wasserdampfkonzentrationen aufweist, es wird zu viel Wasserdampf über die tropische Modelltropopause transportiert. Dies liegt zum einen daran, daß der tropische Tropausenbereich im Modell zu warm ist. Zum anderen dürfte dieses Phänomen auch numerische Ursachen haben. Die zu grobe horizontale und vertikale Auflösung führt zu einer zu großen Diffusivität des Transportalgorithmus, besonders bei großen vertikalen Gradienten (siehe Anhang C).

Die HALOE-Messungen zeigen in Abb. 3.19 im südpolaren Frühling bei $70^\circ S$ zwischen 100 und 50 hPa Spuren der Dehydrierung im Südpolarwirbel mit H_2O -Mischungsverhältnissen unter 2 ppmv.

³Die in dieser Arbeit gezeigten HALOE-Messungen von 1993 in der Version 17 [Harries et al., 1996] unterschätzen gegenüber Version 18 die Wasserdampfmischungsverhältnisse oberhalb von 70 hPa typischerweise um $\approx 10\%$ (HALOE internet homepage).

p (hPa)	Schichtdicke (km)	h (km), 88°-83°	h (km), 83°-77.5°
30	3.8	5.2	2.3
50	2.3	0.1	0.2
70	1.9	0.3	0.3
100	1.8	0.7	0.3
140	1.7	1.3	1.0

Tabelle 3.2: Distanzen h (km), die ein Eisteilchen von Mai bis Oktober des Jahres 13 im zonalen Mittel durchfallen kann, berechnet durch zeitliche Integration der modellierten Fallgeschwindigkeiten. Tabelliert für die Druckschichten, in denen PSC-Bildung möglich ist, der beiden südlichsten Breitengradgürtel.

3.3.3 Die Sedimentation von PSC in der Antarktis

Welche Konsequenzen hat nun die Temperatur- und Wasserdampfverteilung des Modells für die Sedimentation von PSC in der Antarktis? Wie Abbildung 3.19 (SON) zeigt, ist nur in 30 hPa und im Bereich von 140-190 hPa südlich von 75° eine dauerhafte Verringerung der Wasserdampf-mischungsverhältnisse zu erkennen (Dehydrierung). Nur in diesen Bereichen ist eine signifikante Sedimentation von Eisteilchen (und NAT) zu erwarten. Bei Überschreiten des Sättigungsdampfdrucks bildet sich Eis, das sedimentiert und so zu einer Verringerung des H_2O -Mischungsverhältnisses führt. HALOE-Beobachtungen (HALOE internet homepage) zeigen die stärkste Dehydrierung zwischen 50-100 hPa, also in dem Bereich in dem das Modell wegen seiner Temperaturstruktur keine nennenswerte Eisbildung und Sedimentation berechnen kann.

Diese Abschätzung bestätigt sich, wenn man die Fallgeschwindigkeit eines Eisteilchens für verschiedene Druckschichten zonal gemittelt von Mai bis Oktober integriert, um die Strecke h (km) zu erhalten, die ein Teilchen in dieser Zeit durchfallen kann, und h mit der Dicke der entsprechenden Modellschicht vergleicht (siehe Tab.3.2). Nur in 30 hPa und in 100 und 140 hPa besteht die Möglichkeit, daß große Anteile von Eis und NAT in die darunter liegende Schicht gelangen können. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Sedimentation von Eisteilchen, so vollzieht sich dieser Prozeß im wesentlichen am Ende des Winters im August, September und Oktober.

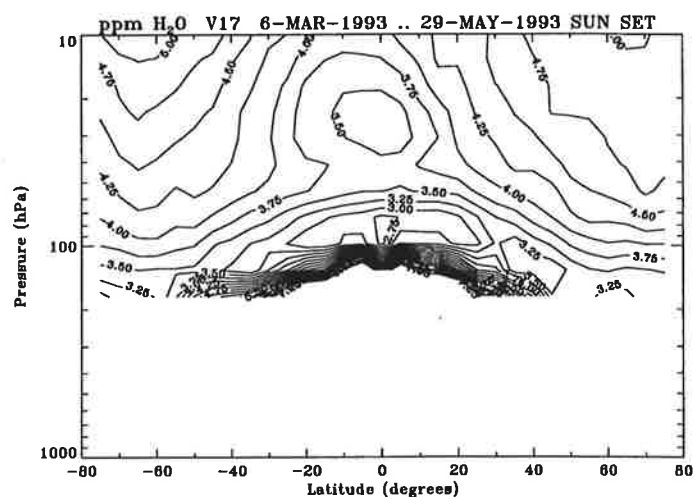
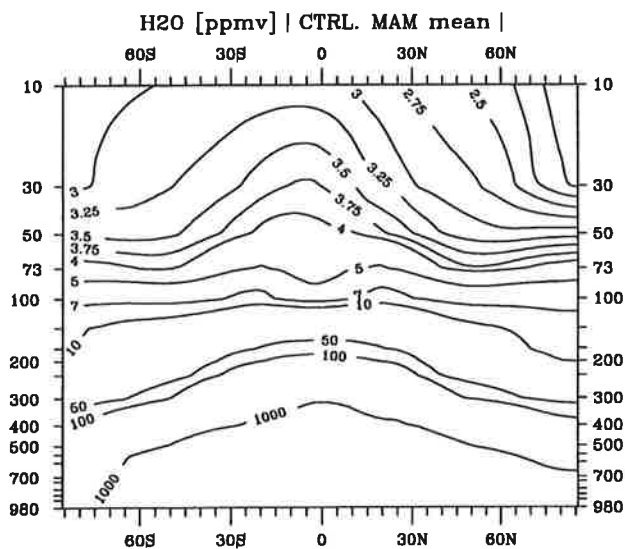
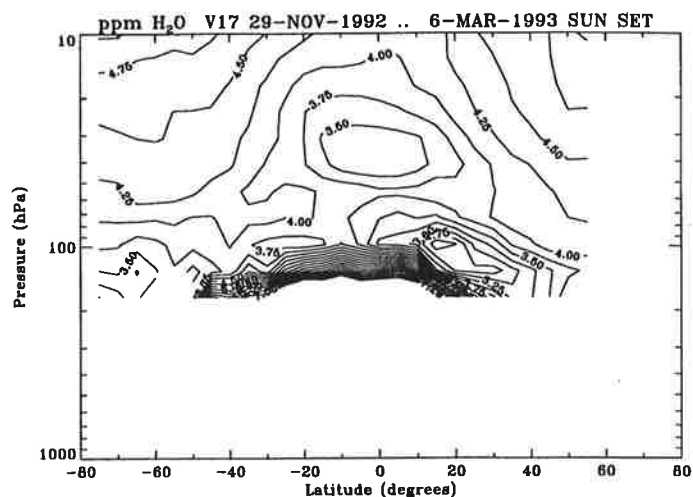
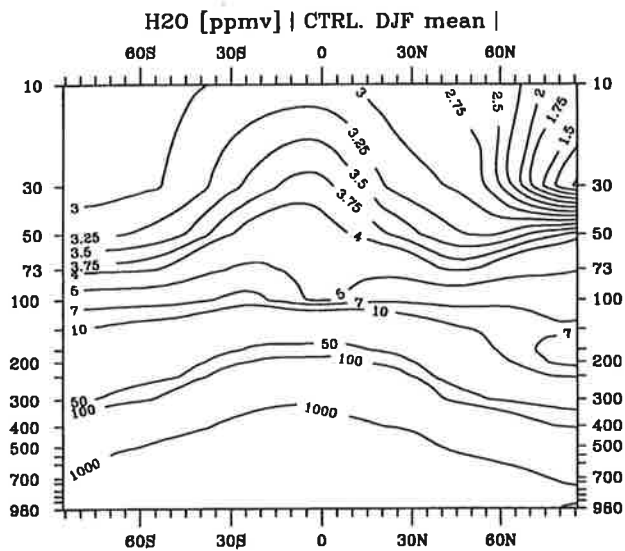


Abbildung 3.18: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv) für die Jahreszeiten DJF (oben) und MAM (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv) aus HALOE-Messungen für 29. Nov. 1992 bis 6. Mar. 1993 (oben) und 6. März bis 29. Mai 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa).

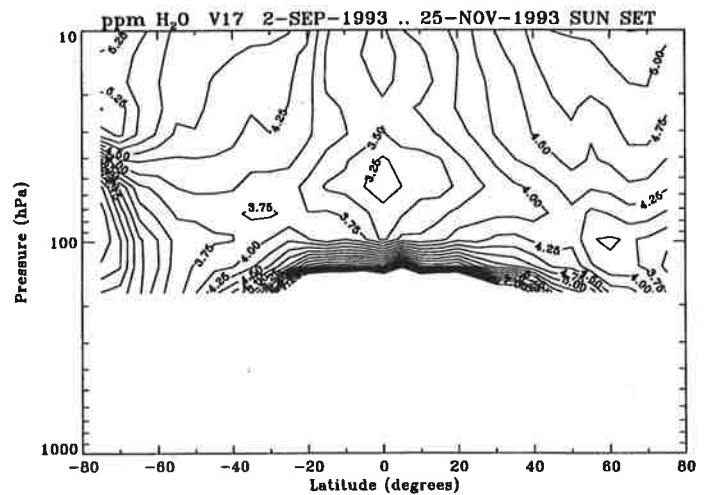
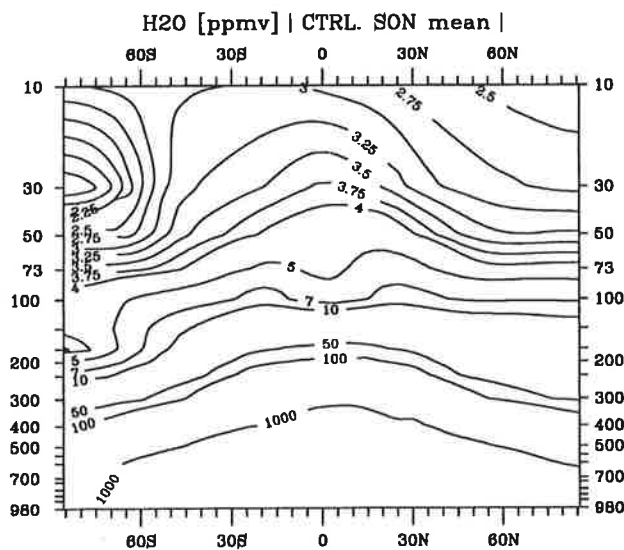
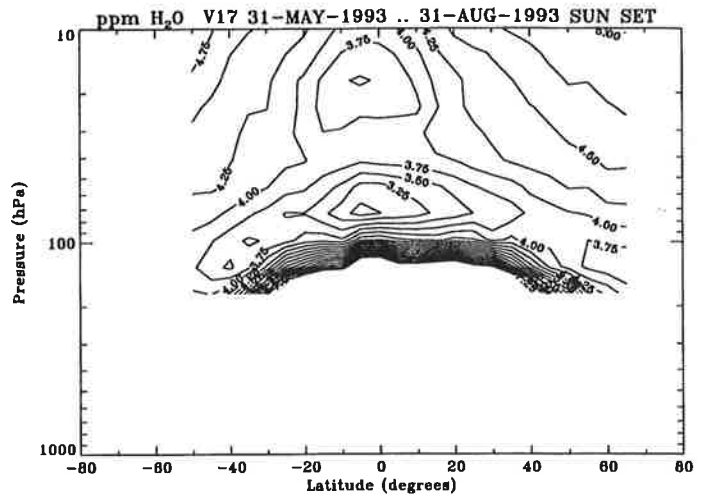
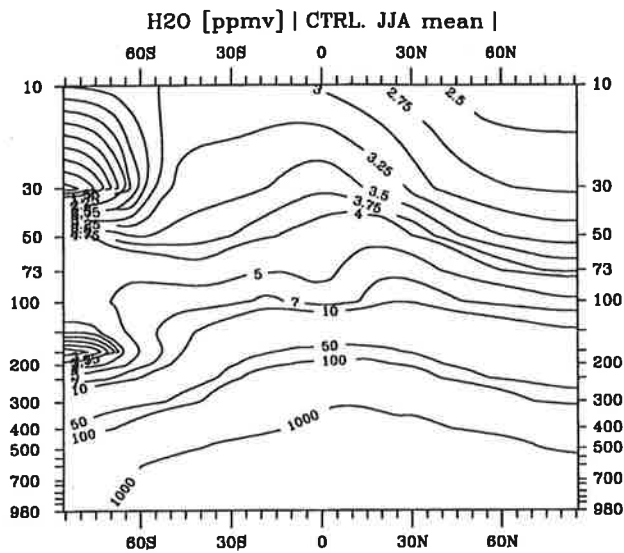


Abbildung 3.19: Linke Seite: 10-Jahresmittel der modellierten H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv) für die Jahreszeiten JJA (oben) und SON (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa). Rechte Seite: Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv) aus HALOE-Messungen für 31. Mai bis 31. Aug. 1993 (oben) und 2. Sep. bis 25. Nov. 1993 (unten) als Funktion von Breite und Druck (in hPa).

3.4 Klimatologie Polarer Stratosphärischer Wolken

Langjährige globale PSC-Klimatologien werden zum einen aus Satellitenbeobachtungen gewonnen, zum anderen aus der Analyse beobachteter Temperaturen. Die Wahrscheinlichkeit von Ereignissen polarer stratosphärischer Wolken in der Antarktis und der Arktis wurde von [Poole und Pitts, 1994] aus Aerosol-Extinktionsmessungen des SAM-II-Instruments (Stratospheric Aerosol Measurement) an Bord des Satelliten Nimbus 7 bestimmt. [Pawson et al., 1995] und [Peter et al., 1991] schlossen aus langjährigen analysierten Temperaturbeobachtungen in 30 und 50 hPa auf den Flächenprozentsatz der Nordhemisphäre, der potentiell in Winter und Frühjahr von polaren stratosphärischen Wolken bedeckt ist. Dieses Kapitel vergleicht die modellierte PSC-Bildung mit den oben beschriebenen Klimatologien.

3.4.1 Wahl der PSC-Parametrisierung

Bei der Modellierung von polaren stratosphärischen Wolken in einem GCM stößt man generell auf zwei eng zusammenhängende Probleme. Die Temperaturen der unteren und mittleren Stratosphäre in polaren Breiten liegen im Winter und Frühjahr bei allen verfügbaren Modellen in beiden Hemisphären erheblich unter den Beobachtungen (engl. Cold Bias) [Boer et al., 1991, 1992; Boville, 1995; Manzini und Bengtsson, 1996], Kapitel 3.3. Als Folge davon zeigen alle Modelle eine unrealistische, zu stark ausgeprägte Dehydrierung der winterlichen polaren Stratosphäre [Mote, 1995, Rasch et al., 1995] (auch bei Berücksichtigung des Beitrags aus der Methanoxidation zum stratosphärischen Wasserdampf). Da also kein GCM in der Lage, ist Temperaturen und Wasserdampfkonzentrationen so zu modellieren, daß sie eine wirkliche mikrophysikalische Modellierung von polaren stratosphärischen Wolken erlauben, kann es im folgenden nur um die Wahl einer stark vereinfachenden Parametrisierung gehen.

Temperaturschwelle Die gebräuchlichste Methode besteht darin, die heterogenen Reaktionen auf PSC (Tabelle 2.5) unterhalb einer bestimmten Temperaturschwelle zu berücksichtigen [Cariolle et al., 1990, Eckman et al., 1995]. Hierzu werden typische Temperaturen herangezogen, bei denen PSC-Bildung einsetzt, wie Messungen zeigen [Poole und Pitts, 1994] (z.B. 195 K in 50 hPa für NAT). Die Reaktionsraten der heterogenen Reaktionen auf PSC werden in der Regel fest vorgegeben und als nicht von Temperatur, Teilchenoberfläche und Druck abhängig angenommen.

Diese einfache Parametrisierung über eine Temperaturschwelle ist für ECHAM wenig geeignet. Die Abbildungen 3.13 und 3.16 zeigen, daß das Modell zwischen 100 und 30 hPa einen "Cold Bias" von 4-10 K im zonalen Mittel in der winterlichen Stratosphäre der Arktis aufweist, mit einem Extremwert von 20 K am Pol in 30 hPa. Es würde also zu einer starken Überschätzung der heterogenen Reaktionen auf PSC kommen. ECHAM3 berechnet für die winterliche antarktische Stratosphäre zwischen 100 und 50 hPa einen 'Warm Bias' von im zonalen Mittel über 4K, während in 30 hPa die Temperaturen im zonalen Mittel bis zu 10 K unter den Beobachtungen liegen, siehe Kapitel 3.3 Abbildung 3.14. Hier würde eine Temperaturschwelle in der unteren Stratosphäre zu einer Unterschätzung der heterogenen Reaktionen führen.

Temperaturkorrekturen Es liegt nahe zu versuchen, die Modelltemperaturen so an die Beobachtungen anzupassen, daß eine realistische PSC-Klimatologie berechnet werden kann.

Ein erprobtes Verfahren in gekoppelten Modellen, z.B. Ozean-Atmosphären-Modellen, beruht auf dem Prinzip der Anomaliekopplung (auch bekannt als Flußkorrektur, [Sausen et al., 1988]). Dieses lineare

Verfahren hat den Vorteil, daß Modellmittelwerte korrigiert werden, aber die Modellvariabilität erhalten bleibt. Aus langjährigen Modellmitteltemperaturen (10-Jahresmittel: $\bar{T}_{mod}$) und beobachteten klimatologischen Temperaturen (z.B. Mittelwerte aus ECMWF Analysen von 1980-1989: $\bar{T}_{obs}$) wird ein Korrekturterm berechnet:

$$T_{\Delta} = \bar{T}_{obs} - \bar{T}_{mod} \quad (3.1)$$

Dieser Korrekturterm dient zur Berechnung einer neuen Temperatur (T_{chem}) für den Chemieteil des Modells in jeder Gitterbox und bei jedem Zeitschritt aus der aktuellen Modelltemperatur (T_{mod}):

$$T_{chem} = T_{mod} + T_{\Delta} \quad (3.2)$$

Die Temperaturkorrektur T_{Δ} läßt sich nun in zweifacher Weise bestimmen. Man kann T_{Δ} für jede Gitterbox ausrechnen. Die Anwendung einer solchen Korrektur muß aber zu großen Phasenfehlern führen, besonders in einer Situation wie im arktischen Winter mit einer stark ausgeprägten Wellenzahl Eins und großer Variabilität (Pawson, persönliche Mitteilung).

Um diesen Phasenfehler zu vermeiden, kann man T_{Δ} aus langjährigen zonalen Mitteln berechnen. Aber auch dieses Verfahren wirft Probleme auf. In Abb. 3.16 ist für DJF in 50 hPa zu sehen, daß die Fehler des Modells die Welle-Eins-Struktur der Temperaturverteilung verstärken (in den benachbarten Druckniveaus ist dies noch deutlicher ausgeprägt). Bei zonaler Mittelung der Modelltemperaturen werden sich die Temperaturabweichungen zum Teil kompensieren. Somit wird auch die zonal korrigierte Temperatur T_{chem} zu niedrig sein und eine Temperaturschwelle zur Überschätzung von PSC führen.

Aus diesen Gründen wird keine Temperaturschwelle mit klimatologische Korrektur für die in dieser Arbeit vorgestellte Langzeitintegration eingesetzt. Die im Modellcode vorhandene Option der Anomaliekopplung wurde im Rahmen der Modellentwicklung nur für Sensitivitäts- und Stabilitätstests eingesetzt.

Abschließend sei angemerkt, daß nur eine Temperaturkorrektur, die an die potentielle Vorticity [Ertel, 1942] gekoppelt ist und somit eine Unterscheidung zwischen Wirbelinnerem und Wirbeläußerem ermöglicht, für das Problem angemessen wäre.

Parametrisierung mit Temperatur und Wasserdampf des Modells In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, die PSC-Bildung an Wasserdampf, Temperatur und HNO_3 des Modells zu koppeln. Es muß klar gesagt werden, daß diese Kopplung in ECHAM3.2 nur als eine Parametrisierung zu sehen ist und weniger die Reproduktion wirklicher physikalischer Vorgänge. Es ist ein erster Versuch, um die Praktikabilität dieses Verfahrens im Hinblick auf die zukünftige verbesserte stratosphärische Version ECHAM4 zu testen.

Drei Modellschwächen, zu niedriger Wasserdampfgehalt, durch den fehlenden Beitrag aus der Methanoxidation und der temperaturbedingten zu starken Dehydrierung der polaren Stratosphäre, zu niedrige Temperaturen und unterschätzte HNO_3 -Konzentrationen, kompensieren sich in ihren Auswirkungen etwa. Diese Parametrisierung hat aber andererseits den Vorteil, daß sie mit der Modellvariabilität konsistent ist. Sie vermeidet zum einen Probleme, die eine reine Temperatur- und Wasserdampfkorrektur aufwirft, nämlich das Auseinanderdriften von Korrekturterm und Modelldynamik. Sie stellt eine lokale Fehlerkorrektur da, weil zu niedrige H_2O -Mischungsverhältnisse (sieht man vom fehlenden Methanbeitrag ab) immer mit zu niedrigen Modelltemperaturen korreliert sind. Andererseits ermöglicht dieser Ansatz prinzipiell die Berücksichtigung der verringerten PSC-Bildungswahrscheinlichkeit durch Dehydrierung der winterlichen antarktischen Stratosphäre, die vom Modell, wenn auch für zu niedrige Wasserdampfkonzentrationen und Temperaturen, grundsätzlich berechnet wird.

Das im Modell angewandte Verfahren zur Berechnung der PSC-Bedeckungsgrade ist trotz aller Modell-schwächen realistisch genug, einen Vergleich von Modell und Beobachtungen bezüglich der Chemie in hohen Breiten zu erlauben.

3.4.2 PSC-Häufigkeit im Modell und in Satellitenbeobachtungen in der Antarktis

[Poole und Pitts, 1994] erstellten aus Satellitendaten eine langjährige Klimatologie für PSC-Wahrscheinlichkeiten. Das SAM-II-Instrument mißt die Absorption von Sonnenlicht durch die Lufthülle mit einem Einkanalphotometer ($1\text{ }\mu\text{m}$) bei jedem Sonnenaufgang und Sonnenuntergang, den der Satellit auf seiner sonnensynchronen Umlaufbahn erfährt [McCormick et al., 1979]. An einem typischen Tag erfolgen so 14 Messungen auf konstantem polaren Breitengrad in beiden Hemisphären in einem Längengradabstand von 26° . Das SAM-II-Instrument beobachtet die polaren Breiten von 65° bis 80° beider Hemisphären. Der beobachtete Breitengrad verändert sich langsam mit der Jahreszeit, etwa 1° - 2° pro Woche. An den Äquinoktien werden die höchsten Breiten beobachtet und während der Sonnenwenden etwa der Polarkreis. Zur Erstellung der PSC-Klimatologie wurden Messungen im Höhenbereich von 14-30 km herangezogen. Die vertikale Auflösung beträgt 1 km, und die relative Genauigkeit ist besser als 10%. Die horizontale Auflösung beträgt in Blickrichtung des SAM-II-Sensors etwa 200 km. Innerhalb dieser Strecke kann nicht unterschieden werden, ob ein Signal durch eine optisch dicke Wolke verursacht wurde oder durch eine kontinuierliche Schicht optisch dünner Wolken.

Der Algorithmus zur Identifikation von PSC-Ereignissen folgt einem Ansatz von [McCormick et al., 1982]. Die SAM-II-Daten werden nach Ereignissen durchsucht, die sowohl durch niedrige Temperaturen gekennzeichnet sind, als auch durch ein Extinktionsverhältnis von Aerosolextinktionskoeffizient zu molekularem Extinktionskoeffizient, das größer ist als bei reinem Sulfataerosolhintergrund. Der für die Erstellung der PSC-Klimatologie verwendete Zeitraum reicht über 10 Jahre von Oktober 1978 bis Dezember 1989. Der arktische Winter 1982-1983 und der antarktische Winter 1983 wurden wegen des El-Chichon-Vulkanausbruchs, und der damit verbundenen Erhöhung des stratosphärischen Sulfataerosolhintergrunds, nicht berücksichtigt. Die Daten wurden jeweils über 10 Tage gemittelt, um die statistische Signifikanz zu erhöhen. In diesem Zeitintervall wird die PSC-Wahrscheinlichkeit bestimmt aus dem Verhältnis der Messungen mit PSC-Sichtungen zur Gesamtzahl der Messungen.

In den folgenden beiden Kapiteln werden die Resultate aus der Arbeit von Poole und Pitts mit Modellresultaten verglichen. Dazu wurden die Jahre 5-15, mit Ausnahme des Jahres 12, der Simulation herangezogen. Wie in den Messungen wurden die modellierten PSC-Wahrscheinlichkeiten über 10 Tage gemittelt und nur die Breitengrade betrachtet, die den zeitlich veränderlichen Breitengraden der Beobachtungen entsprechen. Denn streng genommen repräsentiert die mit den SAM-II-Daten erstellte PSC-Klimatologie nicht den gesamten Polarbereich, insbesondere in der Polarnacht kann nicht gemessen werden. Das gleiche gilt für die in den folgenden Abbildungen verwendeten Temperaturen. Sie repräsentieren nicht den gesamten Polarbereich, sondern nur die SAM-II-Meßpunkte.

3.4.2.1 Zonale Mittel über 10 Jahre

Zonale Mittel der Wahrscheinlichkeit von PSC-Ereignissen und Temperaturen bieten einen guten Überblick auf das Vorkommen von stratosphärischen Wolken und mögliche interhemisphärische Unterschiede in den Polargebieten.

Abbildung 3.20 zeigt ein zehnjähriges Ensemble von SAM-II-Messungen der Antarktis für die Monate von Mai bis November. Die Zeitreihe vom Mai bis November entspricht etwa den beobachteten Breitengraden: Mai 72°S-67°S, Juni 67°S-65°S, Juli 65°S- 69°S, August 69°S-74°S, September 74°S-77°S, Oktober 77°S-74°S, November 74°S-66°S.

PSC werden typischerweise zuerst Mitte bis Ende Mai oberhalb von 20 km beobachtet. Die zonal gemittelten PSC-Wahrscheinlichkeiten wachsen während des Winters auf über 0.6 von Mitte August bis Mitte September. Es fällt auf, daß es einen systematischen Abwärtstrend des Höhenbereichs maximaler PSC-Wahrscheinlichkeit gibt. Dieser Abwärtstrend stimmt qualitativ mit dem Absinken des Bereichs kältester Temperaturen überein. Fast alle PSC-Ereignisse sind von Anfang Oktober an im Bereich unterhalb 18 km zu finden. Während der ersten 10 Novembertage bleibt die PSC-Wahrscheinlichkeit im Höhenbereich von 14 km größer als Null. Dies tritt aber nur in den Jahren 1980, 1985 und 1987 auf, mit niedrigen Temperaturen im Spätfrühjahr, siehe Abb. 3.22.

Der Einfluß der Denitrifizierung und Dehydrierung durch die Sedimentation von PSC auf die PSC-Sichtungswahrscheinlichkeit läßt sich in Abb. 3.20 ebenfalls erkennen. Im Höhenbereich von 18-20 km halbiert sich die Wahrscheinlichkeit von PSC-Ereignissen von 0.6 auf 0.3 von Mitte August bis Mitte September, obwohl die über alle Meßpunkte gemittelten Temperaturen niedrig bleiben ($< 195\text{K}$). Die von Poole und Pitts gesondert bestimmte Temperatur, bei der 50% PSC-Sichtungswahrscheinlichkeit besteht, reduziert sich von Juli bis September um 7 K von 195 K auf 188 K in 18 -20 km. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen, die in diesem Zeitraum (Juni, Juli bis September) eine Reduzierung der Volumenmischungsverhältnisse von HNO_3 , 10 ppbv, und H_2O , 5 ppmv, auf 1-2 ppbv und 1-2 ppmv zeigen [Fahey et al., 1989a, Kelly et al., 1989, Hamill und Toon, 1990], was nach den Gleichungen 2.9 und 2.10 deutlich reduzierte Temperaturen für die PSC-Bildung bedingt.

Die Zeitreihe der PSC-Verteilung im zehnjährigen Mittel des antarktischen Modellwinters ist ein direkter Spiegel der Modelltemperaturen, Abb. 3.21, was Verlauf und Verteilung der PSC-Ereignisse betrifft.

Die deutlich zu niedrigen Temperaturen in 22 km führen schon Anfang Mai zur PSC-Bildung, die erst Ende Oktober beendet ist. Die Wahrscheinlichkeit für PSC-Ereignisse wächst während des stratosphärischen südpolaren Modellwinters auf über 0.8 von Anfang August bis Ende September. Sie liegt etwa doppelt so hoch, wie die Beobachtungen in diesem Bereich. Dies ist eine direkte Konsequenz der Temperaturdifferenzen zwischen Modell und Beobachtungen von mehr als 10 K! Man sieht aber auch, daß ein Teil dieser Temperaturdifferenz durch die interaktive Berücksichtigung der H_2O - und HNO_3 -Konzentration des Modells bei der Berechnung der PSC-Bildung kompensiert wird.

Besonders im Höhenbereich von 19 km, aber auch darunter, ist das Modell zu warm. Die PSC-Bildung beginnt hier erst Mitte Juli und ist etwa Mitte Oktober mit steigenden Temperaturen beendet. Der Höhenbereich um 13 km zeigt PSC-Ereignisse bis Anfang November. Diese werden aber nur durch die beiden Modelljahre 12 und 13 verursacht, siehe Abb. 3.23 (d). Im Bereich von 15-17 km haben die modellierten PSC-Wahrscheinlichkeiten ein zweites Maximum von 0.4 von Ende August bis Ende September, das aber nicht ganz die Beobachtungen erreicht. In diesem Bereich ist auch der Einfluß der Denitrifizierung durch das modellierte Ausfallen von NAT Teilchen im Modell erkennbar. Obwohl die Modelltemperaturen in der zweiten Septemberhälfte und Anfang Oktober niedriger sind als Ende August, zeigt sich ein Absinken der Wahrscheinlichkeit für PSC-Bildung von 0.4 auf unter 0.2.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Modell negative Temperaturabweichungen im Vergleich zu den Beobachtungen durch interaktiver Berechnung der PSC-Bildung zum Teil kompensiert, daß aber das Absinken des Höhenbereichs maximaler PSC-Wahrscheinlichkeit im Laufe des südpolaren stratosphärischen Winters auf Grund der Temperaturstruktur des Modells nicht gut erfaßt wird.

3.4.2.2 Die Variabilität von Jahr zu Jahr

Obwohl der antarktische Polarwirbel typischerweise sehr stabil ist, gibt es trotzdem in den Beobachtungen eine deutliche Variabilität in den PSC-Sichtungen. Ein Vergleich der Winter 1981 und 1987 in Abb. 3.22 vermittelt einen Eindruck. 1981 überschreiten die PSC-Wahrscheinlichkeiten den Wert von 0.1 erst Ende Juni, einige Wochen später als im langjährigen Mittel. Im südpolaren Winter 1987 entsprach der Beginn PSC-Bildung dem langjährigen Durchschnitt, aber, wie schon erwähnt, dauerte die PSC-Sichtung bis in die ersten 10 Novembertage.

Im allgemeinen läßt sich sagen [Poole und Pitts, 1994], daß die SAM-II-Beobachtungen die größte Variabilität im südpolaren Frühjahr zeigen. Sie kann qualitativ durch Temperaturunterschiede erklärt werden. Im Jahr 1987 waren die mittleren Temperaturen unterhalb von 20 km 3-7 K niedriger als 1981. Die Dauer von PSC-Aktivität im antraktischen Frühjahr ist entscheidend für die Ausprägung des Ozonlochs [McCormick et al., 1989].

Die Zeitreihe in Abb. 3.23 gibt einen Eindruck der Variabilität der PSC-Ereignisse im Modell für die Antarktis. Die PSC-Wahrscheinlichkeit kann in 22 km zu Beginn des Südpolarwinters schon Mitte Mai 0.1 überschreiten (z.B. Jahre 5-7), oder auch wie im Jahr 9 erst Ende Juli. Im Höhenbereich von 19 km und darunter erstreckt sich die Zeitspanne für das Überschreiten der PSC-Wahrscheinlichkeit von 0.1 von Mitte Juni (Jahr 14) bis in die erste Augushälfte (Jahr 9).

Im südpolaren Frühjahr wird das 0.1 PSC-Wahrscheinlichkeitsniveau in 22 km in aller Regel Mitte Oktober unterschritten. Die einzige Ausnahme bildet das Modelljahr 13, wo dies erst Ende Oktober der Fall ist. Im Bereich der unteren Stratosphäre ist die Variabilität deutlich größer. Das 0.1-Niveau kann schon Ende September (Jahre 6,9) oder auch erst Ende Oktober (Jahr 13) unterschritten werden.

Besonders bemerkenswert ist Jahr 13, das Jahr mit dem am stärksten ausgeprägten Ozonloch. Obwohl der Maximalwert für PSC-Wahrscheinlichkeiten jedes Jahr 0.8 übersteigt, ist dies im Modelljahr nur kurz Mitte August der Fall. Für die relativ starke Ausprägung des Ozonlochs in diesem Jahr sind zwei andere Faktoren verantwortlich. Zum einen erstreckt sich die PSC-Aktivität außergewöhnlich lange in den polaren Frühling (bis Anfang November), besonders in der unteren Stratosphäre. Zum anderen sind die Temperaturen im Bereich von 19 km sehr viel realistischer, was zu einer gesteigerten PSC-Wahrscheinlichkeit gerade in diesem Bereich führt. Die in den anderen Jahren stark ausgeprägte Einschnürung bei 19 km fehlt im Jahr 13 fast vollständig.

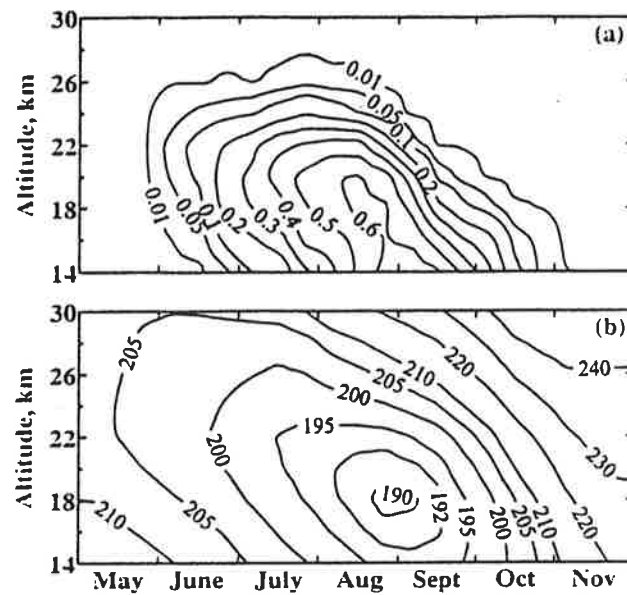


Abbildung 3.20: Zeitreihen der zonal gemittelten Wahrscheinlichkeiten im 10-Jahresmittel für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments (a) und der gemittelten Temperaturen aller SAM-II-Meßpunkte (b) (NOAA) in der Antarktis, aus [Poole und Pitts, 1994].

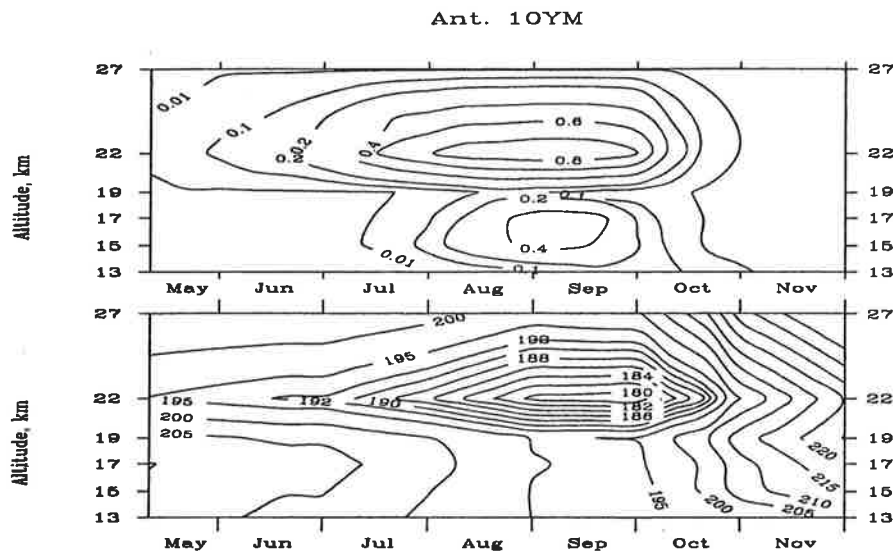


Abbildung 3.21: Modellerte zonal gemittelte Wahrscheinlichkeiten von PSC-Ereignissen und Temperaturen in der Antarktis im 10-Jahresmittel.

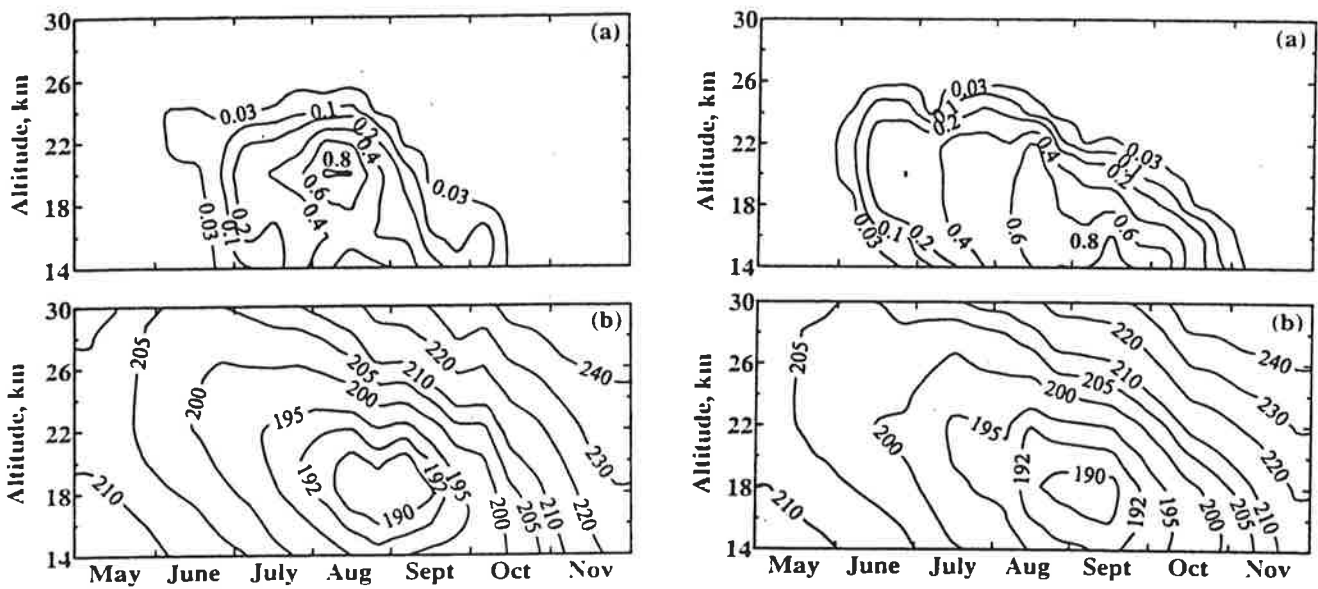


Abbildung 3.22: Zeitreihen der zonal gemittelten Wahrscheinlichkeiten für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments (a) und der gemittelten Temperaturen aller SAM-II-Meßpunkte (b) (NOAA) in der Antarktis für verschiedene Winter, aus [Poole und Pitts, 1994]. Die linke Seite zeigt den Winter 1981, rechts der Winter 1987.

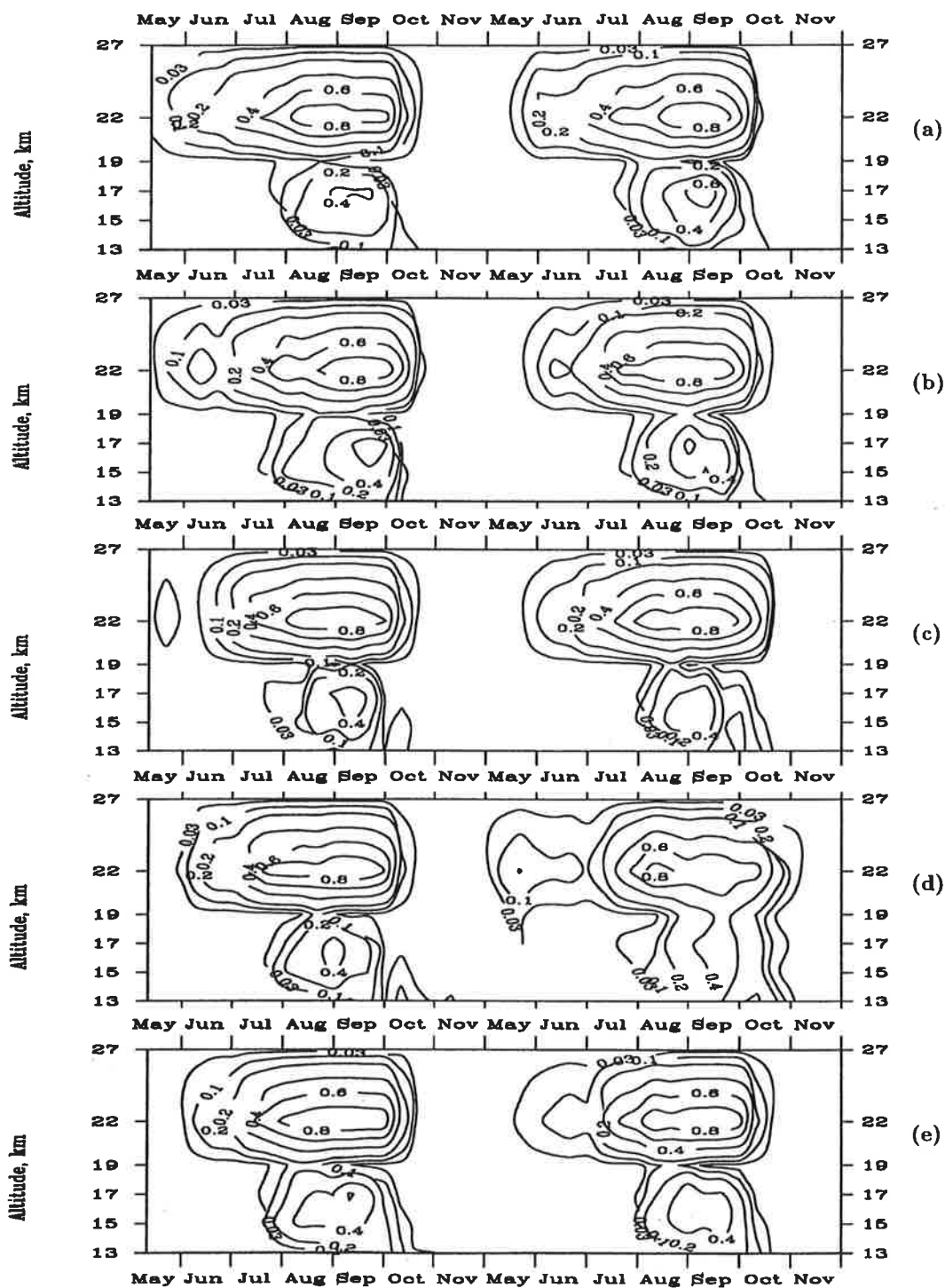


Abbildung 3.23: Zeitreihe modellierter zonal gemittelter Wahrscheinlichkeiten von PSC-Ereignissen in der Antarktis der Modelljahre (a): 5,6; (b): 7,8; (c): 9,10; (d): 11,13 ; (e): 14,15.

3.4.3 PSC-Häufigkeit im Modell und in Satellitenbeobachtungen in der Arktis

3.4.3.1 Zonale Mittel über 10 Jahre

Abbildung 3.24 zeigt ein zehnjähriges Ensemble von SAM-II-Messungen der Arktis für die Monate von November bis März. Die Zeitreihe von November bis März entspricht etwa den beobachteten Breitengraden: November 74°N - 66°N , Dezember 66°N - 65°N , Januar 65°N - 70°N , Februar 70°N - 78°N , März 78°N - 85°N . PSC werden typischerweise zuerst Ende November im Höhenbereich 20-24 km beobachtet. Die zonal gemittelten PSC-Wahrscheinlichkeiten wachsen während des Winters auf etwas über 0.1 Anfang Februar. Die Wahrscheinlichkeit für PSC-Sichtungen fällt dann schnell bis Ende des Monats ab. Es werden auch Anfang März im geringen Maße PSC beobachtet. Der Höhenbereich maximaler PSC-Wahrscheinlichkeit liegt während des gesamten arktischen Winters etwa zwischen 20-22 km.

Die jahreszeitliche Entwicklung der PSC-Ereignisse stimmt qualitativ mit dem Bereich niedrigster Temperaturen überein. Wie schon erwähnt, repräsentieren die Temperaturen in Abb. 3.24 nicht die Temperaturen, bei denen PSC-Bildung erfolgen kann, sondern die gemittelte Temperatur aller SAM-II-Meßpunkte. Die Temperaturen mit 50% PSC-Sichtungswahrscheinlichkeit werden von [Poole und Pitts, 1994] gesondert angeführt. Sie betragen in 30 (≈ 22 km) und 50 hPa (≈ 19 km) in der Arktis 192 bzw. 195 K. Vergleicht man aber mit antarktischen Verhältnissen, gibt es im zonalen Mittel eine deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen niedrigen Temperaturen und hoher PSC-Wahrscheinlichkeit. Dies ist auch verständlich, da viele arktische SAM-II-Messungen wegen der starken Ausprägung der Wellenzahl eins in den Temperaturfeldern des arktischen stratosphärischen Winters an wärmeren Orten außerhalb des Polarwirbels erfolgen.

Die Zeitreihe der PSC-Verteilung im zehnjährigen Mittel des arktischen Modellwinters ist ein direkter Spiegel der Modelltemperaturen, Abb. 3.25, was Verlauf und Verteilung der PSC-Ereignisse betrifft.

Die deutlich zu niedrigen Temperaturen in 22 km führen schon Anfang November zur PSC-Bildung, die erst Ende April beendet ist. Die Wahrscheinlichkeit für PSC-Ereignisse wächst während des stratosphärischen nordpolaren Modellwinters auf über 0.4 von Mitte Februar bis Anfang April. Sie liegt etwa viermal so hoch wie die Beobachtungen in diesem Bereich. Dies ist eine direkte Konsequenz der Temperaturdifferenzen zwischen Modell und Beobachtungen von mehr als 16 K, die im Modell zu Mitteltemperaturen führen, wie sie in der Antarktis beobachtet werden. Im Höhenbereich von 19 km, in dem die negative Temperaturabweichungen zu den Beobachtungen am geringsten sind, sind die Werte der PSC-Wahrscheinlichkeit deutlich realistischer, sowohl in ihren Absolutwerten, als auch bzgl. des Zeitraums der PSC-Aktivität. Die Maxima der PSC-Bildungswahrscheinlichkeiten liegen hier unterhalb von 0.2, und sie werden wie in den Beobachtungen im Spätwinter erreicht. Die PSC-Bildung ist im wesentlichen Mitte März beendet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Koinzidenz zwischen niedrigen Temperaturen und hohen PSC-Wahrscheinlichkeiten im zonalen langjährigen Mittel für den nordpolaren stratosphärischen Winter im Modell viel ausgeprägter ist als in den Beobachtungen. Der arktische Polarwirbel ist im Modell zu polzentriert, zu kalt, mit zu geringer Variabilität und besonders im Frühjahr zu stabil. All dies führt, im Vergleich mit langjährigen Beobachtungen, zu einer unrealistisch langen Dauer der PSC-Periode mit zu hohen PSC-Wahrscheinlichkeiten.

Warum simuliert das Modell trotz der stark überhöhten PSC-Bildung in der Arktis (vor allem in 22 km Höhe) kein der Antarktis vergleichbares Ozonloch? Ein Grund wurde in den vorangegangenen Kapiteln schon diskutiert. Der fehlende mittlere Abwärtstransport im Polarwirbel des Modells hat eine zu geringe

Konzentration von Chlorradikalen zur Folge. Des weiteren ist der Dimer-Zyklus, der den Ozonabbau dominiert unter Bedingungen mit hoher Chloraktivierung durch heterogene Prozesse, bei höheren Drücken (tiefe Temperaturen vorausgesetzt) am wirkungsvollsten (siehe die Kapitel 2.2.2 und 4.2.1).

3.4.3.2 Die Variabilität von Jahr zu Jahr

Die Variabilität der PSC-Wahrscheinlichkeiten der SAM-II-Messungen in der Arktis ist deutlich größer als in der Antarktis, da der Nordpolarwirbel von Jahr zu Jahr großen Schwankungen unterliegt. Abb. 3.26 zeigt als Beispiele die Winter 1986-1987 und 1987-1988. Auch hier zeigen die Temperaturen in Abb. 3.26 nicht die Temperaturen, bei denen PSC-Bildung erfolgt, sondern die gemittelte Temperatur der SAM-II-Meßpunkte. Während des Jahres 1986-1987 gab es relativ hohe PSC-Sichtungen von Ende Dezember bis Mitte Januar. Aber von Ende Januar an wurden keine PSC-Ereignisse mehr registriert. Im folgenden Jahr gab es im wesentlichen keine PSC-Ereignisse in den SAM-II-Messungen bis in den späten Januar wegen einer großen Stratosphärenenerwärmung Mitte Dezember [Naujokat et al., 1988]. Mitte Februar hingegen wurden mit PSC-Wahrscheinlichkeiten über 0.4 die höchsten Werte für die Arktis im Zeitraum 1978-1989 gemessen. In diesem Jahr waren die mittleren zonalen Temperaturen im Februar um 20 K niedriger als im Jahr zuvor.

Die Zeitreihe in Abb. 3.27 gibt einen Eindruck der Variabilität der PSC-Ereignisse im Modell für die Arktis. Zu sehen ist, daß das Modell trotz des generell zu stabilen Polarwirbels deutliche Variabilität zeigt. Die Maximalwerte der PSC-Wahrscheinlichkeit können von knapp 0.4 (Jahr 14) bis 0.8 (Jahre 6,15) reichen. Das Maximum der PSC-Ereignisse wird in der Regel im Modell im Spätwinter und Frühjahr erreicht. Die PSC-Aktivität kann Anfang März zu Ende sein (Jahr 5) oder bis in den April andauern (Jahr 6). Deutlich ist auch der Effekt eines gestörten Polarwirbels auf die PSC-Wahrscheinlichkeiten Mitte März des Jahres 14 zu erkennen, mit anschließender erneuter PSC-Bildung Ende März bis Mitte April.

Generell läßt sich sagen, daß die vom Modell produzierten PSC-Verteilungen eine Art Superposition der Jahre 1986-1987 und 1987-1988 darstellt. Das Modell kann die Verhältnisse in einem stabilen kalten arktischen Wirbel mit PSC-Aktivität bis ins Frühjahr simulieren. Sowohl die Größe der PSC-Wahrscheinlichkeiten als auch deren Höhenverteilung werden wiedergegeben (man vergleiche die Modelljahre 5,10 mit dem Winter 1987-1988).

3.4.3.3 Die longitudinale Verteilung

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung zwischen kalten Temperaturen und Wahrscheinlichkeiten für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments besser, wenn die Daten im Längen-Höhenschnitt betrachtet werden, denn als zonale Mittel. Abb. 3.28 zeigt das 10 Jahresmittel der arktischen PSC-Wahrscheinlichkeiten für den Februar als Funktion der Länge. Die starke Ausprägung der zonalen Wellenzahl eins ist in den PSC-Sichtungen und den Temperaturen klar zu erkennen, mit den kältesten Temperaturen und den höchsten PSC-Wahrscheinlichkeiten zwischen 90° W und 90° O.

Das Modell zeigt in Abb. 3.29 ebenfalls eine starke Ausprägung der zonalen Wellenzahl eins in PSC-Wahrscheinlichkeiten und Temperatur, mit den kältesten Temperaturen und höchsten PSC-Wahrscheinlichkeiten zwischen 90° W und 90° O. Klar erkennbar ist aber auch die drastische Temperaturdifferenz in diesem Bereich im Vergleich zu den Beobachtungen und die damit einher gehenden stark überhöhten PSC-Wahrscheinlichkeiten.

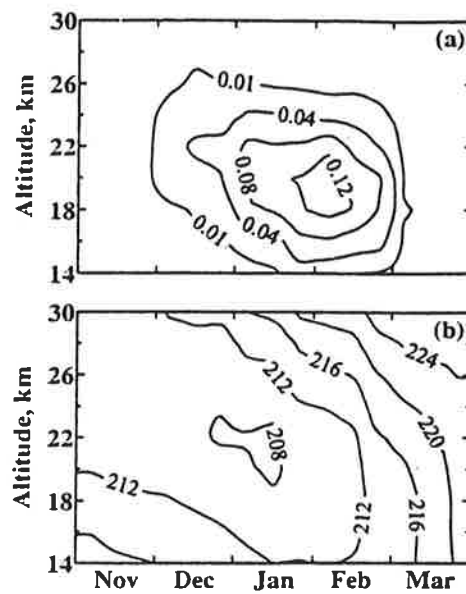


Abbildung 3.24: Zeitreihen der zonal gemittelten Wahrscheinlichkeiten im 10-Jahresmittel für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments (a) und der gemittelten Temperaturen aller SAM-II-Meßpunkte (b) der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in der Arktis, aus [Poole und Pitts, 1994].

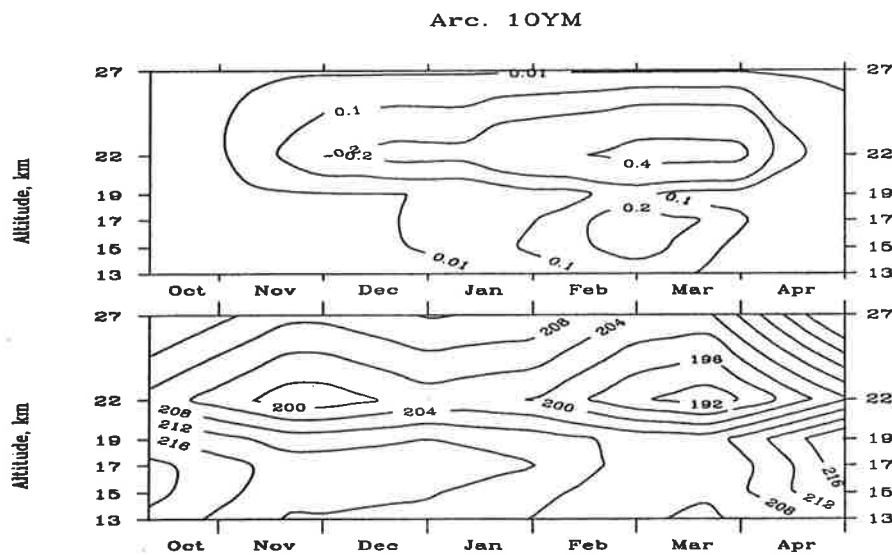


Abbildung 3.25: Modellierter zonal gemittelte Wahrscheinlichkeiten von PSC-Ereignissen und Temperaturen in der Arktis im 10-Jahresmittel.

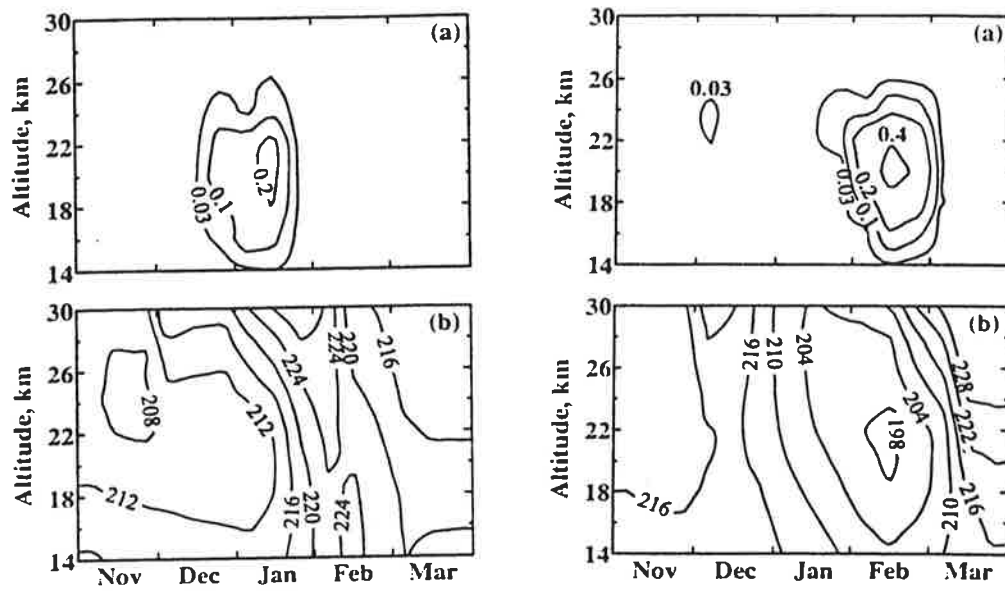


Abbildung 3.26: Zeitreihen der zonal gemittelten Wahrscheinlichkeiten für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments (a) und der gemittelten Temperaturen aller SAM-II-Meßpunkte (b) (NOAA) in der Arktis für verschiedene Winter, aus [Poole und Pitts, 1994]. Die linke Seite zeigt den Winter 1986-1987, rechts der Winter 1987-1988.

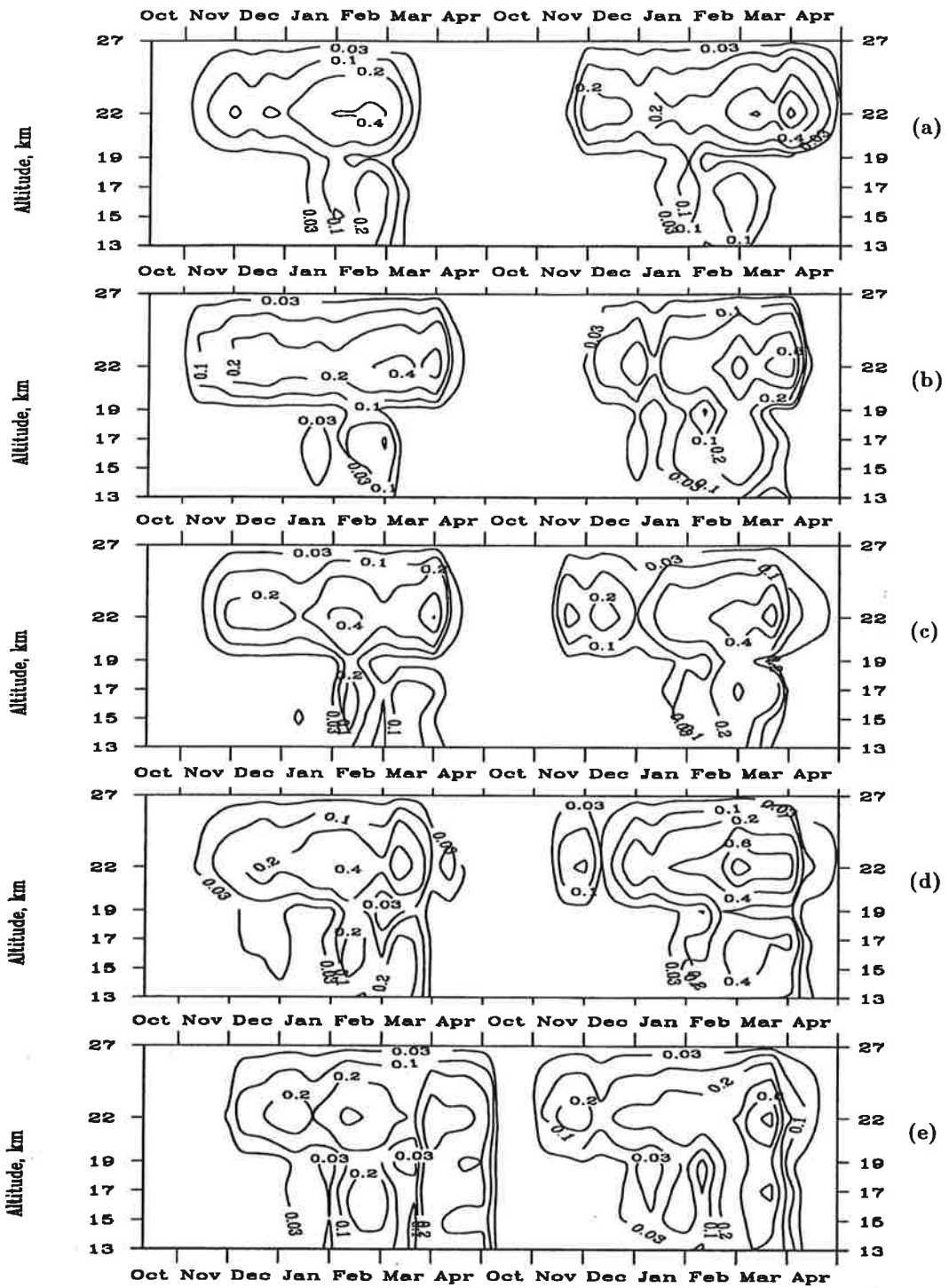


Abbildung 3.27: Zeitreihe modellierter zonal gemittelter Wahrscheinlichkeiten von PSC-Ereignissen in der Arktis der Modelljahre (a): 5,6; (b): 7,8; (c): 9,10; (d): 11,13 ; (e): 14,15.

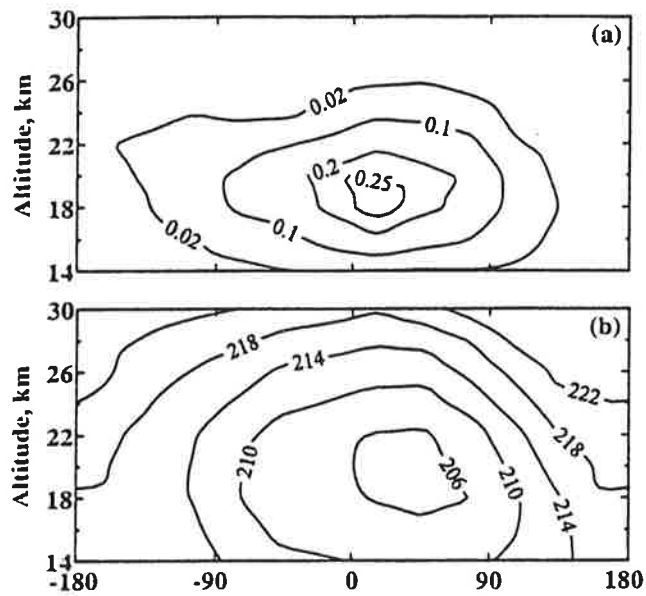


Abbildung 3.28: Longitudinale Wahrscheinlichkeiten für PSC-Sichtungen des SAM-II-Instruments (a) und der gemittelten Temperaturen aller SAM-II-Meßpunkte (b) (NOAA) im 10-Jahresmittel für den arktischen Februar, [Poole und Pitts, 1994].

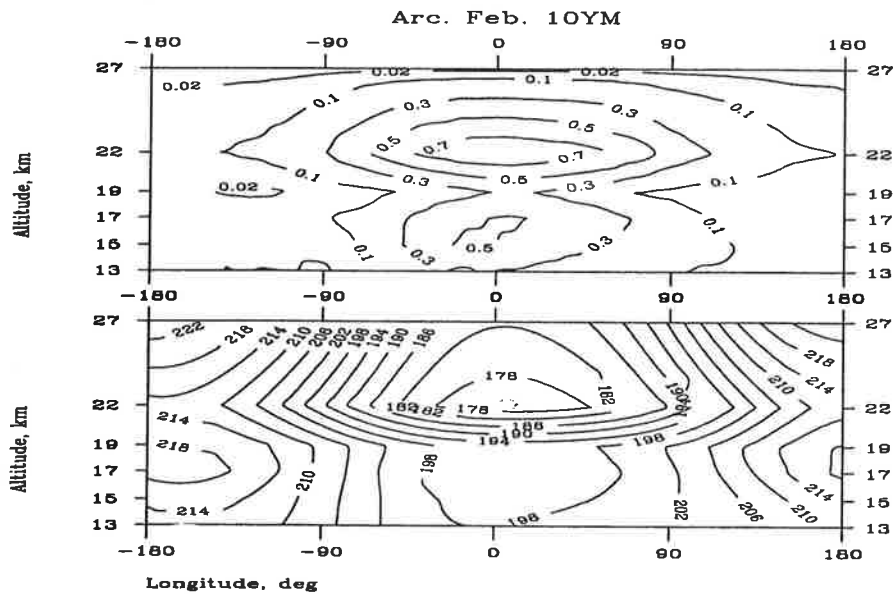


Abbildung 3.29: Modellerte longitudinale Wahrscheinlichkeiten von PSC-Ereignissen (oben) und Temperaturen (unten) im 10-Jahresmittel für den arktischen Februar.

3.4.4 PSC (Typ I)-Bedeckungsgrade der Nordhemisphäre im Modell und den Beobachtungen

[Pawson et al., 1995] versuchen das PSC-Bildungspotential der Nordhemisphäre zu bestimmen. Dieses definieren sie als den Flächenprozentsatz der Nordhemisphäre, dessen synoptische Temperaturen kalt genug sind, um PSC-Bildung zu erlauben. Sie nutzen zwei Datensätze analysierter Radiosondenbeobachtungen [Naujokat und Labitzke, 1993; Pawson et al., 1993] kontinuierlicher Aufzeichnungen täglicher Temperaturen in 30 und 50 hPa. Diese erstrecken sich zum einen über 29 Winter, beginnend mit Juli 1965 auf einem $10^\circ \times 10^\circ$ Gitter. Der zweite Datensatz umfaßt 18 Winter auf einem $5^\circ \times 5^\circ$, beginnend im Jahr 1975.

Die Bildungstemperaturen für NAT, auf die sich der Vergleich in diesem Kapitel beschränkt, wird von [Pawson et al., 1995] Satellitenbeobachtungen [Poole und Pitts, 1994] entnommen. Die SAM-II-Messungen in der arktischen Stratosphäre zeigen in 50 hPa bei 195 K und in 30 hPa bei 192 K 50% PSC (Typ I)-Sichtungswahrscheinlichkeit. [Pawson et al., 1995] definieren nun das synoptische NAT-Bildungspotential der winterlichen nördlichen Stratosphäre als den Prozentsatz der Fläche der Nordhemisphäre, dessen Temperatur in 50 hPa (30 hPa) unter 195 K (192 K) liegt.

Die Abbildungen 3.30, 3.31 und 3.32 zeigen die Zeitreihen der NAT-Bedeckungsgrade im langjährigen Mittel aus Beobachtungen in 30 und 50 hPa, sowie im zehnjährigen Modellmittel für 30, 50 und 70 hPa.

Die Unterschiede in 30 hPa zwischen Modell und Beobachtungen sind ein Spiegel der viel zu niedrigen Modelltemperaturen in diesem Höhenbereich. Die ebenfalls sehr niedrigen H_2O - und HNO_3 -Mischungsverhältnisse des Modells kompensieren diesen 'cold bias' nur zum Teil. Sowohl die Maximalwerte der Bedeckungsgrade, etwa 1.5% Mitte Januar in den Beobachtungen im Vergleich zu 6% Mitte Januar im Modell, als auch der zeitliche Verlauf, der sich im Modell von Novemberanfang bis Ende April erstreckt, die Beobachtungen zeigen potentielle PSC-Aktivität von Ende November bis Anfang März, werden vom Modell stark überschätzt.

Das Modell mit seinem zu zonalen und zu kalten Nordpolarwirbel ist in 30 hPa nicht in der Lage, die langjährigen Beobachtungen zu repräsentieren. Es ist in diesem Höhenbereich eher typisch für Winter, wie sie in den Jahren 1988/89 und 1989/90 zu beobachten waren. Besonders im sehr kalten Winter 1989/90 sind in 30 hPa von Mitte Dezember bis Anfang Februar PSC-Bedeckungsgrade der Nordhemisphäre von 4% (und höher) typisch [Pawson et al., 1995].

Wegen des größeren Partialdampfdrucks von Wasser in 50 hPa, etwa gleiche Volumenmischungsverhältnisse für H_2O und HNO_3 in 30 und 50 hPa vorausgesetzt, reichen nach Gleichung 2.9 höhere Temperaturen zur NAT-Bildung aus. Dies führt zu größerem PSC-Bildungspotential, wie aus Abb. 3.31 zu entnehmen. Der Prozentsatz der Nordhemisphäre auf dem potentiell NAT existieren kann, erreicht Mitte Januar 2 – 2.5%. Die Dauer der PSC-Periode ist in 50 hPa nur geringfügig länger als in 30 hPa. Sie erstreckt sich bis in die zweite Märzhälfte. Das langjährige Modellmittel der NAT-Bedeckungsgrade, Abb. 3.32, ist in 50 hPa viel realistischer. Dies betrifft sowohl die Maximalwerte, 1.5% Mitte Januar, als auch den Zeitraum von Ende November bis Anfang April. Der Grund liegt in dem relativ geringen 'cold bias' der Temperaturen in diesem Niveau. Dies führt in Kombination mit zu geringem H_2O - und HNO_3 -Werten des Modells sogar zur Unterschätzung der NAT-Bildung in 50 hPa.

Die größere Temperaturabweichung im Vergleich zu den Beobachtungen lassen das Modell in 70 hPa wiederum höhere NAT-Bedeckungsgrade als in 50 hPa ausrechnen, besonders in der zweiten Winterhälfte.

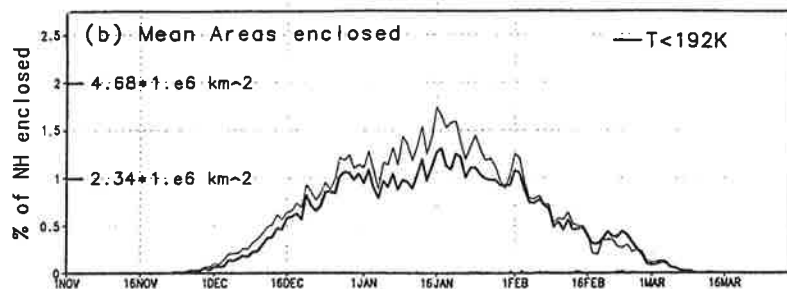


Abbildung 3.30: Zeitreihe des Flächenprozensatzes der Nordhemisphäre mit Temperaturen unterhalb 192 K in 30 hPa aus [Pawson et al., 1995] vom 1. November bis zum 31. März. Die dünnen (dicken) Linien beschreiben Mittel über 18 (29) Jahre berechnet auf einem $5^\circ \times 5^\circ$ ($10^\circ \times 10^\circ$) Gitter.

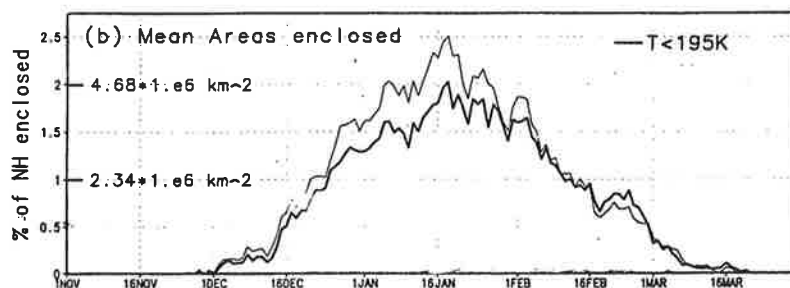


Abbildung 3.31: Zeitreihe des Flächenprozensatzes der Nordhemisphäre mit Temperaturen unterhalb 195 K in 50 hPa aus [Pawson et al., 1995] vom 1. November bis zum 31. März. Die dünnen (dicken) Linien beschreiben Mittel über 18 (29) Jahre berechnet auf einem $5^\circ \times 5^\circ$ ($10^\circ \times 10^\circ$) Gitter.

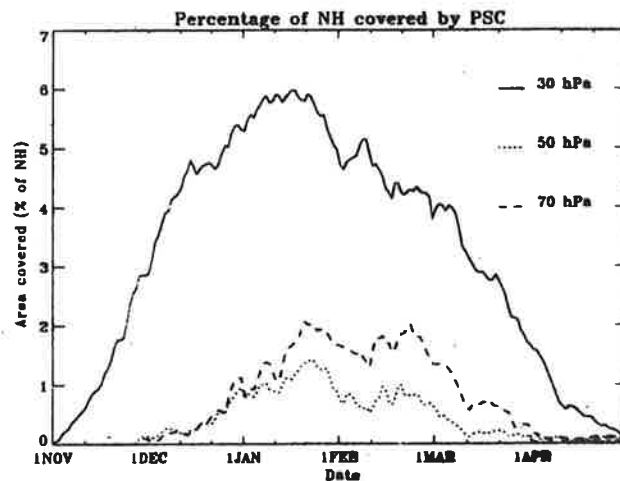


Abbildung 3.32: Zeitreihen der modellierten Flächenprozensatzes der Nordhemisphäre mit PSC (Typ I)-Aktivität in 30, 50 und 70 hPa vom 1. November bis zum 30. April, gemittelt über 10 Jahre.

Kapitel 4

Ozonabbau und Chlorchemie in der polaren Stratosphäre

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Untersuchung der Frage, wie weit das Modell in der Lage ist, die dynamischen und chemischen stratosphärischen Prozesse in hohe Breiten zu simulieren, die generell für anormal niedrige Ozonkonzentrationen verantwortlich sind. Dazu werden Messungen des Satelliteninstruments HALOE aus dem Jahre 1995 herangezogen. Bei diesen Vergleichen sollte man sich aber immer vor Augen halten, daß das Modell ein GCM mit Chemie ist. Es wird also prinzipiell nicht genau eine beobachtete spezifische meteorologische Situation reproduzieren können. Es geht vielmehr darum zu zeigen, ob das Modell gewisse charakteristische Phänomene in den Beobachtungen reproduzieren kann.

4.1 Resultate und Beobachtungen in der Arktis

Aus den Modelljahren 5-15 wurde der März des Jahres 10 ausgewählt für den Vergleich mit den HALOE-Beobachtungen zwischen dem 20. und 31. März. Der März des Jahres 10 bietet sich zum Vergleich an, da die dynamische Situation des Modells zu diesem Zeitpunkt den Beobachtungen ähnelt. Der Polarwirbel im März 1995 weist eine Längsstreckung auf und ist zu niederen Breiten hin verschoben (über Sibirien). Weiterhin ist der Winter 1994-1995 sehr kalt, mit starker PSC-Aktivität bis in den März hinein.

4.1.1 Spurenstofftransport im polaren Wirbel

Abbildung 4.1 zeigt auf der rechten Seite Ozonmessungen (in ppmv) des HALOE-Instruments in 30, 50, 70 hPa der Nordhemisphäre akkumuliert über den Zeitraum vom 20. bis zum 31. März 1995. Die hohen Breiten werden zu Beginn des Beobachtungszeitraums gemessen, die niederen Breiten gegen Ende. Die linke Seite zeigt die entsprechenden Modelldaten für den 25. März des 10. Modelljahres. Der Bereich mit niedrigem Ozon repräsentiert den Polarwirbel im Modell. Es ist gut zu erkennen, daß er zu diesem Zeitpunkt eine Längsstreckung aufweist und vom Pol weg zu niederen Breiten hin verschoben ist. Die Analysen von [Naujokat et al., 1995] zeigen, daß nach einer ausgeprägten Stratosphärenenerwärmung ¹ im

¹Stratosphärenenerwärmung (minor warming): Umkehrung des stratosphärischen meridionalen Temperaturgradienten in hohen Breiten, verbunden mit einer Abschwächung der mittleren zonalen Winde.

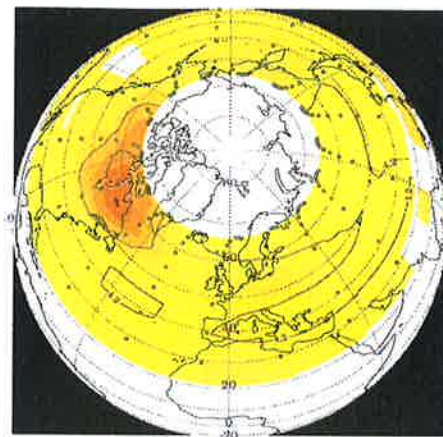
Februar wiederum tiefe Temperaturen im Polarwirbel in 30 und 50 hPa zu beobachten waren, die in der ersten Märzhälfte PSC-Bildung zuließen. HALOE zeigt in Abb. 4.1 im Polarwirbel zwischen 45°O und 135°O und zwischen 70°N und 50°N niedrige Ozonmischungsverhältnisse, die ihre Ursache in chemischer Ozonzerstörung haben. Das Modell zeigt in hohen Breiten ein ähnliches Ozonmuster mit einer ausgeprägten zonalen Wellenzahl 1 wie die HALOE-Beobachtungen. Ein Gebiet mit niedrigem Ozon im Polarwirbel ist umgeben von hohen Ozonwerten. Der Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen zeigt aber auch, daß das Modell die absoluten Ozonmischungsverhältnisse überschätzt. Das läßt sich mit der unterschiedlichen Vorgeschichte in Modell und Beobachtungen erklären. Im Februar des Modelljahres 10 war der Modellwirbel stabil und kalt, im Gegensatz zum Februar 1995 mit seiner Stratosphärenerwärmung und entsprechender Abschwächung des Polarwirbels. Transport ozonarmer Luft aus niederen Breiten nach Norden konnte im Modell nicht stattfinden.

Ein Vergleich der Methanaten zeigt offensichtliche Unterschiede zwischen beobachteter und modellierter Dynamik des Polarwirbels, Abbildung 4.2. Die HALOE-Messungen (linke Seite) zeigen einen Abwärtstransport von Luftmassen im Polarwirbel. Luft, die ein diabatisches Absinken im Polarwirbel erfahren hat, ist durch niedrige Methanwerte gekennzeichnet, da Methan mit zunehmender Höhe in der Stratosphäre abgebaut wird. Somit ist der Spurenstoff Methan mit seiner großen photochemischen Lebensdauer (> 30 Jahre in der unteren Stratosphäre, Monate im Stratopausenbereich) gut geeignet, Transportvorgänge und chemische Prozesse zu unterscheiden. Ohne chemischen Ozonabbau müßten die Ozonmischungsverhältnisse im Polarwirbel in der unteren Stratosphäre nämlich genau das gegenteilige Verhalten zum Methan zeigen, im Falle von Absinken der Luftmassen eine Erhöhung. Denn die Vertikalprofile der stratosphärischen Ozonmischungsverhältnisse haben in mittleren und hohen Breiten ihr Maximum bei 4-5 hPa, Abb. 3.6. Das Modellmethan zeigt in Abb. 4.2 (rechte Seite) durch erhöhte Mischungsverhältnisse einen mittleren Aufwärtstransport im Polarwirbel des Modells an. Außerhalb des Wirbels ist eher eine Tendenz zum Absinken auszumachen. Das modellierte Ozonminimum im Polarwirbel ist deswegen nur zum Teil auf chemischen Ozonabbau zurückzuführen, zum anderen Teil hat es seine Ursache im unrealistischen mittleren Aufwärtstransport von ozonarmen Luftmassen im Modell.

Worin sind nun die Gründe für die Probleme im vertikalen Modelltransport zu vermuten? Hier ist in erster Linie die mangelnde vertikale Ausdehnung des Modells zu nennen. Der Abwärtstransport von Luftmassen im Polarwirbel aus der oberen Stratosphäre und sogar der unteren Mesosphäre kann von einem Modell, dessen oberstes Modellniveau bei 10 hPa liegt, nicht erfaßt werden. Erste Analysen der neuen stratosphärischen Version ECHAM4L39 deuten an, daß der Transport von Luftmassen im Polarwirbel dieses Modells im Mittel abwärts gerichtet ist (Manzini, pers. Mitt.)

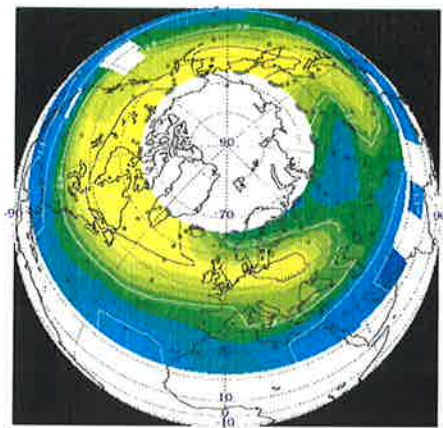
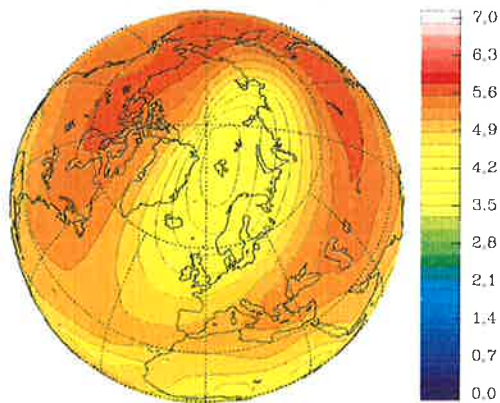
Streng genommen befindet sich etwa die Hälfte der vom Modell repräsentierten Stratosphäre (die obersten 3 Modellniveaus) in den Dämpfungsschichten des Modells. Ein zusätzlicher Diffusionsoperator glättet hier die zonalen Winde, um eine Verletzung des Courant-Friedrichs-Lewy Kriteriums im Bereich der hohen Windgeschwindigkeiten im Polar-Night-Jet zu verhindern (M. Ponater, persönliche Mitteilung). Ob sich dies über die Windgleichung ebenfalls auf den vertikalen Transport auswirkt, ist noch nicht untersucht worden.

Große Stratosphärenerwärmung (major warming): Zusätzlich, Umstellung der Zirkulation von West- auf Ostwinde in 10 hPa und darunter.



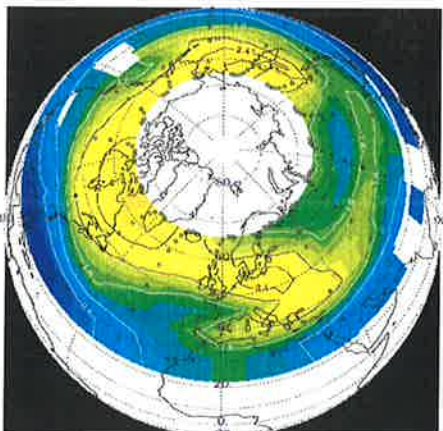
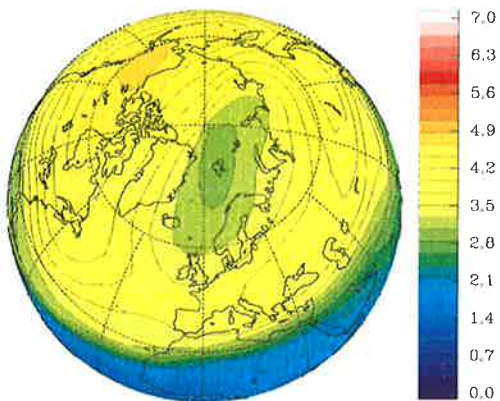
HALOE O₃ 30.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995

MODEL O3 [ppmv] 30hPa 25. Mar year 10



HALOE O₃ 50.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995

MODEL O3 [ppmv] 50hPa 25. Mar year 10



HALOE O₃ 70.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995

MODEL O3 [ppmv] 70hPa 25. Mar year 10

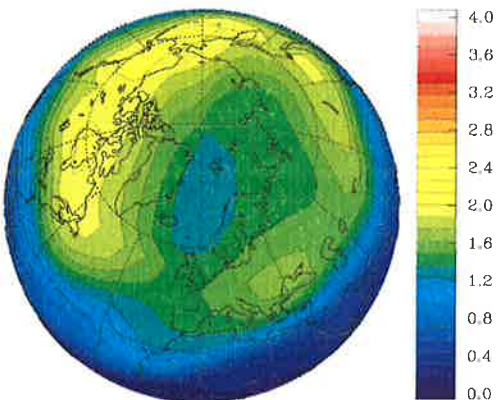
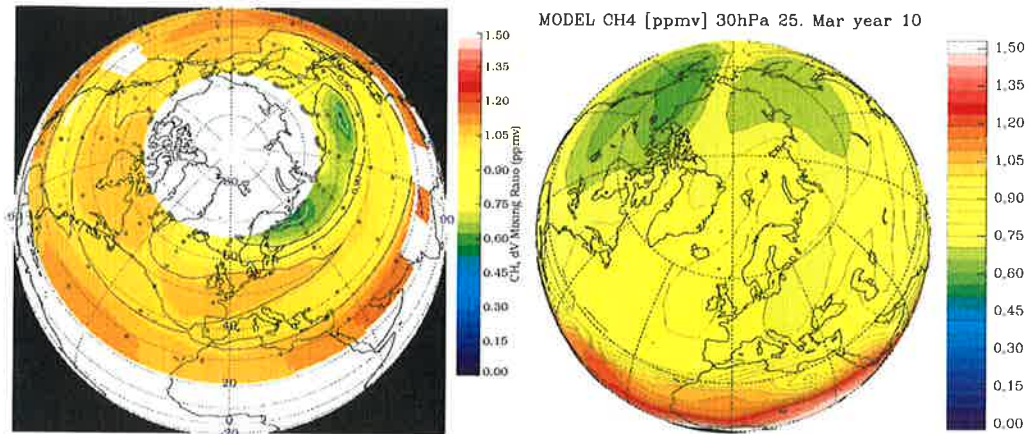
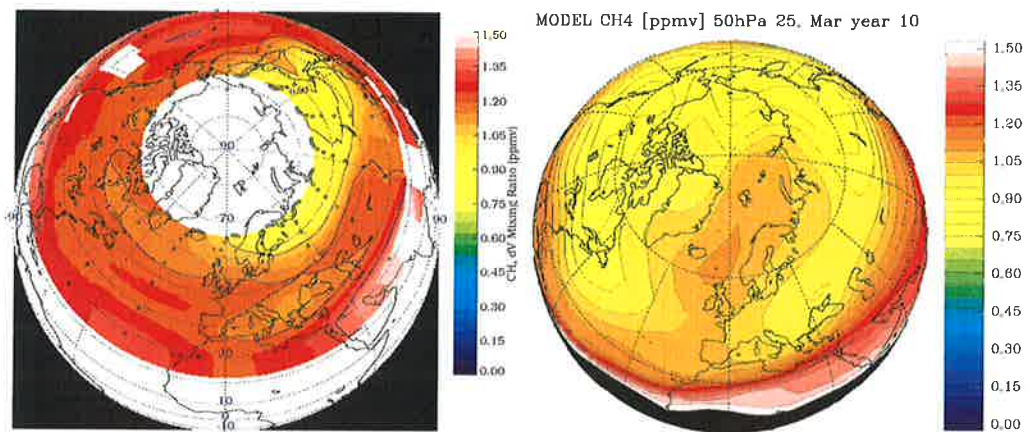


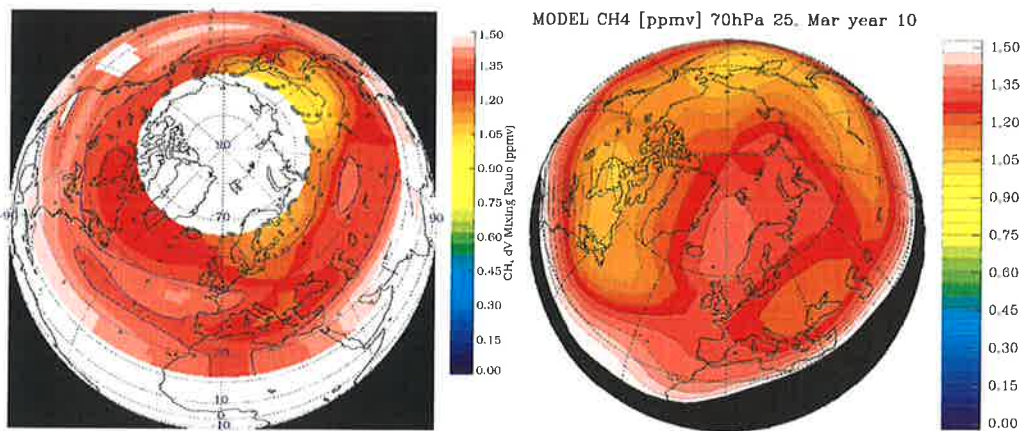
Abbildung 4.1: Linke Seite: HALOE-Ozonmessungen (in ppmv) in 30, 50 und 70 hPa akkumuliert über den Zeitraum vom 20. März bis zum 31. März. Die hohen Breiten werden zu Beginn des Beobachtungszeitraums gemessen, die niederen Breiten am Ende. Rechte Seite: Modellozon (in ppmv) für den 25. März des 10. Modelljahres.



HALOE CH₄ dV 30.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995



HALOE CH₄ dV 50.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995



HALOE CH₄ dV 70.00 mb Surface Cross Section, Sunrise on 20-MAR to 31-MAR-1995

Abbildung 4.2: Linke Seite: HALOE-Methanmessungen (in ppmv) in 30, 50 und 70 hPa akkumuliert über den Zeitraum vom 20. März bis zum 31. März. Die hohen Breiten werden zu Beginn des Beobachtungszeitraums gemessen, die niederen Breiten am Ende. Rechte Seite: Modellmethan (in ppmv) für den 25. März des 10. Modelljahres.

4.1.2 Chloraktivierung und Deaktivierung

Wenn man von den dynamischen Modelldefiziten in der Stratosphäre in hohen Breiten absieht, ist das gekoppelte Chemie-Zirkulationsmodell gleichwohl in der Lage, wichtige Aspekte der Chemie der winterlichen polaren Stratosphäre zu simulieren.

Im Polarwirbel ist eine starke Chloraktivierung zu erkennen, wie Abbildung 4.3 zeigt. Am 20. März findet man in 30 hPa maximale ClO_x Volumenmischungsverhältnisse von 1.6 ppbv im Wirbelzentrum. Die zugehörige Verteilung von ClONO_2 zeigt für den gleichen Tag an diesem Punkt einen Maximalwert von 0.6 ppbv. Hohe ClONO_2 -Werte finden sich wiederum am Rand des Polarwirbels. Dieses Phänomen eines "Chlornitratkragens" stimmt gut mit den Beobachtungen von [Blom et al., 1995] im Winter 1992/93 überein. Diese Messungen zeigen Ende Januar 1993 hohe ClONO_2 -Säulen am Wirbelrand und niedrige ClONO_2 -Säulen im Wirbelinneren. Zehn Tage später, am 30. März, hat sich ClO_x im Modell in ClONO_2 umgewandelt, und das Potential für chlorbedingte chemische Ozonerstörung ist verschwunden.

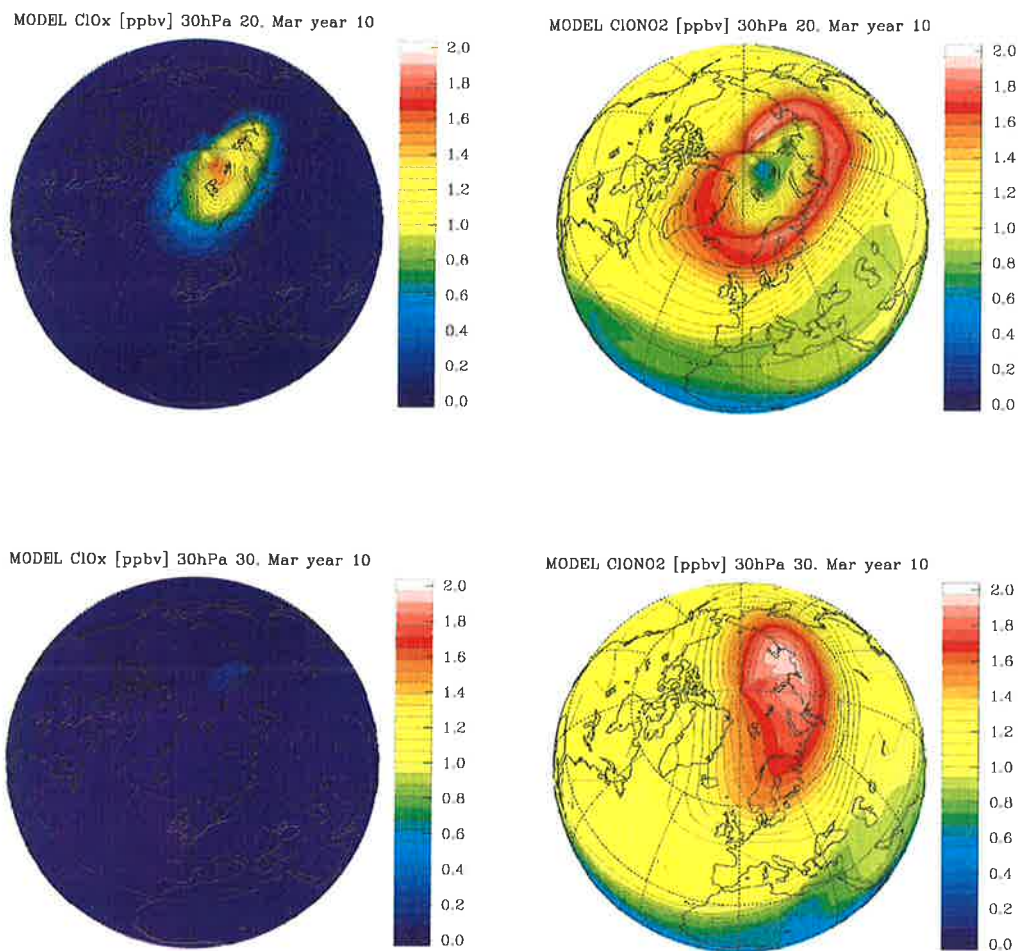


Abbildung 4.3: Chloraktivierung und Deaktivierung Ende März des Modelljahres 10. Linke Seite: ClO_x (in ppbv) am 20. März in 30 hPa. ClO_x (in ppbv) am 30. März in 30 hPa. Rechte Seite: ClONO_2 (in ppbv) am 20. März in 30 hPa. ClONO_2 (in ppbv) am 30. März in 30 hPa.

4.1.3 Ozonabbau im Nordpolarwirbel

Eine Abschätzung für den Anteil der Chemie an der O_3 -Reduzierung in Modell und Beobachtungen ermöglichen Längen-Druck-Schnitte von Ozon und Methan.

Abbildung 4.4 zeigt für den 21. März 1995 bei $66^\circ N$ die Längen-Druck-Schnitte von O_3 , CH_4 und HCl , wie sie von HALOE gemessen wurden. Die CIOX-Werte sind indirekt aus HALOE-Messungen von HF und einer mit dem Mainzer 2D-Modell modellierten Korrelation zwischen HF und CIOX berechnet, [Groß, 1996]. Die Bereiche in denen HALOE an diesem Tag Luftmassen des Polarwirbels sieht, sind an den niedrigen Methanwerten deutlich zu erkennen, die ihre Ursache in der Abwärtsbewegung von Luftmassen im Polarwirbel haben. Sie liegen zwischen $30^\circ W$ und $60^\circ O$ und zwischen $120^\circ O$ und $180^\circ W$, besonders im Höhenbereich zwischen 10 und 100 hPa. Deutlich erkennbar sind im gleichen Gebiet stark erhöhte CIOX-Werte. In Höhen von 30 bis 80 hPa werden Werte bis 2.5 ppbv gemessen. HCl ist scheinbar nur in Höhen unterhalb von 40 hPa gegenüber den Mischungsverhältnissen außerhalb des Wirbels erniedrigt. Aber dies ist auch darüber der Fall, wie ein Blick auf die Methanwerte zwischen 10 und 40 hPa zeigt. Die Methanwerte zwischen 10 und 40 hPa von 0.4-0.6 ppmv im Polarwirbel zeigen an, daß hier Luft aus 2-4 hPa abgesunken ist, die typischerweise HCl -Volumenmischungsverhältnisse von 2.5 ppbv enthält. Somit zeigen HCl -Messungen unter 2.5 ppbv im Bereich 10-40hPa im Polarwirbel auch hier Chloraktivierung an.

Der chemisch bedingte Ozonabbau kann abgeschätzt werden, wenn man Isolinien gleichen Methans betrachtet. Eine solche Abschätzung kann vorgenommen werden unter der Annahme, daß während des Winters das Verhältnis von Methan und Ozon außerhalb des Polarwirbels konstant bleibt. In 30 hPa werden im Polarwirbel von HALOE 3-4ppmv Ozon beobachtet und an gleicher Stelle Methanmischungsverhältnisse von 0.3-0.6 ppmv. Außerhalb des Wirbels findet man diese CH_4 -Werte in Höhen von 2-6 hPa, mit typischen Ozonwerten von 5-6 ppmv. Somit läßt sich eine chemisch bedingte Ozonzerstörung von bis zu 50% in 30 hPa im Polarwirbel abschätzen. Ähnliche Überlegungen ergeben für die 50 hPa und 70 hPa Niveaus im Polarwirbel einen chemischen Ozonabbau von 50-70%. Berücksichtigt man die Tatsache, daß im Frühwinter bei der Bildung des Polarwirbels weniger Ozon innerhalb als außerhalb des Wirbels vorhanden ist, so stellen die obigen Schätzungen eine obere Grenze da. Eine detaillierte Untersuchung von Methan-Ozonkorrelationen und CH_4 - HCl -Korrelationen findet sich in [Müller et al., 1996].

Abbildung 4.5 zeigt für den 20. März des 10. Modelljahres bei $69^\circ N$ die Längen-Druck-Schnitte von O_3 , CH_4 , HCl und CIOX als Maß für das aktivierte Chlor. Die Aktivierung von Chlor im Bereich des Modellwirbels, $45^\circ W$ bis $170^\circ O$, ist klar zu erkennen. Besonders in 30 hPa werden mit CIOX-Mischungsverhältnissen von mehr als 2ppbv durchaus Werte erreicht, die den HALOE-Messungen entsprechen. Unterhalb von 30 hPa liegen die modellierten CIOX-Werte im Wirbel deutlich unter den Beobachtungen. Dies ist die Konsequenz aus der mittleren Aufwärtsbewegung im Modellwirbel, welche die Chlorbilanz verfälscht.

HCl ist im Modellwirbel fast vollständig aktiviert und wird in der nordpolaren Stratosphäre auch nur sehr langsam rückgebildet, siehe Kapitel 4.3.

Der chemisch verursachte Ozonabbau im Vergleich zur dynamischen Ozonreduktion kann wieder über den Vergleich von O_3 innerhalb und außerhalb des Wirbels auf Linien gleichen Methans abgeschätzt werden. In 30 hPa, 0.8 ppmv Methanlinie ergibt sich eine chemisch bedingte Ozonreduzierung von 20% und in 50 hPa, 1.1 ppmv Methan von 12 %, sowie in 70 hPa, 1.4 ppmv Methan von 15%. Berücksichtigt man die Modellschwächen im Vertikaltransport im Polarwirbel, das anorganische Gesamtchlor ist zu niedrig, und berücksichtigt man weiterhin, daß die Bromchemie vernachlässigt wurde, sind die Modellresultate zumindest qualitativ in Übereinstimmung mit den HALOE-Beobachtungen.

In der Dissertation von [Grewe, 1996], der ebenfalls das in dieser Arbeit besprochene Klima-Chemiemodell zu Grunde liegt, wird das Flächenmittel des Ozonverlusts im Nordpolarwirbel für zwei unterschiedliche Wintersituationen in 50 hPa bestimmt. In einem stabilen Modellwinter mit kaltem zirkumpolaren Wirbel liegt der durch heterogene Chemie (Chloraktivierung auf PSC) bedingte Ozonverlust bei 8%. Dies ist die für das Modell typische Situation.

In der 14-jährigen Modellsimulation von [Grewe, 1996]² trat aber auch eine labile Wintersituation auf, die eher einem mittleren realen stratosphärischen Winter entspricht. Dieser Modellwinter ist gekennzeichnet durch eine starke Chloraktivierung im Januar, die zu einem Ozonabbau führt, da der Wirbel gleichzeitig vom Pol weg Richtung Eurasien verschoben wird. Eine kleine Stratosphärenenerwärmung im Februar, die eine Deaktivierung des Chlors zur Folge hat, beendet den heterogen-chemisch bedingten Ozonabbau. Insofern ist dieser Modellwinter vergleichbar mit dem Winter 1991/92, in dem es vor der ausgeprägten kleinen Stratosphärenenerwärmung im Januar ebenfalls eine starke Chloraktivierung gegeben hat [Chipperfield et al., 1994]. [Chipperfield et al., 1994] ermittelten in einer Höhe von ungefähr 50 hPa einen maximalen Ozonabbau innerhalb des Polarwirbels von etwa 5% für diesen Winter. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem von Grewe für den labilen Modellwinter gefundenen Wert des Flächenmittels des heterogen-chemisch bedingten Ozonverlusts im Nordpolarwirbel von 3.5%.

²Grewe verwendet zwar das in dieser Arbeit besprochene Klima-Chemiemodell, seine Rechnungen wurden aber auf einem anderen Computer und mit einer anderen Compiler-Version durchgeführt. Die Nicht-Linearität von ECHAM3 führt zu einer geänderten Meteorologie. Die langjährigen Modellmittel bleiben davon unberührt.

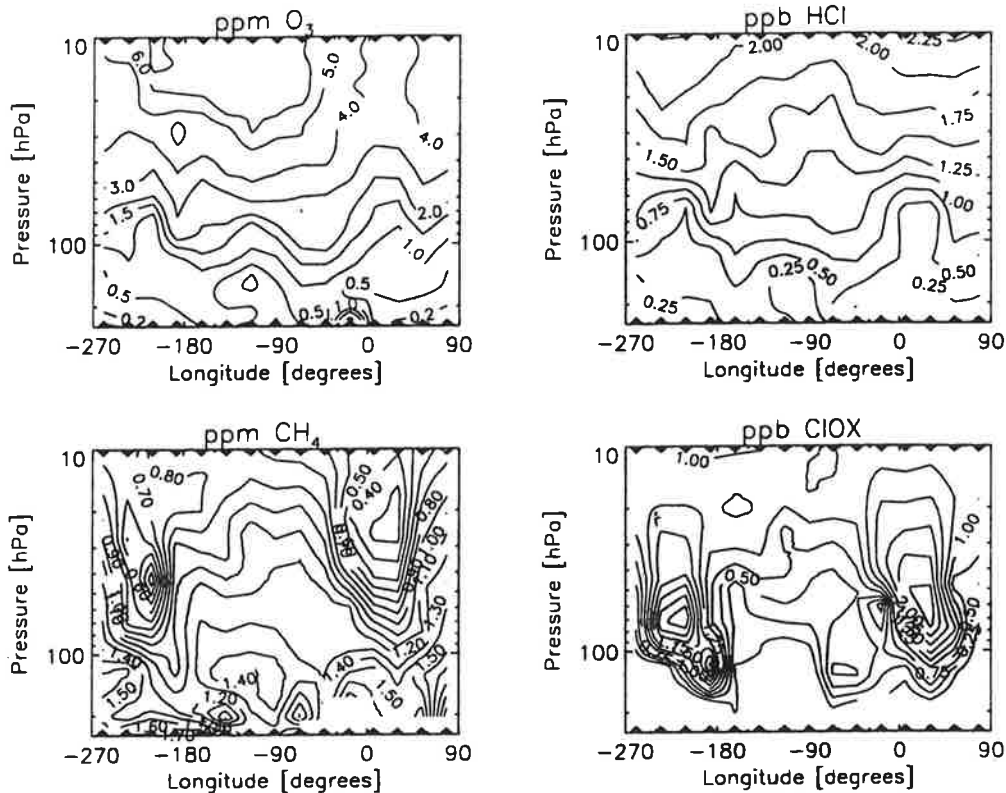


Abbildung 4.4: Längen-Druck-Schnitte von HALOE-Messungen für O₃ (in ppmv), CH₄ (in ppmv), HCl (in ppbv) und ClOX = ClO_x + ClONO₂ (in ppbv), 21. März 1995 für 66° N.

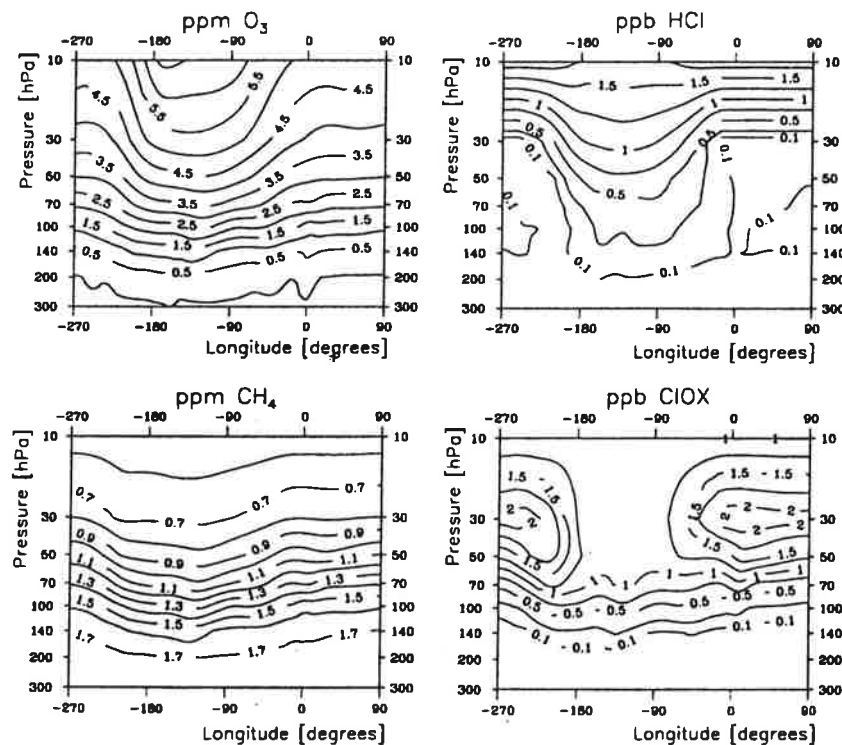


Abbildung 4.5: Längen-Druck-Schnitte des Modells für O₃ (in ppmv), CH₄ (in ppmv), HCl (in ppbv), und ClOX = HCl + ClO_x + ClONO₂ (in ppbv) am 20. März des 10. Modelljahres für 69° N.

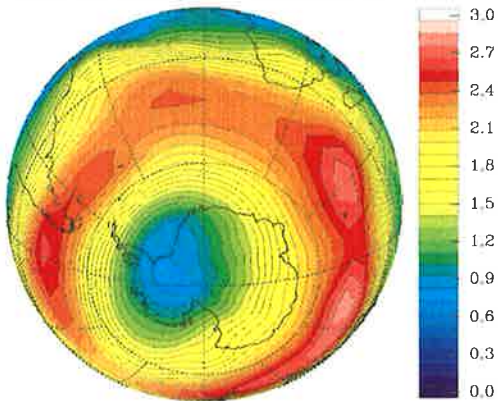
4.2 Resultate und Beobachtungen in der Antarktis

Wie schon bei der Diskussion der Ozonklimatologie ersichtlich, ist das Modell in der Lage, das antarktische Ozonloch zu simulieren. In Abbildung 4.6 ist die Zeitreihe der Ozonlochentwicklung für den Oktober des 13. Modelljahres in 70 hPa gezeigt, in dem das ausgeprägteste Ozonloch modelliert wird. Abbildung 4.6 verdeutlicht, daß sich die dynamische Situation des Polarwirbels im Oktober des Modelljahres 13 von der des März im Modelljahr 10 unterscheidet. Der antarktische Polarwirbel ist wesentlich polzentrierter. Es kann aber auch eine Situation auftreten, bei der das Kältezentrum vom Pol weg Richtung Südamerika verschoben ist, wie am 5. Oktober. Es ist offensichtlich, daß das Ozonloch Anfang Oktober, im Gegensatz zu den Beobachtungen, noch nicht voll entwickelt ist.

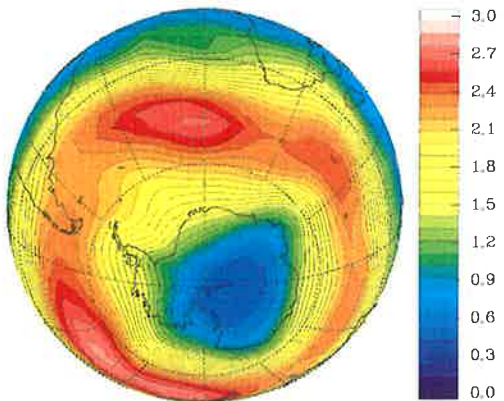
Der Südpolarwirbel des Modells weist die dynamischen Defizite im Vertikaltransport in stärkerem Maße auf als der Nordpolarwirbel. Das hat zur Konsequenz, daß das anorganische Chlor Cl_y ($= \text{HCl} + \text{ClONO}_2 + \text{ClO}_x$) in der unteren Stratosphäre im Modell unter Umständen bis auf ein Drittel der beobachteten Werte ($\approx 3 \text{ ppbv}$) reduziert ist. Somit sind die Ozonabbauraten im Modell stark unterschätzt. Das Modelljahr 13 mit ausgeprägten PSC-Ereignissen noch im Oktober, siehe Abb. 3.23 (d), hat deshalb auch das am stärksten entwickelte Ozonloch. Generell ist die Entwicklung des Modellozonlochs gegenüber den Beobachtungen um einen knappen Monat verzögert.

Abbildung 4.7 zeigt auf der linken Seite HALOE-Ozonmessungen in 30 und 70 hPa, die über den Zeitraum vom 23. September bis zum 4. Oktober 1995 akkumuliert wurden. Die niederen Breiten werden zu Beginn des Beobachtungszeitraumes gemessen, die antarktischen Breiten am Ende. Die rechte Seite von Abb. 4.7 zeigt die entsprechenden Ozonverteilungen des Modells für den 30. September, der Mitte des Beobachtungszeitraumes. Es ist offensichtlich, daß zu dieser Zeit das Modellozonloch noch nicht ausreichend entwickelt ist, selbst wenn man bedenkt, daß die hohen Breiten eher mit dem 5. Oktober in Abb. 4.6 verglichen werden müßten. Aber auch ein Vergleich der 70 hPa HALOE-Ozonmessungen mit den Modellwerten Ende Oktober in Abb. 4.6 zeigt, daß das Ozonloch auch in seiner Ausdehnung kleiner als in den Beobachtungen ist. Das liegt neben den zu niedrigen Cl_y -Konzentrationen auch an den zu hohen Temperaturen im antarktischen Polarwirbel von ECHAM, besonders in 50 hPa und darunter, wie oben schon diskutiert.

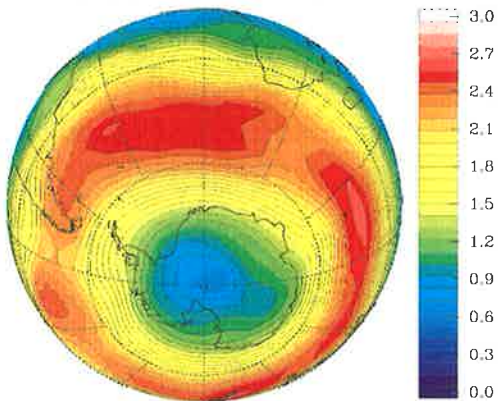
MODEL O3 [ppmv] 70hPa 05. Oct year 13



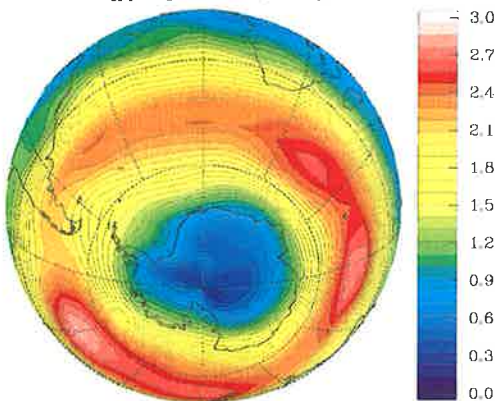
MODEL O3 [ppmv] 70hPa 20. Oct year 13



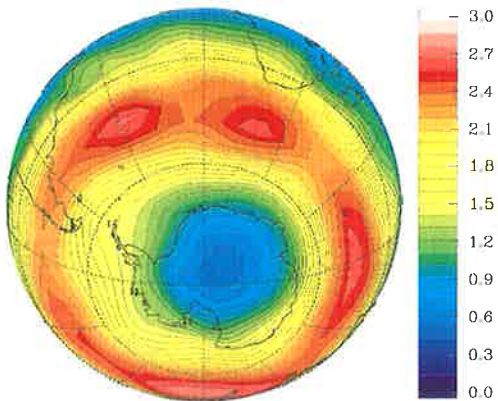
MODEL O3 [ppmv] 70hPa 10. Oct year 13



MODEL O3 [ppmv] 70hPa 25. Oct year 13



MODEL O3 [ppmv] 70hPa 15. Oct year 13



MODEL O3 [ppmv] 70hPa 30. Oct year 13

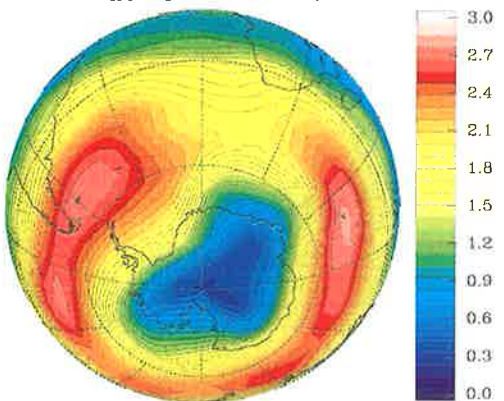
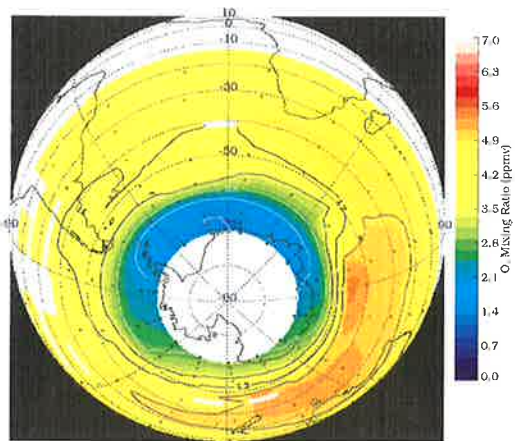
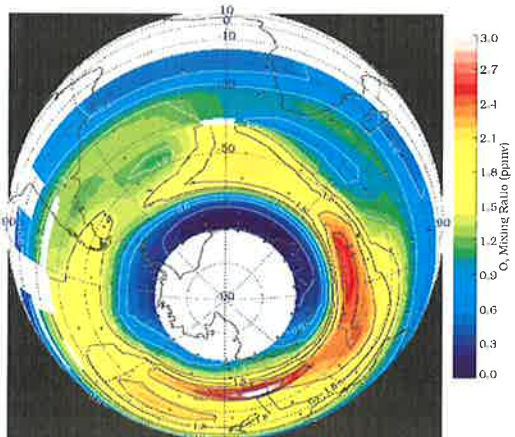
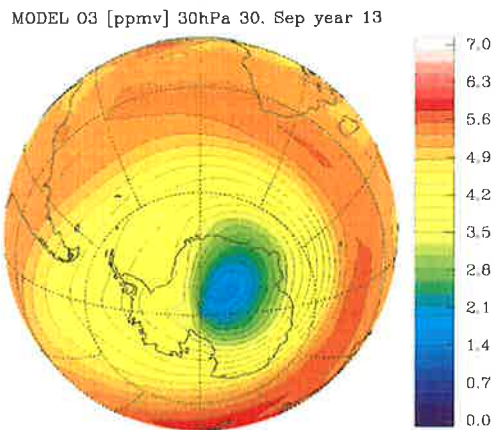


Abbildung 4.6: Zeitreihe der Ozonlochentwicklung für den Oktober des 13. Modelljahres. Ozon (in ppmv) vom 5. bis zum 30. Oktober in 70 hPa.



HALOE O₃ 30.00 mb Surface Cross Section, Sunset on 23-SEP to 04-OCT-1995



HALOE O₃ 70.00 mb Surface Cross Section, Sunset on 23-SEP to 04-OCT-1995

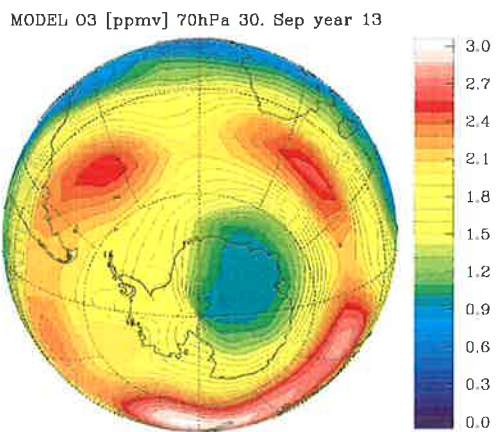


Abbildung 4.7: Linke Seite: HALOE Ozonmessungen (in ppmv) in 30 und 70 hPa akkumuliert über den Zeitraum vom 23. September bis zum 4. Oktober 1995. Die niederen Breiten werden zu Beginn des Beobachtungszeitraums gemessen, die antarktischen Breiten am Ende. Rechte Seite: Modellozon für den 30. September des 13. Modelljahres.

4.2.1 Ozonzerstörung infolge heterogener Chemie

Wie groß ist nun die durch heterogene Chloraktivierung bedingte chemische Ozonzerstörung im antarktischen Polarwirbel? Sind niedrige Ozonwerte wie in Abb. 4.6 nur auf die Modelldynamik mit fälschlichem Aufwärtstransport im Polarwirbel zurückzuführen?

Um die Ozonzerstörung infolge heterogener Chemie zu quantifizieren, wurde ein Modelljahr zum einen mit heterogener Chemie und zum anderen nur mit homogener Chemie integriert. Für die Rechnung nur mit homogener Chemie wurden die Reaktionen auf PSC abgeschaltet (siehe Tab.2.5). Außerdem wurde die Reaktion $R_{S1} : ClONO_2 + HCl \rightarrow HOCl + HNO_3$ ausgeschaltet, die eine Chloraktivierung auf Schwefelaerosolen beschreibt. Die Reaktion $R_{S1} : N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 \times HNO_3$ hingegen wurde beibehalten, da sie für das Verhältnis von HNO_3 zu NO_x in der Stratosphäre wichtig ist.

Da es aus technischen Gründen ¹ nicht möglich war, ein Jahr aus der bisher besprochenen 11-jährigen Simulation zu wiederholen, wurde die Rechnungen mit dem Jahr 16 fortgesetzt. Diese Rechnungen, eine zusätzliche Integration über 30 Modelljahre, dienten außerdem der Überprüfung der Langzeitstabilität des Modells. Aus diesem Datensatz wurde das Jahr 40 ausgewählt, dessen Ozonwerte im südpolaren Frühling repräsentativ für das Modellverhalten sind. Die Abbildung 4.8 zeigt auf der linken Seite das Ozon für den 20. Oktober des 40. Modelljahres in 30, 50 und 70 hPa. Die Lage des Polarwirbels ist an Hand der niedrigen Ozonmischungsverhältnisse gut auszumachen. Der Vergleich mit den Ozonkonzentrationen in 70 hPa des Jahres 13 mit Minimalwerten von 0.3ppmv Ende Oktober, siehe Abb.4.6, zeigt, daß die Ozonminima in 70 hPa im Jahr 40 mit 0.9ppmv dreimal so hoch liegen. Die Integration des Jahres 40 wurde nun mit rein homogener Chemie wiederholt (die Modelldynamik stimmt immer überein).

Die rechte Seite von Abb. 4.8 zeigt nun das prozentuale Verhältnis des Modellozons der Simulation mit heterogener Chemie zu einer Rechnung nur mit homogener Chemie. Der maximale Ozonabbau beträgt in den gezeigten Schichten immer etwa 30%. Der Bereich des Ozonabbaus stimmt im wesentlichen mit dem Polarwirbel überein. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, daß der durch heterogene Chemie bedingte relative Ozonabbau mit der Höhe abnimmt.

Der Grund liegt in der Druck- und Temperaturabhängigkeit des *CIO*-Dimer Zyklus (Zyklus Z_{S8} in Kapitel 2.2.2), der den Ozonabbau in der unteren Stratosphäre im Fall von heterogen aktiviertem Chlor im Polarfrühling dominiert. Die Ozonänderung durch diesen Zyklus läßt sich approximieren durch:

$$\frac{d[O_3]}{dt} \approx -2R_{C19}[ClO][ClO] \quad (4.1)$$

wobei *CIO* und Cl_2O_2 als im chemischen Gleichgewicht befindlich angenommen werden. Die Reaktionsrate wächst schnell mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck (siehe Tab. 2.1). Insbesondere die Druckabhängigkeit führt zu einer Zunahme der Ozonzerstörung im Modell mit abnehmender Höhe. Weiterhin ergibt sich aus der Gleichung 4.1 eine quadratische Abhängigkeit von der *CIO*-Konzentration. $[ClO]$ steigt in der unteren Stratosphäre mit der Höhe an. Dieser Gradient wird im Modell durch den falschen aufwärtsgerichteten Vertikaltransport noch verstärkt. Diese Zunahme des *CIO*-Mischungsverhältnisses kann aber die eben dargelegte Druckabhängigkeit nur zum Teil kompensieren.

¹Wegen eines Wechsels des Compilers und einer geänderten Version des Betriebssystems war es nicht möglich, die in dieser Arbeit vorgestellte Simulation nur mit homogener Chemie zu wiederholen. Die Nichtliniarität des Klimamodells führte schon nach kurzer Integrationszeit zu einer geänderten Meteorologie. Die langjährigen klimatologischen Modellmittel bleiben von diesem Effekt aber unberührt.

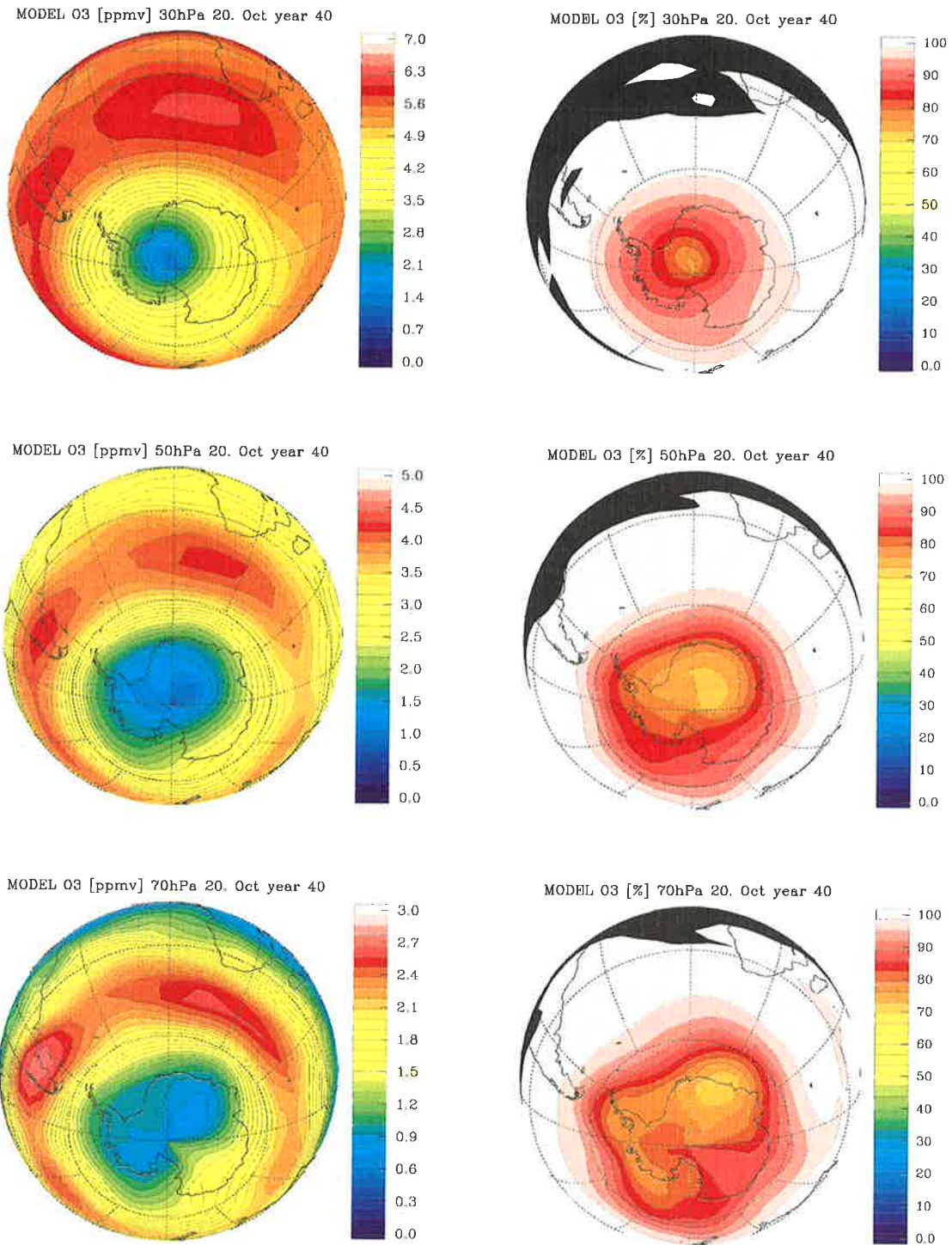


Abbildung 4.8: Linke Seite: Modellozon (in ppmv) für den 20. Oktober des 40. Modelljahres in 30, 50 und 70 hPa. Rechte Seite: Verhältnis des Modellozons in einer Simulation mit heterogener Chemie zu einer Rechnung nur mit homogener Chemie.

Die Modellchemie erfaßt in diesem Punkt trotz prinzipieller Schwächen qualitativ die Beobachtungen der vertikalen Verteilung der relativen chemischen Ozonzerstörung. Wie aus Abb.4.7 (linke Seite) zu entnehmen, zeigen die HALOE-Ozonmessungen vom Oktober 1995 einen fast vollständigen Ozonabbau in Teilen des antarktischen Polarwirbels in 70 hPa. In 30 hPa sind, vergleicht man die Ozonmischungsverhältnisse innerhalb und außerhalb des Wirbels, Ozonreduzierungen von typischerweise 50% zu beobachten.

Der heterogene Ozonabbau in der antarktischen Stratosphäre wird vom Modell stark unterschätzt. Satellitenbeobachtungen und Ozonsondenmessungen [Hofmann et al., 1997] zeigen, daß chemische Ozonzerstörung von 50% typisch ist im Höhenbereich von 15 - 20 km (100 - 40 hPa) und Ozonabbau von 80% und mehr keineswegs selten. Die dynamischen Modelldefizite führen besonders im Südpolarwirbel zu ClY-Mischungsverhältnissen ($ClO_x + ClONO_2 + HCl$) in der unteren Stratosphäre, die typischerweise bei $\approx 1\text{ppbv}$ liegen und damit bis zu zwei Dritteln unter den Beobachtungen ($\approx 3.2\text{ppbv}$). Bedenkt man die quadratische Abhängigkeit der Ozonzerstörung von ClO im Dimer-Zyklus, wird dessen Unterschätzung im Modell verständlich.

4.3 Rückbildung von HCl und $ClONO_2$ in beiden Hemisphären

Die Rückbildung der Chlorreservoirgase im Frühling im Polarwirbel wird in [Douglass et al., 1995] beschrieben. Anhand von UARS-Daten aus MLS, CLAES und HALOE-Messungen aus dem Jahr 1992 in ca. 50 hPa ist ein grundsätzlicher Unterschied im Wiederanstieg der HCl -Konzentrationen im polaren Frühling zwischen den Hemisphären nach Beendigung der PSC-Ereignisse gezeigt. Im antarktischen Wirbel ist ein rascher Anstieg der HCl -Konzentrationen zu beobachten. In weniger als 20 Tagen hat sich HCl von Null auf normale Werte regeneriert, Abb.4.9. Während HCl im polaren Frühling der Nordhemisphäre einen wesentlich schwächeren Gradienten zeigt, Abb.4.10. Um die Vergleichbarkeit zwischen beiden Hemisphären zu gewährleisten, wurden Messungen im arktischen Polarwirbel und am Rand des Südpolarwirbels verwendet, so daß die Unterschiede in der HNO_3 -Konzentration durch Denitrifizierung im Südpolarwirbel für die folgenden Betrachtungen keine Rolle spielen. Die in der zitierten Arbeit durchgeführten Modellrechnungen mit einem Box-Trajektorienmodell zeigen, daß die niedrigeren O_3 -Konzentrationen im südlichen Polarwirbel für die interhemisphärischen HCl -Unterschiede verantwortlich sind. Das Verhältnis Cl/ClO ist deswegen im Südpolarfrühling bis zu 30 mal größer, was zu schneller HCl -Bildung durch die Reaktion $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ führt. Weiterhin liegt die von HALOE gemessene NO -Konzentration im Südpolarfrühling deutlich über den Werten im arktischen Polarwirbel. Da beiden Datensätzen ähnliche HNO_3 -Werte zu Grunde liegen, muß auch hier die Ursache in den niedrigen O_3 -Konzentrationen im Südpolarwirbel liegen. Das Verhältnis NO/NO_x hängt stark von O_3 ab über die Reaktion $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$. Wird diese Reaktion reduziert, führt dies zu erhöhten NO -Konzentrationen und durch die Reaktion $ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$ zu verstärkter Cl -Produktion und damit zu vermehrter HCl -Bildung. Diese Reaktion dominiert in den Modellrechnungen die Cl -Produktion nach [Liu et al., 1992] in Verhältnissen, die sich nicht durch starke Denitrifizierung auszeichnen ($HNO_3 \geq 3\text{ ppbv}$ in 50 hPa). Bei sehr tiefen NO -Werten im denitrifizierten Südpolarwirbel, [Fahey et al., 1990], [Santee et al., 1995] dominiert nach [Prather und Jaffe, 1990] in der unteren Stratosphäre die Photolyse von Cl_2O_2 die Produktion von Cl , während die Bildung von ClO durch $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ wegen des niedrigen Ozons zurückgeht. Nach [Douglass et al., 1995] läßt sich zusammenfassend sagen: In Verhältnissen ohne starke Denitrifizierung gibt es in Abhängigkeit vom Ozonmischungsverhältnis zwei Szenarien für die Rückbildung der Chlorreservoirgase. Für Ozonmischungsverhältnisse größer 2 ppmv gilt, daß der NO_x Formierung aus der

Photolyse von HNO_3 bzw. der Reaktion von HNO_3 mit OH eine schnelle Bildung von ClONO_2 folgt, begleitet von einem langsamen Anwachsen des HCl-Reservoirs. Liegt das Ozonmischungsverhältnis bei 1 ppmv, wächst das Cl/ ClO -Verhältnis nichtlinear an, und die Nettoproduktion von HCl ist dominant. Ein zweites wichtiges Merkmal für diese unterschiedlichen Szenarien ist das Verhältnis NO/NO_2 bzw. $\text{NO}/(\text{NO}+\text{NO}_2)$. Das ist im zweiten Fall drastisch erhöht und trägt wesentlich zur Cl-Produktion bei.

Der oben geschilderte Sachverhalt wird im wesentlichen auch von den Modellrechnungen dieser Arbeit gestützt. Die Abb. 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 mit Zeitreihen für den süd- bzw. nordpolaren Frühling zeigen, daß auch im gekoppelten Klima-Chemiemodell die Rückbildung der Chlorreservoirgase stark von den Ozonkonzentrationen abhängt. Für die Südhemisphäre wurden die letzten 20 Tage im Oktober des Modelljahres 13 als Vergleichszeitraum gewählt. Die Bildung von PSC ist fast beendet (das letzte PSC-Ereignis findet etwa am 20. Oktober statt). Wegen des stabilen Polarwirbels im Modell ist generell eine zeitliche Verschiebung zu den Beobachtungen [Bojkov und Fioletov, 1995] von etwa 20 Tagen zu erkennen. Ozon erreicht im letzten Oktoberdrittel Werte < 0.5 ppmv im Zentrum des Polarwirbels. Dies ist im Vergleich zu den Beobachtungen zu hoch, Abb. 4.9 zeigt solche Werte schon für den Wirbelrand. Typische Modellwerte für Ozon im Südpolarwirbel in 50 hPa liegen zwischen 1-2 ppmv. Dies liegt, wie schon erwähnt, daran, daß die Modelltemperaturen in der unteren antarktischen Stratosphäre zwischen 50 und 130 hPa im zonalen Mittel zu hoch sind. Sieht man sich die Abweichungen der Modelltemperaturen von den Beobachtungen in 50 hPa im antarktischen Frühjahr an, Abbildung 3.17, so wird deutlich, daß diese eine starke Dipolstruktur aufweisen. Das Modell ist im antarktischen Temperaturminimum im Mittel um 5 K zu warm, während die negativen Temperaturabweichungen des Modells auf die beobachteten Temperaturmaxima fallen. Das Modell hat also Schwierigkeiten, die Welle 1-Struktur in den Temperaturbeobachtungen zu reproduzieren. In Verbindung mit dem Aufwärtstransport besonders im Südpolarwirbel des Modells, der im Vergleich zu den Beobachtungen zu ClY -Werten ($\text{ClO}_x + \text{ClONO}_2 + \text{HCl} \approx 1$ ppbv) führt, die bis zu zwei Dritteln unter den Beobachtungen (≈ 3.2 ppbv) liegen, resultiert dies in einer zu schwachen Ausprägung des Ozonlochs. Weiterhin ist die Denitrifizierung im Modell nicht so vollständig wie in den Beobachtungen, obwohl die Sedimentation von PSC implementiert ist. Der Aufwärtstransport im Modellwirbel wirkt dem aber entgegen, so daß im Wirbelinneren fast nie HNO_3 -Konzentrationen unter 3 ppbv in 50 hPa erreicht werden. Somit sind die Verhältnisse im Südpolarwirbel des Modells ähnlich den Beobachtungen am Wirbelrand, die der oben zitierten Arbeit zu Grunde liegen, und ein zumindest qualitativ sehr ähnliches Verhalten des Modells im Südpolarfrühling ist zu erwarten.

Trotz aller eben erwähnten modellspezifischen Probleme wird die schnellere Erholung des HCl-Reservoirs in der Antarktis erfaßt. Je nach Ozonkonzentration erfolgt sie innerhalb von 10 (im Wirbelzentrum) bis 20 Tagen (am Wirbelrand). Es erfolgt in diesem Zeitraum ein Austausch zwischen ClONO_2 und HCl. Der Absolutwert der gemessenen HCl-Konzentrationen wird wegen der Modellprobleme des Vertikaltransports im Polarwirbel nur zu etwa einem Drittel erreicht, aber der Gradient der HCl-Entwicklung wird recht gut getroffen. Im Modell erfolgt die Rückbildung des aktivierten Chlors (ClO_x), zunächst über einen relativ vollständigen Übergang ins ClONO_2 und anschließender Rückbildung von HCl. Dies scheint im Widerspruch zu den Beobachtungen Abb. 4.9 zu stehen. Die Modellrechnungen von [Douglass et al., 1995] zeigen, daß dieses Verhalten stark von der Größe der Sulfat-Aerosoloberfläche und der Modellierung der Reaktion $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ abhängt. Das Sulfataerosol ist durch den Ausbruch des Pinatubo im Beobachtungszeitraum stark erhöht, im Klima-Chemiemodell ist aber zunächst nur mit einem Hintergrundzenarium nach [WMO, 1992] gerechnet worden. Auch das erhöhte Verhältnis von NO/NO_x ist deutlich zu erkennen Abb. 4.11. Nach [Liu et al., 1992] ist, bei Vernachlässigung der Photolyse von Cl_2O_2 , HOCl und ClONO_2 , unter Verhältnissen, die sich nicht durch eine zu starke Denitrifizierung auszeichnen, die Cl-Konzentration proportional zu NO und umgekehrt proportional zur

Ozonkonzentration. Die HCl-Produktion hängt somit über die Reaktion $\text{Cl} + \text{CH}_4$ direkt vom Verhältnis NO/NO_2 ab. Das Ansteigen des Verhältnisses $\text{NO}/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ bzw. NO/NO_2 mit abnehmendem Ozon ist nicht nur im interhemisphärischen Vergleich zu erkennen, sondern auch im Südpolarwirbel des Modells bei abnehmenden Ozonkonzentrationen zum Wirbelzentrum hin.

Etwas anders sind die Verhältnisse im nordpolaren Frühling des Modelljahres 10. Als Vergleichszeitraum wurde Ende März bis Ende April gewählt. Hier ist die PSC-Bildung Ende März beendet, mit der Ausnahme eines kleinen PSC-Ereignisses zwischen dem 10. und 15. April, zu erkennen an dem reduzierten ClONO_2 in Abb. 4.14 Mitte bei 85° Nord, 90° West. Die Ozonwerte im Polarwirbel Abb. 4.13 liegen zwischen 3 und 3.5 ppmv, somit nur geringfügig über den Werten in Abb. 4.10. Der Nordpolarwirbel des Modells ist generell zu stabil, polzentriert und zu kalt (Abbildung 3.16). Das wirkt sich natürlich zum einen in einer erhöhten Wahrscheinlichkeit zur PSC-Bildung aus (obwohl hier der Temperatureffekt wegen des niedrigeren Wasserdampfgehalts im Modell nicht voll durchschlägt). Zum anderen hat diese spezielle Modelldynamik natürlich Auswirkungen auf den Spurenstofftransport. Ozon aus mittleren Breiten kann nicht weit genug nach Norden transportiert werden, so daß das Ozonmaximum zu weit in mittlere Breiten gedrückt wird im Vergleich zu den Beobachtungen [Bojkov und Fioletov, 1995]. Hier zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit zu den dynamischen Verhältnissen im Südwinter. Auch im Nordpolarwirbel ist im Gegensatz zu den Beobachtungen im Mittel ein Aufwärtstransport zu beobachten, der aber schwächer ausgeprägt ist als in der Südhemisphäre. Deswegen erreichen die ClY-Werte ≈ 1.5 ppbv, was etwa der Hälfte der beobachteten Konzentration entspricht. Trotz der modellspezifischen Probleme wird der Gradient der HCl-Entwicklung gut getroffen. Im Beobachtungszeitraum Abb. 4.10, das letzte Märzdrittel bis in die erste Aprilwoche, ergibt sich bei linearer Approximation ein Zuwachs in HCl von ≈ 0.026 ppbv/d, während das Modell bei Berücksichtigung der um einen Faktor 2 niedrigeren ClY-Werte einen Gradienten von ≈ 0.032 ppbv/d berechnet. Berücksichtigt man, daß das Modell wegen der zu niedrigen Modelltemperaturen eine zu starke Chloraktivierung und damit am Beginn der Simulation sehr niedrige HCl-Konzentrationen hat, wird der um etwa 25% größere Modellgradient verständlich. Im Gegensatz zum Südpolarfrühling findet in der Nordhemisphäre kein vollständiger Austausch zwischen den Chlorreservoirgasen statt, Abb.4.12, sondern bei Auflösung des Polarwirbels beträgt das Verhältnis zwischen der HCl- und ClONO_2 -Konzentration etwa eins zu eins. Der Unterschied im über 24 Stunden gemittelten Verhältnis $\text{NO}/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ zwischen beiden Hemisphären, Abb.4.11 und Abb.4.13, ist augenfällig. Es ist im Nordpolarwirbel etwa um einen Faktor 3 kleiner als im Südpolarfrühling. Umgerechnet auf das Verhältnis NO/NO_2 ergibt sich ein Unterschied zwischen beiden Hemisphären um etwa einen Faktor 5. [Douglass et al., 1995] berechnen mit ihrem Box-Trajektorienmodell ein tagesgemitteltes NO/NO_2 -Verhältnis, das im Randbereich des Südpolarwirbels etwa 10 mal größer ist als im Nordpolarwirbel. Bedenkt man, daß das Klima-Chemiemodell im antarktischen Polarwirbel nicht ganz die niedrigen Ozonwerte wie in der zitierten Arbeit erreicht, ist auch hier die Übereinstimmung recht gut.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Klima-Chemiemodell zumindest qualitativ den interhemisphärischen Unterschied bei der Rückbildung der Chlorreservoirgase beschreibt. Es gibt im wesentlichen zwei Einschränkungen, die aus dem falschen Vertikaltransport im Polarwirbel folgen. Zum einen liegen die Absolutwerte der ClY-Konzentration deutlich unter den Beobachtungen, zum anderen ist die Denitrifizierung im Südpolarwirbel nie so vollständig wie beobachtet ($\text{HNO}_3 \geq 3$ ppbv im Modell in 50 hPa), so daß sich das Modell im Frühjahr im gesamten Südpolarwirbel in dem von [Liu et al., 1992] und [Douglass et al., 1995] für den Wirbelrand beschriebenen Regime befindet.

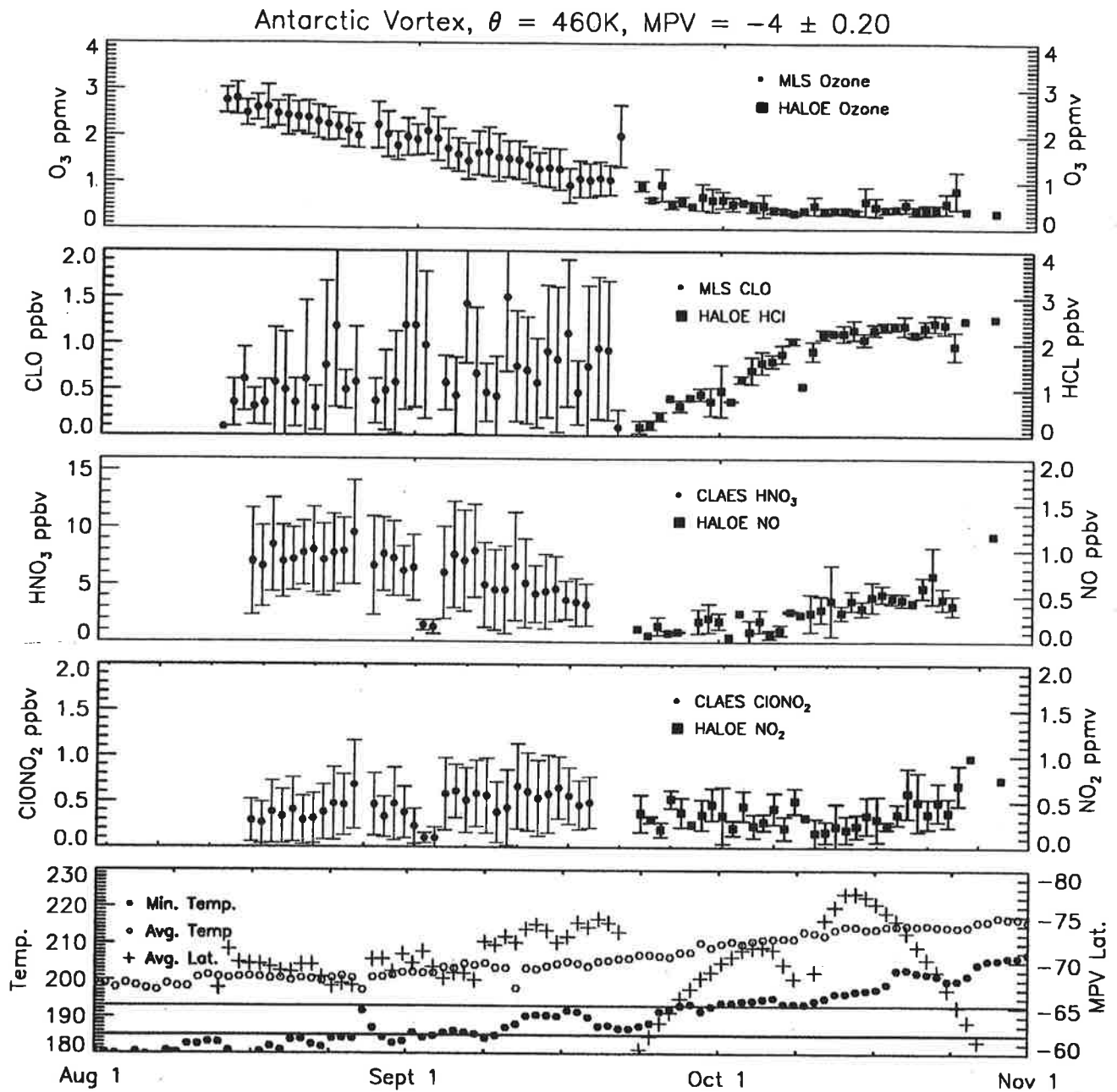


Abbildung 4.9: Zeitreihe für UARS-Beobachtungen im Randbereich des antarktischen Polarwirbels aus [Douglass et al., 1995].

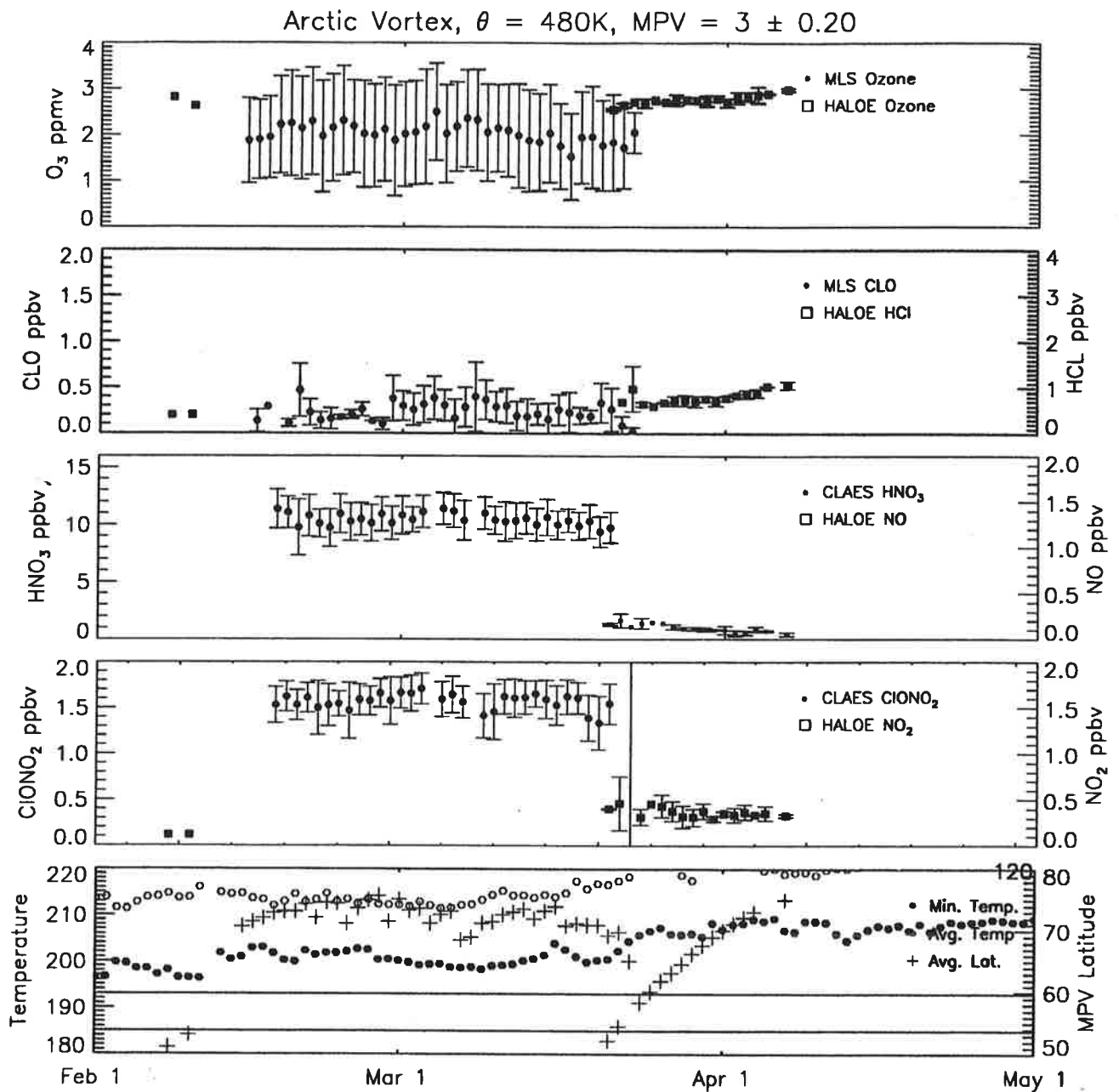
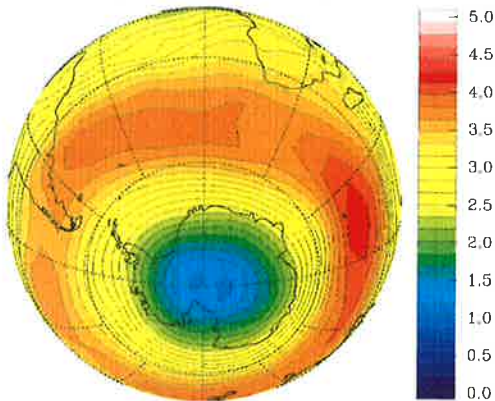
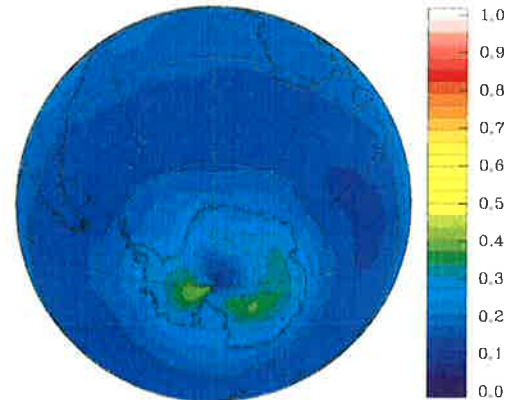


Abbildung 4.10: Zeitreihe für UARS-Beobachtungen im arktischen Polarwirbel aus [Douglass et al., 1995].

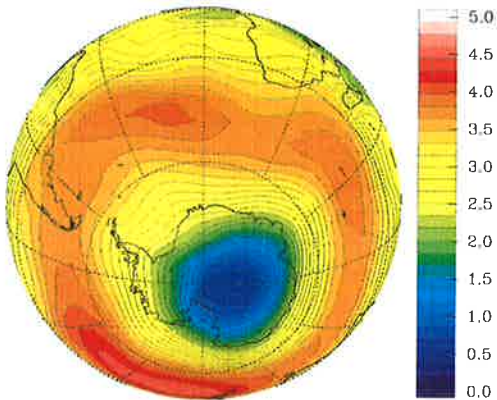
MODEL O3 [ppmv] 50hPa 10. Oct year 13



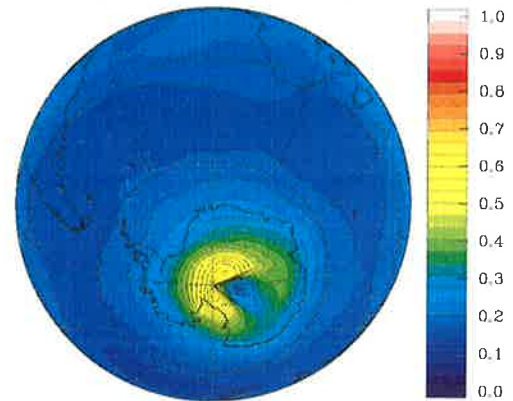
MODEL NO/(NO+NO2) 50hPa 10. Oct year 13



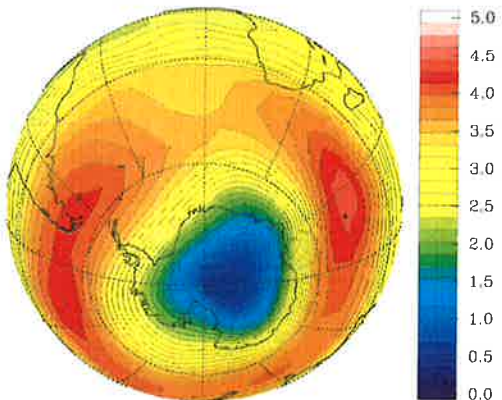
MODEL O3 [ppmv] 50hPa 20. Oct year 13



MODEL NO/(NO+NO2) 50hPa 20. Oct year 13



MODEL O3 [ppmv] 50hPa 30. Oct year 13



MODEL NO/(NO+NO2) 50hPa 30. Oct year 13

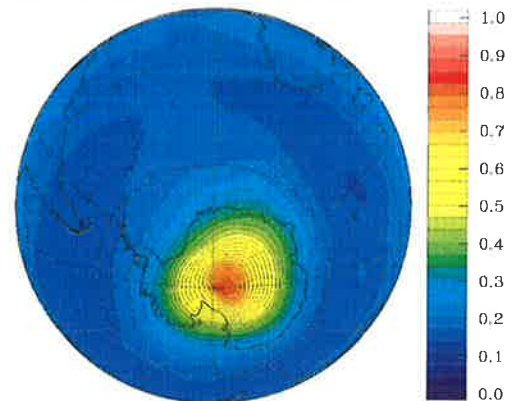
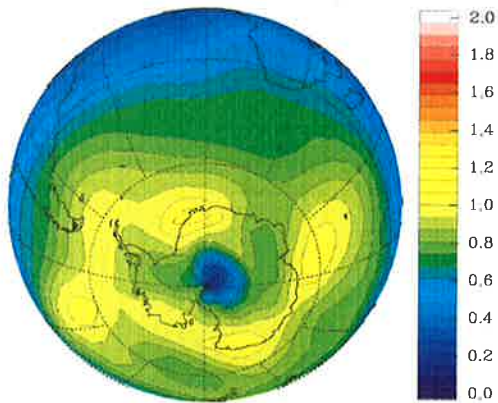
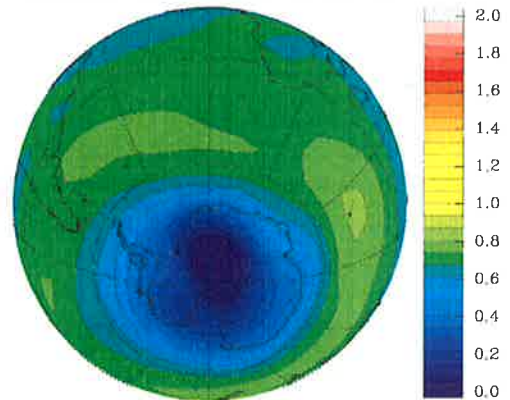


Abbildung 4.11: Zeitreihe von O_3 und $NO/(NO+NO_2)$ im Modelljahr 13 für die Antarktis in 50 hPa für die letzten 20 Oktobertage. Dargestellt sind immer 24 Stundenmittel.

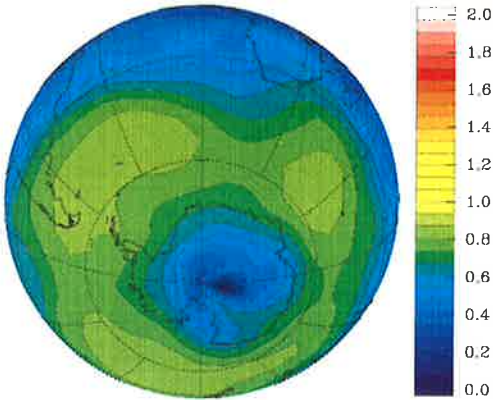
MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 10. Oct year 13



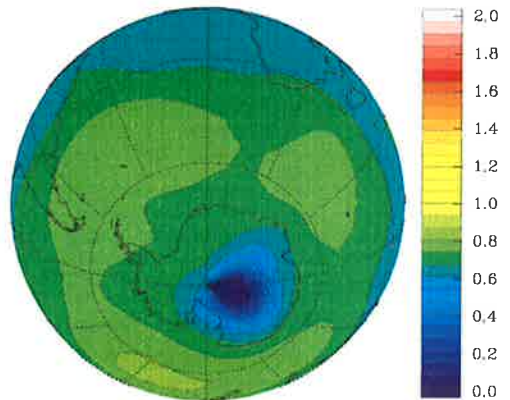
MODEL HCl [ppbv] 50hPa 10. Oct year 13



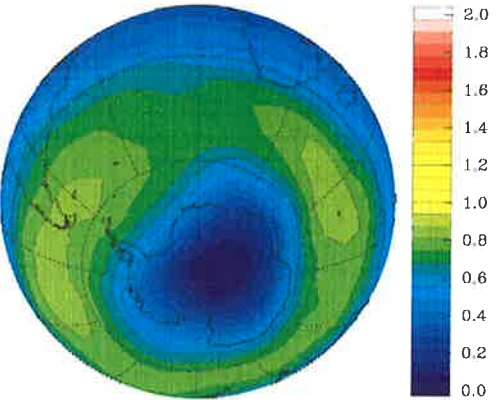
MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 20. Oct year 13



MODEL HCl [ppbv] 50hPa 20. Oct year 13



MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 30. Oct year 13



MODEL HCl [ppbv] 50hPa 30. Oct year 13

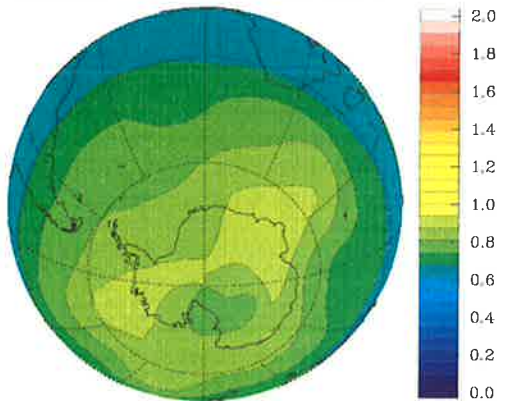


Abbildung 4.12: Zeitreihe von ClONO₂ und HCl im Modelljahr 13 für die Antarktis in 50 hPa für die letzten 20 Oktobertage. Dargestellt sind immer 24 Stundenmittel.

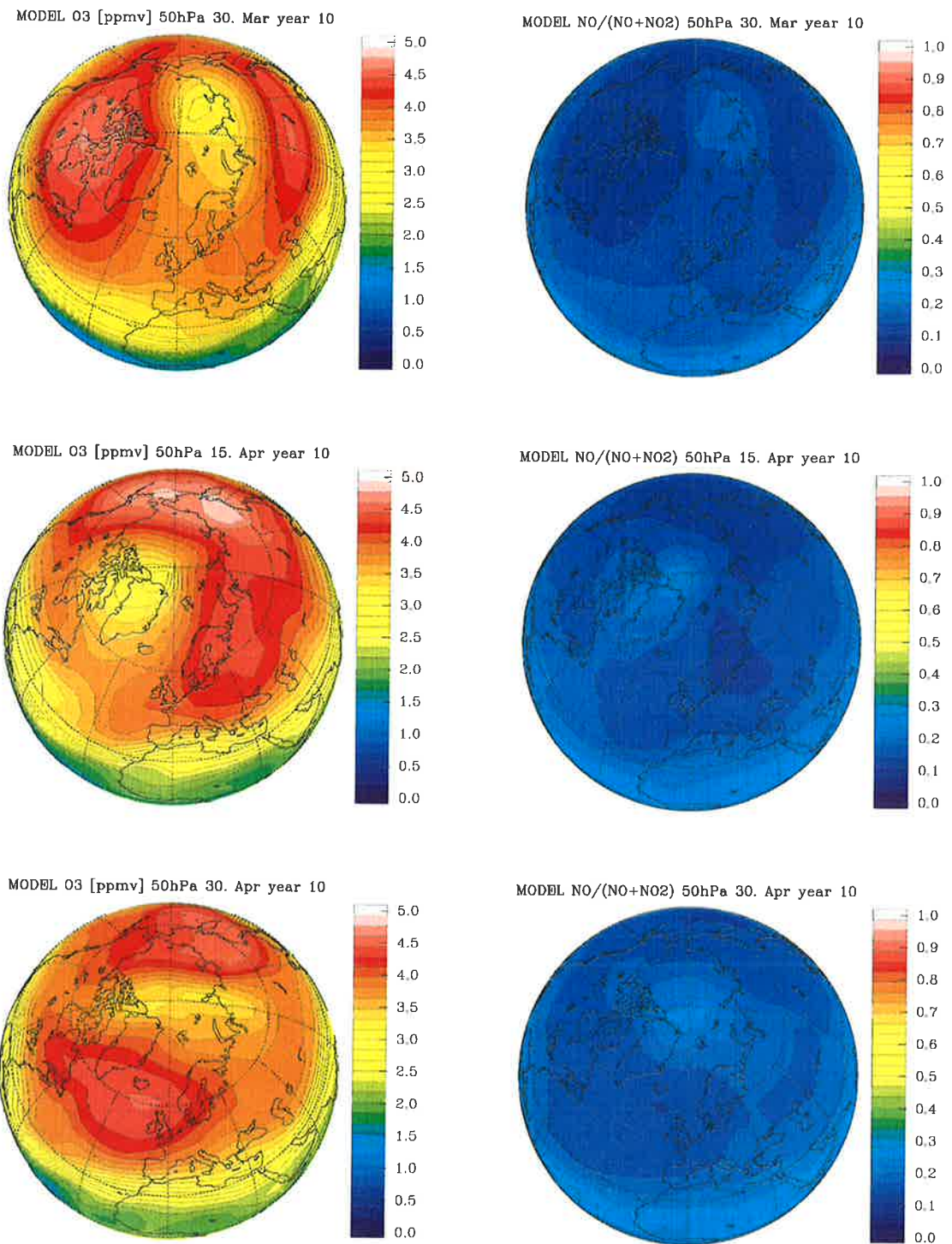
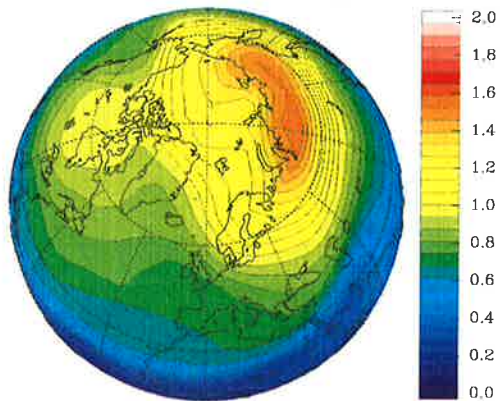
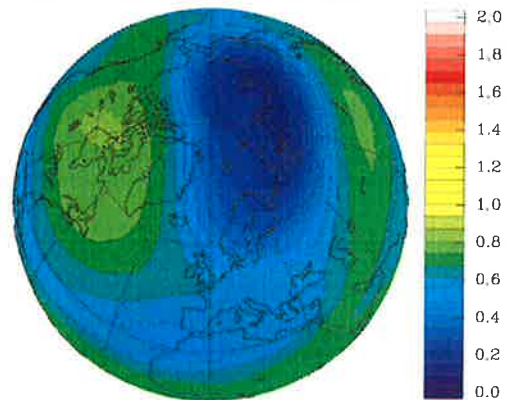


Abbildung 4.13: Zeitreihe von O₃ und NO/(NO+NO₂) im Modelljahr 10 für die Arktis in 50 hPa von Ende März bis Ende April. Dargestellt sind immer 24 Stundenmittel.

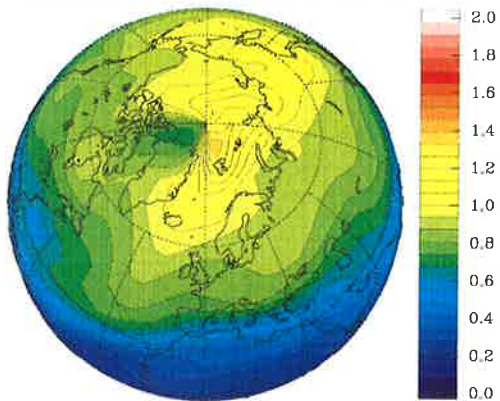
MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 30. Mar year 10



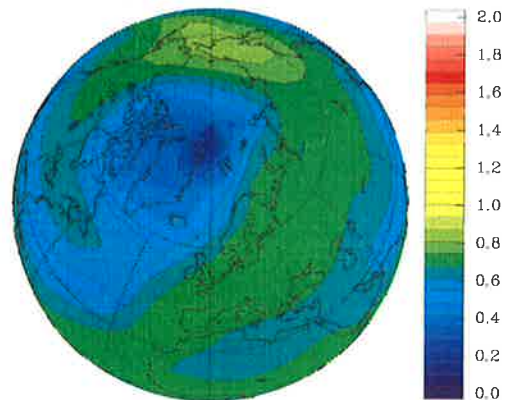
MODEL HCl [ppbv] 50hPa 30. Mar year 10



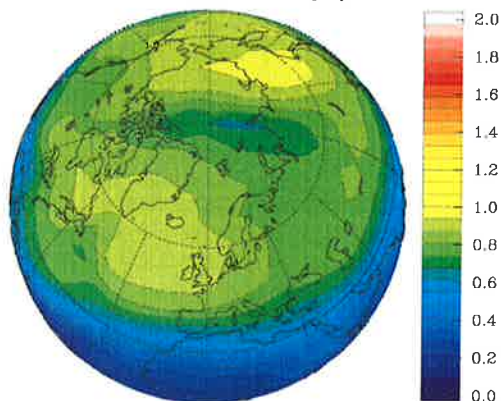
MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 15. Apr year 10



MODEL HCl [ppbv] 50hPa 15. Apr year 10



MODEL ClONO₂ [ppbv] 50hPa 30. Apr year 10



MODEL HCl [ppbv] 50hPa 30. Apr year 10

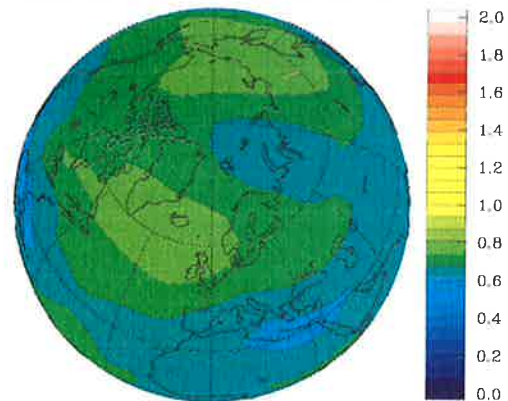


Abbildung 4.14: Zeitreihe von ClONO₂ und HCl im Modelljahr 10 für die Arktis in 50 hPa von Ende März bis Ende April. Dargestellt sind immer 24 Stundenmittel.

Kapitel 5

Das Modell mit chemisch-strahlungsdynamischer Rückkopplung

Die Frage nach der zukünftigen Entwicklung der Ozonschicht ist letztlich nur mit Modellen zu beantworten, die die Wechselwirkungen dynamischer und chemischer Prozesse über eine chemisch-strahlungsdynamische Rückkopplung berücksichtigen. Chemische Änderungen von Spurengaskonzentrationen wirken über einen veränderten Strahlungsantrieb auf Temperatur, Windfelder und den Transport. Diese Größen wiederum beeinflussen die Chemie.

Ein erster Schritt in Richtung auf ein solches voll gekoppeltes Klima-Chemiemodell wird in diesem Kapitel beschrieben. Die folgenden Rechnungen sind nur als eine Art Ausblick anzusehen, da einige Schwächen im Strahlungstransportprogramm von ECHAM3 (siehe unten) nur sehr vorsichtige Aussagen zulassen.

Das Kapitel ist in zwei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil werden erste Ergebnisse einer Integration über zwölf Jahre vorgestellt, in der die vom Chemiemodul bestimmten O_3 -Konzentrationen in jedem Strahlungszeitschritt von ECHAM3, aus Rechenökonomie ist das jeder dritte Modellzeitschritt, benutzt werden, um die Erwärmungs- und Kühlraten zu berechnen. Sie ersetzen die im Modell für den Strahlungsteil sonst fest vorgegebene Ozonstandardklimatologie [London et al., 1976]. Das Klima-Chemiemodell wird also nicht mehr wie in den vorangehenden Kapiteln als Chemie-Transportmodell betrieben, sondern ist bzgl. Ozon voll interaktiv gekoppelt.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird neben der Ozonrückkopplung auch noch die Veränderung des stratosphärischen Wasserdampfs durch den Beitrag aus der Methanoxidation berücksichtigt.

5.1 Das Modell mit Ozonrückkopplung

Bisher veröffentlichte Arbeiten von GCM, die 'on-line' den Rückkopplungseffekt von Ozon, Strahlung und Dynamik berücksichtigen, beschäftigen sich mit den möglichen Auswirkungen einer Ozonreduktion auf die stratosphärische Dynamik in Polarwinter und Frühling.

[Cariolle et al., 1990] untersuchten mit einem stratosphärischen GCM (horizontale Auflösung T21, 30 Schichten bis 80 km), das mit einer parametrisierten Ozonchemie gekoppelt wurde und Ozon als prognostische strahlungswirksame Variable enthielt, die Dynamik des antarktischen Polarwirbels. Sie berechneten mit diesem Modell einen chemischen Ozonabbau, der Ende August einsetzt und mit modellierten Ozonsäulen von 150 DU im Zentrum des Polarwirbels Mitte Oktober sein Maximum erreicht. Die reduzierten stratosphärischen Ozonkonzentrationen hatten zur Folge, daß die Modelltemperaturen im Oktober im Polarwirbel in 50 hPa um 6-8 Kelvin unter den Temperaturen lagen, die das Modell ohne chemisch bedingte Ozonzerstörung produziert. Außerdem berechneten sie ein verspätetes Auflösen des antarktischen Polarwirbels um zwei Wochen.

[Zhao et al., 1996, 1997] koppelten eine modifizierte Version des Community-Climate-Model (CCM, horizontale Auflösung (Breite $\times$ Länge: $4.5^\circ \times 7.5^\circ$, 20 Schichten bis 33 km) interaktiv mit einem Chemimodul der stratosphärischen Chemie. Es wurden die gleichen heterogenen Reaktionen auf strat. Sulfataerosolen berücksichtigt wie in der hier vorliegenden Arbeit. Dieses Klima-Chemiemodell wurde benutzt, um die dynamischen Veränderungen des arktischen Polarwirbels zu untersuchen, die sich durch Ozonabbau, verursacht durch Chloraktivierung auf vulkanischen stratosphärischen Aerosolen, ergibt. Rechnungen dieser Autoren deuten an, daß die Temperaturen in der unteren Stratosphäre in mittleren und hohen Breiten Ende März um 3-7 K absinken können, auf Grund der Strahlungsrückkopplung des nach einem Vulkanausbruch (El Chichon, Pinatubo) reduzierten Ozons. Mit dieser Temperaturabsenkung geht ein verspätetes Auflösen des Polarwirbels (final warming) einher.

Die im folgenden beschriebenen 'On-line'-Simulationsrechnungen von ECHAM3/CHEM, unterscheiden sich nur in Bezug auf die Strahlungsrückkopplung des chemisch berechneten Ozons von dem in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten 'Off-line'-Simulationen. Als Anfangszustand wurde der April des Jahres 4 der 'Off-line'-Simulation gewählt, hier befindet sich das Modell in einem eingeschwungenen Zustand. Der Integrationszeitraum erstreckt sich über 12 Jahre bis zum Dezember des Jahres 16. Ergebnisse der Ozon-'On-line'-Simulation sind im folgenden mit FB (feedback) gekennzeichnet, Resultate der 'Off-line'-Integration mit CTRL.

5.1.1 Temperaturänderungen des Modells durch die geänderte Ozonklimatologie

Der nun folgenden Diskussion der ozonbedingten Temperaturänderungen sei eine wichtige Bemerkung vorausgeschickt. Eine Schwäche des in ECHAM3 verwendeten Strahlungsschemas bei der Berechnung der Erwärmungsraten in der unteren Stratosphäre, das ist der Teil der Stratosphäre, der vom Modell erfaßt wird, läßt nur eine sehr vorsichtige Interpretation der Resultate zu. Ein Vergleich mit dem neuen Strahlungsschema [Morcrette, 1991] in dem Nachfolgemodell ECHAM4 legt nahe, daß das Strahlungstransportschema in ECHAM3 [Hense et al., 1982] die Nettoerwärmungsraten durch Ozonabsorption von Infrarotstrahlung, $9.6 \mu\text{m}$ im atmosphärischen Fenster ($8\text{-}12 \mu\text{m}$) unterschätzt. Um zu verhindern, daß die Modelltemperaturen in der unteren Stratosphäre zu sehr von den beobachteten klimatologischen Mitteltemperaturen abweichen, wurden die Erwärmungsraten in ECHAM3 in diesem Wellenlängenbereich hochskaliert (Roeckner pers. Mitt.).

Dieses Verfahren bedingt eine große Unsicherheit in der Sensitivität der Erwärmungsraten auf die lokalen Ozonänderungen in der Stratosphäre. Deswegen sind die folgenden Rechnungen mehr als qualitative Sensitivitätstests zu sehen. Die Diskussion konzentriert sich deshalb auf Stabilitätsbetrachtungen, generelle Sensitivität der modellierten Ozonverteilungen auf Temperaturänderungen im Modell und auf die Übereinstimmung der Muster der Ozonänderungen mit Temperaturänderungen.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 vergleichen die Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells mit den Temperaturänderungen zonal gemittelt für die Jahreszeiten DJF und SON. Bild (a) zeigt jeweils die Standardklimatologien der Ozonvolumenmischungsverhältnisse (ECHAM-ST), wie sie im 'Off-line'-Lauf zur Berechnung der Erwärmungsraten verwendet werden. Die vertikalen Profile der Massenmischungsverhältnisse R_{O_3} von Ozon für ECHAM-ST werden mit folgender Beziehung bestimmt [ECMWF, 1991]:

$$\int_0^p R_{O_3} dp = \frac{a}{1 + (b/p)^{3/2}}$$

Hierbei ist b das Druckniveau auf dem Ozon sein größtes Massenmischungsverhältnis hat [Wilcox und Belmont, 1977]. Der Skalierungsparameter a wird so bestimmt, daß das Integral obiger Gleichung vom Boden bis zum Oberrand der Atmosphäre einer beobachteten Ozonklimatologie [London et al., 1976] entspricht. Wie die Abbildungen 5.1 (a) und 5.2 (a) zeigen, ist die Parametrisierungsgleichung nur zur Beschreibung der Ozonverteilung in der oberen Troposphäre und der Stratosphäre bestimmt. Die Ozonwerte der unteren Troposphäre sind viel zu niedrig. Das Ozon hat hier allerdings auch vernachlässigbaren Einfluß auf die Erwärmungsraten.

Die Bilder (b) in den Abbildungen zeigen die prozentuale Abweichung der Ozonmischungsverhältnisse aus dem Ozon-Rückkopplungslauf (FB) und ECHAM-ST. Die Bilder (c) zeigen die zwölfjährigen Mitteltemperaturen zonal gemittelt für die 'feedback'-Rechnung. Die Differenzen zwischen den 12-jährigen Temperaturmitteln der FB-Integration und den 11-jährigen Mitteltemperaturen sind in den Bildern (d) zu sehen. Statistisch signifikante Temperaturdifferenzen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 2% (nach t-Test) sind punktiert unterlegt. Die Bilder (e) und (f) zeigen die Standardabweichungen der Temperaturen für den 'On-line'- und 'Off-line'-Lauf. In Bild (e) sind die Bereiche punktiert, wo sich auf dem 2% Irrtumsniveau die Variabilität der Temperaturen der FB-Integration von der des CTRL-Laufs unterscheidet. Die Temperaturänderungen in der obersten Randschicht des Modells (10 hPa) werden in der folgenden Diskussion vernachlässigt, wegen des starken Einflusses der dynamischen Randbedingungen in diesem Bereich.

Die Muster der Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells korrespondieren generell mit den Temperaturänderungen.

- Ozonzunahme (Abnahme) geht einher mit Temperaturzunahme (Abnahme).
- Die statistisch signifikanten Temperaturänderungen finden sich immer auf der Sommerhemisphäre.
- Im allgemeinen ist eine Erwärmung der Stratosphäre zu beobachten. Die Erwärmung der tropischen Stratosphäre wird sowohl durch eine Zunahme der lokalen Ozonkonzentration als auch durch die geringere Ozonkonzentration in den Schichten darunter (obere Troposphäre) verursacht, die mehr Strahlung aus den wärmeren Schichten der unteren Troposphäre durchdringen läßt.
- Die Abbildungen zeigen eine Abnahme der Temperaturen in der oberen Troposphäre der Sommerhemisphäre und in den Tropen. Diese Abnahme verursacht eine Anhebung der Tropopause in der FB-Simulation im Vergleich zur CTRL-Integration.
- Die stratosphärische Ozondifferenz von im Mittel -25% (Abb. 5.2 (b)) zwischen dem Rückkopplungslauf und der Standardklimatologie der CTRL-Simulation in SON in hohen südlichen Breiten, in 30 hPa wird bei 85°S etwa -40% erreicht, führt nur in 30 hPa zu einer signifikanten Abkühlung von bis zu 3 °C (Abb. 5.2 (d)). Es sei angemerkt, daß die geringe Ozondifferenz im Verhältnis zur Klimatologie von [London et al., 1976] wiederum die Probleme des Modells zeigt, den Ozonabbau in der antarktischen Stratosphäre richtig zu beschreiben.

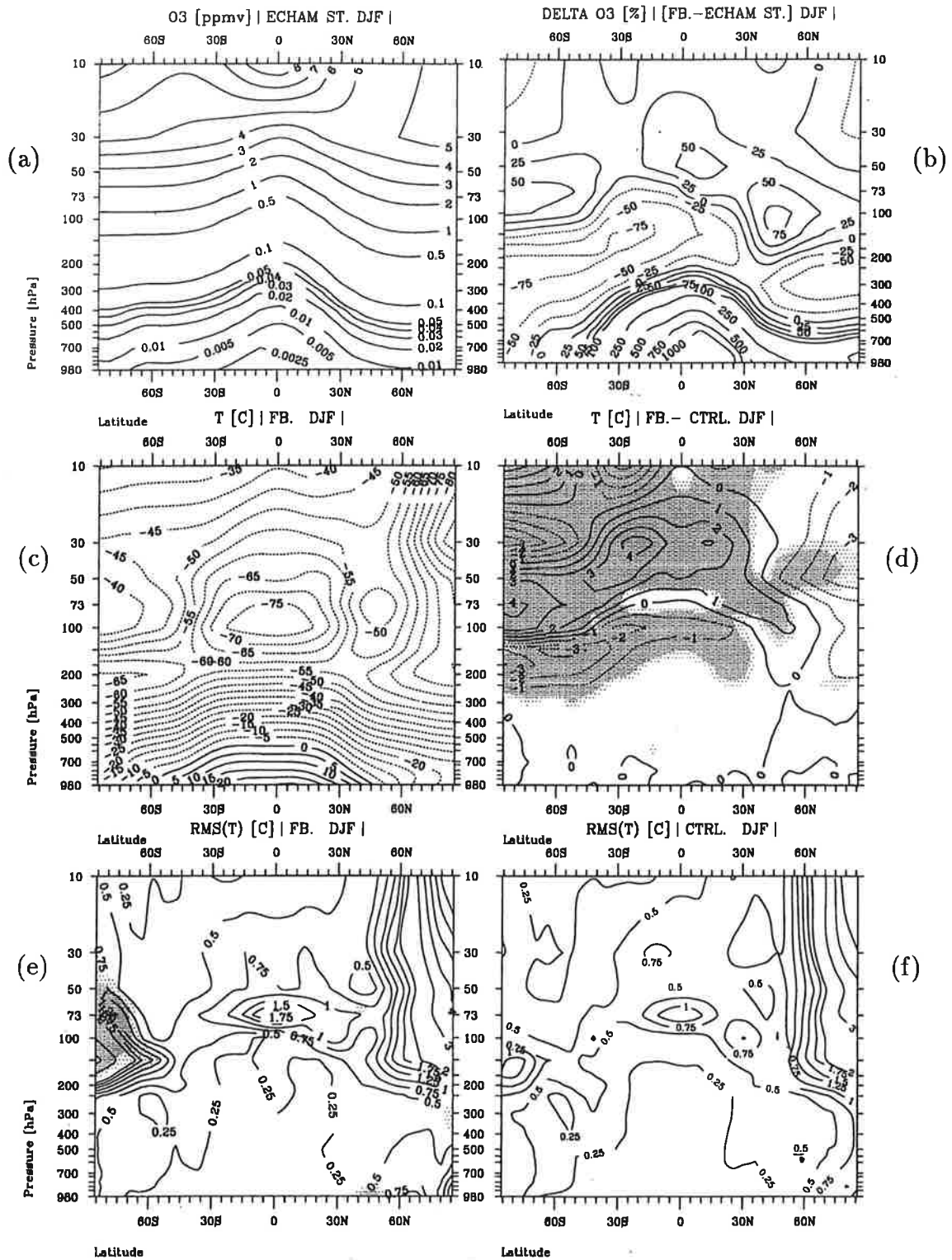


Abbildung 5.1: Zonal gemittelte Verteilungen für DJF: (a) Ozon (ppmv) von ECHAM-ST. (b) Prozentuale Differenz der Ozonmischungsverhältnisse von FB und ECHAM-ST. (c) Mitteltemperaturen des FB-Laufs. (d) Differenz der Mitteltemperaturen (°) zwischen dem FB-Lauf und dem CTRL-Lauf. Statistisch signifikante Unterschiede sind punktiert (siehe Text). (e) Standardabweichung der Temperaturen des FB-Laufs. Statistisch signifikante Unterschiede (siehe Text) zu den Standardabweichungen der Temperaturen des CTRL-Laufs (f) sind punktiert.

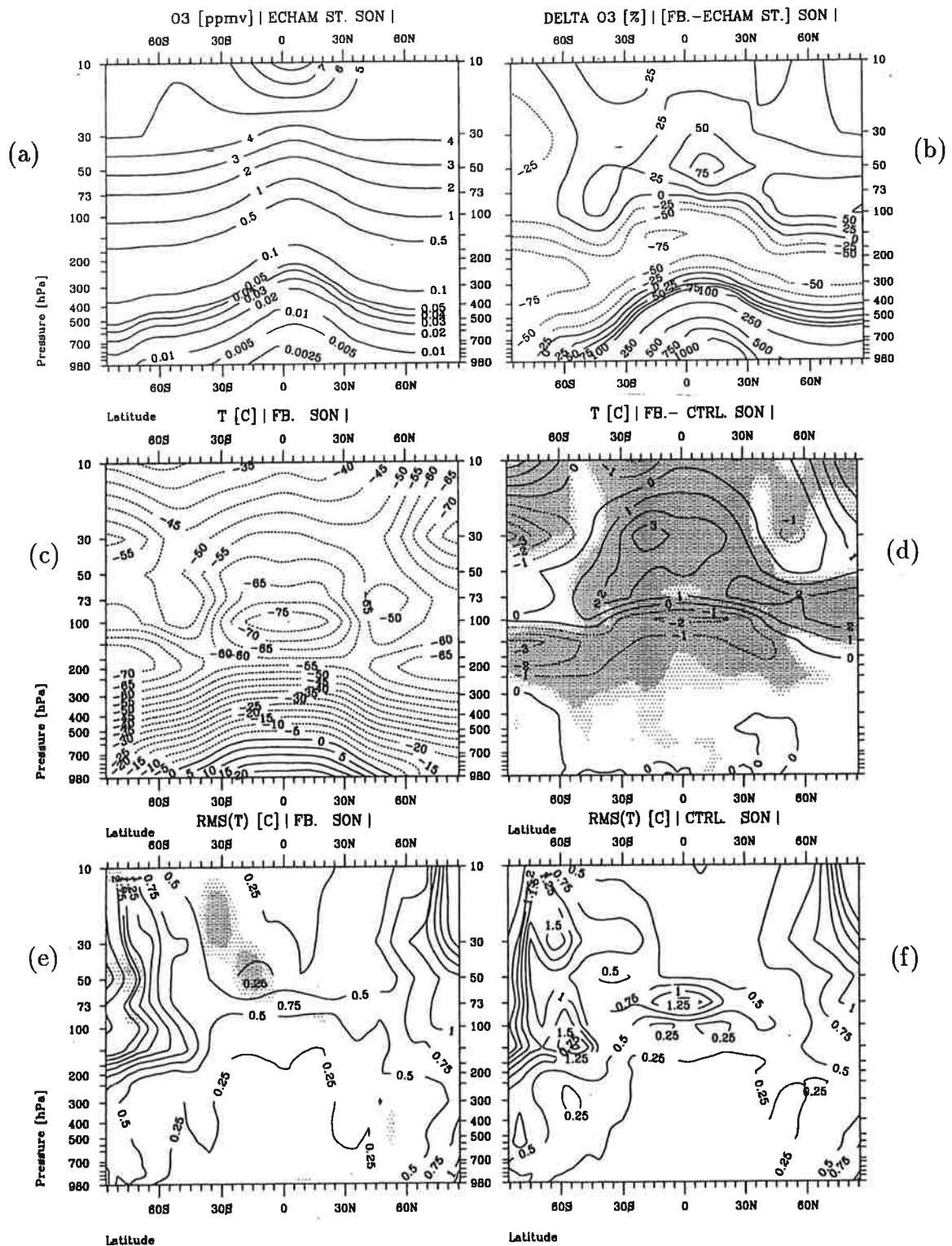


Abbildung 5.2: Zonal gemittelte Verteilungen für SON. Bezeichnungen sonst wie in Abb. 5.1.

5.1.2 Ozon- und H₂O-Änderungen

Die Abbildung 5.3 zeigt die zonal gemittelte prozentuale Differenz des modellierten Ozonmischungsverhältnisses der 12-jährigen FB-Integration und der 11-jährigen CTRL-Simulation für die Jahreszeiten DJF und SON. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Abbildungen nicht die Differenzen zu ECHAM-ST zeigen! Es sind hier die Differenzen zu den modellierten Ozonmischungsverhältnissen in Kapitel 3.1.3, Abb. 3.5 gemeint.

Generell läßt sich sagen, daß das modellierte Ozon des CTRL-Laufs und des FB-Laufs im zonalen Mittel geringe Unterschiede aufweist. Die stärksten Differenzen treten im Tropopausenbereich auf. Untersuchungen ergeben, daß die etwas unterschiedliche Tropopausenhöhe in FB und CTRL die wesentliche Ursache für diese Ozondifferenzen ist. Da im FB-Lauf wegen der Abkühlung der oberen Troposphäre die Tropopause höher liegt, kann hier auch ozonarme Luft in größere Höhen vordringen. Bedenkt man weiterhin den starken Ozongradienten im Tropopausenbereich, so sind die großen Differenzen in diesem Bereich verständlich.

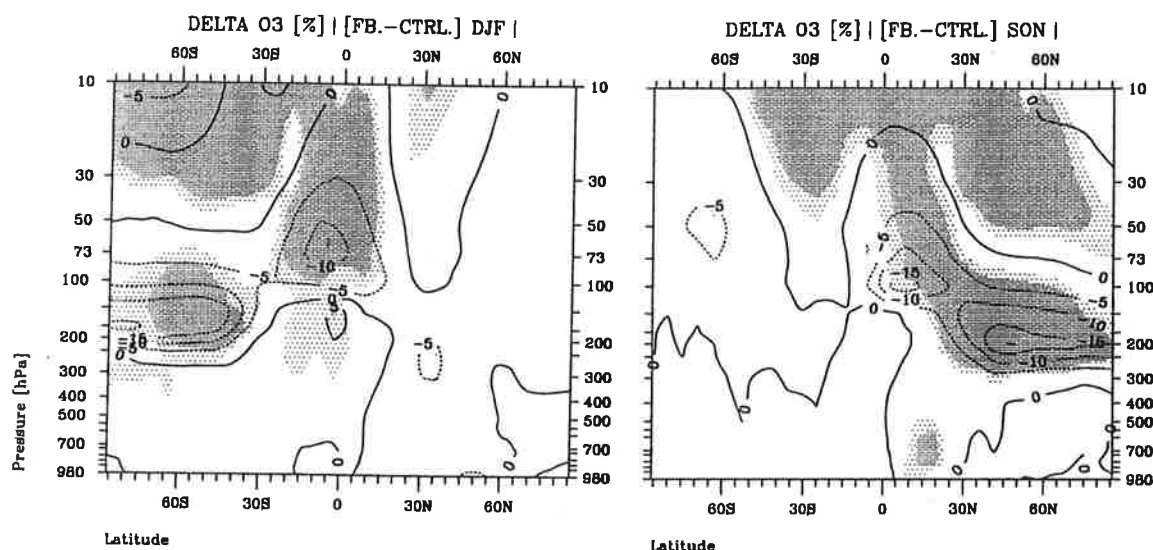


Abbildung 5.3: Die zonal gemittelten prozentualen Differenzen der modellierten Ozonmischungsverhältnisse der FB-Integration und der CTRL-Simulation für DJF (links) und SON (rechts). Bereiche statistisch signifikanter Unterschiede mit weniger als 2% Irrtumswahrscheinlichkeit (t-Test) sind punktiert.

Die Abkühlung der tropischen Troposphäre im Tropopausenbereich verursacht deutlich verringerte Wasserdampfkonzentrationen in der Stratosphäre. Die Abbildung 5.4 zeigt die zonal gemittelten prozentuale Differenz des modellierten Wasserdampfmischungsverhältnisses der 12-jährigen FB-Integration und der 11-jährigen CTRL-Simulation für die Jahreszeiten DJF und SON. Deutlich zu erkennen ist, daß die H₂O-Mischungsverhältnisse im Bereich fast der gesamten Stratosphäre erniedrigt sind. Im Bereich oberhalb der tropischen Tropopause sind Abnahmen von etwa 20% zu verzeichnen. Nur in hohen Breiten ist kein statistisch signifikanter Unterschied in H₂O zwischen FB-Integration und CTRL-Simulation zu beobachten. Der Wasserdampfgehalt im Polarwirbel wird im Modell im wesentlichen durch die Temperatur kontrolliert. Diese unterscheidet sich nicht signifikant in diesem Bereich zwischen FB und CTRL.

Abbildung 5.4: Die zonal gemittelten prozentualen Differenzen der modellierten H_2O -Mischungsverhältnisse der FB-Integration und der CTRL-Simulation für DJF (links) und SON (rechts). Bereiche statistisch signifikanter Unterschiede mit weniger als 2% Irrtumswahrscheinlichkeit (t-Test) sind punktiert.

5.1.3 Die Langzeitstabilität des Modellozons, Trendanalyse

Die Trendfreiheit des 'Off-line'-Laufs ist die Voraussetzung für die Stabilität des rückgekoppelten Klima-Chemiemodells. Analog zu Kapitel 3.1.5 soll hier mit einer linearen Regressionsanalyse die Langzeitstabilität des Ozons im Rückkopplungsfall untersucht werden. Es wurden 20 Zeitreihen berechnet für die Ozonsäulen aus 5 Breitengürteln (90°S - 60°S , 60°S - 30°S , 30°S - 30°N , 30°N - 60°N , 60°N - 90°N) und vier Jahreszeiten. Für jede dieser Zeitreihen wird die Steigung b der Regressionsgerade, deren Standardabweichung und die zugehörigen t-Test Werte bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Irrtumswahrscheinlichkeiten bei Verwerfen der Nullhypothese (kein Trend) sind fett gedruckt, wenn sie das 10%-Niveau unterschreiten.

Nur die positiven Trends der Ozonsäulen in mittleren und hohen nördlichen Breiten im Winter sind signifikant, zwischen 30°N und 60°N sogar auf mehr als 98%. Die anderen Breitengürtel weisen zu allen Jahreszeiten keinen signifikanten Trend auf. Sie sind mindestens auf dem 10%-Irrtumsniveau mit der Hypothese verträglich, daß kein Trend vorliegt. Der positive Trend im Winter in nördlichen Breiten ist eine Folge der niedrigen Ozonsäulen im Nordwinter der ersten beiden Jahre der Zeitreihe (Modelljahre 5 und 6). Eine lineare Regressionsanalyse einer nur 10 jährigen Zeitreihe, unter Verzicht auf die ersten beiden Jahre, führt zu einem völligen Verschwinden der Nordwintertrends.

Worin liegt nun die Stabilität des rückgekoppelten Klima-Chemiemodells begründet? Es ist bekannt, daß bei der Kopplung komplexer nichtlinearer Modelle erhebliche Stabilitätsprobleme auftreten können. Bei der Kopplung von Klima- und Ozeanmodellen beispielsweise kommt man i. allg. nicht ohne die Korrektur der Wärme Flüsse zwischen den Systemen aus (flux correction method, [Sausen et al., 1988]). Zwischen Klima- und Chemiemodell besteht aber eine negative Rückkopplungsschleife, die Ozon und Temperatur stabilisiert und die Trendfreiheit des Modells verursacht.

Diese negative Rückkopplung zwischen Temperatur und Ozon für die reine Gasphasenchemie der Stratosphäre ist schon lange bekannt [Barnett et al., 1975], [Luther et al., 1977], [Brasseur und Solomon, 1984, pp.380-383]. In der oberen Stratosphäre, wo sich Ozon im photochemischen Gleichgewicht befindet, sind

Jahreszeiten		90S-60S	60S-30S	30S-30N	30N-60N	60N-90N
DJF	Trend	0.01±1.07	-0.12±0.30	0.06±0.21	1.43±0.51	2.40±0.98
	t-Test	0.005	0.385	0.275	2.796	2.451
MAM	Trend	0.04±0.31	-0.34±0.45	0.04±0.22	0.91±0.53	1.18±1.89
	t-Test	0.138	0.743	0.195	1.733	0.622
JJA	Trend	0.54±0.47	-0.03±0.49	0.06±0.18	0.47±0.36	0.66±0.52
	t-Test	1.157	0.070	0.313	1.311	1.282
SON	Trend	0.70±1.04	0.28±0.59	0.12±0.17	0.39±0.26	0.10±0.41
	t-Test	0.671	0.478	0.678	1.533	0.254
2%		$t_{12-2;1-0.02/2} = 2.764$		10%	$t_{12-2;1-0.10/2} = 1.812$	
5%		$t_{12-2;1-0.05/2} = 2.228$		20%	$t_{12-2;1-0.20/2} = 1.372$	

Tabelle 5.1: Lineare Regressionskoeffizienten (DU/a) und zugehörige t-Test-Werte in Abhängigkeit von Breite und Jahreszeit für die Gesamtozonsäulen des rückgekoppelten Laufes. Die Zeitreihen umfassen die Jahre 5-16. Die unteren beiden Zeilen enthalten die Quantile $t_{n;\gamma}$ der Studentischen t-Verteilung für verschiedene Signifikanzniveaus.

im wesentlichen die Chapman-Reaktionen dafür verantwortlich. Die Reaktion von atomaren Sauerstoff mit Ozon $O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$ mit der Reaktionsrate $R_{O1} = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$ (Tabelle 2.1) nimmt mit steigender Temperatur zu, während die Bildung von Ozon durch die Reaktion $O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3$ mit der Reaktionsrate $R_{O3} = 6.0 \times 10^{-34}[M](300/T)^{2.3}$ eine negative Temperaturabhängigkeit hat. Unterhalb von etwa 40 km dominieren vor allem die NO_x -Reaktionen die katalytische Ozonzerstörung [Crutzen, 1970, Luther et al., 1977 und Crutzen und Schmaizl, 1983]. Hier ist vor allem die Reaktion $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ zu nennen, deren Reaktionsrate $R_{N8} = 2.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$ mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Chloraktivierung auf PSC und Sulfataerosolen nimmt mit sinkender Temperatur zu und damit auch die durch diese Prozesse bedingte Ozonzerstörung. Diese positive Rückkopplungsschleife zwischen Ozonabbau und Temperatur kann das Modellsystem nicht aus dem Gleichgewicht bringen. Hier wirkt sich sicher auch die falsche Modelldynamik im Polarwirbel aus, die die Menge des aktivierbaren Chlors limitiert. Ob diese Modellstabilität im 'On-line-mode' auch mit einer Strahlungstransportroutine Bestand hat, die gegenüber Ozonänderungen sensibler ist wie in ECHAM4 und mit einer realistischeren Modelldynamik im Polarwirbel, müssen weitere numerische Experimente erweisen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich das Klima-Chemiemodell auch im gekoppelten Modus im Gleichgewicht befindet und zumindest für Integrationszeiträume, die in der Größenordnung von ein bis zwei Dekaden liegen, kein signifikanter Trend im berechneten Ozon zu erkennen ist. Testrechnungen von [Dameris et al., 1996] ergaben sogar eine Langzeitstabilität des 'On-line'-Modells über 50 Jahre.

5.2 Das Modell mit Ozon- und Wasserdampfrückkopplung

Die Arbeit von [Mote, 1995] untersucht den Jahresgang von stratosphärischem Wasserdampf in einem GCM. Soweit dem Autor bekannt, ist dies die einzige systematische Veröffentlichung auf diesem Gebiet. Mote koppelt das stratosphärische GCM CCM2 (horizontale Auflösung T30, 35 Schichten bis 75 km) mit einer sehr stark vereinfachten Methanchemie, um deren Beitrag zum stratosphärischen Wasserdampf zu parametrisieren. Die kalten Temperaturen in der polaren winterlichen Stratosphäre im Modell bewirken besonders in der Antarktis eine viel zu starke Dehydrierung der Stratosphäre. Mote fängt diesen Modellfehler ab, indem er im Modell einen minimalen Wasserdampfpartialdruck festsetzt.

Die von CCM2 modellierte Verteilung und der Jahresgang des stratosphärischen Wasserdampfs zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die zonale Variabilität in der oberen Stratosphäre, besonders die Halbjahresoszillation, ist generell zu schwach ausgeprägt. Die starke Dehydrierung in der antarktischen Stratosphäre hat auf die mittleren Breiten im Modell nur geringen Einfluß. Der Jahresgang von Wasserdampf in der Modellstratosphäre in den Tropen und den mittleren Breiten wird dominiert durch die trockene tropische Tropopause. Das Modell hat nach 9 Jahren Integration noch keinen Gleichgewichtszustand bzgl. des stratosphärischen Wasserdampfs erreicht.

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse einer 15-Jahresintegration vorgestellt, in der neben der Strahlungsrückkopplung von Ozon auch der Beitrag der Methanoxidation zum stratosphärischen Wasserdampf berücksichtigt ist. Diese zusätzliche H_2O -Rückkopplung wurde vom Autor dieser Arbeit programmiert. Die Rechnungen selbst wurden von V. Grewe und M. Ponater durchgeführt. Ein erster Eindruck der Ergebnisse soll hier präsentiert werden.

Wie die Modellrechnungen mit O_3 - H_2O -Rückkopplung zeigen, benötigt ECHAM3/CHEM etwa 7 Jahre, um bezüglich der stratosphärischen H_2O -Konzentrationen einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies stimmt gut mit den 9 Jahren 'Spin-up-time' überein, die von [Mote, 1995] für die stratosphärische Version des GCM CCM2 angegeben werden. Nach diesen 7 Jahren befindet sich das Modell in einem stabilen trendfreien Zustand. Nach Erreichen dieses Gleichgewichtszustands¹ wurde das Modell 15 Jahre integriert und diese Zeitperiode dann ausgewertet. Die oberen Randbedingungen für Wasserdampf, Fluß Null durch den Modelloberrand, wurde in dieser Integration, wie in allen anderen vorgestellten Rechnungen, beibehalten.

Die Abbildung 5.5 zeigt die 15-Jahresmittel der zonalen Wasserdampfverteilung für alle 4 Jahreszeiten. Der Vergleich mit den H_2O -Verteilungen des CTRL-Laufs und den HALOE-Messungen in Kapitel 3.3, Abb. 3.18 und 3.19 zeigt deutlich die signifikanten Verbesserungen. Der vertikale Gradient der stratosphärischen H_2O -Verteilung mit nach oben hin zunehmenden Konzentrationen wird nun reproduziert. Ebenso stimmt die Zunahme der stratosphärischen H_2O -Konzentrationen mit wachsender Breite mit den Beobachtungen überein.

Der Jahresgang in der untersten Stratosphäre in den Tropen mit H_2O -Minima in Winter und Frühling wird vom Modell beschrieben.

In hohen Breiten der Nordhemisphäre ist im Modell Dehydrierung nur in 30 hPa in Winter und Frühling zu beobachten. Polare Breiten der Südhemisphäre zeigen in Winter und Frühjahr eine ausgeprägte Dehydrierung in 30 und 150 hPa, Höhenbereiche, in denen das Modell sehr kalt ist (siehe Kapitel 3.3). Aber auch zwischen diesen beiden Höhenbereichen zeigt das Modell Dehydrierung, die aber wegen der dort zu hohen Temperaturen zu schwach ausgeprägt ist.

¹Die im folgenden verwendete Zählung der Modelljahre ergibt sich wie folgt: Zunächst wurde das Modell 3 Jahre 'off-line' integriert. Danach wurde die O_3 - H_2O -Rückkopplung eingeschaltet. Die Modelljahre 4-10 benötigt das Modell um einen Gleichgewichtszustand bzgl. des Wasserdampfs zu erreichen. Die Modelljahre 11-25 wurden anschließend ausgewertet.

H₂O, ECHAM3.2/CHEM, 15y (11–25), FBH, ppm(v)

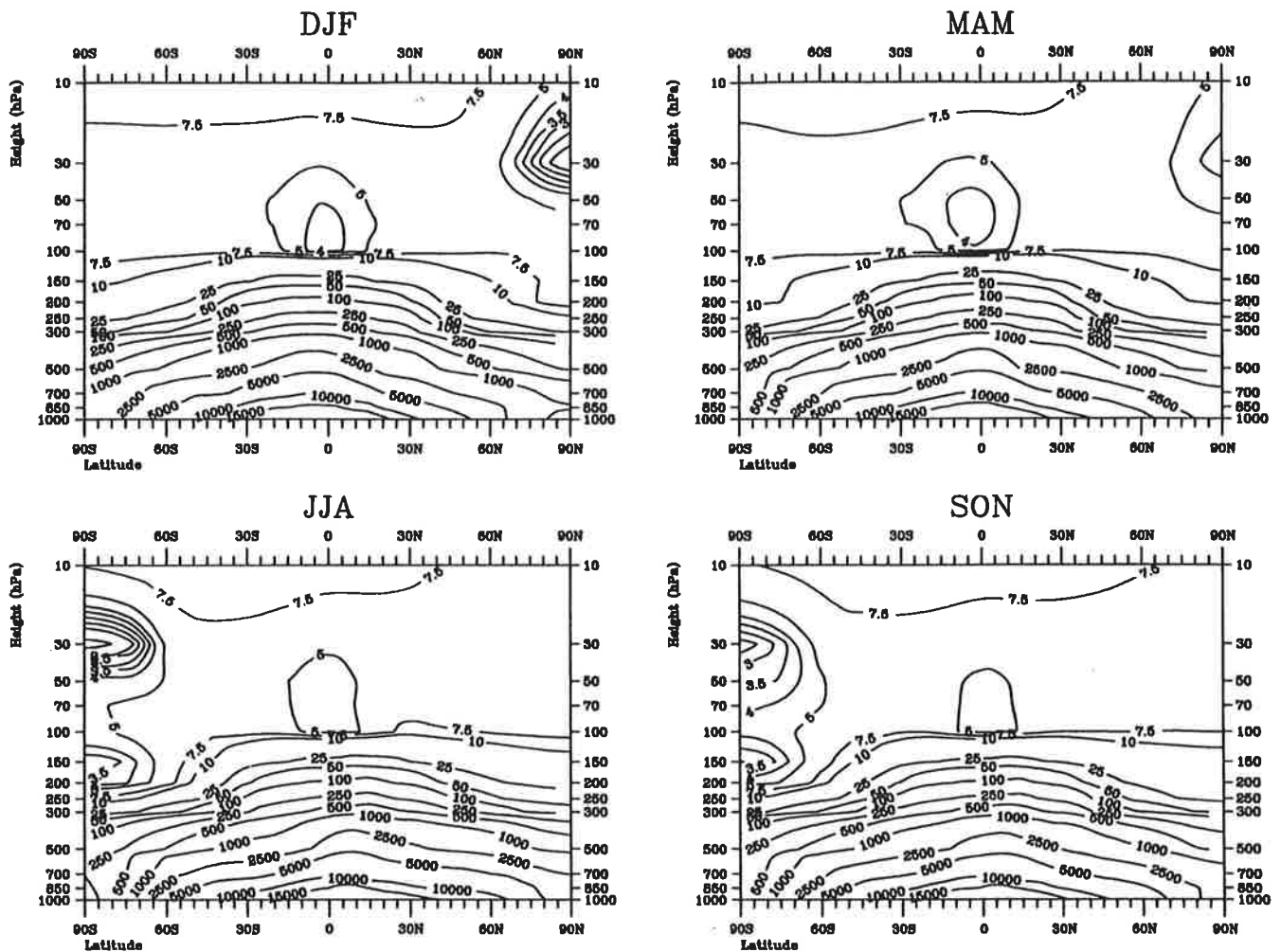


Abbildung 5.5: 15-Jahresmittel der modellierten H₂O-Mischungsverhältnisse (in ppmv) für die Jahreszeiten DJF, MAM, JJA und SON als Funktion von Breite und Druck (in hPa) der Modellrechnung mit O₃-und H₂O-Rückkopplung.

Die Konzentrationen des modellierten stratosphärischen H₂O liegen gegenüber den Beobachtungen um 1-1.5 ppmv zu hoch. Dies hat im wesentlichen zwei Ursachen. Der Oberrand des Modells liegt bei 10 hPa. Ein Transport von Wasser in höhere Schichten ist dem Modell nicht möglich. Die Hauptursache ist aber, wie schon erwähnt, der zu starke Transport von H₂O über die tropische Tropopause.

Abbildung 5.6 zeigt die Veränderung der Januartemperaturen, wenn zusätzlich zur Strahlungsrückkopplung von Ozon noch der Beitrag der Methanoxidation zum stratosphärischen Wasserdampf berücksichtigt wird. Abbildung 5.7 zeigt eine analoge Darstellung für die absoluten Ozondifferenzen. Wegen der dynamischen Randbedingungen sollen die Temperatur und Ozonänderungen in 10 hPa in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt werden.

Klar erkennbar ist eine generelle Abkühlung der Stratosphäre und des Tropopausenbereichs mit Ausnahme der hohen Breiten. Weiterhin ist klar ersichtlich, daß in der gesamten Stratosphäre und im Tropopausenbereich eine Reduzierung der Ozonmischungsverhältnisse zu beobachten ist. Diese Ozonre-

duzierung hat zum einen ihren Grund im verstärkten Ozonabbau durch erhöhtes stratosphärisches OH, das sich durch die gestiegenen H_2O -Konzentrationen verstärkt bildet. Weiterhin hat das erhöhte Wasserdampfmischungsverhältnis in hohen Breiten in Winter und Frühling eine verstärkte PSC-Bildung zur Folge und damit dort verstärkten Ozonabbau. Im Tropopausenbereich, wo die relative Ozondifferenz am größten ist, ist sicherlich auch das weitere Ansteigen der Tropopausenhöhe durch die zusätzliche Abkühlung der oberen Troposphäre von Bedeutung.

Bei der Abkühlung der Stratosphäre und des Tropopausenbereichs spielen zwei Effekte eine Rolle. Im Gegensatz zum Ozon ist beim Wasser im allg. die Abkühlung durch Abstrahlung wichtiger, weil in den entscheidenden Banden die Atmosphäre optisch so dicht ist, daß man die warme Erdoberfläche nicht sieht. Weiterhin tragen die niedrigeren Ozonkonzentration im O_3 - H_2O -rückgekoppelten Lauf zu den niedrigeren Temperaturen bei.

Abbildung 5.8 zeigt den Jahresgang der zonal gemittelten Modellozonsäulen (in DU). Der Vergleich mit Abb. 3.1 in Kap. 3.1.1 zeigt, daß die generelle Struktur erhalten bleibt. Die Ozonsäulen im O_3 - H_2O -rückgekoppelten Lauf sind etwa 10% niedriger als im Kontrolllauf. Es ist zu vermuten, daß der Unterschied in der Hauptsache chemische Ursachen hat (erhöhte OH-Produktion und verstärkte PSC-Aktivität). Bemerkenswert ist der starke Ozonrückgang in polaren nördliche Breiten in Winter und Frühling. Ein Vergleich der zonal gemittelten Januartemperaturen des O_3 - H_2O - Rückkopplungslaufs mit der Kontrollsimulation (hier nicht gezeigt) ergibt keine statistisch signifikanten Temperaturunterschiede, weder für die Stratosphäre noch für die Troposphäre. Dies deutet darauf hin, daß keine Änderung im Transport erfolgt ist (z.B. durch eine veränderte Tropopausenhöhe).

Abschließend zeigt Abbildung 5.9 den Vergleich des Jahresgangs der zonal gemittelten Ozonsäulen von GOME-Daten der Jahre 1996-97, das Global Ozone Monitoring Experiment, GOME, befindet sich an Bord des ER2-Satelliten [Burrows et al., 1997], mit den Modellozonsäulen der Jahre 23-24 der 15-jährigen Integration mit O_3 -und H_2O -Rückkopplung. Der Winter 1996,97 ist durch einen sehr stabilen und kalten Polarwirbel gekennzeichnet, der zu ungewöhnlich niedrigen Ozonsäulen in hohen nördlichen Breiten führte. Eine Situation wie sie für die arktischen Modellwinter typisch ist (siehe auch Abb. 5.8). Die Ozonsäulen in den Tropen stimmen gut mit den Beobachtungen überein. Die Ozonwerte im polaren Sommer liegen in der rückgekoppelten Simulation um ca. 30 DU. unter den Werten der 'Offline'-Rechnung, Abb. 3.1. Sie liegen aber immer noch um 50 DU. zu hoch. Das Ozonminimum im antarktischen Winter ist in der rückgekoppelten Simulation deutlicher ausgeprägt (im Jahr 23 werden Werte unterhalb von 125 DU. erreicht). Dies läßt auf eine erhöhte PSC-Bildung auf Grund des erhöhten stratosphärischen Wasserdampfs schließen und damit geht eine verstärkte Chloraktivierung einher.

Generell läßt sich sagen, daß die modellierten Ozonsäulen durch die H_2O - Rückkopplung realistischer werden, besonders in den Tropen und auf der Sommerhemisphäre.

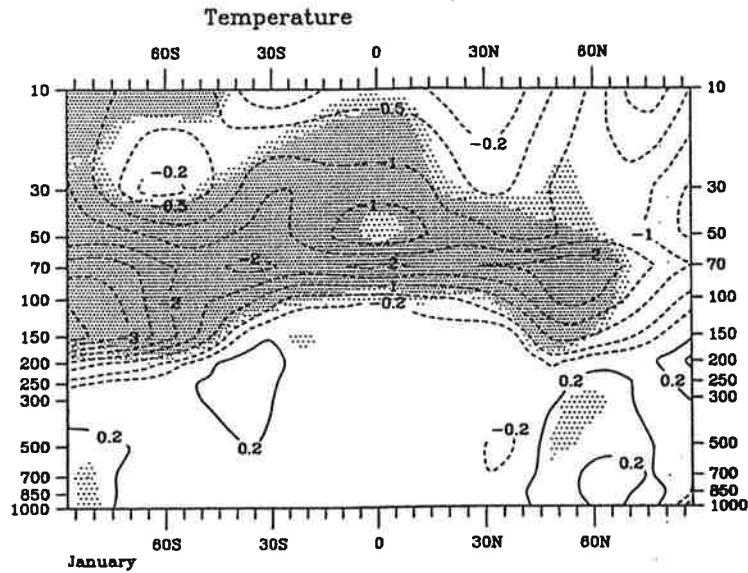


Abbildung 5.6: Die zonal gemittelten Temperaturdifferenzen (Kelvin) für Januar zwischen Simulationen mit O₃-und H₂O-Rückkopplung (Integration über 15 Jahre) und O₃-Rückkopplung (Integration über 12 Jahre). Bereiche statistisch signifikanter Unterschiede mit weniger als 2% Irrtumswahrscheinlichkeit (t-Test) sind punktiert.

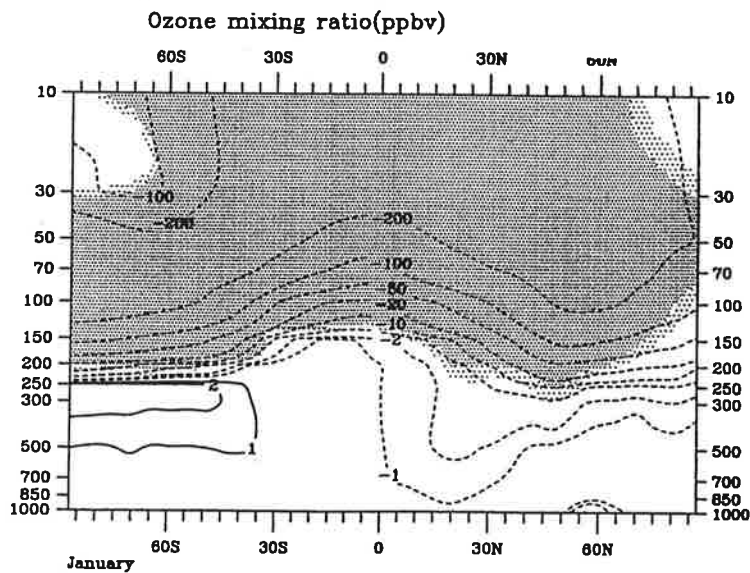


Abbildung 5.7: Die zonal gemittelten Ozondifferenzen für Januar zwischen Simulationen mit O₃-und H₂O-Rückkopplung (Integration über 15 Jahre) und O₃-Rückkopplung (Integration über 12 Jahre). Bereiche statistisch signifikanter Unterschiede mit weniger als 2% Irrtumswahrscheinlichkeit (t-Test) sind punktiert.

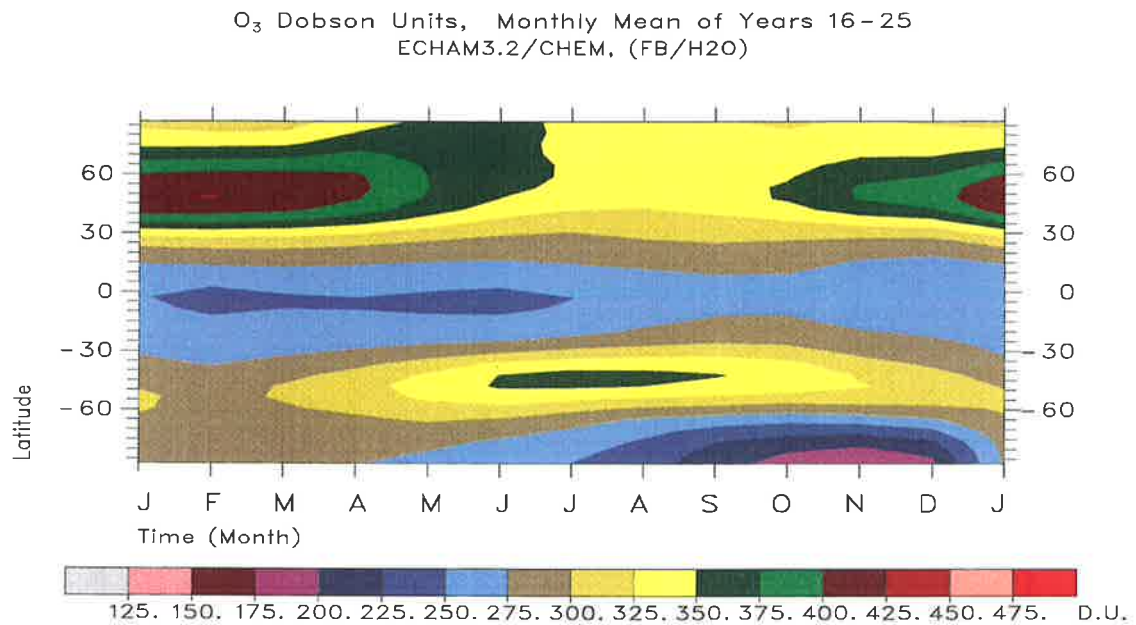


Abbildung 5.8: Jahresgang der zonal gemittelten Modellozonsäulen (in DU); Mittelung über die letzten 10 Jahre der 15-jährigen Integration mit O₃-und H₂O-Rückkopplung.

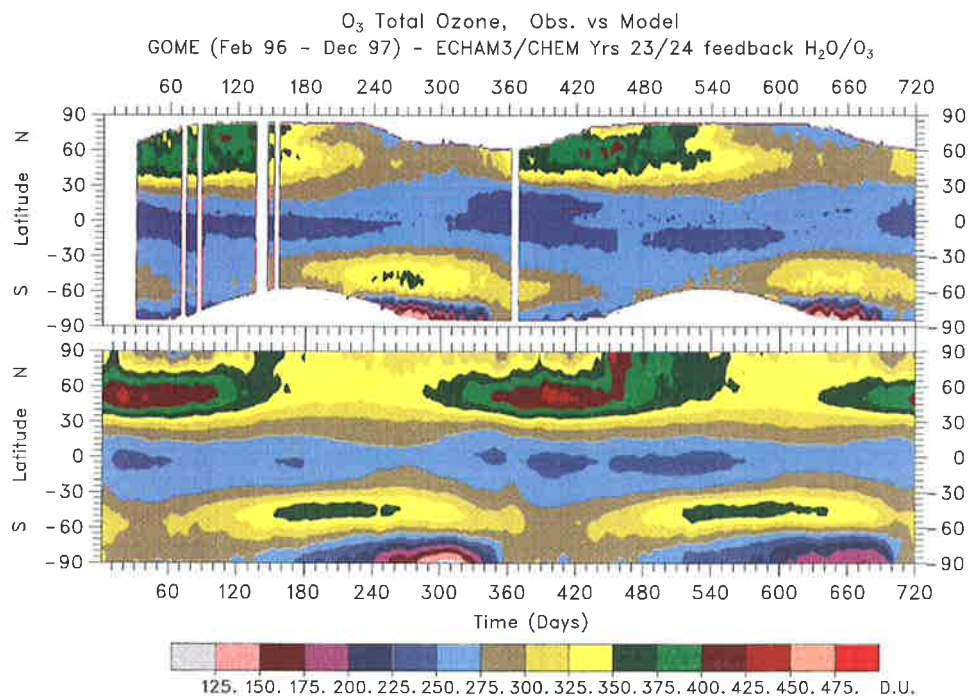


Abbildung 5.9: Vergleich des Jahresgangs der zonal gemittelten Ozonsäulen von GOME-Daten der Jahre 1996-97 (oben) (erstellt von Dr. M. Bittner, Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum (DFD) der DLR) mit den Modellozonsäulen der Jahre 23-24 (unten) der 15-jährigen Integration mit O₃-und H₂O-Rückkopplung.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt eine Langzeitintegration (15 Jahre) mit dem gekoppelten Klima-Chemiemodell ECHAM3/CHEM. Das neu entwickelte Chemiemodul ermöglicht es, wesentliche Aspekte der strato- und troposphärischen Chemie zu erfassen. Es enthält eine interaktiv an Modellklimatologie und Spurenstofftransport gekoppelte selbstkonsistente Beschreibung der Bildung und Sedimentation polarer stratosphärischer Wolken.

Für die Chemieroutine wurde ein numerisch sehr effizientes und stabiles semi-implizites Integrationsverfahren, basierend auf dem Familienkonzept, entwickelt. Es ermöglicht, auch komplexe chemische Systeme, 107 photochemische Reaktionen von 37 Spezies, mit einem großen Zeitschritt ($\Delta t \geq 40 \text{ min}$) genau zu integrieren. Ausführliche idealisierte Box-Trajektorienrechnungen, die sich über Integrationszeiträume von 100 Tagen und mehr erstreckten, ergaben eine durchschnittliche Genauigkeit der chemischen Ozonintegration von $(\pm 0.001 - \pm 0.002\%)/d$ bzw. unter extremen heterogenen Bedingungen von $\approx \pm 0.007\%/d$. Diese Werte liegen in aller Regel weit unter den numerischen Unsicherheiten anderer Prozesse (z.B. advektiver und konvektiver Transport), denen die Spurenstoffe sonst im Klimamodell unterliegen.

Die Effizienz der Chemieintegration bei genügender Genauigkeit ermöglicht es, mit ECHAM3/CHEM driftfreie stabile Langzeitintegrationen durchzuführen. Die Rechenzeit des Klima-Chemiemodells verdoppelt sich etwa gegenüber dem Basismodell ECHAM3. Etwa 60% der zusätzlichen Rechenzeit wird von der Chemieintegration verbraucht, 40% benötigt der Transport der Spurenstoffe.

Mit ECHAM3/CHEM wurde es erstmals möglich (soweit dem Autor bekannt), ein Klima-Chemiemodell so lange zu integrieren, daß eine statistische Untersuchung der Variabilität der modellierten Ozonsäulen und deren Vergleich mit Beobachtungen möglich ist. Der Vergleich mit Beobachtungen zeigt, daß das Modell in der Lage ist, die mittlere Verteilung der zonal gemittelten Ozonsäulen und deren intra- und interannuelle Variabilität im wesentlichen wiederzugeben.

Die PSC-Parametrisierung, die interaktiv an Temperatur, Wasserdampf und HNO_3 -Konzentrationen des Modells gekoppelt ist, arbeitet zufriedenstellend. Der Vergleich mit PSC-Klimatologien aus Satellitendaten (SAM II) und analysierten Temperaturdaten ergibt, daß das Modell die Wahrscheinlichkeiten für PSC-Ereignisse und den PSC-Bedeckungsgrad für einen kalten Winter in der Nordhemisphäre und für einen warmen Winter in der Südhemisphäre wiedergeben kann.

Wichtige chemische Prozesse in der polaren Stratosphäre, wie Chloraktivierung auf PSC, die hemisphärisch unterschiedliche Rückbildung der Chlorreservoirgase oder die Höhenabhängigkeit der heterogenen Ozonzerstörung, werden vom Modell qualitativ richtig wiedergegeben.

Das man hier im Modell zum Teil keine quantitativen Aussagen machen kann und bei der Modellierung der PSC von Parametrisierung sprechen muß und weniger von einem mikrophysikalischen Modell, hat seine Ursachen primär in den Schwächen der stratosphärischen Modelldynamik. Dies ist nicht überraschend, denn ECHAM3 ist ein troposphärisches Klimamodell, dessen Stratosphäre nur das oberste Drittel der Modellschichten umfaßt. Zunächst einmal ist die Tropopausenhöhe in polaren Breiten überschätzt (eine Schwäche, die alle GCM gemeinsam haben), was es ozonarmer troposphärischer Luft ermöglicht, in zu große Höhen vorzudringen. Zum zweiten zeigt das Modell, im Gegensatz zu den Beobachtungen, im Mittel eine Aufwärtsbewegung von Luftmassen im Polarwirbel, wie ein Vergleich der modellierten und von HALOE gemessenen Methanmischungsverhältnisse im Polarwirbel ergibt.

Beide Modelldefizite führen zu einer Unterschätzung des stratosphärischen Chlors und damit zu einer Unterschätzung der heterogen-chemisch bedingten Ozonzerstörung, weil diese mindestens quadratisch von der Zahl der verfügbaren Chlorradikale abhängt. Deswegen resultiert das modellierte antarktische Ozonloch aus einer Überlagerung dynamischer und chemischer Effekte. Die falsche Modelldynamik im Polarwirbel verursacht niedrige Ozonsäulen durch Aufwärtstransport ozonarmer Luft, während die chemische Ozonzerstörung limitiert wird durch zu niedrige Ozonkonzentrationen. Das Resultat ist ein gegenüber den Beobachtungen zu schwach ausgeprägtes und verspätetes antarktisches Ozonminimum.

Die Tendenz des Modells, zu stabile und zu langlebige Polarwirbel zu erzeugen, verursacht eine Südverschiebung des Maximums der Ozonsäulen in Spätwinter und Frühjahr auf der Nordhemisphäre, da der Transport von ozonreicher Luft aus niederen Breiten in die Arktis behindert wird.

Die Temperaturabweichungen des Modells, 'cold bias' im Nordpolarwirbel, 'warm bias' im Südpolarwirbel, lassen sich prinzipiell durch konsistente Temperaturkorrekturen für die Chemiemodellierung beheben. Verschiedene Möglichkeiten hierzu wurden diskutiert und eine Kopplung der Temperaturkorrektur an die potentielle Vorticity vorgeschlagen.

Erste Ergebnisse zweier 'On-line'-Integrationen mit strahlungsdynamischer Rückkopplung von Ozon bzw. Ozon und Wasserdampf mit dem Beitrag aus der Methanoxidation wurden vorgestellt. Generell ergab sich in beiden Integrationen ein driftfreie Langzeitstabilität des Modells. Die Muster der Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells und die Muster der Temperaturänderungen stimmen generell überein. Die Ozonzunahme (Abnahme) geht einher mit Temperaturzunahme (Abnahme). Die Temperaturen in der oberen Troposphäre der Sommerhemisphäre und im Tropopausenbereich in den Tropen sind sehr sensitiv auf Ozonänderungen im Strahlungsantrieb des Modells.

Die stratosphärische Wasserdampfverteilung wird durch den Beitrag der Methanchemie sehr viel realistischer. Nach einer 'Spin-up'-Zeit von etwa sieben Jahren erreicht der stratosphärische Wasserdampf ein Gleichgewicht. Die Höhen- und Breitenabhängigkeit der Wasserdampfverteilung wird reproduziert. Der Jahresgang in den Tropen wird vom Modell erfaßt. Die Mischungsverhältnisse des modellierten stratosphärischen Wasserdampfs liegen gegenüber den Beobachtungen um 1-1.5 ppmv zu hoch, da im Modell zu viel über die tropische Tropopause transportiert wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Hauptdefizite von ECHAM3/CHEM im Bereich der Modelldynamik liegen. Die chemisch bedingten Prozesse werden gut wiedergegeben, bei Berücksichtigung dynamisch bedingter Abweichungen.

6.2 Ausblick

Erste Anwendungen des Modells In einer ersten Anwendung wurde mit ECHAM3/CHEM die Bedeutung dynamischer und chemischer Prozesse für die stratosphärische Ozonverteilung der Nordhemisphäre abgeschätzt [Grewe, 1996, Grewe et al., 1997]. Für den durch Chloraktivierung auf PSC bedingten chemischen Ozonabbau ergaben diese Rechnungen eine flächengemittelte Reduktion des Ozonmischungsverhältnisses in 50 hPa von 3.5% innerhalb eines labilen Modellpolarwirbels und von 8.0% im Fall eines stabilen Polarwirbels. Der Wirbelrand stellt im Modell eine Transportbarriere für Spurenstoffe da. Aber durch Ablösen von Teilen des Polarwirbels werden ozonarme Luftmassen aus dem Inneren des Wirbels auch in mittlere Breiten transportiert. Dies führt dort zu einer Abnahme der Ozonsäule von ungefähr 0.6% (labiler Polarwirbel) bis zu 1.6% (stabiler Polarwirbel).

Es konnte auch gezeigt werden, daß das Modell in der Lage ist, sogenannte Ozon-Minilöcher zu simulieren [Grewe, 1996, Grewe und Dameris, 1997], wie sie unter bestimmtem synoptischen Situationen beobachtet werden [Peters et al. 1995, James, 1997]. Ein Hochdrucksystem in der oberen Troposphäre führt zu einem Anstieg der Tropopause. Stratosphärische Luftmassen, die über dieses Hochdrucksystem strömen, werden angehoben. Dies verursacht zum einen ein dynamisch bedingtes Absinken des totalen Ozons (Miniloch). Andererseits kann durch die adiabatische Abkühlung der Luftmassen die Bildung von PSC ermöglicht werden, was zur Chloraktivierung führt und anschließend außerhalb des Minilochs zu chemischem Ozonabbau.

Es wurde versucht die Auswirkungen von heutigen und zukünftigen NO_x -Flugzeugemissionen (Unter- und Überschallszenarion) mit ECHAM3/CHEM abzuschätzen [Dameris et al., 1998]. Ein aktuelles Emissionsszenario (1991,92) ergibt einen modellierten Anstieg von troposphärischem Ozon von 3-4% in der Nordhemisphäre, unabhängig von der Jahreszeit, während kein Einfluß auf das stratosphärische Ozon zu erkennen ist. Ein modelliertes NO_x -Emissionsszenario für das Jahr 2015 sagt hingegen wesentlich größere Änderungen voraus. Das Modell simuliert einen Ozonanstieg von 15% im Bereich der Flugrouten des Unterschallluftverkehrs und eine Ozonreduktion von 3-4% in der unteren Stratosphäre durch eine zukünftige Überschallflotte.

Weiterentwicklungen Die Diskussion der Modellergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die wesentlichen Schwächen von ECHAM3/CHEM in der Beschreibung der stratosphärischen Dynamik liegen, denn ECHAM3 ist primär ein troposphärisches Klimamodell, dessen Stratosphäre nur das oberste Drittel der Modellschichten umfaßt. ECHAM3 wird deswegen durch die stratosphärische Version ECHAM4-L39 [Manzini et al., 1996, McFarlane und Manzini, 1997] ersetzt werden, die 39 Schichten bis 80 km umfaßt mit einer horizontalen Auflösung von $6^\circ \times 6^\circ$ (T30). Die ersten Arbeiten hierzu haben schon begonnen. Erste Untersuchungen von ECHAM4-L39 zeigen, daß zum einen der 'Cold-bias' der Temperaturen in der unteren Stratosphäre in Winter und Frühling der Nordhemisphäre substantiell reduziert ist (auf im Mittel 0-5 K zwischen 30 und 100 hPa, Manzini, pers. Mitt.), zum anderen der vertikale Transport im Polarwirbel realistisch ist. Im antarktischen Winter und Frühling sehen die Ergebnisse ähnlich aus. Nördlich von $80^\circ S$ liegen die Modelltemperaturen zwischen 30 und 100 hPa im Mittel 0-5 K unter den Beobachtungen. Südlich von $80^\circ S$ sind die Temperaturen dann im Mittel 5-10 K zu kalt. Eine weitere Verbesserung der Schwerewellenreibung in dem Modell läßt eine Verringerung der Abweichungen erwarten (Manzini pers. Mitt.).

Das Chemiemodul wurde so entwickelt, daß die verwendeten chemischen Reaktionen und die Numerik eine Beschreibung der wesentlichen chemischen Prozesse auch oberhalb von 10 hPa bis in die untere Mesosphäre ermöglichen. Dies wurde, wie in Anhang B, an Hand von Box-Trajektorienrechnungen

überprüft. Die wesentliche erste Änderung, die das Chemiemodul für ECHAM4-L39 erfährt, ist, daß die Quellgase für anorganisches stratosphärisches Chlor nun explizit transportiert werden und nicht mehr in Form einer festen Klimatologie vorliegen. Simulationsrechnungen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wurden, werden der erste Test für diese neue Modellkombination sein.

Die Erweiterung der stratosphärischen Chemie betrifft in erster Linie zwei Punkte. Zum einen wird die BrO_x -Chemie ($BrO_x = Br + BrO + HOBr + BrONO_2 + BrCl + HBr$) berücksichtigt werden, die zu etwa 30% am polaren Ozonabbau beteiligt ist [Müller, 1994], und zum anderen soll die Mikrophysik ternärer Systeme $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ [Carslaw et al., 1997] im Modell parametrisiert werden.

Das Chemiemodul berücksichtigt bei der Berechnung heterogener Prozesse (PSC-Bildung, Reaktionen auf Schwefelaerosolen) nur synoptische Temperaturen, wie sie von ECHAM zur Verfügung gestellt werden. Subskalige Temperaturschwankungen mit zum Teil großen Amplituden bestimmen aber wesentlich die Mikrophysik von PSC [Drdla und Turco, 1991] und gerade auf der Nordhemisphäre auch deren räumliche Verteilung. So tritt in Leewellen, wie sie beim Überströmen von Bergen (z.B. das skandinavische Gebirge) entstehen, verstärkt PSC-Bildung auf [Peter et al., 1994]. Solche Effekte lassen sich zum einen durch einen statistischen Ansatz erfassen. Ähnlich wie im Mainzer 2D-Modell [Groß, 1996] kann der synoptischen Temperatur eine Statistik subskaliger Temperaturschwankungen überlagert werden. Eine direkte Parametrisierung von Temperaturschwankungen durch Leewellen kann aber auch an das Schwerewellenschema [McFarlane und Manzini, 1997] in ECHAM4-L39 anknüpfen. Die Amplitude von subskaligen stratosphärischen Temperaturschwankungen kann direkt mit der Anregung orographisch bedingter Schwerewellen verknüpft werden.

In der troposphärischen Chemie soll die zusätzliche Behandlung höherer Kohlenwasserstoffe eine realistischere Ozonverteilung ermöglichen, gerade auch im Hinblick prognostischer Rechnungen zu Auswirkungen des Luftverkehrs. Weiterhin werden im Modell in Zukunft auch chemische Reaktionen auf troposphärischen Aerosolen in die Rechnungen eingehen [Dentener und Crutzen, 1993]. Die NO_x -Produktion aus Blitzen wird in Zukunft nicht mehr an eine fest vorgegebene Verteilung gekoppelt sein, sondern nach einer Parametrisierung von [Price und Rind, 1992, 1994] an die Obergrenze der konvektiven Bewölkung.

ECHAM4-L39 wird eine andere Routine zur Berechnung der Photolyseraten enthalten. [Landgraf und Crutzen, 1997] ist es gelungen, die Zahl der Frequenzintervalle bei Berechnung der Photolyseraten auf 7 zu reduzieren, unter Verwendung von vorberechneten Integralen für rein absorbierende Atmosphäre und dem Strahlungscode von [Zdunkowski et al., 1980]. Die Genauigkeit mit dem in dieser Arbeit benutzten Schema von [Brühl und Crutzen, 1989], das 176 Intervalle berücksichtigt, ist vergleichbar. Dieses effiziente neue Programm erlaubt die zeitgleiche ('on-line') Berechnung der Photolyseraten mit der Chemieintegration, auch mit der selben räumlichen Diskretisierung. Weiterhin wird neben den Wolkenbedeckungsgraden auch der Wolkenwassergehalt von ECHAM4 direkt in die Berechnung eingehen. Diese 'On-line'-Kopplung der Photolyseratenberechnung ist gerade für Modellrechnungen, die beobachtete meteorologische Situationen reproduzieren ('nudging', siehe unten), wichtig.

Zukünftige Anwendungen Das Problem möglicher sich verstärkender Wechselwirkungen zwischen Treibhauseffekt, d.h. veränderter dynamischer Anregung der Stratosphäre durch eine veränderte troposphärische Zirkulation bei gleichzeitiger Abkühlung der Stratosphäre, sowie chemischer Ozonzerstörung durch anthropogene Spurengase kann letztlich nur mit einem Klima-Chemiemodell beantwortet werden, wie es in dieser Arbeit beschrieben wurde. Eine transiente Langzeitintegration des stratosphärischen GCM ECHAM4-L39, das vollinteraktiv (On-line-mode) mit dem Chemiemodell

gekoppelt ist, zur Prognose der zukünftigen dynamischen und chemischen Entwicklung der Stratosphäre ist somit sicherlich die zentrale wissenschaftliche Frage, zumal solche Integrationen in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurden.

Die Möglichkeit ECHAM4 so zu integrieren, daß die beobachtete Meteorologie der Troposphäre und unteren Stratosphäre ausgewählter Jahre reproduziert wird ('nudging' des Modells), macht ECHAM/CHEM zu einem wertvollen Werkzeug zur Analyse von Beobachtungen, insbesondere Satellitenbeobachtungen. Dabei hat ECHAM/CHEM den Vorteil gegenüber einem CTM, daß die Modellphysik zur realistischen Parametrisierung von Spurenstoffverteilungen genutzt werden kann (z.B. realistische Photolyseraten durch gute Beschreibung der Bewölkung, Ausregnen von Spurenstoffen, Grenzschichtprozesse etc.).

Eine der wichtigsten Aufgaben in der nahen Zukunft ist die Kopplung von ECHAM/CHEM mit dem mikrophysikalischen Modell des stratosphärischen Aerosols für das binäre System Schwefelsäure-Wasser von [Timmreck, 1997], welches die Bildung und Entwicklung des stratosphärischen Hintergrundaerosols sowie den beobachteten Verlauf vulkanischer Störungen beschreibt. Dieses Aerosolmodell ist für den Einbau in ECHAM4 konzipiert worden und gestattet, im Gegensatz zu bisherigen Parametrisierungsansätzen, auch die Berücksichtigung und explizite Behandlung von Größenverteilungen in der globalen Modellierung und damit die Behandlung des Sulfataerosols als prognostische Variable.

In naher Zukunft ist geplant, mit diesem Klima-Chemie-Sulfataerosol-Modell die physikalisch-dynamischen (verstärkte Infrarot-Absorption durch erhöhte Aerosolkonzentrationen können lokale Zirkulationsänderungen hervorrufen) und chemischen Anteile der Ozonzerstörung nach Vulkanausbrüchen wie dem des Pinatubo zu quantifizieren.

Anhang

Anhang A

Die chemischen Modellgleichungen

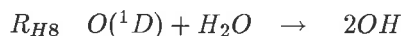
Die Kontinuitätsgleichungen für die transportierten Spezies werden mit der Methode des sogenannten Operator- oder auch Time-Splitting-Verfahrens gelöst, [Rood, 1987]. Die Tendenzen unterschiedlicher Prozesse wie advektiver, konvektiver und diffusiver Transport, Deposition, Emission, Sedimentation und die chemischen Veränderungen werden nacheinander berechnet. Dabei werden aus Gründen der numerischen Stabilität die Tendenzen der vorher berechneten Prozesse berücksichtigt, d.h., es wird aus diesen ein vorläufiger Wert berechnet und von diesem aus z.B. die Tendenz für die chemische Veränderung abgeleitet. Dieses Verfahren heißt das Prinzip der impliziten Kopplung und ist nach [Rood, 1987] numerisch stabil.

Im folgenden werden die Integrationsverfahren der Chemie am Beispiel der Tagchemie explizit dargestellt. Die eigentliche Chemieintegration erfolgt im Anschluß an die Berechnung der thermodynamischen Umwandlung von HNO_3 in NAT bzw. von Wasserdampf in Eis und der resultierenden Reaktionsraten auf den verschiedenen stratosphärischen Aerosolen (siehe Kapitel 2.5).

Im weiteren gilt, daß $[C]$ immer die Konzentration eines Spurengases C in Molekülen/cm³ meint und $[C]_{t0}$ die Konzentration am Beginn des Chemie-Integrationszeitschritts Δt ist. Die Konzentrationen von $[HNO_3]_{t0}$ und $[NAT]_{t0}$ am Beginn des Integrationszeitschritts enthalten somit schon den Beitrag aus der thermodynamischen Umwandlung, die sehr schnell erfolgt.

Aufspaltung der O_x - Familie

Ozon ist bei weitem der Hauptbestandteil der O_x - Familie $O_x = O_3 + O(^3P) + O(^1D)$. Nur in der oberen Stratosphäre erreicht $O(^3P)$ tagsüber die gleiche Größenordnung. $O(^1D)$ ist zwar immer nur ein kleiner Bestandteil der Familie für die Chemie der Atmosphäre, aber von größter Wichtigkeit. Über die Reaktion mit Wasserdampf:



wird die Bildung des Hydroxylradikals bestimmt. Die Reaktion mit OH - Radikalen steht am Anfang der Oxidation der meisten Spurengase der Atmosphäre.

Am Anfang der Chemieintegration steht die Aufspaltung der O_x - Familie, bei deren Berechnung ausgenutzt wird, daß sich $O(^3P)$ und $O(^1D)$ in der Tropo- und Stratosphäre immer im chemischen Gleichgewicht befindet. Es gilt somit:

$$0 = \frac{d[O(^3P)]}{dt} = J_{O(^3P)}[O_3] + J_{NO_2}[NO_2] + J_{NO_3A}[NO_3] \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned}
0 = \frac{d[O(^1D)]}{dt} &= J_{O(^1D)}[O_3] \\
&\quad + (R_{O4}[O_2] + R_{O5}[N_2])[O(^1D)] - R_{O3}[O_2][O(^3P)] \\
&\quad - (R_{O4}[O_2] + R_{O5}[N_2] + R_{H8}[H_2O])[O(^1D)]
\end{aligned} \tag{A.2}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{[O(^3P)]}{[O_3]} &= \left\{ J_{O(^3P)} + \frac{J_{NO_2}[NO_2]_{t0} + J_{NO_3A}[NO_3]_{t0}}{[O_3]_{t0}} \right. \\
&\quad \left. + (R_{O4}[O_2] + R_{O5}[N_2]) \frac{[O(^1D)]}{[O_3]} \right\} \frac{1}{R_{O3}[O_2]}
\end{aligned} \tag{A.3}$$

$$\frac{[O(^1D)]}{[O_3]} = \frac{J_{O(^1D)}}{R_{O4}[O_2] + R_{O5}[N_2] + R_{H8}[H_2O]_{t0}} \tag{A.4}$$

Ozon berechnet sich nun aus:

$$[O_3] = \frac{[O_x]}{1 + \frac{[O(^3P)]}{[O_3]} + \frac{[O(^1D)]}{[O_3]}} \tag{A.5}$$

Die Konzentrationen für $O(^3P)$ und $O(^1D)$ folgen sukzessive aus den Gleichungen A.3 und A.4.

Zum Schluß sei noch angemerkt, daß in Höhen oberhalb von 55km die Lebensdauer von atomarem Sauerstoff im Grundzustand ($O(^3P)$) größer ist als die von Ozon. Hier wird O_3 statt $O(^3P)$ ins chemische Gleichgewicht gesetzt und anschließend analog zu Gleichung A.5 $O(^3P)$ berechnet.

Korrektur von heterogenen Reaktionsraten bei niedrigen HCl -Konzentrationen

Die Berechnung der Reaktionsraten R_{P1} und R_{P3} , welche die Reaktion von $ClONO_2$ und $HOCl$ auf PSC mit HCl beschreibt (Tab. 2.5), ist von der HCl -Konzentration unabhängig (siehe Kap. 2.5.1). Dieser Ansatz muß dort zu Fehlern führen, wo die $ClONO_2$ - und $HOCl$ -Konzentrationen die von HCl deutlich übersteigen. Deswegen skaliert das Chemiemodul in solchen Fällen R_{P1} und R_{P3} nach unten.

Dies geschieht wie folgt: Zunächst wird der voraussichtliche HCl -Abbau abgeschätzt. Es wird unter der Annahme einer exponentiellen Abnahme von $ClONO_2$ und $HOCl$ eine 'First-guess'-Konzentration $[HCl]_f$ berechnet:

$$\begin{aligned}
[HCl]_f &= [HCl]_{t0} - (1 - e^{-R_{P1}\Delta t})[ClONO_2]_{t0} \\
&\quad - (1 - e^{-R_{P3}\Delta t})[HOCl]_{t0}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Falls $[HCl]_f$ kleiner Null ist, werden die Reaktionsraten R_{P1} und R_{P3} so vermindert, daß deren Verhältnis erhalten bleibt. Aus dieser Forderung ergibt sich für die neuen niedrigeren Reaktionsraten R^*_{P1} und R^*_{P3} die Beziehung:

$$\begin{aligned}
\frac{R^*_{P1}}{R^*_{P3}} &= \frac{R_{P1}}{R_{P3}} \\
R^*_{P1} &= \frac{R_{P1}}{R_{P3}} R^*_{P3}
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Mit der Forderung $[HCl]_f = 0$ läßt sich nun aus Gleichung A.6 ein Ansatz für R^*_{P3} gewinnen:

$$\begin{aligned}
[HCl]_{t0} &= (1 - e^{-\frac{R_{P1}}{R_{P3}} R^*_{P3} \Delta t})[ClONO_2]_{t0} \\
&\quad + (1 - e^{-R^*_{P3} \Delta t})[HOCl]_{t0}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Diese Gleichung läßt sich nun für R^*_{P3} numerisch lösen, und damit ist auch R^*_{P1} bekannt (A.7).

Aufspaltung von $NOX + ClOX$

Um die Massenbilanz von Chlor und Stickstoff beim Transport zu wahren, wurde $ClONO_2$ separat transportiert. Da es chemisch aber sowohl zu 'odd-nitrogen' als auch zu 'odd-chlorine' gehört, erfolgt für die chemische Integration eine Neudefinition der Familien: $NOX = NO_x + ClONO_2$ und $ClOX = ClO_x + ClONO_2$. Wegen der Kopplung der NO_x - und ClO_x Familien über $ClONO_2$, besonders im Fall heterogener Chemie, wurde ein Verfahren entwickelt, das die Umverteilung innerhalb der beiden chemischen Familien zusammen berechnet.

Zunächst wird aus der $ClOX$ - Familie eine Beziehung zwischen ClO und NO_2 hergeleitet. Die folgenden Differentialgleichungen enthalten nur die Reaktionen, die für die Umverteilung innerhalb der $ClOX$ - Familie wichtig sind.

$$\frac{d[Cl_2O_2]}{dt} = R_{C19}[ClO][ClO] - (R_{C20} + J_{Cl_2O_2})[Cl_2O_2] \quad (A.9)$$

$$\frac{d[HOCl]}{dt} = R_{C10}[ClO][HO_2] + (R_{P2} + R_{S1})[ClONO_2] - (R_{C11}[OH] + R_{P3} + J_{HOCl})[HOCl] \quad (A.10)$$

$$\frac{d[ClONO_2]}{dt} = R_{N14}[NO_2][ClO] - (R_{N20}[O(^3P)] + R_{P1} + R_{P2} + R_{S1} + J_{ClONO_2})[ClONO_2] \quad (A.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl]}{dt} = & (R_{C1}[O(^3P)] + R_{C3}[OH] + R_{N9}[NO])[ClO] \\ & + (2R_{P1} + J_{ClONO_2})[ClONO_2] + (2R_{P3} + J_{HOCl})[HOCl] \\ & + 2J_{Cl_2O_2}[Cl_2O_2] - (R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2])[Cl] \end{aligned} \quad (A.12)$$

Cl_2 , das durch heterogene Reaktionen gebildet wird (Tab. 2.5), ist nur in der Nacht stabil und wird am Tag sehr schnell photolysiert. Um das Lösungsverfahren der Tagchemie zu vereinfachen wird angenommen, daß der Beitrag von Cl_2 zwar die Gesamtfamilie $ClOX$ erhöht, sich aber während eines Zeitschritts von 40 min auf die restlichen Familienbestandteile verteilt und deren relatives Verhältnis zueinander nicht beeinflusst. Deswegen ist in dem hier beschriebenen numerischen Verfahren keine explizite Gleichung für $[Cl_2]$ nötig.

Da sich Cl im photochemischen Gleichgewicht befindet, kann man $d[Cl]/dt = 0$ setzen. Somit folgt aus Gleichung A.12 :

$$\begin{aligned} [Cl] = & \{ (R_{C1}[O(^3P)] + R_{C3}[OH]_{t0} + R_{N9}[NO])[ClO] \\ & + (2R_{P1} + J_{ClONO_2})[ClONO_2] + (2R_{P3} + J_{HOCl})[HOCl] \\ & + 2J_{Cl_2O_2}[Cl_2O_2] \} \frac{1}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \end{aligned} \quad (A.13)$$

Zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen von $HOCl$ und $ClONO_2$ wird die semi- analytische Methode herangezogen, im folgenden auch als Exponentialansatz bezeichnet. Damit ergibt sich für $HOCl$:

$$\begin{aligned} [HOCl] &= [HOCl]_{t0} e^{-L_{HOCl}\Delta t} + \frac{1 - e^{-L_{HOCl}\Delta t}}{L_{HOCl}} P_{HOCl} \\ L_{HOCl} &= R_{C11}[OH]_{t0} + R_{P3} + J_{HOCl} \\ P_{HOCl} &= R_{C10}[ClO][HO_2]_{t0} + (R_{P2} + R_{S1})[ClONO_2] \end{aligned} \quad (A.14)$$

und für $ClONO_2$:

$$[ClONO_2] = [ClONO_2]_{t0} e^{-L_{ClONO_2}\Delta t} + \frac{1 - e^{-L_{ClONO_2}\Delta t}}{L_{ClONO_2}} P_{ClONO_2} \quad (A.15)$$

$$\begin{aligned}
L_{ClONO_2} &= R_{N20}[O(^3P)] + R_{P1} + R_{P2} + R_{S1} + J_{ClONO_2} \\
P_{ClONO_2} &= R_{N14}[NO_2][ClO]
\end{aligned}$$

Wegen der quadratischen Abhängigkeit in ClO hat es sich als günstig erwiesen, zur Berechnung von Cl_2O_2 einen impliziten Euler-Ansatz zu verwenden, der bezüglich ClO linearisiert wird :

$$\begin{aligned}
[Cl_2O_2] &= \frac{[Cl_2O_2]_{t0} + P_{Cl_2O_2}\Delta t[ClO]}{1 + L_{Cl_2O_2}\Delta t} \\
L_{Cl_2O_2} &= R_{C20} + J_{Cl_2O_2} \\
P_{Cl_2O_2} &= R_{C19}[ClO]_{t0}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

Für die Veränderung von $ClOX$ durch heterogene Reaktionen läßt sich folgendes ansetzen :

$$\begin{aligned}
[ClOX] &= [ClOX]_{t0} + (1 - e^{-R_{P1}\Delta t})[ClONO_2]_{t0} \\
&\quad + (1 - e^{-R_{P3}\Delta t})[HOCl]_{t0}
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Mit der Definition der $ClOX$ - Familie folgt :

$$\begin{aligned}
0 &= [ClOX] - [Cl] - [ClO] - [HOCl] - [ClONO_2] \\
&\quad - 2[Cl_2O_2] \\
0 &= [ClOX]_{t0} + (1 - e^{-R_{P1}\Delta t})[ClONO_2]_{t0} \\
&\quad + (1 - e^{-R_{P3}\Delta t})[HOCl]_{t0} \\
&\quad - [Cl] - [ClO] - [HOCl] - [ClONO_2] - 2[Cl_2O_2]
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Sukzessives Einsetzen der Gleichungen A.13, A.14, A.15 und A.16 führt auf folgenden Ausdruck:

$$[ClO] = \frac{U}{V + W[NO_2]} \tag{A.19}$$

$$\begin{aligned}
U &= [ClOX]_{t0} \\
&\quad + [HOCl]_{t0} \left\{ 1 - e^{-R_{P3}\Delta t} - \left(1 + \frac{2R_{P3} + J_{HOCl}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) e^{-L_{HOCl}\Delta t} \right\} \\
&\quad + [ClONO_2]_{t0} \left\{ 1 - e^{-R_{P1}\Delta t} - e^{-L_{ClONO_2}\Delta t} \left(1 + \frac{2R_{P1} + J_{ClONO_2}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) \right. \\
&\quad \left. - e^{-L_{ClONO_2}\Delta t} \left(1 + \frac{2R_{P3} + J_{HOCl}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) (R_{P2} + R_{S1}) \frac{1 - e^{-L_{HOCl}\Delta t}}{L_{HOCl}} \right\} \\
&\quad - 2[Cl_2O_2]_{t0} \left(1 + \frac{J_{Cl_2O_2}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) \frac{1}{1 + \Delta t(J_{Cl_2O_2} + R_{C20})} \\
V &= 1 + \frac{R_{C1}[O(^3P)] + R_{C3}[OH]_{t0}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} + \left(1 + \frac{J_{Cl_2O_2}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) \\
&\quad \cdot \left(2 \frac{\Delta t R_{C19}[ClO]_{t0}}{1 + \Delta t(J_{Cl_2O_2} + R_{C20})} + \frac{1 - e^{-L_{HOCl}\Delta t}}{L_{HOCl}} \right) \\
W &= R_{N9} \frac{[NO]}{[NO_2]} \frac{1}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} + R_{N14} \frac{1 - e^{-L_{ClONO_2}\Delta t}}{L_{ClONO_2}} \\
&\quad \cdot \left(1 + \frac{2R_{P1} + J_{ClONO_2}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} + \left(1 + \frac{2R_{P3} + J_{HOCl}}{R_{C4}[O_3] + R_{C8}[HO_2]_{t0}} \right) \right. \\
&\quad \left. \cdot (R_{P2} + R_{S1}) \frac{1 - e^{-L_{HOCl}\Delta t}}{L_{HOCl}} \right)
\end{aligned}$$

Die Koeffizienten U , V und W aus Gleichung A.19 haben die Eigenschaft, immer positiv zu sein, was für die weiteren Überlegungen wichtig ist. Das Verhältnis der Konzentrationen von $[NO]$ zu $[NO_2]$, das zur Berechnung des Koeffizienten W benötigt wird, ergibt sich aus dem photochemischen Gleichgewicht von $[NO]$ (siehe Gleichungen A.23 und A.25).

Aus der NOX -Familie läßt sich in ganz ähnlicher Weise eine Beziehung zwischen ClO und NO_2 gewinnen, wie im folgenden dargelegt wird. Die folgenden Differentialgleichungen enthalten nur die homogenen Reaktionen, die für die Umverteilung innerhalb der NOX -Familie von Bedeutung sind. Außerdem sind wegen der potentiell großen Reaktionsraten die heterogenen Reaktionen enthalten.

$$\frac{d[HO_2NO_2]}{dt} = R_{N16}[NO_2][HO_2] - (R_{N6}[OH] + R_{N5} + J_{HO_2NO_2})[HO_2NO_2] \quad (A.20)$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = R_{N18}[NO_2][NO_3] - (R_{N7} + J_{N_2O_5} + R_{P4} + R_{S2})[N_2O_5] \quad (A.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_3]}{dt} = & R_{N15}[O_3][NO_2] + (R_{N7} + J_{N_2O_5})[N_2O_5] \\ & + (R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2})[ClONO_2] \\ & - (R_{N12}[NO] + R_{N18}[NO_2] + J_{NO_3A} + J_{NO_3B})[NO_3] \end{aligned} \quad (A.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & (R_{N13}[O(^3P)] + J_{NO_2})[NO_2] \\ & - (R_{N8}[O_3] + R_{N9}[ClO] + R_{N10}[HO_2] + R_{N11}[CH_3O_2])[NO] \end{aligned} \quad (A.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[N]}{dt} = & J_{NO}[NO] - (R_{N1}[O_2] + R_{N23}[NO_2] + R_{N3}[OH] \\ & + R_{N4}[HO_2] + R_{N2}[NO])[N] \end{aligned} \quad (A.24)$$

Da sich NO_3 ¹, NO und N im photochemischen Gleichgewicht befinden, kann man $d[NO_3]/dt = d[NO]/dt = d[N]/dt = 0$ setzen. Somit folgt aus Gleichungen A.22, A.23 und A.24 :

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{R_{N13}[O(^3P)] + J_{NO_2}}{R_{N8}[O_3] + R_{N9}[ClO]_{t0} + R_{N10}[HO_2]_{t0} + R_{N11}[CH_3O_2]_{t0}} \quad (A.25)$$

$$\frac{[N]}{[NO]} = \frac{J_{NO}}{R_{N1}[O_2] + R_{N23}[NO_2]_{t0} + R_{N3}[OH]_{t0} + R_{N4}[HO_2]_{t0} + R_{N2}[NO]_{t0}} \quad (A.26)$$

$$\begin{aligned} [NO_3] = & \frac{R_{N15}[O_3][NO_2] + (R_{N7} + J_{N_2O_5})[N_2O_5]}{(R_{N18} + R_{N12}\frac{[NO]}{[NO_2]})[NO_2]_{t0} + J_{NO_3A} + J_{NO_3B}} \\ & + \frac{(R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2})[ClONO_2]}{(R_{N18} + R_{N12}\frac{[NO]}{[NO_2]})[NO_2]_{t0} + J_{NO_3A} + J_{NO_3B}} \end{aligned} \quad (A.27)$$

Auf Grund ihrer Lebensdauer bietet sich zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen von HO_2NO_2 und N_2O_5 ein Exponentialansatz an. Damit ergibt sich für HO_2NO_2 :

$$\begin{aligned} [HO_2NO_2] &= [HO_2NO_2]_{t0} e^{-L_{HO_2NO_2}\Delta t} + \frac{1 - e^{-L_{HO_2NO_2}\Delta t}}{L_{HO_2NO_2}} P_{HO_2NO_2} \\ L_{HO_2NO_2} &= R_{N6}[OH]_{t0} + R_{N5} + J_{HO_2NO_2} \\ P_{HO_2NO_2} &= R_{N16}[NO_2][HO_2]_{t0} \end{aligned} \quad (A.28)$$

¹Nachts befindet sich NO_3 nicht mehr im chemischen Gleichgewicht. Zu dessen Berechnung wird nun ein impliziter Euler-Ansatz gewählt. Dies ist der wesentliche Unterschied zur NOX -Aufspaltung in der Tagchemie, neben der Vereinfachung, daß $[N]$ und $[NO]$ zu Beginn der Nacht $[NO_2]$ zugeschlagen und dann Null gesetzt werden.

Nach Einsetzen von Gleichung A.27 in Gleichung A.21 und Exponentialansatz ergibt sich für N_2O_5 :

$$\begin{aligned}
[N_2O_5] &= [N_2O_5]_{t0} e^{-L_{N_2O_5} \Delta t} + \frac{1 - e^{-L_{N_2O_5} \Delta t}}{L_{N_2O_5}} P_{N_2O_5} \\
L_{N_2O_5} &= R_{P4} + R_{S2} + \frac{\left(J_{NO_3A} + J_{NO_3B} + R_{N12} \frac{[NO]}{[NO_2]} [NO_2]_{t0} \right) (R_{N7} + J_{N_2O_5})}{L_{NO_3}} \\
P_{N_2O_5} &= R_{N18} [NO_2] \frac{R_{N15} [O_3] [NO_2] + \left(R_{N20} [O(^3P)] + J_{ClONO_2} \right) [ClONO_2]}{L_{NO_3}} \\
L_{NO_3} &= J_{NO_3A} + J_{NO_3B} + \left(R_{N18} + R_{N12} \frac{[NO]}{[NO_2]} \right) [NO_2]_{t0}
\end{aligned} \tag{A.29}$$

Die Änderung von NOX durch heterogene Reaktionen ist :

$$\frac{d[NOX]}{dt} = -(R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}) [ClONO_2] - 2(R_{P4} + R_{S2}) [N_2O_5] \tag{A.30}$$

Einsetzen von A.15 und A.29 in A.30 ergibt:

$$\begin{aligned}
\frac{d[NOX]}{dt} &= -(R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}) \left([ClONO_2]_{t0} e^{-L_{ClONO_2} t} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1 - e^{-L_{ClONO_2} t}}{L_{ClONO_2}} P_{ClONO_2} \right) \\
&\quad - 2(R_{P4} + R_{S2}) \left([N_2O_5]_{t0} e^{-L_{N_2O_5} t} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1 - e^{-L_{N_2O_5} t}}{L_{N_2O_5}} P_{N_2O_5} \right)
\end{aligned} \tag{A.31}$$

Die Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit der Produktions- und Verlustterme von N_2O_5 und $ClONO_2$ erlaubt die direkte Integration dieser Gleichung, da die zeitabhängigen Terme nur noch einfache Exponentialfunktionen sind. Die Konzentration von NOX am Ende des Zeitschritts Δt berechnet sich nun zu:

$$\begin{aligned}
[NOX] &= \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} \left([ClONO_2]_{t0} e^{-L_{ClONO_2} \Delta t} \right. \\
&\quad \left. - P_{ClONO_2} \left(\Delta t + \frac{e^{-L_{ClONO_2} \Delta t}}{L_{ClONO_2}} \right) \right) \\
&\quad + 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \left([N_2O_5]_{t0} e^{-L_{N_2O_5} \Delta t} \right. \\
&\quad \left. - P_{N_2O_5} \left(\Delta t + \frac{e^{-L_{N_2O_5} \Delta t}}{L_{N_2O_5}} \right) \right) + C_i
\end{aligned} \tag{A.32}$$

Die Integrationskonstante C_i wird über die Randbedingung $[NOX](t = t_0) = [NOX]_{t0}$ bestimmt. Nach Berechnung von C_i folgt für $[NOX]$:

$$\begin{aligned}
[NOX] &= [NOX]_{t0} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} ([N_2O_5]_{t0} - [N_2O_5] + P_{N_2O_5} \Delta t) \\
&\quad - \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} - [ClONO_2] + P_{ClONO_2} \Delta t)
\end{aligned} \tag{A.33}$$

Aus der Definition der NOX - Familie folgt :

$$\begin{aligned}
0 &= [NOX] - [N] - [NO] - [NO_2] - [NO_3] - 2[N_2O_5] \\
&\quad - [HO_2NO_2] - [ClONO_2]
\end{aligned} \tag{A.34}$$

Einsetzen der Gleichungen A.33, A.27 und A.28 in A.34 führt auf :

$$\begin{aligned}
0 = & [NOX]_{t0} - \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} + P_{ClONO_2} \Delta t) \\
& - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} ([N_2O_5]_{t0} + P_{N_2O_5} \Delta t) - [HO_2NO_2]_{t0} e^{-L_{HO_2NO_2} \Delta t} \\
& - \left(2 + \frac{R_{N7} + J_{N_2O_5}}{L_{NO_3}} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right) [N_2O_5] \\
& - \left(1 + \frac{R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2}}{L_{NO_3}} - \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} \right) [ClONO_2] \\
& - \left(1 + \frac{[NO]}{[NO_2]} \left(1 + \frac{[N]}{[NO]} \right) + \frac{R_{N15}[O_3]}{L_{NO_3}} + R_{N16}[HO_2]_{t0} \frac{1 - e^{-L_{HO_2NO_2} \Delta t}}{L_{HO_2NO_2}} \right) [NO_2]
\end{aligned} \tag{A.35}$$

Sukzessives Einfügen der Gleichungen A.29 und A.15 in Gleichung A.35 ergibt letztlich eine Relation zwischen NO_2 und ClO der Form :

$$\begin{aligned}
0 = & K - A[NO_2] - B[NO_2]^2 - C[ClO][NO_2] - D[ClO][NO_2]^2 \\
A = & \left(1 + \frac{[NO]}{[NO_2]} \left(1 + \frac{[N]}{[NO]} \right) + \frac{R_{N15}[O_3]}{L_{NO_3}} + R_{N16}[HO_2]_{t0} \frac{1 - e^{-L_{HO_2NO_2} \Delta t}}{L_{HO_2NO_2}} \right) \\
& R_{N18} \frac{R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2}}{L_{NO_3}} [ClONO_2]_{t0} e^{-L_{ClONO_2} \Delta t} \\
& \left(2\Delta t \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} + \frac{1 - e^{-L_{N_2O_5} \Delta t}}{L_{N_2O_5}} \cdot \left(2 + \frac{R_{N7} + J_{N_2O_5}}{L_{NO_3}} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right) \right) \\
B = & \frac{R_{N18}R_{N15}[O_3]}{L_{NO_3}} \left(2\Delta t \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right. \\
& \left. + \frac{1 - e^{-L_{N_2O_5} \Delta t}}{L_{N_2O_5}} \left(2 + \frac{R_{N7} + J_{N_2O_5}}{L_{NO_3}} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right) \right) \\
C = & R_{N14} \left(\Delta t \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} + \frac{e^{-L_{ClONO_2} \Delta t}}{L_{ClONO_2}} \cdot \left(1 + \frac{R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2}}{L_{NO_3}} - \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} \right) \right) \\
D = & R_{N14} \frac{e^{-L_{ClONO_2} \Delta t}}{L_{ClONO_2}} R_{N18} \frac{R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2}}{L_{NO_3}} \\
& \left(2\Delta t \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} + \frac{1 - e^{-L_{N_2O_5} \Delta t}}{L_{N_2O_5}} \cdot \left(2 + \frac{R_{N7} + J_{N_2O_5}}{L_{NO_3}} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right) \right) \\
K = & [NOX]_{t0} - [HO_2NO_2]_{t0} e^{-L_{HO_2NO_2} \Delta t} \\
& - [N_2O_5]_{t0} \left(2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} + e^{-L_{N_2O_5} \Delta t} \cdot \left(2 + \frac{R_{N7} + J_{N_2O_5}}{L_{NO_3}} - 2 \frac{R_{P4} + R_{S2}}{L_{N_2O_5}} \right) \right)
\end{aligned} \tag{A.36}$$

$$- [ClONO_2]_{t0} \left(\frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} + e^{-L_{ClONO_2} \Delta t} \right) \\ \cdot \left(1 + \frac{R_{N20}[O(^3P)] + J_{ClONO_2}}{L_{NO_3}} - \frac{R_{P1} + R_{P2} + R_{S1}}{L_{ClONO_2}} \right)$$

Einsetzen von A.19 in A.36 führt zu einer kubischen Gleichung für $[NO_2]$, deren Koeffizienten bestimmten Eigenschaften genügen :

$$\begin{aligned} 0 &= [NO_2]^3 + \frac{AW + BV + DU}{BW} [NO_2]^2 \\ &\quad + \frac{AV + CU - KW}{BW} [NO_2] - \frac{KV}{BW} \\ 0 &< \frac{AW + BV + DU}{BW} \\ 0 &< \frac{KV}{BW} \end{aligned} \quad (A.37)$$

Mit Hilfe des Satzes von Vieta läßt sich leicht zeigen, daß eine kubische Gleichung diesen Typs exakt eine positive Lösung hat. Diese Lösung für $[NO_2]$ wird mit dem Newton-Verfahren bestimmt und danach sukzessive alle anderen Spezies der NOX und $ClOX$ Familien berechnet.

Dabei werden die Produktions- und Verlustterme, die eine Abhängigkeit von ClO und NO_2 zeigen, neu berechnet. Die Ausnahmen bilden die Verhältnisse $[NO]/[NO_2]$ und $[N]/[NO]$ sowie der Verlustterm von $[NO_3]$ (L_{NO_3}). $[NO]/[NO_2]$ wird im wesentlichen durch $J_{NO_2}/(R_{N8}[O_3])$ bestimmt und $[N]/[NO]$ durch $J_{NO} / (R_{N1}[O_2])$. Bei der Berechnung L_{NO_3} dominieren die Photolyseraten J_{NO_3A} und J_{NO_3B} .

Integration von HO_x

Auch in der 'odd hydrogen'- Familie $HO_x = H + OH + HO_2$ gibt es verschiedene Lösungsansätze, um die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile im photochemischen Gleichgewicht zu erhalten. Diese Arbeit folgt einem Weg, der von [Crutzen und Schmailzl, 1983] für das Mainzer 2D- Modell entwickelt wurde und in etwas abgewandelter Form in [Brühl, 1987] dargelegt ist. Nach Schmailzl (1985, persönliche Mitteilung) ist es am günstigsten, aus der Änderung der Gesamtfamilie eine Beziehung für die Konzentration des Peroxyradikals HO_2 abzuleiten. Um die hierin auftretenden Familienbestandteile H und OH eliminieren zu können, werden zunächst die Einzelbilanzgleichungen aufgestellt. Hierbei werden der Übersichtlichkeit halber Umwandlungen innerhalb der Familie und Produktionsterme von außen zusammengefaßt.

Für den atomaren Wasserstoff, der vor allem in der oberen Stratosphäre an der katalytischen Ozonzerstörung beteiligt ist und der sich im schnellen chemischen Gleichgewicht befindet, gilt:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{d[H]}{dt} &= P1_H + P2_H[OH] - (L1_H + L2_H[HO_2]_{t0}) [H] \\ [H] &= \frac{P1_H + P2_H[OH]}{(L1_H + L2_H[HO_2]_{t0})} \equiv K_H + B_H[OH] \\ P1_H &= J_{H_2O}[H_2O] + J_{HCl}[HCl]_{t0} + J_{CH_2OB}[CH_2O]_{t0} \\ &\quad + (R_{H3}[O(^1D)] + R_{C5}[Cl]) [H_2] \\ P2_H &= R_{H4}[O(^3P)] + R_{H5}[CO]_{t0} + R_{H6}[H_2] \\ L1_H &= R_{H9}[O_3] + R_{H13}[O_2] \\ L2_H &= R_{H10} + R_{H17} + R_{H18} \end{aligned} \quad (A.38)$$

Die Gleichgewichtskonzentration des Hydroxylradikals folgt aus:

$$\begin{aligned}
0 = \frac{d[OH]}{dt} &= P1_{OH} + P2_{OH}[H] + P3_{OH}[HO_2] \\
&\quad - (L1_{OH} + R_{H1}[HO_2]_{t0})[OH] \\
P1_{OH} &= [O(^1D)](2R_{H8}[H_2O]_{t0} + R_{H7}[CH_4]_{t0} + R_{H3}[H_2] + R_{C12}[CH_3Cl]) \\
&\quad + 2J_{H_2O_2}[H_2O_2]_{t0} + J_{H_2O}[H_2O]_{t0} + J_{HNO_3}[HNO_3]_{t0} \\
&\quad + J_{HOCl}[HOCl] + J_{CH_3O_2H}[CH_3O_2H]_{t0} \\
P2_{OH} &= R_{H9}[O_3] + R_{H10}[HO_2]_{t0} \\
P3_{OH} &= R_{H12}[O_3] + R_{H11}[O(^3P)] + R_{N10}[NO] + R_{C8}[Cl] + R_{H10}[H]_{t0} \\
L1_{OH} &= R_{H14}[O_3] + R_{H19}[CH_4]_{t0} + R_{H5}[CO]_{t0} + R_{H4}[O(^3P)] \\
&\quad + R_{H6}[H_2] + R_{H15}[H_2O_2]_{t0} + R_{H16}[CH_2O]_{t0} + R_{H20}[CH_3O_2H]_{t0} \\
&\quad + R_{N19}[HNO_3]_{t0} + R_{N17}[NO_2] + R_{N6}[HO_2NO_2] \\
&\quad + R_{C11}[HOCl] + R_{C2}[HCl]_{t0} + R_{C3}[ClO] + R_{C14}[CH_3Cl]
\end{aligned} \tag{A.39}$$

Aus der Literatur [Stoer und Bulirsch, 1990, Press et al., 1989] ist bekannt, daß implizite bzw. semi-implizite Lösungsverfahren bei der numerischen Integration von steifen Differentialgleichungssystemen große Vorteile bieten, was Stabilität und Länge des verwendbaren Integrationszeitschritts betrifft. Bei der Bestimmung von $[H]$, $[OH]$ und $[HO_2]$ (wie auch bei den folgenden Spurenstoffen) werden deswegen möglichst die schon bekannten Konzentrationen von Stoffen aus den vorangegangenen Integrationen verwendet und nicht deren t_0 -Werte.

Dieser semi-implizite Ansatz wird außerdem der Tatsache gerecht, daß in manchen Fällen, z.B. wenn die heterogene Chemie auf PSC dominiert, eine starke Kopplung zwischen Familien existieren kann. Um auch hier mit dem Familienkonzept eine stabile und genaue Lösung zu berechnen, ist die Beachtung der Integrationsreihenfolge der Familien wichtig und die konsequente Verwendung der unmittelbar vorher berechneten Stofffamilien. Eine detailliertere Diskussion zu diesem Problem findet sich in der Fehlerbetrachtung in Anhang B.

Einsetzen von Gleichung A.38 in A.39 führt auf einen Ausdruck für die OH - Konzentration, der linear von der HO_2 - Konzentration abhängt.

$$\begin{aligned}
[OH] &= K_{OH} + C_{OH}[HO_2] \\
K_{OH} &= \frac{P1_{OH} + P2_{OH}K_H}{L1_{OH} - P2_{OH}B_H + R_{H1}[HO_2]_{t0}} \\
C_{OH} &= \frac{P3_{OH}}{L1_{OH} - P2_{OH}B_H + R_{H1}[HO_2]_{t0}}
\end{aligned} \tag{A.40}$$

Gleichung A.40 ergibt in Kombination mit Gleichung A.38 ebenfalls eine in $[HO_2]$ lineare Beziehung für $[H]$.

$$[H] = K_H + B_H K_{OH} + B_H C_{OH}[HO_2] \tag{A.41}$$

Unter Ausnutzung der Gleichungen A.41 und A.40 läßt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration der HO_x - Familie ansetzen:

$$\begin{aligned}
\frac{d[HO_x]}{dt} &= \frac{d([H] + [OH] + [HO_2])}{dt} \\
&= (1 + C_{OH}(1 + B_H)) \frac{d[HO_2]}{dt}
\end{aligned} \tag{A.42}$$

Die Zeitabhängigkeit der Koeffizienten von A.41 und A.40 wurde dabei vernachlässigt. Die zeitliche Änderung der Konzentration der HO_x - Familie ist aber auch gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\frac{d[HO_x]}{dt} &= P1_{HO_x} - L1_{HO_x}[OH] - L2_{HO_x}[HO_2] \\
&\quad - 2((R_{H17} + R_{H18})[H] + R_{H1}[OH] + R_{H2}[HO_2])[HO_2] \\
L1_{HO_x} &= R_{N19}[HNO_3]_{t0} + R_{N17}[NO_2] + R_{N6}[HO_2NO_2] \\
&\quad + R_{H19}[CH_4]_{t0} + R_{H20}[CH_3O_2H]_{t0} \\
&\quad + R_{C2}[HCl] + R_{C11}[HOCl] + R_{C14}[CH_3Cl] \\
L2_{HO_x} &= R_{N16}[NO_2] + R_{H22}[CH_3O_2]_{t0} + R_{C7}[Cl] + R_{C10}[ClO] \\
P1_{HO_x} &= [O(^1D)](R_{C12}[CH_3Cl] + 2R_{H3}[H_2] + R_{H7}[CH_4]_{t0} + 2R_{H8}[H_2O]_{t0}) \\
&\quad + [Cl](R_{C5}[H_2] + R_{C9}[CH_2O]_{t0}) + R_{N5}[HO_2NO_2] \\
&\quad + 2(J_{H_2O}[H_2O]_{t0} + J_{CH_2OB}[CH_2O]_{t0} + J_{H_2O_2}[H_2O_2]_{t0}) \\
&\quad + J_{HO_2NO_2}[HO_2NO_2] + J_{HNO_3}[HNO_3]_{t0} + J_{HOCl}[HOCl] \\
&\quad + J_{CH_3O_2H}[CH_3O_2H]_{t0} + J_{HCl}[HCl]_{t0} + R_{H23}[CH_3O]_{t0}[O_2]
\end{aligned} \tag{A.43}$$

Die Annahme des chemischen Gleichgewichts für $[CH_3O]$ ergibt für den letzten Term von $P1_{HO_x}$:

$$R_{H23}[CH_3O]_{t0}[O_2] = R_{N11}[NO][CH_3O_2]_{t0} + J_{CH_3O_2H}[CH_3O_2H]_{t0}$$

Einsetzen von A.42 in die linke Seite und von A.41 und A.40 in die rechte Seite von Gleichung A.43 ergibt eine Differentialgleichung für die Konzentration von HO_2 :

$$\begin{aligned}
\frac{d[HO_2]}{dt} &= \frac{1}{(1 + C_{OH}(1 + B_H))} \left(P1_{HO_x} - L1_{HO_x}K_{OH} \right. \\
&\quad - [HO_2] \left(L1_{HO_x}C_{OH} + L2_{HO_x} + 2R_{H1}K_{OH} \right. \\
&\quad \quad \left. + 2(R_{H17} + R_{H18})(K_H + B_HK_{OH}) \right) \\
&\quad \left. - [HO_2]^2 2 \left(R_{H2} + C_{OH}(R_{H1} + B_H(R_{H17} + R_{H18})) \right) \right)
\end{aligned} \tag{A.44}$$

Zur näherungsweisen Lösung dieser Differentialgleichung wird ein impliziter Euler-Ansatz gewählt. Damit ergibt sich eine quadratische Gleichung für $[HO_2]$, deren positive Wurzel die gesuchte HO_2 - Konzentration am Ende des Zeitschritts ist. Mit diesem Wert wird aus den Gleichungen A.40 und A.41 die Konzentration des Hydroxylradikals und des atomaren Wasserstoffs bestimmt. Dabei wird außerdem, um die Genauigkeit zu erhöhen, der Wert $[HO_2]_{t0}$, der bei der Berechnung einiger Koeffizienten Verwendung findet, durch den aktuellen Wert ersetzt.

Integration von H_2O_2 und Neuberechnung von $HOCl$ und HO_2NO_2

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = R_{H2}[HO_2]^2 - (J_{H_2O_2} + R_{H15})[H_2O_2] \tag{A.45}$$

Das implizite Eulerverfahren ist gut geeignet, um die quadratische Abhängigkeit von HO_2 bei der Berechnung von H_2O_2 zu berücksichtigen.

$$[H_2O_2] = \frac{[H_2O_2]_{t0} + P_{H_2O_2}\Delta t}{1 + L_{H_2O_2}\Delta t} \tag{A.46}$$

$$\begin{aligned}
P_{H_2O_2} &= R_{H_2}[HO_2]^2 \\
L_{H_2O_2} &= J_{H_2O_2} + R_{H_{15}}
\end{aligned}$$

Wegen der starken Abhängigkeit von $HOCl$ und HO_2NO_2 von HO_x hat es sich in numerischen Tests als günstig erwiesen, an dieser Stelle die Integration dieser Substanzen mit den neu berechneten Werten für HO_2 , OH und NO_2 , ClO , $ClONO_2$ zu wiederholen (einsetzen in Gleichungen A.14 und A.28).

Integration von $ClOX$ und HCl

Die abschließende Berechnung von $ClOX$ und HCl beschreibt die Umverteilung zwischen diesen beiden Substanzen. Sie geschieht in drei Schritten : Die eigentliche Integration erfolgt getrennt für den heterogenen und homogenen Anteil. Da die verwendeten semi-impliziten Integrationsverfahren nicht massenerhaltend sind, müssen die Familienbestandteile von $ClOX$ zum Schluß skaliert werden.

Beitrag der heterogenen Chemie

Die Änderung von $ClOX$ durch heterogene Reaktionen ($ClOX_{het}$) wird numerisch analog zu den Gleichungen A.30, A.32 und A.33 (NOX -Aufspaltung) bestimmt :

$$\frac{d[ClOX]_{het}}{dt} = R_{P1}[ClONO_2] + R_{P3}[HOCl] \quad (A.47)$$

Einsetzen von A.15 und A.14 in A.47 und Integration unter Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit der Produktions- und Verlustterme von $HOCl$ und $ClONO_2$ liefert :

$$\begin{aligned}
[ClOX]_{het} &= \frac{R_{P1}}{L_{ClONO_2}} \left([ClONO_2]_{t0} e^{-L_{ClONO_2} \Delta t} \right. \\
&\quad \left. - P_{ClONO_2} \left(\Delta t + \frac{e^{-L_{ClONO_2} \Delta t}}{L_{ClONO_2}} \right) \right) \\
&\quad + \frac{R_{P3}}{L_{HOCl}} \left([HOCl]_{t0} e^{-L_{HOCl} \Delta t} - P_{HOCl} \left(\Delta t + \frac{e^{-L_{HOCl} \Delta t}}{L_{HOCl}} \right) \right) + C_i
\end{aligned} \quad (A.48)$$

Die Integrationskonstante C_i wird über die Randbedingung $[ClOX]_{het}(t = t_0) = [ClOX]_{t_0}$ bestimmt. Nach Berechnung von C_i folgt für $[ClOX]_{het}$:

$$\begin{aligned}
[ClOX]_{het} &= [ClOX]_{t0} + \frac{R_{P1}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} - [ClONO_2] + P_{ClONO_2} \Delta t) \\
&\quad + \frac{R_{P3}}{L_{HOCl}} ([HOCl]_{t0} - [HOCl] + P_{HOCl} \Delta t)
\end{aligned} \quad (A.49)$$

Für die durch heterogene Reaktionen geänderte HCl -Konzentration folgt nun :

$$\begin{aligned}
[HCl]_{het} &= [HCl]_{t0} - \frac{R_{P1}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} - [ClONO_2] + P_{ClONO_2} \Delta t) \\
&\quad - \frac{R_{P3}}{L_{HOCl}} ([HOCl]_{t0} - [HOCl] + P_{HOCl} \Delta t)
\end{aligned} \quad (A.50)$$

Beitrag der homogenen Chemie

Zunächst wird der Zuwachs an anorganischem Chlor ($ClX = ClOX + HCl$) aus den natürlichen und anthropogenen Quellen bestimmt.

$$\frac{d[ClX]}{dt} = P_{ClX} \quad (A.51)$$

$$\begin{aligned}
[Cl]_{Sk} &= Sk_{ClOX}[Cl] \\
[ClO]_{Sk} &= Sk_{ClOX}[ClO] \\
[HOCl]_{Sk} &= Sk_{ClOX}[HOCl] \\
[ClONO_2]_{Sk} &= Sk_{ClOX}[ClONO_2] \\
[Cl_2O_2]_{Sk} &= Sk_{ClOX}[Cl_2O_2]
\end{aligned}$$

Integration von NOX , HNO_3 und NAT

Die abschließende Berechnung von NOX , HNO_3 und NAT beschreibt die Umverteilung zwischen diesen drei Substanzen. Sie geschieht wiederum in drei Schritten : Die eigentliche Integration erfolgt getrennt für den heterogenen und homogenen Anteil. Da die verwendeten semi-impliziten Integrationsverfahren nicht massenerhaltend sind, müssen die Familienbestandteile von NOX zum Schluß skaliert werden.

Beitrag der heterogenen Chemie

Die Änderung von NOX durch heterogene Reaktionen (NOX_{het}) wird nach Gleichung A.33 bestimmt. Somit ergibt sich für HNO_{3het}

$$\begin{aligned}
[HNO_3]_{het} &= [HNO_3]_{t0} + 2 \frac{R_{S2}}{L_{N_2O_5}} ([N_2O_5]_{t0} - [N_2O_5] + P_{N_2O_5} \Delta t) \\
&\quad + \frac{R_{S1}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} - [ClONO_2] + P_{ClONO_2} \Delta t)
\end{aligned} \tag{A.59}$$

und für NAT

$$\begin{aligned}
[NAT] &= [NAT]_{t0} + 2 \frac{R_{P4}}{L_{N_2O_5}} ([N_2O_5]_{t0} - [N_2O_5] + P_{N_2O_5} \Delta t) \\
&\quad + \frac{R_{P1} + R_{P2}}{L_{ClONO_2}} ([ClONO_2]_{t0} - [ClONO_2] + P_{ClONO_2} \Delta t).
\end{aligned} \tag{A.60}$$

Beitrag der homogenen Chemie, Integration von N_2O

Die Änderungen von NOX und HNO_3 durch homogene Reaktionen sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\frac{d[NOX]}{dt} &= (R_{N19}[OH] + J_{HNO_3}) [HNO_3] + 2R_{N21}[N_2O][O(^1D)] \\
&\quad - R_{N17}[NO_2][OH] - 2(R_{N2}[NO] + R_{N23}[NO_2])[N]
\end{aligned} \tag{A.61}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[HNO_3]}{dt} &= R_{N17}[NO_2][OH] \\
&\quad - (R_{N19}[OH] + J_{HNO_3}) [HNO_3]
\end{aligned} \tag{A.62}$$

Mit der Definition von $NOY = NOX + HNO_3$ lassen sich diese beiden Gleichungen umschreiben.

$$\begin{aligned}
\frac{d[NOX]}{dt} &= P_{NOX} - L_{NOX}[NOX] \\
P_{NOX} &= (R_{N19}[OH] + J_{HNO_3}) [NOY] + 2R_{N21}[N_2O][O(^1D)] \\
L_{NOX} &= R_{N19}[OH] + J_{HNO_3} + R_{N17}[OH] \frac{[NO_2]}{[NOX]} \\
&\quad + 2(R_{N2}[NO] + R_{N23}[NO_2]) \frac{[N]}{[NOX]}
\end{aligned} \tag{A.63}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[HNO_3]}{dt} &= P_{HNO_3} - L_{HNO_3}[HNO_3] \\
P_{HNO_3} &= R_{N17}[OH][NOY] \frac{[NO_2]}{[NOX]} \\
L_{HNO_3} &= R_{N19}[OH] + J_{HNO_3} + R_{N17}[OH] \frac{[NO_2]}{[NOX]}
\end{aligned} \tag{A.64}$$

Mit den Näherungen, $[NOY]$ durch $[NOY]_{het} = [NOX]_{het} + [HNO_3]_{het}$ und $[NOX]$ durch $[NOX]_{het}$ in den Produktions- und Verlusttermen zu ersetzen, werden die Differentialgleichungen A.63 und A.64 mit einem impliziten Euler-Ansatz integriert. Dies bedeutet eine leichte Unterschätzung der Senken und Quellen durch homogene Chemie, was wegen der Schnelligkeit der heterogenen Reaktionen aber vernachlässigbar ist.

Massenerhaltung

Um die Massenerhaltung von NO_x und HNO_3 zu gewährleisten, wird zunächst die Änderung von NOY durch homogene Reaktionen berechnet. Sie setzt sich zusammen aus dem Produktionsterm aus dem N_2O - Abbau und dem Verlust durch Reaktionen von atomarem Stickstoff mit NO und NO_2 in der oberen Stratosphäre und höheren Schichten.

$$\begin{aligned}
\frac{d[NOY]}{dt} &= P_{NOY} - L_{NOY} \\
P_{NOY} &= 2R_{N21}[N_2O][O(^1D)] \\
L_{NOY} &= 2(R_{N2}[NO] + R_{N23}[NO_2])[N] \\
[NOY] &= \frac{[NOY]_{het} + P_{NOY} \Delta t}{1 + L_{NOY}/[NOY]_{het} \Delta t}
\end{aligned} \tag{A.65}$$

Nach der Integration mit einem impliziten Euler-Ansatz, wobei $[N_2O]$ durch $[N_2O]_{t0}$ ersetzt wird und die anderen Spurengaskonzentrationen durch die vorhergehenden Rechenschritte bekannt sind, kann die Skalierung von NOX und HNO_3 erfolgen:

$$\begin{aligned}
Sk_{NOY} &= \frac{[NOY]}{[NOX] + [HNO_3]} \\
[NOX]_{Sk} &= Sk_{NOY} [NOX] \\
[HNO_3]_{Sk} &= Sk_{NOY} [HNO_3]
\end{aligned} \tag{A.66}$$

Der Massenerhalt für die NO_x -Stofffamilie ergibt sich nun aus:

$$\begin{aligned}
Sk_{NOX} &= \frac{[NOX]_{Sk} - [ClONO_2]_{Sk}}{[N] + [NO] + [NO_2] + [NO_3] + 2[N_2O_5] + [HO_2NO_2]} \\
[N]_{Sk} &= Sk_{NOX} [N] \\
[NO]_{Sk} &= Sk_{NOX} [NO] \\
[NO_2]_{Sk} &= Sk_{NOX} [NO_2] \\
[NO_3]_{Sk} &= Sk_{NOX} [NO_3] \\
[N_2O_5]_{Sk} &= Sk_{NOX} [N_2O_5] \\
[HO_2NO_2]_{Sk} &= Sk_{NOX} [HO_2NO_2]
\end{aligned} \tag{A.67}$$

Integration von N_2O

$$\begin{aligned}\frac{d[N_2O]}{dt} &= -J_{N_2O} - (R_{N21} + R_{N22})[O(^1D)] \\ [N_2O] &= \frac{[N_2O]_{t0}}{1 + ((R_{N21} + R_{N22})[O(^1D)] + J_{N_2O})\Delta t}\end{aligned}\quad (A.68)$$

Integration der CH_4 - CO Oxidationskette

Die Zwischenprodukte der Methanoxidation, die von großer Bedeutung für die OH - und HO_2 -Radikale sind, werden mit einem ähnlichen Verfahren berechnet, wie in [Brühl, 1987] beschrieben. Die Reaktionen von Methan mit OH , Cl und $O(^1D)$ bilden zunächst CH_3 -Radikale, die sehr schnell mit Sauerstoff und einem dritten Stoßpartner zu dem Methylperoxyradikal (CH_3O_2) reagieren.

Mit den vorher berechneten Konzentrationen der Reaktionspartner läßt sich die Differentialgleichung des Methanabbaus mittels eines impliziten Euler-Ansatzes integrieren.

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_4]}{dt} &= -L_{CH_4}[CH_4] \\ L_{CH_4} &= R_{H19}[OH] + R_{H7}[O(^1D)] + R_{C6}[Cl] \\ [CH_4] &= \frac{[CH_4]_{t0}}{1 + L_{CH_4}\Delta t}\end{aligned}\quad (A.69)$$

Die Konzentration des Methylperoxyradikals folgt aus:

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_3O_2]}{dt} &= P_{CH_3O_2} - L_{CH_3O_2}[CH_3O_2] \\ P_{CH_3O_2} &= L_{CH_4}[CH_4] + R_{H20}[OH][CH_3O_2H] + J_{CH_3Cl}[CH_3Cl] \\ L_{CH_3O_2} &= R_{N11}[NO] + R_{H22}[HO_2]\end{aligned}\quad (A.70)$$

Da die Lebensdauer von CH_3O_2 in der oberen Stratosphäre mehr als 10 Minuten beträgt, wird ein impliziter Eulerlösungsansatz gewählt:

$$[CH_3O_2] = \frac{[CH_3O_2]_{t0} + P_{CH_3O_2}\Delta t}{1 + L_{CH_3O_2}\Delta t}\quad (A.71)$$

Das Methylperoxyradikal kann mit HO_2 zu Methylhydroperoxid (CH_3O_2H) weiterreagieren. Umgekehrt kann Methylhydroperoxid mit OH über die Reaktion R_{H20} zu Methylperoxyradikalen rückreagieren. Wegen der Kopplung von CH_3O_2H und CH_3O_2 wird letzteres noch nicht berechnet, sondern zuerst $[CH_3O_2H]$ bestimmt, für das gilt:

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_3O_2H]}{dt} &= R_{H22}[HO_2][CH_3O_2] \\ &\quad - (J_{CH_3O_2H} + (R_{H20} + R_{H21})[OH])[CH_3O_2H]\end{aligned}\quad (A.72)$$

Um diese Wechselwirkung zwischen beiden Substanzen zu berücksichtigen, wird Gleichung A.71 in den impliziten Euler-Ansatz zur Berechnung von $[CH_3O_2H]$ eingesetzt:

$$P_{CH_3O_2H} = R_{H22}[HO_2] \cdot \frac{([CH_3O_2]_{t0} + \Delta t(L_{CH_4}[CH_4] + J_{CH_3Cl}[CH_3Cl]))}{1 + L_{CH_3O_2}\Delta t}\quad (A.73)$$

$$\begin{aligned}L_{CH_3O_2H} &= J_{CH_3O_2H} + [OH] \left(R_{H21} + R_{H20} \left(1 - \frac{R_{H22}[HO_2]\Delta t}{1 + L_{CH_3O_2}\Delta t} \right) \right) \\ [CH_3O_2H] &= \frac{[CH_3O_2H]_{t0} + P_{CH_3O_2H}\Delta t}{1 + L_{CH_3O_2H}\Delta t}\end{aligned}\quad (A.74)$$

Mit der nun bekannten Konzentration von CH_3O_2H wird aus Gleichung A.71 das Methylperoxyradikal berechnet. Methyloxid CH_3O als Zwischenprodukt bei der Formaldehydbildung CH_2O ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_3O]}{dt} &= P_{CH_3O} - L_{CH_3O}[CH_3O] \\ P_{CH_3O} &= J_{CH_3O_2H}[CH_3O_2H] + R_{N11}[NO][CH_3O_2] \\ L_{CH_3O} &= R_{H23}[O_2] \\ [CH_3O] &= \frac{P_{CH_3O}}{L_{CH_3O}}\end{aligned}\quad (A.75)$$

Es ist wegen der sehr kurzen Lebensdauer im photochemischen Gleichgewicht. Für Formaldehyd ergibt sich nun mit einem impliziten Euler-Ansatz:

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_2O]}{dt} &= P_{CH_2O} - L_{CH_2O}[CH_2O] \\ P_{CH_2O} &= R_{H23}[CH_3O][O_2] + R_{H21}[OH][CH_3O_2H] \\ L_{CH_2O} &= J_{CH_2OA} + J_{CH_2OB} + R_{H16}[OH] + R_{C9}[Cl] \\ [CH_2O] &= \frac{[CH_2O]_{t0} + P_{CH_2O}\Delta t}{1 + L_{CH_2O}\Delta t}\end{aligned}\quad (A.76)$$

Formaldehyd wird weiter zu Kohlenmonoxid (CO) abgebaut:

$$\begin{aligned}\frac{d[CO]}{dt} &= P_{CO} - L_{CO}[CO] \\ P_{CO} &= L_{CH_2O}[CH_2O] + J_{CO_2}[CO_2] \\ L_{CO} &= R_{H5}[OH] \\ [CO] &= \frac{[CO]_{t0} + P_{CO}\Delta t}{1 + L_{CO}\Delta t}\end{aligned}\quad (A.77)$$

Berechnung von $[O_x]$

Mit der auf den ersten Blick verwirrend anmutenden Definition der OX -Familie lassen sich laut [Crutzen und Schmailzl, 1983] die am Ozonauf- und -abbau beteiligten Reaktionszyklen auf kürzeste und schlüssigste Art beschreiben.

$$\begin{aligned}[OX] &= [O_3] + [O(^3P)] + [O(^1D)] \\ &\quad + [ClO] + [HOCl] + 2([ClONO_2] + [Cl_2O_2]) \\ &\quad + [NO_2] + 2[NO_3] + 3[N_2O_5] + [HO_2NO_2] + [HNO_3]\end{aligned}\quad (A.78)$$

Vom numerischen Standpunkt aus hat diese Definition den großen Vorteil, daß im wesentlichen nur die geschwindigkeitsbestimmenden (d.h. die langsamsten) Reaktionen der Ozonauf- und -abbauzyklen (siehe die Kapitel 2.2.1 und 2.2.2) in die Rechnung eingehen. Viele numerisch schwierig zu behandelnde, sehr schnelle Reaktionen fallen so heraus. Dies erhöht die Genauigkeit der Integration und erlaubt die Verwendung eines relativ großen Zeitschritts. Die zeitliche chemische Änderung von $[OX]$ wird beschrieben durch:

$$\begin{aligned}\frac{d[OX]}{dt} &= P + \sum_{i=1}^5 L_i \\ P &= 2J_{O_2}[O_2] + J_{N_2O}[N_2O] + J_{CO_2}[CO_2] + R_{N19}[HNO_3][OH]\end{aligned}\quad (A.79)$$

$$\begin{aligned}
& + (R_{N10}[HO_2] + R_{N11}[CH_3O_2])[NO] + R_{H18}[HO_2][H] \\
L_1 &= (R_{H9}[H] + R_{H12}[HO_2] + R_{H14}[OH])[O_3] \\
L_2 &= (R_{H4}[OH] + R_{H11}[HO_2] + 2R_{N13}[NO_2] + 2R_{C1}[ClO])[O(^3P)] \\
L_3 &= (R_{H8}[H_2O] + R_{H7}[CH_4] + (R_{N21} + R_{N22})[N_2O] + R_{H3}[H_2])[O(^1D)] \\
L_4 &= 2(R_{O1}[O(^3P)] + R_{O2}[O(^1D)])[O_3] \\
L_5 &= (2R_{P1} + R_{P2})[ClONO_2] + (R_{P3} + J_{HOCl})[HOCl] \\
& + R_{C3}[ClO][OH] + 2J_{Cl_2O_2}[Cl_2O_2] \\
& + (3R_{P4} + R_{S2})[N_2O_5]
\end{aligned}$$

Auf die Zuordnung der einzelnen Reaktionen zu den entsprechenden Ozonzyklen der Kapitel 2.2.1, 2.2.2 und des Anhangs D soll hier nicht näher eingegangen werden, da der Schwerpunkt auf der numerischen Behandlung liegt. Die Zuordnung ist detailliert in [Crutzen und Schmailzl, 1983, Brühl, 1987 und Brühl und Crutzen, 1988] zu finden. Die Lösung obiger Differentialgleichung kann nun durch einen impliziten Euler-Ansatz erfolgen. In L_1, L_2 und L_3 werden die Konzentrationen von $O_3, O(^3P)$ und $O(^1D)$ durch $\frac{[O_3][OX]}{[OX]_{t0}}, \frac{[O(^3P)][OX]}{[OX]_{t0}}$ und $\frac{[O(^1D)][OX]}{[OX]_{t0}}$ angenähert. Für $[O_3], [O(^3P)]$ und $[O(^1D)]$ sind jeweils die aus der O_x -Aufspaltung berechneten Konzentrationen zu nehmen. L_4 enthält die Verlustterme von $[OX]$, die quadratisch von den Substanzen der Stofffamilie O_x abhängen. Hier erfolgt eine Linearisierung, indem nur $[O_3]$ durch $\frac{[O_3][OX]}{[OX]_{t0}}$ ersetzt wird, ansonsten aber die aus der O_x -Aufspaltung bekannten Konzentrationen verwendet werden.

$$[OX] = \frac{[OX]_{t0} + P\Delta t}{1 + \frac{\Delta t}{[OX]_{t0}} \sum_{i=1}^5 L_i} \quad (A.80)$$

$[O_x]$ ergibt sich nun durch einfache Differenzbildung zu:

$$\begin{aligned}
[O_x] &= [OX] - [ClO] - [HOCl] - 2([ClONO_2] + [Cl_2O_2]) \\
& - [NO_2] - 2[NO_3] - 3[N_2O_5] - [HO_2NO_2] - [HNO_3].
\end{aligned}$$

Anhang B

Test der Chemienumerik

Aus den umfangreichen numerischen Tests bei der Entwicklung des Chemiemodells werden in diesem Kapitel für vier Szenarien Boxmodelltests präsentiert, die die Genauigkeit der verwendeten Integrationsverfahren unter unterschiedlichen Bedingungen zeigen. Jedes dieser Szenarien wird zweimal gerechnet. Die Integration der chemischen Reaktionen erfolgt zum einen durch das kommerzielle Programm FACSIMILE [Curtis und Sweetenham, 1987], um die exakte Lösung des Problems zu gewinnen, die sich dann mit der Lösung durch das Chemiemodell vergleichen läßt.

B.1.1 Die Boxmodelltests

Ein photochemisches Boxmodell ist ein null-dimensionales Modell, das die zeitliche Entwicklung von Spurengaskonzentrationen in einem abgeschlossenen Luftpaket beschreibt. Dieses Luftpaket bewegt sich längs einer Trajektorie, die entweder aus Beobachtungen abgeleitet sein kann oder idealisiert angenommen wird. Jede Boxmodellrechnung, sowohl für das FACSIMILE-Referenzmodell als auch für das Chemiemodell, ist durch folgende Bedingungen definiert:

- Die Anfangsbedingungen der modellierten Spurengase;
- eine Trajektorie, die den Weg des Luftpakets als Funktion von Temperatur, Druck, geographischer Breite und Länge beschreibt;
- die Photolyseraten als zeitliche Funktion von Zenithwinkel, Temperatur und der Höhenprofile von O_3 und O_2 (und eventuell der Bewölkung in troposphärischen Rechnungen).
- Für die im folgenden beschriebenen Szenarien werden die Photolyseraten mit dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Verfahren bestimmt. Sie liegen für einen symmetrischen Tagesgang in zweistündlichen Werten vor. Da der Integrationszeitschritt in den Boxmodellrechnungen mit dem Chemiemodell 40 Minuten (der ECHAM-Zeitschritt) beträgt, werden die Photolyseraten, wie im Klima-Chemiemodell, jeweils passend auf diesen Zeitschritt interpoliert, um einen glatteren Tagesgang zu erreichen. Für die anschließenden numerischen Tests genügt es, die Photolyseraten nur unter wolkenfreien Bedingungen zu rechnen.
- Quellen und Senken, deren parametrisierte Behandlung in einem Boxmodell prinzipiell möglich ist, sind in den folgenden Boxmodellrechnungen nicht berücksichtigt, da deren Beitrag im Klima-Chemiemodell im Rahmen des Process-Splitting außerhalb der eigentlichen Chemieintegration berechnet werden.

B.1.2 Die Numerik von FACSIMILE

FACSIMILE wurde zur genauen Lösung von Anfangswertproblemen steifer Differentialgleichungssysteme entwickelt, wie sie in typischer Weise in der Chemie auftreten mit Zeitskalen (die Lebensdauern der Spezies des Systems), die über viele Größenordnungen variieren können. Das Differentialgleichungssystem wird mit einem impliziten Integrationsverfahren nach [Gear, 1971] gelöst. Der Zeitschritt und die verwendete Ordnung des Integrationsverfahrens sind während der Rechnung variabel. Sie werden so gesteuert, daß sowohl der Integrationsfehler als auch die Rechenzeit minimal sind. Der Vorteil des sehr genauen Gear-Verfahrens ist, daß jede Parametrisierung (z.B. in Form von photochemischen Gleichgewichten) vermieden wird. Der große Rechenzeitverbrauch macht den Einsatz solcher Methoden in großen Modellen mit vielen Gitterpunkten wenig praktikabel.

B.1.3 Die Szenarienrechnungen

Die rechnerische Genauigkeit des Chemieintegrationsverfahrens wird in diesem Kapitel durch Vergleich mit dem FACSIMILE-Referenzmodell anhand von vier Szenarien dokumentiert. Das Szenario 1 simuliert den Ozonabbau im polaren stratosphärischen Winter. Die Szenarien 2-4 beschreiben das Verhalten des Modells im Sommer in mittleren Breiten am Modelloberrand (10 hPa), in der unteren Stratosphäre (100 hPa) und in der freien Troposphäre (550 hPa).

B.1.3.1 Szenario 1: Modellstudie für den arktischen Winter

Die Weiterentwicklung der chemischen Integrationsverfahren des Mainzer 2D-Modells hin zu einem gekoppelten Auflösen von 'odd-nitrogen' und 'odd-chlorine', erfolgte im wesentlichen, um die Phasen der Chloraktivierung durch PSW-Bildung und die anschließende Rückumwandlung in die Chlorreservoirare genauer zu berechnen. Als Test für die Güte der Numerik soll die folgende Modellstudie auf einer idealisierten Trajektorie für den arktischen stratosphärischen Winter dienen.

Die Trajektorie ist fixiert auf eine feste Höhe (50 hPa), eine feste Breite (65° N) und einen festen Längengrad (0° E). Sie beginnt am 26. November ¹ und läuft über 100 Tage. Die Temperatur (siehe Abb. B.1) wurde auf 210 K spezifiziert, mit Ausnahme zweier PSC-Ereignisse, zwischen den Tagen 19 und 25 sowie den Tagen 54 bis 64, wenn die Temperatur auf 192 K reduziert wird. Das Wasserdampf-mischungsverhältnis beträgt $5.0 \cdot 10^{-6}$ und die Dichte der Luft $1.7 \cdot 10^{18} \text{ molec/cm}^{-3}$ bei 210 K bzw. $1.9 \cdot 10^{18} \text{ molec/cm}^{-3}$ bei 192 K.

Die Startwerte der Spurenstoffe wie auch die idealisierte Trajektorie wurden einem internationalen Modellvergleich entnommen [Cariolle, 1993]. Im Rahmen dieses Programms wurden unterschiedliche Chemieprogramme verglichen (auch das in dieser Arbeit beschriebene), die in der 3D-Modellierung Verwendung finden.

Die Berechnung der heterogenen Prozesse erfolgt mit dem in Kapitel 2.5 vorgestellten Verfahren. Die Oberfläche des Sulfataerosols wird mit $20 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ vorgegeben. Dies entspricht Werten, wie sie typischer Weise ein Jahr nach dem Pinatubo Ausbruch in der Arktis gemessen wurden, [Müller, 1994, pp.100].

Die Boxmodellrechnungen mit dem FACSIMILE-Referenzmodell (in den folgenden Abbildungen mit FAC. bezeichnet) und dem Chemiemodell (mit MOD. bezeichnet) unterscheiden sich nur durch die verwendeten Integrationsverfahren (Gear-Algorithmus und Familienkonzept).

¹Dies ist der Tag 1 in den folgenden Abbildungen.

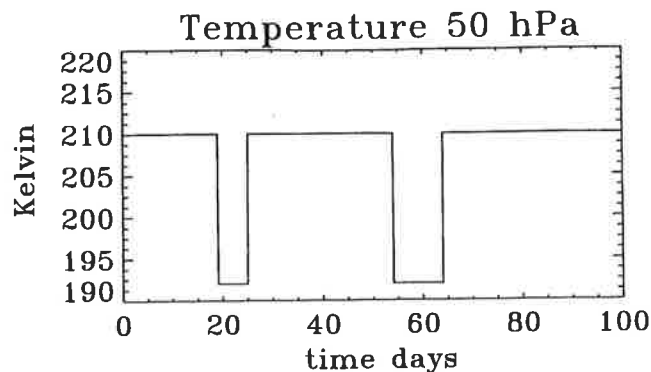


Abbildung B.1: Szenario 1, die für den Modelllauf angenommene Temperatur.

Modellresultate Die Abbildung B.2 zeigt die Entwicklung der Chlorreservoirs über den Winter. Die Entwicklung von NO_x , HNO_3 und der NAT-Oberfläche sind in Abbildung B.3 dargestellt.

- Vor der Entstehung von PSC:

Die Modellrechnung zeigt eine schrittweise Umwandlung von $ClONO_2$ in $HOCl$ durch die Reaktion R_{S1} und von NO_x in HNO_3 durch die Reaktion R_{S2} , die auf Sulfataerosolen ablaufen. Das Verschwinden der Stickoxide in dieser Phase ist in Abbildung B.4 deutlich zu erkennen.

- Das 1.PSC-Ereignis:

Sobald die Bildung von NAT-Teilchen thermodynamisch möglich ist, Tage 19-25, erfolgt eine fast vollständige Umwandlung von HNO_3 in NAT (Abb. B.3). HCl reagiert mit $HOCl$ und $ClONO_2$ über die Reaktionen R_{P3} und R_{P1} , so daß ein drastischer Verlust an HCl auftritt und $HOCl$ und $ClONO_2$ praktisch vollständig verschwinden. Die Mischungsverhältnisse von $HOCl$ und $ClONO_2$ bleiben während des gesamten PSC-Ereignisses extrem niedrig. Die durch heterogene Reaktionen gestörte Chlorchemie manifestiert sich auch in stark erhöhten ClO und Cl_2O_2 Mischungsverhältnissen, Abb. B.5. Weiterhin ist fast vollständiges Verschwinden von OH und HO_2 zu beobachten, Abb. B.6, da das aktivierte Chlor über die Reaktionen R_{C10} und R_{C3} mit HO_2 und OH reagiert. Hier zeigt sich eine starke Kopplung zwischen der ClO_x - und der HO_x -Familie.

Das Mischungsverhältnis von $O(^3P)$ nimmt während der PSC-Periode ab (Abb.B.7). Dies liegt an der Temperaturabhängigkeit der Reaktion $R_{O3} : O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3$. Die Reaktionsrate R_{O3} dieser Dreierstoßreaktion wächst mit fallender Temperatur (siehe Tab.2.1).

- Die Phase zwischen den PSC-Ereignissen:

Im Zeitraum zwischen den beiden PSC-Ereignissen, Tage 25-64, erfolgt eine langsame Rückbildung von HCl über die Reaktion R_{C6} . Ebenso ist ein Ansteigen des $HOCl$ -Mischungsverhältnisses durch die Reaktion R_{C10} zu beobachten. Die Rückbildung von $ClONO_2$, Reaktion R_{N14} , wird einmal durch das Fehlen von NO_2 , Abb. B.4, zum anderen durch die Umwandlung auf Schwefelaerosolen (R_{S1}) begrenzt. Der sprunghafte Anstieg von ClO ist durch den verstärkten thermischen Zerfall des Cl_2O_2 -Dimers bedingt. Die hohen ClO -Werte haben weiterhin zur Folge, daß OH und HO_2 niedrig bleiben, Abb. B.6.

Daß Cl_2O_2 zwischen PSC-Phasen nicht verschwindet, berücksichtigt man nur den thermischen Zerfall (R_{C20}), hat Cl_2O_2 eine Lebensdauer von 2 Stunden, liegt an den hohen ClO -Konzentrationen, die über Reaktion (R_{C19}) zu einer Rückbildung von Cl_2O_2 führen.

- Das 2.PSC-Ereignis und die anschließende Reservoirrückbildung:

Der HCl -Abbau während des zweiten PSC-Ereignisses ist gering, da er durch die $HOCl$ - und $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse limitiert ist, Abb. B.2.

Die Phase nach dem PSC-Ereignis ist durch einen schnellen Anstieg von $HOCl$ gekennzeichnet. Bedingt durch die schnell wachsende $O(^1D)$ -Konzentration ², Abb. B.7, entsteht über die Reaktion R_{H8} vermehrt OH und im Gefolge HO_2 , das mit ClO zu $HOCl$ (R_{C10}) weiterreagiert. Es sei angemerkt, daß die in der Photolyseratenberechnung verwendeten Quantenausbeuten zur $O(^1D)$ -Bildung aus [DeMore et al., 1994] nach neueren Laboruntersuchungen bei tiefstehender Sonne, d.h. bei längeren Wellenlängen, viel zu klein sind ([DeMore et al., 1997], Ravishankara pers. Mitt.).

Der Abbau von HNO_3 durch die Reaktion mit OH (R_{N19}) und durch Photolyse führt zu einem Anstieg von NO und NO_2 , Abb. B.4. Die Reaktion R_{N14} führt dann zu einem Anstieg des $ClONO_2$ Mischungsverhältnisses. Die Rückbildung von HCl erfolgt langsamer über die Reaktion R_{C6} .

Im modellierten Luftpaket wird ungefähr ein Drittel des Ozons chemisch abgebaut, Abb. B.7. Der Ozonverlust beruht hauptsächlich auf dem ClO -Dimer Zyklus, Kapitel 2.2.2 Zyklus Z_{S8} .

²Der Tag 26 markiert die Wintersonnenwende. Die $O(^1D)$ -Konzentrationen sind etwa symmetrisch zu diesem Datum.

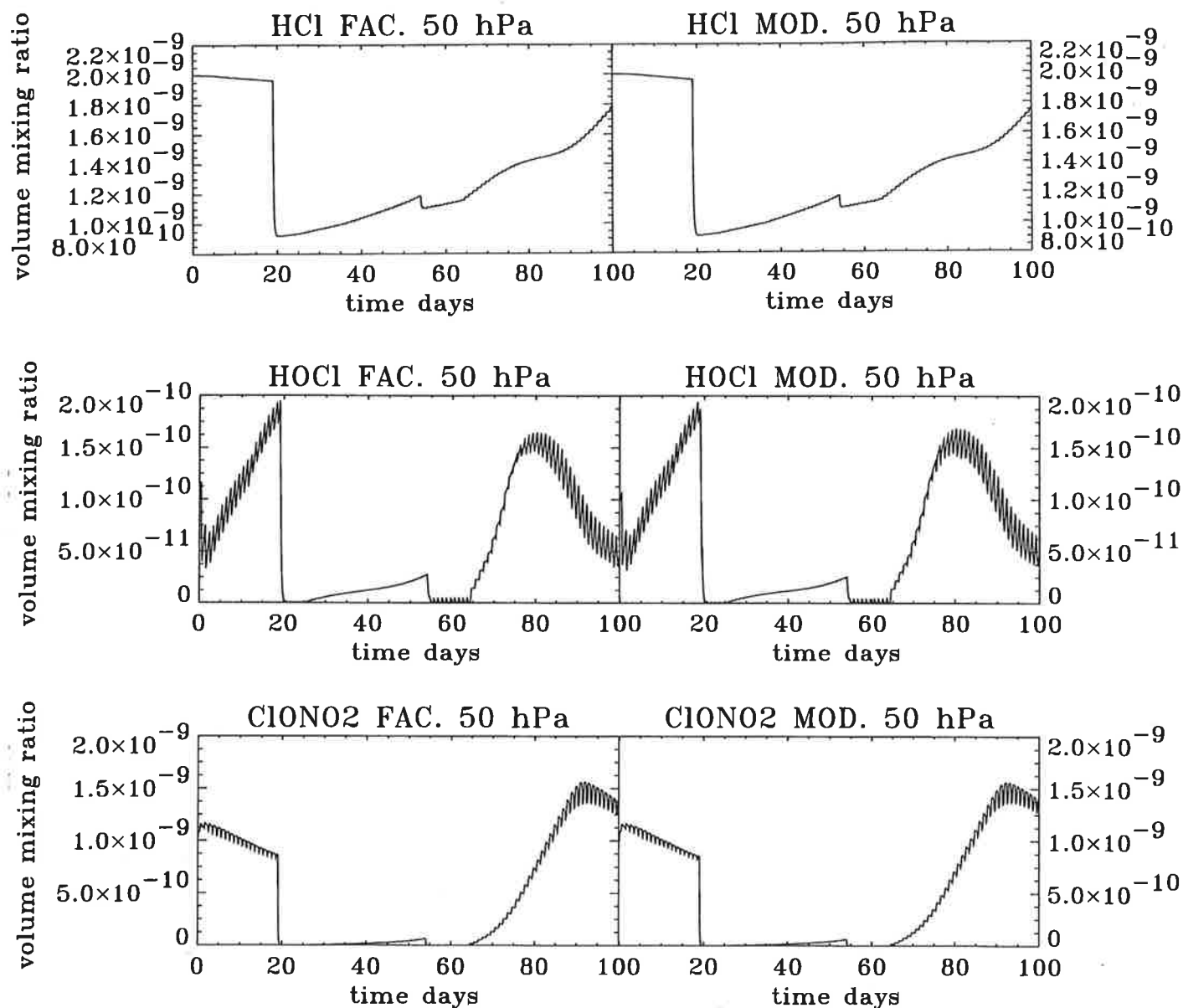


Abbildung B.2: Szenario 1, die Entwicklung von HCl (oberes Bild), $HOCl$ (mittleres Bild) und $ClONO_2$ (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemoell (MOD.) berechneten.

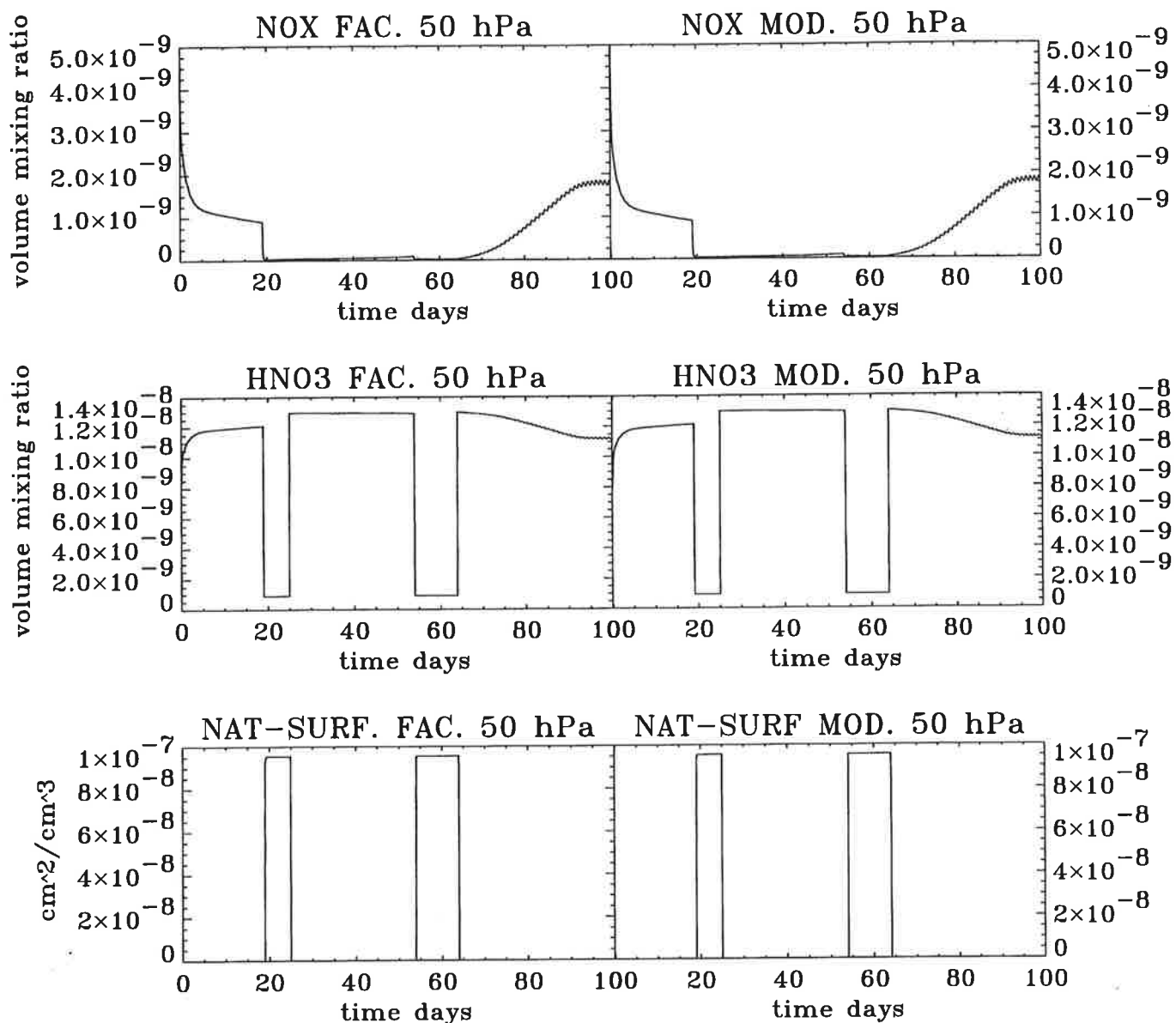


Abbildung B.3: Szenario 1, die Entwicklung von NOX (oberes Bild), HNO_3 (mittleres Bild) und der Oberfläche von NAT-Teilchen [cm^2/cm^3] (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

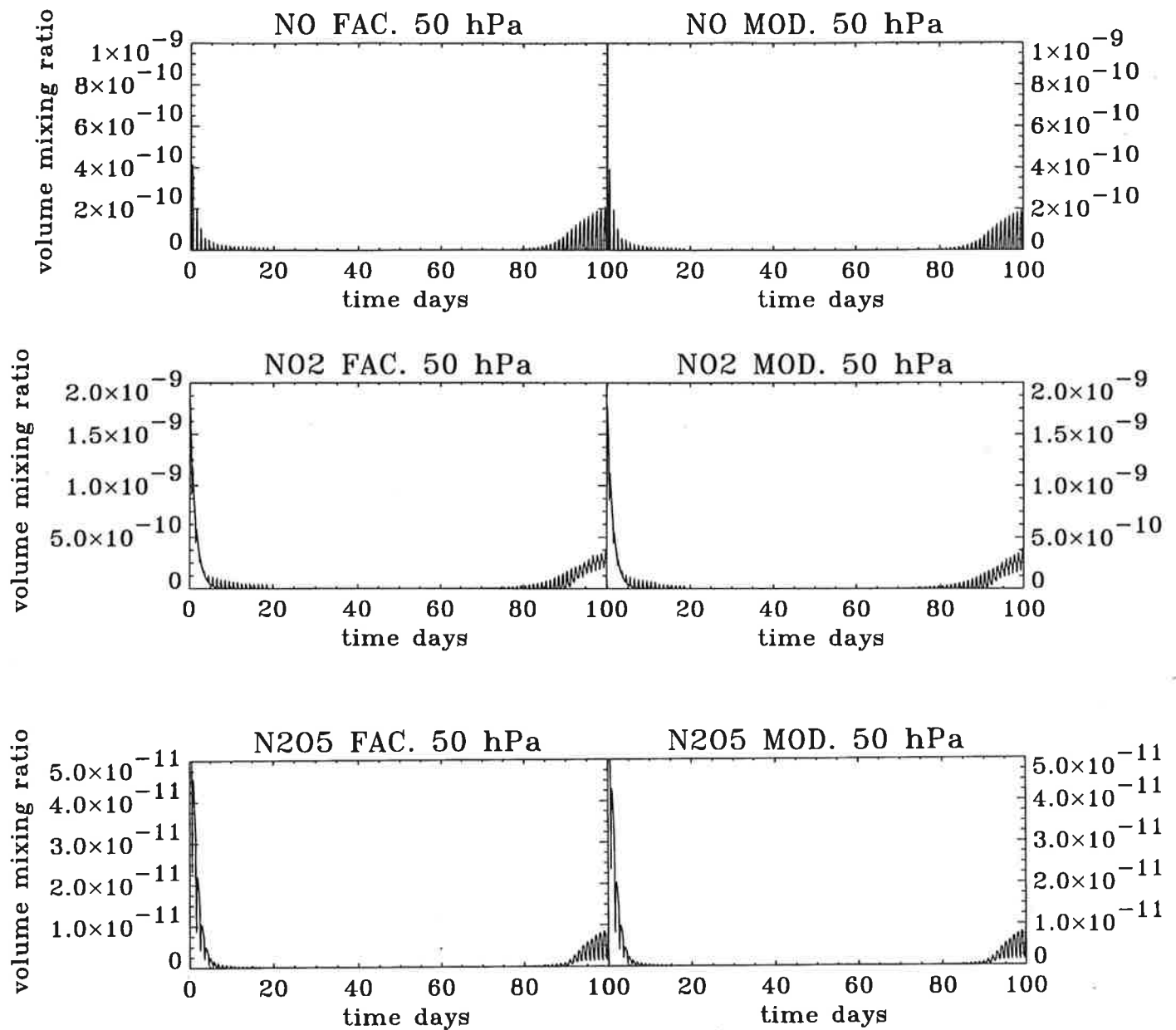


Abbildung B.4: Szenario 1, die Entwicklung von NO (oberes Bild), NO_2 (mittleres Bild) und N_2O_5 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

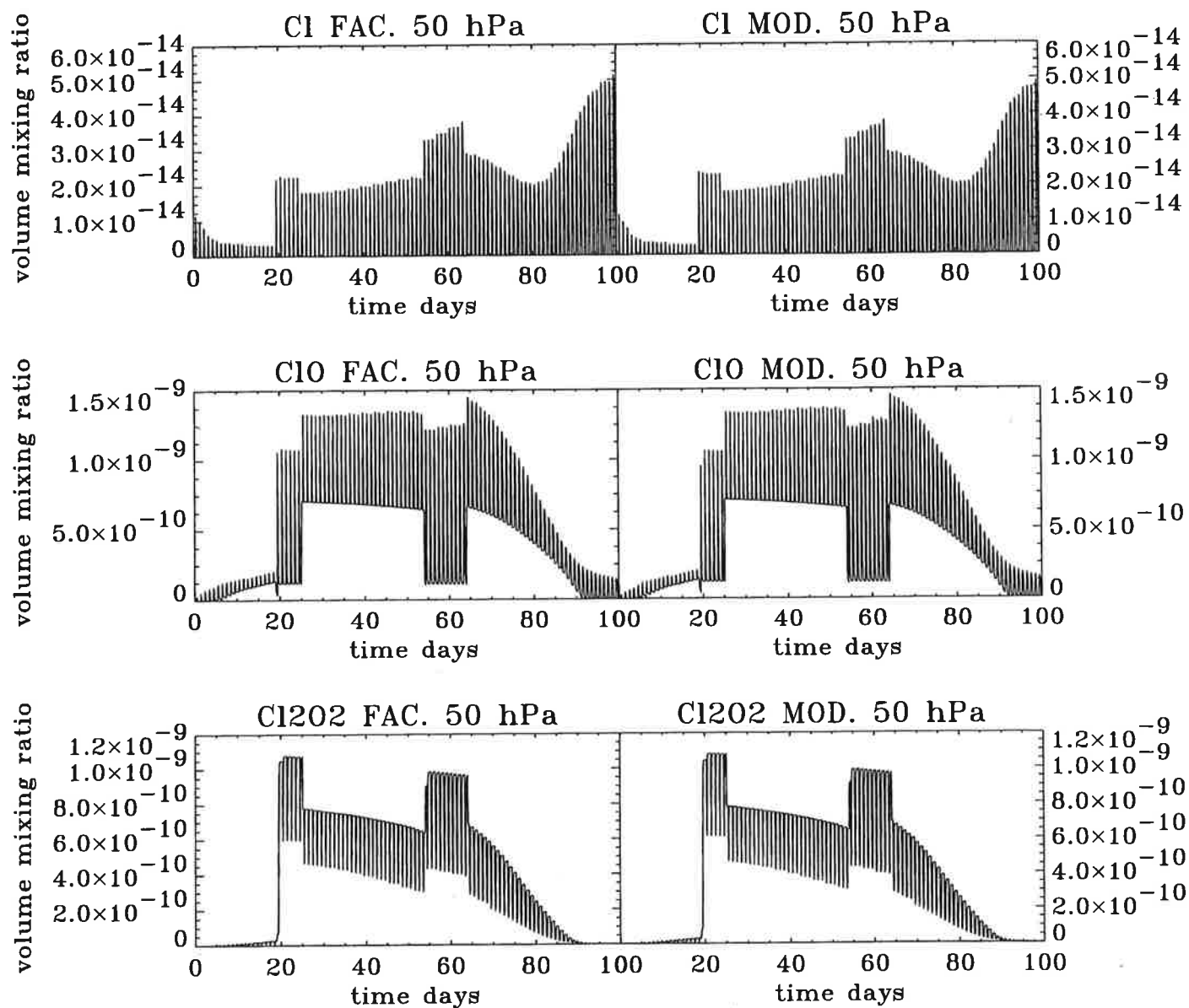


Abbildung B.5: Szenario 1, die Entwicklung von Cl (oberes Bild), ClO (mittleres Bild) und Cl_2O_2 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

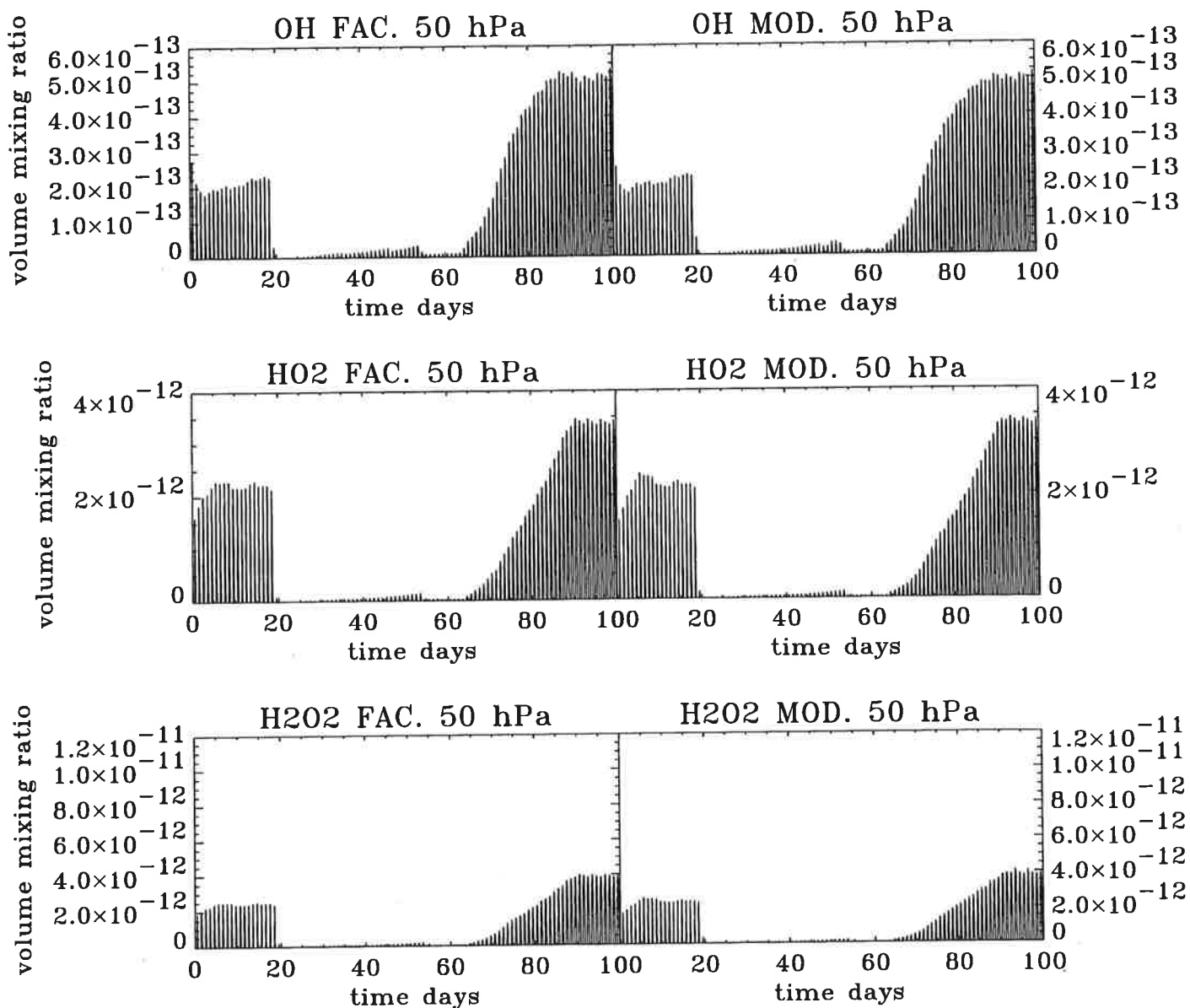


Abbildung B.6: Szenario 1, die Entwicklung von OH (oberes Bild), HO_2 (mittleres Bild) und H_2O_2 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) (MOD.) berechneten.

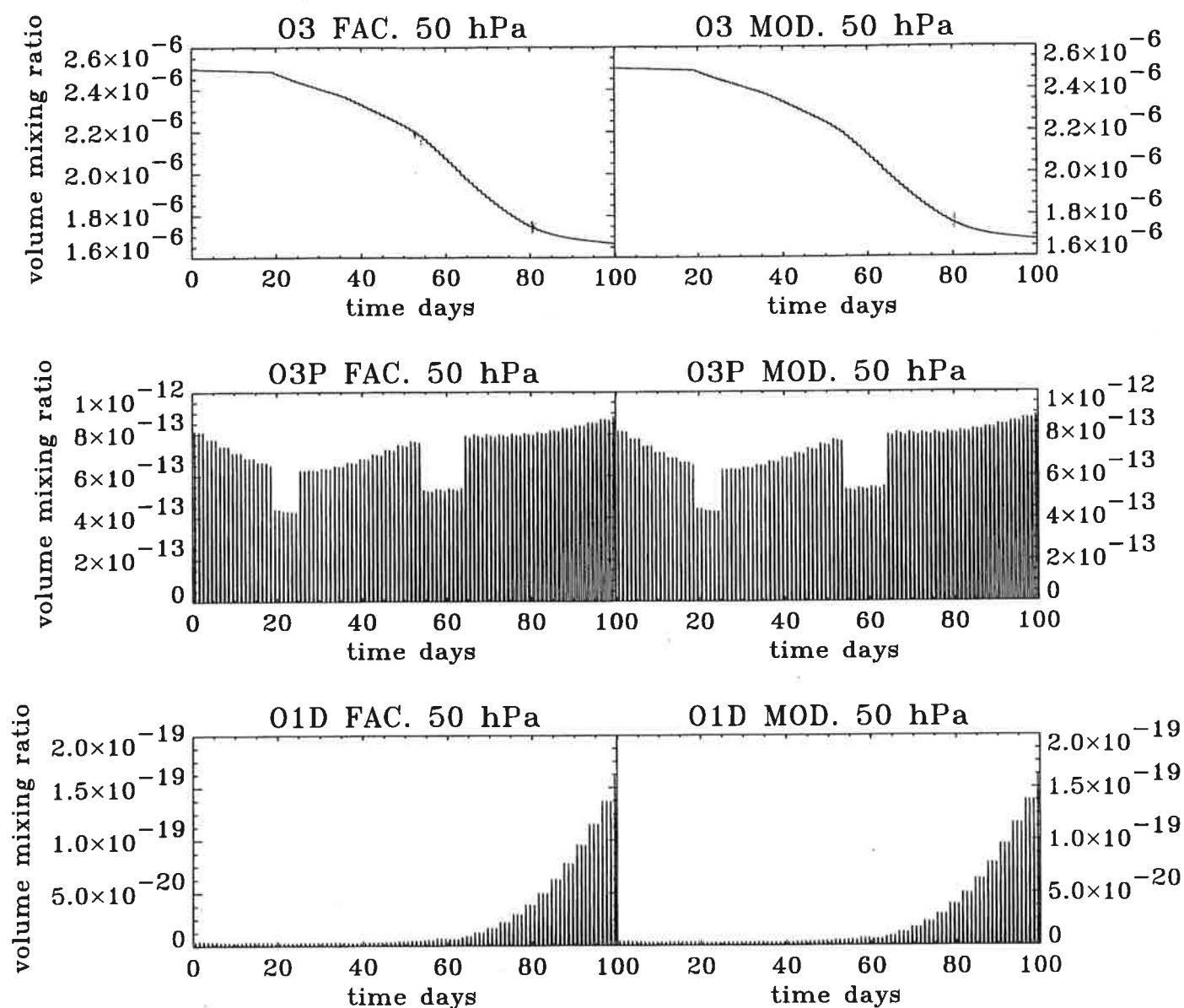


Abbildung B.7: Szenario 1, die Entwicklung von O_3 (oberes Bild), $O(^3P)$ (mittleres Bild) und $O(^1D)$ (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

Fehlerbetrachtung Der Vergleich der Spurenstoffmischungsverhältnisse berechnet mit dem Chemie-modell und dem FACSIMILE-Referenzmodell zeigt durchgängig eine gute Übereinstimmung.

- Diskretisierungsfehler:

Da das Modell mit einem konstanten Zeitschritt arbeitet, führt dies zu einem Diskretisierungsfehler [Golub und Ortega, 1996]. Die Abweichung im O_3 -Mischungsverhältnis nach 100 Tagen vom FACSIMILE-Referenzmodell beträgt für Szenario 1 ca. 0.7%, Abb. B.7. Erfahrungen mit Boxmodelltests anderer Szenarien, die nur homogene Chemie und Reaktionen auf Sulfataerosolen berücksichtigen (z.B. Szenarien 2-4 unten), zeigen, daß dieser Fehler eine Art oberes Limit bildet. Typisch sind Fehler in der O_3 -Berechnung nach 100 Tagen von $\pm 0.1\%$ bis $\pm 0.2\%$. Die numerischen Boxmodelltests ergaben außerdem keine systematische Tendenz bezüglich des Vorzeichens des Fehlers.

Der Wechsel von 'heterogen' dominierter Chemie mit homogener Chemie, vor allem, wenn er so abrupt erfolgt wie auf dieser Testtrajektorie (typische beobachtete Zeiträume signifikanter PSC-Bildung liegen eher bei einem halben Tag), stellt hohe Anforderungen an die Chemieroutine. Worin liegt nun in diesem Fall die erhöhte Ungenauigkeit begründet? Dazu sei noch einmal auf die Phase zwischen den beiden PSC-Ereignissen verwiesen. Sie ist gekennzeichnet durch stark erhöhte ClO -Werte und extrem niedriges OH und HO_2 . Hierin manifestiert sich eine starke Kopplung zwischen der $ClOX$ - und der HO_x -Familie. Eine starke Kopplung zwischen zwei Familien bereitet aber einem Integrationsansatz nach dem Familienkonzept prinzipielle Schwierigkeiten. Die chemischen Familien werden ja gerade so gebildet, daß die Hauptumsätze innerhalb einer Familie erfolgen und die Änderung der Gesamtfamilie langsam ist, was eine schwache Kopplung mit anderen chemischen Familien impliziert.

Für dieses Problem bieten sich im Rahmen des Familienkonzepts zwei Lösungsmöglichkeiten. Die beste Lösung besteht darin, gekoppelte Familien zusammenzufassen und gemeinsam aufzuspalten, wie dies im Falle $ClOX + NOX$ dargelegt wurde. Die zweite Möglichkeit besteht in der Beachtung der Integrationsreihenfolge. Zunächst ist die langsam veränderliche Familie aufzuspalten, anschließend kann dann die schnell veränderliche Familie partitioniert bzw. integriert werden. Wird dieses Kriterium zum Beispiel in diesem Szenarium vernachlässigt, ergibt die Integration mittels des Familienkonzepts nicht nur ungenaue, sondern völlig falsche Lösungen.

- Fehlerfortpflanzung:

Numerische Tests mit unterschiedlichen Boxszenarien zeigen, daß die absolute prozentuale Abweichung im Ozonmischungsverhältnis des Chemie-modells vom FACSIMILE-Referenzmodell linear mit der Zeit wächst, typischer Weise $0.1\% - 0.2\%$ in 100 Tagen, solange sich das chemische System nicht im Gleichgewicht befindet.

Die Wahl der Integrationsansätze (Kapitel 2.3), die alle für $t \rightarrow \infty$ gegen die Gleichgewichtskonzentration konvergieren, erzwingt für sehr große Integrationszeiträume, daß die berechneten Lösungen, falls Randbedingungen wie z.B. die Tagesgänge von Photolyseraten unverändert bleiben, auf eine Gleichgewichtslösung zustreben, die sich nur um einen kleinen konstanten Betrag von der exakten Lösung unterscheidet.

Die am Beispiel von O_3 diskutierte lineare prozentuale Fehlerfortpflanzung führt im Klima-Chemie-modell zu keiner langfristigen Drift (siehe Kapitel 3.1.5). Die numerischen Fehler anderer Prozesse, denen die Spurenstoffe unterliegen, dominieren deutlich. Es sei hier nur auf die Berechnung des advektiven Transports verwiesen, siehe Anhang C.

B.1.3.2 Szenarien 2-4: Szenarien für den Sommer in mittleren Breiten

Für folgende drei Szenarien wird angenommen, daß sich die Luftpakete in 45° N befinden. Die Anfangswerte und Photolyseraten werden Berechnungen des Mainzer 2D-Modells für den 16. Juli des Jahres 1990 entnommen. Der Tagesgang der Photolyseraten ist ohne Wolkeneinfluß erstellt. Die Anfangswerte sind Mittagswerte des 2D-Modells, obwohl die Boxrechnungen jeweils um 0 Uhr beginnen und sich über 20 Tage erstrecken. Die durch diese Initialisierung verursachte Auslenkung des Modells ist als zusätzlicher Test anzusehen.

Szenario 2: Die freie Troposphäre in 550 hPa Die Temperatur für diesen Boxmodelltest beträgt 266.5 K, das Wasserdampf-mischungsverhältnis $2.5 \cdot 10^{-3}$, die Konzentration der Luftmoleküle $1.5 \cdot 10^{19} \text{ molec/cm}^{-3}$. Der Einfluß von troposphärischem Sulfataerosol ist nicht berücksichtigt, ebenso wie Stickoxidquellen oder das Ausregnen von HNO_3 . Die Abbildungen B.8 bis B.12 zeigen die zeitliche Entwicklung der wichtigsten Substanzen für das Chemiemodell und das FACSIMILE-Referenzmodell. Der Vergleich zeigt generell eine gute Übereinstimmung. Der Ozonabbau, Abb. B.11, bedingt durch die Halbierung von NO_x , Abb. B.10, wird gut reproduziert. Die Abweichung des O_3 -Mischungsverhältnisses des Chemiemodells vom Referenzmodell beträgt nach 20 Tagen 0.016%. Die Rechnung über 100 Tage (hier nicht gezeigt) ergab eine Abweichung von 0.07%. Generell läßt sich sagen, daß die troposphärische Chemie vom Chemiemodell am genauesten integriert wird. Die Produkte der Methanoxidation, Abb. B.11 und B.12, werden gut wiedergegeben. Einzig der Tagesgang von Formaldehyd wird etwas unterschätzt.

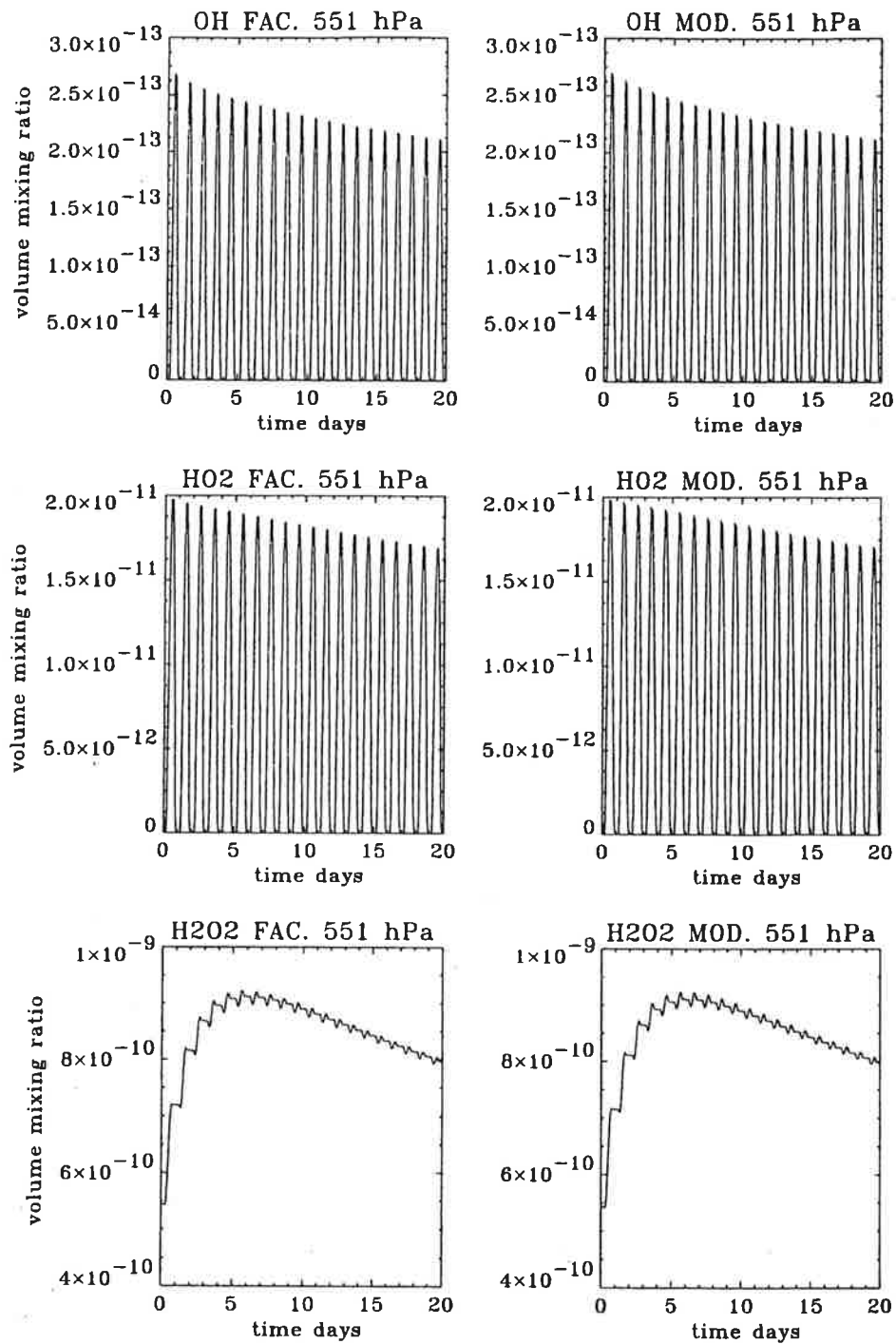


Abbildung B.8: Szenario 2, die Entwicklung von OH (oberes Bild), HO_2 (mittleres Bild) und H_2O_2 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

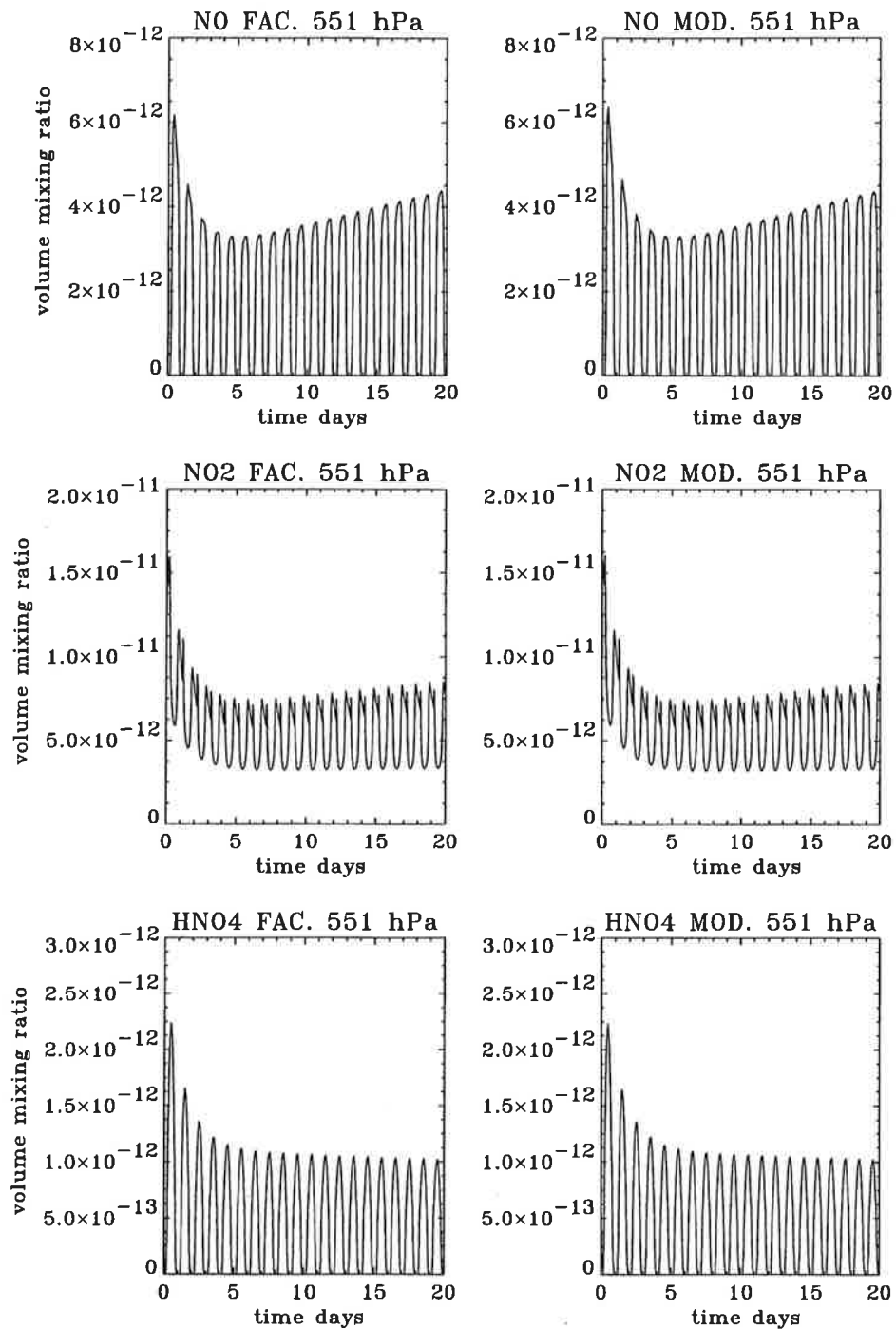


Abbildung B.9: Szenario 2, die Entwicklung von NO (oberes Bild), NO_2 (mittleres Bild) und HNO_4 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemi Modell (MOD.) berechneten.

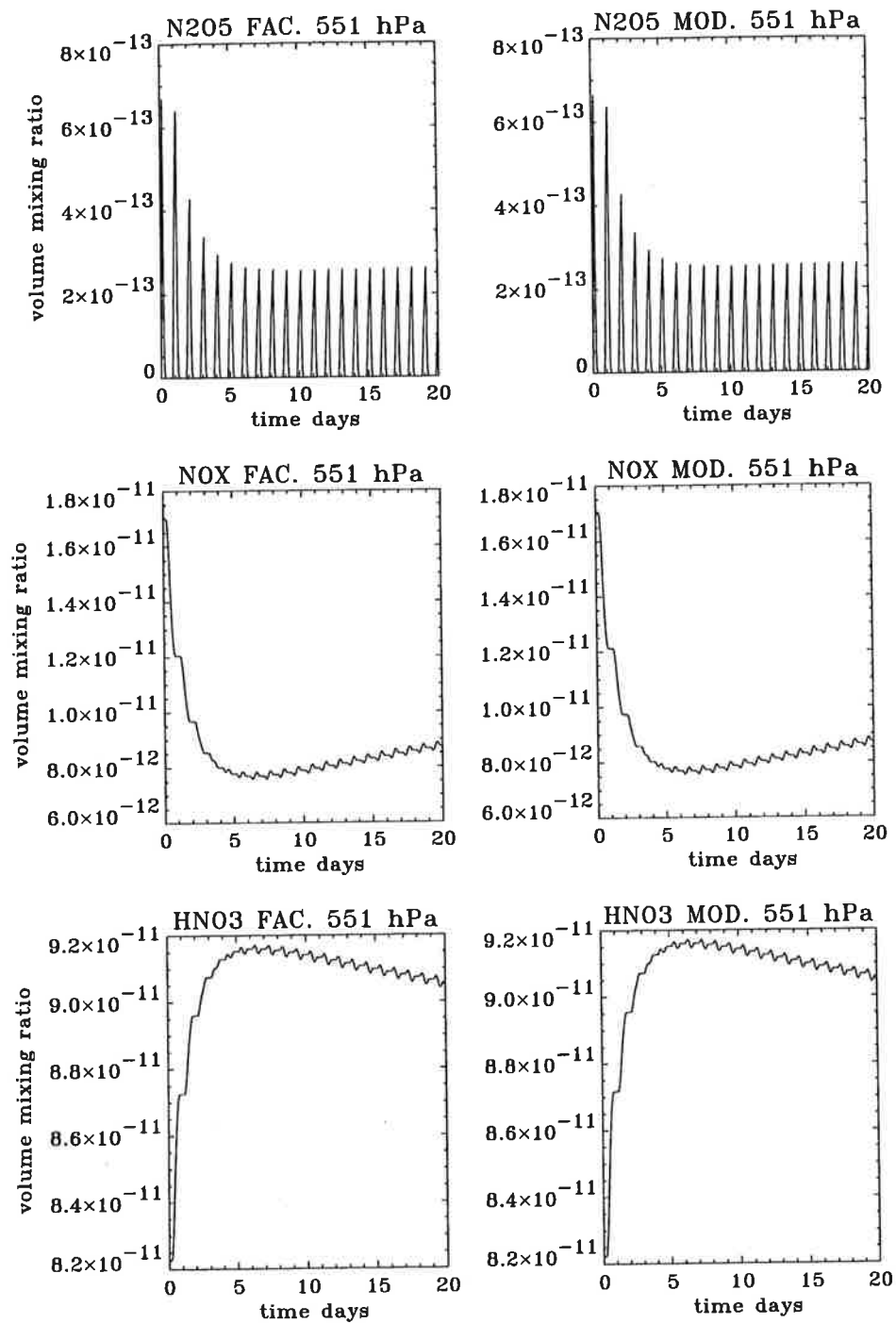


Abbildung B.10: Szenario 2, die Entwicklung von N_2O_5 (oberes Bild), NOX (mittleres Bild) und HNO_3 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

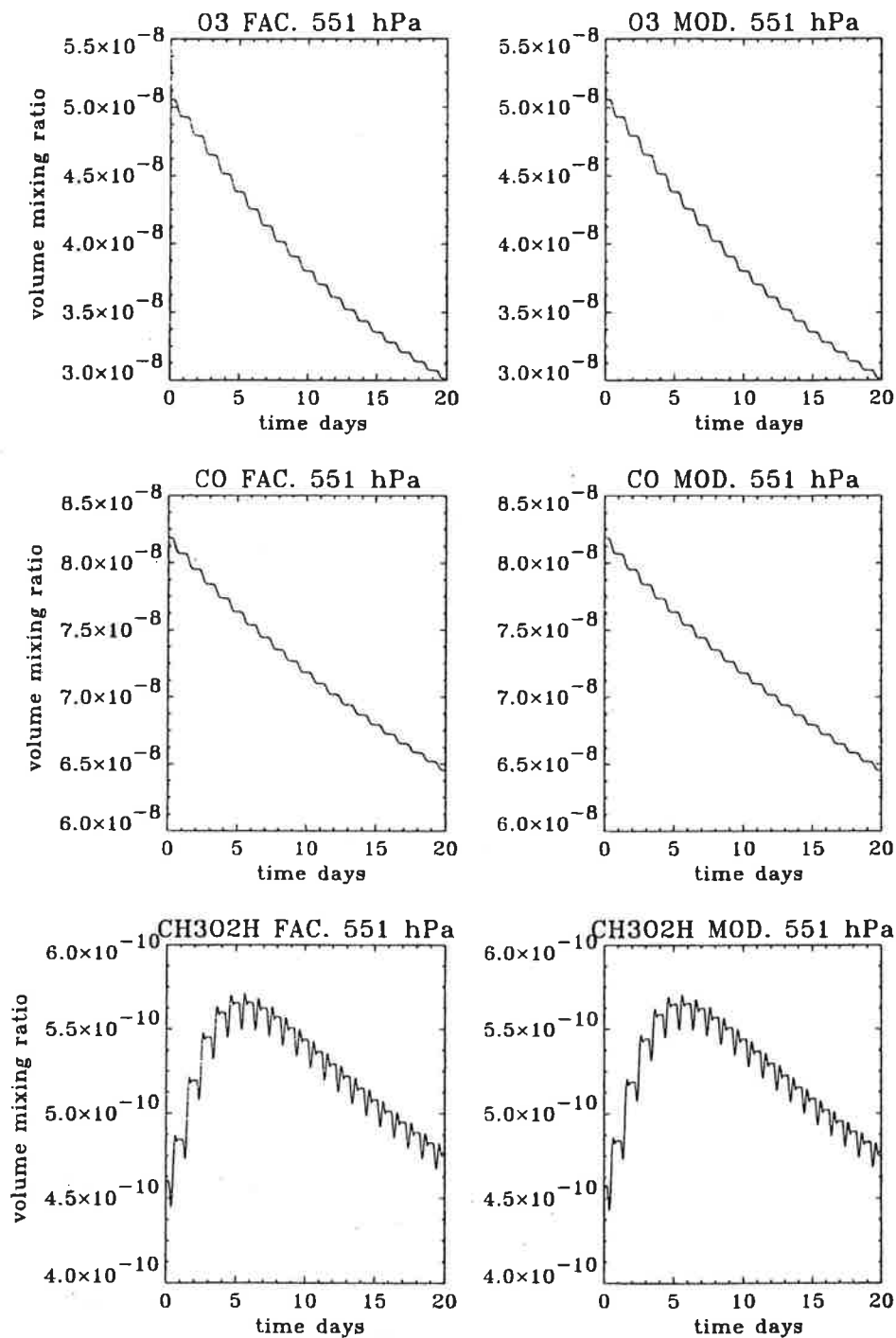


Abbildung B.11: Szenario 2, die Entwicklung von O_3 (oberes Bild), CO (mittleres Bild) und CH_3O_2H (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemoell (MOD.) berechneten.

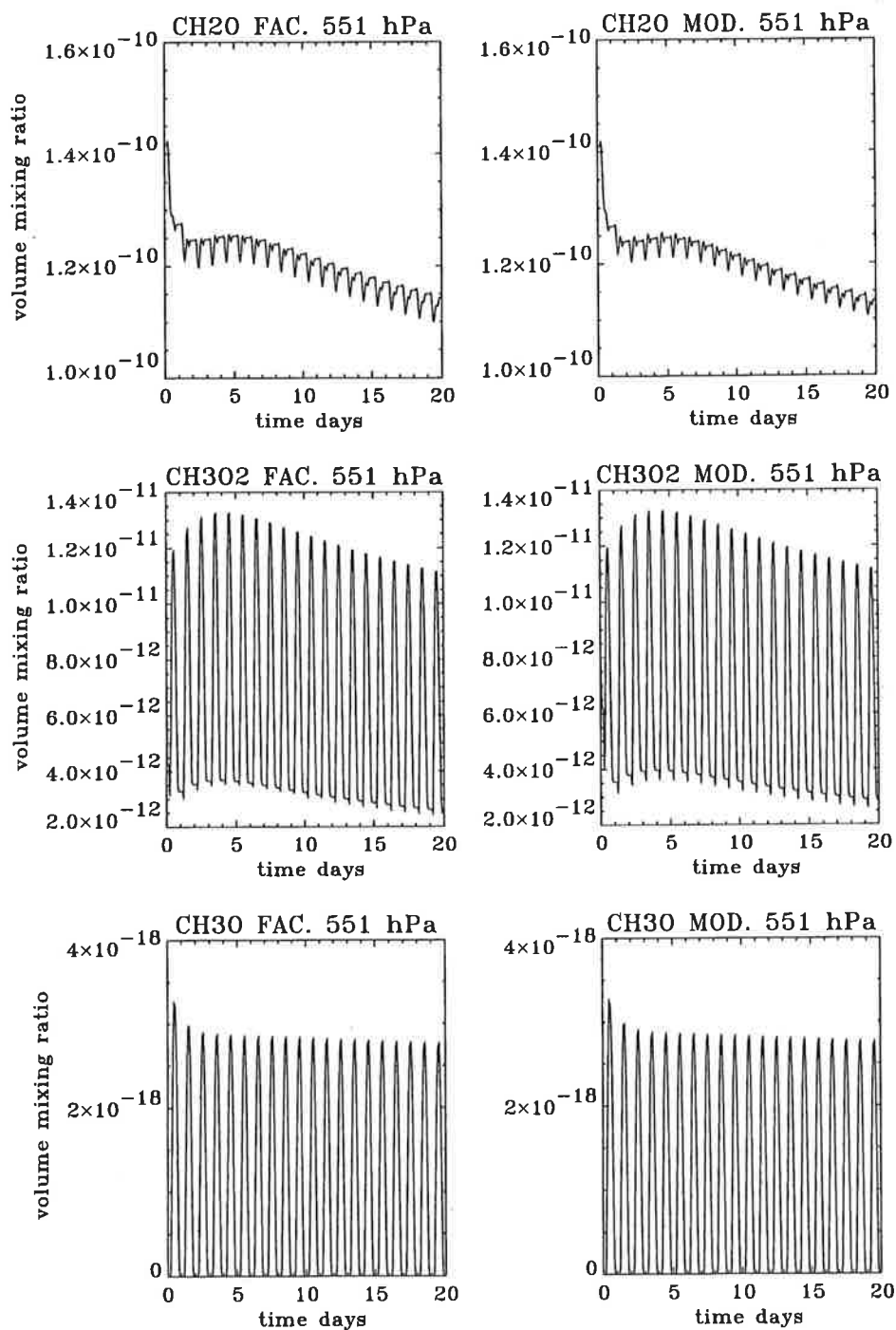


Abbildung B.12: Szenario 2, die Entwicklung von CH_2O (oberes Bild), CH_3O_2 (mittleres Bild) und CH_3O (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

Szenario 3: Die untere Stratosphäre in 100 hPa Die Temperatur für diesen Boxmodelltest beträgt 215.8 K, das Wasserdampfmischungsverhältnis $2.5 \cdot 10^{-6}$, die Konzentration der Luftmoleküle $3.3 \cdot 10^{18} \text{ molec/cm}^{-3}$ und die angenommene Sulfatoberfläche $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, [WMO, 1992]. Die Abbildungen B.13 bis B.16 zeigen die zeitliche Entwicklung der wichtigsten Substanzen für das Chemiemodell und das FACSIMILE-Referenzmodell. Der Vergleich zeigt generell eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung des O_3 -Mischungsverhältnisses des Chemiemodells vom Referenzmodell beträgt nach 20 Tagen 0.02%. Die Rechnung über 100 Tage (hier nicht gezeigt) ergab eine Abweichung von 0.09%. Die Substanz mit der größten Abweichung ist HNO_4 , Abb. B.14, die generell wegen der Abhängigkeit von NOX und HOX schwierig zu berechnen ist.

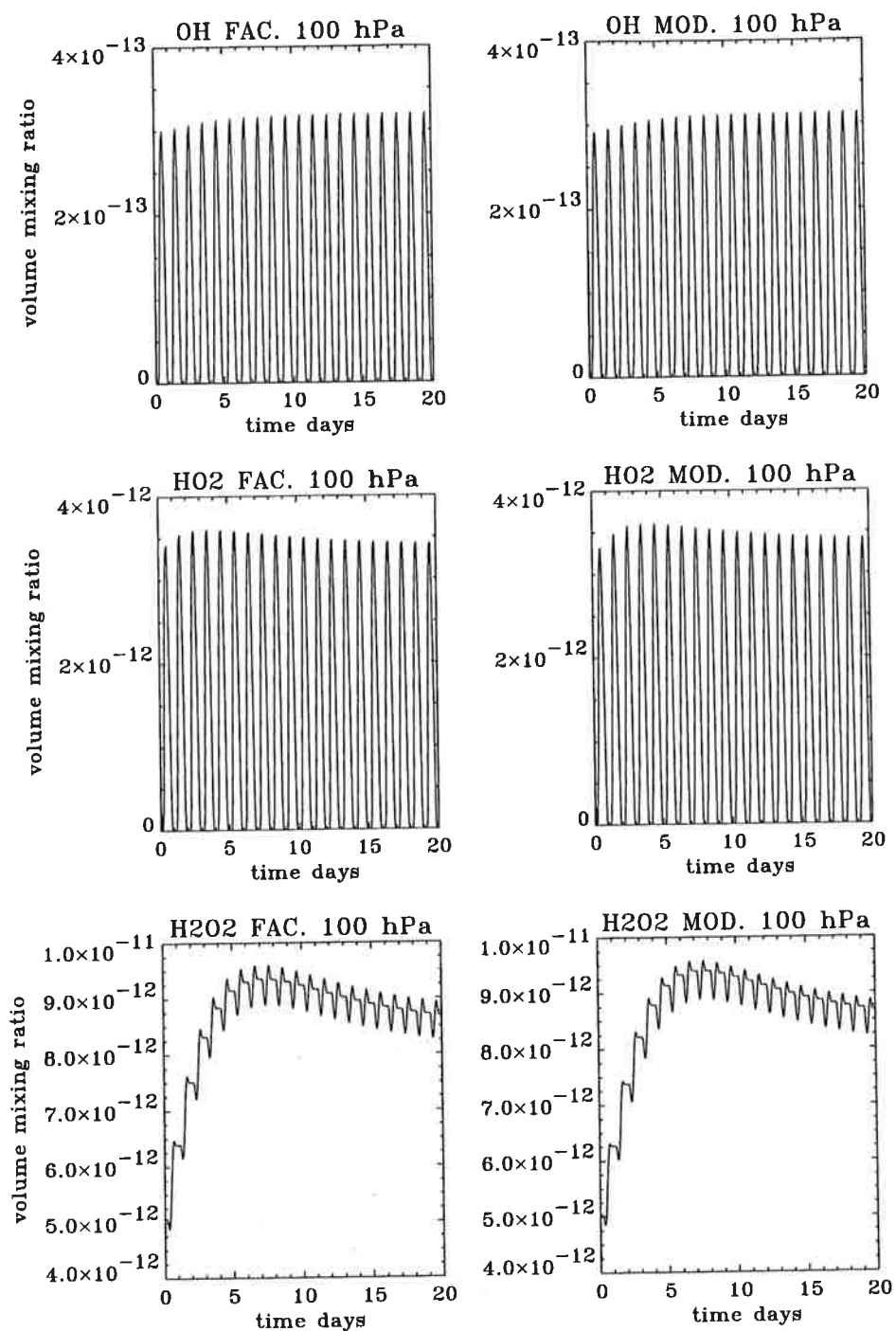


Abbildung B.13: Szenario 3, die Entwicklung von OH (oberes Bild), HO_2 (mittleres Bild) und H_2O_2 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

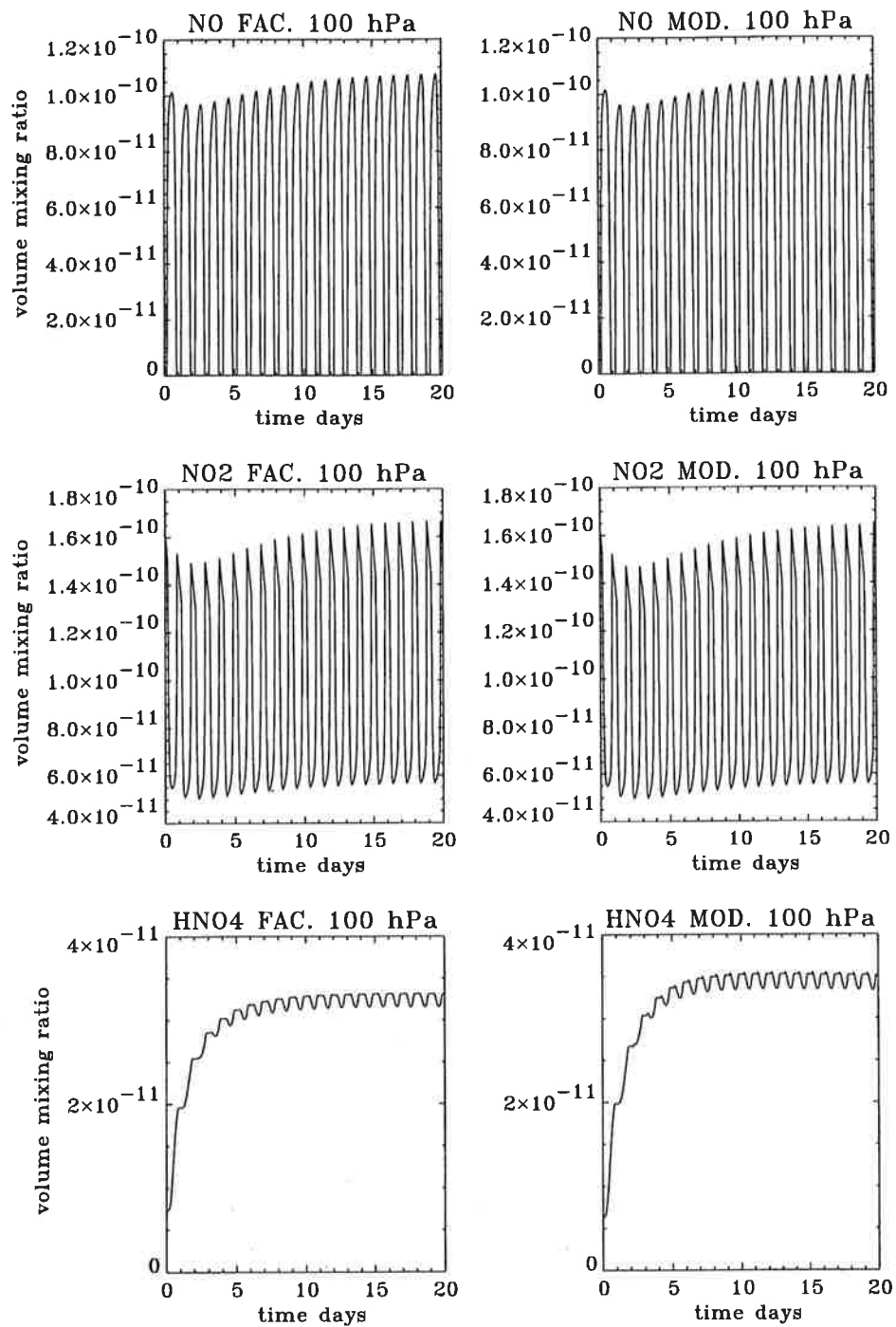


Abbildung B.14: Szenario 3, die Entwicklung von NO (oberes Bild), NO_2 (mittleres Bild) und HNO_4 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemoell (MOD.) berechneten.

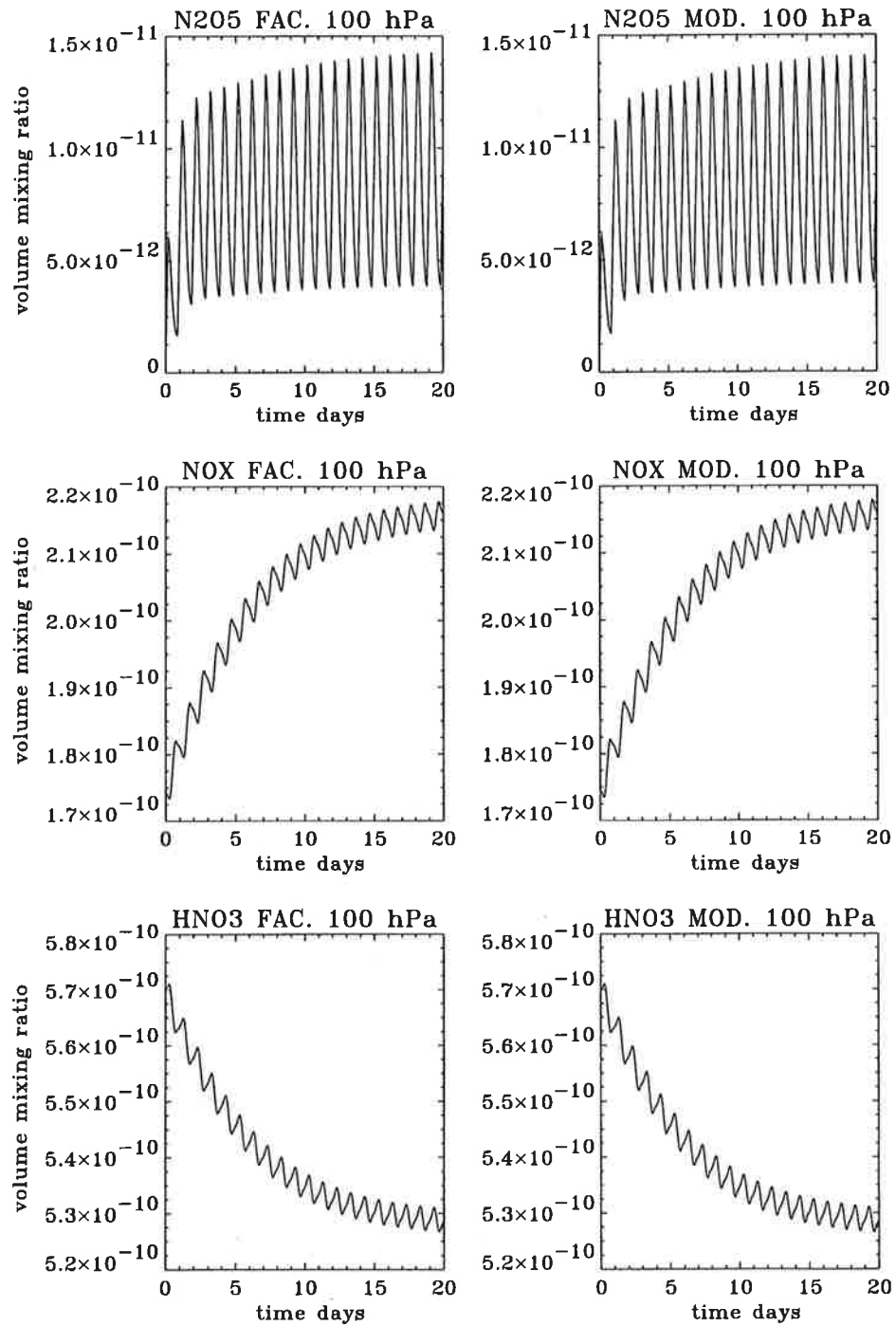


Abbildung B.15: Szenario 3, die Entwicklung von N_2O_5 (oberes Bild), NOX (mittleres Bild) und HNO_3 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

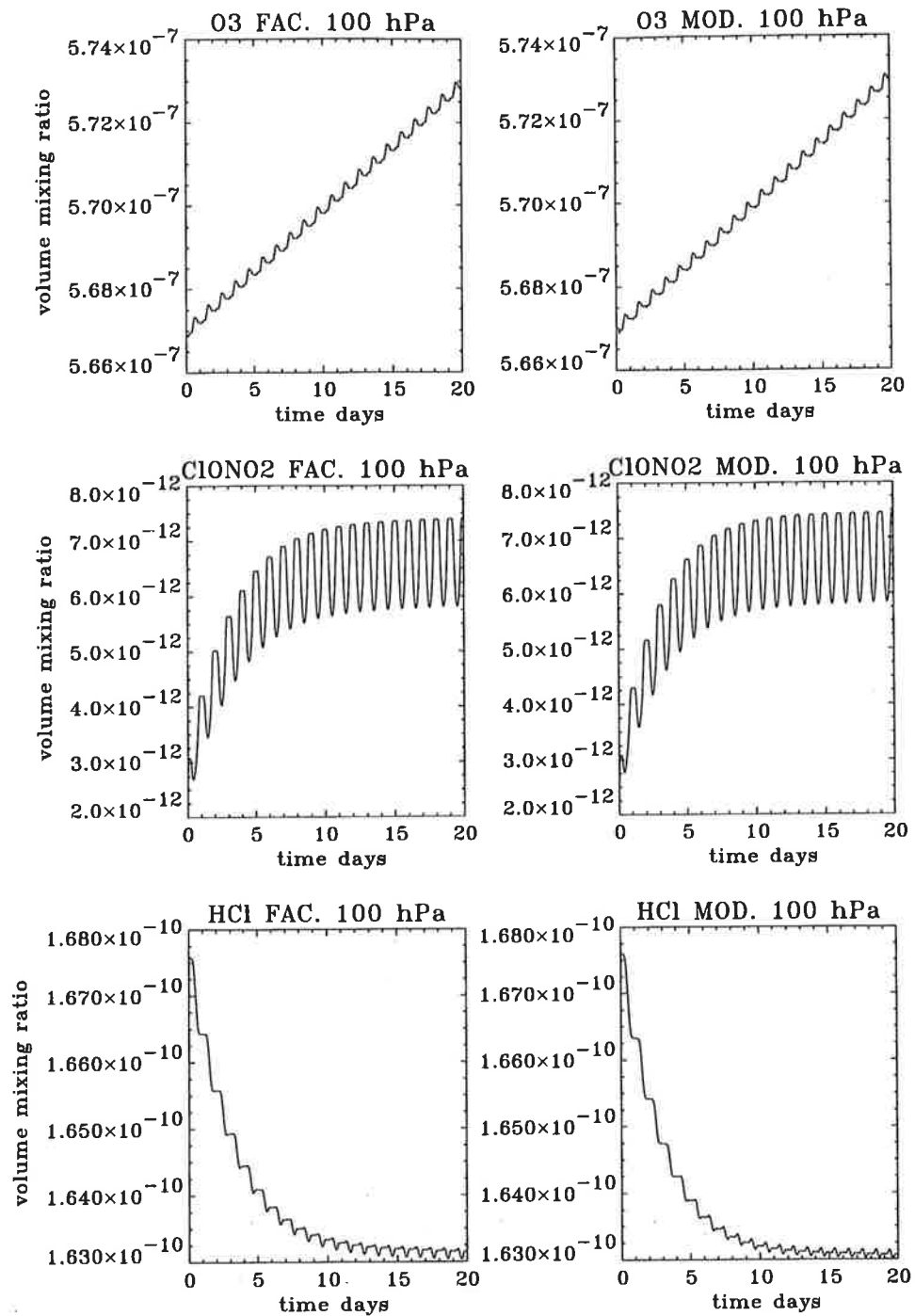


Abbildung B.16: Szenario 3, die Entwicklung von O_3 (oberes Bild), $ClONO_2$ (mittleres Bild) und HCl (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

Szenario 4: Der Modelloberrand in 10 hPa Die Temperatur für diesen Boxmodelltest beträgt 238.8 K, das Wasserdampfmischungsverhältnis $4.251 \cdot 10^{-6}$, die Konzentration der Luftmoleküle $3.0 \cdot 10^{17} \text{ molec/cm}^{-3}$ und die angenommene Sulfatoberfläche $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, [WMO, 1992]. Die Abbildungen B.17 bis B.21 zeigen die zeitliche Entwicklung der wichtigsten Substanzen für das Chemiemodell und das FACSIMILE-Referenzmodell. Der Vergleich zeigt generell eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung des O_3 -Mischungsverhältnisses des Chemiemodells vom Referenzmodell beträgt nach 20 Tagen -0.04% . Die Rechnung über 100 Tage (hier nicht gezeigt) ergab eine Abweichung von -0.15% . Das Chemiemodell berechnet geringfügig niedrigere NO_X -Werte, $5.0 \cdot 10^{-11}$ und wegen der Massenerhaltung um den gleichen Betrag höheres HNO_3 , Abb. B.19. Der Unterschied manifestiert sich auch in den nächtlichen N_2O_5 Maxima.

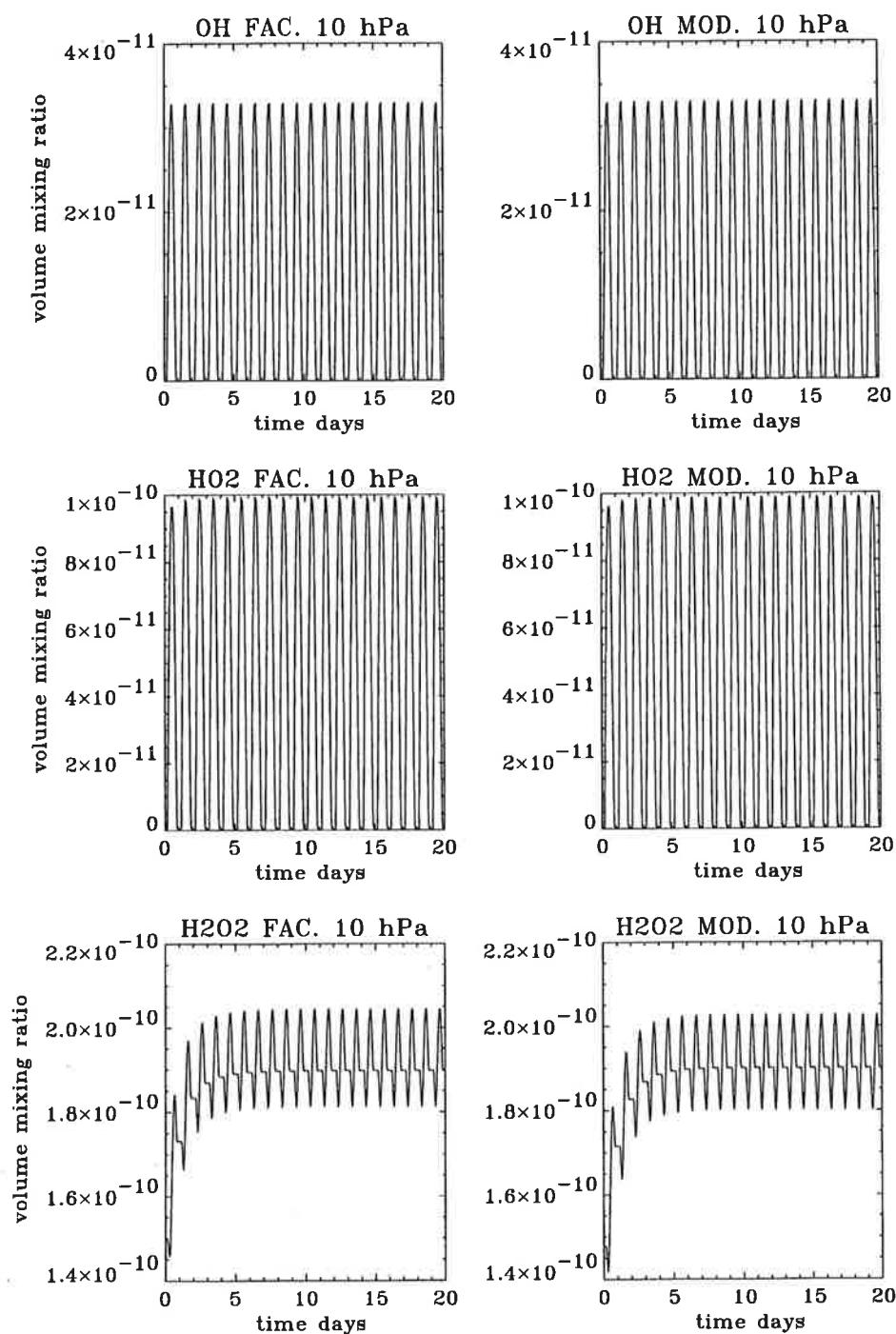


Abbildung B.17: Szenario 4, die Entwicklung von OH (oberes Bild), HO_2 (mittleres Bild) und H_2O_2 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

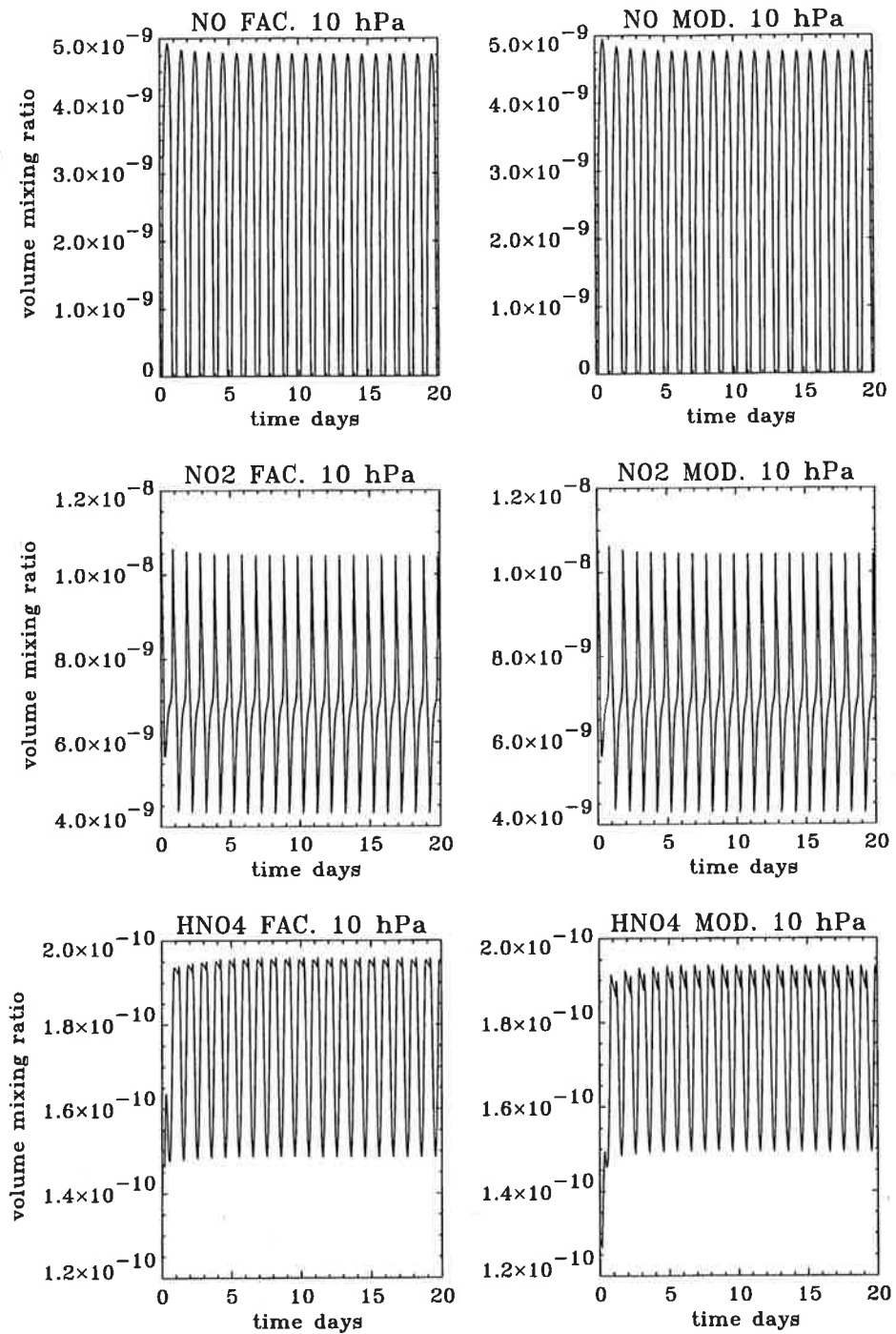


Abbildung B.18: Szenario 4, die Entwicklung von NO (oberes Bild), NO_2 (mittleres Bild) und HNO_4 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

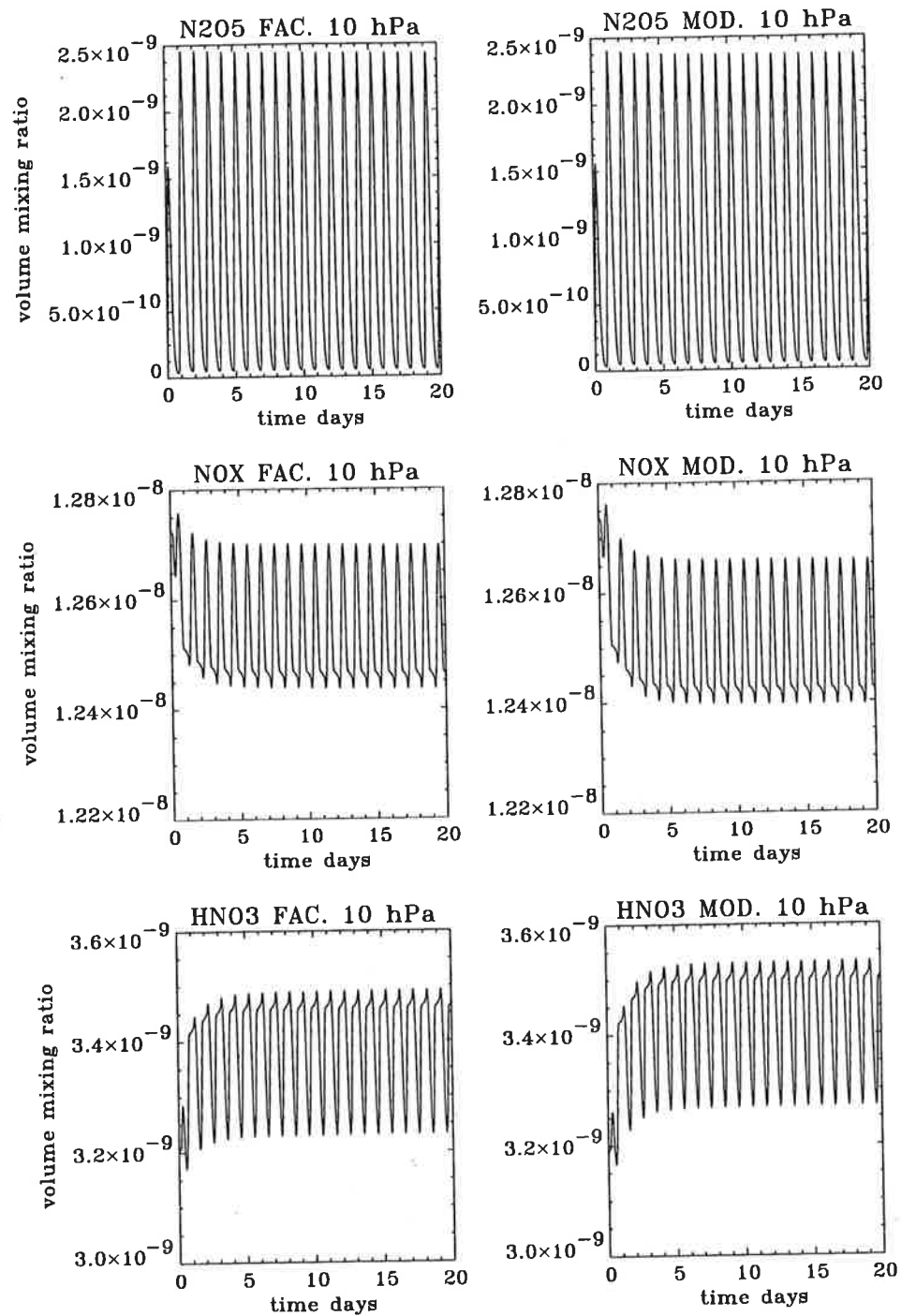


Abbildung B.19: Szenario 4, die Entwicklung von N_2O_5 (oberes Bild), NOX (mittleres Bild) und HNO_3 (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

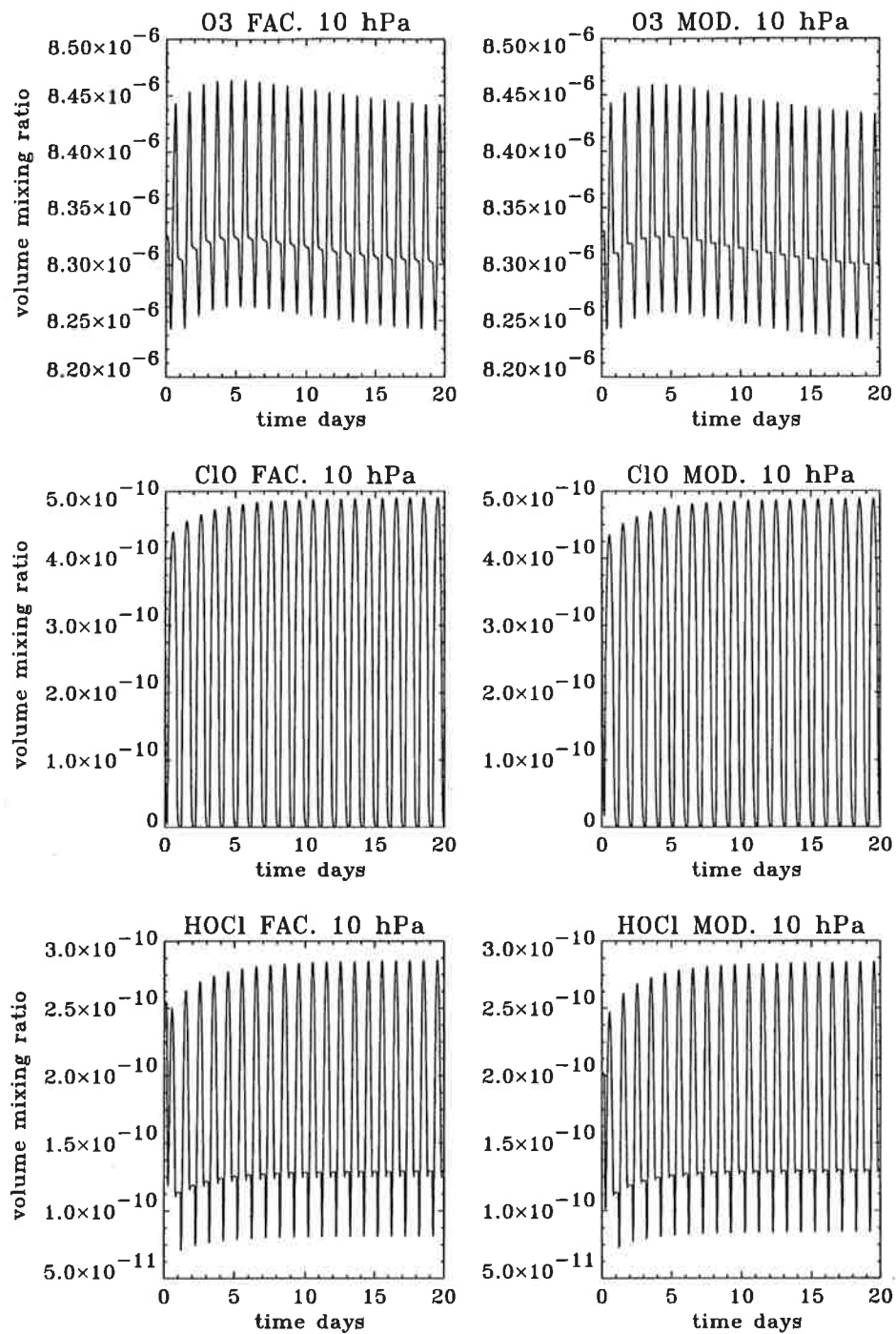


Abbildung B.20: Szenario 4, die Entwicklung von O_3 (oberes Bild), ClO (mittleres Bild) und $HOCl$ (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemimodell (MOD.) berechneten.

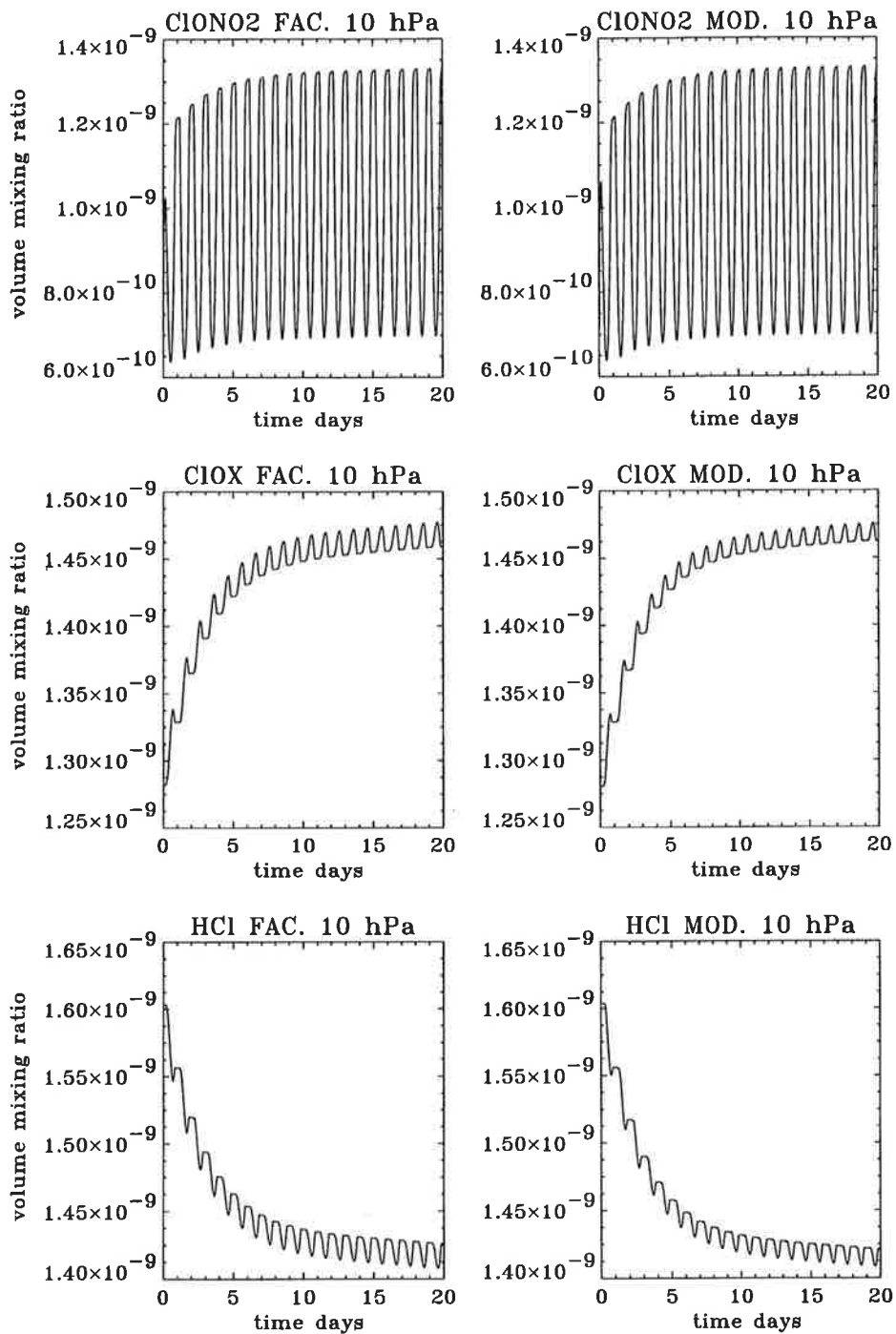


Abbildung B.21: Szenario 4, die Entwicklung von ClONO_2 (oberes Bild), ClOX (mittleres Bild) und HCl (unteres Bild). Auf der linken Seite sind jeweils die genauen Werte aus der FACSIMILE-Integration (FAC) zu finden, rechts die vom Chemiemodell (MOD.) berechneten.

Anhang C

Grundgleichungen und Modelldiskretisierung von ECHAM3

Die Grundgleichungen

ECHAM basiert auf einer modifizierten Form der primitiven Gleichungen mit den prognostischen Variablen: Vorticity ξ , Divergenz D , Temperatur T , Logarithmus des Bodendrucks p_S , spezifische Feuchte q_v und Wolkenwasser q_w (flüssig oder eisförmig). Die explizite Ableitung aus den primitiven Gleichungen ist in [DKRZ, 1993] und [Bourke, 1972] zu finden.

Die Grundgleichungen für Vorticity und Divergenz lauten:

$$\frac{\delta \xi}{\delta t} = \frac{1}{a(1-\mu^2)} \frac{\delta}{\delta \lambda} (F_V + P_V) - \frac{1}{a} \frac{\delta}{\delta \mu} (F_U + P_U) + K_\xi \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\delta D}{\delta t} = \frac{1}{a(1-\mu^2)} \frac{\delta}{\delta \lambda} (F_U + P_U) + \frac{1}{a} \frac{\delta}{\delta \mu} (F_V + P_V) - \nabla^2 (\Phi + E) + K_D \quad (\text{C.2})$$

mit

$$F_U = (f + \xi)V - \eta \frac{\delta U}{\delta \eta} - \frac{R_d T_v}{a} \frac{\delta}{\delta \lambda} \ln p \quad (\text{C.3})$$

$$F_V = -(f + \xi)U - \eta \frac{\delta V}{\delta \eta} - \frac{R_d T_v}{a} (1 - \mu^2) \frac{\delta}{\delta \mu} \ln p \quad (\text{C.4})$$

Die übliche hydrostatische Näherung lautet in diesem System

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \eta} = - \frac{R_d T_v}{p} \frac{\delta p}{\delta \eta} \quad (\text{C.5})$$

Die Gleichung für die Energieerhaltung

$$\frac{\delta T}{\delta t} = - \frac{U}{a(1-\mu^2)} \frac{\delta T}{\delta \lambda} - \frac{V}{a} \frac{\delta T}{\delta \mu} - \eta \frac{\delta T}{\delta \eta} + \frac{\kappa T_v \omega}{(1 + (\frac{c_{pv}}{c_{pd}} - 1)q_v)p} + P_T + K_T \quad (\text{C.6})$$

Die Kontinuitätsgleichungen lauten für den Logarithmus des Bodendrucks

$$\frac{\delta}{\delta t} \ln p_S = - \frac{1}{p_S} \int_0^1 \nabla \cdot (\vec{v}_h \frac{\delta p}{\delta \eta}) d\eta \quad (\text{C.7})$$

und für spezifische Feuchte, Wolkenwasser und die anderen transportierten Spurenstoffe

$$\frac{\delta q_x}{\delta t} = -\frac{U}{a(1-\mu^2)} \frac{\delta q_x}{\delta \lambda} - \frac{V}{a} \frac{\delta q_x}{\delta \mu} - \dot{\eta} \frac{\delta q_x}{\delta \eta} + P_{q_x} + K_{q_x} \quad (\text{C.8})$$

In diesen Gleichungen steht der Index x für Wasserdampf, Wolkenwasser oder jeden anderen transportierten Spurenstoff, t ist die Zeit, a der Erdradius, λ der Längengrad und $\mu = \sin \phi$ der Sinus der Breite. η beschreibt die Vertikalkoordinate und wächst monoton von 0 am Modelloberrand bis auf 1 in der untersten Modellschicht. $f = 2\Omega \sin \phi$ ist der Coriolisparameter, R_d die Gaskonstante für trockene Luft und R_v die Gaskonstante für Wasserdampf. $T_v = T(1 + (R_v/R_d - 1)q_v)$ bedeutet die virtuelle Temperatur. $\Phi = gz$ ist das Geopotential. $U = u \cos \phi$, $V = v \sin \phi$, wobei u und v die Geschwindigkeitskomponenten in zonaler und meridionaler Richtung sind. $\vec{v}_h = (u, v)$ ist der horizontale Windvektor. $E = (U^2 + v^2)/2(1 - \mu^2)$ bedeutet die kinetische Energie pro Masseneinheit. $\kappa = R_d/C_{pd}$ ist der Quotient aus Gaskonstante und der spezifischen Wärme von trockener Luft. P_x steht für die Änderung der Variablen x durch parametrisierte physikalische Prozesse, wie Strahlung, Konvektion, vertikale turbulente Durchmischung und Phasenübergänge. P_x parametrisiert den Einfluß horizontaler Skalen unterhalb der Modelldiskretisierung. K_x unterscheidet sich von P_x , da es nicht ein physikalisches Modell von subskaligen Prozessen enthält, sondern vielmehr ein numerischer Ausdruck für skalenselektive Diffusion ist, deren Koeffizienten empirisch so bestimmt werden, daß die vom Modell aufgelösten Skalen realistische Ergebnisse liefern.

Die vertikale Geschwindigkeit der Druckkoordinate ω ist gegeben durch

$$\omega = \vec{v}_h \nabla p - \int_0^\eta \nabla \cdot \left(\vec{v}_h \frac{\delta p}{\delta \eta} \right) d\eta \quad (\text{C.9})$$

Die horizontalen Geschwindigkeitskomponenten lassen sich durch die Stromfunktion Ψ und das Geschwindigkeitspotential χ ausdrücken.

$$U = \frac{1}{a} \{ (\mu^2 - 1) \frac{\delta \Psi}{\delta \mu} + \frac{\delta \chi}{\delta \lambda} \} \quad (\text{C.10})$$

$$V = \frac{1}{a} \{ (1 - \mu^2) \frac{\delta \chi}{\delta \mu} + \frac{\delta \Psi}{\delta \lambda} \} \quad (\text{C.11})$$

Vorticity und Divergenz sind dann gegeben durch :

$$\xi = \nabla^2 \Psi \quad (\text{C.12})$$

$$= \vec{K} \cdot (\nabla \times \vec{V}) \quad (\text{C.13})$$

$$D = \nabla^2 \chi \quad (\text{C.14})$$

$$= \nabla \cdot \vec{V} \quad (\text{C.15})$$

mit dem horizontalen Geschwindigkeitsvektor $\vec{V} = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix}$ und dem Einheitsvektor $\vec{K}$.

Die Modelldiskretisierung

ECHAM ist ein spektrales Modell, das die Vorteile des Spektralraumes mit denen des Gitterpunktraumes durch eine Transformationsmethode nach [Orszag, 1970] und [Eliassen et al., 1970] verbindet.

Die Vertikaldiskretisierung

Die vertikale Auflösung des Atmosphärenmodells beträgt 19 Schichten in einem hybriden σ -p-Koordinatensystem. Der Druck in der Mitte der obersten Modellschicht ($k=1$) beträgt 10 hPa. Die Definition des Druckes erfolgt auf den Zwischenschichten und lautet für $k=0, \dots, 19$ wie folgt:

$$p_{k+\frac{1}{2}} = A_{k+\frac{1}{2}} + p_S B_{k+\frac{1}{2}} \quad (\text{C.16})$$

Dabei ist p_S der Bodendruck, $A_{k+\frac{1}{2}}$ der Beitrag der p-Koordinate und $B_{k+\frac{1}{2}}$ der Beitrag der σ -Koordinate. $A_{k+\frac{1}{2}}$ und $B_{k+\frac{1}{2}}$ sind in [Roeckner et al., 1992] tabelliert. Die untersten Niveaus ($k=17, 18, 19$) sind reine σ -Koordinatenflächen ($A_{k+\frac{1}{2}}=0$), die der Topographie folgen. Sie gehen mit zunehmender Höhe in der Stratosphäre in reine Druckflächen ($B_{k+\frac{1}{2}}=0$) über. Der Druck in den Schichtmitten ist definiert als:

$$p_k = \frac{1}{2} (p_{k+\frac{1}{2}} + p_{k-\frac{1}{2}}) \quad (\text{C.17})$$

Die eigentliche Vertikalkoordinate η ist gegeben durch:

$$\eta_{k+\frac{1}{2}} = \frac{A_{k+\frac{1}{2}}}{p_S} + B_{k+\frac{1}{2}} \quad (\text{C.18})$$

Die vertikalen Ableitungen werden nicht im Spektralraum, sondern über finite Differenzen zweiter Ordnung berechnet.

k	$A_{k+1/2} (Pa)$	$B_{k+1/2}$	$P_{k+1/2} [hPa]$ half levels	$P_k [hPa]$ full levels
0	0.000000	0.0000000000	0	
1	2000.000000	0.0000000000	20	10
2	4000.000000	0.0000000000	40	30
3	6046.110595	0.0003389933	61	51
4	8267.927560	0.0033571866	86	74
5	10609.513232	0.0130700434	119	103
6	12851.100169	0.0340771467	163	141
7	14698.498086	0.0706498323	219	191
8	15861.125180	0.1259166826	286	253
9	16116.236610	0.2011954093	365	326
10	15356.924115	0.2955196487	453	409
11	13621.460403	0.4054091989	545	499
12	11101.561987	0.5249322235	643	594
13	8127.144155	0.6461079479	736	690
14	5125.141747	0.7596983769	821	779
15	2549.969411	0.8564375573	893	857
16	783.195032	0.9287469142	949	921
17	0.000000	0.9729851852	986	968
18	0.000000	0.9922814815	1005	996
19	0.000000	1.0000000000	1013	1009

Tabelle C.1: Die Parameter zur Berechnung der Vertikalkoordinaten des 19-Schichten ECHAM-Modells [Roeckner et al., 1992]. Weiterhin sind typische Drücke für die Modellschichten angegeben für den Fall, daß $p_S = 1013.25 hPa$ der Normaldruck auf Meereshöhe ist.

Die Horizontaldiskretisierung und Zeitintegration

In der Horizontalen werden die Modellgleichungen für die prognostischen Variablen und das Geopotential an der Oberfläche ϕ_s spektral gelöst [DKRZ, 1993]. Für alle diese Variablen wird eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen [Roeckner et al., 1992] mit Dreiecksabschneidung [DKRZ, 1993] bei der Großkreiswellenzahl T21 (T42, T63, ..) vorgenommen

$$X(\lambda, \mu, \eta, t) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=-n}^n X_{n,m}(\eta, t) P_n^m(\mu) e^{im\lambda} \quad (\text{C.19})$$

Mit dem meridionalen Index $n = 0, 1, 2, \dots$ und der zonalen Wellenzahl $m = -n, -n+1, -n+2, \dots, n$ lautet die Definition für die zugeordneten Legendre-Polynome:

$$P_n^m(\mu) = \sqrt{(2n+1) \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \frac{1}{2^n n!}} (1-\mu^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{(n+m)}}{d\mu^{(n+m)}} (\mu^2 - 1) \quad (\text{C.20})$$

und

$$P_n^{-m}(\mu) = P_n^m(\mu) \quad (\text{C.21})$$

mit der Normierung

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_n^m(\mu) P_{n'}^m(\mu) d\mu = \delta_{nn'} \quad (\text{C.22})$$

In dieser Arbeit wird das ECHAM-Modell in der T21 Auflösung verwendet, d.h., die maximale zonale Wellenzahl beträgt $N = 21$, was einer horizontalen Auflösung von etwa 950 km entspricht.

Die Berechnung der horizontalen Ableitungen auf einer Kugelfläche sind im Spektralraum sehr effizient, während die Behandlung physikalischer (diabatischer) Prozesse bzw. deren Parametrisierung und die Berechnung nichtlinearer Terme dort sehr schwierig ist. Deswegen werden die Variablen zu jedem Zeitschritt auf ein fast regelmäßiges Gitter (Gauß-Gitter mit $\Delta\phi \approx \Delta\lambda \approx 5.6^\circ$ für T21) transformiert. Das Gitter ist so gewählt, daß der Beitrag von quadratischen nichtlinearen Termen zu den spektralen Tendenzen nach der Rücktransformation exakt ist (bei vorgegebener maximaler Wellenzahl). Für die zonale Richtung haben [Machenhauer und Rasmussen, 1972] gezeigt, daß die Integrale bezüglich λ sich exakt berechnen lassen, falls ein regelmäßiges Gitter der minimalen Auflösung $3 \cdot N + 1 = 64$ für T21 benutzt wird. Die quadratischen nichtlinearen Terme der meridionalen Integrale führen nach [Eliassen et al., 1970] auf Integranden, die Polynome in μ sind. Diese können exakt berechnet werden, wenn Gauß' Quadratur benutzt wird. Dies führt auf ein Gitter (Gauß-Gitter) aus etwa gleichweit entfernten Breitengraden. Für die Zahl der Breitengrade gilt:

$$N_G \geq \frac{3 \cdot K + 1}{2} \quad (\text{C.23})$$

Für T21 folgt mit $K = 21$ $N_G = 32$.

Zum Schluß soll nochmals erwähnt werden, daß das Gauß-Gitter nicht gleich der Auflösung ist, sondern diese durch die halbe Wellenlänge der maximalen Wellenzahl bestimmt wird.

Das Semi- Lagrange- Transportschema

In dieser Arbeit wird die Version ECHAM3.slt verwendet, die mit Ausnahme der modifizierten Advektion der prognostischen Variablen spezifische Feuchte, Wolkenwasser und Spurenstoffen sowie einer

modifizierten Mischungsweglänge identisch mit ECHAM3 ist [Roeckner et al., 1992]. Die Advektion dieser Variablen wird in ECHAM3.slt mit Hilfe eines Semi-Lagrange-Transportschemas nach [Rasch und Williamson, 1990a,b] berechnet. Darin wird der Transport nach der Lagrange-Methode bestimmt; um aber ein regelmäßiges Gitternetz zu behalten, werden die Werte in jedem Zeitschritt auf die nächstliegenden Gitterpunkte interpoliert.

Dieses Verfahren ist auch mit einem großen Zeitschritt numerisch stabil und somit sehr effizient. Diese Eigenschaften machen Semi-Lagrange-Transportalgorithmen sehr attraktiv für die Anwendung in GCMs. Dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß Semi-Lagrange-Verfahren nur eine sehr schlechte Massenbilanz aufweisen. Sie tendieren als implizite Verfahren dazu, Masse zu produzieren, besonders wenn der advektierte Spurenstoff starke Gradienten aufweist. Die Massen der transportierten Stoffe müssen also über einen speziellen Konservationsfixer erhalten werden. Dies bedeutet aber, daß der advektierte Spurenstoff nicht nur einer physikalischen Tendenz unterliegt, sondern einer unter Umständen ähnlich großen Fixertendenz. Dies tritt in dem Verfahren von Rasch und Williamson besonders bei starken vertikalen Gradienten auf, wie Testrechnungen mit idealisierten Verteilungen zeigten.

Außerdem zeigte der Originalfixer von Rasch und Williamson eine gewisse Neigung zur Instabilität, d.h., es gibt Situationen (bei starken vertikalen Gradienten), wo einer Tracerverteilung durch den Fixer eine Schwingung aufmoduliert wird. Eine Untersuchung ergab, daß eine zu starke Gradientenabhängigkeit der Fixerkorrekturen vorliegt. Der Massenfixer von Rasch und Williamson nimmt dort die stärksten Korrekturen vor, wo der Gradient einer Spurenstoffverteilung am größten ist und das Semi-Lagrange-Verfahren die größten Massenfehler produziert. Nach einem Vorschlag von [Rasch et al., 1995] geht bei der Berechnung der Fixerkorrektur statt der 1.5 Potenz des Gradienten, wie im ursprünglichen Fixer, der Gradient jetzt nur noch linear ein. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Modellsimulationen sind mit der ECHAM3.slt-Version mit modifiziertem Massenfixer gerechnet.

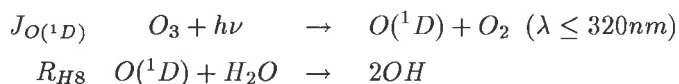
Anhang D

Die Gasphasenchemie der Troposphäre

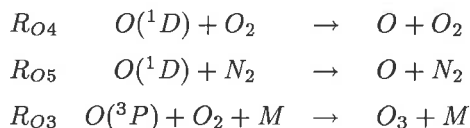
Einen guten Überblick über die grundlegenden chemischen Reaktionen der troposphärischen Chemie findet sich in dem Übersichtsartikel von [Crutzen, 1994], auf den sich das folgende Kapitel stützt.

Die Bildung von OH- Radikalen

Nur etwa 10% des atmosphärischen Ozons befindet sich in der Troposphäre. Sein Volumenischungsverhältniss reicht von 15ppbv, wie es typisch ist für bodennahe nicht verschmutzte Luftschichten der Südhemisphäre, bis zu mehr als 100 ppbv in der oberen Troposphäre. Bei Absorption von ultravioletter Strahlung durch O_3 mit Wellenlängen kleiner als 320nm entstehen elektronisch angeregte Sauerstoffatome ($O(^1D)$), die mit Wasserdampf zu Hydroxylradikalen (OH) weiterreagieren können.



Allerdings werden die meisten $O(^1D)$ - Atome durch 'quenching' mit N_2 und O_2 Molekülen zu Sauerstoffatomen im Grundzustand $O(^3P)$, der wieder Ozon bildet.

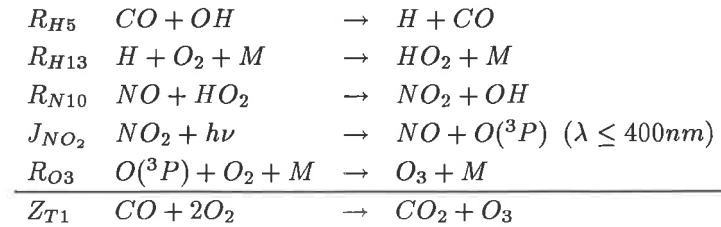


Die Oxidation der meisten Spurengase in der Troposphäre wird durch die Reaktion mit OH-Radikalen eingeleitet. Somit ist Ozon von grundlegender Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre.

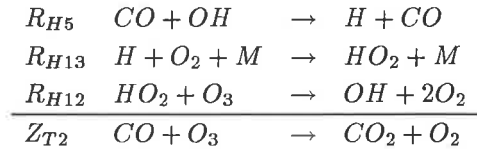
Oxidation von Kohlenmonoxid

Die wichtigsten Senken für OH-Radikale sind die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH_4). Der Beitrag der CO -Oxidation dominiert mit etwa 80%. Die Oxidation von CO kann, falls genügend Stickoxide vorhanden sind, zur Ozonbildung führen, ohne die Katalysatoren H , OH , HO_2 ,

NO und NO_2 zu verbrauchen.



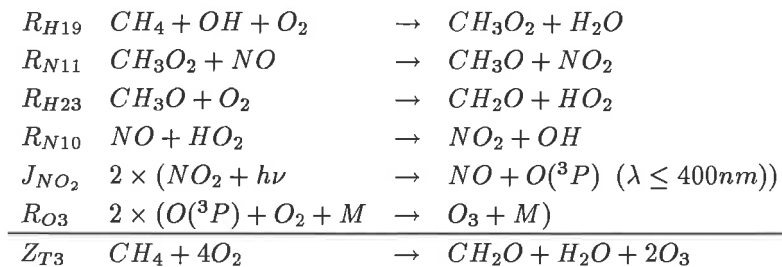
In Stickoxid armer Luft hingegen wird Kohlenmonoxid unter Ozonverlust oxidiert.



Welcher dieser Reaktionsketten dominiert, hängt vom Verhältnis der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid (NO) und Ozon ab. Die Reaktion R_{N10} ist etwa 5000 mal schneller als R_{H12} , somit überwiegt, wenn das Verhältnis NO zu O_3 größer als ca. $2 \cdot 10^{-4}$ ist, die Ozonproduktion, andernfalls die Ozonzerstörung.

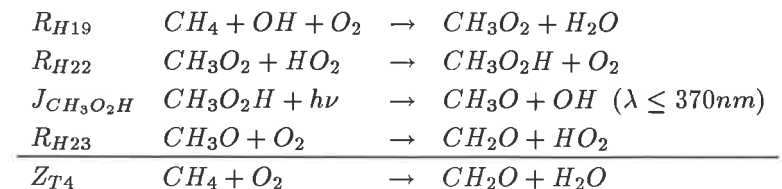
Die Methanoxidation

Komplizierter, aber ähnlich wie die Kohlenmonoxid-Oxidation, verläuft die Oxidation des Methans. Es wird in einem Zwischenschritt zunächst Formaldehyd (CH_2O) gebildet, das dann zu Kohlenmonoxid oxidiert wird, welches auf den oben dargelegten Wegen in Kohlendioxid umgewandelt wird. Es reagieren etwa 20% der OH -Radikale mit Methan. Ob bei der Methanoxidation Ozon produziert wird, hängt wieder entscheidend von der Konzentration der Stickoxide ab. Falls diese in ausreichender Menge vorhanden sind, erfolgt die Oxidation zu CH_2O über:

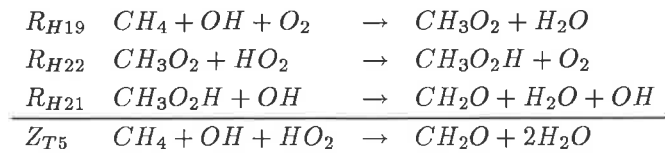


Es werden also bei diesem Methan-Oxidationszyklus zwei Ozonmoleküle gebildet. Die Zyklen Z_{T1} und Z_{T3} sind auch als photochemische Smogreaktionen bekannt.

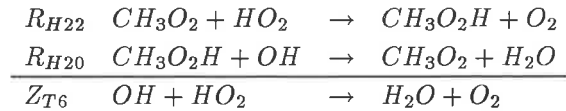
In stickoxidarmer Luft existieren zwei Wege der Methan-Oxidation. Im ersten Oxidationszyklus dienen OH und HO_2 als Katalysatoren:



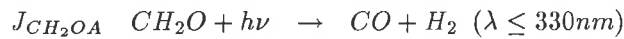
Der zweite Oxidationspfad verläuft unter Verbrauch von OH und HO_2 , da das Methylhydroperoxid (CH_3O_2H) nicht photolysiert wird, sondern mit OH reagiert:



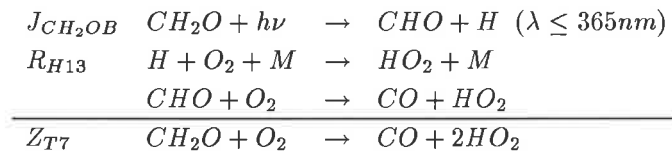
Für die HOX - Bilanz ist außerdem zu beachten, daß CH_3O_2H zu CH_3O_2 rückreagieren kann und somit ein katalytischer Zyklus existiert, der HOX zerstört.



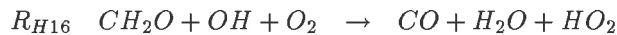
Das Formaldehyd hat drei Reaktionswege, um Kohlenmonoxid zu bilden. Zunächst die direkte Photolyse:



dann Photolyse mit sehr schnellen Folgereaktionen:



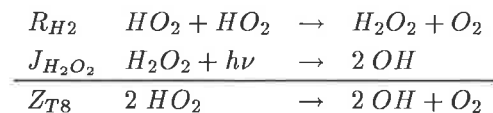
oder der Reaktion mit OH :



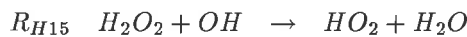
Bilanziert man die HOX - Änderungen durch die CH_2O - Oxidation, so ergibt sich, bei Berücksichtigung des schnellen Gleichgewichts zwischen OH und HO_2 , eine Bildung von OH - Radikalen. Diese kann aber den OH - Verlust im ersten Schritt der CH_4 - Oxidation in der sauberen Hintergrund- Troposphäre nicht kompensieren. Zusammenfassend läßt sich zur O_3 - und OH - Bilanz der Methanoxidation sagen, daß diese in stickoxidreicher Luft zu OH und O_3 Bildung führt, während sie in der sauberen Hintergrund- Troposphäre auf die Ozonbilanz keinen Einfluß hat, aber von OH - Verlust begleitet ist.

Weitere Radikalreaktionen

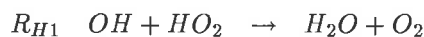
Zum Schluß seien noch einige weitere Reaktionen angeführt, welche für die gegenseitige Umwandlung von OH - und HO_2 -Radikalen wichtig sind. Zunächst zwei Reaktionspfade, in denen Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eine wichtige Rolle spielt, einmal für die Umwandlung von HO_2 in OH



zum anderen als Senke für HO_2 und OH , da der Verlust von H_2O_2 über



eine Senke für HOX ist. Schließlich können HO_2 - und OH -Radikale sich durch die Reaktion



gegenseitig zerstören.

Anhang E

Das Ausregnen von Spurenstoffen

Die feuchte Deposition von Spurenstoffen ist entsprechend dem von [Roelofs und Lelieveld, 1995] für die Wolkenphysik von ECHAM3 entwickelten Schema parametrisiert und im Anhang jener Arbeit detailliert beschrieben. Die Grundzüge dieser Parametrisierung sollen hier noch einmal dargelegt werden.

Der Fluß durch feuchte Deposition W_{surf} eines wasserlöslichen Gases C am Boden ist:

$$W_{surf} = \sum_{k=1}^{19} W(k) \quad (\text{E.1})$$

$k = 1, \dots, 19$ bezeichnet die 19 Modellschichten von ECHAM, beginnend mit dem Oberrand. $W(k)$ ist der divergente Fluß des Gases C , in der Schicht k integriert über deren Schichtdicke $h(k)$, es gilt:

$$W(k) = h(k) \frac{\delta C_g(k)}{\delta t} \quad (\text{E.2})$$

$C_g(k)$ ist das Volumenmischungsverhältnis des Gases C in der Gasphase in der Schicht k .

$W(k)$ setzt sich aus drei Beiträgen zusammen;

$$W(k) = W_{pr}(k) + W_{ev}(k) + W_{bc}(k) \quad (\text{E.3})$$

$W_{pr}(k)$ ist der divergente Fluß des Gases C durch die Bildung von Niederschlag in Wolken ('in-cloud precepation formation'), d.h. die Lösung von C in Regentropfen in Wolken. $W_{ev}(k)$ beschreibt den integrierten divergenten Fluß durch das Verdampfen von Regen ('evaporation'). $W_{bc}(k)$ ist die Aufnahme von C aus der Gasphase in Niederschlag unterhalb von Wolken ('below-cloud scavenging').

Die Änderung des Gasphasenmischungsverhältnisses in einer Gitterbox durch die drei unterschiedlichen Prozesse wird beschrieben durch:

$$\frac{\delta C_g(k)}{\delta t} = \left. \frac{\delta C_g(k)}{\delta t} \right|_{pr} + \left. \frac{\delta C_g(k)}{\delta t} \right|_{ev} + \left. \frac{\delta C_g(k)}{\delta t} \right|_{bc} \quad (\text{E.4})$$

E.1 Aufnahme von Spurenstoffen in Regen in Wolken

Die Aufnahme von Spurenstoffen durch Niederschlagsbildung in Wolken wird für stratiforme und konvektive Bewölkung getrennt berechnet.

Für jede Gitterbox wird ein Bedeckungsgrad stratiformer Bewölkung f_c ($0 \leq f_c \leq 1$) bestimmt. Innerhalb dieses wolkenbedeckten Gebietes ist die Änderung des Mischungsverhältnisses im Wolkenwasser C_w eines vollständig wasserlöslichen Spurengases gegeben durch:

$$\frac{\delta C_w(k)}{\delta t} = \beta C_g(k) \quad (\text{E.5})$$

β (1/sec) beschreibt den Aufnahmekoeffizienten in Wolkenwasser ('scavenging coefficient'). Es berechnet sich aus dem Produkt des Massentransferkoeffizienten k_g (m/sec), berechnet nach der Frössling-Gleichung [Levine und Schwartz, 1982]), der Oberfläche der Wolkentropfen $4\pi r_c^2$, wobei der Tropfenradius r_c mit $10\mu\text{m}$ angenommen ist, und der Wolkentropfenzahldichte $N_c(k)$. $N_c(k)$ wird im Modell, bei vorgegebenem r_c , aus dem Wolkenwassergehalt $L_c(k)$ (kg/m^3) ausgerechnet.

$$\begin{aligned} \beta &= k_g 4\pi r_c^2 N_c(k) \\ &= k_g 3L_c(k)/r_c \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Die Umwandlung von Wolkenwasser zu Niederschlag vollzieht sich durch Koagulation von Wolkentropfen. Sie wird durch die Niederschlagsbildungsrate $P_f(k)$ ($\text{kg}/(\text{m}^3 \text{sec})$) beschrieben. Die Änderung des gelösten Gases im Niederschlag in Wolken $C_{pr}(k)$ in einer Gitterbox, bzw. die Änderung der Gasphasenkonzentration durch diesen Prozess, ist proportional zu dem Teil der Gitterbox f_c , der mit stratiformen Wolken bedeckt ist. Außerdem ist sie proportional zum Mischungsverhältnis des Gases im Wolkenwasser $C_w(k)$ und proportional zum Verhältnis von Regenbildungsrate zum Wolkenwasser $\frac{P_f(k)}{L_c(k)}$.

$$\frac{\delta C_{pr}(k)}{\delta t} = -\frac{\delta C_g(k)}{\delta t} = \frac{P_f(k)}{L_c(k)} f_c C_w(k) \quad (\text{E.7})$$

$C_w(k)$ folgt aus der Integration von Gleichung E.5. Für den zugehörigen Fluß der feuchten Deposition durch Niederschlagsbildung in Wolken ergibt sich nun:

$$W_{pr}(k) = h(k) \frac{C_{pr}(k)}{\delta t} \quad (\text{E.8})$$

Es sei angemerkt, daß der Gasanteil, der in Wolkenwasser gelöst ist, das keinen Niederschlag bildet, nicht separat transportiert wird, sondern am Ende jedes Integrationszeitschritts wieder der Gasphase zugeschlagen wird.

Für konvektive Bewölkung wird die Aufnahme von Spurengasen in Niederschlag, der sich in Wolken bildet, mit dem Massenflußschema von [Tiedtke, 1989] behandelt, das ECHAM zur Beschreibung konvektiver Wolken benutzt. Der Massenfluß chemischer Spurenstoffe wird analog zu dem von Wasserdampf berechnet. ECHAM3 berücksichtigt in einer Gitterbox konvektive Massenflüsse durch Auf- und Abwinde sowie Einmischen von Luftmassen in Wolken durch turbulente Bewegungen (entrainment) bzw. deren Ausmischung aus Wolken (detrainment).

Der Aufnahme von Spurengasen in Niederschlag in konvektiven Wolken liegt folgende Modellannahme zu Grunde: Spurengase, die in konvektiven Aufwinden transportiert werden, lösen sich in Wolken- und Regenwasser. HNO_3 und HCl lösen sich vollständig. H_2O_2 wird zwischen Gasphase und flüssiger Phase aufgeteilt. Berechnung des zugehörigen Anteils von H_2O_2 , der sich in der flüssigen Phase befindet, siehe unten. Nur der Anteil eines Gases, der wirklich im Regenwasser gelöst ist, trägt zum Depositionsfluß bei. Wenn Regen in Abwinden verdunstet, werden die gelösten Gase wieder der Gasphase zugeschlagen.

E.2 Freisetzung von Spurengasen durch Verdunstung

Die Verdunstung von stratiformen Niederschlag kann in Modellgitterboxen stattfinden, die nicht oder nur teilweise von Wolken bedeckt sind. Die Flußänderung eines Spurengases durch Verdunstung von Niederschlag ist gegeben durch:

$$W_{ev}(k) = -f_{ev} \sum_{j=1}^{k-1} W(j) \quad (E.9)$$

f_{ev} ist der Anteil von Regenwasser, der während eines Zeitschritts in der Schicht k verdunstet. $\sum_{j=1}^{k-1} W(j)$ ist die Summe der Regenflüsse, die aus den Schichten oberhalb der Schicht k in die Schicht k gelangen. Das Gasphasenmischungsverhältnis eines wasserlöslichen Spurengases ändert sich somit wie folgt:

$$\left. \frac{C_g(k)}{\delta t} \right|_{ev} = -\frac{W_{ev}(k)}{h(k)} \quad (E.10)$$

E.3 Aufnahme von Spurengasen durch Niederschlag unterhalb von Wolken

Wenn fallender Niederschlag in einer Gitterbox nicht komplett verdunstet, können die Tropfen weiter lösliche Gase aufnehmen ('below-cloud scavenging'). Für die Änderung des Mischungsverhältnisses eines vollständig löslichen Gases im Niederschlag, C_{pr} , durch diesen Prozess ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left. \frac{C_{pr}(k)}{\delta t} \right|_{bc} &= \beta C_g(k) \\ \text{mit} \\ \beta &= 3k_g \frac{L_p(k)}{r_p} \end{aligned} \quad (E.11)$$

Der effektive Radius r_p (mm) und der effektive Flüssigwassergehalt L_p (g/m³) im fallenden Niederschlag berechnet sich nach Mason [1971]:

$$r_p = 0.3659 \left(\frac{I_{k-1}}{f_{pr}} \right)^{0.21} \quad (E.12)$$

$$L_p = 72 \left(\frac{I_{k-1}}{f_{pr}} \right)^{0.88} \quad (E.13)$$

I_{k-1} (mm/h) ist die Intensität des Regens, der in die Schicht k fällt, gemittelt über die Gitterbox. f_{pr} ist der Bruchteil der Gitterbox, in dem Regen auftritt. Er ist nur für stratiforme Wolken variabel, für konvektive Wolken wird der gleiche Bedeckungsgrad von 0.05 angenommen, wie er im Strahlungsschema von ECHAM3 benutzt wird. Die Änderung des Depositionsflusses durch 'below-cloud scavenging' bzw. die Änderung des Gasphasenmischungsverhältnisses in Schicht k ist gegeben:

$$W_{bc}(k) = h(k) f_{pr} \frac{C_{pr}(k)}{\delta t} \quad (E.14)$$

und

$$\left. \frac{C_g(k)}{\delta t} \right|_{bc} = -f_{pr} \left. \frac{\delta C_{pr}(k)}{\delta t} \right|_{bc} \quad (E.15)$$

E.4 Löslichkeitskorrektur für H_2O_2

Die hier abgeleiteten Beziehungen gelten nur für vollständig in Wasser lösliche Gase. H_2O_2 ist nur teilweise löslich. Deswegen wird die integrierte Abnahme von H_2O_2 mit einem Faktor skaliert, der die Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase beschreibt:

$$\frac{C_{w,eq}}{C_{g,eq} + C_{w,eq}} = \frac{1}{1 + 10^3 H/L} \quad (E.16)$$

$C_{w,eq}$ und $C_{g,eq}$ sind Gleichgewichtsmischungsverhältnisse von H_2O_2 für die Flüssig- und Gasphase. H ist der dimensionslose Henry-Koeffizient und L ist der Flüssigwassergehalt in einer Gitterbox (Liter/m³).

Anhang F

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

F.1 Abkürzungsverzeichnis

CCM2	Community Climate Model, Version 2, NCAR, USA
CTM	Chemical Transport Model
DJF	Dezember, Januar und Februar
DKRZ	Deutsches Klimarechenzentrum GmbH
DLR	Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt
EASOE	European Arctic Stratospheric Ozone Experiment
ECHAM	3. Generation des allgemeinen Hamburger Klimamodells, European Centre Model in Hamburg
ECMWF	European Centre for Medium Range Weather Forecast, Reading
GCM	General Circulation Model
HALOE	Halogen Occultation Experiment auf UARS
JJA	Juni, Juli und August
MAM	März, April und Mai
MLS	Microwave Limb Sounder auf UARS
NAT	Nitric Acid Trihydrate, $HNO_3 \cdot 3H_2O$
NCAR	National Center of Atmospheric Research
PSC, PSW	Polar Stratospheric Cloud, polare stratosphärische Wolke
SAGE	Stratospheric Aerosol and Gase Experiment
SAM	Stratospheric Aerosol Measurements
SL	Semi-Lagrange-Verfahren
SLT	Semi-Lagrange-Transport
SON	September, Oktober und November
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
WMO	World Meteorological Organization

Literaturverzeichnis

- [Abbatt und Molina, 1992] Abbatt, J.O.D., M.J. Molina, The heterogeneous reaction $HOCl + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$ on ice and nitric trihydrate: reaction probabilities and stratospheric implications, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 461-464, 1992.
- [Abbatt et al., 1992] Abbatt, J.O.D., K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. McMahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang, M.J. Molina, Interaction of HCl vapor with water-ice: implications for the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 15819-15826, 1992.
- [Allen und Frederick, 1982] Allen, M., J.E. Frederick, Effective photodissociation cross sections for molecular oxygen and nitric oxide in the Schumann-runge bands, *J. Atmos. Sci.*, 39, 2066-2075, 1982.
- [Barnett et al., 1975] Barnett, J.J., J.T. Houghton, J.A. Pyle, The temperature dependence of the ozone concentration near the stratopause, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 101, 245, 1975.
- [Biermann et al., 1996] Biermann, U.M., T. Presper, T. Koop, J. Mössinger, P.J. Crutzen und T. Peter, The unsuitability of meteoric and other nuclei for polar stratospheric cloud freezing, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1693-1696, 1996.
- [Blom et al., 1995] Blom, C.E., H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, C. Piesch, Spatial and temporal variability of $ClONO_2$, HNO_3 , und O_3 in the Arctic winter of 1992/1993 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 100, 9101- 9114, 1995.
- [Boer et al., 1991] Boer, G.J., et al., An intercomparison of the climate simulated by 14 atmospheric circulation models. CAS/JSC Working Group on Numerical Experimentation, Report No. 15, WMO/TD-No.425, 1991.
- [Boer et al., 1992] Boer, G.J., K. Arpe, M. Blackburn, M. Deque, W.L. Gates, T.L. Hart, H. Le Treut, E. Roeckner, D.A. Sheinin, L. Simmonds, R.N.B. Smith, T. Tokioka, R.T. Wetherald, D. Williamson, Some Results From an Intercomparison of the Climates Simulated by 14 Atmospheric General Circulation Models, *J. Geophys. Res.*, 97, 12771-12786, 1992.
- [Bojkov und Fioletov, 1995] Bojkov, R.D., V.E. Fioletov, Estimating the global ozone characteristics during the last 30 years, *J. Geophys. Res.*, 100, 16537-16551, 1995.
- [Bourke, 1972] Bourke, W., An efficient one level primitive-equation spectral model, *Mon. Wea. Rev.*, 100, 683-701, 1972.
- [Boville, 1984] Boville, B.A., The influence of the polar night jet on the tropospheric circulation in a GCM, *J. Atmos. Sci.*, 41, 1132-1142, 1984.
- [Boville, 1995] Boville, B.A., Middle atmosphere version of CCM2 (MACCM2): Annual cycle and interannual variability, *J. Geophys. Res.*, 100, 9017-9039, 1995.
- [Brasseur und Solomon, 1984] Brasseur, G., und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, D. Reidel, Norwell, Massachusetts, 1984.

- [Brasseur et al., 1990] Brasseur, G.P., M.H. Hitchman, S. Walters, M. Dymek, E. Falise, M. Pirre, An interactive chemical dynamical radiative two-dimensional model of the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5639-5655, 1990.
- [Brasseur et al., 1997] Brasseur, G.P., X. Tie, P.J. Rasch, F. Lefevre, A three-dimensional simulation of the Antarctic ozone hole: Impact of anthropogenic chlorine on the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 8909-8930, 1997.
- [Brinkop, 1991] Brinkop, S., Inclusion of cloud processes in the ECHAM PBL parameterization, in *Studying Climate With the ECHAM Atmospheric Model*, edited by R. Sausen, Meteorol. Inst. der Univ. Hamburg, Hamburg, Germany, 1991.
- [Brühl, 1987] Brühl, C., An efficient model for changes of global climate and composition of the atmosphere due to human activities, Dissertation, Universität Mainz, 1987.
- [Brühl und Crutzen, 1988] Brühl, C., P.J. Crutzen, Scenarios of possible changes in atmospheric temperatures and ozone concentrations due to man's activities, estimated with a one-dimensional coupled photochemical climate model, *Climate Dynamics* 2, 173-203, 1988.
- [Brühl und Crutzen, 1989] Brühl, C., P.J. Crutzen, On the disproportionate role of tropospheric ozone as a folter against UV-B radiation, *Geophys. Res. Lett.* 16, 703-706, 1989.
- [Brühl und Crutzen, 1993] Brühl, C., P.J. Crutzen, MPIC Two-dimensional model, in: *The atmospheric effect of stratospheric aircraft*, NASA Ref. Publ. 1292 (eds: M.J. Prather and E.E. Remsberg), p. 103-104, 1993.
- [Brühl et al., 1996] Brühl C., S.R. Drayson, J.M. Russell III, P.J. Crutzen, J.M. McInerney, P.N. Purcell, H. Claude, H. Gernandt, T.J. McGee, I.S. McDermid, M.R. Gunson, HALOE Ozone Channel Validation, *J. Geophys. Res.*, 101, D4, 1996.
- [Brühl et al., 1997] Brühl C., K. Carslaw, J.U. Grooß, J.M. Russell III und R. Müller, Chlorine activation and ozone depletion in the arctic vortex of the four recent winters using a trajectory box model and HALOE satellite obsevation, *Proceedings of the XVIII. Quadrennial Ozone Symposium*, L'Aquila, 12-21 September 1996, 1997.
- [Burrows et al., 1997] Burrows J.P., M. Weber und M. Eisinger, The Global Ozone Monitoring Experiment - GOME, *SPARC Newsletter* Vol. 9, 1997.
- [Cariolle und Brard, 1984] Cariolle, D., und D. Brard, The distribution of ozone and active stratospheric species: Results of a two-dimensional atmospheric model, in *Atmospheric Ozone*, edited by C.S. Zerefos and A. Ghazi, pp. 77-81, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- [Cariolle und Déqué, 1986] Cariolle, D., M. Déqué, Southern hemisphere medium-scale waves and total ozone disturbances in a spectral general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 91, 10825-10846, 1986.
- [Cariolle et al., 1990] Cariolle, D., A. Lasserre-Bigorrry, J.-F. Royer, J.-F. Geleyn, A General Circulation Model Simulation of the Springtime Antarctic Ozone Decrease and Its Impact on Mid-Latitudes, *J. Geophys. Res.*, 95, 1883-1898, 1990.
- [Cariolle, 1993] Cariolle, D., Three dimensional modelling of the ozone layer and the dynamics in the northern hemisphere stratosphere, *Schlußbericht zu EG-projekt EV5V-CT91-0014*, Toulouse, 1993.
- [Carslaw et al., 1997] Carslaw, K.S., T. Peter und S.L. Clegg, Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols, *Rev. Geophys.*, 35, 125-154, 1997.
- [Chanin, 1993] The role of the stratosphere in global change, edited by M.-L. Chanin, pp. 227-243, Springer Verlag, 1993.

- [Chapman, 1930] Chapman, S., A theory of upper-atmospheric ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* 3, 103- 125, 1930.
- [Chipperfield et al., 1993] Chipperfield, M.P., D. Cariolle, P. Simon, R. Ramaroson, D.J. Lary, A three-dimensional modelling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during winter 1989-1990, *J. Geophys. Res.*, 98, 7199-7218, 1993.
- [Chipperfield et al., 1994] Chipperfield, M.P., D. Cariolle und P. Simon, A three-dimensional transport model study of PSC processing during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1463-1466, 1994.
- [Chipperfield et al., 1995] Chipperfield, M.P., J.A. Pyle, C.E. Blom, N. Glatthor, M. Höpfner, T. Gulde, C. Piesch, The variability of ClONO_2 and HNO_3 in the Arctic polar vortex: Comparison of Transall Michelson interferometer for passive atmospheric sounding measurements and three-dimensional model results, *J. Geophys. Res.*, 100, 9115- 9129, 1995.
- [Clarmann et al., 1995] Clarmann von, T., A. Linden, H. Oelhaf, H. Fischer, F. Friedl-Vallon C. Piesch, M. Seefeldner, W. Völker, R. Bauer, A. Engel, U. Schmidt, Determination of the stratospheric organic chlorine budget in the spring arctic vortex from MIPAS B limb emission spectra and air sampling experiments, *J. Geophys. Res.*, 100, 13979- 13997, 1995.
- [Cox et al., 1994] Cox, R.A., A.R. MacKenzie, R. Müller, Th. Peter, P.J. Crutzen, Activation of chlorine by reactions in liquid sulphuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1994.
- [Crewell et al., 1995] Crewell, S., D. Cheng, R.L. de Zafra und C. Trimble, Millimeter wave spectroscopic measurements over the South Pole, 1. A study of stratospheric dynamics using N_2O observations, *J. Geophys. Res.*, 100, 20839-20844, 1995.
- [Crutzen, 1970] Crutzen, P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320-325, 1970.
- [Crutzen, 1971] Crutzen, P.J., Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 76, 7311-7327, 1971.
- [Crutzen, 1994] Crutzen, P.J., An overview of atmospheric chemistry, in *Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*, edited by C.F. Boutron, pp. 63-88, Grenoble, 1994.
- [Crutzen und Gidel, 1983] Crutzen, P.J., L.T. Gidel, A two-dimensional photochemical model of the atmosphere; 2: The tropospheric budgets of anthropogenic chlorocarbons CO , CH_4 , CH_3Cl and the effect of various NO_x sources on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.* 88, 6641-6661, 1983.
- [Crutzen und Schmailzl, 1983] Crutzen, P.J., U. Schmailzl, Chemical budgets of the stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 31, 1009-1032, 1983.
- [Crutzen und Arnold, 1986] Crutzen, P.J., F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole', *Nature*, 324, 651-655, 1986.
- [Crutzen und Zimmermann] Crutzen, P.J., P.H. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, 43AB, 136- 151, 1991.
- [Cubasch et al., 1992] Cubasch U., K. Hasselmann, H. Höck, E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, B.D. Santer, R. Sausen, Time-dependent greenhouse warming computations with a coupled ocean-atmosphere model, *Climate Dyn.*, 8, 55-69, 1992.
- [Cubasch et al., 1994a] Cubasch U., B.D. Santer, A. Hellbach, G. Hegerl, H. Höck, e. Maier- Reimer, U. Mikolajewicz, A. Stössel, R. Voss, 1994a: Monte Carlo climate change forecasts with a global coupled ocean-atmosphere model. *Climate Dynamics*, 10, 1-19, 1994.

- [Cubasch et al., 1994b] Cubasch U., G. Hegerl, A. Hellbach, H. Höck, U. Mikolajewicz, B. D. Santer, R. Voss, 1994b: A climate change simulation starting at an early time of industrialization. MPI-Report No. 124, Max-Planck-Institut für Meteorologie, FRG, 33pp., 1994.
- [Cubasch et al., 1995] Cubasch U., G. Hegerl, A. Hellbach, H. Höck, U. Mikolajewicz, B. D. Santer, R. Voss, A climate simulation starting in 1935, *Clim. Dyn.*, 11, 71-84, 1995.
- [Curtis und Sweetenham, 1987] Curtis, A.R., W.P. Sweetenham, Facsimile/Chekmat User's Manual, Computer Science and Systems Division, Harwell Laboratory, Oxford, 135 pp., 1987.
- [Dameris et al., 1996] Dameris, M., V. Grewe, M. Ponater, R. Sausen, B. Steil und Ch. Brühl, An interactively coupled comprehensive model of atmospheric dynamics and chemistry: First results of multiyear integrations, paper presented at the XVIII. Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, 12-21 September 1996.
- [Dameris et al., 1998] Dameris, M., V. Grewe, I. Köhler, R. Sausen, Ch. Brühl, J.-U. Grooss und B. Steil, Impact of Aircraft NO_x -Emissions on Tropospheric and Stratospheric Ozone. Part II: 3-D Model Results, *Atmospheric Environment* Vol. 32, No. 18, 3185-3199, 1998.
- [DeMore et al., 1994] DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, JPL publication 94-26, Pasadena, 273pp., 1994.
- [DeMore et al., 1997] DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, JPL publication 97-4, Pasadena, 266pp., 1997.
- [Dentener und Crutzen, 1993] Dentener, F.J., P.J. Crutzen, Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 , and OH , *J. Geophys. Res.*, 98, 7149- 7163, 1993.
- [Dentener, 1993] Dentener, F.J., Heterogenous Chemistry in the Troposphere, Dissertation, Faculteit Natuur- en Sterrenkunde, Universiteit Utrecht, NL, 1993.
- [Dianov-Klokov und Yurganov, 1981] Dianov-Klokov, V.I., L.N. Yurganov, A Spectroscopic Study of the Global Space-time Distribution of Atmospheric Carbon Monoxide, *Tellus* 33, 262-273, 1981.
- [Dianov-Klokov et al., 1989] Dianov-Klokov, V.I., L.N. Yurganov, E.I. Grecho, A.V. Dzhola, Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 1: Latitudinal Distribution, *J. Atmos. Chem.*, 8, 139-151, 1989.
- [Dianov-Klokov und Yurganov, 1989] Dianov-Klokov, V.I., L.N. Yurganov, Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 2: Seasonal Variations and Long-Term Trends, *J. Atmos. Chem.*, 8, 153-164, 1989.
- [DKRZ, 1993] Deutsches Klimarechenzentrum Modellbetreuungsgruppe, The ECHAM 3 Atmospheric General Circulation Model, Technical Report No. 6 (Revision 2), DKRZ, Hamburg, 1993.
- [Douglass et al., 1995] Douglass, A.R., M.R. Schoeberl, R.S. Stolarski, J.W. Waters, J.M. Russell III, A.E. Roche, S.T. Massie, Interhemispheric differences in springtime production of HCl and $ClONO_2$ in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, 100, 13967- 13978, 1995.
- [Drdla und Turco, 1991] Drdla, K., R.P. Turco, Denitrification through PSC formation: a 1-D model incorporating temperature oscillations, *J. Atmos. Chem.*, 12, 318-366, 1991.
- [Dümenil und Todini, 1992] Dümenil, L. und E. Todini, A rainfall-runoff scheme for use in the Hamburg climate model, in *Advances in Theoretical Hydrology, A Tribute to James Dooge*, edited by J.P. O'Kane, Eur. Geophys. Soc. Ser. Hydrol. Sci., vol. 1, pp. 129-157, Elsevier, New York, 1992.

- [Dye et al., 1992] Dye, J., D. Baumgardner, B.W. Ganrud, R.G. Knollenberg, Particle size distributions in Arctic polar stratospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, 97, 8015-8034, 1992.
- [Eckman et al., 1995] Eckman, R.S., W.L. Grose, R.E. Turner, W.T. Blackshear, J.M. Russell III, Stratospheric trace constituents simulated by a three-dimensional general circulation model: Comparison with UARS data, *J. Geophys. Res.*, 100, 13951- 13966, 1995.
- [Eckman et al., 1996] Eckman, R.S., W.L. Grose, R.E. Turner, W.T. Blackshear, Polar ozone depletion: A three-dimensional chemical modeling study of its long-term global impact, *J. Geophys. Res.*, 101, 22977-22989, 1996.
- [ECMWF, 1991] ECMWF, Meteorological Bulletin M1.6/2, Research Manual 3, ECMWF Forecast Model, Physical Parameterisation, ECMWF, Reading, 1991.
- [Eliassen et al., 1970] Eliassen, E., B. Machenhauer, E. Rasmussen, On a numerical method for integration of the hydrodynamical equations with a spectral representation of the horizontal fields, *Inst. of Theor. Meteorol., Univ. of Copenhagen*, Report No. 2, 1970.
- [Elson et al., 1996] Elson, L.S., W.G. Read, J.W. Waters, P.W. Mote, J.S. Kinnersley und R.S. Harwood, Space-time variations in water vapour as observed by the UARS Microwave Limb Sounder, *J. Geophys. Res.*, 101, 9001-9015, 1996.
- [Emmons et al., 1994] Emmons, L.K., J.M. Reeves, D.T. Shindell, R.L. de Zafra, N_2O as an indicator of Arctic vortex dynamics: Correlations with O_3 over Thule, Greenland in February and March, 1992, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1275-1278, 1994.
- [Ertel, 1942] Ertel, H., Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz, *Meteorol. Z.*, 59, 271-281, 1942.
- [Fahey et al., 1989a] Fahey, D.W., K.K. Kelly, G.V. Ferry, L.R. Poole, J.C. Wilson, D.M. Murphy, M. Loewenstein, K.R. Chan, In situ observations of total reactive nitrogen, total water, and aerosol in a polar stratospheric cloud in the Antarctic, *J. Geophys. Res.*, 94, 11299-11316, 1989a.
- [Fahey et al., 1989b] Fahey, D.W., D.M. Murphy, K.K. Kelly, M.K.W. Ko, M.H. Proffitt, C.S. Eubank, G.V. Ferry, M. Loewenstein, K.R. Chan, Measurements of nitric oxide and total reactive nitrogen in the antarctic stratosphere: Observations and chemical implications, *J. Geophys. Res.*, 94, 16665-16681, 1989b.
- [Fahey et al., 1990] Fahey, D.W., K.K. Kelly, S.R. Kawa, A.F. Tuck, M. Loewenstein, K.R. Chan, L.E. Heidt, Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratosphere, *Nature*, 344, 321-324, 1990.
- [Farman et al., 1985] Farman, J.C., B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- [Finger et al., 1995] Finger, F.G., R.M. Nagatani, M.E. Gelman, C.S. Long, A.J. Miller, Consistency between variations of ozone and temperature in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3477-3480, 1995.
- [Fisher und O'Neill, 1993] Fisher, M. und A. O'Neill, Rapid descent of mesospheric air into the stratospheric polar vortex, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 1267-1270, 1993.
- [Fouquart und Bonnel, 1980] Fouquart, Y. und B. Bonnel, Computations of solar heating of the earth atmosphere: A new parameterization, *Contrib. Atmos. Phys.*, 53, 35-62, 1980.
- [Fox et al., 1982] Fox, J.L., S.C. Wofsy, M.B. McElroy und M.J. Prather, A Stratospheric Chemical Instability, *J. Geophys. Res.*, 87, 11126-11132, 1982.

- [Gear, 1971] Gear, C.W., Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1971.
- [Geller und Alpert, 1980] Geller, M.A., J.C. Alpert, Planetary wave coupling between the troposphere and the middle atmosphere as a sun- weather mechanism., J. Atmos. Sci., 37, 1197-1212, 1980.
- [Gille et al., 1993] Gille, J.C., P.L. Bailey, C.A. Craig, Revised Reference Model for Nitric Acid, Adv. Space Res., Vol. 13, No.1, (1)59-(1)72, 1993.
- [Girard und Louisnard, 1984] Girard, A., N. Louisnard, Stratospheric water vapor, nitrogen dioxide, nitric acid and ozone measurements deduced from spectroscopic observations, J. Geophys. Res., 89, 5109- 5114, 1984.
- [Golub und Ortega, 1996] Golub, G., J.M. Ortega, Scientific Computing, Eine Einführung in das wissenschaftliche Rechnen und parallele Numerik, Stuttgart, 534 pp., 1996.
- [Graedel und Crutzen, 1993] Graedel, T.E, P.J. Crutzen, Atmospheric change. An earth system perspective, Freeman, New York, 446 pp., 1993.
- [Graf et al., 1992] Graf, H.-F., I. Kirchner, A. Robock, I. Schult, Pinatubo eruption winter climate effects: model versus observations, MPI-Report No.94, Max-Planck-Institut für Meteorologie, 1992.
- [Graf et al., 1995] Graf, H.-F., J. Perlwitz, I. Kirchner, I. Schult, Recent northern winter climate trends due to ozone changes and increased greenhouse gas forcing, MPI-Report No.158, Max-Planck-Institut für Meteorologie, 1995.
- [Grainger et al., 1995] Grainger, R.G., A. Lambert, C.D. Rodgers, F.W. Taylor, T. Deshler, Stratospheric aerosol effective radius, surface area and volume estimated from infrared measurements, J. Geophys. Res., 100, 16507-16518, 1995.
- [Grewe, 1996] Grewe, V., Der Einfluß chemischer und dynamischer Prozesse auf die Ozonverteilung der Nordhemisphäre, Dissertation, Institut für Meteorologie, Universität München, 1996.
- [Grewe et al., 1998] Grewe, V., M. Dameris, R. Sausen, B. Steil, Impact of stratospheric dynamics and chemistry on northern hemisphere midlatitude ozone loss, J. Geophys. Res., 103, 25417-25433, 1998.
- [Grewe und Dameris, 1997] Grewe, V., und M. Dameris, Heterogeneous PSC ozone loss during an ozone mini-hole, Geophys. Res. Lett., 24, 2503-2506, 1997.
- [Groß, 1996] Groß, J.-U., Modelling of Stratospheric Chemistry based on HALOE/UARS Satellite Data Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 1996.
- [Günther und Dameris, 1995] Günther, G., M. Dameris, Air mass exchange across the polar vortex edge during a simulated major stratospheric warming, Ann. Geophysicae, 13, 745-756, 1995.
- [Hamill und Toon, 1990] Hamill, P. und O.B. Toon, Denitrification of the polar winter stratosphere: Implications of SAM II cloud formation temperatures, Geophys. Res. Lett., 17, 441-444, 1990.
- [Hansen et al., 1983] Hansen, J.G., G. Russell, D. Rind, P. Stone, A. Lacis, S. Lebedeff, R. Ruedy, L. Travis, Efficient three- dimensional global models for climate studies: Models I and Models II, Mon. Weather Rev., 111, 609-662, 1983.
- [Hanson und Mauersberger, 1988] Hanson, D.R., K. Mauersberger, Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: implications for the south polar stratosphere, Geophys. Res. Lett., 15, 855-858, 1988.
- [Hanson und Ravishankara, 1991a] Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, The reaction probabilities of $ClONO_2$ and N_2O_5 on polar stratospheric cloud materials, J. Geophys. Res., 96, 5081-5090, 1991a.

- [Hanson und Ravishankara, 1991b] Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, The reaction probabilities of $ClONO_2$ and N_2O_5 on 40 to 75% sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, 96, 17307-17314, 1991b.
- [Hanson und Ravishankara, 1992] Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, Reactions of halogen species on ice surfaces, *Proc. NATO Adv. Res. Workshop*, 1992.
- [Hanson und Ravishankara, 1993a] Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, The reaction $ClONO_2 + HCl$ on *NAT*, *NAD*, and frozen sulfuric acid and the hydrolysis of N_2O_5 and $ClONO_2$ on frozen sulfuric acid, *J. Geophys. Res.*, 98, 22931-22936, 1993a.
- [Hanson und Ravishankara, 1993b] Hanson, D.R., A.R. Ravishankara, Uptake of HCl and $HOCl$ onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction, *J. Geophys. Res.*, 97, 12309-12319, 1993b.
- [Harries et al., 1996] Harries, J.E., J.M. Russell III, A.F. Tuck, L.L. Gordley, P. Purcell, K. Stone, R.M. Bevilacqua, M. Gunson, G. Nedoluha und W.A. Traub, Validation of water vapour from the Halogen Occultation Experiment, *HALOE*, *J. Geophys. Res.*, 101, 10205-10216, 1996.
- [Hartung, 1993] Hartung, J., B. Elpelt und K.-H. Klösener, *Statistik, Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*, R. Oldenbourg, München, 9. Auflage, pp. 573-581, 1993.
- [Hauglustaine et al., 1994] Hauglustaine, D.A., C. Granier, G.P. Brasseur, G. Megie, Impact of present aircraft emissions of nitrogen oxides on tropospheric ozone and climate forcing, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2031-2034, 1994.
- [Heimann und Feichter, 1990] Heimann, M., J. Feichter, A comparison of three-dimensional atmospheric transport models by means of simulations of ^{222}Rn , Long-Scale Atmospheric Modelling Report No 8, Meteorologisches Institut der Universität Hamburg, Germany, 29 pp.
- [Hein, 1994] Hein, R., Inverse Modellierung des atmosphärischen Methan- Kreislaufs unter Verwendung eines drei- dimensionalen Modells des Transports und der Chemie der Troposphäre, Dissertation, Universität Hamburg, 1994.
- [Hense et al., 1982] An economical method for computing radiative transfer in circulation models, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 108, 231-252, 1982.
- [Herman et al., 1993] Herman, J.R., R. McPeters und D. Larko, Ozone depletion at northern and southern latitudes derived from January 1979 to December 1991 Total Ozone Mapping Spectrometer data, *J. Geophys. Res.*, 98, 12783-12793, 1993.
- [Herman und Larko, 1994] Herman, J.R. und D. Larko, Low ozone amounts from Nimbus-7 and Meteor-3/Toms, *J. Geophys. Res.*, 99, 3483-3496, 1994.
- [Herman et al., 1995a] Herman, J.R., P.A. Newman, R. McPeters, A.J. Krueger, P.K. Bhartia, C. Seftor, O. Torres, G. Jaross, R. Cebula, D. Larko und C. Wellemeyer, The 1993 ozone hole using Meteor-3/TOMS data, *J. Geophys. Res.*, 100, 2973-2984, 1995.
- [Herman et al., 1995b] Herman, J.R., P.A. Newman, D. Larko, Meteor-3/TOMS observations of the 1994 ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3227-3229, 1995.
- [Hesstvedt et al., 1978] Hesstvedt, E., Ö. Hov, I. Isaksen, Quasi- steady state approximations in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction., *Int. J. Chem. Kinetics*, 10, 971-994, 1978.
- [Hofmann et al., 1997] Hofmann, D.J., S.J. Oltmans, J.M. Harris, B.J. Johnson, J.A. Lathrop, Ten years of ozonesonde measurements at the south pole: Implications for recovery of springtime Antarctic ozone, *J. Geophys. Res.*, 102, 8931-8943, 1997.

- [IPCC, 1990] IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)(1990). Climate Change, J. T. Houghton et al. Eds. (Cambridge University Press).
- [IPCC, 1992] IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)(1992). Climate Change, J. T. Houghton et al. Eds. (Cambridge University Press).
- [James, 1997] James, P.M., A climatology of ozone mini-holes over the Northern Hemisphere, submitted to Meteor. Atmos. Phys., 1997.
- [Keating und Pitts, 1987] Keating, G.M. und M.C. Pitts, Proposed reference models for ozone, Adv. Spac. Res., 7, 37-47, 1987.
- [Kelly et al., 1989] Kelly, K.K., et al., Dehydration in the lower Antarctic stratosphere during the late winter and early spring 1987, J. Geophys. Res., 94, 11317-11358, 1989.
- [Kerschgens et al., 1978] Kerschgens, M., U. Pils, E. Raschke, A modified two-stream approximation for computations of the solar radiation budget in a cloudy atmosphere, Tellus, 30, 429-435, 1978.
- [Kiehl et al., 1988] Kiehl, J.T., B.A. Boville, B.P. Briegleb. Response of a general circulation model to a prescribed Antarctic ozone hole, Nature. 332, 501-504, 1988.
- [Kodera, 1993] Kodera, K., Influence of the stratospheric circulation change on the troposphere in the northern hemisphere winter, in in The role of the stratosphere in global change., edited by M.-L. Chanin, pp. 227-243, Springer Verlag, 1993.
- [Köhler et al., 1996] Köhler, I., R. Sausen, R. Reinberger, Contributions of aircraft emissions to the atmospheric NO_x content, Institut für Physik der Atmosphäre der Deutschen Forschungsanstalt für Luft und Raumfahrt (DLR), edited by U. Schumann, Report No. 50, Oberpfaffenhofen, Germany, 1996.
- [Komhyr et al., 1989] Komhyr, W.D., S.J. Oltmans, P.R. Franchois, W.F.J. Evans und W.A. Matthews, The latitudinal distribution of ozone to 35 km altitude from ECC ozonesonde observations, 1985-1987, in Ozone in the Atmosphere, edited by R.D. Bojkov and P. Fabian, pp. 147-150, A. Deepak, Hampton, Va., 1989.
- [Koop et al., 1995] Koop, T., U.M. Biermann, W. Raber, B.P. Luo, P.J. Crutzen und T. Peter, Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point?, Geophys. Res. Lett., 22, 917-920, 1995.
- [Krueger et al., 1987] Krueger, A.J., M.R. Schoeberl und R.S. Stolarski, TOMS Observations of Total Ozone in the 1986 Antarctic Spring, Geophys. Res. Lett., 14, 527-530, 1987.
- [Krueger et al., 1988] Krueger, A.J., M.R. Schoeberl und R.S. Stolarski, The 1987 Antarctic Ozone Hole: A New Record Low, Geophys. Res. Lett., 15, 1365-1368, 1988.
- [Krueger et al., 1989] Krueger, A.J., R.S. Stolarski und M.R. Schoeberl, Formation of the 1988 Antarctic Ozone Hole, Geophys. Res. Lett., 16, 381-384, 1989.
- [Krueger et al., 1992] Krueger, A.J., M.R. Schoeberl, P. Newman und R.S. Stolarski, The 1991 Antarctic Ozone Hole: TOMS Observations, Geophys. Res. Lett., 19, 1215-1218, 1992.
- [Labitzke, 1992] Labitzke, K., On the variability of the stratosphere in the arctic regions in winter, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 96, 496-501, 1992.
- [Landgraf und Crutzen, 1998] Landgraf, J. und P.J. Crutzen, An efficient method for online calculations of photolysis and heating rates, J. Atmos. Sci., 55, 863-878, 1998.
- [Lefevre et al., 1994] Lefevre, F., G.P. Brasseur, I. Folkins, A.K. Smith, P. Simon, Chemistry of the 1991 - 1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, J. Geophys. Res., 99(D4), 8183- 8195, 1994.

- [Lelieveld und Crutzen, 1994] Lelieveld, J., P.J. Crutzen, Role of deep convection in the ozone budget of the troposphere, *Science*, 264, 1759-1761, 1994.
- [Leovy et al., 1985] Leovy, C.B., C.-R. Sun, M.H. Hitchman, E.E. Remsberg, J.M. Russell III, L.L. Gordley, J.C. Gille, L.V. Lyjak, Transport of Ozone in the Middle Stratosphere: Evidence for Planetary Wave Breaking, *J. Atmos. Sci.*, 42, 230-244, 1985.
- [Levine und Schwartz, 1982] Levine, S.Z., und S.E. Schwartz, In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor, *Atmos. Environ.*, 16, 1725-1734, 1982.
- [Leu, 1988] Leu, M.T., Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: implications for Antarctic ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 851-854, 1988.
- [Liu et al., 1992] Liu, X., R.D. Blatherwick, F.J. Murcay, J.G. Keys und S. Solomon, Measurements and model calculations of HCl column amounts and related parameters over Mc Murdo during the austral spring in 1989, *J. Geophys. Res.*, 97, 20795-20804, 1992.
- [Lohmann et al., 1993] Lohmann, U., R. Sausen, L. Bengtsson, U. Cubasch, J. Perlwitz, E. Roeckner, The Köppen climate classification as a diagnostic tool for general circulation models, *Clim. Res.*, 3, 177-193, 1993.
- [Lohmann und Roeckner, 1995] Lohmann, U., E. Roeckner, Influence of cirrus cloud radiative forcing on climate and climate sensitivity in a general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 100, 16305-16323, 1995.
- [London et al., 1976] London, J., R.D. Bojkov, S. Oltmans, J.I. Kelley, Atlas of the global distribution of total ozone, July 1957 - June 1967; NCAR Technical Note, 113+STR, 1976.
- [Louis, 1979] Louis, J.F., A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer Meteorol.*, 17, 187-202, 1979.
- [Luo et al., 1994] Luo, B., T. Peter und P. Crutzen, Freezing of stratospheric aerosol droplets, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1447-1450, 1994.
- [Luo, 1996] Luo, B., Densities and refractive indices of ternary H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O -solutions, manuscript in preparation, 1996.
- [Luther et al., 1977] Luther, F.M., D.J. Wuebbles, J.S. Chang, Temperature Feedback in a Stratospheric Model, *J. Geophys. Res.*, 82, 4935-4942, 1977.
- [Machenhauer und Rasmussen, 1972] Machenhauer, B. und E. Rasmussen, On the integration of the spectral hydrodynamical equations by a transform method, *Inst. of Theor. Met., Univ. of Copenhagen*, Report No. 4, 1972.
- [Mahlman et al., 1994] Mahlman, J.D., J.P. Pinto, L.J. Umscheid, Transport, radiative, and dynamical effects of the Antarctic ozone hole: a GFDL SKYHI model experiment, *J. Atmos. Sci.*, 51, 489-508, 1994.
- [Manzini et al., 1996] Manzini E., N.A. McFarlane, und C. McLandress, Impact of the Doppler spread parameterization on the simulation of the middle atmosphere circulation using the ECHAM4 general circulation model, MPI-Report No. 214, Max-Planck-Institut, FRG, 1996.
- [Mason, 1971] Mason, B.J., *Physics of clouds*, 671 pp., Clarendon, Oxford, 1971.
- [Matveev, 1984] Matveev, L.T., *Cloud dynamics*, in *Atmospheric Sciences Library*, 340 pp., D. Reidel, Norwell, Mass., 1984.
- [McCormick et al., 1979] McCormick, M.P., P. Hamill, T.J. Pepin, W.P. Chu, T.J. Swissler, L.R. McMaster, Satellite studies of the stratospheric aerosol, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 60, 1038-1046, 1979.

- [McCormick et al., 1982] McCormick, M.P., H.M. Steele, P. Hamill, W.P. Chu, T.J. Swisler, Polar stratospheric cloud sightings by SAM II, *J. Atmos. Sci.*, 39, 1387-1397, 1982.
- [McCormick et al., 1989] McCormick, M.P., C.R. Trepte, M.C. Pitts, Persistence of polar stratospheric clouds in the southern polar region, *J. Geophys. Res.*, 94, 11241-11251, 1989.
- [McElroy et al., 1986] McElroy, M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, J.A. Logan, Antarctic ozone: reductions due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, 321, 759-762, 1986.
- [McFarlane, 1987] McFarlane, N.A., The effect of orographically excited gravity-wave drag on the general circulation of the lower stratosphere and troposphere, *J. Atm. Sci.*, 44, 1775-1800.
- [McFarlane und Manzini, 1997] McFarlane, N. und E. Manzini, Parameterization of gravity wave drag in comprehensive models of the middle atmosphere, *Adv. Space Res.*, in press, 1997.
- [McIntyre, 1989] McIntyre, M.E., On the Antarctic ozone hole, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 51, 29-43, 1989.
- [Michelsen et al., 1994] Michelsen, H.A., R.J. Salawitch, P.O. Wennberg, und G. Anderson, Production of $O(^1D)$ from photolysis of O_3 , *Geophys. Res. Lett.* 21, 2227-2230, 1994.
- [Mitchell et al., 1995] Mitchell, J.F.B., T.J. Johns, J.M. Gregory, S.B.F. Tett, Climate response to increasing levels of greenhouse gases and sulphate aerosols, *Nature*, 376, 501-504, 1995.
- [Molina und Rowland, 1974] Molina, L.T., F.S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoro-methane: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature* 249, 810- 812, 1974.
- [Molina et al., 1987] Molina, L.T., M.J. Molina, Production of Cl_2O_2 from selfreaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- [Molina et al., 1987] Molina, M.J., T.-L. Tso, L.T. Molina, F.C.-Y. Wang, Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine, *Science*, 238, 1253-1257, 1987.
- [Morcrette, 1991] Morcrette, J.J., Radiation and cloud radiative properties in the ECMWF operational weather forecast model, *J. Geophys. Res.*, 96, 9121-9132, 1991.
- [Mote, 1995] Mote, P.W., The annual cycle of stratospheric water vapor in a general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 100, 7363-7379, 1995.
- [Müller und Peter, 1992] Müller, R. und T. Peter, The Numerical Modelling of the Sedimentation of Polar Stratospheric Cloud Particles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, No.3, 353-361, 1992.
- [Müller, 1994] Müller, R., Die Chemie des Ozons in der polaren Stratosphäre, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1994.
- [Müller et al., 1994] Müller, R., T. Peter, P.J. Crutzen, H. Oelhaf, G.P. Adrian, T. v.Clarmann, A. Wegner, U. Schmidt, D. Larry, Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the Arctic stratosphere in the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1427-1430, 1994.
- [Müller et al., 1996] Müller, R., P.J. Crutzen, J.-U. Groöf, C. Brühl, J.M. Russell III, A.F. Tuck, Chlorine activation and ozone depletion in the Arctic vortex: Observations by the Halogen Occultation Experiment on the Upper Atmosphere Research Satellite, *J. Geophys. Res.*, accepted, 1996.
- [Naujokat et al., 1988] Naujokat, B., K. Labitzke, R. Lenschow, K. Petzoldt und R.-C. Wohlfart, The stratospheric winter 1987/88: An unusually early major midwinter warming, *Beilage zur Berliner Wetterkarte*, Bull. SO 6/88, 1-20, Meteorological Institute, Free University of Berlin, Berlin Germany, 1988.

- [Naujokat et al., 1992] Naujokat, B., K. Petzoldt, K. Labitzke, R. Lenschow, B. Rajewski, M. Wiesner, R.C. Wohlfart, The stratospheric winter 1991/92: The winter of the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment, Beilage zur Berliner Wetterkarte, 68/92, Berlin, 1992.
- [Naujokat et al., 1993] Naujokat, B., K. Petzoldt, K. Labitzke, R. Lenschow, B. Rajewski, M. Wiesner, R.C. Wohlfart, The stratospheric winter 1992/93, A cold winter with a minor warming and alate final warming, Beilage zur Berliner Wetterkarte, 26.8, Berlin, 1993.
- [Naujokat und Labitzke, 1993] Naujokat, B. und K. Labitzke, Collection of the reports on the stratospheric circulation during the winters 1974/75-1991/92, STEP, 301pp., 1993.
- [Naujokat et al., 1995] Naujokat, B., K. Petzoldt, K. Labitzke, R. Lenschow, B. Rajewski, M. Wiesner, R.C. Wohlfart, The stratospheric winter 1992/95: A cold winter with a strong minor warming, Beil. Berl. Wetterkart, 81/95, Berlin 1995.
- [Newman et al., 1988] Newman, P.A., L.R. Lait und M.R. Schoeberl, The morphology and meteorology of southern hemisphere spring total ozone mini-holes, Geophys. Res. Lett., 15, 923-926, 1988.
- [Newman et al., 1991] Newman, P.A., R.S. Stolarski, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters und A.J. Krueger, The 1990 Antarctic Ozone Hole as Observed by TOMS, Geophys. Res. Lett., 18, 661-664, 1991
- [Newman, 1993] Newman, P.A., Comparison of modeled and measured total column ozone, in The Atmospheric Effects of Stratospheric Aircraft: Report of the 1992 Models and Measurements Workshop, pp. C1-C22, edited by M.J. Prather and E.E. Remsburg. NASA Ref. Publ. 1292, 1993.
- [Oltmans et al.] Oltmans, S.J., W.D. Komhyr, P.R. Franchois und W.A. Matthews, Tropospheric ozone: Variations from surface and ECC ozonesonde observations, in Ozone in the Atmosphere, edited by R.D. Bojkov and P. Fabian, pp. 539-543, A. Deepak, Hampton, Va., 1989.
- [Orszag, 1970] Orszag, S.A., Transform method for calculation of vector coupled sums, J. Atm. Sci., 27, 890-895, 1970.
- [Parrish et al., 1988] Parrish, A., R.L. de Zafra, M. Jaramillo, B. Connor, P.M. Solomon, J.W. Barrett, Extremely low N₂O concentrations in the springtime stratosphere at McMurdo station, Antarctica, Nature, 332, 53-55, 1988.
- [Pawson et al., 1993] Pawson, S., K. Labitzke, R. Lenschow, B. Naujokat, B. Rajewski, M. Wiener, R.-C. Wohlfahrt, Climatology of the Northern Hemisphere Stratosphere derived from Berlin Analyses, 1, Monthly Means, Meteorologische Abhandlungen, A7.3, Verlag Dietrich Reimer, Berlin, 1993.
- [Pawson et al., 1995] Pawson, S., B. Naujokat, K. Labitzke, On the polar stratospheric cloud formation potential of the northern stratosphere, J. Geophys. Res., 100, 23215- 23225, 1995.
- [Peter et al., 1991] Peter, T., C. Brühl, P.J. Crutzen, Increase in the PSC-formation probability caused by high-flying aircraft, Geophys. Res. Lett., 18, 1465-1468, 1991.
- [Peter et al., 1994] Peter, T., P.J. Crutzen, R. Müller und T. Deshler, The lifetime of leewave induced ice particles in the arctic stratosphere: II. Stabilization due to NAT-coating, Geophys. Res. Lett., 1331-1334, 1994.
- [Peters et al., 1995] Peters, D., J. Egger, und G. Entzian, Dynamical aspects of ozone mini-hole formation, Meteorol. Atmos. Phys., 55, 205-214, 1995.
- [Petzoldt et al., 1994] Petzoldt, K., B. Naujokat, K. Neugeboren, Correlation between stratospheric temperatures, total ozone and tropospheric weather systems, Geophys. Res. Lett., 21, 1203-1206, 1994.

- [Poole und McCormick, 1988] Poole, L.R., M.P. McCormick, Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, 93, 8423-8430, 1988.
- [Poole und Pitts, 1994] Poole, L.R., M.C. Pitts, Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989, *J. Geophys. Res.*, 99, 13083-13089, 1994.
- [Prather et al., 1979] Prather, M.J., M.B. McElroy, S.C. Wofsy und J.A. Logan, Stratospheric Chemistry: Multiple Solutions, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 6, No. 3, 163-164, 1979.
- [Prather et al., 1990] Prather, M., M.M. Garcia, R. Suenzo und D. Rind, Global impact of the Antarctic ozone hole: Dynamical dilution with a three dimensional chemical transport model, *J. Geophys. Res.*, 95, 3449-3471, 1990.
- [Prather und Jaffe, 1990] Prather, M. und A.H. Jaffe, Global impact of the antarctic ozone hole: chemical propagation, *J. Geophys. Res.*, 95, 3473-3492, 1990.
- [Prather, 1992] Prather, M.J., More rapid ozone depletion through the reaction of HOCl with HCl on polar stratospheric clouds, *Nature*, 355, 543-537, 1992.
- [Press et al., 1989] Press, W.H., B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling, Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 498-515, 1989.
- [Price und Rind, 1992] Price, C. und D. Rind, A Simple Lightning Parametrization for Calculating Global Lightning Distribution, *J. Geophys. Res.*, 97, 9919-9933, 1992.
- [Price und Rind, 1994] Price, C. und D. Rind, Modeling Global Lightning Distribution in a General Circulation Model, *Monthly Weather Review*, 122, 1930-1937, 1994.
- [Profitt et al., 1989] Profitt, M.H., K.K. Kelly, J.A. Powell, B.L. Gary, M. Loewenstein, J.R. Podolske, S.E. Strahan, K.R. Chan, Evidence for diabatic cooling and poleward transport within and around the 1987 Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, 94, 16797-16813, 1989.
- [Pruppacher und Klett, 1978] Pruppacher, H.R., J.D. Klett, Microphysics of clouds and precipitation, Reidel, Dordrecht, 714 pp., 1978.
- [Ramaswamy et al., 1992] Ramaswamy, V.M., D. Schwarzkopf, K.P. Shine, Radiative forcing from halocarbon-induced global stratospheric ozone loss., *Nature*, 355, 810-812, 1992.
- [Rasch und Williamson, 1990a] Rasch, P.J., D.L. Williamson, Computational Aspects of Moisture Transport in Global Models of the Atmosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 116, 1071- 1090, 1990.
- [Rasch und Williamson, 1990b] Rasch, P.J., D.L. Williamson, On shape preserving interpolation and semi-Lagrangian transport. *SIAM J. Sci. Comput.*, 11, 656-687, 1990.
- [Rasch et al., 1995] Rasch, P.J., B.A. Boville, G.B. Brasseur, A three-dimensional general circulation model with coupled chemistry for the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 9041-9071, 1995.
- [Riishojgaard et al., 1992] Riishojgaard, L.P., F. Lefevre, D. Cariolle, P. Simon, A GCM simulation of the Northern Hemisphere ozone field in early February 1990, using satellite total ozone for model initialisation, *Ann. Geophysicae*, 10, 54-74, 1992.
- [Rind et al., 1990] Rind, D., R. Suenzo, N. K. Balachandran, M. J. Prather, Climate Change and the middle atmosphere. Part I: The doubled CO_2 climate., *J. Atmos. Sci.*, 47(4), 475-494, 1990.

- [Roeckner et al., 1991] Roeckner, E., M. Rieland, E. Keup, Modelling of cloud and radiation in the ECHAM model, ECMWF/WCRP Workshop on Clouds, Radiative Transfer and the Hydrological Cycle, Nov. 12-15, 1990, pp. 199-222, Eur. Cent. for Medium Range Weather Forecast, Reading, England, 1991.
- [Roeckner et al., 1992] Roeckner, E., K. Arpe, L. Bengtsson, S. Brinkop, L. Dümenil, M. Esch, E. Kirk, F. Lunkeit, M. Ponater, B. Rockel, R. Sausen, U. Schlese, S. Schubert, M. Windelband, Simulation of the Present-Day Climate with the ECHAM Model: Impact of Model Physics and Resolution, Report No. 93, Max-Planck-Institut für Meteorologie, 172pp, Hamburg, 1991.
- [Roeckner et al., 1996] Roeckner, E., K. Arpe, L. Bengtsson, L. Christoph, M. Claussen, L. Dümenil, M. Esch, M. Giorgetta, U. Schlese, U. Schulzweida, The atmospheric general circulation model ECHAM-4: Model description and simulation of present-day climate, Report No. 218, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, 1996.
- [Roelofs und Lelieveld, 1995] Roelofs, G.-J., J. Lelieveld, Distribution and budget of O₃ in the troposphere calculated with a chemistry general circulation model, J. Geophys. Res., 100, 20983-20998, 1995.
- [Rood, 1987] Rood, R.B., Numerical advection algorithms and their role in atmospheric transport and chemistry models, Rev. Geophys., 25, 71- 100.
- [Russell III et al., 1984] Russell III, J.M., J.C. Gille, E. E. Remsberg, L. L. Gordley, P. L. Bailey, H. Fischer, A. Girard, S.R. Drayson, W.F.J. Evans, J.E. Harries, Validation of Water Vapor Results Measured by the Limb Infrared Monitor of the Stratosphere Experiment on NIMBUS 7, J. Geophys. Res., 89, 5115-5124, 1984.
- [Russell III et al., 1993] Russell III, J.M., L.L. Gordley, J.H. Park, S.R. Drayson, A.F. Tuck, J.E. Harries, R.J. Cicerone, P.J. Crutzen und J.E. Frederick, The Halogen Occultation Experiment, J. Geophys. Res., 98, 10777-10797, 1993.
- [Russell III et al., 1996] Russell III, J.M., M. Luo, R.J. Cicerone und L.E. Deaver, Satellite confirmation of the dominance of chlorofluoro-carbons in the global stratospheric chlorine budget, Nature, 379, 526-529, 1996.
- [Salawitch et al., 1989] Salawitch, R.J., Gobbi, G.P., Wofsy, S.C. und Mc Elroy, M.B., Denitrification in the Antarctic Stratosphere, Nature 339, 525-527, 1989.
- [Santee et al., 1995] Santee, M.L., W.G. Read, J.W. Waters, L.Froidevaux, G.L. Manney, D.A. Flower, R.F. Jarnot, R.S. Harwood, G.E. Peckham, Interhemispheric Differences in Polar Stratospheric HNO₃, H₂O, ClO, and O₃, Science, 267, 849- 852, 1995.
- [Sausen et al., 1988] Sausen, R., K. Barthel, K. Hasselmann, Coupled ocean-atmosphere models with flux corrections, Climate Dynamics, 2, 154-163, 1988.
- [Schlager et al., 1990] Schlager, H., F. Arnold, D.J. Hofmann, T. Deshler, Balloon observations of nitric acid aerosol formation in the arctic stratosphere: I Gaseous nitric acid, Geophys. Res. Lett., 17, 1275-1278, 1990.
- [Schoeberl et al., 1989] Schoeberl, M.R., R.S.Stolarski und Krueger, The 1989 Antarctic Ozone Depletion: Comparison with Previous Year Depletions, Geophys. Res. Lett., 16, 377-381, 1989.
- [Schoeberl et al., 1992] Schoeberl, M.R., L.R. Iritani, P.A. Newman,, J.E. Rosenfield, The structure of the polar vortex, J. Geophys. Res., 97, 7859-7882, 1992.
- [Shettle und Fenn, 1976] Shettle, E.P., R.W. Fenn, Models of the atmospheric aerosols and their optical properties, AGARD Conference Proceedings, No. 183, AGARD-CP-183.

- [Shettle und Fenn, 1979] Shettle, E.P., R.W. Fenn, Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties, *Envir. Res. Papers* No. 676, AFGL TR-79-0214, Air Force Geoph. Lab., Hanscom, Mass., 91 pp., 1979.
- [Solomon et al., 1986] Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland, D.J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic Ozone, *Nature*, 321, 755-758, 1986.
- [Solomon, 1990] Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, 347, 347-354, 1990.
- [Steil et al., 1998] Steil, B., M. Dameris, Ch. Brühl, P.J. Crutzen, V. Grewe, M. Ponater und R. Sausen, Development of a Chemistry Module for GCMs: First Results of a multiannual integration, *Ann. Geophysicae*, 16, 205-228, 1998.
- [Stephens, 1978] Stephens, G.L., Radiation profiles in extended water clouds: 2. parameterization schemes; *J. Atm. Sci.*, 35, 2123-2132, 1978.
- [Stoer und Bulirsch, 1990] Stoer, J., R. Bulirsch, *Numerische Mathematik*, Springer-Verlag, New York Heidelberg Berlin, Band 2, pp. 170-176, 1990.
- [Stolarski et al., 1986] Stolarski, R.S., A.J. Krueger, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters, P.A. Newman, J.C. Alpert, Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic Ozone decrease, *Nature*, 322, 808-811, 1986.
- [Stolarski et al., 1990] Stolarski, R.S., M.R. Schoeberl, P.A. Newman, McPeters und A.J. Krueger, The 1989 Antarctic Ozone Hole as Observed by TOMS, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1267-1270, 1990.
- [Stolarski et al., 1991] Stolarski, R., P. Bloomfield, R.D. McPeters, J.R. Herman, Total ozone trends deduced from Nimbus 7 TOMS data, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 1015-1018, 1991.
- [Stolarski and Wesoky, 1993] Stolarski, R., H.L. Wesoky (Ed.), *The atmospheric effects of stratospheric aircraft: A second program report*, NASA Ref. Publ. 1293, 1993.
- [Sundquist, 1978] Sundquist, H., A parameterization scheme for non-convective condensation including prediction of cloud water content, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 104, 677-690, 1978.
- [Thomason, 1991] Thomason, L.W., A diagnostic stratospheric aerosol size distribution inferred from SAGE II measurements, *J. Geophys. Res.*, 96, 22501-22508, 1991.
- [Tiedtke, 1989] Tiedtke, M., A comprehensive mass flux scheme for cumulus parameterization in large-scale models, *Mon. Weather Rev.*, 117, 1779-1800, 1989.
- [Timmreck, 1997] Timmreck, C., *Simulation zur Bildung und Entwicklung von stratosphärischem Aerosol unter besonderer Berücksichtigung der Pinatuboepisode*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg 1997.
- [Tolbert et al., 1987] Tolbert, M.A., M.J. Rossi, R. Malhotra, D.M. Golden, Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures, *Science*, 238, 1258-1260, 1987.
- [Tolbert et al., 1988] Tolbert, M.A., M.J. Rossi, D.M. Golden, Antarctic ozone depletion chemistry: Reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces, *Science*, 240, 1018-1021, 1988.
- [Toon et al., 1986] Toon, O.B., P. Hamill, R.P. Turco, J. Pinto, Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1284-1287, 1986.
- [Toon et al., 1989a] Toon, O.B., C.B. Farmer, L.L. Lowes, P.W. Schaper, J.-F. Blavier, R.H. Norton, Infrared aircraft measurements of stratospheric composition over Antarctica during September 1987, *J. Geophys. Res.*, 94, 16571-16596, 1989.

- [Toon et al., 1989b] Toon, O.B., R.P. Turco, J. Jordan, J. Goodman und G. Ferry, Physical processes in polar stratospheric ice clouds, *J. Geophys. Res.*, 94, 11359-11380, 1989.
- [Tuck, 1992] Tuck, A.F. et al., Polar Stratospheric Cloud Processes Air and Potential Vorticity in the Northern Hemisphere Lower Stratosphere at Mid-Latitudes During Winter, *J. Geophys. Res.*, 97, 7883-7904, 1992.
- [Turco et al., 1989] Turco, R.P., O.B. Toon, P. Hamill, Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole, *J. Geophys. Res.*, 94, 16493-16510, 1989.
- [Veiga et al., 1995] Veiga, R.E., D.M. Cunnold, W.P. Chu, M.P. McCormick, Stratospheric aerosol and gas experiments I and II comparisons with ozonesondes, *J. Geophys. Res.*, 100, 9073-9090, 1995.
- [Wang et al., 1993] Wang, W.-C., Y.-C. Zhuang, R.D. Bojkov, Climate implications of observed changes in ozone vertical distributions at middle and high latitudes of the northern hemisphere, *Geophys. Res. Lett.*, 20(15), 1567-1570, 1993.
- [Warren et al., 1986] Warren, S.G., C.J. Hahn, J. London, R.M. Chervin und R.L. Jenne, Global distribution of total cloud cover and cloud type amounts over land, NCAR Technical Notes TN-273+STR, 229pp., Boulder, CO, 1986.
- [White und Dietz, 1984] White, W.H. und D. Dietz, Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state, *Nature*, 309, 242-244, 1984.
- [Welch et al., 1980] Welch, R.M., S.K. Cox, J.M. Davis, Solar Radiation and Clouds; Meteorol. Monogr. 17, No. 39, Am. Meteor. Soc., 96pp., 1980.
- [Williams and Golden, 1993] Williams, L.R., D.M. Golden, Solubility of HCl in sulfuric acid at stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2227-2230, 1993.
- [Wilcox und Belmont, 1977] Ozone concentration by latitude, altitude and month, near 80°W; Report, Control Data Corporation, Contract No. DOT-FA77WA-3999, 1977.
- [Wilson et al., 1993] Wilson, J.C., H.H. Jonsson, C.A. Brock, D.W. Toohey, L.M. Avallone, D. Baumgardner, J.E. Dye, L.R. Poole, D.C. Woods, R.J. DeCoursey, M. Osborn, M.C. Pitts, K.K. Kelly, K.R. Chan, G.V. Ferry, M. Loewenstein, J.R. Podolske, A. Weaver, In Situ observations of Aerosol and Chlorine Monoxide After the 1991 Eruption of Mount Pinatubo: Effect of Reactions on Sulfate Aerosol, *Science*, 261, 1140-1143, 1993.
- [WMO, 1992] World Meteorological Organization (WMO), Scientific assessment of Ozone depletion: 1991, Global ozone research and monitoring project, Rep. 25, Geneva, Switzerland, 1992.
- [WMO, 1995] World Meteorological Organization, Scientific assessment of Ozone depletion: 1994, Global ozone research and monitoring project, Rep. 37, Geneva, Switzerland, 1995.
- [Wofsy et al., 1990] Wofsy, S.C., R.J. Salawitch, M.B. McElroy, J.H. Yatteau, B.W. Gandrud, J.E. Dye, D. Baumgardner, Condensation of HNO_3 on falling ice particles: Mechanism for denitrification of the polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 449-453, 1990.
- [Xu und Krüger, 1991] Evaluation of cloudiness parameterizations using a cumulus ensemble model, *Mon. Weather Rev.*, 119, 342-367, 1991.
- [Zdunkowski et al., 1980] Zdunkowski, W.G., R.M. Welch, G. Korb, An investigation of the structure of typical two-stream methods for the calculation of solar fluxes and heating rates in clouds; *Beitr. Phys. Atm.*, 53, 147-166, 1980.

- [Zhao et al., 1996] Zhao, X., R.P. Turco, C.-Y. J. Kao, S. Elliott, Numerical simulation of the dynamical response of the Arctic vortex to aerosol-associated chemical perturbations in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1525-1528, 1996.
- [Zhao et al., 1997] Zhao, X., R.P. Turco, C.-Y. J. Kao, S. Elliott, Aerosol-induced chemical perturbations of stratospheric ozone: Three-dimensional simulations and analysis of mechanisms, *J. Geophys. Res.*, 102, 3617-3637, 1997.