

DISS. ETH Nr. 17824

Systematische Untersuchung der Abhängigkeiten eines Klima-Chemie-Modells von Randbedingungen und Parametrisierungen

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von
MARTIN SCHRANER
Dipl. Math. ETH
geboren am 5. November 1975
von Zürich und Sulz (AG)

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. Thomas Peter, Referent
Prof. Dr. Martin Dameris, Prof. Dr. Atsumu Ohmura, Korreferenten
Dr. Eugene Rozanov, Dr. Christina Schnadt, Korreferenten

2008

Titelbild: Zonal und klimatologisch gemittelttes Gesamtazon in Dobson-Einheiten für die SOCOL-Modellversionen A16, A17 und A20 sowie NIWA-Beobachtungen. Daten gemittelt über die Periode 1991-2000.

Zusammenfassung

Globale Klima-Chemie-Modelle (engl. chemistry climate models, CCMs) spielen eine zentrale Rolle bei Vorhersagen der Entwicklung der Stratosphäre im 21. Jahrhundert. Dabei sind insbesondere Prognosen der stratosphärischen Ozonentwicklung in einem sich ändernden Klima von grossem Interesse. Um die Zuverlässigkeit solcher Modellvorhersagen beurteilen zu können, müssen Modelle anhand von Beobachtungen in der Vergangenheit auf ihre Güte getestet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für das bereits bestehende CCM SOCOL (**S**olar **C**limate **O**zone **L**inks) erstmals transiente Simulationen gerechnet. Eine für die Zeitperiode 1979–2000 durchgeführte Modellevaluierung zeigte einige teils gravierende Modellschwächen. Anstatt einer annähernd konstanten Verteilung wies das gesamte organische und anorganische Chlor (CCl_y) über dem Polarwirbel ein völlig unrealistisches Minimum und über den Tropen in der mittleren Stratosphäre ein künstliches Maximum auf; Brom wurde in der gesamten Stratosphäre massiv unterschätzt, während stratosphärischer Wasserdampf deutlich überschätzt wurde. Nach den Vulkaneruptionen von El Chichón (1982) und Mt. Pinatubo (1991) wurde zudem ein mehr als doppelt so starker Ozonabbau wie beobachtet simuliert.

Mit systematischen Modifikationen der im Modell verwendeten Randbedingungen und Parametrisierungen wurden die Ursachen der Modellschwächen identifiziert. Für jede der insgesamt zwanzig verschiedenen, schrittweise abgeänderten Modellversionen wurde eine transiente Simulation für die Zeitperiode 1975–2000 gerechnet und die Auswirkungen auf die Modellresultate analysiert.

Ursache der meisten Modellprobleme in der Grundversion von SOCOL ist eine Verletzung der Massenerhaltung beim Transport der chemischen Spezies. Zum einen werden die sehr kurzlebigen Spurengase aus Gründen des Rechenaufwands nicht transportiert, was für ClO, Cl_2O_2 , HOCl, HBr und HOBr in verschiedenen Regionen künstliche Massenakkumulationen zur Folge hat. Zum anderen ist das in SOCOL für den Horizontaltransport verwendete Semi-Lagrange'sche-Transportschema trotz der Verwendung sogenannter Massenfiker regional nicht massenerhaltend.

Durch den Transport aller Spurenstoffe und die Anwendung einer familienbasierten Massenkorrektur für Cl_y , Br_y und NO_y nach dem Semi-Lagrange'schen Transport werden die gravierenden Modellprobleme in den Chlor- und Bromverteilungen weitgehend eliminiert. Zudem wird in der mittleren Stratosphäre die modellierte Verteilung von NO_x deutlich verbessert. Schliesslich hat der Transport aller Spurenstoffe auch eine markante Verbesserung des simulierten Ozonsignals nach El Chichón und Mt. Pinatubo zur Folge, welches nun insbesondere über den Tropen sehr gut mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Allerdings führt die aufgrund der Elimination des unrealistischen Chlorminimums im Polarwirbel stark erhöhte katalytische Ozonerstörung zu deutlich unterschätzten Ozon-

konzentrationen. Sensitivitäts-Simulationen zeigen, dass die zu tiefen Ozonwerte durch einen künstlichen Massentransport von den hohen Breiten in die Tropen verursacht werden. Diesem Problem wird entgegengetreten, indem der Massenflox für Ozon auf die Region 40°S–40°N beschränkt wird.

Das Problem der stark überschätzten stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen konnte weitgehend eliminiert werden, indem in der untersten tropischen Stratosphäre neu die Zirrenbildung berücksichtigt wird. Damit wird in der untersten Stratosphäre in jedem Zeitschritt der gesamte den Sättigungsdampfdruck übersteigende Wasserdampf vom Modellsystem entfernt.

Die Berücksichtigung der quasi-zweijährigen Oszillation (QBO) führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung von Modell und Beobachtungen im Zonalwind, der Temperatur und im Ozon in der unteren und mittleren tropischen und subtropischen Stratosphäre. Zudem beeinflusst das QBO-Nudging auch die klimatologisch gemittelte residuale Zirkulation, wodurch die Modellklimatologien der meisten Modellgrößen verändert werden.

Die Parametrisierung der heterogenen Chemie wurde überarbeitet und durch ein genaueres Schema ersetzt. Die wichtigsten Effekte sind wesentlich verbesserte NAT-Konzentrationen im Polarwirbel sowie eine ausgeprägte Denitrifizierung über der winterlichen Antarktis, welche in der Grundversion völlig fehlte.

Eine neu eingeführte troposphärische HBr-Senke verhindert eine künstliche Akkumulation von Bromspezies in der Troposphäre, was in der Grundversion einen unrealistischen Ozonabbau über die katalytischen Bromzyklen zur Folge hatte.

Der Einfluss der übrigen Modellmodifikationen wie beispielsweise der Berücksichtigung der Sonnenvariabilität ist deutlich kleiner, für einzelne Modelländerungen sind die Effekte gar nur marginal.

In der Endversion sind viele der ursprünglichen Modellprobleme behoben oder beträchtlich reduziert. Die neue SOCOL-Version stimmt ähnlich gut mit Beobachtungen überein wie andere CCMs. Obwohl der Rechenaufwand gegenüber der Grundversion etwas erhöht ist, weist auch die Endversion nach wie vor eine sehr gute Modelleffizienz auf, was Modellsimulationen über mehrere Dekaden ermöglicht.

Trotz deutlich verbesserter Modellergebnisse weist auch die Endversion verschiedene noch nicht eliminierte Schwachpunkte auf. Viele dieser Probleme stehen mit grosser Wahrscheinlichkeit noch immer mit dem Semi-Lagrange'schen Transportschema in Zusammenhang.

Abstract

Global chemistry climate models (CCMs) play an important role for the prediction of the evolution of the stratosphere in the 21st century, especially the prediction of the stratospheric ozone in a changing climate. To evaluate the confidence of such model predictions, these models must be tested for their performance using past observations.

In the framework of this work, transient simulations of the already existing CCM SOCOL (**S**olar **C**limate **O**zone **L**inks) have been performed for the first time. A model evaluation for the period 1979-2000 brought to light several severe model deficiencies. Instead of a nearly constant spatial distribution, total organic and inorganic chlorine (CCl_y) showed a completely unrealistic minimum above the polar vortex and an artificial maximum in the middle stratosphere above the tropics; bromine was strongly underestimated within the entire stratosphere, whilst stratospheric water vapour was clearly overestimated. Besides this, simulated ozone depletion was doubled compared to observations after the eruptions of the volcanoes El Chichón (1982) and Mt. Pinatubo (1991).

The reasons for the deficiencies were investigated by systematic modifications of the boundary conditions and parametrisations used in the model. This resulted in twenty stepwise changed model versions. The time period 1975–2000 was simulated for each of these versions, and the effects onto the model results were analysed.

Most problems of the basic version of SOCOL are caused by the violation of the conservation of mass during the transport of the chemical species. On the one side, the very short-lived trace gases have not been transported to save computational costs. This caused an artificial accumulation of mass of ClO , Cl_2O_2 , HOCl , HBr and HOBr in different regions. On the other side, the Semi-Lagrangian transport scheme, which is used in SOCOL for the horizontal transport, does regionally not preserve the conservation of mass despite the use of so-called mass fixers.

By implementing the transport of all chemical species used in the model, and the application of a family-based correction of mass for Cl_y , Br_y and NO_y after the Semi-Lagrangian transport, the model deficiencies concerning the distributions of chlorine and bromine are eliminated. Besides this, the simulated spatial distribution of NO_x in the middle stratosphere is considerably improved. Finally, the transport of all modelled species also results in a strong improvement of the simulated ozone signal after the eruptions of El Chichón and Mt. Pinatubo. The simulated signal is now in very good correspondence with the observations, especially in the tropics.

In the polar vortex however, the increased catalytic ozone depletion due to the eliminated unrealistic chlorine minimum leads to considerably underestimated ozone concentrations. Sensitivity runs of the model show that the unrealistic low ozone values are caused by an artificial mass transport from the high latitudes towards the tropics. This problem can be reduced by restricting the mass fixer for ozone onto the region of 40°S – 40°N .

The problem of the strongly overestimated stratospheric water vapour concentrations

were largely eliminated by considering now the formation of cirrus clouds in the lowermost tropical stratosphere. This leads to the elimination of the entire water vapour exceeding the saturation vapour pressure in the lowermost stratosphere in any time step.

The consideration of the Quasi-Biennial Oscillation (QBO) leads to a clearly better correspondence of model results and observations of the zonal wind, the temperature, and ozone concentrations in the lower and middle tropical and subtropical stratosphere. Furthermore, the QBO nudging influences the climatologically averaged residual circulation, which has a significant effect on most of the model species.

The parametrisation of the heterogeneous chemistry was fully revised and replaced by a more sophisticated scheme. This results mainly in considerably improved NAT concentrations in the polar vortex as well as in a pronounced denitrification above the Antarctica in winter, which was completely absent in the basic version of the model.

A newly implemented tropospheric sink of HBr prohibits an artificial accumulation of bromine species in the troposphere, which provoked an unrealistic depletion of ozone by the catalytic bromine cycles in the basic version.

The influences of the remaining model modifications – as e.g. the consideration of the solar variability – are remarkably smaller or even marginal.

Many of the original model deficiencies were eliminated or strongly reduced in the final version. The model performance, i.e. the correspondence between simulation and observation, of the new SOCOL version is comparable to most other CCMs. Although the computational costs are slightly higher compared to the basic version, the model efficiency of the final version remains considerably high, thus allowing long-term transient ensemble simulations.

Despite clearly improved modelling results some deficiencies in the final version remain. Many of them are most likely still related to the Semi-Lagrangian transport scheme.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	xiii
Tabellenverzeichnis	xix
1 Einleitung	1
2 Chemie und Dynamik der Stratosphäre	5
2.1 Ozon und die Chapman-Chemie	5
2.2 Die natürliche Ozonverteilung	6
2.3 Katalytischer Ozonabbau	9
2.3.1 Die ungerade Wasserstoff-Familie und die HO _x -Zyklen	10
2.3.2 Die Familie des reaktiven Stickstoffs und die NO _x -Zyklen	12
2.3.3 Die Familie des reaktiven Chlors und die ClO _x -Zyklen	13
2.3.4 Die ungerade Brom-Familie und die Br _y -Zyklen	15
2.3.5 Die Kopplung der katalytischen Zyklen und die Bildung von Reser- voirgasen	16
2.3.6 Ozonbildung bei Methanoxidation	18
2.4 Heterogene Chemie	20
2.4.1 Stratosphärische Aerosole und polare Stratosphärenwolken	22
2.4.2 Heterogene Reaktionsraten	24
2.5 Dynamik der Stratosphäre	26
2.5.1 Stratosphärische Temperatur- und Windverteilung	26
2.5.2 Stratosphärische Residualzirkulation	29
2.5.3 TEM-Gleichungen und EP-Fluss	31
2.5.4 Die quasi-zweijährige Oszillation (QBO)	33
3 Modellbeschreibung (Grundversion A01)	37
3.1 Das globale Zirkulationsmodell MA-ECHAM4	37
3.1.1 Das MA-ECHAM4-Gitter	38
3.1.2 Randbedingungen	38
3.1.3 Parametrisierungen	39
3.1.4 Strahlungsmodul	39
3.1.5 Zeitliche Integration	41
3.2 Das Chemie-Transportmodell MEZON	42
3.2.1 Das MEZON-Gitter	42
3.2.2 Randbedingungen	42
3.2.3 Chemie	42

3.2.3.1	Photolyse-Reaktionen	43
3.2.3.2	Heterogene Reaktionen	44
3.2.4	Chemischer Solver	49
3.2.5	Transport	49
4	Transiente Simulation mit der Grundversion (A01)	51
4.1	Datensätze für Randbedingungen	51
4.1.1	Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung	51
4.1.2	Treibhausgase und Ozon zerstörende Substanzen	52
4.1.3	CO- und NO _x -Emissionen	52
4.1.4	Depositionsflüsse	54
4.1.5	Stratosphärische Aerosole	54
4.1.6	Solares Forcing	57
4.1.7	Initialisierungsfelder	57
4.2	Modellklimatologie und ihre Evaluierung	58
4.2.1	Temperatur und Zonalwind	59
4.2.2	Methan	62
4.2.3	Wasserdampf	64
4.2.4	Chlor und Brom	67
4.2.5	Stickstoff	73
4.2.6	Ozon	76
4.2.7	Ozonabbauzyklen	80
4.2.8	Ozonabbau über der Antarktis	83
4.2.9	Zeitliche Variabilität des Gesamt ozons und der 50 hPa-Temperatur	85
5	Modellmodifikationen	91
5.1	Sonnenvariabilität (A02)	92
5.1.1	Modifikationen im Modell	94
5.1.2	Effekte der Modifikationen	95
5.2	Absorption durch Halogenkohlenwasserstoffe (A03)	100
5.2.1	Modifikationen im Modell	100
5.2.2	Effekte der Modifikationen	100
5.3	Kopplung von Strahlungs- und Chemiemodul für Treibhausgase (A04)	101
5.3.1	Modifikationen im Modell	101
5.3.2	Effekte der Modifikationen	101
5.4	Assimilation der QBO (A05)	101
5.4.1	Modifikationen im Modell	101
5.4.2	Effekte der Modifikationen	103
5.4.2.1	QBO-Signal in Zonalwind, Residualzirkulation, Temperatur und Ozon im Januar 1990	104
5.4.2.2	QBO-Zyklus des Gesamt ozons	107
5.4.2.3	Einfluss der QBO-Assimilation auf die Modellklimatologien	108
5.5	Mie-Theorie für stratosphärische Aerosole (A06)	113
5.5.1	Modifikationen im Modell	114
5.5.2	Effekte der Modifikationen	118
5.5.2.1	Temperatur	118
5.5.2.2	NO _x , ClO _x und HO _x	119
5.5.2.3	Ozon	121

5.6	SAGE-Datensatz für stratosphärische Aerosole (A07)	122
5.6.1	“gap-filled”-Version des SAGE-Datensatzes	122
5.6.2	Aufbereitung des SAGE-Datensatzes	124
5.6.3	Vergleich des SAGE- und des GISS-Datensatzes	126
5.6.4	Effekte der Modifikationen	127
5.6.4.1	Temperatur	131
5.6.4.2	NO _x , ClO _x , HO _x und Ozon	131
5.7	Troposphärische Aerosole (A08)	135
5.7.1	Modifikationen im Modell	135
5.7.2	Effekte der Modifikationen	136
5.8	Zeitabhängige CO- und NO _x -Emissionen (A09)	138
5.8.1	Modifikationen im Modell	138
5.8.2	Effekte der Modifikationen	140
5.9	HadISST1-Datensatz für Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung (A10)	140
5.9.1	Modifikationen im Modell	141
5.9.2	Effekte der Modifikationen	141
5.10	CCMVal-Datensatz für CO ₂ , CH ₄ und N ₂ O (A11)	141
5.10.1	Modifikationen im Modell	142
5.10.2	Effekte der Modifikationen	142
5.11	CCMVal-Datensatz für Ozon zerstörende Substanzen (A12)	143
5.11.1	Modifikationen im Modell	143
5.11.2	Effekte der Modifikationen	144
5.12	Neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13)	145
5.12.1	Reaktionen in/auf stratosphärischen Aerosoltröpfchen	146
5.12.2	Reaktionen auf NAT	150
5.12.3	Reaktionen auf Eis	151
5.12.4	Nettoeffekt der Reaktionen (2.77) und (2.78) für die neue und alte Parametrisierung	151
5.12.5	Sedimentation von NAT und Eis	153
5.12.6	Änderungen am chemischen Solver	153
5.12.7	Effekte der Modifikationen	155
5.12.7.1	ClO _x	155
5.12.7.2	NO _y , NO _x und NAT	157
5.12.7.3	Wasserdampf	158
5.12.7.4	Ozon	160
5.12.7.5	Ozon und Chlor nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo	161
5.13	Bilanz der Modellmodifikationen A02–A13 und Zielsetzung für A14–A19	163
5.14	Erweiterung der ODSBR-Familie, Einzelbehandlung aller ODS bei chemischen Reaktionen und troposphärische Senke für HBr (A14)	168
5.14.1	Modifikationen im Modell	168
5.14.2	Effekte der Modifikationen	171
5.15	Transport aller chemischen Spezies (A15)	176
5.15.1	Modifikationen im Modell	176
5.15.2	Effekte der Modifikationen	176
5.16	Familienbasierter Massenfixer für Cl _y , Br _y und NO _y (A16)	179
5.16.1	Studien zum Semi-Lagrange’schen Transportschema (1)	179
5.16.2	Modifikationen im Modell	181

5.16.3	Effekte der Modifikationen	181
5.16.3.1	Chlor	181
5.16.3.2	Brom	183
5.16.3.3	NO_y und NO_x	183
5.16.3.4	HO_x	184
5.16.3.5	Methan	184
5.16.3.6	Ozon	185
5.16.3.7	Temperatur	186
5.17	Kein Massenfixer für Ozon (A17)	186
5.17.1	Modifikationen im Modell	186
5.17.2	Effekte der Modifikationen	187
5.18	Massenfixer mit geändertem Exponent (A18)	187
5.18.1	Modifikationen im Modell	187
5.18.2	Effekte der Modifikationen	187
5.19	Einschränkung des Massenfixers für Ozon auf 40°S – 40°N (A19)	187
5.19.1	Studien zum Semi-Lagrange'schen Transportschema (2)	187
5.19.2	Modifikationen im Modell	189
5.19.3	Effekte der Modifikationen	190
5.20	Verbesserte Parametrisierung von Wasserdampf (A20)	191
5.20.1	Modifikationen im Modell	192
5.20.2	Effekte der Modifikationen	193
6	Vergleich von Modellversion A20 mit der Grundversion A01 und mit Beobachtungen	197
6.1	Temperatur und Zonalwind	197
6.2	Methan	200
6.3	Wasserdampf	201
6.4	Chlor und Brom	203
6.5	NO_y und NO_x	210
6.6	HO_x	213
6.7	Ozonabbauzyklen	214
6.8	Ozon	216
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	223
A	Untersuchung des Transportschemas des CTM mit Tracer-Tests	229
A.1	Übersicht der durchgeführten Tracer-Simulationen	229
A.2	Meridionaler Gradient am Polarwirbelrand (T01)	229
A.3	Meridionaler Gradient am Äquator (T02)	232
A.4	Meridionaler Gradient für Mischungsverhältnisse 10 und 11 (T03)	232
A.5	Gradient an der Tropopause (T04)	233
A.6	Umwandlung von Tracer 2 in Tracer 1 am Südpol (T05–T07)	235
A.7	Kleinerer Transportzeitschritt (T08)	236
A.8	Massenfixer von Williamson and Rasch mit geänderten Exponenten und Massenfixer von Priestley (T09–T11)	237
A.9	Bilineare Interpolation (T12)	238
A.10	Kein Massenfixer (T13)	238
A.11	Familienbasierte Massenkorrektur (T14 und T15)	239

B	Herleitung des reaktiven Aufnahmekoeffizient für heterogene Reaktionen in/auf flüssigen Aerosolen	243
C	Neue Parametrisierung für reaktive ClONO₂-Aufnahme in/auf flüssigen Aerosolen	247
D	Übersicht über die verschiedenen Modellversionen	249
E	Vergleich des SAGE- und des GISS-Datensatzes für 1982–1984 und 1991–1993	259
F	Abkürzungen	273
	Literaturverzeichnis	275

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mittlere Profile des Ozon-Partialdrucks über der Nordhemisphäre	7
2.2	Gesamtozon für Jahre vor dem Ozonloch	7
2.3	Photochemische Lebensdauern und Transportzeiten für O_x -Familie	8
2.4	Photochemische Lebensdauern für O_x -Familie	9
2.5	Massenanteile von H_2SO_4 , HNO_3 und HCl in einem flüssigen Aerosoltröpfchen	22
2.6	Stabilitätsbereiche für SAT, NAT und Wassereis	23
2.7	Mittlere Heiz- und Kühlungsraten in der Atmosphäre	26
2.8	Beobachtete Temperaturverteilung	27
2.9	Beobachtete Zonalwindverteilung	28
2.10	Massenstromfunktion der transformierten Eulerschen Meridionalzirkulation	29
2.11	Kritische Rossby-Geschwindigkeit	30
2.12	Idealisierte planetare Wellen und Eddy-Wärmetransport	32
2.13	Schematischer Ablauf eines halben QBO-Zyklus	34
2.14	Sekundäre meridionale Zirkulation der QBO	35
3.1	Eindringtiefe von Sonnenstrahlung	40
3.2	Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für stratosphärische Aerosole	46
3.3	Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für NAT und Eis	47
4.1	Mischungsverhältnisse von Treibhausgasen und Ozon zerstörenden Substanzen in der planetaren Grenzschicht	52
4.2	NO_x -Emissionen durch Flugzeuge und Blitze	54
4.3	Extinktionskoeffizienten bei 550 nm des GISS-Datensatzes	55
4.4	Lineare Regression von e_{550} (GISS) gegen e_{1282} (SAGE II)	57
4.5	Simulierte und beobachtete zonal gemittelte Temperatur	59
4.6	Differenz zwischen simulierter und beobachteter Temperatur	60
4.7	Simulierter und beobachteter zonal gemittelter Zonalwind	61
4.8	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Zonalwind	62
4.9	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes Methan	63
4.10	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Methan in %	64
4.11	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Methan in ppmv	64
4.12	Simulierter und beobachteter zonal gemittelter Wasserdampf	65
4.13	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Wasserdampf in %	66
4.14	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Wasserdampf in ppmv	66
4.15	Wasserdampf-Anomalien (“Tape-Recorder”)	67
4.16	Beobachtete und simulierte Chlorpartitionierung über den mittleren nördlichen Breiten	68
4.17	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes HCl	69

4.18	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem HCl in %	70
4.19	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem HCl in ppbv	70
4.20	HCl auf 50 hPa im Oktober	71
4.21	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes ClONO ₂	71
4.22	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes ClO	72
4.23	Simuliertes zonal gemitteltes CCl _y	72
4.24	Chlorspezies bei 80°S auf 50 hPa	73
4.25	Simuliertes zonal gemitteltes CBr _y	73
4.26	Simulierte und beobachtete zonal gemittelte Stickoxide	74
4.27	Differenz zwischen simulierten und beobachteten Stickoxiden in %	75
4.28	Differenz zwischen simulierten und beobachteten Stickoxiden in ppbv	75
4.29	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes HNO ₃	76
4.30	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes Ozon	77
4.31	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Ozon in %	78
4.32	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Ozon in ppmv	78
4.33	Simulierte und beobachtete Ozon-Molekülanzahldichten bei 70°S im Oktober	79
4.34	Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltes Gesamt Ozon	79
4.35	Differenz zwischen simuliertem und beobachtetem Gesamt Ozon	80
4.36	Simulierte O _x -Abbauraten bei 40°N im Februar (SOCOL A01)	81
4.37	Simulierte O _x -Abbauraten bei 40°N im Winter (Garcia und Solomon)	82
4.38	Simulierte O _x -Abbauraten über dem Äquator, 80°S und 80°N (SOCOL A01)	83
4.39	Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 80°S auf 50 hPa (SOCOL A01)	84
4.40	Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 82°S auf 50 hPa (MOZART-3)	85
4.41	Simuliertes und beobachtetes Gesamt Ozon 1979–2000	86
4.42	Anomalien des Gesamt Ozons 1979–2000	87
4.43	Gesamt Ozon 1979–2000 für A01, A02, A05, A06, A07, A12, A13, NIWA und TOMS	88
4.44	50 hPa-Temperatur 1979–2000 für A01, A02, A05, A06, A07, A12, A13, A20, ERA-40 und NCEP	89
5.1	Zonal gemitteltes Gesamt Ozon für A01–A20	93
5.2	Variabilität der Strahlungsintensität während Sonnenzyklus für verschie- dene Spektralbereiche	94
5.3	Differenz A02 - A01 für Ozon	95
5.4	Differenz A02 - A01 für Temperatur	95
5.5	Differenz A02 - A01 im Sonnenmaximum für Ozon, HO _x , Temperatur und Zonalwind	96
5.6	Differenz A02 - A01 für Gesamt Ozon im Sonnenmaximum	97
5.7	Zeitlicher Verlauf von Ozon und der Temperatur für A01, A02, A05, A13, A15 und A16	99
5.8	Systematische Darstellung der Nudging-Technik	102
5.9	Parameter des QBO-Nudging	103
5.10	Simulierte und beobachtete Zonalwinde über dem Äquator	104
5.11	Zonal gemittelter Zonalwind im Januar 1990 für A05	105
5.12	Zonalwind-Anomalie im Januar 1990 für A05 und ERA-40	105
5.13	Massenstromfunktion im Januar 1990 für A05	106

5.14	Simulierte und beobachtete Temperatur-Anomalie im Januar 1990	106
5.15	Ozon-Anomalie im Januar 1990 für A05	107
5.16	Anomalien des Gesamtozons 1979–2000 für A05 und NIWA	108
5.17	Gesamtozon über dem Äquator für A01, A02, A04, A05, A20, TOMS und NIWA	108
5.18	Simulierte und beobachtete Höhenprofile des Zonalwinds über dem Äquator	109
5.19	Massenstromfunktion im Januar und Juli	109
5.20	Differenz A05 - A04 für Massenstromfunktion	110
5.21	Differenz A05 - A04 für Temperatur und CH ₄	110
5.22	Differenz A05 - A04 für NO _y und NO _x	111
5.23	Differenz A05 - A04 für CCl _y	112
5.24	Differenz A05 - A04 für Ozon	112
5.25	Differenz A05 - A04 für Gesamtozon	113
5.26	Differenz A06 - A05 der Oberflächendichten	115
5.27	Zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten bei 45°N auf 27.5 km für GISS und SAGE	116
5.28	Zonal gemittelte Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bänder LW1–LW3	117
5.29	Differenz A06 - A05 für Temperatur	118
5.30	Differenz A06 - A05 für NO _x , ClO _x , HO _x und Ozon	120
5.31	Qualitatives Verhalten der Ozonabbaurate in Abhängigkeit von NO _x	121
5.32	Zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten des SAGE-Datensatzes	124
5.33	Oberflächendichten des SAGE-Datensatzes für August 1991: ursprüngliche und interpolierte/extrapolierte Daten	125
5.34	Differenz A07 - A06 der Oberflächendichten	126
5.35	Zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten auf 20 km	129
5.36	Differenz A07 - A06 für NO _x , ClO _x , HO _x und Ozon	132
5.37	Zeitlicher Verlauf von Oberflächendichten, Chlor- und Stickstoffpartitionie- rung und Gesamtozon nach Mt. Pinatubo	133
5.38	Beobachtungen der geänderten Chlor- und Stickstoffpartitionierung nach Mt. Pinatubo	134
5.39	Differenz A08 – A07 für Temperatur	137
5.40	Global gemittelte CO- und NO _x -Emissionen von RETRO/MOZART-2	138
5.41	Global gemittelte NO _x -Emissionen (Flugzeuge, Blitze)	139
5.42	Zonal gemittelte NO _x -Emissionen des DLR-Datensatzes für 1995	140
5.43	Untere Randbedingung für Treibhausgase: Vergleich zwischen CCMVal- und CMDL-Datensatz	142
5.44	Untere Randbedingung für ODSCLS, ODSCLL und ODSBR: Vergleich zwischen CCMVal- und GISS-Datensatz	143
5.45	Parametrisierung für Alter der Luft in SOCOL	145
5.46	Alter der Luft in MA-ECHAM4	145
5.47	Reaktive Aufnahmekoeffizienten und Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für stratosphärische Aerosole für Reaktionen (2.77) und (2.78) (neue und alte Parametrisierung)	148
5.48	Reaktive Aufnahmekoeffizienten und Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für stratosphärische Aerosole (neue und alte Parametrisierung)	149
5.49	Volumendichte, Oberflächendichte und Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung auf NAT (neue und alte Parametrisierung)	150

5.50	Volumendichte, Oberflächendichte und Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung auf Eis (neue und alte Parametrisierung)	151
5.51	Totaler ClONO ₂ -Umsatz durch die Reaktionen (2.77) und (2.78) in/auf stratosphärischen Aerosolen, NAT und Eis	152
5.52	Sedimentation von NAT und Eis	154
5.53	Differenz A13 - A12 für ClO _x	155
5.54	ClO _x auf 50 hPa für A12, A13, A15, A19 und A20	156
5.55	Differenz A13 - A12 für NO _x und NO _y	157
5.56	NO _y -Familie bei 80°S auf 50 hPa für A12 und A13	158
5.57	Beobachtete NO _y - und H ₂ O-Gradienten über dem Polarwirbel	159
5.58	Wasserdampf und Eis auf 50 hPa für A12 und A13	159
5.59	Differenz A13 - A12 für Ozon	160
5.60	Differenz A13 - A12 für Gesamtozon	160
5.61	Zeitlicher Verlauf von Temperatur und Ozon über dem Äquator auf 50 hPa nach Mt. Pinatubo	161
5.62	Zeitlicher Verlauf der Chlor-Spezies über dem Äquator auf 50 hPa nach Mt. Pinatubo für A12 und A13	162
5.63	CCl _y , Cl _y und ClO _x für A01, A13, A14, A15, A16, A19 und A20	165
5.64	Cl _y für CCMs des CCMVal-Modellvergleichs	166
5.65	Gesamtozon für A01, A13, A14, A15, A16, A19, A20 und HALOE	166
5.66	Ozon für A01, A13, A14, A15, A16, A19, A20 und HALOE	167
5.67	Zeitliche Entwicklung der ODSBR-Familie	169
5.68	Änderung der Zusammensetzung der ODSBR-Familie	170
5.69	Zeitliche Entwicklung der ODSCLS-Familie	170
5.70	Zeitliche Entwicklung der ODSCLL-Familie	171
5.71	Differenz A14 - A13 für Cl _y	172
5.72	CBr _y und Br _y für A01, A13, A14, A15, A16 und A20	173
5.73	O _x -Abbauraten über dem Äquator im Juli für A13 und A14	174
5.74	Differenz A14 - A13 für Ozon und Gesamtozon	174
5.75	Gesamtozon 1979–2000 für A01, A13, A14, A15, A16, A19, A20, NIWA und TOMS	175
5.76	Differenz A15 - A14 für ClO _x	177
5.77	Differenz A15 - A14 für Ozon	178
5.78	Differenz A15 - A14 für Gesamtozon	178
5.79	Sensitivitäts-Simulationen zur Untersuchung des künstlichen Massenverlusts von Chlor im Polarwirbel	180
5.80	Zonal gemittelt Cl _y für A15 und A16	181
5.81	Differenz A16 - A15 für Cl _y	182
5.82	Differenz A16 - A15 für ClO _x	182
5.83	Differenz A16 - A15 für NO _x	183
5.84	NO+NO ₂ für A01, A05, A15, A16, A20 und HALOE	184
5.85	Differenz A16 - A15 für Ozon	185
5.86	Differenz A16 - A15 für Gesamtozon	185
5.87	Differenz A16 - A15 für Temperatur	186
5.88	Zeitliche Entwicklung des Transportfehlers von Ozon	188
5.89	Massenkorrekturen durch den Massenfiker im Ozon	189
5.90	Differenz A19 - A16 für Ozon	190
5.91	Differenz A19 - A16 für ClO _x	191

5.92	Differenz A19 - A16 für Gesamtozon	191
5.93	Ozon-Molekülanzahldichten bei 70°S im Oktober für A01, A13, A14, A15, A16, A20, Neumayer und HALOE	192
5.94	Differenz A20 - A19 für H ₂ O	193
5.95	Wasserdampf für A01, A19, A20 und HALOE	194
5.96	Differenz A20 - A19 für HO _x und NO _x	195
5.97	Differenz A20 - A19 für Ozon und Gesamtozon	195
5.98	Differenz A20 - A19 für Temperatur	196
6.1	Differenz A20 - A01 und A20 - ERA-40 für Temperatur	198
6.2	Differenz A20 - A01 und A20 - UKMO für Zonalwind	199
6.3	Zonal gemittelttes Methan für A01 und A20	199
6.4	Differenz A20 - A01 für Methan	200
6.5	Differenz A20 - HALOE für Methan	200
6.6	Zonal gemittelter Wasserdampf für A01 und A20	201
6.7	Differenz A20 - A01 für Wasserdampf	201
6.8	Differenz A20 - HALOE für Wasserdampf	202
6.9	Saisonale Variabilität von H ₂ O am Äquator	202
6.10	Zonal gemittelttes CCl _y für A01 und A20	203
6.11	Zonal gemittelttes CBr _y für A01 und A20	203
6.12	Zonal gemittelttes Cl _y für A01 und A20	204
6.13	Differenz A20 - A01 für Cl _y	204
6.14	Zonal gemittelttes Br _y für A01 und A20	205
6.15	Differenz A20 - A01 für Br _y	205
6.16	Zonal gemittelttes ClO _x für A01 und A20	206
6.17	Differenz A20 - A01 für ClO _x	206
6.18	Zonal gemittelttes HCl für A01 und A20	207
6.19	HCl auf 50 hPa für A01 und A20	207
6.20	Differenz A20 - HALOE für HCl	208
6.21	Chlorspezies bei 80°S auf 50 hPa für A20	208
6.22	Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 80°S auf 50 hPa für A01 und A20	209
6.23	Cl _y bei 80°S auf 50 hPa im Oktober für A01, A13 und A20	210
6.24	Zonal gemittelttes NO _y für A01 und A20	211
6.25	Differenz A20 - A01 für NO _y	211
6.26	NO _y -Familie für A01 und A20	212
6.27	Zonal gemittelttes NO _x für A01 und A20	213
6.28	Differenz A20 - A01 für NO _x	213
6.29	Differenz A20 - HALOE für NO+NO ₂	214
6.30	Zonal gemittelttes HO _x für A01 und A20	214
6.31	Differenz A20 - A01 für HO _x	215
6.32	Simulierte O _x -Abbauraten über dem Äquator, 80°S und 80°N für A01 und A20	215
6.33	Differenz A20 - A01 für O _x -Abbauraten	216
6.34	Zonal gemittelttes Ozon für A01 und A20	217
6.35	Differenz A20 - A01 für Ozon	217
6.36	Zonal gemittelttes Ozon für HALOE	218
6.37	Differenz A01 - HALOE für Ozon	218

6.38	Differenz A20 - HALOE für Ozon	219
6.39	Zonal gemittelttes Gesamttozon für A01 und A20	220
6.40	Differenz A20 - A01 für Gesamttozon	220
6.41	Zonal gemittelttes Gesamttozon für NIWA und TOMS	221
6.42	Differenz A20 - NIWA für Gesamttozon	221
6.43	Anomalien des Gesamttozons 1979–2000 für A01, A20 und NIWA	222
A.1	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T01	231
A.2	Zeitlicher Verlauf von Tracer 1, 2 und Tracersumme sowie Massenfixer-Korrekturen für T01	232
A.3	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T02	233
A.4	Summe von Tracer 1 und 2 für T03	233
A.5	Tracer 1 und 2 für T04	234
A.6	Summe von Tracer 1 und 2 für T04	235
A.7	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T05	236
A.8	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T06	236
A.9	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T07	237
A.10	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T08	237
A.11	Zeitlicher Verlauf von Tracer 1, 2 und Tracersumme für T08	238
A.12	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T12	238
A.13	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T13	239
A.14	Zeitlicher Verlauf von Tracer 1, 2 und Tracersumme für T13	239
A.15	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T14	240
A.16	Tracer 2 und Summe von Tracer 1 und 2 für T15	240
A.17	Zeitlicher Verlauf von Tracer 1, 2 und Tracersumme für T14 und T15	241
A.18	Zeitlicher Verlauf der gesamten Tracermasse für T01, T13, T14, T15 und T16	241
E.1	GISS-Datensatz für 1982	260
E.2	SAGE-Datensatz für 1982	261
E.3	GISS-Datensatz für 1983	262
E.4	SAGE-Datensatz für 1983	263
E.5	GISS-Datensatz für 1984	264
E.6	SAGE-Datensatz für 1984	265
E.7	GISS-Datensatz für 1991	266
E.8	SAGE-Datensatz für 1991	267
E.9	GISS-Datensatz für 1992	268
E.10	SAGE-Datensatz für 1992	269
E.11	GISS-Datensatz für 1993	270
E.12	SAGE-Datensatz für 1993	271

Tabellenverzeichnis

3.1	Langwellige Spektralbänder in ECHAM4	39
3.2	Chemische Spezies in SOCOL	43
3.3	Reaktionskoeffizient, Henry- und Diffusionskonstante für stratosphärische Aerosole für Reaktionen (2.77) und (2.79)	45
3.4	Reaktive Aufnahmekoeffizienten für stratosphärische Aerosole für Reaktionen (2.81)–(2.83)	46
3.5	Reaktive Aufnahmekoeffizienten für heterogene Reaktionen auf NAT	47
3.6	Reaktive Aufnahmekoeffizienten für heterogene Reaktionen auf Eis	48
4.1	Globale CO- und NO _x -Emissionen an der Erdoberfläche	53
4.2	Depositionsgeschwindigkeiten für O ₃ , CO, NO, NO ₂ , HNO ₃ und H ₂ O ₂ in der planetaren Grenzschicht	54
5.1	Vergleich der Oberflächendichten von GISS und SAGE nach dem Ausbruch des El Chichón	128
5.2	Vergleich der Oberflächendichten von GISS und SAGE nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo	130
5.3	Reaktionskoeffizient, Massen-Akkommodationskoeffizient, Henry- und Diffusionskonstante für stratosphärische Aerosole für Reaktionen (2.79) und (2.82)	147
5.4	Abgeänderte Depositionsgeschwindigkeiten für A15	176
5.5	Sensitivitätssimulationen zur Untersuchung des künstlichen Massenverlusts von Chlor im Polarwirbel	180
A.1	Übersicht der verschiedenen Tracer-Tests	230
D.1	Übersicht der verschiedenen Modellversionen	250

Kapitel 1

Einleitung

Ozon ist eines der wichtigsten Spurengase in der Erdatmosphäre. Der grösste Teil befindet sich in der Stratosphäre, der sogenannten “Ozonschicht”. Obwohl auch dort der Ozonanteil der Luft mit 1–10 Molekülen pro Million Luftmoleküle verschwindend klein ist, reicht dies doch aus, um die Erdoberfläche vollständig von der für den Menschen potentiell tödlichen kurzwelligen UV-C- (200–280 nm) und grösstenteils von der gesundheitsschädigenden UV-B-Strahlung (280–320 nm) abzuschirmen. Eine Abnahme des stratosphärischen Ozons führt zu einer erhöhten UV-B-Strahlung an der Erdoberfläche und zu einer Zunahme von Hautkrebs- und Augenerkrankungen, Schwächungen des menschlichen Immunsystems und zu Schädigungen bei zahlreichen Tier- und Pflanzenarten (z. B. *Longstreth et al.* (1998); *van der Leun et al.* (1995)).

Mitte der achtziger Jahre entdeckte der britische Wissenschaftler J. Farman einen dramatischen Rückgang der Ozonschicht über der Antarktis im Polarfrühling (*Farman et al.*, 1985). Der Schock des “Ozonlochs” löste eine intensive wissenschaftliche und politische Aktivität aus. Innert kurzer Zeit gelangen *Solomon et al.* (1986) der Nachweis, dass die antarktische Ozonzerstörung durch an polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) freigesetztes reaktives Chlor verursacht wird, welches ursprünglich aus anthropogenen Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) stammt. Im Montrealprotokoll (1987) und in den nachfolgenden Vereinbarungen von London (1990), Kopenhagen (1992), Montreal (1997) und Peking (1999) verpflichteten sich darauf die Industriestaaten, die FCKW-Produktion drastisch zu reduzieren.

Die troposphärischen FCKW-Konzentrationen nehmen seit 1995 wieder langsam ab (*WMO*, 1999), so dass sich die stratosphärische Ozonschicht langfristig wieder zurückbilden sollte. Aufgrund des kontinuierlichen Anstiegs anthropogener Treibhausgasemissionen, welche in der Stratosphäre zu einem Temperaturrückgang führen, könnte das Ozonloch in den nächsten Jahren aber weiter zunehmen, weil tiefere Temperaturen die PSC-Bildung begünstigen. Theoretische Untersuchungen ergaben, dass in zukünftigen Wintern auch über der Nordhemisphäre ein Ozonloch mit ähnlichem Ausmass wie über der Antarktis auftreten könnte (z. B. *Austin et al.* (2000)). Eine wichtige Rolle könnte dabei auch die (teilweise auf den Anstieg von Methan zurückzuführende) Zunahme der stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen spielen, welche die PSC-Bildung ebenfalls begünstigen (z. B. *Chipperfield and Pyle* (1998)).

Eine zentrale Rolle für Prognosen der stratosphärischen Ozonentwicklung in einem sich ändernden Klima spielen globale Klima-Chemie-Modelle (engl. chemistry climate models, CCMs). CCMs umfassen einen Dynamik-, Strahlungs- und Chemieteil, die alle miteinander gekoppelt sind. Hierdurch können Änderungen in der simulierten Ozonverteilung über das Strahlungsmodul auf die simulierte Temperatur- und Windverteilung rückwirken.

Umgekehrt beeinflusst eine geänderte Dynamik über das Transportschema die Verteilung der chemischen Spezies im Chemiemodul. Aufgrund der beschränkten Rechenkapazität können verschiedene kleinskalige Prozesse in einem CCM nicht explizit aufgelöst werden und müssen durch Näherungs- oder semi-empirische Ansätze, sogenannte Parametrisierungen, beschrieben werden. Ein CCM ist damit immer ein Kompromiss zwischen einem die Realität möglichst genau wiedergebenden und einem rechnerisch möglichst effizienten Modell, welches über Zeitskalen von mehreren Dekaden integriert werden kann.

Bevor ein Klima-Chemie-Modell für die Berechnung von Prognosen verwendet wird (z. B. zur Bestimmung des Zeitpunkts der Rückbildung des Ozonlochs über der Antarktis), muss zuerst die Fähigkeit des Modells bestimmt werden, dynamische und chemische Prozesse in der Vergangenheit zu simulieren. In einer sogenannten Modellevaluierung werden meteorologische Größen wie Wind und Temperatur und die simulierten Spurengasverteilungen mit Beobachtungsdaten verglichen. Systematische Temperaturabweichungen zwischen Modell und Beobachtungen haben einen Einfluss auf die temperaturabhängigen chemischen Reaktionsraten und führen zu Fehlern bei der Berechnung der PSCs (z. B. *Austin et al.* (2003)). Probleme mit dem Transportschema beeinflussen die simulierten Verteilungen von Ozon und anderen mit Ozon reagierenden Substanzen (z. B. *Eyring et al.* (2006)). Modellfehler in chlor- und bromhaltigen Substanzen, welche häufig auf Transportprobleme zurückzuführen sind, haben Auswirkungen auf die katalytische Ozonzerstörung, insbesondere über der Antarktis, und Modellfehler im Wasserdampf beeinflussen den Strahlungshaushalt, die Ozonabbauraten der katalytischen HO_x -Zyklen sowie die PSC-Bildung (z. B. *Eyring et al.* (2006)).

Eine Modellevaluierung dient aber nicht nur dazu, Grenzen und Schwächen eines Modells aufzuzeigen, sondern kann auch helfen, einzelne Prozesse und Zusammenhänge in der Atmosphäre besser zu verstehen.

Ein Klima-Chemie-Modell mit einer ausgezeichneten rechnerischen Effizienz, die es ermöglicht, auf einem gewöhnlichen PC Simulationen über mehrere Dekaden durchzuführen, ist das am Physikalisch-Meteorologischen Observatorium (PMOD/WRC) in Davos in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich und dem Max-Planck-Institut für Meteorologie (MPI) Hamburg entwickelte SOCOL-Modell (*Egorova et al.*, 2005a). SOCOL (Abkürzung für **S**olar **C**limate **O**zone **L**inks) wurde in den vergangenen Jahren in verschiedenen Studien verwendet, um den Einfluss der Sonnenvariabilität auf das Klima zu untersuchen (*Egorova et al.*, 2004, 2005b; *Egorova*, 2005). Alle diese Simulationen waren Zeitscheibenexperimente, d. h. die äusseren Randbedingungen des Modells wie Meeresoberflächentemperaturen, Meereisbedeckung sowie Treibhausgas- und FCKW-Konzentrationen an der Erdoberfläche wurden während der gesamten Simulation konstant gehalten.

Erstes Ziel dieser Arbeit war, mit SOCOL eine transiente Simulation (d. h. mit zeitlich variierenden Randbedingungen) für die Jahre 1975–2000 durchzuführen und die Modellresultate mit Beobachtungsdaten zu vergleichen. Wie später ausführlich beschrieben, zeigten sich bei dieser Modellevaluierung einige teils schwerwiegende Modellprobleme, insbesondere in den modellierten Verteilungen von Chlor, Brom und Wasserdampf. Ebenfalls sehr unrealistisch waren die simulierten Ozonkonzentrationen nach El Chichón (1982) und Mt. Pinatubo (1991), den beiden grossen Vulkanausbrüchen dieser Periode.

Es wurde darauf versucht, mit systematischen Modifikationen der Randbedingungen und Parametrisierungen eine Verbesserung der Modellresultate zu erzielen.

In der vorliegenden Arbeit werden zwanzig verschiedene transiente Modellsimulationen über die Zeitperiode 1975–2000 beschrieben, für die jeweils schrittweise genau eine Randbedingung oder Parametrisierung abgeändert wurde. Für jede Modellsimulation wird eine

detaillierte Sensitivitätsstudie durchgeführt, in welcher die Effekte der Modifikation auf die einzelnen Modellgrößen analysiert werden. Dabei wird insbesondere auf die folgenden Punkte eingegangen:

- Interpretation der Modellresultate, evtl. verbunden mit neuen Erkenntnissen
- Allfällige Identifikation von Modellproblemen
- Quantifizierung der Effekte einer Modellmodifikation, d. h. welche Relevanz hat eine Modifikation für die Modellresultate?

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 2 gibt einen Überblick über die für dieses Projekt relevanten chemischen und physikalischen Prozesse. Kapitel 3 beschreibt die Grundversion des CCMs SOCOL vor den Modellmodifikationen. Kapitel 4 enthält eine detaillierte Modellevaluierung der Grundversion und zeigt spezifische Schwächen und Probleme des Modells auf. In Kapitel 5 werden die an der Grundversion schrittweise durchgeführten 19 verschiedenen Modellmodifikationen und ihre Effekte auf die Modellvariablen beschrieben. In Kapitel 6 werden die Modellresultate der Endversion mit Beobachtungsdaten und der Grundversion verglichen, und Kapitel 7 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse und die Schlussfolgerungen der Arbeit.

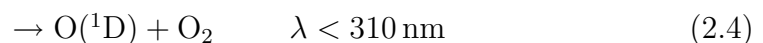
Kapitel 2

Chemie und Dynamik der Stratosphäre

In diesem Kapitel werden die chemischen und physikalischen Prozesse beschrieben, durch welche die stratosphärische Ozonverteilung bestimmt wird. Besonderes Gewicht wird auf Prozesse gelegt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Die Erklärungen dieses Kapitels wurden hauptsächlich *Brasseur and Solomon* (2005) und *Holton* (1992) entnommen.

2.1 Ozon und die Chapman-Chemie

Ozon (O_3) wurde um 1840 von C.F. Schönbein entdeckt (*Schönbein*, 1840, 1854). Der Name rührt vom eigentümlichen Geruch dieses Gases: “ozein” ist das griechische Verb für “riechen”. Spektroskopie-Messungen im 19. Jahrhundert zeigten, dass Ozon in den oberen Atmosphärenschichten in einem höheren Mischungsverhältnis vorkam als über dem Boden. Eine Erklärung der chemischen Grundprozesse für die Ozonbildung lieferte 1930 der britische Wissenschaftler Sydney Chapman. Die folgenden Reaktionen, welche die Grundlage des von *Chapman* (1930) entwickelten Schemas bilden, sind auch heute noch die Basis der stratosphärischen Ozonchemie:



Die Bildung von Ozon beginnt durch die Photolyse von O_2 durch UV-Strahlung, wodurch zwei Sauerstoffatome im Grundzustand erzeugt werden (2.1). Sauerstoff im Grundzustand wird gebräuchlicherweise als O oder $O(^3P)$ bezeichnet. Die so entstandenen Sauerstoffatome bilden durch einen Dreierstoß sehr schnell Ozon (2.2). Dabei bezeichnet M einen beliebigen Stoßpartner, normalerweise N_2 oder O_2 , welcher die bei (2.2) freigesetzte Bindungsenergie aufnimmt und als kinetische Energie abführt. (2.2) ist die einzige Reaktion in der Atmosphäre, durch welche Ozon gebildet wird. Das durch (2.2) produzierte Ozon kann einerseits photolysieren, wodurch wieder ein Sauerstoffatom rückgebildet wird (2.3), oder

es reagiert mit einem O-Atom, wodurch wieder O_2 entsteht (2.5). Für Wellenlängen kleiner als 310 nm photolysiert Ozon nicht zu einem Sauerstoffatom im Grundzustand, sondern zu einem angeregten Sauerstoffatom $O(^1D)$ (2.4). Der Grossteil der $O(^1D)$ -Atome gibt seine Anregungsenergie schnell über Stösse an N_2 oder O_2 ab und geht in den Grundzustand über (engl. *quenching*). Daneben kann O auch mit sich selber reagieren und wieder ein Sauerstoffmolekül bilden (2.6).

Betrachtet man die Reaktionsgeschwindigkeiten obiger Reaktionen, so zeigt sich, dass (2.2), (2.3) und (2.4) sehr schnell, hingegen (2.1) und (2.5) nur langsam ablaufen. (2.6) hat nur in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre Bedeutung. Über die schnell ablaufenden Reaktionsfolgen (2.3)+(2.2) und (2.4)+(2.2) wandeln sich O_3 und O ständig ineinander um. Es ist daher zweckmässig, $O(^3P)$, $O(^1D)$ und O_3 zur *ungeraden Sauerstofffamilie* O_x zusammenzufassen:

$$[O_x] = [O(^3P)] + [O(^1D)] + [O_3]. \quad (2.7)$$

Durch die Einführung der O_x -Familie werden die schnell ablaufenden Zyklen des Reaktionssystems (2.1)–(2.6) eliminiert. Zurück bleiben die langsameren Prozesse (2.1) (O_x -Bildung) sowie (2.5) und (2.6) (O_x -Abbau).

Der Nettoeffekt der schnell ablaufenden Reaktionsfolgen (2.3)+(2.2) und (2.4)+(2.2) ist Umwandlung von Sonnenstrahlung in Wärme. Dies erklärt die charakteristische Temperaturzunahme in der Stratosphäre (Abschnitt 2.5.1). Für Wellenlängen kleiner als 290 nm wird Sonnenstrahlung durch Ozon (Reaktion (2.4)) und Sauerstoff (Reaktion (2.1)) vollständig absorbiert. Längerwelligeres UV und sichtbares Licht wird durch Ozon teilweise absorbiert (Reaktion (2.3)).

Ozon absorbiert auch langwellige Strahlung (Band um $9\mu\text{m}$) und wirkt so auch als Treibhausgas. Veränderte Ozonkonzentrationen, insbesondere im Tropopausenbereich, haben einen signifikanten Einfluss auf das troposphärische Klima (*Ramaswamy et al.*, 1992; *Lelieveld et al.*, 1997).

2.2 Die natürliche Ozonverteilung

Abbildung 2.1 zeigt mittlere Profile des Ozon-Partialdrucks bei verschiedenen nördlichen Breiten für April und Oktober. Der Grossteil der Ozonmoleküle in der Atmosphäre — die sogenannte “Ozonschicht” — befindet sich auf einer Höhe zwischen 10 und 30 km. Über den Tropen liegt das Maximum der Molekülanzahldichte bei 25 km Höhe. Diese Höhe nimmt gegen die hohen Breiten kontinuierlich ab. Über dem Pol liegt das Ozonmaximum noch auf etwa 18 km. In den Profilen vom April ist eine deutliche Zunahme der maximalen Ozonkonzentrationen gegen die hohen Breiten erkennbar.

Die Abnahme der Höhen der maximalen Ozonkonzentrationen gegen die hohen Breiten geht damit einher, dass sich in einer vertikalen Säule über dem Boden mit zunehmenden Breiten immer mehr Ozon befindet. (Die vertikale Ausdehnung der Ozonschicht ist für alle Breiten ähnlich, aber die Luftdichte nimmt gegen unten exponentiell zu.) Die Ozonmenge in einer vertikalen Säule (kurz: *Gesamtozon*) ist in Abbildung 2.2 als Funktion der Breite und Jahreszeit dargestellt. Diese Verteilung ist repräsentativ für die Jahre vor dem Auftreten des Ozonlochs. Gesamtozon wird in Dobson-Einheiten (DU) gemessen, wobei 100 DU einer Säule von 1 mm Höhe bei Standarddruck und -temperatur entspricht. Die Verteilung des Gesamtozons weist einen klaren Jahresgang auf, wobei die Variabilität für hohe Breiten am grössten ist. Die tiefsten Werte werden mit etwa 250 DU über dem

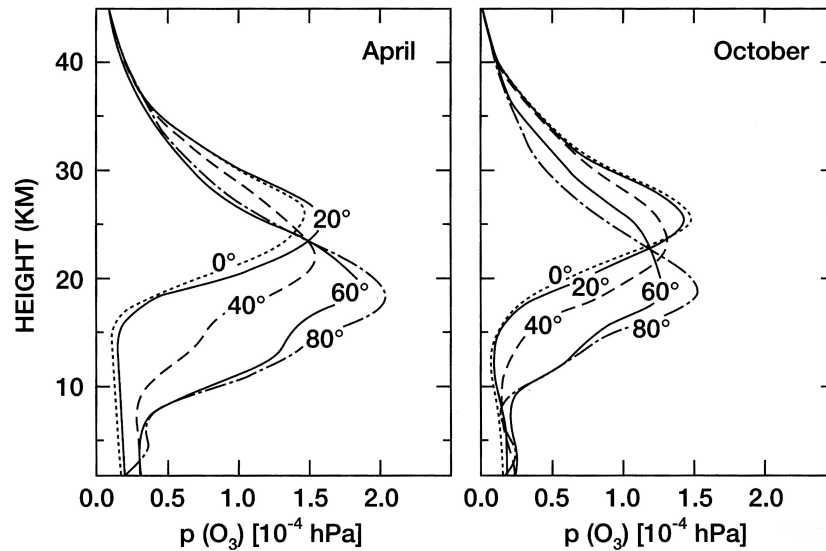


Abbildung 2.1: Mittlere Profile des Ozon-Partialdrucks (10^{-4} hPa) für verschiedene Breiten der Nordhemisphäre im April und Oktober. Aus Dütsch (1980).

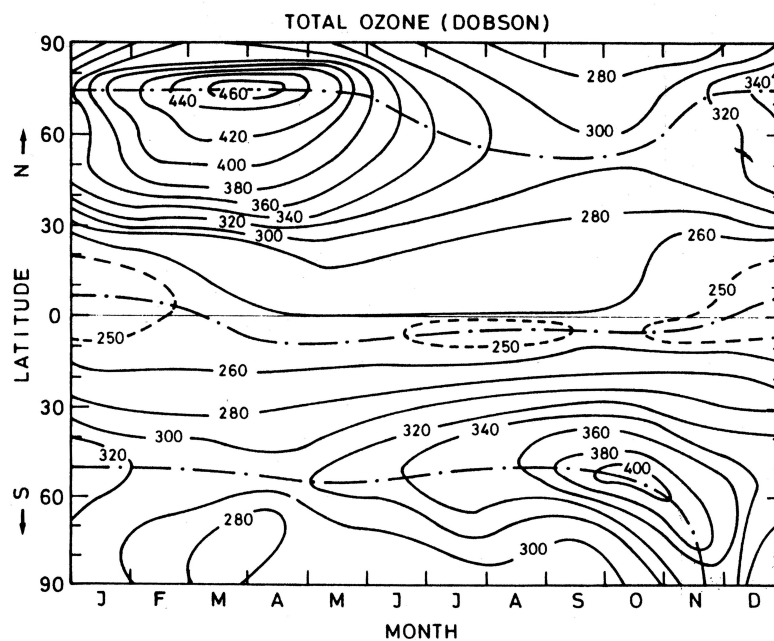


Abbildung 2.2: Jahreszeitliche Entwicklung des Gesamtozons in Abhängigkeit der Breiten in Dobson-Einheiten (DU). Die Werte sind repräsentativ für die Jahre vor dem Auftreten des Ozonlochs. Die strichpunktierten Linien beschreiben die Lage des Ozon-Maximums (Minimums) in den hohen (niederen) Breiten. Aus London (1980).

Äquator gemessen, wobei die Minima annähernd dem Sonnenstand folgen. Über der Nordhemisphäre erreicht das Gesamtozon die höchsten Werte in den Monaten März/April. Zu diesem Zeitpunkt bildet sich bei etwa 75° N ein Ozonmaximum mit Werten um 460 DU. In den nachfolgenden Monaten wandert das Maximum gegen die mittleren Breiten und nimmt in seiner Intensität ab. Gleichzeitig nehmen die Konzentrationen des Gesamtozons in Polnähe ab und erreichen im September/Oktober ein Minimum. Auf der südlichen Hemisphäre ergibt sich — um ein halbes Jahr verschoben — ein ähnliches Bild, doch

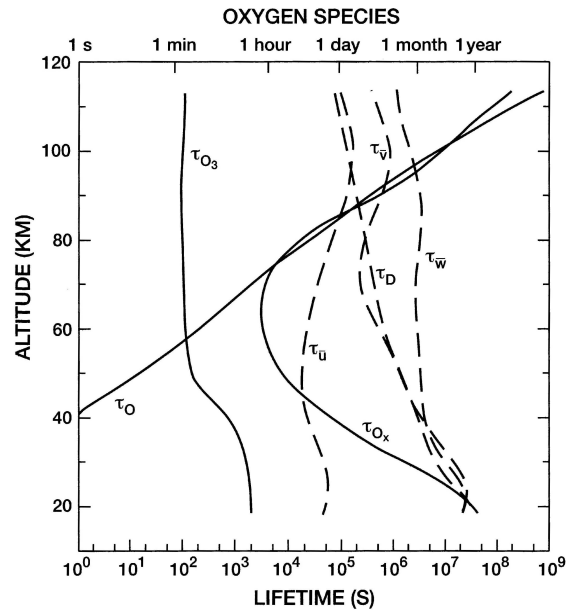


Abbildung 2.3: Photochemische Lebensdauern für O_x , O_3 und O sowie charakteristische Lebensdauern durch den Transport für mittlere Breiten im Winter bei Tag. Berechnet aus dem Modell von Garcia und Solomon (Garcia and Solomon, 1994).

ist hier das Ozonmaximum weniger hoch als über der Nordhemisphäre und liegt nur bei etwa 50°S . Im November verschiebt sich das Ozonmaximum mehr Richtung Pol, danach nehmen die Ozonkonzentrationen in Polnähe ab und erreichen im März ein Minimum.

Die Ozonkonzentration an einem bestimmten Ort wird durch in situ Ozonproduktion und Ozonzerstörung sowie durch Transportprozesse bestimmt. Die Ozonbildung ist über den Tropen in der oberen Stratosphäre am grössten. Die für (2.1) benötigte energiereiche UV-Strahlung ($< 242\text{ nm}$) nimmt mit der Höhe zu, die Luftdichte und damit die O_2 -Konzentration dagegen nach oben ab, wodurch das Maximum der Ozonproduktion auf etwa 40 km zu liegen kommt. Abbildung 2.3 zeigt für die mittleren Breiten im Winter ein Höhenprofil mit den photochemischen Lebensdauern der O_x -Familie, von Ozon und molekularem Sauerstoff sowie Zeitparameter für den Transport. Die *Lebensdauer* einer chemischen Substanz ist die Zeit, die benötigt wird, um die Konzentration des Spurenstoffs durch Abbaureaktionen auf $1/e$ seines ursprünglichen Werts zu reduzieren. In τ_{O_x} , τ_{O_3} und τ_O in Abbildung 2.3 sind neben den Abbaureaktionen der Chapman-Chemie (Sauerstoff-Chemie) auch die wichtigsten Abbauprozesse der Wasserstoff-, Stickstoff- und Halogenchemie (Abschnitt 2.3) berücksichtigt. $\tau_{\bar{u}}$, $\tau_{\bar{v}}$ und $\tau_{\bar{w}}$ bezeichnen mittlere Zeiten, die für den Transport durch Wind für 1000 km Horizontal- oder 5 km Vertikaldistanz benötigt werden. τ_D ist die vertikale Diffusivitätszeit (Zeit für vertikale Durchmischung). Wie aus Abbildung 2.3 ersichtlich ist, ist die chemische Lebensdauer der O_x -Familie auf einer Höhe von etwa 60 km am niedrigsten und beträgt dort nur etwa eine Stunde. Zwischen 30 und 80 km ist die chemische Lebensdauer von O_x deutlich kürzer als die Zeiten, die für meridionalen oder vertikalen Transport benötigt werden. Der Transport spielt daher in diesem Bereich für die O_x -Konzentrationen keine Rolle, und die O_x -Familie befindet sich in guter Näherung im photochemischen Gleichgewicht.

Abbildung 2.4 zeigt photochemische Lebensdauern von O_x als Funktion der Breite und Höhe. Unterhalb von 20–25 km sowie in den hohen Breiten der Winterhemisphäre werden die Abbauprozesse so langsam, dass die O_x -Konzentrationen primär durch Transportprozesse bestimmt sind. Da sich die meisten Ozonmoleküle zwischen 10 und 30 km

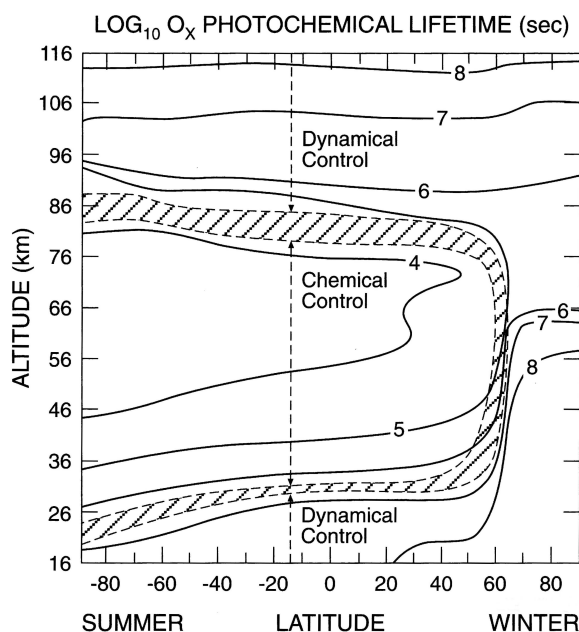


Abbildung 2.4: Photochemische Lebensdauern für die O_x -Familie (in Sekunden, logarithmische Werteskala). Die schmale “Übergangszone”, wo photochemische Lebensdauern und Transportzeiten die gleiche Grössenordnung haben, ist schraffiert dargestellt. Aus Garcia and Solomon (1985).

befinden (vgl. Abbildung 2.1), hat die grossskalige Zirkulation einen grossen Einfluss auf die Verteilung des Gesamt ozons, besonders in der Winterhemisphäre. Die *stratosphärische Residualzirkulation* (d. h. die verbleibende Zirkulation nach Abzug zonaler Winde) ist gekennzeichnet durch eine Aufwärtsbewegung über den Tropen und in der Sommerhemisphäre, einem Transport Richtung Winterpol und einer Abwärtsbewegung in den hohen Breiten der Winterhemisphäre (Abschnitt 2.5.2). Der Transport ozonreicher Luft zum Winterpol kombiniert mit der Abwärtsbewegung führt zu den hohen Werten der Ozonsäule in den winterlichen hohen Breiten (Abbildung 2.2). Das Ozon über dem Winterpol stammt aber nicht, wie manchmal behauptet wird, aus der oberen tropischen Stratosphäre, wo die Ozonproduktion am höchsten ist. Die Lebensdauer ist dort viel zu kurz. Das importierte O_x stammt viel mehr aus einer schmalen “Übergangszone”, in Abbildung 2.4 schraffiert dargestellt, wo photochemische Lebensdauer und Transportzeiten die gleiche Grössenordnung haben. Wegen der fehlenden Sonneneinstrahlung bildet sich im Winter über den hohen Breiten der sogenannte *Polarwirbel* (engl. *polar vortex*), wo die Luftmassen von der Umgebung nahezu vollständig isoliert sind und eine Absinkbewegung stattfindet (Abschnitt 2.5.2). Über der winterlichen Arktis ist die Absinkbewegung stärker als über der winterlichen Antarktis, es wird mehr Ozon nachgeliefert, und die Ozonsäule ist höher.

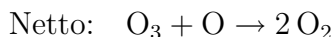
Die Konzentrationen des Gesamt ozons über den Winterpolen sind mit dem Auftreten des Ozonlochs drastisch gesunken. Darauf wird in Abschnitt 2.4 eingegangen.

2.3 Katalytischer Ozonabbau

Bis in die sechziger Jahre wurde die Chapman-Chemie allgemein als die den Ozonhaushalt bestimmende Reaktionsfolge akzeptiert. Dann aber zeigten verbesserte Messungen

des Ratenkoeffizienten von (2.5), dass diese Reaktion viel langsamer ablief, als ursprünglich angenommen und damit die aus der Chapman-Chemie berechneten Ozonkonzentrationen um etwa einen Faktor zwei zu hoch waren. Ausser den Reaktionen (2.5) und (2.6) mussten also andere effiziente Ozonabbauprozesse existieren. Damit eine atmosphärische Spezies einen effizienten Ozonabbau bewirken kann, muss sie entweder in grossen Mengen vorhanden sein, oder der Ozonabbauprozess muss katalytisch sein, d. h. der Spurenstoff wird beim Ozonabbau nicht verbraucht. Die Idee des zyklischen Ozonabbaus wurde 1950 erstmals von *Bates and Nicolet* (1950) vorgeschlagen, schaffte ihren Durchbruch aber erst in den frühen siebziger Jahren, als *Crutzen* (1970) und *Johnston* (1971) die Rolle der Stickoxide und *Stolarski and Cicerone* (1974), *Molina and Rowland* (1974) und *Rowland and Molina* (1975) die Rolle der chlorhaltigen Spezies für den Ozonabbau erkannten.

Die zyklische Ozonzerstörung wird durch zwei einfache Reaktionen ermöglicht:



Hierbei steht X für die Radikale H, OH, NO, Cl oder Br. X ist der *Katalysator*, der durch obigen Prozess nicht verbraucht wird. Der Nettoeffekt der Reaktionsfolge (2.8)–(2.9) ist die Umwandlung zweier ungerader Sauerstoffspezies, O und O₃, in geraden Sauerstoff O₂. Wie effizient der Zyklus für eine bestimmte Spezies X abläuft, hängt von der Konzentration von X und den Ratenkoeffizienten der Reaktionen im Zyklus ab. Für die meisten solcher Zyklen ist (2.8) sehr effizient, so dass (2.9) die ratenbestimmende Reaktion ist. Da die O-Konzentrationen gegen unten abnehmen, wird (2.9) — und damit der Ozonabbauzyklus (2.8)–(2.9) — in der unteren Stratosphäre sehr langsam.

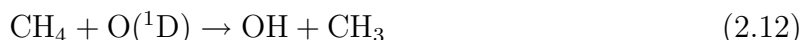
Neben dem oben vorgestellten Grundzyklus existieren für die Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- und Bromfamilien zahlreiche alternative Zyklen, von denen im folgenden die wichtigsten aufgeführt sind. Die Analyse der verschiedenen Ozonabbauzyklen ist ein Bestandteil der Modellauswertungen, weshalb die einzelnen Abbauprozesse hier ziemlich detailliert dargestellt werden. Einzelne später benötigte Reaktionskoeffizienten sind mit einer Reaktionsnummer versehen. Die Bezeichnungen dafür wurden von *Brasseur and Solomon* (2005) übernommen.

2.3.1 Die ungerade Wasserstoff-Familie und die HO_x-Zyklen

Die *Familie des ungeraden (reaktiven) Wasserstoffs* ist definiert als

$$[HO_x] = [H] + [OH] + [HO_2]. \quad (2.10)$$

Die Quellgase für HO_x sind Wasserdampf (H₂O), Methan (CH₄) und molekularer Wasserstoff (H₂). Ein kleiner Teil des in Reaktion (2.4) gebildeten angeregten Sauerstoffs oxidiert mit H₂O, CH₄ oder H₂, wodurch OH gebildet wird:

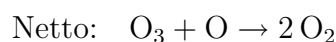


In der unteren Stratosphäre läuft die zyklische Ozonzerstörung durch HO_x-Radikale in der folgenden Form ab:

HO_x-Zyklus 1:

Im Gegensatz zum oben vorgestellten Grundzyklus (2.8)–(2.9) benötigt der HO_x-Zyklus 1 keinen atomaren Sauerstoff, was ihn in der unteren Stratosphäre wichtig macht. Diese Art von Zyklus, bei der die oxidierte Verbindung XO (hier: XO = HO₂) nicht mit O, sondern mit O₃ reagiert, existiert nur für die Radikalgruppe HO_x, da XO der anderen Radikalgruppen nicht genügend schnell mit Ozon reagiert. Der HO_x-Zyklus 1 ist der wichtigste Ozonabbauprozess in der untersten Stratosphäre (*Zellner*, 1999).

Oberhalb von etwa 30 km, wo die O-Konzentrationen höher sind, wird die Reaktion von HO₂ mit O schneller als HO₂ mit O₃. Zwischen 30 und 40 km läuft die Ozonzerstörung durch die HO_x-Radikalgruppe daher hauptsächlich wie im Grundzyklus (2.8)–(2.9) ab (mit X = OH):

HO_x-Zyklus 2:

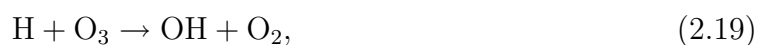
Oberhalb von rund 40 km, wo die O-Konzentrationen weiter zunehmen, reagiert OH rascher mit O als mit O₃:



Das so gebildete H-Radikal reagiert meist mit O₂,

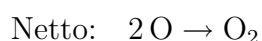


wodurch ein HO₂-Radikal entsteht, welches über (2.16) zu einem OH weiterreagiert. Statt mit O₂ kann ein H-Radikal auch mit Ozon direkt zu OH reagieren,

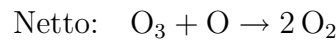


was dem Grundzyklus (2.8)–(2.9) mit X = H entspricht.

Aus den eben beschriebenen Reaktionen ergeben sich die folgenden beiden HO_x-Zyklen, welche oberhalb von 40 km von Bedeutung sind:

HO_x-Zyklus 3 (*Nicolet*, 1970):

HO_x-Zyklus 4:



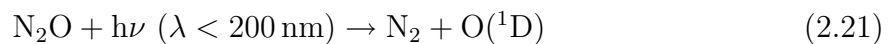
Dabei ist der HO_x-Zyklus 3 der effizientere der beiden Zyklen (vgl. Abschnitt 4.2.7).

2.3.2 Die Familie des reaktiven Stickstoffs und die NO_x-Zyklen

Die *Familie des reaktiven Stickstoffs* ist definiert als

$$[\text{NO}_x] = [\text{N}] + [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + [\text{NO}_3] + 2[\text{N}_2\text{O}_5] + [\text{HNO}_4]. \quad (2.20)$$

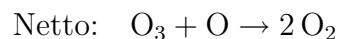
Quellgas für die NO_x-Familie ist Lachgas (N₂O), das etwa zu 70 % natürlichen (Organismen) und zu 30 % anthropogenen (Düngen, Industrie) Ursprungs ist. In der Troposphäre ist N₂O inert. In der Stratosphäre wird N₂O durch Photolyse oder Reaktion mit angeregtem Sauerstoff abgebaut:



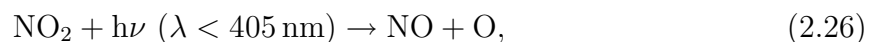
N₂O wird zu 90 % durch (2.21), zu 4.2 % durch (2.22) und zu 5.8 % durch (2.23) abgebaut, jedoch führt nur (2.23) zur Produktion von NO_x. Eine untergeordnete Rolle als NO_x-Quellen spielen galaktische kosmische Strahlung, solare Protonenereignisse sowie Flugzeugemissionen.

Der wichtigste Ozon abbauende NO_x-Zyklus läuft nach dem Muster von (2.8)–(2.9) (für X=NO) ab:

NO_x-Zyklus 1 (*Crutzen*, 1970):



Dieser Zyklus ist am effizientesten auf einer Höhe von 35–45 km. Weiter oben wird der Zyklus langsamer, da die Ozonkonzentrationen abnehmen. In der unteren Stratosphäre läuft Reaktion (2.25) wegen den geringeren O-Konzentrationen immer langsamer ab. Statt mit atomarem Sauerstoff zu reagieren (2.25), photolysiert dort ein immer grösserer Anteil der NO₂-Radikale,



wodurch NO₂ ebenfalls in NO zurückgeführt wird. Auch Reaktionen (2.24) und (2.26) bilden einen Zyklus, doch ist der Nettoeffekt bezüglich O_x-Abbau null:

NO_x-Null-Zyklus:

Netto: Null

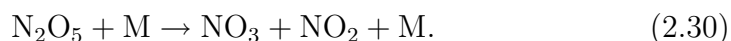
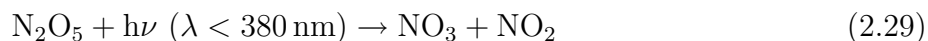
Statt mit O (Reaktion (2.25)) oder über Photolyse (2.26) kann NO₂ auch mit Ozon reagieren, wodurch NO₃ gebildet wird:



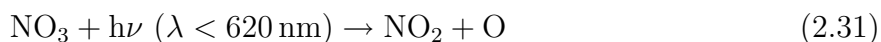
NO₃ kann mit NO₂ zu N₂O₅ weiterreagieren,



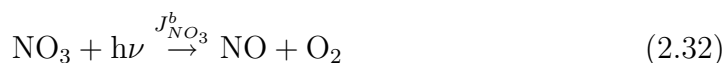
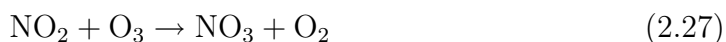
welches photolytisch oder über thermischen Zerfall wieder zu NO₃ und NO₂ rückgebildet wird:



N₂O₅ und NO₃ bilden das *Nachtreservoir* der NO_x-Familie. Bei Tag bildet sich kaum N₂O₅, da NO₃ rasch photolytisch abgebaut wird:



Der Kanal (2.32) wird zu etwa 10 % durchlaufen (*Orlando et al.*, 1993) und führt zu einer Rückbildung von NO. Die Reaktionsfolgen (2.24)+(2.27)+(2.32) oder (2.24)+(2.27)+(2.28)+(2.29)/(2.30)+(2.32) bilden damit einen weiteren NO_x-Zyklus:

NO_x-Zyklus 2:

Netto: 2 O₃ + hν → 3 O₂

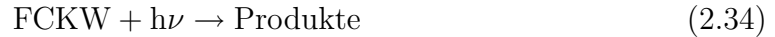
Der NO_x-Zyklus 2 benötigt keine O-Radikale und ist damit in der unteren Stratosphäre von Bedeutung.

2.3.3 Die Familie des reaktiven Chlors und die ClO_x-Zyklen

Die *Familie des reaktiven Chlors* ist definiert als

$$[\text{ClO}_x] = [\text{Cl}] + [\text{ClO}] + [\text{HOCl}] + 2[\text{Cl}_2] + 2[\text{Cl}_2\text{O}_2] + [\text{BrCl}]. \quad (2.33)$$

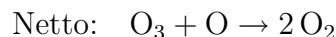
Stratosphärisches Chlor ist zum Grossteil anthropogenen Ursprungs (Mitte 1990: 75–85%). Die ab etwa 1965 verbreiteten als Treibgase in Spraydosen und als Kühlmittel verwendeten FCKW-Verbindungen (FCKW: Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe) sind sehr stabil, sind nicht wasserlöslich und werden erst in der Stratosphäre über Photolyse, $O(^1D)$ - oder OH-Reaktionen abgebaut:



FCKWs sind sehr langlebig: Die am meisten verbreiteten FCKWs CFC-12 (CF_2Cl_2) und CFC-11 (CFCl_3) haben Lebensdauern von 102 und 50 Jahren. Als man Mitte der achtziger Jahre mit der Entdeckung des Ozonlochs (Abschnitt 2.4) das grosse Ozonzerstörungspotenzial des stratosphärischen Chlors erkannte, wurden die FCKW-Emissionen aufgrund verschiedener internationaler Abkommen (Montreal 1987, London 1990, Kopenhagen 1992, Montreal 1997 und Peking 1999) drastisch reduziert. Statt FCKWs wurden ab Anfang der neunziger Jahre vermehrt sogenannte H-FCKWs (H-FCKW: Hydro-Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe) und H-FKWs (H-FKW: Hydro-Fluor-Kohlenwasserstoffe) verwendet, die schon in der Troposphäre durch Reaktion mit OH abgebaut werden und nur noch teilweise in die Stratosphäre gelangen. H-FKWs enthalten kein Chlor mehr. Neben den FCKWs existiert als einziges natürliches Quellgas Methylchlorid (CH_3Cl), welches ozeanischen und terrestrischen Ursprungs ist. Wie die H-FCKWs wird Methylchlorid zu einem Teil schon in der Troposphäre abgebaut und ist viel kurzlebiger (Lebensdauer: 1.5 Jahre) als die FCKWs.

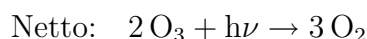
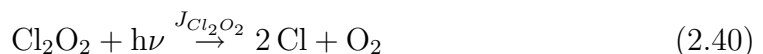
Besonders in der oberen Stratosphäre ist der auf (2.8)–(2.9) basierende Zyklus sehr effizient:

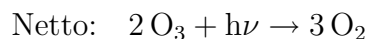
ClO_x-Zyklus 1 (*Stolarski and Cicerone, 1974; Molina and Rowland, 1974*):



In der Region der polaren stratosphärischen Wolken, wo die ClO-Konzentrationen wegen heterogener Reaktionen sehr hoch und die O-Konzentrationen wegen des Polarwinters sehr gering sind (Abschnitt 2.4), reagiert ClO statt mit O (Reaktion (2.38)) mit sich selber, wodurch entweder das Dimer-Molekül Cl_2O_2 oder (zu einem kleineren Teil) Cl_2 gebildet wird. Bei Tag photolysieren Cl_2O_2 und Cl_2 , und es laufen die folgenden beiden Zyklen ab:

ClO_x-Zyklus 2 (*Molina and Molina, 1987*):



ClO_x-Zyklus 3:

Der ClO_x-Zyklus 2 ist hauptverantwortlich für das polare Ozonloch und wird auch als *Ozonloch-* oder *Dimerzyklus* bezeichnet.

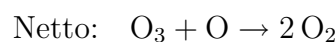
2.3.4 Die ungerade Brom-Familie und die Br_y-Zyklen

Wie das stratosphärische Chlor ist auch das stratosphärische Brom vorwiegend anthropogenen Ursprungs. Zwar wird Brom grösstenteils als Methylbromid (CH₃Br) freigesetzt, welches ozeanischen Ursprungs ist, doch wird CH₃Br zu einem grossen Teil bereits in der Troposphäre abgebaut. Die Lebensdauer von Methylbromid beträgt lediglich einige Tage. In die Stratosphäre gelangen daher vor allem die ausschliesslich anthropogenen Halone. Am weitesten verbreitet ist Halon-1301 (CBrF₃), das bis Anfang der neunziger Jahre in Feuerlöschgeräten verwendet wurde. Die Bromkonzentrationen in der Stratosphäre sind zwar etwa 200 mal geringer als die Chlorkonzentrationen, doch ist die katalytische Ozonzerstörung durch ein Bromradikal rund 60 mal effizienter als durch ein Chlorradikal (z. B. *Schauffler et al.* (1993); *Wamsley et al.* (1998)). Im London-Protokoll 1990 wurden neben den FCKWs auch die Halone verboten.

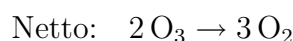
Die *Familie des ungeraden Broms* ist definiert als

$$[\text{Br}_y] = [\text{Br}] + [\text{BrO}] + [\text{HBr}] + [\text{HOBr}] + [\text{BrONO}_2] + [\text{BrCl}]. \quad (2.43)$$

In der oberen Stratosphäre läuft vor allem der Zyklus

Br_y-Zyklus 1:

ab, während im Polarwirbel BrO eher mit sich selber reagiert:

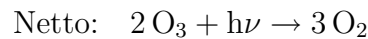
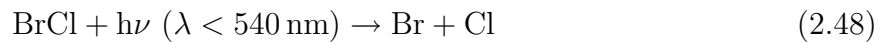
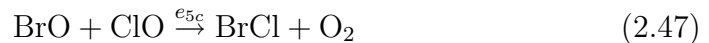
Br_y-Zyklus 2:

Weit wichtiger als die Reaktion von BrO mit sich selber ist jedoch die Reaktion von BrO mit ClO. Dies führt zu einer Kopplung der ClO_x- und der Br_y-Familie. Die Kopplung der verschiedenen Familien hat einen grossen Einfluss auf die Ozonzerstörungszyklen und wird im folgenden Abschnitt besprochen.

2.3.5 Die Kopplung der katalytischen Zyklen und die Bildung von Reservoirgasen

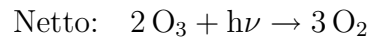
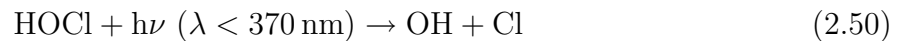
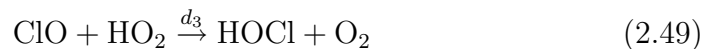
Reaktionen, bei denen Mitglieder aus zwei verschiedenen Familien miteinander reagieren, führen zu Kopplungen der Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- und Bromfamilien. Durch Kopplungen können neue effiziente Zyklen entstehen. Wie erwähnt, ist die Ozonzerstörung durch Brom am effizientesten in Kombination mit Chlor:

Br_y/ClO_x-Zyklus (McElroy et al., 1986):

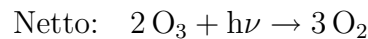
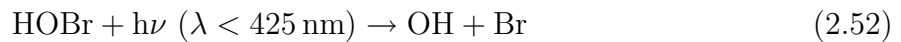
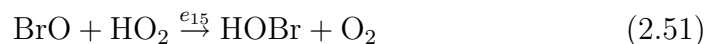


In der unteren Stratosphäre sind zudem die folgenden ClO_x/HO_x- und Br_y/HO_x-Zyklen wichtig, die wie der Br_y/ClO_x-Zyklus ohne atomaren Sauerstoff ablaufen:

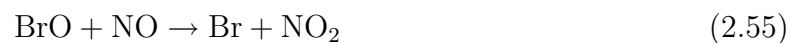
ClO_x/HO_x-Zyklus:



Br_y/HO_x-Zyklus:



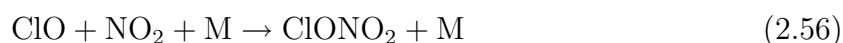
Durch die folgenden Reaktionen sind die HO_x-, ClO_x- und Br_y-Familien an die NO_x-Familie gekoppelt:



(2.54) und (2.55) sind in der unteren Stratosphäre die wichtigsten Reaktionen für den Abbau von ClO und BrO. Reaktion (2.53) ist vor allem in der Nähe der Tropopause wichtig, wo die NO-Konzentrationen gross sind. Sie spielt auch eine wichtige Rolle

beim Methanabbau (Abschnitt 2.3.6). Je nachdem, auf welchem Pfad NO_2 weiterreagiert (Abschnitt 2.3.2), entstehen verschiedene Typen von HO_x/NO_x -, ClO_x/NO_x - und Br_y/NO_x -Zyklen. In der unteren Stratosphäre wird NO_2 primär photolytisch abgebaut (Reaktion (2.26)). Die Reaktionsfolge (2.14)+(2.53)+(2.26) bildet dann einen HO_x/NO_x -Nullzyklus, (2.37)+(2.54)+(2.26) einen ClO_x/NO_x -Nullzyklus und (2.44)+(2.55)+(2.26) einen Br_y/NO_x -Nullzyklus.

Die Kopplung zweier Familien führt nicht nur zu neuen Ozonabbauzyklen oder Nullzyklen, sondern auch zur Bildung von sogenannten *Reservoirgasen*. Reservoirgase sind ziemlich inerte und damit relativ langlebige Verbindungen. Werden Mitglieder der ungeraden Wasserstoff-, Stickstoff- oder Chlorfamilien in Reservoirgase überführt, sind sie vom Ozonzerstörungsprozess ausgeschlossen, sie sind deaktiviert. Die Reservoirgase der HO_x -, NO_x oder ClO_x -Familien sind Chlorwasserstoff (HCl), Salpetersäure (HNO_3) und Chlornitrat (ClONO_2). Sie werden wie folgt gebildet:



Neben (2.59) kann HNO_3 auch *heterogen* aus N_2O_5 gebildet werden: Diese Reaktion läuft auf Aerosolpartikeln ab und führt besonders nach Vulkanausbrüchen zu einer verstärkten Deaktivierung von NO_x (Reaktion (2.83), Abschnitt 2.4). Die wichtigste Reaktion zur Bildung von HCl ist Reaktion (2.57). Neben (2.57) und (2.58) kann HCl auch durch Reaktionen von Cl mit H_2 , HO_2 , H_2O_2 oder CH_2O gebildet werden.

Reservoirgase können wieder photolysieren oder mit OH reagieren, wodurch die deaktivierten Substanzen in die HO_x -, NO_x - und ClO_x -Familien zurückgeführt werden und wieder an den Ozonabbauzyklen teilnehmen können. Die wichtigsten Reaktionen zur Aktivierung von Reservoirgasen sind:



Sehr wichtig im Polarwirbel ist die Aktivierung von ClONO_2 und HCl durch heterogene Reaktionen auf polaren stratosphärischen Wolkenpartikeln (Reaktionen (2.77)–(2.83), Abschnitt 2.4).

Neben den reaktiven ClO_x - und NO_x -Familien ist es üblich, die *Familie des ungeraden Chlors* (*anorganisches Chlor*) und die *Familie des ungeraden Stickstoffs* zu definieren, bei denen die Reservoirgase mitgezählt werden:

$$[\text{Cl}_y] = [\text{ClO}_x] + [\text{HCl}] + [\text{ClONO}_2] \quad (2.65)$$

$$[\text{NO}_y] = [\text{NO}_x] + [\text{HNO}_3] + [\text{ClONO}_2] + [\text{BrONO}_2] + [\text{NAT}] + [\text{STS}] \quad (2.66)$$

$[\text{NAT}] + [\text{STS}]$ ist der Anteil des in polaren stratosphärischen Wolken gebundenen Stickstoffs (Abschnitt 2.4). Daneben werden auch die *Familie des gesamten organischen und*

anorganischen Chlors sowie die *Familie des gesamten organischen und anorganischen Broms* definiert,

$$[\text{CCl}_y] = [\text{Cl}_y] + [\text{ODSCl}] \quad (2.67)$$

$$[\text{CBr}_y] = [\text{Br}_y] + [\text{ODSBr}], \quad (2.68)$$

welche die gesamten stratosphärischen Halogene umfassen. ODSCl und ODSBr bezeichnen die Familien der chlor- bzw. bromhaltigen Ozon zerstörenden Substanzen (engl. ozone destroying substances, ODS).

Wie gross in den Cl_y - und NO_y -Familien die Anteile der Reservoirgase sind, hängt von den Ratenkoeffizienten der Reaktionen ab, durch welche Reservoirgase gebildet und zerstört werden. Allgemein sind die Anteile der Reservoirgase in der unteren Stratosphäre höher als in der oberen, da die für (2.60), (2.61) und (2.63) benötigte kurzweilige UV-Strahlung und die OH-Konzentrationen gegen unten abnehmen. In weiten Teilen der Stratosphäre sind rund 99% des gesamten ungeraden Chlors Cl_y in Form der Reservoirgase HCl und ClONO_2 gespeichert. Der Anteil der Salpetersäure am gesamten ungeraden Stickstoff NO_y kann in mittleren und hohen Breiten vom Herbst bis zum Frühling bis zu 90% ausmachen (*Chartrand et al.*, 1999; *Gao et al.*, 1997).

Da die Rückbildung der Reservoirgase in Radikale nur im sonnenbeschienenen Teil der Atmosphäre abläuft, wächst tagsüber die Konzentration der Radikale auf Kosten der Reservoirsubstanzen, während nachts, insbesondere in der Polarnacht, das Umgekehrte der Fall ist.

Die Umwandlung in Reservoirgase ist im allgemeinen nur eine temporäre Deaktivierung von reaktiven HO_x -, NO_x - und ClO_x -Spezies. In der Troposphäre können HCl und HNO_3 durch Ausregnen dauerhaft vom System entfernt werden. In der Stratosphäre existieren zudem verschiedene "kannibalistische" Reaktionen, durch welche HO_x in H_2O und NO_x in N_2 zurückgebildet wird.

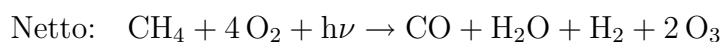
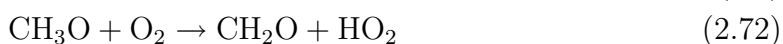
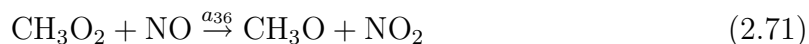
Für die ungerade Bromfamilie existieren analog zu ClONO_2 und HCl die Verbindungen BrONO_2 (Bromnitrat) und HBr (Bromwasserstoff). Doch sind diese Verbindungen so kurzlebig, dass sie normalerweise nicht zu den Reservoirgasen gezählt werden und daher die Familie des reaktiven Broms mit Br_y gleichgesetzt werden kann. Dies ist der Hauptgrund, wieso die Ozonzerstörung durch Brom besonders effizient ist.

2.3.6 Ozonbildung bei Methanoxidation

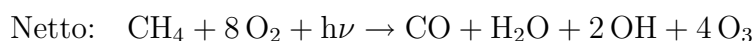
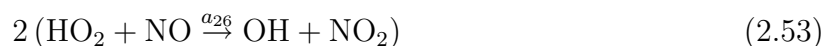
Ausser über Photolyse von molekularem Sauerstoff (Reaktion (2.1)) kann O_x auch über die Oxidation von Methan (oder weiterer reaktiver organischer Gase, ROG) gebildet werden. Dieser Ozonbildungsprozess ist insbesondere in der Troposphäre wichtig, wo hohe ROG-Konzentrationen vorhanden sind und (2.1) wegen fehlender kurzweiliger UV-Strahlung nicht ablaufen kann. Ozonproduktion durch Methanoxidation ist aber auch in der unteren Stratosphäre von Bedeutung.

Methan (CH_4) stammt sowohl aus natürlichen (Feuchtgebiete, Ozeane) wie anthropogenen (Landwirtschaft, Kohle, Erdgas, Mülldeponien) Quellen. Rund 60% der Methanemissionen sind anthropogen. Methan, das sich in den letzten 200 Jahren verdoppelt hat, ist nach CO_2 das zweitwichtigste Treibhausgas. In der Troposphäre und in der unteren

Stratosphäre wird Methan vor allem durch Oxidation mit OH abgebaut (*Crutzen, 1974*):



Für die Photolyse von Formaldehyd (CH_2O) existiert ein zweiter Kanal. Dies führt alternativ zu (2.73) zur folgenden Reaktionskette:

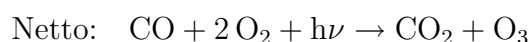
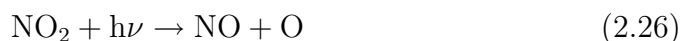
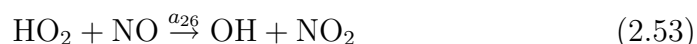


Beim Methanabbauprozess führt (2.26)+(2.2) zur Ozonbildung, weil in obiger Reaktionsfolge NO in NO_2 umgewandelt wird, ohne dabei Ozon abzubauen: Reaktion (2.24), die zusammen mit (2.26)+(2.2) zu einem Nullzyklus führen würde (NO_x -Nullzyklus in Abschnitt 2.3.2), ist in der Reaktionskette entweder durch (2.71) oder durch (2.53) ersetzt. Zudem erfolgt die Umwandlung von OH zu HO_2 ebenfalls ohne Ozonabbau, wodurch andernfalls wieder ein Nullzyklus resultieren würde (HO_x/NO_x -Nullzyklus in Abschnitt 2.3.5).

Neben Ozon werden beim Methanabbau Kohlenmonoxid (CO), Wasserdampf und H_2 oder OH produziert. Die Zunahme des Wasserdampfs mit der Höhe in der Stratosphäre ist eine Folge des Methanabbaus. Näherungsweise ist die Summe $[\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2]$ über die ganze Stratosphäre konstant (HO_x kann zu H_2O zurückgebildet werden und macht nur einen kleinen Teil der Wasserstofffamilie aus).

Beim Abbau durch CO, das auch bei Verbrennungsprozessen gebildet wird, entsteht

neben Kohlendioxid wieder Ozon:



Für die Ozonproduktion durch Methan- und Kohlenmonoxidoxidation ist Voraussetzung, dass HO_2 mit NO reagiert (Reaktion (2.53)). Ist der NO -Gehalt der Luft niedrig (z. B. während der Polarnacht), reagiert HO_2 stattdessen hauptsächlich mit O_3 (Reaktion (2.15)) oder mit ClO (Reaktion (2.49)), was statt zu einer Ozonproduktion zu einem Ozonabbau führt (HO_x -Zyklus 1, Abschnitt 2.3.1, oder ClO_x/HO_x -Zyklus, Abschnitt 2.3.5).

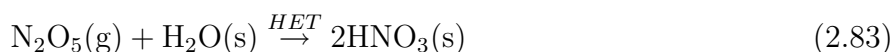
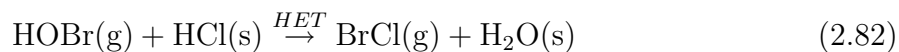
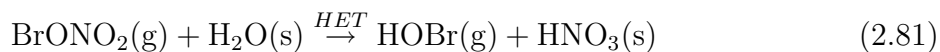
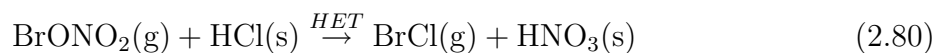
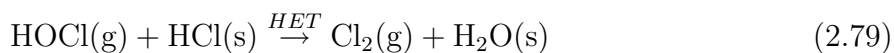
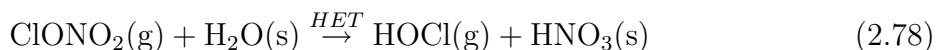
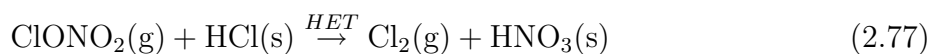
2.4 Heterogene Chemie

Heterogenen Reaktionen laufen an der Oberfläche oder im Innern winziger Partikel ab. Lange wurde diese Klasse von Reaktionen weitgehend vernachlässigt und polare stratosphärische Wolken, welche in der heterogenen Polarchemie die Schlüsselrolle spielen, als meteorologische Kuriosität betrachtet.

Dies änderte sich mit der Entdeckung des Ozonlochs Mitte der achtziger Jahre. 1985 bemerkten *Farman et al.* (1985) in ihren Messungen von 1980–1984 über Halley in der Antarktis eine massive Abnahme des Gesamt Ozons in den Frühlingsmonaten verglichen mit den Werten von 1957–1973. Über den argentinischen Inseln fanden sie eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Entwicklung und vermuteten einen Zusammenhang mit dem erhöhten stratosphärischen Chlorgehalt aufgrund angestiegener anthropogener FCKW-Emissionen. Bis jetzt war man davon ausgegangen, dass der erhöhte Chlorgehalt in den nächsten Jahrzehnten nur einen kleinen Effekt auf das Ozon in der oberen Stratosphäre der äquatorialen und mittleren Breiten haben würde. Unerwartet war auch die Höhe der maximalen Ozonzerstörung: Messungen zeigten, dass die maximale Ozonzerstörung in der Gegend des Ozonlochs zwischen 15 und 20 km am ausgeprägtesten war. Mit dem klassischen ClO_x -Zyklus der Gasphasenchemie (ClO_x -Zyklus 1, Abschnitt 2.3.3) konnte man dies nicht erklären, da dieser wegen der benötigten Sauerstoffradikale erst für Höhen über 30 km effizient ist. *Solomon et al.* (1986) erkannten, dass schnelle heterogene Reaktionen auf polaren Stratosphärenwolken (engl. polar stratospheric clouds, PSCs) die entscheidende Rolle bei der antarktischen Ozonzerstörung spielen müssen. Tatsächlich werden die in den Frühlingsmonaten in den polaren Breiten der unteren Stratosphäre beobachteten Ozonverluste durch heterogene Aktivierung von Reservoirkomponenten wie HCl und ClONO_2 auf polaren Stratosphärenwolken initiiert. Bei Sonnenaufgang entstehen durch Photolyse Chlorradikale, die über verschiedene katalytische Zyklen reagieren und so Ozon zerstören.

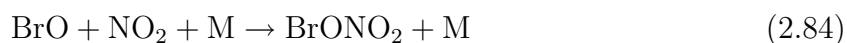
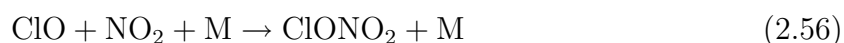
Heute wissen wir, dass heterogene Reaktionen neben einigen Radikal-Reaktionen zu den schnellsten in der Stratosphäre gehören. Die wichtigsten heterogenen Reaktionen sind im folgenden aufgeführt, wobei die Abkürzungen (g) die Gasphase und (s) die flüssige oder

feste Phase bezeichnen:



Die Reaktionen (2.77)–(2.82) konvertieren die relativ inerten Reservoirgase ClONO_2 und HCl (Abschnitt 2.3.5) sowie BrONO_2 in die labileren Verbindungen Cl_2 , HOCl , HOBr und BrCl . Diese Verbindungen werden durch Photolyse leicht in Halogen-Radikale umgewandelt (Reaktionen (2.42), (2.48), (2.50) und (2.52)), die über verschiedene katalytische Zyklen Ozon zerstören. Am wichtigsten sind dabei der ClO_x -Zyklus 2 (Abschnitt 2.3.3), der Br_y/ClO_x -Zyklus und der ClO_x/HO_x -Zyklus (Abschnitt 2.3.5), welche alle keinen atomaren Sauerstoff benötigen. Eine Studie von *Anderson et al.* (1989a) zeigt, dass der ClO_x -Zyklus 2 75 %, der Br_y/ClO_x -Zyklus 20 % und der ClO_x/HO_x -Zyklus 4 % zur Ozonzerstörung der Antarktis beiträgt.

Durch die Reaktionen (2.77), (2.78), (2.80), (2.81) und (2.83) werden zudem Stickoxide in relativ inerte Salpetersäure (HNO_3) überführt, wodurch die Menge der aktiven Stickoxide (NO_x) reduziert wird. Solange die Salpetersäure im Partikel gelöst ist, kann $\text{HNO}_3(\text{s})$ kaum photolysieren. Dieser Prozess wird *Denoxifizierung* genannt und ist *reversibel*, da $\text{HNO}_3(\text{s})$ durch Auflösung der Partikel wieder in die Gasphase gelangt und wieder zu NO_x photolysieren kann. Sind die PSCs jedoch durch Aufnahme von Wasser und Salpetersäure sowie durch Koagulation genügend angewachsen, sedimentieren sie und entfernen so die in ihnen enthaltenen Stickoxide *irreversibel* aus einer bestimmten Höhengschicht. Dieser Prozess wird *Denitrifizierung* genannt. Denoxifizierung und Denitrifizierung sind Voraussetzung für eine effiziente Halogen induzierte Ozonzerstörung, da Stickoxide über die Reaktionen



die katalytischen ClO_x - und Br_y -Zyklen zum Abbruch bringen können. Über der Antarktis kann es dadurch zur völligen Dominanz der ClO_x - und Br_y -Zyklen kommen, d. h. die Deaktivierung wird aufgrund des fehlenden NO_2 völlig ausgeschaltet.

Heterogene Reaktionen laufen auf polaren Stratosphärenwolken ab und sind von fundamentaler Bedeutung für die Ozonzerstörung im Polarwirbel. Einzelne heterogenen Reaktionen, insbesondere die N_2O_5 -Hydrolyse (2.83), laufen aber auch in/auf den Schwefelsäuretröpfchen der stratosphärischen Aerosolschicht ab, welche die Erde zwischen der Tropopause und etwa 30 km umgibt. Im folgenden Abschnitt werden stratosphärische Aerosole und PSCs genauer beschrieben.

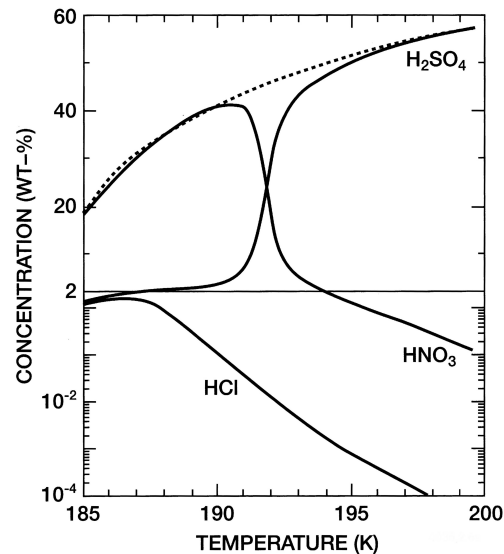


Abbildung 2.5: Massenanteile von H_2SO_4 , HNO_3 und HCl in einem flüssigen Aerosoltröpfchen als Funktion der Temperatur. Unterhalb von 2 wt-% wird eine logarithmische Skala verwendet. Aus Carslaw et al. (1994).

2.4.1 Stratosphärische Aerosole und polare Stratosphärenwolken

An der Erdoberfläche wird durch natürliche (Ozeane, Vulkane) und anthropogene Quellen (Industrie, Verkehr) Schwefel emittiert. Im Gegensatz zu Schwefelkomponenten wie H_2S (Schwefelwasserstoff), $(CH_3)_2S$ (Dimethylsulfid) oder SO_2 (Schwefeldioxid) ist COS (Carbonylsulfid) sehr stabil und wird erst in der Stratosphäre abgebaut. COS stammt aus Ozeanen, Vulkanen und anthropogenen Quellen. In der Stratosphäre wird COS photolytisiert und schliesslich in H_2SO_4 (Schwefelsäure) umgewandelt. Unterhalb von etwa 30 km nukleiert die Schwefelsäure zu *Sulfat-Aerosoltröpfchen* (engl. *stratospheric sulfate aerosols, SSA*). Neben H_2SO_4 enthalten SSA vor allem Wasser. Der Anteil der H_2SO_4 -Konzentration im Aerosol beträgt typischerweise 80 Gewichtsprozent bei 240 K. Aufgrund der H_2O -Aufnahme durch die Aerosole nimmt der H_2SO_4 -Anteil bei sinkenden Temperaturen kontinuierlich ab und beträgt bei 195 K noch 50 %, siehe Abbildung 2.5. In und auf den SSA laufen heterogene Reaktionen ab, insbesondere die N_2O_5 -Hydrolyse (2.83). Nach grossen Vulkanausbrüchen wie El Chichón (April 1982) oder Mt. Pinatubo (Juni 1991), während denen grosse Mengen (1–20 Tg) an Schwefel in die Stratosphäre injiziert werden, steigen die Konzentrationen der Schwefelsäuretröpfchen um einen Faktor 10–100 an. Die heterogenen Reaktionen laufen dadurch entsprechend schneller ab. Die Verweilzeit vulkanischer Aerosole beträgt 2–3 Jahre.

Bei tiefen Temperaturen dienen SSA zudem als Kondensationskeime für die PSC-Bildung. Polare Stratosphärenwolken treten im Polarwinter bei tiefen Temperaturen auf. Es gibt verschiedene PSC-Typen, die sich in ihrer Partikelzusammensetzung unterscheiden. Aufgrund von Beobachtungen weiss man, dass PSCs als *Salpetersäure-Trihydrat-Kristalle* ($HNO_3 \cdot 3H_2O$, engl. *nitric acid trihydrates, NAT*), *Wassereis* (H_2O) und als *flüssige ternäre Lösungen* ($H_2SO_4/HNO_3/H_2O$, engl. *supercooled ternary solutions, STS*) vorkommen. NAT wird als PSC-Typ Ia, STS als Typ Ib und Wassereis als Typ II bezeichnet. NAT ist unterhalb von $T_{NAT} \approx 197\text{ K}$ stabil, STS unterhalb von $T_{STS} \approx 193\text{ K}$ und Wassereis unterhalb von $T_{ICE} \approx 189\text{ K}$. Die Kondensationstemperatur von NAT, T_{NAT} , ist

tosphärischen Bedingungen nicht auftritt. Ein Prozess, der von einem Partikel ausgeht, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist durch einen gestrichelten Pfeil markiert. Tröpfchen sind als Kreise, feste Partikel als Sechsecke dargestellt, wobei Wassereis blau und NAT rot markiert ist. Der linke Ast in Abbildung 2.6 zeigt, dass sich SAT nicht direkt aus SSA und sich NAT nicht direkt aus SAT bilden kann, wie es im 3-Stufen-Konzept propagiert wurde. Vielmehr bleiben die SSA bei Abkühlung auch unterhalb von T_{SAT} und T_{NAT} flüssig (mittlerer Ast, (1)). Bei ihrer Abkühlung nehmen die Aerosole zunächst H_2O , unterhalb von etwa 193 K dann in grossen Mengen HNO_3 auf (Abbildung 2.5), es bildet sich STS. Fällt die Temperatur 3 K unter T_{ICE} , gefrieren die STS-Tröpfchen zu Wassereis, die von einer dünnen flüssigen Schicht aus HNO_3 und H_2SO_4 umgeben sind (mittlerer Ast, (2) in Abbildung 2.6). Diese Schicht kann zu NAT- und SAT-Partikeln auskondensieren (3), wobei in der Atmosphäre bisher nur NAT beobachtet werden konnte. Bei steigenden Temperaturen verdampft das Eis, und NAT bleibt zurück (4). Bildet sich NAT direkt um ein Eispartikel, kann Eis dank der schützenden Schicht auch oberhalb von T_{ICE} weiterbestehen (5) (engl. *NAT-Coating*). Vermutlich werden die für die Eis- und NAT-Bildung notwendigen sehr tiefen Temperaturen vor allem erreicht, wenn Luftpakete bei der Überströmung eines Gebirges (z. B. der Antarktischen Halbinsel) adiabatisch abgekühlt werden. Möglicherweise kann NAT-Bildung auch bei Temperaturen oberhalb von T_{ICE} stattfinden (6). Die genauen Prozesse sind hier unklar. *MacKenzie et al.* (1995) und *Drdla et al.* (1994) propagierten, dass Verunreinigungen durch Spurenstoffe in stratosphärischen Aerosolen ein direktes Gefrieren von STS zu NAT begünstigen könnten.

2.4.2 Heterogene Reaktionsraten

Die Verlustrate einer atmosphärischen Spezies X (z. B. ClONO_2), die heterogen mit einer in einem Tröpfchen oder Partikel gelösten Substanz Y (z. B. HCl) reagiert, wird durch eine Reaktion pseudo-erster Ordnung ausgedrückt:

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = -k_{\text{X}}^I[\text{X}]. \quad (2.85)$$

Der Ratenkoeffizient k_{X}^I [s^{-1}] ist gegeben durch (*Cadle et al.*, 1975):

$$k_{\text{X}}^I = \frac{1}{4}\gamma\bar{v}_{\text{X}}A. \quad (2.86)$$

Dabei ist A die Partikel- oder Tröpfchenoberflächendichte, γ der sogenannte reaktive Aufnahmekoeffizient und \bar{v}_{X} die mittlere thermische Geschwindigkeit des Moleküls X, gegeben durch

$$\bar{v}_{\text{X}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\text{X}}}} \quad (2.87)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k , Temperatur T und Molekülmasse m_{X} .

Die Oberflächendichte A beträgt für SSA typischerweise $0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ in der unteren Stratosphäre und weniger als $0.2 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ oberhalb von 25 km. Nach grossen Vulkanausbrüchen sind die Werte um einen Faktor 10–100 höher. Typische Werte für Oberflächendichten für PSCs sind $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ für STS, $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ für NAT und $10\text{--}100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ für Wassereis.

Der *reaktive Aufnahmekoeffizient* γ ist der Anteil der Stösse, die zu einer Reaktion mit der im Tröpfchen oder Partikel gelösten Substanz Y und damit zu einem Verlust von

X führen. γ wird daher auch als Reaktionswahrscheinlichkeit bezeichnet. Für Reaktionen in/auf flüssigen Aerosolen (SSA, STS) zeigt γ ein völlig anderes Verhalten als für Reaktionen auf festen PSC-Partikeln (NAT, Eis).

Bei heterogenen Reaktionen in/auf *flüssigen* Aerosolen reagieren die gasförmigen Moleküle der Substanz X entweder direkt an der Oberfläche, oder sie werden gelöst, diffundieren ins Innere und reagieren dort mit Y. Der reaktive Aufnahmekoeffizient γ ist daher eine Kombination von Reaktionswahrscheinlichkeiten an der Tröpfchenoberfläche und im Tröpfcheninnern. Unter der Annahme, dass X rasch von der Oberfläche ins Innere diffundiert, gilt (*Hanson and Ravishankara, 1994*):

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha_X} + \frac{1}{\Gamma_{bulk} + \Gamma_{surf}}. \quad (2.88)$$

Dabei ist α_X der sogenannte *Massen-Akkommodationskoeffizient*, der den Anteil der Stöße angibt, die zu einer Aufnahme von X im Tröpfcheninnern führen. Im Gegensatz zum reaktiven Aufnahmekoeffizienten, der einen irreversiblen Abbau von X beschreibt, ist der durch den Massen-Akkommodationskoeffizienten beschriebene Prozess reversibel, da X ohne Reaktion mit Y vom Partikel in die Gasphase zurück gelangen kann. Oftmals ist $\alpha \simeq 1$. Γ_{bulk} und Γ_{surf} sind gegeben durch

$$\Gamma_{bulk} = \frac{4H_X^* RT \sqrt{D_X k_{bulk}^I}}{\bar{v}_X} \cdot f(r \sqrt{k_{bulk}^I / D_X}) \quad (2.89)$$

$$\Gamma_{surf} = \frac{4RT k_{surf}^I k_{ads}}{\bar{v}_X k_{des}} \quad (2.90)$$

Dabei ist r der Tröpfchenradius, \bar{v}_X die mittlere thermische Geschwindigkeit von X, H_X^* die Henry-Konstante, welche die Löslichkeit von X angibt, R die Gaskonstante, T die Temperatur, D_X die Diffusionskonstante für X in der Lösung und k_{bulk}^I und k_{surf}^I Reaktionskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von X mit Y im Tröpfcheninnern oder an der Tröpfchenoberfläche. Durch die Funktion $f(x) = \coth(x) - 1/x$ wird die Kugelgestalt der Aerosoltröpfchen berücksichtigt. k_{ads} und k_{des} sind Adsorptions- und Desorptionskoeffizienten, welche den Übergang von X aus der Gasphase an die Tröpfchenoberfläche und von der Tröpfchenoberfläche in die Gasphase beschreiben. Die Formeln (2.88)–(2.90) lassen sich relativ leicht herleiten, siehe Anhang B.

Die Bedeutung von Γ_{surf} variiert je nach Reaktion stark. Für viele heterogene Reaktionen kann Γ_{surf} vernachlässigt werden. Für Reaktion (2.77) beträgt der Anteil des Γ_{surf} -Terms weniger als 1 % für Temperaturen über 215 K, aber über 80 % unterhalb 195 K (*Hanson and Ravishankara, 1994*).

Wegen des starken Säuregehalts der stratosphärischen Aerosole kann sich HCl erst bei sehr tiefen Temperaturen lösen (Abbildung 2.5), weshalb die Reaktionen (2.77), (2.79), (2.80) und (2.82) erst unterhalb von 195–200 K an Bedeutung gewinnen. Auch (2.78) ist nur für tiefe Temperaturen von Bedeutung. Dagegen ist γ von (2.81) und (2.83) kaum temperaturabhängig. Beide Reaktionen laufen wegen ihrer hohen γ -Werte ($0.1 \leq \gamma \leq 0.9$ für (2.81) und $\gamma = 0.1$ für (2.83)) im gesamten Temperaturbereich sehr effizient ab.

Bei heterogenen Reaktionen auf *festen* Partikeln (NAT oder Eis) laufen die Reaktionen nur an der Teilchenoberfläche ab. Entsprechend wird der reaktive Aufnahmekoeffizient beschrieben durch

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha_X} + \frac{1}{\Gamma_{surf}}, \quad (2.91)$$

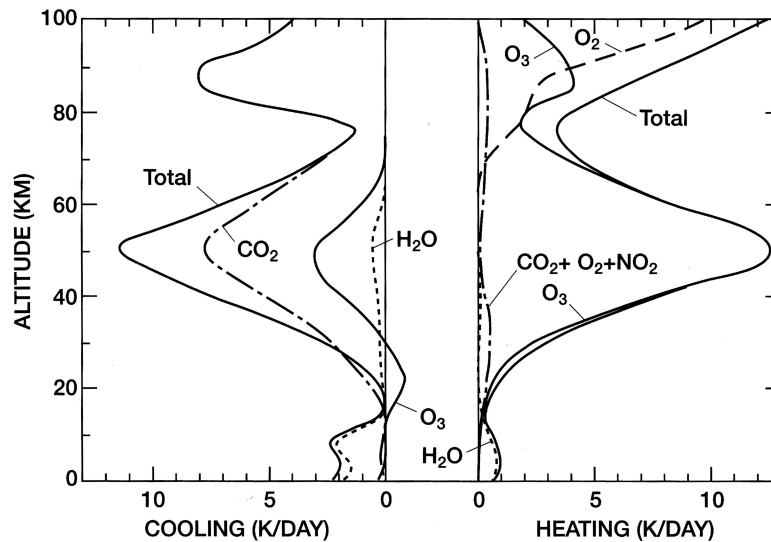


Abbildung 2.7: Mittlere Heizraten durch Absorption kurzweiliger Sonnenstrahlung durch O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 und NO_2 (rechts) und mittlere Kühlraten durch langwellige Abstrahlung durch O_3 , H_2O und CO_2 (links). Aus London (1980).

wobei Γ_{surf} durch (2.90) gegeben ist. Die Reaktionskonstante k_{surf}^I hängt vom Oberflächenanteil des Partikels ab, der mit Molekülen der Substanz Y bedeckt ist. Für die Reaktionen (2.77) und (2.78) auf NAT ist γ eine Funktion der relativen Feuchte über Eis. Für die übrigen heterogenen NAT-Reaktionen sowie alle heterogenen Reaktionen auf Eis ist der reaktive Aufnahmekoeffizient in guter Näherung konstant.

Besonders auf Eisteilchen laufen alle oben aufgelisteten heterogenen Reaktionen extrem effizient ab, die chemische Lebensdauer von $ClONO_2$ und $BrONO_2$ gegenüber heterogener Aktivierung beträgt lediglich 1 Stunde! Heterogene Reaktionen auf PSCs führen zu einer sehr raschen Halogen-Aktivierung, verbunden mit einem drastischen Ozonabbau.

2.5 Dynamik der Stratosphäre

2.5.1 Stratosphärische Temperatur- und Windverteilung

Die stratosphärische Temperatur- und Windverteilung hängt wesentlich von der Größe und Verteilung der diabatischen Heizraten ab. Abbildung 2.7 zeigt die mittleren Heiz- und Kühlraten in Abhängigkeit der Höhe. Hauptwärmequelle in der Stratosphäre ist die Absorption solarer UV-Strahlung durch Ozon (Abschnitt 2.1). Die Heizrate beträgt in der unteren Stratosphäre im Mittel 1 K/Tag und nimmt gegen oben kontinuierlich zu, bis sie an der Stratopause über dem Sommerpol mit 15 K/Tag ein Maximum erreicht. Mit einer Höhe von etwa 50 km liegt die Stratopause deutlich höher als diejenige der maximalen Ozonkonzentrationen, zum einen, weil die UV-Strahlung gegen oben zunimmt, zum andern, weil sich dünnere Luft leichter erwärmt. Das Aufheizen eines stratosphärischen Luftpakets durch Absorption von UV-Strahlung wird nahezu ausgeglichen durch den Kühlungseffekt, der sich aus der Abstrahlung langwelliger Strahlung ins All ergibt. Die Abstrahlung erfolgt primär durch CO_2 - und Ozonmoleküle, während Wasserdampf nur eine geringe Bedeutung zukommt. In der unteren und mittleren Stratosphäre hat Ozon auch im langwelligen Bereich einen wärmenden Effekt, da dort die Absorption langwelliger terrestrischer Strahlung über die Abstrahlung dominiert.

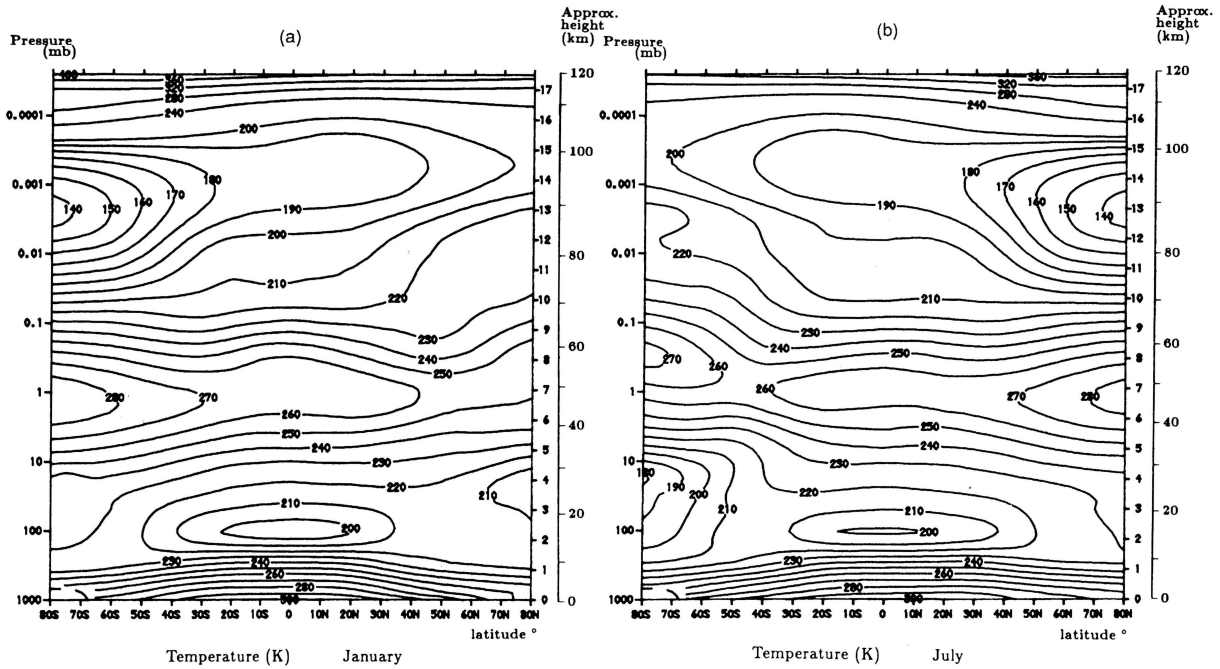


Abbildung 2.8: Beobachtete monatlich und zonal gemittelte Temperaturen (K) in Abhängigkeit von Höhe und Breite für Januar (links) und Juli (rechts). Aus Holton (1992).

Abbildung 2.8 zeigt die zonal gemittelte Temperaturverteilung vom Erdboden bis etwa 120 km. An der Tropopause findet sich ein Minimum in der vertikalen Temperaturverteilung, wobei die tiefsten Werte über den Tropen auftreten. Das Temperaturminimum an der tropischen Tropopause wird durch adiabatische Abkühlung verursacht: Troposphärische Luft steigt über den Tropen zur Tropopause auf, dehnt sich aus und wird dabei abgekühlt. Die mittlere und obere Stratosphäre befindet sich in guter Näherung im Strahlungsgleichgewicht. Dies bedeutet, dass sich dort die Temperaturverteilung als Gleichgewicht zwischen Energiegewinn durch Absorption von UV-Strahlung und Energieverlust durch Abstrahlung ergibt. Aufgrund der Zunahme der Heizraten (Abbildung 2.7) nehmen die Temperaturen in der Stratosphäre mit der Höhe zu. An der Stratopause erreichen die Temperaturen übereinstimmend mit den Heizraten ein Maximum. Die höchsten Werte treten dabei über dem Sommerpol auf, wo die Heizraten infolge des Polartags am grössten sind. In der Mesosphäre nehmen die Temperaturen aufgrund des Rückgangs der Heizraten mit der Höhe ab. An der Mesopause (ca. 90 km) finden sich die tiefsten in der Erdatmosphäre gemessenen Temperaturen, wobei die tiefsten Werte über dem Sommerpol auftreten, obwohl dort die Heizraten deutlich höher sind als über der Winterhemisphäre. Das Temperaturminimum über dem Sommerpol ist eine Folge einer durch Welle-Grundstrom-Wechselwirkungen induzierten sekundären Zirkulation, welche den Sommerpol adiabatisch abkühlt und den Winterpol adiabatisch erwärmt.

In Abbildung 2.9 sind die zonal gemittelten Zonalkomponenten des geostrophischen Winds dargestellt. Die geostrophischen Zonalwinde sind mit der Temperaturverteilung über die thermische Windgleichung verknüpft. Es gilt:

$$f \frac{\partial u_g}{\partial z} = -\frac{R}{H} \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (2.92)$$

Dabei ist u_g der geostrophische Zonalwind, T die Temperatur, f die vertikale Komponente der Erdrotation, R die Gaskonstante für trockene Luft und H eine mittlere Skalenhöhe.

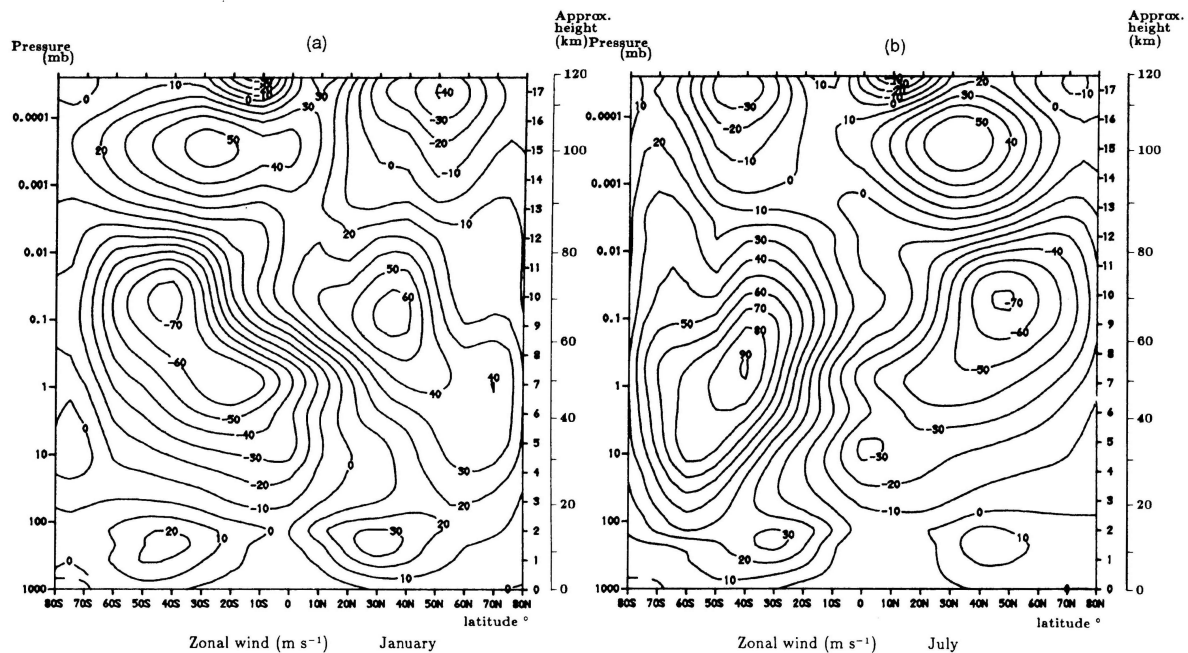


Abbildung 2.9: Zonal gemittelter geostrophischer Zonalwind (m/s) in Abhängigkeit von Höhe und Breite für Januar (links) und Juli (rechts). Die Berechnung basiert auf der Temperaturverteilung der vorhergehenden Abbildung. Aus Holton (1992).

z ist in logarithmischen Druckkoordinaten gegeben. (2.92) besagt, dass ein meridionaler Temperaturgradient mit einer vertikalen Scherung des geostrophischen Zonalwinds einhergeht. Ist das geostrophische Windfeld als untere Randbedingung bekannt (z. B. in der unteren Stratosphäre), lässt sich durch vertikale Integration von (2.92) die zonale Windverteilung herleiten.

In der unteren Stratosphäre unterhalb von 20 km sind die Zonalwinde durch die beiden troposphärischen Westwindmaxima bei 30–40 Grad, den sogenannten Strahlströmen (engl. Jetstreams), geprägt. Oberhalb von etwa 20 km bildet sich in der Sommerhemisphäre (Winterhemisphäre) aufgrund des positiven (negativen) meridionalen Temperaturgradienten ein Ostwind-Jet (Westwind-Jet) aus. Die maximalen Windgeschwindigkeiten des sommerlichen Ostwind-Jet treten in beiden Hemisphären in einer Höhe von etwa 70 km auf, die vertikale Achse der maximalen Windgeschwindigkeiten ist von unten nach oben polwärts geneigt. Die maximalen Windgeschwindigkeiten des winterlichen Westwind-Jet findet man in der Nordhemisphäre auf etwa 70 km und in der Südhemisphäre auf etwa 60 km. Die maximalen Windstärken treten in der Mesosphäre in den mittleren Breiten und in der Stratosphäre in Polnähe auf. Das polare stratosphärische Starkwindband, das durch den starken Temperaturgradienten zwischen den sonnenbeschienenen mittleren Breiten und den im Dunkeln liegenden hohen Breiten hervorgerufen wird, wird als *Polarjet* (engl. *Polar Night Jet*) bezeichnet. Der Polarjet begrenzt das in der Polarnacht in der Stratosphäre auftretende Tiefdruckgebiet, den *Polarwirbel* oder *Polaren Vortex*. Der Polarjet bildet dabei eine Barriere für den Austausch von Luftmassen zwischen dem Polaren Vortex und den mittleren Breiten (Jukes, 1994; Guenther and Dameris, 1995). Die Isolation der kalten Luftmassen innerhalb des Polarwirbels bildet die Grundvoraussetzung für die Bildung von PSCs, den darauf ablaufenden Reaktionen und damit für einen chemisch bedingten Ozonabbau im Frühling.

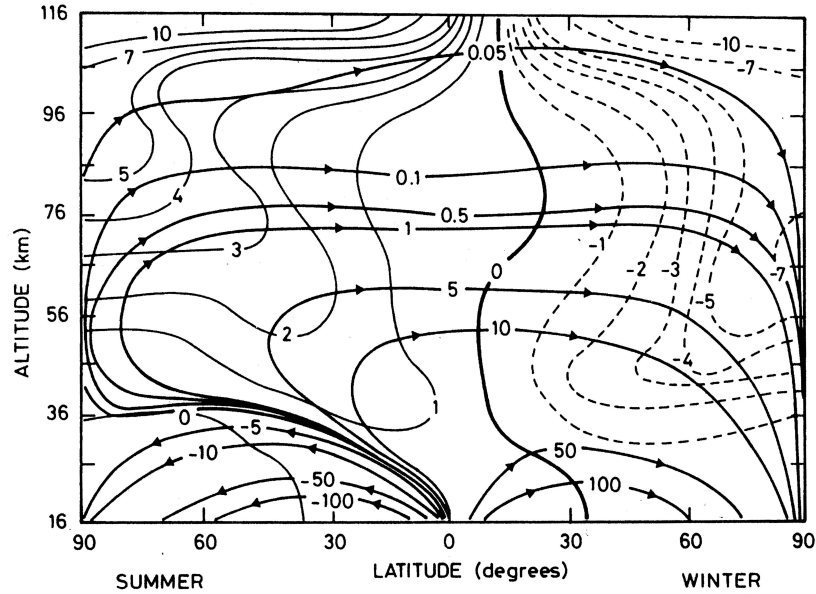


Abbildung 2.10: Massenstromfunktion der transformierten Eulerschen Meridionalzirkulation ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$). Die dünnen durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien repräsentieren den Bereich mit einer diabatischen Nettoerwärmung bzw. Nettoabkühlung (K d^{-1}). Darstellung für die Wintersonnenwende der Nordhemisphäre. Werte berechnet aus dem Modell von Garcia und Solomon (Garcia and Solomon, 1983).

2.5.2 Stratosphärische Residualzirkulation

Eine genaue Kenntnis der stratosphärischen Residualzirkulation (allgemeine grossräumige Zirkulation) ist wichtig für die Bestimmung der Verteilung langlebiger chemischer Spezies wie z. B. N_2O und CH_4 . Wie bereits erwähnt, wird auch die Verteilung von Ozon in der unteren Stratosphäre durch die grossräumige Zirkulation bestimmt.

Abbildung 2.10 zeigt eine schematische Darstellung der stratosphärischen Zirkulation. Die dicken durchgezogenen Linien stellen die Massenstromfunktion der meridionalen Residualzirkulation dar, die dünnen Linien repräsentieren die diabatischen Nettoheizraten. Die Residualzirkulation besteht aus einem aufsteigenden Ast der Sommerhemisphäre, einem anschliessenden Transport Richtung Winterpol und einem absteigenden Ast über dem Winterpol. In der unteren Stratosphäre der Sommerhemisphäre existiert zudem ein — weniger ausgeprägter — absteigender Ast, der tropische Luft in Richtung Sommerpol transportiert.

Ursache für die meridionale Zirkulation sind planetare Wellen, die in der Troposphäre bei Überströmung grosser Gebirgsketten oder durch Land-See-Kontraste in der Temperatur angeregt werden. Solche Wellen haben eine vertikale Komponente, eine Ausbreitung in vertikale Richtung ist jedoch nur bei einer West-Ostströmung möglich. In der Winterhemisphäre können die planetaren Wellen von der Troposphäre in die Stratosphäre propagieren. Es kann gezeigt werden, dass für die Ausbreitung stationärer planetarer Wellen (horizontale Phasengeschwindigkeit = 0) folgende Bedingung gilt:

$$0 < \bar{u} < \beta[(k^2 + l^2) + f_0^2/(4N^2H^2)]^{-1} \equiv U_c. \quad (2.93)$$

Dabei sind \bar{u} der zonal gemittelte Zonalwind, k und l die zonalen und meridionalen Wellenzahlen, f_0 ein Referenzwert für die mittleren Breiten des Coriolisparameters (vertikale Komponente der Erdrotation), β die Breitenvariation des Coriolisparameters, N die

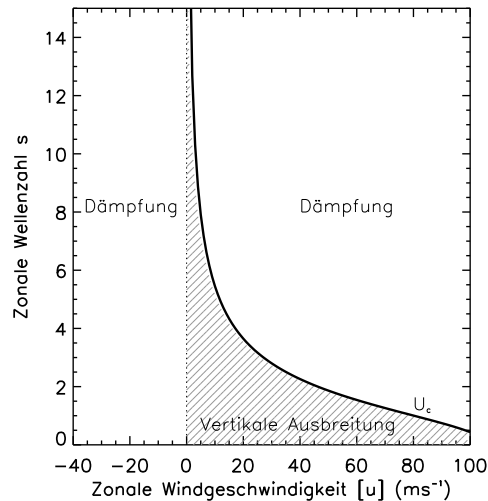


Abbildung 2.11: Kritische Rossby-Geschwindigkeit U_c bei $45^\circ N$, berechnet für einen typischen stratosphärischen Wert der Brunt-Väisälä-Frequenz ($N = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) und eine Skalenhöhe von 6.4 km . Bereiche der zonalen Windgeschwindigkeiten und der zonalen Wellenzahl s , für die stationäre planetare Wellen vertikal propagieren können, sind schraffiert dargestellt. Aus Schnadt (2001).

Brunt-Väisälä-Frequenz und H die Skalenhöhe. U_c wird *kritische Rossby-Geschwindigkeit* genannt und beschreibt die kritische Geschwindigkeit des zonalen Grundstroms, bis zu der eine vertikale Propagation der planetaren Wellen möglich ist. Aus (2.93) folgt, dass die kritische Rossby-Geschwindigkeit bei zunehmender zonalen oder meridionalen Wellenzahl abnimmt. In Abbildung 2.11 ist U_c für die mittlere Breiten für typische stratosphärische Werte für N und H dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass nur planetare Wellen mit Wellenzahlen 1 und 2 (in der Winterhemisphäre) in die mittlere oder obere Stratosphäre gelangen können. Auf der Höhe, wo der Zonalwind grösser als U_c wird, bricht die Welle, es kommt zur Dissipation. Dadurch wird auf den Zonalwind eine abbremsende Kraft ausgeübt. Diese gegen Osten gerichtete Kraft induziert wegen der Coriolisbeschleunigung eine polwärts gerichtete Windkomponente (geostrophisches Gleichgewicht). Die Dissipation der planetaren Wellen wirkt wie eine Pumpe, welche stratosphärische Luft in den mittleren Breiten der Winterhemisphäre Richtung Pol transportiert. Als Folge davon kommt es über den Tropen zu einem Aufsteigen und über dem Winterpol zu einem Absinken der Luft.

In der Nordhemisphäre sind die planetaren Wellen wegen hoher Gebirgszüge wie Rocky-Mountains und Himalaja und grösseren longitudinalen Land-Meer-Kontrasten ausgeprägter als in der Südhemisphäre. Dies führt dazu, dass der stratosphärische Polarwirbel der Nordhemisphäre im Gegensatz zu demjenigen über der Antarktis nicht zirkumpolar ausgeprägt, sondern durch eine Wellenstruktur charakterisiert ist. Der arktische Polarwirbel ist durch die höhere Wellenaktivität weniger isoliert als der antarktische, somit kommt es immer wieder zum Austausch von Luftmassen zwischen den hohen und mittleren Breiten. Zudem ist über der Arktis die Residualzirkulation stärker ausgeprägt, wodurch die Subsidenz erhöht ist. Beides führt dazu, dass die Ozonkonzentrationen im arktischen Polarwirbel höher sind als im antarktischen: Zum einen ist die mittlere Temperatur im arktischen Wirbel wegen des verstärkten Luftaustauschs höher als im antarktischen, so dass sich weniger gut PSCs bilden können, zum anderen wird durch erhöhte Subsidenz mehr ozonreiche Luft in den Polarwirbel transportiert.

2.5.3 TEM-Gleichungen und EP-Fluss

Zur Bestimmung der meridionalen Residualzirkulation ist es nützlich, die meridionalen und vertikalen Geschwindigkeiten als transformiertes Eulersches Mittel (engl. Transformed Eulerian Mean, TEM) darzustellen. Diese Darstellungsweise der grossskaligen Meridionalzirkulation wurde zuerst von *Andrews and McIntyre* (1976) eingeführt.

Jede atmosphärische Variable ψ kann als Summe des zonalen Mittels $\bar{\psi}$ und eines längenabhängigen Störungsterms ψ' dargestellt werden:

$$\psi(x, y, z; t) = \bar{\psi}(y, z; t) + \psi'(x, y, z; t). \quad (2.94)$$

ψ' , das die Abweichungen von ψ vom Zonalmittel angibt, wird im englischen Sprachgebrauch als "Eddy"-Term (wörtlich: Wirbel) bezeichnet. Werden alle Variablen der Impulsgleichung des Zonalwinds und der thermodynamischen Energiegleichung in Zonalmittel und einen längenabhängigen Störungsterm aufgespalten, erhält man nach einigen Umformungen und zonalen Mittelbildung die folgende Form der Gleichungen (gültig für quasi-geostrophische Verhältnisse und die β -Ebene-Näherung):

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - f_0 \bar{v} = -\frac{\partial(\overline{u'v'})}{\partial y} + \bar{X} \quad (2.95)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{N^2 H}{R} \bar{w} = -\frac{\partial(\overline{v'T'})}{\partial y} + \frac{\bar{J}}{c_p} \quad (2.96)$$

u , v und w bezeichnen die zonale, meridionale und vertikale Geschwindigkeitskomponente, X die zonale Komponente der Reibungskraft aufgrund kleinskaliger Störungen, J die diabatische Nettoheizrate pro Einheitsmasse, c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, R die Gaskonstante für trockene Luft, f_0 ein Referenzwert des Coriolisparameters für die mittleren Breiten, N die Brunt-Väisälä-Frequenz und H die Skalenhöhe. Die beiden dominanten Terme in Gleichung (2.96) sind der adiabatische Kühlungsterm $N^2 H R^{-1} \bar{w}$ und der Term der Eddy-Wärmeflusskonvergenz $-\partial(\overline{v'T'})/\partial y$, der durch Wellen und Wirbel hervorgerufen wird. Obwohl der Eddy-Wärmeflusskonvergenz-Term *im zonalen Mittel* etwa gleich gross ist wie der adiabatische Kühlungsterm, resultiert daraus, wie nachfolgend gezeigt wird, *kein vertikaler Nettotransport*. Ein vertikaler Nettotransport resultiert lediglich aus dem diabatischen Heizterm \bar{J}/c_p , der in (2.96) ein kleines Residuum bildet.

Die Wirkung des Eddy-Wärmeflusskonvergenz-Terms soll anhand von Abbildung 2.12 erklärt werden. Die Abbildung zeigt schematisch konservative stationäre planetare Wellen für drei verschiedene Breitengrade. Die Stromlinien der gegen Norden und Süden mäandrierenden Wellen sind als durchgezogene Linien in der Länge-Breite-Ebene dargestellt. Die horizontalen Geschwindigkeitsvektoren (dicke Pfeile) und vertikale Geschwindigkeiten (gestrichelte Pfeile) sind an einigen Stellen entlang der Stromlinien angegeben. Bei jeder Stromlinie führt eine Auslenkung Richtung Äquator (Pol) zu einer Aufwärtsbewegung (Abwärtsbewegung), da die durch die Welle ausgelenkten Luftmassen im Mittel wärmer (kälter) als die Umgebungsluft sind. Die Projektionen der Wellenbewegungen auf die Höhe-Breite-Ebene bildet eine Ellipse (dreidimensional dargestellt würde die Trajektorie entlang einer Wellenbewegung die Form einer ellipsenförmigen Korkenzieher-Schraube beschreiben). Da die Wellenaktivität in den mittleren Breiten am grössten ist, weist die mittlere der drei dargestellten Wellen die höchsten Geschwindigkeiten auf. Für alle Wellen ist der zonal gemittelte Eddy-Wärmefluss $\overline{v'T'}$ positiv, da positive Abweichungen der meridionalen Geschwindigkeit mit positiven Abweichungen der Temperatur zusammenfallen.

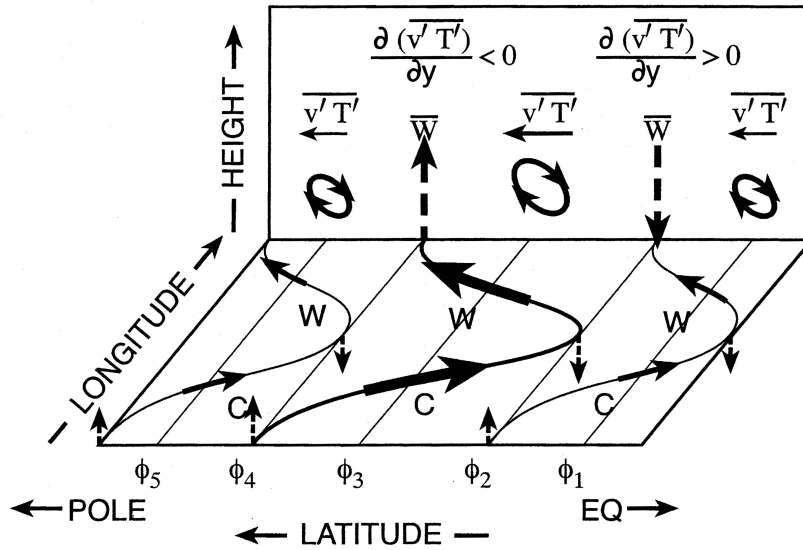


Abbildung 2.12: Schematisches Diagramm der planetaren Wellenstruktur und dem daraus resultierenden Eddy-Wärmetransport. Aus Matsuno (1980).

Da die Geschwindigkeiten für die zwischen ϕ_2 und ϕ_4 mäandrierende Welle am grössten sind, ist der zonal gemittelte Eddy-Wärmeffluss polwärts von ϕ_3 konvergent und äquatorwärts von ϕ_3 divergent. Ein *zonal gemittelter* konvergenter (divergenter) Wärmeffluss wird *im zonalen Mittel* durch eine Aufwärtsbewegung (Abwärtsbewegung) ausgeglichen, wodurch die Luft *im zonalen Mittel* adiabatisch abgekühlt (aufgeheizt) wird. Aus den in Abbildung 2.12 dargestellten Wellenbewegungen ist klar, dass durch Eddy-Wärmeffluss-Konvergenz oder -Divergenz zwar *im zonalen Mittel* vertikale Geschwindigkeiten resultieren, aber durch die Wellenbewegungen *kein vertikaler oder meridionaler Nettotransport* erfolgt.

Um den Nettotransport zu beschreiben, wird daher in Gleichung (2.96) die Eddy-Wärmefflusskonvergenz von der zonal gemittelten vertikalen Geschwindigkeit \bar{w} subtrahiert, wodurch ein kleines Residuum zurückbleibt. Die vertikale Geschwindigkeitskomponente \bar{w}^* der residualen Zirkulation ist damit gegeben durch

$$\bar{w}^* := \bar{w} + \frac{R}{H} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\overline{v'T'}}{N^2} \right). \quad (2.97)$$

Da die meridionalen und vertikalen Geschwindigkeitskomponenten der Residualzirkulation der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \bar{v}^*}{\partial y} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\rho_0 \bar{w}^*)}{\partial z} = 0 \quad (2.98)$$

genügen, ergibt sich für die meridionale Geschwindigkeitskomponente der Residualzirkulation

$$\bar{v}^* := \bar{v} - \frac{R}{H\rho_0} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho_0 \overline{v'T'}}{N^2} \right). \quad (2.99)$$

Werden \bar{v} und \bar{w} in (2.95) und (2.96) durch \bar{v}^* und \bar{w}^* substituiert, ergeben sich die

sogenannten *TEM-Gleichungen*:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - f_0 \bar{v}^* = \frac{1}{\rho_0} \operatorname{div} \mathbf{F} + \bar{X} \equiv \bar{G} \quad (2.100)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{N^2 H}{R} \bar{w}^* = \frac{\bar{J}}{c_p} \quad (2.101)$$

Dabei bezeichnet \bar{G} die totale, durch gross- und kleinskalige Störungen ausgeübte, zonale Kraft. \mathbf{F} ist der sogenannte *Eliassen-Palm-Fluss* (kurz: *EP-Fluss*). $\mathbf{F} = (F_y, F_z)$ ist ein Vektor in der meridionalen (y, z)-Ebene und hat für grossskalige, quasi-geostrophische Störungen folgende Komponenten:

$$F_y = -\rho_0 \overline{u'v'} \quad (2.102)$$

$$F_z = \frac{\rho_0 f_0 R \overline{v'T'}}{N^2 H} \quad (2.103)$$

Während der Eddy-Wärmefluss-Term $\overline{v'T'}$ isoliert betrachtet zu keinem Nettotransport führt, resultiert aus der Divergenz von Eddy-Wärmefluss und Eddy-Impulsfluss eine dem Zonalwind entgegengesetzt wirkende Kraft. Dadurch wird in Kombination mit der Coriolisbeschleunigung eine polwärts gerichtete Geschwindigkeitskomponente \bar{v}^* induziert.

Da \bar{v}^* und \bar{w}^* die Kontinuitätsgleichung (2.98) erfüllen, lässt sich eine residuale Stromfunktion $\bar{\psi}^*$ definieren. Für $\bar{\psi}^*$ gilt:

$$\frac{\partial \bar{\psi}^*}{\partial y} = \rho_0 \bar{w}^* \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial \bar{\psi}^*}{\partial z} = -\rho_0 \bar{v}^* \quad (2.105)$$

Der Massenfluss durch die residuale Zirkulation kann mit Hilfe der Massenstromfunktion $\bar{\psi}_m^*$ bestimmt werden:

$$\bar{\psi}_m^* = \frac{2\pi r}{g} \bar{\psi}^*. \quad (2.106)$$

Dabei ist r der Erdradius und g die Schwerebeschleunigung. Die Massenstromfunktion $\bar{\psi}_m^*$ ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Aus (2.100) und (2.101) ergibt sich für die Stromfunktion $\bar{\psi}^*$ folgende Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \bar{\psi}^*}{\partial y^2} + \frac{\rho_0 f_0^2}{N^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \bar{\psi}^*}{\partial z} \right) = \frac{\rho_0}{N^2} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{R \bar{J}}{c_p H} \right) + f_0 \frac{\partial \bar{G}}{\partial z} \right] \quad (2.107)$$

$\bar{\psi}^*$ — und damit die residuale Zirkulation — wird durch den diabatischen Heizterm und die EP-Fluss-Divergenz bestimmt. Man kann zeigen, dass die EP-Fluss-Divergenz ohne Wellendissipation verschwindet und sich darauf in der Stratosphäre ein vollständiges Strahlungsgleichgewicht einstellt. In diesem Fall verschwindet auch der diabatische Heizterm, und es findet keine residuale Zirkulation statt. Es ist daher allein die Dissipation der planetaren Wellen, welche die stratosphärische Zirkulation antreibt, und der diabatische Heizterm ist lediglich eine Folge davon.

2.5.4 Die quasi-zweijährige Oszillation (QBO)

Die quasi-zweijährige Oszillation (engl. Quasi-Biennial Oscillation, QBO) ist eine zyklische Umkehrung der Richtung des Zonalwinds in der tropischen Stratosphäre mit einer

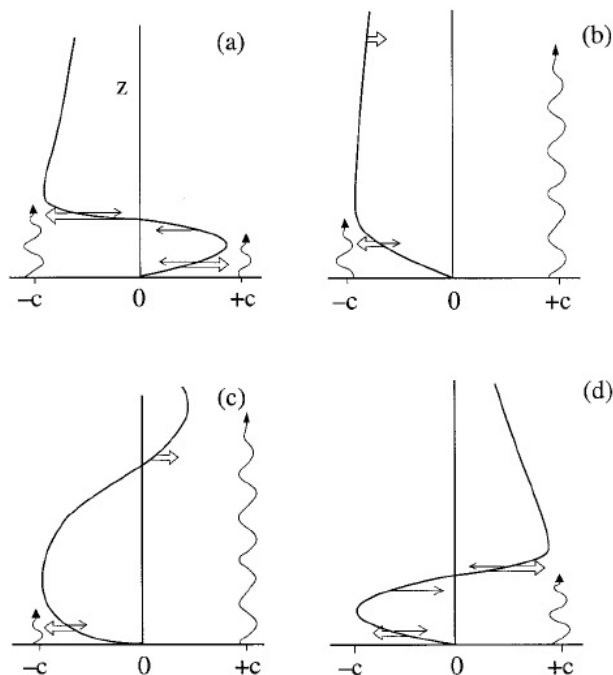


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Entwicklung des äquatorialen Zonalwinds. Dargestellt sind vier Zustände eines halben QBO-Zyklus. Die wellenförmigen Linien stellen vertikal propagierende Kelvin- und Rossby-Schwerewellen bis zum Niveau der Dissipation dar. Doppelte Pfeile zeigen die durch Dissipation induzierte Beschleunigung des Zonalwinds. Einfache Pfeile zeigen Beschleunigungen des Zonalwinds durch Dämpfung der Wellen während der Aufwärtspropagation. Details siehe Text. Aus Plumb (1984).

Periode von 22–34 Monaten (durchschnittlich 28 Monate). Die stratosphärischen äquatorialen West- und Ostwinde propagieren dabei aus einer Höhe von 3 hPa (ca. 40 km) in die untere Stratosphäre. Unterhalb von 70 hPa klingt die QBO rasch ab. Abbildung 5.10c in Abschnitt 5.4 zeigt beobachtete Zonalwinde über Singapur als Funktion von Höhe und Zeit. Im Mittel erreichen die West- und Ostwinde auf 20 hPa die grösste Stärke, wobei die Ostwinde generell kräftiger ausfallen als die Westwinde. Die zonalen Winde liegen normalerweise im Intervall von -35 m/s bis $+15$ m/s. Im Verlauf des Abstiegs der West- und Ostphase zeigt sich eine deutliche Asymmetrie. Während sich die Westphasen gleichmässig mit einer Geschwindigkeit von etwa 1.2 km pro Monat abwärts bewegen, propagieren die Ostphasen weniger regelmässig und langsamer.

Die QBO ist ein weitgehend längenunabhängiges Phänomen (*Belmont and Dartt*, 1968), das sich anhand der Messdaten einer einzigen äquatorialen Station genügend beschreiben lässt. In meridionaler Richtung ist die QBO in guter Näherung symmetrisch bezüglich des Äquators mit einer Halbwertsbreite von ca. 12° (*Reed*, 1965; *Dunkerton*, 1985).

Ursache für die QBO sind Kelvin- und Rossby-Schwerewellen, zwei Wellentypen, die nur über den Tropen auftreten, da sie mit dem Vorzeichenwechsel des Coriolisparameters verknüpft sind. Angeregt werden diese Wellen durch Konvektion. Kelvinwellen propagieren ostwärts, Rossby-Schwerewellen westwärts. Falls die Phasengeschwindigkeit c einer Welle grösser ist als die zonale Geschwindigkeit \bar{u} der Grundströmung, kann sie vertikal propagieren, andernfalls kommt es zur vollständigen Dissipation.

Der Mechanismus der QBO lässt sich anhand von Abbildung 2.13 erklären, in der schematisch der Ablauf eines halben QBO-Zyklus dargestellt ist. Die Abbildungen 2.13a–d

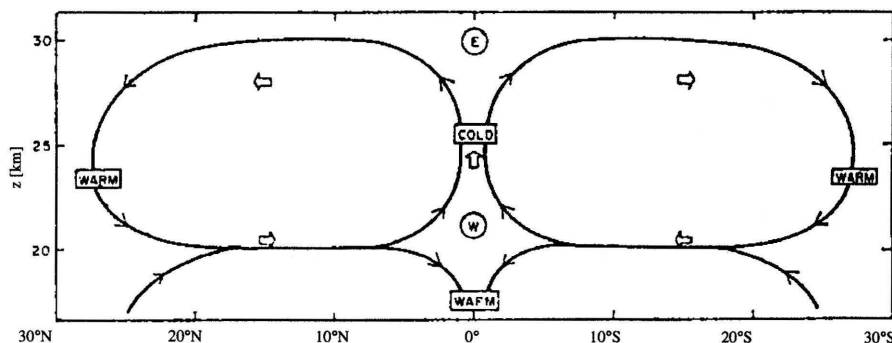


Abbildung 2.14: Sekundäre meridionale Zirkulation der QBO. Aus Reed (1965).

zeigen Höhenprofile äquatorialer Zonalwinde sowie vertikal propagierende Rossby-Schwerewellen (Phasengeschwindigkeit $-c$) und Kelvinwellen (Phasengeschwindigkeit $+c$). Für die in Abbildung 2.13a dargestellten Zonalwinde kommt es sowohl für die Kelvin- wie die Rossby-Schwerewellen zur Dissipation. Dabei wird die Grundströmung in Richtung der Phasengeschwindigkeiten der Wellen beschleunigt (doppelte Pfeile). Die stärkste Dämpfung der Wellen erfolgt unmittelbar unterhalb der zonalen Windmaxima. Als Folge davon propagieren sowohl der West- wie der Ostwindgürtel nach unten. Die Westwindsschicht wird dabei immer schmaler, bis sie schliesslich durch vertikale Diffusion aufgezehrt wird. Dadurch können ostwärts propagierende Kelvinwellen ungehindert in höhere Schichten vorstossen (Abbildung 2.13b), wo Dissipation und die daraus resultierende ostwärts gerichtete Beschleunigung einen neuen Bereich mit nach unten propagierenden Westwinden hervorrufen (Abbildungen 2.13c und 2.13d).

Ein QBO-Signal findet sich nicht nur im äquatorialen Zonalwind, sondern auch in der Temperatur und im Ozon, und zwar sowohl über den Tropen wie über den Aussertropen. Der Grund dafür ist eine durch die QBO des äquatorialen Zonalwinds induzierte sekundäre meridionale Zirkulation. Über den Tropen, wo der Coriolisparameter verschwindend klein ist, befindet sich die Stratosphäre nicht mehr im geostrophischen Gleichgewicht. Sowohl der Westwind- wie der Ostwindkern der QBO weisen eine ageostrophische Komponente auf. Die ageostrophischen Anteile des Westwindkerns (Ostwindkerns) konvergieren (divergieren) am Äquator horizontal. Dadurch kommt es oberhalb (unterhalb) eines Westwindkerns zu einer aufsteigenden (absinkenden) Luftbewegung. Die daraus resultierende sekundäre Zirkulation ist in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt. Die aufsteigende (absinkende) Luftbewegung bewirkt eine adiabatische Abkühlung (Erwärmung) und dadurch ein QBO-Signal in der Temperatur. Für die in Abbildung 2.14 dargestellte Situation ist die Ozonsäule über den Tropen erhöht (Tung and Yang, 1994a), da aus den ozonreichen Schichten zusätzliches Ozon nach oben und unten transportiert wird. Aufgrund der mit der Breite zunehmenden Corioliskraft ist die sekundäre Zirkulation auf die Tropen und Subtropen beschränkt.

Ein quasi-zweijähriges Signal findet sich auch über den Polen. In der QBO-Ostphase (äquatorialer Ostwind auf 40 hPa) ist der Polarwirbel weniger isoliert und wärmer, weil vertikal und äquatorwärts propagierende planetare Wellen (Abschnitt 2.5.2) durch die äquatorialen Ostwinde polwärts reflektiert werden (Baldwin *et al.*, 2001). Entsprechend ist der Polarwirbel für die QBO-Westphase stabiler und kälter, wodurch die PSC-Bildung begünstigt wird.

Kapitel 3

Modellbeschreibung (Grundversion A01)

In diesem Kapitel wird die Grundversion des Klima-Chemie-Modells SOCOL beschrieben. SOCOL (Abkürzung für **S**OLAR **C**limate **O**zone **L**inks) ist ein globales Klima-Chemie-Modell (engl. chemistry-climate model, CCM), welches die Troposphäre, Stratosphäre und Mesosphäre umfasst (*Egorova et al.*, 2005a). Das CCM basiert auf der Mittelatmosphärenversion des Allgemeinen Zirkulationsmodells ECHAM4 (MA-ECHAM4) und einer modifizierten Version des UIUC Chemie-Transportmodells MEZON. Das Allgemeine Zirkulationsmodell (engl. general circulation model, GCM) und das Chemie-Transportmodell (engl. chemistry transport model, CTM) sind über Wind, Temperatur, Ozon und Wasserdampf iterativ gekoppelt. Das GCM liefert dem CTM-Modul in jedem Zeitschritt Wind-, Temperatur- und troposphärische Wasserdampffelder. Umgekehrt liefert das CTM dem GCM Ozon- und stratosphärische Wasserdampffelder, die über das Strahlungsmodul wiederum Temperatur und Dynamik beeinflussen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die GCM- und die CTM-Komponente beschrieben.

3.1 Das globale Zirkulationsmodell MA-ECHAM4

Als GCM-Komponente wird in SOCOL die Mittelatmosphärenversion von MA-ECHAM4 verwendet (*Roeckner et al.*, 1996; *Manzini and Bengtsson*, 1996). MA-ECHAM4 basiert auf dem globalen Zirkulationsmodell ECHAM4, beschreibt jedoch im Unterschied zur Standardversion die Zirkulation der gesamten Stratosphäre und der unteren Mesosphäre.

Das globale dreidimensionale Klimamodell ECHAM wurde in den 80er Jahren aus dem Wettervorhersagemodell des **E**uropean **C**entre of **M**edium **R**ange **W**eather **F**orecasts (ECMWF) in **H**AMburg am Max-Planck-Institut für Meteorologie entwickelt. Um das Modell als Klimamodell einsetzen zu können, war es notwendig, eine Reihe von grundlegenden Änderungen, insbesondere bei der Beschreibung kleinskaliger Prozesse, durchzuführen (*Roeckner et al.*, 1992).

ECHAM basiert auf den primitiven Gleichungen. Die prognostischen Größen sind Vorticity, horizontale Divergenz, Temperatur, spezifische Feuchte, Bodendruck und Wolkenwassergehalt (flüssig und eisförmig).

3.1.1 Das MA-ECHAM4-Gitter

ECHAM ist ein spektrales Modell, d.h. alle Variablen, mit Ausnahme von spezifischer Feuchte und Wolkenwasser, werden in endliche Reihen entwickelt, deren orthogonale Basis Kugelflächenfunktionen darstellen. Je nach spektraler Auflösung wird die Reihe bei einer andern Grosskreiswellenzahl abgeschnitten. Es existieren Modellversionen mit Dreiecksabschneidung bei den Wellenzahlen 21 (T21), 30 (T30), 42 (T42) und 106 (T106). SOCOL verwendet T30, was einer horizontalen Auflösung von etwa 6 Grad im Ortsraum entspricht (ca. 670 km am Äquator).

Die Spektralmethode hat den Vorteil, dass die für die zeitliche Integration wichtigen horizontalen Ableitungen exakt berechnet werden können. Allerdings erfordert die Berechnung von nichtlinearen Termen im spektralen Raum wegen der grossen Anzahl von Multiplikationen einen hohen Rechenaufwand. Daher werden nichtlineare Terme nicht im spektralen Raum, sondern auf einem assoziierten Gitter im Ortsraum (Gitterpunktraum) gerechnet. Zur Umrechnung vom Spektral- in den Gitterpunktraum werden Fast-Fourier- und eine Legendre-Transformation verwendet. Auch alle Parametrisierungen im ECHAM (Abschnitt 3.1.3) sowie die gesamten Rechnungen des Chemiemodells werden im Gitterpunktraum durchgeführt. Die horizontale Auflösung im Gitterpunktraum beträgt ungefähr 3.75×3.75 Grad.

In der Vertikalen wird in ECHAM ein hybrides σ -p-Koordinatensystem verwendet. Dieses Koordinatensystem folgt in der untersten Schicht ganz der Topografie und geht mit zunehmender Höhe kontinuierlich in das p-Koordinatensystem über. Die Mittelatmosphärenversion, die in SOCOL verwendet wird, besitzt 39 Schichten zwischen Erdboden und 0.01 hPa (ca. 80 km). Die Auflösung beträgt in der Troposphäre 0.1–1.5 km, in der Stratosphäre 1.5–2.5 km und in der Mesosphäre 3–9 km.

3.1.2 Randbedingungen

Als untere Randfelder werden in (MA-)ECHAM4 zeitabhängige Meeresoberflächentemperaturen (engl. sea surface temperatures, SST) und zeitabhängige Felder mit dem Anteil der Meereisbedeckung (engl. sea ice cover, SI) eingelesen (Abschnitt 4.1.1). Zudem werden mittlere-Orographie, Rauigkeitslänge, Bodenalbedo, Anteil der Bewaldung, Vegetationsanteil mit Blattflächenindex und Bodenparameter wie z.B. Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit vorgeschrieben. Die Temperatur über den Kontinenten wird mit Hilfe eines Fünf-Schichten-Bodenmodells berechnet, das den Tages- und Jahresgang der Bodentemperatur auflöst.

Für die Bestimmung der Heizraten im Strahlungsmodul werden global konstante, zeitabhängige Mischungsverhältnisse der Treibhausgase Kohlendioxid, Methan, Lachgas und Halogenkohlenwasserstoffe (Chlorkohlenwasserstoffe (CKWs), Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKWs)) aus fest vorgegebenen Tabellen eingelesen (Abschnitt 4.1.2). Ozon und Wasserdampf werden wie folgt behandelt: Für Ozon wird global das vom CTM berechnete Feld verwendet. Beim Wasserdampf werden oberhalb von 35 hPa die vom CTM und unterhalb die von MA-ECHAM4 berechneten Konzentrationen verwendet. Die Aufteilung soll dem Umstand Rechnung tragen, dass im CTM praktisch nur stratosphärische Reaktionen implementiert sind. Zudem wird der hydrologische Zyklus (Niederschlagsbildung etc.) vom GCM beschrieben. Unterhalb eines bestimmten Niveaus sollte daher nicht mehr das CTM-, sondern das GCM-Wasserdampffeld verwendet werden. Allerdings ist das kritische Niveau mit 22 km

eher zu hoch angesetzt.

Für die stratosphärischen Aerosole, die ebenfalls ins Strahlungsmodul einfließen, werden in der unteren Stratosphäre zeit-, breiten- und höhenabhängige Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren vorgeschrieben (Abschnitt 4.1.5).

Troposphärische Aerosole werden nicht berücksichtigt.

3.1.3 Parametrisierungen

Aufgrund der relativ groben Auflösung des Modells können verschiedene kleinskalige Prozesse nicht explizit aufgelöst werden. Solche Prozesse müssen durch Näherungs- oder semi-empirische Ansätze, d.h. durch *Parametrisierungen*, beschrieben werden. In MA-ECHAM4 werden Strahlung, Wolken- und Niederschlagsprozesse, Konvektion, Prozesse der planetaren Grenzschicht, Schwerewellen sowie horizontale und vertikale Diffusion parametrisiert.

Die Schwerewellenparametrisierung der meisten GCMs umfasst nur orographische Schwerewellen. Die Parametrisierung der hier verwendeten MA-ECHAM4-Version beschreibt dagegen ein spektrales Kontinuum von aufwärts propagierenden Schwerewellen, wodurch auch nicht-orographische Schwerewellen parametrisiert werden. Für die Bestimmung der Brechungs-niveaux wird nicht die üblicherweise verwendete Rayleigh-Parametrisierung, sondern die Doppler-spread-Parametrisierung benutzt (*Hines, 1997a,b*). Im Gegensatz zu Rayleigh wird bei Doppler-spread die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spektren mitberücksichtigt. Die Doppler-spread-Parametrisierung führt zu einer signifikanten Verbesserung der Zonalwinde in der Mesosphäre sowie der Halbjahres-Oszillation der Zonalwinde an der Stratopause (*Manzini et al., 1997*).

3.1.4 Strahlungsmodul

Das in (MA-)ECHAM4 verwendete Strahlungsmodul basiert auf dem ECMWF-Strahlungscode (*Fouquart and Bonnel, 1980; Morcrette, 1991*). Im kurzwelligen Bereich (Wellenlängen $\leq 4 \mu\text{m}$) werden Streuung und Absorption durch stratosphärische Aerosole und Wolken, Absorption durch H_2O , O_3 , und CO_2 sowie Rayleigh-Streuung an Luftmolekülen berücksichtigt. Im langwelligen Bereich (Wellenlängen $> 4 \mu\text{m}$) werden Absorption und Emission durch H_2O , O_3 , CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC-11 und CFC-12 sowie Wolken berechnet.

Der langwellige Bereich im Strahlungsmodul von (MA-)ECHAM4 ist in sechs Spektralregionen aufgeteilt (Tabelle 3.1).

Band-Nr.	Spektralregion [cm^{-1}]	Absorptionsbänder
1	0–350 und 1450–1880	Rotations- und Vibrationsbänder von H_2O
2	500–800	15 μm -Band von CO_2
3	800–970 und 1110–1250	Atmosphärisches Fenster
4	970–1110	9.6 μm -Band von O_3
5	350–500	25 μm -“Fenster”-Region
6	1250–1450 und 1880–2820	“Flügel” des H_2O -Vibrations-Rotationsbands

Tabelle 3.1: Langwellige Spektralbänder in ECHAM4.

Der kurzwellige Bereich wird durch zwei Spektralbänder beschrieben: 0.25–0.68 μm

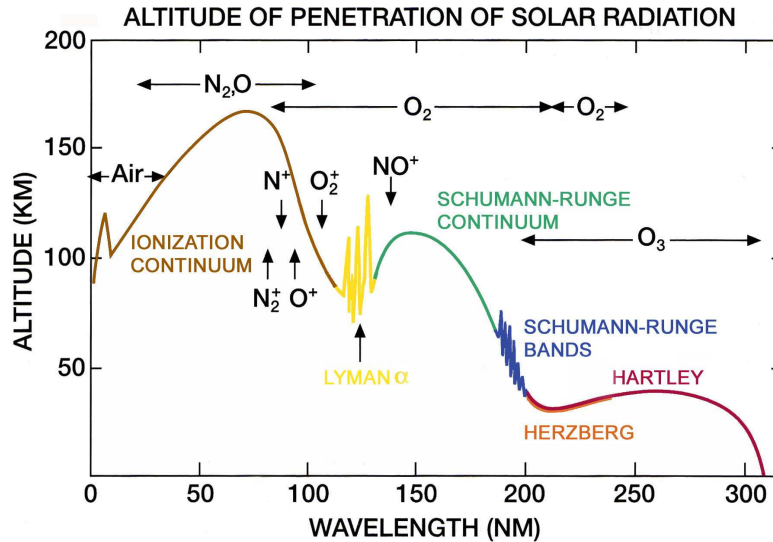


Abbildung 3.1: Eindringtiefe von Sonnenstrahlung als Funktion der Wellenlänge. Die Höhen entsprechen einer Schwächung von $1/e$. Die Hauptabsorber sind mit horizontalen Pfeilen, die Ionisationsgrenzen mit vertikalen Pfeilen eingezeichnet. Nur für die Lyman- α -Linie, die Schumann-Runge-Bänder, das Herzberg-Kontinuum und das Hartley-Band dringt die Sonnenstrahlung bis unter die Modellobergrenze (~ 80 km) ein. Aus Brasseur and Solomon (2005) (modifiziert).

(UV und sichtbares Licht) sowie $0.68\text{--}4.0\ \mu\text{m}$ (nahes Infrarot). Der UV-Bereich für Wellenlängen ≤ 250 nm wird in (MA-)ECHAM4 nicht berücksichtigt.

In der oberen Stratosphäre wird Sonnenstrahlung hauptsächlich durch Ozon im Hartley-Band (200–310 nm), in der unteren Mesosphäre durch Sauerstoff in den Schumann-Runge-Bändern (175–200 nm) und in der Lyman- α -Linie (121.6 nm) absorbiert (Abbildung 3.1). Für die Berechnung der Heizraten in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre ist daher der Spektralbereich unterhalb von 250 nm nicht vernachlässigbar. Zudem sind Wellenlängen unterhalb von 250 nm für die Untersuchung der Sonnenvariabilität wichtig, da die Variabilität der Sonnenstrahlung erst hier eine Rolle zu spielen beginnt: Für Wellenlängen zwischen 100 und 200 nm beträgt der Unterschied zwischen Sonnenmaximum- und Sonnenminimum 7–80 %, zwischen 200 und 280 nm 1–2 % und für Wellenlängen oberhalb von 280 nm weniger als 1 % (Thomas and Starnes, 1999).

Die im (MA-)ECHAM4-Strahlungscode fehlende Absorption unterhalb von 250 nm muss allerdings nur für Wellenlängen berücksichtigt werden, für die die Eindringtiefe der Sonnenstrahlung den Modellbereich beeinflusst. Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich ist, sind dies die Lyman- α -Linie, die Schumann-Runge-Bänder, das Herzberg-Kontinuum und das Hartley-Band. Da die Absorption durch Ozon im Hartley-Band um über fünf Größenordnungen höher ist als die Absorption durch Sauerstoff im Herzberg-Kontinuum, kann letztere vernachlässigt werden.

In SOCOL wurde das Strahlungsmodul von (MA-)ECHAM4 durch Parametrisierungen für die Heizraten $Q_{Ly\alpha}$, Q_{SRB} und Q_{Ha} in der Lyman- α -Linie, in den Schumann-Runge-Bändern und im Hartley-Band ergänzt. Es wird die folgende auf Strobel (1978) basierende Parametrisierung verwendet:

$$\begin{aligned}
\text{Lyman-}\alpha\text{-Linie:} \quad Q_{Ly\alpha} &= [\text{O}_2] \cdot P_{Ly\alpha} \cdot \sigma_{Ly\alpha} \cdot \exp(-\sigma_{Ly\alpha} \cdot S_{\text{O}_2}) \cdot \frac{1}{\rho_a c_p} \\
\text{Schumann-Runge-Bänder:} \quad Q_{SRB} &= ([\text{O}_2] \cdot P_{SRB}) / (a \cdot S_{\text{O}_2} + b \cdot \sqrt{S_{\text{O}_2}}) \cdot \frac{1}{\rho_a c_p} \\
\text{Hartley-Band:} \quad Q_{Ha} &= [\text{O}_3] \cdot P_{Ha} \cdot \sigma_{Ha} \cdot \exp(-\sigma_{Ha} \cdot S_{\text{O}_3}) \cdot \frac{1}{\rho_a c_p}
\end{aligned}$$

Dabei sind:

$Q_{Ly\alpha}, Q_{SRB}, Q_{Ha}$	Heizraten für Lyman- α -Linie, Schumann-Runge-Bänder und Hartley-Band [K/s]
$P_{Ly\alpha}, P_{SRB}, P_{Ha}$	Koeffizienten der Parametrisierungen, abhängig vom solaren Forcing, wobei $[P_{Ly\alpha}] = [\text{erg}/\text{cm}^2/\text{s}]$, $[P_{SRB}] = \text{dimensionslos}$, $[P_{Ha}] = [\text{erg}/\text{cm}^2/\text{s}]$, mit $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
$\sigma_{Ly\alpha}$	Absorptionsquerschnitt von O_2 für Lyman- α -Linie [cm^2] mit $\sigma_{Ly\alpha} = 10^{-20} \text{ cm}^2$
σ_{Ha}	Absorptionsquerschnitt von O_3 für Hartley-Band [cm^2] mit $\sigma_{Ha} = 7.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
a, b	Konstanten der Schumann-Runge-Parametrisierung mit $a = 0.143 \text{ cm}^2/(\text{molec}\cdot\text{erg}/\text{s})$, $b = 9.64 \cdot 10^8 \text{ cm}/(\text{molec}^{0.5}\cdot\text{erg}/\text{s})$
$[\text{O}_2], [\text{O}_3]$	O_2 - und O_3 -Konzentrationen [molec/cm^3]
$S_{\text{O}_2}, S_{\text{O}_3}$	O_2 - und O_3 -Säulen bezüglich Sonneneinfallswinkel [molec/cm^2]
ρ_a	Dichte von Luft [kg/m^3]
c_p	$c_p = 1007 \text{ J}/\text{kg}/\text{K}$ Wärmekapazität von Luft bei konstantem Druck

Egorova et al. (2004) führten mit SOCOL Simulationen mit solarem Forcing für das Minimum und das Maximum eines Sonnenzyklus durch. Sie zeigten, dass das Temperatursignal der Differenz Sonnenmaximum minus Sonnenminimum durch obige Parametrisierungen praktisch in der ganzen Stratosphäre stark verbessert wird.

Die vollständige Berechnung des Strahlungstransfers wird vom Modell nur in jedem achten Zeitschritt, d. h. alle zwei Stunden, durchgeführt. In jedem Zeitschritt werden jedoch die Heizraten aufgrund von Absorption von Sonnenstrahlung dem geänderten Sonnenzenithwinkel angepasst.

3.1.5 Zeitliche Integration

Für die zeitliche Integration in horizontaler Richtung wird ein semi-implizites Verfahren verwendet, das auf dem Leap-Frog-Verfahren beruht. Ein Zeitfilter verhindert das Anwachsen numerischer Moden (*Asselin, 1972*). Für die zeitliche Integration in vertikaler Richtung wird ein Finites Differenzenschema benützt. Im Gegensatz zu früheren ECHAM-Versionen wird in (MA-)ECHAM4 der dreidimensionale Transport von Wasserdampf (spezifischer Feuchte) und Wolkenwasser mit einem Semi-Lagrange'schen Schema berechnet (*Williamson and Rasch, 1994*). Die zeitliche Integration wird alle 15 Minuten durchgeführt.

3.2 Das Chemie-Transportmodell MEZON

Als CTM-Komponente von SOCOL wird das Chemie-Transportmodell MEZON verwendet. MEZON (engl. Model for **E**valuation of **o**Z**ONE** trends) ist eine modifizierte Version des Chemie-Transportmodells der University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC), das Ende der neunziger Jahre entwickelt wurde (*Rožanov et al.*, 1999, 2001; *Egorova et al.*, 2001, 2003).

3.2.1 Das MEZON-Gitter

Das in MEZON verwendete Gitter deckt sich mit demjenigen von MA-ECHAM4 (T30, 39 Modellschichten, siehe Abschnitt 3.1.1). Für die Kopplung von MA-ECHAM4 und MEZON sind damit keine Interpolationen notwendig.

3.2.2 Randbedingungen

Die globalen Wind- und Temperaturfelder sowie das Wasserdampffeld für die unteren 16 Schichten (~ 15 km) werden in jedem Zeitschritt direkt aus MA-ECHAM4 übernommen.

In den untersten fünf Schichten (~ 1 km) werden die Mischungsverhältnisse von N_2O , CH_4 , Halogenkohlenwasserstoffen und Halonen durch global konstante, zeitabhängige Werte vorgeschrieben. Für CO_2 wird in allen Schichten ein fester zeitabhängiger Wert verwendet (Abschnitt 4.1.2).

Daneben werden in den untersten fünf Schichten die HCl- und ClONO_2 -Mischungsverhältnisse durch zeitlich konstante Werte von 5 pptv respektive 0.01 pptv vorgeschrieben. Diese Werte parametrisieren den Auswaschungsprozess dieser Spezies.

In den untersten vier Schichten werden die Mischungsverhältnisse von O_3 , CO, NO, NO_2 , HNO_3 , HNO_4 , H_2O_2 , N_2O_5 und $\text{O}(^3\text{P})$ nach jedem Chemie- und Transportschritt neu durchmischt. Zudem werden in diesen Schichten monatlich variierende, längen- und breitenabhängige klimatologische NO_x - und CO-Bodenemissionen (Abschnitt 4.1.3) sowie zeitunabhängige Depositionsflüsse für O_3 , CO, NO, NO_2 , HNO_3 und H_2O_2 vorgeschrieben (Abschnitt 4.1.4). Die Depositionsgeschwindigkeiten unterscheiden sich über Land- und Ozean. Ausregnen und Auswaschen von HNO_3 wird in MEZON beschrieben, indem in den untersten 14 Schichten (~ 12 km) in jedem Zeitschritt 2.8 % der Spezies entfernt werden.

Unterhalb von 20 km werden die NO_x -Emissionen durch den Flugverkehr durch ein zeitlich konstantes 3D-Feld vorgeschrieben, während unterhalb von 10.5 km für die NO_x -Produktion aufgrund von Blitzen ein monatlich variierendes klimatologisches 3D-Feld eingelesen wird (Abschnitt 4.1.3).

Zudem werden in der unteren Stratosphäre für zeit-, breiten- und höhenabhängige stratosphärische Aerosole die Oberflächendichten vorgeschrieben (Abschnitt 4.1.5). Diese werden für die Bestimmung der heterogenen Reaktionsraten benötigt (Abschnitt 3.2.3.2).

3.2.3 Chemie

MEZON umfasst 41 chemische Spezies der Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Kohlenstoff-, Chlor- und Bromfamilien. Die Spezies sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Organische Chlor- und Bromverbindungen (Halogenkohlenwasserstoffe und Halone) sind in MEZON zu Familien zusammengefasst. Es existieren die folgenden drei Familien:

Familie	Spezies
Sauerstoff	O ₃ , O(¹ D), O(³ P) (O ₂ konstant gesetzt)
Wasserstoff	H ₂ , H ₂ O, H, OH, HO ₂ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ , HNO ₄ , HCl, HOCl, HBr, HOBr
Stickstoff	N, N ₂ O, NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O ₅ , HNO ₃ , HNO ₄ , ClONO ₂ , BrONO ₂ (N ₂ konstant gesetzt)
Kohlenstoff	CH ₄ , CH ₃ , CH ₃ O ₂ , CH ₃ OOH, CH ₃ O, CH ₂ O, CHO, CO (CO ₂ nur für CO ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ CO + O(¹ D)); global konstanter Wert für CO ₂ aus Randbedingung)
Chlor	Cl ₂ , Cl, ClO, Cl ₂ O ₂ , BrCl, HCl, HOCl, ClONO ₂ , ODSCLS, ODSCLL
Brom	Br, BrO, BrONO ₂ , HOBr, HBr, BrCl, ODSBR

Tabelle 3.2: Chemische Spezies im SOCOL-Modell. ODSCLS, ODSCLL bzw. ODSBR bezeichnen kurz- und langlebige organische Chlorverbindungen bzw. organische Bromverbindungen.

kurzlebige (engl. short lived) organische Chlorverbindungen (ODSCLS), langlebige (engl. long lived) organische Chlorverbindungen (ODSCLL) und organische Bromverbindungen (ODSBR). Als langlebige ODS (engl. Ozone Destroying Substances; Ozon zerstörende Substanzen) gelten Spurenstoffe mit einer chemischen Lebensdauer länger als 50 Jahre. Die ODS-Familien umfassen die folgenden Substanzen:

$$[\text{ODSCLS}] = 3 \cdot [\text{CFC-11}] + 4 \cdot [\text{CCl}_4] + 3 \cdot [\text{CH}_3\text{CCl}_3] + [\text{HCFC-22}] + 2 \cdot [\text{HC-141b}] + [\text{HC-142b}] + [\text{H1211}] + [\text{CH}_3\text{Cl}] \quad (3.1)$$

$$[\text{ODSCLL}] = 2 \cdot [\text{CFC-12}] + 3 \cdot [\text{CFC-113}] + 2 \cdot [\text{CFC-114}] + [\text{CFC-115}] \quad (3.2)$$

$$[\text{ODSBR}] = [\text{H1211}] + [\text{H1301}] + [\text{CH}_3\text{Br}] \quad (3.3)$$

Im ganzen Chemiemodell werden ODSCLS, ODSCLL und ODSBR je wie eine einzige Substanz behandelt. Bei Reaktionen wird mit Ratenkoeffizienten von CFC-11, CFC-12 bzw. H1301 gerechnet, die den Hauptanteil der jeweiligen Familie ausmachen.

MEZON umfasst alle stratosphärisch relevanten Reaktionen der Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- und Bromchemie. Die organische Chemie beschränkt sich auf den Methanabbau-Zyklus. In der Troposphäre werden die gleichen Reaktionen wie in der Stratosphäre gerechnet mit Ausnahme der untersten Schichten, wo die Konzentrationen vieler Substanzen festgehalten werden (Abschnitt 3.2.2). Das Modell berücksichtigt 118 Gasphasen-Reaktionen, 33 Photolyse-Reaktionen und 16 heterogene Reaktionen in flüssigen stratosphärischen Aerosoltröpfchen sowie auf NAT- und Eispartikeln (PSCs). Eine Auflistung sämtlicher Reaktionen und ihrer Ratenkoeffizienten findet sich in Hoyle (2005).

Die Reaktionsraten für die Gasphasenchemie wurden DeMore et al. (1997); Sander et al. (2000) und der Webseite der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC; <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>) entnommen.

3.2.3.1 Photolyse-Reaktionen

Die Photolyseraten sind in MEZON als Funktion von Sauerstoff- und Ozonsäulen tabelliert (Anzahl Sauerstoffmoleküle und Anzahl Ozonmoleküle integriert über die Luftsäule, durch die ein Sonnenstrahl dringen muss, um zur Modellgitterbox zu gelangen). Dank dieser sogenannten Look-up-Tabelle-Technik reduziert sich die Bestimmung der Photolyseraten im Modell auf die Berechnung von Sauerstoff- und Ozonsäulen entlang des Sonnen-

einfallswinkels in den einzelnen Zeitschritten und Gitterboxen und einer anschliessenden bilinearen Interpolation der tabellierten Werte.

Die Werte der Look-up-Tabelle wurden offline mit einem auf der Delta-Eddington-Approximation basierenden Modell berechnet (*Rozanov and Frolkis, 1992*). In diesem Modell ist das Spektrum von 175 bis 750 nm in 61 Unterintervalle unterteilt mit einer Auflösung von ca. 5 nm für den UV-Bereich (175 bis 400 nm) und einer gröberen Auflösung für den sichtbaren Bereich. Die Parametrisierung der Photolyseraten als Funktion von Sauerstoff- und Ozonsäulen wurde aus *Schlesinger (1976)* übernommen.

Die Verwendung der Look-up-Tabelle-Technik ist ungefähr 200 mal schneller als die Online-Berechnung der Photolyseraten. Der Fehler beträgt je nach Reaktion und Region 0–15 % (*Schlesinger, 1976*).

Die in der Look-up-Tabelle berechneten Werte basieren auf einer über einen Sonnenzyklus gemittelten Strahlungsintensität.

3.2.3.2 Heterogene Reaktionen

Die heterogene Chemie in MEZON umfasst die in Abschnitt 2.4 aufgelisteten heterogenen Reaktionen (2.77)–(2.83) ohne Reaktion (2.80). Die Reaktionen (2.81) und (2.82) werden nur auf flüssigen Schwefelsäuretröpfchen und auf Eis berücksichtigt. In MEZON werden nacheinander die heterogenen Reaktionen auf NAT, Eis und in stratosphärischen Aerosolen gerechnet. Die heterogene Chemie auf NAT und Eis ist auf die Modellschichten zwischen 15 und 29 km und auf die Regionen nördlich von 57.5 °N sowie südlich von 35.5 °S limitiert. Durch diese Bedingung wird im Modell die PSC-Bildung an der tropischen Tropopause verhindert.

Im folgenden wird die Parametrisierung der heterogenen Chemie der SOCOL-Grundversion ziemlich detailliert beschrieben, da die Parametrisierung im Rahmen dieser Arbeit weitgehend durch ein neueres Schema ersetzt wurde.

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, wird der Ratenkoeffizient einer heterogenen Reaktion durch den reaktiven Aufnahmekoeffizient γ , die Oberflächendichte A des Partikels und die thermische Geschwindigkeit der an der Reaktion beteiligten gasförmigen Spezies bestimmt (Gleichung (2.86)). Die folgenden drei Paragraphen beschreiben die im Modell verwendeten Parametrisierungen für die Oberflächendichten und die reaktiven Aufnahmekoeffizienten der heterogenen Reaktionen in stratosphärischen Aerosoltröpfchen sowie auf NAT und Eis.

Reaktionen in stratosphärischen Aerosoltröpfchen Die *Oberflächendichten* der stratosphärischen Aerosole werden in SOCOL durch einen auf Beobachtungen basierenden, zeit-, höhen- und breitenabhängigen Datensatz vorgeschrieben (Abschnitt 4.1.5). Der Volumenzuwachs durch HNO₃-Aufnahme bei tiefen Temperaturen (Anwachsen von SSA zu STS, Abschnitt 2.4.1) wird nicht berücksichtigt. Für Temperaturen unterhalb von ca. 195 K werden dadurch die Oberflächendichten und damit alle Reaktionsgeschwindigkeiten um rund einen Faktor 10 unterschätzt.

Die *reaktiven Aufnahmekoeffizienten* der heterogenen Reaktionen (2.77)–(2.79) sind nach *Hanson et al. (1994)* parametrisiert. Diese Parametrisierung beruht auf den Gleichungen (2.88) und (2.89), wobei angenommen wird, dass die Reaktionen nur im Tröpfcheninnern ablaufen (d. h. $\Gamma_{surf} = 0$). Für die Reaktionen (2.77) und (2.79) wird zudem angenommen, dass HCl in den Aerosolen gleichmässig verteilt ist und sich im Henry-

Gleichgewicht befindet. Damit lässt sich k_{bulk}^I in (2.89) schreiben als

$$k_{bulk}^I = k_{bulk}^{II} [\text{HCl}]_{aq} = k_{bulk}^{II} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl}), \quad (3.4)$$

wobei H_{HCl}^* die Henry-Konstante und $p(\text{HCl})$ den Partialdruck von HCl über dem Aerosol bezeichnet. Unter Vernachlässigung des $1/\alpha$ -Terms in (2.88) (Approximation gültig für $\alpha \sim 1$) erhält man aus (2.89) und (3.4) die folgende Gleichung für den reaktiven Aufnahmekoeffizient:

$$\gamma = \frac{4H_X^* RT \sqrt{D_X k_{bulk}^{II} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl})}}{\bar{v}_X} \cdot f\left(r \sqrt{k_{bulk}^{II} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl}) / D_X}\right), \quad (3.5)$$

Der Korrekturterm, durch den die Kugelgestalt der Aerosoltröpfchen berücksichtigt wird, ist gegeben durch $f(x) = \coth(x) - 1/x$. k_{bulk}^{II} , D_X , H_X^* und H_{HCl}^* in (3.5) werden gemäss Tabelle 3.3 gewählt. W in Tabelle 3.3 gibt den Anteil von H_2SO_4 im Aerosol in Ge-

Reaktion	$\text{ClONO}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{s})$	$\text{HOCl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{s})$
k_{bulk}^{II} [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	82000 ²	10 ⁵
D_X [cm^2s^{-1}]	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
H_X^* [Matm^{-1}]	10	10 ⁴ [15 + 3(60 - W)] für $W \leq 60$ 0 für $W > 60$
H_{HCl}^* [Matm^{-1}]	10 ^{15.514-0.1791W}	10 ^{15.514-0.1791W}

Tabelle 3.3: Reaktionskoeffizient, Henry- und Diffusionskonstante für stratosphärische Aerosole für die Reaktionen (2.77) und (2.79). $k_{bulk}^{II}(\text{ClONO}_2 + \text{HCl})$ basiert auf Labormessungen von Hanson and Ravishankara (1991), die übrigen Variablen auf Messungen von Hanson and Ravishankara (1993b).

wichtsprozenten an und ist parametrisiert als eine Funktion der Temperatur und des Wasserdampf-Partialdrucks (Steele and Hamill, 1981):

$$W = \frac{[-14.458 + 0.62456 \cdot \ln(p(\text{H}_2\text{O}))] \cdot T + 3565}{44.777 + 1.3204 \cdot \ln(p(\text{H}_2\text{O})) - 0.19988 \cdot T}. \quad (3.6)$$

Für die Reaktion (2.78) ist

$$\gamma_m := \frac{4H_X^* RT \sqrt{D_X k_{bulk}^I}}{\bar{v}_X} \quad (3.7)$$

– basierend auf Labormessungen (Hanson and Ravishankara, 1991) – parametrisiert als

$$\gamma_m = 10^{1.86-0.0747W}. \quad (3.8)$$

Zur Bestimmung des Korrekturterms $f(r \sqrt{k_{bulk}^I / D_X})$ der Reaktion (2.78) wird k_{bulk}^I aus (3.7) und (3.8) berechnet, wobei $H_{\text{ClONO}_2}^* = 10 \text{ Matm}^{-1}$ gesetzt wird. Für den Diffusionskoeffizient wird $D_{\text{ClONO}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ gesetzt.

Für die Reaktionen (2.81) und (2.82) werden für den reaktiven Aufnahmekoeffizient konstante Werte verwendet, für Reaktion (2.83) ist γ näherungsweise konstant. Dabei wird der Korrekturterm nicht berücksichtigt. Die γ -Werte dieser Reaktionen sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Abbildung 3.2 zeigt Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung, welche für eine Aerosoloberflächendichte von $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration) und typische Bedingungen in der unteren Stratosphäre berechnet wurden. Da

Reaktion	γ
$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} \text{HOBr} + \text{HNO}_3$	0.8
$\text{HOBr} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	0.9
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} 2\text{HNO}_3$	≈ 0.1

Tabelle 3.4: Reaktive Aufnahmekoeffizienten für stratosphärische Aerosole für die Reaktionen (2.81)–(2.83).

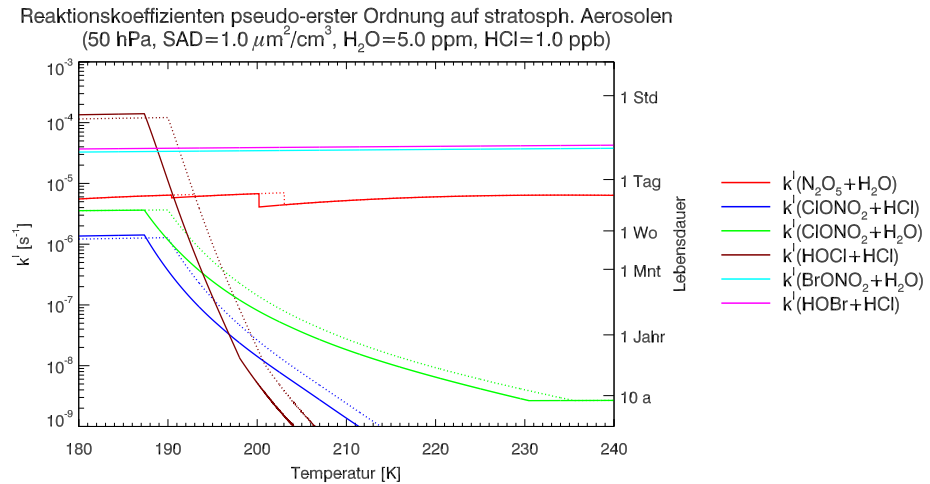


Abbildung 3.2: Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für stratosphärische Aerosole berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für typische H_2O - und HCl -Konzentrationen ($[\text{H}_2\text{O}] = 5 \text{ ppmv}$, $[\text{HCl}] = 1 \text{ ppbv}$) und einer Aerosoloberflächendichte von $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration). Durchgezogene Linien: in MEZON verwendete Werte bei falscher Berechnung der Partialdrücke. Gepunktete Linien: Werte bei korrekter Berechnung der Partialdrücke. Wegen der fehlenden HNO_3 -Aufnahme werden die Reaktionsgeschwindigkeiten für Temperaturen unterhalb von ca. 195 K in beiden Fällen um rund einen Faktor zehn unterschätzt.

sich HCl nur bei einem tiefen H_2SO_4 -Anteil im Tröpfchen lösen kann (vgl. Abbildung 2.5), sind die Reaktionen (2.77) und (2.79) erst bei tiefen Temperaturen von Bedeutung. Auch Reaktion (2.78) läuft nur bei tiefen Temperaturen effizient ab. Ausserhalb des Polarwirbels ist praktisch nur die N_2O_5 -Hydrolyse (2.83) von Bedeutung.

Wie im Laufe der Arbeit festgestellt wurde, werden in MEZON die Mischungsverhältnisse von H_2O und HCl falsch in Partialdrücke umgerechnet. Damit ist $p(\text{H}_2\text{O})$ um 38 % zu tief und $p(\text{HCl})$ um 26 % zu hoch, was die heterogenen Reaktionen (2.77)–(2.79) netto zu langsam macht. In Abbildung 3.2 sind die reaktiven Aufnahmekoeffizienten für korrekt berechnete H_2O - und HCl -Partialdrücke zum Vergleich als gepunktete Linien dargestellt.

Reaktionen auf NAT Die NAT-Bildung ist in MEZON wie folgt parametrisiert: Übersteigt in einer Gitterbox der Partialdruck von HNO_3 den Sättigungsdampfdruck, wird alles überschüssige gasförmige HNO_3 zu NAT auskondensiert. Daraus wird, unter der Annahme einer vorgeschriebenen NAT-Anzahldichte von 10 Partikeln pro cm^3 , die *Oberflächendichte* von NAT berechnet. Der Sättigungsdampfdruck von HNO_3 ist nach *Hanson and Mauersberger* (1988) parametrisiert.

Die *reaktiven Aufnahmekoeffizienten* der auf NAT gerechneten heterogenen Reaktionen sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Reaktionen (2.77) und (2.78) sind Funktionen der Tempe-

Reaktion	γ
$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$	$1/[4.348 + 1/(0.7022 \cdot e^{-0.518(T-T_{\text{ICE}})})]$
$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} \text{HOCl} + \text{HNO}_3$	$e^{-9.03+2.81 \cdot s_{\text{ICE}}}$
$\text{HOCl} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} 2\text{HNO}_3$	0.0003

Tabelle 3.5: Reaktive Aufnahmekoeffizienten für heterogene Reaktionen auf NAT. $\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{HCl})$ und $\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ sind nach Hanson and Ravishankara (1993a) parametrisiert.

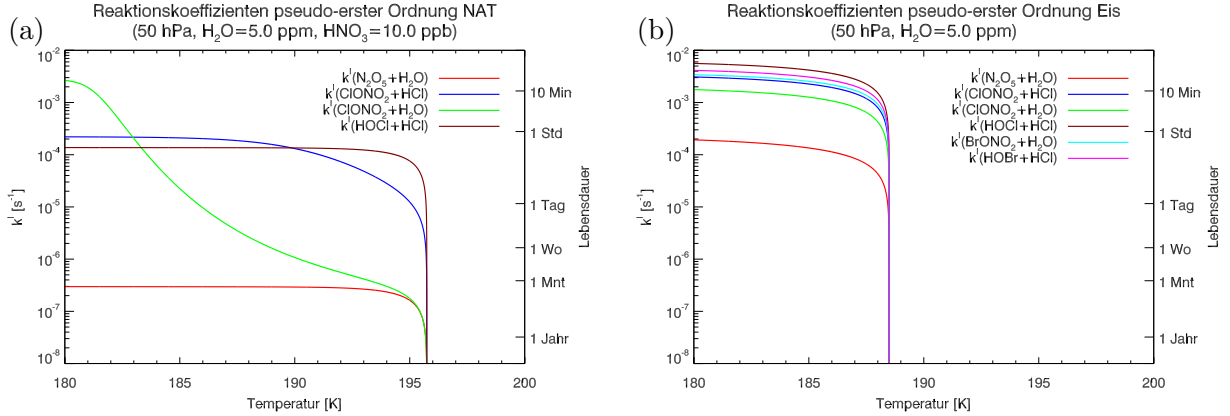


Abbildung 3.3: (a): Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung in MEZON für heterogene Reaktionen auf NAT, berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für typische H₂O- und HNO₃-Konzentrationen ($[\text{H}_2\text{O}]=5 \text{ ppmv}$, $[\text{HNO}_3]=10 \text{ ppbv}$). NAT-Bildung tritt unterhalb von 196 K ein. Die Reaktionskoeffizienten in MEZON sind um rund einen Faktor 20 zu hoch. (b): Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für heterogene Reaktionen auf Eis für die gleichen Bedingungen wie in (a). Die Reaktionskoeffizienten in MEZON sind um rund einen Faktor drei zu hoch. Details siehe Text.

raturdifferenz zum Frostpunkt T_{ICE} und der relativen Feuchte über Eis s_{ICE} (Hanson and Ravishankara, 1993a).

Bei grossen Teilchen wirkt NAT aufgrund der heterogenen Reaktionen als starke Senke für ClONO_2 , HOCl und N_2O_5 , so dass Gasdiffusion mitberücksichtigt werden muss. Die γ -Werte aus Tabelle 3.5 werden daher mit einem Korrekturfaktor f multipliziert. f ist eine Funktion des NAT-Radius r_{NAT} (cm), der Temperatur, des Luftdrucks p (hPa) sowie von γ und ist gegeben durch (Turco et al., 1989):

$$f(r_{\text{NAT}}, \gamma, T, p) = \frac{1}{1 + 33000 \cdot \frac{r_{\text{NAT}} \cdot \gamma \cdot T}{p}} \quad (3.9)$$

Abbildung 3.3a zeigt Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für heterogene Reaktionen auf NAT, berechnet für typische Bedingungen in der unteren Stratosphäre. Unterhalb von 196 K tritt im Modell NAT-Bildung ein. Insbesondere Reaktion (2.77) läuft sehr effizient ab, was zu einer raschen Aktivierung von ClONO_2 führt.

Wie im Laufe der Arbeit festgestellt wurde, ist die in der NAT-Parametrisierung vorgeschriebene NAT-Anzahldichte mit 10 Partikeln pro cm³ viel zu hoch gewählt. Dadurch ergeben sich im Modell gegenüber Beobachtungen rund 20-fach zu hohe NAT-Oberflächendichten, womit sämtliche heterogenen Reaktionen auf NAT 20 mal zu schnell ablaufen (Abschnitt 5.12.2).

Reaktionen auf Eis Die Bildung von Wassereis (PSC I) verläuft in MEZON analog zur Bildung von NAT. Übersteigt in einer Gitterbox der Partialdruck von H_2O den Sättigungsdampfdruck, wird aller überschüssige Wasserdampf zu Eis auskondensiert, woraus – unter der Annahme einer vorgeschriebenen Eis-Anzahldichte von 10 Partikeln pro cm^3 – die *Oberflächendichte* von Eis berechnet wird.

Die *reaktiven Aufnahmekoeffizienten* der heterogenen Reaktionen auf Eis sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Wie bei NAT wird γ zusätzlich mit einem Korrekturfaktor multipliziert. Wie später festgestellt wurde, war der reaktive Aufnahmekoeffizient $\gamma(\text{HOBr} + \text{HCl})$ fälschlicherweise auf null gesetzt.

Reaktion	γ
$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$	0.3
$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} \text{HOCl} + \text{HNO}_3$	0.1
$\text{HOCl} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.2
$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} \text{HOBr} + \text{HNO}_3$	0.3
$\text{HOBr} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HET}} \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	0.0 (0.3)
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HET}} 2\text{HNO}_3$	0.01

Tabelle 3.6: Reaktive Aufnahmekoeffizienten für heterogene Reaktionen auf Eis.

Abbildung 3.3b zeigt Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für heterogene Reaktionen auf Eis. Die Eisbildung tritt im Modell unterhalb von 189 K ein. Sämtliche heterogenen Reaktionen auf Eis laufen extrem effizient ab.

Wie bei NAT ist die vorgeschriebene Anzahldichte in der Parametrisierung von Eis zu hoch gewählt. Es ergeben sich dadurch rund dreifach zu hohe Reaktionsgeschwindigkeiten (Abschnitt 5.12.3).

Sedimentation von NAT und Wassereis Sowohl NAT- wie Eispartikel werden in MEZON sedimentiert. Die verwendete Parametrisierung basiert auf *Butchart and Austin* (1996). Im Gegensatz zur Parametrisierung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten werden bei der Sedimentation in den Gitterboxen mit NAT- oder Eisbildung nicht Anzahldichten, sondern die Partikelradien (NAT: $7\ \mu\text{m}$, Eis: $0.5\ \mu\text{m}$) fest vorgeschrieben. Aus der Menge des auskondensierten HNO_3 und H_2O wird daraus die Anzahldichte für NAT und Eis bestimmt. Ist die Anzahldichte von NAT höher als diejenige von Eis, wird für NAT ebenfalls die Anzahldichte von Eis verwendet. Die NAT- und Eispartikel sedimentieren mit einer festen Sedimentationsgeschwindigkeit von 13 mm/s in die tiefer gelegenen Modellschichten, woraus sich, integriert über den Chemiemodell-Zeitschritt, neue NAT- und Eiskonzentrationen ergeben. Die getroffene Annahme, dass die Anzahldichte von NAT die Anzahldichte von Eis nicht überschreiten darf, ist eine Parametrisierung für das NAT-Coating (Abschnitt 2.4.1).

Nach dem Sedimentationsschritt werden die NAT- und Eisteilchen künstlich zu gasförmigem HNO_3 und Wasserdampf zurückverdunstet, ein Transport der Partikel findet nicht statt.

3.2.4 Chemischer Solver

Zur Lösung des Differentialgleichungs-Systems, das die chemischen Reaktionen der Spezies beschreibt, wird ein implizites Newton-Verfahren verwendet. Dieses führt das Differentialgleichungs-System in ein System von Nullstellenproblemen nichtlinearer Gleichungen über, das mit einem impliziten iterativen Newton-Raphson-Verfahren (*Ozolin, 1992; Stott and Harwood, 1993*) gelöst wird. Dabei ist für jedes Nullstellenproblem und jeden Iterationsschritt ein lineares Gleichungssystem zu lösen, dessen Matrix häufig mit Nullen besetzt ist. Solche lineare Gleichungssysteme mit dünn besetzten Matrizen können erheblich schneller gelöst werden, wenn für die Matrix die sogenannte LU-Zerlegung (engl. Lower-Upper decomposition) angewendet wird (*Sherman and Hindmarsh, 1980; Jacobson and Turco, 1994*). Diese Technik wird in MEZON angewendet, was den chemischen Solver um rund einen Faktor fünf schneller macht.

Weichen die Konzentrationen der Cl_y -, Br_y - und NO_y -Familien in einer Gitterbox vor und nach dem chemischen Solver um mehr als 10 % voneinander ab, wird der Zeitschritt des impliziten Newton-Verfahrens halbiert. Allerdings verdoppelt sich hierdurch der Rechenaufwand. Als Anfangszeitritt wird der Zeitschritt des CTM, d. h. 2 Stunden, verwendet, der minimal zulässige Zeitschritt beträgt 7.5 Minuten. Weichen dann die Konzentrationen einer Familie immer noch zu stark voneinander ab, werden die Werte vor dem chemischen Solver im Gitterpunkt für alle Familienmitglieder beibehalten. Die zulässige Fehlerschranke ist mit 10 % ziemlich hoch angesetzt und wurde im Rahmen der Modellmodifikationen (Abschnitt 5.12.6) angepasst. Die Verwendung eines impliziten chemischen Solvers ist vom Rechenaufwand her hoch, garantiert aber numerisch stabile nichtnegative Lösungen.

Für längerlebige Spezies wie N_2O , CH_4 sowie chlor- und bromhaltige ODS wird ein vom Rechenaufwand her günstigeres explizites Newton-Verfahren verwendet.

3.2.5 Transport

In MEZON werden die Spurenstoffe individuell transportiert. Für Substanzen mit hinreichend kurzen chemischen Lebensdauern wird keine Advektion durchgeführt, wodurch Rechenzeit gespart wird. Folgende Spezies werden *nicht* transportiert: $\text{O}(^1\text{D})$, HO_2 , OH , H , CH_3 , CH_3O , CH_3O_2 , CH_2O , HCO , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, Cl , ClO , HOCl , Cl_2O_2 , Br , HBr , HOBr , N und NO_3 . Als Eingabefelder für das Transportschema werden die in MA-ECHAM4 berechneten Winde verwendet. Subskalige Konvektion in der Troposphäre wird im Transportschema nicht explizit berücksichtigt.

In MEZON wird für den Transport der chemischen Spezies das hybride Advektionschema von *Zubov et al. (1999)* verwendet. Dieses benützt für den vertikalen Transport das Prather-Schema in Flussform (*Prather, 1986*) und für den horizontalen Transport ein Semi-Lagrange'sches Schema (*Ritchie, 1985; Williamson and Rasch, 1989*). Das Prather-Schema ist strikt massenerhaltend und ermöglicht die Erhaltung von starken räumlichen Gradienten (*Prather, 1986*). Da jedoch das Courant-Friedrich-Lewy-Stabilitätskriterium (*Courant et al., 1928*) eingehalten werden muss, ist es mit hohem Rechenaufwand verbunden, was es für die Verwendung in einem Klimamodell teuer macht. Das Prather-Schema wird daher nur für die Berechnung des Transports in vertikaler Richtung benützt. Für das Semi-Lagrange'sche Schema, welches für die Berechnung des horizontalen Transports in jeder Modellschicht verwendet wird, muss das CFL-Kriterium nicht eingehalten werden. Dies ermöglicht eine präzise Berechnung des Transports in der Nähe der Pole für grosse

Zeitschritte. Im Gegensatz zum Prather-Schema ist das Semi-Lagrange'sche Schema jedoch nicht massenerhaltend. Daher müssen die Mischungsverhältnisse einer Spezies nach jedem horizontalen Transportschritt mithilfe eines sogenannten Massenfixers nachkorrigiert werden, welcher bewirkt, dass die Gesamtmasse der Spezies in der Modellschicht erhalten bleibt. Dabei wird nach einem Transportschritt für jede Modellschicht k und jede Spezies s der Transportfehler

$$\Delta m_s(k) = \sum_{i,j} m_{s,A}(i, j, k) - \sum_{i,j} m_{s,B}(i, j, k) \quad (3.10)$$

bestimmt, wobei $m_{s,B}(i, j, k)$ und $m_{s,A}(i, j, k)$ die Masse von s in der Gitterbox (i, j, k) vor resp. nach dem horizontalen Transportschritt bezeichnet. $\Delta m_s(k)$ wird anschliessend zur Skalierung der durch das Semi-Lagrange'sche Schema berechneten Mischungsverhältnisse $\mu_{s,A}(i, j, k)$ der Spezies benützt. Der in SOCOL verwendete Massenfixer korrigiert die Mischungsverhältnisse in den einzelnen Gitterboxen nicht uniform, sondern proportional zu

$$|\mu_{s,A}(i, j, k) - \mu_{s,B}(i, j, k)|^{3/2} \quad (3.11)$$

(*Williamson and Rasch*, 1989), um die Regionen mit starken horizontalen Gradienten zu bestrafen (welche fehleranfälliger sind als Regionen mit annähernd uniformen Verteilungen). Die Verwendung eines Massenfixers ermöglicht die Massenerhaltung nur in der horizontalen *Gesamtschicht*, jedoch nicht in einzelnen geographischen Regionen. Dies kann zu künstlichem Massentransport und künstlichem Massenverlust oder -akkumulation in einzelnen Regionen führen. Der in SOCOL verwendete Massenfixer von *Williamson and Rasch* (1989) korrigiert am stärksten in Regionen mit grossen horizontalen Gradienten, die damit besonders anfällig für künstlichen Massenverlust oder -akkumulation sind. Wie in Abschnitt 5.16 gezeigt wird, resultiert in SOCOL aus der Massenfixer-Technik u. a. ein ausgeprägter Massenverlust von CCl_y , Cl_y und ClO_x im Polarwirbel.

Kapitel 4

Transiente Simulation mit der Grundversion (A01)

Mit der Grundversion von SOCOL wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Simulationen durchgeführt, um den Einfluss des solaren 11-Jahreszyklus sowie der 27-tägigen Sonnenrotation auf Ozon und Klima zu untersuchen (*Egorova et al.*, 2004, 2005b; *Egorova*, 2005). Alle diese Simulationen waren Zeitscheibenexperimente (Steady-State-Experimente).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit SOCOL erstmals transiente Simulationen durchgeführt: zunächst eine Simulation mit der Grundversion, dann verschiedene Simulationen mit modifizierten Modellversionen (Kapitel 5). Es wurde jeweils die Periode 1975–2000 simuliert.

In diesem Kapitel wird die mit der Grundversion von SOCOL durchgeführte transiente Simulation (A01) beschrieben. Abschnitt 4.1 beschreibt die dafür verwendeten Randbedingungen. In Abschnitt 4.2 werden chemische und dynamische Modellklimatologien der Simulation mit Beobachtungsdaten verglichen. Die Modellevaluierung zeigte verschiedene zum Teil gravierende Modellschwächen auf, was zur Durchführung zahlreicher Sensitivitätstests und der in Kapitel 5 beschriebenen Weiterentwicklung von SOCOL führte.

4.1 Datensätze für Randbedingungen

4.1.1 Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung

Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung werden zeitabhängig vorgeschrieben, wobei der monatlich und jährlich variierende Datensatz des **Atmospheric Model Intercomparison Project II (AMIP II)** (*Taylor et al.*, 2000) verwendet wird. Der AMIP II-Datensatz reicht von der Gegenwart bis ins Jahr 1956 zurück und hat eine Auflösung von 1×1 Grad. Die Meeresoberflächentemperaturen basieren auf Schiffs-, Bojen- und Satellitenbeobachtungen. Die Meereisbedeckungsfelder wurden anhand von Forschungsflügen sowie aus Schiffs- und Satellitenbeobachtungen ermittelt.

Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung ändern sich im Modell kontinuierlich, d. h. die monatlich aufgelösten AMIP II-Felder werden linear auf Tageswerte interpoliert.

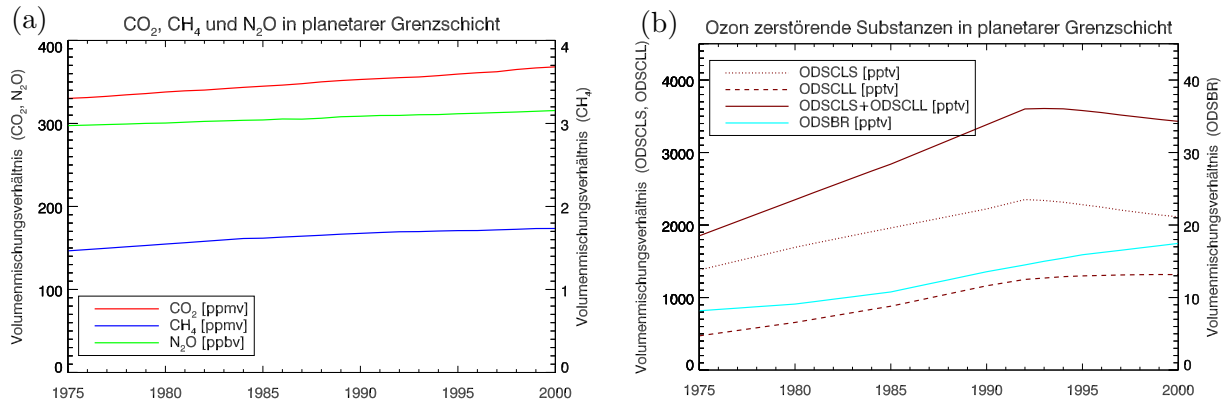


Abbildung 4.1: (a) Untere Randbedingungen für die Mischungsverhältnisse von CO_2 , CH_4 (in ppmv) und N_2O (in ppbv). (b) Untere Randbedingungen für die Mischungsverhältnisse von kurz- und langlebigen chlorhaltigen ODS-Familien (ODSCLS, ODSCLL) und bromhaltige ODS-Familie (ODSBR) (in pptv). Die Werte basieren auf In-Situ-Messungen des Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory.

4.1.2 Treibhausgase und Ozon zerstörende Substanzen

Die Mischungsverhältnisse von CO_2 , CH_4 , N_2O , der Halogenkohlenwasserstoffe und Halone werden in der planetaren Grenzschicht durch global konstante, jährlich variierende Werte vorgeschrieben. Die Werte basieren auf In-Situ-Messungen des Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) (<http://www.cmdl.noaa.gov/ccg> und <http://www.cmdl.noaa.gov/hats>).

Abbildung 4.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Mischungsverhältnisse von Treibhausgasen und Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) in der planetaren Grenzschicht. Die kurz- und langlebigen Halogenkohlenwasserstoffe und Halone sind – wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben – zu den Familien ODSCLS, ODSCLL und ODSBR zusammengefasst. Während die Konzentrationen von CO_2 , CH_4 , N_2O und der bromhaltigen ODS (ODSBR) kontinuierlich ansteigen, erreichen die langlebigen chlorhaltigen ODS (ODSCLL) 1992 ihren Höhepunkt. Der Anstieg der kurzlebigen chlorhaltigen ODS (ODSCLS) ist ab diesem Zeitpunkt deutlich gebremst. Das gesamte organische Chlor (Summe von ODSCLL und ODSCL) nimmt nach 1992 ebenfalls ab.

In der Grundversion von SOCOL sind die Halogenkohlenwasserstoffe *im Strahlungsmodul* fälschlicherweise auf null gesetzt, d. h. es findet keine Absorption und Emission langwelliger Strahlung durch CKWs, FCKWs und H-FCKWs statt.

4.1.3 CO- und NO_x -Emissionen

CO- und NO_x -Emissionen an der Erdoberfläche werden in SOCOL durch längen- und breitenabhängige monatlich variierende Klimatologien vorgeschrieben. Die Emissionsfelder basieren auf den im troposphärischen Chemie-Transportmodell IMAGES verwendeten Datensätzen (Müller and Brasseur, 1995).

Die IMAGES-Daten umfassen Emissionen aus Verkehr und Industrie, Biomassenverbrennung, Böden und Ozeanen und basieren mit wenigen Ausnahmen auf dem Emissionsinventar von Müller (1992). Die Emissionen aus Verkehr und Industrie wurden für Westeuropa, Nordamerika, Japan und Australien einem Emissionskataster entnommen, für die übrigen Länder wurden sie über den Treibstoffverbrauch abgeschätzt. Die Daten sind repräsentativ für die zweite Hälfte der achtziger Jahre. Die Emissionswerte aus

Biomassenverbrennung und Böden wurden unter Berücksichtigung von Vegetationstyp, Temperatur, Niederschlag und Tageslänge bestimmt (Müller, 1992; Hao et al., 1990). Es treten starke saisonale Schwankungen auf. Tabelle 4.1 zeigt die globalen Emissionswerte pro Jahr aufgeteilt nach Emissionsquellen.

Emissionsquelle	CO [Tg(C)/y]	NO _x [Tg(N)/y]
Verkehr und Industrie	164	22
Biomassenverbrennung	308	4
Böden	70	7
Ozeane	70	0
Total	612	33

Tabelle 4.1: Globale CO- und NO_x-Emissionen an der Erdoberfläche in Tg(C)/y bzw. Tg(N)/y. Die Daten sind repräsentativ für die zweite Hälfte der achtziger Jahre. Die Werte für die Emissionen aus Biomassenverbrennung stammen aus Studien von Hao et al. (1990), die übrigen Werte sind dem Emissionsinventar von Müller (1992) entnommen.

Rund 75 % der CO- und NO_x-Emissionen an der Erdoberfläche sind anthropogen und stammen aus Verkehr, Industrie und Biomassenverbrennung. CO und NO_x aus Verkehr und Industrie werden primär in Europa, Nordamerika, Indien, China und Japan emittiert, während die Biomassenverbrennung (v. a. Waldrodungen und Waldbrände) über den Tropen maximal ist.

In der freien Atmosphäre wird NO_x durch Blitze produziert sowie durch Flugzeuge emittiert. Für die Flugzeugemissionen wird ein längen-, breiten- und höhenabhängiger zeitlich konstanter Datensatz der National Aeronautics and Space Administration (NASA) verwendet (D. Wuebbles, pers. Kommunikation). Die globalen NO_x-Emissionen durch Flugzeuge betragen 0.6 Tg(N)/y und sind repräsentativ für die Mitte der neunziger Jahre. Der Hauptteil wird zwischen 30°N und 60°N und auf einer Höhe von 8–12 km emittiert.

Das durch Blitze produzierte NO_x wird durch eine längen- und breitenabhängige monatlich variierende Klimatologie vorgeschrieben und basiert auf einem im IMAGES-Modell verwendeten, auf Satellitenbeobachtungen beruhenden Datensatz (Turman and Edgar, 1982). Im Gegensatz zum IMAGES-Modell wird in SOCOL ein globaler jährlicher Produktionswert von 4 Tg(N)/y angenommen. Die vertikale Höhenverteilung der NO_x-Produktion durch Blitze ist global konstant, wobei allen Modellschichten unterhalb von 11 km ein fester Anteil zugewiesen wird. Die NO_x-Produktion durch Blitze ist am grössten über den Landmassen der Sommerhemisphäre zwischen dem Äquator und etwa 30 Grad.

Wie im Laufe dieser Arbeit festgestellt wurde, wird das durch Blitze produzierte NO_x in SOCOL fälschlicherweise halbiert, d. h. es wird mit einem globalen jährlichen Produktionswert von 2 Tg(N)/y gerechnet. Der Fehler wird in Modellversion A20 korrigiert (Abschnitt 5.20).

In Abbildung 4.2 sind die zonal gemittelten Breiten-Höhenverteilungen der NO_x-Flugzeugemissionen sowie das Jahresmittel der NO_x-Produktion aufgrund von Blitzen dargestellt (halbierte Werte). Zwischen 30°N und 60°N sind die NO_x-Emissionen durch Flugzeuge dominierend, in den übrigen Gebieten ist die NO_x-Produktion durch Blitze wichtiger.

Obwohl die NO_x-Emissionen durch Flugzeuge und die NO_x-Produktion aufgrund von Blitzen im Vergleich zu den Emissionen an der Erdoberfläche klein sind, dürfen sie nicht vernachlässigt werden, da NO_x in der oberen Troposphäre und in der unteren Stratosphäre langlebiger ist.

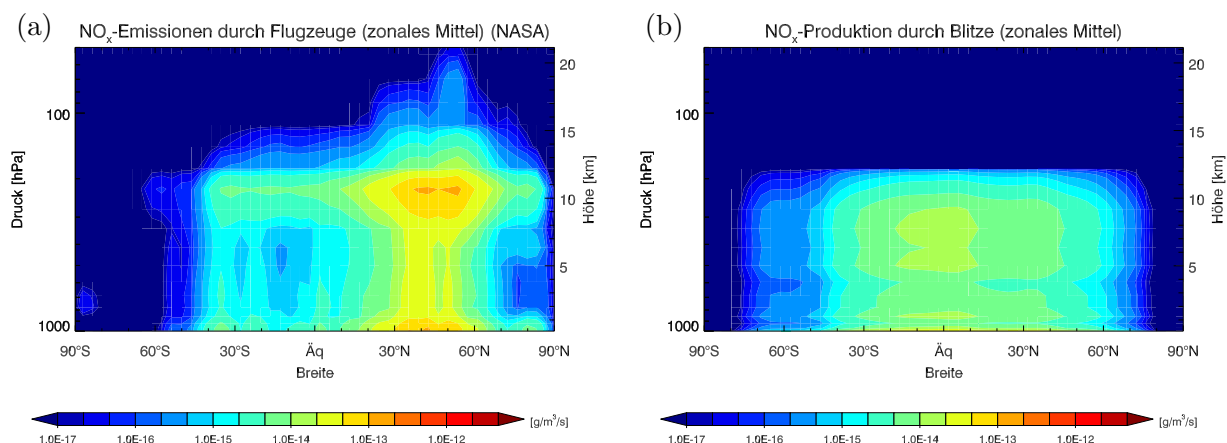


Abbildung 4.2: (a): Zonales Mittel der NO_x -Emissionen durch Flugzeuge in $\text{g/m}^3/\text{s}$. Die Flugzeugemissionen sind im Modell zeitlich konstant und sind repräsentativ für Mitte der neunziger Jahre. Die Daten stammen von der NASA. (b): Zonales Mittel der NO_x -Produktion durch Blitze in $\text{g/m}^3/\text{s}$. Jahresmittel, multipliziert mit Faktor 0.5 (vgl. Text).

4.1.4 Depositionsflüsse

Tabelle 5.3 zeigt die in den untersten vier Modellschichten (~ 1 km) vorgeschriebenen Depositionsflüsse für O_3 , CO , NO , NO_2 , HNO_3 und H_2O_2 . Es wird zwischen Land und Ozean unterschieden.

Spurenstoff	Land	Meer
O_3	3	0.1
CO	0.03	0
NO	0.1	0.05
NO_2	0.1	0.05
HNO_3	4	1
H_2O_2	1	1

Tabelle 4.2: Depositionsgeschwindigkeiten für O_3 , CO , NO , NO_2 , HNO_3 und H_2O_2 in cm/s in den untersten vier Modellschichten.

Die Depositionsgeschwindigkeit von Ozon über Land ist in SOCOL unrealistisch hoch, wodurch die vom Modell simulierte Ozonkonzentrationen in der unteren Troposphäre über Land viel zu tief sind. In den Modellversionen A15–A20 wird der von Hauglustaine et al. (1994) vorgeschlagene Wert von 0.4 cm/s angenommen (Abschnitt 5.15).

4.1.5 Stratosphärische Aerosole

Stratosphärische Aerosole werden in SOCOL sowohl für die Strahlungsroutine wie auch für die heterogene Chemie benötigt. Im Strahlungsmodul müssen für alle kurz- und langwelligeren Bänder (Abschnitt 3.1.4) Extinktionskoeffizienten vorgeschrieben werden, für die beiden kurzwelligen Bänder zudem die Single-Scattering-Albedo (definiert als das Verhältnis von Extinktion durch Streuung zu totaler Extinktion) sowie der Asymmetrie-Faktor

$$g = \frac{1}{2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P(\theta, \theta') \theta' d\theta', \quad (4.1)$$

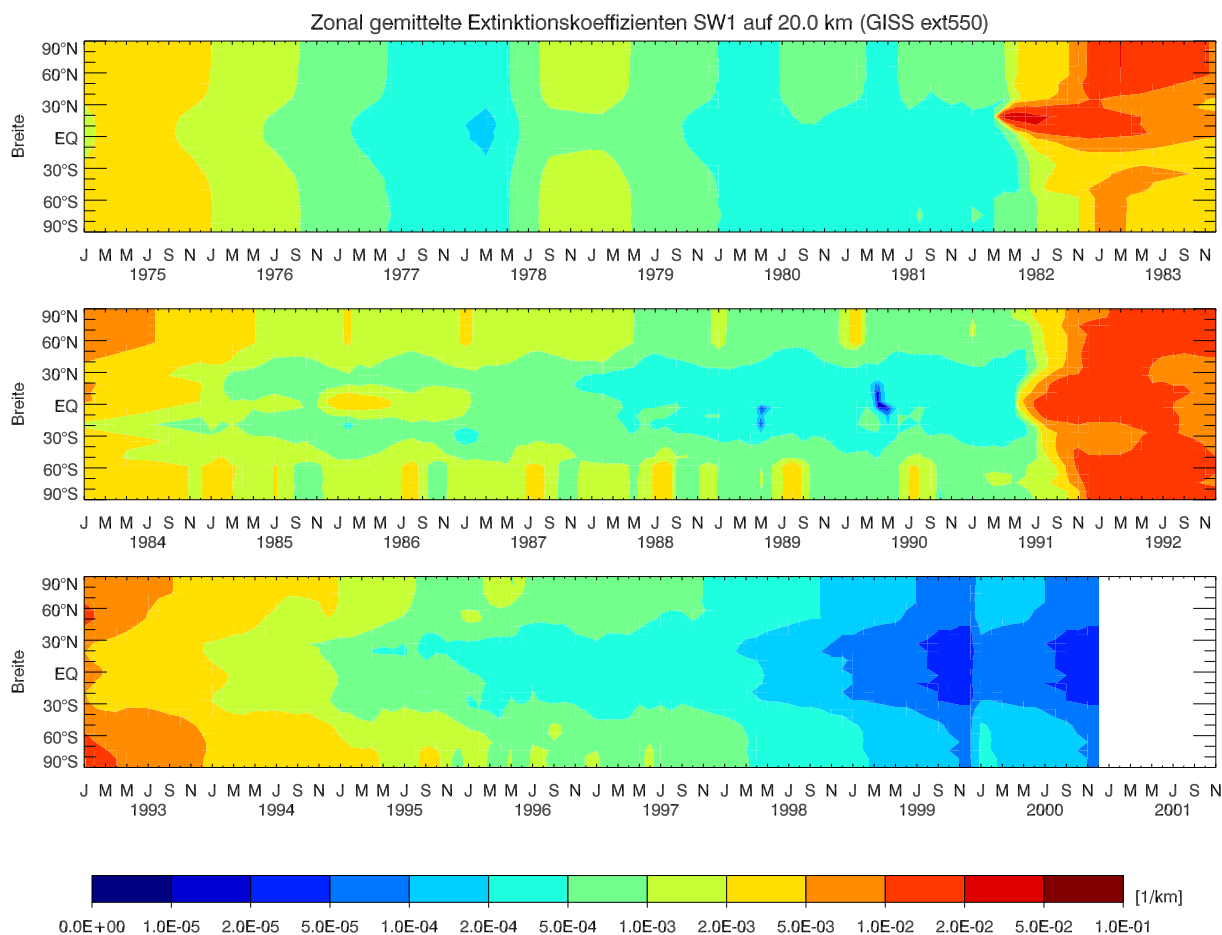


Abbildung 4.3: Extinktionskoeffizienten des GISS-Datensatzes bei 550 nm auf einer Höhe von 20 km in km^{-1} . Für das Jahr 2000 wurden die Extinktionskoeffizienten von 1999 verwendet. Deutlich erkennbar sind die Eruptionen des El Chichón (Mexiko) im April 1982 und des Mt. Pinatubo (Philippinen) im Juni 1991.

wobei $P(\theta, \theta')$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein mit dem Zenithwinkel θ einfallender Strahl vom Aerosol in Richtung θ' gestreut wird. Für die Berechnung der heterogenen Chemie werden zudem Oberflächendichten der stratosphärischen Aerosole (Abschnitt 3.2.3.2) benötigt.

Als stratosphärischer Aerosoldatensatz für die SOCOL-Simulationen wird der Datensatz des Goddard Institute for Space Studies (GISS) verwendet. Der GISS-Datensatz (Sato *et al.* (1993); Shindell *et al.* (2004); <http://data.giss.nasa.gov/modelforce/strataer/>) enthält für die Periode 1850–1999 monatlich aufgelöste, zonal gemittelte Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge 550 nm auf vier verschiedenen Höhen (17.5, 22.5, 27.5, 32.5 km) sowie breiten- und zeitabhängige effektive Aerosolradien. Die zonale Auflösung beträgt sechs Grad in den Tropen und acht Grad in den Polarregionen. Der Datensatz basiert auf Boden-, Flugzeug- und Ballonmessungen und ab 1979 auf Satellitenbeobachtungen von SAGE I/II (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment) und SAM II (Stratospheric Aerosol Measurement).

Für die Verwendung im Modell wurden die GISS-Daten linear auf das SOCOL-Breiten- und Höhengitter interpoliert, wobei unterhalb von 15 km und oberhalb von 35 km alle Werte auf null gesetzt wurden.

Abbildung 4.3 zeigt die 550 nm-Extinktionskoeffizienten des GISS-Datensatzes auf

einer Höhe von 20 km als Funktion der Breite und Zeit. Deutlich erkennbar ist der sprunghafte Anstieg der Extinktion von bis zu zwei Größenordnungen nach dem Ausbruch des El Chichón (Mexiko) im April 1982 und des Mt. Pinatubo (Philippinen) im Juni 1991. Nach der Eruption dieser Vulkane verteilten sich die Aerosole innerhalb eines halben Jahrs über beide Hemisphären der unteren Stratosphäre. Während sich die Aerosole nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo mehr oder weniger gleichmässig über die beiden Hemisphären ausbreiteten, war nach dem El Chichón die Nordhemisphäre stärker belastet als die Südhemisphäre.

Zur Bestimmung der in SOCOL benötigten Grössen (Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo, Asymmetrie-Faktoren für verschiedene Spektralbänder sowie Oberflächendichten) wurden der Datensatz von SAGE II (*Bauman et al.*, 2003a,b) sowie der auf Satelliten-, Lidar- und Ballonbeobachtungen basierende Datensatz von *Stenchikov et al.* (1998) einbezogen. Der SAGE II-Datensatz enthält monatlich aufgelöste Oberflächendichten sowie Extinktionskoeffizienten für die Wellenlängen 385, 453, 525, 1020 und 1282 nm für Dezember 1984 bis November 2002 (siehe Abschnitt 5.6.1). Der Datensatz von *Stenchikov et al.* (1998) enthält spektral hochaufgelöste Extinktionskoeffizienten für Juni 1991 bis Mai 1993, die mithilfe der Mie-Theorie aus Satelliten-, Lidar- und Ballonmessungen berechnet wurden.

Für die Periode 1995–1999 wurden die 550 nm-Extinktionskoeffizienten e_{550} des GISS-Datensatzes gegen die entsprechenden Oberflächendichten des SAGE II-Datensatzes aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die daraus abgeleitete lineare Beziehung wird im Modell verwendet, um einen beliebigen e_{550} -Wert in Oberflächendichte umzurechnen. Die Extinktionskoeffizienten der kurz- und langwelligen Bänder werden auf ähnliche Weise bestimmt: Für die Umrechnung der Extinktionen bei 550 nm in Extinktionen im Nahen Infrarot (zweites kurzwelliges Band) wurde eine lineare Regression zwischen den e_{550} -Werten des GISS- und den e_{1020} -Werten des SAGE II-Datensatzes durchgeführt. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bänder wurde in einem ersten Schritt eine lineare Regression zwischen den e_{550} -Werten von GISS und den e_{1282} -Werten von SAGE II, und in einem weiteren Schritt lineare Regressionen zwischen den e_{1282} -Werten und den Extinktionskoeffizienten bei 6.5, 11.0, 9.8, 23.0 und 7.7- μm des Datensatzes von *Stenchikov et al.* (1998) durchgeführt. Für das erste kurzwellige Band werden die e_{550} -Werte verwendet. Für die Single-Scattering Albedo Ω und den Asymmetriefaktor g der beiden kurzwelligen Bänder werden global konstante, zeitunabhängige Werte angenommen ($\Omega = 1$ und $g = 0.722$ für das erste kurzwellige Band und $\Omega = 0.994$ und $g = 0.739$ für das zweite kurzwellige Band).

Die Beziehung zwischen den e_{550} -Werten und den Oberflächendichten lässt sich durch eine lineare Regression relativ befriedigend beschreiben. Hingegen kann die Beziehung zwischen den Extinktionskoeffizienten unterschiedlicher Wellenlängen durch einen solchen Ansatz nicht richtig wiedergegeben werden. In Abbildung 4.4 sind die e_{550} -Werte des GISS-Datensatzes gegen die e_{1282} -Werte des SAGE II-Datensatzes für die Jahre 1995–1999 aufgetragen. Die in SOCOL verwendete lineare Regressionsgerade ist ebenfalls dargestellt. Dadurch werden die Extinktionskoeffizienten des langwelligen Spektralbandes 2 bei geringer und mittlerer Aerosolbelastung im Vergleich zu den SAGE II-Daten um einen Faktor fünf überschätzt. Für die Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bänder 1, 3 und 6 erhält man mit dem Regressionsansatz generell rund 10–50 mal höhere Werte, als wenn die Extinktionskoeffizienten mit der Mie-Theorie bestimmt werden.

In den Modellversionen A06–A20 werden daher die Oberflächendichte, Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren mithilfe der Mie-Theo-

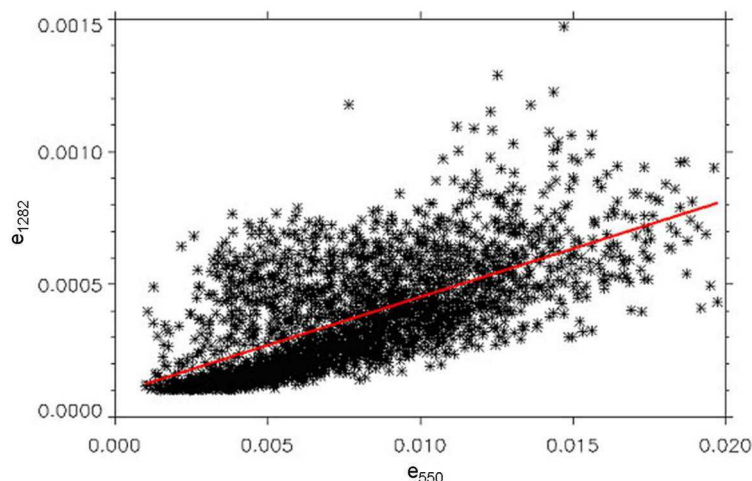


Abbildung 4.4: Lineare Regression der 550 nm-Extinktionskoeffizienten des GISS-Datensatzes gegen die 1282 nm-Extinktionskoeffizienten des SAGE II-Datensatzes für die Jahre 1995–1999.

rie berechnet (Abschnitt 5.5).

Die Limitierung der vertikalen Abdeckung des GISS-Datensatzes auf 17.5–32.5 km und die getroffene Annahme, die Aerosole im Modell unterhalb von 15 km überall auf null zu setzen, führen dazu, dass in SOCOL zwischen der Tropopause und 15 km keine heterogenen Reaktionen auf stratosphärischen Aerosolen ablaufen und Aerosole dort weder absorbieren noch streuen. Insbesondere nach Vulkanausbrüchen ist diese Annahme mit Modellfehlern verbunden. Nach der Eruption von Mt. Pinatubo wurden in den mittleren Breiten zwischen der Tropopause und 15 km Oberflächendichten bis $40 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ gemessen (vgl. Abbildung E.10 im Anhang E). In den Modellversionen A07–A20 wird als Unterrand der stratosphärischen Aerosolschicht die Tropopause gewählt (Abschnitt 5.6).

4.1.6 Solares Forcing

Solare Strahlungsintensitäten werden im Modell für die beiden kurzwelligen Bänder des Strahlungsmoduls (Abschnitt 3.1.4), für die Parametrisierungen der Lyman- α -, Schumann-Runge- und Hartley-Bänder (Abschnitt 3.1.4) sowie für die Offline-Berechnung der Photolyseraten (Abschnitt 3.2.3.1) benötigt. Die Sonnenvariabilität wird in der Grundversion von SOCOL nicht berücksichtigt.

Die in SOCOL verwendeten Strahlungsintensitäten basieren auf den Daten von *Lean* (2000) (<http://data.giss.nasa.gov/modelforce/solar.irradiance/>). Der Datensatz von *Lean* (2000) umfasst Jahresmittelwerte für die Periode 1850–2000, wobei das solare Spektrum in 150 Bänder eingeteilt ist. Die Rekonstruktionen für die Zeit vor den Satellitenbeobachtungen beruhen auf historischen Messreihen von Sonnenflecken sowie Schätzungen für die Helligkeit von Sonnenfackeln, welche beide mit der Sonnenaktivität korrelieren.

Der Datensatz von *Lean* (2000) wurde für die Verwendung in SOCOL über die Periode 1977–1998 gemittelt, was zwei Sonnenzyklen entspricht.

4.1.7 Initialisierungsfelder

Sowohl für die GCM- wie die CTM-Komponente werden Startfelder benötigt, welche den Zustand von Januar 1975 beschreiben.

Im MA-ECHAM4 werden als Initialisierungsfelder 3D-Felder für Temperatur, Wind, spezifische Feuchte sowie 2D-Felder für Bodendruck, Oberflächen-Albedo, Bodenfeuchte, Schneehöhe und weitere Bodenparameter benötigt. Für die SOCOL-Simulationen wurden die Standard-MA-ECHAM4-Startfelder verwendet, welche die Verhältnisse für Januar 1988 repräsentieren. Die Einschwingzeit für die Atmosphäre, um aufgrund der Randbedingungen den Zustand für das Jahr 1975 zu erreichen, beträgt einige Monate.

Für MEZON werden 3D-Felder für alle im Modell simulierten chemischen Substanzen benötigt. Zur Erzeugung der Chemie-Startfelder wurde mit MEZON eine siebenjährige Steady-State-Simulation im Offline-Modus mit Randbedingungen für 1968 durchgeführt, welche mit meteorologischen Feldern aus einem Zeitscheibenexperiment mit MA-ECHAM4 angetrieben wurde. Als Initialisierungsfelder für die chemischen Substanzen wurden Felder einer früher durchgeführten Steady-State-Simulation mit dem UIUC CTM (*Rozanov et al.*, 1999) verwendet. Die Simulation mit dem UIUC CTM wurde mit Randbedingungen für 1995 und meteorologischen Feldern eines Steady-State-Experiments mit dem UIUC GCM durchgeführt. Als Startfelder für die chemischen Spezies wurden – falls vorhanden – Daten des **Upper Atmosphere Research Satellite** (UARS) verwendet, für die übrigen Substanzen wurde der Wert null angenommen (*Rozanov et al.*, 1999).

4.2 Modellklimatologie und ihre Evaluierung

In diesem Abschnitt werden die Modellergebnisse einer transienten Simulation mit der zuvor beschriebenen SOCOL-Grundversion mit Beobachtungsdaten verglichen. Diese Modellsimulation wird im folgenden mit A01 bezeichnet. Eine Modellevaluierung zeigt die Fähigkeit eines Modells auf, bestimmte dynamische und chemische Prozesse zu simulieren. Gleichzeitig zeigt es seine Grenzen und Schwächen und weist auf eine ungenügende oder fehlerhafte Beschreibung gewisser Prozesse hin.

Der Hauptteil dieser Arbeit bestand in der Suche nach den Ursachen einiger im Modell offensichtlich falsch wiedergegebenen Prozesse, indem mit modifizierten Modellversionen zahlreiche Sensitivitätstests durchgeführt wurden. Dies führte im Laufe der Arbeit zu einer kontinuierlichen Weiterentwicklung von SOCOL, so dass schliesslich 20 verschiedene aufeinander aufbauende Modellversionen entstanden (siehe Kapitel 5).

In der folgenden Evaluierung werden zunächst Modellklimatologien der Temperatur, des Zonalwinds sowie von Methan, Wasserdampf, Chlor, NO_x und Ozon für die Periode 1991–2000 mit Beobachtungsdaten verglichen. Eine statistische Analyse mit dem Student-t-Test für das 95 %-Niveau zeigt die Gebiete, in denen Differenzen zwischen Modell und Beobachtung nicht durch interne Variabilität erklärt werden können. In Abschnitt 4.2.9 werden schliesslich Ozon- und Temperatur-Zeitreihen ausgewertet, wobei insbesondere auf den Effekt von El Chichón und Mt. Pinatubo eingegangen wird.

Eine der folgenden Modellevaluierung ähnliche Studie wurde zu einem früheren Zeitpunkt bereits von *Egorova et al.* (2005a) durchgeführt. Allerdings wurde dabei anstatt einer transienten Simulation ein 40-jähriges Zeitscheibenexperiment ausgewertet, und in der damals verwendeten Modellversion war die Parametrisierung der Lyman- α -Linie, der Schumann-Runge-Bänder und des Hartley-Bands unterhalb von 250 nm noch nicht berücksichtigt (Abschnitt 3.1.4). Überraschenderweise blieben in der Evaluierung von *Egorova et al.* (2005a) die schwerwiegendsten Probleme des Modells wie beispielsweise die Verletzung der Massenerhaltung durch das Semi-Lagrange'sche Transportschema völlig unbemerkt.

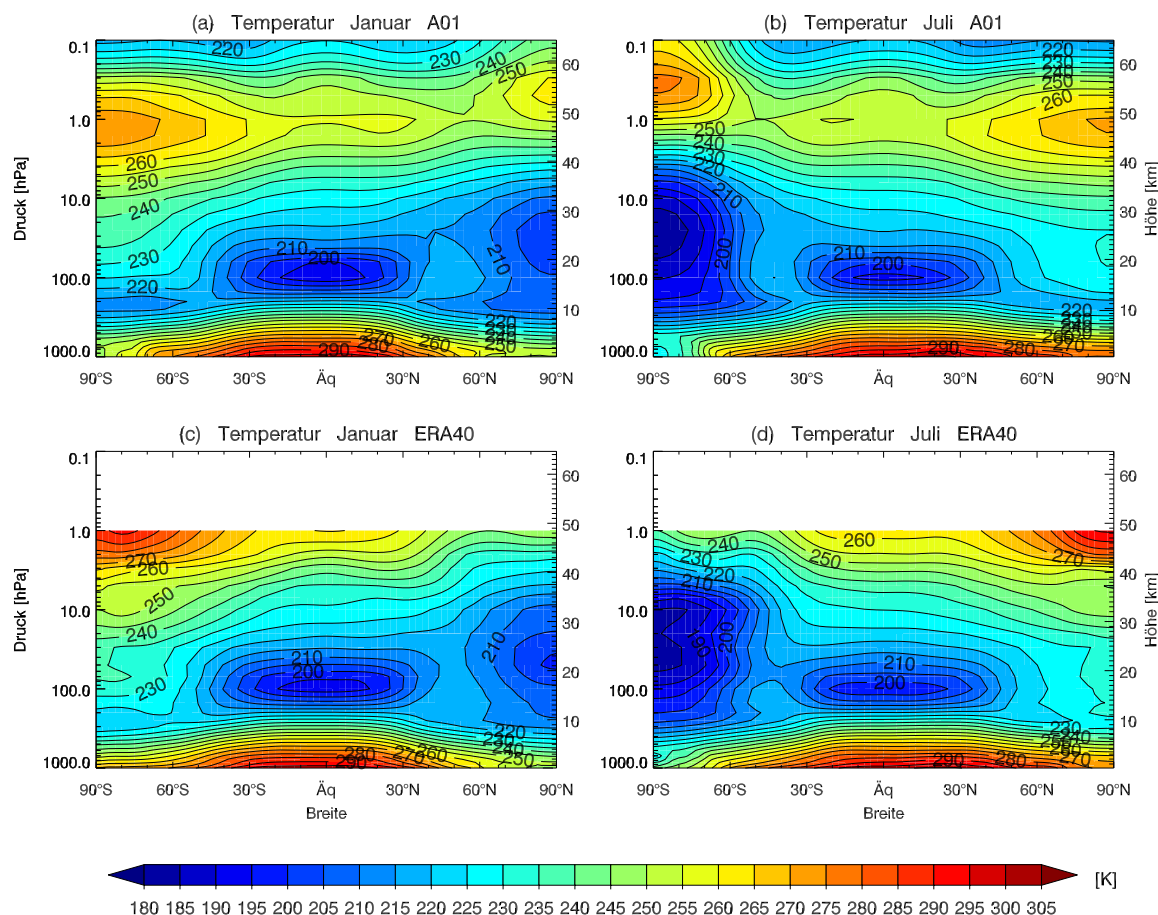


Abbildung 4.5: Simulierte und beobachtete zonal und klimatologisch gemittelte Temperatur in Kelvin für Januar (links) und Juli (rechts). (a), (b): SOCOL (Grundversion A01), (c), (d): Beobachtungen (ERA-40). Die Daten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt.

4.2.1 Temperatur und Zonalwind

Wegen der Temperaturabhängigkeit vieler chemischer Reaktionen haben Modellfehler in der Temperatur eine direkte Auswirkung auf die Chemie. Insbesondere im Polarwirbel, wo die PSC-Bildung und die heterogenen Reaktionen stark temperaturabhängig sind (vgl. Abschnitt 3.2.3.2), kann bereits ein kleiner Fehler von wenigen Grad Celsius grosse Auswirkungen auf die im Modell berechneten heterogenen Reaktionsraten und die simulierte Ozonzerstörung haben.

Zur Evaluierung der simulierten Temperaturverteilung werden die neuen Reanalyse-daten des ECMWF (**ECMWF ReAnalysis**, ERA-40) verwendet (*Simmons and Gibson*, 2000; *Uppala et al.*, 2005). Der ERA-40-Datensatz umfasst unter anderem dreidimensionale Felder für Temperatur und Zonalwind in sechs-stündlicher Auflösung von September 1957 bis August 2002. Die Daten sind für 60 vertikale Schichten von der Erdoberfläche bis auf 0.1 hPa mit einer horizontalen Auflösung von ca. 1.1×1.1 Grad (T159) verfügbar. In Gebieten mit geringer Beobachtungsdichte wie in den Tropen, über den Ozeanen und über dem Polargebiet sind die ERA-40-Daten allerdings kritisch zu betrachten, da hier die Analysedaten hauptsächlich als Simulationsergebnisse des ECMWF-Modells bestimmt wurden. Mit grossen Unsicherheiten behaftet sind die Daten generell in der oberen Stratosphäre, wo die Reanalyse wegen fehlender Radiosondierungen auf ungenaueren Satellitenbeobachtungen basieren.

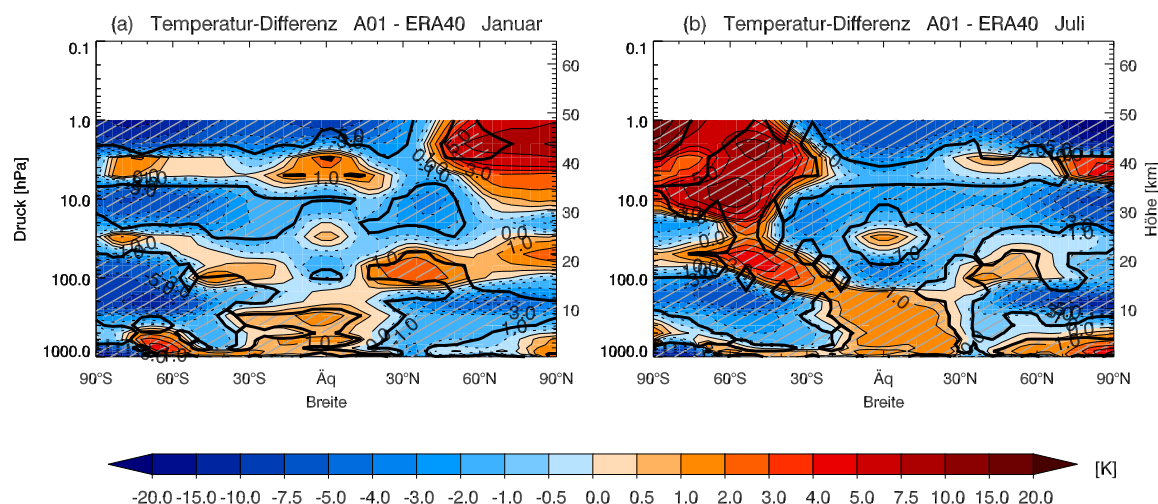


Abbildung 4.6: Temperatur-Differenz Modell - Beobachtung in Kelvin für Januar (links) und Juli (rechts). Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

Abbildung 4.5 zeigt zonal gemittelte klimatologische Temperaturverteilungen für Januar und Juli für SOCOL und ERA-40. Qualitativ wird die beobachtete Temperaturverteilung vom Modell richtig wiedergegeben (vgl. Abschnitt 2.5.1): polwärts und mit der Höhe abnehmende Temperaturen in der Troposphäre, ein relatives Temperaturminimum auf ca. 100 hPa an der tropischen Tropopause, mit der Höhe zunehmende Temperaturen in der Stratosphäre in der jeweiligen Sommerhemisphäre und in den tropischen und mittleren Breiten der Winterhemisphäre, ein ausgeprägtes Temperaturminimum in der polaren stratosphärischen Winterhemisphäre und ein relatives Temperaturmaximum an der polaren Stratopause der Sommerhemisphäre.

In Abbildung 4.6 sind die Differenzen zwischen den Modell- und Reanalysedaten dargestellt. In der unteren und mittleren Troposphäre sind die Temperaturdifferenzen mit 1–2 K relativ klein. Im Tropopausenbereich weicht das Modell dagegen deutlich von den Beobachtungen ab. Die grössten Fehler ergeben sich zwischen 100 und 300 hPa in den polaren Breiten beider Hemisphären, wo das Modell im Nordwinter (Südwinter) 4–5 K (6–7 K) und im Sommer beider Hemisphären gar 10–12 K zu kalt ist. Dieses Phänomen wird als “Cold pole”-Problem bezeichnet und tritt praktisch in allen gängigen Zirkulationsmodellen – in unterschiedlicher Stärke – auf (Gates *et al.*, 1999). Stenke *et al.* (2007) zeigten, dass eine zu feuchte unterste Stratosphäre, wie sie auch bei SOCOL auftritt (Abschnitt 4.2.3), aufgrund von zu starker langwelliger Abstrahlung einen Cold-Bias bewirkt und so für einen beträchtlichen Teil des “Cold pole”-Problems verantwortlich ist. Daneben spielen wahrscheinlich auch eine ungenügende vertikale und horizontale Modellauflösung (Roeckner *et al.*, 2006) oder eine ungenügende Beschreibung des Wellenantriebs (Garcia and Solomon, 1994) eine Rolle. Eine Folge des “Cold pole”-Problems ist ein zu starker und zu lange andauernder Polarwirbel, verbunden mit einer überschätzten PSC-Bildung und einem daraus resultierenden zu starken Ozonabbau.

In den Tropen ist das Modell unterhalb der Tropopause leicht zu warm (1–2 K) und oberhalb zu kalt (1–2 K im Januar, 4–5 K im Juli). Dieses vertikal gerichtete Dipolmuster ist typisch für ECHAM4 und wird möglicherweise durch eine zu starke Konvektion verursacht (Kirchner *et al.*, 1999). Wie in Abschnitt 5.4.2 gezeigt wird, sind die zu tiefen Temperaturen zwischen der tropischen Tropopause und 50 hPa sowie die 1–2 K zu hohen Temperaturen auf etwa 30 hPa unter anderem auch auf die vom Modell nicht simulierte

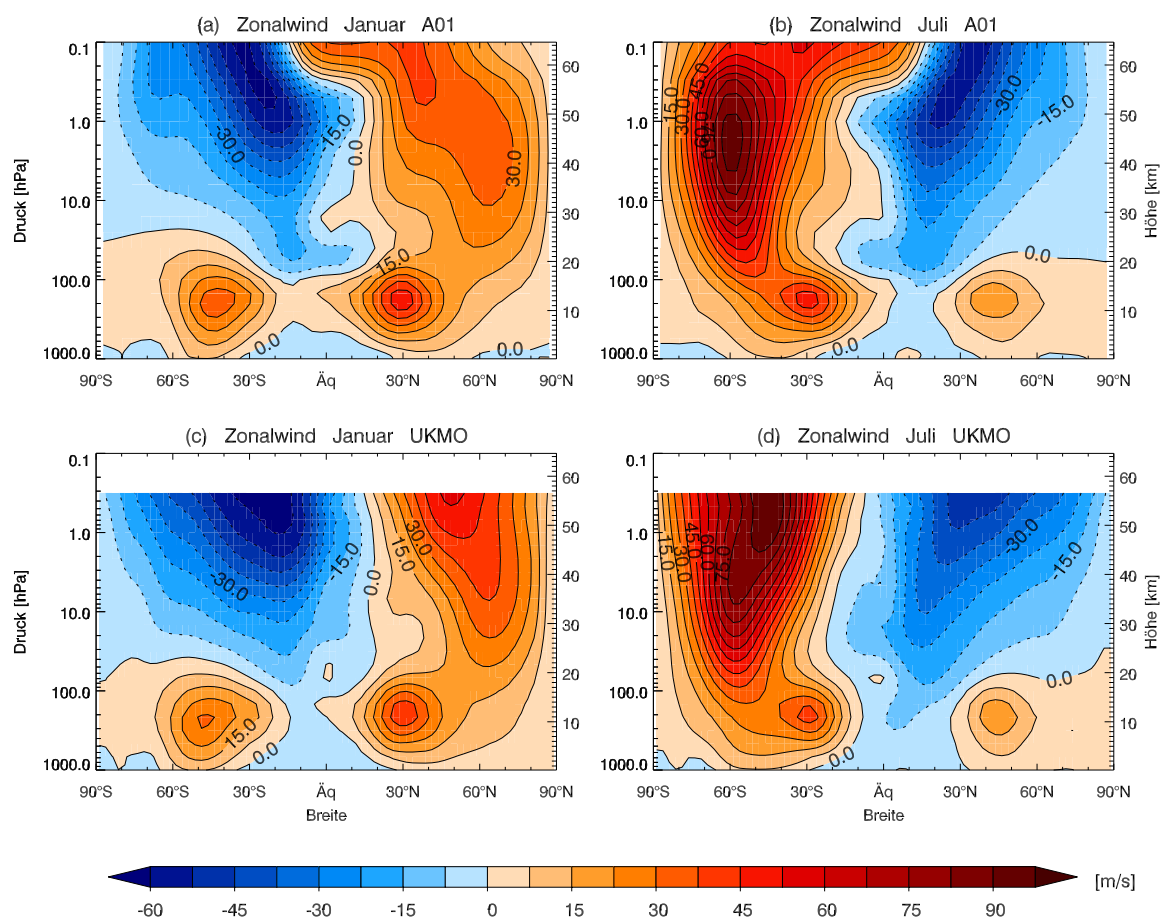


Abbildung 4.7: Simulierter und beobachteter zonaler und klimatologisch gemittelter Zonalwind in m/s für Januar (links) und Juli (rechts). (a), (b): SOCOL (Grundversion A01), (c), (d): Beobachtungen (UKMO). Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die UKMO-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1992–2001.

QBO zurückzuführen.

In der mittleren Stratosphäre in der Sommerhemisphäre sowie über den Tropen und den Subtropen der Winterhemisphäre ist das Modell in den meisten Regionen zu kalt. Dieser Fehler steht teilweise mit den in SOCOL viel zu hohen Extinktionskoeffizienten der stratosphärischen Aerosole im Spektralband LW1 in Verbindung, welche eine zu starke Abstrahlung und damit eine zu starke Kühlung verursachen (Abschnitt 5.5.2).

Betreffend der Temperaturdifferenzen in der oberen Stratosphäre ist anzumerken, dass die ERA-40-Temperaturen zwischen 1 und 10 hPa im Vergleich zu anderen Reanalyse-Produkten (United Kingdom Met Office analyses (UKMO), National Centers for Environmental Prediction analyses (NCEP)) generell 4–10 K tiefer liegen, was die bereits erwähnte Datenunsicherheit auf dieser Höhe widerspiegelt. Im Vergleich zu UKMO und NCEP ist SOCOL in der oberen Stratosphäre ausser in den hohen Breiten der Winterhemisphäre überall deutlich (6–10 K) zu kalt. Dies steht in Zusammenhang mit den vom Modell oberhalb von 10 hPa unterschätzten Ozonkonzentrationen und einer damit verbundenen zu geringen Absorption solarer UV-Strahlung (Abschnitt 4.2.6). In den hohen Breiten der Winterhemisphäre ist das Modell im Vergleich zu ERA-40 deutlich, im Vergleich zu UKMO und NCEP leicht zu warm. Dieser Warmbias könnte mit der in SOCOL zu schnellen Residualzirkulation in Verbindung stehen (Abschnitt 4.2.3), indem die Luft im Polarwirbel zu schnell absinkt, sich dabei adiabatisch zu stark erwärmt und damit die

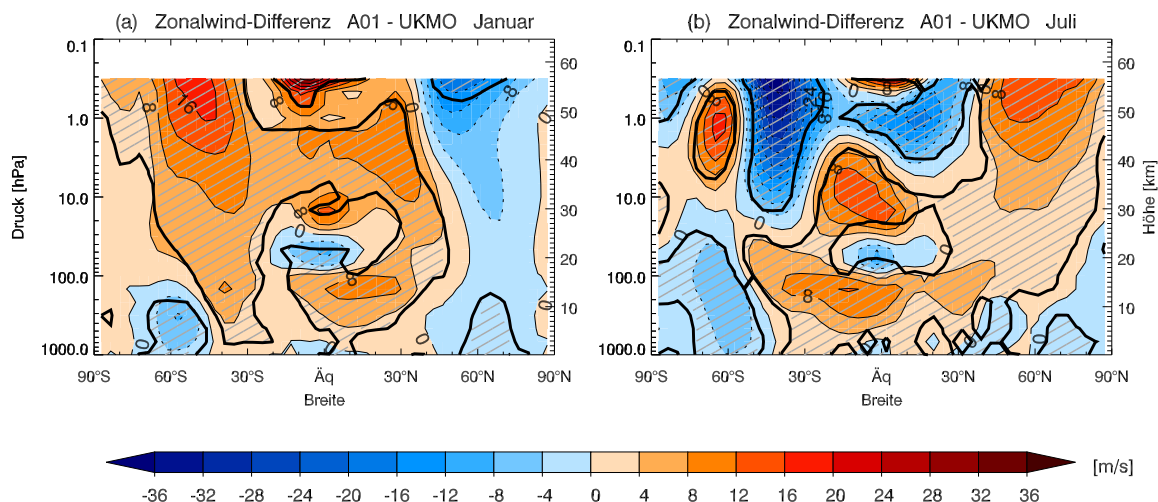


Abbildung 4.8: Differenz Modell - Beobachtung des Zonalwinds in m/s für Januar (links) und Juli (rechts).

diabatische Abkühlung im Polarwirbel stärker kompensiert als in der realen Atmosphäre.

In Abbildungen 4.7 und 4.8 sind die zonal gemittelten klimatologischen Zonalwindverteilungen für SOCOL und die ERA-40-Reanalysen sowie die Differenzen zwischen den beiden Datensätzen dargestellt.

Die beobachtete Windverteilung wird vom Modell qualitativ und mit einigen Ausnahmen auch quantitativ ziemlich gut wiedergegeben. Die simulierten troposphärischen Subtropenjets (Jetstreams) stimmen in Form und geographischer Lage gut mit den Beobachtungen überein. Allerdings wird die Windgeschwindigkeit des Jetstreams in der Winterhemisphäre vom Modell um ca. 10 m/s überschätzt, und die Westwinde sind zu sehr in die Tropen ausgedehnt.

In der Stratosphäre werden die sommerlichen Ost- und winterlichen Westwinde vom Modell richtig erfasst, und die vertikale Achse mit den maximalen Geschwindigkeiten der Ostwinde (Westwinde) ist übereinstimmend mit den Beobachtungen von unten nach oben polwärts (äquatorwärts) geneigt. Allerdings wird die Neigung dieser Achse vom Modell für den sommerlichen Ostwindstrom beider Hemisphären und für den winterlichen Westwindstrom auf der Südhemisphäre unterschätzt.

Differenzen zwischen SOCOL und ERA-40 existieren auch über den Tropen und Subtropen in der unteren und mittleren Stratosphäre. Diese sind teilweise der in SOCOL fehlenden QBO zuzuschreiben: Anstatt der in natura vorkommenden QBO mit abwechselnden Ost- und Westwinden werden vom Modell zwischen 10 und 70 hPa über den Tropen durchwegs Ostwinde simuliert (Abschnitt 5.4.2), was die in Abbildung 4.8 klar sichtbare negative Zonalwind-Abweichung zwischen 30 und 70 hPa erklärt.

4.2.2 Methan

Der Grossteil der Kohlenwasserstoffe in der Stratosphäre liegt in Form von Methan (CH_4) vor. Durch Oxidation mit OH wird Methan in H_2O und H_2 übergeführt, wobei in stickstoffreicher Luft auch Ozon gebildet wird (Abschnitt 2.3.6). Die Methanoxidation läuft relativ langsam ab, die atmosphärische Lebensdauer von CH_4 beträgt rund 8–9 Jahre. Die stratosphärische Methanverteilung wird daher durch die grossräumigen Transportprozesse (Residualzirkulation, vgl. Abschnitt 2.5.2) bestimmt, so dass sich das Methanmischungs-

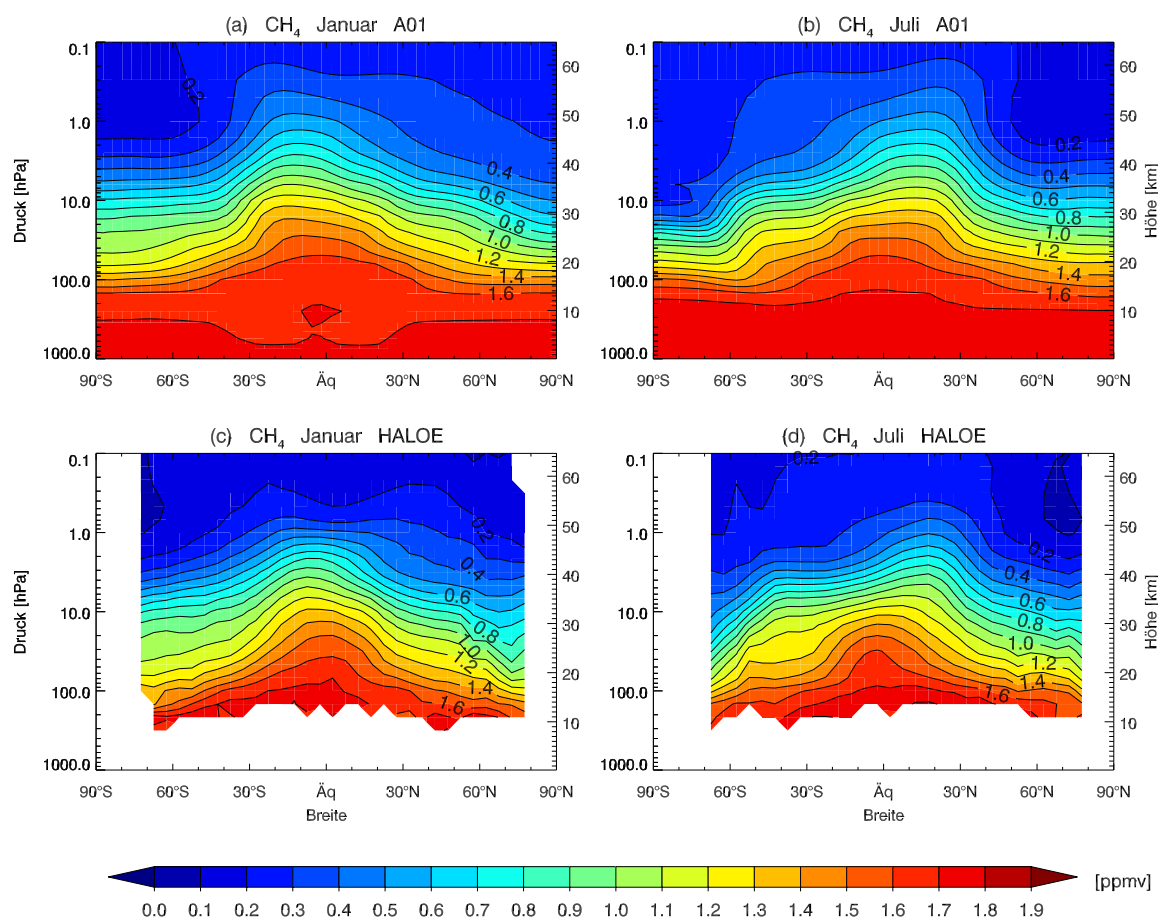


Abbildung 4.9: Simuliertes und beobachtetes zonal und klimatologisch gemitteltetes Methan in ppmv für Januar (links) und Juli (rechts). (a), (b): SOCOL (Grundversion A01), (c), (d): Beobachtungen (HALOE). Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

verhältnis als ausgezeichneter Tracer für das Alter der Luft verwenden lässt. Differenzen zwischen simulierten und beobachteten Methanverteilungen weisen daher oft auf Probleme der grossräumigen Transportprozesse in einem Modell hin.

Abbildung 4.9 zeigt zonal gemittelte Methanverteilungen für SOCOL und Beobachtungen. Die Beobachtungsdaten stammen vom **HALOgen Occultation Experiment (HALOE)** vom **Upper Atmosphere Research Satellite (UARS)** (*Gross and Russel, 2005*). Qualitativ wird die beobachtete Methanverteilung vom Modell recht gut wiedergegeben: Mit zunehmender Höhe und vom Äquator zum Pol hin nehmen die Mischungsverhältnisse infolge der Methanoxidation ab. Über den Tropen ist in der Methanverteilung der Aufwärtstransport durch die Residualzirkulation klar sichtbar, wobei die Achse mit den maximalen Mischungsverhältnissen übereinstimmend mit den Beobachtungen von unten nach oben Richtung Sommerhemisphäre geneigt ist.

Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen die Differenzen zwischen der simulierten und beobachteten Methanverteilung in Prozent und in Absolutwerten. Die grössten Differenzen zwischen Modell und Beobachtungen treten in der obersten Stratosphäre und in der Mesosphäre auf, wo SOCOL die Methankonzentrationen um 30–60 % überschätzt. Diese Überschätzung kann sowohl dynamische wie chemische Ursachen haben. Einerseits könnten die Abweichungen durch einen zu starken Aufwärtstransport methanreicher Luft aus der unteren und mittleren Stratosphäre verursacht sein. Analysen von *Struthers et al.*

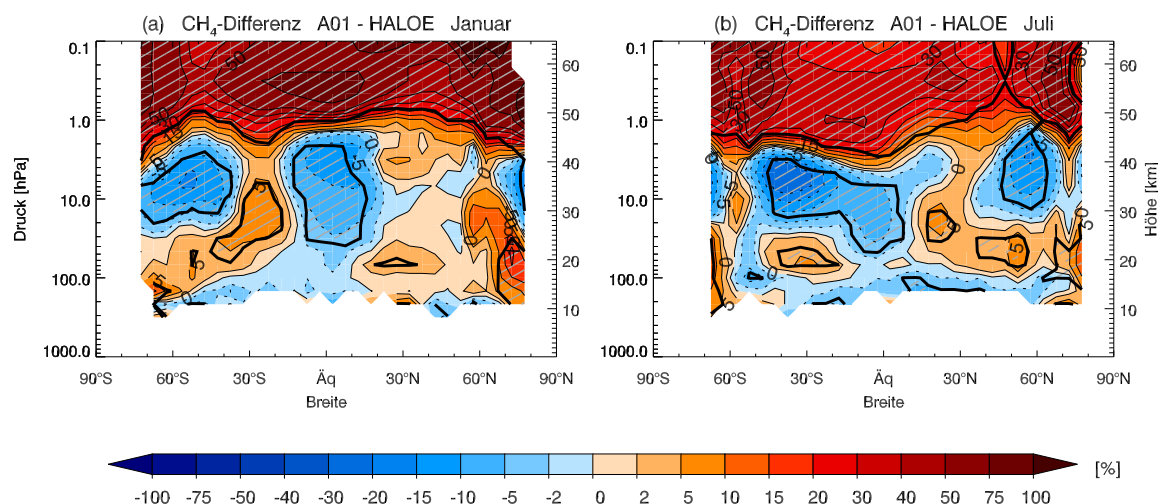


Abbildung 4.10: Differenz Modell - Beobachtung für Methan in % für Januar (links) und Juli (rechts).

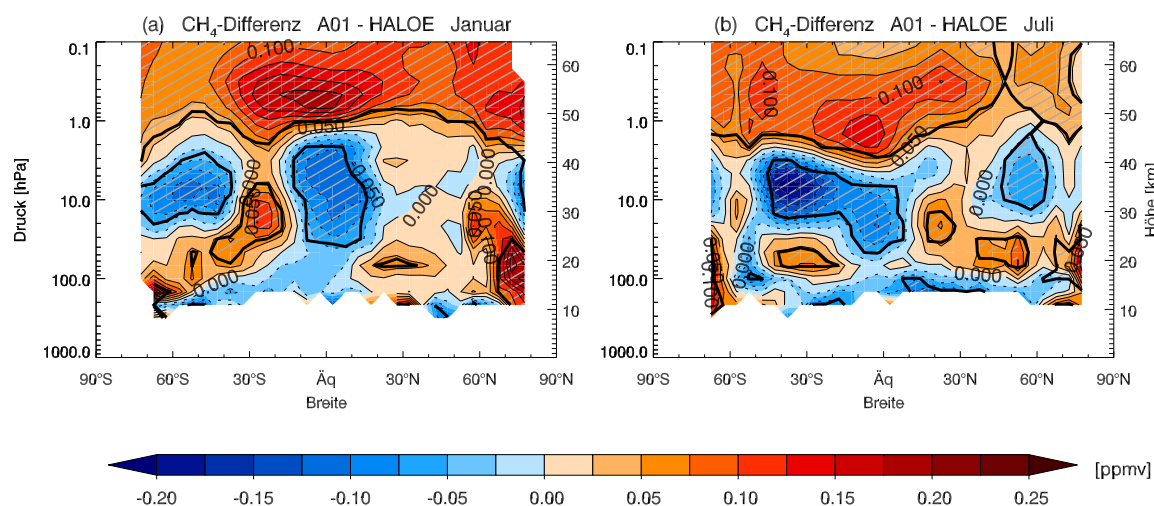


Abbildung 4.11: Wie in Abbildung 4.10, aber in ppmv.

(2008b) zeigen, dass die Residualzirkulation in SOCOL tatsächlich deutlich zu schnell ist (vgl. Abschnitt 4.2.3). Als chemische Ursache könnte eine Unterschätzung des Methanabbaus durch das OH-Radikal oder durch die CH_4 -Photolyse in der Lyman- α -Linie eine Rolle spielen (Egorova et al., 2005a). In der unteren und mittleren Stratosphäre wird Methan von SOCOL je nach geographischer Breite und Höhe unter- oder überschätzt, was teilweise auf die vom Modell nicht simulierte QBO zurückzuführen ist (Abschnitt 5.4.2).

4.2.3 Wasserdampf

Der stratosphärische Wasserdampfgehalt hat einen wichtigen Einfluss auf die Ozonkonzentration der mittleren Atmosphäre. Einerseits ist Wasserdampf Quellgas von HO_x , welches in der unteren Stratosphäre und in der Mesosphäre hauptverantwortlich für die katalytische Ozonzerstörung ist (Abschnitt 2.3.1), andererseits hat der Wasserdampfgehalt einen direkten Einfluss auf die Bildung der PSCs und die heterogene Chemie (Abschnitt 2.4). Schliesslich beeinflusst H_2O als Treibhausgas auch das Strahlungsgleichgewicht.

Wasserdampf ist auch ein wichtiger Tracer zur Abschätzung des Aufwärtstransports

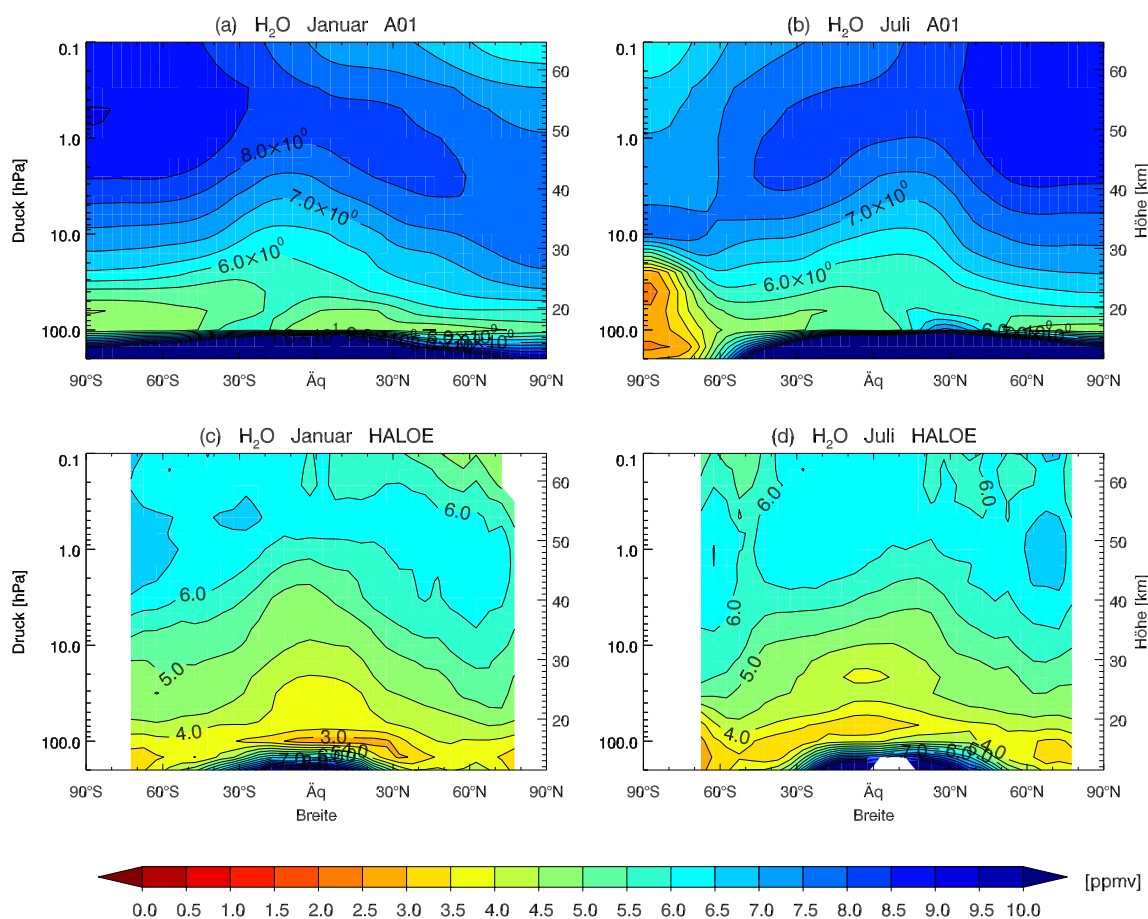


Abbildung 4.12: Wie in Abbildung 4.9, aber für Wasserdampf in ppmv.

durch die grossräumige Zirkulation oberhalb der tropischen Tropopause (in der sogenannten tropical pipe). Da der Wasserdampfgehalt in einem alternden Luftpaket aufgrund der Methanoxidation nur langsam zunimmt, weicht das H_2O -Mischungsverhältnis in der tropical pipe nur wenig von seinem Eintrittsmischungsverhältnis an der tropischen Tropopause ab. Wegen des saisonalen Zyklus der tropischen Tropopausentemperatur findet sich in der Eintrittskonzentration des Wasserdampfs ein saisonales Signal, welches über die tropical pipe langsam nach oben wandert und eine Abschätzung der Geschwindigkeit des Aufwärtstransports ermöglicht (Mote et al., 1996).

Die stratosphärische Wasserdampfverteilung von SOCOL und HALOE-Beobachtungen sowie die Differenz der beiden Datensätze ist in Abbildungen 4.12–4.14 dargestellt. Die Hauptmerkmale der beobachteten Wasserdampfverteilung – minimale Mischungsverhältnisse an der tropischen Tropopause und im südlichen Polarwirbel sowie eine Zunahme der Mischungsverhältnisse mit der Höhe – werden vom Modell korrekt wiedergegeben. Allerdings werden die Mischungsverhältnisse von SOCOL in der gesamten Stratosphäre um 30–40% überschätzt. Diese Überschätzung ist nahezu höhen- und breitenunabhängig, was zeigt, dass die Ursache nicht in einer zu rasch ablaufenden Methanoxidation liegen kann. Wie an späterer Stelle diskutiert wird, besteht die Ursache der Wasserdampfüberschätzung darin, dass im Modell oberhalb von 100 hPa die Bildung von Zirren nicht berücksichtigt wird. Dadurch kommt es im Bereich der tropischen Tropopause zur Wasserdampfübersättigung (Abschnitt 5.20.2).

In den hohen Breiten in der untersten Stratosphäre (< 100 hPa) sind die Wasserdampfkonzentrationen in SOCOL um einen Faktor zwei höher als in HALOE. Dieser Bias wird

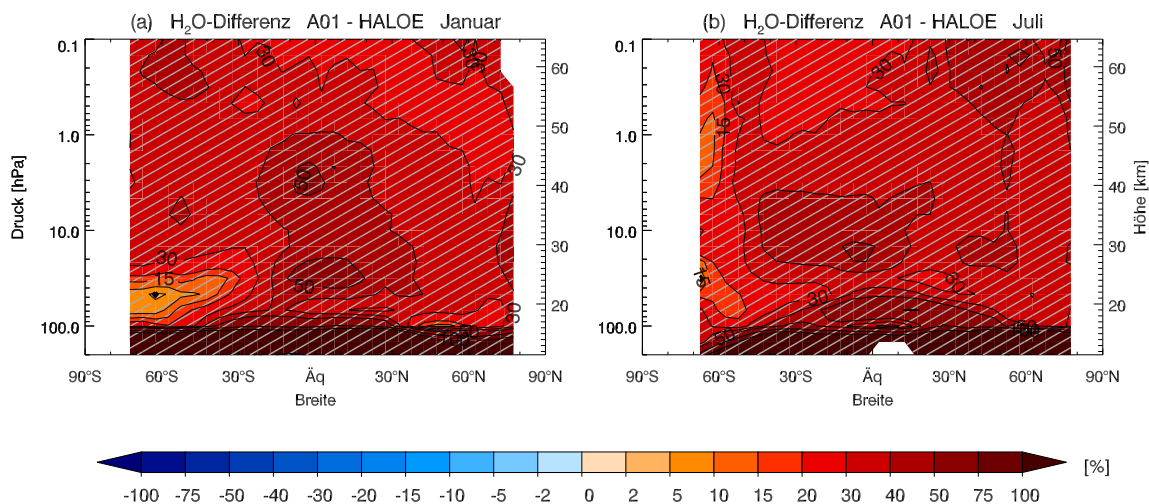


Abbildung 4.13: Differenz Modell - Beobachtung für Wasserdampf in %.

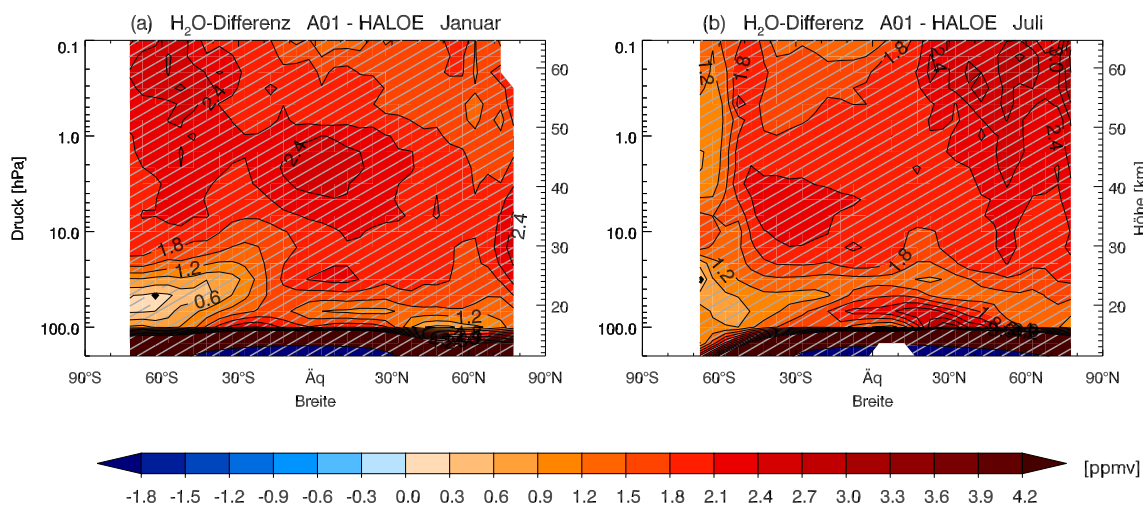


Abbildung 4.14: Wie in Abbildung 4.13, aber in ppmv.

mit grosser Wahrscheinlichkeit durch einen künstlichen Horizontaltransport durch das Semi-Lagrange'sche Transportschema verursacht, wodurch feuchte troposphärische Luft in die Stratosphäre gelangt (vgl. Analysen von *Stenke et al.* (2007) für das CCM E39/C).

Abbildung 4.15 zeigt die über 10°S bis 10°N gemittelte Abweichung der H₂O-Mischungsverhältnisse vom Jahresmittel als Funktion der Zeit und Höhe (sogenannter "Tape-Recorder"). Im Vergleich zu HALOE wird die Amplitude des Tape-Recorder-Signals durch SOCOL leicht unterschätzt. Grosse Unterschiede zwischen Modell und Beobachtungen bestehen für die Propagationsgeschwindigkeit des Tape-Recorder: Die Phasengeschwindigkeit berechnet aus dem Mittel der Propagationsgeschwindigkeit des Phasenminimums und des Phasenmaximums ist für SOCOL bis zu dreimal zu hoch, was auf einen viel zu starken Aufwärtstransport in der tropical pipe hindeutet. Dieses Problem tritt abgeschwächt auch in vielen anderen CCMs auf und weist auf Schwächen des Transportschemas hin (*Eyring et al.*, 2006).

Struthers et al. (2008b) bestimmten das mittlere Alter der Luft in SOCOL mithilfe eines in der planetaren Grenzschicht (zeitlich) linear zunehmenden passiven Tracers. Sie zeigten, dass die stratosphärische Luft in SOCOL zwischen 1 und 2.5 Jahren jünger ist

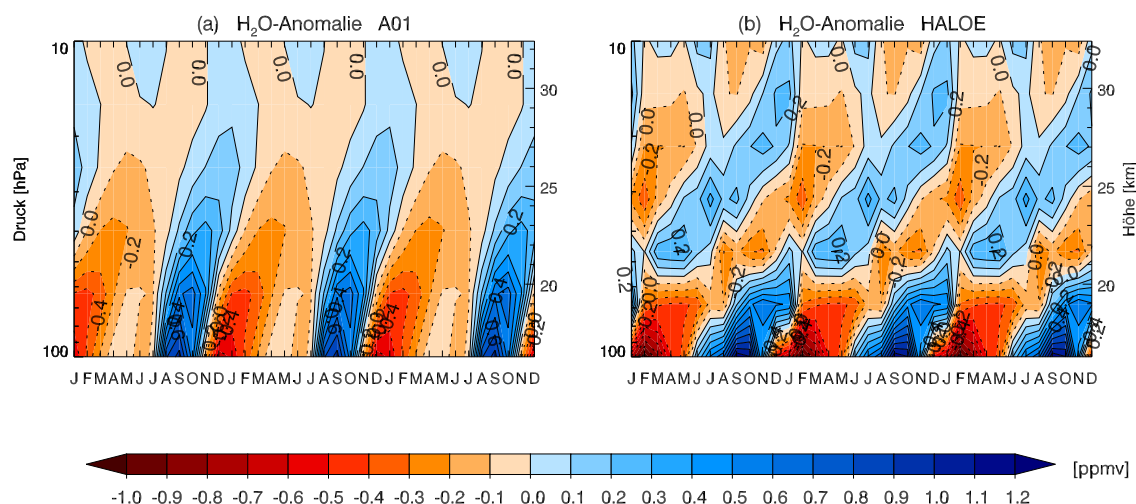


Abbildung 4.15: Abweichung der H_2O -Mischungsverhältnisse [ppmv] vom Jahresmittel, gemittelt über 10°S bis 10°N (“Tape-Recorder”). (a): SOCOL (Grundversion A01), (b): Beobachtungen (HALOE). Es sind drei identische saisonale Zyklen dargestellt (klimatologisches Mittel über 1991–2000 (1991–2002) für SOCOL (HALOE)).

als in den auf Messungen basierenden Werten von *Andrews et al.* (2001). Die Analysen von *Struthers et al.* (2008b) wurden mit Modellversion A20 durchgeführt, welche alle in Kapitel 5 beschriebenen Modellmodifikationen beinhaltet. Für die Grundversion A01 ist die allgemeine Zirkulation aufgrund der nicht berücksichtigten QBO um rund 20 % langsamer als in den Resultaten von *Struthers et al.* (2008b) (Abschnitt 5.4.2).

4.2.4 Chlor und Brom

Die seit den 60er-Jahren kontinuierlich angestiegenen anthropogenen FCKW-Emissionen sind die Hauptursache für die Zunahme der stratosphärischen Ozonzerstörung in den vergangenen 30 Jahren. Eine realistische Simulation des stratosphärischen Chlors ist daher eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Beschreibung der stratosphärischen Ozonabbauprozesse in einem CCM. Für Cl_y (anorganisches Chlor) existieren nur vereinzelte Beobachtungen – zu wenige, um eine Klimatologie zu bilden. Regelmässige Satellitenbeobachtungen existieren dagegen für HCl, der Hauptkomponente des anorganischen Chlors. Daneben sind von verschiedenen Messkampagnen auch Beobachtungen für ClONO_2 und ClO verfügbar.

Abbildung 4.16 zeigt die Partitionierung des anorganischen Chlors über den Subtropen und mittleren Breiten (20°N – 50°N) für die wichtigsten Komponenten der Cl_y -Familie. Neben der SOCOL-Simulation sind auch Auswertungen einer Messkampagne mit der Raumfähre des **AT**mospheric **L**aboratory for **A**pplications and **S**cience (ATLAS-3) vom 3–12. November 1994 (*Zander et al.*, 1996) dargestellt. Die beobachtete Chlor-Partitionierung wird vom Modell gut wiedergegeben. Der Grossteil des stratosphärischen Cl_y liegt in Form des Reservoirgases HCl vor. In der oberen Stratosphäre, wo die Temperaturen hoch und das Cl/ClO-Verhältnis relativ gross ist und daher Reaktion (2.57) effizient abläuft, beträgt der Anteil von HCl am Gesamtchlor 80–95 %. In der unteren und mittleren Stratosphäre ist ClONO_2 , das andere Reservoirgas der Chlorfamilie, mit 10–30 % Anteil die zweitwichtigste Komponente. Wegen der oberhalb von 35 km rasch abnehmenden NO_2 -Mischungsverhältnisse läuft Reaktion (2.56) in der oberen Stratosphäre viel langsamer ab,

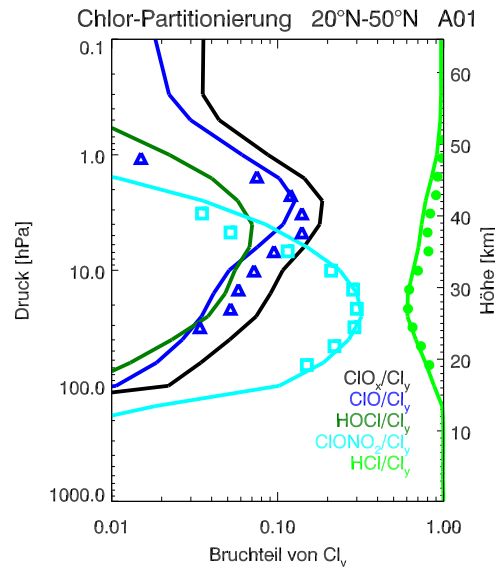


Abbildung 4.16: Partitionierung des anorganischen Chlors über den mittleren nördlichen Breiten im November als Funktion der Höhe. Linien: SOCOL (Grundversion A01) gemittelt über 20–50° N und 1992–1996. Symbole: ATMOS/ATLAS-3-Beobachtungen vom 3–12. November 1994 (Zander et al., 1996).

während gleichzeitig die Photolyserate von (2.60) mit der Höhe zunimmt. Beides führt zu einer raschen Abnahme von ClONO_2 oberhalb von 30 km. Demgegenüber erreicht das reaktive Chlor ClO_x , welches in den mittleren Breiten hauptsächlich aus ClO und HOCl besteht, zwischen 35 und 45 km ein Maximum. Auf dieser Höhe ist der beobachtete negative Ozontrend über den mittleren Breiten am grössten. In der unteren Stratosphäre der Tropen und mittleren Breiten beträgt der Anteil von ClO_x am anorganischen Chlor weniger als 5%.

In den Abbildungen 4.17–4.19 sind die zonal gemittelten HCl -Verteilungen für SOCOL und HALOE sowie die Differenzen zwischen dem Modell und den Beobachtungen dargestellt. HCl bildet als wichtigste Komponente des anorganischen Chlors die Hauptquelle des reaktiven Chlors ClO_x . Die Hauptmerkmale der beobachteten HCl -Verteilung – mit der Höhe und mit der geographischen Breite zunehmende Mischungsverhältnisse – werden von SOCOL relativ gut wiedergegeben. Allerdings wird das modellierte HCl in der unteren und mittleren tropischen Stratosphäre um 30–100% und in der oberen Stratosphäre allgemein um 10–20% überschätzt. Demgegenüber werden die simulierten HCl -Mischungsverhältnisse in den hohen Breiten der unteren und mittleren Stratosphäre generell unterschätzt. Am grössten sind die Differenzen am Rand des südlichen Polarwirbels, wo die simulierten HCl -Mischungsverhältnisse nur gerade 25% der beobachteten Werte betragen (Abbildungen 4.18b, 4.19b und 4.20). Dieser Bias in den hohen südlichen Breiten tritt jeweils von Juni bis November auf und ist im Spätwinter und Vorfrühling am ausgeprägtesten. Abbildung 4.20 zeigt die simulierten und beobachteten HCl -Mischungsverhältnisse auf 50 hPa im Oktober. Südlich von 60°S nehmen die Mischungsverhältnisse im Modell rapide ab, während sie bei HALOE – auf einem viel höheren Niveau – erst ab ca. 75°S zurückgehen.

Abbildung 4.21 zeigt die modellierte und beobachtete Verteilung von ClONO_2 im Juli. Die Beobachtungsdaten stammen von Retrievals des **C**yrogenic **L**imb **A**rray **E**talon **S**pectrometer (CLAES) aus dem Jahr 1992, welches auf UARS installiert ist (Roche et al., 1993, 1994). Sowohl in Beobachtungen wie im Modell findet man die höchsten ClONO_2 -Mischungsverhältnisse auf 25–30 km. Die Beobachtungen weisen im Gebiet der tropical

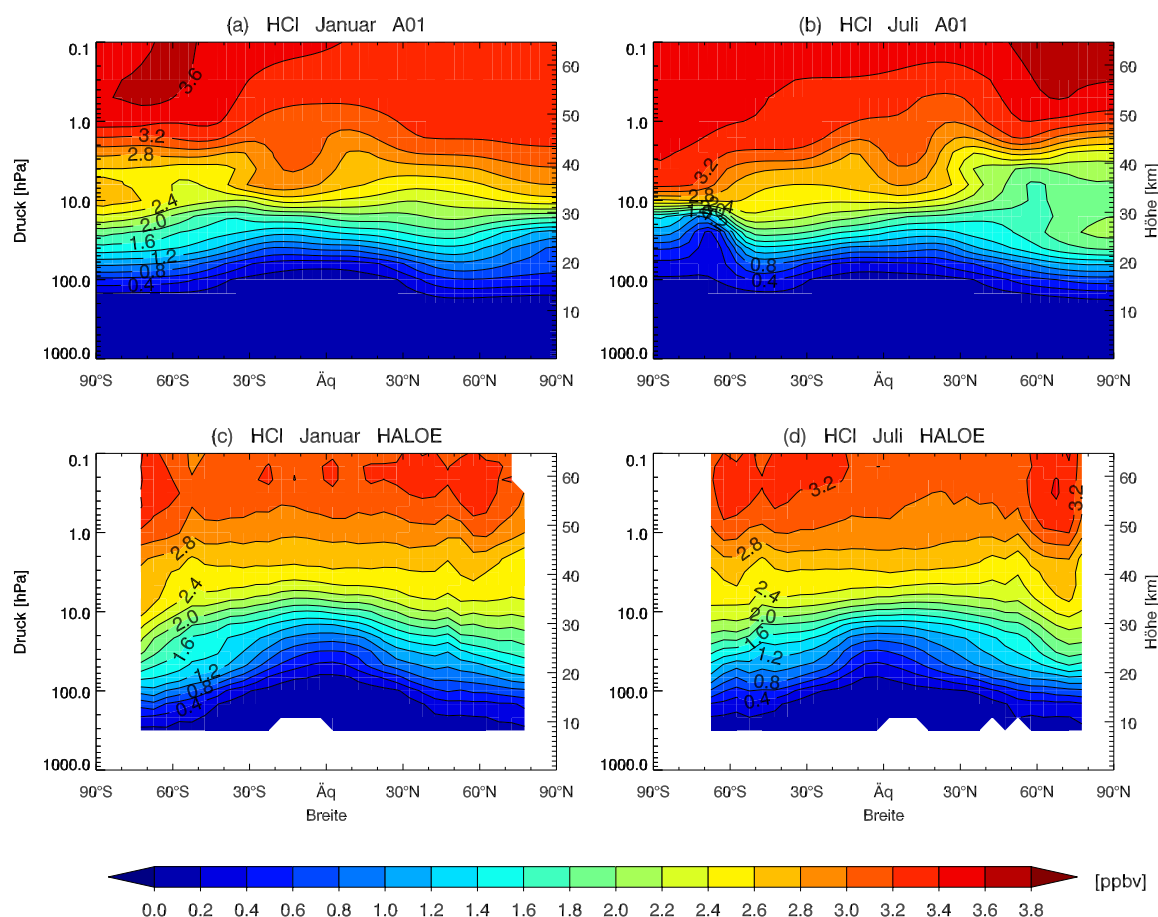


Abbildung 4.17: Wie in Abbildung 4.9, aber für HCl in ppbv.

pipe ein Minimum auf, wo die stratosphärische Luft am jüngsten ist und daher ein Teil des Gesamtchlors noch in organischer Form vorliegt. Dieses Minimum fehlt in der simulierten ClONO_2 -Verteilung, welche dort ein Maximum aufweist. In den Beobachtungen nehmen die ClONO_2 -Mischungsverhältnisse in der mittleren Stratosphäre gegen den Winterpol zu, während sie für SOCOL abnehmen. Sowohl in Beobachtungen und Modell ist in den hohen Breiten in der unteren Stratosphäre ein klares Minimum erkennbar, welches durch heterogene Chloraktivierung an den PSCs hervorgerufen wird. Für SOCOL liegen die Werte auch hier viel tiefer als in den Beobachtungen.

Abbildung 4.22 zeigt die modellierte und beobachtete Verteilung von ClO im Juli. Die Beobachtungen stammen vom Microwave Limb Sounder (MLS), welcher ebenfalls auf UARS installiert ist (Waters *et al.*, 1993). Die Hauptmerkmale der beobachteten ClO-Verteilung werden vom Modell gut wiedergegeben: hohe Werte in der oberen Stratosphäre mit einem Minimum über den Tropen, wo die ClO_x -Deaktivierung über Reaktion (2.57) wegen des durch die tropical pipe nach oben transportierten CH_4 erhöht ist und ein lokales Maximum am Polarwirbelrand auf ca. 25 km aufgrund heterogener Chloraktivierung. Allerdings werden die maximalen ClO-Mischungsverhältnisse vom Modell überschätzt.

Die grossen Differenzen zwischen der simulierten und beobachteten HCl- und ClONO_2 -Verteilung in der unteren und mittleren Stratosphäre – insbesondere die viel zu tiefen Werte in der Region des südlichen Polarwirbels – können nicht auf eine fehlerhafte Partitionierung innerhalb der Cl_y -Familie zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 4.16). Das Problem hängt vielmehr mit der vom Modell sehr unrealistisch wiedergegebenen Verteilung des gesamten organischen und anorganischen Chlors CCl_y zusammen, welche in

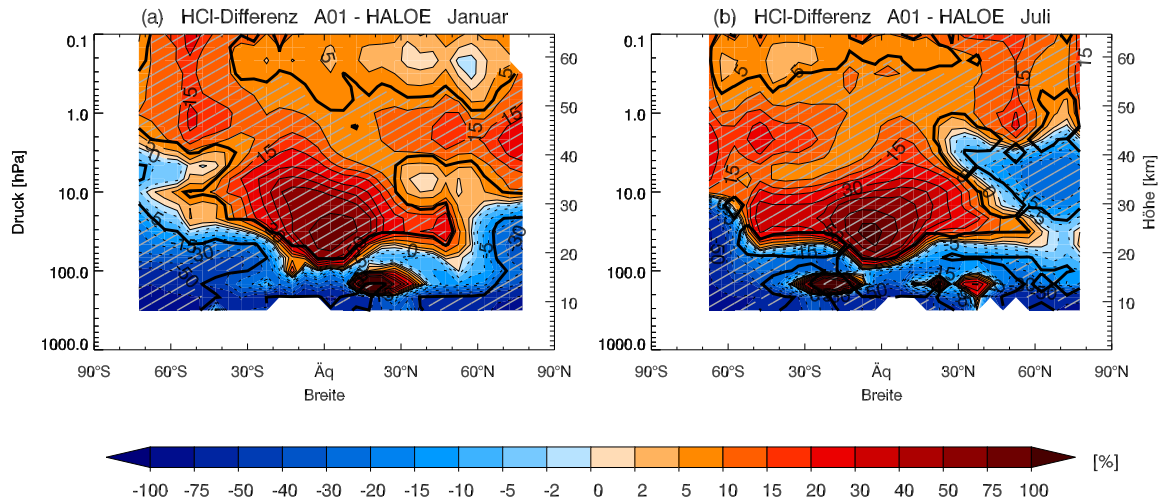


Abbildung 4.18: Differenz Modell - Beobachtung für HCl in %.

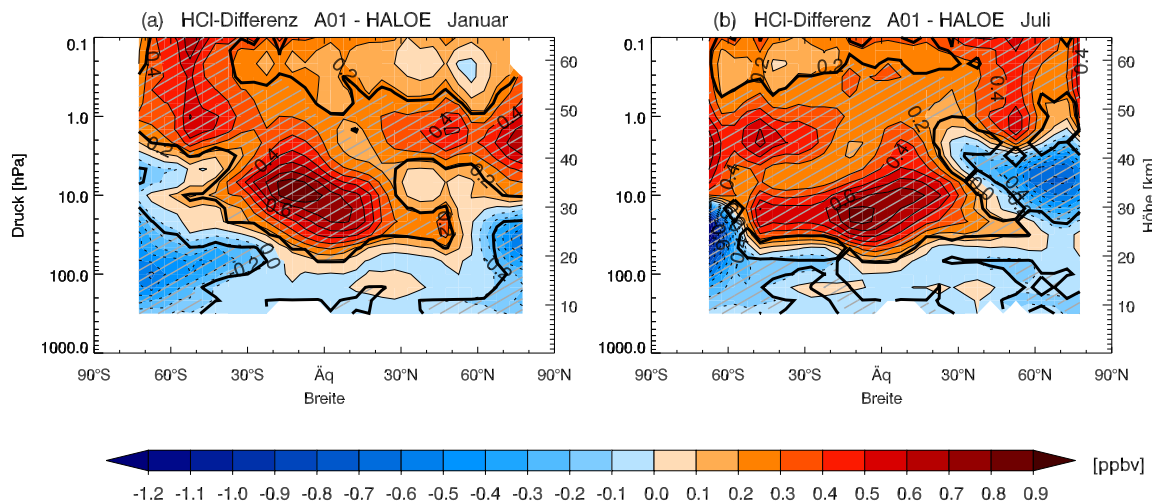


Abbildung 4.19: Wie in Abbildung 4.18, aber in ppbv.

Abbildung 4.23 als Klimatologie über die Periode 1985–1990 dargestellt ist. Die einzigen Quellen von CCl_y sind die ODS-Emissionen an der Erdoberfläche, die einzigen Senken troposphärisches Auswaschen von HCl und ClONO_2 , in SOCOL parametrisiert mittels am Modellunterrand vorgeschriebener Mischungsverhältnisse (Abschnitt 3.2.2). Da in den 80er-Jahren die ODS-Emissionen kontinuierlich anstiegen (Abbildung 4.1b), würde man für das stratosphärische CCl_y mit zunehmender Höhe und Breite (zunehmendem Alter der Luft) leicht abnehmende Mischungsverhältnisse erwarten. Wie aus Abbildung 4.23 ersichtlich ist, weist die simulierte CCl_y -Verteilung jedoch in der mittleren tropischen Stratosphäre ein ausgeprägtes Maximum auf mit bis zu 25 % höheren Werten als in der Troposphäre. Dies ist physikalisch unmöglich und weist auf ein schwerwiegendes Modellproblem hin. Ebenfalls völlig unrealistisch sind die CCl_y -Minima in den hohen Breiten der Winterhemisphäre zwischen 10 und 100 hPa. Im August, wenn das Minimum am ausgeprägtesten ist, beträgt das CCl_y -Mischungsverhältnis bei 80°S auf 30 hPa nur gerade 0.55 ppbv, gegenüber mehr als 3.00 ppbv in der Troposphäre.

Abbildung 4.24 zeigt die zeitliche Entwicklung aller im Modell berücksichtigten Chlorspezies bei 80°S auf 50 hPa für 1990–1994. Während CCl_y in der realen Atmosphäre ab-

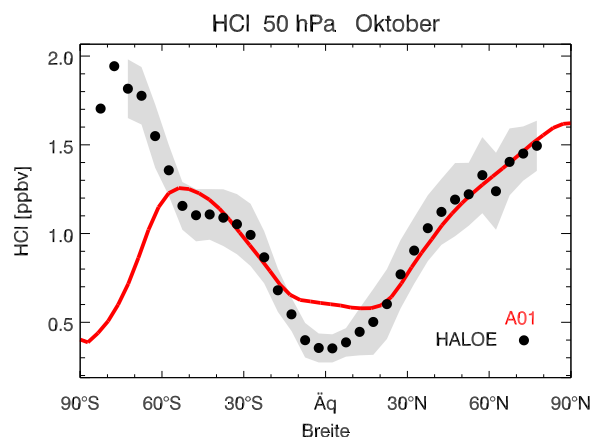
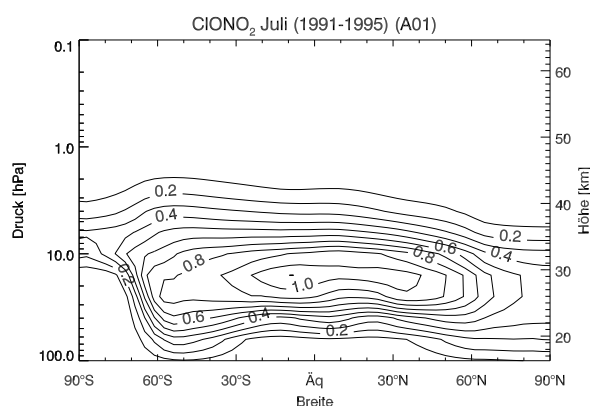


Abbildung 4.20: Simulierte und beobachtete HCl-Mischungsverhältnisse auf 50 hPa im Oktober. Rot: SOCOL (Grundversion A01) gemittelt über 1991–2000. Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen gemittelt über 1991–2002. Graue Flächen: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich der Klimatologie. Südlich von 60°S sind die simulierten Mischungsverhältnisse viel zu tief.

(a)



(b)

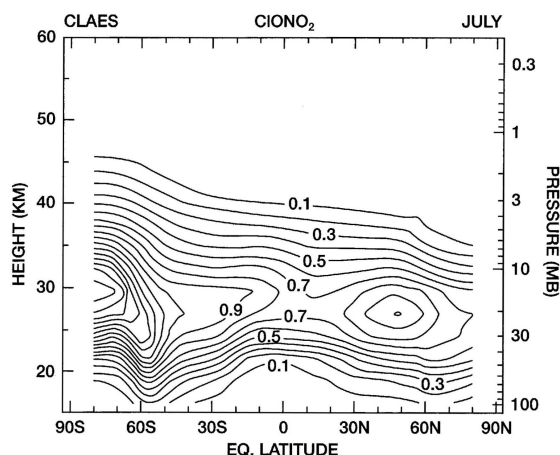


Abbildung 4.21: Simuliertes und beobachtetes zonal gemitteltetes ClONO_2 im Juli in ppbv. (a): SOCOL (Grundversion A01) gemittelt über 1991–1995. (b): Beobachtungen für 1992 (UARS/CLAES). Aus Brasseur and Solomon (2005).

gesehen von einem gleichmässigen, schwachen Anstieg annähernd konstant ist, sind die Monate Juni bis August im Modell durch einen drastischen Einbruch des CCl_y gezeichnet, welches sich erst im November und Dezember wieder erholt. Für das winterliche CCl_y -Minimum kann nicht eine einzelne Spezies der Chlorfamilie verantwortlich gemacht werden, vielmehr setzt es sich aus verschiedenen unrealistisch tiefen Einzelkonzentrationen seiner Familienmitglieder zusammen. Dies bedeutet, dass im Polarwirbel auch die simulierten ClO_x -Konzentrationen viel zu tief sind, was einen viel zu langsamen katalytischen Ozonabbau zur Folge hat. Nur gerade zwischen Januar und Mai zeigen die simulierten CCl_y -Mischungsverhältnisse realistische Werte.

Wie sich im Laufe dieser Arbeit herausstellte, sind die künstlichen Minima und Maxima in der simulierten Chlorverteilung auf Probleme des Transportschemas zurückzuführen. Zum einen werden einige Mitglieder der Chlorfamilie wie ClO , HOCl und ClONO_2 im Modell nicht transportiert, was in gewissen Regionen wie in der tropischen

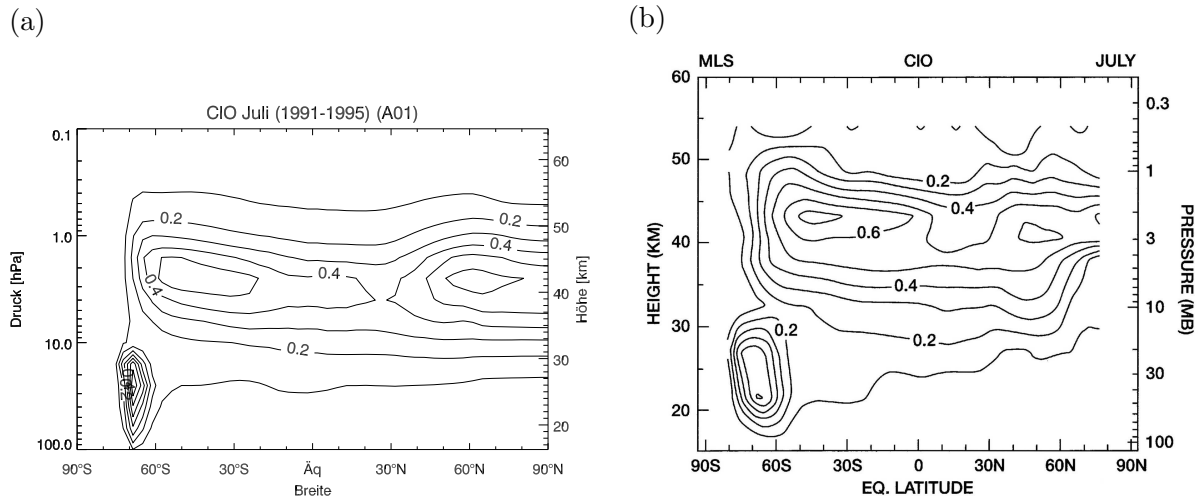


Abbildung 4.22: Simuliertes und beobachtetes zonal gemittelt CIO im Juli in ppbv. (a): SOCOL (Grundversion A01) gemittelt über 1991–1995. (b): Beobachtungen für 1992 (UARS/MLS). Aus Brasseur and Solomon (2005).

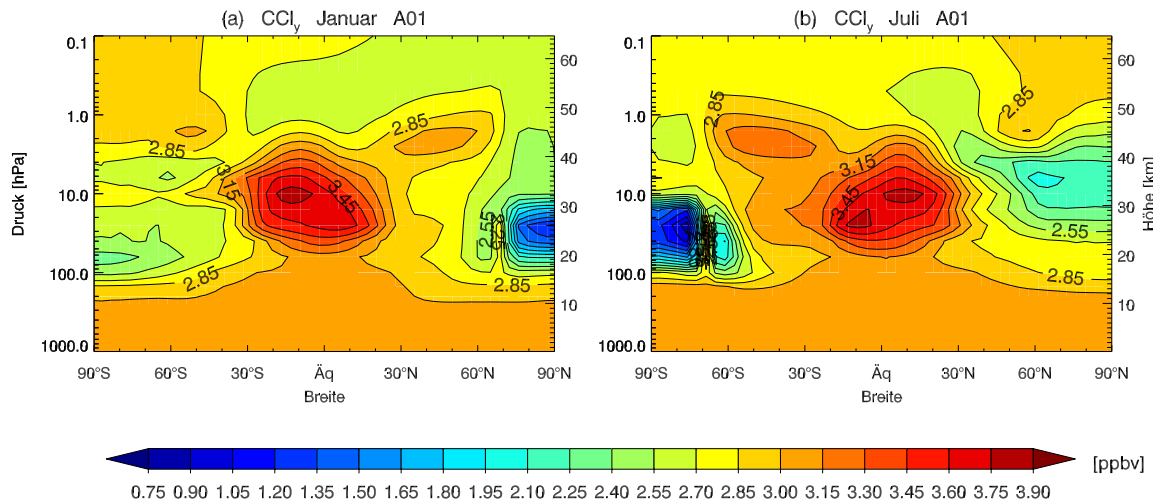


Abbildung 4.23: Zonal gemittelt gesamtes organisches und anorganisches Chlor (CCl_y) in ppbv für Januar (links) und Juli (rechts) simuliert mit der SOCOL-Grundversion (A01). Klimatologie über 1985–1990. In der realen Atmosphäre nehmen die Mischungsverhältnisse des stratosphärischen CCl_y mit zunehmender Höhe und Breite leicht ab. Die von SOCOL simulierte CCl_y -Verteilung weist auf schwerwiegende Modellprobleme hin.

mittleren Stratosphäre mit einer künstlichen Chlor-Akkumulation verbunden ist. Zum ändern ist das in SOCOL für den Horizontaltransport verwendete Semi-Lagrange'sche Schema nicht massenerhaltend. Dies führt bei Substanzen mit starken räumlichen Gradienten – wie beispielsweise für reaktive Chlorspezies am Polarwirbelrand – zu künstlichem Massenverlust oder künstlicher Massenakkumulation. Wie in den Abschnitten 5.15.2 und 5.16.1 gezeigt wird, lässt sich die simulierte Chlorverteilung wesentlich verbessern, wenn

- alle im Modell berücksichtigten Substanzen (auch die kurzlebigen) transportiert werden
- zusätzlich zu den einzelnen Familienmitgliedern auch Cl_y transportiert wird und danach für eine Nachkorrektur der Familienmitglieder verwendet wird (sogenannter familienbasierter Massenfixer)

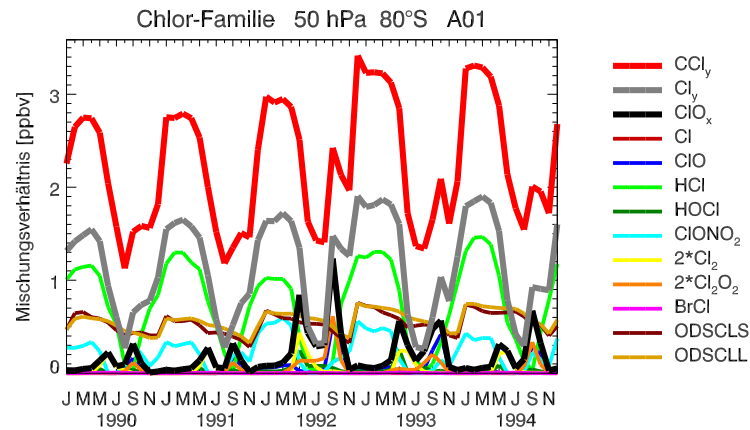


Abbildung 4.24: Zeitliche Entwicklung aller im Modell berücksichtigter Chlorspezies bei 80°S auf 50hPa . Der ausgeprägte Jahreszyklus im CCl_y weist auf Modellprobleme hin.

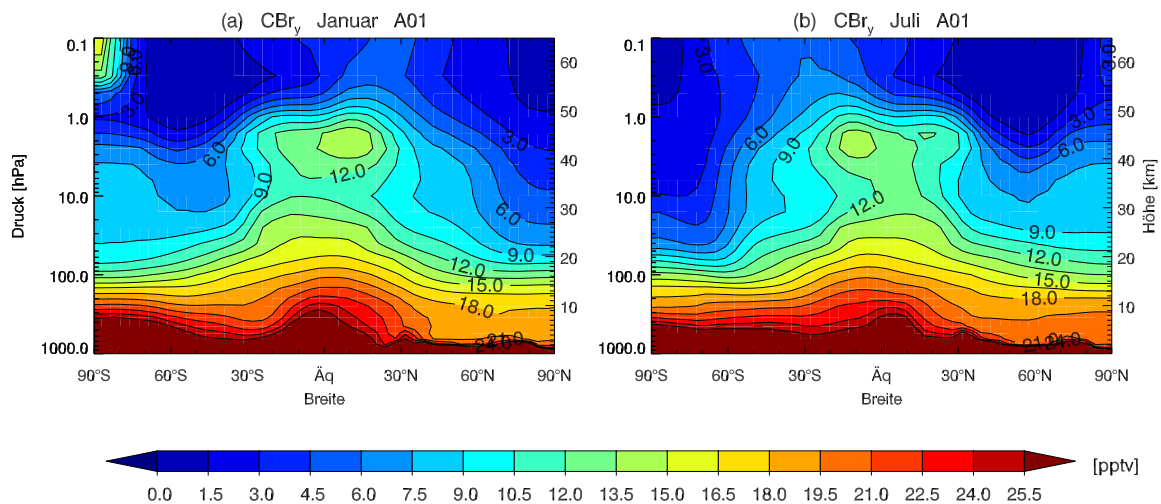


Abbildung 4.25: Zonal gemittelttes gesamtes organisches und anorganisches Brom (CBr_y) in pptv für Januar (links) und Juli (rechts) simuliert mit der SOCOL-Grundversion (A01). Klimatologie über 1985–1990. Aufgrund von Problemen mit dem Transportschema gelangt in SOCOL ein grosser Teil des troposphärischen CBr_y nie in die Stratosphäre.

Vom Problem des Transportschemas betroffen sind auch die bromhaltigen Spezies in SOCOL. Abbildung 4.25 zeigt die simulierte Verteilung des gesamten organischen und anorganischen Broms (CBr_y). Im Vergleich zum Chlor ist die Situation hier noch prekärer: Der Grossteil des troposphärischen Broms erreicht die Stratosphäre nie, es wird aus der Region der tropischen Tropopause durch das Transportschema künstlich direkt in die hohen Breiten verlagert, von wo es wieder in die Troposphäre zurück gelangt. Die stratosphärischen Bromkonzentrationen sind daher allgemein viel zu tief, in den hohen Breiten der oberen Stratosphäre betragen sie weniger als 10% der troposphärischen Werte. Wegen der geringeren Bedeutung des Broms sind die Auswirkungen auf den stratosphärischen Ozonabbau jedoch viel kleiner als für das stratosphärische Chlor.

4.2.5 Stickstoff

Ungerader Stickstoff (NO_y) liegt unterhalb von 25–30 km vor allem als Reservoirgas HNO_3 vor. Oberhalb von ca. 30 km nehmen die HNO_3 -Mischungsverhältnisse aufgrund der inten-

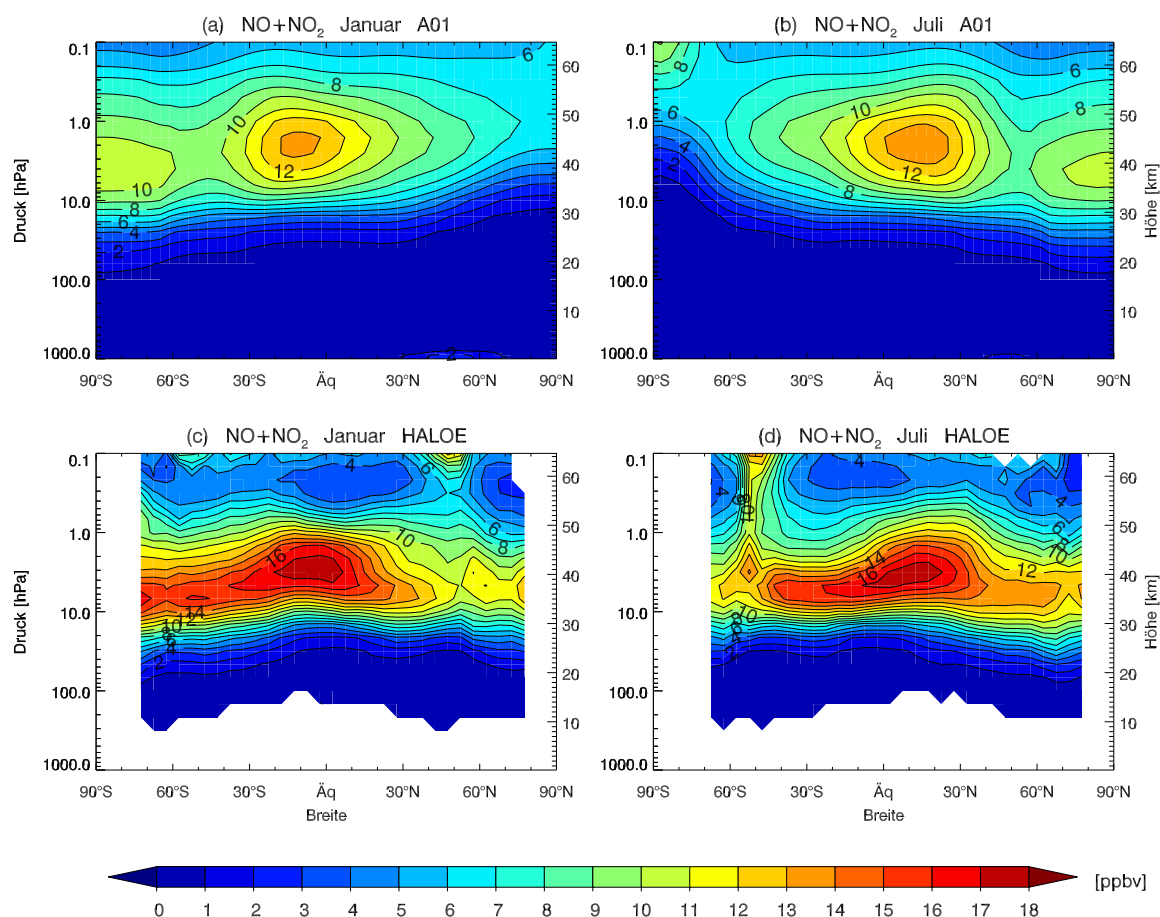


Abbildung 4.26: Wie in Abbildung 4.9, aber für $\text{NO}+\text{NO}_2$ in ppbv.

siveren Strahlung rasch ab (Reaktionen (2.63) und (2.64)), und NO_y liegt hauptsächlich in Form von reaktivem Stickstoff (NO_x) vor. Zwischen 30 und 40 km sind NO und NO_2 , welche den Hauptanteil von NO_x ausmachen, hauptverantwortlich für die katalytische Ozonzerstörung (NO_x -Zyklus 1).

Abbildungen 4.26–4.28 zeigen die zonal gemittelte Verteilung von $\text{NO}+\text{NO}_2$ für SOCOL und HALOE-Beobachtungen. Die maximalen Mischungsverhältnisse liegen im Modell über dem Äquator auf etwa 43 km, nur wenig höher als in den Beobachtungen. In der mittleren und oberen Stratosphäre wird $\text{NO}+\text{NO}_2$ um 20–60 % unter- und in der Mesosphäre in den meisten Regionen um 40–100 % überschätzt. In der unteren tropischen Stratosphäre sind die simulierten Werte bis zu 50 % zu hoch, doch sind die Mischungsverhältnisse hier klein.

In Abbildung 4.29 ist die simulierte und beobachtete HNO_3 -Verteilung im Juli dargestellt. Die Satellitenbeobachtungen stammen von CLAES-Retrievals aus dem Jahr 1992 (Roche *et al.*, 1993, 1994). Die Schicht mit den maximalen HNO_3 -Mischungsverhältnissen liegt im Modell übereinstimmend mit den Beobachtungen auf einer Höhe von 22–28 km. Vom Äquator gegen die hohen Breiten nehmen die Mischungsverhältnisse zu und nehmen dann im südlichen Polarwirbel aufgrund von Denoxifizierung (Abschnitt 2.4) markant ab. Weil in SOCOL die NAT-Konzentrationen im Polarwirbel viel zu hoch sind (Abschnitt 5.12.2), werden die HNO_3 -Mischungsverhältnisse in den hohen südlichen Breiten unterschätzt. Über den Tropen auf 25–30 km sind die Mischungsverhältnisse im Modell fast doppelt so hoch wie in den Beobachtungen.

Wie in Abschnitt 5.16.3 gezeigt wird, werden die zu hohen tropischen HNO_3 -Kon-

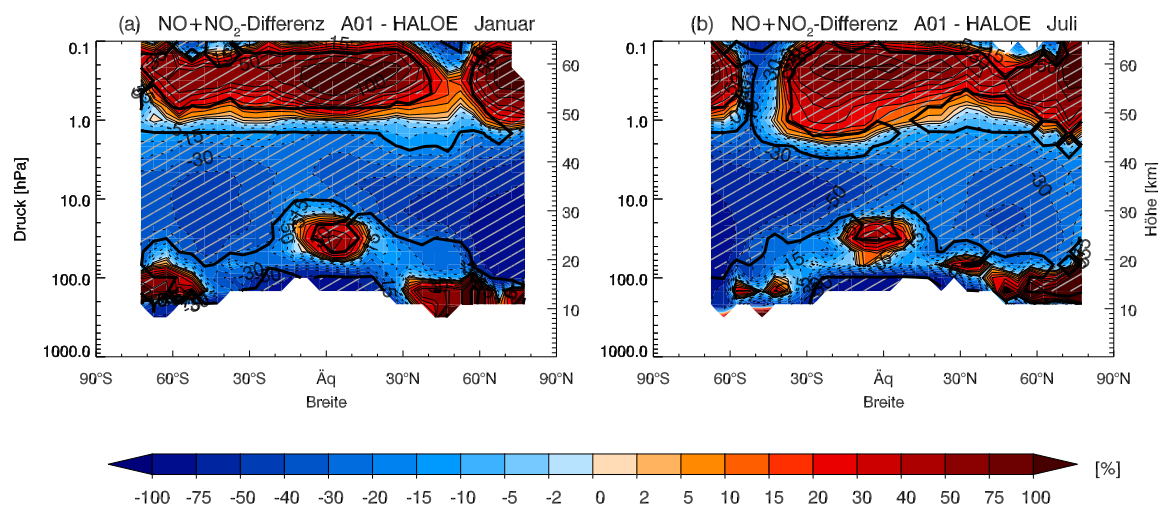


Abbildung 4.27: Differenz Modell - Beobachtung für NO+NO₂ in %.

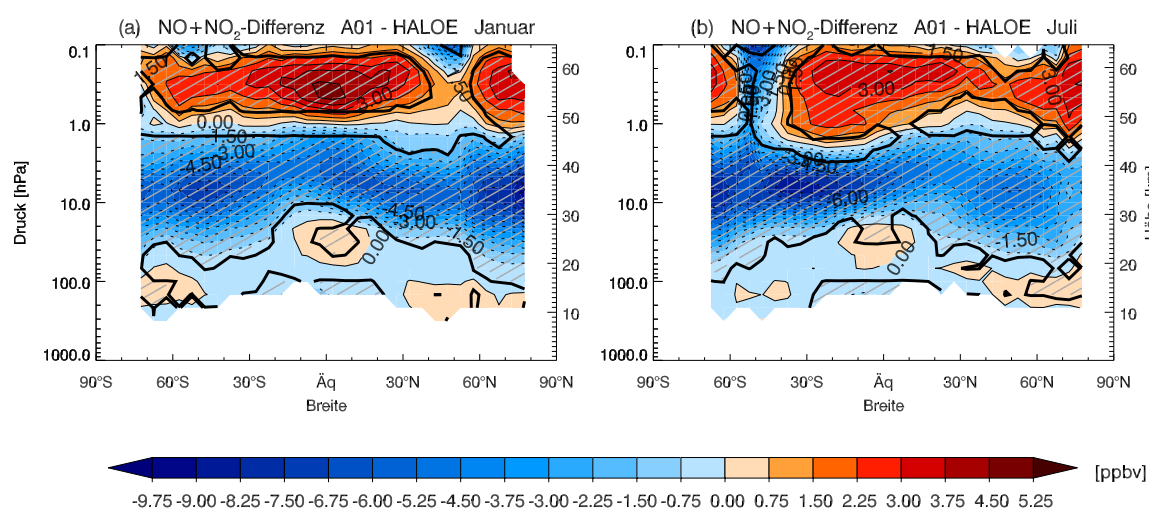


Abbildung 4.28: Wie in Abbildung 4.27, aber in ppbv.

zentrationen und die in der mittleren und oberen Stratosphäre deutlich zu tiefen NO_x-Mischungsverhältnisse primär durch Probleme im Semi-Lagrange'schen Transportschema verursacht. Wenn die Mitglieder der NO_y-Familie nach dem Transportschritt durch einen sogenannten familienbasierten Massenfixer nachkorrigiert werden, liegen die simulierten NO_x-Mischungsverhältnisse in der oberen Stratosphäre rund 30 % höher als für HALOE. Die Überschätzung von NO_x in der Mesosphäre ist wahrscheinlich eine Folge davon, dass für die in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre wichtige NO-Photolyse



in SOCOL zu tiefe Photolyseraten verwendet werden (E. Rozanov, pers. Kommunikation), was die kannibalistische Reaktion



zu langsam macht.

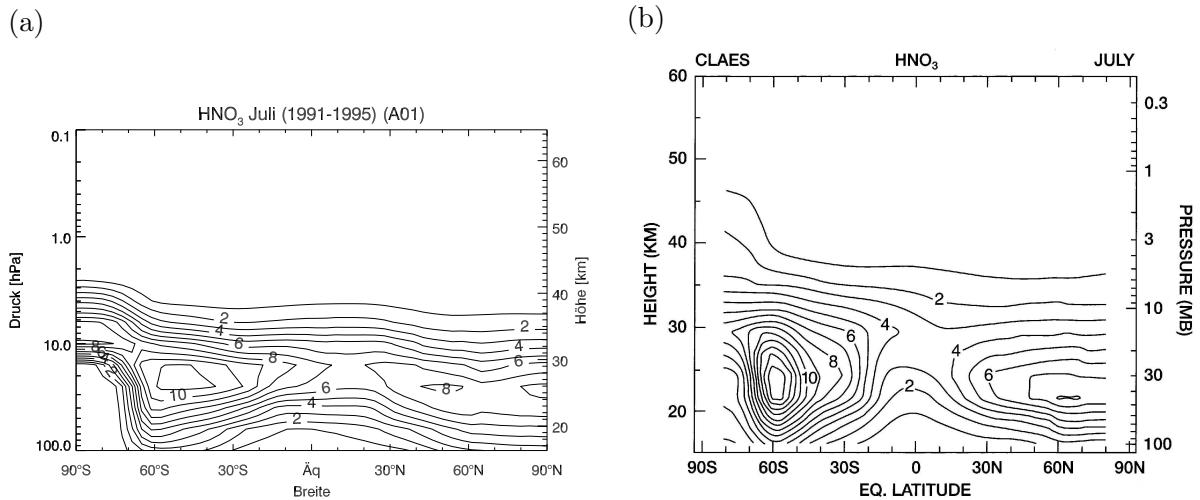


Abbildung 4.29: Simuliertes und beobachtetes zonal gemittelt HNO_3 im Juli in ppbv. (a): SOCOL (Grundversion A01) gemittelt über 1991–1995. (b): Beobachtungen für 1992 (UARS/CLAES). Aus Brasseur and Solomon (2005).

4.2.6 Ozon

In den Abbildungen 4.30–4.32 sind die zonal gemittelten Ozonverteilungen für SOCOL und HALOE sowie die Differenzen zwischen dem Modell und den Satellitendaten dargestellt. Die simulierte Ozonverteilung stimmt qualitativ relativ gut mit den Beobachtungen überein: Die maximalen Ozonmischungsverhältnisse liegen über dem Äquator auf rund 10 hPa (mit Werten um 10 ppmv), und die sogenannte ‘‘Bananenform’’ der Ozonverteilung mit der Ausdehnung der hohen Mischungsverhältnisse in die polaren Breiten der oberen Stratosphäre wird ebenfalls gut wiedergegeben.

Quantitativ bestehen zwischen Modell und Beobachtungen allerdings zum Teil beträchtliche Differenzen. In der oberen Stratosphäre sind die simulierten Ozonkonzentrationen generell zu tief mit einer maximalen Abweichung in den hohen Breiten der Winterhemisphäre. Dies steht teilweise mit den zu hohen HCl-Konzentrationen in Zusammenhang, wo der Modellbias wie bei Ozon gegen die winterlichen hohen Breiten zunimmt (Abbildungen 4.18 und 4.19).

In der mittleren Stratosphäre ist das simulierte Ozon in den mittleren und hohen Breiten der Sommerhemisphäre und in den mittleren Breiten der Winterhemisphäre um 5–45 % zu hoch, was primär auf die zu tiefen NO_x-Konzentrationen (Abbildungen 4.27 und 4.28) und den dadurch unterschätzten katalytischen Ozonabbau zurückzuführen ist.

In der unteren Stratosphäre sind die Modellwerte in den meisten Regionen deutlich zu hoch, insbesondere im Polarwirbel sowie über den Tropen und Subtropen. Wie in den Abschnitten 5.4.2 und 5.19 gezeigt wird, sind die zu hohen Ozonkonzentrationen über den Tropen und Subtropen teilweise eine Folge der fehlenden QBO sowie einer Verletzung der Massenerhaltung durch das Semi-Lagrange’sche Transportschema. In den mittleren Breiten spielt möglicherweise die überschätzte Residualzirkulation (Abschnitt 4.2.3) eine Rolle (van Noije et al., 2004), während die zu hohen Ozonmischungsverhältnisse im Polarwirbel primär durch die unrealistisch tiefen Cl_y-Mischungsverhältnisse (Abschnitt 4.2.4) verursacht werden.

Abbildung 4.33 zeigt ein Höhenprofil von Ozon-Molekülanzahldichten bei 70°S im Oktober für Modell, HALOE-Beobachtungen und Radiosonden-Daten der antarktischen Neumayer-Station (70.65°S, 8.26°W). In den Höhenprofilen von HALOE und Neumayer

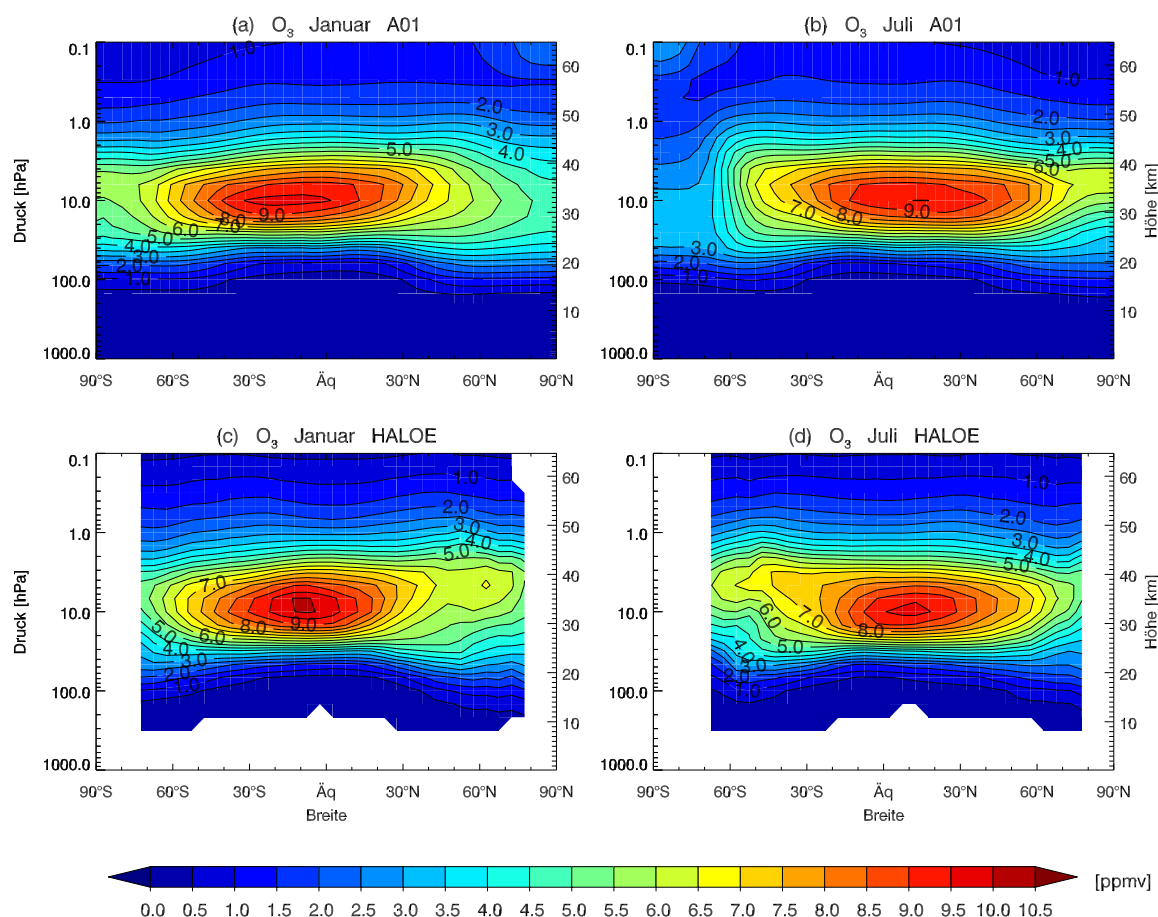


Abbildung 4.30: Wie in Abbildung 4.9, aber für Ozon in ppmv.

findet sich aufgrund von starker chemischer Ozonzerstörung zwischen 40 und 100 hPa praktisch kein Ozon. Dieses ausgeprägte Minimum fehlt in den Modelldaten, welche auf 50 hPa verglichen mit HALOE (Neumayer) um einen Faktor zwei (drei) zu hoch sind. Wie in Abschnitt 5.12.7 gezeigt wird, wäre der Modellfehler im Ozon noch höher, wenn die unrealistisch tiefen Cl_y -Mischungsverhältnisse nicht teilweise durch eine zu hohe ClO_x -Aktivierung kompensiert würden, weil in der Grundversion von SOCOL die NAT-Konzentrationen viel zu hoch sind. In der untersten Stratosphäre der hohen Breiten, unterhalb von 150 hPa, sind die Modellwerte zu tief (Abbildungen 4.31–4.33), was primär auf einen künstlichen Ozonverlust durch das Semi-Lagrange'sche Transportschema zurückzuführen ist (Abschnitt 5.19).

Abbildung 4.34 zeigt zonal gemittelte Verteilungen des Gesamtozons (Ozonsäule) für SOCOL und den Datensatz des New Zealand National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA) gemittelt über 1991–2000. Der NIWA-Datensatz ist eine Kombination der satellitenbasierten TOMS- und GOME-Daten (Total Ozone Mapping Spectrometer, TOMS; Global Ozone Monitoring Experiment, GOME) und umfasst hoch aufgelöste Beobachtungen der Jahre 1979–2002 (Bodeker *et al.*, 2005). Die Hauptmerkmale der beobachteten Ozonverteilung werden vom Modell korrekt wiedergegeben: maximale Werte in den hohen nördlichen Breiten im Frühling, niedrige Werte in den Tropen mit einem schwachen saisonalen Zyklus und im Spätwinter/Frühling in der Südhemisphäre ein relatives Maximum in den mittleren Breiten und ein ausgeprägtes Ozonminimum über der Antarktis.

In Abbildung 4.35 sind die Differenzen zwischen SOCOL und NIWA dargestellt. In den

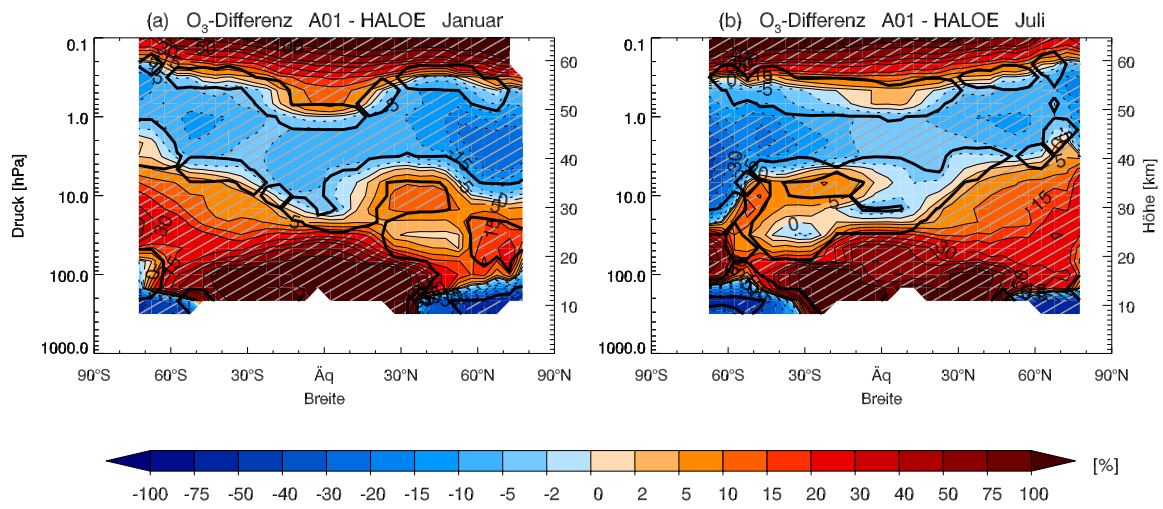


Abbildung 4.31: Differenz Modell - Beobachtung für Ozon in %.

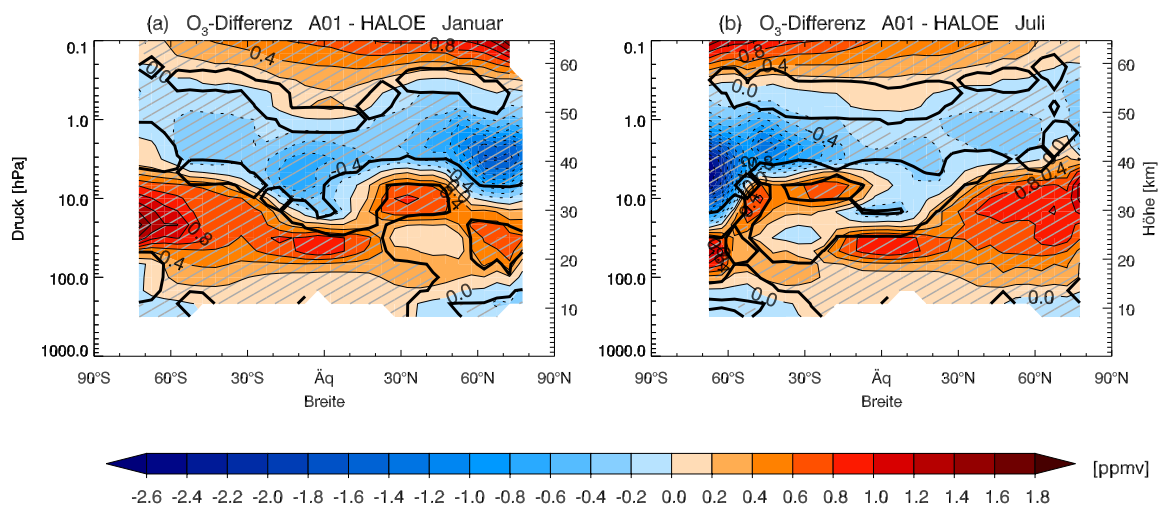


Abbildung 4.32: Wie in Abbildung 4.31, aber in ppmv.

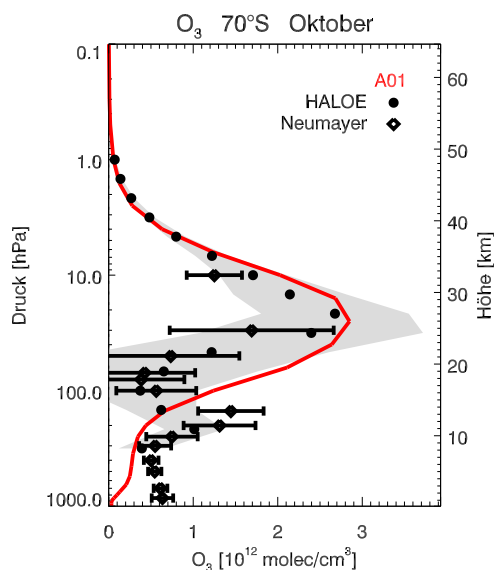


Abbildung 4.33: Vertikalprofile zonal gemittelter Ozon-Molekülanzahldichten in 10^{12} Molekülen/ cm^3 bei 70°S im Oktober. Rot: SOCOL (Grundversion A01; 1991–2000), schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002), graue Flächen: HALOE ± 1 Standardabweichung bezüglich der Klimatologie, schwarze Rauten: Ballonsondierungen über der antarktischen Neumayer-Station (1992–2000), horizontale schwarze Linien: ± 1 Standardabweichung der Ballonsondierungen.

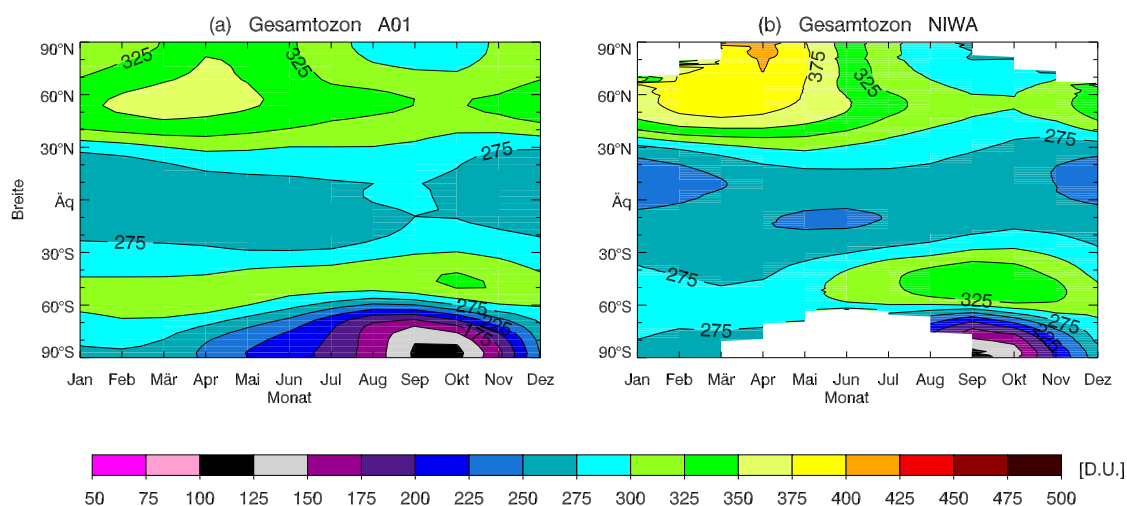


Abbildung 4.34: Zonal und klimatologisch gemittelttes Gesamtozon in Dobson-Einheiten (DU). (a): SOCOL (Grundversion A01), (b): Beobachtungen (NIWA). Die Daten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt.

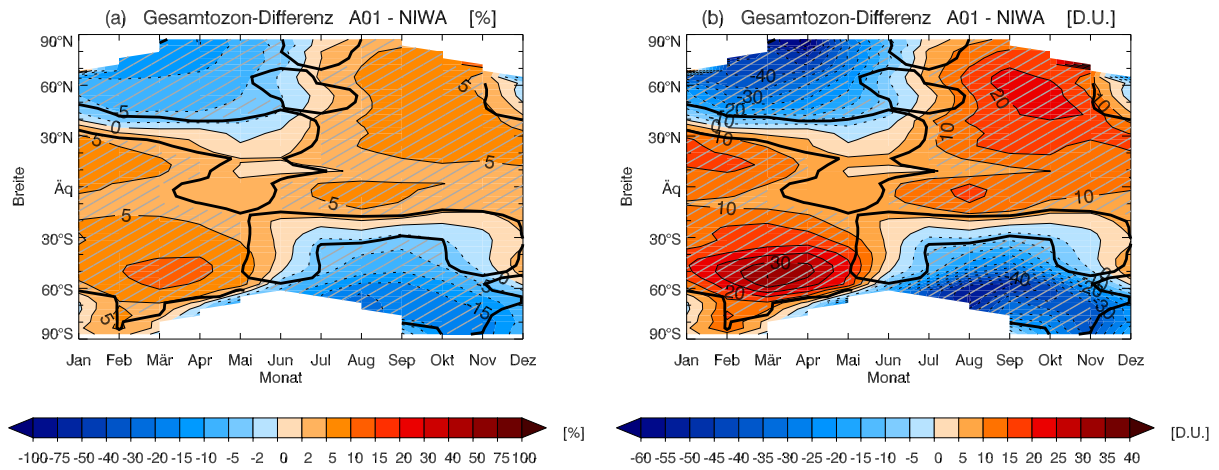


Abbildung 4.35: Differenz Modell - Beobachtung für Gesamt ozon in % (links) und in Dobson-Einheiten (rechts).

Tropen und Subtropen liegen die Modelldaten allgemein leicht höher als die Beobachtungen, die Differenz liegt bei 2-6 %. In den mittleren und hohen Breiten beider Hemisphären werden die NIWA-Daten im Winter und Frühling um 10–20 % unterschätzt, im Sommer und Herbst dagegen um 5-10 % überschätzt. Dies bedeutet, dass der Jahresgang in den simulierten Daten viel zu schwach ist – verglichen mit NIWA ist der saisonale Zyklus im Modell in den mittleren und hohen Breiten nur gerade halb so gross. Eine signifikante Unterschätzung des saisonalen Zyklus findet sich in der Ozonverteilung sämtlicher Modellschichten der unteren Stratosphäre und deutet vermutlich auch hier auf ein Problem des Transportschemas hin.

In der Region des antarktischen Ozonlochs, in den polaren südlichen Breiten im September und Oktober, ist der Fehler im Gesamt ozon mit einer Differenz von 5–10 % gegenüber den Beobachtungen relativ klein. Dies ist eine Folge sich fast kompensierender Fehler: Während die polaren Ozonkonzentrationen zwischen 40 und 100 hPa aufgrund des zu tiefen Cl_y viel zu hoch sind, sind sie unterhalb von 150 hPa wegen eines künstlichen Ozonverlusts durch das Transportschema und der allgemeinen Unterschätzung des Jahresgangs überall zu tief (Abbildung 4.33). In der Ozonsäule, welche sich durch die vertikale Integration der Anzahldichte-Profile ergibt, löschen sich die beiden Fehler nahezu aus.

Die Fehlerkompensation im Gesamt ozon ist mit ein Grund, weswegen die schwerwiegenden Probleme beim Transport der Chlorspezies relativ lange unbemerkt blieben – so auch in der Evaluierung von *Egorova et al.* (2005a).

4.2.7 Ozonabbauzyklen

Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, ist die Ozonverteilung in der mittleren und oberen Stratosphäre (ausser in den hohen Breiten der Winterhemisphäre) rein chemisch, d. h. durch das Gleichgewicht von Ozonproduktion und katalytischer Ozonzerstörung, bestimmt. Die chemische Lebensdauer von Ozon ist hier so kurz, dass Transportprozesse keinen Einfluss auf die Ozonverteilung haben. In der unteren Stratosphäre laufen die katalytischen Abbauprozesse aufgrund der abgeschwächten Sonnenstrahlung viel langsamer ab, so dass die Ozonverteilung fast ausschliesslich durch dynamische Prozesse bestimmt wird. Eine Ausnahme bildet die Region des Polarwirbels, wo über heterogene Reaktionen auf PSCs grosse Mengen an Chlor aktiviert werden, was eine effiziente chemische Ozonzerstörung

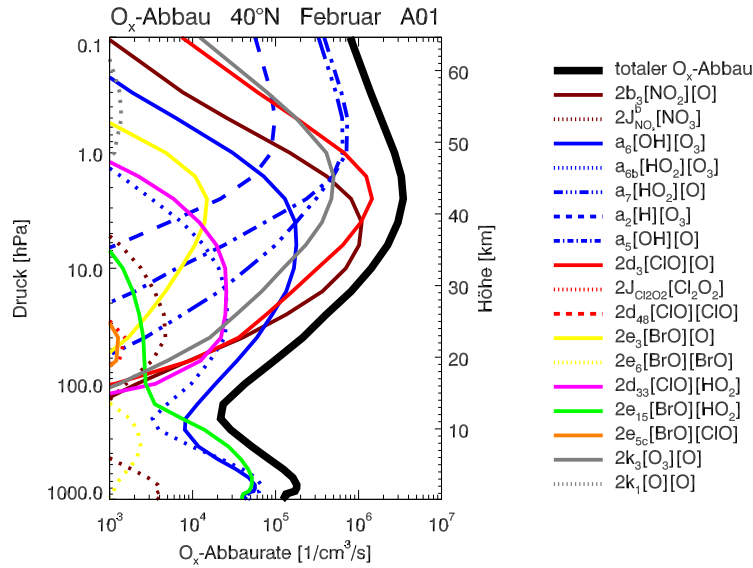


Abbildung 4.36: Zonal und klimatologisch gemittelte O_x -Abbauraten bei $40^\circ N$ im Februar für die ratenbestimmenden Reaktionen der in den Abschnitten 2.1 und 2.3 beschriebenen Abbauzyklen. Braun: NO_x -Zyklen, blau: HO_x -Zyklen, rot: ClO_x -Zyklen, gelb: Br_y -Zyklen, pink: ClO_x -/ HO_x -Zyklen, grün: Br_y -/ HO_x -Zyklen, orange: ClO_x -/ Br_y -Zyklen, grau: Chapman-Chemie, schwarz (fett): totaler O_x -Abbau. Angaben in Moleküle/ cm^3/s . Werte berechnet mit der SOCOL-Grundversion A01, gemittelt über die Periode 1991–2000.

zur Folge hat (Abschnitte 2.3 und 2.4). Heterogene Chloraktivierung und chemische Ozonzerstörung in der unteren Stratosphäre spielen auch eine wichtige Rolle nach grossen Vulkanausbrüchen, wenn die stratosphärischen Aerosolkonzentrationen stark erhöht sind. Überall wo die Ozonverteilung durch chemische Prozesse bestimmt wird, ist eine genaue Analyse der simulierten Ozonmischungsverhältnisse nur möglich, wenn auch die Raten der einzelnen katalytischen Abbauprozesse bekannt sind.

In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellsimulationen wurde daher für jeden in Abschnitt 2.3 beschriebenen Abbauzyklus der Umsatz der jeweiligen ratenbestimmenden Reaktion als Ausgabegrösse abgespeichert. Abbildung 4.36 zeigt ein Höhenprofil modellierter Ozonabbauraten bei $40^\circ N$ im Februar gemittelt über die 90er-Jahre. Übereinstimmend mit der Theorie ist in der unteren Stratosphäre primär der HO_x -Zyklus 1 für den Ozonabbau verantwortlich, während in der mittleren und oberen Stratosphäre der NO_x -Zyklus 1 und der ClO_x -Zyklus 1 dominieren. Die Chapman-Chemie (Reaktion (2.5)) ist nur in der oberen Stratosphäre von Bedeutung, ist aber auch dort weniger wichtig als die NO_x - und ClO_x -Zyklen. In der Mesosphäre wird Ozon vor allem durch die HO_x -Zyklen 3 und 4 abgebaut, wobei der HO_x -Zyklus 3 rund zehnmals schneller abläuft als der HO_x -Zyklus 4. Überraschenderweise ist der wichtigste Abbauprozess in der Troposphäre der Br_y -/ HO_x -Zyklus. Dies ist auf ein Problem der simulierten Bromverteilung zurückzuführen. Wie später festgestellt wurde, wird HBr in SOCOL aufgrund einer fehlenden troposphärischen Senke in der Troposphäre kontinuierlich angereichert, so dass die Bromkonzentrationen um mehr als einen Faktor 1000 höher sind als in der realen Atmosphäre. Dieses Problem wurde in Modellversion A14 behoben (Abschnitt 5.14).

Die Abbauraten von Abbildung 4.36 lassen sich mit denjenigen von Abbildung 4.37 vergleichen, wo die entsprechenden Werte für das numerische Modell von Garcia und Solomon (z. B. *Solomon et al.* (1998)) dargestellt sind. Im Unterschied zu den Abbauraten von SOCOL, welche über 24 Stunden gemittelt wurden, repräsentieren die in Abbil-

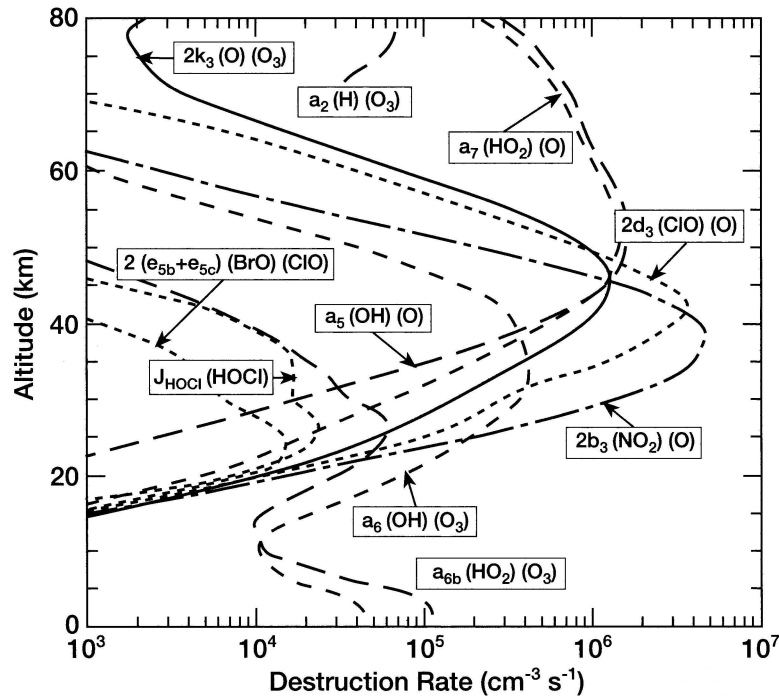


Abbildung 4.37: O_x -Abbauraten am Tag bei $40^\circ N$ im Winter berechnet mit dem numerischen Modell von Garcia und Solomon. Werte repräsentativ für das Jahr 1998. Aus Brasseur and Solomon (2005).

dung 4.37 dargestellten Werte die jeweiligen Abbauraten am Tag. Bei einer Tageslänge von etwa 10 Stunden bei $40^\circ N$ im Februar sind die SOCOL-Werte daher noch mit dem Faktor 2.4 zu multiplizieren. Die Profile der ratenbestimmenden Reaktionen der HO_x - und ClO_x -Zyklen sowie von Reaktion (2.5) (Chapman-Chemie) stimmen für die beiden Modelle gut überein. Allerdings ist die Abbaurrate des NO_x -Zyklus 1 für SOCOL rund 45 % tiefer als für das Modell von Garcia und Solomon, was auf die in SOCOL zu tiefen NO_x -Konzentrationen zurückzuführen ist (Abschnitt 4.2.5). An der Stratopause ist der Abbau durch den ClO_x -Zyklus 1 für SOCOL etwa 20 % höher, konsistent mit den im Vergleich zu HALOE überschätzten HCl-Mischungsverhältnissen. Differenzen zwischen den beiden Modellen bestehen auch für den Br_y/ClO_x -Zyklus, welcher in SOCOL 50 % langsamer abläuft. Dies wird durch die in SOCOL viel zu tiefen stratosphärischen Bromkonzentrationen verursacht (Abschnitt 4.2.4).

Abbildung 4.38 zeigt die von SOCOL simulierte Ozonabbauprozesse über dem Äquator, bei $80^\circ S$ und $80^\circ N$. Die Bedeutung der einzelnen Zyklen ist über dem Äquator ähnlich wie über den mittleren Breiten (Abbildung 4.36). Eine Ausnahme bildet die Schicht über der tropischen Tropopause, wo überraschenderweise der ClO_x -Zyklus 2 (Dimerzyklus) und der ClO_x/HO_x -Zyklus dominant sind. Wie in Abschnitt 5.15.2 gezeigt wird, ist dies eine Folge einer künstlichen Akkumulation von ClO_x oberhalb der tropischen Tropopause aufgrund Nichttransportierens von ClO und Cl_2O_2 . Im südlichen Polarwirbel wird der Ozonabbau in der unteren Stratosphäre klar vom Dimerzyklus dominiert. In der Troposphäre ist aufgrund der unrealistisch hohen Bromkonzentrationen wiederum der Br_y/HO_x -Zyklus und unterhalb von 3 km gar der Br_y -Zyklus 2 dominant. Die Profile bei $80^\circ N$ sind ähnlich, ausser dass der Dimerzyklus in der unteren Stratosphäre langsamer abläuft als über der Antarktis.

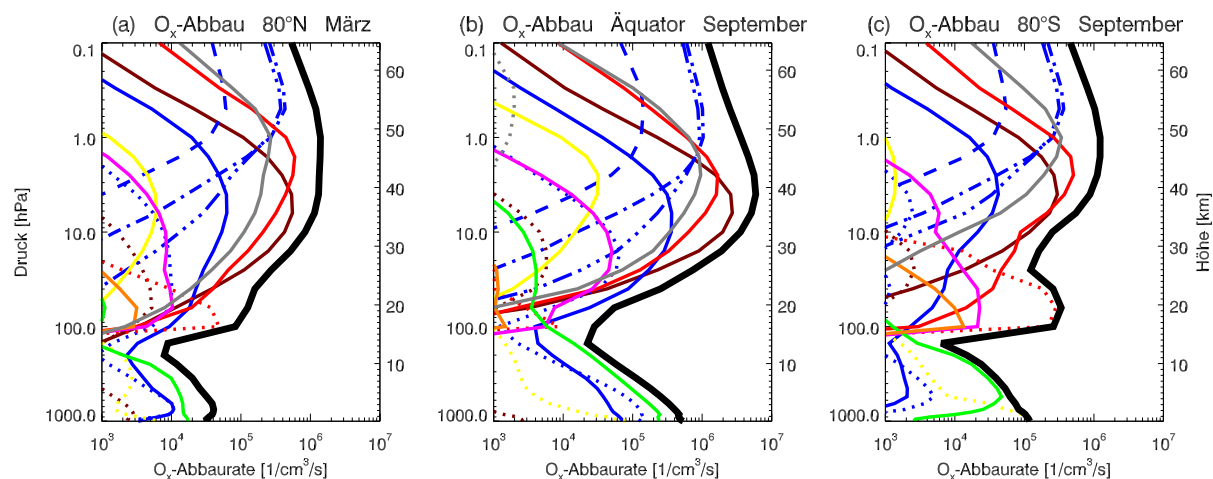


Abbildung 4.38: Wie in Abbildung 4.36, aber für (a) 80°N , März, (b) Äquator, September, (c) 80°S , September. Der oberhalb der tropischen Tropopause dominante Dimer-Zyklus ist die Folge einer künstlichen ClO_x -Akkumulation, die in der Troposphäre dominanten Brom-Zyklen die Folge viel zu hoher troposphärischer Bromkonzentrationen. Legende siehe Abbildung 4.36.

4.2.8 Ozonabbau über der Antarktis

Eine wichtige Rolle bei der Untersuchung des stratosphärischen Ozons spielen die im südlichen Polarwirbel ablaufenden Prozesse. Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen den Jahresgang der Temperatur, von Chlor, Wasserdampf, HNO_3 , der PSCs und von Ozon bei 80°S auf 50 hPa berechnet mit dem CCM SOCOL und dem chemischen Transportmodell MOZART-3 (Brasseur et al., 1998).

Bei zunehmend tieferen Temperaturen tritt ab Ende Mai unterhalb von $T_{\text{NAT}} \approx 197\text{ K}$ NAT-Bildung und ab Ende Juni unterhalb des Eisfrostpunkts $T_{\text{ICE}} \approx 189\text{ K}$ Eisbildung ein (Abbildungen 4.39/4.40a und c). HNO_3 wird in SOCOL im Polarwinter nahezu vollständig in NAT umgewandelt. Die Summe der Mischungsverhältnisse von HNO_3 und NAT bleibt dabei über die ganze Zeit nahezu konstant, d. h. anders als in der realen Atmosphäre kommt es praktisch nicht zur Denitrifizierung (Abschnitt 2.4), was auf die in SOCOL viel zu tief gewählte Sedimentationsgeschwindigkeit von NAT zurückzuführen ist (Abschnitt 5.12.5). Im Gegensatz zu HNO_3 wird Wasserdampf im Juli und August nur zu einem kleinen Teil in Eis umgewandelt. Auffallend ist, dass die Summe der Mischungsverhältnisse von Wasserdampf und Eis ab Juli um etwa 50% abnimmt. Dies ist teilweise eine Folge der Sedimentation der Eispartikel in die darunterliegenden Schichten. Ein Teil des Effektes ist aber wahrscheinlich ein Artefakt und möglicherweise auf einen künstlichen Massenverlust durch das Semi-Lagrange'sche Transportschema zurückzuführen.

Die an der Oberfläche der PSCs sehr effizient ablaufenden heterogenen Reaktionen bewirken ab Mai eine Umwandlung der Reservoirgase HCl und ClONO_2 in reaktives Chlor (Cl_2 , Cl_2O_2 und HOCl) (Abbildungen 4.39/4.40b und d). In MOZART-3 läuft diese Umwandlung sehr sprunghaft ab, während bei SOCOL die HCl - und ClONO_2 -Mischungsverhältnisse viel langsamer abnehmen. Ab Ende August werden Cl_2 und Cl_2O_2 durch die im Frühjahr zurückkehrende Sonnenstrahlung photolysiert, was einen raschen Anstieg von ClO und über die katalytischen Abbauzyklen (v. a. Dimerzyklus) die Zerstörung grosser Mengen von Ozon zur Folge hat. Weil NO_x im Polarwirbel nahezu vollständig in HNO_3 und NAT umgewandelt ist (Denoxifizierung), wird die Rückbildung von ClO zu ClONO_2 verhindert, und die ClO -Mischungsverhältnisse bleiben hoch. Während der Polarnacht nimmt ClO_x in der Simulation von MOZART-3 kontinuierlich zu, die Mischungs-

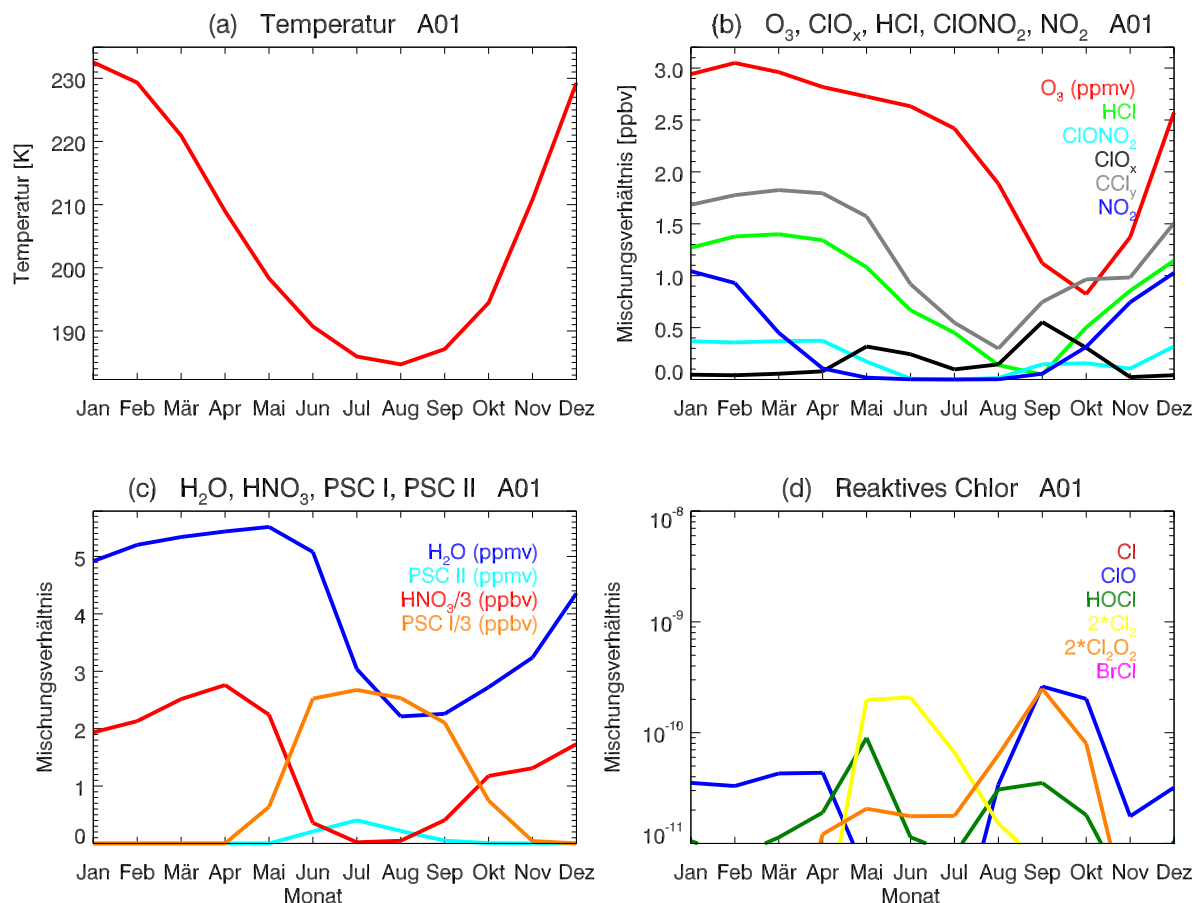


Abbildung 4.39: Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 80°S auf 50 hPa berechnet mit der SOCOL-Grundversion A01 (gemittelt über 1991–2000). (a): Temperatur, (b): Ozon, ClO_x , HCl , ClONO_2 , CCl_4 und NO_2 , (c): Wasserdampf, HNO_3 und PSCs, (d): reaktives Chlor (ClO_x). Aufgrund von Problemen mit dem Transportschema ist die Chlor-Aktivierung im Winter und Frühling viel zu gering und zeigt im Juli ein künstliches Minimum.

verhältnisse steigen von rund 1.5 ppbv im Juni auf etwa 2.0 ppbv im Oktober an. Demgegenüber zeigen die ClO_x -Konzentrationen in SOCOL ein sehr unrealistisches Verhalten. Sie erreichen im Mai ein lokales Maximum und nehmen dann bis im Juli kontinuierlich ab, bis sie im August erneut ansteigen. Im September, wenn die ClO_x -Mischungsverhältnisse maximal sind, werden in SOCOL Werte von lediglich 0.5 ppbv erreicht. Wie in Abschnitt 5.16 beschrieben, sind die viel zu tiefen ClO_x -Werte auf schwerwiegende Probleme mit dem Transportschema von SOCOL zurückzuführen.

Mit zunehmendem Temperaturanstieg im Frühling verschwinden die PSCs wieder, und die NO_x -Mischungsverhältnisse steigen aufgrund der HNO_3 -Photolyse wieder an. Damit wird ClO_x in die Reservoorgase ClONO_2 und HCl zurückgeführt, die Geschwindigkeit der ClO_x -Deaktivierung ist nun höher als die der Aktivierung. Gleichzeitig beginnt sich Ozon wieder zu erholen. Im Gegensatz zum MOZART-3-Modell ist in SOCOL die ClONO_2 -Bildung im Oktober und November relativ unbedeutend, und Ozon nimmt im Spätfrühling deutlich schneller zu.

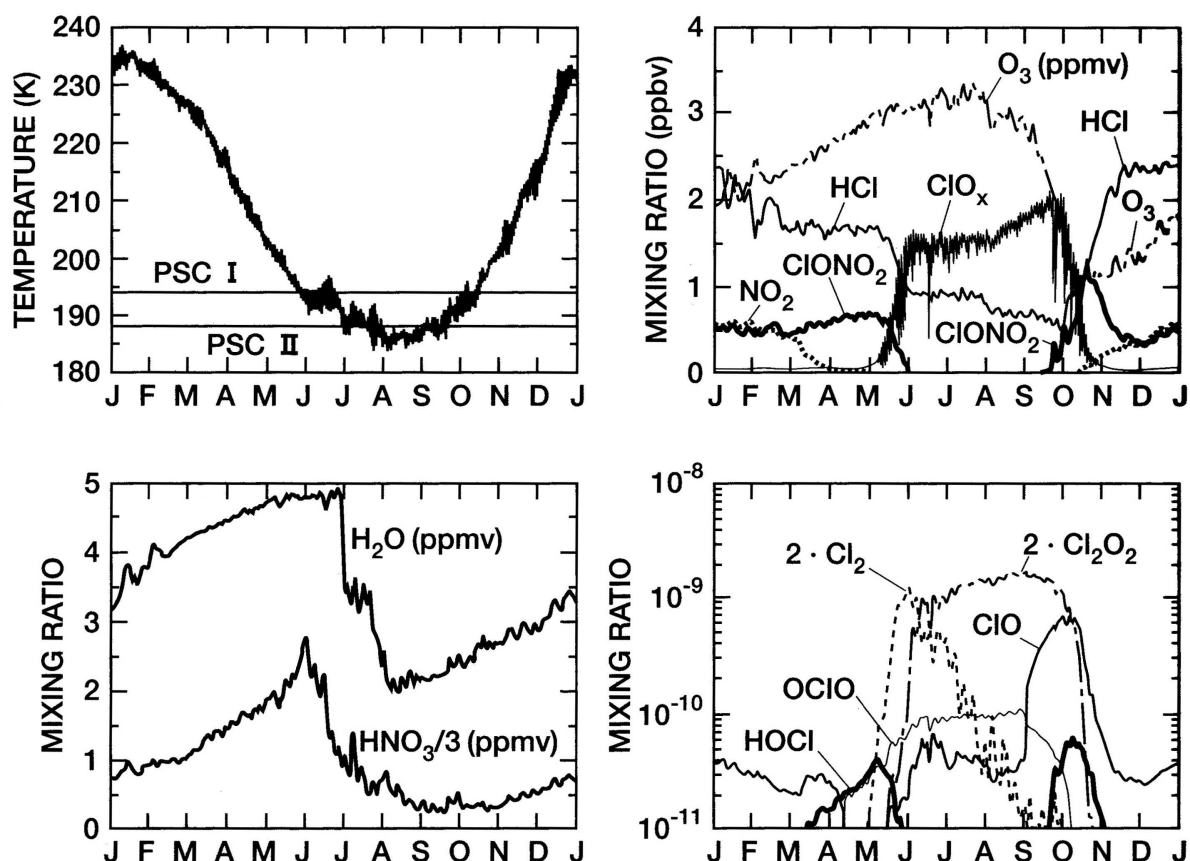


Abbildung 4.40: Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 82°S auf 50hPa berechnet mit dem CCM MOZART-3. Aus Brasseur and Solomon (2005).

4.2.9 Zeitliche Variabilität des Gesamtozons und der 50hPa -Temperatur

Abbildung 4.41 zeigt die zeitliche Entwicklung der zonal gemittelten Ozonsäule zwischen 1979 und 2000 für SOCOL und NIWA. Die in Abschnitt 4.2.6 beschriebenen Differenzen zwischen Modell und Beobachtungen – im Modell leicht höheres Gesamtozon über den Tropen und eine starke Unterschätzung des saisonalen Zyklus in den mittleren und hohen Breiten mit zu tiefen (hohen) Werten im Winter und Frühling (Sommer und Herbst) – sind in Abbildung 4.41 deutlich erkennbar. Unter anderem als Folge des unterschätzten Jahresgangs bildet sich im Modell über der Antarktis während der gesamten Simulationsdauer (1975–2000) jährlich ein Ozonloch (definiert durch eine Ozonsäule tiefer als 220DU), während in den Beobachtungen das erste Ozonloch erst 1982 auftritt. Sowohl im Modell wie in den Beobachtungen nimmt die Intensität des Ozonlochs mit der Zeit zu, in SOCOL sinken die Werte in den 90er-Jahren teilweise tiefer als 100DU . In den hohen nördlichen Breiten ist die interannuale Variabilität im Winter und Frühling sowohl in den Beobachtungen wie im Modell sehr hoch. Besonders tiefe Werte treten in SOCOL in den Jahren 1992–1994 auf, 1993 kommt es sogar zur Bildung eines arktischen Ozonlochs. Diese tiefen Werte stehen in Zusammenhang mit den erhöhten vulkanischen Aerosolkonzentrationen nach der Eruption des Mt. Pinatubo im Juni 1991. In den NIWA-Daten liegen die Gesamtozon-Werte in den Jahren 1992, 1993 und 1995–1997 ebenfalls ungewöhnlich tief, was auf ein komplettes Fehlen von Major Warmings zurückzuführen ist (Naujokat and Pawson, 1996; Naujokat et al., 1997; Pawson and Naujokat, 1999).

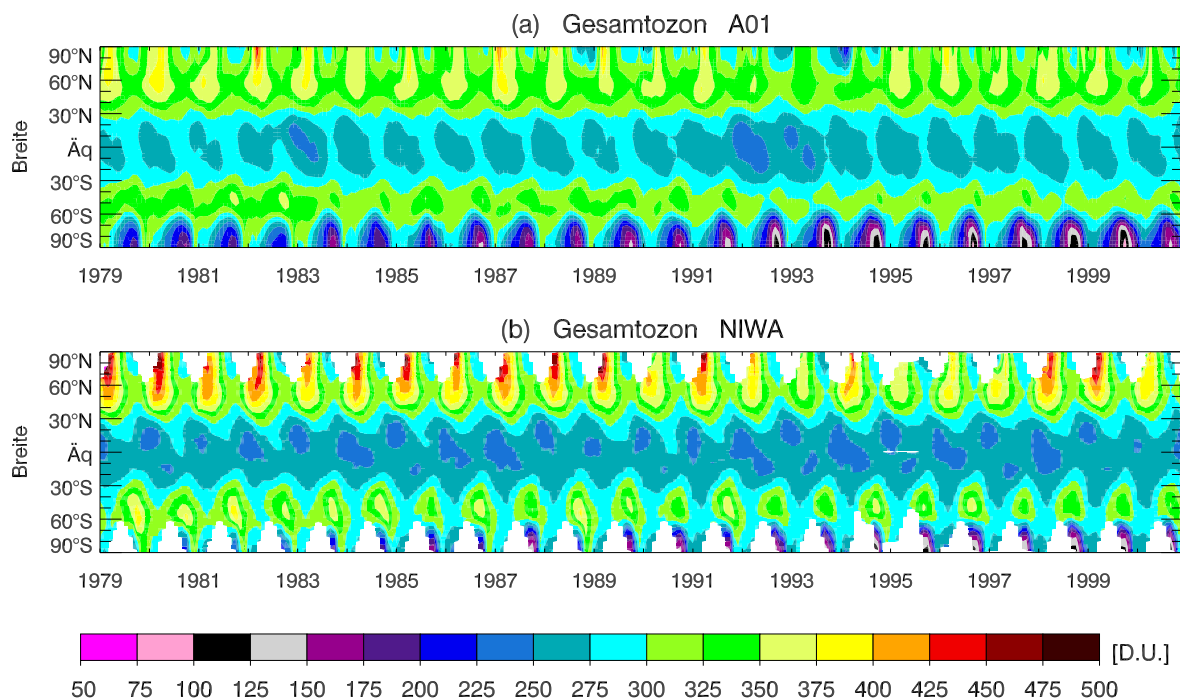


Abbildung 4.41: Zeitliche Entwicklung des zonal gemittelten Gesamtzons von 1979–2000 in Dobson-Einheiten (DU). (a): SOCOL (Grundversion A01), (b): Beobachtungen (NIWA).

In Abbildung 4.42 sind die SOCOL-Simulation und der NIWA-Datensatz als Anomalie bezüglich der Periode 1980–1989 dargestellt. Klar erkennbar ist in beiden Datensätzen ein globaler negativer Ozontrend, welcher in den südlichen hohen Breiten im Spätwinter/Frühling besonders ausgeprägt ist. Der Effekt der beiden grossen Vulkanausbrüche in dieser Periode – El Chichón (April 1982) und Mt. Pinatubo (Juni 1991) – zeigt sich in Beobachtungen und Modell anhand eines deutlichen Ozonrückgangs. Allerdings verläuft der Ozonabbau über den Tropen und Subtropen in den Beobachtungen deutlich langsamer und ist weniger ausgeprägt als im Modell.

Die Auswirkungen von El Chichón und Mt. Pinatubo auf das Gesamtzonen in Modell und Beobachtungen sind auch in Abbildung 4.43 deutlich erkennbar, in der die Ozonsäule als Funktion der Zeit gemittelt über fünf verschiedene Breitenbänder dargestellt ist. Um den saisonalen Zyklus zu eliminieren, wurde ein gleitendes Mittel über 13 Monate angewendet. Neben der SOCOL-Simulation mit der Grundversion, A01 (rot), sind in Abbildung 4.43 noch weitere Simulationen dargestellt, welche mit modifizierten Modellversionen durchgeführt wurden und in Kapitel 5 beschrieben werden. Im Gegensatz zu den mittleren Breiten, wo die Übereinstimmung von Modell und Beobachtungen relativ gut ist, nimmt die Ozonsäule über den Tropen und Subtropen sowohl nach El Chichón wie nach Mt. Pinatubo innerhalb einer viel kürzeren Zeit ab als beobachtet und erholt sich danach wieder viel schneller. Zudem wird die Amplitude des Ozonabbaus deutlich überschätzt und ist in den Tropen und Subtropen mindestens doppelt so gross wie bei NIWA oder TOMS. Wie in Abschnitt 5.15.2 gezeigt wird, ist die Überschätzung des vulkanischen Ozonsignals eine Folge von in der unteren Stratosphäre künstlich akkumulierter ClO_x -Spezies und einer damit verbundenen unrealistisch hohen Ozonerstörung. Schliesslich unterscheiden sich SOCOL und NIWA auch durch das im Modell fehlende QBO-Signal über den Tropen und Subtropen.

Abbildung 4.44 zeigt über 13 Monate geglättete Zeitreihen der 50 hPa-Temperatur für

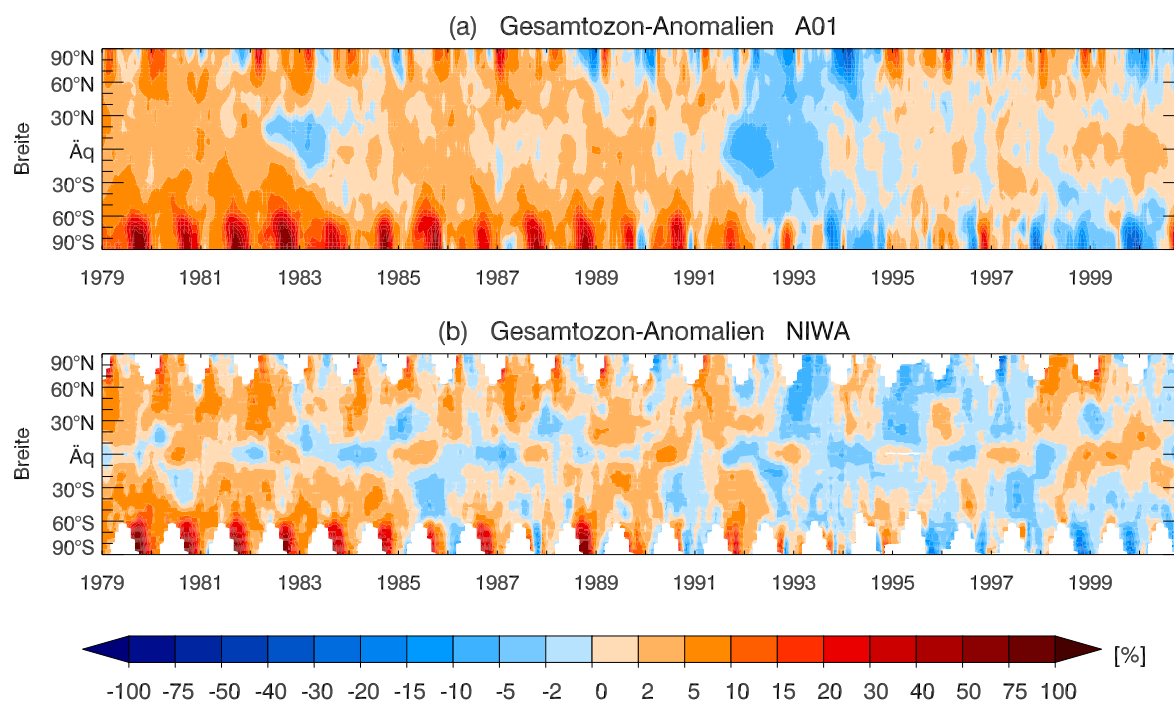


Abbildung 4.42: Anomalien des Gesamtozons bezüglich der Referenzperiode 1980–1989. Positive (negative) Werte (in %) bedeuten mehr (weniger) Ozon als in der Referenzperiode. (a): SOCOL (Grundversion A01), (b): Beobachtungen (NIWA).

verschiedene SOCOL-Simulationen sowie der ERA-40- und NCEP-Reanalysedaten. Für die Simulation mit der SOCOL-Grundversion A01 (rot) wird der beobachtete Temperaturverlauf über den Tropen und Subtropen abgesehen von einem negativen Temperaturbias von etwa 1 K sehr gut wiedergegeben. Nach den Vulkanausbrüchen nehmen die Temperaturen in der unteren Stratosphäre durch erhöhte Absorption von langwelliger Strahlung und – mit geringerem Einfluss – von solarer UV-Strahlung durch die vulkanischen Aerosole zu (Röck, 2000): Nach El Chichón erwärmt sich die untere Stratosphäre in Modell und Beobachtungen um etwa 1 K, während die Temperatur nach Mt. Pinatubo in den Reanalysedaten um ca. 1.5 K und in Simulation A01 um etwa 2 K zunimmt. In den mittleren Breiten liegt die 50 hPa-Temperatur im Modell generell rund 1 K höher als in den Reanalysen. Nach dem Ausbruch des El Chichón ist das Temperatursignal sowohl im Modell wie in den Beobachtungen klein und liegt innerhalb der interannualen Variabilität. Nach Mt. Pinatubo nehmen die beobachteten Temperaturen in den mittleren nördlichen Breiten um ca. 1 K und in den mittleren südlichen Breiten um ca. 1.5 K zu. Für Simulation A01 ist das Temperatursignal in den mittleren nördlichen Breiten ähnlich wie für die Reanalysen, in den mittleren südlichen Breiten dagegen nur halb so gross. In den hohen Breiten ist die interannuale Temperaturvariabilität sowohl in den Beobachtungen wie im Modell sehr gross. In den nördlichen hohen Breiten liegen die simulierten Modelltemperaturen im allgemeinen eher zu hoch, während sie in den südlichen hohen Breiten von 1979–1990 und von 1996–2000 gut mit den Reanalysen übereinstimmen, zwischen 1991 und 1996 aber rund 2 K tiefer liegen.

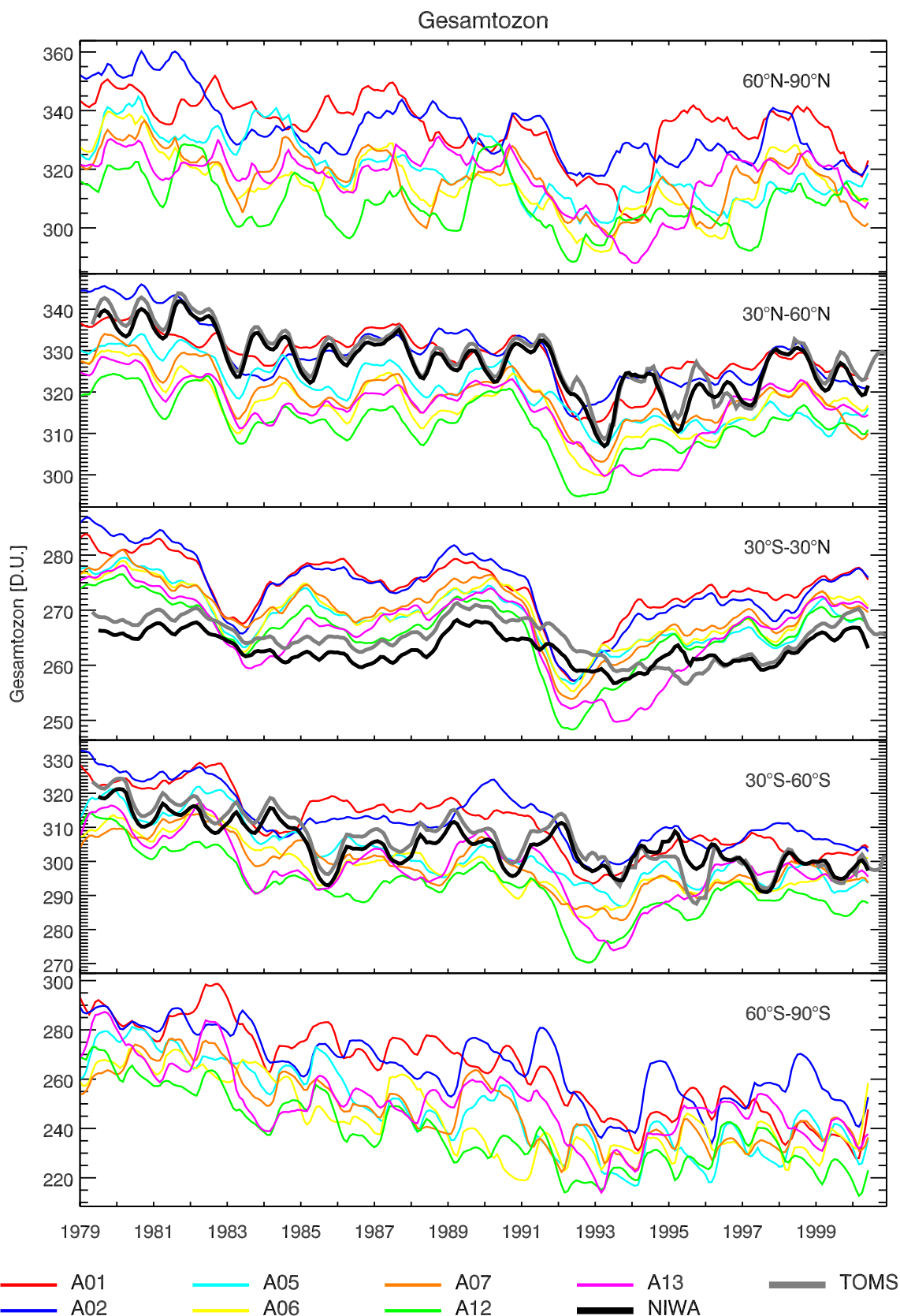


Abbildung 4.43: Zeitliche Entwicklung des Gesamtozons in Dobson-Einheiten für die SOCOL-Grundversion A01, NIWA- und TOMS-Beobachtungen sowie verschiedene andere in Kapitel 5 beschriebenen SOCOL-Simulationen. Die Ozonabnahme nach El Chichón und Mt. Pinatubo wird vom Modell deutlich überschätzt, insbesondere über den Tropen und Subtropen.

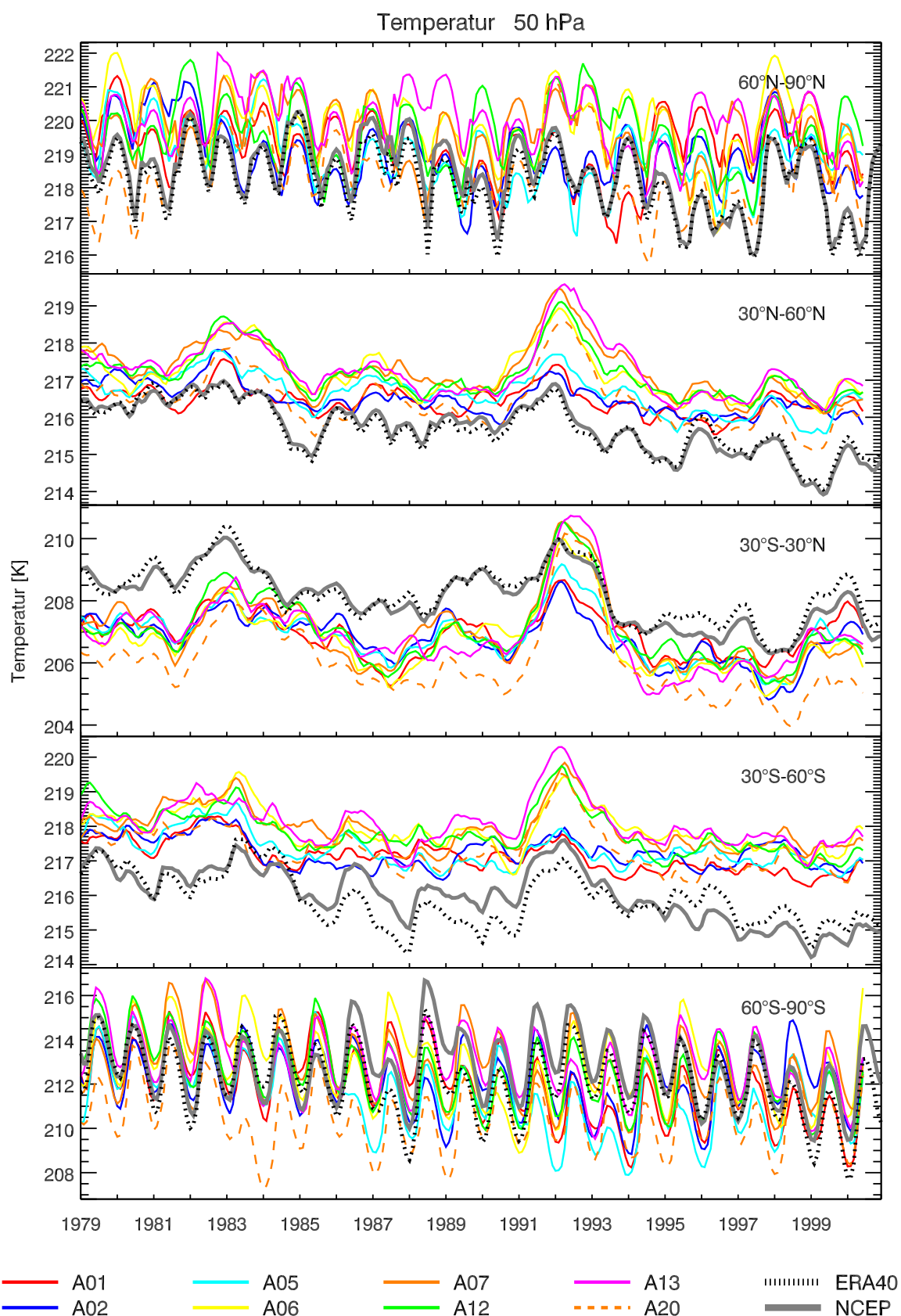


Abbildung 4.44: Zeitliche Entwicklung der Temperatur in Kelvin auf 50 hPa für die SOCOL-Grundversion A01, ERA-40- und NCEP-Reanalysen sowie verschiedene andere in Kapitel 5 beschriebene SOCOL-Simulationen. Für A06–A20 ist das Temperatursignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo viel zu stark.

Kapitel 5

Modellmodifikationen

Wie in Kapitel 3 und 4 beschrieben, wurden in der Grundversion von SOCOL verschiedene teils schwerwiegende Probleme und Schwächen festgestellt. Mit systematischen Modifikationen der Randbedingungen und Parametrisierungen wurde versucht, die Modellresultate des CCM SOCOL zu verbessern. Im Laufe der Arbeit entstanden so 20 verschiedene Modellversionen, für die alle eine transiente Simulation für die Jahre 1975–2000 gerechnet wurde. Tabelle D.1 im Anhang D gibt einen Überblick über die in den verschiedenen Simulationen verwendeten Randbedingungen und Parametrisierungen. Ausgehend von der in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Grundversion (Simulation A01), wurde in den verschiedenen Modellversionen (Simulationen A02–A20) schrittweise eine Parametrisierung oder eine Randbedingung abgeändert.

Das Hauptproblem von SOCOL, die Verletzung der Massenerhaltung beim Transport chemischer Spezies durch das im Chemiemodul verwendete Semi-Lagrange'sche Schema (Abschnitt 5.16), blieb relativ lange unentdeckt. Wie in Abschnitt 4.2.4 schon angedeutet wurde, ist dieses Problem besonders schwerwiegend für die simulierten Verteilungen der Chlor- und Bromspezies im südlichen Polarwirbel, wo die Mischungsverhältnisse in SOCOL aufgrund eines künstlichen Massenverlusts massiv unterschätzt werden. Weil das mit der Grundversion A01 simulierte Gesamt Ozon über der Antarktis wegen Fehlerkompensationen dennoch recht gut mit den Satellitenbeobachtungen übereinstimmt und zudem CCl_y und CBr_y erst zu einem späteren Zeitpunkt analysiert wurden, wurde lange davon ausgegangen, dass der polare Ozonabbau von SOCOL gut wiedergegeben wird (vgl. auch Diskussion in *Egorova et al.* (2005a), Abschnitt 5.1.3). Eine bei den ersten Analysen festgestellte Modellschwäche war dagegen der nach den Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo von SOCOL deutlich überschätzte Ozonabbau, insbesondere über den Tropen und Subtropen (Abschnitt 4.2.9).

Die ersten an der Grundversion vorgenommenen Modellmodifikationen beinhalten bisher nicht berücksichtigte Prozesse: der 11-jährige Sonnenzyklus (Modellversion A02, Abschnitt 5.1), die Rückkopplung der Chemie auf den Strahlungshaushalt für die Treibhausgase Methan, Lachgas und die FCKWs (A04, Abschnitt 5.3) sowie die Simulation der QBO (A05, Abschnitt 5.4). Weil anfangs vor allem versucht wurde, das in SOCOL viel zu starke vulkanbedingte Ozon signal zu verbessern, wurden für die Modellversionen A06 und A07 die Randbedingungenfelder der stratosphärischen Aerosol-Oberflächendichten und -Extinktionskoeffizienten unter Verwendung der Mie-Theorie komplett neu gerechnet und der bisher verwendete GISS-Datensatz durch einen eigens für dieses Projekt aufbereiteten auf SAGE I und II basierenden Datensatz ersetzt (Abschnitte 5.5 und 5.6). Für Modellversionen A08 und A09 wurden für die Berechnung der Heiz- und Kühlungsraten neu auch troposphärische Aerosole sowie zeitabhängige Randbedingungenfelder für CO und

NO_x berücksichtigt (Abschnitte 5.7 und 5.8). Für Modellversionen A13 und A14 wurden die Parametrisierung der heterogenen Chemie und der Halogen-Chemie überarbeitet (Abschnitte 5.12 und 5.14). Die wichtigsten Modellverbesserungen dieser Arbeit betreffen Modifikationen des Transportschemas von SOCOL. Bei der Analyse von CCl_y , CBr_y sowie bei verschiedenen mit dem Modell durchgeführten Tracertests wurde festgestellt, dass das in SOCOL verwendete Transportschema trotz der Anwendung einer sogenannten Massenfixierkorrektur lokal nicht massenerhaltend ist. Die Modellresultate lassen sich jedoch entscheidend verbessern, wenn (a) alle im Modell berücksichtigten chemischen Spezies transportiert werden (A15), (b) für die Chlor-, Brom- und Stickstofffamilien zusätzlich zu den einzelnen Familienmitgliedern auch Cl_y , Br_y und NO_y transportiert werden und diese für Nachkorrekturen der Familienmitglieder verwendet werden (A16) und (c) die nach dem Semi-Lagrange'schen Transportschritt durchgeführte Nachkorrektur für Ozon auf die Tropen und Subtropen beschränkt wird (A19) (Abschnitte 5.15–5.19). Für Modellversion A20 schliesslich wurde in SOCOL eine Parametrisierung für die Zirrenbildung oberhalb der tropischen Tropopause eingeführt, wodurch die simulierten stratosphärischen Wasserdampf-Mischungsverhältnisse verbessert wurden (Abschnitt 5.20).

Abbildung 5.1 zeigt den Einfluss der 19 Modellmodifikationen auf die simulierte Verteilung der Ozonsäule.

Einen besonders grossen Effekt auf die Modellgrössen haben die folgenden Modifikationen:

- Assimilation der QBO (A05)
- neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13)
- Transport aller in SOCOL berücksichtigter Spezies (A15)
- Transport auch von Cl_y , Br_y und NO_y zur Nachkorrektur der Familienmitglieder nach dem Semi-Lagrange'schen Transport (A16)
- keine Nachkorrektur nach dem Semi-Lagrange'schen Transport für Ozon (A17)
- Einschränkung der nach dem Semi-Lagrange'schen Transportschritt durchgeführten Nachkorrektur für Ozon auf die Tropen und Subtropen (A19)
- Verbesserung der Parametrisierung des stratosphärischen Wasserdampfs (A20)

In den folgenden Unterkapiteln werden die Modellmodifikationen und deren Effekte auf die Modellresultate einzeln beschrieben. Eine Zusammenstellung der Hauptresultate von Modifikationen A14–A20 findet sich auch in *Schraner et al.* (2008).

5.1 Sonnenvariabilität (A02)

In Modellversion A02 wird die Sonnenvariabilität mitberücksichtigt. Im Gegensatz zur Grundversion sind damit die Strahlungsintensitäten am Modelloberrand nicht mehr konstant (Abschnitt 4.1.6), sondern werden zeitlich variiert.

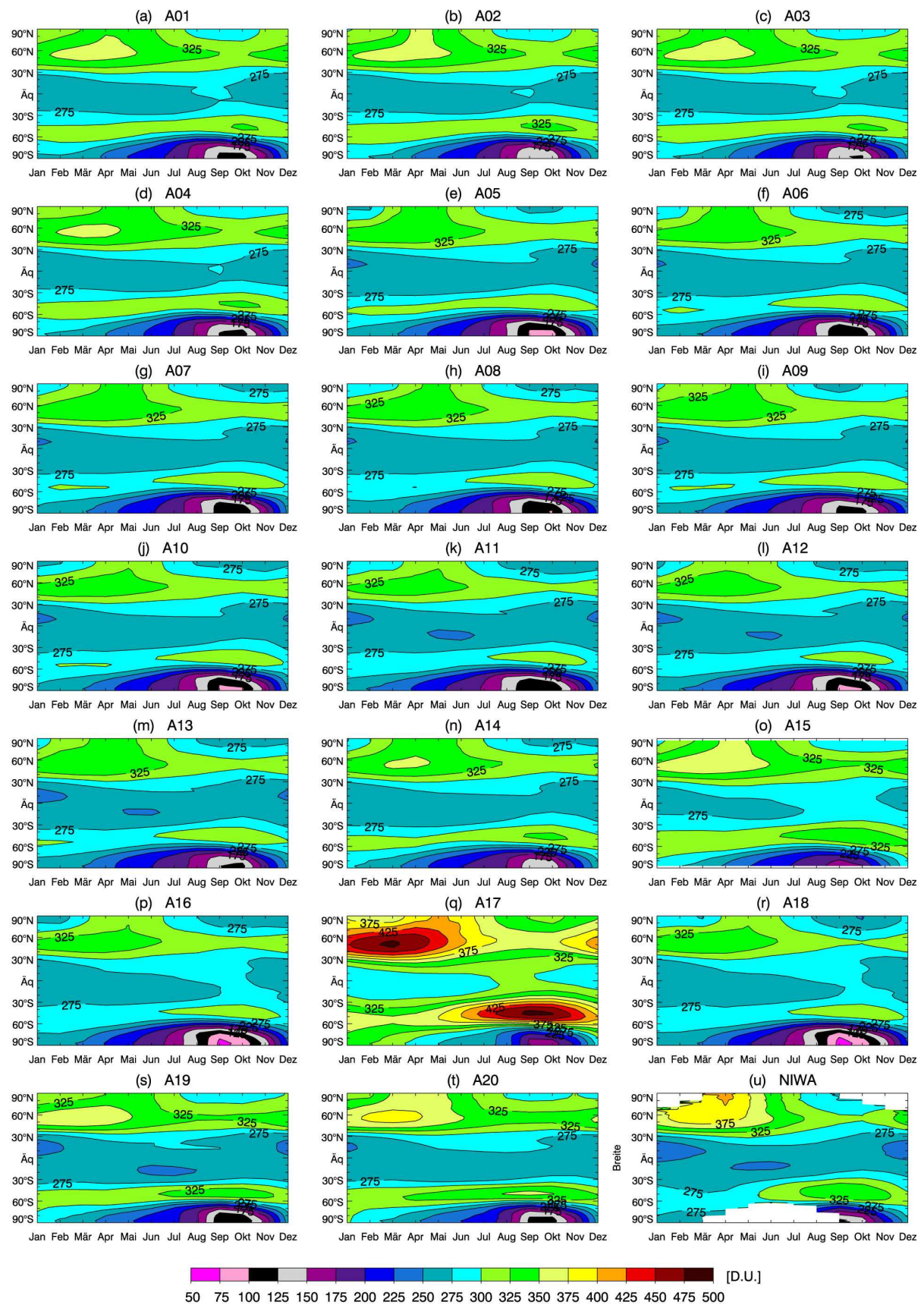


Abbildung 5.1: Zonal und klimatologisch gemittelttes Gesamt ozon in Dobson-Einheiten (DU) für alle in dieser Arbeit behandelten SOCOL-Versionen. (a)–(t): SOCOL-Modellversionen A01–A20, (u): Beobachtungen (NIWA). Die Daten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt.

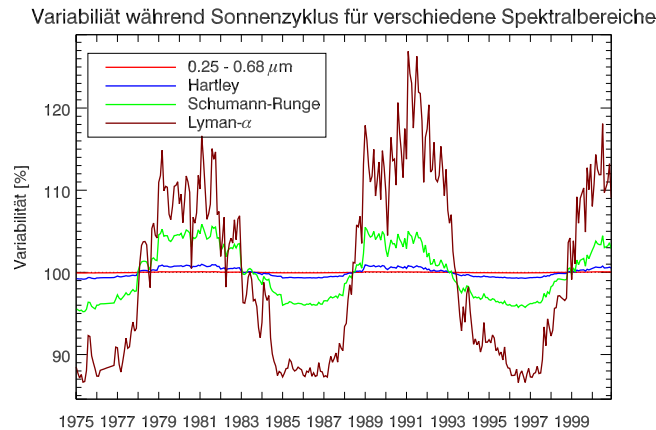


Abbildung 5.2: Variabilität der Strahlungsintensität während 11-jährigem Sonnenzyklus für die in Modellversion A02 verwendeten kurzwelligen Spektralbänder. Die Strahlungsintensitäten sind eine Kombination des Datensatzes von Lean (2000) und des Datensatzes von Haberreiter et al. (2005).

5.1.1 Modifikationen im Modell

Für die Strahlungsintensitäten des 0.25–0.68 μm -Bands (SW-Band 1 des Strahlungsmoduls) und die Parametrisierungen der Lyman- α -Linie, der Schumann-Runge-Bänder und des Hartley-Bands (Abschnitt 3.1.4) werden monatlich variierende Werte verwendet. Ebenso wurde für jeden Monat der Modellperiode 1975–2000 eine separate Look-up-Tabelle der Photolyseraten offline berechnet (Abschnitt 3.2.3.1).

Ursprünglich war beabsichtigt, für die zeitabhängigen Strahlungsintensitäten in SOCOL den Datensatz von Haberreiter et al. (2005) zu verwenden. Dieser Datensatz wurde als Unterprojekt des ETH-Polyprojekts “Variability of the Sun and Global Climate” erstellt und umfasst spektral hochaufgelöste Rekonstruktionen für die Jahre 1974–2000 in täglicher Auflösung. Die Rekonstruktionen basieren auf Magnetogrammen der Sonnenscheibe (Haberreiter et al., 2005). Allerdings weist der Datensatz im Vergleich zu Satellitendaten für einen Sonnenzyklus ungenügende Variabilität im gesamten UV-Bereich auf und kann daher in seiner ursprünglichen Form nicht für SOCOL verwendet werden. Andererseits kann aber für die zeitabhängigen Strahlungsintensitäten in SOCOL auch nicht direkt der in Abschnitt 4.1.6 beschriebene Datensatz von Lean (2000) benützt werden, da dieser nur Jahresmittelwerte enthält, für das CCM jedoch Monatsmittelwerte benötigt werden. In SOCOL wird daher eine Kombination des Datensatzes von Lean (2000) und des Datensatzes von Haberreiter et al. (2005) verwendet, wobei die Jahresmittelwerte des Datensatzes von Lean mithilfe der Rekonstruktionen von Haberreiter zu Monatswerten umgerechnet wurden. Dazu wurden die täglich aufgelösten Rekonstruktionen der Lyman- α -Linie skaliert und daraus die Variabilität aller benötigten Spektralbänder bestimmt.

Abbildung 5.2 zeigt die Variabilität der Strahlungsintensität der in Modellversion A02 als Randbedingung verwendeten kurzwelligen Spektralbänder. Die Simulationsperiode umfasst ungefähr zweieinhalb 11-jährige Sonnenzyklen mit Sonnenmaxima in den Jahren 1979–1982 und 1988–1991 und Sonnenminima in 1984–1987 und 1994–1997. Die Variabilität der Strahlungsintensitäten ist für die verschiedenen Spektralbänder sehr unterschiedlich und nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu: Für die Lyman- α -Linie und die Schumann-Runge-Bänder beträgt der Unterschied zwischen Sonnenmaximum und Sonnenminimum 30 % respektive 10 %, für das Hartley-Band weniger als 2 % und für das

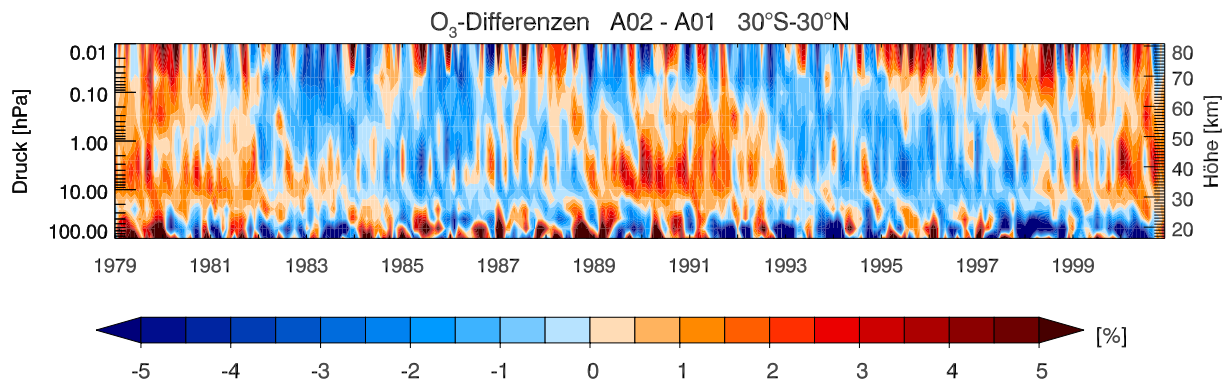


Abbildung 5.3: Ozondifferenz A02 - A01 in % gemittelt über 30°S-30°N.

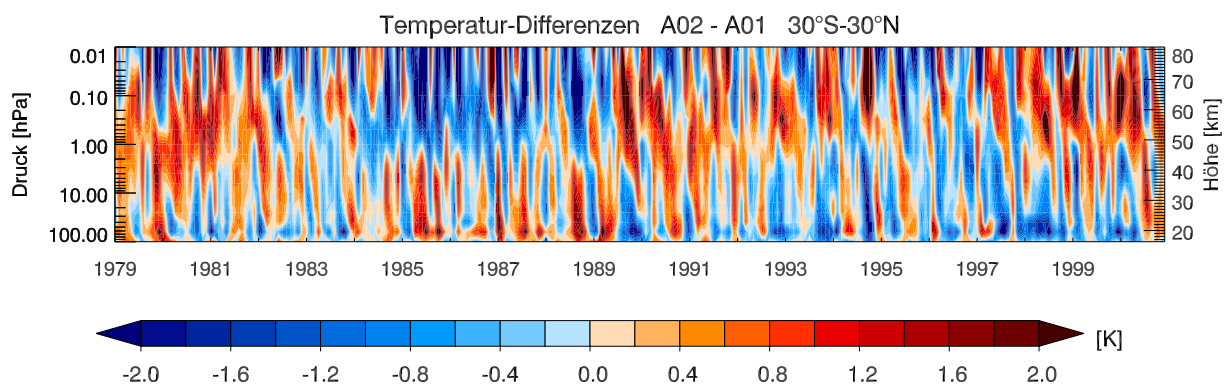


Abbildung 5.4: Temperaturdifferenz A02 - A01 in K gemittelt über 30°S-30°N.

0.25–0.68 μm -Band lediglich 0.15 %. Für das 0.68–4.0 μm -Band (nahes Infrarot) ist die Variabilität vernachlässigbar.

5.1.2 Effekte der Modifikationen

Bei der Verwendung zeitabhängiger Strahlungsintensitäten und Photolyseraten findet sich in den simulierten Ozon-, Temperatur- und Zonalwindverteilungen ein Signal des 11-jährigen Sonnenzyklus. In der Mesosphäre ist der Sonnenzyklus auch in den H₂O-, CH₄-, N₂O- und HO_x-Mischungsverhältnissen sichtbar. Verglichen mit den anderen Modellmodifikationen dieser Arbeit ist der Einfluss der Sonnenvariabilität auf die Modellresultate jedoch gering.

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 sind die über 30°S–30°N gemittelten Ozon- und Temperaturdifferenzen zwischen den Modellversionen A02 und A01 in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Für Ozon ist zwischen 0.1 und 30 hPa ein deutliches Signal des Sonnenzyklus erkennbar mit im Mittel höheren (tieferen) Mischungsverhältnissen in A02 als in A01 während der Sonnenmaxima (-minima) in den Jahren 1979–1982 und 1988–1991 (1984–1987 und 1994–1997). Die interannuale Variabilität der Temperatur ist in allen Atmosphärenschichten ziemlich hoch und das Sonnensignal weniger deutlich. Der Effekt der Sonnenvariabilität ist am ausgeprägtesten in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre erkennbar mit im Mittel höheren (tieferen) Temperaturen während der Sonnenmaxima (-minima).

Abbildung 5.5 zeigt Jahresmittel der Differenzen zwischen A02 und A01 für Ozon,

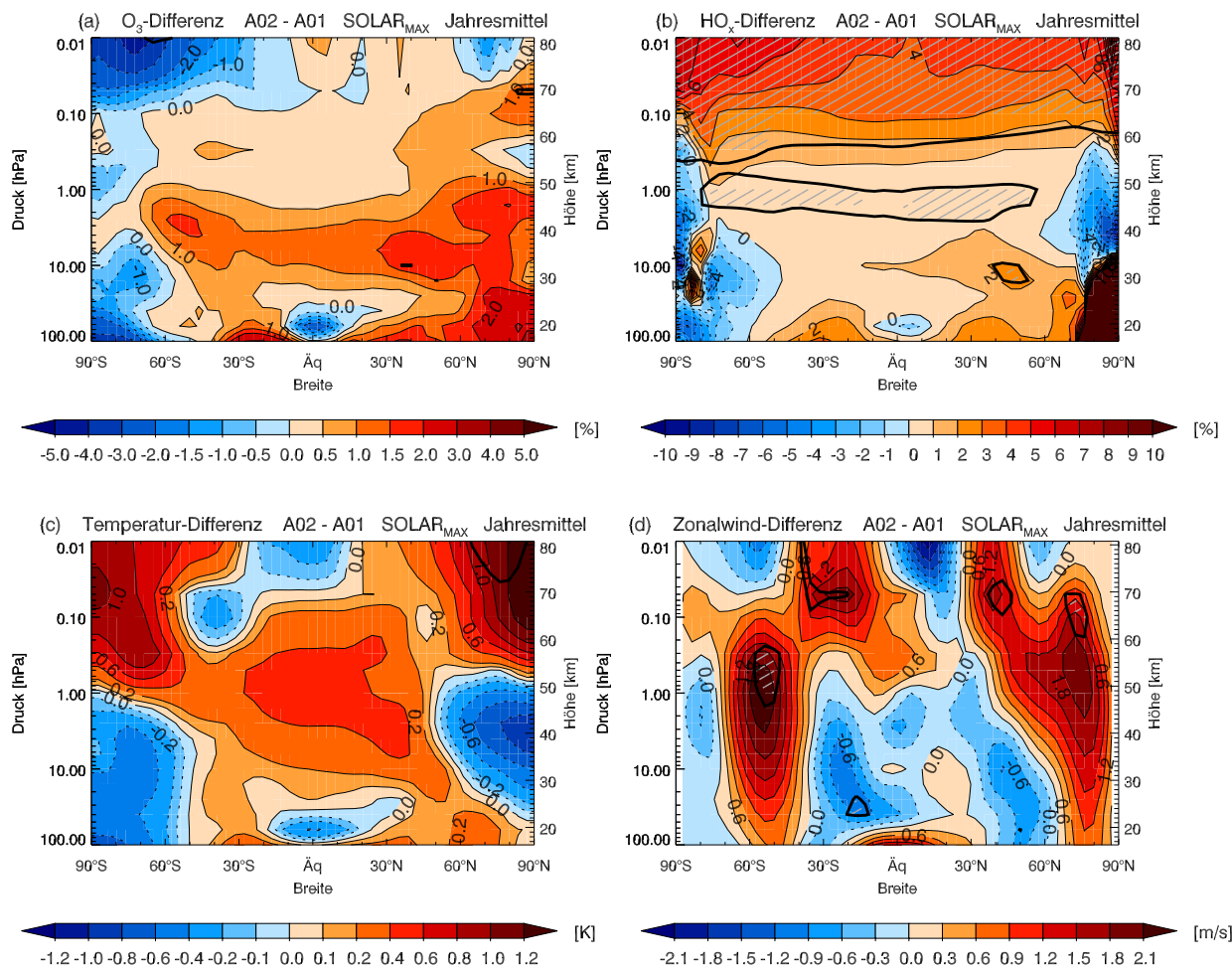


Abbildung 5.5: Jahresmittel der Differenz A02 - A01 für Sonnenmaximum-Bedingungen (Mittel über die Jahre 1979–1982 und 1988–1991). (a): Ozon (in %), (b): HO_x (in %), (c): Temperatur (in K), (d): Zonalwind (in m/s). Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

HO_x, Temperatur und Zonalwind gemittelt über die Jahre 1979–1982 und 1988–1991 und damit den Effekt des Sonnenmaximums gegenüber einer Atmosphäre mit einer mittleren Solarstrahlung. Ähnliche Untersuchungen mit der Grundversion von SOCOL wurden von Egorova et al. (2004) durchgeführt, wobei anstelle transienter Simulationen zwei 20-jährige Steady-State-Simulationen für Sonnenmaximum- bzw. Sonnenminimum-Bedingungen miteinander verglichen wurden.

Im Sonnenmaximum sind die Ozonmischungsverhältnisse in den Tropen, Subtropen und mittleren Breiten zwischen etwa 0.1 und 30 hPa im Mittel leicht höher mit einem maximalen Effekt auf ca. 7 hPa (35 km) (Abbildung 5.5a). Die Ozonzunahme ist dabei primär auf eine höhere Ozonproduktion über die O₂-Photolyse (2.1) im Herzberg-Kontinuum zurückzuführen. Umgekehrt resultiert aus der Ozonzunahme in der mittleren und oberen Stratosphäre eine Abnahme der UV-Strahlung und der Ozonproduktion in der unteren Stratosphäre. In diesem Zusammenhang stehen vermutlich die reduzierten Ozonmischungsverhältnisse über den Tropen zwischen 60 und 100 hPa. In den hohen nördlichen und südlichen Breiten der unteren und mittleren Stratosphäre ist der Polarwirbel unter Sonnenmaximum-Bedingungen im Mittel stabiler und kälter (Abbildungen 5.5c und d) und der polare Ozonabbau infolge verstärkter PSC-Bildung höher. Dieser Effekt ist im Ozon in den hohen südlichen Breiten auch im Jahresmittel sichtbar, nicht aber in den ho-

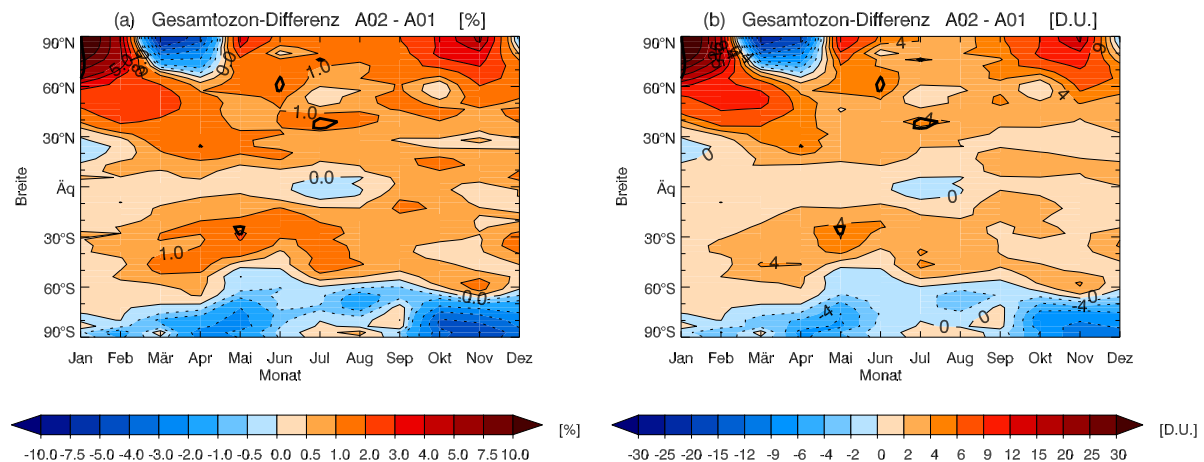
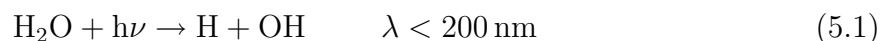


Abbildung 5.6: Zonal gemittelte Differenz A02 - A01 für Gesamt Ozon unter Sonnenmaximum-Bedingungen (Mittel über die Jahre 1979–1982 und 1988–1991). (a): in %, (b): in DU.

hen nördlichen Breiten. In der oberen Mesosphäre führt die erhöhte Solarstrahlung je nach Monat und geographischer Breite zu einer Zu- oder Abnahme des Ozons. Einerseits ist wie in der Stratosphäre die Ozonproduktion durch die O_2 -Photolyse erhöht, andererseits nimmt oberhalb von 65 km auch die Rate der H_2O -Photolyse



in der Lyman- α -Linie (Abbildung 3.1) zu. Dies führt zu rund 4% höheren HO_x -Mischungsverhältnissen (Abbildung 5.5b) und einer entsprechenden Zunahme des katalytischen Ozonabbaus über die HO_x -Zyklen.

Die simulierte Temperatur ist im Sonnenmaximum über den Tropen, Subtropen und mittleren Breiten zwischen 0.1 und 30 hPa leicht erhöht und über den Tropen zwischen 60 und 100 hPa leicht reduziert (Abbildung 5.5c). Diese Temperaturdifferenzen sind primär ein indirekter Effekt und auf die geänderten Ozonmischungsverhältnisse zurückzuführen. In der oberen Stratosphäre und der Mesosphäre, wo das Temperatursignal maximal ist, ist auch der direkte Effekt – die Absorption von UV durch O_2 und O_3 in der Lyman- α -Linie, in den Schumann-Runge-Bändern und im Hartley-Band – von Bedeutung. *Egorova et al.* (2004) zeigten, dass der direkte Effekt in SOCOL für rund 50% des Temperaturanstiegs an der Stratopause verantwortlich ist. Über den hohen Breiten der Südhemisphäre (Nordhemisphäre) weist das Temperatursignal während der Monate Juli–Oktober (Februar–April) eine ausgeprägte vertikale Dipolstruktur auf, die auch im Jahresmittel deutlich sichtbar ist.

Die Änderungen der Zonalwindverteilung unter Sonnenmaximum-Bedingungen (Abbildung 5.5d) werden vermutlich durch den stärkeren meridionalen Temperaturgradient verursacht (*Haigh*, 1996). Der intensiviertere Polar Night Jet (Abschnitt 2.5.1) hat einen isolierteren und stabileren Wirbel mit tieferen Temperaturen zur Folge.

Abbildung 5.6 zeigt den Effekt des Sonnenmaximums auf das Gesamt Ozon. Im Sonnenmaximum ist die Ozonsäule über den Tropen und Aussertropen im Mittel leicht erhöht, wobei der Effekt über dem Äquator wegen des negativen Ozonsignals zwischen 60 und 100 hPa (Abbildung 5.5a) nur marginal ist. In den hohen Breiten beider Hemisphären ist die Ozonsäule im Spätwinter/Frühling aufgrund des stabileren (kälteren und länger dauernden) Polarwirbels im Mittel um bis zu 5% reduziert.

Die in Abbildung 5.5 dargestellten Differenzen stimmen relativ gut mit den auf Steady-State-Simulationen basierenden Resultaten von *Egorova et al.* (2004) überein. Sie unter-

scheiden sich jedoch in den folgenden Punkten:

- Im Gegensatz zu Abbildung 5.5 sind die Ozon-, Temperatur- und Zonalwind-Differenzen bei *Egorova et al.* (2004) in weiten Teilen der Stratosphäre und Mesosphäre statistisch signifikant. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Variabilität in Steady-State-Simulationen geringer ist als in transienten Simulationen und in den Daten von *Egorova et al.* (2004) mehr als doppelt so viele Jahre miteinbezogen wurden.
- In den Analysen von *Egorova et al.* (2004) ist Ozon unter Sonnenmaximum-Bedingungen in der Stratopause-Region und in der gesamten Mesosphäre um 0.5–4% reduziert. Demgegenüber sind die Ozonmischungsverhältnisse für die transienten Simulationen an der Stratopause und in der unteren Mesosphäre im Mittel um ca. 0.5% erhöht. Dieses Ozonsignal stimmt besser mit den SAGE I/II-Beobachtungen überein, für welche das Vorzeichen an der Stratopause ebenfalls positiv ist (Abbildung 1b in *Egorova et al.* (2004)).
- In *Egorova et al.* (2004) sind Ozon und die Temperatur unter Sonnenmaximum-Bedingungen in der unteren und mittleren Stratosphäre über den Tropen und mittleren Breiten überall erhöht. Ein negatives Signal über den Tropen zwischen 60 und 100 hPa wie in Abbildungen 5.5a und c fehlt.

In Abbildung 5.7 wird die zeitliche Entwicklung von Ozon und der Temperatur über dem Äquator für verschiedene Modellsimulationen – A01, A02 und andere in diesem Kapitel beschriebene Modellversionen – miteinander verglichen. Zur Elimination des saisonalen Zyklus wurde auf die Daten ein gleitendes Mittel über 13 Monate angewendet. Der Vergleich der Zeitreihen von A01 (rot) und A02 (dunkelblau) mit denjenigen der anderen Modellversionen zeigt, dass die Berücksichtigung der Sonnenvariabilität die Modellresultate verhältnismässig wenig beeinflusst. Einen viel grösseren Effekt als die Sonnenvariabilität haben das QBO-Nudging (A05), Modifikationen am Transportschema (A15, A16, A19) und – in der unteren und mittleren Stratosphäre – die Neuberechnung von Extinktionskoeffizienten und Oberflächendichten stratosphärischer Aerosole (A06) sowie die Verwendung einer neuen Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13). Auf die in Abschnitt 4.2 dargestellten Modellklimatologien (klimatologisches Mittel über die Periode 1991–2000, welche ungefähr einem Sonnenzyklus entspricht) hat die Sonnenvariabilität keinen Einfluss.

Bemerkenswert ist, dass die Berücksichtigung der Sonnenvariabilität auf 10 hPa zu einem stufenartigen Verlauf der Ozonzeitreihe führt: In den Jahren 1983/84 und 1992/93 fallen die Ozonkonzentrationen sprunghaft ab, während sie in den übrigen Jahren annähernd konstant sind (Abbildung 5.7e). Dieses Stufenmuster kommt daher zustande, weil die hohen vulkanischen Aerosolkonzentrationen nach El Chichón (April 1982) und Mt. Pinatubo (Juni 1991) über die N_2O_5 -Hydrolyse (2.83) einen markanten Rückgang von NO_x verursachen, was oberhalb von ca. 40 hPa netto zu einer Abnahme des katalytischen Ozonabbaus führt (siehe ausführliche Diskussion in den Abschnitten 5.5.2 und 5.6.4). Der daraus resultierende temporäre Anstieg von Ozon – in Modellsimulation A01 als lokale Maxima erkennbar – fällt sowohl bei El Chichón wie Mt. Pinatubo mit dem Übergang vom Sonnenmaximum zum Sonnenminimum zusammen und führt so in A02 zu einem Stufenmuster.

Die Sonnenvariabilität beeinflusst neben Ozon, HO_x , der Temperatur und dem Zonalwind auch die modellierten Verteilungen von H_2O , CH_4 , N_2O sowie von ODSCLS und

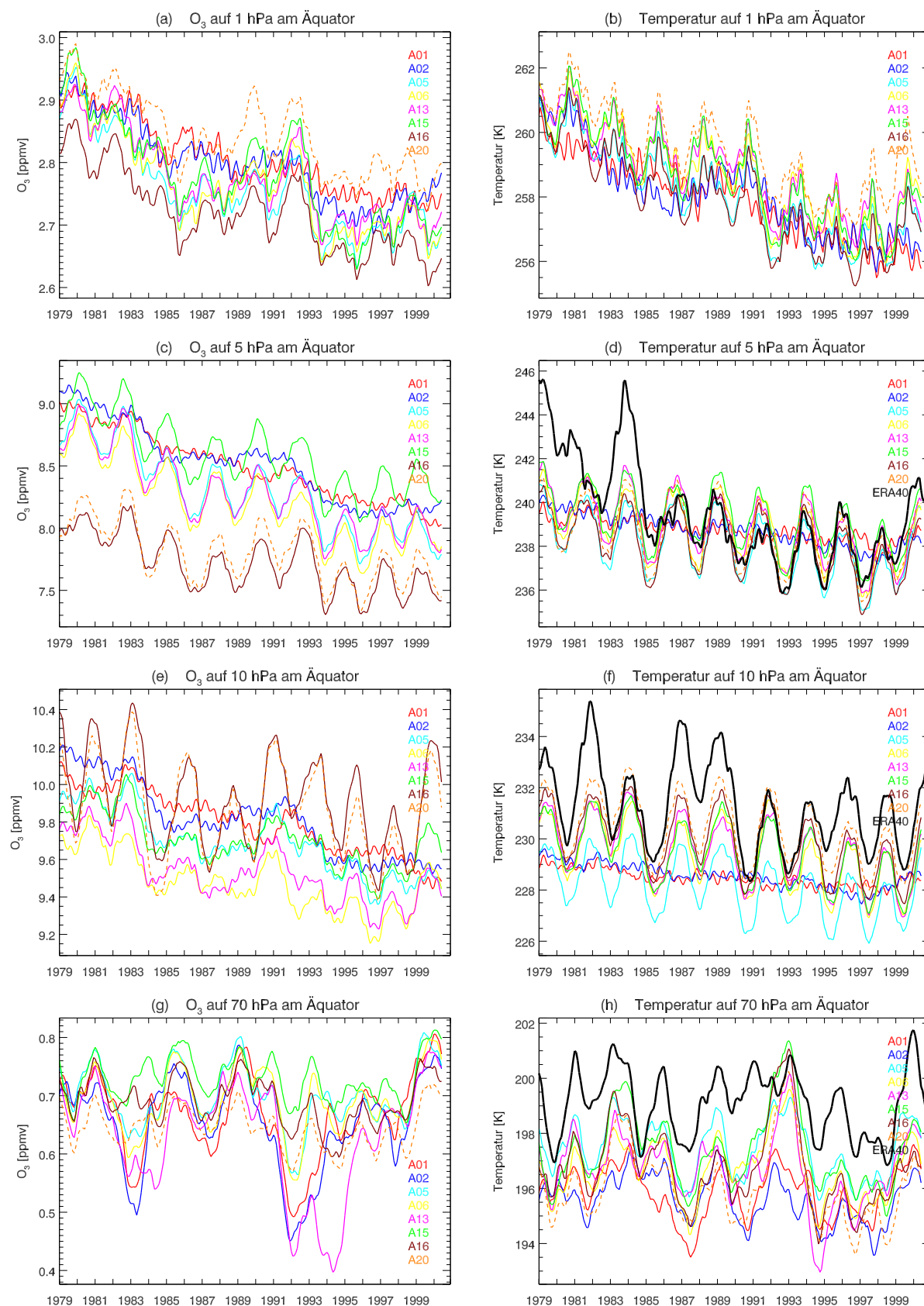


Abbildung 5.7: (a)–(h): Zeitlicher Verlauf von Ozon und der Temperatur über dem Äquator auf 1, 5, 10 und 70 hPa für verschiedene Modellsimulationen und ERA-40-Reanalysen. Zur Elimination des saisonalen Zyklus wurde auf die Daten ein gleitendes Mittel über 13 Monate angewendet. Modellsimulation A20 gestrichelt.

ODSCLL (Familien der kurz- bzw. langlebigen FCKWs) (nicht gezeigt). Im Sonnenmaximum sind H_2O und CH_4 in der oberen Mesosphäre im Mittel um 2–6 % bzw. 6–12 % und N_2O in der gesamten Mesosphäre um 2–12 % reduziert. ODSCLS und ODSCLL nehmen im Sonnenmaximum in der unteren und mittleren Stratosphäre im Mittel um 1–5 % und in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre um 5–25 % ab. Die Abnahme der Mischungsverhältnisse dieser Spurengase ist primär auf eine Zunahme der H_2O -, CH_4 -, N_2O -, ODSCLS- und ODSCLL-Photolyseraten zurückzuführen. Überraschenderweise führen die tieferen Mischungsverhältnisse von ODSCLS und ODSCLL im Sonnenmaximum nicht zu einer entsprechenden Zunahme von Cl_y . Auch im NO_y fehlt das Sonnensignal vollständig trotz klar erkennbarem Zyklus im N_2O . Dies ist möglicherweise eine Folge der Verletzung der Massenerhaltung durch das Semi-Lagrangian Transportschema von SOCOL (Abschnitt 5.15).

5.2 Absorption durch Halogenkohlenwasserstoffe (A03)

In Modellversion A03 werden im Strahlungsmodul auch die Halogenkohlenwasserstoffe (CKWs, FCKWs und H-FCKWs) für die Berechnung der Heizraten berücksichtigt. Diese waren im Strahlungsmodul bisher fälschlicherweise ausgeschaltet.

5.2.1 Modifikationen im Modell

Die Halogenkohlenwasserstoffe werden im Strahlungsmodul analog zum Vorgehen im Chemiemodul in eine kurz- und eine langlebige organische Chlorfamilie unterteilt (vgl. Definitionen (3.1) und (3.2) in Abschnitt 3.2.3). Im Gegensatz zur Behandlung im Chemiemodul werden die einzelnen Familienmitglieder jedoch nicht mit der jeweiligen Anzahl Chloratome gewichtet. Die Mischungsverhältnisse werden anhand der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen zeitabhängigen, global konstanten, höhenunabhängigen Werte des CMDL-Datensatzes vorgeschrieben. Für die beiden Familien werden die Absorptionskoeffizienten von CFC-11 resp. CFC-12 verwendet.

5.2.2 Effekte der Modifikationen

Die Berücksichtigung der Halogenkohlenwasserstoffe im Strahlungsmodul hat einen geringen Einfluss auf die simulierte Temperatur-, Wasserdampf- und HO_x -Verteilung.

Die Halogenkohlenwasserstoffe bewirken in der Troposphäre einen Temperaturanstieg von ca. 0.1 K, wobei der Effekt in der Region der tropischen Tropopause mit einer Temperaturzunahme von 0.2–0.4 K am grössten ist. Umgekehrt nehmen die Temperaturen in der unteren und mittleren Stratosphäre über den mittleren und hohen Breiten sowie in der oberen Stratosphäre über allen Breiten um ca. 0.1–0.2 K ab. Alle diese Temperaturänderungen sind statistisch nicht signifikant.

Die höheren Troposphären- und Tropopausentemperaturen führen zu einer allgemeinen Zunahme des stratosphärischen Wasserdampfs um 2–3 % (teilweise statistisch signifikant). Als Folge des Wasserdampfanstiegs nehmen die stratosphärischen HO_x -Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre um 1–2 % und in der mittleren und oberen Stratosphäre um ca. 0.5 % zu.

Der Einfluss auf die Stickstoff- und Halogenfamilien sowie auf die Ozonverteilung ist marginal und kleiner als die modellinterne Variabilität.

5.3 Kopplung von Strahlungs- und Chemiemodul für Treibhausgase (A04)

In Modellversion A04 werden Strahlungs- und Chemiemodul auch für Methan, Lachgas und die Halogenkohlenwasserstoffe gekoppelt.

5.3.1 Modifikationen im Modell

In jedem Strahlungszeitschritt (alle zwei Stunden) werden im Strahlungsmodul neu die im Chemiemodul berechneten dreidimensionalen Felder von CH_4 , N_2O , ODSCLS und ODSCLL verwendet. Damit können chemische Effekte in CH_4 , N_2O , ODSCLS und ODSCLL auf den Strahlungshaushalt rückwirken. In den bisherigen Modellversionen waren das Strahlungs- und Chemiemodul nur für H_2O (oberhalb von 22 km) sowie für O_3 gekoppelt, während die Mischungsverhältnisse von CH_4 , N_2O , ODSCLS und ODSCLL im Strahlungsmodul anhand von global konstanten, höhenunabhängigen, monatlich variierenden Werten vorgeschrieben wurden.

Die im Chemiemodul berechneten Mischungsverhältnisse der ODSCLS- und ODSCLL-Familien werden für die Verwendung im Strahlungsmodul mit dem Faktor 1/3 bzw. 1/2 multipliziert, da die Mitglieder von ODSCLS und ODSCLL im Strahlungsmodul nicht mit der Anzahl Chloratome gewichtet werden. Diese Umrechnung ist nicht korrekt, da nicht alle Familienmitglieder von ODSCLS und ODSCLL 3 bzw. 2 Chloratome besitzen wie die beiden Hauptvertreter CFC-11 und CFC-12 (vgl. Definition (3.1) und (3.2) von ODSCLS und ODSCLL in Abschnitt 3.2.3). Dadurch sind die Mischungsverhältnisse der ODSCLS-Familie im Strahlungsmodul im Jahr 1980 um einen Faktor 1.9, 1990 um 1.5 und 2000 um 1.2 zu hoch. Die ODSCLL-Mischungsverhältnisse sind 1980 um einen Faktor 1.1 und 1990 und 2000 um 1.2 zu gross. Der Fehler wird in Modellversion A12 korrigiert.

5.3.2 Effekte der Modifikationen

Die Differenzen zwischen den Modellklimatologien von A04 und A03 sind marginal und kleiner als die modellinterne Variabilität.

5.4 Assimilation der QBO (A05)

Die QBO bestimmt nicht nur die mit einer mittleren Periode von 28 Monaten oszillierenden Zonalwinde in der tropischen Stratosphäre, sondern verursacht auch eine sekundäre meridionale Zirkulation, welche global die Verteilung von Temperatur und chemischer Spurenstoffe beeinflusst (Abschnitt 2.5.4). Wegen der ungenügenden vertikalen Auflösung ist SOCOL nicht im Stande, eine QBO zu erzeugen. In MA-ECHAM4 wären dazu anstatt 39 mindestens 90 Schichten notwendig (*Giorgetta et al.*, 2002), was mit einem deutlich höheren Rechenaufwand verbunden wäre. In Modellversion A05 wird die QBO stattdessen assimiliert, d. h. die QBO wird mittels vorgeschriebener Antriebsterme erzeugt.

5.4.1 Modifikationen im Modell

Für die Assimilation der QBO wurde SOCOL mit einer von *Giorgetta* (1996) für ECHAM3 entwickelten Routine ergänzt, welche im Rahmen dieser Arbeit für MA-ECHAM4 ange-

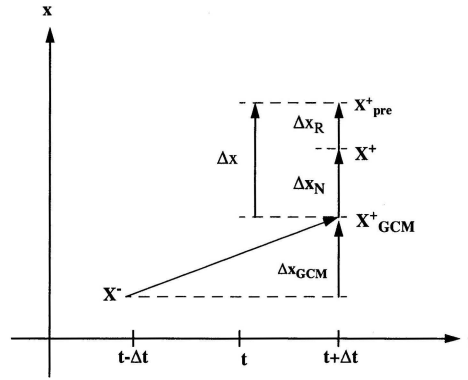


Abbildung 5.8: Assimilation durch lineare Dämpfung (Nudging-Technik). Die Modelldynamik führt von X^- zu X_{GCM}^+ , die Assimilation von X_{GCM}^+ zu X^+ . X^{pre} gibt den wahren (beobachteten) Wert an. Aus Giorgetta (1996).

passt wurde. In dieser Routine wird die Assimilation der QBO mittels einer ortsabhängigen linearen Dämpfung des Zonalwinds zu einem vorgegebenen Zustand hin erreicht. Diese einfache Art von Assimilation wird auch als *Nudging* bezeichnet (engl. to nudge=heimlich anstossen).

Die Nudging-Technik soll anhand von Abbildung 5.8 erklärt werden. In Abbildung 5.8 bezeichnet X_{pre}^+ das vorgegebene, auf Beobachtungsdaten basierende Windfeld für den Zeitpunkt $t + \Delta t$ und $X_{\text{GCM}}^+ = X^- + \Delta x_{\text{GCM}}$ das entsprechende vom GCM berechnete Feld. Im allgemeinen stimmen diese beiden Felder nicht miteinander überein. In der Nudging-Technik wird nun die Differenz $\Delta x = X_{\text{pre}}^+ - X_{\text{GCM}}^+$ durch einen künstlichen Term zu einem bestimmten Bruchteil überwunden, so dass von der anfänglichen Differenz Δx nach der Korrektur um Δx_N die kleinere Differenz Δx_R übrigbleibt. Δx_N ist durch eine festgewählte ortsabhängige *Dämpfungszeit* τ_N bestimmt, wobei die folgende Beziehung gilt (vgl. Abbildung 5.8):

$$\frac{\Delta x_N}{2\Delta t} = \frac{\Delta x_R}{\tau_N} \equiv \frac{\Delta x}{\tau_N + 2\Delta t}. \quad (5.2)$$

τ_N gibt die Zeit an, die benötigt würde, um auch die restliche Differenz Δx_R zum vorgegebenen Feld X_{pre}^+ zu überwinden. Die Dämpfungszeit sollte so gross gewählt werden, dass im Modell das Ziel der Assimilation noch erreicht wird, aber kleinskaligere Prozesse als die QBO nicht gestört werden. Im Kernbereich zwischen 10°S und 10°N und zwischen 8 und 50 hPa wird in SOCOL eine Dämpfungszeit von 7 Tagen verwendet, was einer mittelstarken Dämpfung entspricht. $\tau_N = \tau_N(\phi, p)$, wobei ϕ die geographische Breite und p den Druck bezeichnet, ist wie folgt festgelegt:

$$\frac{1}{\tau_N}(\phi, p) = N(\phi, p) = N_0 \cdot \alpha(\phi) \cdot \beta(p), \quad (5.3)$$

wobei

$$N_0 = 1/7 \text{ d}^{-1} \quad (5.4)$$

$$\alpha(\phi) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\phi| \leq 10^\circ \\ \frac{20^\circ - |\phi|}{10^\circ} & \text{für } 10^\circ < |\phi| \leq 20^\circ \\ 0 & \text{für } |\phi| > 20^\circ \end{cases} \quad (5.5)$$

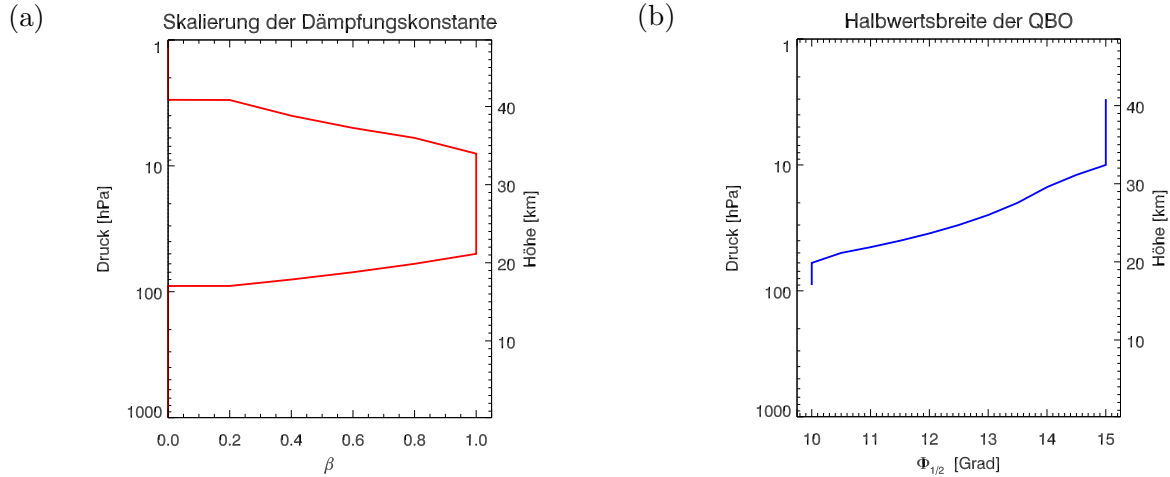


Abbildung 5.9: (a): Höhenabhängige Skalierung der Dämpfungskonstante β . Oberhalb von 3 hPa und unterhalb von 90 hPa wird kein QBO-Nudging angewendet. (b): Höhenabhängige Halbwertsbreite $\Phi_{1/2}$ der QBO in meridionaler Richtung.

$\beta(p)$ ist in Abbildung 5.9a dargestellt. Die Assimilation der QBO ist auf den Bereich zwischen 20°S und 20°N und die Höhenschichten zwischen 3 und 90 hPa beschränkt, wobei die Assimilationsstärke in den Randbereichen gegen null konvergiert.

Das in der QBO-Assimilation vorgegebene Windfeld u_{pre} , das die tropischen stratosphärischen Zonalwinde in der Realität wiedergeben soll, basiert auf Beobachtungsdaten $u_{Äquator}^{obs}$ über dem Äquator. Für 1976–2000 wurden Ballonsondierungen über Singapur (104°E, 1°N) verwendet, das Jahr 1975 basiert auf Beobachtungen über Gan (Malediven). Für u_{pre} wurde angenommen, dass die QBO unabhängig von der geographischen Länge ist und in der meridionalen Richtung durch eine Gausstruktur bestimmt wird:

$$u_{pre}(\phi, p, t) = u_{Äquator}^{obs}(p, t) \cdot \gamma(\phi, p), \quad (5.6)$$

wobei

$$\gamma(\phi, p) = \exp\left(\ln \frac{1}{2} \cdot \frac{\phi^2}{\Phi_{1/2}^2(p)}\right). \quad (5.7)$$

Für die Halbwertsbreiten $\Phi_{1/2}(p)$ der Gausskurve werden Werte zwischen 10 und 15 Grad gewählt, siehe Abbildung 5.9b.

5.4.2 Effekte der Modifikationen

Die in Modellsimulation A05 angewandte QBO-Assimilation bewirkt in der unteren und mittleren tropischen Stratosphäre einen QBO-Zyklus im simulierten Zonalwind, der auch in der Temperatur und in verschiedenen chemischen Spurengasen wie Ozon oder Methan zu sehen ist. Daneben werden auch die globalen Verteilungen der *Modellklimatologien* beeinflusst, da das QBO-Nudging die residuale Zirkulation im Modell verändert.

Abbildung 5.10 zeigt Zeitreihen des zonal gemittelten Zonalwinds über dem Äquator für die Modellsimulationen A04 und A05. Ebenfalls dargestellt sind die für die Assimilation der QBO verwendeten Beobachtungen über Singapur. In den Modellsimulation ohne QBO-Nudging (A04) fehlt das QBO-Signal vollständig: Zwischen 30 und 90 hPa finden sich durchwegs Ostwinde, und zwischen 10 und 30 hPa sind die äquatorialen Zonalwinde

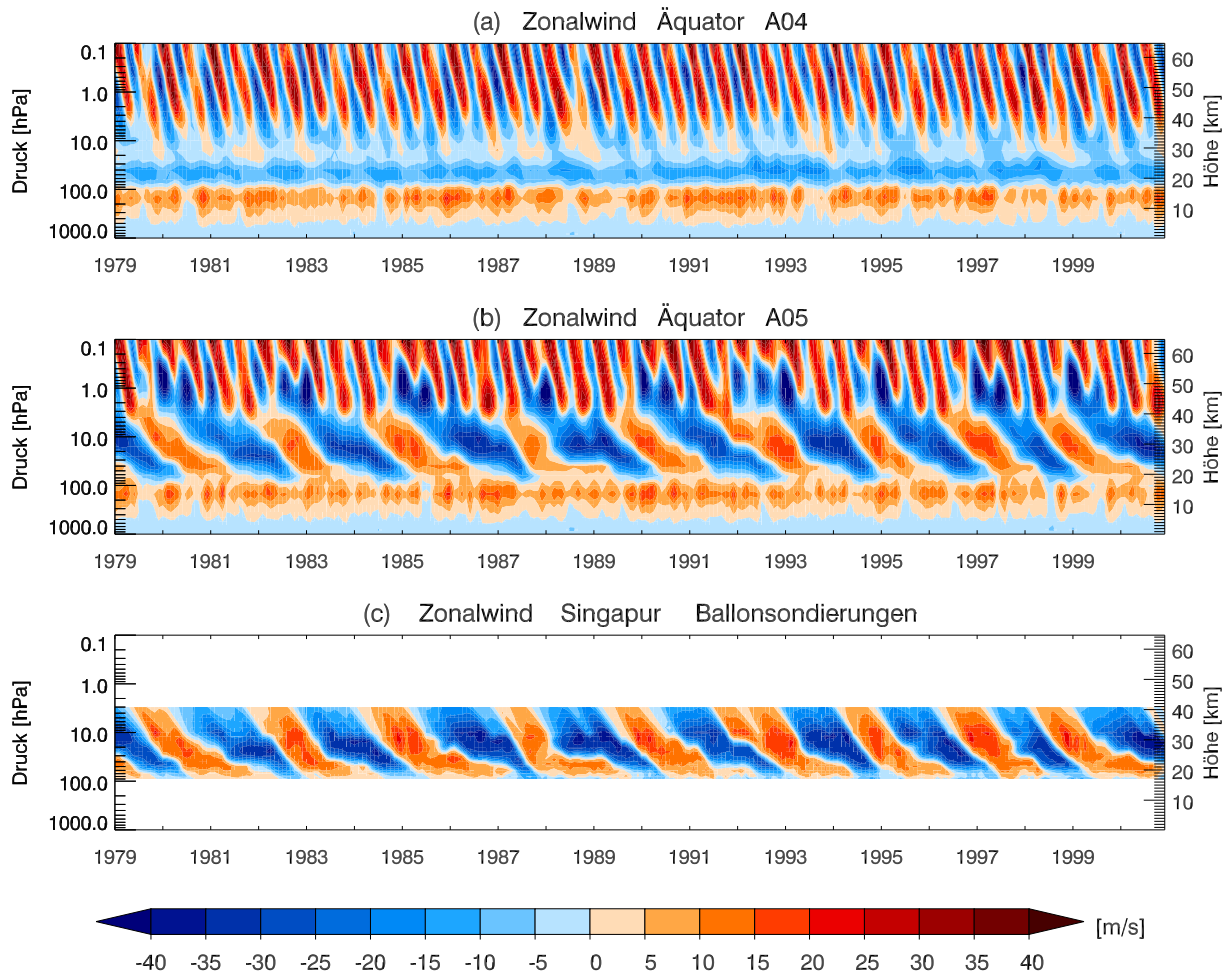


Abbildung 5.10: Simulierte und beobachtete Zonalwinde über dem Äquator. (a): A04 (ohne QBO-Nudging), (b): A05 (mit QBO-Nudging), (c): für die Assimilation der QBO verwendete Windfelder basierend auf Ballonsondierungen über Singapur. Die Werte zwischen 10 und 3 hPa sind Extrapolationen (Giorgetta et al., 2004).

durch die semiannuale-Oszillation (SAO) geprägt, welche das Modell in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre qualitativ richtig wiedergibt. Demgegenüber wird das beobachtete QBO-Muster im äquatorialen Zonalwind für Modellsimulation A05 richtig erfasst, wobei die simulierten Windgeschwindigkeiten nahe an den in der Assimilation verwendeten Beobachtungen liegen.

Im folgenden wird am Beispiel von Januar 1990 gezeigt, dass die QBO-Assimilation im Modell – übereinstimmend mit der Theorie (Abschnitt 2.5.4) – über den Tropen und Subtropen eine sekundäre Zirkulation induziert, welche in der simulierten Temperatur- und Ozonverteilung der unteren und mittleren tropischen Stratosphäre ein QBO-Signal verursacht.

5.4.2.1 QBO-Signal in Zonalwind, Residualzirkulation, Temperatur und Ozon im Januar 1990

In Abbildungen 5.11 und 5.12a sind die simulierte Zonalwindverteilung im Januar 1990 und die Abweichung vom klimatologischen Mittel der Periode 1979–2000 dargestellt. Zwischen 3 und 25 hPa wehen über dem Äquator Westwinde, zwischen 30 und 80 hPa – mit

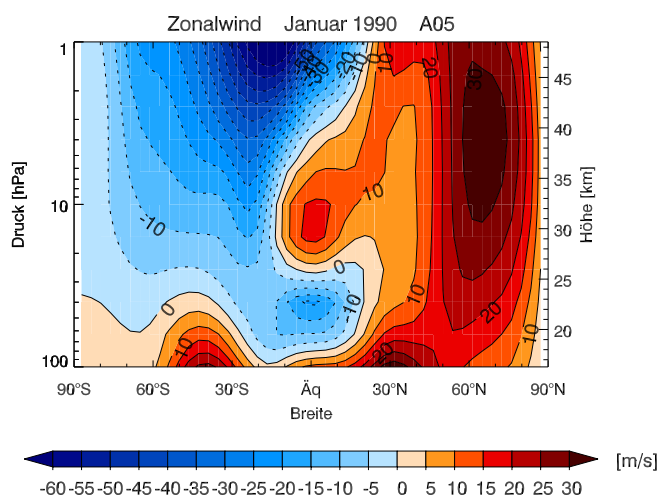


Abbildung 5.11: Zonal gemittelte Zonalwindverteilung im Januar 1990 simuliert mit Modellversion A05 (in m/s). Der QBO-Zyklus befindet sich zu diesem Zeitpunkt genau in Ostphase.

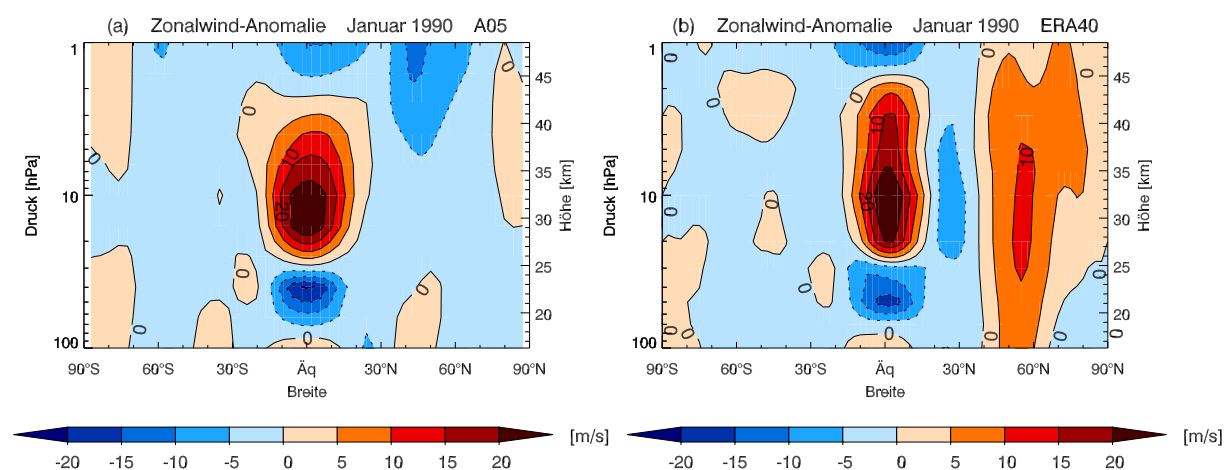


Abbildung 5.12: Simulierte und beobachtete Zonalwind-Anomalie im Januar 1990 bezüglich der Referenzperiode 1979–2000 (in m/s). (a): A05. (b): ERA-40.

einem Maximum auf 40 hPa – Ostwinde. Der QBO-Zyklus befindet sich damit genau in Ostphase (vgl. Abschnitt 2.5.4), gerade umgekehrt zu der in Abbildung 2.14 dargestellten Situation. Auf 15 hPa beträgt die Anomalie bezüglich der Klimatologie 23 m/s, auf 40 hPa -20 m/s in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.11b dargestellten Anomalien der ERA-40-Reanalysen.

Abbildung 5.13a zeigt die simulierte Massenstromfunktion der meridionalen Residualzirkulation im Januar 1990 (vgl. Abschnitte 2.5.2 und 2.5.3). Übereinstimmend mit der Theorie besteht die Residualzirkulation aus einer Zirkulationszelle mit einem aufsteigenden Ast über den Tropen, einem anschließenden Transport Richtung Winterpol und einem absteigenden Ast über dem Winterpol und einer zweiten, weniger ausgeprägten Zirkulationszelle in der unteren Stratosphäre der Sommerhemisphäre. Anders als im Modell von Garcia und Solomon (Abbildung 2.10) ist die winterliche Zirkulationszelle in SOCOL in der oberen Stratosphäre nicht bis zum Sommerpol, sondern nur bis ca. 40°S ausgedehnt. In Abbildung 5.13b ist die Abweichung der Massenstromfunktion im Januar 1990 vom klimatologischen Mittel über 1979–2000 dargestellt. Zwischen dem Äquator und ca. 60°N sind zwei sekundäre Zirkulationszellen erkennbar, welche durch die QBO induziert werden:

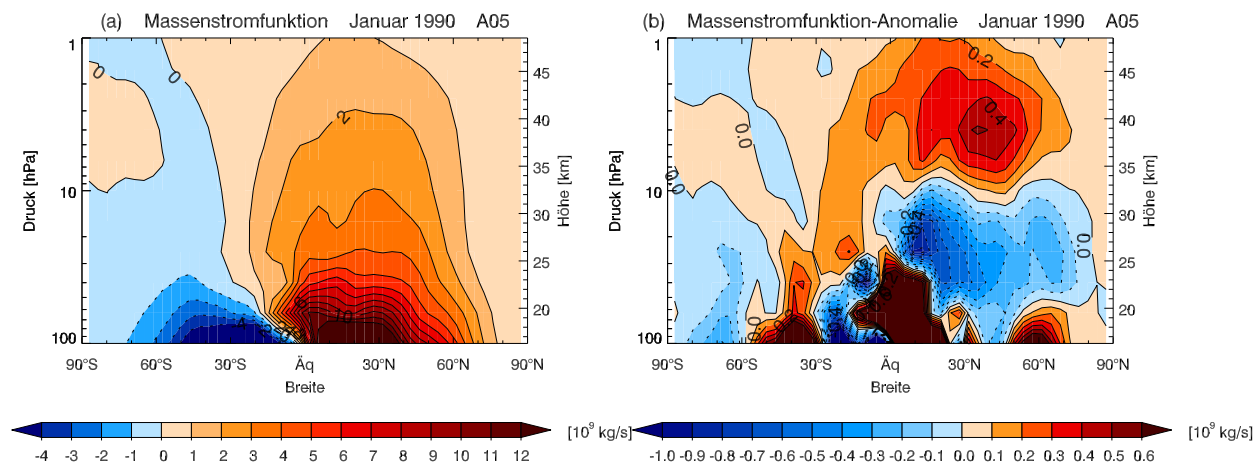


Abbildung 5.13: (a): Massenstromfunktion der transformierten Eulerschen Meridionalzirkulation im Januar 1990 für A05 (in 10^9 kg/s). (b): Anomalie der Massenstromfunktion im Januar 1990 bezüglich 1979–2000 (in 10^9 kg/s).

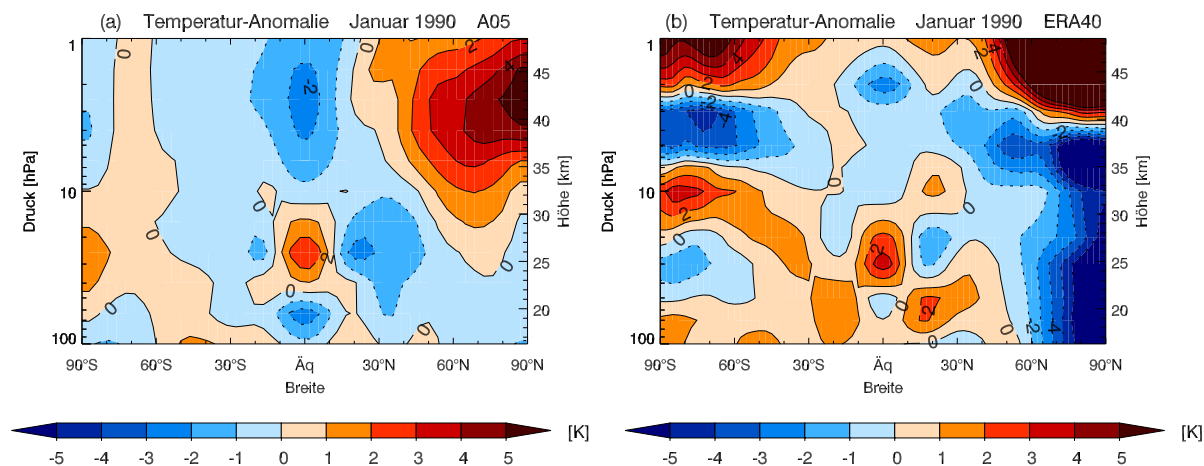


Abbildung 5.14: Wie Abbildung 5.12, aber für Temperatur in K.

eine positive (Zirkulation im Uhrzeigersinn) zwischen 1 und 10 hPa und eine negative (Zirkulation im Gegenuhrzeigersinn) zwischen 10 und 70 hPa. Anders als in Abbildung 2.14 liegt die Grenze zwischen den beiden sekundären Zirkulationszellen in SOCOL aber nicht auf der Höhe des Westwindkerns, sondern rund 5 km höher, und die sekundären Zirkulationszellen sind nicht nur bis in die Subtropen, sondern bis über die mittleren Breiten ausgedehnt. In der Sommerhemisphäre tritt in der Modellsimulation keine sekundäre Zirkulation auf.

Abbildung 5.14 zeigt die entsprechenden Temperatur-Anomalien im Januar 1990. Die sekundäre Zirkulation führt im Modell über dem Äquator zwischen 1 und 10 hPa zu adiabatischer Kühlung und zwischen 15 und 50 hPa zu adiabatischer Erwärmung. Über den Subtropen und den mittleren Breiten der Nordhemisphäre tritt ein analoger Effekt umgekehrten Vorzeichens auf. Die ERA-40-Daten zeigen zwischen 15 und 50 hPa ein ähnliches QBO-Signal. Die durch den absteigenden Ast der oberen sekundären Zirkulationszelle induzierte positive Temperatur-Anomalie ist dagegen für ERA-40 weniger ausgeprägt als im Modell, liegt näher am Äquator und etwa 5 km tiefer.

Ein deutliches QBO-Signal ist auch in den in Abbildung 5.15 dargestellten Ozon-Ano-

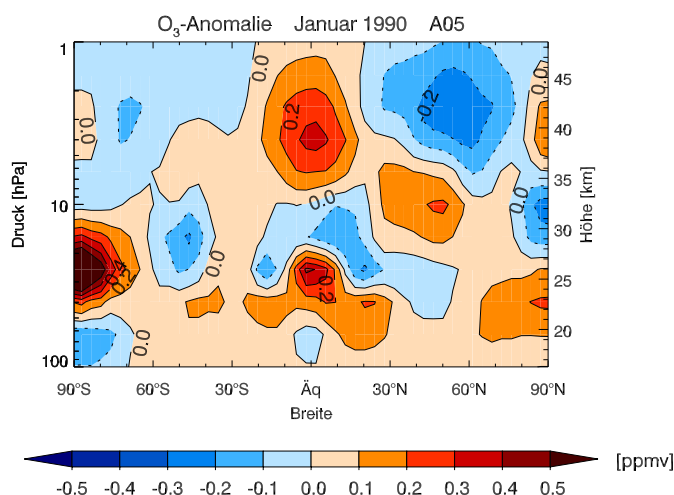


Abbildung 5.15: Ozon-Anomalie im Januar 1990 bezüglich 1979–2000 für A05 (in ppmv).

malien erkennbar. Die positive Anomalie über dem Äquator unterhalb von 20 hPa wird durch Advektion durch die sekundäre Zirkulation verursacht. Die negative (positive) Anomalie zwischen 10 und 20 hPa (1 und 10 hPa) ist eine Folge von erhöhtem (reduziertem) Ozonabbau infolge erhöhter (reduzierter) NO_x -Mischungsverhältnisse (ebenfalls durch die sekundäre Zirkulation verursacht; nicht gezeigt). Über den Subtropen und mittleren Breiten der Nordhemisphäre finden sich entsprechende QBO-Signale mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die Assimilation der QBO führt im Ozon und der Temperatur über den Tropen und Subtropen in den meisten stratosphärischen Atmosphärenschichten zu einer stark erhöhten interannualen Variabilität (Abbildungen 5.7a–h). Die Variabilität der simulierten 5 hPa- und 10 hPa-Temperaturverläufe stimmt damit in Modellsimulation A05 viel besser mit den ERA-40-Analysen überein als in den Simulationen ohne QBO-Nudging (A01–A04). Auf 10 hPa findet sich ein ausgeprägtes QBO-Signal im Ozon erst für Modellsimulation A16 (Abbildung 5.7e), in der die NO_y -Spezies nach dem Semi-Lagrange’schen Transport mit einem familienbasierten Massenfizer nachkorrigiert werden (Abschnitt 5.16.3).

5.4.2.2 QBO-Zyklus des Gesamtozons

Abbildung 5.16 zeigt simulierte und beobachtete Anomalien der Gesamtozonsäule in Abhängigkeit der Zeit und der geographischen Breite. Über den Tropen und Subtropen ist im Modell und in den Beobachtungen deutlich der QBO-Zyklus erkennbar, wobei die Ozon-Anomalien über den Tropen (Subtropen) mit den Anomalien des äquatorialen 40 hPa-Winds antikorreliert (korreliert) sind.

Abbildung 5.17 zeigt die zeitliche Entwicklung des Gesamtozons über dem Äquator für die Modellsimulationen A01, A02, A04 und A05 sowie TOMS und NIWA-Beobachtungen. Offensichtlich ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtung in A05 deutlich besser als in den früheren Modellversionen, welche aufgrund der fehlenden QBO eine viel zu geringe interannuale Variabilität aufweisen. Eine Verbesserung ist für A05 insbesondere auch bei der Simulation des vulkanbedingten Ozonabbaus nach El Chichón (April 1982) und Mt. Pinatubo (Juni 1991) erkennbar. Zwar treten die minimalen Werte der Ozonsäule im Modell nach wie vor deutlich früher als in den Beobachtungen auf, aber die Amplitude des Ozonabbaus wird in A05 weniger stark überschätzt als in A01–A04, insbesondere nach El Chichón.

Umfassende Untersuchungen über den Einfluss der QBO auf die Temperatur, Ozon

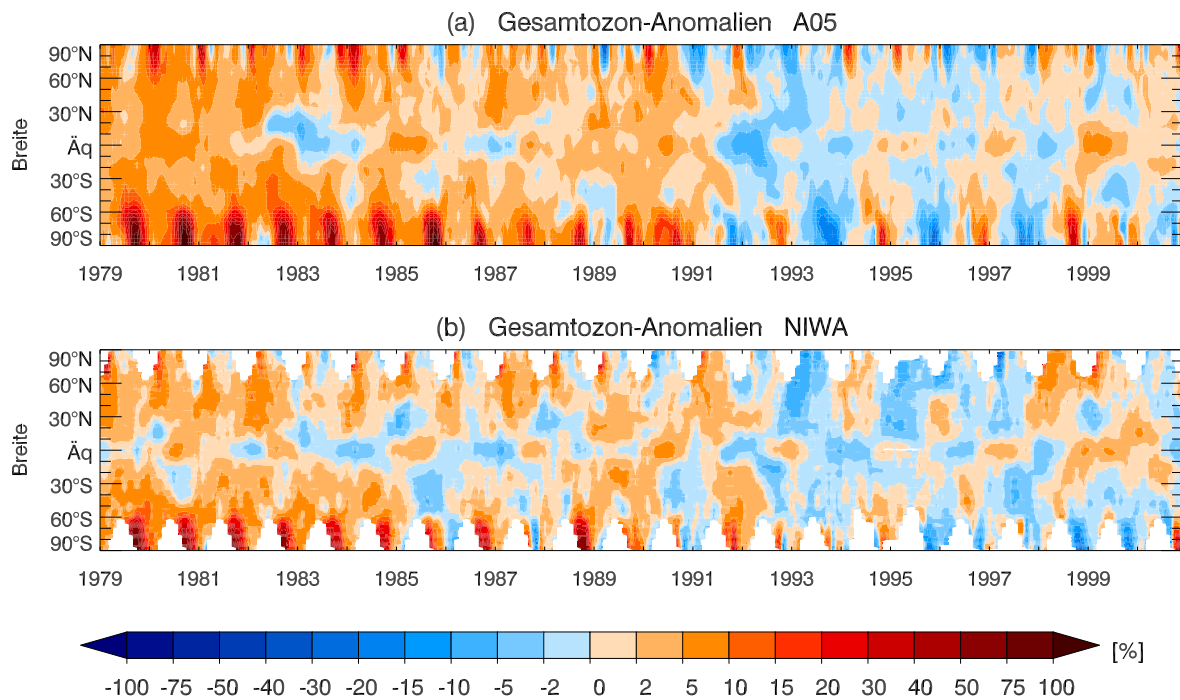


Abbildung 5.16: Simulierte und beobachtete Anomalien des Gesamtozons bezüglich der Referenzperiode 1980–1989 in %. (a): A05, (b): NIWA.

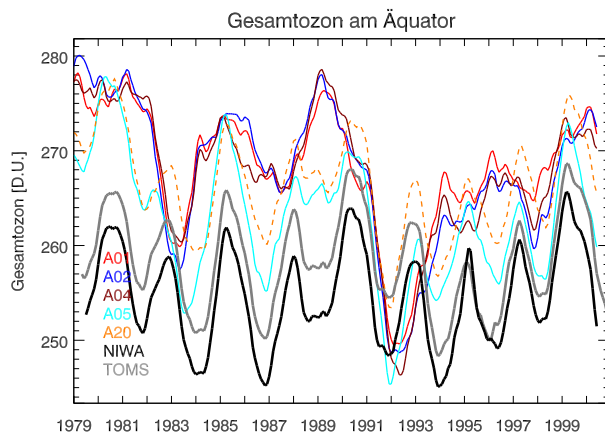


Abbildung 5.17: Zeitliche Entwicklung des Gesamtozons über dem Äquator für Modellversionen A01, A02, A04 (ohne QBO-Nudging), A05 (mit QBO-Nudging) und A20 (gestrichelt) in DU. Ebenfalls dargestellt sind TOMS- und NIWA-Beobachtungen. Zur Elimination des saisonalen Zyklus wurde auf die Daten ein gleitendes Mittel über 13 Monate angewendet.

und andere chemische Spurengase wurden z. B. in Giorgetta (1996); Giorgetta et al. (2004); Tung and Yang (1994a,b) durchgeführt. Die oben beschriebenen Modellresultate stimmen gut mit diesen Analysen überein.

5.4.2.3 Einfluss der QBO-Assimilation auf die Modellklimatologien

Wie bereits erwähnt, hat die Assimilation der QBO auch einen signifikanten Einfluss auf die Modellklimatologien. Abbildung 5.18 zeigt über die Periode 1979–2000 gemittelte Höhenprofile des äquatorialen Zonalwinds für die Modellsimulationen A01, A04 und A05 sowie ERA-40 und NCEP-Analysen. Die QBO-Assimilation bewirkt in der Stratosphäre

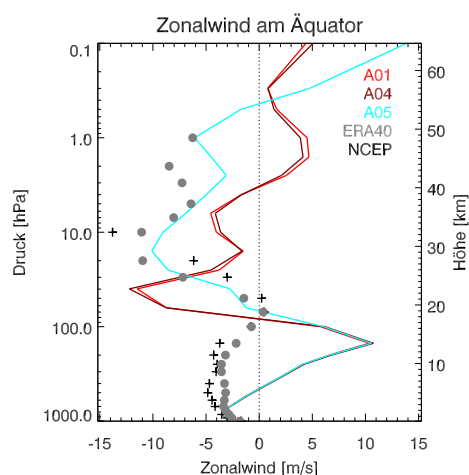


Abbildung 5.18: Simulierte und beobachtete Höhenprofile des zonal gemittelten Zonalwinds über dem Äquator. Jahresmittel über die Periode 1979–2000.

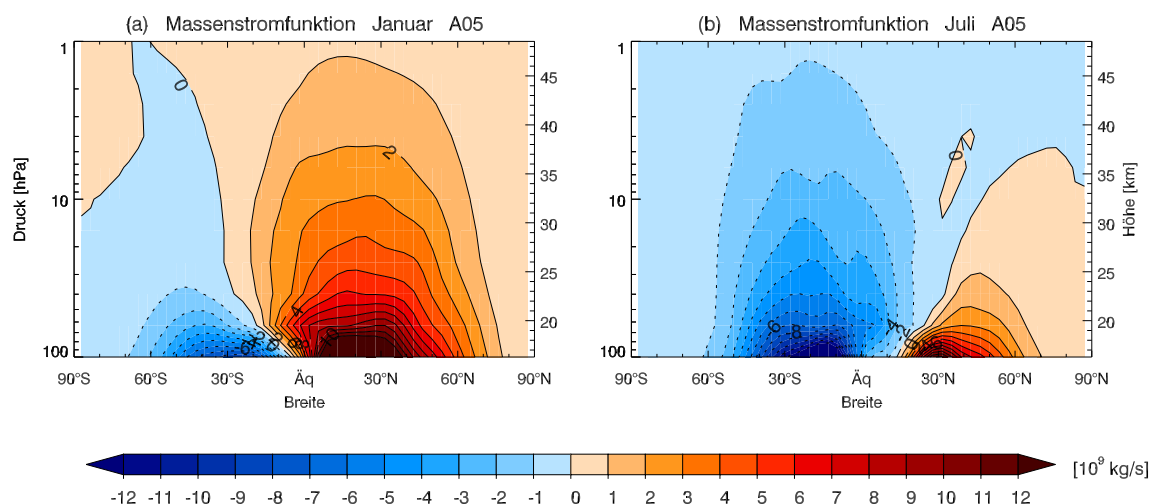


Abbildung 5.19: Massenstromfunktion der transformierten Eulerschen Meridionalzirkulation gemittelt über 1979–2000 für A05 (in 10^9 kg/s). (a): Januar, (b): Juli. Über der jeweiligen Winterhemisphäre befindet sich eine ausgeprägte Zirkulationszelle.

eine grundsätzlich andere klimatologische Höhenverteilung des Zonalwinds und führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Modell- und Reanalysedaten (vgl. Abbildung 4.8).

Die geänderte klimatologische Zonalwindverteilung hat einen direkten Einfluss auf die simulierte Residualzirkulation (Giorgetta et al., 2004). In Abbildungen 5.19 und 5.20 sind für A05 das klimatologische Mittel der residualen Massenstromfunktion im Januar und Juli sowie die Differenzen zwischen A05 und A04 dargestellt. Über den Tropen zwischen 5 und 40 hPa ist die vertikale Geschwindigkeit der residualen Zirkulation w^* in A05 gegenüber A04 erhöht (nicht gezeigt) und die residuale Zirkulation über der Winterhemisphäre oberhalb von 40 hPa um rund 20% verstärkt. Demgegenüber ist die residuale Zirkulation in der unteren Stratosphäre der Sommerhemisphäre in A05 um 5–10% reduziert und w^* über den Tropen unterhalb von 40 hPa verlangsamt.

Die geänderte Residualzirkulation hat einen signifikanten Einfluss auf die Temperatur und die Verteilung verschiedener Spurengase. Abbildung 5.21a zeigt die klimatologische Temperaturdifferenz zwischen A05 und A04 im Juli. Die Stärkung der winterlichen Zirku-

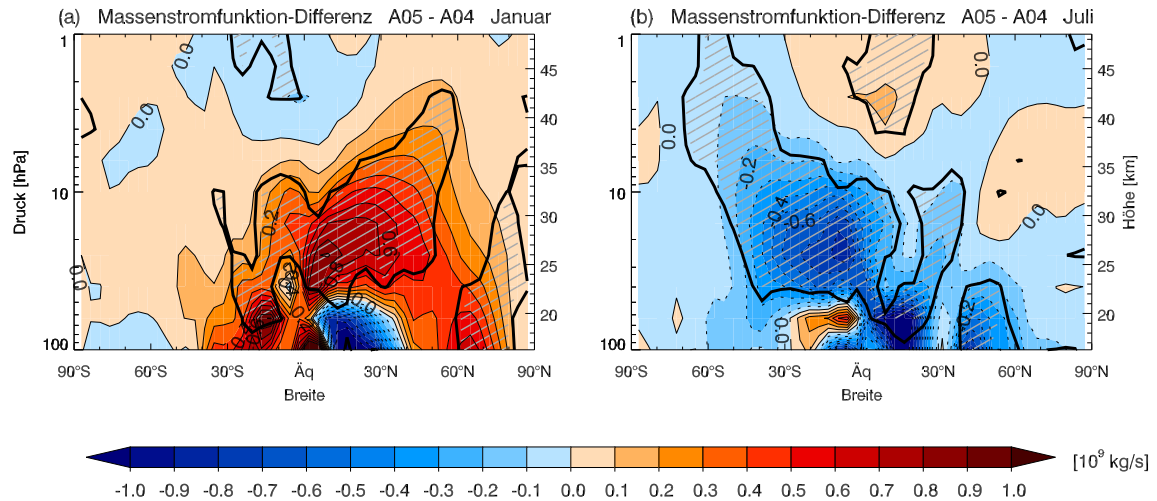


Abbildung 5.20: Differenz A05 - A04 der Massenstromfunktion in 10^9 kg/s gemittelt über 1979–2000. (a): Januar, (b): Juli. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

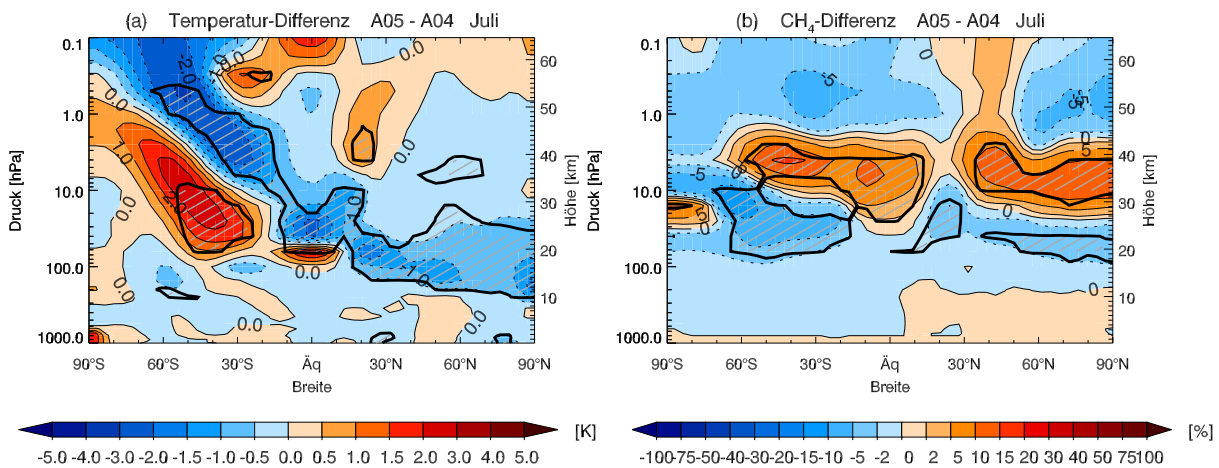


Abbildung 5.21: Zonal gemittelte Differenz A05 - A04 im Juli (a) der Temperatur (in K), (b) CH_4 (in %). Klimatologisches Mittel über 1991–2000.

lationszelle führt über den Tropen oberhalb von 40 hPa sowie in den mittleren Breiten der Winterhemisphäre oberhalb von 5–10 hPa aufgrund von erhöhter adiabatischer Abkühlung zu einer Temperaturabnahme von 0.5–1.5 K. Entsprechend nehmen die Temperaturen in der unteren und mittleren Stratosphäre der mittleren Breiten aufgrund von erhöhter adiabatischer Erwärmung um 0.5–2 K zu. In den mittleren Breiten der Sommerhemisphäre bewirkt die Abschwächung der sommerlichen Zirkulationszelle eine Temperaturabnahme von 0.5–1 K. Über den Tropen zwischen der Tropopause und 40 hPa nimmt die Temperatur aufgrund der Abnahme von w^* um rund 1 K zu. Verglichen mit den ERA-40-Reanalysen führt die Assimilation zu einer Verbesserung der Temperatursimulation über den Tropen in der unteren und mittleren Stratosphäre (vgl. Abbildung 4.6), in den mittleren und hohen Breiten ist der Effekt je nach Region und Monat unterschiedlich.

Klar erkennbar ist der Effekt der geänderten Residualzirkulation auch in den klimatologischen Methan-Differenzen zwischen A05 und A04, welche in Abbildung 5.21b dargestellt sind. In den Tropen und mittleren Breiten der Winterhemisphäre oberhalb

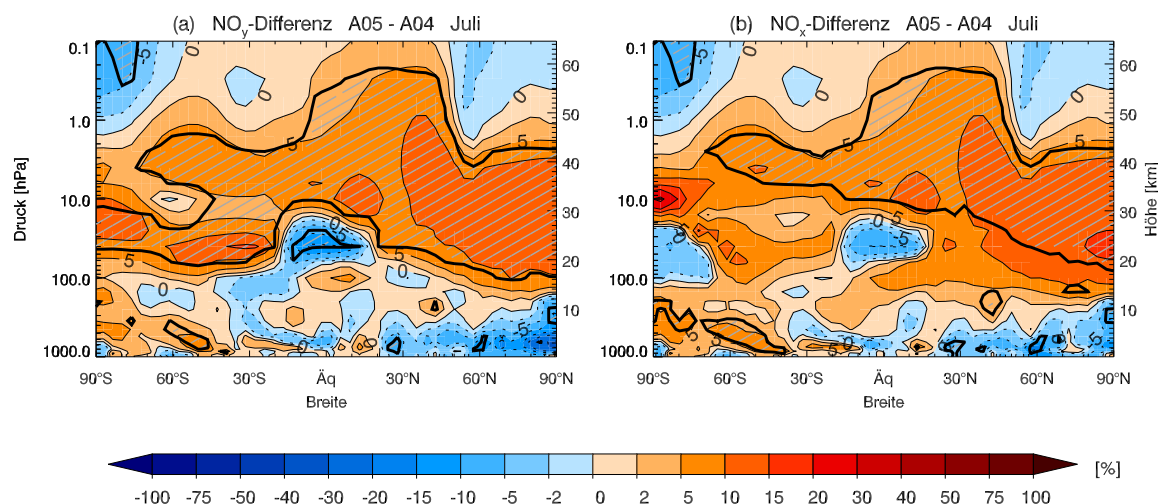


Abbildung 5.22: Zonal gemittelte Differenz A05 - A04 im Juli (a) für NO_y , (b) für NO_x . Differenzen in %, gemittelt über 1991–2000.

von 5–50 hPa sowie in den mittleren und hohen Breiten der Sommerhemisphäre oberhalb von 30 hPa sind die Methanmischungsverhältnisse aufgrund des im Vergleich zu A04 reduzierten Alters der Luft um 5–15 % erhöht, weil dadurch der Methanabbau durch das OH-Radikal abnimmt. Umgekehrt sind die Methanmischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre über den mittleren Breiten der Winterhemisphäre um 5–20 % reduziert, weil vermehrt Luft aus der oberen Stratosphäre (mit tieferen Methanmischungsverhältnissen) heruntergemischt wird. Gegenüber ERA-40 führt die Assimilation der QBO in den meisten Regionen der unteren und mittleren Stratosphäre zu einer Reduktion des Modellbias von etwa 20 % (vgl. Abbildung 4.10).

Abbildung 5.22 zeigt klimatologische Differenzen zwischen A05 und A04 für NO_y und NO_x . Die verstärkte winterliche Residualzirkulation führt durch eine erhöhte Zufuhr von NO_y -reicher Luft aus der oberen tropischen Stratosphäre in den Tropen oberhalb von 10 hPa und in den mittleren und hohen Breiten in der gesamten Stratosphäre zu einer Zunahme von NO_y mit einem maximalen Effekt über der Sommerhemisphäre. Über den Tropen unterhalb von 20 hPa ist NO_y wegen der verstärkten Zufuhr von NO_y -ärmerer Luft aus der unteren Stratosphäre um 5–10 % reduziert. Die Differenzen in den NO_x -Mischungsverhältnissen sind ähnlich.

Überraschend ist der Effekt der QBO-Assimilation auf CCl_y : Im Vergleich zu A04 nimmt CCl_y , die Summe aller organischer und anorganischer Chlorspezies, in der mittleren und oberen Stratosphäre um 5–10 % zu (Abbildung 5.23a). Am Rand des südlichen Polarwirbels beträgt die Zunahme auf 30 hPa gar über 25 %. Die erhöhten CCl_y -Mischungsverhältnisse in A05 sind grösstenteils ein Artefakt, ergibt sich doch ein ähnliches Differenzmuster auch für die Jahre 1998–2000: In dieser Periode sind die CCl_y -Mischungsverhältnisse in der jungen Luft der unteren tropischen Stratosphäre aufgrund der Abnahme der FCKW-Emissionen in der zweiten Hälfte der 90er-Jahre tiefer als in der älteren Luft der oberen Stratosphäre, so dass eine Verstärkung der Residualzirkulation zu einer Abnahme von CCl_y in der oberen Stratosphäre führen müsste. Wie sich später herausstellte, ist die CCl_y -Zunahme in A05 – wie das ausgeprägte CCl_y -Maximum in der mittleren tropischen Stratosphäre – auf künstliche Akkumulationen von ClO, HOCl und Cl_2O_2 zurückzuführen, die in SOCOL nicht transportiert werden. Dadurch wird die Masenerhaltung von CCl_y nach dem Transport verletzt (Abschnitt 5.15.2). Abbildung 5.23b

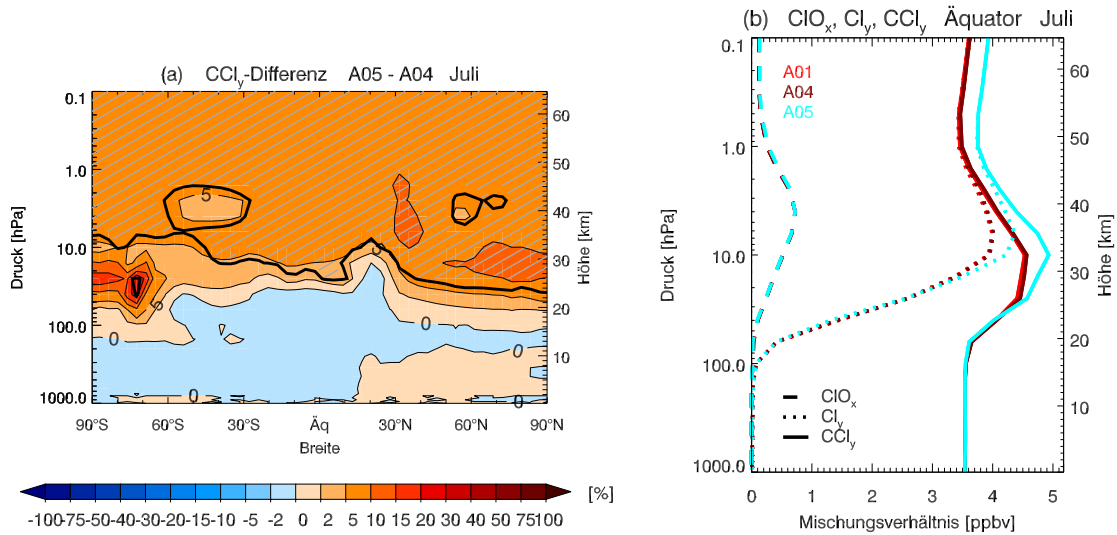


Abbildung 5.23: (a): Zonal gemittelte Differenz A05 - A04 im Juli für CCl_y (in %). (b): Höhenprofile für CCl_y im Juli über dem Äquator (durchgezogene Linien), Cl_y (gepunktet) und ClO_x (gestrichelt). Die unterschiedlichen Farben bezeichnen verschiedene Modellversionen. Klimatologisches Mittel über 1991–2000, Angaben in ppbv.

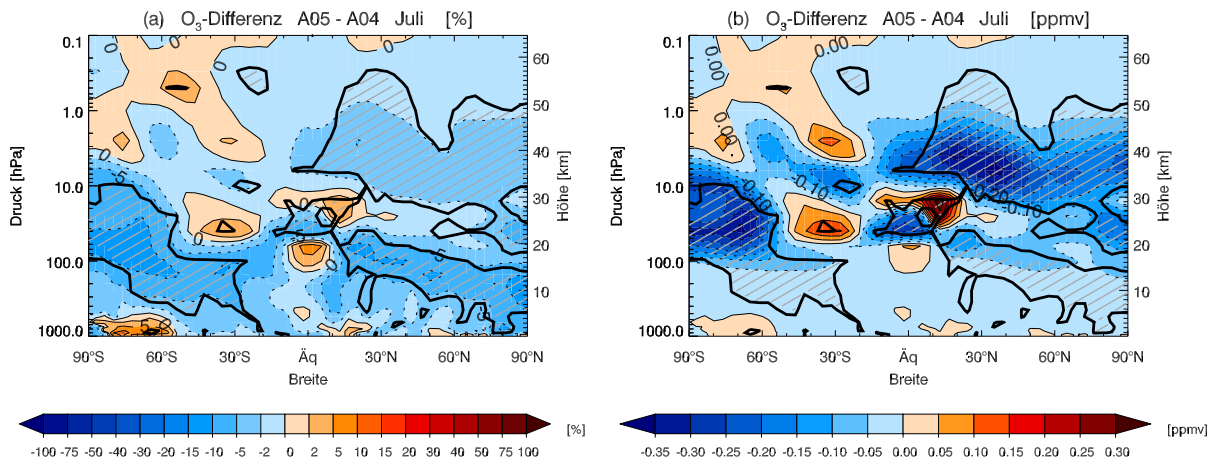
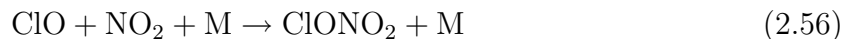


Abbildung 5.24: Zonal gemittelte Differenz A05 - A04 für Ozon im September gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppmv.

zeigt, dass die erhöhte Residualzirkulation das künstliche CCl_y -Maximum weiter nach oben verlagert und so eine Erhöhung von CCl_y in der oberen Stratosphäre bewirkt. Im Gegensatz zu CCl_y (und Cl_y) sind für ClO_x die Differenzen zwischen A05 und A04 in den meisten Regionen der oberen Stratosphäre kleiner als 2% (nicht gezeigt). Dabei spielt eine Rolle, dass in A05 aufgrund der Zunahme von NO_x die ClO_x -Deaktivierung über die Reaktion



erhöht ist. In den winterlichen hohen Breiten zwischen 20 und 80 hPa sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse in A05 dagegen um bis zu 100% höher als in A04, was mit einem entsprechend stärkeren polaren Ozonabbau verbunden ist.

Abbildung 5.24 zeigt klimatologische Differenzen zwischen A05 und A04 für Ozon in % und Absolutwerten. In der mittleren und oberen Stratosphäre der Sommerhemisphäre ist Ozon in A05 um 2–5% reduziert, was primär auf die Zunahme von NO_x zurückzuführen

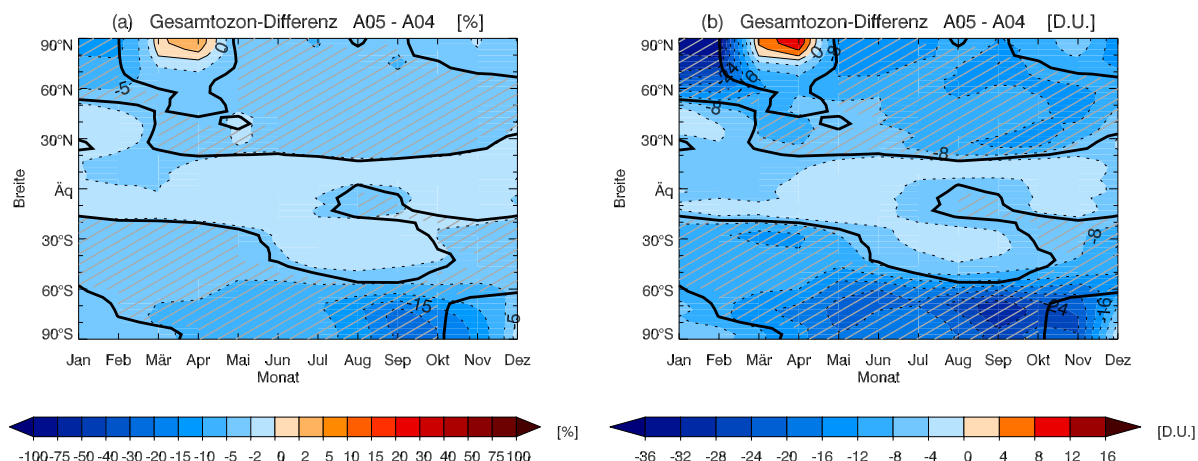


Abbildung 5.25: Zonal gemittelte Differenz A05 - A04 für Gesamtozon als Funktion der Breite gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in DU.

ist. In der unteren Stratosphäre im Polarwirbel sind die tieferen Ozonkonzentrationen vor allem eine Folge des verstärkt ablaufenden Dimerzyklus, wobei die Ozonabnahme im September und Oktober am grössten ist (-40 % bzw. -60 %; nicht gezeigt). Die reduzierten Ozonkonzentrationen über den mittleren Breiten der unteren Stratosphäre werden wahrscheinlich durch Advektion aus den hohen winterlichen Breiten und der mittleren Stratosphäre verursacht, wo die Ozonmischungsverhältnisse aufgrund verstärkten chemischen Ozonabbaus tiefer sind. Über den Tropen führt das reduzierte (erhöhte) w^* unterhalb (oberhalb) von 40 hPa zu einer Ozonzunahme (-abnahme) von etwa 5 % durch Advektion. Über den Subtropen der Winterhemisphäre findet sich ein analoges Signal umgekehrten Vorzeichens. Die Ozonzunahme über den Subtropen der Sommerhemisphäre auf ca. 20 hPa ist eine Folge des reduzierten NO_x . Die durch die Assimilation der QBO induzierten Ozon-signale in der unteren und mittleren Stratosphäre der Tropen und Subtropen führen zu einer besseren Übereinstimmung mit den Beobachtungen (vgl. Abbildungen 4.31b und 4.32b). In der unteren Stratosphäre über den mittleren und hohen Breiten wird der Modellbias in A05 ebenfalls reduziert, während die Abweichungen in der oberen Stratosphäre allgemein zunehmen.

Die allgemeine Abnahme der stratosphärischen Ozonmischungsverhältnisse für A05 gegenüber A04 führt global zu tieferen Gesamtozonwerten (Abbildung 5.25). Am grössten sind die Differenzen in den hohen südlichen Breiten im September und Oktober, wo die Ozonsäule aufgrund der in der unteren Stratosphäre stark erhöhten ClO_x -Konzentrationen um 15–25 % reduziert ist. Die positiven Werte im Februar und März über der Arktis stehen mit einer Anomalie nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo in Zusammenhang.

5.5 Mie-Theorie für stratosphärische Aerosole (A06)

In der Grundversion von SOCOL wurden die als Randbedingung benötigten Extinktionskoeffizienten der stratosphärischen Aerosole mithilfe eines linearen Regressionsansatzes bestimmt (Abschnitt 4.1.5). Weil jedoch die Beziehung zwischen den Extinktionskoeffizienten unterschiedlicher Wellenlängen durch eine lineare Regression nicht korrekt wiedergegeben werden kann (vgl. Abbildung 4.4), führt ein solcher Ansatz für gewissen Spektralbänder zu einer starken Überschätzung der Extinktion.

Eine bessere Methode zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten ist die Mie-Theo-

rie (Mie, 1908). Damit lassen sich bei bekannter Aerosol-Größenverteilung und bekanntem Brechungsindex Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren (Abschnitt 4.1.5) für beliebige Wellenlängen bestimmen.

In Modellversion A06 werden die Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo, Asymmetrie-Faktoren sowie Oberflächendichten der stratosphärischen Aerosole basierend auf der Mie-Theorie neu berechnet.

5.5.1 Modifikationen im Modell

Für die Größenverteilung der stratosphärischen Aerosole wird eine Log-Normalverteilung angenommen, welche sich durch den effektiven Radius r_{eff} (mittlerer Partikelradius), die Breite der Verteilung σ sowie die Aerosol-Anzahldichte N beschreiben lässt. Der für die Mie-Theorie ebenfalls benötigte wellenlängenabhängige Brechungsindex der Aerosole kann aus dem Schwefelsäuregehalt der Tröpfchen $wt_{H_2SO_4}$ sowie der Temperatur T bestimmt werden (Luo et al., 1996; Biermann et al., 2000). Damit gilt für die Extinktionskoeffizienten

$$e_\lambda = e_\lambda(N, r_{eff}, \sigma, wt_{H_2SO_4}, T). \quad (5.8)$$

Die effektiven Radien r_{eff} werden dem GISS-Datensatz (Abschnitt 4.1.5) entnommen, sie sind zeit-, aber nicht höhenabhängig. σ und $wt_{H_2SO_4}$ werden als konstant angenommen mit $\sigma = 1.8$ und $wt_{H_2SO_4} = 70\%$. Für die Temperaturen werden Monatsmittel der ERA-40-Reanalysedaten verwendet (Uppala et al., 2005). Die Aerosol-Anzahldichten N lassen sich mithilfe der Mie-Theorie aus den im GISS-Datensatz gegebenen Extinktionskoeffizienten bei 550 nm, e_{550} , berechnen. Dabei gilt wegen (5.8)

$$N = N(e_{550}, r_{eff}, \sigma, wt_{H_2SO_4}, T). \quad (5.9)$$

Aus N und r_{eff} lässt sich auch die Oberflächendichte bestimmen, welche für die heterogene Chemie benötigt wird.

Oberflächendichte, Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren werden für alle Monate und alle Gitterboxen der unteren und mittleren Stratosphäre als Randbedingung benötigt. Weil die Mie-Theorie mit einem sehr grossen rechnerischen Aufwand verbunden ist, werden zur Berechnung dieser Größen Look-up-Tabellen verwendet.

Wie beim bisher verwendeten Aerosoldatensatz wurden die Daten vom GISS-Originalgitter linear auf das SOCOL-Gitter interpoliert. Im Gegensatz zu früher wurde dagegen der Unterrand der stratosphärischen Aerosolschicht auf 11 km statt auf 15 km festgelegt. Zwischen 11 km und der untersten GISS-Höhenschicht auf 17.5 km wurde linear interpoliert.

Schichten unterhalb von ca. 16 km können je nach geographischer Breiten oberhalb oder unterhalb der Tropopause liegen. Extinktionskoeffizienten und Oberflächendichten stratosphärischer Aerosole sollen jedoch nur dann eingelesen werden, falls sich die Gitterbox in der Stratosphäre befindet. Zu diesem Zweck wurde SOCOL mit einer Routine ergänzt, welche für jeden Zeitschritt und jede geographische Länge und Breite die Tropopausenhöhe nach der Definition der WMO (1957) bestimmt. Diese Routine wurde vom Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR) zur Verfügung gestellt und für SOCOL angepasst.

Beim Vergleich des in Modellversion A06 verwendeten Datensatzes mit den in den früheren Modellversionen verwendeten Werten muss zwischen vulkanisch gestörter (El

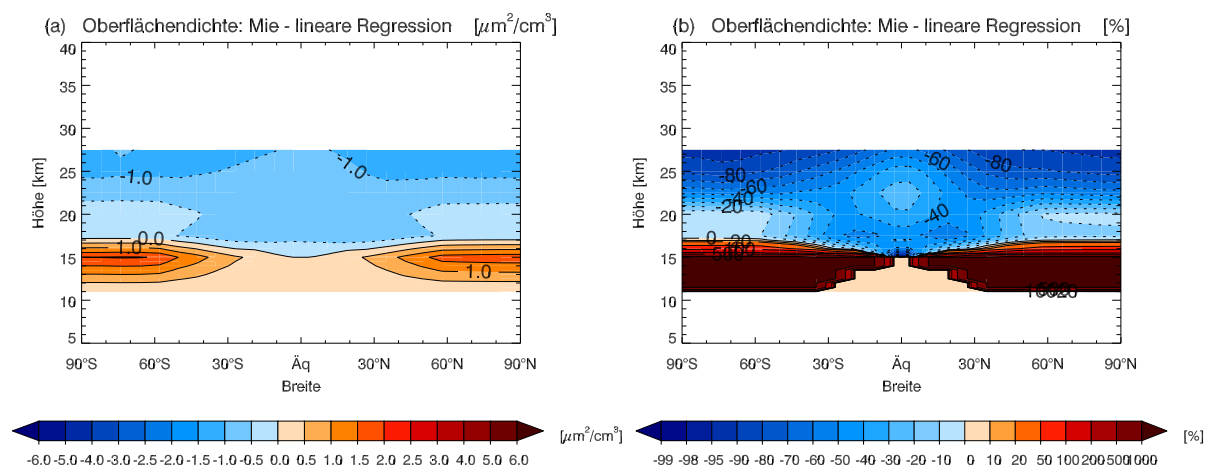


Abbildung 5.26: Differenz A06 - A05 der stratosphärischen Aerosol-Oberflächendichten für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre. (a): in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, (b): in %. Die Daten in A06 wurden mithilfe der Mie-Theorie, diejenigen in A05 mithilfe einer linearen Regression berechnet. Jahresmittel über die Perioden 1986–1990 und 1996–1999.

Chichón, 1983–1984 und Mt. Pinatubo, 1992–1993) und vulkanisch ungestörter Atmosphäre (1975–1981, 1986–1989 und 1996–2000) unterschieden werden. Unter vulkanischen Bedingungen sind die absoluten Differenzen in den Aerosol-Oberflächendichten deutlich grösser als für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre.

Abbildung 5.26 zeigt die Differenzen zwischen den in A06 und den in den früheren Modellversionen verwendeten Oberflächendichten für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre. Unterhalb von ca. 17 km sind die Oberflächendichten im neu berechneten Datensatz in den mittleren und hohen Breiten generell höher und die relativen Differenzen riesig, was jedoch ausschliesslich auf den tiefer gewählten Unterrand der Aerosolschicht zurückzuführen ist. Mit $2.5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ist die absolute Differenz über den südlichen hohen Breiten auf 15 km am grössten. Umgekehrt sind in der Region der tropischen Tropopause die Werte im neuen Datensatz um 30–70 % tiefer, da die Tropopause über den Tropen höher als 15 km – die früher verwendete Aerosoluntergrenze – liegt. Oberhalb von ca. 17 km sind die Oberflächendichten im neuen Datensatz generell tiefer. Sowohl die absoluten wie die relativen Differenzen zwischen den beiden Datensätzen nehmen mit der Höhe zu, weil die Oberflächendichten im früher verwendeten Datensatz gegen oben langsamer abnehmen.

Ein Vergleich mit auf optischen Partikelmessungen basierenden (engl. optical particle counter, OPC) Beobachtungen zeigt, dass die Oberflächendichten im früher verwendeten Datensatz oberhalb von 25 km in der vulkanisch nicht beeinflussten Atmosphäre um einen Faktor 2–15 zu hoch sind. Abbildung 5.27 zeigt die zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten bei 45°N auf 27.5 km für die im Modell verwendeten GISS-Datensätze und für OPC-Messungen über Laramie (Wyoming/USA). Ebenfalls dargestellt sind auf dem Datensatz des Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE) beruhende Daten (siehe Abschnitt 5.6), welche in Modellversionen A07–A20 als Randbedingung verwendet werden. Im Gegensatz zu den mit linearer Regression berechneten Daten stimmen der auf der Mie-Theorie basierende GISS-Datensatz sowie der SAGE-Datensatz relativ gut mit den Beobachtungen überein. Der unrealistische sprunghafte Abfall der Oberflächendichten auf null Ende 1998 in den früher verwendeten Daten ist dadurch bedingt, dass die Extinktionskoeffizienten bei 550 nm des GISS-Datensatzes (e_{550}), auf denen die lineare Regression beruht, zu diesem Zeitpunkt unterhalb von $10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ fallen. In einem solchen Fall wurden die Oberflächendichten im Modell stets auf null gesetzt.

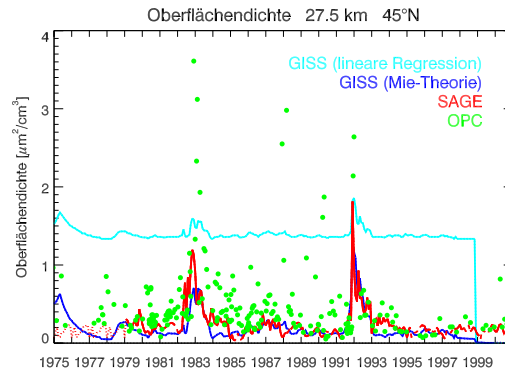


Abbildung 5.27: Zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten bei 45°N auf 27.5 km. Hellblau: in Modellversionen A01–A05 verwendete, auf linearer Regression und dem GISS-Datensatz beruhende Daten. Dunkelblau: in A06 verwendete, auf Mie-Theorie und GISS beruhende Daten. Rot: in A07–A20 verwendete, auf Mie-Theorie und dem SAGE-Datensatz beruhende Daten. Grüne Punkte: OPC-Messungen über Laramie (Wyoming/USA). Die in A01–A05 verwendeten Oberflächendichten sind für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre im Vergleich zu den Beobachtungen deutlich zu hoch.

In der vulkanisch beeinflussten Atmosphäre sind die relativen Differenzen zwischen dem mit linearer Regression berechneten und dem auf Mie-Theorie basierenden GISS-Datensatz kleiner. Zwischen 17 und 24 km, wo die Oberflächendichten maximal sind, unterscheiden sich die beiden Datensätze um weniger als 25 %.

Für die langwelligen Extinktionskoeffizienten sind die Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen wesentlich grösser als für die Oberflächendichten. Abbildung 5.28 zeigt die zeitliche Entwicklung der Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bänder LW1–LW3 (vgl. Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.1.4) für die beiden GISS-Datensätze und für den SAGE-Datensatz auf einer Höhe von 20 km. Klar erkennbar sind in allen drei Datensätzen die Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo. Grosse Unterschiede bestehen zwischen dem in der Grundversion verwendeten Datensatz und den beiden mit der Mie-Theorie berechneten Datensätzen für die Extinktionskoeffizienten der Spektralbänder LW1 (H_2O -Vibrations-Rotationsbänder) und LW6 (“Flügel” des H_2O -Vibrations-Rotationsbands; nicht gezeigt). Für LW1 sind die Werte im früher verwendeten Datensatz in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre auf 20 km um bis zu einem Faktor 150, für LW6 um bis zu einem Faktor 50 höher als in den mit Mie-Theorie berechneten Daten. Für die übrigen langwelligen Bänder sind die Unterschiede kleiner und betragen in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre “nur” einen Faktor 3–12 auf 20 km. Für die Bänder LW2, LW4 und LW5 ist das Vorzeichen der Differenz Mie–lineare Regression abhängig vom Zustand der Atmosphäre: negativ in der vulkanisch unbeeinflussten und positiv in der vulkanisch beeinflussten Atmosphäre.

Analog zu den Oberflächendichten ist die Abnahme der Extinktionskoeffizienten mit der Höhe im früher verwendeten Datensatz zu schwach, so dass die relativen Differenzen zwischen den beiden Datensätzen gegen oben zunehmen. Auf 25 km unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten des Spektralbands LW1, für das die Differenzen am grössten sind, in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre um bis zu einem Faktor 200 und auf 30 km bis zu einem Faktor 500. Demgegenüber sind die Extinktionskoeffizienten unterhalb von 16–17 km – ausser in der Region der tropischen Tropopause – wegen der unterschiedlich gewählten Untergrenze der stratosphärischen Aerosolschicht im neuen Datensatz generell höher.

Sehr grosse Differenzen zwischen den beiden Datensätzen bestehen in der vulkanisch

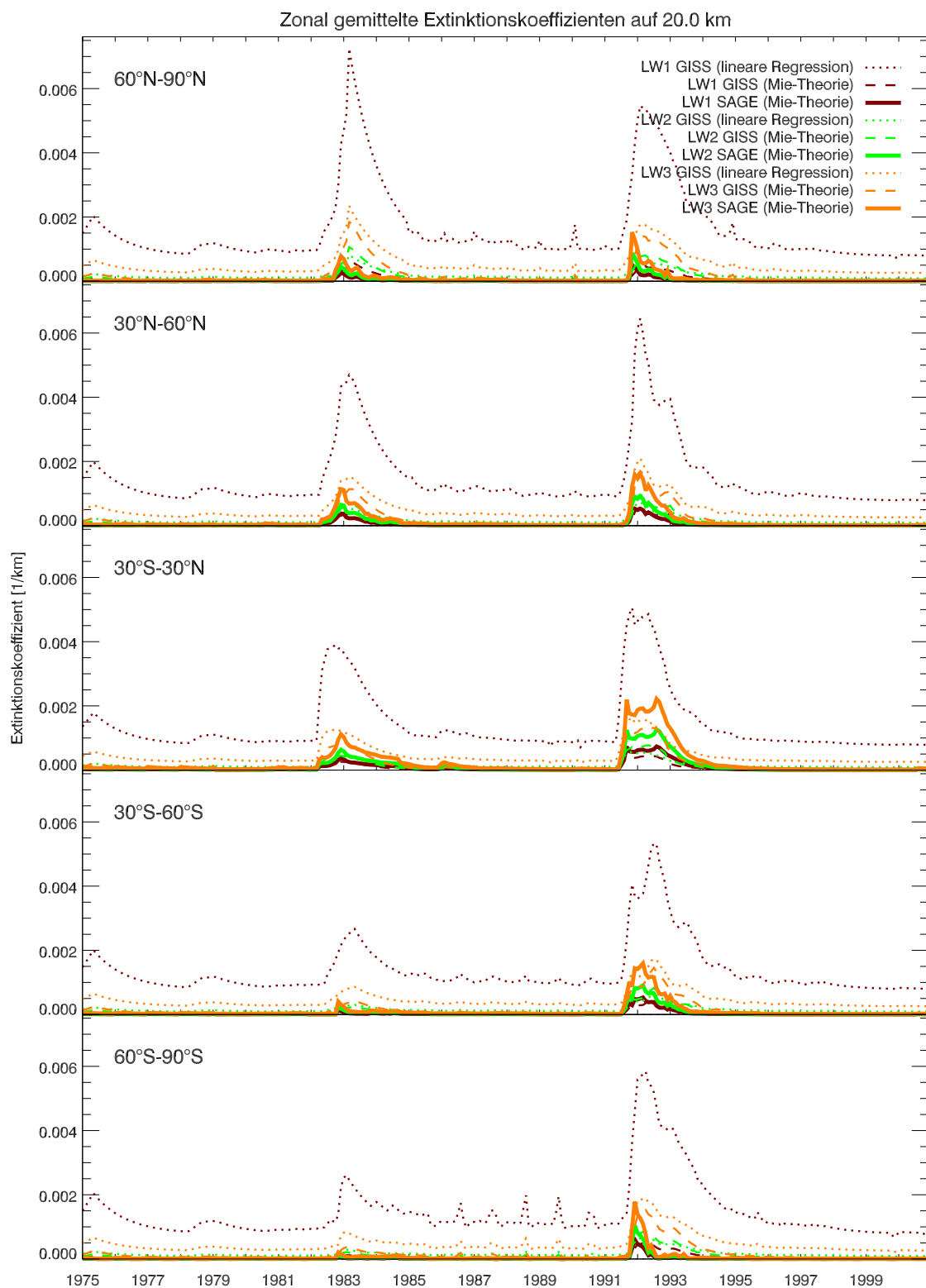


Abbildung 5.28: Zonal gemittelte Extinktionskoeffizienten auf 20 km für die langwelligen Bänder LW1–LW3. Für den Datensatz, der aufgrund von linearen Regressionen berechnet wurde, werden die Extinktionskoeffizienten des LW1-Bands drastisch überschätzt.

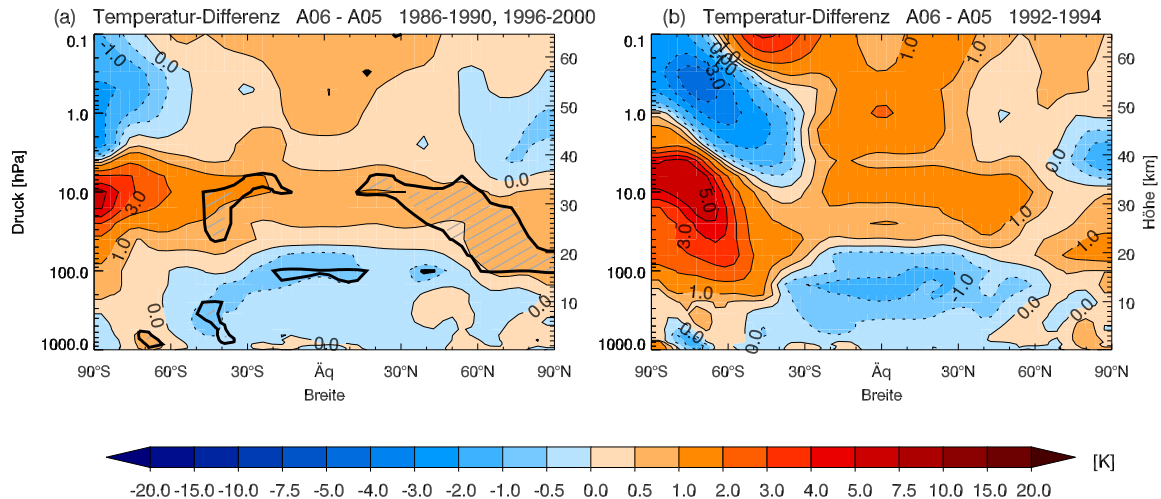


Abbildung 5.29: Zonal gemittelte Temperaturdifferenz A06 - A05 im September. (a): gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000 (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration), (b): gemittelt über 1992–1994 (vulkanische Bedingungen). Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

ungestörten Atmosphäre auch für die Extinktionskoeffizienten des kurzwelligen Bands 2 (nahes Infrarot), wo die Extinktionskoeffizienten oberhalb von 17 km im neuen Datensatz in den meisten Gebieten um einen Faktor 100–700 höher liegen. In der vulkanisch beeinflussten Atmosphäre sind die Unterschiede dagegen relativ klein und liegen im allgemeinen unterhalb von 30 %.

Wie später festgestellt wurde, wurde in Modellversion A06 für die Single-Scattering-Albedo des Nahen-Infrarot-Bands fälschlicherweise immer der Wert 1 angenommen, wodurch Sonnenstrahlung gestreut, aber durch die Aerosole nicht absorbiert wird. Nachberechnungen ergaben Single-Scattering-Albedo-Werte von ca. 0.995 für das Nahe-Infrarot-Band. Die Auswirkungen des Fehlers sind vermutlich relativ klein, da die untere Stratosphäre vor allem durch Absorption langwelliger Erdstrahlung erwärmt wird (siehe z. B. Robock (2000)).

5.5.2 Effekte der Modifikationen

Die modifizierten Extinktionskoeffizienten haben einen signifikanten Einfluss auf die Modelltemperatur in der unteren und mittleren Stratosphäre, während die modifizierten Aerosol-Oberflächendichten über die heterogene Chemie die modellierten Verteilungen von NO_x , ClO_x , HO_x und Ozon beeinflussen.

5.5.2.1 Temperatur

Abbildung 5.29 zeigt die zonal und klimatologisch gemittelten Temperaturdifferenzen zwischen Modellsimulation A06 und A05 für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre (links) und unter vulkanischen Bedingungen (rechts). In beiden Fällen sind die Temperaturen in der unteren und mittleren Stratosphäre in A05 um 0.3–1.5 K höher, wobei das Temperatursignal auf etwa 20 hPa am grössten ist. Unter vulkanischen Bedingungen sind die Temperaturunterschiede zwischen den beiden Modellversionen etwas grösser, insbesondere in der unteren Stratosphäre und in den hohen Breiten.

Die höheren Temperaturen in Modellversion A06 sind primär auf die viel tieferen Extinktionskoeffizienten im Spektralband LW1 (H_2O -Rotations-Vibrationsbänder; $0\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ und $1450\text{--}1880\text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen. Weil der Spektralbereich von LW1 für die Abstrahlung bei Temperaturen der unteren und mittleren Stratosphäre eine relativ grosse Rolle spielt – ein Schwarzkörper strahlt bei 220 K rund 20% seiner Energie in diesem Spektrum ab – führen die bis zu 500 mal geringeren Extinktionskoeffizienten zu einer beträchtlichen Reduktion der durch die stratosphärischen Aerosole abgestrahlten Energie. In den Spektralbereichen, in denen die Atmosphäre weitgehend transparent ist und die Absorption langwelliger Erdoberflächenstrahlung durch die Aerosole zu einer Erwärmung der Stratosphäre führt, sind zwar die Extinktionskoeffizienten für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre ebenfalls reduziert. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen für die Extinktionskoeffizienten der Bänder LW3 (atmosphärisches Fenster; $800\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ und $1110\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) und LW5 ($25\text{ }\mu\text{m}$ -“Fenster“-Region; $350\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) um mehr als eine Grössenordnung kleiner als für LW1. Der Nettoeffekt von reduzierter Absorption von Erdoberflächenstrahlung und reduzierter Abstrahlung durch die stratosphärischen Aerosole ist daher eine Temperaturzunahme.

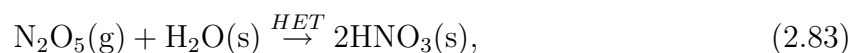
Nach den Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Modellversion A06 und A05 auf 50 hPa über den Tropen und mittleren Breiten rund 1 K und ist auch in der in Abbildung 4.44 gezeigten Zeitreihe der 50 hPa -Temperatur klar ersichtlich. Allerdings wird nun in Modellversion A06 der durch Mt. Pinatubo hervorgerufene Temperaturanstieg deutlich überschätzt und beträgt über den Tropen und Subtropen mit rund 4.5 K mehr als doppelt so viel wie in den Beobachtungen. Gegenüber A05 ist dies eine klare Verschlechterung. Der Grund für den zu starken vulkanischen Temperatureffekt in A06 liegt wahrscheinlich darin, dass eine Log-Normalverteilung die Grössenverteilung der Aerosole unter vulkanischen Bedingungen nicht gut wiedergibt.

Wie aus Abbildung 5.29 ersichtlich ist, sind die Temperaturen im Bereich der tropischen Tropopause in Modellversion A06 für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre um $0.5\text{--}0.7\text{ K}$ tiefer als in A05. Der Grund dafür ist unklar. Möglicherweise spielt eine Rolle, dass in Modellversion A05 die Routine zur Bestimmung der Tropopausenhöhe noch nicht implementiert ist und so auch in der Schicht zwischen 15 km und der tropischen Tropopause (ca. 16 km) stratosphärische Aerosole eingelesen werden. Dies könnte eine leichte Erwärmung der obersten tropischen Troposphäre zur Folge haben.

5.5.2.2 NO_x , ClO_x und HO_x

Die in Abbildung 5.26 gezeigten Differenzen in den Aerosol-Oberflächendichten zwischen den beiden Modellversionen spiegeln sich in den entsprechenden Differenzen der stratosphärischen NO_x -, ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse wieder, welche in Abbildungen 5.30a–c für September dargestellt sind: In Gebieten mit höheren (tieferen) Oberflächendichten sind die NO_x -Mischungsverhältnisse generell reduziert (erhöht), die ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse dagegen generell erhöht (reduziert).

Grund dafür ist die auf stratosphärischen Aerosolen sehr effizient ablaufende heterogene N_2O_5 -Hydrolyse



welche NO_x in das relativ stabile Reservoirgas HNO_3 überführt und bei höheren (tieferen) Oberflächendichten entsprechend schneller (langsamer) abläuft (vgl. Gleichung (2.86)). Die tieferen (höheren) NO_x -Mischungsverhältnisse führen zu einer reduzierten (erhöhten)

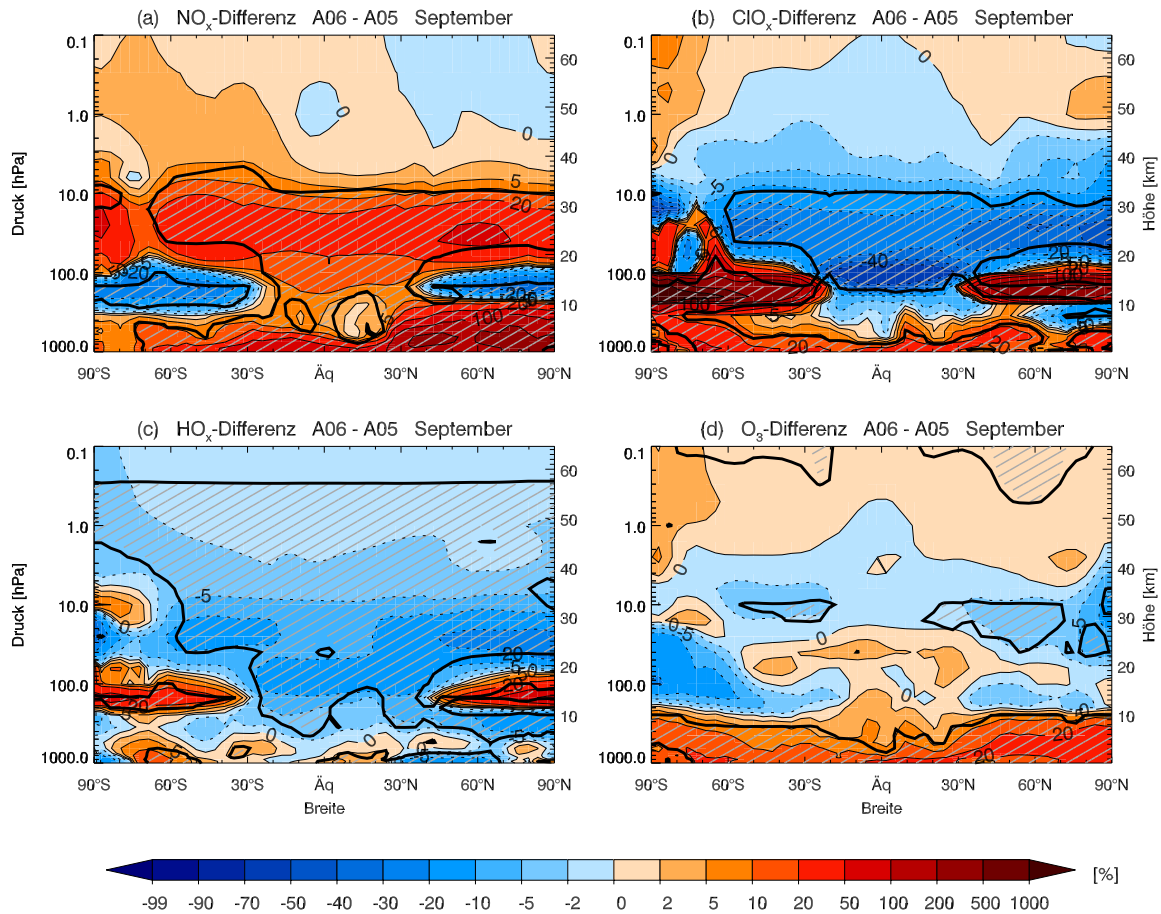
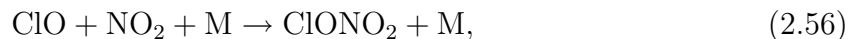


Abbildung 5.30: Zonal gemittelte Differenz A06 - A05 für NO_x , ClO_x , HO_x und Ozon in % im September gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. (a): NO_x , (b): ClO_x , (c): HO_x , (d): Ozon.

Deaktivierung von ClO_x und HO_x über die Reaktionen



Die in Abbildungen 5.30a–c dargestellten relativen Differenzen der NO_x -, ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse sind zwischen 11 und 15 km am grössten, da dort in Modellversion A05 aufgrund der höher gewählten Untergrenze der stratosphärischen Aerosolschicht keine heterogenen Reaktionen ablaufen. Die absoluten Differenzen sind zwischen 25 und 30 km maximal (nicht gezeigt).

Im Vergleich zu den HALOE-Beobachtungen wird der Bias im stratosphärischen $\text{NO} + \text{NO}_2$ (Abbildungen 4.27 und 4.28) in Modellversion A06 leicht reduziert, die simulierten NO_x -Mischungsverhältnisse in der mittleren Stratosphäre sind aber im Vergleich mit HALOE weiterhin zu tief.

Abbildung 5.30a zeigt für troposphärisches NO_x in A06 signifikant höhere Werte als in A05, was allerdings auf einen Fehler im Modellcode von A06 zurückzuführen ist. Aufgrund dieses Fehlers werden für A06 um einen Faktor 5.9 zu hohe NO_2 -Bodenemissionen eingelesen, wodurch die NO_x -Mischungsverhältnisse in der unteren Troposphäre rund 2–3 mal zu hoch sind. Der Fehler ist in den Modellversionen A06–A08 vorhanden.

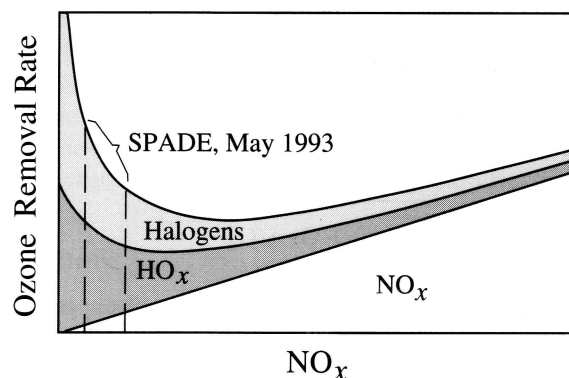


Abbildung 5.31: Qualitatives Verhalten der Ozonabbaurate in der unteren Stratosphäre in Abhängigkeit der NO_x -Konzentrationen (Wennberg et al., 1994). Die Beiträge der einzelnen Prozesse addieren sich zur in der obersten Kurve dargestellten Gesamtabbaurate. SPADE steht für *Stratospheric Photochemistry, Aerosols and Dynamics Expedition*. Aus Seinfeld and Pandis (1998).

5.5.2.3 Ozon

Erhöhte Aerosol-Oberflächendichten führen via N_2O_5 -Hydrolyse zu einer Abnahme der NO_x - und einer Zunahme der ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse. Damit verbunden ist eine Erhöhung des katalytischen Ozonabbaus durch die ClO_x - und HO_x -Zyklen, aber auch eine Verlangsamung der Ozonzerstörung durch den NO_x -Zyklus. Ob dadurch netto mehr oder weniger Ozon abgebaut wird, hängt von der Bedeutung der NO_x -, ClO_x - und HO_x -Zyklen in der jeweiligen Atmosphärenschicht ab. Ist die Summe der Ozonabbauraten durch die HO_x - und ClO_x -Zyklen grösser (kleiner) als die Ozonabbaurate durch den NO_x -Zyklus, bewirkt eine Zunahme der Oberflächendichten gesamthaft eine Zunahme (Abnahme) des Ozonabbaus.

Abbildung 5.31 zeigt schematisch den aus den NO_x -, ClO_x - und HO_x -Zyklen resultierenden Ozonabbau sowie die Beiträge dieser Zyklen in Abhängigkeit der NO_x -Mischungsverhältnisse. Bei tiefen NO_x -Mischungsverhältnissen dominieren die ClO_x - und HO_x -Zyklen über den NO_x -Zyklus, und eine Abnahme von NO_x – beispielsweise durch die verstärkt ablaufende N_2O_5 -Hydrolyse – führt zu einer *Zunahme* des totalen Ozonabbaus (da dann NO_2 fehlt, um ClO_x und HO_x in die Reservoirgase ClONO_2 und HNO_3 überzuführen). Ist dagegen viel NO_x vorhanden und dominiert der NO_x -Zyklus über die ClO_x - und HO_x -Zyklen, geht eine Reduktion der NO_x -Mischungsverhältnisse mit einer *Abnahme* des totalen Ozonabbaus einher.

Wie aus Abbildungen 4.36 und 4.38 in Abschnitt 4.2.7 entnommen werden kann, ist der Beitrag des NO_x -Zyklus zur Ozonzerstörung über den Tropen auf einer Höhe von ca. 22 km und über den mittleren Breiten auf ca. 25 km ungefähr gleich gross wie die Beiträge der HO_x - und ClO_x -Zyklen. Oberhalb dieser Höhe dominiert der NO_x -Zyklus, unterhalb davon die HO_x - und ClO_x -Zyklen. Im Polarwirbel liegt diese Grenze wegen der Chloraktivierung durch die PSCs bedeutend höher (auf etwa 30 km).

Wie in Abbildung 5.30d gezeigt, sind die Ozonmischungsverhältnisse in Modellversion A06 über den Tropen und mittleren Breiten oberhalb von 22–25 km aufgrund der kleineren Oberflächendichten leicht tiefer als in A05 – übereinstimmend mit der Theorie. Die relativen und absoluten Mischungsverhältnis-Differenzen sind auf ca. 10 hPa maximal, wo auch die Unterschiede in den Oberflächendichten am grössten sind (Abbildung 5.26). Zwischen ca. 18 und 22 km, wo die Oberflächendichten in A06 ebenfalls kleiner sind, aber die

HO_x - und ClO_x -Zyklen dominieren, sind die Ozonmischungsverhältnisse über den Tropen und mittleren Breiten leicht erhöht. Unterhalb von ca. 17 km führen die höheren Oberflächendichten zu einer Zunahme der Ozonzerstörung in den mittleren und hohen Breiten und daher zu einer Abnahme der Ozonmischungsverhältnisse. Dabei sind die Differenzen mit 10–15 % in den hohen Breiten der Winterhemisphäre am grössten, da dort die heterogenen Prozesse aufgrund der tiefen Temperaturen besonders schnell ablaufen. Im Gegensatz zur Ozonabnahme auf 10 hPa sind die Differenzen in der unteren Stratosphäre nicht statistisch signifikant.

Die Ozondifferenzen zwischen Modellversion A06 und A05 sind unter vulkanischen Bedingungen ähnlich wie in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre, ausser in der untersten Stratosphäre der Winterhemisphäre, wo die Differenzen mit 15–30 % unter vulkanischen Bedingungen etwas grösser sind.

Im Gesamt Ozon ist über den mittleren und hohen Breiten in A06 im Vergleich zu A05 eine leichte Abnahme sichtbar (Abbildungen 4.43 und 5.1), die Differenzen sind mit 0–4 % jedoch klein. Die vulkanbedingte Ozonzerstörung nach den Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo ist in den mittleren Breiten in A06 etwas ausgeprägter als in A05 (Abbildung 4.43). Im Vergleich zur Temperatur, wo die Verwendung der neu berechneten Extinktionskoeffizienten zu einem viel stärkeren vulkanbedingten Temperatursignal führt (Abbildung 4.44), sind die Unterschiede im vulkanischen Ozonsignal jedoch gering.

5.6 SAGE-Datensatz für stratosphärische Aerosole (A07)

In Modellversion A07 wird die sogenannte “gap-filled”-Version des Datensatzes des **S**tratospheric **A**erosol and **G**as **E**xperiment (SAGE) (*Thomason and Peter, 2006*) verwendet, um in SOCOL Oberflächendichten und Extinktionskoeffizienten stratosphärischer Aerosole vorzuschreiben. SAGE weist eine 5–10 mal höhere vertikale Auflösung auf als der bisher verwendete GISS-Datensatz und reicht hinunter bis unterhalb der Tropopause (GISS nur bis 15 km). Allerdings kann der SAGE-Datensatz nicht direkt in SOCOL verwendet werden, da auch die “gap-filled”-Version Lücken aufweist.

Die Extinktionskoeffizienten der modellspezifischen Spektralbänder werden wie in Modellversion A06 mithilfe der Mie-Theorie aus den Oberflächendichten und effektiven Aerosolradien berechnet. Im Gegensatz zu GISS sind im SAGE-Datensatz Oberflächendichten gegeben, d. h. die Umrechnung der Oberflächendichten aus den Extinktionen bei 550 nm über Gleichung (5.9) ist hier nicht nötig.

Im folgenden Abschnitt wird die “gap-filled”-Version des SAGE-Datensatzes beschrieben, die von Larry Thomason von der NASA zur Verfügung gestellt wurde. Abschnitt 5.6.2 beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Aufbereitung dieser Daten, um sie als Randbedingungsfelder für SOCOL verwenden zu können.

5.6.1 “gap-filled”-Version des SAGE-Datensatzes

Der SAGE-Datensatz der NASA ist eine Messreihe mit Satellitenbeobachtungen von stratosphärischen Aerosol-Extinktionen von 1979 bis zur Gegenwart. SAGE umfasst Daten der folgenden Messinstrumente: SAM II (Okt. 1978–Dez. 1993), SAGE I (Feb. 1979–Nov. 1981), SAGE II (Okt. 1984–Gegenwart) und SAGE III (Dez. 2001–Gegenwart). Während SAGE I und SAGE II Daten für den gesamten Breitenbereich zwischen 80°S–80°N

enthalten, deckt SAM II nur die hohen Breiten (64°S – 83°S und 64°N – 83°N) ab. Alle Daten sind zonal gemittelt und haben eine Breitenauflösung von 5 Grad.

Die Extinktions-Messungen des SAGE-Datensatzes basieren auf der sogenannten Okkultations-Technik. Das auf dem Satellit stationierte Instrument misst unmittelbar vor (nach) Sonnenuntergängen (Sonnenaufgängen) die Solarstrahlung. Zu diesem Zeitpunkt durchquert die Sonnenstrahlung auf dem Weg zum Satelliten die Erdatmosphäre und wird dabei durch Luftmoleküle, Aerosole, Ozon, Wasserdampf, troposphärische Wolken sowie PSCs absorbiert und gestreut. Durch die Messung der abgeschwächten Sonnenstrahlung lässt sich ein Höhenprofil von Extinktionskoeffizienten stratosphärischer Aerosole bestimmen. Die Extinktionen werden für verschiedene Wellenlängen gemessen (bei SAM II nur für 1000 nm). Wird ein Messwert als Wolke identifiziert, wird der entsprechende Wert durch einen Leerwert ersetzt.

Neben den Extinktionskoeffizienten enthält der SAGE-Datensatz auch Schätzungen der Oberflächendichte und des effektiven Aerosolradius (definiert als dreifaches Verhältnis von Volumendichte zu Oberflächendichte). Diese Größen werden durch eine empirische Formel aus den Extinktionen bei 1020 nm und 525 nm abgeleitet (*Thomason and Peter, 2006*).

Der SAGE-Datensatz enthält Daten für den gesamten Höhenbereich zwischen 0.5 und 40 km. Die vertikale Auflösung beträgt 0.5 km für SAGE II und 1 km für SAGE I und SAM II. Wegen der Extinktion durch Wolken reichen die Messungen meist nur bis in die obere oder mittlere Troposphäre, was allerdings für die Verwendung als Randbedingung von SOCOL keine Einschränkung bedeutet, da die Daten nur oberhalb der Tropopause verwendet werden.

Nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo war die Extinktion durch die erhöhte Aerosolmenge so stark, dass die SAGE II-Messungen in den Tropen und mittleren Breiten während einer gewisse Zeit nur bis ca. 27 km hinunter reichten. Für diese Datenlücken werden in der “gap-filled”-Version bodengestützte Lidar-Messungen verwendet.

In der Periode zwischen SAGE I und SAGE II (Dezember 1981–September 1984) existieren überhaupt keine satellitengestützte Beobachtungen für die Tropen und die mittleren Breiten. In dieser Periode, in die der Ausbruch des El Chichón fällt, müssen wiederum bodengestützte Lidar-Messungen verwendet werden. Daneben werden in den hohen und mittleren Breiten SAM II-Messungen und in den Tropen Flugzeugbeobachtungen miteinbezogen (*Thomason and Peter, 2006*).

Die oben beschriebene “gap-filled”-Version stellt einen fast lückenfreien Datensatz von Oktober 1978 bis zur Gegenwart dar. Abbildung 5.32 zeigt SAGE-Oberflächendichten auf einer Höhe von 20 km als Funktion der Breite und Zeit. Neben El Chichón und Mt. Pinatubo ist auch die Eruption des Nevado del Ruiz (5°N , 75°W) von November 1985 deutlich erkennbar. Im GISS-Datensatz (Abbildung 4.3, Abschnitt 4.1.5) ist das entsprechende Signal viel stärker geglättet.

Der SAGE-Datensatz enthält keine Messungen für Dezember 1981 und praktisch keine Messungen zwischen Juli und Dezember 2000. Letzteres ist auf einen technischen Defekt am Messinstrument von SAGE II zurückzuführen. Für die gesamte Periode besteht eine Datenlücke für die hohen Breiten. Zudem bestehen im Datensatz zahlreiche grössere und kleinere Datenlücken nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo, wie in Abbildung 5.33a am Beispiel von August 1991 gezeigt wird. Unvollständig sind die SAGE-Daten auch oberhalb von rund 25 km, wo die Aerosolkonzentrationen allerdings relativ klein sind. Zudem gibt es in einigen Monaten Breiten, für welche die Daten nicht bis zur Tropopause hinunter reichen.

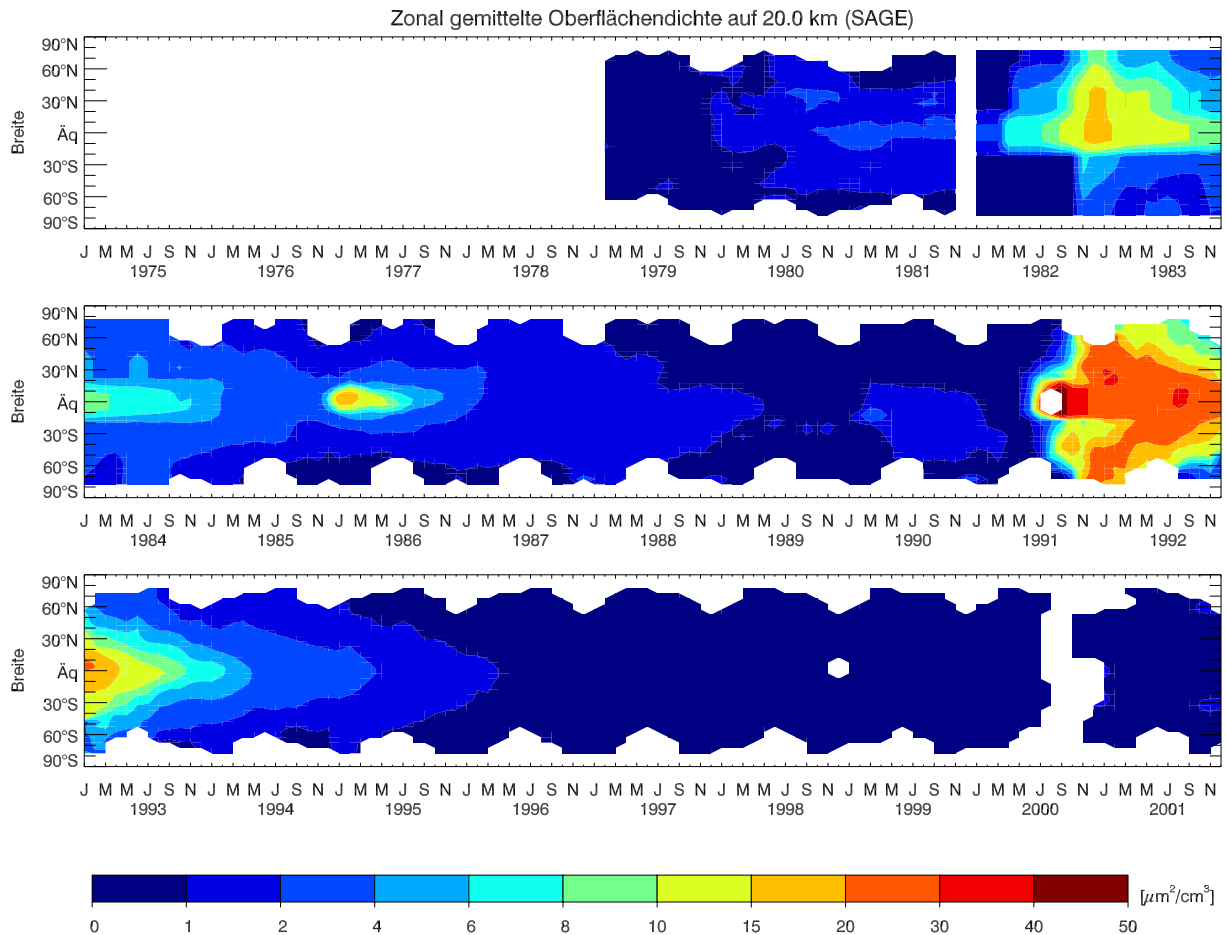


Abbildung 5.32: Oberflächendichten der “gap-filled”-Version des SAGE-Datensatzes auf einer Höhe von 20 km in $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$. Für das Jahr 2000 wurden die Extinktionskoeffizienten von 1999 verwendet. Neben El Chichón und Mt. Pinatubo ist auch die Eruption des Nevado del Ruiz (5°N , 75°W) von November 1985 deutlich erkennbar.

5.6.2 Aufbereitung des SAGE-Datensatzes

Um den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen SAGE-Datensatz als CCM-Randbedingung verwenden zu können, müssen in den Datensätzen der Oberflächendichten und effektiven Radien alle Datenlücken interpoliert bzw. extrapoliert werden. Dabei wird nach folgender Methode vorgegangen:

- (1) **Vertikale Extrapolation am Oberrand:** In der SAGE II-Periode sind die Daten oberhalb von 25 km lückenhaft. Um einen einheitlichen Oberrand zu erhalten, wird eine sogenannte Nulllinie definiert, welche über den Polen auf 35 km festgesetzt ist und bis zum Äquator linear auf 40 km ansteigt. Oberhalb der Nulllinie werden die Oberflächendichten auf null und die effektiven Radien auf den Wert $0.15\ \mu\text{m}$ gesetzt. Zwischen der Nulllinie und dem obersten verfügbaren Messwert wird eine lineare Interpolation angewendet.

Für den Zeitraum zwischen Dezember 1981 und September 1984 (Lücke zwischen SAGE I und SAGE II) reichen die Daten nur bis 30.5 km herab. Oberhalb von 35 km wird in dieser Periode eine Klimatologie der SAGE II-Daten der Jahre 1995–2002 verwendet (siehe (5)). Zwischen 30.5 und 35 km wird linear interpoliert.

Für SAGE I ist am Oberrand keine Extrapolation notwendig.

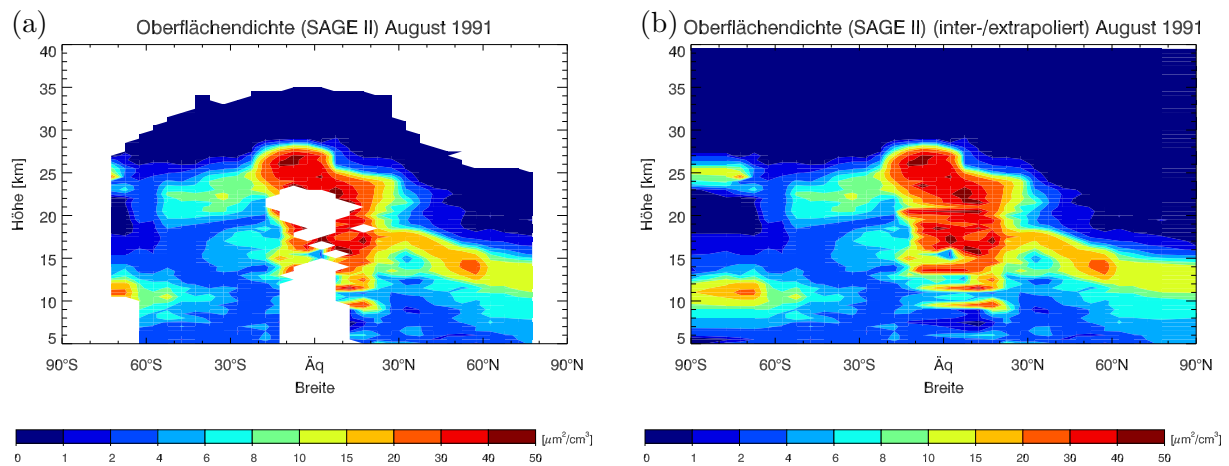


Abbildung 5.33: (a): Zonal gemittelte Oberflächenichten der “gap-filled”-Version des SAGE-Datensatzes für August 1991 in $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$. (b): Wie (a), aber interpoliert und extrapoliert gemäss Methode in Abschnitt 5.6.2.

- (2) **Interpolation innerhalb horizontaler Schichten:** Weist ein Monat auf einer bestimmten horizontalen Schicht Datenlücken auf, für die sowohl nördlich wie südlich davon mindestens ein gültiger Wert existiert, wird eine lineare Interpolation angewendet.
- (3) **Horizontale Extrapolation zu den Polen:** Die latitudinale Abdeckung von SAGE I und SAGE II beträgt minimal 60°S – 60°N und maximal 80°S – 80°N , je nach Monat (Abbildung 5.32). Für die Periode Dezember 1981–September 1984 deckt die “gap-filled”-Version den gesamten Breitenbereich 80°S – 80°N ab. Um die Daten zum Nordpol (Südpol) zu extrapolieren, wird in jeder Höhengschicht jeweils die Steigung der beiden nördlichsten (südlichsten) vorhandenen Werte verwendet. Nehmen dabei die Werte Richtung Pol zu, wird stattdessen eine konstante Extrapolation mit dem nördlichsten (südlichsten) vorhandenen Wert durchgeführt. Die extrapolierten Werte werden anschliessend über die beiden oben und unten angrenzenden Schichten geglättet. Für SAGE I und die Periode Dezember 1981–September 1984, während der die vertikale Auflösung nur 1 km beträgt, wird nur über drei Punkte geglättet.
- (4) **Vertikale Extrapolation am Unterrand:** Einige Monate des SAGE-Datensatzes enthalten in den mittleren und hohen Breiten Lücken unterhalb von ca. 10 km. In solchen Fällen werden für das 5 km-Niveau klimatologische Werte vorgeschrieben und zwischen dem untersten vorhandenen Datenwert und dem 5 km-Niveau eine lineare Interpolation angewendet. Als Klimatologie werden SAGE II-Daten der Jahre 1995–2002 benützt (siehe (5)). In der Periode Dezember 1981–September 1984 werden unterhalb von 6 km klimatologische Werte vorgeschrieben.
- (5) **Klimatologische Mittelwerte für fehlende Monate:** In den SOCOL-Simulationen werden Randbedingungen ab 1975 benötigt, SAGE-Daten sind jedoch erst ab Februar 1979 vorhanden. Um diese Datenlücke zu füllen, wird eine monatsabhängige Klimatologie der SAGE II-Daten der Jahre 1995–2002 verwendet. In der Klimatologie wurden jeweils nur Monate mit einem hohen Anteil gültiger Daten berücksichtigt (Jan.–Jun.: 1996–2002; Jul.: 1996–2001; Aug.: 1995–1999, 2001; Sep.–Nov.: 1995–1999, 2001, 2002; Dez.: 1995–1997, 1999, 2001). Die Klimatologie wird auch für Dezember 1981 sowie für August–Dezember 2002 verwendet.

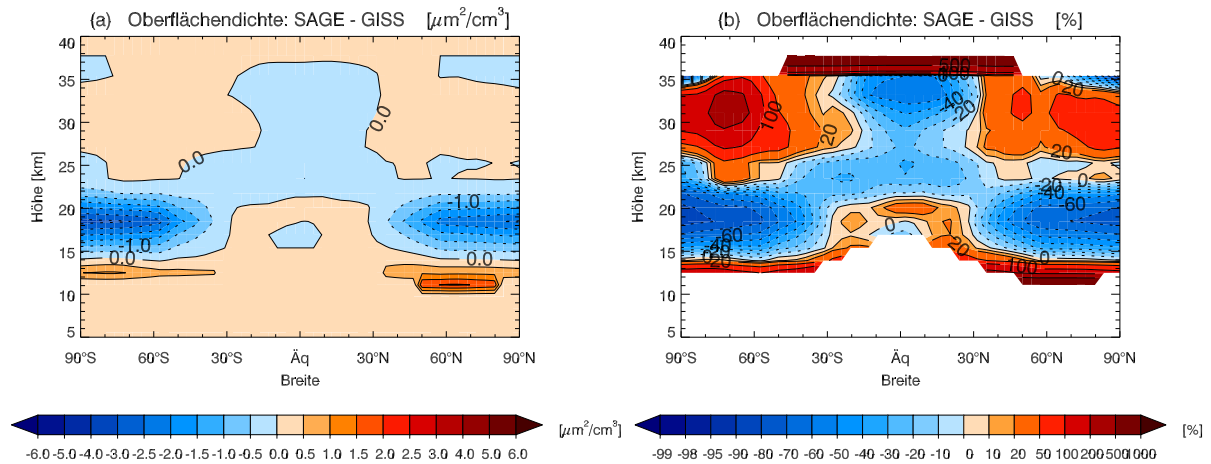


Abbildung 5.34: Differenz $A_{07} - A_{06}$ der stratosphärischen Aerosol-Oberflächendichten für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre. (a): in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, (b): in %. Die in A_{07} verwendeten Daten basieren auf SAGE, diejenigen in A_{06} auf GISS. Jahresmittel über 1986–1990 und 1996–1999.

Ein Beispiel des mit oben beschriebener Methode interpolierten und extrapolierten Datensatzes wird in Abbildung 5.33b gezeigt.

Die inter- und extrapolierten Oberflächendichten werden als Randbedingungsfelder von SOCOL verwendet. Die ebenfalls benötigten Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren werden wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben mit der Mie-Theorie über Gleichung (5.8) berechnet. Im Unterschied zum GISS-Datensatz muss die Oberflächendichte nicht extra berechnet werden. Die Anzahldichte in (5.8) lässt sich leicht aus dem effektiven Radius und der Oberflächendichte ableiten. Im Gegensatz zum GISS-Datensatz sind die effektiven Radien auch von der Höhe abhängig.

Wie in Modellversion A_{06} wurde für die Single-Scattering-Albedo des Nahen-Infrarot-Bands fälschlicherweise immer der Wert 1 angenommen (vgl. Abschnitt 5.5.1).

5.6.3 Vergleich des SAGE- und des GISS-Datensatzes

Abbildung 5.34 zeigt die Differenzen der Oberflächendichten zwischen dem SAGE-Datensatz und den auf GISS basierenden, in Modellversion A_{06} verwendeten Daten für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre. Weil SAGE im Gegensatz zu GISS bis unterhalb der Tropopause reicht, sind die Oberflächendichten im SAGE-Datensatz in den mittleren und hohen Breiten zwischen der Tropopause und 15 km allgemein höher als in den in A_{06} verwendeten Daten, wo die Oberflächendichten unterhalb von 11 km überall null sind. Zwischen 15 und 24 km, wo die stratosphärische Aerosolkonzentrationen maximal sind, sind die Oberflächendichten für SAGE in den mittleren und hohen Breiten beider Hemisphären allgemein tiefer als für GISS. Die grössten Differenzen treten mit 60–80 % in den polaren Breiten in ca. 19 km Höhe auf. In den Tropen und Subtropen sind die Oberflächendichten zwischen der Tropopause und 20 km für SAGE im allgemeinen leicht höher (0–25 %) und zwischen 20 und 25 km rund 20 % tiefer.

Verglichen mit den Differenzen zwischen Modellversion A_{06} und A_{05} (Abbildung 5.26) sind die Oberflächendichten-Unterschiede zwischen Modellversion A_{07} und A_{06} – abgesehen von den mittleren und hohen Breiten zwischen 16 und 22 km – deutlich geringer, insbesondere unterhalb von 17 km und oberhalb von 22 km. Dies zeigt die Wichtigkeit, die Oberflächendichten bei GISS wie in A_{06} über Gleichung (5.9) zu berechnen anstatt die Werte wie in den Modellversionen A_{01} – A_{05} aus einer linearen Regression abzuleiten.

Im Gegensatz zu den vulkanfreien Perioden sind die Unterschiede zwischen dem SAGE-Datensatz und den beiden auf GISS basierenden Datensätzen nach den Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo in der unteren Stratosphäre relativ gross. Abbildung 5.35 zeigt die zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten auf 20 km für die in den verschiedenen SOCOL-Modellversionen verwendeten Datensätze. Die SAGE- und GISS-Daten unterscheiden sich für El Chichón und Mt. Pinatubo sowohl im zeitlichen Verlauf der vulkanischen Aerosolkonzentrationen als auch in den maximal erreichten Oberflächendichtewerten. Dabei sind die Oberflächendichten in SAGE über den Tropen und mittleren Breiten zwischen 17.5 und 27.5 km nach El Chichón allgemein geringer und nach Mt. Pinatubo allgemein höher als in GISS. Gross sind die Differenzen auch unterhalb von 17.5 km, wo die GISS-Daten auf einer Extrapolation beruhen und unterhalb von 11 km überall gleich null sind. Nach dem Ausbruch des El Chichón finden sich im SAGE-Datensatz in den mittleren und hohen Breiten gerade unterhalb von 17 km die höchsten Konzentrationen, und auch nach Mt. Pinatubo treten im SAGE-Datensatz unterhalb von 17 km bedeutende Aerosolkonzentrationen auf (nicht gezeigt). Ein weiterer Unterschied besteht für den Ausbruch des Nevado del Ruiz im November 1985, der für SAGE im Gegensatz zu GISS klar ersichtlich ist.

Einige der Unterschiede zwischen den GISS- und SAGE-Daten unter vulkanischen Bedingungen rühren von der viel größeren vertikalen Auflösung des GISS-Datensatzes her, wodurch bei GISS alle kleinräumigen Strukturen herausgeglättet sind. Der Grossteil der Differenzen zwischen GISS und SAGE lässt sich jedoch weder durch die unterschiedliche vertikale Auflösung noch durch die unterschiedliche vertikale Abdeckung der beiden Datensätze erklären.

In Tabelle 5.1 und 5.2 werden die Oberflächendichten nach El Chichón und Mt. Pinatubo für GISS und SAGE miteinander verglichen. Eine detaillierte Darstellung der in SOCOL verwendeten interpolierten und extrapolierten SAGE- und GISS-Datensätze findet sich im Anhang E, in dem die Oberflächendichten für die Jahre 1982–1984 und 1991–1993 monatsweise abgebildet sind. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass GISS nach El Chichón über den Tropen rund doppelt so hohe Aerosoloberflächendichten aufweist wie SAGE und dass die maximalen Aerosolkonzentrationen in den mittleren und hohen Breiten in SAGE rund 5–10 km tiefer liegen als in GISS. Demgegenüber sind die Oberflächendichten nach Mt. Pinatubo in SAGE über den Tropen rund doppelt so hoch wie in GISS.

Für die Extinktionskoeffizienten der lang- und kurzwelligen Spektralbänder sind die relativen Differenzen zwischen dem in Modellversion A07 und in A06 verwendeten Datensatz praktisch identisch wie bei den Oberflächendichten (Abbildung 5.34b). Dies ist zu erwarten, da die Beziehung zwischen den einzelnen Spektralbändern und den Oberflächendichten in A06 und A07 beide Male über die Mie-Theorie (Gleichung (5.8)) gegeben ist. Dadurch kommt es für die Oberflächendichte und die einzelnen Spektralbänder lediglich durch die in A06 und A07 unterschiedlichen effektiven Aerosolradien zu geringfügig anderen relativen Differenzmustern.

5.6.4 Effekte der Modifikationen

Analog zu den Modellversionen A06 und A05 (Abschnitt 5.5.2) führen die modifizierten Aerosol-Oberflächendichten über die heterogene Chemie zu unterschiedlichen NO_x -, ClO_x -, HO_x - und Ozonverteilungen in den Modellversionen A07 und A06. Ein Einfluss der geänderten Extinktionskoeffizienten auf die Temperatur ist dagegen nur unter vulka-

	GISS	SAGE
Tropen und Subtropen	<p>Lage: Grösste Oberflächendichten über 0–30°N zwischen 15 und 25 km. Kurz nach dem Ausbruch ist Aerosolwolke auf 15–25°N begrenzt.</p> <p>Maximalwerte: Sehr hohe Werte im April und Mai 1982 ($45\text{--}50\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1982: $25\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Juni 1983: $15\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1983: $9\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $3\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Grösste Oberflächendichten über 20°S–20°N zwischen 22 und 27 km.</p> <p>Maximalwerte: Maximalwerte rund 50 % tiefer als bei GISS. Höchste Werte für Juli bis Okt. 1982 ($25\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$). Abnahme der Aerosolkonzentrationen langsamer als bei GISS: Dez. 1982: $22\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Juni 1983: $13\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1983: $9\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $5\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>
Mittlere und hohe Breiten Nordhemisphäre	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 15 und 25 km ab Mai 1982. Werte polwärts zunehmend.</p> <p>Maximalwerte: Aerosolkonzentrationen kontinuierlich zunehmend bis März 1983. Konzentrationen anfangs deutlich tiefer als über den Tropen, ab Januar 1983 immer höher. Höchste Werte von März bis Juli 1983 ($40\text{--}50\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1983: $22\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $9\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 10 und 20 km ab Mai 1982. Ab Feb. 1983 liegen die höchsten Aerosolkonzentrationen zwischen 8 und 15 km. Werte polwärts zunehmend.</p> <p>Maximalwerte: Maximalwerte in der gleichen Größenordnung wie bei GISS, aber höchste Werte treten später auf. Abnahme der Konzentrationen danach deutlich schneller als bei GISS. Werte zunehmend bis Juni 1983. Konzentrationen anfangs deutlich tiefer als über den Tropen, ab Januar 1983 immer höher. Höchste Werte Juli 1983 ($35\text{--}40\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1983: $13\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $5\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>
Mittlere und hohe Breiten Südhemisphäre	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 15 und 25 km ab Juli 1982. Bis Nov. 1982 und von Mai bis Dez. 1983 liegen die Maximalwerte zwischen 30 und 60°S, in der übrigen Zeit südlich von 60°S.</p> <p>Maximalwerte: Werte viel tiefer als in der Nordhemisphäre. Werte kontinuierlich zunehmend bis Jan 1983. Höchste Werte im Jan. und Feb. 1983 ($13\text{--}15\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1983: $7\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $5\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 8 und 13 km von Juli bis Okt. 1982; tritt bei GISS nicht auf. Ab Nov. 1982 liegen die höchsten Konzentrationen zwischen 10 und 15 km. Bis Okt. 1982 Werte polwärts zunehmend, danach äquatorwärts zunehmend.</p> <p>Maximalwerte: Konzentrationen nehmen langsamer zu als bei GISS, Maximum wird erst im Mai 1983 erreicht ($13\text{--}15\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$). Anschliessende Abnahme der Aerosolkonzentrationen ebenfalls langsamer als bei GISS: Dez. 1983: $9\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1984: $6\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$. Bis Feb. 1983 Werte bei GISS höher, nachher umgekehrt. Höchste Werte ($15\text{--}18\ \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$) während Juli bis Okt. 1982 in bei GISS nicht auftretender Schicht.</p>

Tabelle 5.1: Vergleich der Oberflächendichten von GISS und SAGE nach dem Ausbruch des El Chichón. Die Oberflächendichten des GISS-Datensatzes wurden wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben bestimmt.

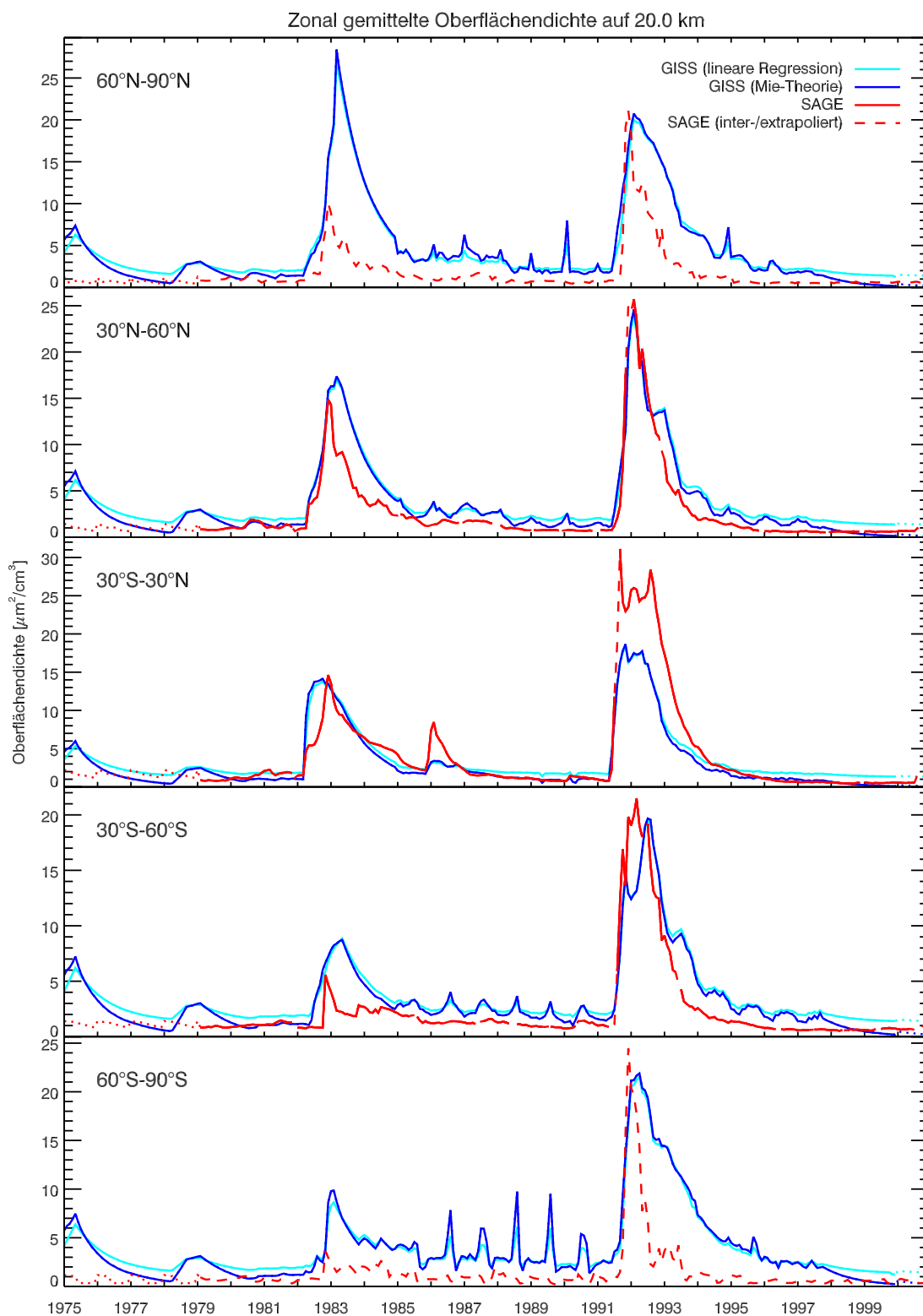


Abbildung 5.35: Zeitliche Entwicklung der Oberflächendichten auf 20 km. Hellblau: in Modellversionen A01–A05 verwendete, auf linearer Regression und dem GISS-Datensatz beruhende Daten. Dunkelblau: in A06 verwendete, auf Mie-Theorie und GISS beruhende Daten. Rot: in A07–A20 verwendete, auf Mie-Theorie und dem SAGE-Datensatz beruhende Daten.

	GISS	SAGE
Tropen und Subtropen	<p>Lage: Grösste Oberflächendichten über 15°S–20°N zwischen 20 und 25 km.</p> <p>Maximalwerte: Höchste Werte Sep.–Nov. 1991 ($25 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Juni 1992: $20 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1992: $9 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1993: $3 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Grösste Oberflächendichten über 15°S–20°N zwischen 20 und 25 km.</p> <p>Maximalwerte: Werte rund doppelt so hoch wie bei GISS. Höchste Werte Aug. 1991–Feb. 1992 ($40\text{--}45 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$). Abnahme später (ab März 1992) und langsamer als bei GISS: Juni 1992: $40 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1992: $25 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1993: $8 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>
Mittlere und hohe Breiten Nordhemisphäre	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 15 und 20 km.</p> <p>Maximalwerte: Werte kontinuierlich zunehmend bis Feb. 1992. Konzentrationen anfangs deutlich tiefer als über den Tropen, ab Dez. 1991 immer höher. Höchste Werte von Jan. bis Apr. 1992 ($30 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1992: $24 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1993: $10 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Vulkanische Aerosole bilden weniger ausgeprägte Schichten als bei GISS. Meistens Oberflächendichten im ganzen Höhenbereich zwischen 10 und 20 km erhöht.</p> <p>Maximalwerte: Maximalwerte etwa in der gleichen Grössenordnung wie bei GISS, aber hohe Werte über einen grösseren vertikalen Bereich. Konzentrationen bis Jan. 1993 tiefer als über den Tropen, danach konstant höher. Werte zunehmend bis Juni 1992. Höchste Werte von Feb. bis Juli 1992 ($30\text{--}40 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach Abnahme: Dez. 1992: $18 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Nov. 1993: $9 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>
Mittlere und hohe Breiten Südhemisphäre	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration zwischen 15 und 20 km.</p> <p>Maximalwerte: Werte bis März 1992 leicht tiefer als in der Nordhemisphäre, ab April 1993 höher. Werte kontinuierlich zunehmend bis April 1992. Höchste Werte von Jan. bis Sep. 1992 ($25\text{--}30 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$), danach kontinuierliche Abnahme: Dez. 1992: $23 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1993: $13 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>	<p>Lage: Horizontale Schicht mit erhöhter Aerosolkonzentration anfangs zwischen 20 und 25 km, bis Sep. 1992 kontinuierlich absinkend auf 10 bis 15 km. Zusätzliche dünne Schicht mit hohen Oberflächendichten in den hohen Breiten auf 9–11 km für Aug.–Dez. 1991 und April–Mai 1992.</p> <p>Maximalwerte: Maximalwerte etwa in der gleichen Grössenordnung wie bei GISS und etwa gleich hoch wie in der Nordhemisphäre. Werte kontinuierlich zunehmend bis April 1992. Höchste Werte Juli–Sep. 1992 ($25\text{--}35 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$). Ab Okt. 1992 Werte abnehmend, von Mai bis Okt. 1993 erneut ansteigend und ab Nov. 1993 wieder abnehmend: Dez. 1992: $22 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, April 1993: $12 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Okt. 1993: $22 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, Dez. 1993: $13 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.</p>

Tabelle 5.2: Wie Tabelle 5.1, aber für Mt. Pinatubo.

nischen Bedingungen erkennbar.

5.6.4.1 Temperatur

Verglichen mit den Differenzen der Extinktionskoeffizienten zwischen A05 und A06 sind die entsprechenden Unterschiede zwischen Modellversion A07 und A06 bedeutend kleiner. Für die Extinktionskoeffizienten des Bands LW1, welche sich für A05 und A06 auf 20 km bis zu einem Faktor 150 und auf 30 km bis zu einem Faktor 500 unterscheiden, beträgt der Unterschied zwischen A07 und A06 höchstens ein Faktor 1.5 (vgl. Abbildung 5.28). Diese um rund zwei Grössenordnungen kleineren Differenzen führen in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre zu keinem erkennbaren Unterschied in den klimatologisch gemittelten Temperaturverteilungen von A06 und A07.

Unter vulkanischen Bedingungen resultiert aus den unterschiedlichen Aerosolkonzentrationen in A06 und A07 ein unterschiedliches vulkanisches Temperatursignal in der unteren Stratosphäre. Wie aus Abbildung 4.44 (Abschnitt 4.2.9) ersichtlich ist, bewirken die höheren Aerosolkonzentrationen in A07 über den Tropen und Subtropen nach Mt. Pinatubo eine Zunahme des 50 hPa-Temperatursignals von rund 1.5 K verglichen mit A06. Für El Chichón führen die reduzierten Aerosolkonzentrationen zu einer Abnahme des Temperatursignals über den mittleren Breiten.

Anders als in der Differenz von A07 mit A06 verursachten die in A06 im Vergleich zu A05 *reduzierten* Extinktionskoeffizienten eine *Zunahme* der Modelltemperatur. Wie in Abschnitt 5.5.2.1 beschrieben, trat dieser Effekt ein, weil die Extinktionskoeffizienten des Bands LW1 zwischen A06 und A05 um mindestens eine Grössenordnung stärker variierten als die Bänder LW3 und LW5. In A06 und A07 sind die relativen Differenzen dagegen für alle Spektralbänder praktisch identisch, so dass eine Erhöhung (Reduktion) der Aerosolkonzentrationen und damit der Extinktion mit einer Zunahme (Abnahme) der Modelltemperatur einhergeht. Die Zunahme (Abnahme) der Temperatur ist dabei primär auf eine verstärkte (reduzierte) langwellige Absorption der langwelligen Erdoberflächenstrahlung durch die Aerosole zurückzuführen (siehe z. B. *Robock* (2000)).

Wie in Modellversion A06 ist auch in A07 der modellierte stratosphärische Temperaturanstieg nach El Chichón und Mt. Pinatubo viel höher als in den Beobachtungen (Abbildung 4.44). Wie in Abschnitt 5.5.2.1 erwähnt, ist diese Differenz wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass eine Log-Normalverteilung die Grössenverteilung der Aerosole unter vulkanischen Bedingungen nicht korrekt wiedergibt.

5.6.4.2 NO_x, ClO_x, HO_x und Ozon

Abbildungen 5.36a–d zeigen die relativen Differenzen für die NO_x-, ClO_x-, HO_x- und Ozonmischungsverhältnisse zwischen A07 und A06 für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre im September. Ähnlich wie in Abbildung 5.30, Abschnitt 5.5.2.2, spiegeln die NO_x-, ClO_x- und HO_x-Differenzen in Abbildung 5.36 die in Abbildung 5.34 dargestellten Differenzen der Oberflächendichten wieder. Bei höheren Oberflächendichten sind die NO_x-Mischungsverhältnisse aufgrund der effizienter ablaufenden N₂O₅-Hydrolyse reduziert und die ClO_x- und HO_x-Mischungsverhältnisse wegen der dadurch langsamer ablaufenden Deaktivierungs-Reaktionen (2.56) und (2.59) erhöht (vgl. Abschnitt 5.5.2.2).

Da die Oberflächendichten-Differenzen zwischen A07 und A06 in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre allgemein geringer sind als zwischen A06 und A05 – insbesondere oberhalb von 25 km – sind die NO_x-, ClO_x- und HO_x-Differenzen zwischen A07 und A06

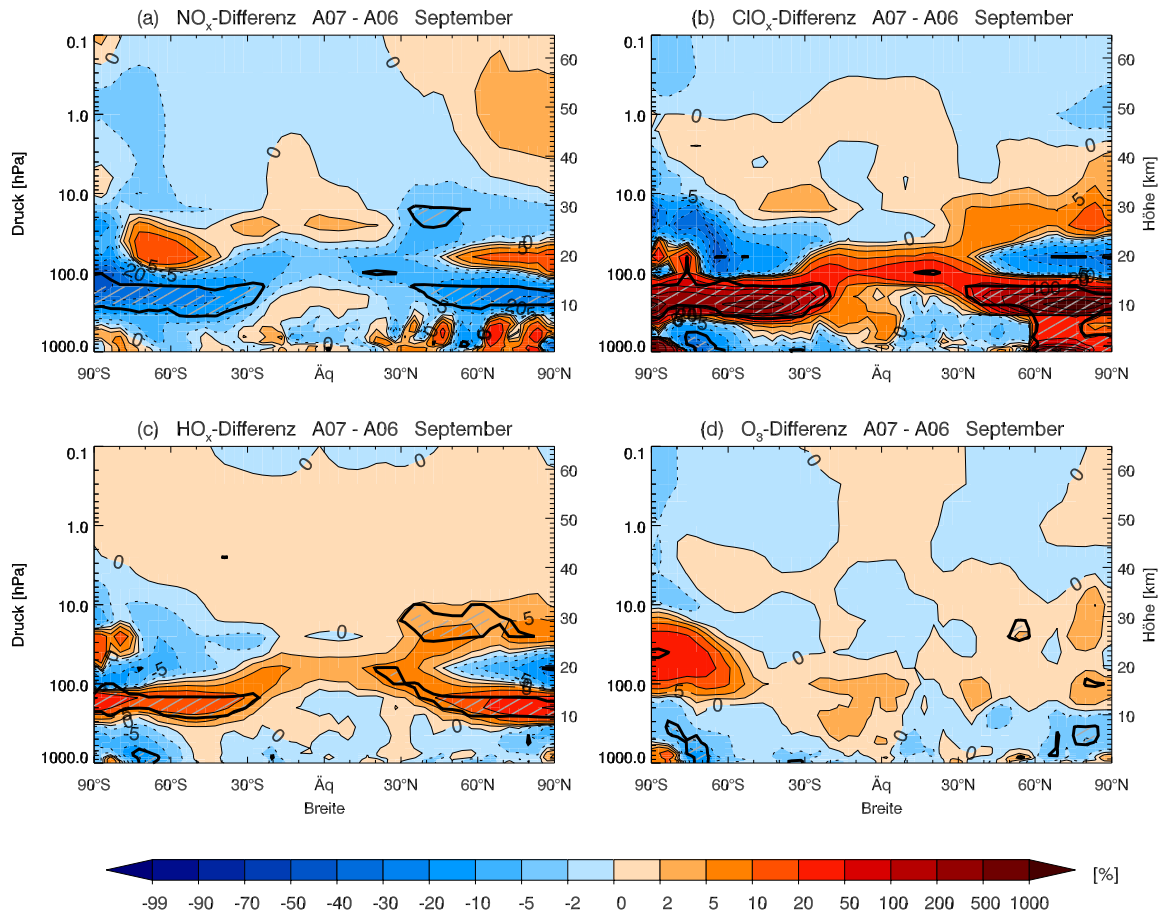


Abbildung 5.36: Zonal gemittelte Differenz A07 - A06 für NO_x , ClO_x , HO_x und Ozon in % im September gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. (a): NO_x , (b): ClO_x , (c): HO_x , (d): Ozon. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

deutlich kleiner als zwischen A06 und A05. Signifikante Differenzen in den NO_x -, ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnissen finden sich nur unterhalb von 15 km, wo die NO_x -, ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse jedoch sehr klein sind, sowie für ClO_x in den mittleren und hohen Breiten auf 20 km und in der Region der tropischen Tropopause. Oberhalb von 25 km sind die Differenzen allgemein kleiner als 5 %.

Auswirkungen der geänderten NO_x -, ClO_x - und HO_x -Mischungsverhältnisse auf das stratosphärische Ozon über die katalytischen Abbauzyklen sind für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre nur im Gebiet des südlichen Polarwirbels erkennbar. Die bis zu 40 % tieferen ClO_x -Konzentrationen bewirken eine Verlangsamung des Dimerzyklus und damit auf 50 hPa 20–30 % höhere Ozonkonzentrationen. Zwischen der polaren Tropopause und ca. 100 hPa sind die Ozonmischungsverhältnisse aufgrund der höheren Oberflächendichten um 5–10 % reduziert.

Unter Vulkaneinfluss sind die Unterschiede zwischen A07 und A06 grösser, insbesondere in der unteren tropischen Stratosphäre nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo, nach dem die Oberflächendichten bei SAGE deutlich höher als für GISS sind. Abbildung 5.37a zeigt den zeitlichen Verlauf der Oberflächendichten von GISS und SAGE über dem Äquator auf einer Höhe von 20 km für die Periode 1990–1996. Das Maximum in den Oberflächendichten wird für beide Datensätze im September 1991 angenommen, wobei der Maximalwert bei SAGE mit $48 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ rund 2.5 mal höher als bei GISS liegt.

In Abbildungen 5.37b und c ist die entsprechende zeitliche Entwicklung der Chlor-

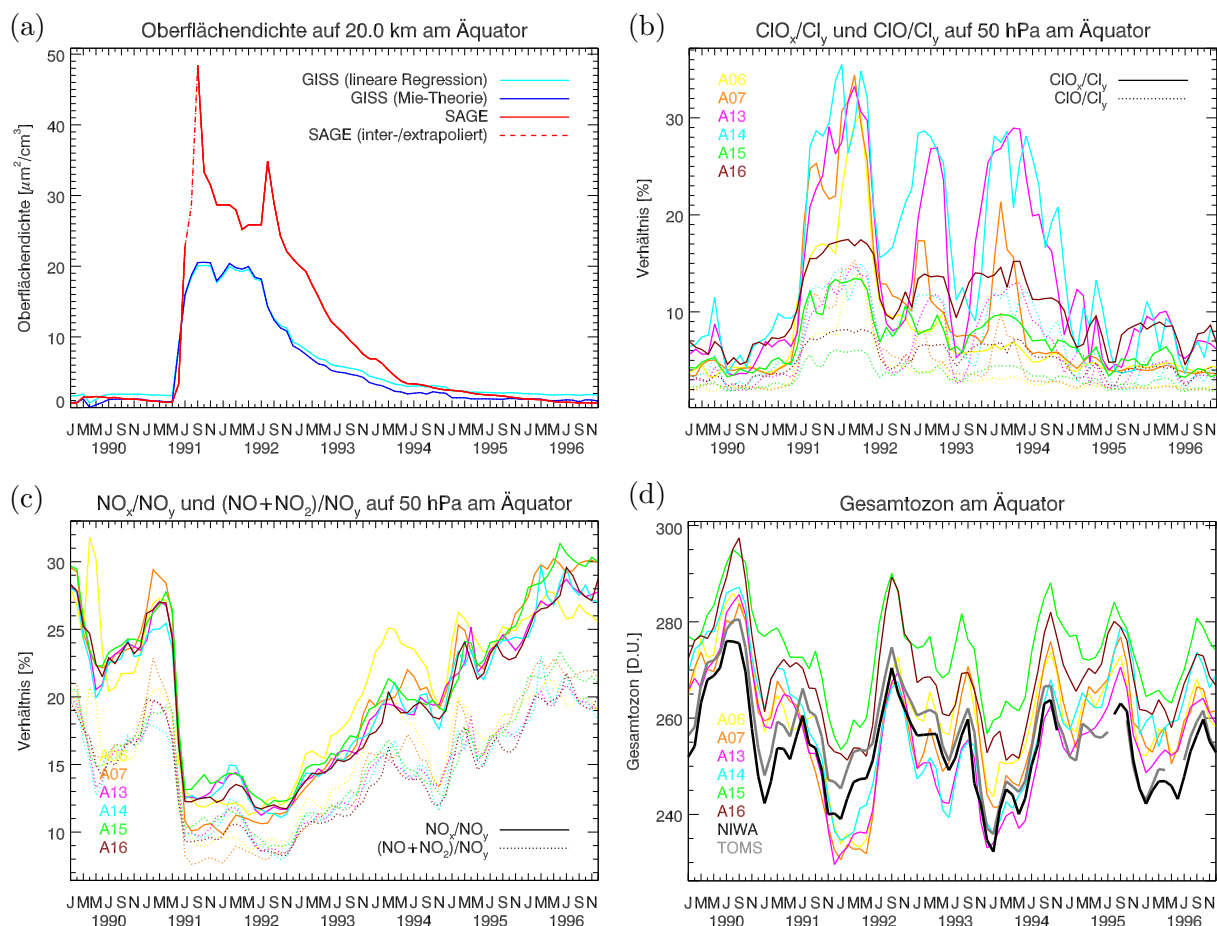


Abbildung 5.37: (a)–(c): Zeitlicher Verlauf der Aerosol-Oberflächendichten, Chlor- und Stickstoffpartitionierung in der unteren tropischen Stratosphäre nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo für verschiedene Modellsimulationen. (d): entsprechende Entwicklung der tropischen Ozonsäule. Für die in den Simulationen A07–A20 verwendeten SAGE-basierten Oberflächendichten ist der Maximalwert mehr als doppelt so hoch wie für die in A01–A06 verwendeten GISS-basierten Daten.

und Stickstoffpartitionierungen für A06, A07 und weitere SOCOL-Simulationen dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die ClO_x/Cl_y - und NO_x/NO_y -, die gepunkteten Linien die ClO/Cl_y - und $(\text{NO}+\text{NO}_2)/\text{NO}_y$ -Verhältnisse dar. Klar erkennbar ist nach dem Vulkanausbruch für alle Simulationen eine markante Zunahme des reaktiven Chlors (ClO_x) und eine gleichzeitige Abnahme des reaktiven Stickstoffs (NO_x). Dieser Effekt ist einerseits auf die verstärkt ablaufende N_2O_5 -Hydrolyse zurückzuführen, andererseits spielen im Modell für die Chloraktivierung in/auf vulkanischen Aerosolen auch die heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) eine wichtige Rolle (siehe Abschnitt 5.12.7).

Ein Vergleich zwischen Simulationen A06 und A07 zeigt, dass der Anteil des reaktiven Chlors im August und September 1991, wenn die Differenzen zwischen SAGE und GISS besonders gross sind, in A07 rund 50 % höher liegt und gleichzeitig der Anteil des reaktiven Stickstoffs gegenüber A06 um 30 % reduziert ist. Diese Resultate zeigen, dass 2.5 mal höhere Oberflächendichten nicht zu entsprechend stärkerer ClO_x -Aktivierung und NO_x -Deaktivierung führen. Der Grund liegt (zumindest teilweise) darin, dass



ab einer gewissen Aerosolmenge die ratenbestimmende Reaktion ist, so dass eine weitere

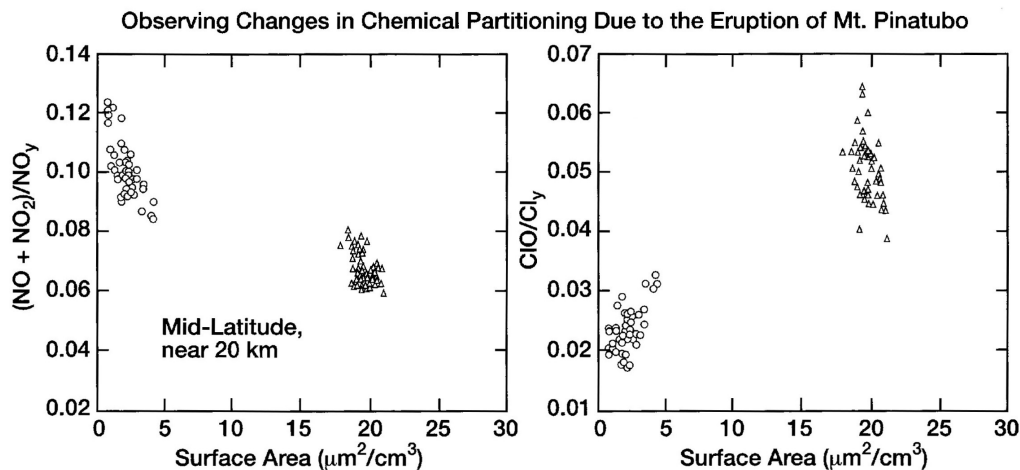


Abbildung 5.38: Beobachtungen der geänderten Chlor- und Stickstoffpartitionierung als Funktion der Oberflächendichte nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo in den mittleren Breiten auf 20 km (Fahey et al., 1993). Die Flugzeugmessungen wurden am 17. September 1991 (Oberflächendichten verglichen mit der Hintergrund-Aerosolkonzentration leicht erhöht) und am 22. März 1992 (vulkanische Bedingungen) durchgeführt. Aus Solomon (1999).

Erhöhung der Oberflächendichten zu keinem weiteren Anstieg der N₂O₅-Hydrolyse führt (Prather, 1992).

Das Maximum in der Chloraktivierung wird für Simulation A06 im April 1992, für A07 im März 1992 erreicht. Einerseits treten diese Maxima überraschenderweise erst deutlich später auf als die jeweiligen Maxima in den Oberflächendichten (September 1991), andererseits zeigt der nachfolgende Vergleich mit Beobachtungen, dass die simulierten Maximalwerte deutlich zu hoch sind. Wie später herausgefunden wurde, sind die hohen ClO_x/Cl_γ-Verhältnisse im März bzw. April 1992 ein Artefakt. Sie werden hauptsächlich durch eine künstliche Akkumulation von ClO, HOCl und Cl₂O₂ verursacht, welche in den bisherigen Modellversionen nicht transportiert werden (Abschnitt 5.15.2). A15 zeigt den entsprechenden Verlauf der Chloraktivierung für eine später durchgeführte Simulation, für welche alle Modellspezies transportiert werden.

Fahey et al. (1993) führten in der unteren Stratosphäre über den mittleren Breiten Messflüge für eine vulkanisch annähernd ungestörte und eine Atmosphäre mit einer hohen vulkanischen Aerosolbelastung durch. Abbildung 5.38 zeigt die beobachteten ClO/Cl_γ- und (NO+NO₂)/NO_y-Verhältnisse über den mittleren nördlichen Breiten auf 20 km als Funktion der Oberflächendichte. Die Oberflächendichten des SAGE-Datensatzes betragen vor dem Ausbruch des Mt. Pinatubo über dem Äquator auf 20 km 0.5–1.5 µm²cm⁻³. Das in A07 simulierte ClO/Cl_γ-Verhältnis (gepunktete Linie in Abbildung 5.37b) liegt für diese Periode bei etwa 0.02, in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Demgegenüber ist im Juli 1991, wenn die Oberflächendichten im SAGE-Datensatz bei 23 µm²cm⁻³ liegen, das in A07 simulierte ClO/Cl_γ-Verhältnis mit 0.09 um 50–100 % höher als in dem aus Beobachtungen abgeleiteten Verhältnis. Diese Abweichung ist wiederum primär auf die im Modell künstliche Akkumulation von ClO, HOCl und Cl₂O₂ zurückzuführen. Am besten ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtungen für Simulationen A16–A20, in denen alle Modellspezies transportiert werden und zusätzlich für Cl_γ, Br_γ und NO_y das Konzept des sogenannten familienbasierten Massenfixierens angewendet wird (Abschnitt 5.16). Die simulierten (NO+NO₂)/NO_y-Werte liegen in A07 vor dem Vulkan bei 0.16–0.22 und im Juli 1991 bei 0.08. In der vulkanisch ungestörten Atmosphäre sind die simulierten Werte deutlich höher als die Beobachtungen, was darauf hinweist, dass

im Modell in der unteren tropischen Stratosphäre zuviel Stickstoff in Form von NO und NO₂ anstatt als HNO₃ vorliegt. Für A16 ist die Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht besser.

Abbildung 5.37d zeigt die entsprechende zeitliche Entwicklung des simulierten und beobachteten Gesamtozons am Äquator. Nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo liegen die Werte des Gesamtozons in A07 aufgrund der höheren stratosphärischen Aerosolkonzentrationen und der höheren ClO_x-Mischungsverhältnisse allgemein etwas tiefer als in A06. Dabei korrelieren die Ozondifferenzen zwischen A07 und A06 stark mit den Differenzen des 50 hPa-ClO_x/Cl_y-Verhältnisses zwischen den beiden Simulationen. In den Perioden Juli–Dezember 1991, Dezember 1992–Mai 1993 und Januar–Juli 1994 sind die Unterschiede zwischen A07 und A06 sowohl im ClO_x/Cl_y-Verhältnis wie im Gesamtozon besonders gross.

Verglichen mit den NIWA- und TOMS-Beobachtungen stellt die Verwendung des SAGE-Datensatzes keine Verbesserung dar. Für Mt. Pinatubo wird die vulkanbedingte Ozonabnahme von Juni–Dezember 1991 über den Tropen in Simulation A07 noch stärker überschätzt als in A06. Für El Chichón ist die Übereinstimmung des Gesamtozons mit den Beobachtungen in A07 aufgrund der tieferen Oberflächendichten etwas besser über den Tropen (Abbildung 4.43). Das wahre Problem für die Überschätzung des vulkanischen Ozonabbaus liegt aber nicht im als Randbedingung verwendeten stratosphärischen Aerosoldatensatz, sondern hauptsächlich bei der künstlichen Akkumulation einzelner im Modell nicht transportierter Chlorspezies (Abschnitt 5.15.2).

5.7 Troposphärische Aerosole (A08)

In Modellversion A08 werden Absorption und Streuung troposphärischer Aerosole mitberücksichtigt. In den bisherigen Modellversionen wurden keine troposphärischen Aerosole vorgeschrieben (Abschnitt 3.1.2). Analog zu den stratosphärischen Aerosolen (Abschnitt 4.1.5) werden für das Strahlungsmodul Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren benötigt. Die indirekten Effekte troposphärischer Aerosole – die Beeinflussung der mikrophysikalischen Eigenschaften von Wolken und die damit verbundene Änderung der Strahlungseigenschaften – werden in A08 weiterhin nicht berücksichtigt.

5.7.1 Modifikationen im Modell

In GCM-Simulationen mit (MA-)ECHAM4 oder ECHAM5 werden üblicherweise die troposphärischen Aerosole verwendet, die von *Tanré et al.* (1984) in den Anfängen der achtziger Jahre zur Benutzung in Klimamodellen entwickelt wurden. Diese Aerosole sind standardmässig in (MA-)ECHAM4 implementiert. Es wird zwischen fünf verschiedenen Aerosoltypen unterschieden: kontinentales Aerosol, maritimes Aerosol, urbanes Aerosol, Wüstenaerosol und troposphärisches Hintergrundaerosol.

Die kontinentalen, maritimen, urbanen und Wüstenaerosole werden durch längen- und breitenabhängige, aber zeitunabhängige Felder vorgeschrieben. Als Vertikalverteilung wird eine exponentielle Abnahme angenommen.

Der Aerosoldatensatz von *Tanré et al.* (1984) weist verschiedene Schwachpunkte auf (*Allner*, 2000). Die Konzentrationen des Wüstenaerosols über Nordafrika sind unrealistisch hoch, andere Wüsten werden nicht berücksichtigt. Weil das Wüstenaerosol do-

minierend ist, ergibt sich in der Verteilung der optischen Dicken der troposphärischen Aerosole ein ausgeprägtes Maximum über der Sahara. Die Werte über Nord- und Südamerika sowie Ostasien sind unrealistisch tief. Das Konzept der exponentiellen Abnahme entspricht nicht der Realität in der planetaren Grenzschicht, wo die Aerosole gut durchmischt sind. Zudem wird der Jahresgang der Aerosole nicht berücksichtigt. Schliesslich wird auch der spektralen Abhängigkeit im kurzwelligen Bereich keine Rechnung getragen: Für beide kurzwelligen Spektralbänder werden identische Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren verwendet. Die kontinentalen, maritimen und urbanen Aerosole werden im Strahlungsmodul zu einem einzigen Aerosoltyp zusammengefasst, für welchen einheitliche optische Parameter benützt werden. Auch wird nicht berücksichtigt, dass hygroskopische Aerosole mit ansteigender Umgebungsfeuchte anwachsen, was eine Änderung der Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren zur Folge hat.

Als Alternative zu den Tanré-Aerosolen bietet sich der Globale Aerosoldatensatz (GADS) von *Köpke et al.* (1997) an. Im Gegensatz zu Tanré unterscheidet GADS zwischen zehn verschiedenen Aerosoltypen, und für die optischen Parameter (Extinktionsquerschnitte, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren) wird neben der spektralen Abhängigkeit zudem zwischen acht verschiedenen Feuchteklassen unterschieden. Der GADS-Datensatz umfasst längen-, breiten- und höhenabhängige klimatologische Anzahldichte-Verteilungen der Aerosole für die Monate Januar und Juli, welche zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten mit dem Extinktionsquerschnitt multipliziert werden.

Um die GADS-Aerosole in SOCOL verwenden zu können, musste MA-ECHAM4 mit einigen neuen Subroutinen ergänzt werden. Die Unterschiede zwischen den GADS- und Tanré-Aerosolen wurden von *Allner* (2000) anhand von GCM-Simulationen mit ECHAM4 untersucht.

Die in Modellversion A08 verwendeten troposphärischen Aerosole unterscheiden sich insofern von GADS, dass die Verteilungen der Aerosol-Anzahldichten auf dem Datensatz von *Lohmann et al.* (1999) basieren. Im Gegensatz zu den Anzahldichten von GADS umfasst dieser Datensatz klimatologische Daten für alle Monate – und nicht nur für Januar und Juli. Die Aerosolverteilungen basieren auf Beobachtungen sowie auf Berechnungen mit einem Aerosolmodell und sind repräsentativ für 1980. Die Aerosoltypen sind weitgehend identisch mit denjenigen von GADS: wasserlösliche und wasserunlösliche organische Verbindungen, wasserlöslicher und wasserunlöslicher elementarer Kohlenstoff, Staub $0-1\ \mu\text{m}$ und $1-2\ \mu\text{m}$, Seesalz $0-1\ \mu\text{m}$ und $1-10\ \mu\text{m}$, Sulfate sowie Methan-Sulfonat (MSA). Im Gegensatz zum GADS-Aerosoldatensatz wird bei *Lohmann et al.* (1999) auch MSA berücksichtigt, und es wird zwischen wasserlöslichem und wasserunlöslichem elementarem Kohlenstoff unterschieden. Dagegen werden keine Staub- und Seesalz-Teilchen im Nukleus-Mode ($< 0.1\ \mu\text{m}$) berücksichtigt. Es werden die entsprechenden optischen Parameter von GADS verwendet, wobei MSA den Sulfat-Aerosolen zugeordnet wird. In den obersten drei Schichten der Troposphäre findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen den troposphärischen und den stratosphärischen Aerosolen statt. Die Tropopausenhöhe wird dabei durch die in Abschnitt 5.5.1 beschriebene Subroutine bestimmt.

5.7.2 Effekte der Modifikationen

Die Berücksichtigung von troposphärischen Aerosolen im Strahlungsmodul beeinflusst primär die simulierte Temperaturverteilung in der Troposphäre. Daneben haben die Aerosole einen geringen Einfluss auf die tropische Tropopausentemperatur und auf die strato-

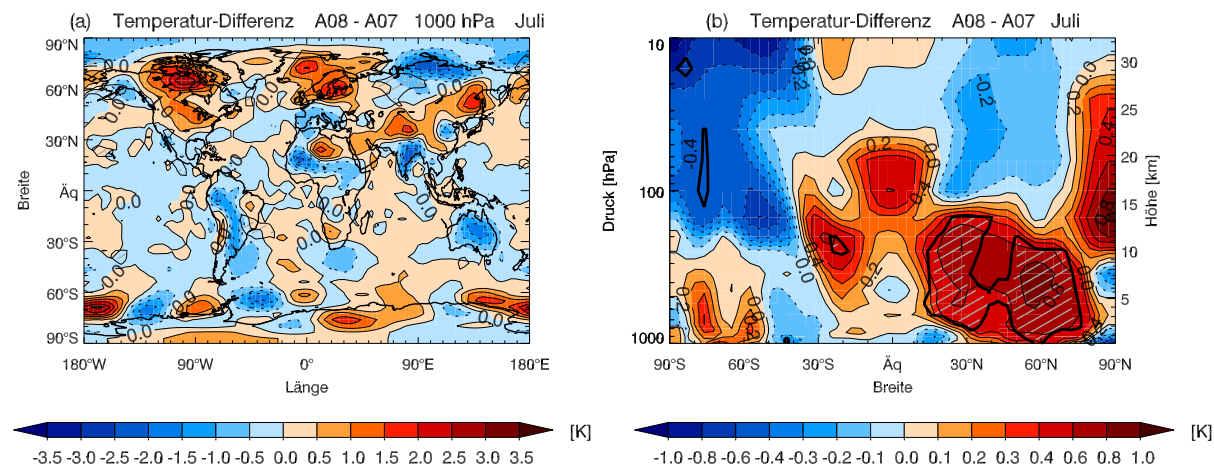


Abbildung 5.39: Temperaturdifferenz A08 – A07 im Juli gemittelt über 1991–2000 (in K). (a): 1000 hPa-Temperatur. (b): Zonal gemittelter Breiten-Höhenschnitt der Troposphäre und der unteren Stratosphäre. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

sphärische Wasserdampf- und HO_x -Verteilung.

Abbildung 5.39a zeigt den Effekt der troposphärischen Aerosole auf die simulierte 1000 hPa-Temperatur im Juli. Die Temperaturänderungen der bodennahen Luftmassen beschränken sich fast ausschliesslich auf die Landoberflächen, weil die Meeresoberflächentemperaturen im Modell als Randbedingung fest vorgeschrieben sind. In der Sommerhemisphäre findet man in den meisten Gebieten – insbesondere in Nordamerika, Mittel- und Nordeuropa – eine Erwärmung von bis zu 2.5 K, während die Temperaturen in der Winterhemisphäre über Südamerika und Australien um bis zu 2 K abnehmen. Eine Abkühlung findet man auch über Nordrussland, Südeuropa und Indien. Im Januar nehmen die Temperaturen der bodennahen Luftschicht in der Nordhemisphäre über Europa und Russland um 1–2.5 K ab, während in der Südhemisphäre grossenteils kein Effekt oder eine schwache Erwärmung eintritt (nicht gezeigt). Die in Abbildung 5.39a gezeigten Temperaturdifferenzen stimmen gut mit den Analysen von *Allner* (2000) überein, welche den Einfluss der troposphärischen GADS-Aerosole anhand von GCM-Simulationen mit ECHAM4 untersuchte.

Abbildung 5.39b zeigt, dass der Einfluss der troposphärischen Aerosole nicht auf die bodennahen Schichten begrenzt ist, sondern im Nordsommer im zonalen Mittel die Temperaturen der gesamten Troposphäre um 0.4–1.0 K erhöht sind (statistisch signifikant). Der Temperatureffekt an der tropische Tropopause beträgt im Juli 0.5 K und im Jahresmittel 0.3 K (statistisch nicht signifikant). In der Stratosphäre sind die Temperaturänderungen in den meisten Gebieten kleiner als ± 0.5 K. Eine Ausnahme bildet dabei der südliche Polarwirbel, wo die Temperaturen in den Monaten August bis Oktober um 1–3 K reduziert sind. Die Temperaturänderungen in der Stratosphäre sind alle nicht statistisch signifikant mit Ausnahme des um 1.5 K kälteren Polarwirbels im August.

Statistisch signifikant ist dagegen eine allgemeine Zunahme des stratosphärischen Wasserdampfs um 3–4 % aufgrund der höheren tropischen Tropopausentemperatur. Als Folge des Wasserdampfanstiegs nehmen die stratosphärischen HO_x -Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre um 2–3 % und in der mittleren und oberen Stratosphäre um 1–2 % zu (statistisch signifikant in der oberen Stratosphäre).

Der Einfluss auf die Stickstoff- und Halogenfamilien sowie auf die Ozonverteilung ist im allgemeinen kleiner als 2–3 % und in keiner Region statistisch signifikant.

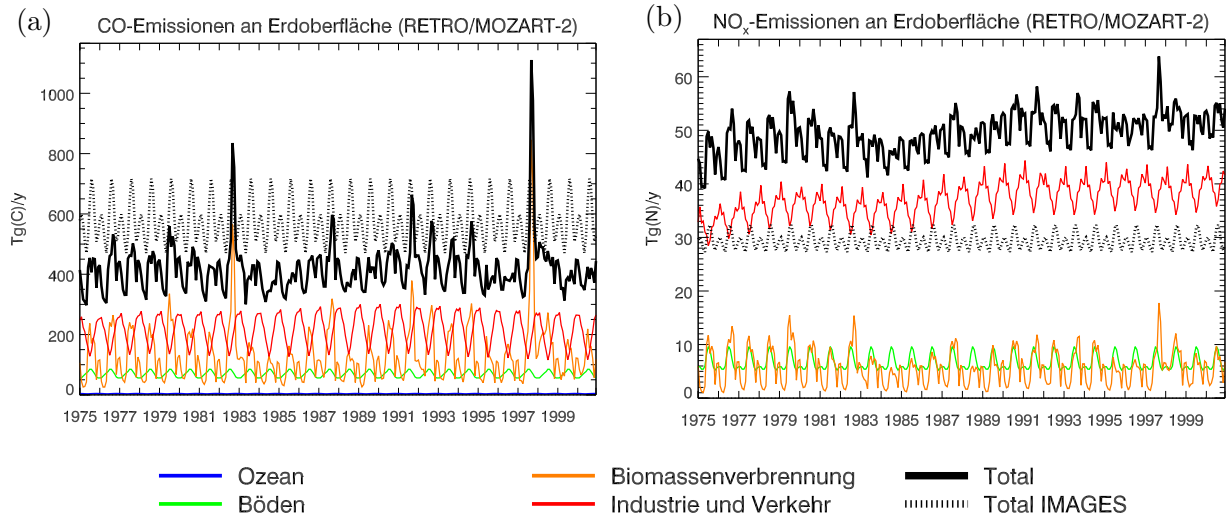


Abbildung 5.40: (a): Global gemittelte CO-Emissionen des RETRO-Datensatzes (Verkehr und Industrie, Biomassenverbrennung) und von MOZART-2 (Ozean, Böden) in Tg(C)/y. Die totalen CO-Emissionen des in den früheren Modellversionen verwendeten IMAGES-Datensatzes sind ebenfalls eingezeichnet. (b): Wie (a), aber für NO_x-Emissionen in Tg(N)/y.

5.8 Zeitabhängige CO- und NO_x-Emissionen (A09)

In Modellversion A09 werden die CO- und NO_x-Emissionen zeitlich variiert. Bisher wurden dafür monatlich variierende Klimatologien verwendet (Abschnitt 4.1.3).

5.8.1 Modifikationen im Modell

Für die CO- und NO_x-Emissionen aus Verkehr und Industrie und aus Biomassenverbrennung wird der hochaufgelöste, monatlich und jährlich variierende RETRO-Datensatz verwendet (Schultz *et al.*, 2005a,b). Der RETRO-Datensatz umfasst Monatswerte der Jahre 1960–2000 mit einer horizontalen Auflösung von 0.5×0.5 Grad. CO- und NO_x-Emissionen aus Böden und CO-Emissionen durch den Ozean werden durch eine monatlich variierende Klimatologie beschrieben, wobei die Randbedingungsfelder des Chemie-Transport-Modells MOZART-2 verwendet werden (Horowitz *et al.*, 2003). Die NO_x-Emissionen aus Böden in MOZART-2 basieren auf dem empirischen Bodenemissions-Modell von Yienger and Levy (1995), die CO-Emissionen aus Böden – wie in der Grundversion von SOCOL – auf Müller (1992). Für die CO-Emissionen durch den Ozean wird in MOZART-2 der mit dem Faktor 0.1 multiplizierte Datensatz von Erickson and Taylor (1992) verwendet, womit den Resultaten einer neueren Schiffs-Messkampagne Rechnung getragen wird (Bates *et al.*, 1995).

Für die NO_x-Emissionen durch Flugzeuge werden die monatlich und jährlich variierenden Randbedingungsfelder des CCMs ECHAM4.L39(DLR)/CHEM (kurz: E39/C) verwendet (Damers *et al.*, 2005). Diese basieren auf einem Datensatz von Schmitt and Brunner (1997), welcher das Jahr 1992 repräsentiert. Die Trends vor 1992 wurden unter Verwendung des IPCC (1999) extrapoliert. Für die Periode 1992 bis 2000 wurde eine exponentielle Zunahme angenommen. Die NO_x-Produktion aufgrund von Blitzen wurde nicht verändert und ist damit weiterhin um einen Faktor 0.5 zu klein (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Abbildung 5.40a zeigt die global gemittelten CO-Emissionen an der Erdoberfläche. Für die in der aktuellen Modellversion verwendeten Datensätze ist die Summe aller CO-

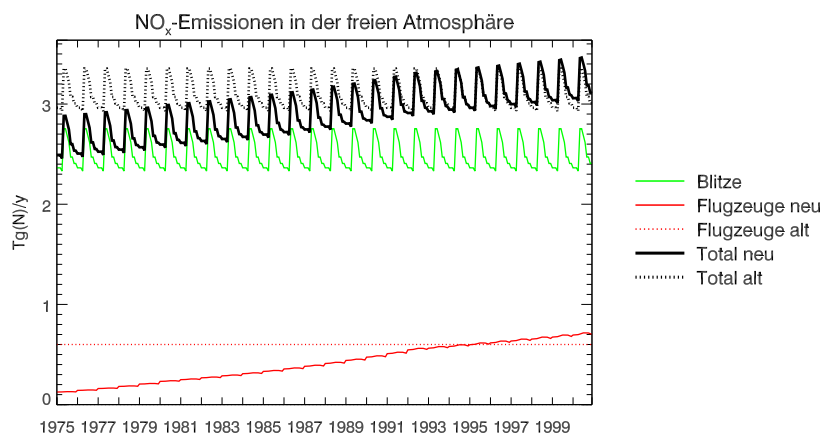


Abbildung 5.41: Global gemittelte NO_x-Emissionen durch Flugzeuge und aufgrund von Blitzen in Tg(N)/y. Im Gegensatz zum früher verwendeten Datensatz der NASA sind die Flugzeugemissionen des DLR-Datensatzes zeitabhängig. Für die NO_x-Produktion aufgrund von Blitzen wird wie bisher der IMAGES-Datensatz verwendet (skaliert mit Faktor 0.5).

Emissionen global rund ein Drittel tiefer als in der Grundversion. Zwar liegen die Emissionen durch Verkehr und Industrie in den RETRO-Daten um ca. 25 % höher als im früher verwendeten Datensatz. Demgegenüber sind die Emissionen durch Biomassenverbrennung in RETRO nur halb so gross (vgl. Tabelle 4.1), und das durch den Ozean produzierte CO beträgt gar nur ein Zehntel der früheren Werte – bedingt durch den in MOZART-2 verwendeten Skalierungsfaktor. Die CO-Emissionen durch Böden sind identisch zu früher. In den global gemittelten Werten ist zwischen 1975 und 2000 kein Trend erkennbar. Auf lokaler Skala hingegen nehmen die anthropogenen CO-Emissionen in Europa, Nordamerika, Russland, Japan und Australien in dieser Periode ab, während die Emissionen in Afrika, in den arabischen Ländern, Indonesien und insbesondere in China und Indien zunehmen. Global gleichen sich diese gegenläufigen Trends ungefähr aus. Die CO-Emissionen aus Biomassenverbrennung zeigen eine sehr hohe Variabilität. Im Sep./Okt. 1982 und Sep./Okt. 1997 führten u. a. extrem hohe Emissionswerte in Indonesien zu einer kurzfristigen Verdoppelung respektive Verdreifachung der totalen globalen CO-Emissionen.

In Abbildung 5.40b sind die global gemittelten NO_x-Emissionen an der Erdoberfläche dargestellt. Für die in der aktuellen Modellversion verwendeten Datensätze ist die Summe aller NO_x-Emissionen global rund 50–70 % höher als in der Grundversion. Dies ist eine Folge der höheren NO_x-Emissionen durch Verkehr und Industrie im RETRO-Datensatz. Die NO_x-Emissionen durch Biomassenverbrennung und Böden sind ungefähr gleich wie im früher verwendeten Datensatz. Die totalen NO_x-Emissionen an der Erdoberfläche nehmen zwischen 1975 und 2000 global zu, was auf eine Zunahme der globalen Emissionen durch Verkehr und Industrie zurückzuführen ist. Auf regionaler Skala nehmen die Emissionen durch Verkehr und Industrie in Mittel- und Nordeuropa, Nordamerika und Russland ab, aber über Südeuropa, Zentral- und Südamerika, Afrika, Indonesien, Japan und insbesondere über Indien und China zu.

Abbildung 5.41 zeigt global gemittelte NO_x-Emissionen durch den Flugverkehr und aufgrund von Blitzen. Die Flugzeugemissionen nehmen zwischen 1975 und 2000 um das Sechsfache zu. Der in der Grundversion verwendete Datensatz der NASA entspricht ungefähr den Bedingungen von 1995. Abbildung 5.42 zeigt für 1995 die zonal gemittelten Flugzeugemissionen des DLR-Datensatzes sowie die Differenz zwischen den DLR- und den NASA-Daten. Im Gegensatz zu NASA sind die Flugzeugemissionen im DLR-Datensatz scharf begrenzt mit einem Oberrand auf 12 km.

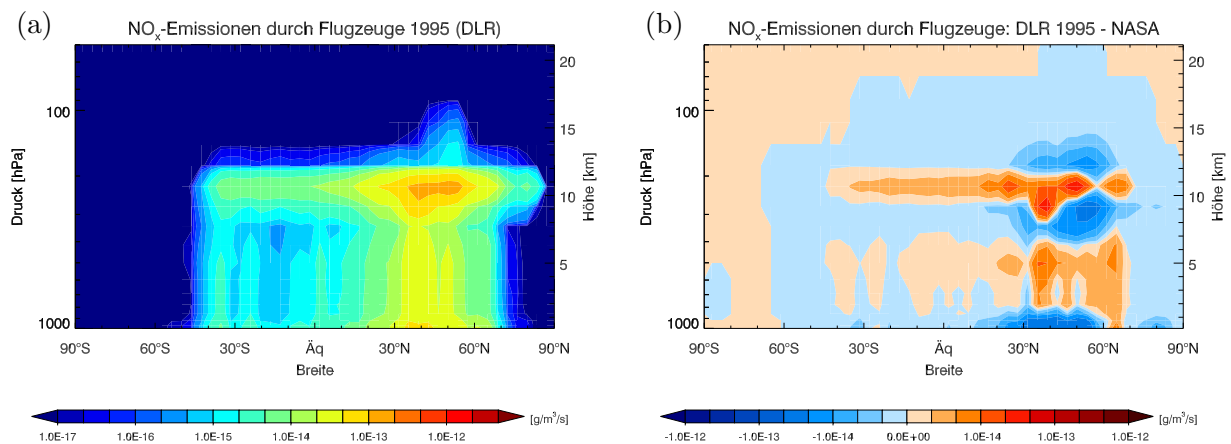


Abbildung 5.42: (a): Zonal gemittelte NO_x -Flugzeugemissionen des DLR-Datensatzes im Jahr 1995. (b): Differenz zwischen des DLR-Datensatzes für 1995 und des in den früheren Modellversionen verwendeten NASA-Datensatzes (Differenz zwischen Abbildungen 5.42a und 4.2a).

5.8.2 Effekte der Modifikationen

Wie in Abschnitt 5.5.2.2 erwähnt, wurden die NO_2 -Bodenemissionen in den Modellversionen A06–A08 aufgrund eines Fehlers falsch umgerechnet und waren generell um einen Faktor 5.9 zu hoch. In Modellversion A09 ist dieser Fehler korrigiert. Dies verunmöglicht allerdings eine korrekte Auswertung der Effekte der in A09 geänderten NO_x - und CO-Randbedingungsfelder: In der planetaren Grenzschicht sind die NO_x -Mischungsverhältnisse in den mittleren und hohen Breiten in A09 um rund 20–70% tiefer als in A08, obwohl die NO_x -Bodenemissionen im RETRO/MOZART-2-Datensatz um 50–70% höher sind. In der freien Troposphäre sind die NO_x -Mischungsverhältnisse in A09 über den mittleren und hohen Breiten um 20–40% reduziert, während die Unterschiede über den Tropen klein sind. Bei korrektem Modellcode würde man für A09 stattdessen in der ganzen Troposphäre höhere NO_x -Mischungsverhältnisse mit einem leicht positiven Trend aufgrund der zeitabhängigen Flugzeugemissionen erwarten.

Die reduzierten troposphärischen NO_x -Mischungsverhältnisse bewirken in A09 rund 5–15% tiefere troposphärische Ozonmischungsverhältnisse in den mittleren und hohen Breiten. Dies ist primär auf eine Reduktion der Ozonproduktion über (2.53) zurückzuführen, da HO_2 statt mit NO vermehrt mit O_3 (Reaktion (2.15)) reagiert, wodurch Ozon abgebaut statt produziert wird (vgl. Abschnitt 2.3.6). Der Einfluss der geänderten troposphärischen NO_x -Verteilung auf die Stratosphäre ist marginal. Bei korrektem Modellcode würde für A09 vermutlich eine allgemeine Zunahme des troposphärischen Ozons resultieren, während man für die Stratosphäre wiederum nur einen minimalen Effekt erwarten würde.

5.9 HadISST1-Datensatz für Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung (A10)

Im Frühjahr 2006 nahm SOCOL am CCM-Modellvergleich der Chemistry-Climate Model Validation Activity for SPARC (CCMVal) (Eyring et al., 2006) teil. Aus diesem Grund wurden die bisher verwendeten Randbedingungsfelder für Meeresoberflächentemperaturen, Meereisbedeckung, Treibhausgase und Ozon zerstörenden Substanzen durch die entsprechenden Datensätze von CCMVal (<http://www.pa.op.dlr.de/CCMVal/Forcings/>

CCMVal_Forcing_WMO2007.html) ersetzt. Als erstes wurden die Felder der Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckungen geändert (Modellversion A10), darauf die unteren Randbedingungen der Treibhausgase (Modellversion A11, Abschnitt 5.10) und der Ozon zerstörenden Substanzen (Modellversion A12, Abschnitt 5.11).

In Modellversion A10 werden Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung durch den HadISST1-Datensatz vorgeschrieben. Bisher wurde dafür der AMIP II-Datensatz verwendet (Abschnitt 4.1.1).

5.9.1 Modifikationen im Modell

Der HadISST1-Datensatz (Hadley Centre Sea Ice and SST data set) umfasst monatliche Felder für Meeresoberflächentemperaturen (SST) und Meereisbedeckung (SI) von 1870 bis zur Gegenwart mit einer Auflösung von 1×1 Grad (Rayner et al., 2003). Die Meeresoberflächentemperaturen von HadISST1 basieren auf den Daten der Met Office Marine Data Bank (MDB). Bei fehlender Abdeckung wurden Werte des Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set (COADS) benützt. Die SI-Daten stammen aus unterschiedlichen Quellen.

Der HadISST1-Datensatz und der bisher verwendete AMIP II-Datensatz unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Datenquellen und unterschiedlicher Interpolationstechniken. Zwischen Januar 1975 und November 1981 werden für die Meeresoberflächentemperaturen von AMIP II die Werte des GISST-Datensatzes – die Vorgängerversion von HadISST1 – verwendet. Für diese Periode unterscheiden sich AMIP II und HadISST1 für die meisten Gitterboxen um weniger als 0.25 K. Eine Ausnahme bildet die SST im Atlantik und Pazifik zwischen ca. 40°N und ca. 60°N in den Monaten Juli und August, in denen HadISST1 systematisch um 0.25–1.5 K kälter ist. Ab Dezember 1982 sind die Unterschiede zwischen AMIP II und HadISST grösser. Für rund ein Viertel der Gitterpunkte unterscheiden sich die beiden Datensätze um mehr als 0.5 K. Das Differenzmuster ist sehr unregelmässig und ändert sich von Monat zu Monat. Die global gemittelten Meeresoberflächentemperaturen sind für beide Datensätze ungefähr gleich.

Bei der Meereisbedeckung hat der Wechsel von AMIP II zu HadISST1 keine Auswirkungen auf SOCOL. Einerseits sind die beiden Datensätze sehr ähnlich, andererseits wird im Modell nur zwischen Gitterboxen mit mehr als 50 % und weniger als 50 % Eisbedeckung unterschieden. Erstere werden von SOCOL als vollkommen eisbedeckt, letztere als völlig eisfrei angenommen.

Wie bei AMIP II ändern sich Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung im Modell kontinuierlich, d. h. die monatlich aufgelösten HadISST1-Felder werden linear auf Tageswerte interpoliert.

5.9.2 Effekte der Modifikationen

Die Differenzen zwischen den Modellklimatologien von A10 und A09 sind marginal und kleiner als die modellinterne Variabilität.

5.10 CCMVal-Datensatz für CO₂, CH₄ und N₂O (A11)

In Modellversion A11 werden die Mischungsverhältnisse von CO₂, CH₄ und N₂O in der planetaren Grenzschicht durch den CCMVal-Datensatz vorgeschrieben. Bisher wurde dafür der CMDL-Datensatz verwendet (Abschnitt 4.1.2).

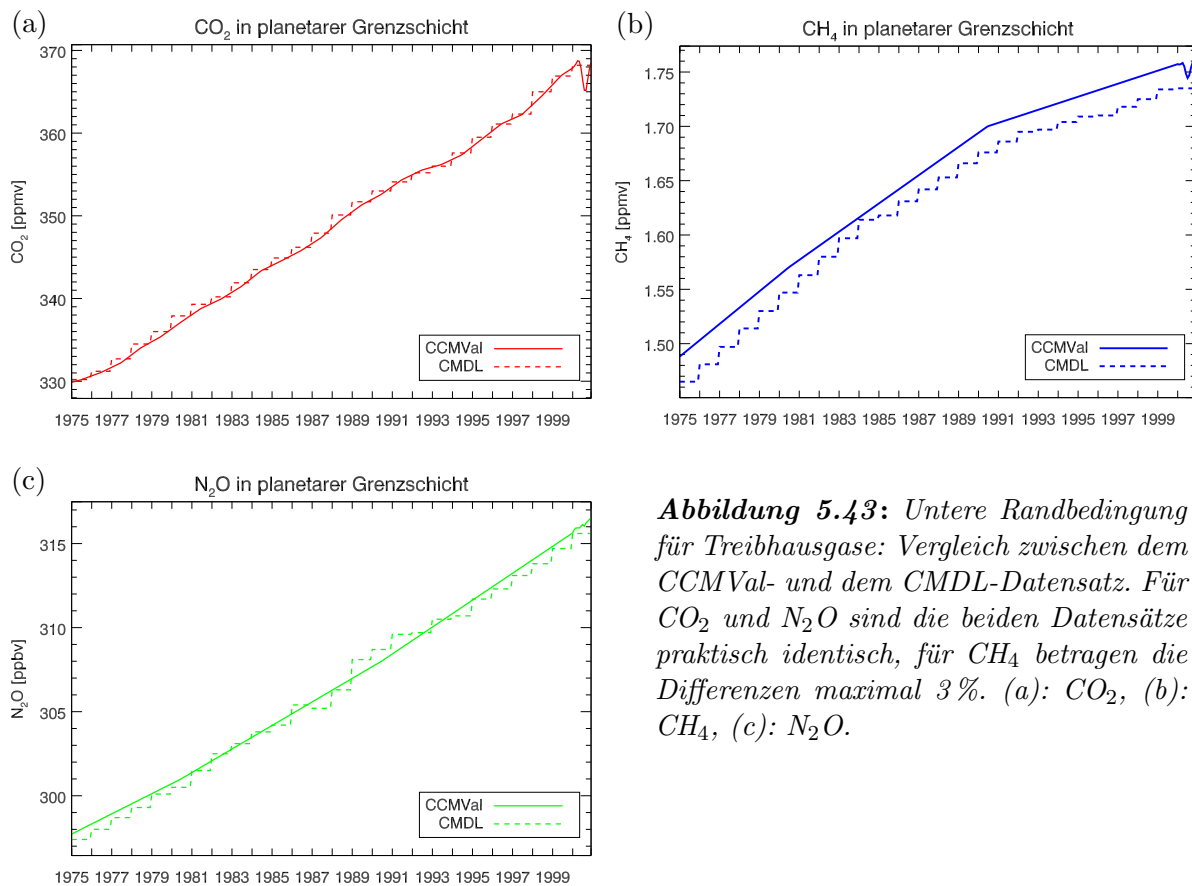


Abbildung 5.43: Untere Randbedingung für Treibhausgase: Vergleich zwischen dem CCMVal- und dem CMDL-Datensatz. Für CO_2 und N_2O sind die beiden Datensätze praktisch identisch, für CH_4 betragen die Differenzen maximal 3%. (a): CO_2 , (b): CH_4 , (c): N_2O .

5.10.1 Modifikationen im Modell

Der CCMVal-Datensatz (http://www.pa.op.dlr.de/CCMVal/Forcings/GHG/CCMVal1_GHG_REF1.txt) umfasst monatlich variierende, global gemittelte Mischungsverhältnisse von CO_2 , CH_4 und N_2O für die Jahre 1959–2004. Die Werte von 1959–1999 basieren auf IPCC (2001), die Daten für 2000–2004 stammen von der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Die Monatswerte des CCMVal-Datensatzes werden von SOCOL auf Tageswerte interpoliert. Bisher wurden die Treibhausgaskonzentrationen in der planetaren Grenzschicht nur jährlich variiert.

Abbildung 5.43a–c zeigt den Anstieg von CO_2 , CH_4 und N_2O für den CCMVal- und den CMDL-Datensatz. Für CO_2 und N_2O sind die beiden Datensätze – abgesehen von der unterschiedlichen zeitlichen Auflösung – praktisch identisch. Für CH_4 weist der CCMVal-Datensatz während der ganzen Periode leicht höhere Werte auf. Die Differenzen betragen maximal 3%.

5.10.2 Effekte der Modifikationen

Aufgrund der systematisch höheren CH_4 -Mischungsverhältnisse im CCMVal-Datensatz ist CH_4 in A11 verglichen mit A10 sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre um 1–3% erhöht, wobei die Differenzen in der Troposphäre statistisch signifikant sind. Der Einfluss der geänderten CH_4 -Verteilung auf andere Modellvariablen ist marginal.

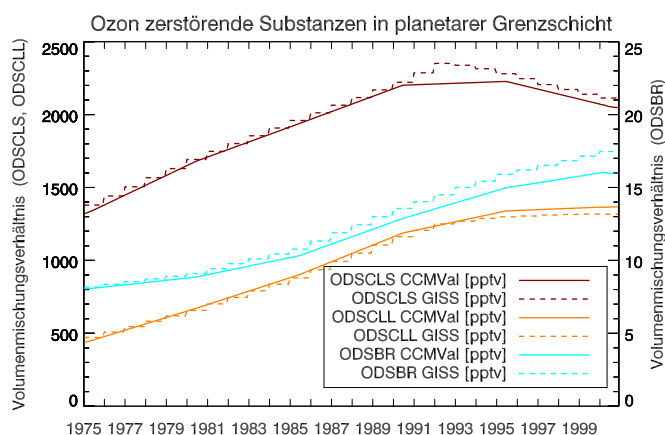


Abbildung 5.44: Untere Randbedingung für ODSCLS, ODSCLL und ODSBR: Vergleich zwischen dem CCMVal- und dem GISS-Datensatz. Für ODSCLS weist GISS 1992 ca. 10 % höhere Werte auf als CCMVal. Für ODSBR nehmen die Differenzen zwischen der beiden Datensätze mit der Zeit zu und betragen im Jahr 2000 rund 10 %.

5.11 CCMVal-Datensatz für Ozon zerstörende Substanzen (A12)

In Modellversion A12 wird der CCMVal-Datensatz anstelle des GISS-Datensatzes verwendet, um die Mischungsverhältnisse der Ozon zerstörenden Substanzen in der planetaren Grenzschicht vorzuschreiben. Neu wird im Strahlungsmodul zwischen den verschiedenen Halogenkohlenwasserstoffen unterschieden.

5.11.1 Modifikationen im Modell

Der CCMVal-Datensatz (http://www.pa.op.dlr.de/CCMVal/Forcings/Halogens/CCMVal_halocarbons_REF1.txt) umfasst monatlich variierende, global gemittelte Mischungsverhältnisse von CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115, CCl₄, CH₃CCl₃, HCFC-22, HC-141b, HC-142b, H1211, H1301, CH₃Br und CH₃Cl für die Jahre 1959–2004. Die Werte basieren für 1959–1999 auf WMO (2003), für 2000–2004 stammen die Daten von der NOAA. Die Monatswerte des CCMVal-Datensatzes werden von SOCOL auf Tageswerte interpoliert.

Abbildung 5.44 zeigt die zeitliche Entwicklung der in (3.1)–(3.3) (Abschnitt 3.2.3) definierten ODSCLS-, ODSCLL- und ODSBR-Familien für den CCMVal- und den GISS-Datensatz. Im Gegensatz zu GISS ist der Anstieg von ODSCLS bei CCMVal schon ab 1990 stark verlangsamt, die maximalen Konzentrationen werden aber erst 1996 erreicht. Zwischen 1990 und 1996 liegen die ODSCLS-Konzentrationen bei CCMVal rund 5 % tiefer als bei GISS. Für ODSCLL sind die beiden Datensätze ähnlich, ab 1996 sind die CCMVal-Werte etwas höher. Der Anstieg von ODSBR verläuft beim CCMVal-Datensatz deutlich langsamer als bei GISS, so dass sich die beiden Datensätze im Jahre 2000 um rund 10 % unterscheiden.

Wie bisher werden ODSCLS, ODSCLL und ODSBR im ganzen Chemiemodul je wie eine einzige Substanz behandelt, wobei jeweils die Ratenkoeffizienten von CFC-11, CFC-12 bzw. H1301 verwendet werden (Abschnitt 3.2.3). Neu wird dagegen im Strahlungsmodul zwischen den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Familienmitglieder unterschieden. Dazu müssen die Felder der ODSCLS- und ODSCLL-Konzentrationen, welche jeden

Strahlungszeitschritt aus dem Chemiemodul übernommen werden, in ihre Familienmitglieder aufgeteilt werden.

Falls $[f]$ das Mischungsverhältnis der ODSCLS- oder ODSCLL-Familie in einer Gitterbox, $[c_i]$ ($i=1, \dots, n$) die Mischungsverhältnisse der Familienmitglieder und n_i ($i=1, \dots, n$) die Anzahl Chloratome von c_i bezeichnet, so gilt (vgl. Definition von ODSCLS und ODSCLL):

$$[f] = \sum_{i=1}^n n_i [c_i] \quad (5.10)$$

oder

$$[c_i] = \frac{1}{n_i} p_i [f], \quad (5.11)$$

wobei

$$p_i := \frac{n_i [c_i]}{[f]}. \quad (5.12)$$

p_i gibt den Anteil der Substanz c_i in der Familie f an und ist orts- und zeitabhängig. Da p_i unbekannt ist, wird stattdessen

$$\tilde{p}_i(t) := \frac{n_i [c_i^{\text{RB}}(t - t_{\text{Luft}})] e^{-\frac{t_{\text{Luft}}}{\tau_{c_i}}}}{[f^{\text{RB}}(t - t_{\text{Luft}})] e^{-\frac{t_{\text{Luft}}}{\tau_f}}} \quad (5.13)$$

verwendet und $[c_i]$ durch

$$[c_i(t)] \simeq \frac{1}{n_i} \tilde{p}_i(t) [f(t)] \quad (5.14)$$

bestimmt.

In (5.13) bezeichnet t_{Luft} das mittlere Alter der Luft in der Gitterbox, τ_{c_i} die atmosphärische Lebensdauer der Substanz c_i und $[c_i^{\text{RB}}(t - t_{\text{Luft}})]$ und $[f^{\text{RB}}(t - t_{\text{Luft}})]$ die Konzentrationen der Familienmitglieder und der Familie in der planetaren Grenzschicht zum Zeitpunkt $t - t_{\text{Luft}}$.

$[c_i^{\text{RB}}]$ und $[f^{\text{RB}}]$ in (5.13) werden aus den CCMVal-Randbedingungen bestimmt. Für τ_{c_i} und τ_f werden die Werte von der WMO (2003) benützt, wobei $\tau_f = \tau_{\text{CFC-11}}$ bzw. $\tau_f = \tau_{\text{CFC-12}}$ gesetzt wird, da im Chemiemodul die Reaktionskoeffizienten dieser Substanzen verwendet werden. Weil in SOCOL keine Tracersubstanzen wie z. B. SF_6 transportiert werden, ist das mittlere Alter der Luft in einer Gitterbox unbekannt und muss parametrisiert werden. Die verwendete Parametrisierung ist sehr grob und unterteilt die Atmosphäre in fünf verschiedene Bereiche, welche in Abbildung 5.45 dargestellt sind. Die dicke Linie stellt die (für jeden Zeitschritt berechnete) Tropopausenhöhe dar. Für jeden Bereich wird jeweils ein konstanter Wert für das Alter der Luft verwendet, so dass im Modell nur die Werte $t_{\text{Luft}} = 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$ und 4.5 Jahre angenommen werden können. Die einfache Parametrisierung soll grob die in Abbildungen 5.46a und b dargestellten Verteilungen wiedergeben. Diese zeigen das mittlere Alter der Luft in MA-ECHAM4 als Funktion von Breite und Höhe, bestimmt aus SF_6 -Konzentrationen (*Manzini and Feichter, 1999*).

5.11.2 Effekte der Modifikationen

Aufgrund der Differenzen in ODSCLS zwischen dem CCMVal- und dem GISS-Datensatz sind die simulierten CCl_y -, Cl_y - und ClO_x -Mischungsverhältnisse in der ersten Hälfte der 90er-Jahre in Modellsimulation A12 um rund 2% tiefer als in A11. In der Troposphäre ist

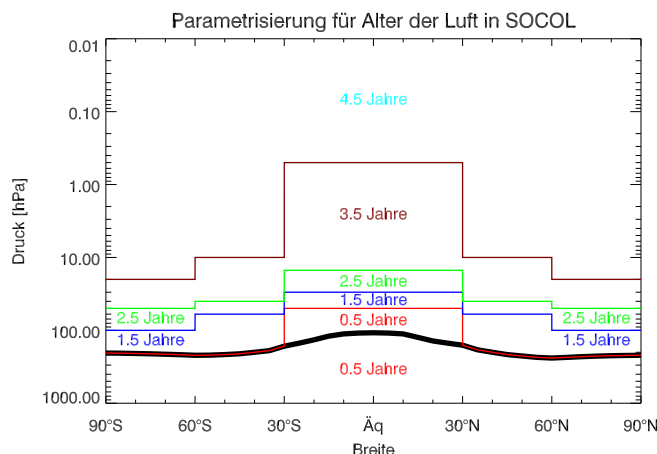


Abbildung 5.45: Parametrisierung für das Alter der Luft in SOCOL. Die Atmosphäre ist in fünf Bereiche eingeteilt, für die jeweils ein konstanter Wert für das Alter der Luft angenommen wird. Die dicke schwarze Linie stellt die Tropopause dar und wird vom Modell jeden Zeitschritt neu bestimmt. Die Tropopause bildet in den mittleren und hohen Breiten die Grenze zwischen dem 0.5- und dem 1.5 Jahre-Bereich. Alle übrigen Begrenzungen zwischen zwei verschiedenen Alters-Bereichen sind zeitunabhängig.

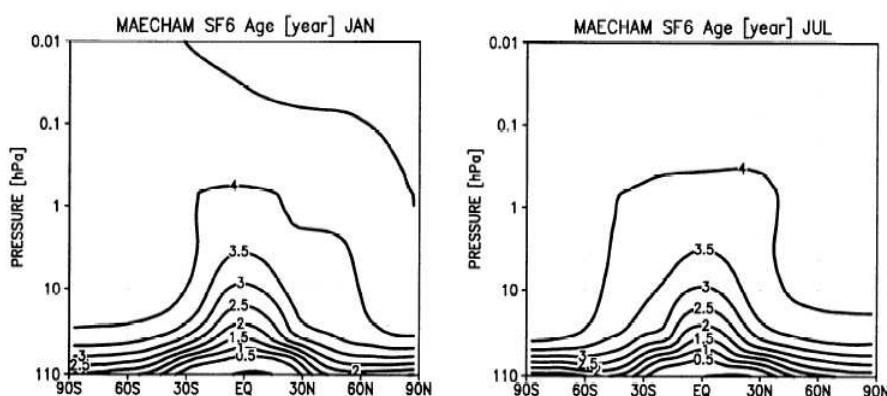


Abbildung 5.46: Zonales Mittel des Alters der Luft im Januar (links) und Juli (rechts) in MAECHAM4, bestimmt aus der Verteilung von SF₆. Zwischen der Tropopause und 20 hPa nimmt das Alter der Luft mit der Höhe rasch zu. Über den Tropen ist die Luft generell weniger alt als über den mittleren und hohen Breiten auf einer festen Höhe. Aus Manzini and Feichter (1999).

die Differenz im CCl_y statistisch signifikant. Die Effekte auf andere Modellvariablen sind in der Troposphäre wie in der Stratosphäre nur marginal.

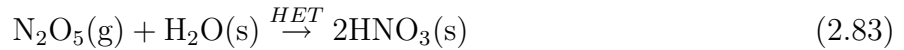
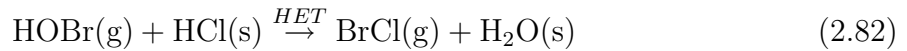
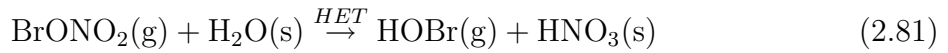
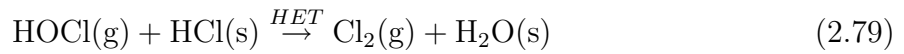
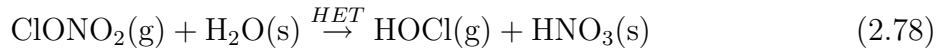
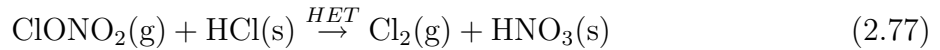
5.12 Neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13)

In Modellversion A13 wird die in Abschnitt 3.2.3.2 beschriebene Parametrisierung der heterogenen Reaktionen in stratosphärischen Aerosoltröpfchen durch ein verbessertes Schema ersetzt. An den Parametrisierungen der heterogenen Reaktionen auf NAT und Eis werden fundamentale Änderungen vorgenommen. Schliesslich wird ein Fehler bei der Be-

handlung der heterogenen Reaktionen durch den chemischen Solver (Abschnitt 3.2.4) korrigiert und die kritische Fehlerschranke, die zu einer Halbierung des Newton-Raphson-Zeitschritts führt, durch einen tieferen Wert ersetzt.

5.12.1 Reaktionen in/auf stratosphärischen Aerosoltröpfchen

Die bisherige Parametrisierung der heterogenen Reaktionen in stratosphärischen Aerosoltröpfchen wurde vollständig ausgewechselt. Die folgenden beiden Paragraphen beschreiben die neuen Schemata für Oberflächendichten und reaktive Aufnahmekoeffizienten. Es werden dieselben heterogenen Reaktionen wie bisher berücksichtigt:



Oberflächendichten Im Gegensatz zur alten Parametrisierung wird im neuen Schema die HNO_3 -Aufnahme bei tiefen Temperaturen (Bildung von STS) und der damit verbundene Volumenzuwachs berücksichtigt. Für Temperaturen unterhalb von ca. 195 K führt die HNO_3 -Aufnahme zu einer Vergrößerung der Oberflächendichte von bis zu einem Faktor 50, wodurch die heterogenen Reaktionen entsprechend schneller ablaufen (Gleichung (2.86) in Abschnitt 2.4.2).

Die Oberflächendichten des als Randbedingung verwendeten SAGE-Datensatzes repräsentieren stets die PSC-freie Atmosphäre, da PSCs (STS, Eis und NAT) in SAGE als Wolke identifiziert werden und durch einen Leerwert ersetzt sind (Abschnitt 5.6.1). Die SAGE-Oberflächendichten müssen daher für tiefe Temperaturen mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, um im Modell den Volumenzuwachs zu berücksichtigen.

Dazu werden in SOCOL für jeden Zeitschritt und jede Gitterbox die Massenanteile von H_2SO_4 und HNO_3 in den Aerosolen bestimmt. Die Aerosolzusammensetzung ist von der Temperatur sowie den Partialdrücken von H_2O , H_2SO_4 und HNO_3 abhängig (vgl. Abbildung 2.5, Abschnitt 2.4.1). Für die Bestimmung der Aerosolzusammensetzung wird die Parametrisierung von *Carshaw et al.* (1995b) verwendet, welche auf Modellrechnungen mit dem thermodynamischen Modell von *Carshaw et al.* (1995a) basiert. Aus dem H_2SO_4 -Massenanteil $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ im Aerosol und der ebenfalls berechneten Aerosolmassendichte ρ wird ein Korrekturfaktor bestimmt, welcher auf die SAGE-Volumendichte V_{sage} in der jeweiligen Gitterbox angewendet wird:

$$V_{\text{korrr}} = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{sage}} \cdot \rho_{\text{sage}}}{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho} \cdot V_{\text{sage}}. \quad (5.15)$$

Dabei bezeichnet V_{korrr} die korrigierte, im Modell verwendete Aerosolvolumendichte. ρ_{sage} und $w(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{sage}}$ sind die Aerosolmassendichte und der H_2SO_4 -Massenanteil für "typische" SAGE-Bedingungen mit $w(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{sage}} = 70\%$ und $w(\text{HNO}_3)_{\text{sage}} = 0\%$. Die

Volumendichte V_{sage} wird aus der SAGE-Oberflächendichte A_{sage} und der SAGE-Aerosolanzahldichte bestimmt. Man beachte, dass der Korrekturfaktor in (5.15) zu

$$\frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4)_{sage} \cdot \rho_{sage}}{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)/V_{sage}}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)/V_{korr}} \quad (5.16)$$

umgeschrieben werden kann. In (5.16) bezeichnet $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ die Masse von H_2SO_4 in einem mittleren Aerosoltröpfchen, welche bei einem Volumenzuwachs erhalten bleibt. Die korrigierte Volumendichte V_{korr} in (5.15) wird anschliessend in eine korrigierte Oberflächendichte A_{korr} umgerechnet, welche zur Berechnung der heterogenen Ratenkoeffizienten verwendet wird.

Liegt die Temperatur in einer Gitterbox oberhalb von 240 K oder mehr als 3 K unterhalb des Eisfrostpunkts T_{EIS} , so wird die Oberflächendichte in SOCOL gleich null gesetzt. Liegt die Temperatur unterhalb von 240 K, aber oberhalb von $T_{\text{EIS}} + 6$ K, so wird angenommen, dass der HNO_3 -Anteil im Aerosol vernachlässigbar klein ist, wodurch die Berechnungen vereinfacht werden.

Reaktive Aufnahmekoeffizienten Für die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ der heterogenen Reaktionen (2.79) und (2.82) wird der gleiche Ansatz benützt wie in der bisher verwendeten Parametrisierung von *Hanson et al.* (1994):

$$1/\gamma = 1/ \left(\frac{1}{\alpha_X} + \frac{\bar{v}_X}{4H_X^* RT \sqrt{D_X k_{bulk}^{II} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl})}} \cdot \frac{1}{f(r \sqrt{k_{bulk}^{II} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl})/D_X})} \right). \quad (5.17)$$

(5.17) ist identisch mit Gleichung (3.5) aus Abschnitt 3.2.3.2, ausser dass bei (5.17) der Massenakkommodations-Koeffizient α_X mitberücksichtigt wird. Für die Henry-Koeffizienten und die Diffusionskonstante, für die bei *Hanson et al.* (1994) ein konstanter Wert benützt wurde, werden verbesserte Parametrisierungen verwendet. In diesen Parametrisierungen werden die Henry-Koeffizienten und die Diffusionslängen als Funktion der Temperatur sowie der (vom Modell berechneten) Aerosoltröpfchen-Zusammensetzung bestimmt. Die verwendeten Parametrisierungen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Reaktion	$\text{HOCl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{s})$	$\text{HOBr}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{s})$
k_{bulk}^{II} [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	10^5	10^5
D_X	<i>Luo et al.</i> (1994)	<i>Luo et al.</i> (1994)
α_X	1.0	1.0
H_X^*	<i>Huthwelker et al.</i> (1995)	$18 \cdot H_{\text{HOCl}}^*$
H_{HCl}^*	<i>Luo et al.</i> (1995)	<i>Luo et al.</i> (1995)

Tabelle 5.3: Reaktions- und Massen-Akkommodationskoeffizienten für Reaktionen (2.79) und (2.82) sowie die für Henry- und Diffusionskonstanten verwendeten Parametrisierungen.

Für die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) lässt sich der Ansatz (5.17) nicht anwenden, da $H_{\text{ClONO}_2}^*$ unbekannt ist. (In der früher verwendeten Parametrisierung wurde für (2.77) $H_{\text{ClONO}_2}^* = 10$ gesetzt, siehe Tabelle 3.3.) Weil ClONO_2 bei seiner Aufnahme durch das Tröpfchen sofort über (2.77) oder (2.78) reagiert, ist die Messung der Löslichkeit (und der Diffusionskonstante) nicht möglich. Die reaktive Aufnahme von ClONO_2 muss daher im Labor direkt gemessen

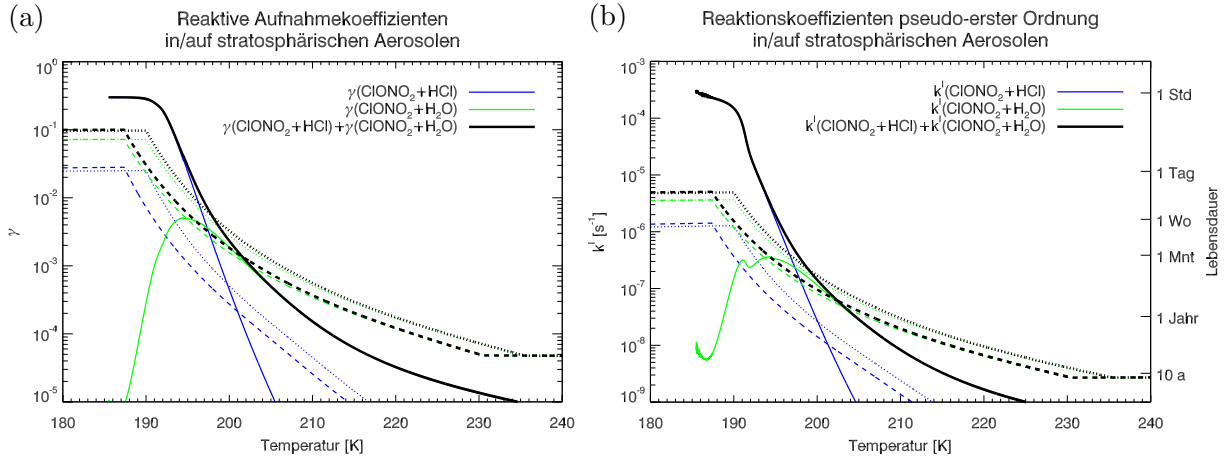


Abbildung 5.47: (a): Reaktive Aufnahmekoeffizienten für stratosphärische Aerosole für die Reaktionen (2.77) und (2.78), berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für typische H_2O -, HCl - und HNO_3 -Konzentrationen ($[H_2O]=5$ ppmv, $[HCl]=1$ ppbv, $[HNO_3]=10$ ppbv) und einer SAGE-Aerosoloberflächendichte von $1 \mu m^2/cm^3$ (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration). Durchgezogene Linien: Werte für die neue Parametrisierung. Gestrichelte Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei falscher Berechnung der Partialdrücke (in bisherigen Modellversionen verwendet, vgl. Abschnitt 3.2.3.2). Gepunktete Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei korrekter Berechnung der Partialdrücke. (b): Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für die gleichen Bedingungen wie in (a).

werden. Allerdings lässt sich bei der Aufnahme von $ClONO_2$ durch eine H_2SO_4 - H_2O - HCl -haltigen Lösung nicht unterscheiden, über welche der beiden Reaktionen $ClONO_2$ reagiert: Weil das bei Reaktion (2.77) gebildete $HOCl$ rasch über (2.79) weiterreagiert, entsteht in beiden Fällen Cl_2 . In der neuen Parametrisierung von *Hanson and Ravishankara* (1994) werden daher im Gegensatz zu früher die Reaktionen (2.77) oder (2.78) nicht mehr getrennt betrachtet, sondern die *simultane* Aufnahme von $ClONO_2$ durch (2.77) und (2.78) parametrisiert. Es zeigte sich, dass die Labormessungen besser erklärt werden können, wenn auch der Γ_{surf} -Term aus (2.88) miteinbezogen wird, d. h. angenommen wird, dass die Reaktionen sowohl im Innern wie an der Tröpfchen-Oberfläche ablaufen. Die Parametrisierung von *Hanson and Ravishankara* (1994) wird im Anhang C beschrieben.

Für Reaktion (2.81) ist der reaktive Aufnahmekoeffizient nach *Hanson et al.* (1996) parametrisiert, wobei

$$\gamma = \min \left(0.8, \max \left(0.1, \frac{0.84 \cdot 211 \cdot (a_{H_2O})^{1.37}}{211 \cdot (a_{H_2O})^{1.37} + 0.84} \right) \right) \quad (5.18)$$

gesetzt wird. Dabei ist a_{H_2O} die Aktivität von Wasser, definiert als das Verhältnis vom H_2O -Partialdruck zum H_2O -Sättigungsdampfdruck.

Für den reaktiven Aufnahmekoeffizient von Reaktion (2.83) wird der konstante Wert 0.1 verwendet.

Die grössten Unterschiede zwischen dem neuen und dem ursprünglich verwendeten Schema bestehen für die Reaktionen (2.77) und (2.78). Abbildung 5.47a zeigt die reaktiven Aufnahmekoeffizienten dieser Reaktionen als Funktion der Temperatur berechnet mit der neuen und der alten Parametrisierung für typische Bedingungen der unteren Stratosphäre. In der alten Parametrisierung ist der reaktive Aufnahmekoeffizient von (2.78) über den ganzen Temperaturbereich um mindestens einen Faktor drei höher als für Reaktion

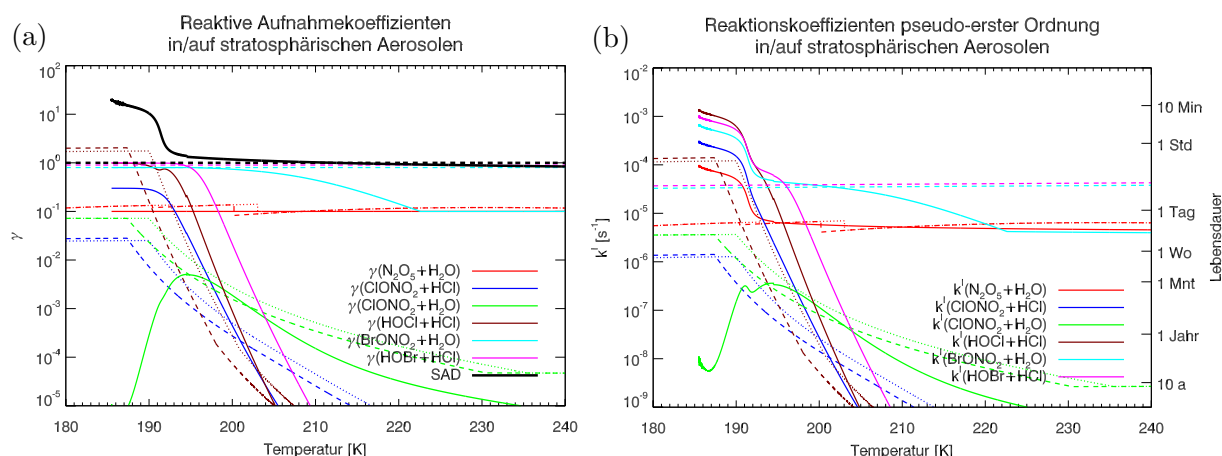


Abbildung 5.48: (a): Reaktive Aufnahmekoeffizienten für stratosphärische Aerosole, berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für die gleichen Bedingungen wie in Abbildung 5.47. Ebenfalls dargestellt ist die in der neuen Parametrisierung korrigierte Oberflächendichte (SAD), für welche die HNO_3 -Aufnahme bei tiefen Temperaturen mitberücksichtigt wird. Durchgezogene Linien: Werte für die neue Parametrisierung. Gestrichelte Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei falscher Berechnung der Partialdrücke (in bisherigen Modellversionen verwendet). Gepunktete Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei korrekter Berechnung der Partialdrücke. (b): Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für die gleichen Bedingungen wie in (a).

(2.77), d. h. in/auf stratosphärischen Aerosolen reagiert ClONO_2 hauptsächlich mit H_2O . In der neuen Parametrisierung ist Reaktion (2.78) nur für Temperaturen oberhalb von ca. 197 K dominant. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Bedeutung von (2.78) rasch ab. Im Gegenzug gewinnt Reaktion (2.77) schnell an Bedeutung, so dass ClONO_2 praktisch nur noch mit HCl reagiert.

In Abbildung 5.47b sind für die Reaktionen (2.77) und (2.78) die Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung dargestellt. Durch das Anwachsen der Aerosoloberflächendichte für Temperaturen unterhalb von ca. 195 K in der neuen Parametrisierung nimmt $k'(\text{ClONO}_2 + \text{HCl})$ deutlich stärker zu als der entsprechende reaktive Aufnahmekoeffizient. Für die alte Parametrisierung zeigen dagegen der reaktive Aufnahmekoeffizient und der Ratenkoeffizient das gleiche Verhalten. Wird der Nettoeffekt von Reaktionen (2.77) und (2.78) betrachtet, so wird ClONO_2 für die neue Parametrisierung bei tiefen Temperaturen 10–100 mal schneller abgebaut als im alten Schema und hat dementsprechend eine viel tiefere chemische Lebensdauer.

In Abbildung 5.48a sind die reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Reaktionen (2.77), (2.78), (2.79), (2.81), (2.82) und (2.83) sowie die neu parametrisierte (korrigierte) Oberflächendichte (SAD) dargestellt. Die Oberflächendichte nimmt unterhalb von 195 K durch die HNO_3 -Aufnahme deutlich zu. Abbildung 5.48b zeigt für die gleichen Reaktionen die Ratenkoeffizienten. Grosse Unterschiede zwischen der alten und der neuen Parametrisierung bestehen ausser für (2.77) und (2.78) auch für die Reaktionen (2.79) und (2.82). (2.79) läuft im neuen Schema 10–100 mal schneller ab, und (2.82) ist neu nur noch für tiefe Temperaturen von Bedeutung. Für die N_2O_5 -Hydrolyse (Reaktion (2.83)) sind die Unterschiede zwischen dem neuen und alten Schema klein.

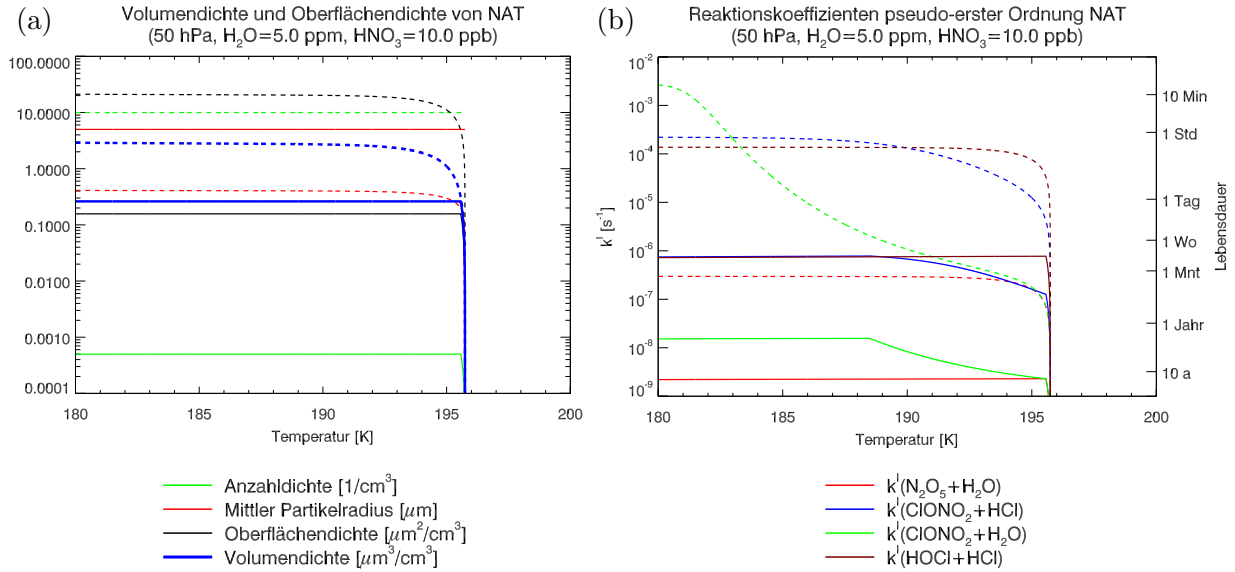


Abbildung 5.49: (a): Anzahldichte, mittlerer Radius, Volumendichte und Oberflächendichte von NAT, berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für $[\text{H}_2\text{O}] = 5 \text{ ppmv}$ und $[\text{HNO}_3] = 10 \text{ ppbv}$. Durchgezogene Linien: Werte für die neue Parametrisierung. Gestrichelte Linien: Werte für die alte Parametrisierung. Mit der neuen Parametrisierung ist NAT auf eine Volumendichte von $0.26 \mu\text{m}^3$ limitiert. (b): Reaktionskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für NAT für die gleichen Bedingungen wie in (a).

5.12.2 Reaktionen auf NAT

Wie in den bisherigen Modellversionen wird in einer Gitterbox NAT gebildet, sobald der Partialdruck von HNO₃ den Sättigungsdampfdruck übersteigt. Neu wird für die NAT-Partikel ein mittlerer Radius von $5 \mu\text{m}$ angenommen und für die NAT-Anzahldichte eine obere Schranke von 0.0005 Partikeln pro cm³ festgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die maximale NAT-Oberflächendichte in einer Gitterbox auf $A_{max} = 4\pi \cdot 5^2 \cdot 0.0005 \approx 0.16 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ beschränkt ist und höchstens die Menge an HNO₃, die der Volumendichte $V_{max} = 0.26 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ entspricht, zu NAT auskondensieren kann. Damit wird dem Umstand Rechnung getragen, dass beobachtete NAT-Wolken oft stark übersättigt sind und um mindestens zwei Größenordnungen geringere Partikel-Anzahldichten als im Gleichgewicht mit der Gasphase aufweisen. Für die Dichte von NAT wird in der neuen Parametrisierung der Wert 1.62 g/m^3 anstelle von 1.35 g/m^3 verwendet.

Abbildung 5.49a zeigt Oberflächendichte, Volumendichte, mittlerer Radius und Anzahldichte von NAT in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit der neuen und der alten Parametrisierung für typische Bedingungen der unteren Stratosphäre. Mit der neuen Parametrisierung ist die NAT-Volumendichte rund siebzigmal kleiner. Wegen der rund neunmal grösseren Partikelradien beträgt der Unterschied für die Oberflächendichten gar einen Faktor 200. Die heterogenen Reaktionen auf NAT laufen entsprechend langsamer ab.

Für die reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ wird die gleiche Parametrisierung wie in den bisherigen Modellversionen verwendet, siehe Tabelle 3.5, Abschnitt 3.2.3.2. Allerdings werden die heterogenen Reaktionen auf NAT neu *nach* den heterogenen Reaktionen auf Eis berechnet, wodurch die relative Feuchte bei der Berechnung von γ_{NAT} den Wert 100 % nicht mehr übersteigen kann. Entsprechend gelten für die Parametrisierungen von $\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ resp. $\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{HCl})$ die Bedingungen $s_{\text{EIS}} \leq 1.0$ und $T_{\text{EIS}} \geq T$ (vgl.

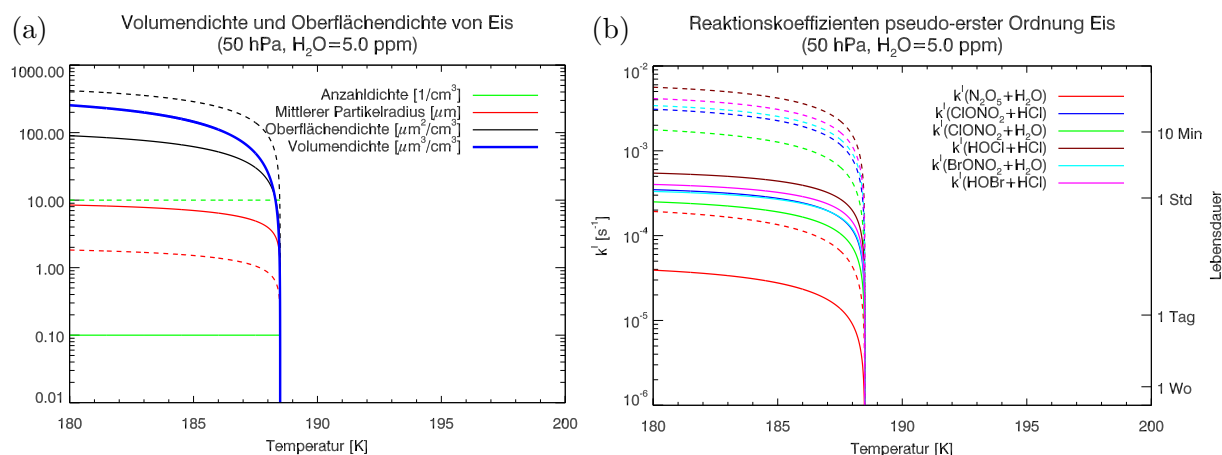


Abbildung 5.50: Wie Abbildung 5.49, aber für Eis.

Tabelle 3.5).

Die Ratenkoeffizienten der heterogenen Reaktionen auf NAT sind in Abbildung 5.49b dargestellt. Mit der neuen Parametrisierung laufen alle Reaktionen rund 200 mal langsamer ab. Für Reaktion (2.78) ist die Differenz zwischen den beiden Parametrisierungen für Temperaturen unterhalb des Eisfrostpunkts wesentlich grösser, was durch $s_{\text{EIS}} \leq 1.0$ bedingt ist. Mit der neuen Parametrisierung spielen die heterogenen Reaktionen auf NAT eine viel kleinere Rolle als früher.

5.12.3 Reaktionen auf Eis

Wie in den bisherigen Modellversionen wird in einer Gitterbox, in welcher der Partialdruck von H₂O den Sättigungsdampfdruck übersteigt, aller überschüssige Wasserdampf zu Eis auskondensiert. Allerdings wird für die Eispartikel neu eine Anzahldichte von 0.1 cm^{-3} anstelle von 10 cm^{-3} angenommen, was bei gleich bleibender Volumendichte zu $100^{1/3} \approx 4.6$ mal grösseren Partikelradien und zu ~ 4.6 mal kleineren Oberflächendichten führt. Für die reaktiven Aufnahmekoeffizienten werden die gleichen Werte wie bisher verwendet, ausser dass $\gamma(\text{HOBr} + \text{HCl})$ neu auf den Wert 0.3 gesetzt wird (war bisher fälschlicherweise gleich null). Die heterogenen Reaktionen auf Eis laufen mit der neuen Parametrisierung rund 4.6 mal langsamer als bisher ab. Die Temperaturabhängigkeit der Ratenkoeffizienten ist in Abbildung 5.50b dargestellt. Abbildung 5.50a zeigt die Oberflächendichten, Teilchenanzahldichten und mittleren Partikelradien von Eis als Funktion der Temperatur.

5.12.4 Nettoeffekt der Reaktionen (2.77) und (2.78) für die neue und alte Parametrisierung

In Abbildungen 5.51a, c und d sind die Raten für die Umsetzung von ClONO₂ mittels der heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) in/auf stratosphärischen Aerosolen, NAT und Eis für die neue und alte Parametrisierung dargestellt. Abbildung 5.51a zeigt die Raten für stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentrationen auf einer Höhe von 50 hPa, wobei die Berechnungen bei den gleichen Bedingungen wie für Abbildungen 5.47–5.50 durchgeführt wurden. In Abbildung 5.51c sind die entsprechenden Werte für stratosphärische Aerosoloberflächendichten von $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ dargestellt, wie sie nach dem

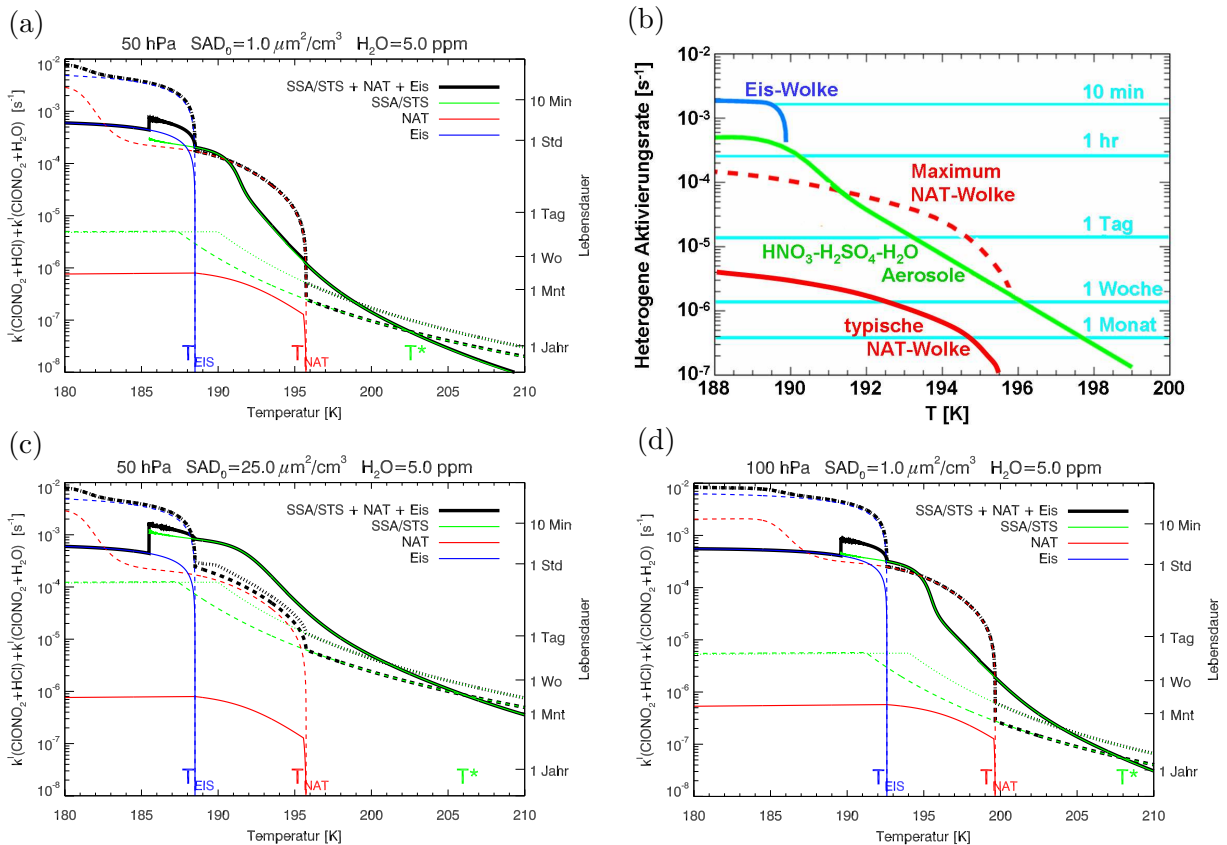


Abbildung 5.51: Totaler ClONO_2 -Umsatz durch die Reaktionen (2.77) und (2.78) in/auf stratosphärischen Aerosolen, NAT und Eis. (a): Werte für SOCOL-Modell berechnet auf einer Höhe von 50 hPa und einer SAGE-Aerosoloberflächendichte von $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration) für typische H_2O -, HCl - und HNO_3 -Konzentrationen ($[\text{H}_2\text{O}] = 5 \text{ ppmv}$, $[\text{HCl}] = 1 \text{ ppbv}$, $[\text{HNO}_3] = 10 \text{ ppbv}$). Durchgezogene Linien: Werte für die neue Parametrisierung. Gestrichelte Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei falscher Berechnung der Partialdrücke (in bisherigen Modellversionen verwendet). Gepunktete Linien: Werte für die alte Parametrisierung bei korrekter Berechnung der Partialdrücke. (b): Werte für thermodynamisches Modell von Carslaw et al. (1995a) bei den gleichen Bedingungen wie in (a). Adaptiert von K. Carslaw, pers. Kommunikation, 2000. (c): Wie (a), aber für eine SAGE-Aerosoloberflächendichte von $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (Bedingungen wie nach Mt. Pinatubo). (d): Wie (a), aber auf einer Höhe von 100 hPa.

Ausbruch des Mt. Pinatubo auftraten, und Abbildung 5.51d zeigt die Raten für stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentrationen auf einer Höhe von 100 hPa. Für die neue Parametrisierung sind oberhalb des Eisfrostpunkts T_{EIS} nur die heterogenen Reaktionen auf SSA/STS wichtig. Die Reaktionen auf NAT haben praktisch keine Bedeutung (Ratenkoeffizienten 1–3 Größenordnungen kleiner als für flüssige Aerosole oder Eis). Unterhalb von T_{EIS} sind die Reaktionen auf Eis und STS wichtig. Mit der alten Parametrisierung reagiert ClONO_2 dagegen für Temperaturen zwischen T_{EIS} und T_{NAT} vor allem auf NAT, während die Reaktionen in flüssigen Aerosolen wegen des nicht parametrisierten Volumenzuwachses durch die HNO_3 -Aufnahme nur langsam ablaufen.

In Abbildung 5.51b sind die gleichen Größen wie in Abbildung 5.51a dargestellt, doch wurden die Berechnungen mit dem thermodynamischen Modell von Carslaw et al. (1995a) durchgeführt. Für die flüssigen Aerosole stimmen die Resultate der neuen SOCOL-Parametrisierung gut mit dem Modell von Carslaw überein. Für Eis sind die Raten in

SOCOL bis zu viermal, für NAT bis zu fünfmal tiefer.

In Abbildungen 5.51a, c und d schwarz dargestellt ist der *totale* ClONO₂-Umsatz, welcher sich aus der Summe der heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) in/auf SSA/STS, NAT und Eis ergibt. In der vulkanisch ungestörten Atmosphäre läuft der ClONO₂-Nettoumsatz für die neue Parametrisierung in fast allen Temperaturbereichen langsamer ab (Abbildungen 5.51a und d). Für Temperaturen unterhalb von T_{EIS} wird mit der neuen Parametrisierung bis zu zehnmal weniger ClONO₂ umgesetzt, für den Temperaturbereich zwischen $T_{\text{EIS}} + 3\text{ K}$ und T_{NAT} sind es bis zu sechsmal weniger. Nur gerade im Temperaturintervall zwischen T_{NAT} und T^* , wird mit der neuen Parametrisierung bis zu viermal mehr ClONO₂ umgesetzt, während bei höheren Temperaturen der ClONO₂-Umsatz für die neue Parametrisierung wieder langsamer ist. T_{EIS} , T_{NAT} und T^* hängen vom Partialdruck von H₂O ab, T_{NAT} auch vom Partialdruck von HNO₃ und T^* auch vom Partialdruck von HCl. Bei konstant gehaltenen Mischungsverhältnissen sind damit T_{EIS} , T_{NAT} und T^* vom Luftdruck abhängig (vergleiche Abbildungen 5.51a und d).

Unter vulkanischen Bedingungen nimmt die Bedeutung der heterogenen Reaktionen in/auf SSA/STS stark zu (Abbildung 5.51c). Bei hohen vulkanischen Aerosolkonzentrationen ist der ClONO₂-Nettoumsatz für die neue Parametrisierung für den gesamten Temperaturbereich zwischen T_{EIS} und T^* höher als im bisher verwendeten Schema, und T^* liegt auf 50 hPa bei rund 208 K gegenüber 203.5 K für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre.

5.12.5 Sedimentation von NAT und Eis

Neu ist die Sedimentationsgeschwindigkeit v_{sed} (in cm/s) parametrisiert durch

$$v_{\text{sed}} = \frac{1960.0 \cdot \rho}{0.0009 \cdot (1.718 + 0.0049 \cdot T - 0.000012 \cdot T^2)} \cdot r^2, \quad (5.19)$$

wobei T die Temperatur (in °C), ρ die NAT- oder Eisdichte (in g/cm³) und r den mittleren NAT- oder Eis-Partikelradius (in cm) bezeichnet. Für r werden die gleichen Werte wie bei der Bestimmung der Oberflächendichten verwendet. Damit ergibt sich für NAT eine näherungsweise konstante Sedimentationsgeschwindigkeit von ca. 0.6 cm/s und für Eis Sedimentationsgeschwindigkeiten zwischen 0.3 und 1.0 cm/s. Diese Werte sind um 1–2 Größenordnungen höher als die früher verwendeten 0.013 cm/s. Die Annahme, dass höchstens so viele NAT-Partikel sedimentieren können wie Eispartikel, wird in der neuen Parametrisierung nicht mehr verwendet. Damit sedimentiert NAT nicht erst für Temperaturen unterhalb des Eisfrostpunkts.

Abbildung 5.52 zeigt die Sedimentationsgeschwindigkeiten von NAT und Eis für die neue und alte Parametrisierung. Ebenfalls dargestellt sind Molekülanzahldichten von festem und gasförmigem HNO₃ und H₂O sowie der Sedimentationsfluss, welcher sich aus dem Produkt der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Molekülanzahldichte von festem HNO₃ (NAT) bzw. H₂O (Eis) berechnet. Während die Sedimentation von NAT und Eis mit der früheren Parametrisierung extrem schwach war, ist sie mit der neuen Parametrisierung nicht mehr vernachlässigbar.

5.12.6 Änderungen am chemischen Solver

Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, wird zur Lösung des Differentialgleichungs-Systems, das die chemischen Reaktionen der Spezies beschreibt, ein implizites Newton-Verfahren verwendet. Dazu wird das Differentialgleichungs-System in ein Nullstellenproblem

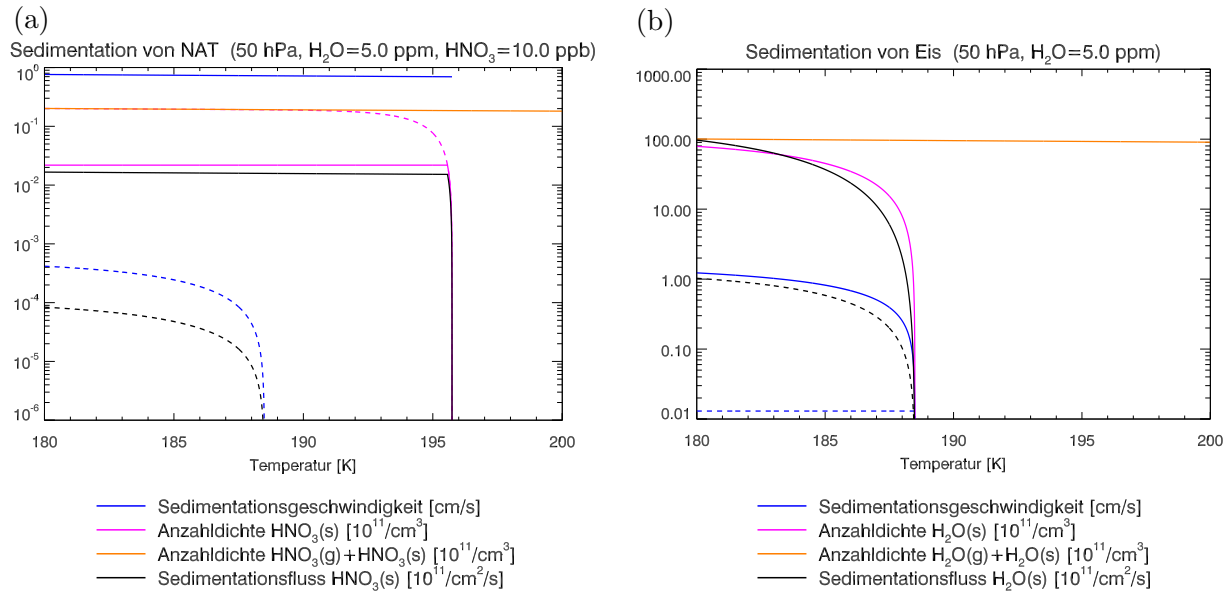


Abbildung 5.52: Sedimentationsgeschwindigkeit (a) von NAT und (b) von Eis, berechnet auf einer Höhe von 50 hPa für $[H_2O]=5$ ppmv und $[HNO_3]=10$ ppbv. Durchgezogene Linien: Werte für die neue Parametrisierung. Gestrichelte Linien: Werte für die alte Parametrisierung. Ebenfalls dargestellt sind die Molekülanzahldichten von festem (s) und gasförmigen (g) HNO_3 und H_2O sowie der Sedimentationsfluss, definiert als Produkt von Molekülanzahldichte und Sedimentationsgeschwindigkeit. Mit der neuen Parametrisierung beträgt der Anteil des festen HNO_3 (NAT) am gesamten HNO_3 höchstens 15%. Die Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von NAT für die alte Parametrisierung ist durch die Annahme bedingt, dass höchstens so viele NAT-Partikel wie Eispartikel sedimentieren können.

nichtlinearer Gleichungen umgeschrieben, welches durch ein iteratives Newton-Raphson-Verfahren gelöst wird. Dabei muss für jeden Iterationsschritt und jede Spezies die sogenannte Jacobi-Matrix berechnet werden. Wird eine Spezies A durch die Reaktion



gebildet, enthält die Jacobi-Matrix der Spezies A die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial[A]}{\partial[C]} = k'' \cdot [D] \quad \text{und} \quad \frac{\partial[A]}{\partial[D]} = k'' \cdot [C] \quad (5.21)$$

als Elemente, wobei k'' den Reaktionskoeffizient bezeichnet.

In den bisherigen Modellversionen wurden die Reaktionen (2.77), (2.79) und (2.82) in den Jacobi-Matrizen stets wie Reaktionen zweiter Ordnung anstatt pseudo-erster Ordnung behandelt, wodurch die jeweiligen partiellen Ableitungen alle falsch waren. Zudem wurden die Reaktionskoeffizienten in/auf stratosphärischen Aerosolen, welche eine Funktion von HCl sind, in den einzelnen Iterationsschritten nicht an die neuen Werte von $[HCl]$ angepasst. In der aktuellen Modellversion werden diese Reaktionskoeffizienten jeden Newton-Raphson-Iterationsschritt neu berechnet und für die Jacobi-Matrizen die korrekten partiellen Ableitungen verwendet. Die partiellen Ableitungen der Reaktionskoeffizienten k' nach $[HCl]$ werden durch die folgende Näherung beschrieben:

$$\frac{\partial k'([HCl]_0)}{\partial [HCl]} \approx \frac{k'(1.01 \cdot [HCl]_0) - k'(0.99 \cdot [HCl]_0)}{0.02 \cdot [HCl]_0}. \quad (5.22)$$

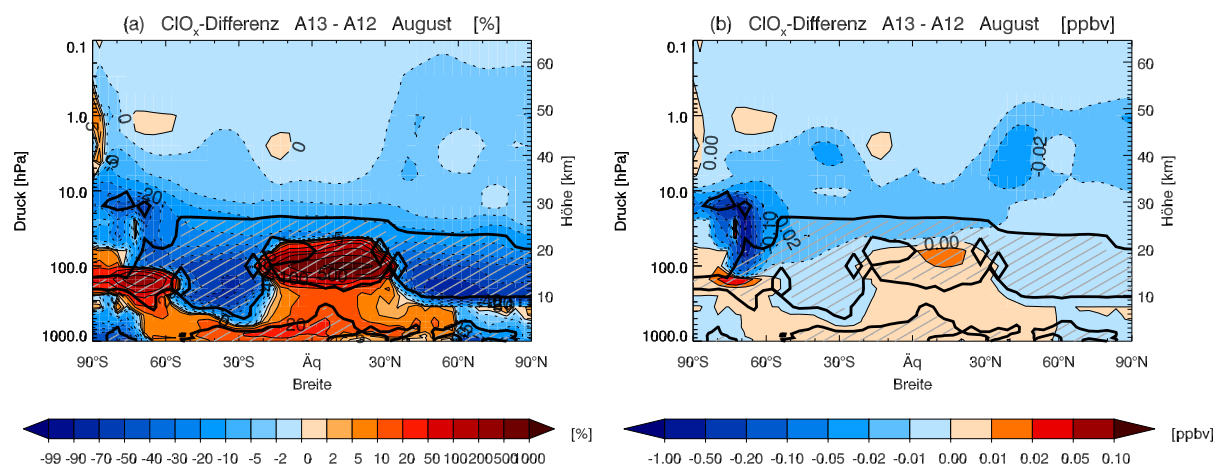


Abbildung 5.53: Zonal gemittelte Differenz A13 - A12 für ClO_x im August gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. (a): in %, (b): in ppbv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

Bisher wurde der Zeitschritt des impliziten Newton-Verfahrens halbiert, falls die Cl_y -, Br_y - oder NO_y -Konzentrationen in einer Gitterbox vor und nach dem chemischen Solver um mehr als 10 % voneinander abwichen. Diese sehr grobe Fehlerschranke wurde nun korrigiert, so dass höchstens noch Abweichungen von 0.1 % für Cl_y und Br_y resp. 1 % für NO_y erlaubt sind.

5.12.7 Effekte der Modifikationen

Die neue Parametrisierung der heterogenen Reaktionen in/auf stratosphärischen Aerosolen, NAT und Eis und die Modifikationen in der Beschreibung der Sedimentation haben einen signifikanten Einfluss auf die modellierten Verteilungen von ClO_x , NO_y , NO_x , Wasserdampf und Ozon in der unteren und mittleren Stratosphäre. Der Einfluss auf die Temperatur ist – ausser in der unteren tropischen Stratosphäre unter vulkanischen Bedingungen – marginal.

5.12.7.1 ClO_x

Abbildung 5.53 zeigt die zonal und klimatologisch gemittelten ClO_x -Differenzen zwischen Modellsimulationen A13 und A12 für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre. Dargestellt sind die relativen und absoluten Differenzen für August, wenn in den hohen südlichen Breiten die Unterschiede im ClO_x maximal und der Einfluss auf die Ozonzerstörung am grössten ist. Über den Tropen und Subtropen zwischen der Tropopause und etwa 50 hPa sowie in den hohen Breiten der Winterhemisphäre zwischen der Tropopause und ca. 100 hPa sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse in A13 um 50–1000 % höher als in A12, während die Mischungsverhältnisse in den übrigen Gebieten der unteren Stratosphäre um ca. 20–50 % tiefer sind.

Das Vorzeichen der ClO_x -Differenz ist eng mit der Temperatur verknüpft: In der unteren Stratosphäre ausserhalb des Polarwirbels sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse für Temperaturen oberhalb (unterhalb) von ca. 205–210 K in A13 allgemein tiefer (höher) als in A12 (vergleiche Abbildung 4.5b mit Abbildung 5.53). Es gibt dafür zwei Erklärungen: Einerseits könnte der geänderte Umsatz der N_2O_5 -Hydrolyse (2.83) eine Rolle spielen. Für die neue Parametrisierung liegt die Reaktionsrate von (2.83) für Temperaturen oberhalb

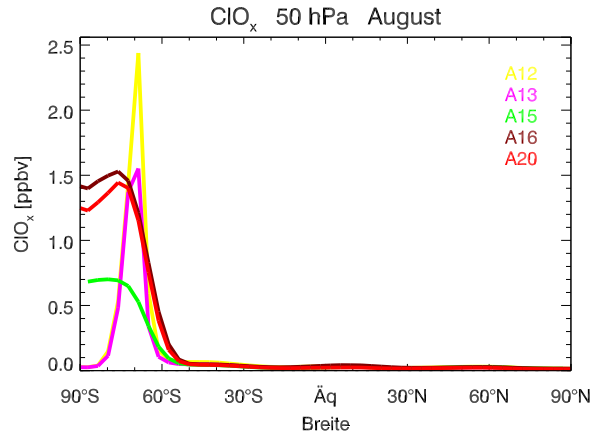


Abbildung 5.54: Breitenverteilung von ClO_x auf 50 hPa im August für verschiedene Modellsimulationen gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. Das ausgeprägte Maximum bei 70°S in A12 und A13 ist auf eine künstliche Akkumulation von ClO , HOCl und Cl_2O_2 zurückzuführen.

von ca. 210 K etwas tiefer ($\sim 20\%$ bei 220 K) und zwischen ca. 200 und 210 K leicht höher als für die alte Parametrisierung (Abbildung 5.48). Zwischen 195 und 200 K ist der Ratenkoeffizient für beide Parametrisierungen etwa gleich gross und unterhalb von 195 K für die neue Parametrisierung aufgrund der HNO_3 -Aufnahme durch die Aerosole um bis zu einer Grössenordnung höher. Andererseits laufen die heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) unterhalb (oberhalb) von ca. 203–208 K in A13 netto schneller (langsamer) ab als in A12 (Abbildungen 5.51a und d). Allerdings sind diese beiden Reaktionen in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre für Temperaturen oberhalb von 205 K sehr langsam.

Während die ClO_x -Differenzen zwischen A13 und A12 für Temperaturen oberhalb von 210 K wahrscheinlich primär auf die unterschiedlichen Reaktionsraten der N_2O_5 -Hydrolyse zurückzuführen sind, lassen sich die bis zu 100 mal höheren ClO_x -Werte über den Tropen und Subtropen zwischen der Tropopause und etwa 50 hPa aufgrund der relativ kleinen Differenzen in den N_2O_5 -Reaktionsraten nicht erklären. Es ist daher wahrscheinlich, dass die ClO_x -Differenzen in dieser Region primär durch die geänderten Reaktionsraten der heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) verursacht werden. Dies bedeutet, dass in dieser Region ein Teil der Chloraktivierung über die Reaktionen (2.77) und (2.78) abläuft.

Im winterlichen Polarwirbel oberhalb von 100 hPa sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse in A13 aufgrund der rund 200 mal kleineren NAT-Oberflächendichten fast überall tiefer als in A12. Im Temperaturbereich zwischen T_{NAT} und T^* (Abbildung 5.51a) ist der Nettoumsatz der Reaktionen (2.77) und (2.78) in A13 leicht höher als in A12, was in den ClO_x -Differenzen allerdings nicht sichtbar ist (teilweise sichtbar für September, nicht gezeigt).

Die grössten absoluten ClO_x -Differenzen zwischen den beiden Modellversionen treten in der unteren Stratosphäre bei etwa 70°S auf (Abbildung 5.53b). Auf dieser Breite findet sich in den Monaten Juli und August – und etwas abgeschwächt auch im September – in der simulierten ClO_x -Verteilung ein ausgeprägtes (unrealistisches) Maximum, wobei ClO_x polwärts davon praktisch null ist. Abbildung 5.54 zeigt die breitenabhängige ClO_x -Verteilung auf 50 hPa für verschiedene Modellversionen. Wie in Abschnitt 5.15.2 gezeigt wird, ist das in allen bisherigen Modellversionen auftretende Maximum auf eine künstliche Akkumulation von ClO , HOCl und Cl_2O_2 zurückzuführen, welche nicht transportiert werden und nicht ins Zentrum des Wirbels gelangen können (vgl. auch Diskussion in Abschnitt 4.2.4). Im Gegensatz zu den Modellversionen A15–A20, für welche alle Spezies transportiert werden, findet in A12 und A13 die polare Ozonzerstörung vor allem am

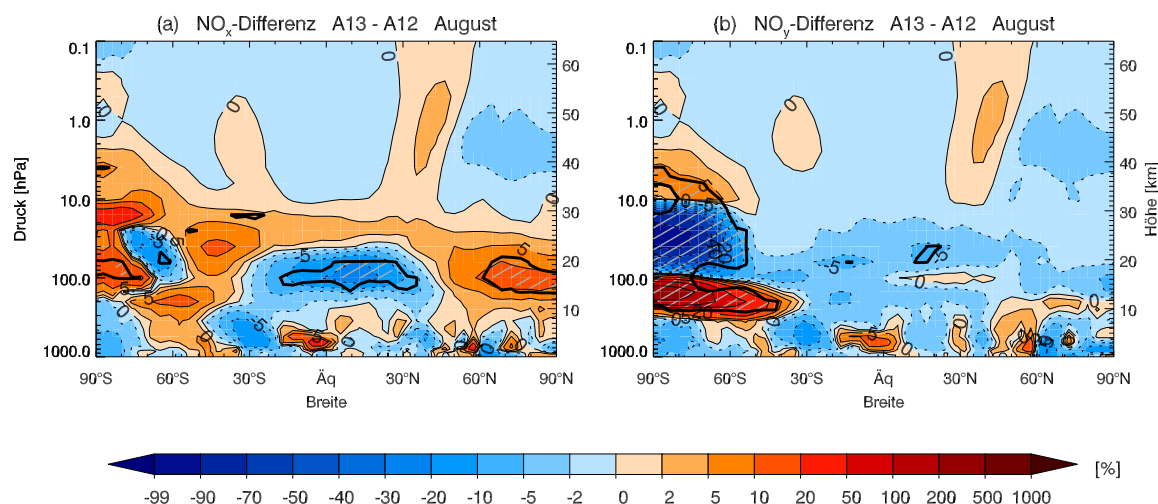


Abbildung 5.55: Zonal gemittelte Differenz A13 - A12 im August (a) für NO_x , (b) für NO_y . Differenzen in %, gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000.

Wirbelrand statt. Die rund 40 % tieferen ClO_x -Mischungsverhältnisse in A13 haben einen 25 % langsameren Ozonabbau am Polarwirbelrand und eine entsprechende Zunahme der antarktischen Ozonkonzentrationen zur Folge.

5.12.7.2 NO_y , NO_x und NAT

Abbildung 5.55 zeigt die zonal und klimatologisch gemittelten NO_x - und NO_y -Differenzen zwischen den Modellsimulationen A13 und A12 für August. Die NO_x -Differenzen verhalten sich ausser im Polarwirbel genau umgekehrt wie die ClO_x -Differenzen: Über den Tropen und Subtropen zwischen der Tropopause und etwa 50 hPa ist NO_x in A13 um 5–20 % tiefer, in der übrigen unteren Stratosphäre ausserhalb des Polarwirbels um 2–15 % höher als in A12. Die reduzierten (erhöhten) NO_x -Konzentrationen bei gleichzeitig erhöhten (reduzierten) ClO_x -Konzentrationen (und HO_x -Konzentrationen; nicht gezeigt) lassen sich über eine Reduktion (Zunahme) der N_2O_5 -Hydrolyse erklären. Andererseits zeigt ein Vergleich mit Abbildung 5.53a, dass die Effekte der neuen Parametrisierung für ClO_x viel grösser sind als für NO_x . Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass bei der Chloraktivierung in SOCOL neben der N_2O_5 -Hydrolyse auch die heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) eine Rolle spielen, welche keinen Einfluss auf die Verteilung von NO_x haben.

Die NO_y -Verteilungen der beiden Modellversionen unterscheiden sich praktisch nur im Gebiet des südlichen Polarwirbels, wo in A13 aufgrund der viel stärkeren NAT-Sedimentation zwischen 10 und 100 hPa bis zu 95 % weniger NO_y vorhanden ist. Abbildung 5.56 zeigt Höhenprofile bei 80°S und Breitenverteilungen auf 50 hPa für alle im Modell berücksichtigten Stickstoff-Spezies für A13 (durchgezogene Linien) und A12 (gestrichelt). Für die neue Parametrisierung sind die NAT-Mischungsverhältnisse (grau) im südlichen Polarwirbel um rund 90 % tiefer als in A12. Der Anteil von NAT am gesamten NO_y liegt in A13 im Juli und August bei 20–25 % gegenüber beinahe 100 % für die alte Parametrisierung. In A13 sedimentieren die NAT-Teilchen von ihrem Hauptentstehungsgebiet auf 30 hPa in die darunterliegenden Schichten, was im August ein Minimum im NO_y auf 30 hPa und in den nachfolgenden Monaten eine generelle NO_y -Abnahme zwischen 30 und 100 hPa zur Folge hat. Dieser Prozess wird als *Denitrifizierung* bezeichnet und führt zu einer Verlangsamung der ClO_x -Deaktivierung (Reaktion (2.56)) und damit zu einer stärkeren und länger dauernden katalytischen Ozonzerstörung (vgl. Abschnitt 2.4). In den früheren

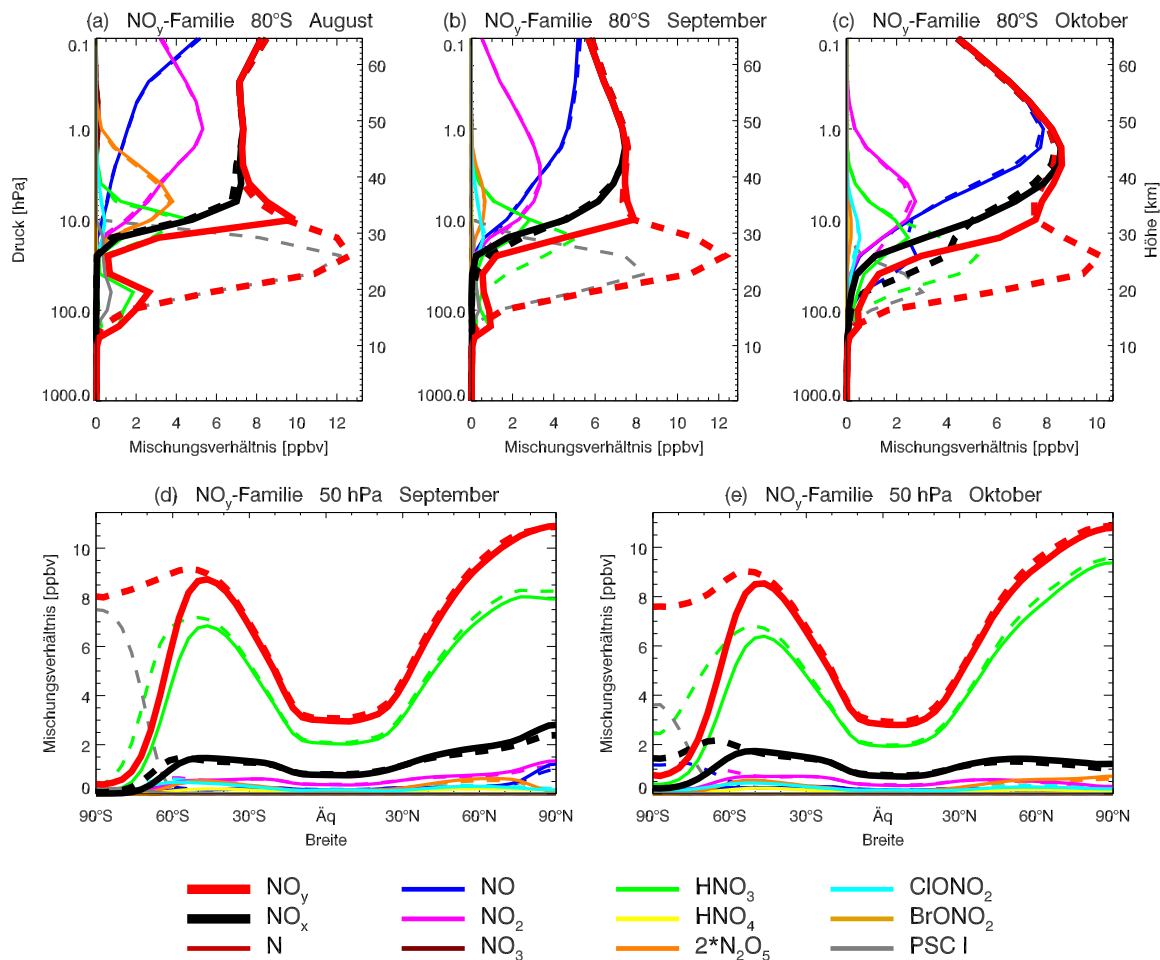


Abbildung 5.56: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse aller im Modell berücksichtigter NO_y -Spezies gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. Durchgezogene Linien: A13, gestrichelte Linien: A12. (a)–(c): Höhenprofile bei 80°S im August, September und Oktober. (d) und (e): Breitenverteilung auf 50 hPa im September und Oktober.

Modellversionen trat aufgrund der viel zu tiefen NAT-Sedimentationsgeschwindigkeiten keine Denitrifizierung auf. Unterhalb von 15 km, wo im Modell keine Bildung von NAT und Eis möglich ist (Abschnitt 3.2.3.2), hat die NO_y -Verteilung in A13 aufgrund der Sedimentation aus den oberen Schichten ein lokales Maximum.

Der Prozess der Denitrifizierung wird auch in der realen Atmosphäre beobachtet: Abbildung 5.57 zeigt NO_y - und H_2O -Flugzeugbeobachtungen vom 22. September 1987 über den südlichen hohen Breiten auf etwa 20 km (Anderson *et al.*, 1989b). Die simulierten NO_y -Werte (Abbildung 5.56d) stimmen für A13 relativ gut mit den Beobachtungen überein, während das polare NO_y für A12 drastisch überschätzt wird.

Der sprunghafte Abfall von NO_x am Polarwirbelrand wurde anhand von Messungen der NO_2 -Säule bereits vor der Entdeckung des Ozonlochs beobachtet (Noxon, 1978, 1979). Verständlicherweise wurde zu dieser Zeit der Grund für das sogenannte “Noxon-Cliff” noch nicht verstanden.

5.12.7.3 Wasserdampf

Abbildung 5.58 zeigt die breitenabhängige Wasserdampfverteilung auf 50 hPa im September. Im Polarwirbel sind die Wasserdampf-Mischungsverhältnisse in A13 im Vergleich

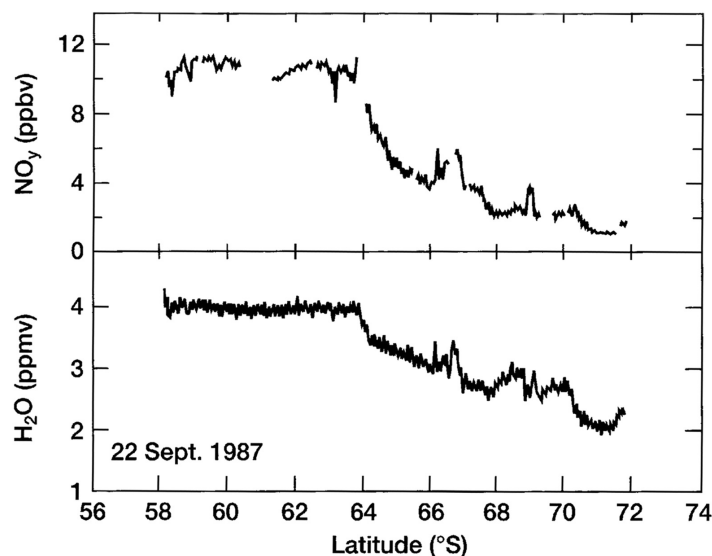


Abbildung 5.57: Flugzeugbeobachtungen von NO_y und H_2O über den hohen südlichen Breiten auf ca. 20 km vom September 1987. Die starken meridionalen Gradienten zeigen Evidenz für PSC induzierte Denitrifizierung und Dehydration. Aus Solomon (1999).

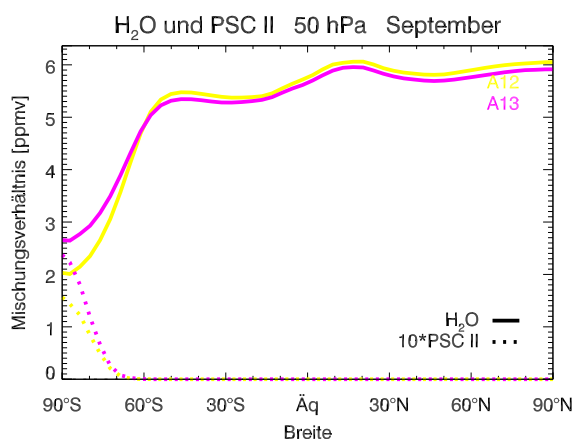


Abbildung 5.58: Breitenverteilung von Wasserdampf (durchgezogene Linien) und Eis (gepunktete Linien) auf 50 hPa im September für A12 (gelb) und A13 (pink) gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. Die Eisbildung nimmt in A13 aufgrund des erhöhten Wasserdampfs zu, die entsprechenden Eis-Oberflächendichten aber wegen der grösser gewählten Partikelradien ab (vgl. Abbildung 5.50).

zu A12 um 15–20% erhöht. Dies ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Reaktion (2.78) für die neue Parametrisierung bei tiefen Temperaturen nur noch eine untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 5.48), so dass im Polarwirbel weniger H_2O in HOCl und HNO_3 überführt wird. Aufgrund des erhöhten Wasserdampfs nimmt auch die Eisbildung zu. Da jedoch in der neuen Parametrisierung aufgrund von grösser gewählten Teilchenradien einer gegebenen Eisvolumendichte eine kleinere Oberflächendichte entspricht, resultiert aus der erhöhten Eisbildung dennoch eine Abnahme der für die heterogene Chemie relevanten Oberflächendichten (ca. 50%). Die in A13 im Vergleich zu A12 erhöhte Sedimentationsgeschwindigkeit von Eis spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Ein Vergleich der simulierten H_2O -Mischungsverhältnisse mit Flugzeugbeobachtungen (Abbildung 5.57) zeigt für A13 für alle Breiten einen positiven Bias von ca. 1 ppmv (vgl.

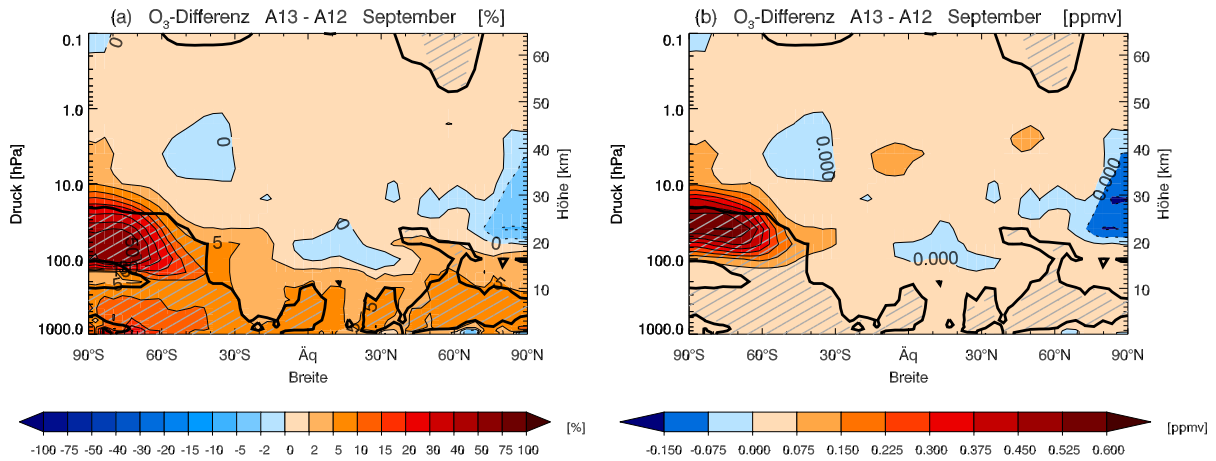


Abbildung 5.59: Zonal gemittelte Differenz A13 - A12 für Ozon im September gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. (a): in %, (b): in ppmv.

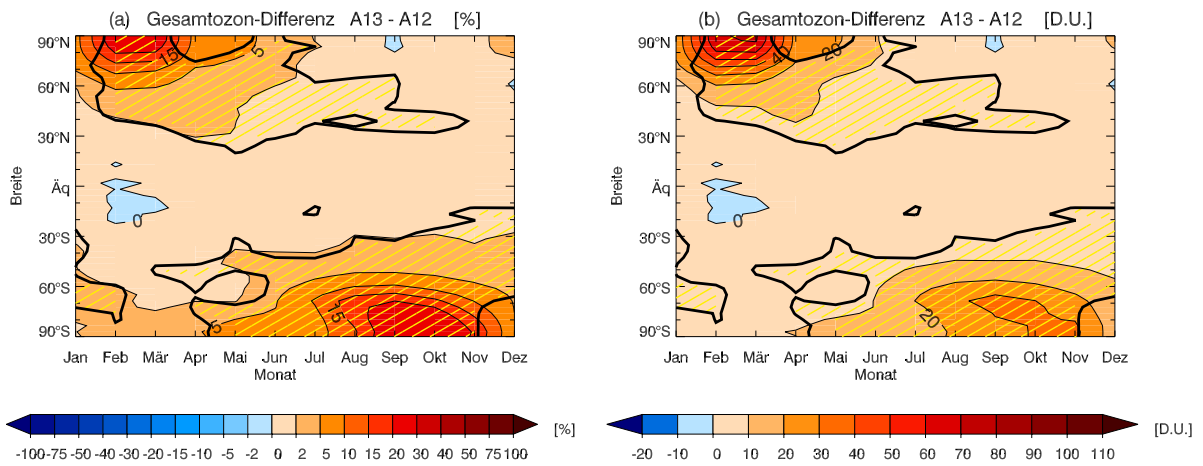


Abbildung 5.60: Zonal gemittelte Differenz A13 - A12 für Gesamtozon als Funktion der Breite gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000. (a): in %, (b): in DU.

Abbildungen 4.12–4.14). Wie in Abschnitt 5.20.2 gezeigt wird, sind die zu hohen Wasserdampfkonzentrationen primär eine Folge der in der unteren tropischen Stratosphäre nicht berücksichtigten Zirrenbildung.

5.12.7.4 Ozon

Abbildung 5.59 zeigt die zonal und klimatologisch gemittelten Ozondifferenzen zwischen Modellsimulation A13 und A12 für die vulkanisch ungestörte Atmosphäre im September. Ein Effekt der geänderten ClO_x - und NO_x -Mischungsverhältnisse auf das stratosphärische Ozon ist nur für die hohen südlichen Breiten erkennbar, wo die Mischungsverhältnisse in A13 um bis zu 50 % erhöht sind. Ein analoger Effekt tritt im Februar und März auch über der Arktis auf, wo in A13 im Gegensatz zu A12 praktisch kein NAT mehr gebildet wird. Unter vulkanischen Bedingungen unterscheiden sich die Ozonverteilungen von A13 und A12 auch in der unteren Stratosphäre über den Tropen und Subtropen, wo die Ozonmischungsverhältnisse in A13 aufgrund der deutlich höheren ClO_x -Konzentrationen um 5–15 % reduziert sind.

Die in A13 und A12 unterschiedlichen Ozonmischungsverhältnisse im Polarwirbel sind auch in der Ozonsäule klar erkennbar (Abbildung 5.60). Im Frühling und Frühsommer

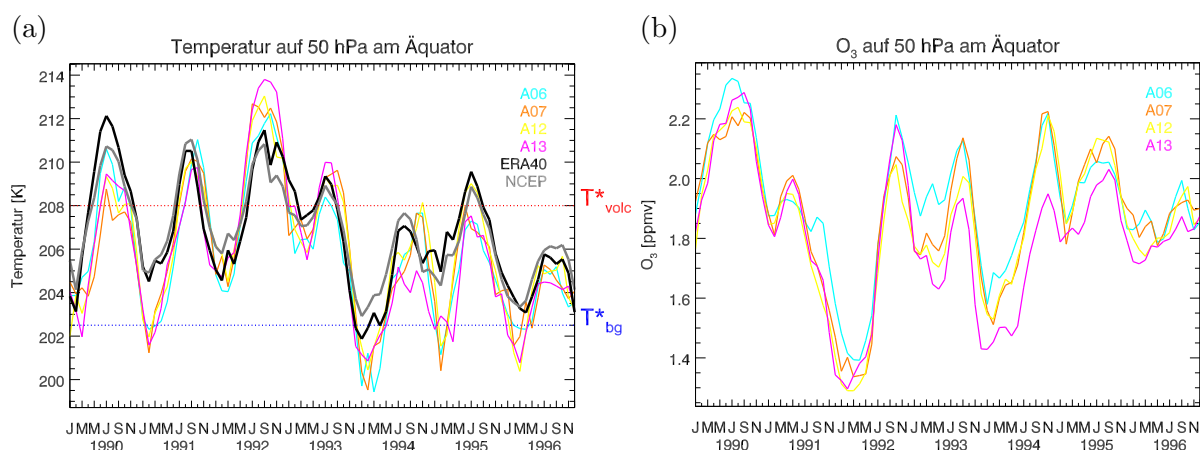


Abbildung 5.61: Zeitlicher Verlauf (a) der Temperatur und (b) von Ozon über dem Äquator auf 50 hPa nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo für verschiedene Modellsimulationen. Ebenfalls eingezeichnet ist T^* (vgl. Abbildung 5.51) für Aerosol-Oberflächendichten von $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (blau gepunktete Linie) und $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (rot gepunktete Linie).

kommt es durch das über die Residualzirkulation vom Pol Richtung Äquator transportierte Ozon auch über den mittleren Breiten zu einer geringen – aber signifikanten – Erhöhung der Ozonsäule.

5.12.7.5 Ozon und Chlor nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo

Abbildung 5.61 zeigt den zeitlichen Verlauf von Temperatur und Ozon auf 50 hPa über dem Äquator in den Modellsimulationen A06, A07, A12 und A13. Ebenfalls eingezeichnet ist die aus Abbildungen 5.51a und c entnommene kritische Temperatur T^* bei hoher vulkanischer Aerosolbelastung (T^*_{volc} ; rot) und bei Hintergrund-Konzentrationen (T^*_{bg} ; blau). T^* bezeichnet die Temperatur, für welche der Nettoumsatz der heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) für die neue Parametrisierung gleich gross ist wie für die alte. Bei tieferen (höheren) Temperaturen ist der Nettoumsatz für die neue Parametrisierung höher (tiefer).

Zwischen dem Temperaturverlauf und den Ozondifferenzen zwischen A13 und A12 besteht ein enger Zusammenhang: Vom Zeitpunkt des Ausbruchs von Mt. Pinatubo bis anfangs 1993 liegt die 50 hPa-Temperatur aufgrund von erhöhter Absorption langwelliger Strahlung durch die vulkanischen Aerosole relativ hoch – im Bereich von T^*_{volc} – und die Ozonkonzentrationen in A12 und A13 unterscheiden sich kaum. Mitte 1993 sinkt die 50 hPa-Temperatur aufgrund abnehmender Strahlungsabsorption durch die Aerosole deutlich und liegt während der folgenden beiden Jahre meist klar unterhalb von T^*_{volc} . (T^* sinkt allerdings aufgrund der abnehmenden Aerosolkonzentrationen ebenfalls und nähert sich T^*_{bg} .) Für diese Periode liegen die Ozonmischungsverhältnisse in A13 klar tiefer als in A12 und pendeln sich erst ab 1996, wenn die Aerosolkonzentrationen wieder nahe beim Hintergrundwert liegen, wieder bei den Werten von A12 ein. Umgekehrt beeinflussen die im Vergleich zu A12 reduzierten Ozonmischungsverhältnisse die Temperatur (1.5–2 K Abkühlung verglichen mit A12 für Juni–Dezember 1994 und Juni–September 1995).

Während der Jahre 1993–1995 sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse über dem Äquator auf 50 hPa für A13 meist rund doppelt so hoch wie für A12. Abbildung 5.62 zeigt den zeitlichen Verlauf der im Modell berücksichtigten anorganischen Chlorspezies für A13 (durchgezogene Linien) und A12 (gestrichelt). Im März/April 1993 und von Dezember 1993–März 1994 liegen in A13 25–30 % des gesamten anorganischen Chlors Cl_y in Form

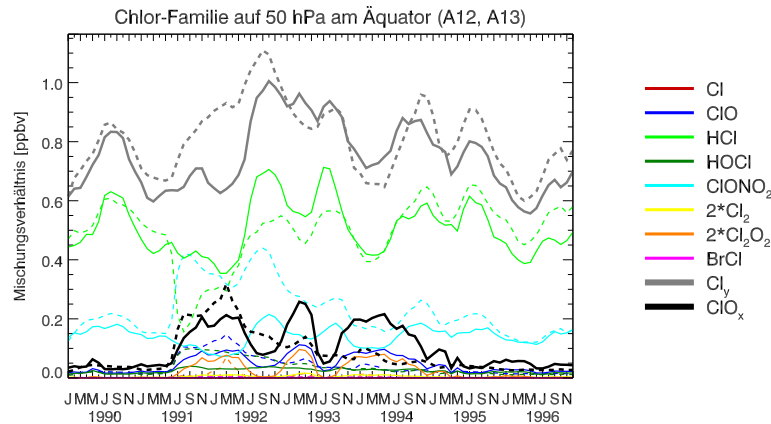


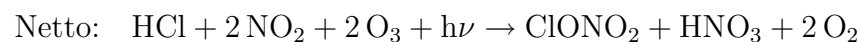
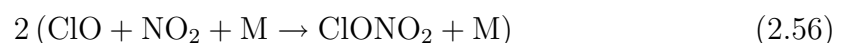
Abbildung 5.62: Zeitlicher Verlauf der im Modell berücksichtigten Chlor-Spezies über dem Äquator auf 50 hPa. Durchgezogene Linien: A13, gestrichelte Linien: A12.

von ClO_x vor, das entsprechende ClO/Cl_y -Verhältnis liegt bei 12–13 % (Abbildung 5.37b). Insbesondere für 1994, als die SAGE-Oberflächendichten über dem Äquator auf 50 hPa zwischen 3 und $8 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ betragen, sind diese Werte mit Sicherheit viel zu hoch (vgl. Abbildung 5.38) – und noch unrealistischer als in den bisherigen Modellsimulationen. Wie in Abschnitt 5.15.2 gezeigt wird, werden die unrealistisch hohen ClO_x -Konzentrationen und die damit verbundene Überschätzung des vulkanischen Ozonabbaus durch eine künstliche Akkumulation der im Modell nicht transportierten Spezies ClO , HOCl und Cl_2O_2 verursacht.

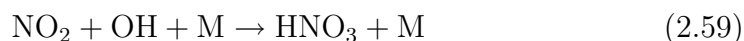
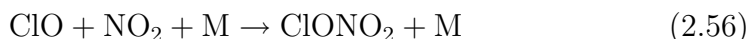
Bemerkenswert ist auch das in A12 und A13 unterschiedliche Verhalten der beiden Reservoirspezies HCl und ClONO_2 nach dem Ausbruch von Mt. Pinatubo: In A12 fällt HCl sprunghaft ab und ClONO_2 steigt sprunghaft an, in A13 nehmen dagegen sowohl HCl wie ClONO_2 leicht ab. Diese Differenzen lassen sich nur erklären, wenn ClO_x nach dem Vulkanausbruch nicht nur indirekt über die N_2O_5 -Hydrolyse, sondern auch direkt über die heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) aktiviert wird.

Wie in Abbildung 5.47 gezeigt, unterliegt der reaktive Aufnahmekoeffizient von (2.78) in der neuen Parametrisierung einer viel stärkeren Temperaturabhängigkeit. Die relative Bedeutung von Reaktion (2.77) bei der direkten Chloraktivierung durch (2.77) und (2.78) nimmt damit in der neuen Parametrisierung für Temperaturen oberhalb von ca. 203 K ab, d. h. ClONO_2 reagiert in A13 verstärkt mit H_2O statt mit HCl , und HCl nimmt daher im Vergleich zu A12 zu.

Die gleichzeitige Zunahme von ClONO_2 und Abnahme von HCl nach dem Vulkanausbruch für A12 ist vermutlich dadurch zu erklären, dass ein beträchtlicher Teil des über die Reaktionsfolge (2.77)+(2.42)+(2.37) gebildeten ClO aufgrund der tiefen Mischungsverhältnisse des atomaren Sauerstoffs in der unteren Stratosphäre nicht über (2.38) weiterreagiert, sondern über (2.56) in ClONO_2 überführt wird. In A12 läuft damit die folgende Reaktionsfolge ab:



In A13 reagiert ClONO₂ statt mit HCl vermehrt mit H₂O:



Dabei wird HOCl nicht über (2.79) abgebaut, da die Temperaturen für die Reaktion zu hoch sind. Über die zweite Reaktionsfolge werden zwei statt nur ein HNO₃-Molekül gebildet. Tatsächlich sind die HNO₃-Mischungsverhältnisse nach Mt. Pinatubo in der unteren tropischen Stratosphäre für A13 gegenüber A12 um rund 5% erhöht.

Das in A12 und A13 unterschiedliche Verhalten von HCl und ClONO₂ ist ein wichtiges Indiz dafür, dass im Modell die Chloraktivierung nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo nicht nur über die N₂O₅-Hydrolyse, sondern auch direkt über (2.77) und (2.78) abläuft. Beobachtungen von reduzierten HCl-Mischungsverhältnissen über den mittleren Breiten der unteren Stratosphäre nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo legen nahe, dass die Reaktionen (2.77) und (2.78) bei der Chloraktivierung ausserhalb des Polarwirbels auch in der realen Atmosphäre eine Rolle spielen, obwohl dort die mittleren Temperaturen eigentlich zu hoch sind (*Webster et al.*, 1998; *Solomon et al.*, 1998). Vermutlich spielen dabei wellenbedingte Temperaturschwankungen und die starke Nichtlinearität der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten von (2.77) und (2.78) eine entscheidende Rolle (*Murphy and Ravishankara*, 1994).

Die Verwendung der neuen Parametrisierung der heterogenen Chemie führt zu keiner Verbesserung des im Modell markant überschätzten Ozonabbaus nach Mt. Pinatubo und El Chichón (Abbildungen 4.43 und 5.37d). Eine Verbesserung wird erst erreicht, wenn alle im Modell berücksichtigten Spezies transportiert werden, so dass ClO, HOCl und Cl₂O₂ in der unteren tropischen Stratosphäre nicht mehr künstlich angereichert werden (Abschnitt 5.15.2).

5.13 Bilanz der Modellmodifikationen A02–A13 und Zielsetzung für A14–A19

Wie in den Abschnitten 5.4.2, 5.5.2 und 5.12.7 beschrieben, haben das QBO-Nudging (Modellversion A05), die Neuberechnung der stratosphärischen Aerosol-Extinktionskoeffizienten und -Oberflächendichten mit der Mie-Theorie (A06) sowie die neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13) einen grossen Einfluss auf die Modellresultate. Das QBO-Nudging bewirkt einen QBO-Zyklus in verschiedenen Modellvariablen und führt insbesondere im äquatorialen Zonalwind und im Ozon zu einer deutlich besseren Übereinstimmung von Modellresultaten und Beobachtungen (Abbildungen 5.10, 5.16 und 5.17). Daneben bewirkt die QBO-Assimilation eine allgemeine Zunahme der stratosphärischen Residualzirkulation im Modell. Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die Modellklimatologien der meisten Modellgrössen und führt zu einer Reduktion des Modellbias in der Temperatur, im Zonalwind, O₃ und CH₄ in der unteren und mittleren Stratosphäre über

den Tropen und Subtropen. Die neu berechneten Oberflächendichten der stratosphärischen Aerosole stimmen oberhalb von ca. 22 km wesentlich besser mit den Beobachtungen überein (Abbildung 5.27). Sie haben einen signifikanten Einfluss auf die simulierten NO_x -, ClO_x -, HO_x - und Ozonverteilungen. Allerdings scheint die für die Mie-Theorie verwendete Log-Normalverteilung die Aerosolgrößenverteilung unter vulkanischen Bedingungen nicht treffend wiederzugeben, so dass das Temperatursignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo mit den neuen Extinktionskoeffizienten erheblich überschätzt wird (Abbildung 4.44). Die neue Parametrisierung der heterogenen Chemie hat einen signifikanten Einfluss auf die simulierten Verteilungen von ClO_x , NO_x , NO_y , Wasserdampf und Ozon in der unteren und mittleren Stratosphäre. Die NAT-Bildung wird in der neuen Parametrisierung substantiell reduziert und stimmt nun besser mit Beobachtungen überein. Neu tritt im Modell im südlichen Polarwirbel – übereinstimmend mit Beobachtungen – eine ausgeprägte Denitrifizierung auf (Abbildungen 5.56 und 5.57).

Die Verwendung zeitabhängiger Strahlungsintensitäten und Photolysraten (A02) bewirkt ein Signal des 11-jährigen Sonnenzyklus in der simulierten Temperatur-, Zonalwind-, O_3 -, H_2O -, CH_4 - und HO_x -Verteilung. Der Wechsel vom GISS- zum SAGE-Datensatz der stratosphärischen Aerosole (A07) bewirkt ein ausgeprägteres Ozon- und Temperatursignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo und beeinflusst zudem die Modellklimatologien von NO_x , ClO_x und HO_x . Verglichen mit A05, A06 und A13 ist der Einfluss der Modellmodifikationen von A02 und A07 jedoch relativ gering (Abbildungen 4.43, 4.44 und 5.7).

Die Berücksichtigung der Heizraten von Halogenkohlenwasserstoffen (A03) und troposphärischen Aerosolen (A08) im Strahlungsmodul, die Kopplung von Chemie- und Strahlungsmodul zur Berechnung der Heizraten von CH_4 , N_2O und FCKWs (A04) sowie die Verwendung neuer Datensätze für die Randbedingungsfelder von NO_x , CO (A09), CO_2 , CH_4 , N_2O (A11), ODSCLS, ODSCLL, ODSBR (A12) und SST/SI (A10) haben nur einen marginalen Einfluss auf die modellierten stratosphärischen Verteilungen. Entsprechend sind die Effekte dieser Modellmodifikationen auf die simulierte Gesamt Ozonverteilung alle klein und statistisch nicht signifikant (Abbildung 5.1).

Trotz einiger deutlicher Verbesserungen aufgrund der bisher vorgenommenen Modellmodifikationen sind einige schwerwiegende Probleme wie die unrealistischen Chlor- und Bromverteilungen (Abbildungen 4.23–4.25) oder die substantielle Überschätzung des Ozonabbaus nach Mt. Pinatubo und El Chichón (Abbildungen 4.43 und 5.37d) für Simulation A13 nach wie vor vorhanden. Abbildung 5.63 zeigt die modellierten Verteilungen von CCl_y , Cl_y und ClO_x für A01, A13 und für die in den folgenden Unterkapiteln beschriebenen Modellversionen A14–A20. In A01 und A13 sind die im Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Artefakte deutlich sichtbar: Über den Tropen sind die Mischungsverhältnisse von CCl_y in der Stratosphäre bis zu 30 % höher als in der Troposphäre, was physikalisch nicht möglich ist (Abbildung 5.63b). Dieser Artefakt tritt im Frühling und Sommer auch in den hohen Breiten der jeweiligen Hemisphäre auf, ist dort aber auf die obere Stratosphäre beschränkt (Abbildung 5.63c, nicht gezeigt für die Nordhemisphäre). Im Winter und Frühling weist die CCl_y -Verteilung über den hohen Breiten zwischen 10 und 100 hPa ein Minimum auf, das aufgrund der räumlichen und zeitlichen Homogenität von CCl_y nicht existieren dürfte (Abbildungen 5.63a, c, d, e). Über der Antarktis auf 50 hPa, wo das Minimum am ausgeprägtesten ist, betragen die simulierten Mischungsverhältnisse im August und September nur gerade 40–50 % der Werte der oberen Stratosphäre. Ein anderer Artefakt ist das Maximum im CCl_y und Cl_y am Rand des südlichen Polarwirbels (Abbildung 5.63e). Das Maximum im CCl_y und Cl_y fällt mit dem durch heterogene Chloraktivierung verur-

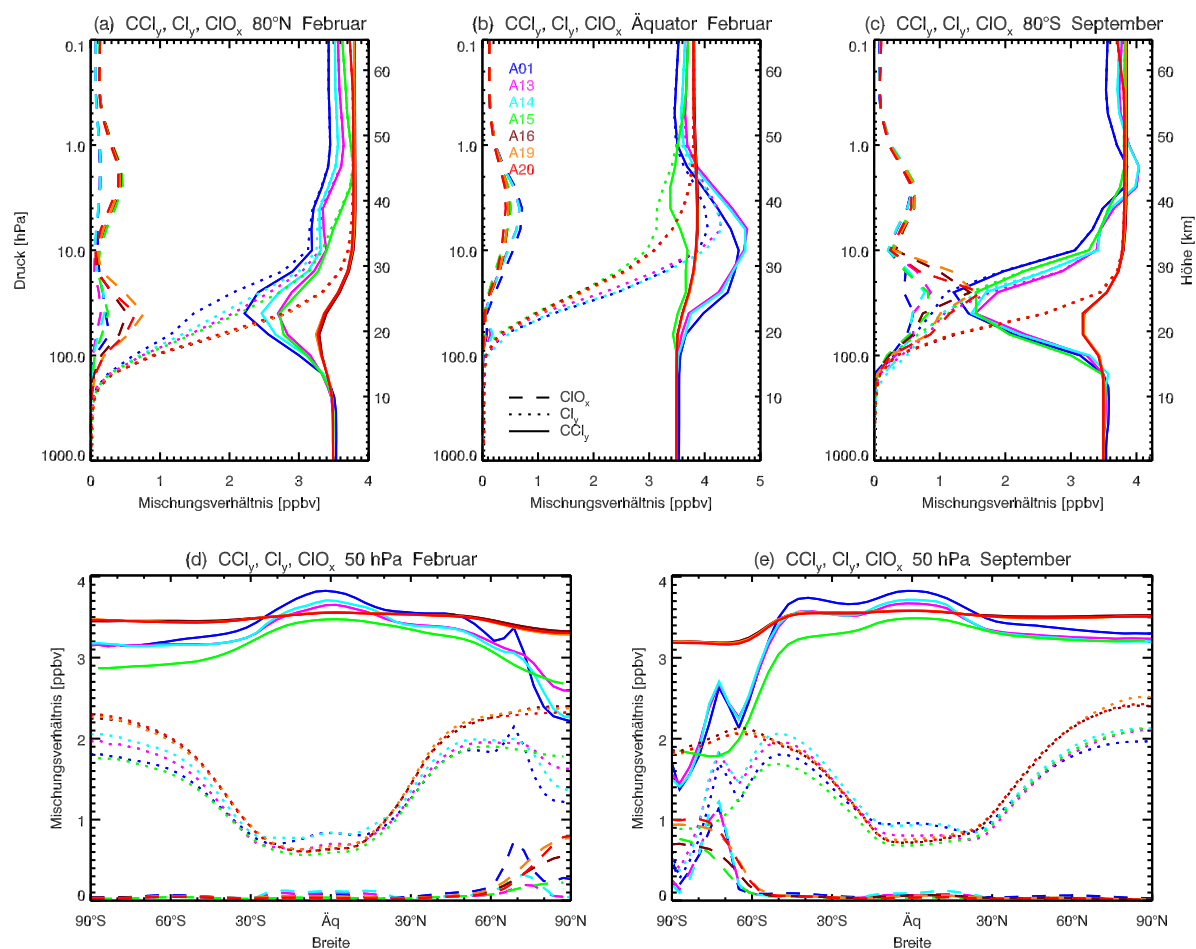


Abbildung 5.63: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von CCl_y (durchgezogene Linien), Cl_y (gepunktet) und ClO_x (gestrichelt) gemittelt über 1991–2000 (in ppbv). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen, Legende siehe mittlere Abbildung oben. Höhenprofile (a) bei $80^\circ N$ im Februar, (b) über dem Äquator im Februar und (c) bei $80^\circ S$ im September. Breitenverteilungen auf 50 hPa im (d) Februar und (e) September.

sachten Maximum im ClO_x zusammen. Im Gegensatz zu Modellversionen A01–A12 sind in A13 als Folge der geänderten NAT-Parametrisierung entsprechende Maxima am Rand des nördlichen Polarwirbels nur in den Monaten Dezember und Januar vorhanden, nicht aber im Februar (Abbildung 5.63d, vgl. Abschnitt 5.5.2.2).

Abbildung 5.64 zeigt, dass SOCOL wegen der oben beschriebenen Probleme bei der Simulation der vertikalen Verteilung und der zeitlichen Entwicklung von Cl_y im Vergleich zu anderen CCMs sehr schlecht abschneidet. Die Abbildung stammt aus dem CCM-Modellvergleich der Chemistry-Climate Validation Activity for SPARC (CCMVal) (Eyring et al., 2006), an dem SOCOL mit der Modellsimulation A13 teilnahm. Von den dreizehn an der Evaluierung beteiligten CCMs zeigen drei Modelle klar unrealistische Cl_y -Höhenprofile: MRI mit generell zu tiefen und SOCOL und CCSRNIES mit zu hohen – physikalisch nicht möglichen – stratosphärischen Cl_y -Mischungsverhältnissen (Abbildung 5.64a). Abbildung 5.64b zeigt die zeitliche Entwicklung von Cl_y im Oktober bei $80^\circ S$ auf 50 hPa. Aufgrund des Anstiegs der FCKW-Emissionen nehmen die Cl_y -Mischungsverhältnisse bis Ende der 90er-Jahre in allen Simulationen zu. Die Cl_y -Konzentrationen werden jedoch für SOCOL aufgrund des künstlichen CCl_y -Minimums

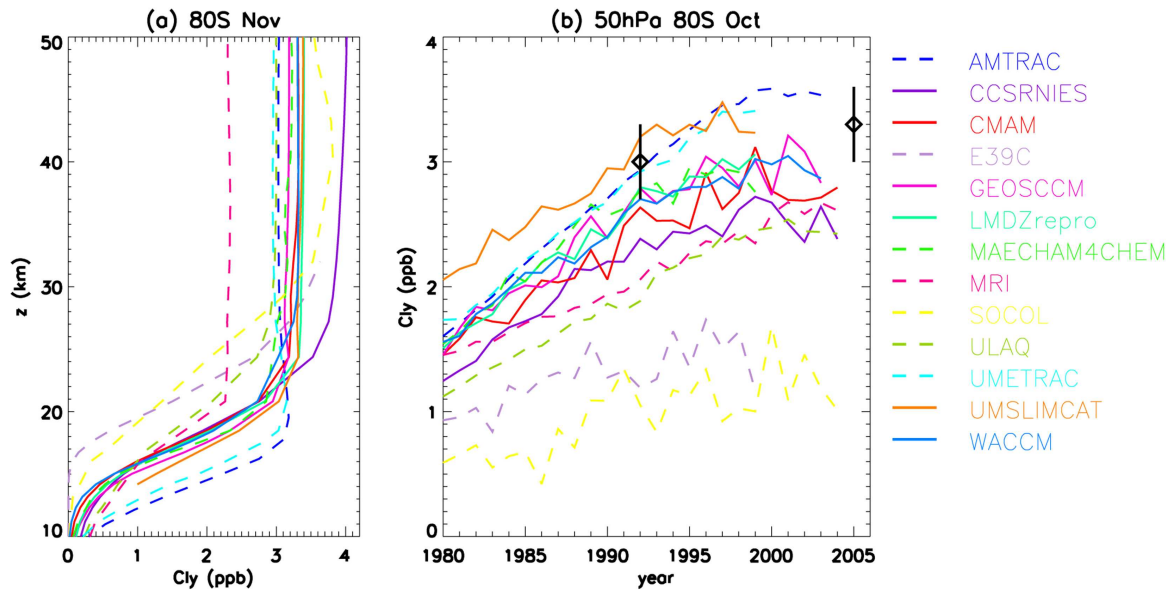


Abbildung 5.64: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Cl_y (in ppbv) für CCM-Simulationen des Modellvergleichs der Chemistry-Climate Validation Activity for SPARC (CCM-Val). Die SOCOL-Simulation (gelb gestrichelt) wurde mit Modellversion A13 durchgeführt. (a): Höhenprofile bei $80^\circ S$ im November gemittelt über 1990–1999. (b): Zeitliche Entwicklung bei $80^\circ S$ auf 50 hPa im Oktober. Rauten: Schätzungen für Cl_y , abgeleitet aus HALOE HCl-Messungen für 1992 (Douglass et al., 1995; Santee et al., 1996) und aus Aura MLS HCl für 2005. Aus Eyring et al. (2006).

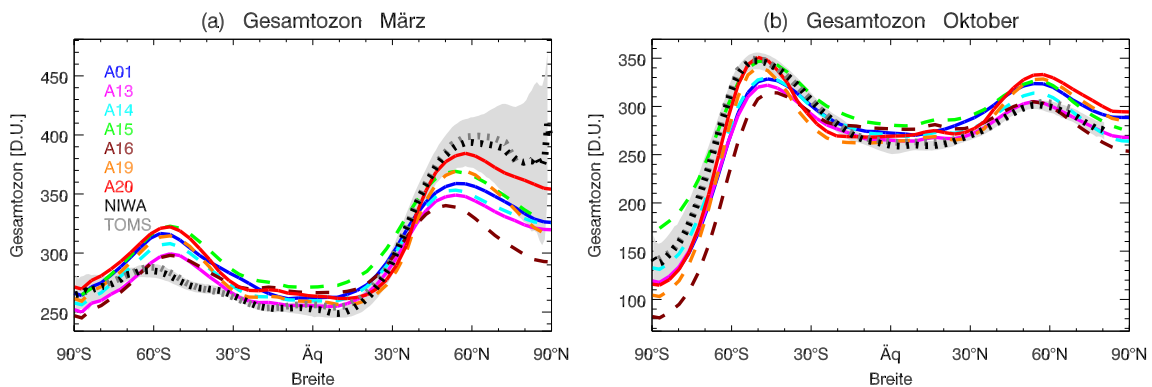


Abbildung 5.65: Zonal gemittelt Gesamtozon (a) im März, (b) im Oktober gemittelt über 1991–2000 (in DU). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen. Schwarz gepunktete Linien: NIWA-Beobachtungen, grau gepunktete Linien: TOMS-Beobachtungen. Graue Fläche: NIWA ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich klimatologischem Mittel. In den südlichen hohen Breiten im Oktober sind A01 und A13 durch A20 verdeckt.

im Polarwirbel erheblich unterschätzt und liegen im Oktober 1992 mit 1.1 ppbv fast dreimal tiefer als der von HALOE-Beobachtungen abgeleitete Wert um 3.0 ppbv (Douglass et al., 1995; Santee et al., 1996). Auch wenn dieser Wert wegen der limitierten Abdeckung von HALOE mit Unsicherheiten von 10–15 % verbunden ist (Froidevaux et al., 2006), sind Mischungsverhältnisse von 2.5 ppbv oder weniger im Jahr 2000 wie in SOCOL und E39/C mit Sicherheit zu tief (Eyring et al., 2006).

Trotz der viel zu tiefen Cl_y -Mischungsverhältnisse im Polarwirbel und der damit ver-

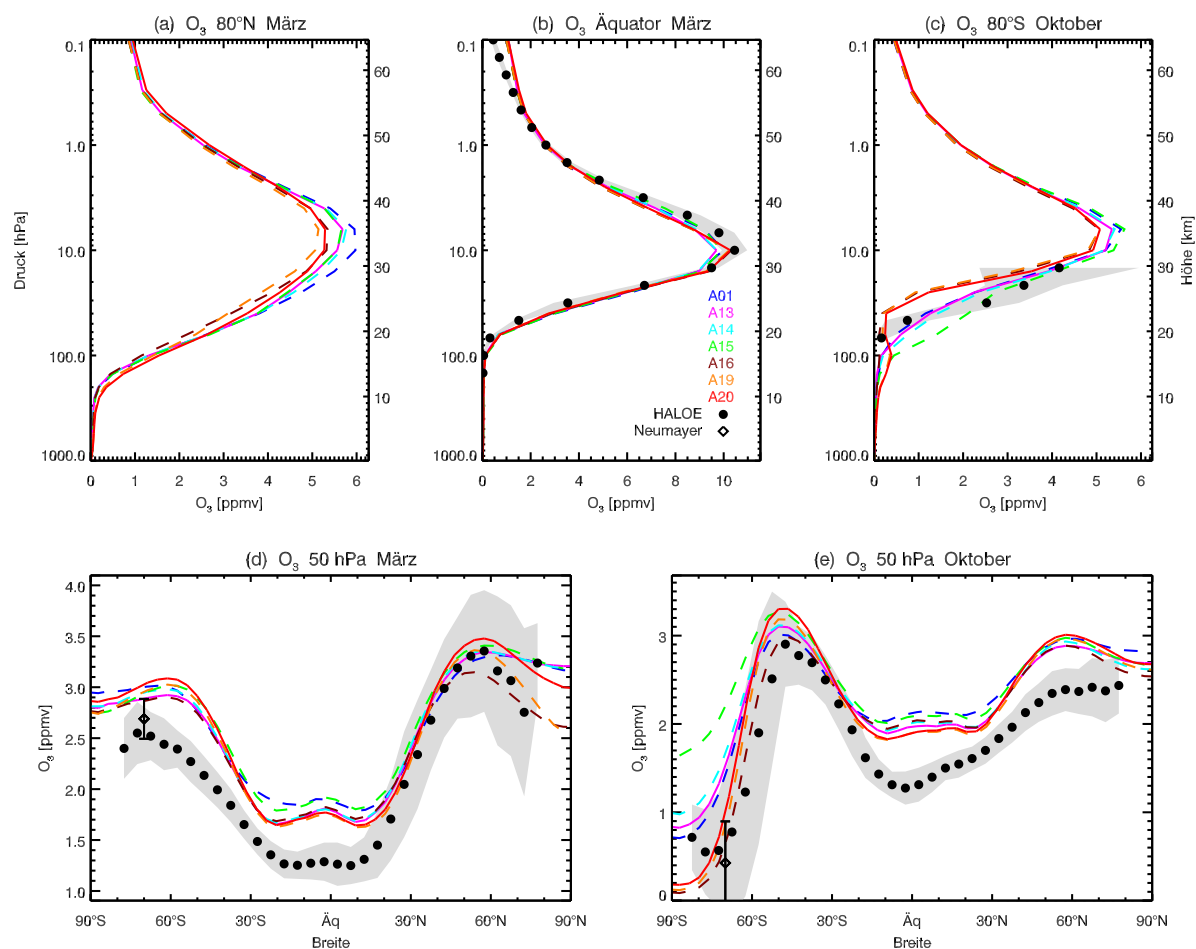


Abbildung 5.66: Zonal gemittelte Ozon-Mischungsverhältnisse (in ppmv). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen (gemittelt über 1991–2000), Legende siehe mittlere Abbildung oben. Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002), schwarze Raute: Ballonsondierungen über der antarktischen Neumayer-Station (1992–2000). Graue Fläche: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich klimatologischem Mittel. Höhenprofile (a) bei 80°N im März, (b) über dem Äquator im März und (c) bei 80°S im Oktober. Breitenverteilungen auf 50 hPa in (d) März und (e) Oktober.

bundenen Unterschätzung des katalytischen Ozonabbaus wird das Gesamt Ozon in der Antarktis (Arktis) im September und Oktober (Februar und März) in den Modellversionen A01–A13 unterschätzt (Abbildungen 5.65, 5.1 und 4.35). Wie in Abbildung 5.66 gezeigt, sind die simulierten Ozonkonzentrationen in A01 und A13 in den hohen südlichen Breiten auf 50 hPa im Oktober zwar deutlich höher als das HALOE-Retrieval (und höher als alle übrigen Modelle von CCMVal, siehe *Eyring et al.* (2006), Abbildung 13e). Dagegen sind die simulierten Ozonkonzentrationen in den hohen Breiten unterhalb von 100 hPa als Folge von Problemen mit dem Semi-Lagrange’schen Transportschema (Abschnitt 5.19) deutlich zu tief (Abbildungen 4.31–4.33), wodurch der zu schwache chemische Ozonabbau im Polarwirbel maskiert wird. In der Ozonsäule werden die zu hohen Ozonkonzentrationen zwischen 40 und 100 hPa durch die zu tiefen Werte unterhalb von 100 hPa ungefähr kompensiert (siehe ausführliche Diskussion in Abschnitt 4.2.6).

Da die simulierten Ozonkonzentrationen im Polarwinter infolge Fehlerkompensation relativ gut mit den Beobachtungen übereinstimmen, wurden die Probleme in den model-

lierten Verteilungen von Chlor und Brom erst bei der Auswertung von Simulation A13 entdeckt, fast zeitgleich mit dem Erscheinen des CCM-Validierungs-Papers von *Eyring et al.* (2006).

Die Modellmodifikationen A14–A19 hatten die Lösung der oben beschriebenen Artefakte im Chlor und Brom zum Ziel. Wie sich zeigte, werden diese Probleme fast ausschliesslich im Transportschema verursacht. Die Modifikationen im Transportschema führen auch zu einer verbesserten Simulation des Ozonabbaus nach Mt. Pinatubo und El Chichón.

5.14 Erweiterung der ODSBR-Familie, Einzelbehandlung aller ODS bei chemischen Reaktionen und troposphärische Senke für HBr (A14)

In Modellversion A14 wurde angestrebt, die in SOCOL im Vergleich zu den Beobachtungen von *Sinnhuber et al.* (2005) rund 50 % zu tiefen stratosphärischen Br_y -Konzentrationen zu verbessern. Einerseits wird die ODSBR-Familie um die beiden kurzlebigen Substanzen Bromoform (CHBr_3) und Methylenbromid (CH_2Br_2) erweitert, wodurch die ODSBR-Mischungsverhältnisse in der planetaren Grenzschicht dauerhaft um 7.31 pptv erhöht werden. Für 1975 entspricht dies beinahe einer Verdoppelung gegenüber der bisher verwendeten Werte, für 2000 einer Zunahme von rund 30 %. Andererseits wird bei den Photolyse- und $\text{O}(^1\text{D})$ -/ OH -Oxidationsreaktionen vom Typ



neu zwischen den Reaktionsraten der einzelnen Familienmitglieder unterschieden. Bisher wurden für alle Mitglieder von ODSBR, ODSCLS und ODSCLL die jeweiligen Reaktionsraten von H1301, CFC-11 und CFC-12 verwendet. Da H1301, CFC-11 und CFC-12 teilweise beträchtlich höhere chemische Lebensdauern als die übrigen Familienmitglieder aufweisen, war der Abbau des organischen Broms und Chlors in den bisherigen Modellversionen generell zu langsam.

Für HBr wird in Modellversion A14 neu eine untere Randbedingung eingeführt. Wegen der bisher fehlenden Senke wurde HBr in den Modellversionen A01–A13 in der Troposphäre künstlich akkumuliert.

5.14.1 Modifikationen im Modell

Die ODSBR-Familie wird neu definiert als

$$[\text{ODSBR}] = [\text{H1211}] + [\text{H1301}] + [\text{CH}_3\text{Br}] + 3 \cdot [\text{CHBr}_3] + 2 \cdot [\text{CH}_2\text{Br}_2]. \quad (5.26)$$

Für CHBr_3 und CH_2Br_2 werden als Randbedingung basierend auf *Sinnhuber et al.* (2005) zeitlich und global konstante Mischungsverhältnisse von 1.63 resp. 1.21 pptv vorgeschrieben. Abbildung 5.67 zeigt die zeitliche Entwicklung der nach (5.26) definierten ODSBR-Familie in der planetaren Grenzschicht. Die in den bisherigen Modellversionen verwendete, nach (3.3) definierte ODSBR-Familie ist zum Vergleich als schwarz gepunktete Linie eingezeichnet. CH_3Br und CHBr_3 machen den Hauptteil des organischen Broms aus, sind aber beide sehr kurzlebig.

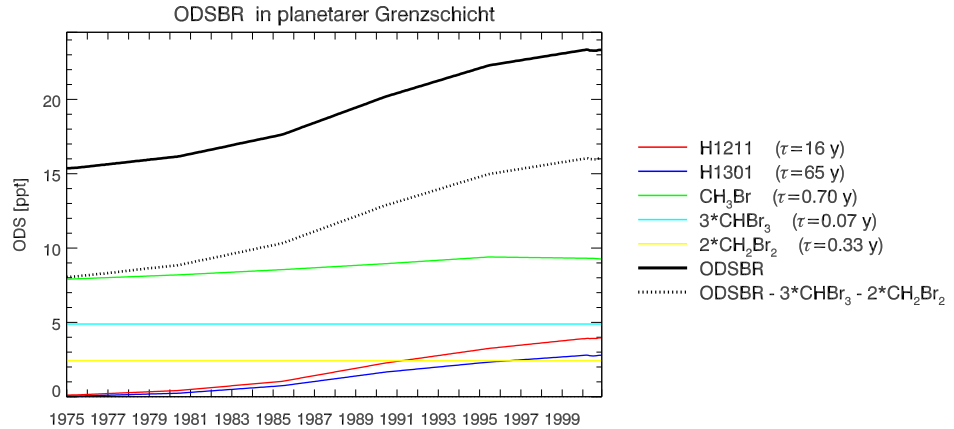


Abbildung 5.67: Zeitliche Entwicklung der nach (5.26) definierten ODSBR-Familie und ihrer Mitglieder in pptv. Bis Ende der achtziger Jahre machen CH_3Br , CHBr_3 und CH_2Br_2 den Hauptteil aus, sind aber alle sehr kurzlebig. Die gepunktete schwarze Linie entspricht der früher verwendeten Definition von ODSBR.

Zur Einzelbehandlung aller im Modell berücksichtigter ODS (CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115, CCl_4 , CH_3CCl_3 , HCFC-22, HC-141b, HC-142b, H1211, H1301, CH_3Cl , CH_3Br , CHBr_3 , CH_2Br_2) werden im Chemiemodul 13 neue Photolyse-Reaktionen, 14 neue $\text{O}(^1\text{D})$ - und 8 neue OH-Oxidationsreaktionen vom Typ (5.23), (5.24) und (5.25) eingeführt. Im Transportschema werden die ODS wegen des hohen Rechenaufwands dagegen nicht einzeln, sondern wie bisher als ODSCLS-, ODSCLL- und ODSBR-Familien transportiert. Nach jedem Transportschritt müssen daher die Mischungsverhältnisse der Familien in die Mischungsverhältnisse ihrer Mitglieder umgerechnet werden, wobei ähnlich vorgegangen wird wie in Modellversion A12, Abschnitt 5.11. Anstelle von (5.13) wird jedoch die folgende Definition für \tilde{p}_i verwendet:

$$\tilde{p}_i := \frac{n_i [c_i^{\text{RB}}] e^{-\frac{t_{\text{Luft}}}{\tau_{c_i}}}}{\sum_{j=1}^n n_j [c_j^{\text{RB}}] e^{-\frac{t_{\text{Luft}}}{\tau_{c_j}}}}. \quad (5.27)$$

Die in (5.27) verwendeten Variablen haben die gleichen Bedeutungen wie in Definition (5.13). Wie in A12 wird \tilde{p}_i verwendet, um aus der Konzentration [f] der Familie die Konzentrationen $[c_i]$ der Familienmitglieder zu bestimmen:

$$[c_i] \simeq \frac{1}{n_i} \tilde{p}_i [f] \quad (5.28)$$

Der Unterschied zwischen den Definitionen (5.27) und (5.13) besteht darin, dass sich bei (5.27) die atmosphärische Lebensdauer der Familie aus den Lebensdauern ihrer Mitglieder zusammensetzt, während bei (5.13) dazu die Lebensdauer der Familienvertreter CFC-11 und CFC-12 verwendet wird. In A12 und in der aktuellen Modellversion werden unterschiedliche Definitionen für \tilde{p}_i verwendet, weil die ODS im Chemiemodul unterschiedlich behandelt werden. Das oben beschriebene Verfahren wird neu auch zur Bestimmung der Familienmitglieder im Strahlungsmodul benützt.

Abbildung 5.68 zeigt die Zusammensetzung der ODSBR-Familie als Funktion des Alters der Luft bei der Verwendung von Gleichungen (5.27) und (5.28). In SOCOL setzt sich die ODSBR-Familie gemäss der gepunkteten Linien zusammen, da für t_{Luft} nur die Werte 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 und 4.5 Jahre angenommen werden können (vgl. Abbildung 5.45

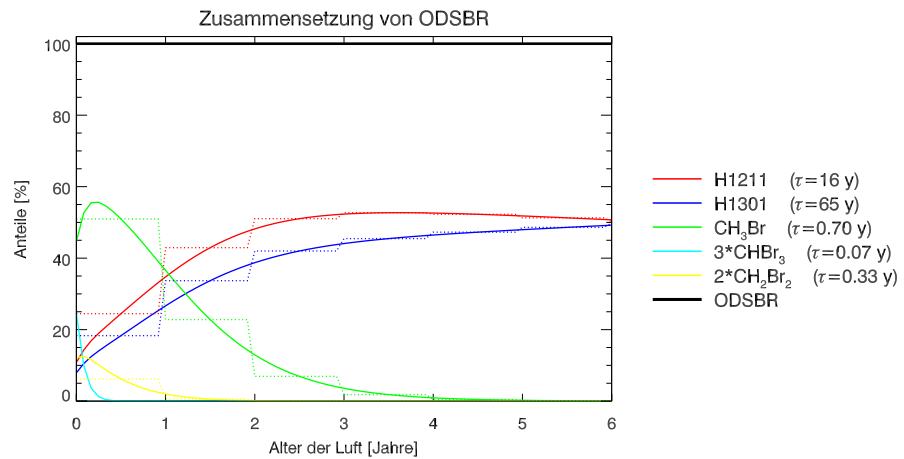


Abbildung 5.68: Änderung der Zusammensetzung der ODSBR-Familie mit zunehmendem Alter der Luft bei Verwendung von Gleichungen (5.27) und (5.28). Gepunktet dargestellt sind die in SOCOL verwendeten Werte, wo für das Alter der Luft nur die Werte $t_{\text{Luft}} = 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$ und 4.5 Jahre zugelassen sind. Der Anteil der kurzlebigen Substanzen CH_3Br , CHBr_3 und CH_2Br_2 nimmt rasch ab. Die dargestellte Verteilung ist repräsentativ für ODSBR-Emissionen von 1990.

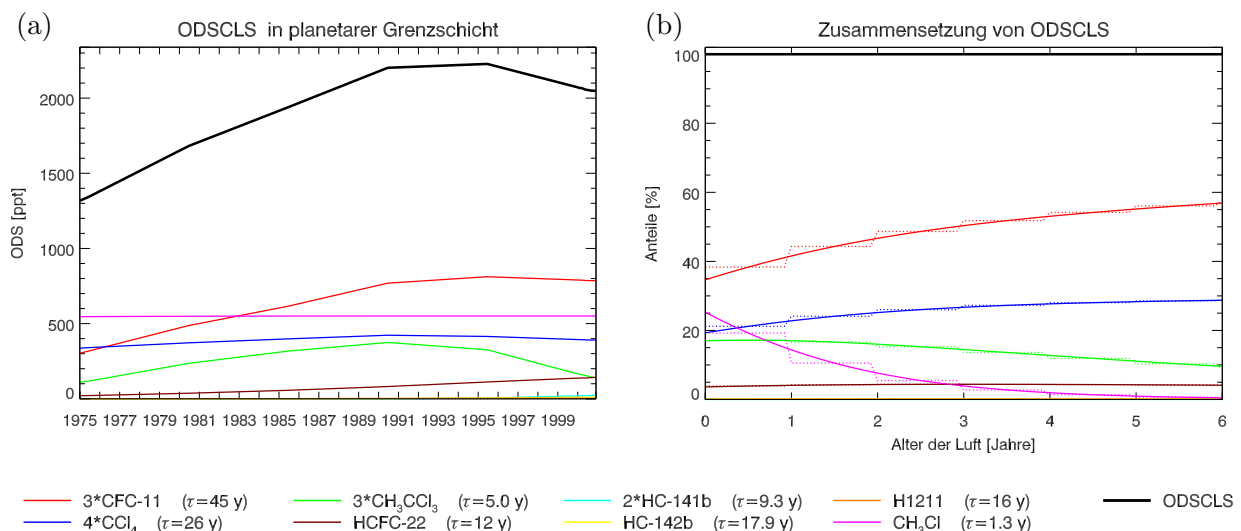


Abbildung 5.69: (a): Zeitliche Entwicklung der ODSCLS-Familie und ihrer Mitglieder. (b): Änderung der Zusammensetzung der ODSCLS-Familie mit zunehmendem Alter der Luft bei Verwendung von Gleichungen (5.27) und (5.28), repräsentativ für 1990. Gepunktet dargestellt sind die in SOCOL verwendeten Werte.

in Abschnitt 5.11). Wie aus Abbildung 5.68 ersichtlich ist, sind die neu eingeführten Substanzen CHBr_3 und CH_2Br_2 nur für $t_{\text{Luft}} < 1$ Jahr von Bedeutung, d. h. in den Tropen und Subtropen nur unterhalb von 50 hPa und in den mittleren und hohen Breiten nur in der Troposphäre (Abbildung 5.45).

Abbildungen 5.69 und 5.70 zeigen die ODSCLS- und ODSCLL-Familien als Funktion der Zeit sowie die Zusammensetzung dieser Familien als Funktion des Alters der Luft bei der Verwendung von Gleichungen (5.27) und (5.28). Für ODSCLL bleibt die Zusammensetzung der Familie wegen der hohen atmosphärischen Lebensdauer ihrer Mitglieder in guter Näherung konstant.

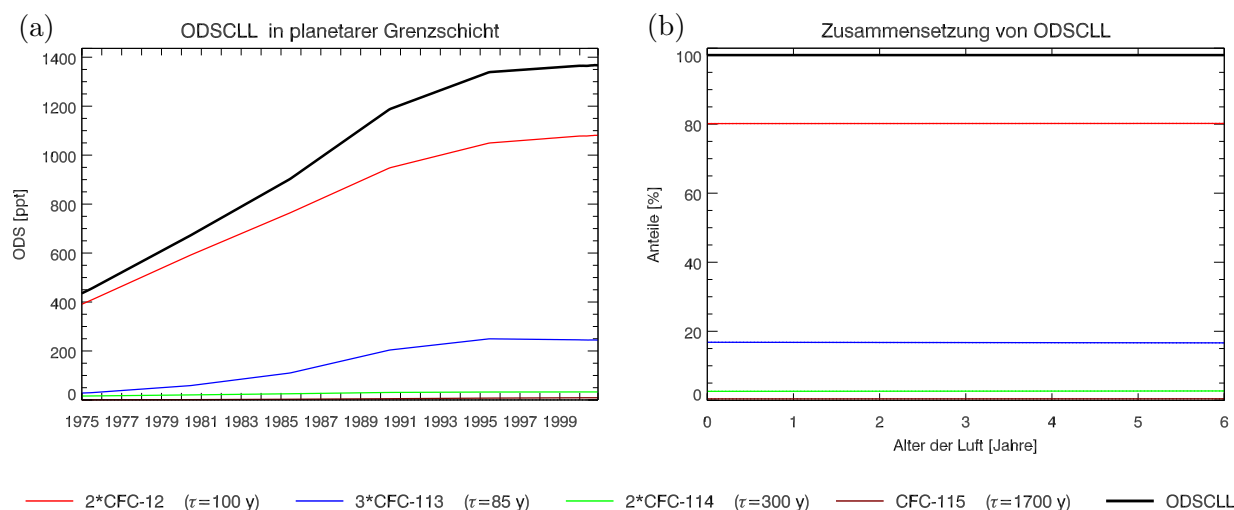


Abbildung 5.70: Wie Abbildung 5.69, aber für ODSCLL.

Bei der Untersuchung des Brom-Budgets wurde festgestellt, dass HBr in den bisherigen Modellversionen aufgrund einer fehlenden troposphärischen Senke kontinuierlich angereichert wurde. Nach zehn Jahren Simulation wurden in der Troposphäre HBr-Werte von 800 pptv erreicht, gegenüber 0.1–0.4 pptv in der realen Atmosphäre (*Brasseur et al.*, 1990). In Modellversion A14 wird daher für HBr eine untere Randbedingung eingeführt, welche auf einfache Weise die Senke durch Auswaschung parametrisieren soll. Dabei wird für HBr in den untersten fünf Schichten ein Wert von 0.1 pptv vorgeschrieben.

5.14.2 Effekte der Modifikationen

Die Einzelbehandlung aller im Modell berücksichtigter ODS bei der Berechnung der Photolyse- und $O(^1D)$ -/ OH -Oxidationsreaktionen (5.23)–(5.25) hat einen signifikanten Einfluss auf die anorganische Chlorverteilung in der Troposphäre und in der unteren Stratosphäre. Für CBr_y und Br_y sind die Differenzen zwischen Modellversionen A14 und A13 enorm, jedoch hauptsächlich eine Folge der neu eingeführten unteren Randbedingung für HBr. Die geänderten Brom- und Chlorkonzentrationen beeinflussen die simulierte Ozonverteilung in der Troposphäre, der Effekt in der Stratosphäre ist dagegen gering.

Abbildung 5.71 zeigt die zonal gemittelten Differenzen zwischen A14 und A13 für Cl_y . Durch die Einzelbehandlung der Photolyse- und $O(^1D)$ -/ OH -Oxidationsreaktionen wird das organische Chlor rascher abgebaut, womit das anorganische Chlor Cl_y in junger Luft zunimmt. Am grössten sind die relativen Differenzen in der Troposphäre mit einer Zunahme von 50–100 %. In der unteren Stratosphäre ist Cl_y für A14 gegenüber A13 um 5–20 % erhöht, was ca. 0.1 ppbv entspricht. Wie aus Abbildung 5.63 ersichtlich ist, tragen die Modellmodifikationen von A14 zu keiner Verbesserung der in Abschnitt 5.13 beschriebenen Artefakte bei.

Abbildung 5.72 zeigt die modellierten Verteilungen von CBr_y und Br_y für A01, A13 und A14 sowie für die in den folgenden Unterkapiteln beschriebenen Modellversionen A15, A16 und A20. Dank der neu eingeführten unteren Randbedingung für HBr verschwindet in A14 die künstliche Brom-Akkumulation in der Troposphäre grösstenteils (Abbildungen 5.72a–c). Als Folge davon sind die CBr_y - und Br_y -Mischungsverhältnisse in der Troposphäre und in der unteren und mittleren Stratosphäre in A14 deutlich tiefer als

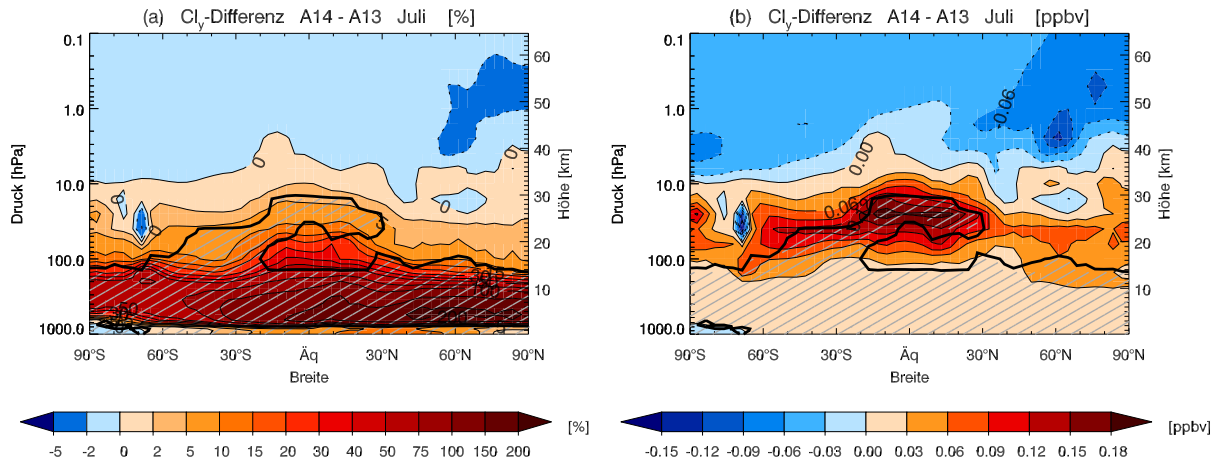


Abbildung 5.71: Zonal gemittelte Differenz A14 - A13 für Cl_y im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppbv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

in A13. Dagegen sind die CBr_y - und Br_y -Konzentrationen in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre in A14 höher wegen einer neu auftretenden – offensichtlich künstlichen – Brom-Akkumulation an der tropischen Stratopause. Die simulierte CBr_y -Verteilung ist damit in A14 weiterhin weit entfernt von derjenigen in der realen Atmosphäre, wo die Mischungsverhältnisse aufgrund der Zunahme der ODSBR-Emissionen (mit der Zeit) mit zunehmender Höhe und Breite (zunehmendem Alter der Luft) leicht abnehmen.

In Abbildung 5.73 sind die Ozonabbauraten für A14 (dicke Linien) und A13 (dünne Linien) in einem Höhenprofil über dem Äquator dargestellt. Abbildung 5.73a zeigt die Abbauraten für Hintergrundkonzentrationen der stratosphärischen Aerosole (klimatologisches Mittel über 1986–1990) und Abbildung 5.73b unter vulkanischen Bedingungen (Mittel über 1992–1994). In beiden Fällen werden in der Troposphäre durch die Elimination der künstlichen troposphärischen Brom-Akkumulation die Abbauraten des unrealistisch hohen Br_y/HO_x -Abbauzyklus (vgl. Abschnitt 4.2.7) um ca. 60 % reduziert, womit der Ozonabbau netto um 30–50 % verlangsamt wird. Entsprechend nehmen die troposphärischen Ozonkonzentrationen für A14 gegenüber A13 um 10–40 % zu (Abbildung 5.74a). In der unteren Stratosphäre gleichen sich in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre die Effekte der tieferen Br_y - und höheren Cl_y - (und ClO_x)-Mischungsverhältnisse in bezug auf die Ozonabbauraten praktisch aus. Entsprechend sind die stratosphärischen Ozondifferenzen zwischen A14 und A13 in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre klein (Abbildung 5.74b). Bei hohen stratosphärischen Aerosolkonzentrationen nach Mt. Pinatubo und El Chichón, wenn über heterogene Reaktionen eine erhöhte Menge ClO_x aktiviert wird (Abbildung 5.37b), resultiert für A14 in der unteren tropischen Stratosphäre dagegen netto eine Zunahme des chemischen Ozonabbaus von bis zu 100 % (Abbildung 5.73b). Ozon wird dadurch in der unteren tropischen Stratosphäre um 5–15 % reduziert.

Das unterschiedliche Verhalten unter vulkanischen Bedingungen und in der vulkanisch ungestörten Atmosphäre ist auch im zeitlichen Verlauf des Gesamt Ozons deutlich erkennbar. Wie aus Abbildung 5.75 ersichtlich ist, ist die Ozonsäule für A14 gegenüber A13 in den Jahren 1979–1981, 1986–1990 und 1996–2000 in den Tropen deutlich erhöht, während sich die beiden Modellsimulationen nach den Eruptionen von Mt. Pinatubo und El Chichón kaum unterscheiden. In der vulkanisch ungestörten Atmosphäre beträgt die Zunahme des Gesamt ozons für A14 gegenüber A13 2–10 % (Abbildung 5.74b).

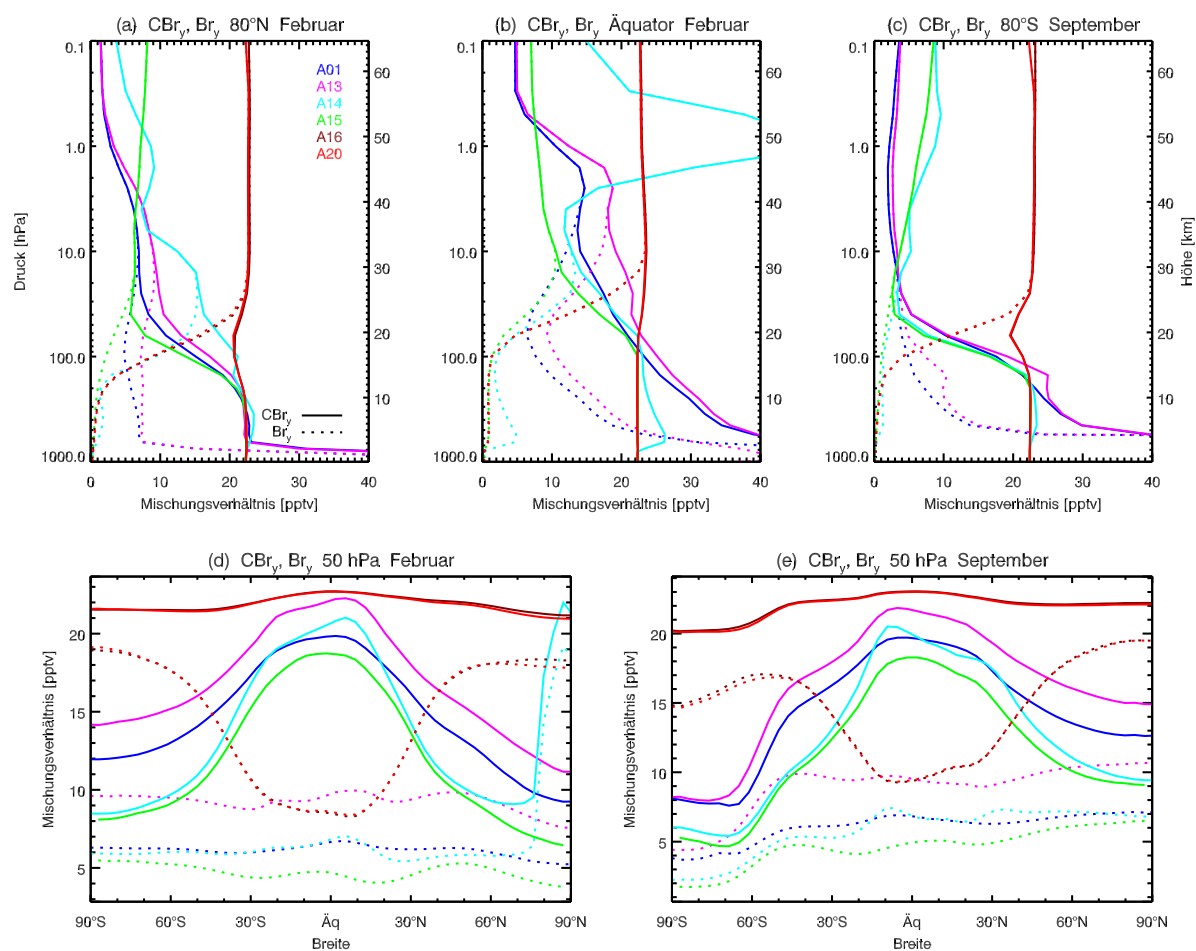


Abbildung 5.72: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von CBr_y (durchgezogene Linien) und Br_y (gepunktet) gemittelt über 1991–2000 (in pptv). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen, Legende siehe linke Abbildung oben. Höhenprofile (a) bei $80^\circ N$ im Februar, (b) über dem Äquator im Februar und (c) bei $80^\circ S$ im September. Breitenverteilungen auf 50 hPa in (d) Februar und (e) September. A15 ist in der Troposphäre, A16 praktisch überall durch A20 verdeckt.

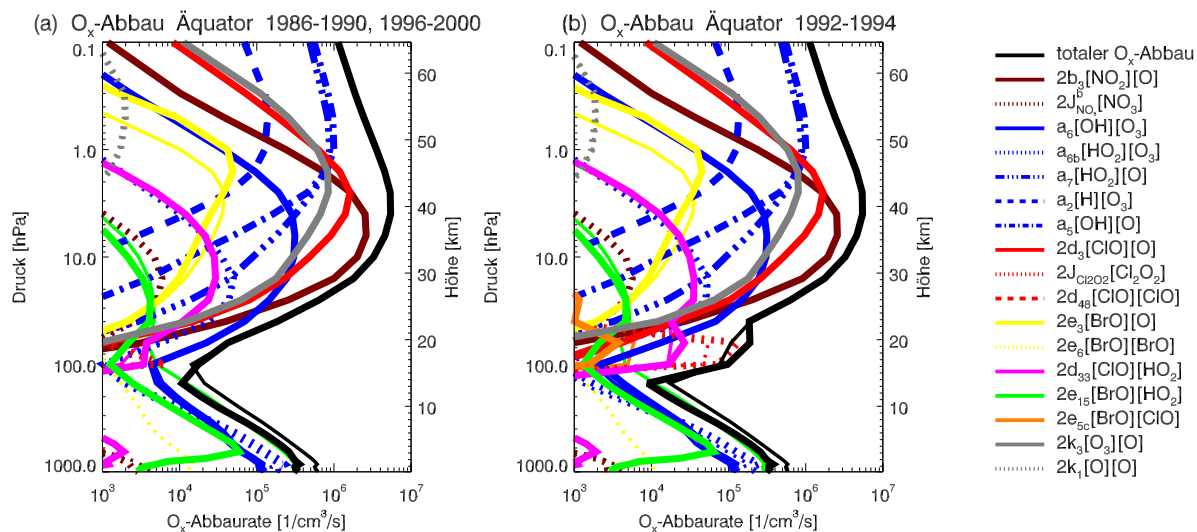


Abbildung 5.73: Zonal gemittelte O_x -Abbauraten über dem Äquator im März für A13 (dünne Linien) und A14 (dicke Linien). (a): gemittelt über 1986–1990 und 1996–2000 (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration), (b): gemittelt über 1992–1994 (vulkanische Bedingungen). Braun: NO_x -Zyklen, blau: HO_x -Zyklen, rot: ClO_x -Zyklen, gelb: Br_y -Zyklen, pink: ClO_x -/ HO_x -Zyklen, grün: Br_y -/ HO_x -Zyklen, orange: ClO_x -/ Br_y -Zyklen, grau: Chapman-Chemie, schwarz: totaler O_x -Abbau. Angaben in Moleküle/ cm^3 /s. Aufgrund der tieferen Bromkonzentrationen nimmt der Ozonabbau für A14 in der Troposphäre ab. Unter vulkanischen Bedingungen nimmt der Ozonabbau für A14 in der unteren tropischen Stratosphäre als Folge der höheren Cl_y -Mischungsverhältnisse um bis zu 100 % zu. Dabei wird Ozon primär über den Dimerzyklus abgebaut, was auf unrealistische Akkumulationen von ClO , Cl_2O_2 und $HOCl$ zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 5.15.2).

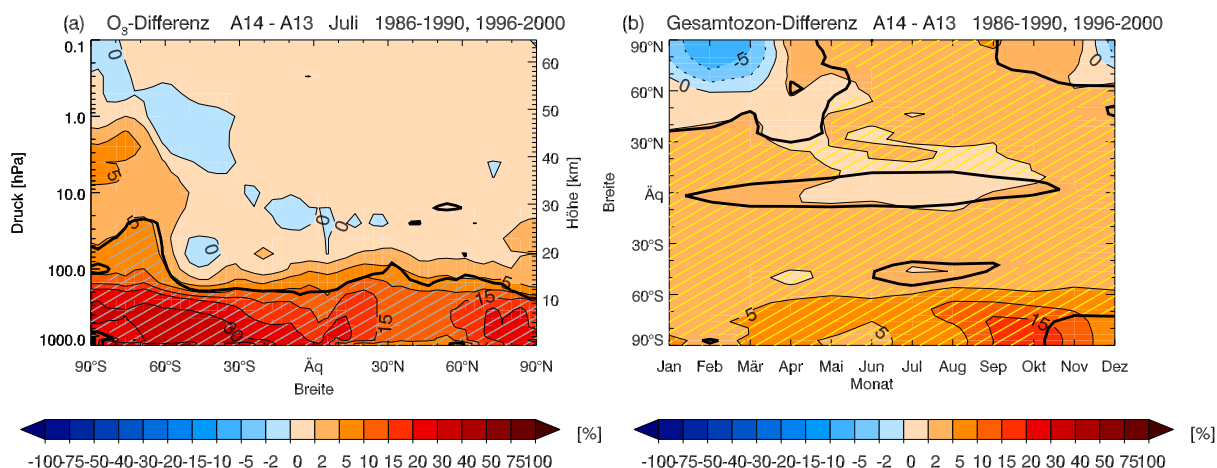


Abbildung 5.74: Zonal gemittelte Differenz A14 - A13 (a) für Ozon im Juli (in %), (b) für Gesamtozon (in %). Klimatologisches Mittel über 1986–1990 und 1996–2000 (stratosphärische Hintergrund-Aerosolkonzentration).

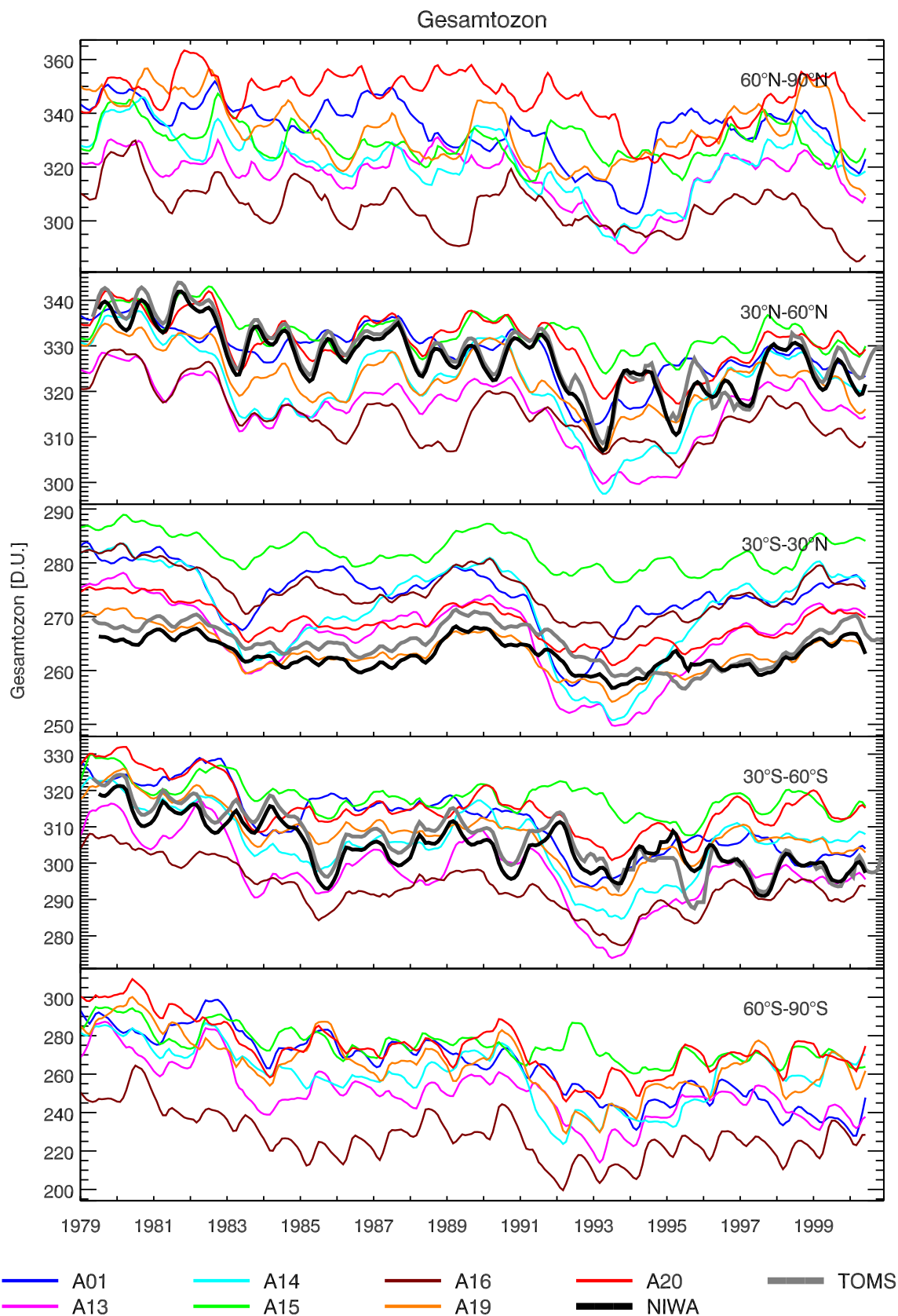


Abbildung 5.75: Zeitliche Entwicklung des Gesamtozons in Dobson-Einheiten (DU) für Modellversionen A01, A13, A14, A15, A16, A19 und A20 sowie NIWA- und TOMS-Beobachtungen.

5.15 Transport aller chemischen Spezies (A15)

Um Rechenzeit zu sparen, wurden in den bisherigen Modellversionen die sehr kurzlebigen Spurenstoffe nicht transportiert. In Modellversion A15 werden neu alle 41 Spezies von SOCOL im Transport berücksichtigt. Zudem werden die im Modell vorgeschriebenen Depositionsflüsse durch realistischere Werte ersetzt.

5.15.1 Modifikationen im Modell

In A15 werden auch die folgenden Spezies transportiert: O(¹D), HO₂, OH, H, CH₃, CH₃O, CH₃O₂, CH₂O, HCO, CH₃O₂H, Cl, ClO, HOCl, Cl₂O₂, Br, HBr, HOBr, N und NO₃. Die einzelnen Mitglieder der ODSCLS-, ODSCLL- und ODSBR werden nach wie vor nicht einzeln, sondern als Familie transportiert.

Für die Depositionsgeschwindigkeiten am Modellunterrand (vgl. Abschnitt 3.2.2) werden neu die Werte von *Hauglustaine et al.* (1994) verwendet. Im Vergleich zu den bisher verwendeten Geschwindigkeiten sind die Depositionsgeschwindigkeiten von Ozon, NO und NO₂ bei *Hauglustaine et al.* (1994) deutlich geringer. Die unrealistisch hohen Ozon-Depositionsgeschwindigkeiten führten in den bisherigen Modellversionen zu einer starken Unterschätzung von Ozon in der bodennahen Grenzschicht.

Spurenstoff	bisher	<i>Hauglustaine et al.</i> (1994)
O ₃ (Land)	3	0.4
O ₃ (Meer)	0.1	0.07
NO (Land)	0.1	0.016
NO (Meer)	0.05	0.003
NO ₂ (Land)	0.1	0.1
NO ₂ (Meer)	0.05	0.02

Tabelle 5.4: Abgeänderte Depositionsgeschwindigkeiten (in cm/s).

5.15.2 Effekte der Modifikationen

Der Transport aller Spurenstoffe hat einen grossen Einfluss auf die modellierten Verteilungen von Chlor, Brom und Ozon. Im simulierten Chlor und Brom verschwinden verschiedene künstliche Massenakkumulationen, die durch einzelne bisher nicht transportierte Spezies verursacht wurden. Das Ozonsignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo, das bisher substantiell überschätzt wurde, stimmt in Modellsimulation A15 viel besser mit den Beobachtungen überein.

Abbildung 5.63 zeigt, dass das unrealistische Maximum im CCl_y und Cl_y am Polarwirbelrand in A15 verschwindet. Ebenso tritt das unphysikalische Cl_y-Maximum in der Stratosphäre über den Tropen nicht mehr auf (Abbildungen 5.63b, c und 5.64a). Beide Artefakte waren eine Folge von künstlichen Massenakkumulationen der Spurenstoffe ClO, Cl₂O₂ und HOCl. Diese wurden in den bisherigen Modellsimulationen nicht transportiert, was zu einer substantiellen Verletzung der Massenerhaltung der CCl_y- und Cl_y-Familien führte. Hingegen hat der Transport aller Modellspezies keinen Einfluss auf das jeweils im Winter und Frühling auftretende CCl_y-Minimum in den hohen Breiten (Abbildungen 5.63a, d, e und 5.64b). Gegenüber A14 ist ClO_x (und Cl_y und CCl_y) in A15 praktisch

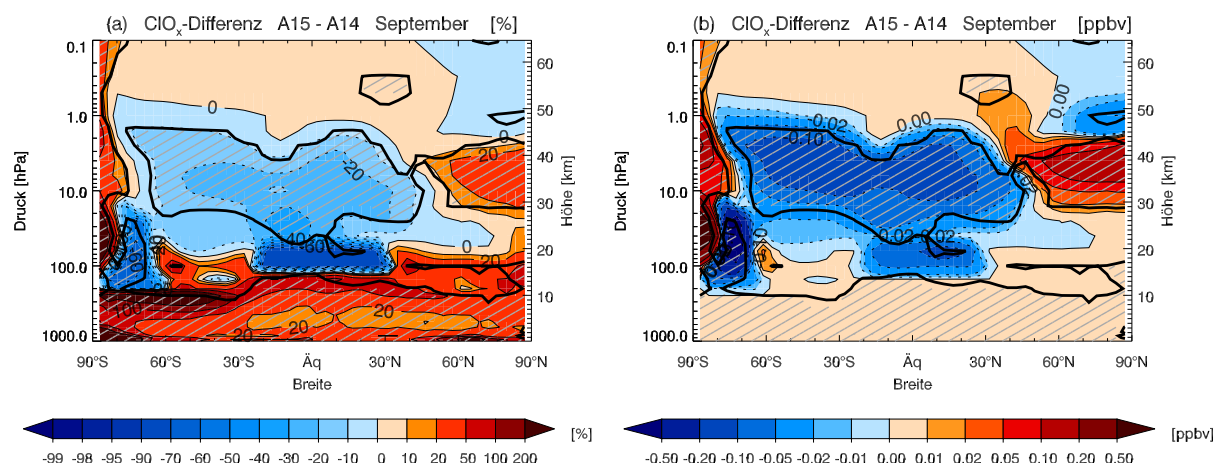


Abbildung 5.76: Zonal gemittelte Differenz A15 - A14 für ClO_x im September gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppbv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95%-Niveau) sind schraffiert.

in der ganzen Stratosphäre stark reduziert (Abbildung 5.76). Am grössten sind die Differenzen dort, wo viel Chlor aktiviert ist und sich viel ClO , Cl_2O_2 und HOCl akkumulieren konnte, also im Polarwirbel und in der oberen Stratosphäre. Umgekehrt resultiert jedoch im Zentrum des Polarwirbels (80°S–90°S und 80°N–90°N) eine *Zunahme* von ClO_x (und CCl_y), weil ClO und Cl_2O_2 früher vom Polarwirbelrand nicht polwärts transportiert wurden. Gross sind die ClO_x -Differenzen auch in der Region der tropischen Tropopause, wo im Modell über die heterogenen Reaktionen (2.77) und (2.78) Chlor aktiviert wird (Abschnitt 5.5.2.2). Auch hier bildeten sich in den früheren Modellversionen künstliche Chlor-Akkumulationen, die bewirkten, dass Ozon in der Tropopausenregion im Modell unrealistischerweise primär über den Dimerzyklus abgebaut wurde (Abbildungen 4.38b und 5.73). Dieser Artefakt verschwindet für A15 (nicht gezeigt). Interessant ist auch der Einfluss auf die simulierte Chlorpartitionierung nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo (Abbildung 5.37b). In A15 wird nach dem Vulkanausbruch viel weniger Chlor aktiviert, und die unrealistischen ClO_x/Cl_y -Maxima im März/April 1992, Januar 1993 und März 1994 verschwinden. Gegenüber den Flugzeugbeobachtungen von *Fahey et al.* (1993) (Abbildung 5.38) wird der Anteil des reaktiven Chlors jetzt allerdings eher unterschätzt. Eine deutliche Verbesserung zeigt sich für A15 auch in der simulierten ClONO_2 -Verteilung (vgl. Abbildung 4.21). Im Gegensatz zu den früheren Modellversionen weist die modellierte Verteilung von A15 in der Stratosphäre über den Tropen ein Minimum auf, in Übereinstimmung mit CLAES-Beobachtungen (nicht gezeigt).

Abbildung 5.72 zeigt, dass im Vergleich zu A14 auch das stratosphärische Brom deutlich reduziert ist. Wie beim Chlor verursachten in den früheren Modellversionen verschiedene nicht transportierte Spezies künstliche Brom-Akkumulationen, in A14 insbesondere an der tropischen Stratopause und in der Troposphäre. Trotzdem unterscheidet sich die simulierte Bromverteilung nach wie vor stark von derjenigen in der realen Atmosphäre: Anstatt einer annähernd konstanten CBr_y -Verteilung in der Troposphäre und Stratosphäre fallen die simulierten CBr_y -Mischungsverhältnisse in A15 in der Stratosphäre auf 10–40 % der troposphärischen Werte ab, wobei der Fehler über den südlichen hohen Breiten im Winter und Frühling am grössten ist (Abbildung 5.72c).

In Abbildung 5.77 sind die Ozon-Differenzen zwischen A15 und A14 im Oktober dargestellt. Aufgrund des deutlich reduzierten ClO_x (und Br_y) ist das simulierte Ozon in der

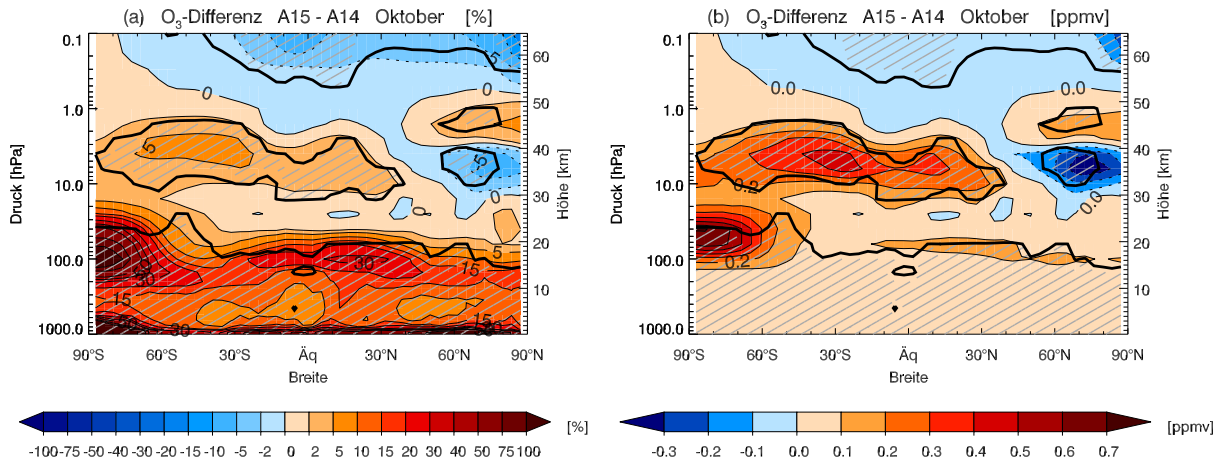


Abbildung 5.77: Zonal gemittelte Differenz A15 - A14 für Ozon im Oktober gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in ppmv.

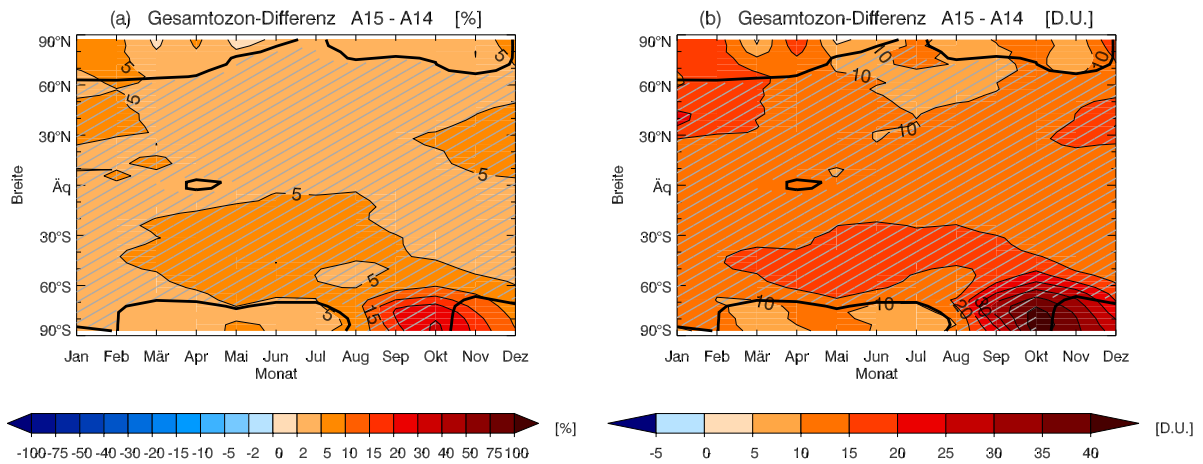


Abbildung 5.78: Zonal gemittelte Differenz A15 - A14 für Gesamtozon als Funktion der Breite gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in DU.

unteren und oberen Stratosphäre gegenüber A14 signifikant erhöht. Am grössten sind die Differenzen im südlichen Polarwirbel, wo die Ozonkonzentrationen in A15 um bis zu 120 % erhöht sind. In der Region der tropischen Tropopause ist Ozon um rund 30 % erhöht. In der Troposphäre nimmt Ozon in A15 generell um 10-15 % zu, in der planetaren Grenzschicht wegen der geänderten Depositionsgeschwindigkeiten um rund 100 %. Die Zunahme des troposphärischen Ozons ausserhalb der planetaren Grenzschicht ist primär auf den Rückgang des in früheren Modellversionen künstlich akkumulierten Broms zurückzuführen. Der auch in A14 immer noch unrealistisch hohe Br_y/HO_x -Abbauzyklus (Abbildung 5.73) ist in A15 um ca. 80 % reduziert (nicht gezeigt), so dass der troposphärische Ozonabbau im Modell nun durch den HO_x -Zyklus 1 bestimmt wird (vgl. Abschnitt 4.2.7).

Aus den höheren stratosphärischen und troposphärischen Ozonkonzentrationen resultiert im Gesamtozon eine Zunahme von etwa 5 % über den Tropen und von 20 % über der Antarktis im September und Oktober (Abbildung 5.78). Allerdings wird nun das Gesamtozon gegenüber den NIWA-Beobachtungen in den Tropen und mittleren Breiten um 20-40 % und über der Antarktis im Frühling um ca. 30 % überschätzt (Abbildungen 5.1 und 5.65b).

Abbildung 5.75 zeigt, dass das simulierte Ozonsignal nach Mt. Pinatubo und El Chichón durch den Transport aller Spurenstoffe wesentlich verbessert wird. Zwar besteht

in A15 gegenüber den Beobachtungen während der ganzen Simulationsperiode ein Bias von 15–20 DU über den Tropen und von ca. 10 DU über den mittleren südlichen Breiten, aber der zeitliche Verlauf und die Stärke der simulierten Ozonanomalie nach Mt. Pinatubo und El Chichón stimmt nun sehr gut mit NIWA und TOMS überein, insbesondere über den Tropen. In den früheren Modellversionen wurde der Ozonabbau nach Mt. Pinatubo und El Chichón um mehr als einen Faktor zwei überschätzt – offensichtlich als Folge der nicht transportierten kurzlebigen Spezies ClO , Cl_2O_2 und HOCl .

5.16 Familienbasierter Massenfixer für Cl_y , Br_y und NO_y (A16)

Wie in Abschnitt 5.15.2 beschrieben, bleibt das unrealistische CCl_y -Minimum auf 50 hPa in den hohen Breiten im Winter und Frühling bestehen, selbst wenn alle Modellspezies transportiert werden (Abbildung 5.63). Testsimulationen zeigten, dass der künstliche Massenverlust von CCl_y (und CBr_y) nicht durch den chemischen Solver verursacht sein kann, wo die Massenerhaltung von CCl_y , CBr_y und NO_y über eine allfällige Verkürzung des Zeitschritts erreicht wird (Abschnitte 3.2.4 und 5.12.6). Wie im folgenden gezeigt wird, resultiert der Massenverlust vielmehr aus der Anwendung des Massenfixers von *Williamson and Rasch* (1989) nach dem Semi-Lagrange'schen Transport. Das Transportschema von SOCOL und das Konzept des Massenfixers werden ausführlich in Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

5.16.1 Studien zum Semi-Lagrange'schen Transportschema (1)

Um die Rolle des Massenfixers in der Region des südlichen Polarwirbels besser zu verstehen, wurden mit der Modellversion A15 verschiedene Testsimulationen mit idealisierten Tracern durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Tracer-Tests findet sich im Anhang A. Für den Test T01 wurden zwei verschiedene Tracer definiert, wobei die Mischungsverhältnisse des ersten Tracers als Anfangsbedingung zwischen 90°S und 83°S auf eins und zwischen 69°S und 90°N auf null gesetzt wurden mit einem linearen Übergang zwischen 83°S und 69°S . Für den zweiten Tracer wurde eine umgekehrte Anfangsverteilung gewählt, so dass die Summe des ersten und zweiten Tracers über alle Breiten gleich eins war. Diese Anfangsbedingungen wurden in allen Modellschichten angewendet. Die Simulation wurde am 1. September 1996 gestartet. Nach einem Monat sank die Summe der Mischungsverhältnisse der beiden Tracer, die theoretisch für jede Gitterbox und jeden Zeitschritt eins betragen müsste, in der Polarregion auf den Wert 0.9 ab (Abbildung A.1 im Anhang A). Die Simulation wurde mit gleichbleibenden Anfangsbedingungen für einen kleineren Zeitschritt (15 min statt 2 h) und in (3.11) gleich 0 oder 1 statt $3/2$ gesetzten Exponenten wiederholt (Tracer-Tests T08–T10). Der künstliche Massenverlust wurde für diese Simulationen nicht verbessert. Schliesslich wurden die gleichen Simulationen wiederholt mit bilinearen statt Hermite-Spline-Interpolationen zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse in den sogenannten “departure points” des Semi-Lagrange'schen Schemas (T12). Bilineare Interpolation führte zu einer verbesserten Massenerhaltung, aber zu einer unerwünschten Zunahme der numerischen Diffusion (Abbildung A.12).

Neben den Tracer-Tests wurden verschiedene Sensitivitätssimulationen durchgeführt, um die Effekte des Massenfixers auf Chlor und Ozon zu untersuchen (jeweils mit Start am 1. Januar 1996). Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Simulationen.

R1	Standard-Simulation mit Modellversion A15
R2	Wie R1, aber heterogene Chemie ausgeschaltet
R3	Wie R1, aber Massenfixer für alle Spezies ausgeschaltet
R4	Wie R1, aber zusätzlich zu den einzelnen Familienmitgliedern wird auch CCl_y transportiert. Die einzelnen Familienmitglieder werden nicht durch den Massenfixer von Williamson und Rasch, sondern aufgrund der massenfixierten CCl_y -Mischungsverhältnisse nachkorrigiert (siehe Gleichung (5.29))
R5	Wie R4, aber für Cl_y statt CCl_y

Tabelle 5.5: Sensitivitätssimulationen zur Untersuchung des künstlichen Massenverlusts von Chlor im Polarwirbel.

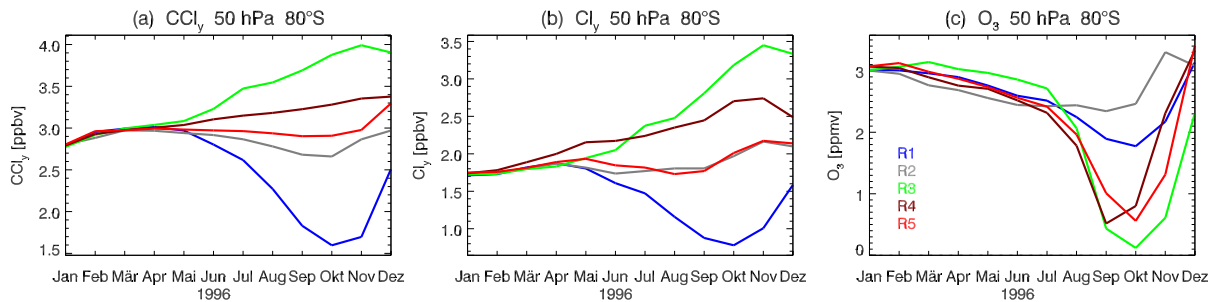


Abbildung 5.79: Saisonale Variabilität der Mischungsverhältnisse von (a) CCl_y (in ppbv), (b) Cl_y (in ppbv) und (c) Ozon (in ppmv) bei 80°S auf 50 hPa für die in Tabelle 5.5 beschriebenen Sensitivitäts-Simulationen. Alle Simulationen starten am 1. Januar 1996 und basieren auf Modellversion A15.

Abbildung 5.79 zeigt die Effekte der einzelnen Sensitivitätssimulationen auf CCl_y , Cl_y und Ozon bei 80°S auf 50 hPa. Mit ausgeschalteter heterogener Chemie (R2) wird der künstliche Massenverlust von CCl_y und Cl_y beträchtlich reduziert, was ein starkes Indiz dafür ist, dass der Massenverlust durch die Mitglieder der reaktiven Chlorfamilie (ClO_x) mit ihren starken Gradienten am Polarwirbelrand verursacht wird (vgl. Abschnitt 3.2.5). Komplettes Ausschalten des Massenfixers (R3) führt zu einem starken – durch künstliche Massenakkumulation verursachten – Anstieg von CCl_y und Cl_y (Abbildungen 5.79a und b), was massiv tiefere Ozonkonzentrationen während der Monate September bis Dezember zur Folge hat (Abbildung 5.79c). Simulationen R4 und R5 zeigen eine Methode, wie die Massenerhaltung von CCl_y und Cl_y deutlich verbessert werden kann. In diesen Simulationen wird zusätzlich zu den einzelnen Familienmitgliedern auch CCl_y (R4) bzw. Cl_y (R5) transportiert. Der Massenfixer von *Williamson and Rasch* (1989) wird nun nicht auf die einzelnen Familienmitglieder, sondern auf die transportierte Familie angewendet. Schliesslich wird in jeder Gitterbox das Mischungsverhältnis der transportierten Familienmitglieder $[c_i]_T$ so zu skalieren, dass die Summe ihrer Mischungsverhältnisse mit dem Mischungsverhältnis der Familie lokal übereinstimmt:

$$[c_i]_T^* = \frac{[f]_T^*}{\sum_{j=1}^N n_j [c_j]_T} [c_i]_T. \quad (5.29)$$

Dabei bezeichnet das Suffix \star Mischungsverhältnisse, die nach dem Semi-Lagrange'schen Transport T massenkorrigiert wurden, n_j ist die Anzahl Chloratome des Familienmitglieds c_j und N die totale Anzahl Familienmitglieder. Im Grunde genommen führt die Methode des familienbasierten Massenfixierens eine bei der Standardprozedur fehlende lokale Kom-

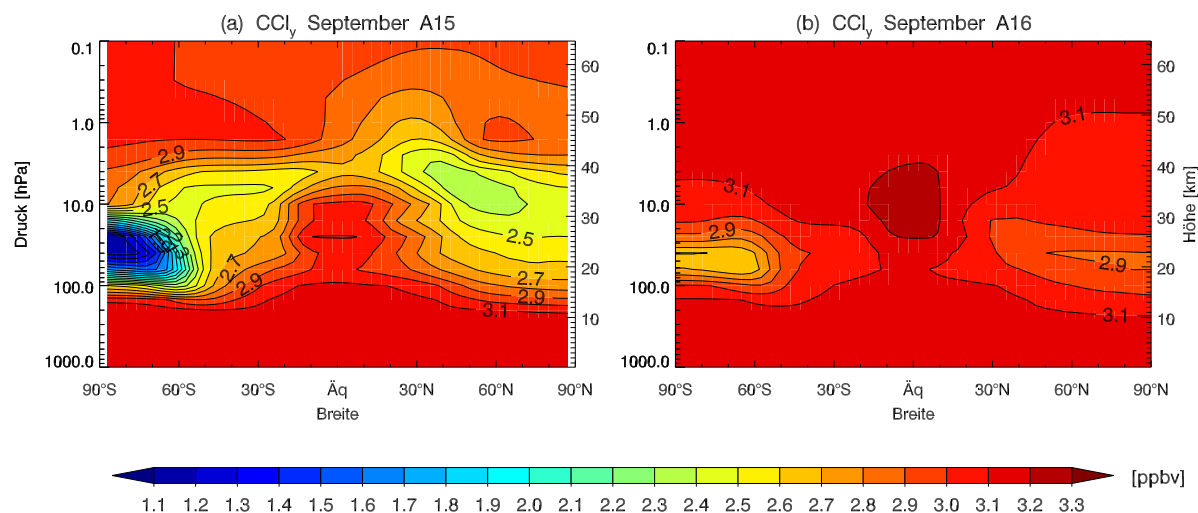


Abbildung 5.80: Zonal gemitteltetes CCl_y im September gemittelt über 1985–1990 in ppbv. (a): A15, (b): A16.

ponente wieder ein. Wie in Abbildungen 5.79a und b gezeigt, bleibt die Masse von CCl_y (für R4) bzw. von Cl_y (für R5) bei der Anwendung einer familienbasierten Massenkorrektur praktisch erhalten. (Die schwache zeitliche Zunahme im CCl_y bzw. Cl_y kommt durch das Einschwingen des Modells im ersten Modelljahr zustande.) Aufgrund der höheren Cl_y -Konzentrationen ist polares Ozon auf 50 hPa im Spätwinter und Frühling für R4 und R5 substantiell tiefer – und damit viel realistischer – als für R1 (Abbildung 5.79c).

5.16.2 Modifikationen im Modell

In Modellversion A16 wird zur Verbesserung der Massenerhaltung von Chlor die Methode des familienbasierten Massenfixierens von Sensitivitätstest R5 verwendet. Es wird nicht die Methode von R4 benützt, um eine Konversion von organischem Chlor in anorganisches Chlor und umgekehrt zu verhindern. Eine familienbasierte Massenkorrektur wird in A16 neben Chlor auch für anorganisches Brom (Br_y) und die Familie des ungeraden Stickstoffs (NO_y) angewendet. Für Ozon kann die Methode nicht benützt werden, da keine entsprechende Familie existiert.

5.16.3 Effekte der Modifikationen

Familienbasierte Massenkorrektur für Cl_y , Br_y und NO_y hat einen grossen Einfluss auf die modellierten Verteilungen von Chlor, Brom, NO_y , NO_x , HO_x und Ozon. In der Region des Polarwirbels verschwinden die unrealistischen Chlorminima grösstenteils, und die simulierte Bromverteilung wird fundamental verbessert. Allerdings sind die simulierten Ozonkonzentrationen in den hohen Breiten im Winter und Frühling nun deutlich zu tief.

5.16.3.1 Chlor

Abbildung 5.80 zeigt für Modellversionen A15 und A16 die zonal gemittelte CCl_y -Verteilung im September. In der Region des südlichen Polarwirbels verschwindet das unrealistische Minimum für A16 grösstenteils. Allerdings sind in den hohen Breiten beider Hemisphären noch immer schwach ausgeprägte Minima sichtbar, vermutlich weil der familienbasierte Massenfixer auf Cl_y und nicht auf CCl_y angewendet wird. Ein weiterer

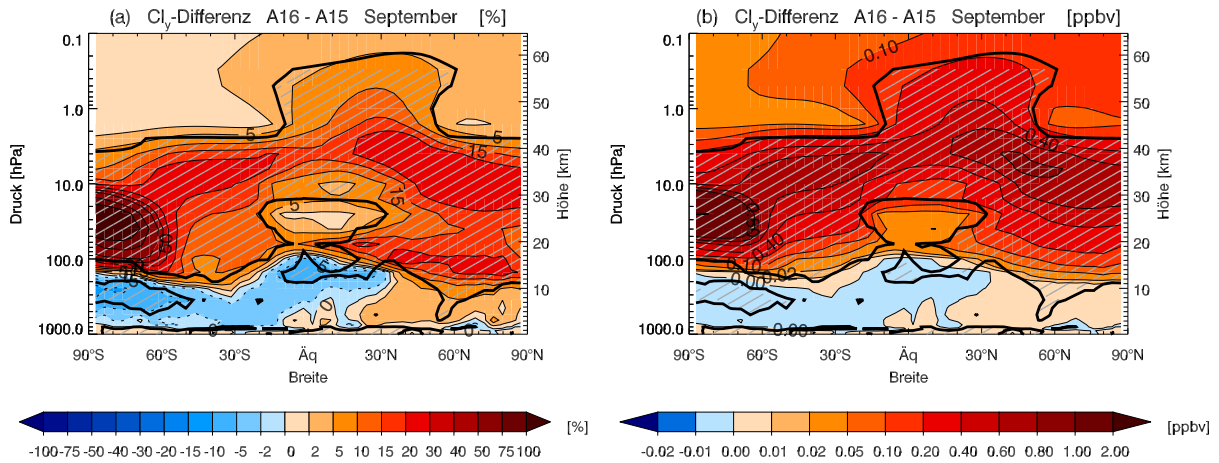


Abbildung 5.81: Zonal gemittelte Differenz A16 - A15 für Cl_y im September gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in ppbv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

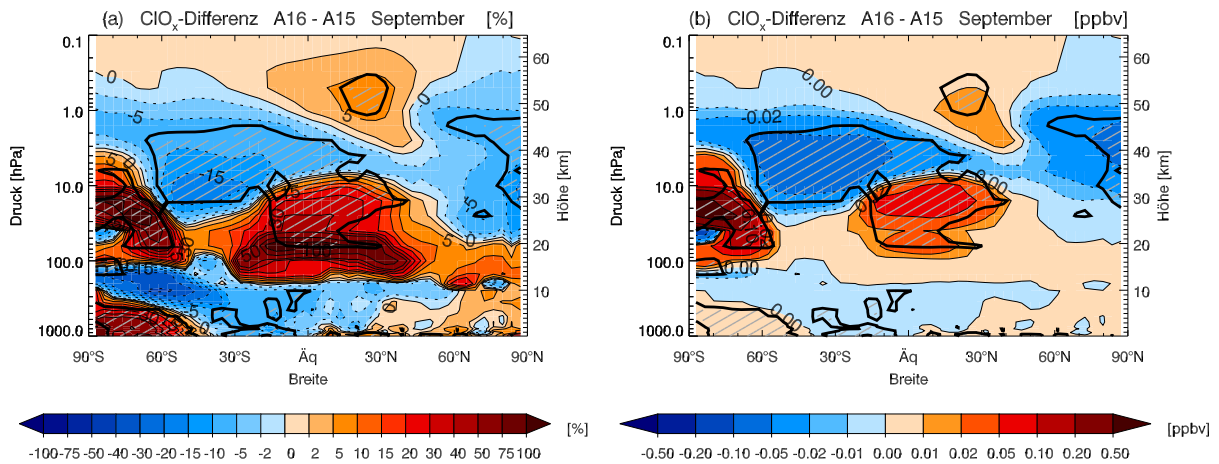


Abbildung 5.82: Zonal gemittelte Differenz A16 - A15 für ClO_x im September gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in ppbv.

Schwachpunkt in der CCl_y -Verteilung von A16 sind die in der mittleren und oberen Stratosphäre im Vergleich zur Troposphäre leicht höheren Mischungsverhältnisse, insbesondere über den Tropen. Da in Abbildung 5.80 über die Periode 1985-1990 gemittelt wurde, als die FCKW-Emissionen noch zunehmend waren, wäre eine umgekehrte Abhängigkeit realistisch. Dieser Artefakt wird möglicherweise durch einen in der unteren Stratosphäre in reduzierter Form noch immer vorhandenen künstlichen Massentransport von den hohen Breiten in die Tropen verursacht. Über die tropical pipe wird der Fehler in die mittlere und obere Stratosphäre transportiert. Trotz dieser Schwachpunkte ist die Chlorverteilung für A16 im Vergleich zu allen früheren Modellversionen enorm verbessert, was auch aus Abbildung 5.63 klar ersichtlich ist.

Abbildung 5.81 zeigt die zonal gemittelten Differenzen zwischen A16 und A15 für das gesamte anorganische Chlor Cl_y im September. Als Folge der familienbasierten Massenkorrektur nimmt Cl_y in der gesamten Stratosphäre signifikant zu. Am grössten sind die Differenzen im Polarwirbel, wo sich die Cl_y -Konzentrationen mehr als verdoppeln. In der oberen Stratosphäre ist Cl_y gegenüber A15 um rund 25 % erhöht, was impliziert, dass der Transport von Chlor in die obere Stratosphäre durch den Massenfänger nun teilweise verhindert wird.

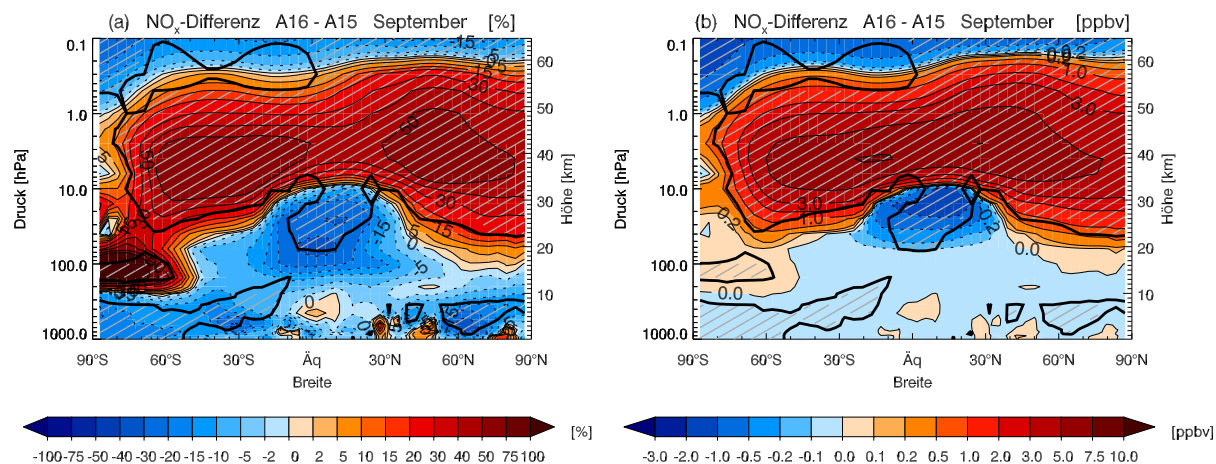


Abbildung 5.83: Zonal gemittelte Differenz A16 - A15 für NO_x im September gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppbv.

Abbildung 5.82 zeigt die entsprechenden Differenzen für ClO_x . Ähnlich wie für Cl_y sind die ClO_x -Mischungsverhältnisse in der Region des Polarwirbels in A16 mehr als doppelt so hoch wie in A15. In der unteren Stratosphäre über den Tropen ist ClO_x um 30–70 % erhöht – deutlich mehr als die entsprechende Zunahme im Cl_y (Abbildung 5.81a). In der oberen Stratosphäre ist ClO_x in A16 – im Gegensatz zu Cl_y – reduziert, wobei die Differenzen über den mittleren Breiten der Winterhemisphäre am grössten sind (15–20 %).

Das unterschiedliche Verhalten von ClO_x und Cl_y ist primär eine Folge des geänderten NO_x , welches in A16 in der unteren Stratosphäre reduziert und in der oberen Stratosphäre erhöht ist (Abschnitt 5.16.3.3). Höhere NO_x -Konzentrationen bewirken über Reaktion (2.56) eine Zunahme in der ClO_x -Deaktivierung (vgl. Abschnitt 5.5.2.2).

Wie in Abbildungen 5.37 und 5.38 gezeigt, stimmen für A16 die simulierten und beobachteten ClO/Cl_y -Verhältnisse nach der Eruption von Mt. Pinatubo besser miteinander überein.

5.16.3.2 Brom

Wie aus Abbildung 5.72 ersichtlich ist, wird die simulierte Bromverteilung dank der familienbasierten Massenkorrektur fundamental verbessert. Während in den früheren Modellversionen die CBr_y -Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre unrealistischerweise auf 20–30 % der troposphärischen Werte absanken, sind sie für A16 – wie in der realen Atmosphäre – über die gesamte Atmosphäre annähernd konstant. Allerdings tritt in der Region des Polarwirbels in stark reduzierter Form noch immer ein künstlicher Massenverlust auf, ähnlich wie für CCl_y .

5.16.3.3 NO_y und NO_x

Familienbasierte Massenkorrektur bewirkt in der simulierten NO_y - und NO_x -Verteilung eine starke Zunahme in der mittleren und oberen Stratosphäre. Abbildung 5.83 zeigt die Differenzen zwischen A16 und A15 für NO_x . Im Vergleich zu A15 ist NO_x in der oberen Stratosphäre sowie in der mittleren Stratosphäre in den mittleren und hohen Breiten um 30–70 % erhöht und in der unteren Stratosphäre über den Tropen um ca. 15 % reduziert. Das entsprechende Differenzenmuster für NO_y sieht ähnlich aus. Offensichtlich gelangte in den früheren Modellversionen ein beträchtlicher Teil von NO_y und NO_x nie in die obere

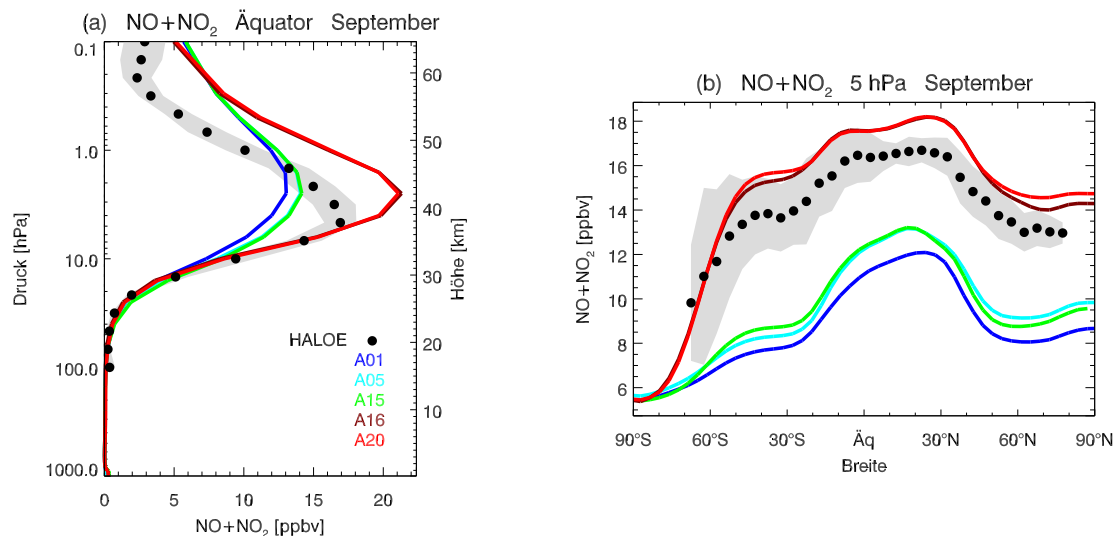


Abbildung 5.84: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von $\text{NO}+\text{NO}_2$ im September (in ppbv). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen (gemittelt über 1991–2000). Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002). Graue Fläche: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich klimatologischem Mittel. (a): Höhenprofil über dem Äquator, (b): Breitenverteilungen auf 5 hPa. A05 ist meist durch A15, A16 meist durch A20 verdeckt.

Stratosphäre, vermutlich weil NO_y durch den Massenfixer künstlich von der tropical pipe in die hohen Breiten transportiert wurde.

Abbildung 5.84 zeigt, dass die simulierte NO_x -Verteilung zwischen 5 und 10 hPa für A16 im Vergleich zu den Beobachtungen stark verbessert wird. Die zu hohen NO_x -Mischungsverhältnisse oberhalb von ca. 3 hPa werden wahrscheinlich durch die im Modell zu tief gesetzte Photolyserate von Reaktion (4.2) verursacht (siehe Abschnitt 4.2.5).

Eine Verbesserung zeigt sich auch in der simulierten HNO_3 -Verteilung (vgl. Abbildung 4.29). Über den Tropen zwischen 25 und 30 km, wo die simulierten HNO_3 -Mischungsverhältnisse in den früheren Modellversionen im Vergleich zu CLAES-Beobachtungen um einen Faktor zwei zu hoch waren, wird der Modellbias für A16 um rund 70 % reduziert (nicht gezeigt).

5.16.3.4 HO_x

Die geänderte NO_x -Verteilung hat auch einen Einfluss auf die HO_x -Verteilung, weil höhere (tiefere) NO_x -Konzentrationen über Reaktion (2.59) eine Zunahme (Abnahme) der HO_x -Deaktivierung bewirken (vgl. Abschnitt 5.5.2.2). In der oberen Stratosphäre sowie in der mittleren Stratosphäre über den mittleren Breiten nehmen die Mischungsverhältnisse von HO_x um 2–40 % ab und in der mittleren Stratosphäre über den Tropen um 2–15 % zu (nicht gezeigt).

5.16.3.5 Methan

Die tieferen HO_x -Mischungsverhältnisse in A16 bewirken in der Stratosphäre und Mesosphäre über eine langsamer ablaufende Methanoxidation (2.69) eine Zunahme der Methan-Mischungsverhältnisse um 5–10 % (nicht gezeigt).

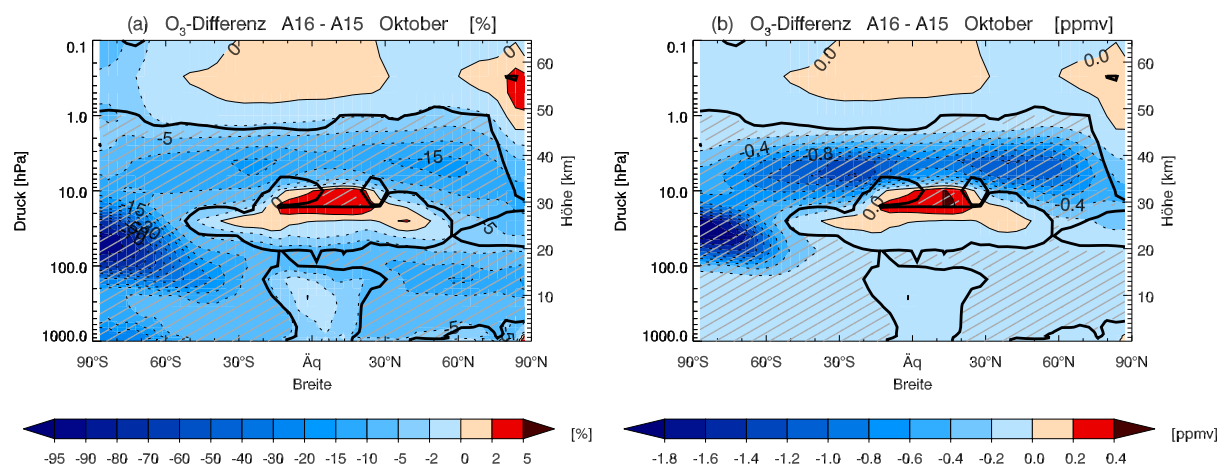


Abbildung 5.85: Zonal gemittelte Differenz A16 - A15 für Ozon im Oktober gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppmv.

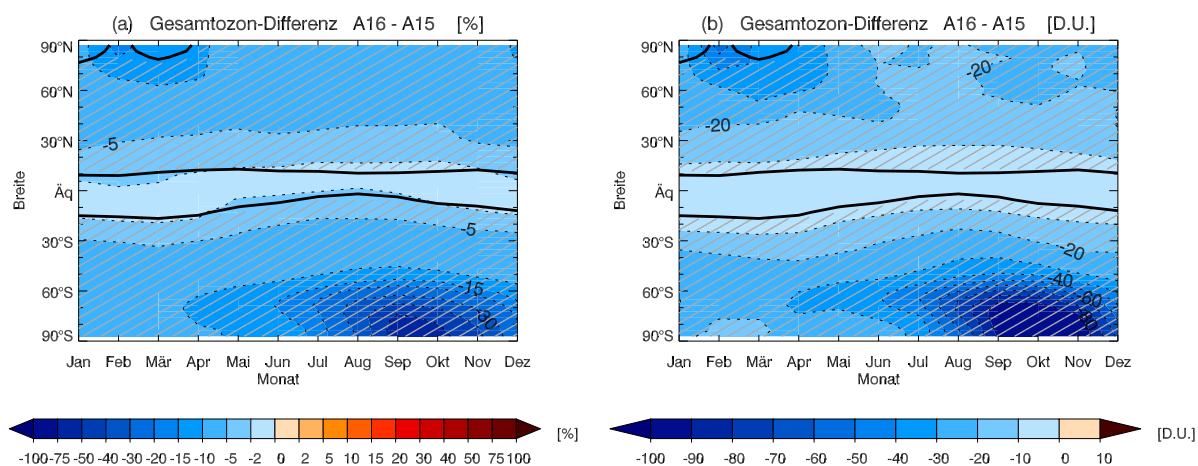


Abbildung 5.86: Zonal gemittelte Differenz A16 - A15 für Gesamtozon als Funktion der Breite gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in DU.

5.16.3.6 Ozon

Die geänderten ClO_x -, Br_y - und NO_x -Verteilungen in A16 haben über die katalytischen Abbauzyklen einen grossen Einfluss auf die simulierte Ozonverteilung. Abbildung 5.85 zeigt die Ozon-Differenzen zwischen A16 und A15 im Oktober. Überall ausser in den Tropen zwischen 10 und 20 hPa nimmt das stratosphärische Ozon für A16 im Vergleich zu A15 signifikant ab. Am stärksten ist die Abnahme mit bis zu 75% im südlichen Polarwirbel, verursacht durch den schneller ablaufenden Dimerzyklus. In der oberen Stratosphäre ist Ozon wegen des gestärkten NO_x -Zyklus um 10–15% reduziert, während die tieferen NO_x -Mischungsverhältnisse über den Tropen zwischen 10 und 20 hPa eine leichte Abnahme im Ozon bewirken.

Abbildung 5.5e zeigt, dass familienbasierte Massenkorrektur auch einen signifikanten Einfluss auf das QBO-Signal im Ozon ausübt. Auf 10 hPa wird die Amplitude in A16 gegenüber den früheren Modellversionen mehr als verdoppelt. Dies ist höchstwahrscheinlich eine Folge der geänderten NO_x -Verteilung, da das QBO-Signal im Ozon auf dieser Höhe hauptsächlich durch den QBO-Zyklus im NO_x und einen entsprechend variierenden katalytischen Ozonabbau hervorgerufen wird (Giorgetta et al., 2004).

Aus den tieferen stratosphärischen Ozonkonzentrationen resultiert eine Abnahme im

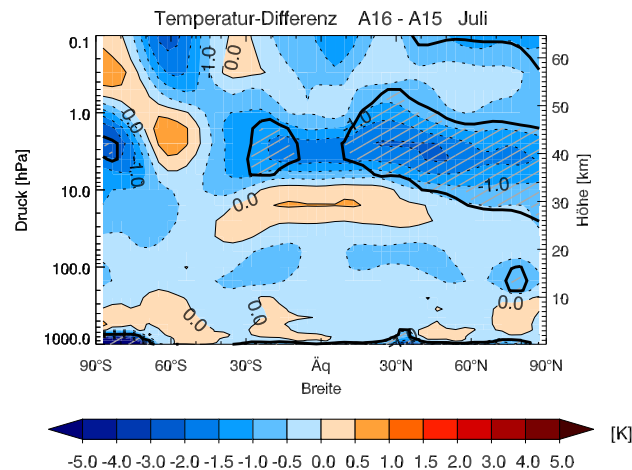


Abbildung 5.87: Zonal gemittelte Temperaturdifferenz A16 - A15 im Juli gemittelt über 1991–2000 (in K).

Gesamtozon von 5–15% über den mittleren Breiten und von mehr als 50% über den südlichen hohen Breiten im Winter und Frühling (Abbildung 5.86). Damit wird Ozon in A16 über den hohen Breiten im Frühling und Winter gegenüber den Beobachtungen deutlich unterschätzt (Abbildungen 5.1 und 5.65b). Im September und Oktober werden in der Antarktis im klimatologischen Mittel über 1991–2000 nur noch Werte um 70–75 DU erreicht, was viel tiefer ist als die tiefsten in Halley gemessenen Werte (ca. 115 DU).

Während die familienbasierte Massenkorrektur zu einer signifikanten Verbesserung in den modellierten Verteilungen von Chlor, Brom und NO_x führt, nimmt für A16 der Bias im Ozon in den hohen Breiten im Winter und Frühling deutlich zu. Dies zeigt die Notwendigkeit, die Auswirkungen des Massenfixers auf die Ozonverteilung genauer zu untersuchen (Abschnitte 5.17–5.19).

5.16.3.7 Temperatur

Die geänderte Ozonverteilung hat einen signifikanten Einfluss auf die Modelltemperatur in der oberen Stratosphäre. Aufgrund der tieferen Ozonkonzentrationen nehmen die Temperaturen in der oberen Stratosphäre in der Sommerhemisphäre und über den Tropen um 1–2 K ab (Abbildung 5.87).

5.17 Kein Massenfixer für Ozon (A17)

Für Ozon lässt sich das Konzept des familienbasierten Massenfixierens nicht anwenden. In Modellsimulation A17 werden die Auswirkungen untersucht, wenn für Ozon überhaupt kein Massenfixer angewendet wird.

5.17.1 Modifikationen im Modell

Für Modellversion A17 wird der Massenfixer für Ozon ausgeschaltet. Die übrigen Spurenstoffe werden wie in Modellversion A16 massenfixiert.

5.17.2 Effekte der Modifikationen

Ohne Massenfiker wird in der Stratosphäre und in der Troposphäre künstlich Ozon angereichert, so dass die simulierte Ozonverteilung in der gesamten Atmosphäre deutlich zu hoch ist (Abbildung 5.1). Modellversion A17 wird daher nicht weiterverwendet.

Bemerkenswert ist allerdings, dass der Jahresgang im Ozon in A17 im Vergleich zu den Beobachtungen *überschätzt* wird, während er für alle übrigen Modellsimulationen *unterschätzt* wird (Abbildung 5.1). Dies zeigt, dass die zu geringe saisonale Variabilität im Ozon nicht chemisch bedingt, sondern auf Probleme mit dem Transportschema zurückzuführen ist.

5.18 Massenfiker mit geändertem Exponent (A18)

5.18.1 Modifikationen im Modell

Als weiterer Ansatz, eine verbesserte Ozonverteilung zu erreichen, wird in Modellversion A18 der Exponent des Massenfikers in (3.11) (Abschnitt 3.2.5) für alle Spezies auf 1 statt auf $3/2$ gesetzt. Die Regionen mit starkem Gradient (wie der Polarwirbelrand) werden damit vom Massenfiker weniger stark gewichtet.

5.18.2 Effekte der Modifikationen

Der geänderte Exponent in (3.11) führt zu keiner Verbesserung in der simulierten Ozonverteilung. Die Differenzen zwischen A16 und A18 sind für alle Modellvariablen klein. Modellmodifikation A18 wird daher nicht weiterverwendet.

5.19 Einschränkung des Massenfikers für Ozon auf 40°S – 40°N (A19)

Ein Kompromiss zwischen global massenfixiertem Ozon (mit unrealistisch geringen Ozonmischungsverhältnissen im Polarwirbel, siehe A16) und nicht massenfixiertem Ozon (mit realistischerem Jahresgang, aber sich künstlich akkumulierendem Ozon, siehe A17) ist die Einschränkung der Massenfiker-Korrektur auf bestimmte geographische Regionen. Dabei werden “Problemregionen”, in welchen durch den Massenfiker unrealistisch Masse verschwindet oder akkumuliert wird, nicht mehr massenfixiert. Die Masse in einer Modellschicht nach einem Semi-Lagrange’schen Transportschritt wird dabei aber trotzdem global erhalten. Diese Methode basiert auf den Resultaten der im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Sensitivitätssimulation. Wie gezeigt wird, sind diejenigen Regionen, welche am meisten zum *Schicht-Transportfehler* (dem globalen Transportfehler in einer bestimmten Modellschicht) beitragen, im allgemeinen nicht identisch mit den Regionen, in welchen der Massenfiker am stärksten korrigiert.

5.19.1 Studien zum Semi-Lagrange’schen Transportschema (2)

Um die Grösse der Beiträge der verschiedenen geographischen Regionen zum Schicht-Transportfehler Δm von Ozon zu quantifizieren, muss der aus einem Semi-Lagrange’schen Transportschritt resultierende Fehler *lokal* bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde eine

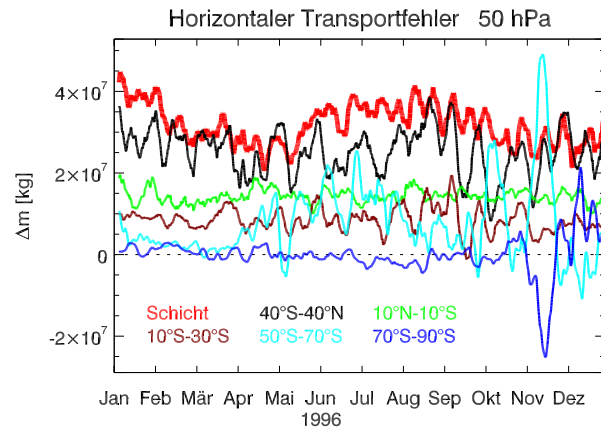


Abbildung 5.88: Zeitliche Entwicklung des Transportfehlers von Ozon nach jedem Transportschritt (in kg O_3) für die Modellschicht auf 50 hPa für Modellversion A16. Rote Linie: Schicht-Transportfehler Δm , welcher den Wert des Massenfixers bestimmt. Andere Farben: Beiträge zum Schicht-Transportfehler von verschiedenen Breitengürteln. Gleitendes Mittel über sieben Tage.

Sensitivitätssimulation mit Modellversion A16 durchgeführt, für welche die Erdkugel in neun verschiedene Breitengürtel à 20° (70°S – 90°S , 50°S – 70°S etc.) unterteilt wurde. Für jeden dieser Breitengürtel wurde ein zugehöriger Tracer definiert. Das Mischungsverhältnis eines solchen Tracers wurde jeweils nach jedem Transportschritt für alle Gitterboxen innerhalb des Breitengürtels auf den Wert des (aktuellen) Ozonmischungsverhältnisses in der Box und für alle Gitterboxen ausserhalb des Gürtels auf einen konstanten Wert (das zonale Mittel der Ozonmischungsverhältnisse am Rand des Breitengürtels) gesetzt. Weil das Semi-Lagrange'sche Schema für konstante Verteilungen keinen Fehler produziert, wird der Beitrag des i -ten Breitengürtels zum Schicht-Transportfehler Δm (von Ozon) gerade durch den aus dem Transport des Tracers i resultierenden Schicht-Transportfehler Δm_i bestimmt.

Abbildung 5.88 zeigt die zeitliche Entwicklung des Schicht-Transportfehlers Δm von Ozon auf 50 hPa für das Jahr 1996 als gleitendes Mittel über sieben Tage (rot). Ebenfalls dargestellt sind die Beiträge zu diesem Fehler durch unterschiedliche geographische Regionen (tropischer Breitengürtel 10°S – 10°N , südlicher subtropischer Gürtel 10°S – 30°S , südliche hohe Breiten 50°S – 70°S und 70°S – 90°S sowie der Transportfehler der Region 40°S – 40°N). Der Schicht-Transportfehler ist während des ganzen Jahrs positiv, d. h. die globale Ozonmasse in der Modellschicht ist nach einem einzelnen Transportschritt – vor den Korrekturen durch den Massenfixer – stets höher als zuvor. Der Massenfixer korrigiert damit die Ozonmischungsverhältnisse nach jedem Transportschritt in *allen* Gitterboxen der Modellschicht stets nach unten. Wie aus Abbildung 5.88 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Transportfehler der einzelnen Regionen in der Grösse (und teilweise im Vorzeichen) und sind stark von der Jahreszeit abhängig. Der Transportfehler in den Tropen und Subtropen – vermutlich hervorgerufen durch die Gradienten am Rand der tropical pipe – ist immer positiv und unterliegt keinem starken Jahresgang. In den hohen südlichen Breiten weist der Transportfehler im November und Dezember eine grosse Amplitude auf, was wahrscheinlich mit dem Zusammenbruch des Polarwirbels in Verbindung steht. Der Transportfehler ist im Breitengürtel 70°S – 90°S während verschiedener Monate negativ. In einem solchen Fall korrigiert der Massenfixer – basierend auf dem positiven Schicht-Transportfehler – Ozon systematisch in die falsche Richtung, nämlich gegen unten.

Abbildung 5.89 zeigt für September 1996 das Monatsmittel der nach jedem Transportschritt durchgeführten Massenfixer-Korrekturen im Ozon. Unterhalb von 10 hPa kor-

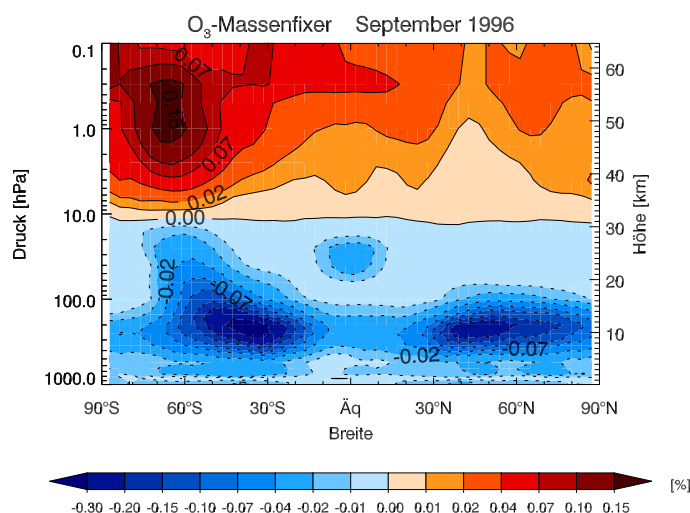


Abbildung 5.89: Nach einem horizontalen Transportschritt durch den Massenfixer durchgeführte Massenkorrekturen im Ozon (in %). Monatsmittel für September 1996 für Modellversion A16. Positive (negative) Werte bedeuten Massenkorrekturen auf höhere (tiefere) Konzentrationen. Die Daten wurden zonal gemittelt.

rigiert der Massenfixer Ozon generell nach unten, oberhalb von 10 hPa generell nach oben, mit maximalen Korrekturen auf ca. 200 hPa und ca. 1 hPa. Der in SOCOL verwendete Massenfixer ist so konstruiert, dass in einer Modellschicht jeweils die Regionen mit den grössten horizontalen Gradienten am stärksten korrigiert werden (vgl. Abschnitt 3.2.5). Auf 200 hPa ist dies die Tropopausenregion, während oberhalb von 100 hPa die grössten Gradienten am südlichen Polarwirbelrand auftreten.

Anhand der oben beschriebenen Sensitivitätssimulation kann gezeigt werden, dass die Korrekturen durch den Massenfixer im Spätwinter/Vorfrühling in fast allen Modellschichten der mittleren und unteren Stratosphäre für die mittleren und hohen Breiten signifikant zu hoch und für die Tropen und Subtropen signifikant zu schwach sind. Dies hängt damit zusammen, dass die Beiträge aus den Tropen und Subtropen zum Schicht-Transportfehler trotz der kleineren Gradienten allgemein *grösser* sind als die Beiträge aus den mittleren und hohen Breiten – aufgrund der einfachen Tatsache, dass die tropische Region wegen des grösseren Erdumfangs eine viel grössere Fläche (und folglich mehr Masse) aufweist als die polare Region. Wie aus Abbildung 5.88 ersichtlich ist, macht der durch den Breitengürtel 40°S–40°N (ca. 60% der globalen Fläche) produzierte Transportfehler (schwarz) tatsächlich den Hauptteil des Schicht-Transportfehlers (rot) aus.

5.19.2 Modifikationen im Modell

Aufgrund der oben beschriebenen Resultate wird in Modellsimulation A19 die Massenfixer-Korrektur *für Ozon* auf den Breitengürtel 40°S–40°N beschränkt. Dadurch werden die mittleren und hohen Breiten durch den Massenfixer nicht beeinflusst, und der Schicht-Transportfehler, welcher auch die Transportfehler aus den mittleren und hohen Breiten umfasst, wird vollständig durch eine Massenkorrektur in den Gitterboxen zwischen 40°S und 40°N korrigiert. Damit bleibt die gesamte Ozonmasse in einer Modellschicht nach einem Semi-Lagrange'schen Transportschritt erhalten. Die Massenkorrektur aller anderen Modellspezies wird nicht verändert.

Durch dieses einfache Konzept lässt sich die simulierte Ozonverteilung für die meisten Regionen und Monate signifikant verbessern, insbesondere in den hohen Breiten,

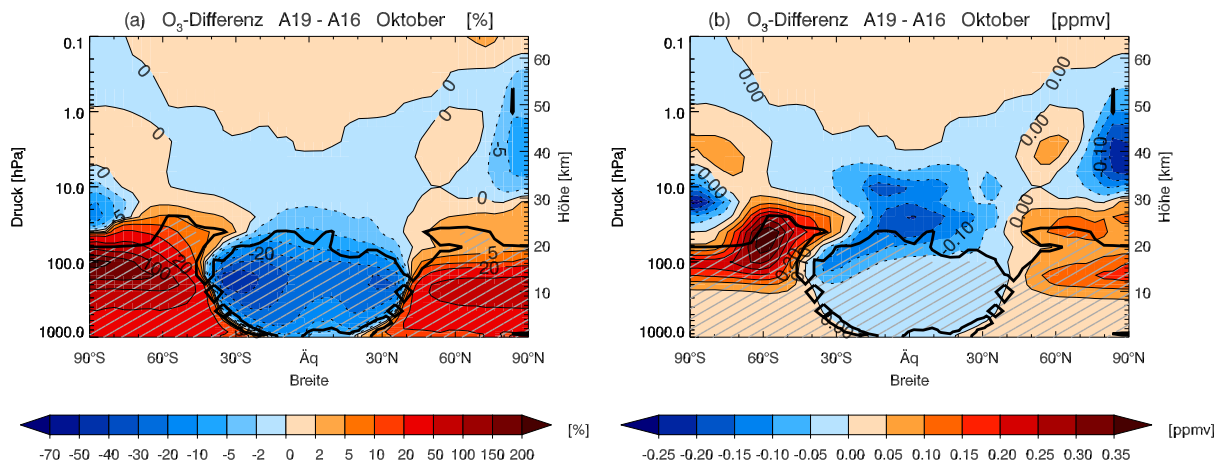


Abbildung 5.90: Zonal gemittelte Differenz A19 - A16 für Ozon im Oktober gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppmv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

wo der künstliche Massenverlust im Winter und Vorfrühling unterbunden wird. Allerdings ist der (globale) Schicht-Transportfehler während des Zusammenbruchs des Polarwirbels hauptsächlich eine Folge des Transportfehlers in den mittleren und hohen Breiten (z. B. 50°S–70°S im November 1996, Abbildung 5.88). Unter diesen speziellen Bedingungen müsste der Schicht-Transportfehler idealerweise in den hohen Breiten und nicht in den Tropen korrigiert werden. Dies zeigt die Grenzen dieses einfachen Konzepts.

5.19.3 Effekte der Modifikationen

Die Einschränkung des Massenfixers von Ozon auf 40°S–40°N hat einen signifikanten Einfluss auf die simulierten Verteilungen von Ozon und ClO_x in der Troposphäre und in der untersten Stratosphäre. Der Einfluss auf die Temperatur ist nur marginal.

Abbildung 5.90 zeigt die Ozondifferenzen zwischen A19 und A16 im Oktober. Polwärts von 40°S und 40°N, wo in A19 der Massenfixer für Ozon ausgeschaltet ist, sind die Ozonmischungsverhältnisse in der Troposphäre und unteren Stratosphäre überall signifikant höher als in A16. Am grössten sind die Absolutdifferenzen in der unteren Stratosphäre am Rand des südlichen Polarwirbels. Über den Tropen und Subtropen sind die Ozonmischungsverhältnisse in A19 in der Troposphäre und in der untersten Stratosphäre um 10–30 % geringer, weil der Massenfixer nun den gesamten Schicht-Transportfehler zwischen 40°S und 40°N korrigiert. In der mittleren und oberen Stratosphäre, wo die chemische Lebensdauer von Ozon (ausser über dem Winterpol) kurz und der Transport für die Ozonverteilung vernachlässigbar ist (Abbildung 2.3), hat der geänderte Massenfixer praktisch keine Auswirkungen.

Abbildung 5.91 zeigt, dass das entsprechende Differenzmuster von ClO_x beinahe mit demjenigen von Ozon identisch ist. Der Grund ist vermutlich, dass höhere Ozonmischungsverhältnisse eine Abnahme in der ClO_x -Deaktivierung (Reaktion (2.58)) bewirken, weil Cl vermehrt mit Ozon zu ClO reagiert (Reaktion (2.37)). Tatsächlich findet sich in den HCl-Differenzen genau das umgekehrte Differenzmuster (nicht gezeigt). Ausser über dem südlichen Polarwirbel sind die Absolutdifferenzen in ClO_x und HCl jedoch sehr klein.

In Abbildung 5.92 sind die Differenzen zwischen A19 und A16 im Gesamt Ozon dargestellt. Am grössten sind die Unterschiede über den hohen südlichen Breiten im August und September, wo die Ozonsäule in A19 um 30–50 % (oder 50–70 DU) erhöht ist. Der

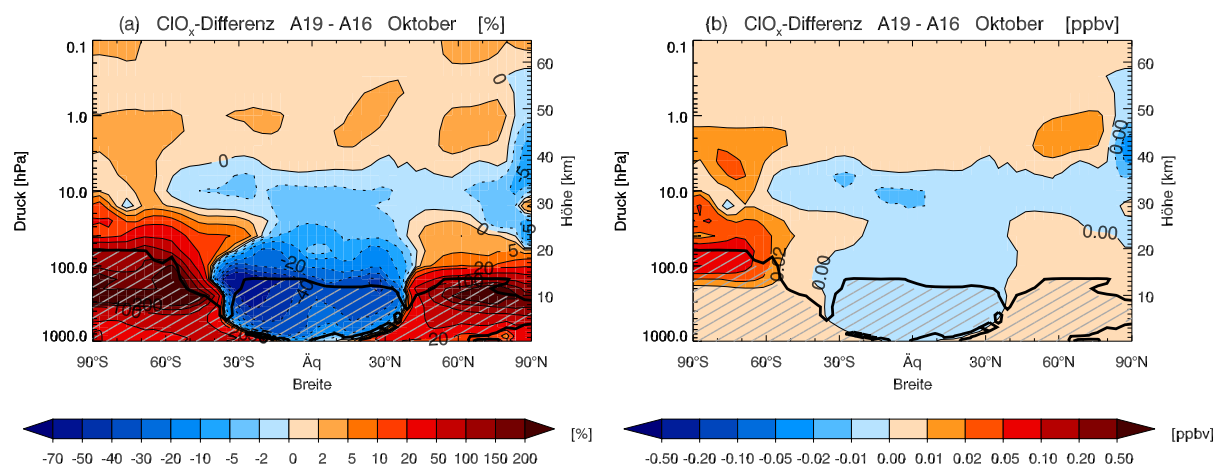


Abbildung 5.91: Zonal gemittelte Differenz A19 - A16 für ClO_x im Oktober gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in ppbv.

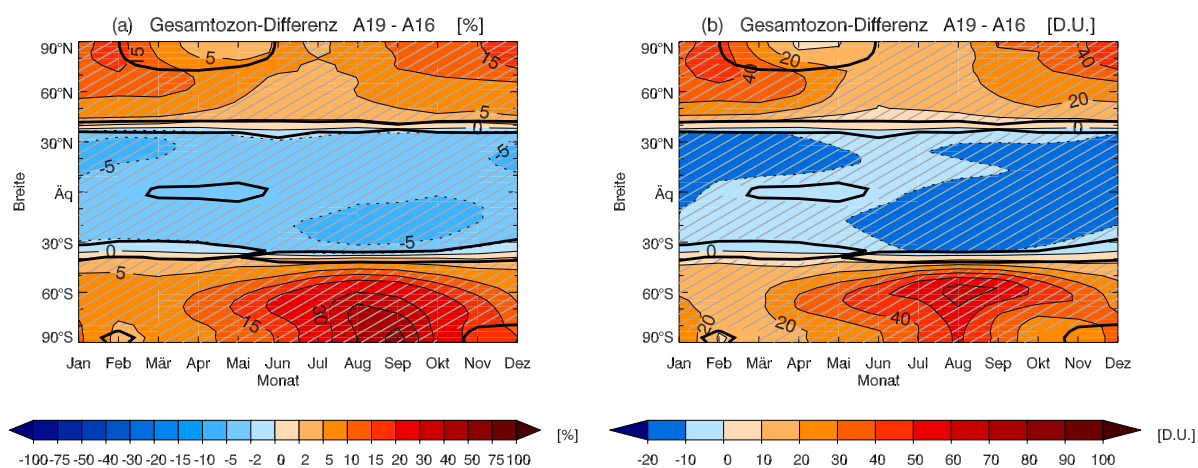


Abbildung 5.92: Zonal gemittelte Differenz A19 - A16 für Gesamtozon als Funktion der Breite gemittelt über 1991-2000. (a): in %, (b): in DU.

Bias wird dadurch stark reduziert (Abbildungen 5.1 und 5.65).

Abbildung 5.93 zeigt simulierte und beobachtete Vertikalprofile von Ozon-Molekülanzahl-dichten bei 70°S im Oktober. Offensichtlich sind in den hohen südlichen Breiten die in A19 höheren Werte in der Ozonsäule (dem Integral des vertikalen Anzahl-dichte-Profiles) hauptsächlich eine Folge des erhöhten Ozons in den Modellschichten unterhalb von 30 hPa. Verglichen mit den früheren Modellversionen stimmt das Ozonprofil in A19 zwischen 150 und 300 hPa besser mit den Beobachtungen überein. Auf ca. 80 hPa zeigt A19 wie die Beobachtungen ein Minimum (allerdings schwächer ausgeprägt als in den Beobachtungen) – im Gegensatz zu den Modellversionen A01–A15, welche auf dieser Höhe ein Maximum aufweisen.

5.20 Verbesserte Parametrisierung von Wasserdampf (A20)

In den bisherigen Modellversionen wurde der stratosphärische Wasserdampf gegenüber den Beobachtungen generell um 30–40 % überschätzt (Abschnitt 4.2.3). Patricia Kenzelmann vom IAC, ETH Zürich, führte Sensitivitätstests durch, welche zeigten, dass die zu

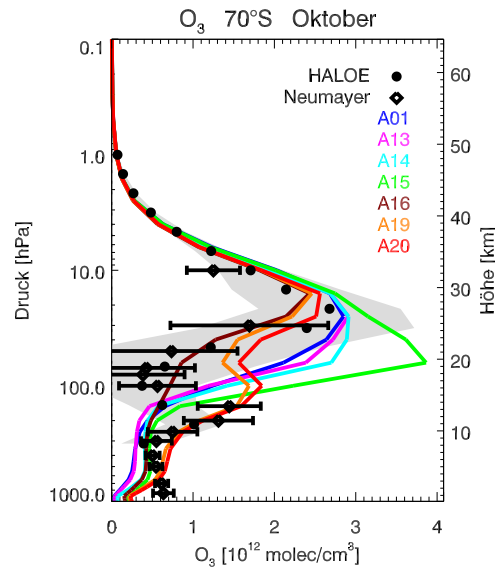


Abbildung 5.93: Vertikalprofile zonal gemittelter Ozon-Molekülanzahldichten in 10^{12} Molekülen/ cm^3 bei 70°S im Oktober. Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen (gemittelt über 1991–2000), schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002), graue Flächen: HALOE ± 1 Standardabweichung bezüglich der Klimatologie, schwarze Rauten: Ballonsondierungen über der antarktischen Neumayer-Station (1992–2000), horizontale schwarze Linien: ± 1 Standardabweichung der Ballonsondierungen.

hohen stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen in SOCOL durch Nichtberücksichtigung der Zirrenbildung in der untersten tropischen Stratosphäre verursacht werden. In Modellversion A20 wird die Zirrenbildung in der untersten tropischen Stratosphäre mittels einer einfachen Parametrisierung berücksichtigt. Zudem wird im Strahlungsmodul das GCM-Wasserdampffeld nur noch bis auf eine Höhe von 100 hPa statt 35 hPa verwendet, während oberhalb das durch das Chemiemodul berechnete Feld benützt wird. Schliesslich wird ein Fehler beim Einlesen der NO_x -Emissionen durch Blitze korrigiert.

5.20.1 Modifikationen im Modell

In den bisherigen Modellversionen war Wolkenbildung nur unterhalb von ca. 100 hPa möglich, wo in SOCOL das von (MA-)ECHAM4 berechnete Wasserdampffeld verwendet wird (Abschnitt 3.2.2). Zirrenbildung tritt in der realen Atmosphäre aber vereinzelt auch oberhalb von 100 hPa auf. In Modellversion A20 wird dies auf einfache Weise berücksichtigt, indem zwischen 30°S und 30°N und 40 hPa und 100 hPa in jedem Zeitschritt der gesamte den Sättigungsdampfdruck übersteigende Wasserdampf vom Modellsystem entfernt wird (unter Annahme einer unmittelbaren Deposition). Der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf ist dabei nach *Murphy and Koop* (2005) parametrisiert.

Neu werden im Strahlungsmodul für die Modellschichten 1–25 (oberhalb von ca. 100 hPa) die im Chemiemodul berechneten Wasserdampfverteilungen verwendet. In den bisherigen Modellversionen war die Grenze zwischen den Wasserdampffeldern des GCM und CTM im Strahlungsmodul erst auf 35 hPa angesetzt (Abschnitt 3.1.2), womit die chemischen Effekte im Wasserdampf in der unteren Stratosphäre bisher nicht auf die Strahlung rückwirken konnten. Die im Strahlungsmodul verwendete Grenze zwischen den Wasserdampffeldern des GCM und des CTM ist nun dieselbe wie im Chemiemodul (Abschnitt 3.2.2).

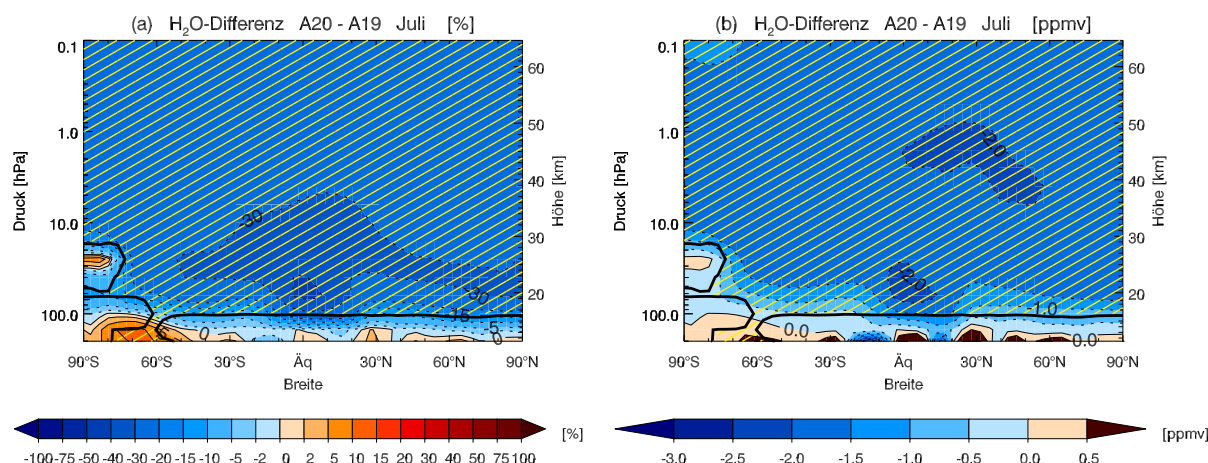


Abbildung 5.94: Zonal gemittelte Differenz A20 - A19 für H_2O im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): in %, (b): in ppmv. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

In allen bisherigen Modellversionen wurde das durch Blitze produzierte NO_x fälschlicherweise mit dem Faktor 0.5 multipliziert (Abschnitt 4.1.3). Dieser Fehler wird in Modellversion A20 korrigiert.

Die Änderungen am Modellcode für die Modifikationen im Wasserdampf wurden durch Patricia Kenzelmann vorgenommen.

5.20.2 Effekte der Modifikationen

Die Berücksichtigung der Zirrenbildung in der unteren tropischen Stratosphäre bewirkt eine signifikante Abnahme des stratosphärischen Wasserdampfs, was eine Änderung der modellierten Verteilungen von HO_x , Ozon, Methan und der Temperatur zur Folge hat. Die geänderte Blitzparametrisierung hat einen signifikanten Einfluss auf die modellierten Verteilungen von NO_x und Ozon in der Troposphäre und in der unteren Stratosphäre.

Abbildung 5.94 zeigt die zonal gemittelten Wasserdampfdifferenzen zwischen A20 und A19. Im Vergleich zu A19 ist der stratosphärische Wasserdampf oberhalb von 100 hPa um rund 30 % (ca. 2 ppmv) reduziert. Wie aus Abbildung 5.95 ersichtlich ist, liegt der simulierte Wasserdampf damit für A20 viel näher bei den HALOE-Beobachtungen als in allen bisherigen Modellversionen. Der relativ kleine negative Modellbias in A20 ist primär eine Folge der im Modell um rund 3 K zu tiefen tropischen Tropopausentemperatur (Abschnitt 4.2.1).

Aus den tieferen stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen resultiert über Reaktion 2.11 eine signifikante Abnahme der HO_x -Mischungsverhältnisse in der mittleren und oberen Stratosphäre sowie in der Mesosphäre (Abbildung 5.96a). Demgegenüber ist die Abnahme der HO_x -Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre primär auf die höheren NO_x -Konzentrationen (Abbildung 5.96b) zurückzuführen, weil dadurch die Bildung von HNO_3 und damit die HO_x -Deaktivierung (2.59) erhöht wird. Die Zunahme des troposphärischen NO_x wird durch die rund 2 Tg(N)/y höheren NO_x -Emissionen durch Blitze verursacht.

Die tieferen HO_x -Mischungsverhältnisse in A20 bewirken in der Stratosphäre und in der Mesosphäre über eine langsamer ablaufende Methanoxidation (2.69) eine signifikante Zunahme der Methan-Mischungsverhältnisse um 5–15 % (nicht gezeigt).

Als Folge der langsamer ablaufenden HO_x -Zyklen 3 und 4 (Abschnitt 2.3) ist Ozon

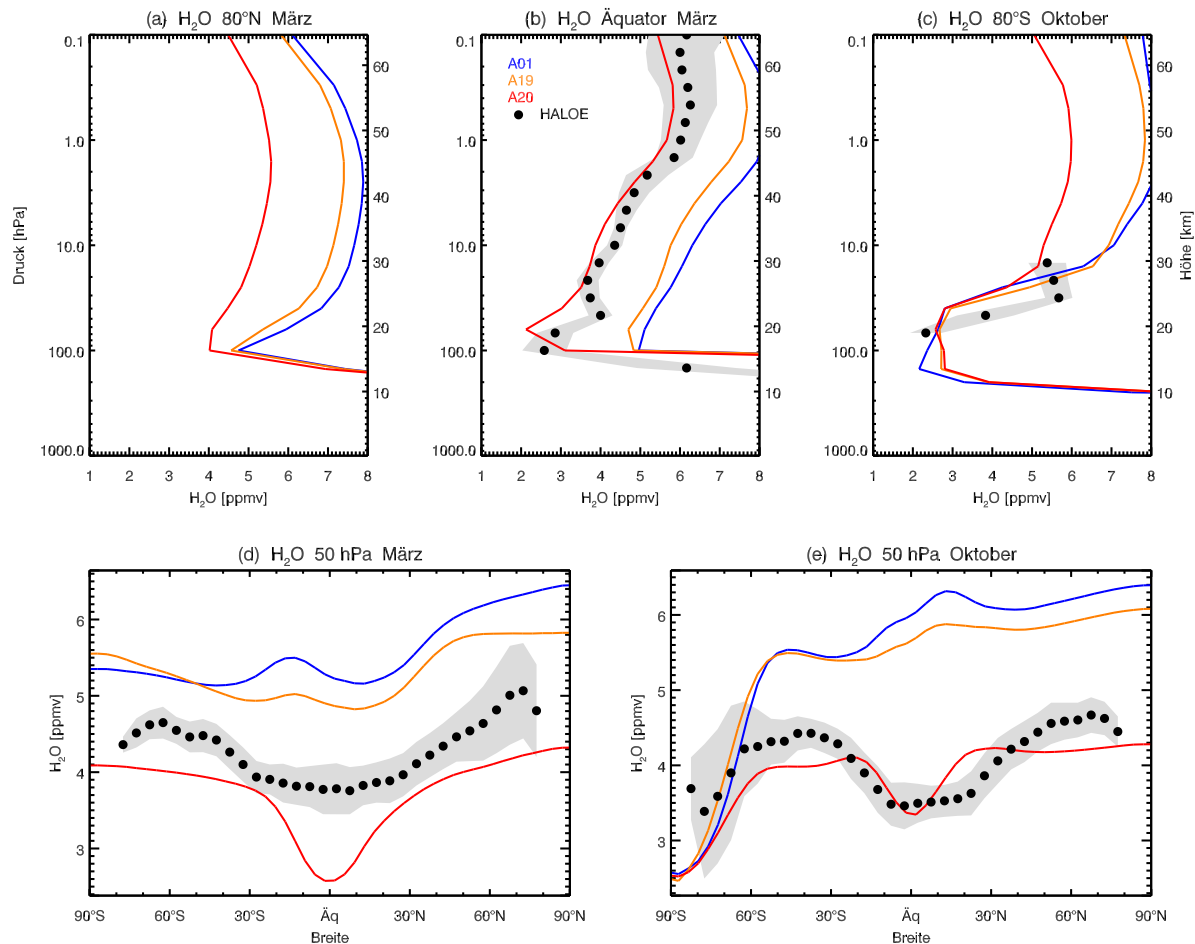


Abbildung 5.95: Zonal gemittelte H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv). Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen (gemittelt über 1991–2000), Legende siehe mittlere Abbildung oben. Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002). Graue Fläche: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich klimatologischem Mittel. Höhenprofile bei (a) 80°N im März, (b) über dem Äquator im März und (c) 80°S im Oktober. Breitenverteilungen auf 50 hPa im (d) März und (e) Oktober.

in A20 in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre um ca. 5% reduziert (Abbildung 5.97a). Die höheren Ozonkonzentrationen in der Troposphäre und in der unteren Stratosphäre werden durch den langsamer ablaufenden HO_x -Zyklus 1 verursacht und sind damit eine Folge der geänderten Blitzparametrisierung. Der Effekt im Gesamt Ozon ist mit einer Zunahme von 2–4% über den Tropen und mittleren Breiten relativ gering (Abbildung 5.97b). Am grössten ist die Zunahme der Ozonsäule mit rund 10% in der Antarktis im September und Oktober. Dies ist primär auf einen Rückgang der PSC II-Bildung (20–40%) als Folge des tieferen stratosphärischen Wasserdampfs zurückzuführen, wodurch weniger Chlor aktiviert und die polare Ozonerstörung reduziert wird.

Abbildung 5.98 zeigt die Temperaturdifferenzen zwischen A20 und A19 im Juli. Aufgrund der höheren Ozonmischungsverhältnisse resultiert für A20 in der Mesosphäre über den Tropen und in der Sommerhemisphäre eine statistisch signifikante Temperaturzunahme von 1–2 K. Die Verwendung des Wasserdampfes aus dem Chemiemodul ab einer Höhe von 100 hPa statt ab 35 hPa im Strahlungsmodul hat nur einen geringen Einfluss auf die Modelltemperatur. Die Wasserdampfmischungsverhältnisse aus dem Che-

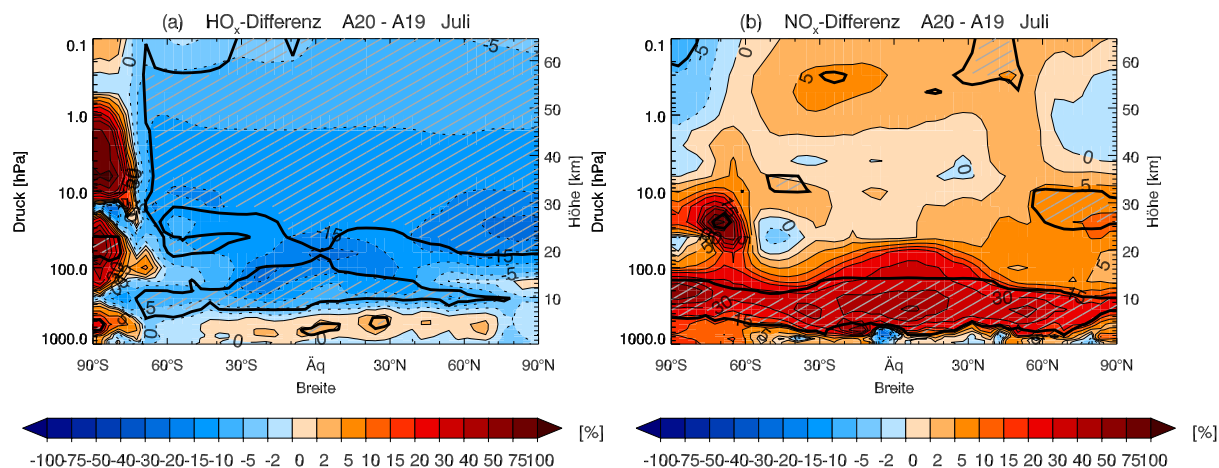


Abbildung 5.96: Zonal gemittelte Differenz A20 - A19 (a) für HO_x , (b) für NO_x im Juli gemittelt über 1991–2000 (in %).

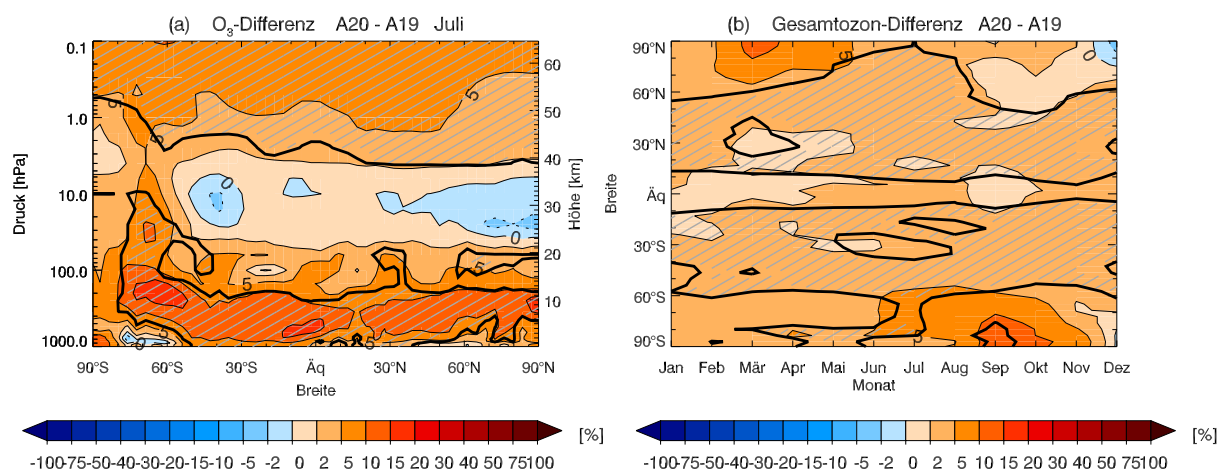


Abbildung 5.97: Zonal gemittelte Differenz A20 - A19 (a) für Ozon im Juli (in %), (b) für Gesamtozon (in %). Klimatologisches Mittel über 1991–2000.

miemodul sind rund 20% höher als diejenigen aus (MA-)ECHAM4. Eugene Rozanov vom PMOD/WRC, Davos, führte mit dem Strahlungscode von (MA-)ECHAM4 eine Testsimulation durch, für welche der Wasserdampf zwischen 18 und 30 km um 20% erhöht wurde. Die stratosphärische Modelltemperatur wurde dadurch oberhalb von 18 km um 0.1–0.6 K reduziert mit einem maximalen Effekt auf 30 km – als Folge der erhöhten Abstrahlung. Ein ähnliches – allerdings nicht statistisch signifikantes – Temperatursignal ist auch in Abbildung 5.98 auf ca. 35 hPa erkennbar.

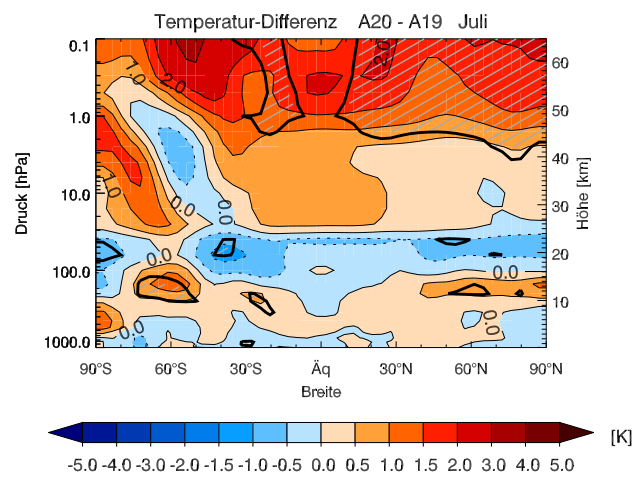


Abbildung 5.98: Zonal gemittelte Temperaturdifferenz A20 - A19 im Juli gemittelt über 1991–2000 (in K).

Kapitel 6

Vergleich von Modellversion A20 mit der Grundversion A01 und mit Beobachtungen

In diesem Kapitel wird Modellversion A20, welche – mit Ausnahme von A17 (kein Massenfixer) und A18 (Massenfixer mit geändertem Exponent) – sämtliche der in Kapitel 5 beschriebenen Modellmodifikationen A02–A20 beinhaltet, mit der SOCOL-Grundversion A01 verglichen. Für praktisch alle Modellgrößen sind die simulierten Verteilungen von A20 und A01 signifikant voneinander verschieden.

Daneben werden die Modellresultate von A20 mit Beobachtungsdaten verglichen. Insbesondere für Chlor, Brom, Wasserdampf, NO_x und Ozon sind die modellierten Verteilungen für A20 in den meisten Regionen gegenüber der Grundversion A01 klar realistischer. Um den Modellbias von A20 mit demjenigen von A01 (Abschnitt 4.2) vergleichen zu können, wird in der Regel der Monat Juli analysiert. Die Absolutwerte der Beobachtungsdaten sind normalerweise nicht dargestellt, da die Abbildungen bereits in Abschnitt 4.2 gezeigt wurden.

6.1 Temperatur und Zonalwind

Abbildung 6.1a zeigt die klimatologischen Temperaturdifferenzen zwischen A20 und A01 im Juli. Die Differenzen sind hauptsächlich eine Kombination der Temperatureffekte des QBO-Nudging (A05; Abbildung 5.21a), der neu berechneten Extinktionskoeffizienten stratosphärischer Aerosole mit Mie-Theorie (A06; Abbildung 5.29), des familienbasierten Massenfixers (A16; Abbildung 5.87) sowie der geänderten Wasserdampfparametrisierung (A20; Abbildung 5.98). Verglichen mit A01 ist die untere Stratosphäre in der Sommerhemisphäre in A20 um 1–2 K kälter (v. a. wegen A05), die mittlere Stratosphäre über den Tropen und mittleren Breiten um 1–2 K wärmer mit einem Maximum über den mittleren Breiten der Winterhemisphäre (A06 und A05), die obere Stratosphäre je nach Region kälter oder wärmer (A13 und A05) und die Mesosphäre 1–2 K wärmer (A20). Die Temperaturunterschiede in der Troposphäre sind marginal.

In Abbildung 6.1b sind die Differenzen zwischen Modellversion A20 und den ERA-40-Reanalysen im Juli dargestellt. Im grossen und ganzen ist der Modellbias von A20 ähnlich wie derjenige von A01 (Abbildung 4.5b, Abschnitt 4.2.1): Oberhalb der Tropopause ist das Modell in den hohen Breiten viel zu kalt (“Cold pole”-Problem), oberhalb der tropischen Tropopause leicht zu kalt (1–2 K im Januar, 4–5 K im Juli), in der mittleren und oberen

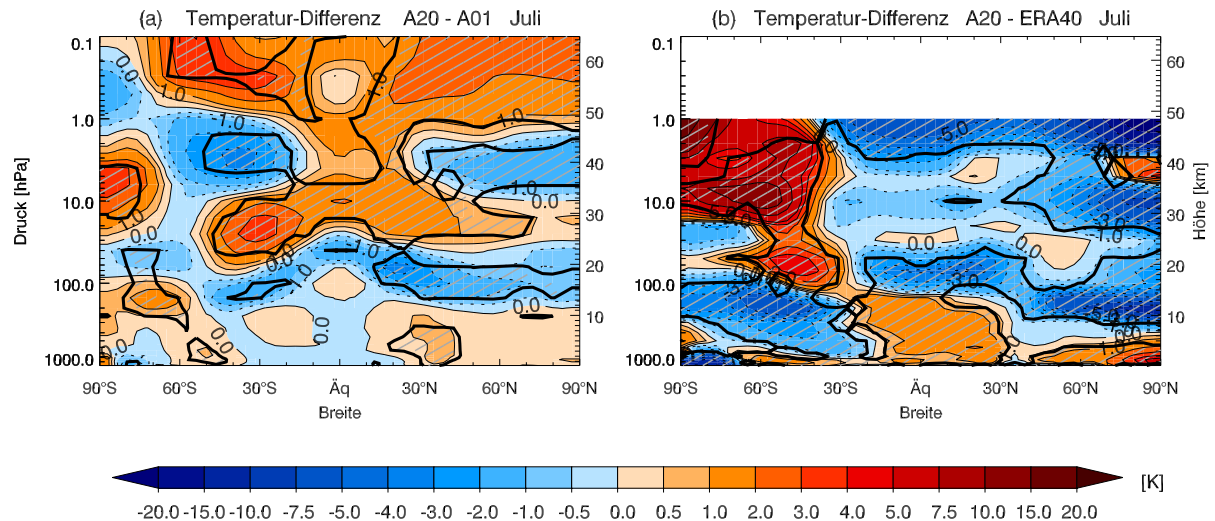


Abbildung 6.1: Zonal gemittelte Temperaturdifferenz im Juli (in K). (a): A20 - A01, (b): A20 - ERA-40. Klimatologisches Mittel über 1991–2000. Statistisch signifikante Differenzen (Student-t-Test, 95 %-Niveau) sind schraffiert.

Stratosphäre über den Tropen und der Sommerhemisphäre in den meisten Regionen zu kalt und in den hohen Breiten der Winterhemisphäre zu warm. Verglichen mit A01 ist der Modellbias für A20 in der mittleren Stratosphäre über den Tropen und mittleren Breiten der Sommerhemisphäre jedoch deutlich reduziert und beträgt dort im allgemeinen weniger als ± 1 K. Als Folge des QBO-Nudging verschwindet auch der vertikale Dipol über den Tropen auf ca. 30 hPa im Temperaturbias von A01 (Abbildung 4.5b).

Eine deutliche Verbesserung gegenüber der Grundversion A01 ergibt sich für die interannuale Variabilität der Modelltemperatur über den Tropen und Subtropen (Abbildung 5.7). Wegen der fehlenden QBO ist die Variabilität in der stratosphärischen Modelltemperatur für A01 viel geringer als für Simulation A20, welche ähnliche Amplituden wie die Reanalysen aufweist.

Grosse Unterschiede zwischen A20 und A01 bestehen in der unteren Stratosphäre über den Tropen, Subtropen und mittleren Breiten im Temperatursignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo (Abbildungen 4.44 und 5.7h). Für A20 ist der vulkanische Temperatureffekt viel stärker als für A01, insbesondere nach Mt. Pinatubo, wodurch jedoch das beobachtete Temperatursignal um mehr als einen Faktor zwei überschätzt wird. Die deutliche Überschätzung des vulkanischen Temperatureffekts in den Modellversionen A06–A20 ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die bei der Neuberechnung der Extinktionskoeffizienten (A06) angenommene Log-Normalverteilung die Grössenverteilung der Aerosole unter vulkanischen Bedingungen nicht gut wiedergibt (vgl. Abschnitt 5.5.2.1).

Die Sonnenvariabilität (A02) ist im stratosphärischen Temperaturverlauf von A20 schwach sichtbar (Abbildung 5.7), der Effekt ist verglichen mit anderen Modellmodifikationen jedoch sehr klein.

Die Unterschiede im simulierten Zonalwind von A20 und A01 sind praktisch ausschliesslich auf das QBO-Nudging zurückzuführen. Am stärksten unterscheiden sich die beiden Modellversionen über den Tropen und Subtropen zwischen ca. 3 und 70 hPa, wo in A20 im Gegensatz zu A01 der QBO-Zyklus simuliert wird (vgl. Abbildung 5.10).

Die Assimilation der QBO verändert die simulierte Zonalwindverteilung auch im klimatologischen Mittel (Abschnitt 5.4.2.3). Die durch das QBO-Nudging induzierten Zonal-

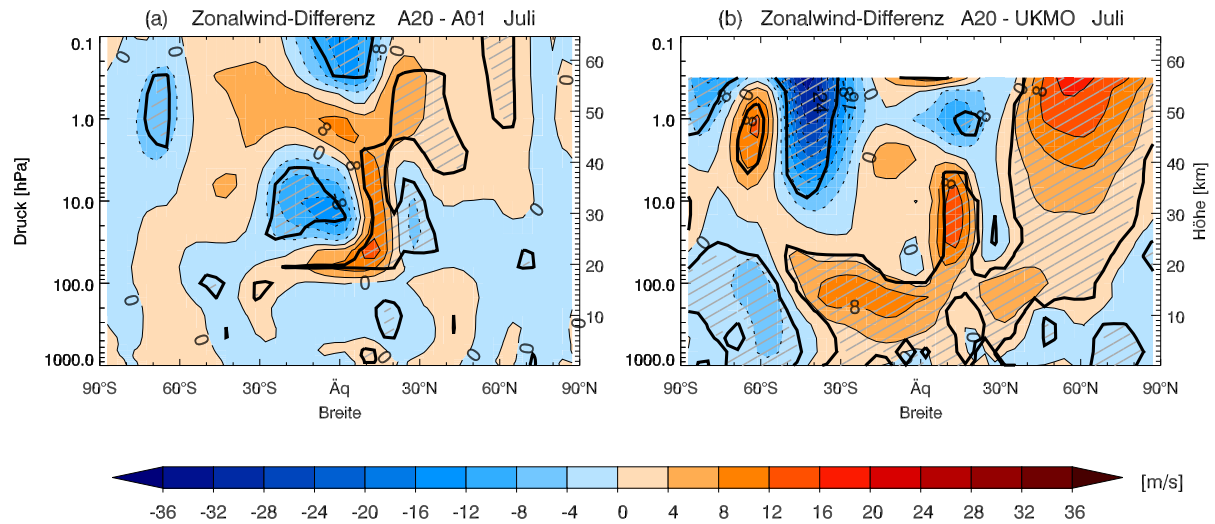


Abbildung 6.2: Zonal gemittelte Zonalwinddifferenz im Juli (in m/s). (a): A20 - A01, (b): A20 - UKMO. Klimatologisches Mittel über 1991–2000.

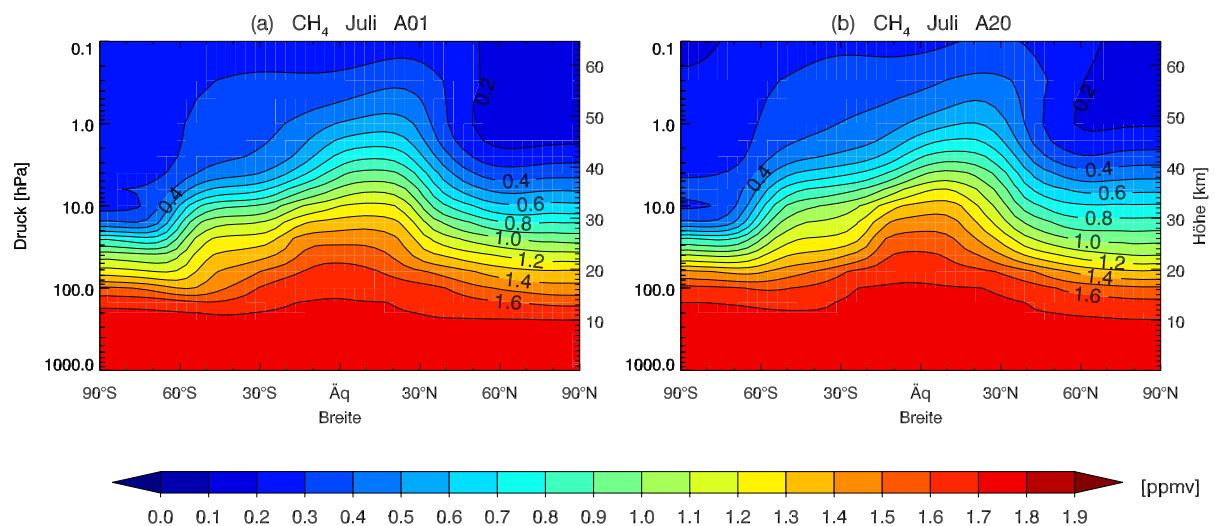


Abbildung 6.3: Zonal gemitteltetes Methan in ppmv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

wind-Änderungen über den Tropen und Subtropen sind in der Differenz zwischen A20 und A01 deutlich sichtbar (Abbildung 6.2a). Ausserhalb der Tropen und Subtropen unterscheiden sich die Modellversionen A20 und A01 nur minimal. Wie aus den Abbildungen 4.8 und 6.2b ersichtlich ist, ist die Abweichung von den UKMO-Daten über den Tropen und Subtropen für A20 in den meisten Regionen deutlich reduziert (vgl. auch Abbildung 5.18).

Wie in Abschnitt 5.4.2.3 beschrieben, hat die geänderte Zonalwindverteilung einen direkten Einfluss auf die simulierte Residualzirkulation. Die klimatologisch gemittelte Massenstromfunktion-Differenz zwischen A20 und A01 ist dabei ähnlich wie diejenige zwischen den Modellversionen A05 und A04 (Abbildung 5.20), d. h. die allgemeine Zirkulation ist für A20 in der Winterhemisphäre oberhalb von 40 hPa verstärkt und in der unteren Stratosphäre über der Sommerhemisphäre geschwächt.

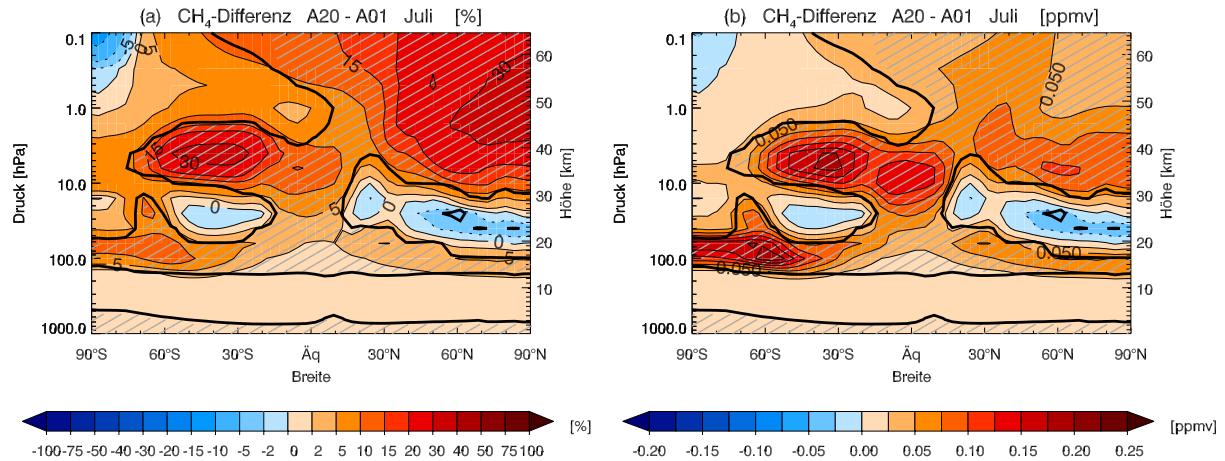


Abbildung 6.4: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für Methan im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppmv.

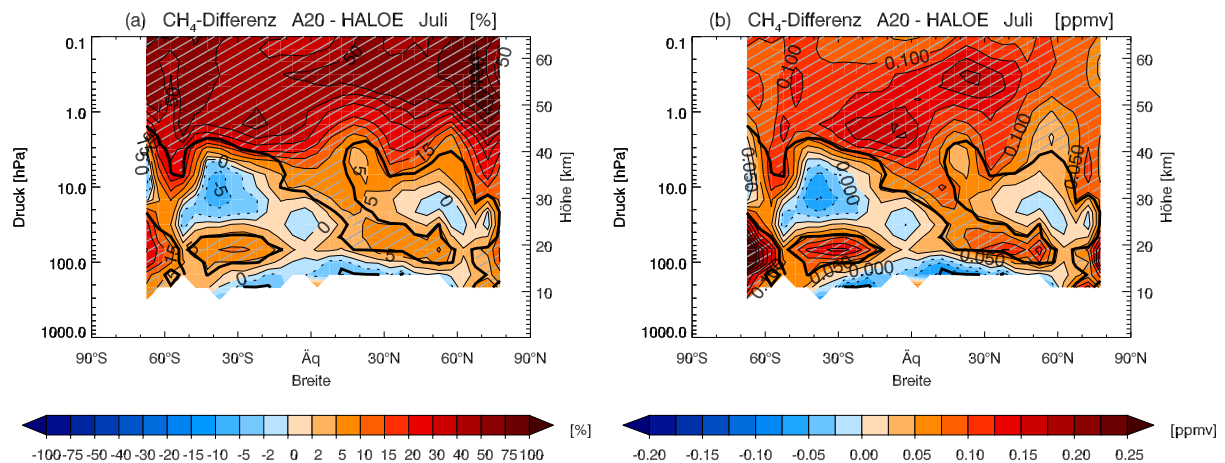


Abbildung 6.5: Zonal gemittelte Differenz A20 - HALOE für Methan im Juli. (a): %, (b): ppmv. Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

6.2 Methan

Abbildung 6.3 zeigt die simulierte Methanverteilung im Juli für Modellversionen A01 und A20. Die beiden Verteilungen sind grundsätzlich ähnlich, die Methanmischungsverhältnisse in A20 sind jedoch in den meisten Regionen der Stratosphäre und der Mesosphäre rund 5–15% höher als in A01 (Abbildung 6.4). Die Differenzen sind hauptsächlich eine Kombination der Effekte des QBO-Nudging (A05, Abbildung 5.21b), des familienbasierten Massenfixers (A16) und der geänderten Wasserdampfparametrisierung (A20).

Abbildung 6.5 zeigt die Differenzen zwischen A20 und HALOE-Beobachtungen. In der mittleren und oberen Stratosphäre ist der Modellbias von A20 in den meisten Regionen kleiner als derjenige von A01 (Abbildungen 4.10b und 4.11b). Demgegenüber nimmt der Bias in der Mesosphäre weiter zu, so dass die Beobachtungen in A20 um 40–80% überschätzt werden. Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ist dafür möglicherweise eine Unterschätzung der Methanoxidation durch das OH-Radikal oder durch die CH₄-Photolyse in der Lyman- α -Linie verantwortlich.

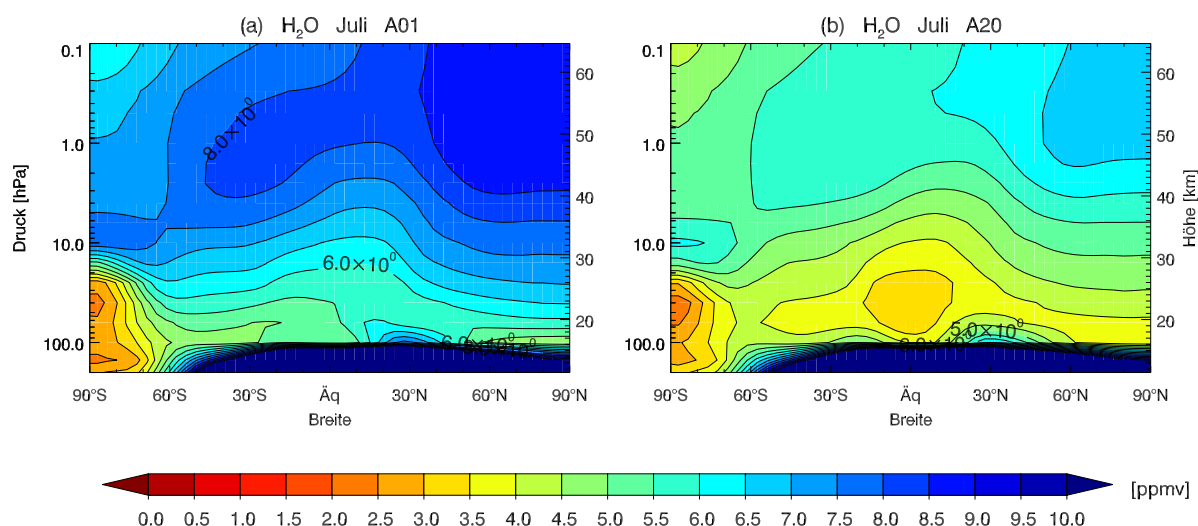


Abbildung 6.6: Zonal gemittelter Wasserdampf in ppmv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

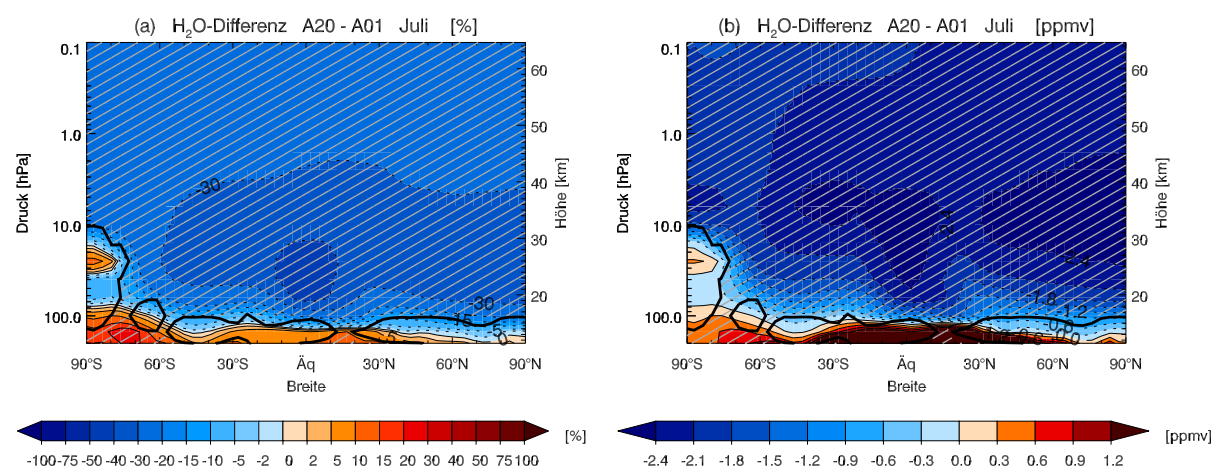


Abbildung 6.7: Zonal gemittelte Wasserdampfdifferenz A20 - A01 im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppmv.

6.3 Wasserdampf

Für Modellsimulation A20 ist die Stratosphäre grundsätzlich um rund 30% trockener als für die Grundversion A01. Die Modellresultate stimmen dadurch viel besser mit den Beobachtungsdaten überein.

In Abbildungen 6.6 und 6.7 sind die simulierten Wasserdampfverteilungen für A01 und A20 sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen dargestellt. Als Folge der neuen Zirrenparametrisierung in der unteren tropischen Stratosphäre (A20) ist der Wasserdampf in A20 oberhalb von 100 hPa um 25–40% (1.8–2.5 ppmv) reduziert. Am grössten sind die Differenzen in der unteren Stratosphäre über den Tropen, wo die Wasserdampfverteilung von A20 ein lokales Minimum aufweist.

Abbildung 6.8 zeigt die Differenzen zwischen Modellversion A20 und HALOE-Beobachtungen. Im grossen und ganzen ist der Modellbias von A20 wesentlich kleiner als derjenige von A01 (vgl. auch Abbildung 5.95). Mit Ausnahme der unteren tropischen Stratosphäre und der Mesosphäre in der Sommerhemisphäre hat die modellierte Verteilung von A20 nur einen leicht negativen Bias von 2–12%, was hauptsächlich auf die in SOCOL

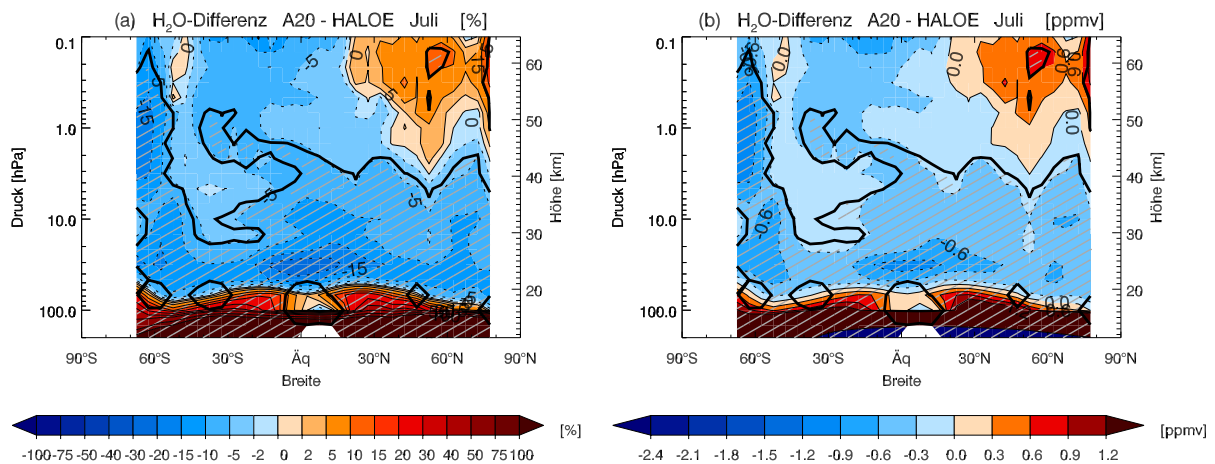


Abbildung 6.8: Zonal gemittelte Wasserdampfdifferenz A20 - HALOE im Juli. (a): %, (b): ppmv. Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

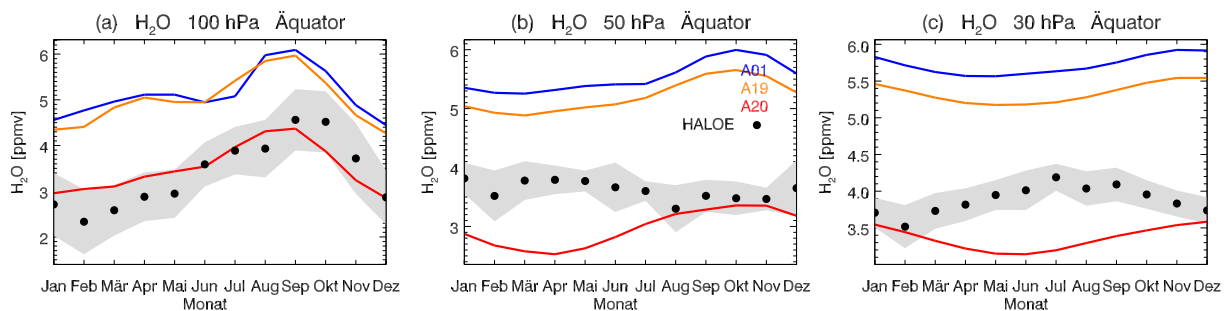


Abbildung 6.9: Saisonale Variabilität der H_2O -Mischungsverhältnisse (in ppmv) am Äquator. (a): auf 100 hPa, (b): auf 50 hPa und (c): auf 30 hPa. Die verschiedenen Linienfarben bezeichnen verschiedene Modellversionen (gemittelt über 1991–2000), Legende siehe mittlere Abbildung. Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen (1991–2002). Graue Fläche: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich klimatologischem Mittel.

zu tiefe tropische Tropopausentemperatur zurückzuführen ist. Über den Tropen auf 50 hPa wird der Wasserdampf von Januar bis Mai allerdings um mehr als 30 % unterschätzt (Abbildung 5.95d), während Modell und Beobachtungen von August bis November gut miteinander übereinstimmen (Abbildung 5.95e). Dies ist auf den in SOCOL viel zu raschen Aufwärtstransport des Tape-Recorders sowie eine unterschätzte Abschwächung der Amplitude des Signals mit der Höhe zurückzuführen (vgl. Abbildung 4.15; für A20 ähnlich). Als Folge davon wird der saisonale Wasserdampfzyklus an der tropischen Tropopause auf 100 hPa vom Modell gut erfasst, während die Modellresultate auf 50 hPa (30 hPa) verglichen mit den Beobachtungen 4 Monate (5.5 Monate) ausser Phase liegen (Abbildung 6.9).

In den hohen Breiten in der untersten Stratosphäre (< 100 hPa) sind die Wasserdampfkonzentrationen in SOCOL im Gegensatz zur restlichen Stratosphäre deutlich zu hoch. Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, ist dieser Bias mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen künstlichen Horizontaltransport durch das Semi-Lagrange'sche Transportschema zurückzuführen.

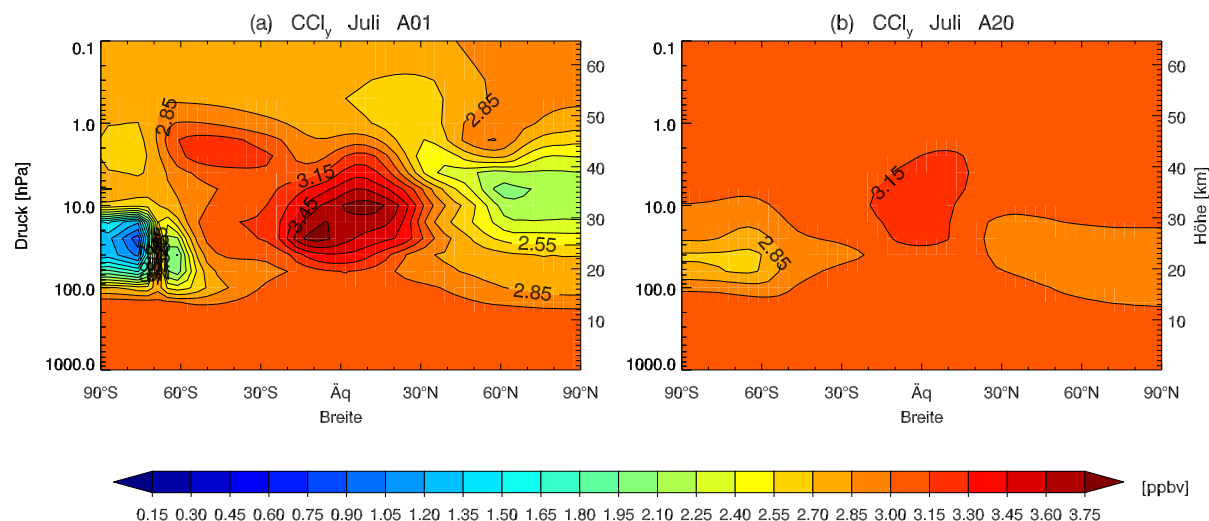


Abbildung 6.10: Zonal gemittelttes gesamtes organisches und anorganisches Chlor (CCl_y) in ppbv im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): A01, (b): A20.

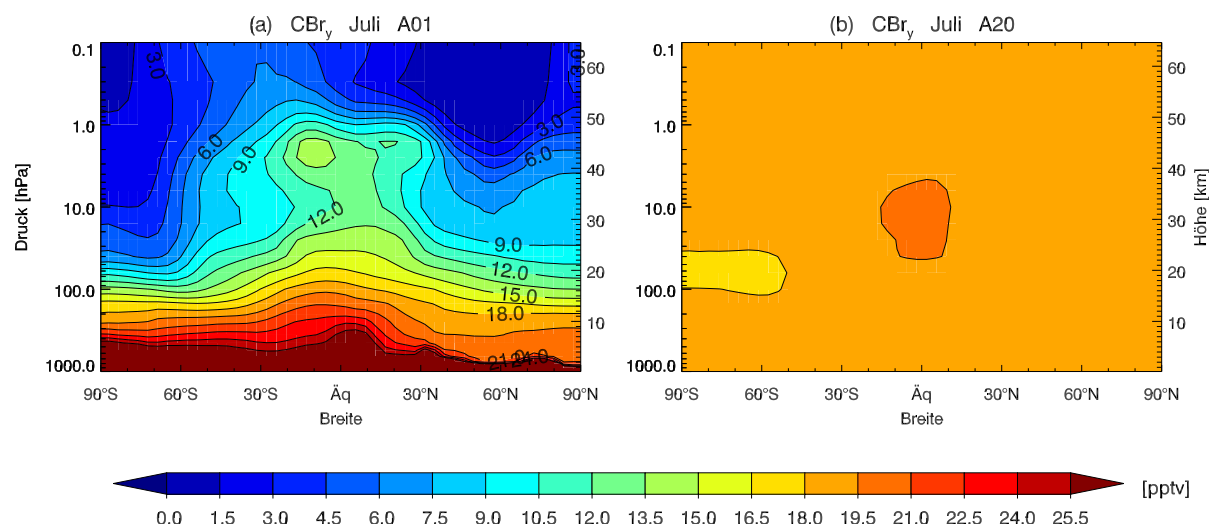


Abbildung 6.11: Zonal gemittelttes gesamtes organisches und anorganisches Brom (CBr_y) in pptv im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): A01, (b): A20.

6.4 Chlor und Brom

Für keine andere Modellgröße sind die Unterschiede zwischen den Simulationen A20 und A01 so gross wie für die Chlor- und Bromspezies. Insbesondere die Modifikationen am Transportschema (Transport aller Modellspezies (A15) und familienbasierter Massenfixer (A16)) führen bei CCl_y , Cl_y , ClO_x , CBr_y und Br_y zu grundlegend anderen modellierten Verteilungen (Abbildungen 5.63 und 5.72 und Abschnitte 5.15 und 5.16). Die sehr unrealistischen Chlor- und Bromverteilungen von Modellversion A01 (Abschnitt 4.2.4) werden dadurch für A20 fundamental verbessert.

Abbildung 6.10 zeigt die simulierte CCl_y -Verteilung im Juli für Modellversionen A01 und A20. In A20 sind die schwerwiegenden Probleme von A01 – die unrealistischen Minima in den hohen Breiten, insbesondere im südlichen Polarwirbel, das unphysikalische Maximum in der mittleren Stratosphäre über den Tropen sowie das unrealistische Maximum am südlichen Polarwirbelrand (Abbildung 5.63) – praktisch eliminiert. Nur in

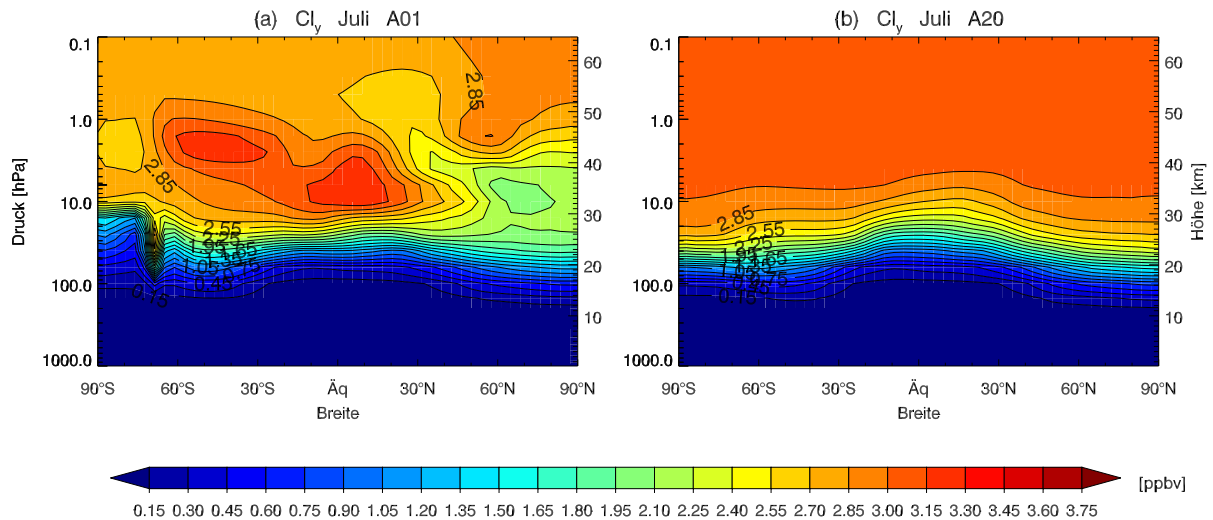


Abbildung 6.12: Zonal gemittelttes gesamtes anorganisches Chlor (Cl_y) in ppbv im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): A01, (b): A20.

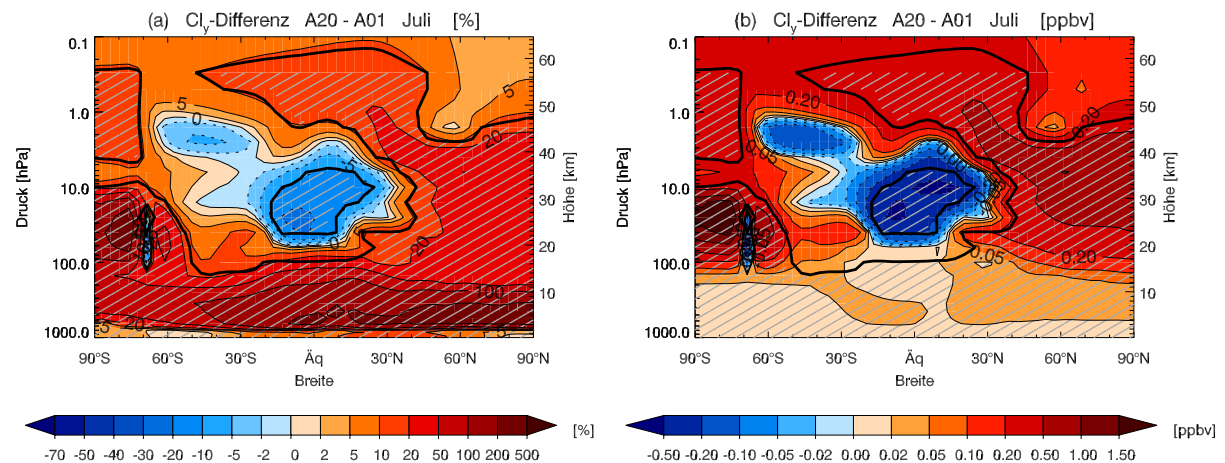


Abbildung 6.13: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für Cl_y im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): %, (b): ppbv.

den hohen Breiten sind in A20 noch immer schwache Minima sichtbar, und die simulierten CCl_y -Mischungsverhältnisse sind in der mittleren und oberen Stratosphäre über den Tropen leicht höher als in der Troposphäre. Da in Abbildung 6.10 über die Periode 1985–1990 gemittelt wurde, als die FCKW-Emissionen noch zunehmend waren, wäre eine umgekehrte Abhängigkeit realistisch. Diese Artefakte werden vermutlich durch ein noch immer vorhandenes Transportproblem verursacht.

In Abbildung 6.11 sind die entsprechenden simulierten Verteilungen für CBr_y dargestellt. Für Simulation A20 sind die CBr_y -Mischungsverhältnisse in der gesamten Atmosphäre annähernd konstant. Wie für CCl_y ist über dem Polarwirbel ein schwach ausgeprägtes unphysikalisches Minimum sichtbar, während die CBr_y -Mischungsverhältnisse in der mittleren und oberen Stratosphäre über den Tropen unrealistischerweise leicht höher sind als in der Troposphäre. Gegenüber der völlig unrealistischen CBr_y -Verteilung von A01 stellt die CBr_y -Verteilung von A20 jedoch eine enorme Verbesserung dar.

Abbildung 6.12 zeigt die simulierten Verteilungen von Cl_y . Für Simulation A01 sind die Cl_y -Mischungsverhältnisse im Polarwirbel aufgrund des künstlichen CCl_y -Minimums unrealistisch tief, und in der oberen Stratosphäre treten verschiedene unphysikalische

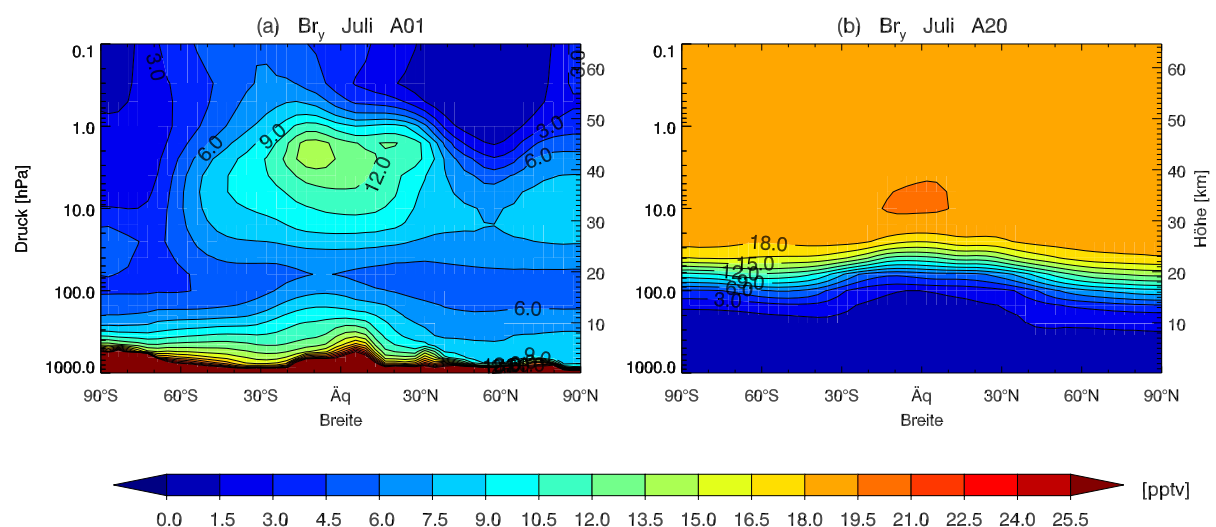


Abbildung 6.14: Zonal gemittelt gesamt anorganisches Chlor (Br_y) in pptv im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): A01, (b): A20.

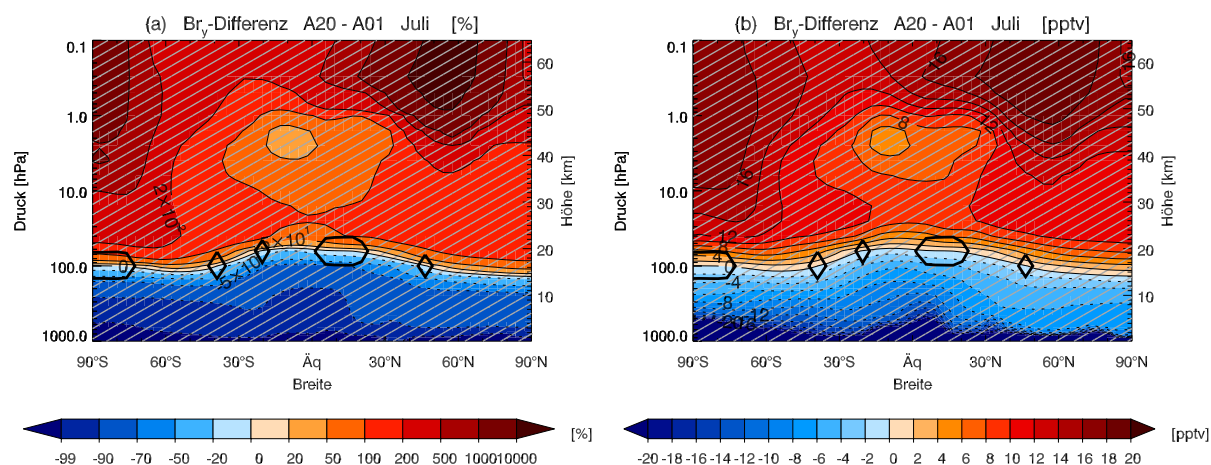


Abbildung 6.15: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für Br_y im Juli gemittelt über 1985–1990. (a): %, (b): pptv.

lokale Maxima und Minima auf. Demgegenüber zeigt die Verteilung von A20 eine viel homogenere Struktur mit gegen oben und gegen die hohen Breiten (zunehmendes Alter der Luft) kontinuierlich ansteigenden Mischungsverhältnissen. In Abbildung 6.13 sind die Cl_y -Differenzen zwischen A20 und A01 dargestellt. In der unteren und mittleren Stratosphäre über den Tropen, in der unteren Stratosphäre am südlichen Polarwirbelrand sowie in der oberen Stratosphäre über den mittleren Breiten der Winterhemisphäre sind die Mischungsverhältnisse in A20 tiefer als in A01 (2–20 %), während die Cl_y -Konzentrationen in der gesamten restlichen Stratosphäre sowie in der Troposphäre und Mesosphäre überall höher sind (4–250 %). Wie bei CCL_y sind die Differenzen im Cl_y hauptsächlich auf die Änderungen am Transportschema zurückzuführen (Abbildungen 5.63 und 5.81). In der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre spielt aber auch die Einzelbehandlung der ODS bei chemischen Reaktionen (A14, Abbildung 5.71) eine Rolle.

Abbildung 6.14 zeigt die entsprechenden simulierten Verteilungen für Br_y . Wie für CBr_y ist die Br_y -Verteilung in Modellversion A01 völlig unrealistisch, während die Verteilung von A20 eine enorme Verbesserung darstellt. In A01 nehmen die Mischungsverhältnisse von Br_y aufgrund der Probleme mit dem Transportschema und einer fehlenden

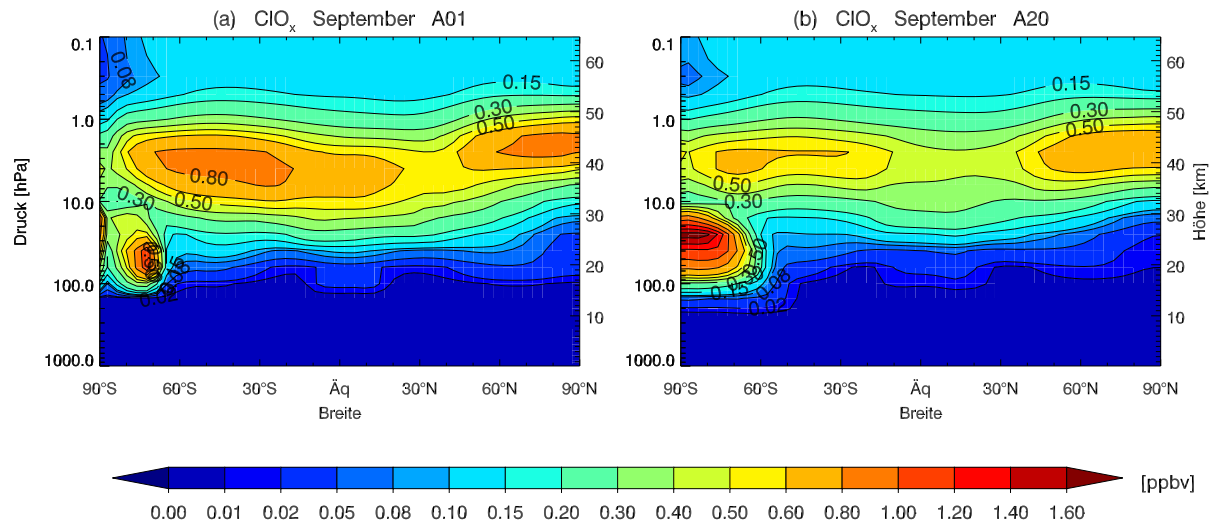


Abbildung 6.16: Zonal gemittelt reaktives Chlor (ClO_x) in ppbv im September gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

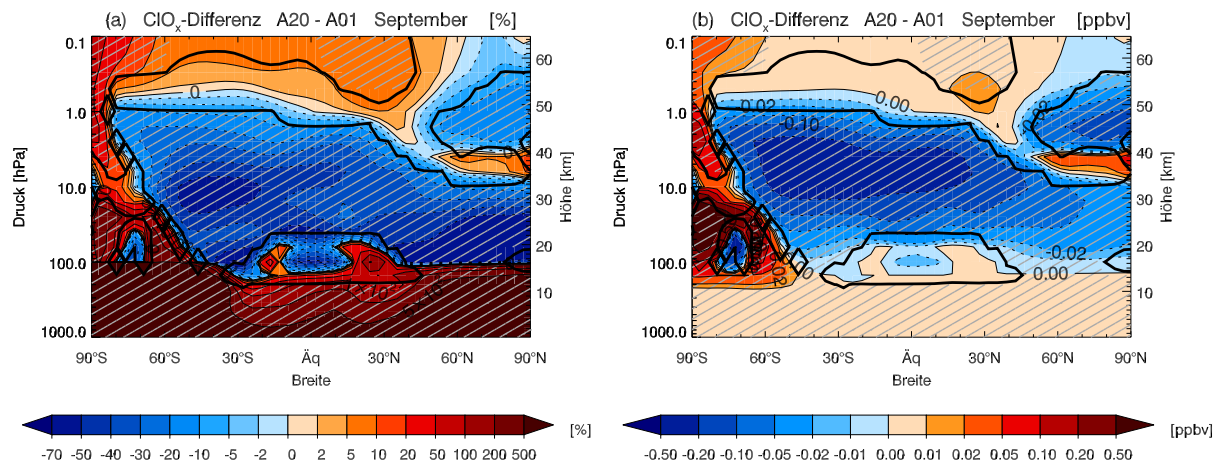


Abbildung 6.17: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für ClO_x im September gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppbv.

troposphärischen Senke für HBr in den meisten Regionen mit der Höhe ab statt – wie in der realen Atmosphäre und in A20 – zu. In Abbildung 6.15 sind die Br_y -Differenzen zwischen A20 und A01 dargestellt. In der Stratosphäre und in der Mesosphäre ist Br_y für A20 gegenüber A01 um 6–19 pptv erhöht und in der Troposphäre um 4–800 pptv (!) reduziert.

In Abbildungen 6.16 und 6.17 sind die simulierten ClO_x -Verteilungen für A01 und A20 sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen für den Monat September dargestellt. Ausser in den hohen Breiten der Winterhemisphäre sowie im Tropopausenbereich sind die stratosphärische ClO_x -Mischungsverhältnisse in A20 im Vergleich zu A01 generell reduziert (10–60 %). Am südlichen Polarwirbelrand sind die Mischungsverhältnisse in A20 ca. 30 % tiefer und im Polarwirbel südlich von ca. 75°S um 150–250 % höher. Die Differenzen im ClO_x werden hauptsächlich durch die Änderungen am Transportschema verursacht (Abbildungen 5.76 und 5.82). In der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre sind aber auch die Effekte des QBO-Nudging (A05), der neu berechneten Extinktionskoeffizienten stratosphärischer Aerosole mit Mie-Theorie (A06; Abbildung 5.30b), des SAGE-Datensatzes (A07; Abbildung 5.36b), der geänderten heterogenen Chemie (A13; Abbil-

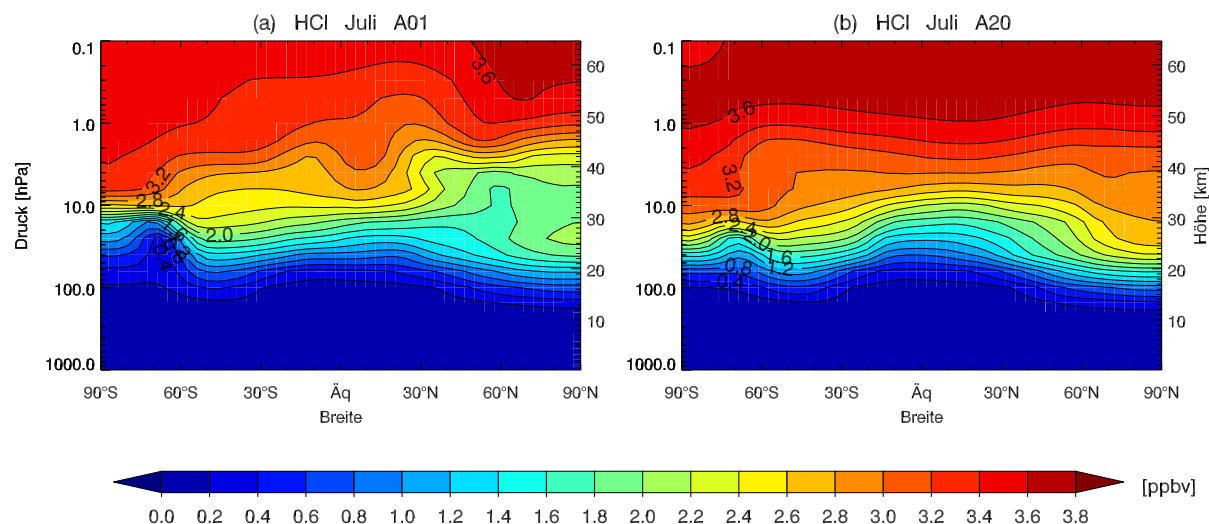


Abbildung 6.18: Zonal gemitteltetes HCl in ppbv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

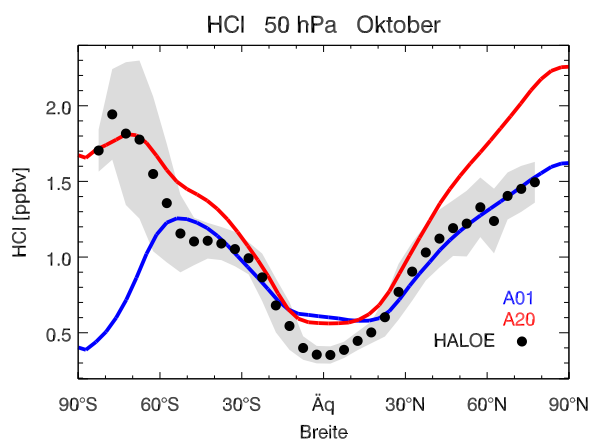


Abbildung 6.19: Simulierte und beobachtete HCl-Mischungsverhältnisse auf 50 hPa im Oktober. Blau: A01, rot: A20 gemittelt über 1991–2000. Schwarze Punkte: HALOE-Beobachtungen gemittelt über 1991–2002. Graue Flächen: HALOE ± 1 Standardabweichung (σ) bezüglich der Klimatologie.

dung 5.53), der Einzelbehandlung der ODS-Reaktionen (A14) sowie der Einschränkung des Ozon-Massenfixers auf 40°S–40°N (A19; Abbildung 5.91) von Bedeutung.

Abbildung 6.18 zeigt für Juli die simulierte Verteilungen des Reservorgases HCl, dem wichtigsten Mitglied der Chlorfamilie. Verglichen mit A01 weist die HCl-Verteilung für A20 eine viel homogenere Struktur auf. Über den hohen Breiten sind die Mischungsverhältnisse in A20 generell höher, insbesondere im südlichen Polarwirbel, und das Minimum über den Tropen in der unteren und mittleren Stratosphäre ist ausgeprägter. Dadurch wird die Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtungen (Abbildung 4.17d) über den Tropen leicht und in den hohen südlichen Breiten im Winter und Frühling massiv verbessert. Abbildung 6.19 zeigt die HCl-Mischungsverhältnisse für A01, A20 und HALOE-Beobachtungen auf 50 hPa im Oktober. Während die Mischungsverhältnisse in A01 südlich von 60°S rapide abnehmen, nehmen sie in A20 bis 70°S zu und gehen dann – in relativ guter Übereinstimmung mit HALOE – erst auf einem viel höheren Niveau zurück. Abbildung 6.20 zeigt die Differenz zwischen Simulation A20 und den HALOE-Beobachtungen im Juli. Neben der klaren Verbesserung in den hohen Brei-

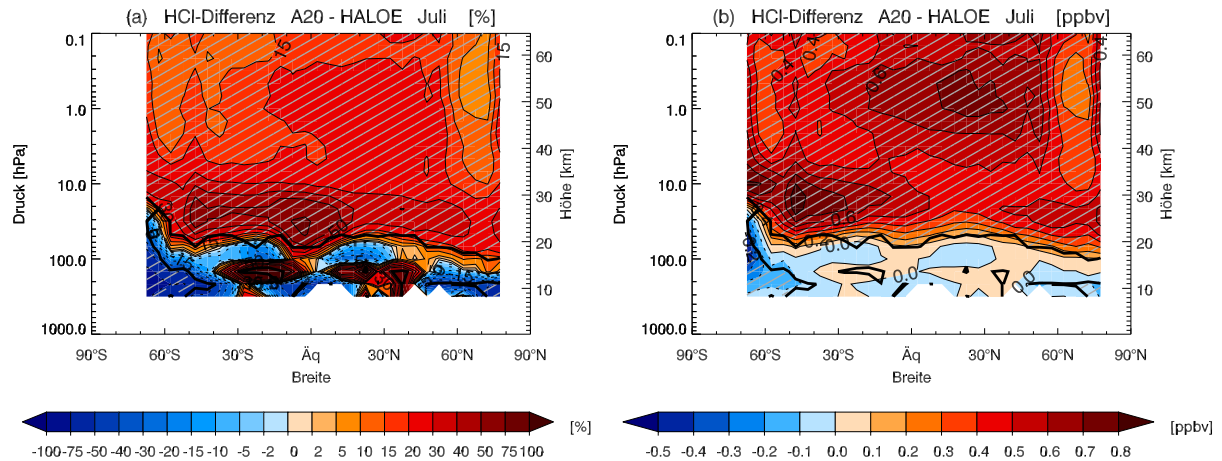


Abbildung 6.20: Zonal gemittelte Differenz A20 - HALOE für HCl im Juli. (a): %, (b): ppbv. Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

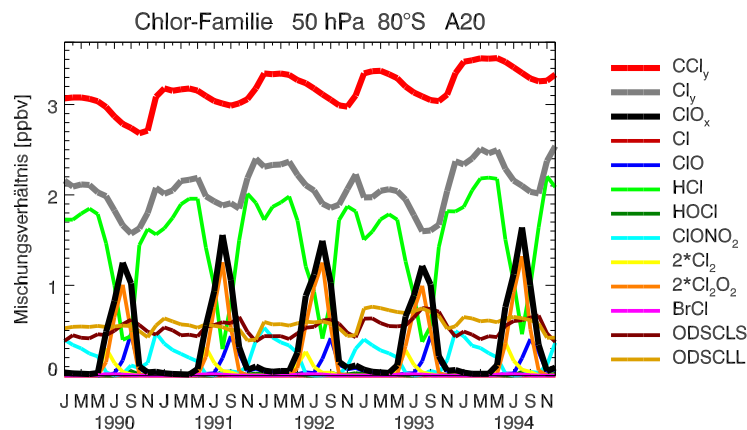


Abbildung 6.21: Zeitliche Entwicklung aller im Modell berücksichtigter Chlorspezies bei 80°S auf 50 hPa für A20.

ten der Winterhemisphäre leidet die modellierte Verteilung von A20 grundsätzlich noch unter ähnlichen Problemen wie diejenige von A01: Sowohl in der unteren und mittleren tropischen Stratosphäre wie in der gesamten oberen Stratosphäre sind die simulierten HCl-Mischungsverhältnisse überall deutlich zu hoch. In der unteren und mittleren Stratosphäre über den Tropen ist der Bias für A20 verglichen mit A01 zwar leicht reduziert, andererseits nimmt der Fehler in der oberen Stratosphäre weiter zu. Möglicherweise sind die zu hohen HCl-Mischungsverhältnisse die Folge eines noch immer vorhandenen Massenfixer-Problems, wodurch HCl vom Polarwirbel künstlich in die Tropen transportiert wird, von wo der Fehler über die tropical pipe in die obere Stratosphäre gelangt.

In Abbildung 6.21 ist in A20 die zeitliche Entwicklung der im Modell berücksichtigten Chlorspezies bei 80°S auf 50 hPa dargestellt. Obwohl der unrealistische Jahresgang von CCl_y - und Cl_y aufgrund noch immer vorhandener Transportprobleme nicht vollständig eliminiert ist, zeigt sich gegenüber A01 (Abbildung 4.24) eine enorme Verbesserung. Neben dem stark abgeschwächten Jahresgang im CCl_y und Cl_y sind auch die Werte der ClO_x -Maxima im Spätwinter/Vorfrühling viel realistischer.

Abbildung 6.22 zeigt auf 50 hPa und 80°S den klimatologisch gemittelten Jahresgang der Chlorspezies, PSCs, der Temperatur und von Ozon für die Modellsimulatio-

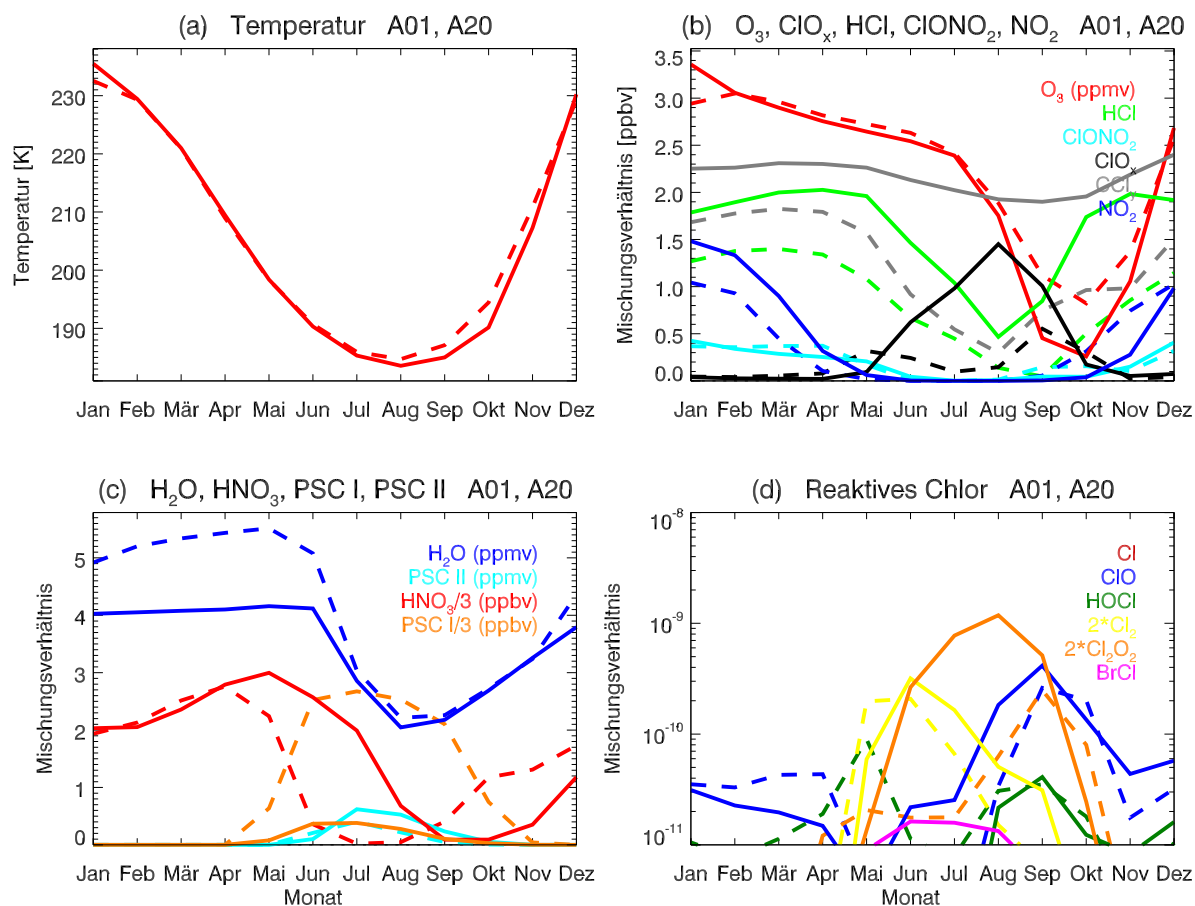


Abbildung 6.22: Jahresgang der Temperatur und chemischer Spezies bei 80°S auf 50 hPa für A01 (gestrichelte Linien) und A20 (durchgezogene Linien) gemittelt über 1991–2000. (a): Temperatur, (b): Ozon, ClO_x, HCl, ClONO₂, CCl₄ und NO₂, (c): Wasserdampf, HNO₃ und PSCs, (d): reaktives Chlor (ClO_x).

nen A01 und A20 (gestrichelte resp. durchgezogene Linien). Dieselben Spezies sind in Abbildung 4.40 für das chemische Transportmodell MOZART-3 dargestellt. Grundsätzlich zeigen die Chlorspezies für A20 ein stark verbessertes Verhalten und liegen näher bei den Resultaten von MOZART-3. Obwohl in Simulation A20 im Polarwirbel rund 10 mal weniger NAT gebildet wird (Abbildung 6.22c), werden von Juni bis September 2–15 mal höhere ClO_x-Mischungsverhältnisse erreicht als in A01 (Abbildung 6.22b). Im Gegensatz zu A01, wo die ClO_x-Konzentrationen im April ansteigen, anschliessend von Mai bis im Juli – unrealistischerweise – abnehmen und erst von August bis September wieder zunehmen, steigen die ClO_x-Mischungsverhältnisse in A20 von Mai bis August kontinuierlich an. Mit der Rückkehr der Sonnenstrahlung und dem Rückgang der PSCs nehmen die ClO_x-Konzentrationen von September bis November kontinuierlich ab. Im Juni und Juli liegt das reaktive Chlor in A20 hauptsächlich in Form von Cl₂ und Cl₂O₂ vor (Abbildung 6.22d). Ab Ende August werden Cl₂ und Cl₂O₂ durch die zurückkehrende Sonnenstrahlung photolytisiert, was einen raschen Anstieg von ClO und über die katalytischen Abbauzyklen (v. a. Dimerzyklus) die Zerstörung grosser Mengen von Ozon zur Folge hat. Aufgrund der höheren ClO_x-Mischungsverhältnisse liegt das Ozonminimum im Oktober in A20 viel tiefer als in A01 (0.3 statt 0.9 ppmv) (Abbildung 6.22b). Modellsimulation A20 zeigt ein grundsätzlich ähnliches Verhalten wie MOZART-3. Allerdings nehmen die ClO_x-Mischungsverhältnisse im Mai und Juni in MOZART-3 viel sprun-

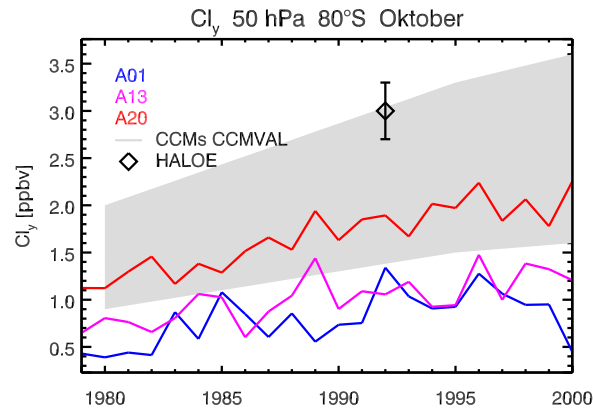


Abbildung 6.23: Zeitliche Entwicklung von Cl_y bei $80^\circ S$ auf 50 hPa im Oktober für A01, A13 und A20 (in ppbv). Raute: Schätzung für Cl_y abgeleitet aus HALOE HCl-Messungen. Graue Fläche: Bereich, in welchem die Modellresultate der CCMVal-Modelle, ausser SOCOL, liegen (abgeleitet aus Abbildung 5.64b).

hafter zu, und das Maximum im ClO_x wird erst im Oktober erreicht. Damit liegen die ClO_x -Konzentrationen in MOZART-3 während des ganzen Winters und Frühlings höher als bei SOCOL.

Wie in Abschnitt 5.13 beschrieben, simulierte die SOCOL-Modellversion A13 im CCMVal-Modellvergleich bei $80^\circ S$ auf 50 hPa im Oktober ausgesprochen niedrige Cl_y -Mischungsverhältnisse, die weit unterhalb der simulierten Konzentrationen der anderen Modelle und der Beobachtungen lagen (Abbildung 5.64b). Aus Abbildung 6.23 ist ersichtlich, dass Modellsimulation A20 aufgrund der weitgehenden Elimination des künstlichen CCl_y -Minimums viel besser mit den Resultaten der übrigen CCMVal-Modelle übereinstimmt, deren Bereich als graue Fläche eingezeichnet sind. Verglichen mit der Mehrzahl der übrigen CCMs und der aus HALOE abgeleiteten Schätzung für Cl_y liegen die Werte von A20 allerdings immer noch eher tief.

Wie in den Abschnitten 5.15.2 und 5.16.3 beschrieben, ergibt sich als Folge der Modifikationen im Transportschema auch eine deutlich verbesserte Übereinstimmung zwischen den simulierten und beobachteten ClO/Cl_y -Verhältnissen nach dem Ausbruch von Mt. Pinatubo (vgl. Abbildungen 5.37b und 5.38).

6.5 NO_y und NO_x

In Modellversion A20 sind die NO_y - und NO_x -Mischungsverhältnisse in der oberen Stratosphäre um einen Faktor 1.5–2 höher als in A01. Im Polarwirbel ist die NAT-Bildung um 90 % reduziert, und es tritt neu eine ausgeprägte Denitrifizierung auf. Die Modellresultate stimmen unterhalb von 5 hPa und im Polarwirbel besser mit den Beobachtungen überein.

In Abbildungen 6.24 und 6.25 sind die simulierten NO_y -Verteilungen für A01 und A20 sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen für den Monat Juli dargestellt. Mit Ausnahme der südlichen hohen Breiten sind die Mischungsverhältnisse in A20 zwischen 30 und 50 km generell um $5\text{--}10\text{ ppbv}$ ($50\text{--}100\%$) höher und über den Tropen zwischen 20 und 30 km um $2\text{--}4\text{ ppbv}$ ($20\text{--}40\%$) tiefer als in A01. Das NO_y -Maximum über den Tropen liegt in A20 auf einer Höhe von 40 km anstatt auf 35 km wie in A01. Diese Differenzen sind primär ein Effekt des familienbasierten Massenfixers (A16), daneben hat aber auch das QBO-Nudging (A05, Abbildung 5.22a) einen signifikanten Einfluss. Im Ge-

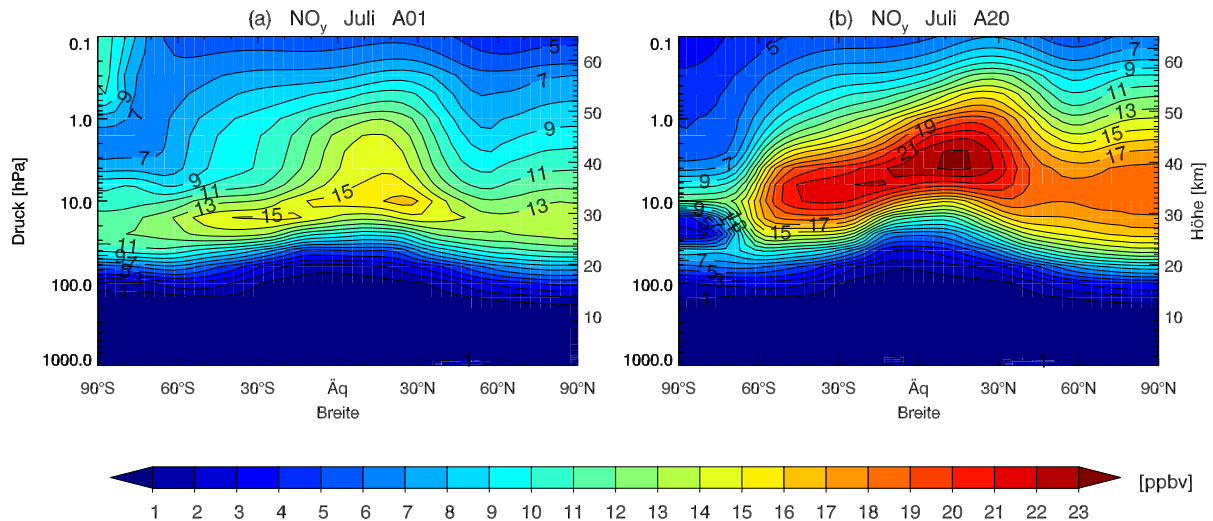


Abbildung 6.24: Zonal gemittelter ungerader Stickstoff (NO_y) in ppbv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

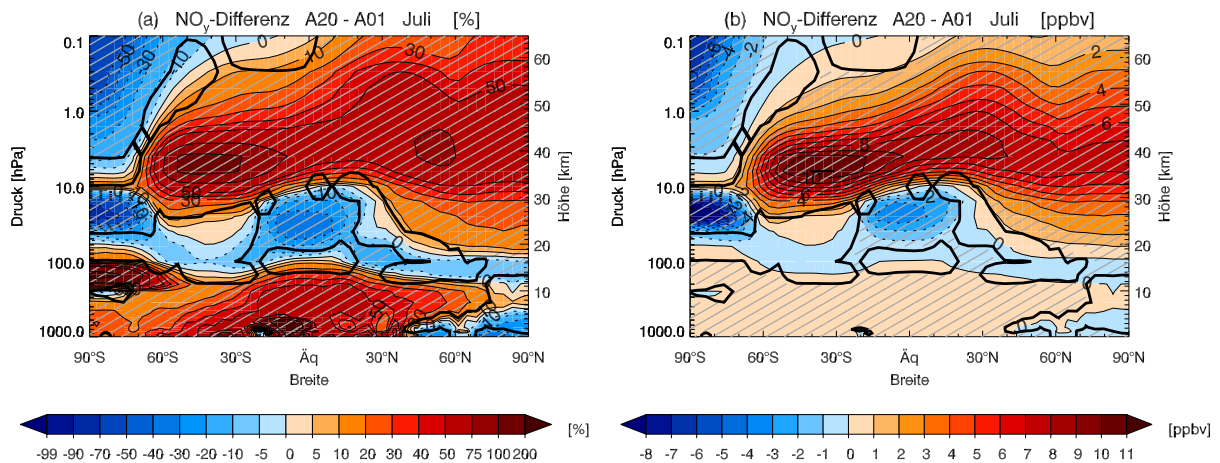


Abbildung 6.25: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für NO_y im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppbv.

gensatz zu A01 tritt in A20 im südlichen Polarwirbel eine ausgeprägte Denitrifizierung auf (Abbildung 6.24). Dadurch sind die NO_y -Mischungsverhältnisse in A20 im südlichen Polarwirbel zwischen 10 und 70 hPa um 20–70 % tiefer und in der untersten Stratosphäre um bis zu 200 % höher als in A01. Die Denitrifizierung in A20 ist ein Effekt der geänderten Parametrisierung der heterogenen Chemie, in der viel höhere Sedimentationsgeschwindigkeiten für NAT verwendet werden (Abschnitt 5.12.5). In der Troposphäre ist NO_y für A20 in den meisten Regionen um 10–50 % erhöht, was primär auf die geänderten Randbedingungen der NO_x -Emissionen (A09 und A20) zurückzuführen ist.

Abbildung 6.26 zeigt Höhenprofile und Breitenverteilungen für die im Modell berücksichtigten NO_y -Spezies für A01 (gestrichelte Linien) und A20 (durchgezogene Linien). Der Effekt der Denitrifizierung mit sehr tiefen NO_y -Mischungsverhältnissen im südlichen Polarwirbel im September ist für A20 klar erkennbar, während für A01 kein entsprechender Effekt auftritt (Abbildungen 6.26c und e). Im Polarwirbel beider Hemisphären sind die NAT-Mischungsverhältnisse in A20 rund 90 % tiefer als in A01 (Abbildungen 6.26a, c, d, e und 6.22c). Neben der viel höheren NAT-Sedimentationsgeschwindigkeiten ist dies auch eine Folge einer in Modellversion A13 eingeführten oberen Schranke für NAT (Ab-

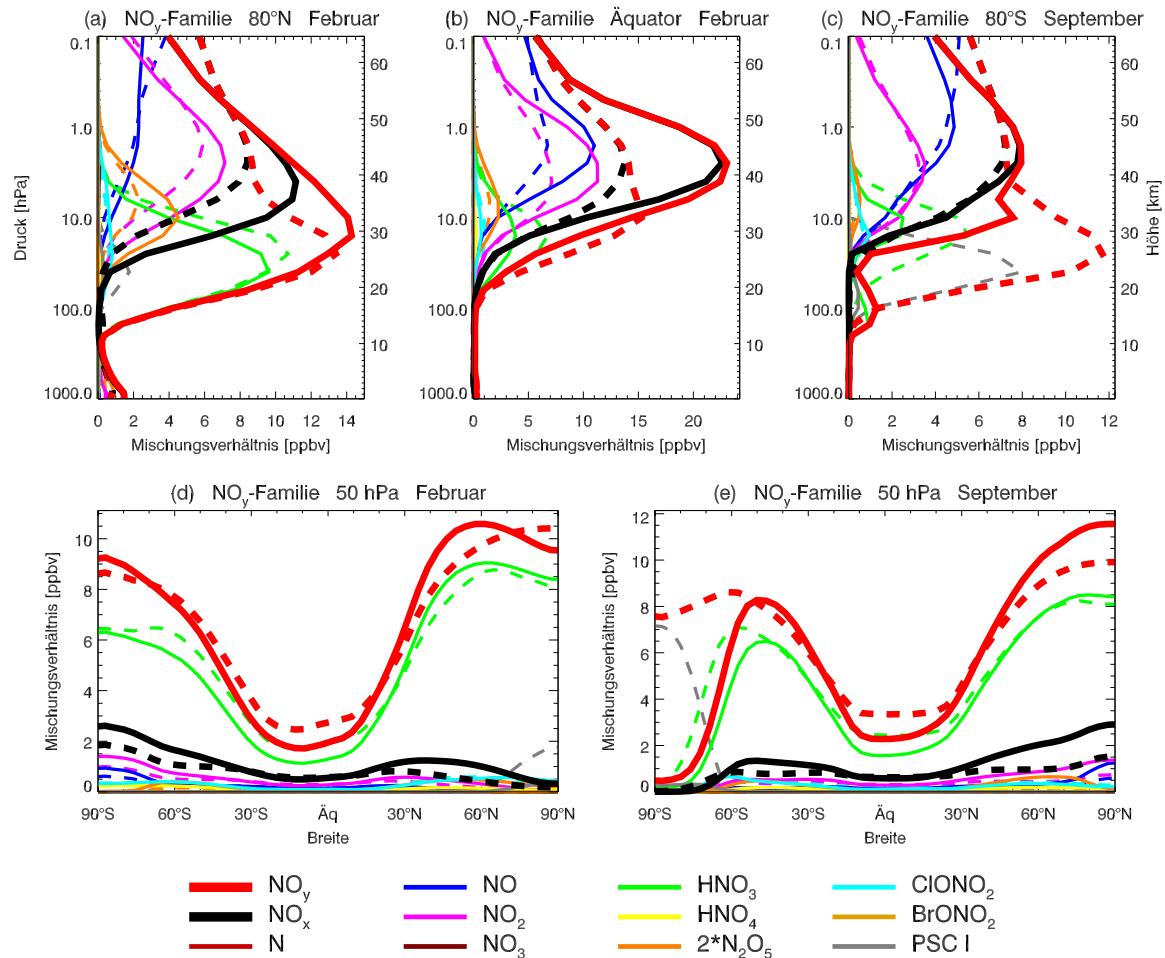


Abbildung 6.26: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse aller im Modell berücksichtigter NO_y -Spezies gemittelt über 1991–2000. Gestrichelte Linien: A01, durchgezogene Linien: A20. Höhenprofile (a) bei 80°N im Februar, (b) über dem Äquator im Februar und (c) bei 80°S im September. Breitenverteilungen auf 50 hPa im (d) Februar und (e) September.

schnitt 5.12.2). Damit liegt der Anteil von NAT an NO_y für A20 mit 20–25% markant tiefer als in A01, wo der NAT-Anteil im Juli und August fast 100% beträgt. Infolge der Denitrifizierung stimmen die Modellresultate von A20 in den hohen südlichen Breiten viel besser mit HALOE-Beobachtungen überein (vergleiche Abbildung 6.26e mit Abbildung 5.57).

In Abbildungen 6.27 und 6.28 sind für A01 und A20 die simulierten Verteilungen des reaktiven Stickstoffs (NO_x) sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen dargestellt. Das Differenzmuster von NO_x ist ähnlich wie dasjenige von NO_y und ist wiederum eine Kombination der Effekte des familienbasierten Massenfixers (A16, Abbildung 5.83), des QBO-Nudging (A05, Abbildung 5.22b), der geänderten Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13, Abbildung 5.55a) und der geänderten Randbedingungenfelder für die NO_x -Emissionen (A09 und A20, Abbildung 5.96b). Daneben haben auch die Neuberechnung der stratosphärischen Aerosole mit Mie-Theorie (A06, Abbildung 5.30a) und der SAGE-Datensatz (A07, Abbildung 5.36a) einen Einfluss auf die simulierte NO_x -Verteilung. Die grossen relativen Differenzen im NO_x in den hohen südlichen Breiten auf ca. 10 hPa sind ein Effekt der oberhalb von 25 km viel kleineren Aerosol-Oberflächendichten (A06, Abbildung 5.27): Die dadurch viel langsamer ablaufende N_2O_5 -Hydrolyse

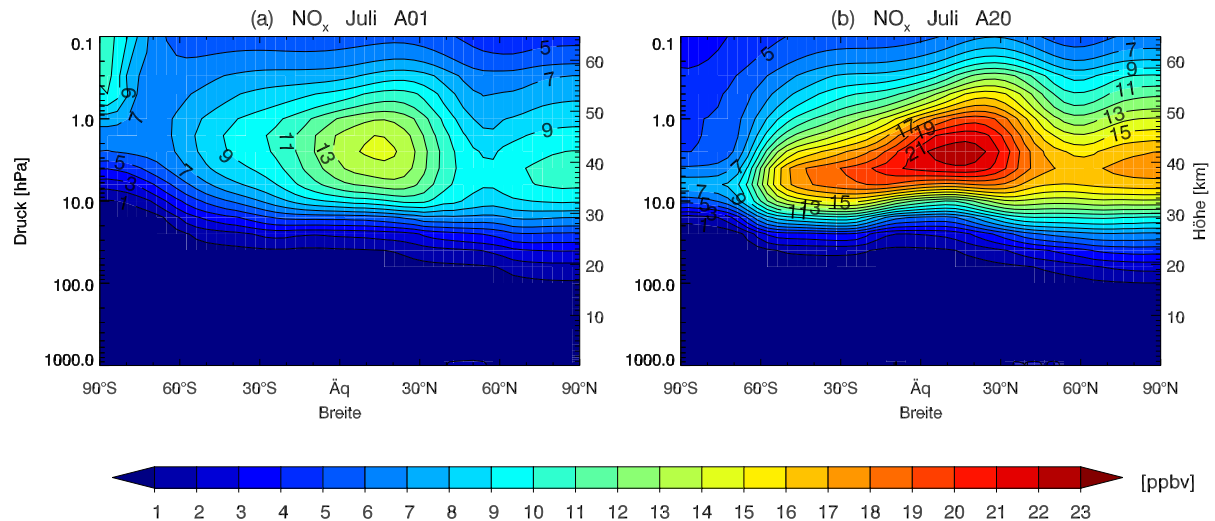


Abbildung 6.27: Zonal gemittelter reaktiver Stickstoff (NO_x) in ppbv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

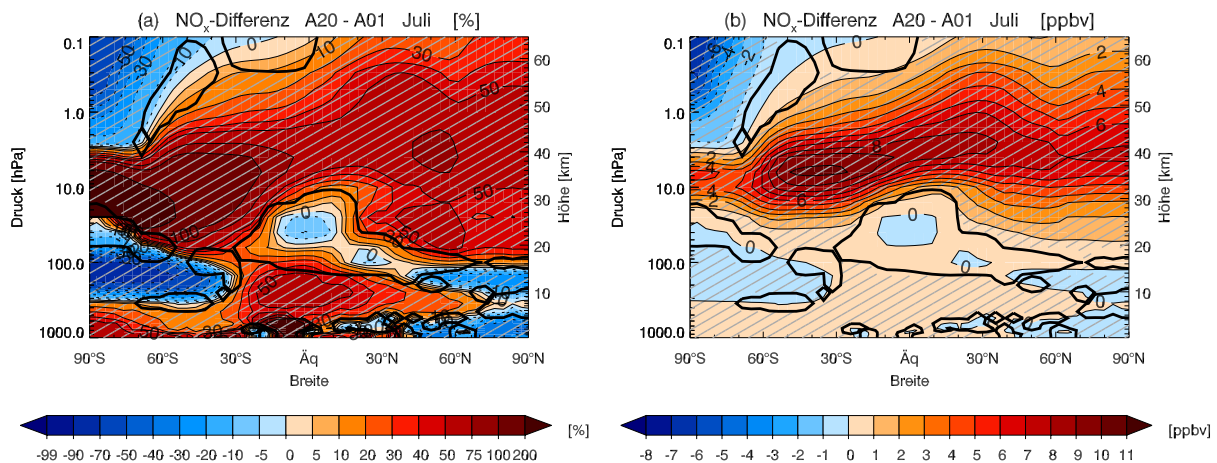


Abbildung 6.28: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für NO_x im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppbv.

(2.83) bewirkt im Polarwinter auf 10 hPa eine Zunahme von N_2O_5 um 6 ppmv und eine entsprechende Abnahme von HNO_3 .

Abbildung 6.29 zeigt die Differenz zwischen A20 und HALOE-Beobachtungen für $\text{NO} + \text{NO}_2$. Der Modellbias von A20 ist verglichen mit demjenigen von A01 (Abbildungen 4.27b und 4.28b) in der mittleren Stratosphäre in den meisten Regionen deutlich reduziert und i. a. nicht mehr statistisch signifikant (vgl. auch Abbildung 5.84). Oberhalb von 5 hPa wird $\text{NO} + \text{NO}_2$ für A20 ausser über den hohen Breiten der Winterhemisphäre um 20–120% überschätzt. Dies ist vermutlich eine Folge davon, dass in SOCOL zu tiefe Werte für die NO-Photolyse (4.2) verwendet werden (vgl. Abschnitt 4.2.5).

6.6 HO_x

In Abbildungen 6.30 und 6.31 sind für A01 und A20 die simulierten Verteilungen des reaktiven Wasserstoffs (HO_x) sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen dargestellt. In der gesamten Stratosphäre ausser in den hohen Breiten der Winterhemisphäre sind die HO_x -Mischungsverhältnisse in A20 um 10–45% tiefer als in A01

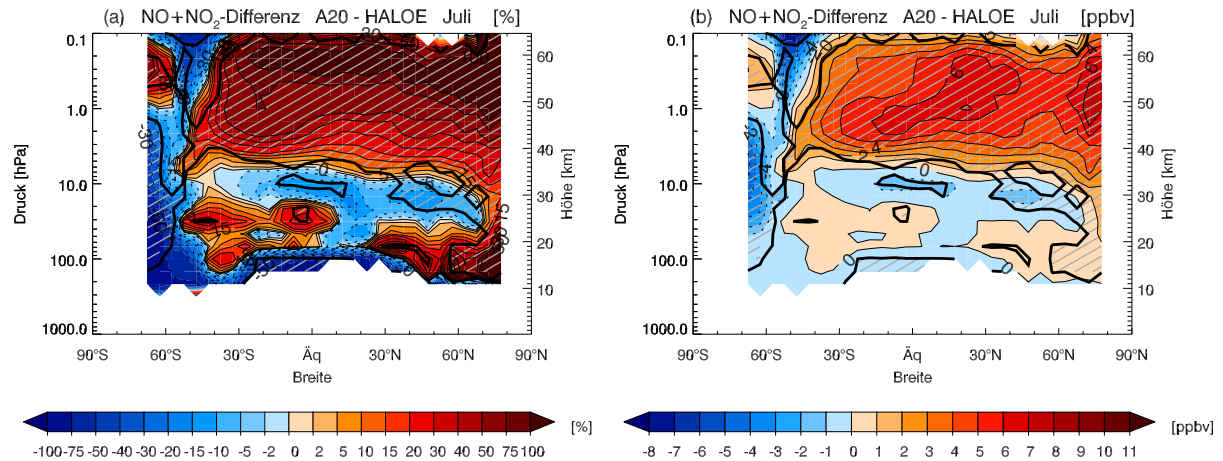


Abbildung 6.29: Zonal gemittelte Differenz A20 - HALOE für $\text{NO}+\text{NO}_2$ im Juli. (a): %, (b): ppbv. Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

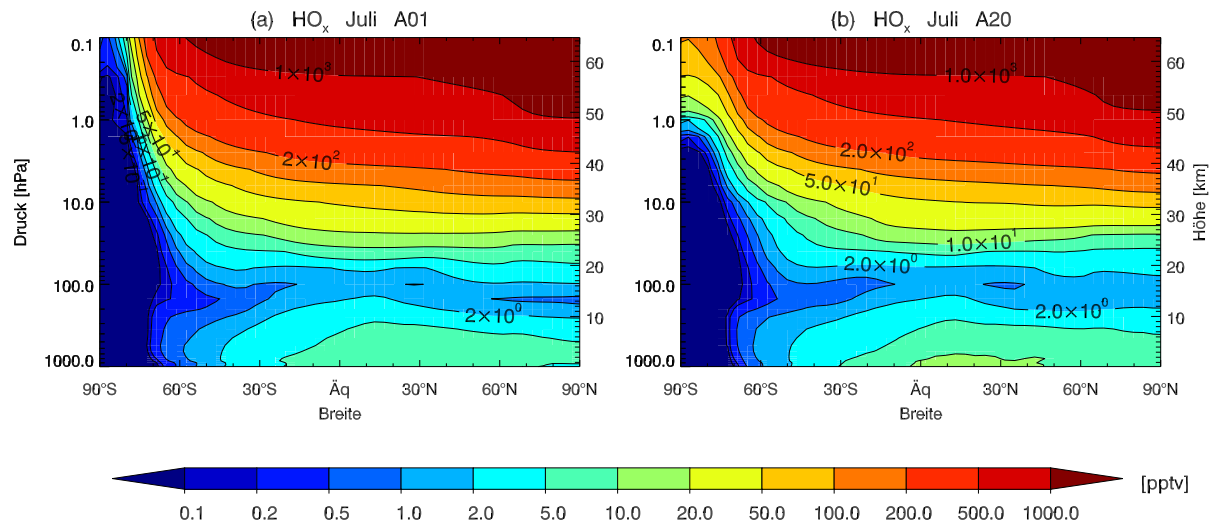


Abbildung 6.30: Zonal gemittelter reaktiver Wasserstoff (HO_x) in pptv im Juli gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

(Abbildung 6.31), was hauptsächlich ein Effekt der neuen Wasserdampfparametrisierung (A20, Abbildung 5.96a) sowie der Neuberechnung der stratosphärischen Aerosole mit Mie-Theorie (A06, Abbildung 5.30c) ist. In den hohen Breiten der Winterhemisphäre ist HO_x in der gesamten Atmosphäre um mehr als 100 % erhöht, was primär darauf zurückzuführen ist, dass in A20 im Gegensatz zu A01 auch OH, HO_2 und H transportiert werden (A15). Allerdings sind die Mischungsverhältnisse in den hohen winterlichen Breiten annähernd null. In der Troposphäre sind die HO_x -Konzentrationen in A20 um 5–50 % erhöht, was wiederum hauptsächlich ein Effekt des Transports der HO_x -Spezies ist.

6.7 Ozonabbauzyklen

Abbildung 6.32 zeigt Höhenprofile der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Ozonabbauraten für A01 (dünne Linien) und A20 (fette Linien), und in Abbildung 6.33 ist für die Summe aller Abbauraten (totaler chemischer Ozonabbau) die Differenz zwischen den beiden Modellversionen in Abhängigkeit der Breite und Höhe dargestellt. Die grössten relativen Differenzen

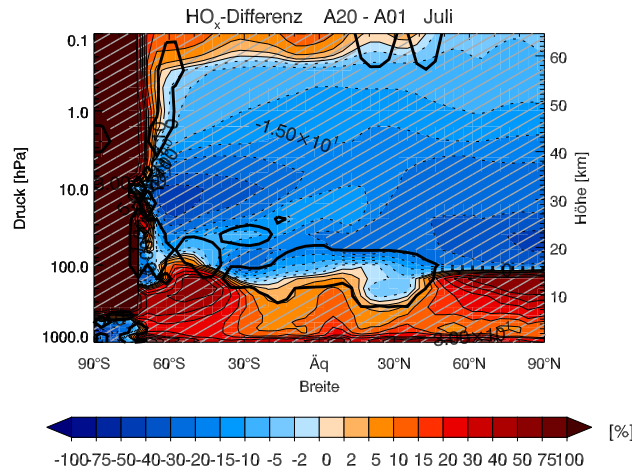


Abbildung 6.31: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für HO_x (in %) im Juli gemittelt über 1991–2000.

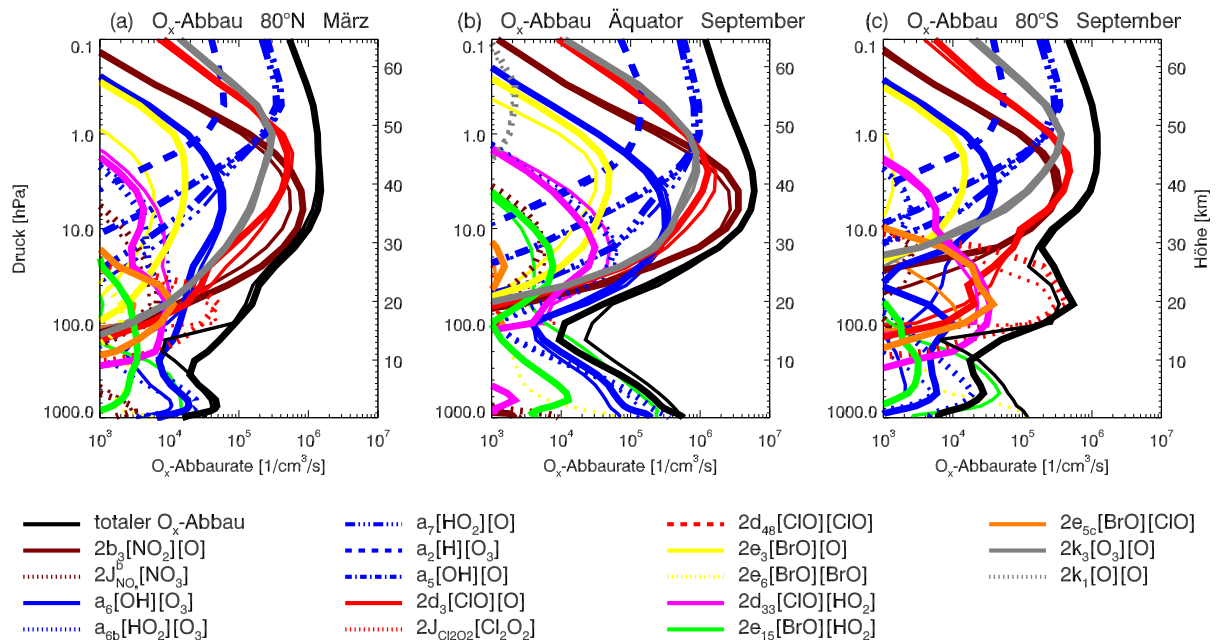


Abbildung 6.32: Zonal gemittelte O_x -Abbauraten für A01 (dünne Linien) und A20 (fette Linien). (a): gemittelt über 1991–2000. (a): $80^\circ N$, März, (b): Äquator, September, (c): $80^\circ S$, September. Braun: NO_x -Zyklen, blau: HO_x -Zyklen, rot: ClO_x -Zyklen, gelb: Br_y -Zyklen, pink: ClO_x -/ HO_x -Zyklen, grün: Br_y -/ HO_x -Zyklen, orange: ClO_x -/ Br_y -Zyklen, grau: Chapman-Chemie, schwarz: totaler O_x -Abbau. Angaben in Moleküle/ cm^3/s .

zwischen A20 und A01 bestehen im Polarwirbel und in der Region der tropischen Tropopause. Im Polarwirbel beider Hemisphären, wo die ClO_x - und Br_y -Mischungsverhältnisse für A20 gegenüber A01 stark zugenommen haben (Abbildungen 6.15 und 6.17), ist der totale chemische Ozonabbau für A20 in den meisten Regionen deutlich erhöht (30–200%; Abbildung 6.33). Dabei nimmt einerseits der Ozonabbau über den Dimerzyklus (rot gepunktet) zu, welcher im Polarwirbel den wichtigsten Abbauzyklus darstellt, andererseits laufen die Br_y/ClO_x - und ClO_x/HO_x -Zyklen (orange und pink) bis zu fünfmal schneller ab (Abbildungen 6.32a und c).

Umgekehrt ist in A20 der totale chemische Ozonabbau in der Troposphäre und in der unteren Stratosphäre über den Tropen und Subtropen um 20–60 % reduziert (Abbil-

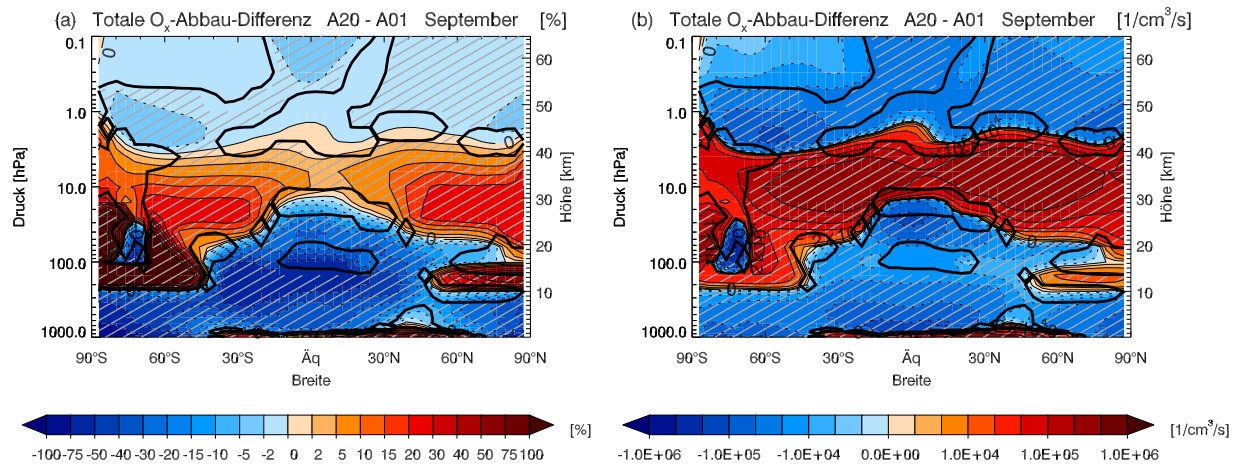


Abbildung 6.33: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 des totalen chemischen O_x -Abbaus im September (Summe aller Abbauraten aus Abbildung 6.32) gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): Moleküle/cm³/s.

Abbildung 6.33). Die tieferen Ozonabbauraten in der Troposphäre sind primär auf die in Version A20 viel realistischeren Brom-Mischungsverhältnisse zurückzuführen (Abbildung 5.72b), wodurch die in A01 viel zu schnell ablaufenden Br_y/HO_x - und Br_y -Zyklen (grün und gelb gepunktet) um 1–2 Größenordnungen reduziert sind. In der unteren tropischen Stratosphäre nimmt der Ozonabbau in A20 hauptsächlich ab, weil durch den Transport von ClO , Cl_2O_2 und $HOCl$ nicht mehr künstlich ClO_x akkumuliert wird und daher der Dimerzyklus nicht mehr abläuft. Dieser war in Modellversion A01 über den Tropen zwischen 70 und 100 hPa der dominante Abbauzyklus (Abbildung 4.38b), was nach dem Ausbruch von Mt. Pinatubo und El Chichón eine unrealistisch starke Ozonzerstörung zur Folge hatte (Abschnitt 4.2.9).

In der mittleren und oberen Stratosphäre sind in A20 die NO_x -Zyklen (braun) erhöht und die ClO_x -Zyklen (rot) reduziert, woraus unterhalb von 45 km eine Zunahme des totalen chemischen Ozonabbaus um 5–25 % resultiert mit einem maximalen Effekt über den mittleren Breiten (Abbildung 6.33). Aufgrund der Zunahme der NO_x - und der Reduktion der ClO_x -Zyklen ergibt sich in der mittleren und oberen Stratosphäre eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Modell von Garcia und Solomon (Abbildung 4.37).

Oberhalb von 45 km ist der O_x -Abbau primär aufgrund der tieferen HO_x -Mischungsverhältnisse um 2–3 % reduziert.

6.8 Ozon

In der oberen Stratosphäre sowie im südlichen Polarwirbel im Spätwinter/Vorfrühling sind die Ozonmischungsverhältnisse in Modellversion A20 infolge erhöhter chemischer Ozonzerstörung tiefer als in A01. In der unteren Stratosphäre unterscheiden sich die beiden Modellversionen hauptsächlich aufgrund der Einschränkung des Ozon-Massenfixers auf 40°S–40°N. Die Ozonsäule ist in A20 über den Subtropen tiefer und über den mittleren und hohen Breiten höher als in A01, besonders im Winter und Frühling, wodurch die Modellresultate besser mit den Beobachtungen übereinstimmen. Eine deutliche Verbesserung zeigt sich bei der Simulation des Ozonsignals nach dem Ausbruch von Mt. Pinatubo und El Chichón, welches in A01 stark überschätzt wurde.

Im folgenden werden für A01, A20 und HALOE die Ozonverteilungen im Oktober

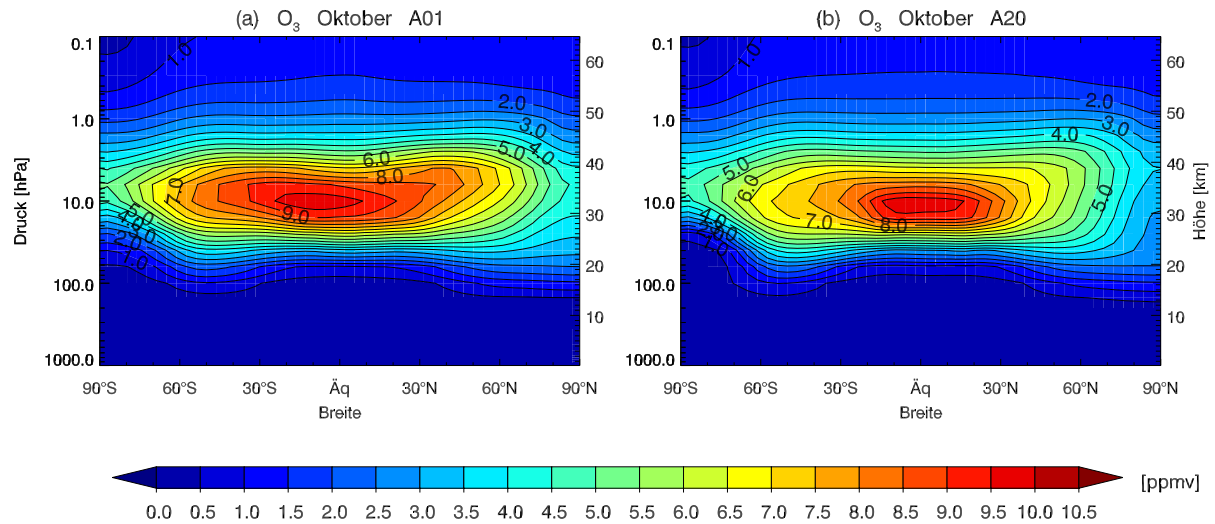


Abbildung 6.34: Zonal gemitteltetes Ozon in ppmv im Oktober gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

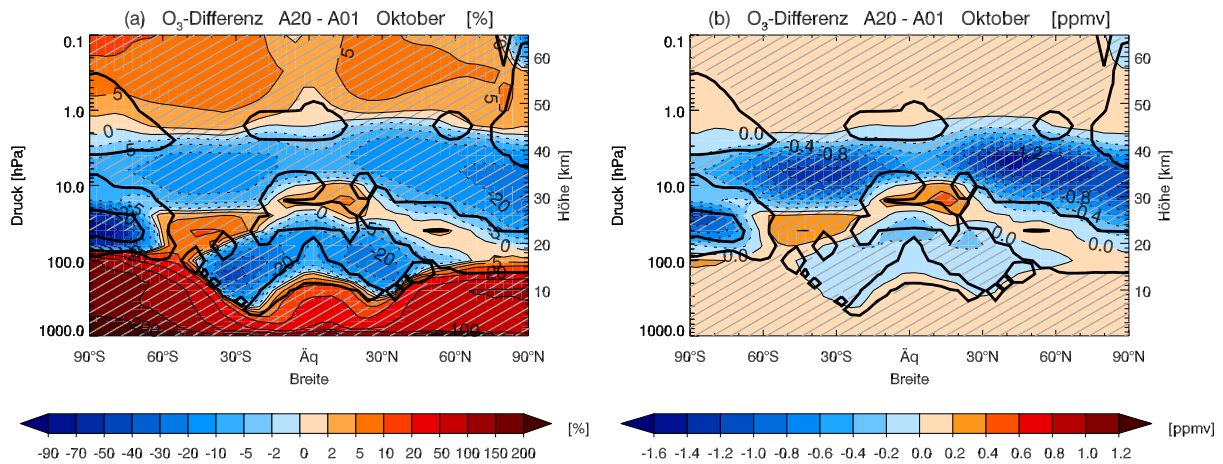


Abbildung 6.35: Zonal gemittelte Ozondifferenz A20 - A01 im Oktober gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): ppmv.

analysiert, weil dann die Differenzen in den hohen südlichen Breiten am ausgeprägtesten sind.

In Abbildungen 6.34 und 6.35 sind die zonal und klimatologisch gemittelten Ozonverteilungen für A01 und A20 sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen dargestellt. Die Unterschiede zwischen A01 und A20 sind die Kombination verschiedener sich teilweise kompensierender Effekte der Modellmodifikationen A02 bis A20 (vgl. Abbildung 5.66). Einen grossen Einfluss auf die Ozonverteilung haben insbesondere das QBO-Nudging (A05, Abbildung 5.24), die neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13, Abbildung 5.59), die neu eingeführte troposphärische HBr-Senke (A14, Abbildung 5.74), der Transport aller Modellspezies (A15, Abbildung 5.77), die familienbasierte Massenkorrektur (A16, Abbildung 5.85) sowie die Einschränkung des Massenfixers für Ozon auf 40°S–40°N (A19, Abbildung 5.90).

Übereinstimmend mit den geänderten Ozonabbauraten (Abbildung 6.33) sind die Ozonmischungsverhältnisse in A20 in der Mesosphäre um 5% erhöht (v. a. wegen der geänderten Wasserdampfparametrisierung (A20), Abbildung 5.97a), in der oberen Stratosphäre sowie in den mittleren und hohen Breiten der mittleren Stratosphäre um 5–20%

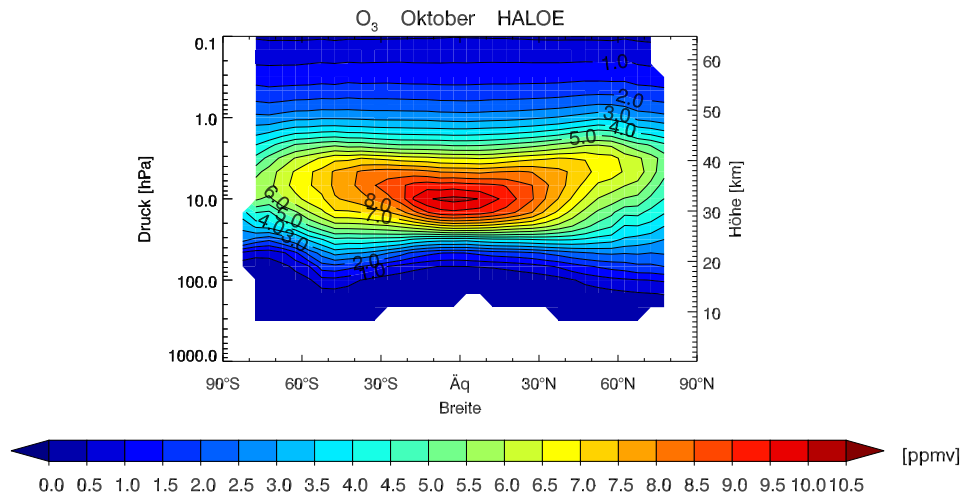


Abbildung 6.36: Zonal gemitteltetes Ozon in ppmv im Oktober gemittelt über 1991–2002 für HALOE-Beobachtungen.

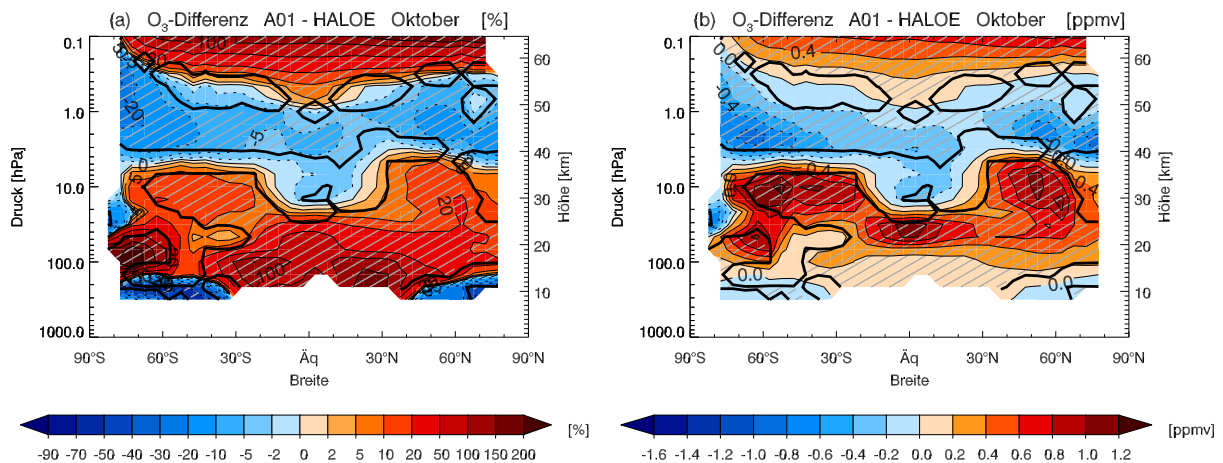


Abbildung 6.37: Zonal gemittelte Ozondifferenz A01 - HALOE im Oktober. (a): %, (b): ppmv. Die Modelldaten wurden über die Periode 1991–2000 gemittelt, die HALOE-Beobachtungen repräsentieren die Jahre 1991–2002.

reduziert und über den Tropen und Subtropen zwischen 25 und 30 km um 2–6 % erhöht (v. a. wegen A16, A15 und A05). In der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre sind die Differenzen zwischen A20 und A01 ausser im Polarwirbel hauptsächlich eine Folge der Einschränkung des Ozon-Massenfixers auf 40°S–40°N (A19). In der Troposphäre spielen zudem die stark verbesserten Bromkonzentrationen (A14, A15) eine wichtige Rolle. Im südlichen Polarwirbel sind die Ozonkonzentrationen in A20 im September und Oktober zwischen ca. 30 und 80 hPa um 50–80 % reduziert, was primär auf die realistischeren Cl_y -Mischungsverhältnisse zurückzuführen ist (Kombination der Effekte von A16, A15, A13, A07 und A19).

Abbildung 6.36 zeigt die beobachtete Ozonverteilung im Oktober für HALOE, in Abbildungen 6.37 und 6.38 sind die Differenzen zwischen Modell und Beobachtungen für A01 und A20 dargestellt. Im grossen und ganzen leidet die Ozonverteilung von Simulation A20 – trotz verbesserten Chlor-, Brom- und Stickoxidverteilungen – noch immer unter denselben Problemen wie A01: In beiden Modellversionen sind die Ozonmischungsverhältnisse in der gesamten unteren Stratosphäre mit Ausnahme des Polarwirbels sowie in der Mesosphäre deutlich höher als in HALOE und in der oberen Stratosphäre überall

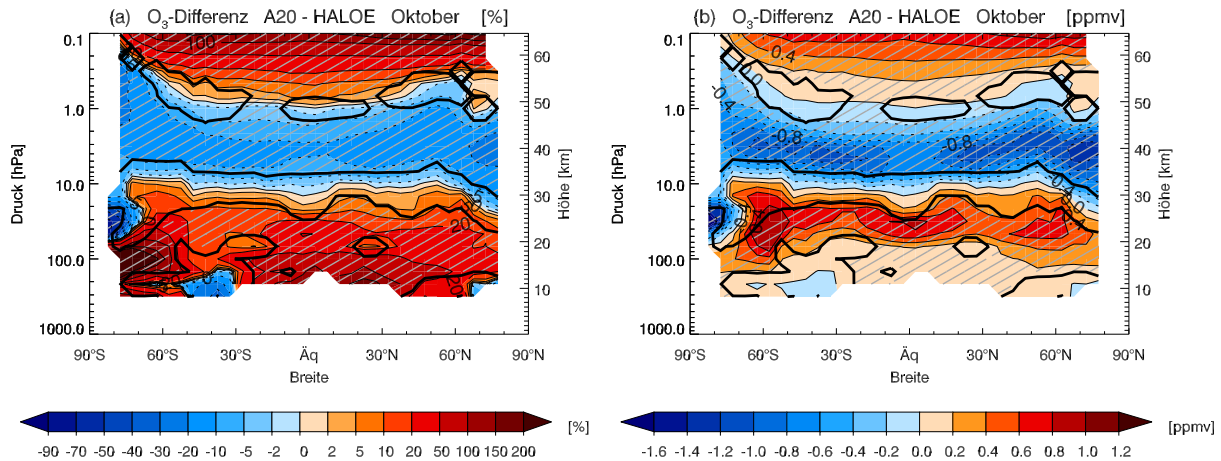


Abbildung 6.38: Zonal gemittelte Ozondifferenz A20 - HALOE im Oktober. (a): %, (b): ppmv.

tiefer. Zwar ist der Modellbias von A20 in der unteren Stratosphäre über den Tropen und Subtropen sowie in der mittleren Stratosphäre über den mittleren und hohen Breiten rund 5–15 % kleiner als derjenige von A01, andererseits nimmt der Bias in der oberen Stratosphäre in der gleichen Grössenordnung zu. Eine allgemein bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt sich in der unteren Stratosphäre in den mittleren und hohen südlichen Breiten im September und Oktober (vgl. Abbildung 5.66). Insbesondere die Ozon-Höhenprofile im Polarwirbel sind für A20 gegenüber A01 deutlich verbessert: Wie aus Abbildung 5.93 ersichtlich ist, zeigt das Vertikalprofil von A20 bei 70°S auf einer Höhe von ca. 50 hPa übereinstimmend mit den Beobachtungen ein (allerdings zu wenig ausgeprägtes) Minimum, während das Höhenprofil von A01 auf 30 hPa ein Maximum aufweist.

Bemerkenswert ist, dass die Modellschichten, in denen das stratosphärische Ozon in A20 überschätzt (unterschätzt) wird, genau mit denjenigen zusammenfallen, in denen der Massenfixer das simulierte Ozon nach dem Transport nach oben (unten) korrigiert (Abbildung 5.89). Es ist daher wahrscheinlich, dass der Modellbias in der Ozonverteilung von A20 zumindest teilweise auf noch immer vorhandene Probleme des Semi-Lagrange'schen Transportschemas zurückzuführen ist.

Eine Rolle für die zu hohen Ozonkonzentrationen in der unteren Stratosphäre könnte zudem die im Modell deutlich überschätzte Residualzirkulation spielen.

In Abbildungen 6.39 und 6.40 sind die simulierten Verteilungen des Gesamtozons für A01 und A20 sowie die Differenzen zwischen den beiden Modellversionen dargestellt. In den mittleren und hohen Breiten sind die Werte für die Ozonsäule in A20 um 0–20 % höher und in den Subtropen um rund 5 % tiefer als in A01, während sich die beiden Modellversionen in den Tropen kaum unterscheiden. Am grössten sind die Differenzen bei ca. 60°S und 60°N im Winter und Vorfrühling. Interessanterweise sind die Werte des Gesamtozons über der Antarktis im September und Oktober für die beiden Modellversionen trotz grundsätzlich verschiedener Höhenprofile (Abbildung 5.93) nahezu identisch.

Abbildungen 6.41 und 6.42 zeigen die NIWA- und TOMS-Beobachtungen sowie die Differenzen zwischen A20 und NIWA. In den mittleren und hohen Breiten im Winter und Frühling wird die Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtungen für A20 verglichen mit A01 deutlich verbessert und der Modellbias in der Nordhemisphäre (Südhemisphäre) von 5–15 % (5–20 %) (Abbildung 4.35a) auf 1–8 % (0–15 %) reduziert. In den Subtropen reduziert sich der Bias von ca. 5 % auf ca. 3 %. Trotz dieser Verbesserungen ist der simulierte Jahresgang im Gesamtozon nach wie vor viel zu schwach, und die Amplitude

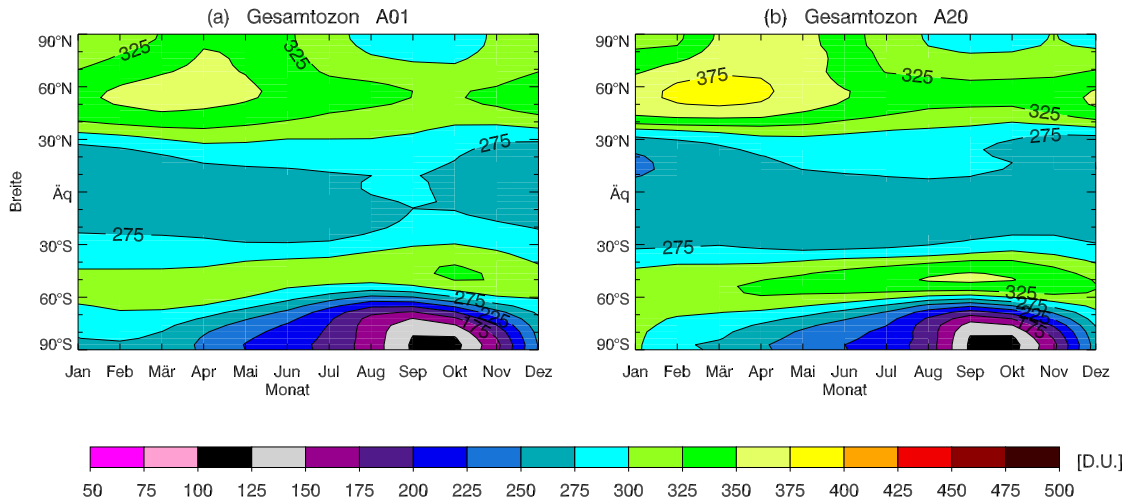


Abbildung 6.39: Zonal gemittelt Gesamtozon in Dobson-Einheiten (DU) gemittelt über 1991–2000. (a): A01, (b): A20.

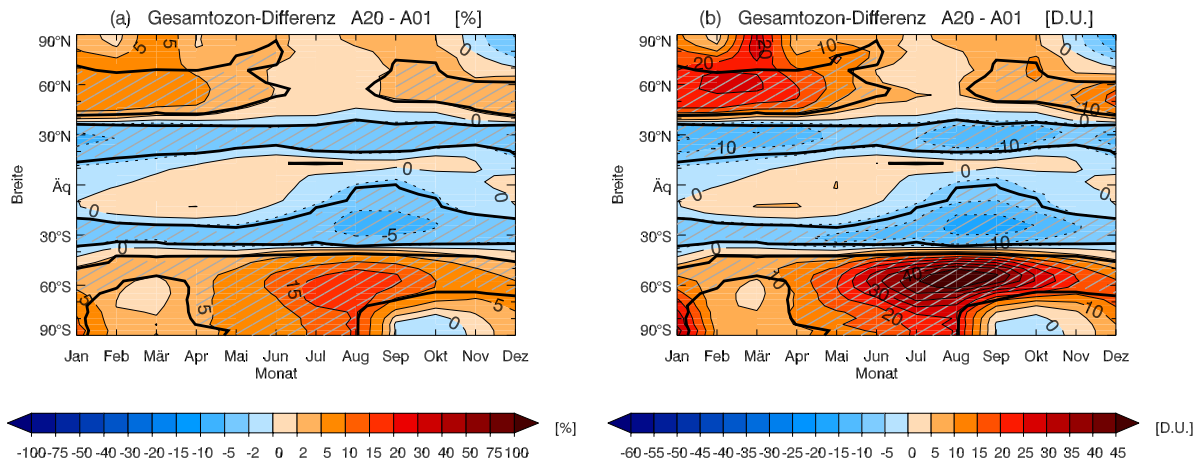


Abbildung 6.40: Zonal gemittelte Differenz A20 - A01 für Gesamtozon gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): DU.

ist in den mittleren Breiten in A20 nur gerade 45 % so gross wie beobachtet. Dadurch sind im Modell die Werte in den mittleren und hohen Breiten im Winter und Frühling zu tief und im Sommer und Herbst zu hoch. Eine Unterschätzung des Jahresgangs von Ozon findet sich in sämtlichen Modellschichten der unteren Stratosphäre. Wie in Abschnitt 5.17.2 gezeigt, hängt das Problem mit dem Massenfixer zusammen, da SOCOL bei ausgeschaltetem Ozon-Massenfixer den beobachteten Jahresgang sogar überschätzt (Abbildung 5.1q).

Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist, stimmt die Ozonklimatologie von A20 von allen Modellversionen am besten mit den Beobachtungen überein (vgl. auch Abbildung 5.65). Überraschend gut ist die Übereinstimmung trotz zahlreicher Modellprobleme auch in Version A01, was jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, auf verschiedene Fehlerkompensationen zurückzuführen ist. Demgegenüber weichen die Ozonklimatologien für andere Modellsimulationen wie beispielsweise A15 oder A16 viel stärker von den Beobachtungen ab, obwohl hier die Chlor- und Bromverteilungen gegenüber A01 stark verbessert sind. Dies zeigt, dass die Ozonsäule ein schlechter Indikator ist, um die Zuverlässigkeit eines CCMs zu bestimmen, da eine Verteilung des Gesamtozons auch bei nicht korrekten Ozon-Höhenprofilen (wie demjenigen von A01) realistisch aussehen kann (vgl. Abschnitt 4.2.6).

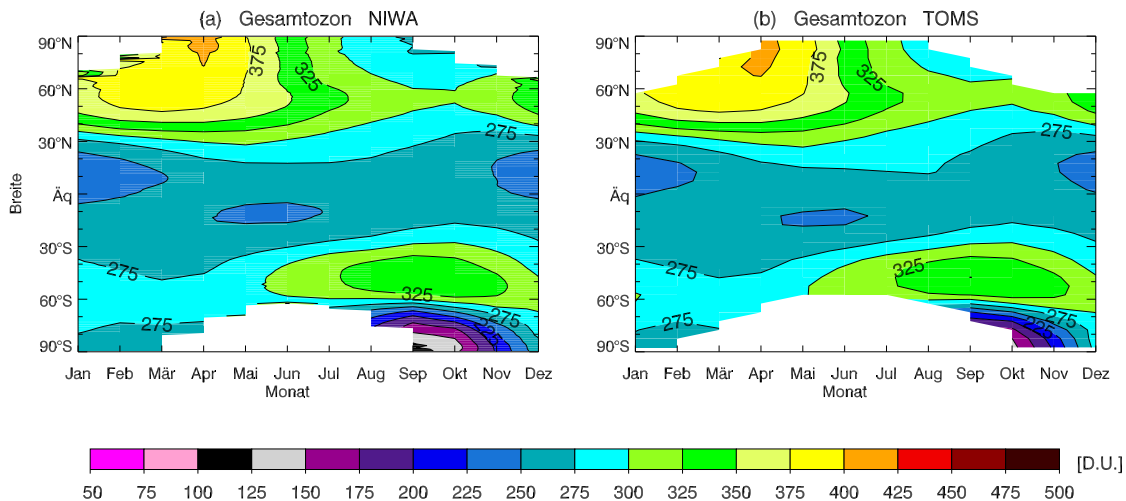


Abbildung 6.41: Zonal gemittelt Gesamtozon in DU gemittelt über 1991–2000. (a): NIWA, (b): TOMS.

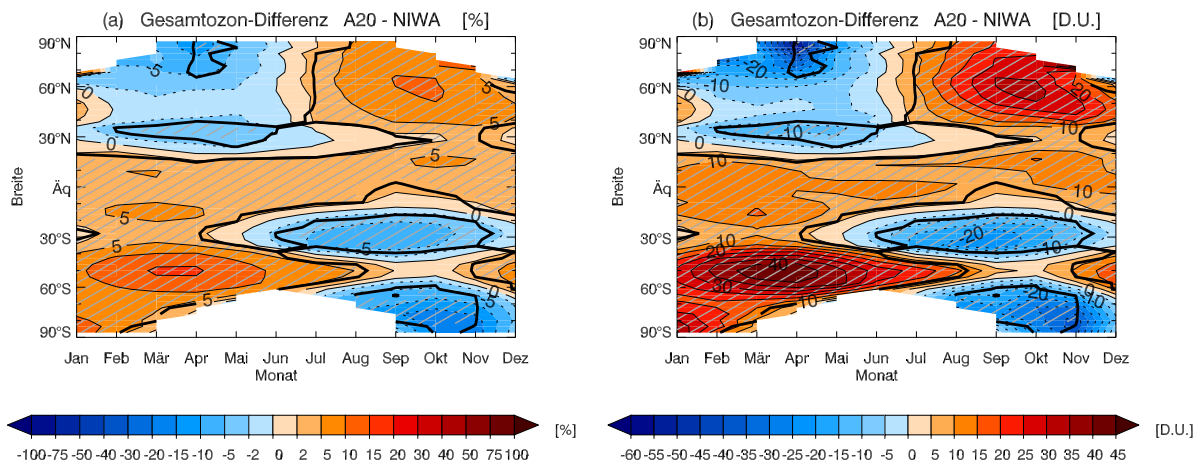


Abbildung 6.42: Zonal gemittelte Differenz A20 - NIWA für Gesamtozon gemittelt über 1991–2000. (a): %, (b): DU.

Eine grundlegende Verbesserung zeigt sich für A20 in der zeitlichen Variabilität des simulierten Ozons. Beträchtlich verbessert ist in A20 insbesondere das Ozonsignal nach den Eruptionen von Mt. Pinatubo und El Chichón, welches nun sehr gut mit den NIWA- und TOMS-Beobachtungen übereinstimmt, vor allem in den Tropen und Subtropen (Abbildung 5.75). Demgegenüber wird in A01 die Amplitude des vulkanischen Ozonabbaus stark überschätzt, und die Ozonwerte nehmen innerhalb einer viel zu kurzen Zeit ab und wieder zu (vgl. Abschnitt 4.2.9). Wie in Abschnitt 5.15.2 gezeigt, wird das unrealistische Ozonsignal in A01 hauptsächlich durch eine künstliche Akkumulation der nicht transportierten Chlorspezies ClO , Cl_2O_2 und HOCl verursacht.

Über den Tropen und Subtropen ist die interannuale Variabilität des Ozons in A20 als Folge des QBO-Nudging (und der familienbasierten Massenkorrektur, vgl. Abschnitt 5.16.3) in den Modellschichten zwischen 2 und 40 hPa beträchtlich höher als in A01 (Abbildung 5.7). Ein deutliches QBO-Signal zeigt sich auch im simulierten Gesamtozon über den Tropen und Subtropen (Abbildungen 5.17 und 6.43b). Dadurch stimmen die simulierten Ozon-Anomalien für A20 deutlich besser mit den Beobachtungen überein als für A20 (Abbildung 6.43).

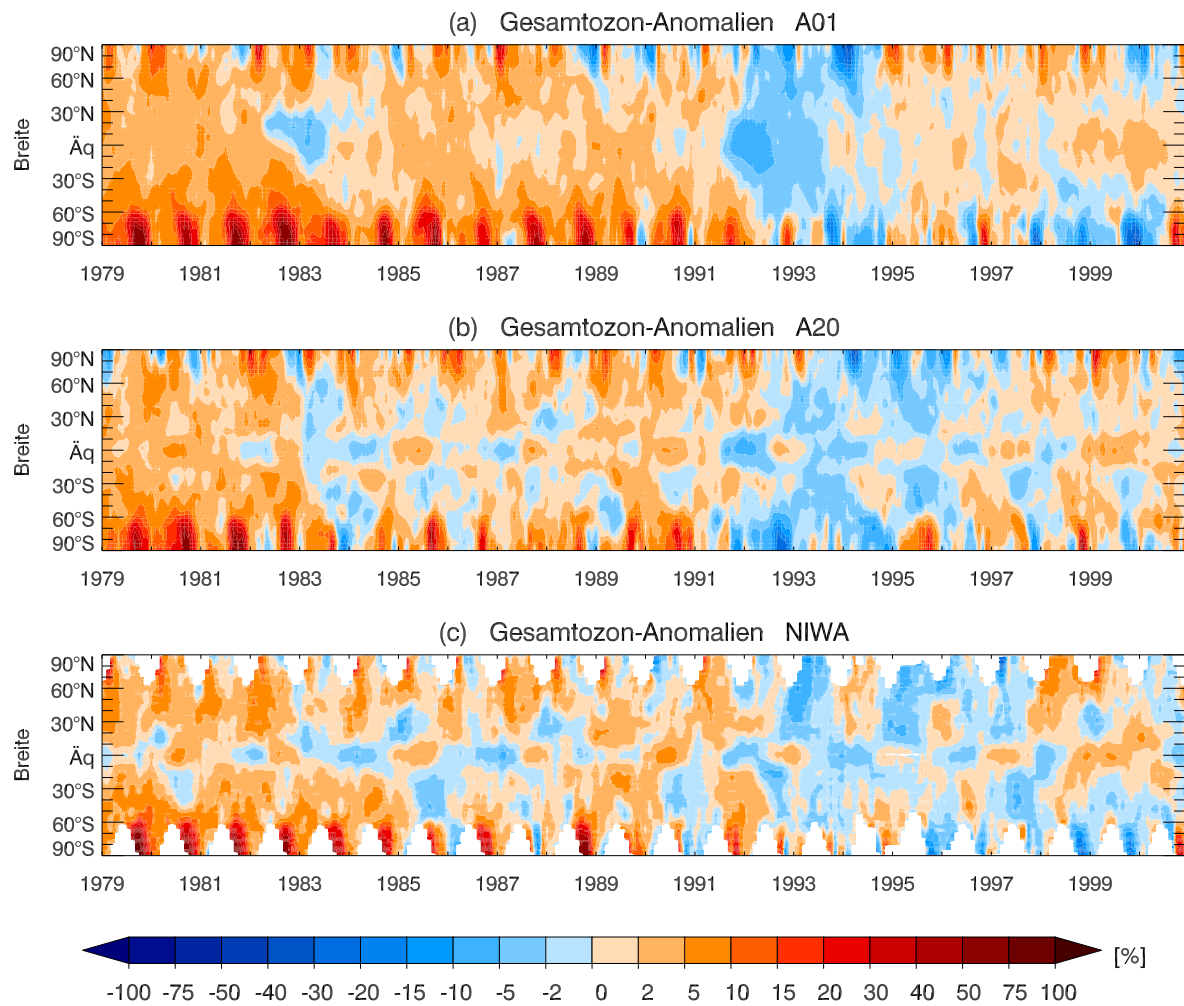


Abbildung 6.43: Anomalien des Gesamtozons bezüglich der Referenzperiode 1980–1989. Positive (negative) Werte (in %) bedeuten mehr (weniger) Ozon als in der Referenzperiode. (a): A01, (b): A20, (c): NIWA.

Die Sonnenvariabilität (A02) ist im zeitlichen Verlauf des stratosphärischen Ozons und der Ozonsäule schwach sichtbar (Abbildungen 5.7 und 4.43), der Effekt ist verglichen mit anderen Modellmodifikationen jedoch sehr klein.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zuverlässige Modellvorhersagen der Entwicklung der Stratosphäre in einem sich ändernden Klima sind nur möglich, wenn die Fähigkeiten des Modells bekannt sind, die beobachteten Prozesse in der Vergangenheit wiederzugeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der ursprünglichen Version des CCM SOCOL erstmals transiente Simulationen gerechnet und basierend auf der Zeitperiode 1979–2000 eine umfassende Modellevaluierung durchgeführt. Der Vergleich der Modellresultate mit den Beobachtungsdaten zeigte, dass Temperatur und Zonalwind sowie die Verteilung verschiedener Spurengase wie Ozon, CH_4 und HNO_3 ausserhalb des Polarwirbels im klimatologischen Mittel von SOCOL qualitativ und quantitativ relativ gut wiedergegeben wurden. Demgegenüber zeigten sich aber auch einige teils gravierende Modellschwächen, insbesondere in den simulierten Verteilungen von Chlor, Brom und Wasserdampf. Anstatt einer annähernd konstanten Verteilung wies das gesamte organische und anorganische Chlor CCl_y in der mittleren Stratosphäre über den Tropen ein ausgeprägtes, physikalisch nicht mögliches Maximum auf, und in den hohen Breiten bildete sich zwischen 10 und 100 hPa jeden Winter ein völlig unrealistisches Minimum. Beim gesamten organischen und anorganischen Brom CBr_y erreichte der Grossteil des troposphärischen Broms die Stratosphäre nie, so dass die Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre um 30–90 % zu tief waren. Die stratosphärischen Wasserdampf-Mischungsverhältnisse waren in SOCOL im Vergleich zu Beobachtungen generell um rund 30 % zu hoch. Ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit Beobachtungen waren die simulierten Ozonwerte nach den Eruptionen von El Chichón und Mt. Pinatubo: Einerseits wurde die Amplitude des vulkanischen Ozonabbaus insbesondere über den Tropen und Subtropen erheblich überschätzt, andererseits nahm das simulierte Gesamt Ozon innerhalb einer viel zu kurzen Zeit ab und wieder zu.

In dieser Arbeit wurden die im Modell verwendeten Randbedingungen und Parametrisierungen systematisch abgeändert, um so eine Verbesserung der Modellresultate zu erzielen. Dies führte im Laufe der Arbeit zu insgesamt zwanzig verschiedenen transienten Modellsimulationen (A01–A20) über die Jahre 1975–2000, für die jeweils schrittweise eine Randbedingung oder Parametrisierung abgeändert wurde.

Die meisten der anfangs vorgenommenen Modifikationen betrafen die Einführung bisher im Modell nicht berücksichtigter Prozesse: Berücksichtigung der Sonnenvariabilität (A02), Berücksichtigung der FCKWs im Strahlungsmodul (A03), Kopplung von Chemie- und Strahlungsmodul für CH_4 , N_2O und FCKWs (wie bisher schon für O_3 und H_2O) (A04), Assimilation der QBO (A05), Berücksichtigung troposphärischer Aerosole im Strahlungsmodul (A08) sowie die Verwendung zeitabhängiger statt klimatologischer

CO- und NO_x-Emissionen (A09). Zur Verbesserung des simulierten Ozonsignals nach El Chichón und Mt. Pinatubo wurden die als Randbedingung verwendeten Extinktionskoeffizienten, Single-Scattering-Albedo und Asymmetrie-Faktoren der stratosphärischen Aerosole mithilfe der Mie-Theorie vollständig neu berechnet (A06) sowie ein neuer hochaufgelöster auf SAGE I- und II-Messungen basierender Aerosol Datensatz aufbereitet (A07). Zudem wurde die bisher verwendete Parametrisierung der heterogenen Chemie überarbeitet und durch ein genaueres Schema ersetzt (A13). Zur Verbesserung der viel zu tiefen stratosphärischen Brom-Mischungsverhältnisse wurden zusätzliche organische Bromspezies als Randbedingungen vorgeschrieben, bei den Photolyse- und O(¹D)-/OH-Oxidationsreaktionen der ODS neu zwischen den einzelnen Familienmitgliedern unterschieden und eine troposphärische Senke für HBr eingeführt (A14).

Von den eben beschriebenen Modellmodifikationen hatten das QBO-Nudging, die geänderte Parametrisierung der heterogenen Chemie sowie die neu eingeführte troposphärische HBr-Senke einen grossen Einfluss auf die Modellresultate:

- Das QBO-Nudging induziert in der unteren und mittleren tropischen und subtropischen Stratosphäre einen ausgeprägten QBO-Zyklus im Zonalwind, in der Temperatur und in chemischen Spurengasen wie Ozon oder Methan. Dadurch nimmt die interannuale Variabilität dieser Modellgrössen markant zu, und über den Tropen und Subtropen wird die Übereinstimmung mit den Beobachtungen deutlich verbessert. Daneben beeinflusst das QBO-Nudging auch die Modellklimatologien vieler Modellgrössen, da die im klimatologischen Mittel veränderte Zonalwindverteilung eine Änderung in der simulierten Residualzirkulation bewirkt.
- Die wichtigsten Effekte der geänderten Parametrisierung der heterogenen Chemie sind eine markante Abnahme der bisher stark überschätzten NAT-Mischungsverhältnisse im südlichen und nördlichen Polarwirbel sowie eine ausgeprägte Denitrifizierung über der winterlichen Antarktis. Diese fehlte in den früheren Modellversionen vollständig, da die Sedimentationsgeschwindigkeiten der NAT-Partikel viel zu gering waren. Die Übereinstimmung der simulierten NO_y-Mischungsverhältnisse mit Beobachtungen in der Region des südlichen Polarwirbels wird durch die Denitrifizierung markant verbessert.
- Die neu eingeführte troposphärische HBr-Senke verhindert eine künstliche Akkumulation von Bromspezies in der Troposphäre. In der Grundversion waren die Brom-Mischungsverhältnisse in den untersten Modellschichten um bis zu einem Faktor 1000 zu hoch, so dass Ozon in der Troposphäre unrealistischerweise primär über katalytische Bromzyklen anstatt über HO_x-Zyklen abgebaut wurde.

Durch die Modellmodifikationen A02–A14 wurden zwar in den Modellergebnissen verschiedene punktuelle Verbesserungen erzielt, die Hauptprobleme von SOCOL, die völlig unrealistischen simulierten Verteilungen des stratosphärischen Chlors und Broms sowie der erheblich überschätzte Ozonabbau nach den beiden grossen Vulkanen, blieben aber weiterhin bestehen. Erst umfassende Untersuchungen zum Transportschema führten zur eigentlichen Ursache der meisten Modellprobleme des CCM SOCOL, einer Verletzung der Massenerhaltung beim Transport der chemischen Spezies.

Ein Teil dieses Problems war auf die einfache Tatsache zurückzuführen, dass die sehr kurzlebigen Spurenstoffe in den bisherigen Modellversionen aus Gründen des Rechenaufwands nicht transportiert wurden. Daraus resultierte für einige der nicht transportierten

Spezies wie ClO, Cl₂O₂, HOCl, HBr und HOBr in verschiedenen Regionen eine künstliche Massenakkumulation, die sich auch in den Verteilungen von ClO_x, Cl_y, CCl_y, Br_y und CBr_y niederschlug. Durch den Transport sämtlicher Modellspezies (A15) konnten verschiedene Artefakte wie das unphysikalische Maximum im CCl_y in der mittleren Stratosphäre über den Tropen sowie eine unrealistische CCl_y-Akkumulation in der unteren Stratosphäre am Polarwirbelrand vollständig eliminiert werden. Ebenfalls gelöst werden konnte dadurch das Problem des erheblich überschätzten Ozonsignals nach den beiden Vulkanausbrüchen, welches durch künstliche Akkumulationen kurzlebiger ClO_x-Spezies in der unteren Stratosphäre verursacht wurde. In den früheren Modellversionen wurde nach Mt. Pinatubo mehr als doppelt so viel ClO_x aktiviert wie beobachtet.

Trotz des Transports aller Modellspezies blieb das unrealistische CCl_y-Minimum auf 50 hPa in den hohen Breiten im Winter und Frühling weiterhin bestehen, ebenso wie das Problem der viel zu tiefen stratosphärischen CBr_y-Mischungsverhältnisse. Anhand von Testsimulationen mit idealisierten Tracern konnte eindeutig gezeigt werden, dass diese Probleme durch das im Chemiemodul für den Horizontaltransport verwendete Semi-Lagrange'sche-Transportschema verursacht werden. Da ein Semi-Lagrange'sches Schema nicht massenerhaltend ist, müssen die Mischungsverhältnisse einer transportierten Spezies nach jedem Transportschritt mithilfe eines Massenfixers nachkorrigiert werden. Die Verwendung eines Massenfixers ermöglicht zwar die Massenerhaltung in einer horizontalen Gesamtschicht, jedoch nicht in den einzelnen geographischen Regionen, wo es zu künstlichem Massenverlust oder -akkumulation kommen kann. Besonders anfällig sind für den in SOCOL verwendeten Massenfixer von *Williamson and Rasch* (1989) Regionen mit starken räumlichen Gradienten wie der Rand des Polarwirbels, was den künstlichen Massenverlust im CCl_y erklärt.

In Modellversion A16 wurde daher für die Spezies der Cl_y-, Br_y- und NO_y-Familie das Konzept der familienbasierten Massenfixerkorrektur eingeführt. Dabei wird zusätzlich zu den Familienmitgliedern auch die Familie selbst transportiert und der Massenfixer nicht mehr auf die Mitglieder, sondern auf die Familie angewendet. Im Gegensatz zu den Mitgliedern weist die Familie eine viel homogenere Verteilung auf und ist daher für den Semi-Lagrange'schen Transport deutlich weniger fehleranfällig. Die massenfixierte Familie wird anschliessend für die Nachkorrektur der Familienmitglieder verwendet. Mit der familienbasierten Massenfixer-Technik konnte das Problem der unrealistischen simulierten Verteilungen der Chlor- und Bromspezies weitgehend gelöst werden: Das künstliche CCl_y-Minimum in den hohen Breiten im Winter und Frühling war in Modellversion A16 praktisch verschwunden, und sowohl CCl_y wie CBr_y wiesen in der gesamten Stratosphäre eine annähernd homogene simulierte Verteilung auf. In der mittleren Stratosphäre hatte die familienbasierte Massenkorrektur einen starken Anstieg der NO_x-Mischungsverhältnisse zur Folge, wodurch die Übereinstimmung mit Beobachtungen markant verbessert wurde.

Die aufgrund der Elimination des CCl_y-Minimums im Polarwirbel stark erhöhte katalytische Ozonzerstörung führte in Modellversion A16 über der Antarktis im Spätwinter/Vorfrühling zu deutlich zu tiefen Ozonkonzentrationen. Testsimulationen zeigten, dass auch dieses Problem durch den Massenfixer verursacht wurde: Obwohl der Transportfehler seinen Ursprung primär über den Tropen und Subtropen hat, wird er vom Massenfixer aufgrund der stärkeren Gradienten hauptsächlich in den hohen Breiten korrigiert. Dadurch resultiert ein künstlicher Massentransport von den hohen Breiten in die Tropen, was sich in einer starken Unterschätzung der polaren Ozonmischungsverhältnisse auswirkt. Eine Abhilfe war, den Massenfixer für Ozon auf die Region 40°S–40°N einzuschränken (A19),

wodurch die modellierte Verteilung von Ozon stark verbessert wurde.

Das Problem der stark überschätzten stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen konnte weitgehend eliminiert werden, indem für Modellversion A20 in der untersten tropischen Stratosphäre die Zirrenbildung berücksichtigt wurde. Neu wird in der untersten Stratosphäre in jedem Zeitschritt der gesamte den Sättigungsdampfdruck übersteigende Wasserdampf vom Modellsystem entfernt.

Zusammenfassend lassen sich die Modellmodifikationen A02–A20 wie folgt nach Effektstärke gruppieren:

- **sehr grosser Effekt:** Transport aller Modellspezies (A15), familienbasierte Masssenkorrektur für Cl_y , Br_y und NO_y (A16), Ozon nicht massenfixiert (A17; nicht weiter verwendet), Beschränkung des Massenfixers von Ozon auf 40°S – 40°N (A19)
- **grosser Effekt:** Assimilation der QBO (A05), neue Parametrisierung der heterogenen Chemie (A13), troposphärische HBr-Senke (A14), Zirrenbildung in der unteren tropischen Stratosphäre (A20)
- **mittlerer Effekt:** Sonnenvariabilität (A02), Neuberechnung stratosphärischer Aerosole mit Mie-Theorie (A06), neuer Datensatz für stratosphärische Aerosole (A07), Berücksichtigung zusätzlicher organischer Bromspezies in den Randbedingungen und Einzelbehandlung der ODS im Chemiemodul (A14)
- **geringer Effekt:** Berücksichtigung der FCKWs im Strahlungsmodul (A03), Kopplung zwischen Chemie- und Strahlungsmodul für CH_4 , N_2O und FCKWs (A04), Berücksichtigung troposphärischer Aerosole im Strahlungsmodul (A08), zeitabhängige CO - und NO_x -Emissionen (A09), Verwendung eines anderen SST/SI-Datensatzes (A10), geänderte Randbedingungen für Treibhausgase und ODS (A11 und A12), Sensitivität des Exponenten im Massenfixer (A18; nicht weiter verwendet)

Ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die hohe Sensitivität von SOCOL auf Modifikationen am Transportschema. So haben die familienbasierte Masssenkorrektur und die Beschränkung des Massenfixers für Ozon auf 40°S – 40°N einen enormen Einfluss auf die modellierten Verteilungen von Cl_y , ClO_x , Br_y , NO_x und Ozon. Die Effekte der meisten anderen Modellmodifikationen – wie beispielsweise die Berücksichtigung der Sonnenvariabilität – sind im Vergleich dazu nahezu unbedeutend. Dies muss bei einer Weiterentwicklung des Modells unbedingt berücksichtigt werden.

In der Endversion A20 sind viele der Modellprobleme der Grundversion A01 eliminiert oder beträchtlich reduziert. A20 zeigt damit eine ähnlich gute Übereinstimmung mit Beobachtungsdaten wie andere CCMs. In einem von *Waugh and Eyring* (2008) vorgeschlagenen Modell-Grading erzielt Modellversion A20 gesamthaft den Wert 0.61, was ungefähr dem Durchschnittswert der am CCMVal-Modellvergleich von *Eyring et al.* (2006) beteiligten CCMs entspricht. Im Modell-Grading von *Waugh and Eyring* (2008) wird die Fähigkeit eines CCMs bewertet, verschiedene für die Simulation von Ozon relevante Diagnostikgrößen wiederzugeben, wobei der Wert 1.0 eine perfekte Übereinstimmung mit den Beobachtungen und der Wert 0.0 (der tiefstmögliche Wert) einen Modellbias von mehr als die dreifache beobachtete klimatologische Standardabweichung bedeutet. Modellversion A13 erzielt gesamthaft lediglich einen Grading-Wert 0.41, der entsprechende Wert für die Grundversion A01 dürfte noch tiefer liegen. Da in einem Grading nur eine kleine Anzahl der Modellgrößen eines CCMs in spezifischen Regionen untersucht wird, werden dadurch die Modellverbesserungen dieser Arbeit nur teilweise reflektiert. So werden

NO_x und Brom sowie sämtliche Prozesse in der mittleren und oberen Stratosphäre in der Grading-Methode von *Waugh and Eyring* (2008) nicht berücksichtigt. Auch die substantiellen Verbesserungen in der Chlorverteilung werden nur ungenügend wiedergegeben.

Obwohl der Rechenaufwand aufgrund des Transports sämtlicher Modellspezies etwas höher ist als für Grundversion A01, weist die Endversion A20 nach wie vor eine sehr gute Modelleffizienz auf (ca. zwei Tage Rechenzeit für die Simulation eines Modelljahrs auf einem gewöhnlichen PC). Mit der Modellversion A20 steht damit ein rechnerisch effizientes, im Vergleich zur Grundversion stark verbessertes CCM bereit, mit welchem Langzeitsimulationen auch ohne Zugang zu einem Grossrechner durchgeführt werden können. Die neue Modellversion wurde in jüngster Zeit bereits für verschiedene Prozessstudien (*Struthers et al.*, 2008b,a) sowie für eine Ensemble-Simulation des gesamten 20. Jahrhunderts (*Fischer et al.*, 2008) verwendet. Simulationen zur stratosphärischen Ozonentwicklung im 21. Jahrhundert sind im Rahmen eines CCMVal-Projekts geplant.

Trotz deutlich verbesserter Modellergebnisse weist auch Version A20 verschiedene noch nicht eliminierte Schwachpunkte auf, die eine Weiterentwicklung des CCM SOCOL erfordern. Modellschwächen der Version A20 sind beispielsweise die in der unteren (oberen) Stratosphäre signifikant zu hohen (zu tiefen) Ozonmischungsverhältnisse, der viel zu schwache Jahresgang im Ozon in sämtlichen Modellschichten der unteren Stratosphäre, die im Vergleich zu Beobachtungen und anderen CCMs noch immer sehr tiefen Cl_y -Mischungsverhältnisse im südlichen Polarwirbel, die deutlich überschätzte Residualzirkulation sowie das viel zu starke Temperatursignal nach El Chichón und Mt. Pinatubo. Während letzteres vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die in SOCOL verwendete Log-Normalverteilung die Grössenverteilung stratosphärischer Aerosole unter vulkanischen Bedingungen nicht korrekt wiedergibt, zeigten Sensitivitätstests mit ausgeschaltetem Massenfixer, dass die ersten drei Probleme mit hoher Wahrscheinlichkeit noch immer mit dem Semi-Lagrange'schen Transportschema in Beziehung stehen. Ein mittelfristiges Ziel muss daher sein, das Semi-Lagrange'sche Schema durch ein moderneres Transportschema zu ersetzen, selbst wenn dadurch der Rechenaufwand erhöht wird.

Anhang A

Untersuchung des Transportschemas des CTM mit Tracer-Tests

Der folgende Bericht wurde im Sommer 2006 im Anschluss an eine Untersuchung des Transportschemas des CTM von Patricia Kenzelmann, Martin Schraner und Andreas Fischer verfasst.

A.1 Übersicht der durchgeführten Tracer-Simulationen

In dieser Studie wird das Semi-Lagrange'sche Transportschema des CTM in seiner ursprünglichen Form (Abschnitt 3.2.5) anhand von idealisierten Tracer-Simulationen untersucht. In den Simulationen werden jeweils zwei chemisch inerte Tracer verwendet, deren Anfangsverteilungen so gewählt sind, dass die Summe ihrer Mischungsverhältnisse in allen Gitterboxen gleich eins ist. Ein konservatives Transportschema würde diese Summe während einer beliebigen Anzahl Zeitschritte konstant halten. Andernfalls findet ein künstlicher numerischer Transport statt.

Weil aufgrund des unrealistischen CCl_4 -Minimums in den Modellsimulationen (Abbildungen 4.23b und 5.63c, e) grosse Mängel des Transportschemas in der Region des südlichen Polarwirbels vermutet werden, wird in den meisten Tracer-Tests eine Anfangsverteilung mit einem meridionalen Gradient bei 75°S angenommen. Als Startzeitpunkt der Simulationen wird jeweils der 1. September (1995) gewählt. Tabelle A.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Tracer-Tests (T01–T15).

A.2 Meridionaler Gradient am Polarwirbelrand (T01)

Für Simulation T01 wurde eine Tracer-Anfangsverteilung mit einem meridionalen Gradient am südlichen Polarwirbelrand angenommen (siehe Tabelle A.1).

Abbildung A.1 zeigt die simulierten Verteilungen von Tracer 2 sowie der Summe der beiden Tracer nach 12 Stunden, 15 Tagen, einem Monat und zwei Monaten. Sowohl im Polarwirbel wie an der Modellobergrenze bleibt die Summe der Mischungsverhältnisse der beiden Tracer nicht erhalten, wobei im Polarwirbel zwischen 20 und 40 km bis zu 20 % der Tracer Summe verloren gehen. Dies zeigt eine klare Verletzung der Massenerhaltung durch das Transportschema.

Simulations- nummer	Beschreibung
T01	Anfangsverteilung für Tracer 1 (für alle Höhenschichten): Mischungsverhältnis eins zwischen 90°S und 83.48°S und Mischungsverhältnis null zwischen 68.65°S und 90°N. Linearer Übergang zwischen 83.48°S und 68.65°S. Umgekehrte Anfangsverteilung für Tracer 2, so dass die Summe der Mischungsverhältnisse in jeder Gitterbox gleich eins ist.
T02	Anfangsverteilung für Tracer 1 (für alle Höhenschichten): Mischungsverhältnis eins zwischen 90°S und 5.56°S und Mischungsverhältnis null zwischen 5.56°N und 90°N. Linearer Übergang zwischen 5.56°S und 5.56°N. Umgekehrte Anfangsverteilung für Tracer 2, so dass die Summe der Mischungsverhältnisse in jeder Gitterbox gleich eins ist.
T03	Wie in T01, aber mit Mischungsverhältnissen 10 und 11 anstelle von 0 und 1.
T04	Anfangsverteilung für Tracer 1: Mischungsverhältnis eins in allen Gitterboxen in der Troposphäre und Mischungsverhältnis null in der Stratosphäre. Umgekehrte Anfangsverteilung für Tracer 2, so dass die Summe der Mischungsverhältnisse in jeder Gitterbox gleich eins ist.
T05	Wie in T01, aber in den Gitterboxen über dem Südpol (88.88°S–90°S) werden nach jedem Zeitschritt 10% des Tracers 2 in Tracer 1 umgewandelt.
T06	Wie in T01, aber in den Gitterboxen über dem Südpol (88.88°S–90°S) werden nach jedem Zeitschritt 40% des Tracers 2 in Tracer 1 umgewandelt.
T07	Wie in T01, aber in den Gitterboxen über dem Südpol (88.88°S–90°S) werden nach jedem Zeitschritt 70% des Tracers 2 in Tracer 1 umgewandelt.
T08	Wie in T01, aber mit kleinerem Zeitschritt (15 Minuten statt 2 Stunden).
T09	Wie in T01, aber mit geändertem Exponent des Massenfixers (1 statt 3/2).
T10	Wie in T01, aber mit geändertem Exponent des Massenfixers (0 statt 3/2).
T11	Wie in T01, aber mit Massenfixer von <i>Priestley</i> (1993).
T12	Wie in T01, aber mit bilinearer Interpolation statt Hermite-Spline-Interpolation in den "departure points".
T13	Wie in T01, aber ohne Massenfixer.
T14	Wie in T01, aber mit familienbasierter Massenkorrektur.
T15	Wie in T01, aber mit familienbasierter Massenkorrektur ohne Anwendung des Massenfixers für die einzelnen Familienmitglieder.

Tabelle A.1: Beschreibung der durchgeführten Tracer-Tests.

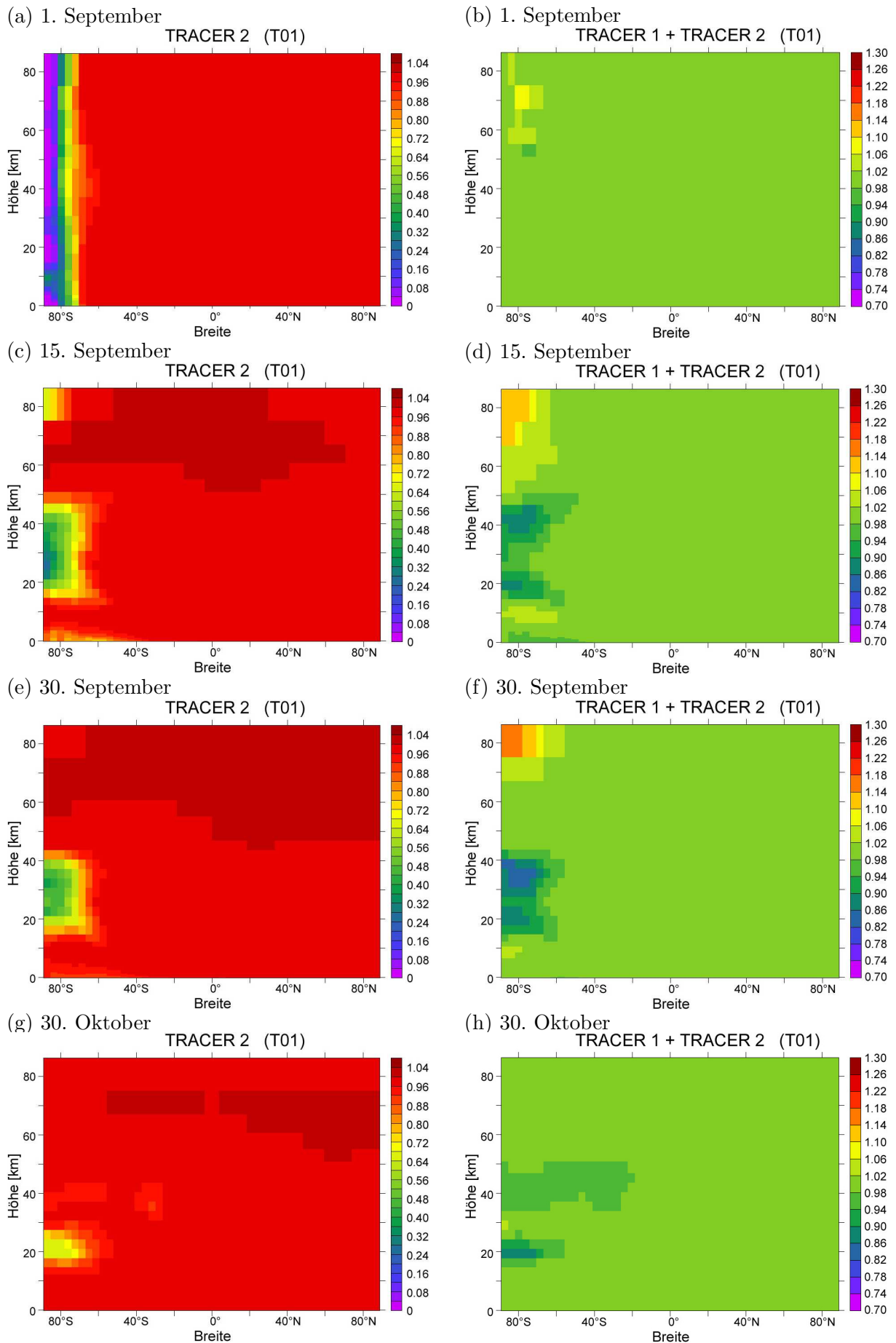


Abbildung A.1: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) für Simulation T01. (a), (b): nach 12 Stunden, (c), (d): nach 15 Tagen, (e), (f): nach 1 Monat, (g), (h): nach 2 Monaten.

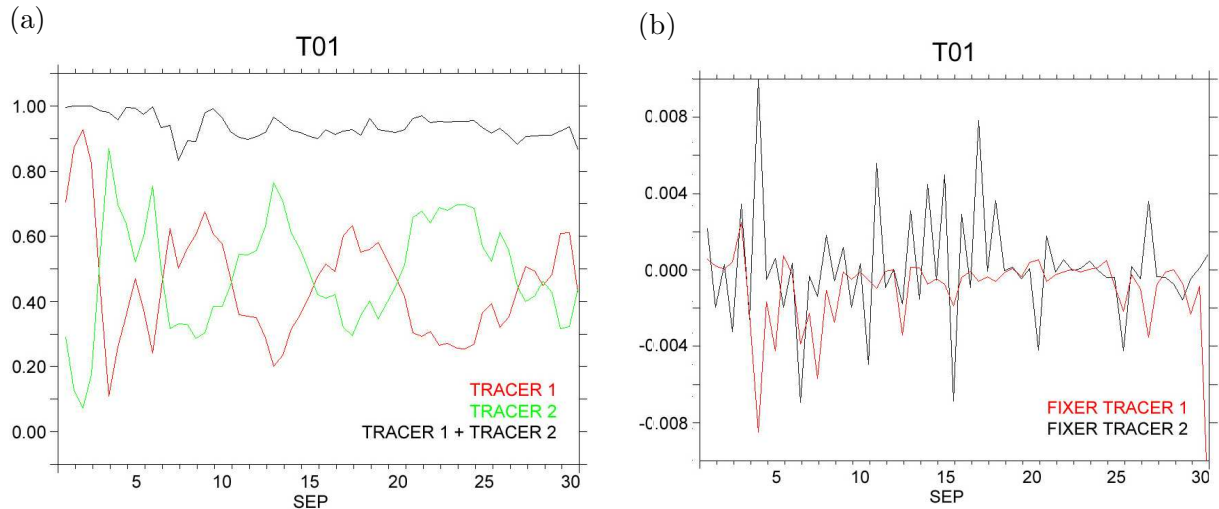


Abbildung A.2: (a): Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Tracer 1 (rot), Tracer 2 (grün) und der Tracersumme (schwarz) in der Gitterbox bei 0°E , 76.1°S auf 40hPa für Simulation T01. (b): Entsprechende Massenfixer-Korrekturen für Tracer 1 (rot) und Tracer 2 (schwarz).

In Abbildung A.2a ist der zeitliche Verlauf der beiden Tracer sowie der Tracersumme in der Gitterbox bei 0°E , 76.1°S auf 40hPa dargestellt. Die Mischungsverhältnisse von Tracer 1 und 2 ändern sich grösstenteils gegenläufig, aber nicht perfekt synchron (z. B. 7.–9. September). Abbildung A.2b zeigt die jeweiligen Korrekturen durch den Massenfixer. Zeitweise korrigiert der Massenfixer beide Tracer in die gleiche Richtung, was für die Verletzung der Massenerhaltung in der Gesamtsumme verantwortlich sein könnte.

A.3 Meridionaler Gradient am Äquator (T02)

Für Simulation T02 wurde eine Tracer-Anfangsverteilung mit einem meridionalen Gradient am Äquator angenommen.

Die Summe der Mischungsverhältnisse der beiden Tracer bleibt für Simulation T02 besser erhalten als für T01 (Abbildung A.3b). Auf einer Höhe von 20–40 km bleibt der meridionale Gradient lange bestehen, unterhalb von 20 km und oberhalb von 40 km werden die Tracer dagegen rasch durchmischt (Abbildung A.3a).

Das verschiedene Verhalten der Tracersumme in den Simulationen T01 und T02 hängt möglicherweise mit den unterschiedlichen Windstärken am Äquator und am Polarwirbelrand zusammen. Die starken Zonalwinde in der Nähe des Polarwirbels führen zu erhöhten Scherwinden, wodurch sich in T01 Filamente mit hohen (oder tiefen) Tracerkonzentrationen bilden. Dies hat vermutlich eine höhere Fehlerwahrscheinlichkeit zur Folge.

A.4 Meridionaler Gradient für Mischungsverhältnisse 10 und 11 (T03)

Im Unterschied zu den übrigen Simulationen wurden in T03 Anfangs-Mischungsverhältnisse von 10 und 11 anstatt 0 und 1 angenommen. Ansonsten war die Anfangsverteilung identisch zu T01.

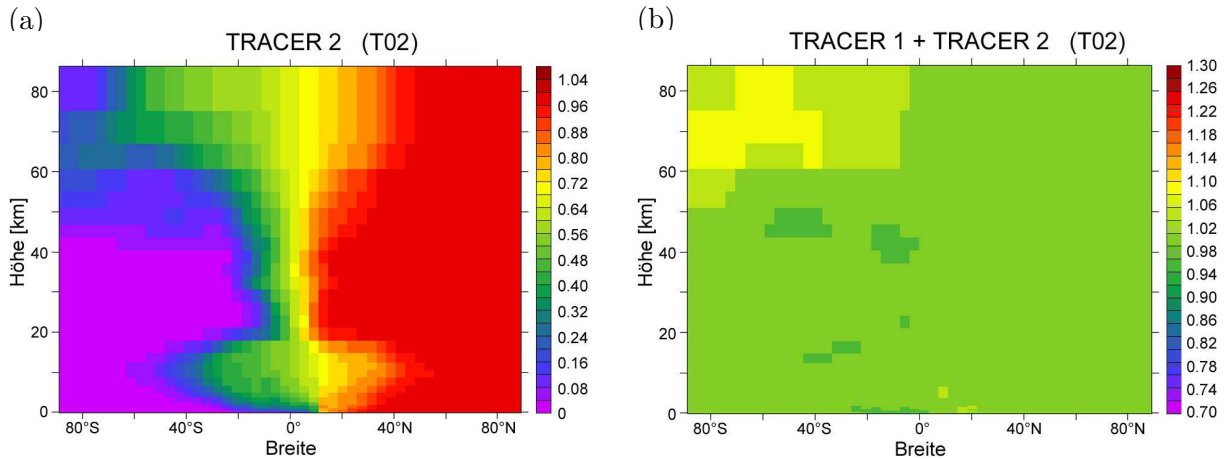


Abbildung A.3: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T02.

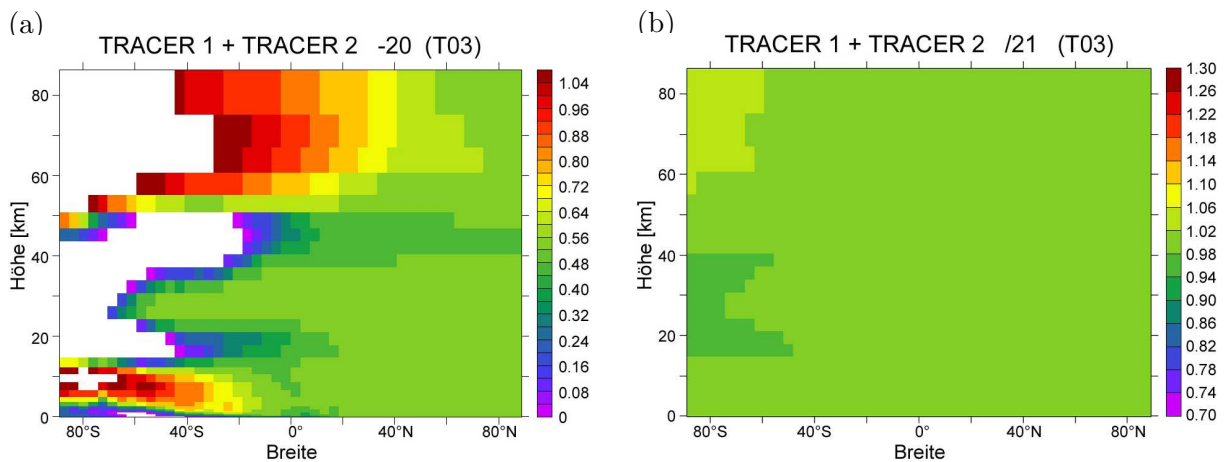


Abbildung A.4: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse der Summe von Tracer 1 und 2 minus 20 (links) und geteilt durch 21 (rechts) nach einem Monat für Simulation T03.

Abbildung A.4 zeigt, dass der absolute (relative) Fehler in der Massenerhaltung der Tracersumme für T03 grösser (kleiner) ist als für T01. Eine weitere Schwäche des Transportschemas zeigt sich in den Absolutwerten von Tracer 1 und 2: Das Mischungsverhältnis von Tracer 1 sinkt in Simulation T03 zeitweise tiefer als der Wert 10 (zum Beispiel auf 20 km), während die Mischungsverhältnisse von Tracer 2 in einigen Regionen den Wert 11 übersteigen. Beides ist physikalisch nicht möglich.

A.5 Gradient an der Tropopause (T04)

Der Tracer-Test T04 hatte zum Ziel, die Fähigkeit des Transportschemas zu untersuchen, eine Substanz von der Troposphäre in die Stratosphäre zu transportieren. Für Tracer 1 wurde eine Anfangsverteilung mit Wert 1 in der Troposphäre und Wert 0 in der Stratosphäre angenommen.

Abbildung A.5 zeigt, dass die Mischungsverhältnisse von Tracer 1 in der unteren Stratosphäre innerhalb eines Jahres auf den Wert 0.2 ansteigen, während die Mischungsverhältnisse von Tracer 2 auf den Wert 0.85 absinken. In der Summe der beiden Tracer zeigt sich

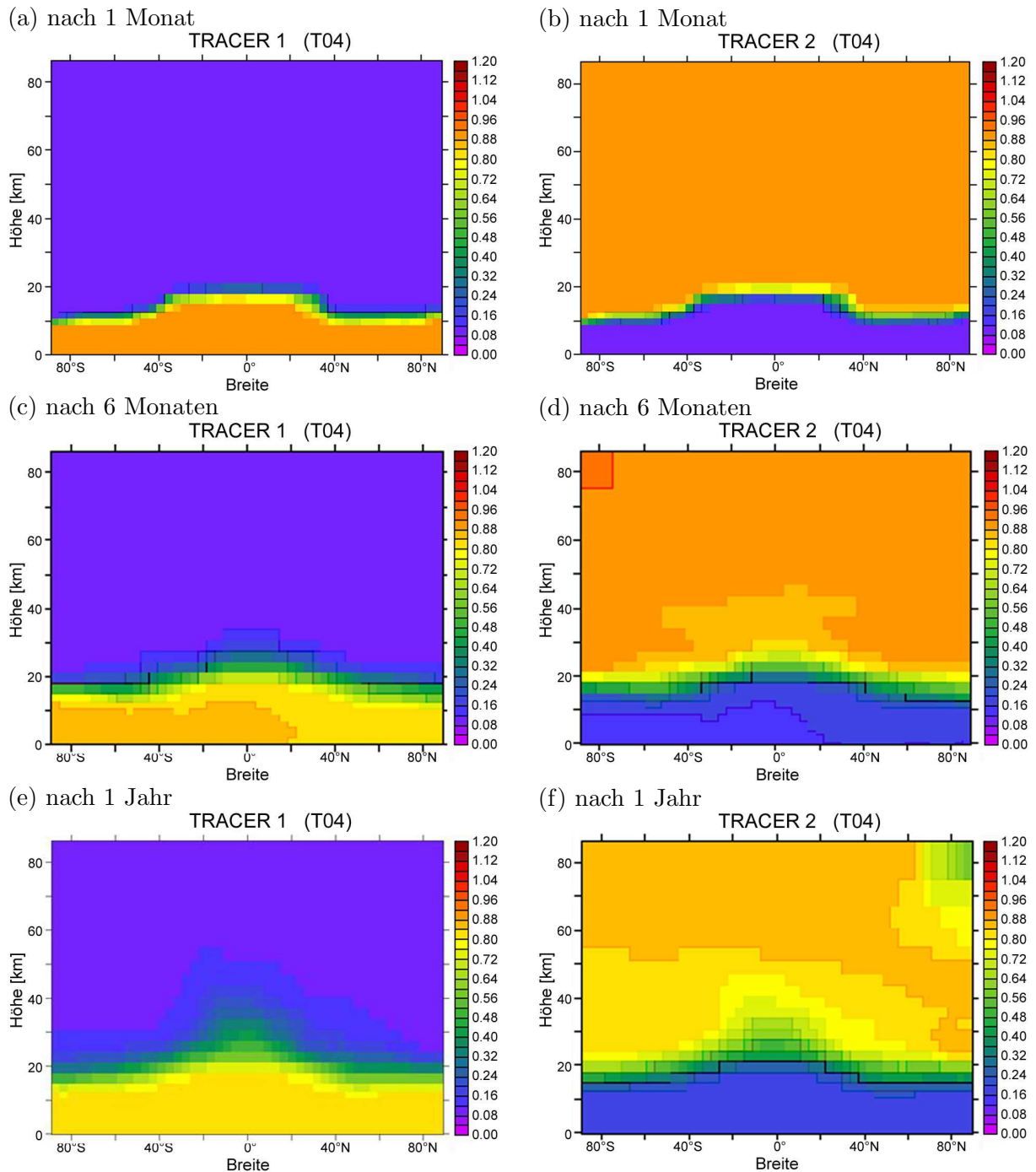


Abbildung A.5: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 1 (links) und Tracer 2 (rechts) für Simulation T04. (a), (b): nach 1 Monat, (c), (d): nach 6 Monaten, (e), (f): nach 1 Jahr.

in der gesamten Stratosphäre ein deutlicher, im Verlaufe der Zeit zunehmender Massenverlust (Abbildung A.6). Ein ähnliches Phänomen könnte für die viel zu tiefen stratosphärischen Brom-Mischungsverhältnisse in SOCOL verantwortlich sein (Abbildungen 4.25 und 5.72).

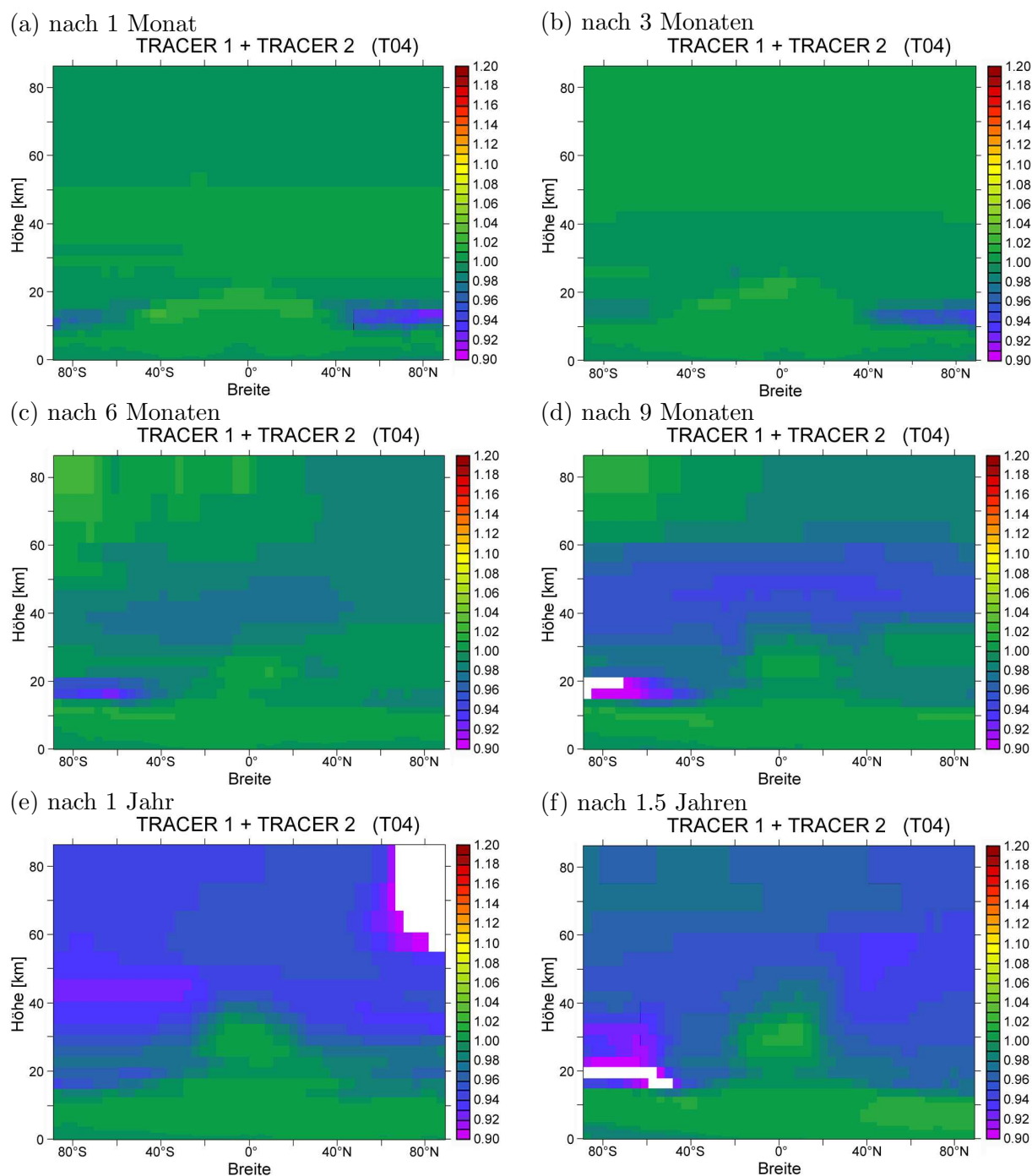


Abbildung A.6: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse der Summe von Tracer 1 und 2 für Simulation T04. (a): nach 1 Monat, (b): nach 3 Monaten, (c): nach 6 Monaten, (d): nach 9 Monaten, (e): nach 1 Jahr, (f): nach 1.5 Jahren.

A.6 Umwandlung von Tracer 2 in Tracer 1 am Südpol (T05–T07)

Anders als in Simulation T01 bleibt der Gradient in den reaktiven Chlorspezies (ClO_x) am Polarwirbelrand während mehrerer Monate bestehen. Um in den Tracern ein schnelles Abschwächen des Gradienten am Polarwirbelrand zu verhindern, wurde in den Simulationen

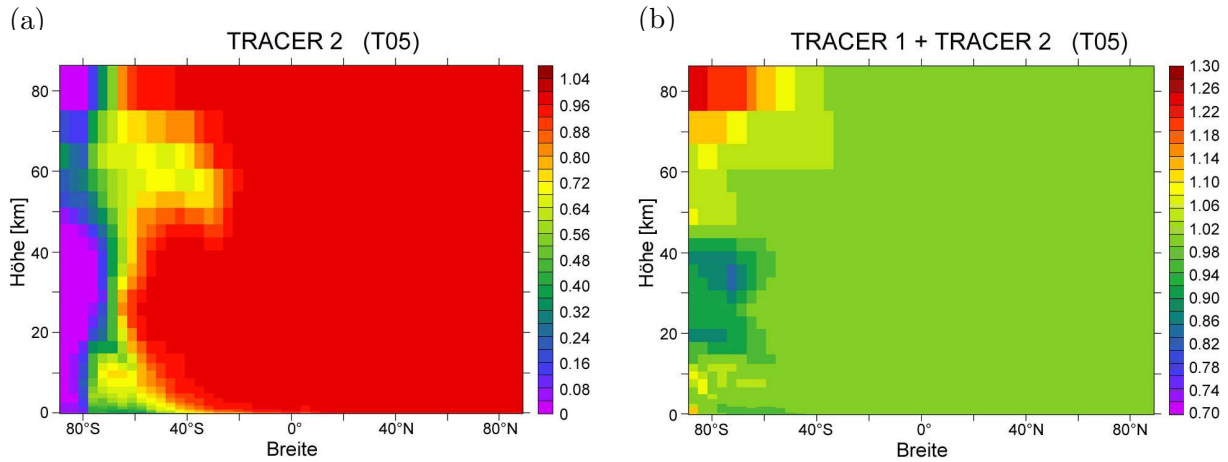


Abbildung A.7: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T05.

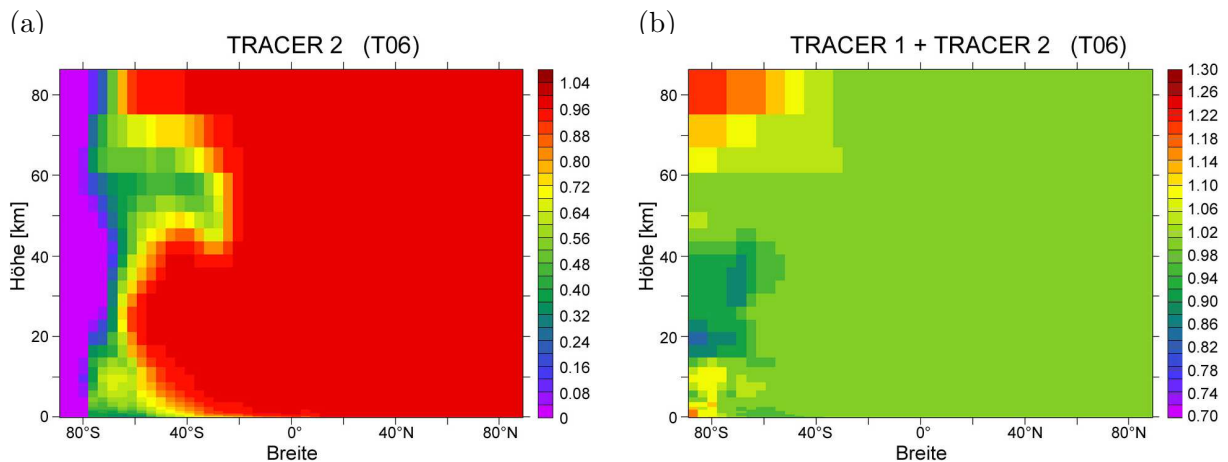


Abbildung A.8: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T06.

T05–T07 in den Gitterboxen über dem Südpol nach jedem Transportschritt ein gewisser Prozentsatz von Tracer 2 in Tracer 1 übergeführt (10 % in T05, 40 % in T06, 70 % in T07).

Die Massenerhaltung der Tracersumme ist in diesen Simulationen deutlich schlechter als in T01 (Abbildungen A.7–A.9): anstatt bis zu 15 % wie bei T01 gehen bei T07 bis zu 30 % der Gesamtmasse verloren. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Massenerhaltung in der Tracersumme umso schlechter ist, je stärker die Gradienten in der Tracerverteilung sind.

A.7 Kleinerer Transportzeitschritt (T08)

In Simulation T08 wurde der Zeitschritt für den Aufruf des Transportschemas von zwei Stunden (wie in den bisherigen Simulationen) auf 15 Minuten reduziert.

Wider Erwarten führt ein kleinerer Zeitschritt nicht zu einer Verbesserung, sondern zu einer weiteren Verschlechterung der Massenerhaltung. Wie in Abbildungen A.10 und A.11 gezeigt, gehen für T08 im Polarwirbel innerhalb eines Monats bis zu 30 % der Tracersumme verloren. Vermutlich wirken sich die häufigeren Massenfixer-Korrekturen negativ auf die

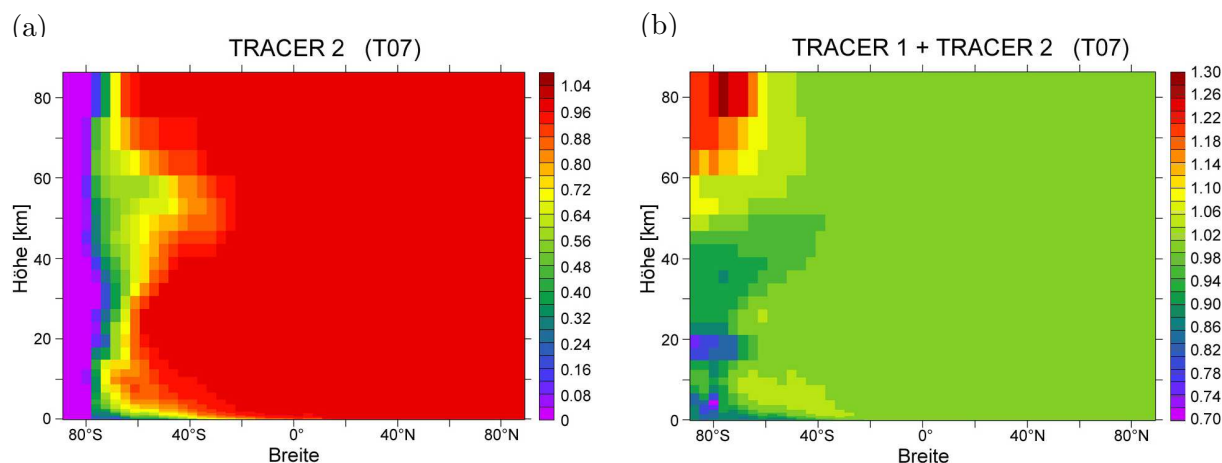


Abbildung A.9: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T07.

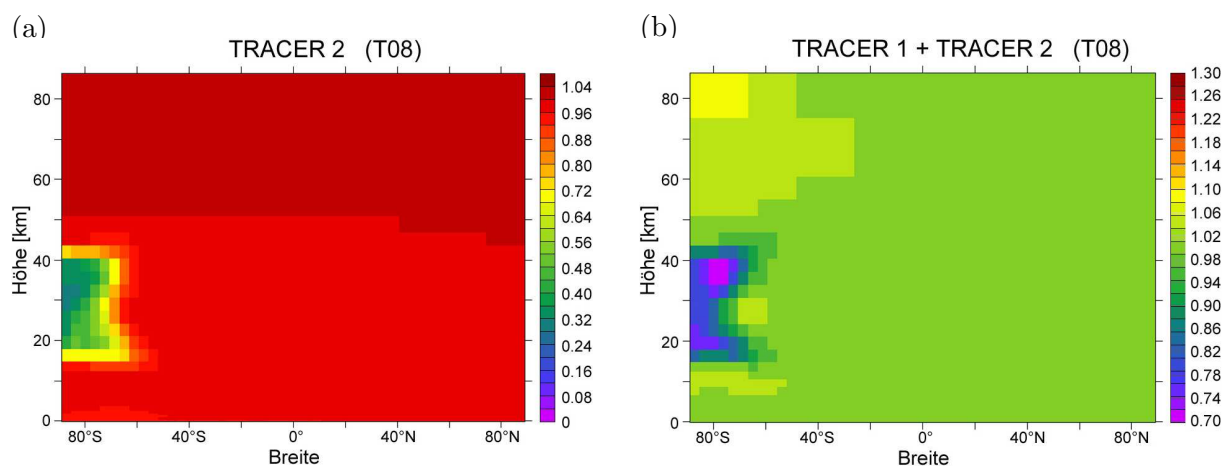


Abbildung A.10: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T08.

Modellresultate aus.

A.8 Massenfixer von Williamson and Rasch mit geänderten Exponenten und Massenfixer von Priestley (T09–T11)

In den Simulationen T09–T11 wurde der Massenfixer abgeändert. In T09 und T10 wurde der Exponent des Massenfixers geändert (Werte 1 bzw. 0 statt $3/2$ in (3.11), Abschnitt 3.2.5), während in T11 der bisher verwendete Massenfixer von *Williamson and Rasch* (1989) durch den Massenfixer von *Priestley* (1993) ersetzt wurde. In allen Simulationen wurden dieselben Anfangsverteilungen wie in T01 angenommen.

Die Simulationen führen zu keiner Verbesserung der Resultate (nicht gezeigt).

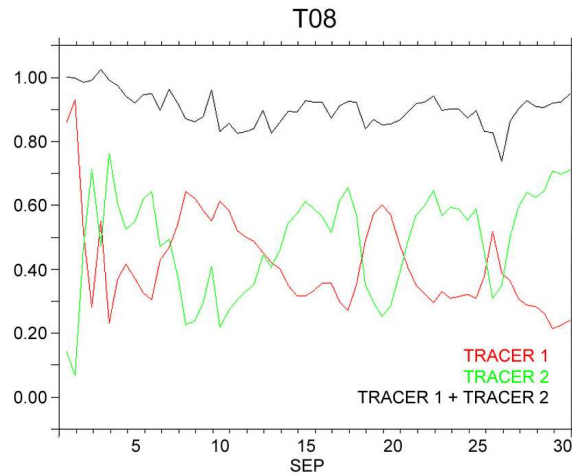


Abbildung A.11: Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Tracer 1 (rot), Tracer 2 (grün) und der Tracersumme (schwarz) in der Gitterbox bei $0^\circ E$, $76.1^\circ S$ auf $40 hPa$ für Simulation T08.

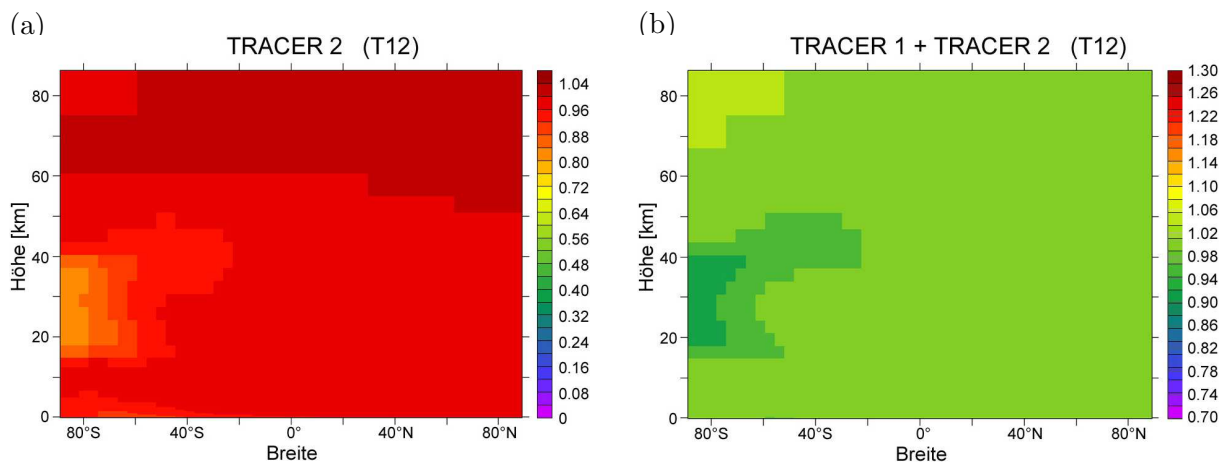


Abbildung A.12: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T12.

A.9 Bilineare Interpolation (T12)

In Simulation T12 wurden die Mischungsverhältnisse in den “departure points” des Semi-Lagrange’schen Schemas mit bilinearer Interpolation statt über eine Hermite-Spline-Interpolation (Standardeinstellung) bestimmt.

Die Summe der beiden Tracer bleibt dadurch besser erhalten. Wie in Abbildung A.12 gezeigt, beträgt der Massenverlust im Polarwirbel nun weniger als 10%. Allerdings hat eine bilineare Interpolation eine unerwünscht hohe numerische Diffusion zur Folge, wodurch der Gradient am Polarwirbelrand rasch eliminiert wird.

A.10 Kein Massenfiker (T13)

In Simulation T13 wurde der Massenfiker ausgeschaltet.

Ohne Massenfiker bleibt die Summe der beiden Tracer selbst im Polarwirbel und an

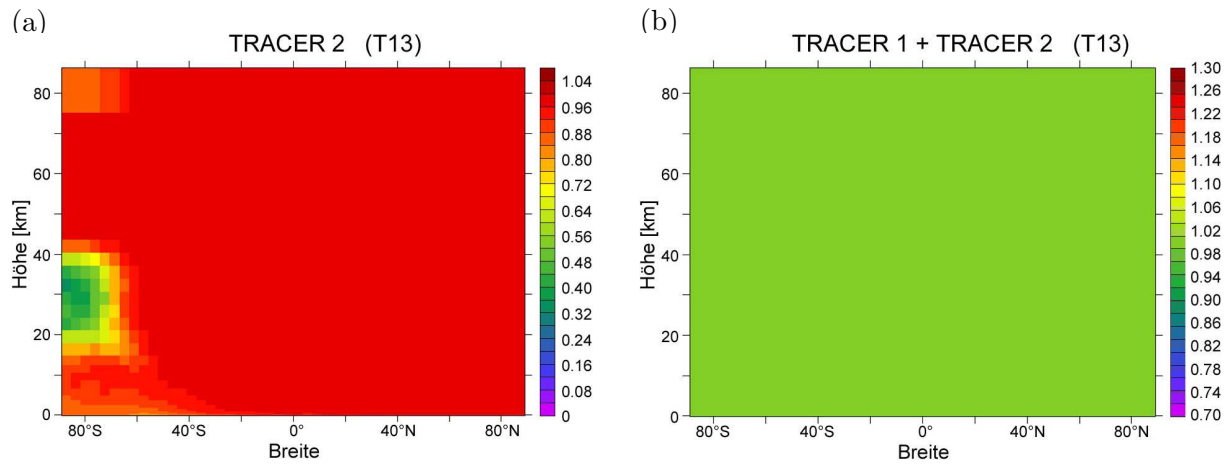


Abbildung A.13: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 (rechts) nach einem Monat für Simulation T13.

der Modellobergrenze nahezu perfekt erhalten (Abbildungen A.13 und A.14). Allerdings ist damit die *globale* Massenerhaltung der einzelnen Tracer nicht mehr gewährleistet: Die Gesamtmasse von Tracer 1 (über die gesamte Atmosphäre integrierte Tracermasse) nimmt innerhalb von sechs Monaten beinahe um einen Faktor drei zu (Abbildung A.18a, braune Linie).

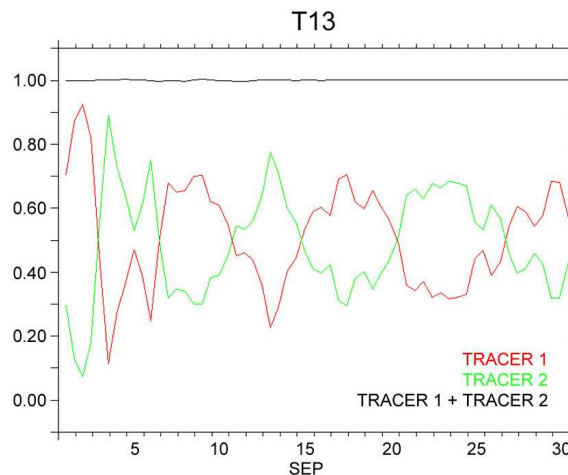


Abbildung A.14: Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Tracer 1 (rot), Tracer 2 (grün) und der Tracersumme (schwarz) in der Gitterbox bei $0^\circ E$, $76.1^\circ S$ auf 40 hPa für Simulation T13.

A.11 Familienbasierte Massenkorrektur (T14 und T15)

Mit Massenfiker-Korrektur werden die einzelnen Tracer künstlich umgelagert, ohne Massenfiker ist dagegen die globale Massenerhaltung nicht mehr gewährleistet. Eine mögliche Lösung dieses Problems stellt die familienbasierte Massenfiker-Korrektur dar (vgl. Abschnitt 5.16). Bei dieser Methode wird zusätzlich zu den beiden Tracern auch die Tracersumme (“Tracerfamilie”) transportiert. Der Massenfiker wird auf die transportierte Tracersumme angewendet, was den Vorteil hat, dass die Gradienten hier viel kleiner sind

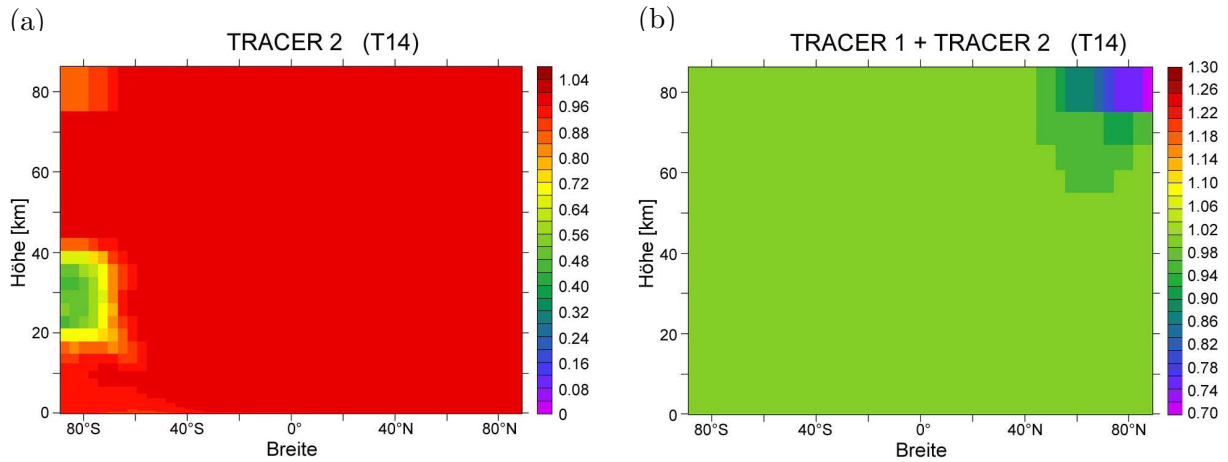


Abbildung A.15: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 nach einem Monat (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 nach vier Monaten (rechts) für Simulation T14.

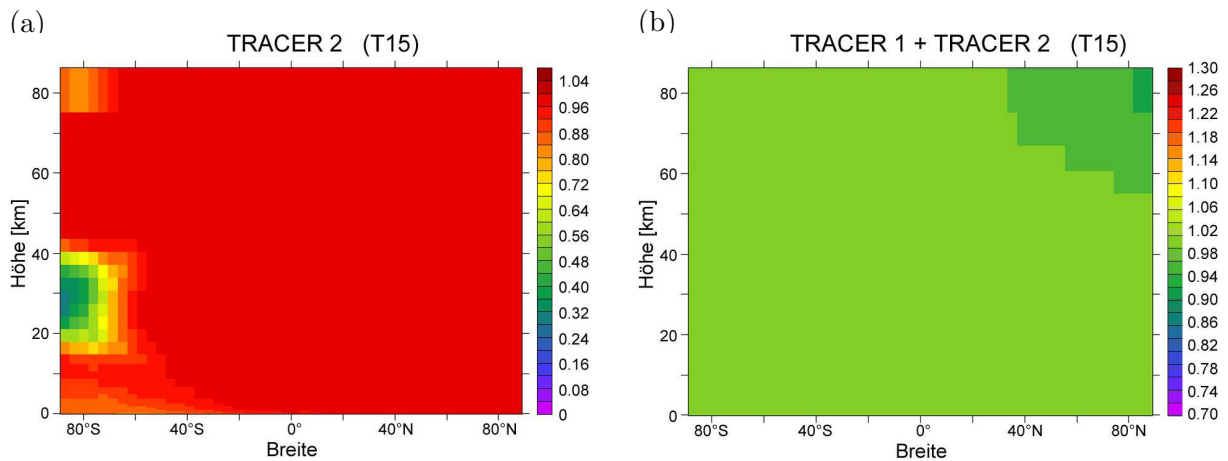


Abbildung A.16: Zonal gemittelte Mischungsverhältnisse von Tracer 2 nach einem Monat (links) und der Summe von Tracer 1 und 2 nach vier Monaten (rechts) für Simulation T15.

und der Massenfixer entsprechend weniger korrigiert. Schliesslich wird die transportierte und massenfixierte Tracersumme verwendet, um die transportierten Tracer 1 und 2 so zu skalieren, dass die Summe ihrer Mischungsverhältnisse mit dem Mischungsverhältnis der Tracersumme übereinstimmt (vgl. Gleichung (5.29)). Für die familienbasierte Massenkorrektur sind zwei Varianten möglich: entweder wird der Massenfixer *sowohl* auf die transportierten Tracer einzeln *als auch* auf die Tracersumme (Tracer-Test T14) oder *nur* auf die Tracersumme angewendet (T15).

Wie in Abbildungen A.15 und A.16 gezeigt, bleibt die Summe von Tracer 1 und Tracer 2 für beide Simulationen selbst im Polarwirbel nahezu perfekt erhalten (Fehler in der Tracersumme kleiner als 0.01 ‰). Die zeitliche Entwicklung der beiden Tracer in einer bestimmten Gitterbox ist für diese Simulationen genau gegenläufig (Abbildung A.17).

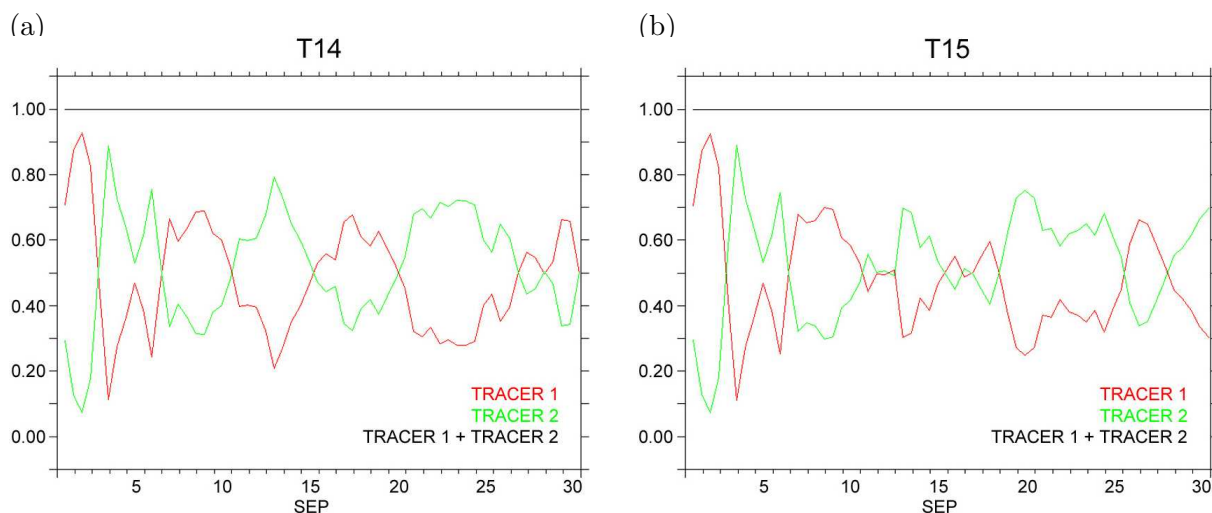


Abbildung A.17: Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Tracer 1 (rot), Tracer 2 (grün) und der Tracersumme (schwarz) in der Gitterbox $0^{\circ}E$, $76.1^{\circ}S$ auf 40 hPa für Simulationen T14 (links) und T15 (rechts).

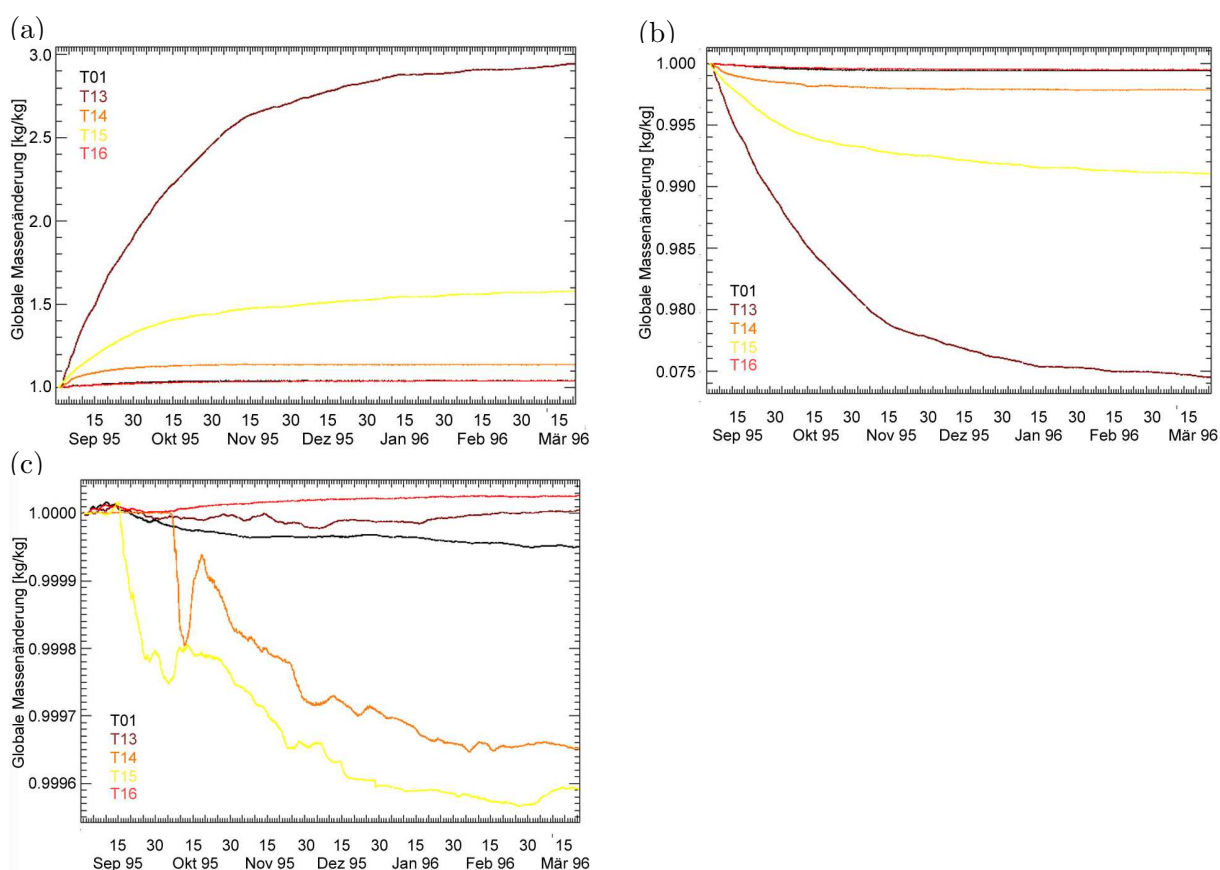


Abbildung A.18: Zeitlicher Verlauf der über die gesamte Atmosphäre integrierten Tracermasse im Verhältnis zum Anfangswert (a) für Tracer 1, (b) für Tracer 2 und (c) für die Summe von Tracer 1 und 2. In Experiment T16 wurde der Vertikaltransport ausgeschaltet (nicht beschrieben).

Anhang B

Herleitung des reaktiven Aufnahmekoeffizient für heterogene Reaktionen in/auf flüssigen Aerosolen

Moleküle einer gasförmigen Substanz X treffen auf die Oberfläche einer Flüssigkeit, in der eine Substanz Y gelöst ist. Entweder kommt es direkt an der Oberfläche zur Reaktion von X mit Y, oder X wird gelöst, diffundiert in die Flüssigkeit hinein, und die Reaktion findet im Innern statt. In der folgenden Herleitung wird zunächst angenommen, dass die Flüssigkeit in einer Ebene verteilt ist.

An der Flüssigkeitsoberfläche muss folgendes Gleichgewicht gelten:

$$J_{uptake} = J_{liq} + J_{surf}. \quad (B.1)$$

Dabei bezeichnet J_{uptake} den Nettofluss von der Gasphase an die Flüssigkeitsoberfläche, J_{liq} den Nettofluss von der Flüssigkeitsoberfläche in die Flüssigkeit hinein und J_{surf} den Abbau von X durch Reaktion mit Y an der Oberfläche.

Im Flüssigkeitsinnern gilt für die Konzentration X:

$$\frac{\partial[X]_{aq}}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[X]_{aq}}{\partial z^2} - k_{bulk}^I [X]_{aq}. \quad (B.2)$$

k_{bulk}^I ist der Reaktionskoeffizient Pseudo-Erster-Ordnung für Reaktionen von X mit Y im Flüssigkeitsinnern, und z ist die nach unten gerichtete vertikale Koordinate mit Nullpunkt an der Flüssigkeitsoberfläche. Im Gleichgewicht gilt

$$D_x \frac{\partial^2[X]_{aq}}{\partial z^2} = k_{bulk}^I [X]_{aq}, \quad (B.3)$$

womit man für $[X]_{aq}$ den folgenden Ansatz erhält:

$$[X]_{aq}(z) = x_0 e^{-lz} + x_1 e^{lz}. \quad (B.4)$$

Wegen der Randbedingung $[X]_{aq}(z \rightarrow \infty) = 0$ ist $x_1 = 0$. Einsetzen in (B.3) führt zu

$$D_x l^2 = k_{bulk}^I \quad (B.5)$$

und daher zu

$$[X]_{aq}(z) = x_0 e^{-\sqrt{k_{bulk}^I/D_x} z}. \quad (B.6)$$

Damit erhält man für den Nettofluss J_{liq} von der Flüssigkeitsoberfläche ins Innere:

$$J_{liq} = -D_x \frac{\partial [X]_{aq}}{\partial z} \Big|_{z=0} = x_0 \sqrt{k_{bulk}^I D_x}. \quad (B.7)$$

Der Abbau von X durch die Reaktion mit Y an der Oberfläche, J_{surf} , ist gegeben durch:

$$J_{surf} = k_{surf}^I \theta_x. \quad (B.8)$$

Dabei ist k_{bulk}^I der zugehörige Reaktionskoeffizient Pseudo-Erster-Ordnung und θ_x die Flächendichte der sich an der Oberfläche befindenden Moleküle der Substanz X. Die Oberflächendichte θ_x steht mit der Gasphasenkonzentration über eine Langmuir-Gleichgewichtskonstante in Beziehung. Im Gleichgewicht und ohne Reaktion gilt

$$\theta_x = K_x p_x, \quad (B.9)$$

wobei p_x den Partialdruck von X in der Gasphase bezeichnet. Die Langmuir-Gleichgewichtskonstante K_x ist gegeben durch das Verhältnis von Adsorptions- und Desorptionskoeffizient:

$$K_x = \frac{k_{ads}}{k_{des}}. \quad (B.10)$$

Adsorptions- und Desorptionskoeffizient beschreiben den Übergang von X aus der Gasphase an die Flüssigkeitsoberfläche und von der Flüssigkeitsoberfläche in die Gasphase.

Die Oberflächenkonzentration θ_x muss mit der Konzentration $[X]_{aq}(0)$ im Gleichgewicht stehen, d. h. die Partialdrücke über der Oberfläche, die durch θ_x und durch $[X]_{aq}(0)$ ausgeübt werden, müssen gleich gross sein. Der Partialdruck über der Oberfläche durch die gelösten Moleküle der Substanz X ist $[X]_{aq}(0)/H_X^*$, wobei H_X^* die Henry-Konstante bezeichnet. Wegen (B.9) gilt somit für $[X]_{aq}(0)$ und θ_x die folgende Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{[X]_{aq}(0)}{H_X^*} = \frac{\theta_x}{K_x}. \quad (B.11)$$

Dadurch lässt sich (B.8) in die folgende Form bringen:

$$J_{surf} = k_{surf}^I \frac{K_x}{H_X^*} [X]_{aq}(0) \stackrel{(B.6)}{=} k_{surf}^I \frac{K_x}{H_X^*} x_0. \quad (B.12)$$

Der Nettofluss J_{uptake} von der Gasphase an die Flüssigkeitsoberfläche ist durch den Grad der Untersättigung an der Oberfläche gegeben:

$$J_{uptake} = \frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4} \left([X]_{gas} - \frac{x_0}{H_X^* RT} \right). \quad (B.13)$$

Dabei ist \bar{v}_X die mittlere thermische Geschwindigkeit von X und α_X der Massen-Akkommodationskoeffizient, der den Anteil der Stösse angibt, die zu einer Aufnahme von X ins Innere der Flüssigkeit führen. Die Multiplikation von x_0 mit der Gaskonstante R und der Temperatur T rührt von der Umrechnung von p_x (Partialdruck) in $[X]_{gas}$ (Konzentration).

Werden (B.7), (B.12) und (B.13) in (B.1) substituiert, ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4} \left([X]_{gas} - \frac{x_0}{H_X^* RT} \right) = \left(\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_X^*} \right) x_0. \quad (B.14)$$

Daraus lässt sich x_0 bestimmen:

$$x_0 = \frac{\frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4} [X]_{gas}}{\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*} + \frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4H_x^* RT}}. \quad (B.15)$$

Der reaktive Aufnahmekoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Anzahl Stöße, die zu einer Reaktion führen, zur Anzahl Stöße überhaupt:

$$\gamma := \frac{J_{uptake}}{\frac{\bar{v}_X [X]_{gas}}{4}} = \frac{J_{liq} + J_{surf}}{\frac{\bar{v}_X [X]_{gas}}{4}}. \quad (B.16)$$

Aus (B.14), (B.15) und (B.16) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma} &= \frac{\frac{\bar{v}_X [X]_{gas}}{4} (\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*} + \frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4H_x^* RT})}{\frac{\alpha_X \bar{v}_X [X]_{gas}}{4} (\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*})} \\ &= \frac{\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*} + \frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4H_x^* RT}}{\alpha_X (\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*})} \\ &= \frac{1}{\alpha_X} + \frac{\frac{\alpha_X \bar{v}_X}{4H_x^* RT}}{\sqrt{k_{bulk}^I D_x} + k_{surf}^I \frac{K_x}{H_x^*}} \\ &= \frac{1}{\alpha_X} + \frac{1}{\frac{4H_x^* RT \sqrt{k_{bulk}^I D_x}}{\bar{v}_X} + \frac{K_x RT k_{surf}^I}{\bar{v}_X}} \end{aligned} \quad (B.17)$$

Gleichung (B.17) beschreibt den reaktiven Aufnahmekoeffizient für ebene Flüssigkeiten. Befindet sich die Lösung in einem Aerosol mit Radius r_0 , muss die Diffusionsgleichung (B.3) in Kugelkoordinaten gelöst werden. Statt (B.6) erhält man dann (*Schwartz*, 1986):

$$[X]_{aq}(r) = \frac{x_0}{\sinh(q)} \frac{r_0}{r} \sinh\left(q \frac{r}{r_0}\right). \quad (B.18)$$

Dabei bezeichnet r die radiale Kugelkoordinate und q den sogenannten diffuso-reaktiven Parameter, definiert durch:

$$q := r_0 (k_{bulk}^I / D_x)^{1/2}. \quad (B.19)$$

Anstelle von (B.7) erhält man für den Nettofluss J_{liq} an der Aerosoloberfläche

$$J_{liq} = D_x \frac{d[X]_{aq}(r)}{dr} \Big|_{r=r_0} = D_x \frac{x_0}{r_0} [q \cdot \coth(q) - 1] = x_0 \sqrt{k_{bulk}^I D_x} \left(\coth(q) - \frac{1}{q} \right), \quad (B.20)$$

und entsprechend erhält man in der Formel (B.17) den Korrekturterm $[\coth(q) - 1/q]$:

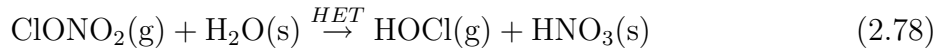
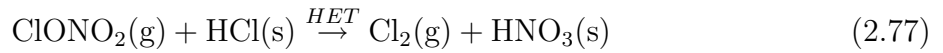
$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha_X} + \frac{1}{\frac{4H_x^* RT \sqrt{k_{bulk}^I D_x}}{\bar{v}_X} \frac{1}{\coth(q) - \frac{1}{q}} + \frac{K_x RT k_{surf}^I}{\bar{v}_X}} \quad (B.21)$$

(B.21) ist identisch mit den Formeln (2.88)-(2.90) in Abschnitt 2.4.2.

Anhang C

Neue Parametrisierung für reaktive ClONO₂-Aufnahme in/auf flüssigen Aerosolen

Dieser Abschnitt beschreibt die in Modellversion A13 (Abschnitt 5.12.1) eingeführte Parametrisierung von *Hanson and Ravishankara* (1994) für die Reaktionen



in/auf flüssigen Aerosoltröpfchen.

In der Parametrisierung von *Hanson and Ravishankara* (1994) werden die Reaktionen (2.77) oder (2.78) nicht getrennt betrachtet, sondern die reaktive Aufnahme γ_{netto} der Summe der beiden Reaktionen untersucht. Es wird angenommen, dass die Reaktionen sowohl im Tröpfcheninnern wie an der Oberfläche ablaufen.

Für γ_{netto} gilt nach Gleichung (2.88) (Abschnitt 2.4.2):

$$\frac{1}{\gamma_{\text{netto}}} = \frac{1}{\alpha_{\text{ClONO}_2}} + \frac{1}{\Gamma_{\text{bulk}} + \Gamma_{\text{surf}}}. \quad (\text{C.1})$$

Nach (2.89) gilt für Γ_{bulk}

$$\Gamma_{\text{bulk}} = \frac{4H_{\text{ClONO}_2}^* RT \sqrt{D_{\text{ClONO}_2} k_{\text{netto}}^I}}{\bar{v}_{\text{ClONO}_2}} \cdot f(r \sqrt{k_{\text{netto}}^I / D_{\text{ClONO}_2}}), \quad (\text{C.2})$$

wobei k_{netto}^I durch die Summe der (unbekannten) Reaktionskoeffizienten von (2.77) und (2.78) gegeben ist:

$$k_{\text{netto}}^I := k_{\text{HCl}}^I + k_{\text{H}_2\text{O}}^I. \quad (\text{C.3})$$

Für Labormessungen, wo der reaktive Aufnahmekoeffizient über einer ebenen Flüssigkeit gemessen wird, muss der Korrekturterm f weggelassen werden. Durch Umformung von (C.2) ohne den Korrekturterm ergibt sich für den reaktiven Aufnahmekoeffizient im Labor $\Gamma_{\text{bulk}}^{\text{lab}}$:

$$\Gamma_{\text{bulk}}^{\text{lab}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + \frac{k_{\text{HCl}}^I}{k_{\text{H}_2\text{O}}^I}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + r H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl})}. \quad (\text{C.4})$$

Γ_0 bezeichnet den reaktiven Aufnahmekoeffizient von ClONO₂ für Reaktion (2.78) für eine binäre H₂SO₄-H₂O-Lösung, d. h. ohne dass HCl präsent ist. $p(\text{HCl})$ ist der Dampfdruck von HCl über der Lösung, und r ist definiert durch

$$r := \frac{k_{\text{HCl}}^{\text{II}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}}. \quad (\text{C.5})$$

Für r wird eine umgekehrte Proportionalität zur Aktivität von Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}$ angenommen:

$$r = \frac{r'}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{C.6})$$

Die Aktivität von Wasser ist definiert als das Verhältnis vom H₂O-Partialdruck durch den H₂O-Sättigungsdampfdruck.

Für den Γ_{surf} -Term in (C.1) wird der folgende Ansatz verwendet:

$$\Gamma_{surf} = k_{surf} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{\text{HCl}}^* \cdot p(\text{HCl}). \quad (\text{C.7})$$

In obigen Gleichungen sind die Parameter Γ_0 , r' und k_{surf} unbekannt. Aus Labormessungen des reaktiven Aufnahmekoeffizient über verschiedenen Lösungen wurden für r' und k_{surf} mit der Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Werte bestimmt (M⁻¹activity):

$$r' = 2.0 \cdot 10^3, \quad k_{surf} = 576. \quad (\text{C.8})$$

Für Γ_0 wird – basierend auf den Labormessungen von *Hanson and Ravishankara* (1991) über binären H₂SO₄-H₂O-Lösungen – die folgende Parametrisierung verwendet:

$$\Gamma_0 = 1.18 \cdot 10^{-4} + 9.1 \cdot 10^{-3} a_{\text{H}_2\text{O}} + 0.5 (a_{\text{H}_2\text{O}})^2. \quad (\text{C.9})$$

Damit lässt sich aus (C.4)–(C.7) Γ_{bulk}^{lab} und Γ_{surf} und daraus über (C.1) und (C.2) γ_{netto} bestimmen, wobei

$$\frac{1}{\gamma_{netto}} = \frac{1}{\alpha_{\text{ClONO}_2}} + \frac{1}{\Gamma_{bulk}^{lab} \cdot f(q) + \Gamma_{surf}}. \quad (\text{C.10})$$

Für den Massen-Akkommodationskoeffizient α_{ClONO_2} wird der Wert 0.3 gewählt. q ist gegeben durch

$$q = r \sqrt{k_{netto}^{\text{I}}/D_{\text{ClONO}_2}} \approx r \sqrt{k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}/D_{\text{ClONO}_2}} = \sqrt{a_{\text{H}_2\text{O}}}/(1.4 \cdot 10^6). \quad (\text{C.11})$$

Die reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Reaktionen (2.77) und (2.78) werden dann wie folgt bestimmt:

$$\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{HCl}) = \frac{R/(R+1)\Gamma_{bulk}^{lab}f(q) + \Gamma_{surf}}{\Gamma_{bulk}^{lab}f(q) + \Gamma_{surf}} \quad (\text{C.12})$$

$$\gamma(\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = \gamma_{netto} - \gamma(\text{ClONO}_2 + \text{HCl}) \quad (\text{C.13})$$

R in (C.12) ist gegeben durch

$$R := \frac{k_{\text{HCl}}^{\text{I}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}} = \frac{r'}{a_{\text{H}_2\text{O}}} H_{\text{HCl}}^* p(\text{HCl}). \quad (\text{C.14})$$

Anhang D

Übersicht über die verschiedenen Modellversionen

Die Tabelle auf den folgenden fünf Seiten gibt einen Überblick über die 20 verschiedenen Modellversionen. A01 ist die Grundversion von SOCOL, welche in Kapitel 3 und 4 beschrieben wird. Die Modellversionen A02–A19 werden detailliert in Kapitel 5 beschrieben. Zwischen zwei nachfolgenden Modellversionen wurde jeweils genau eine Parametrisierung oder eine Randbedingung abgeändert. Die geänderte Parametrisierung oder Randbedingung ist in der Tabelle fett dargestellt.

Tabelle D.1: Übersicht der verschiedenen Modellversionen

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A01	AMIP2	CMDL	GISS; keine Absorption durch FCKWs	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; lineare Regression	Lean (konstant)	nein	alt	H ₂ O, O ₃	23 von 41 transportiert	MA-ECHAM4	alt	nein
A02	AMIP2	CMDL	GISS; keine Absorption durch FCKWs	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; lineare Regression	Lean/ Haberreiter (zeitabhängig)	nein	alt	H ₂ O, O ₃	23 von 41 transportiert	MA-ECHAM4	alt	nein
A03	AMIP2	CMDL	GISS; Absorption auch durch FCKWs	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; lineare Regression	Lean/Haberreiter	nein	alt	H ₂ O, O ₃	23 von 41 transportiert	MA-ECHAM4	alt	nein
A04	AMIP2	CMDL	GISS	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; lineare Regression	Lean/Haberreiter	nein	alt	H ₂ O, O ₃ , CH₄, N₂O, FCKWs	23 von 41 transportiert	MA-ECHAM4	alt	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-Modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A05	AMIP2	CMDL	GISS	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; lineare Regression	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	MA-ECHAM4	alt	nein
A06	AMIP2	CMDL	GISS	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	GISS; Mie-Theorie ; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A07	AMIP2	CMDL	GISS	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	nein	SAGE ; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A08	AMIP2	CMDL	GISS	IMAGES (Klimatologie)	NASA (konstant)	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A09	AMIP2	CMDL	GISS	RETRO/MO-ZART (zeitabhängig)	MO-ZART (zeitabhängig)	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A10	Had-ISST1	CMDL	GISS	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; Ω _{NIR} =1	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A11	Had-ISST1	CCM-Val	GISS	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; Ω _{NIR} =1	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A12	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Strahlungsmodul	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; Ω _{NIR} =1	Lean/Haberreiter	ja	alt	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A13	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Strahlungsmodul	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; Ω _{NIR} =1	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A14	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; Erweiterung ODS-BR-Familie; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungsmodul	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	23 von 41 transportiert	DLR	alt	nein
A15	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungsmodul	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert	DLR	Hauglustaine	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A16	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungs-modul	RET-RO/MO-ZART	MO-ZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert; Familienbasierter Massenfixer für Cl_y, Br_y, NO_y	DLR	Hauglustaine	nein
A17	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungs-modul	RET-RO/MO-ZART	MO-ZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert; Familienbasierter Massenfixer für Cl _y , Br _y , NO _y ; kein Massenfixer für O₃	DLR	Hauglustaine	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A18	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungs-modul	RETRO/MO-ZART	MO-ZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert; Familienbasierter Massenfiker für Cl _y , Br _y , NO _y ; Massenfiker-Exponent in (3.11) =1	DLR	Hauglustaine	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A19	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungs-modul	RETRO/MOZART	MOZART	Lohmann	SAGE; $\Omega_{\text{NIR}}=1$	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O, O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert; Familienbasierter Massenfiker für Cl _y , Br _y , NO _y ; Einschränkung Massenfixer für O₃ auf 40°S–40°N	DLR	Hauglustaine	nein

Tabelle D.1: (Fortsetzung)

Simulationsnummer	SST/SI	GHG (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	ODS (FCKWs, Halone)	CO-, NO _x -Bodenemissionen	NO _x -Flugzeugemissionen	Troposphärische Aerosole	Stratosphärische Aerosole	Solares Forcing	QBO-Nudging	Heterogene Chemie	Kopplung von Strahlungs- und Chemie-modul	Transport chemische Spezies	Tropopause	Depositionsflüsse	Zirrenbildung 40–100 hPa, 40°S–40°N
A20	Had-ISST1	CCM-Val	CCM-Val; alle ODS einzeln in Chemie- und Strahlungsmodul	RETRO/MOZART	MOZART; NO _x aus Blitzen korrigiert	Lohmann	SAGE; Ω _{NIR} =1	Lean/Haberreiter	ja	neu	H ₂ O (oberhalb 100 hPa statt 35 hPa), O ₃ , CH ₄ , N ₂ O, FCKWs	alle transportiert; Familienbasierter Massenfiker für Cl _y , Br _y , NO _y ; Einschränkung Massenfiker für O ₃ auf 40°S–40°N	DLR	Hauglustaine	ja

Anhang E

Vergleich des SAGE- und des GISS-Datensatzes für 1982–1984 und 1991–1993

In den folgenden Abbildungen sind für 1982–1984 und 1991–1993 monatsweise die Oberflächendichten der interpolierten und extrapolierten SAGE- und GISS-Datensätze dargestellt. Die Datensätze wurden wie in den Abschnitten 5.5.1 und 5.6.2 beschrieben erzeugt. Die wichtigsten Unterschiede der beiden Datensätze sind in Tabelle 5.1 und 5.2 in Abschnitt 5.6.3 zusammengefasst.

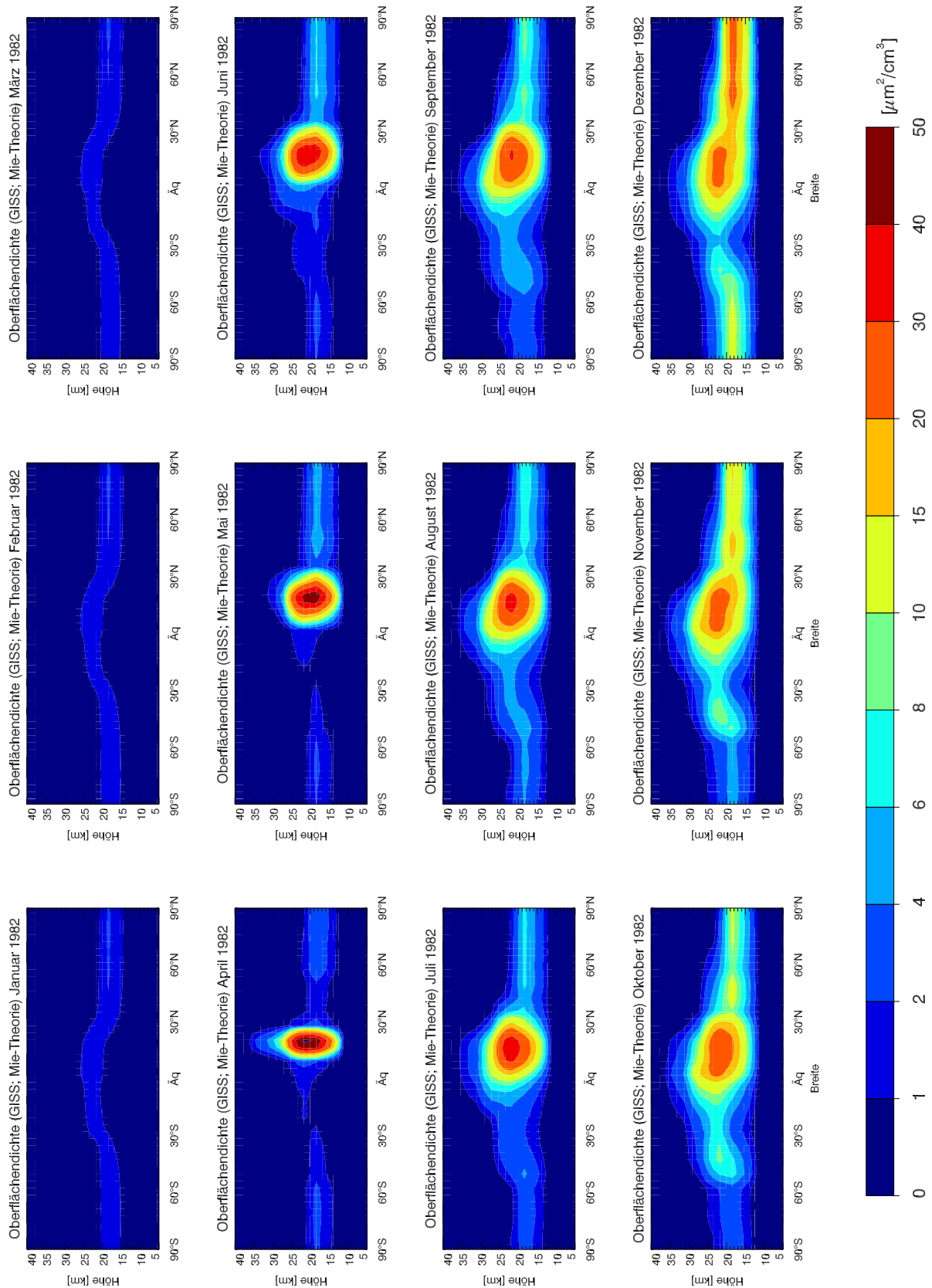


Abbildung E.1: Oberflächendichten des extrapolierten GISS-Datensatzes für 1982 in $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.

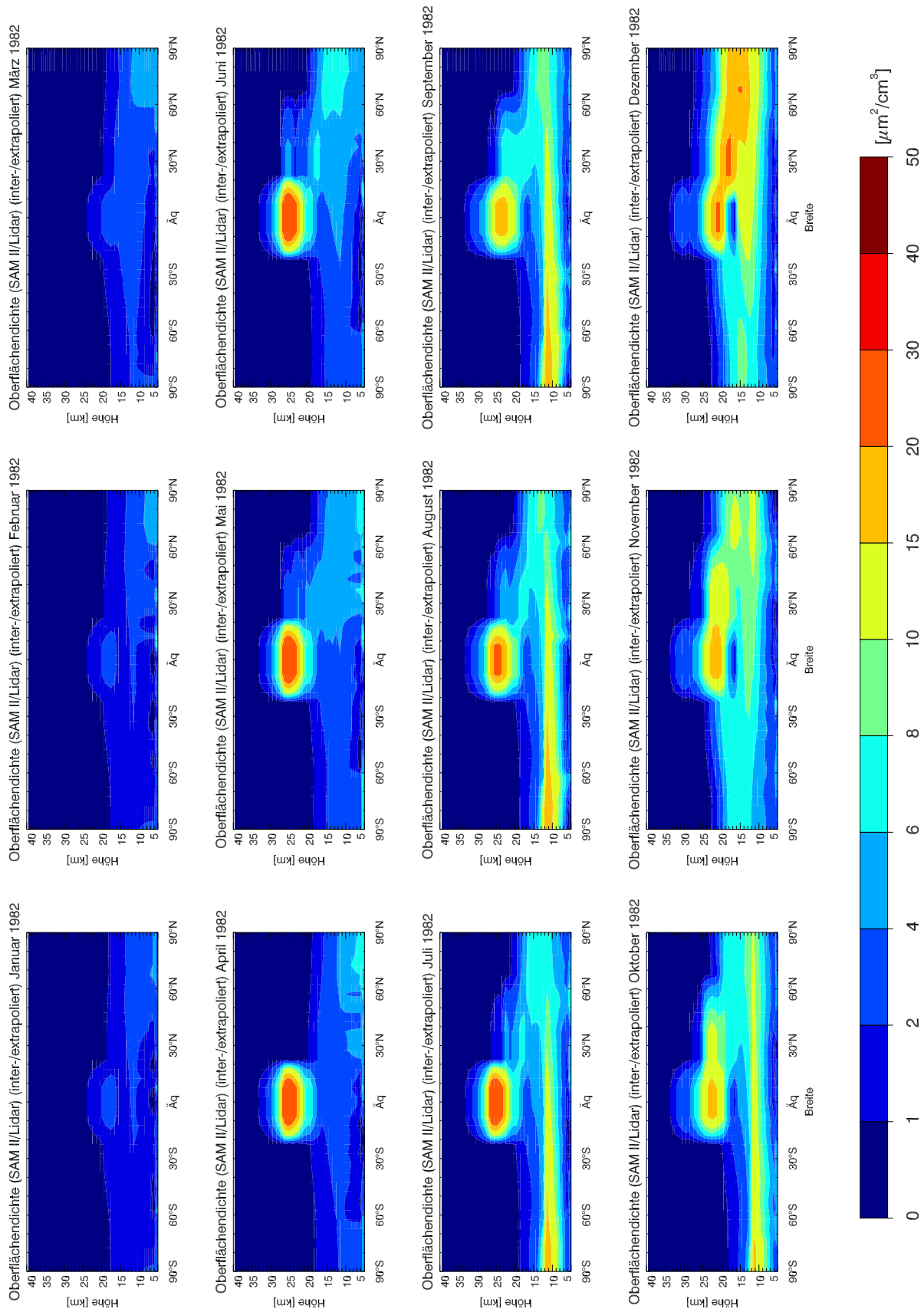


Abbildung E.2: Oberflächendichten des interpolierten und extrapolierten SAGE-Datensatzes für 1982 in $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$.

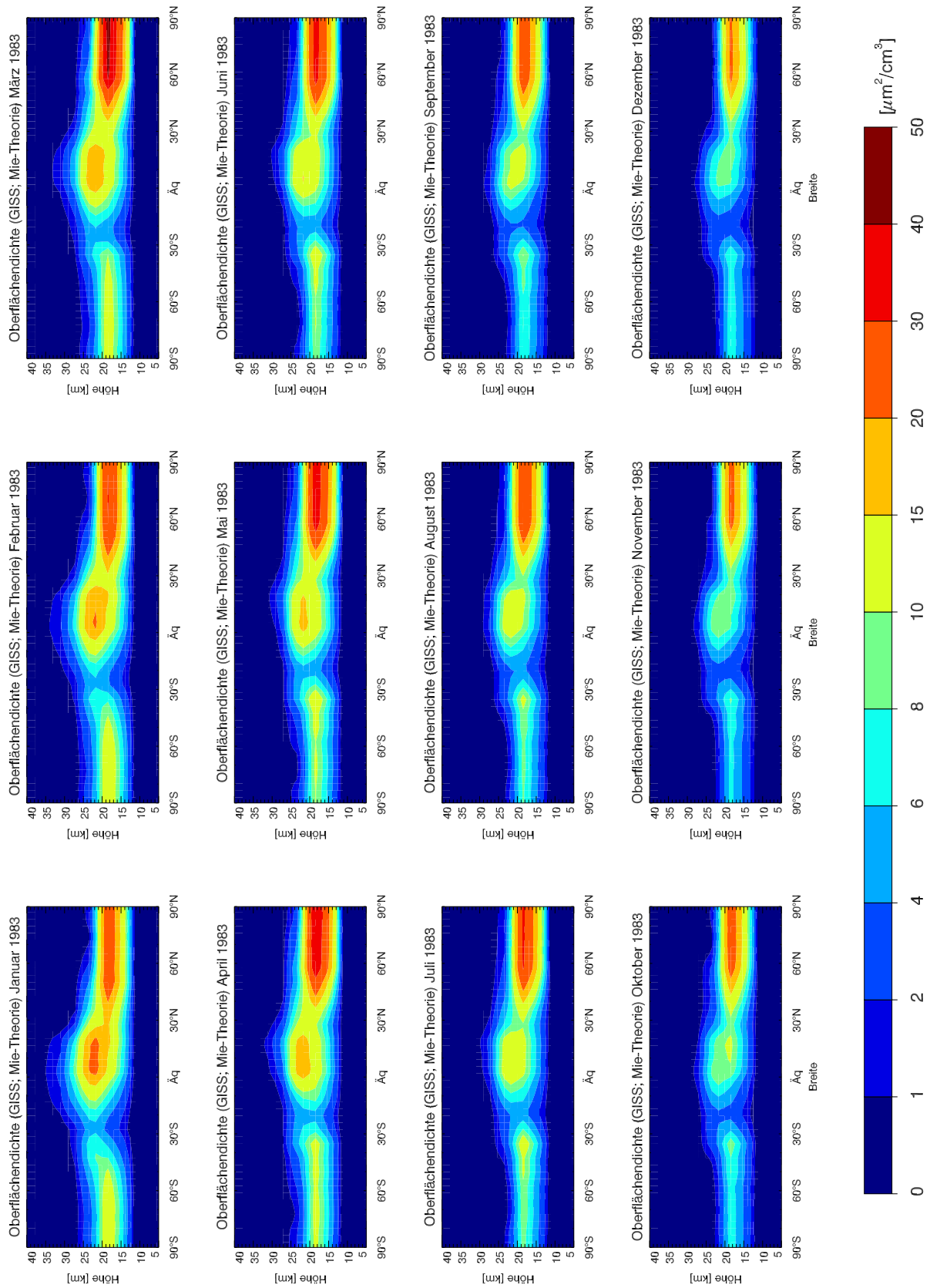


Abbildung E.3: Wie Abbildung E.1, aber für 1983.

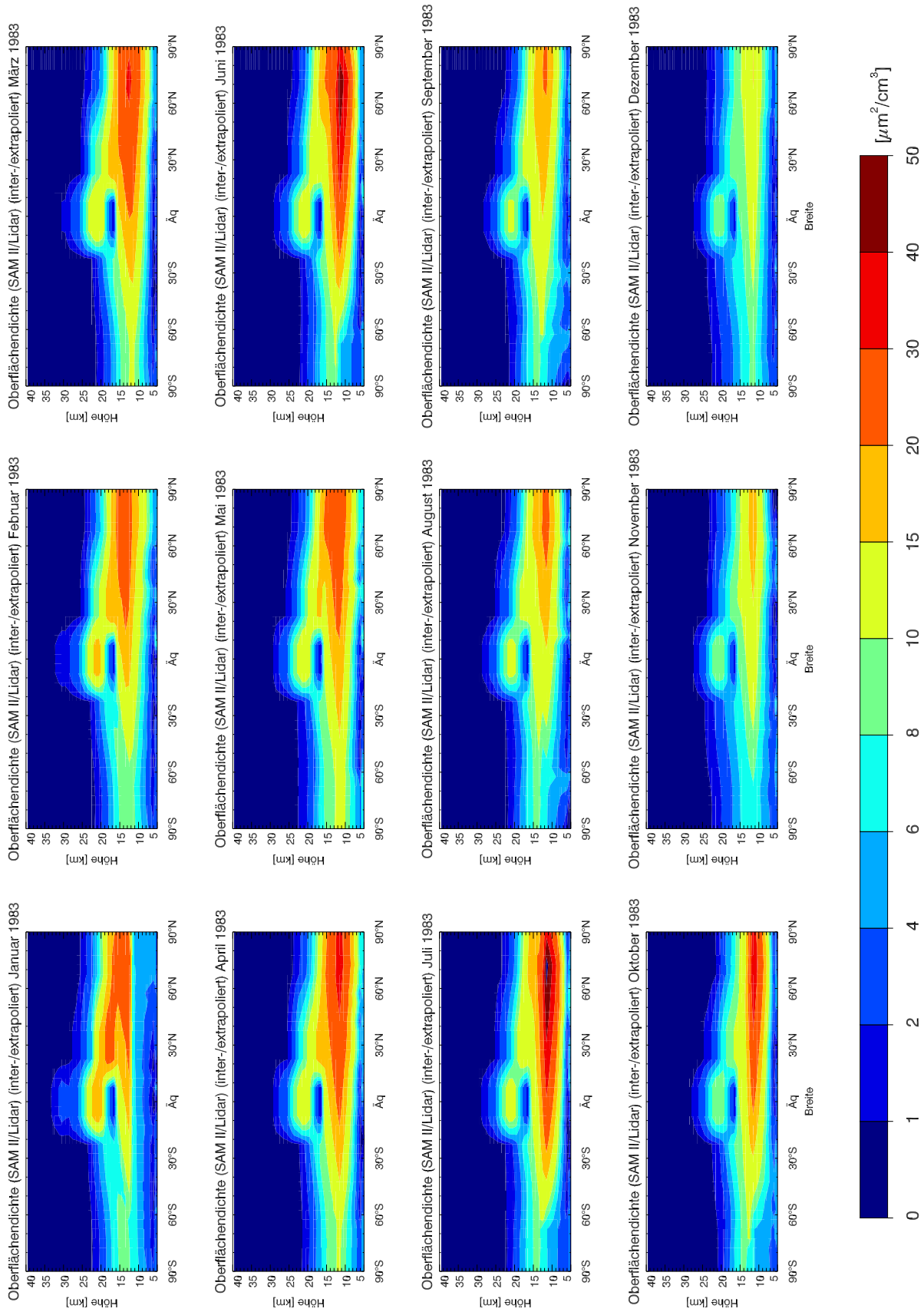


Abbildung E.4: Wie Abbildung E.2, aber für 1983.

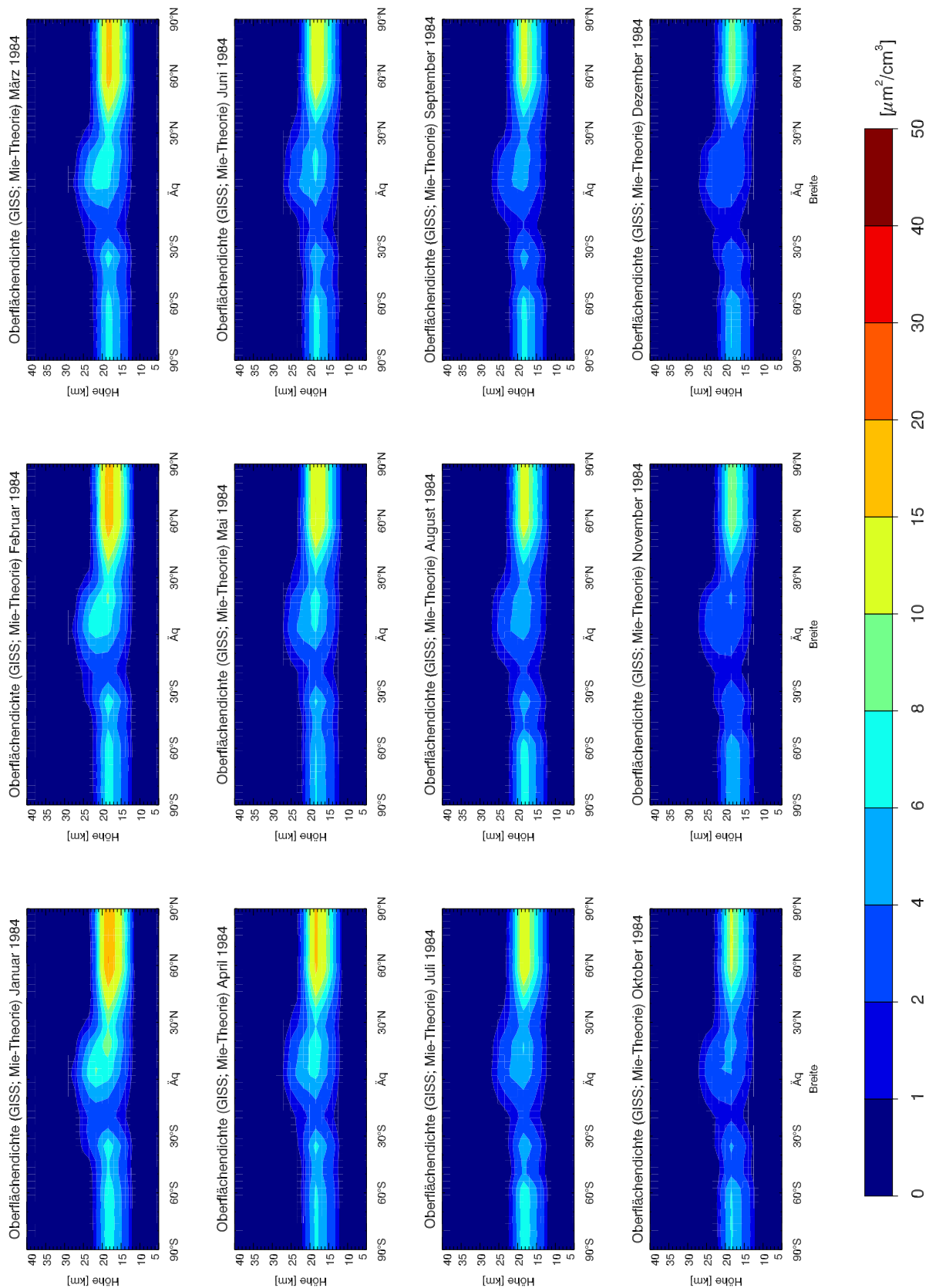


Abbildung E.5: Wie Abbildung E.1, aber für 1984.

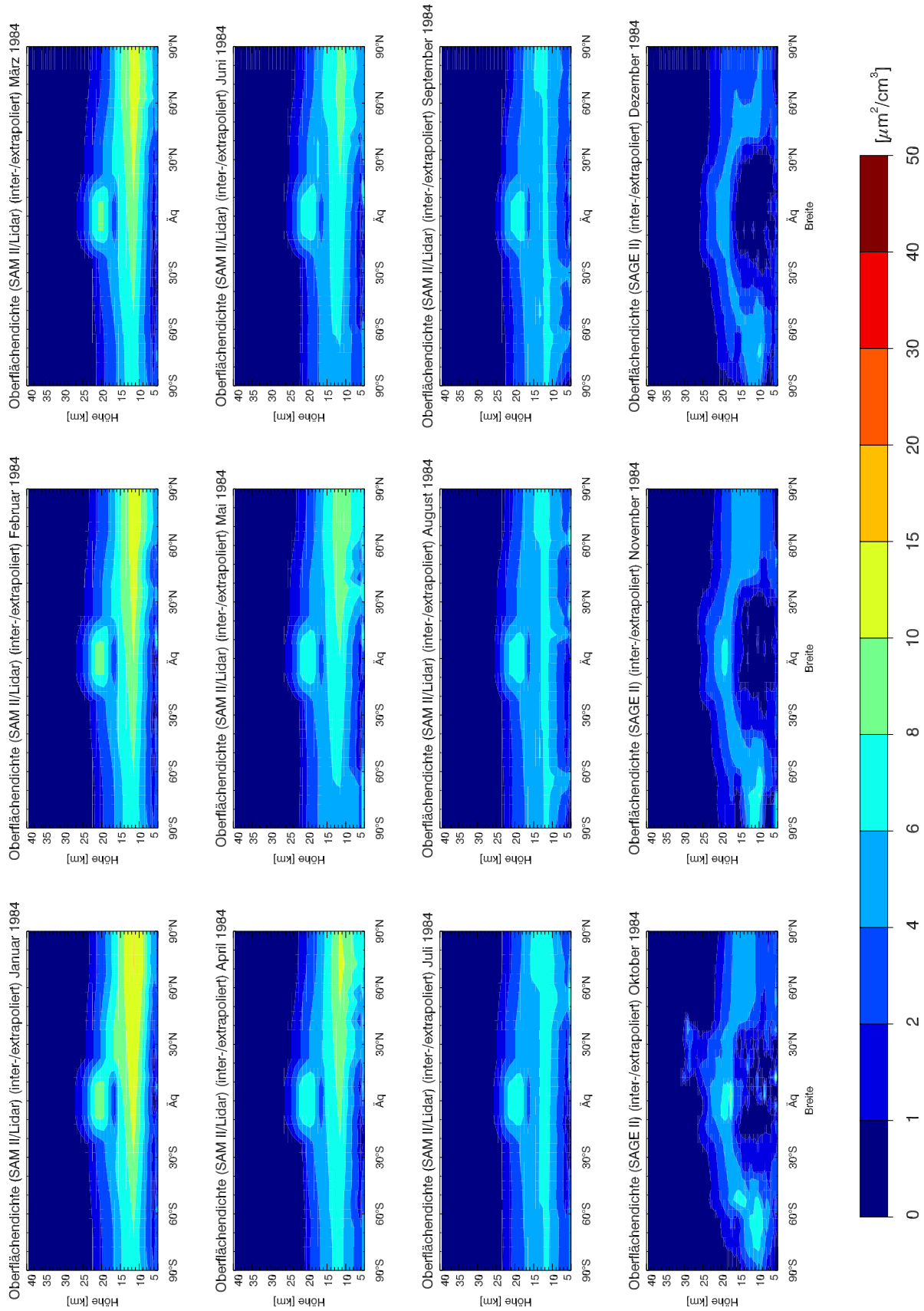


Abbildung E.6: Wie Abbildung E.2, aber für 1984.

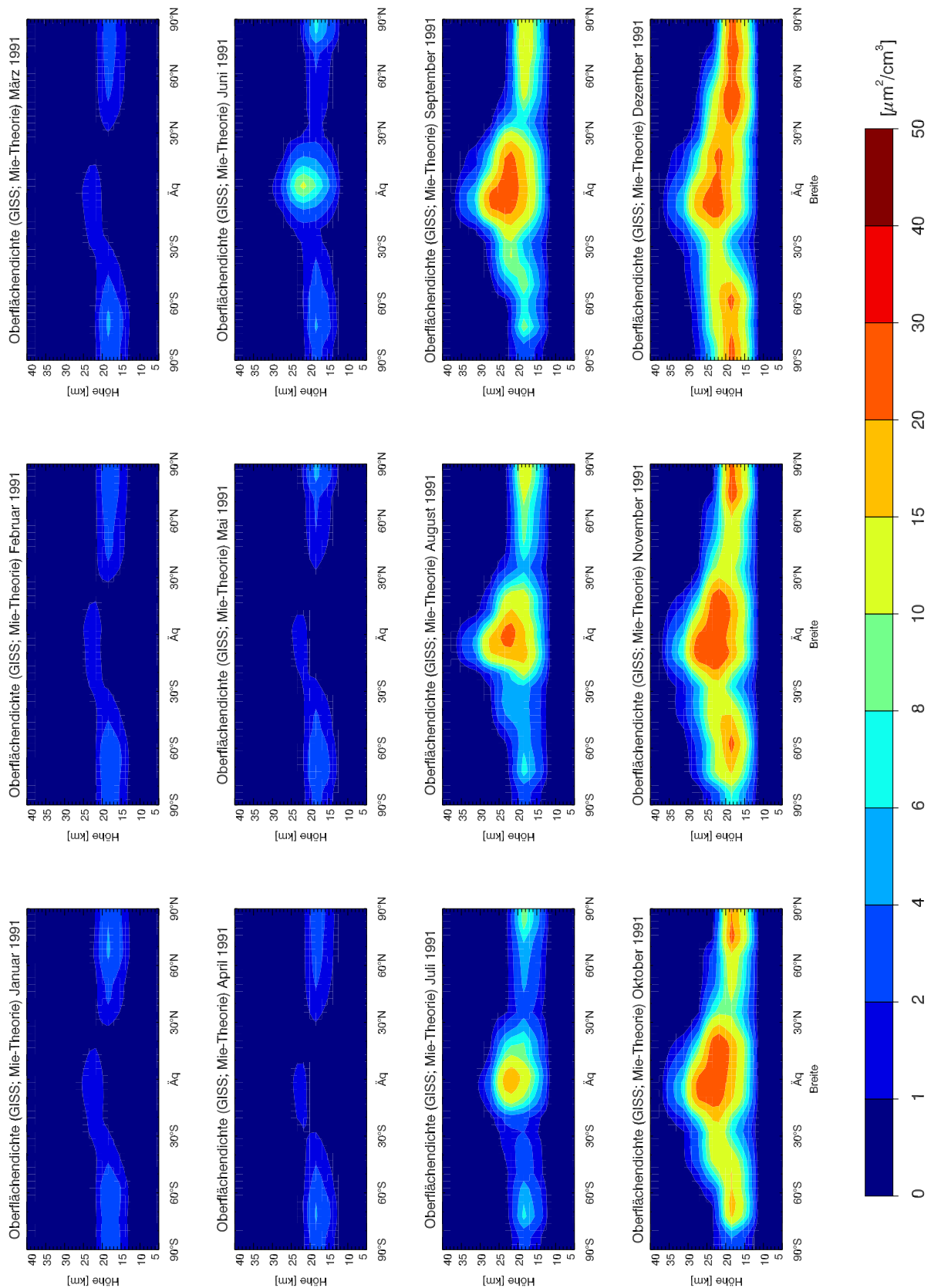


Abbildung E.7: Wie Abbildung E.1, aber für 1991.

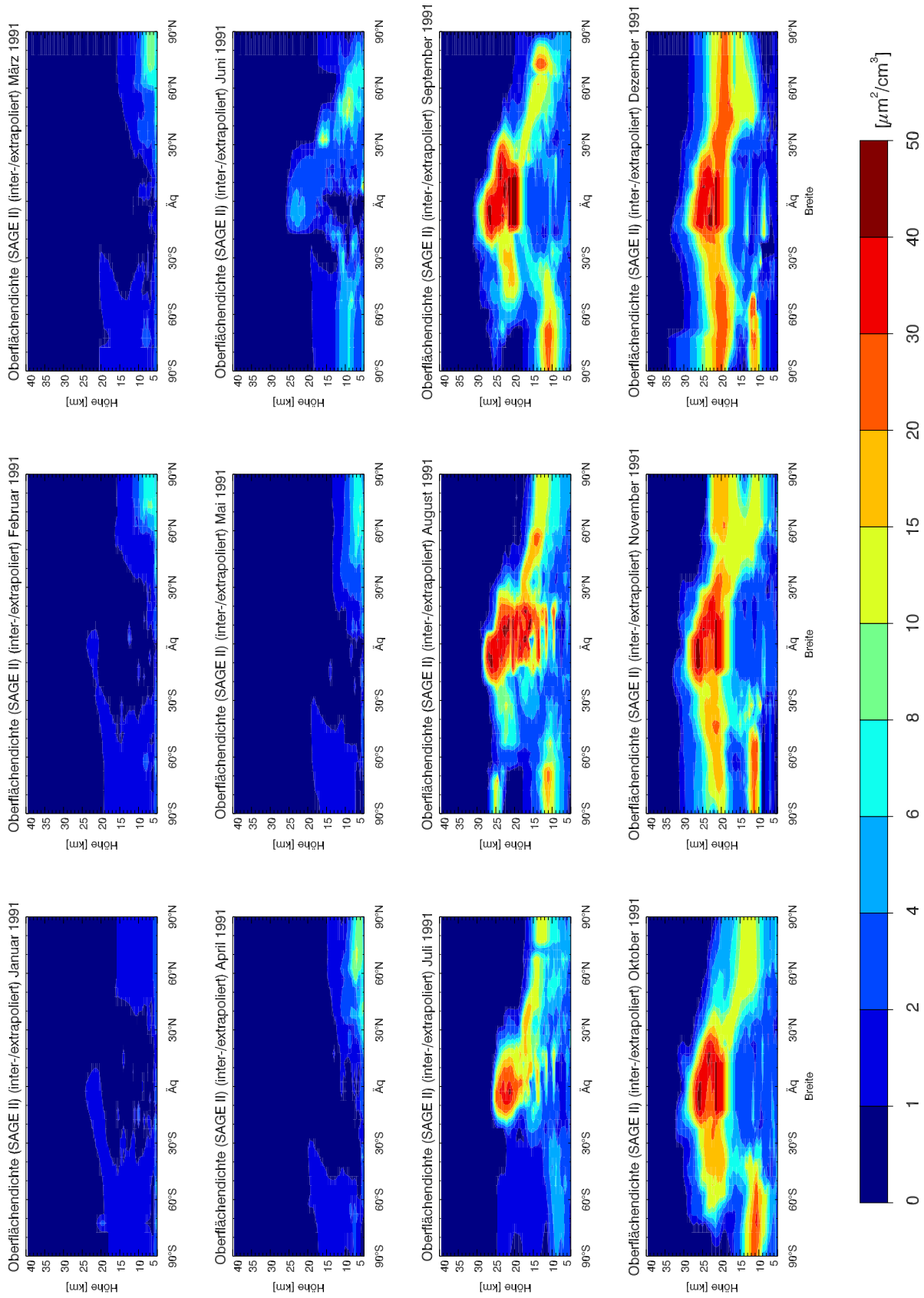


Abbildung E.8: Wie Abbildung E.2, aber für 1991.

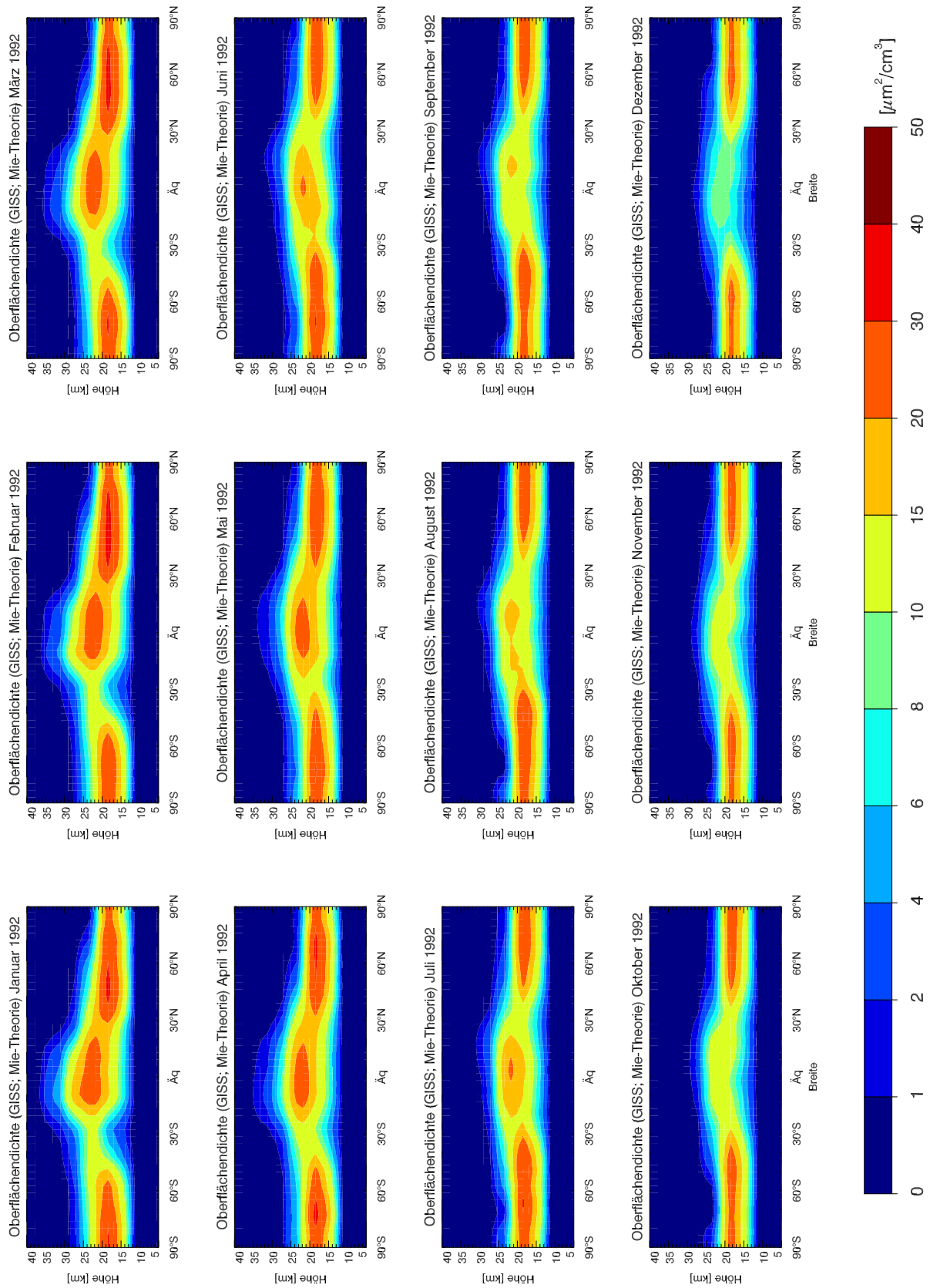


Abbildung E.9: Wie Abbildung E.1, aber für 1992.

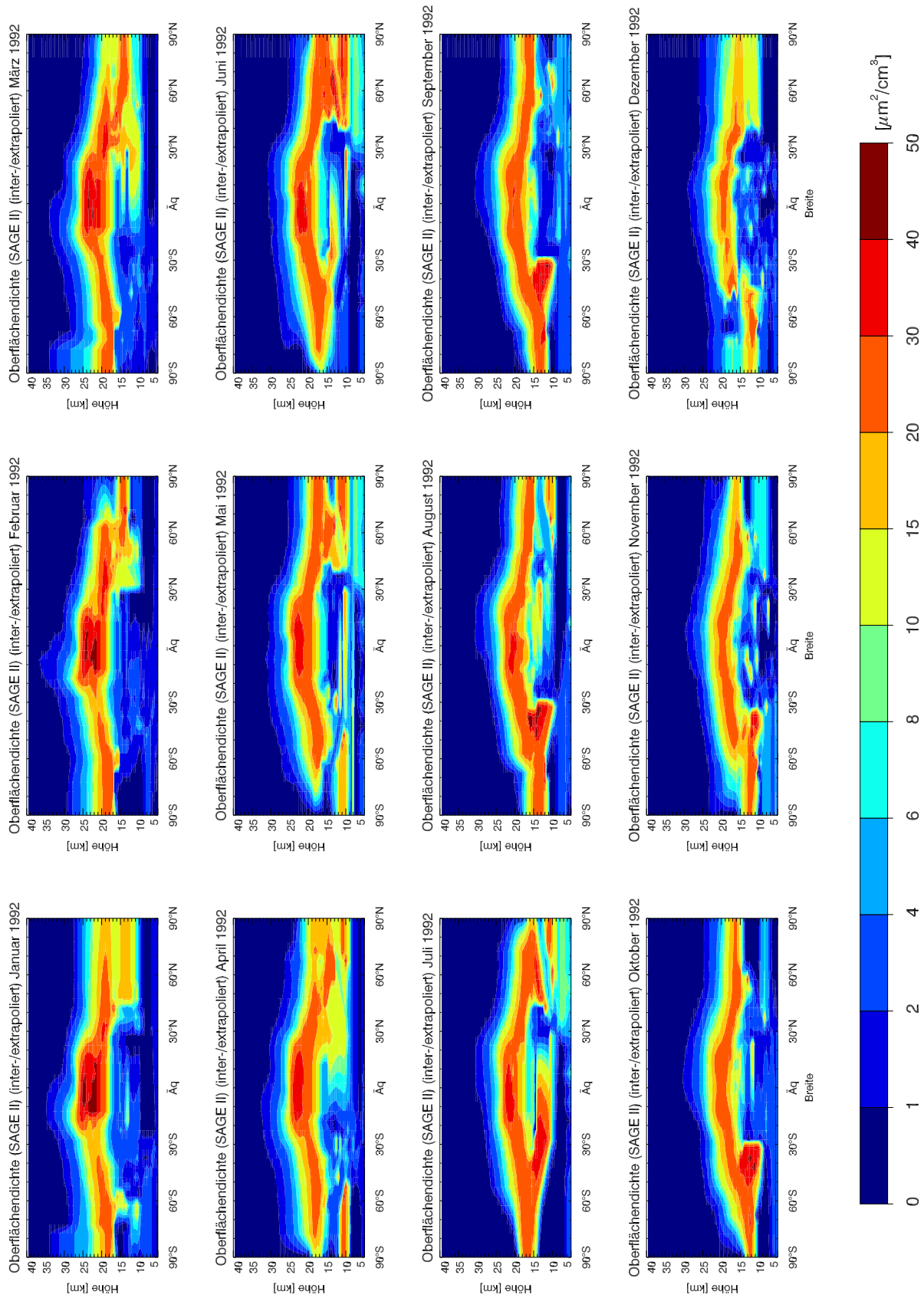


Abbildung E.10: Wie Abbildung E.2, aber für 1992.

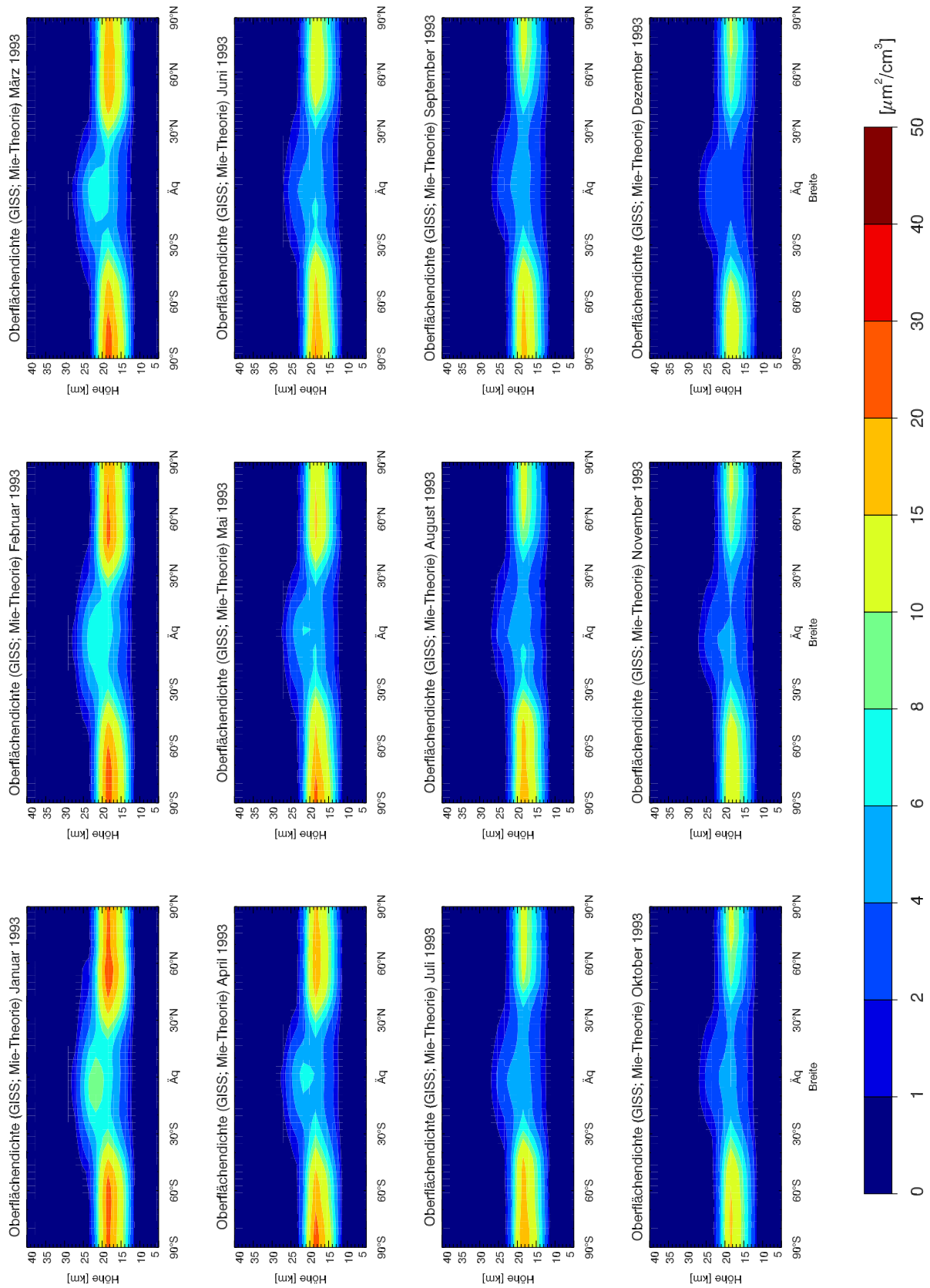


Abbildung E.11: Wie Abbildung E.1, aber für 1993.

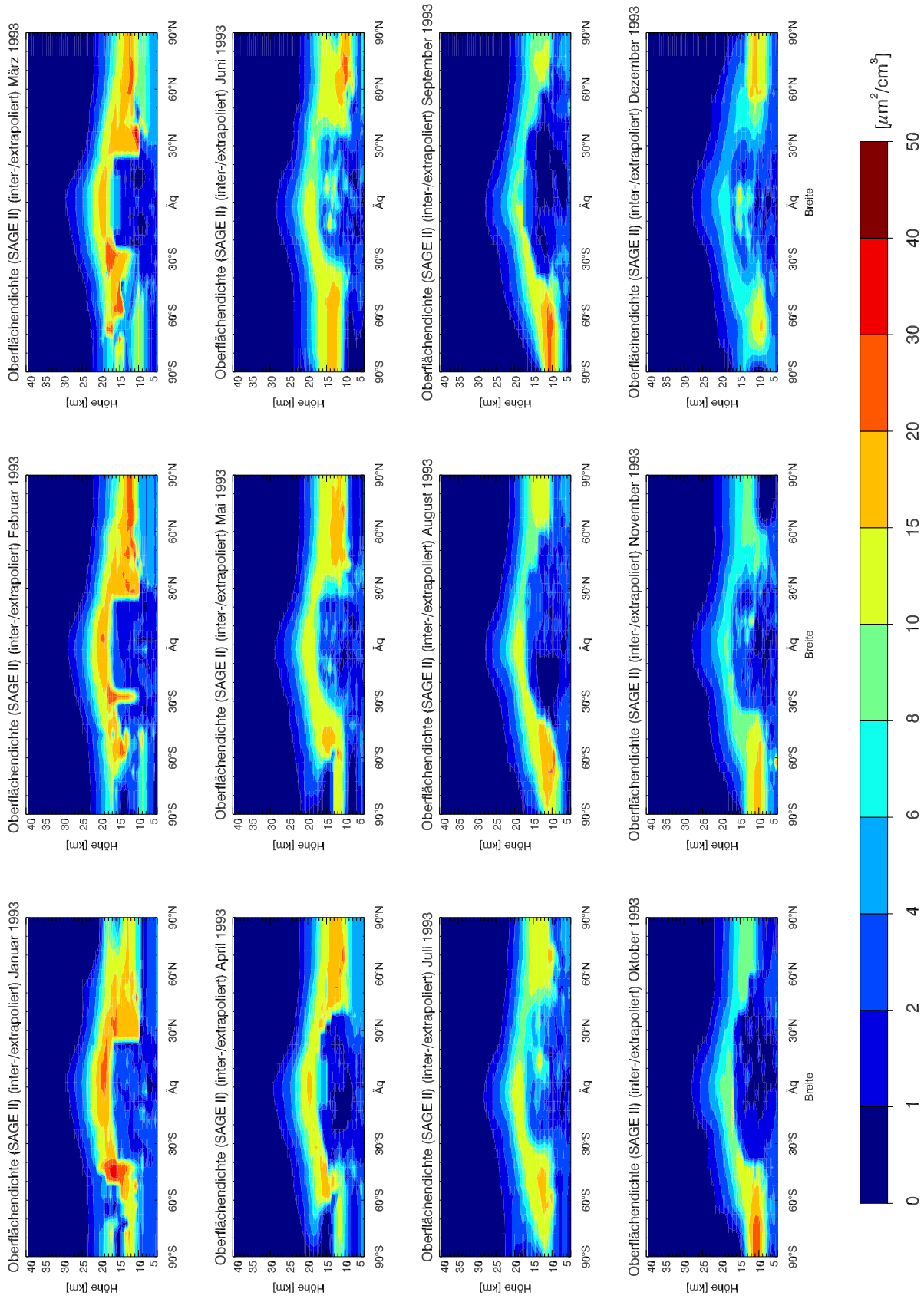


Abbildung E.12: Wie Abbildung E.2, aber für 1993.

Anhang F

Abkürzungen

CCM	Chemistry-Climate Model, Klima-Chemie-Modell
CLAES	Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer
CMDL	Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory
COADS	Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set
CPC	Climate Prediction Center
CTM	Chemical Transport Model, Chemie-Transport-Modell
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DU	Dobson Units, Dobson-Einheiten
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EP-Fluss	Eliassen-Palm-Fluss
ERA	ECMWF-Reanalysedatensatz
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
GCM	General Circulation Model, Allgemeines Zirkulationsmodell
CCMVal	Chemistry-Climate Model Validation Activity for SPARC
GADS	Globaler Aerosoldatensatz
GISS	Goddard Institute for Space Studies
GOME	Global Ozone Monitoring Instrument
HadISST	Hadley Centre Sea Ice and SST data set
HALOE	Halogen Occultation Instrument
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LW	Langwelliges Strahlungsspektrum
MA-ECHAM4	Mittelatmosphärenversion des European Centre Hamburg Model 4
MDB	Met Office Marine Data Bank
MEZON	Model for Evaluation of oZONe trends
MLS	Microwave Limb Sounder
MOZART	Model for Ozone and Related Chemical Species
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NAT	Nitric acid trihydrate, Salpetersäure-Trihydrat
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
NIWA	National Institute of Water and Atmospheric research
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
ODS	Ozone Depleting Substances, Ozon zerstörende Substanzen
ODSBR	Familie der organischen Bromverbindungen
ODSCLL	Familie der langlebigen organischen Chlorverbindungen
ODSCLS	Familie der kurzlebigen organischen Chlorverbindungen

OPC	Optical Particle Counter
PSC	Polar Stratospheric Cloud, Polare Stratosphärenwolke
QBO	Quasi Biennial Oscillation, Quasi-Zweijährige Oszillation
SAD	Stratospheric aerosol Area Density, Stratosphärische Aerosol-Oberflächendichte
SAGE	Stratospheric Aerosol and Gas Experiment
SAM	Stratospheric Aerosol Measurement
SAO	Semiannuale-Oszillation
SAT	Sulphuric acid tetrahydrate, Schwefelsäure-Tetrahydrat
SI	Sea ice cover, Meereisbedeckung
SOCOL	Modelling tool for studies of SOLar Climate Ozone Links
SPARC	Stratospheric Processes and Their Role in Climate
SSA	Stratospheric sulfate aerosol, Stratosphärisches Sulfataerosol
SST	Sea surface temperature, Meeresoberflächentemperatur
STS	Supercooled ternary solution, unterkühlte ternäre Lösung
SW	Kurzwelliges Strahlungsspektrum
TEM	Transformierte Eulersche Meridionalzirkulation
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
UIUC	University of Illinois at Urbana-Champaign
UKMO	United Kingdom Meteorological Office
UV	Ultravioletter Bereich des Strahlungsspektrums
WMO	World Meteorological Organization

Literaturverzeichnis

- Allner, A. M. (2000), Die direkte Strahlungswirkung von Aerosolteilchen auf ein Klimamodell, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Examensarbeit Nr. 68*.
- Anderson, J. G., W. H. Brune, S. A. Lloyd, D. W. Toohey, S. P. Sander, W. L. Starr, M. Loewenstein, and J. R. Podolske (1989a), Kinetics of ozone destruction by ClO and BrO within the Antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11,480–11,520.
- Anderson, J. G., W. H. Brune, and M. H. Proffitt (1989b), Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of ClO-O₃-anticorrelation based on in situ ER-2 Data, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11,465–11,479.
- Andrews, A. E., K. A. Boering, B. C. Daube, S. C. Wofsy, M. Loewenstein, H. Jost, J. R. Podolske, C. R. Webster, R. L. Herman, D. C. Scott, G. J. Flesch, E. J. Moyer, J. W. Elkins, G. S. Dutton, D. F. Hurst, F. L. Moore, E. A. Ray, P. A. Romashkin, and S. E. Strahan (2001), Mean ages of stratospheric air derived from in situ observations of CO₂, CH₄, and N₂O, *J. Geophys. Res.*, *106(D23)*, 32,295–32,314, doi:10.1029/2001JD000,465.
- Andrews, D. G., and M. E. McIntyre (1976), Planetary waves in horizontal and vertical shear: the generalized Eliassen-Palm relation and the zonal mean acceleration, *J. Atmos. Sci.*, *33*, 2031–2048.
- Asselin, R. (1972), Frequency filter for time integrations, *Mon. Wea. Rev.*, *100*, 487–490.
- Austin, J., K. Knight, and N. Butchart (2000), Three-dimensional chemical model simulations of the ozone layer: 1995–2015, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *126*, 1533–1556.
- Austin, J., D. Shindell, S. R. Beagley, C. Brühl, M. Dameris, E. Manzini, T. Nagashima, P. Newman, S. Pawson, G. Pitari, E. Rozanov, C. Schnadt, and T. G. Shepherd (2003), Uncertainties and assessments of chemistry-climate models of the stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1–27.
- Baldwin, M. P., L. J. Gray, T. J. Dunkerton, K. Hamilton, P. H. Haynes, W. J. Randel, J. R. Holton, M. J. Alexander, I. Hirota, T. Horinouchi, D. B. A. Jones, J. S. Kinnarsley, C. Marquardt, K. Sato, and M. Takahashi (2001), The Quasi-Biennial Oscillation, *Rev. Geophys.*, *39*, 179–229.
- Bates, D. R., and M. Nicolet (1950), The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, *55*, 301–327.
- Bates, T. S., K. C. Kelly, J. E. Johnson, and R. H. Gammon (1995), Regional and seasonal variations in the flux of oceanic carbon monoxide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *100*, 23,093–23,101.

- Bauman, J., P. Russell, M. Geller, and P. Hamill (2003a), A stratospheric aerosol climatology from SAGE II and CLAES measurements: 1. Methodology, *J. Geophys. Res.*, *108(D13)*, 4382, doi:10.1029/2002JD002,992.
- Bauman, J., P. Russell, M. Geller, and P. Hamill (2003b), A stratospheric aerosol climatology from SAGE II and CLAES measurements: 2. Results and comparisons, 1984-1999, *J. Geophys. Res.*, *108(D13)*, 4383, doi:10.1029/2002JD002,993.
- Belmont, A. D., and D. G. Dartt (1968), Variation with longitude of the quasi-biennial oscillation, *Mon. Wea. Rev.*, *96*, 767-777.
- Biermann, U. M., B. P. Luo, and T. Peter (2000), Absorption spectra and optical constants of binary and ternary solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the mid infrared at atmospheric temperatures, *J. Phys. Chem. A*, *104(4)*, 783-793.
- Bodeker, G. E., J. C. Scott, K. Kreher, and R. L. McKenzie (2005), Global ozone trends in potential vorticity coordinates using TOMS and GOME intercompared against the Dobson network: 1978-1998, *J. Geophys. Res.*, *106(D19)*, 23,029-23,042.
- Brasseur, G., and S. Solomon (2005), *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Springer, Dordrecht, 3rd edition.
- Brasseur, G., M. Hitchman, S. Walters, M. Dymek, E. Falise, and M. Pirre (1990), An Interactive Chemical Dynamical Radiative Two-Dimensional Model of the Middle Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *95(D5)*, 5639-5655.
- Brasseur, G. P., D. A. Hauglustaine, S. Walters, P. J. Rasch, J. F. Müller, C. Granier, and X. X. Tie (1998), MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 1: Model description, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28,265-28,289.
- Butchart, N., and J. Austin (1996), On the relationship between the quasi-biennial oscillation, total chlorine and the severity of the Antarctic ozone hole, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *122*, 183-217.
- Cadle, R. D., P. Crutzen, and D. Ehhalt (1975), Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *80*, 3381-3385.
- Carslaw, K. S., B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, and P. J. Crutzen (1994), Stratospheric aerosol growth and HNO₃ gas phase depletion from coupled HNO₃ and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2479-2482.
- Carslaw, K. S., S. L. Clegg, and P. Brimblecombe (1995a), A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, Including Solubilities of HBr, from less-than-200 to 328 K, *Geophys. Res. Lett.*, *99*, 11,557-11,574.
- Carslaw, K. S., B. P. Luo, and T. Peter (1995b), An analytic-expression for the composition of aqueous HNO₃-H₂SO₄ stratospheric aerosols including gas-phase removal of HNO₃, *Geophys. Res. Lett.*, *22(14)*, 1877-1880.
- Chapman, S. (1930), On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *Phil. Mag.*, *10*, 369-383.

- Chartrand, D. J., J. de Grandpré, and J. C. McConnell (1999), An Introduction to Stratospheric Chemistry, *Atmosphere-Ocean*, 37(4), 309–367.
- Chipperfield, M. P., and J. A. Pyle (1998), Model sensitivity studies of Arctic ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 103, 28,389–28,403.
- Courant, R., K. Friedrichs, and H. Levy (1928), Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik, *Math. Annalen*, 100, 32–74.
- Crutzen, P. J. (1970), The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320–325.
- Crutzen, P. J. (1974), Photochemical reactions initiated by the influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, 26, 47.
- Dameris, M., V. Grewe, M. Ponater, R. Deckert, V. Eyring, F. Mager, S. Matthes, C. Schnadt, A. Stenke, B. Steil, C. Brühl, and M. A. Giorgetta (2005), Long-term changes and variability in a transient simulation with a chemistry-climate model employing realistic forcing, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2121–2145.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina (1997), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric data, *JPL Publication 97-4*.
- Douglass, A. R., M. R. Schoeberl, R. S. Stolarski, J. W. Waters, J. M. Russell, and A. E. Roche (1995), Interhemispheric differences in springtime production of HCl and ClONO₂ in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, 100, 13,967–13,978.
- Drdla, K., A. Tabazadeh, R. P. Turco, M. Z. Jacobsen, J. E. Dye, C. Twohy, and D. Baumgardner (1994), Analysis of the physical state of one arctic polar stratospheric cloud based on observations, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2475–2478.
- Dunkerton, T. J. (1985), A two-dimensional model of the quasi-biennial oscillation, *J. Atmos. Sci.*, 42, 1151–1160.
- Dütsch, H. U. (1980), Vertical ozone distribution and tropospheric ozone, *Proc of NATO Advanced Institute on Atmospheric Ozone*, U.S. Dept. of Transportation, Washington, D.C., USA.
- Egorova, T. (2005), Modeling the effects of short and long-term solar variability on ozone and climate, *Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Dissertation Nr. 15898*.
- Egorova, T., E. Rozanov, M. E. Schlesinger, N. G. Andronova, S. L. Malyshev, V. Zubov, and I. L. Karol (2001), Assessment of the effect of the Montreal Protocol on atmospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2389–2392.
- Egorova, T., E. Rozanov, M. E. Schlesinger, V. Zubov, and I. L. Karol (2003), Model for Investigation Ozone Trends (MEZON), *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 39, 277–292.
- Egorova, T., E. Rozanov, E. Manzini, M. Haberreiter, W. Schmutz, V. Zubov, and T. Peter (2004), Chemical and Dynamical Response to the 11-year Variability of the Solar Irradiance Simulated with a Chemistry-Climate Model, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 6225–6230.

- Egorova, T., E. Rozanov, V. Zubov, E. Manzini, W. Schmutz, and T. Peter (2005a), Chemistry-climate model SOCOL: a validation of the present-day climatology, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 1557–1576.
- Egorova, T., E. Rozanov, V. Zubov, W. Schmutz, and T. Peter (2005b), Influence of the solar 11-year variability on chemical composition of the stratosphere simulated with a chemistry-climate model, *Adv. Space Res.*, *35*(3), 451–457.
- Erickson, D. J., and J. A. Taylor (1992), 3-D tropospheric CO modeling: The possible influence of ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1955–1958.
- Eyring, V., N. Butchart, D. W. Waugh, H. Akiyoshi, J. Austin, S. Bekki, G. E. Bodeker, B. A. Boville, C. Brühl, M. P. Chipperfield, E. Cordero, M. Dameris, M. Deushi, V. E. Fioletov, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, V. Grewe, L. Jourdain, D. E. Kinnison, E. Mancini, E. Manzini, M. Marchand, D. R. Marsh, T. Nagashima, P. A. Newman, J. E. Nielsen, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, M. Schraner, T. G. Shepherd, K. Shibata, R. Stolarski, H. Struthers, W. Tian, and M. Yoshiki (2006), Assessment of temperature, trace species, and ozone in chemistry-climate model simulations of the recent past, *J. Geophys. Res.*, *111*, D22,308, doi:10.1029/2006JD007,327.
- Fahey, D. W., S. R. Kawa, E. L. Woodbridge, P. Tin, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, M. K. W. Ko, D. E. Anderson, M. Schoeberl, and K. R. Chan (1993), In situ measurements constraining the role of sulfate aerosols in mid-latitude ozone depletion, *Nature*, *363*, 509–514.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, *315*(6016), 207–210.
- Fischer, A. M., M. Schraner, P. Kenzelmann, E. Rozanov, S. Brönnimann, T. Peter, T. Griesser, T. Egorova, and W. Schmutz (2008), 20th Century Ensemble Simulations with a Chemistry-Climate Model: Boundary Conditions and Validation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *8*, 14,371–14,418.
- Fouquart, Y., and B. Bonnel (1980), Computations of solar heating of the Earth's atmosphere: A new parameterization, *Beitr. Phys. Atmos.*, *53*, 35–62.
- Froidevaux, L., N. J. Livesey, W. G. Read, R. J. Salawitch, J. W. Waters, B. Drouin, I. A. MacKenzie, H. C. Pumphrey, P. Bernath, C. Boone, R. Nassar, S. Montzka, J. Elkins, D. Cunnold, and D. W. Waugh (2006), Temporal decrease in upper atmospheric chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, *33*(23), doi:10.1029/2006GL027,600.
- Gao, R. S., D. W. Fahey, R. J. Salawitch, S. A. Lloyd, D. E. Anderson, R. DeMajistre, C. T. McElroy, E. L. Woodbridge, R. C. Wamsley, S. G. Donnelly, L. A. D. Negro, M. H. Proffitt, R. M. Stimpfle, D. W. Kohn, S. R. Kawa, L. R. Lait, M. Loewenstein, J. R. Podolske, E. R. Keim, J. E. Dye, J. C. Wilson, and K. R. Chan (1997), Partitioning of the reactive nitrogen reservoir in the lower stratosphere of the southern hemisphere: Observation and modeling, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3935–3949.

- Garcia, R. R., and S. Solomon (1983), A numerical-model of the zonally averaged dynamical and chemical-structure of the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *88*, 1379–1400.
- Garcia, R. R., and S. Solomon (1985), The effect of breaking gravity waves on the dynamics and chemical composition of the mesosphere and lower thermosphere, *J. Geophys. Res.*, *90*, 3850–3868.
- Garcia, R. R., and S. Solomon (1994), A new numerical model of the middle atmosphere. 2. Ozone and related species, *J. Geophys. Res.*, *99*, 12,937–12,951.
- Gates, W. L., J. S. Boyle, C. Covey, C. G. Dease, C. M. Doutriaux, R. S. Drach, M. Fiorino, P. J. Gleckler, J. J. Hnilo, S. M. Marlais, T. J. Phillips, G. L. Potter, B. D. Santer, K. R. Sperber, K. E. Taylor, and D. N. Williams (1999), An Overview of the Results of the Atmospheric Model Intercomparison Project (AMIP I), *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, *80*, 29–55.
- Giorgetta, M., B. Steil, C. Brühl, and E. Manzini (2004), The role of the QBO in the climate and chemistry of the stratosphere in a transient simulation of 1960 to 2000, poster presented at 3rd General Assembly of SPARC, Victoria, Canada.
- Giorgetta, M. A. (1996), Der Einfluss der quasi-zweijährigen Oszillation: Modellrechnungen mit ECHAM4, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Examensarbeit Nr. 40, MPI-Report 218*.
- Giorgetta, M. A., E. Manzini, and E. Röckner (2002), Forcing the quasi-biennial oscillation from a broad spectrum of atmospheric waves, *Geophys. Res. Lett.*, *29*, 10.1029/2002GL014,756.
- Gross, J.-U., and J. M. Russel (2005), Technical note: A stratospheric climatology for O₃, H₂O, CH₄, NO_x, HCl and HF derived from HALOE measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 2797–2807.
- Guenther, G., and M. Dameris (1995), Air mass exchange across the polar vortex edge, *Ann. Geophys.*, *13*, 745–756.
- Haberreiter, M., N. A. Krivova, W. Schmutz, and T. Wenzler (2005), Reconstruction of the solar UV irradiance back to 1974, *Advances in Space Research*, *59*, 365–369.
- Haigh, J. (1996), The impact of solar variability on climate, *Science*, *272*, 981–984.
- Hanson, D. R., and K. Mauersberger (1988), Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 855–858.
- Hanson, D. R., and A. R. Ravishankara (1991), The reaction probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on 40 to 75 % sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, *96*, 17,307–17,314.
- Hanson, D. R., and A. R. Ravishankara (1993a), Reaction of ClONO₂ with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric-acid and hydrolysis of N₂O₅ and ClONO₂ on frozen sulfuric-acid, *J. Geophys. Res.*, *98*, 22,931–22,936.
- Hanson, D. R., and A. R. Ravishankara (1993b), The uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction, *J. Phys. Chem.*, *97*, 12,309–12,319.

- Hanson, D. R., and A. R. Ravishankara (1994), Reactive Uptake of ClONO₂ onto Sulfuric Acid Due to Reaction with HCl and H₂O, *J. Phys. Chem.*, *98*, 5728–5735.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, and S. Solomon (1994), Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 3615–3629.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, and E. R. Lovejoy (1996), Reaction of BrONO₂ with H₂O on submicron sulfuric acid aerosol and the implications for the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *101(D4)*, 9063–9069.
- Hao, W. M., M. H. Liu, and P. J. Crutzen (1990), Estimates of annual and regional releases of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, based on the FAO statistics for the period 1975–1980, *Fire in the Tropical Biota*, Springer, New York, pp. 440–462.
- Hauglustaine, D. A., C. Granier, G. Brasseur, and G. Megie (1994), The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, *99*, 1173–1186.
- Hines, C. O. (1997a), Doppler spread parameterization of gravity wave momentum deposition in the middle atmosphere, 1, Basic formulation, *J. Atmos. Solar Terr. Phys.*, *59*, 371–386.
- Hines, C. O. (1997b), Doppler spread parameterization of gravity wave momentum deposition in the middle atmosphere, 2, Broad and quasi monochromatic spectra and implementation, *J. Atmos. Solar Terr. Phys.*, *59*, 387–400.
- Holton, J. R. (1992), Introduction to Dynamic Meteorology, *Academic Press*, 3rd edition.
- Horowitz, L. W., S. Walters, D. L. Mauzerall, L. K. Emmons, P. J. Rasch, C. Granier, X. Tie, J.-F. Lamarque, M. G. Schultz, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, and G. P. Brasseur (2003), A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, *108(D24)*, doi:10.1029/2002JD002,853.
- Hoyle, C. (2005), Three dimensional chemical transport model study of ozone and related gases 1960–2000, *Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Dissertation Nr. 16271*.
- Huthwelker, T., T. Peter, B. P. Luo, S. L. Clegg, K. S. Carslaw, and P. Brimblecombe (1995), Solubility of HOCl in water and aqueous H₂SO₄ to stratospheric temperatures, *J. Atmos. Chem.*, *21(1)*, 81–95.
- IPCC (1999), Intergovernmental Panel on Climate Change. Special report on aviation and the global atmosphere, edited by: Penner, J. E., Lister, D. H., Griggs, D. J., Dokken, D. J., McFarland, M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 373.
- IPCC (2001), Intergovernmental Panel on Climate Change. The scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- Jacobson, M. Z., and R. P. Turco (1994), SMVGear: A sparse-matrix, vectorized code for atmospheric models, *Atmos. Environ.*, pp. 28,273–29,284.
- Johnston, H. (1971), Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, *173*, 517–522.
- Juckes, I. N. (1994), Introduction to Circulatory Atmospheres, *Cambridge University Press*.
- Kirchner, I., G. L. Stenchikov, H.-F. Graf, A. Robock, and J. C. Antuna (1999), Climate model simulation of winter warming and summer cooling following the 1991 Mount Pinatubo volcanic eruption, *J. Geophys. Res.*, *104*, 19,039–19,055.
- Koop, T., U. M. Biermann, W. Raber, B. P. Luo, P. J. Crutzen, and T. Peter (1995), Do stratospheric aerosols freeze above the ice frost point?, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 917–920.
- Koop, T., K. S. Carslaw, and T. Peter (1997), Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles, *Geophys. Res. Lett.*, *24*(17), 2199–2202.
- Köpke, P., M. Hess, I. Schult, and E. P. Shettle (1997), Global Aerosol Data Set, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Technical Report Nr. 243*.
- Lean, J. (2000), Evolution of the sun's spectral irradiance since the maunder minimum, *Geophys. Res. Lett.*, *27*(16), 2425–2428.
- Lelieveld, J., B. Bregman, F. Arnold, V. Bürger, P. J. Crutzen, H. Fischer, A. Waibel, P. Siegmund, and P. F. J. van Velthoven (1997), Chemical perturbation of the lowermost stratosphere through exchange with the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, *25*(5), 603–606.
- Lohmann, U., J. Feichter, C. C. Chuang, and J. Penner (1999), Prediction of the number of cloud droplets in the ECHAM GCM, *J. Geophys. Res.*, *104*(D8), 9169–9198.
- London, J. (1980), The Observed Distribution and Variations of Total Ozone, *Atmospheric Ozone and its Variation and Human Influences, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held 1–13 October, 1979 in Aldeia das Acoteas, Portugal, edited by M. Nicolet and A. Aikin, U.S. Dept. of Transportation, Washington, D.C., USA*, p. 33.
- Longstreth, J., F. R. de Gruijl, M. L. Kripke, S. Abseck, F. Arnold, H. I. Slaper, G. Velders, Y. Takizawa, and J. C. van der Leun (1998), Health risks, *J. Photochem. Photobiol. B*, *46*, 20–39.
- Luo, B. P., S. L. Clegg, T. Peter, R. Müller, and P. J. Crutzen (1994), HCl solubility and liquid diffusion in aqueous sulfuric-acid under stratospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *21*(1), 49–52.
- Luo, B. P., K. S. Carslaw, T. Peter, and S. L. Clegg (1995), Vapor-pressures of H₂SO₄/HNO₃/HCl/HBr/H₂O solutions to low stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *22*(3), 247–250.
- Luo, B. P., U. K. Krieger, and T. Peter (1996), Densities and refractive indices of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions to stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *23*(25), 3707–3710.

- MacKenzie, A. R., M. Kulmala, A. Laaksonen, and T. Vesala (1995), On the theories of type 1 polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11,275–11,288.
- Manzini, E., and L. Bengtsson (1996), Stratospheric climate and variability from a general circulation model and observations, *Clim. Dyn.*, *12*, 615–639.
- Manzini, E., and J. Feichter (1999), Simulation of the SF₆ tracer with the middle atmosphere MAECHAM4 model: Aspects of the large-scale transport, *J. Geophys. Res.*, *104*, 31,097–31,108.
- Manzini, E., N. A. McFarlane, and C. McLandress (1997), Impact of the Doppler Spread Parameterization on the simulation of the middle atmosphere circulation using the MA/ECHAM4 general circulation model, *J. Geophys. Res.*, *102*, 25,751–25,762.
- Matsuno, T. (1980), Lagrangian motion of air parcels in the stratosphere in the presence of planetary waves, *Pure Appl. Geophys.*, *118*, 189–216.
- McElroy, M. B., R. J. Salavitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan (1986), Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, *321*, 759–762.
- Mie, G. (1908), Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann der Phys.*, *25*, 377–445.
- Molina, J. S., and F. S. Rowland (1974), Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, *Nature*, *249*, 810–812.
- Molina, L. T., and M. J. Molina (1987), Production of Cl₂O₂ from the self-reaction of ClO radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433–436.
- Morcrette, J. J. (1991), Radiation and cloud radiative properties in the European Center for Medium-Range Weather Forecasts forecasting system, *J. Geophys. Res.*, *96*, 9121–9132.
- Mote, P. W., K. H. Rosenlof, M. E. McIntyre, E. S. Carr, J. R. Holton, J. S. Kinnersley, H. C. Pumphrey, J. M. Russell, and J. W. Waters (1996), An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, *101(D2)*, 3989–4006.
- Murphy, D. M., and T. Koop (2005), Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *131(608)*, 1539–1565.
- Murphy, D. M., and A. R. Ravishankara (1994), Temperature averages and rates of stratospheric reactions, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2471–2474.
- Müller, J.-F. (1992), Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, *97*, 3787–3804.
- Müller, J.-F., and G. Brasseur (1995), IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, *100*, 16,445–16,490.
- Naujokat, B., and S. Pawson (1996), The cold stratospheric winters 1994/1995 and 1995/1996, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3703–3706.

- Naujokat, B., S. Pawson, and A. Piel (1997), Is there a trend in the occurrence of extremely low temperatures in the northern stratospheric winters? Proceedings of the first SPARC General Assembly, Melbourne, Australia, 2–6 December 1996, *WCRP-99, WMO/TD-NO. 814*, 157–160.
- Nicolet, M. (1970), Ozone and hydrogen reactions, *Ann. Geophys.*, *26*, 531–546.
- Noxon, J. F. (1978), Stratospheric NO₂ in the Antarctic winter, *Geophys. Res. Lett.*, *5*, 1021–1022.
- Noxon, J. F. (1979), Stratospheric NO₂. 2. Global behavior, *J. Geophys. Res.*, *84*, 5067–5076.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall, G. K. Moortgat, and J. G. Calvert (1993), Quantum yields for NO₃ photolysis between 570 and 635 nm, *J. Phys. Chem.*, *97*, 10,996–11,000.
- Ozolin, Y. (1992), Modelling of diurnal variations of gas species in the atmosphere and diurnal averaging in photochemical models, *Izv. Akad. Nauk. Phys. Atmos. Ocean.*, *28(12)*, 135–143.
- Pawson, S., and B. Naujokat (1999), The cold winter of the middle 1990s in the northern lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *104*, 14,209–14,222.
- Plumb, R. A. (1984), The quasi-biennial oscillation, *Dynamics of the Middle Atmosphere*, edited by J. R. Holton and T. Matsuno, *Terra Sci., Tokyo, 1984*, pp. 217–251.
- Prather, M. (1992), Catastrophic loss of stratospheric ozone in dense volcanic clouds, *J. Geophys. Res.*, *97*, 10,187–10,191.
- Prather, M. J. (1986), Numerical advection by conservation of second-order moments, *J. Geophys. Res.*, *91(6)*, 6671–6681.
- Priestley, A. (1993), A quasi-conservative version of the semi-lagrangian advection scheme, *Monthly Weather Review*, *121(2)*, 621–629.
- Ramaswamy, V., M. D. Schwarzkopf, and K. P. Shine (1992), Radiative forcing of climate from halocarbon-induced global stratospheric ozone loss, *Nature*, *355*, 810–812.
- Rayner, N. A., D. E. Parker, E. B. Horton, C. K. Folland, L. V. Alexander, and D. R. Rowell (2003), Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century, *J. Geophys. Res.*, *108(D14)*, doi:10.1029/2002JD002,670.
- Reed, R. J. (1965), The present status of the 26-month oscillation, *Bulletin American Meteorological Society*, *46*, 374–387.
- Ritchie, H. (1985), Application of a semi-Lagrangian integration scheme to the moisture equation in a regional forecast model, *Mon. Wea. Rev.*, *113*, 424–435.
- Robock, A. (2000), Volcanic eruptions and climate, *Rev. Geophys.*, *38*, 191–219.

- Roche, A. E., J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, G. A. Ely, W. G. Uplinger, J. F. Potter, T. C. James, and L. W. Sterritt (1993), The Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer (CLAES) on UARS: Experiment description and performance, *J. Geophys. Res.*, *98*, 10,763–10,775.
- Roche, A. E., J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, R. W. Nightingale, W. G. Uplinger, G. A. Ely, J. F. Potter, D. J. Wuebbles, P. S. Connell, and D. E. Kinnison (1994), Observations of lower stratospheric ClONO₂, HNO₃, and aerosols by the UARS CLAES experiment between January 1992 and April 1993, *J. Atmos. Sci.*, *51*, 2877–2902.
- Roeckner, E., K. Arpe, L. Bengtsson, S. Brinkop, L. Dümenil, M. Esch, E. Kirk, F. Lunkheit, M. Ponater, B. Rockel, R. Sausen, U. Schlese, S. Schubert, and M. Windelband (1992), Simulation of the present-day climate with the ECHAM model: Impact of model physics and resolution, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Report No. 93*.
- Roeckner, E., K. Arpe, L. Bengtsson, M. Christoph, M. Claussen, L. Dümenil, M. Esch, M. Giorgetta, U. Schlese, and U. Schulzweida (1996), The atmospheric general circulation model ECHAM4: Model description and simulation of present-day climate, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Report No. 218*.
- Roeckner, E., R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, L. Kornblüeh, E. Manzini, U. Schlese, and U. Schulzweida (2006), Sensitivity of simulated climate to horizontal and vertical resolution in the ECHAM5 atmosphere model, *J. Climate*, *19*, 3771–3791.
- Rowland, F. S., and M. J. Molina (1975), Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys. Space. Phys.*, *13*, 1–35.
- Rozanov, E., and V. A. Frolikis (1992), Radiation code for climate and general circulation models, *International Radiation Symposium*, pp. 101–105.
- Rozanov, E., M. E. Schlesinger, V. Zubov, F. Yang, and N. G. Andronova (1999), The UIUC three-dimensional stratospheric chemical transport model: Description and evaluation of the simulated source gases and ozone, *J. Geophys. Res.*, *104*, 11,755–11,781.
- Rozanov, E., M. E. Schlesinger, and V. Zubov (2001), The University of Illinois, Urbana-Champaign three-dimensional stratosphere-troposphere general circulation model with interactive ozone photochemistry: Fifteen-year control run climatology, *J. Geophys. Res.*, *106*, 27,233–27,254.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. DeMore, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina (2000), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric data, supplement to evaluation 12: Update of key reactions, *JPL Publication 00-3*.
- Santee, M. L., L. Froidevaux, G. L. Manney, W. G. Read, J. W. Waters, M. P. Chipperfield, A. E. Roche, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, and J. M. Russell (1996), Chlorine deactivation in the lower stratospheric polar regions during late winter: Results from UARS, *J. Geophys. Res.*, *101*, 18,835–18,860.
- Sato, M., J. E. Hansen, M. P. McCormick, and J. B. Pollack (1993), Stratospheric Aerosol Depths, 1850-1990, *J. Geophys. Res.*, *98*, 22,987–22,994.

- Schauffler, S. M., L. E. Heidt, W. H. Pollack, T. M. Gilpin, J. F. Vedder, S. Solomon, R. A. Lueb, and E. L. Atlas (1993), Measurements of halogenated organic compounds near the tropical tropopause, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 2567–2570.
- Schlesinger, M. E. (1976), A numerical investigation of the general circulation of atmospheric ozone, *Univ. of Calif. Los Angeles, PhD Thesis*.
- Schmitt, A., and B. Brunner (1997), Emissions from aviation and their development over time. Pollutants from air traffic – results of atmospheric research 1992–1997, *DLR-Mitt. 97-04*, edited by: Schumann, U., Chlond, A., Ebel, A., Kärcher, B., Pate, H., Schlager, H., Schmitt, A., and Wendling, P., 37-52, DLR Köln, Germany.
- Schnadt, C. (2001), Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der stratosphärischen Ozonschicht mit einem interaktiv gekoppelten Klima-Chemie-Modell, *Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen, Forschungsbericht 2001-19*.
- Schraner, M., E. Rozanov, C. Schnadt, P. Kenzelmann, A. M. Fischer, V. Zubov, B. P. Luo, C. R. Hoyle, T. Egorova, S. Fueglistaler, S. Brönnimann, W. Schmutz, and T. Peter (2008), Technical note: Chemistry-climate model SOCOL: version 2.0 with improved transport and chemistry/microphysics schemes, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *8*, 11,103–11,147.
- Schultz, M. G., A. Heil, J. J. Hoelzemann, A. Spessa, K. Thonicke, J. Goldammer, A. Held, and J. M. C. Pereira (2005a), Global Emissions from Vegetation Fires from 1960 to 2000, *in preparation*.
- Schultz, M. G., T. Pulles, R. Brand, M. van het Bolscher, and S. B. Dalsoeren (2005b), A global data set of anthropogenic CO, NO_x, and NMVOC emissions for 1960–2000, *in preparation*.
- Schwartz, S. E. (1986), Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, *Springer, Berlin*.
- Schönbein, C. F. (1840), Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch, *Ann. Phys. Chem.*, *50*, 616–635.
- Schönbein, C. F. (1854), Über verschiedene Zustände des Sauerstoffs, *Ann. Chem.*, *89*, 257–300.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998), Atmospheric Chemistry and Physics, *John Wiley and Sons, Inc., New York*.
- Sherman, A. H., and A. C. Hindmarsh (1980), GEARS: A package for the solution of sparse stiff, ordinary equations, *Lawrence Livermore Lab. Rep. UCID-30114*.
- Shindell, D., G. Schmidt, M. Mann, and G. Faluvegi (2004), Dynamical winter climate response to large volcanic eruptions since 1600, *J. Geophys. Res.*, *109*, D05,104, doi:10.1029/2003JD004,151.
- Simmons, A. J., and J. K. Gibson (2000), The ERA-40 project plan, *ERA-40 Project Report Series 1*.

- Sinnhuber, B.-M., A. Rozanov, N. Sheode, O. T. Afe, A. Richter, M. Sinnhuber, F. Wittrock, J. P. Burrows, G. P. Stiller, T. von Clarmann, and A. Linden (2005), Global observations of stratospheric bromine monoxide from SCIAMACHY, *Geophys. Res. Lett.*, *32*, doi:10.1029/2005GL023,839.
- Solomon, S. (1999), Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, *Rev. Geophys.*, *37*(3), 275–316.
- Solomon, S., R. Garcia, R. R. Rowland, and D. J. Wuebbles (1986), On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755–758.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, W. Randel, F. Wu, R. Nagatani, J. Gleason, L. Thomason, L. R. Poole, and M. P. McCormick (1998), Ozone depletion at mid-latitudes: Coupling of volcanic aerosols and temperature variability to anthropogenic chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1871–1874.
- Steele, H. M., and P. Hamill (1981), Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulfuric acid-water droplets in the stratosphere, *J. Aer. Sci.*, *12*, 517.
- Stenchikov, G. L., I. Kirchner, A. Robock, H.-F. Graf, J. C. Antuna, R. G. Grainger, A. Lambert, and L. Thomason (1998), Radiative forcing from the 1991 Mt Pinatubo volcanic eruption, *J. Geophys. Res.*, *103*, 13,837–13,857.
- Stenke, A., V. Grewe, and M. Ponater (2007), Lagrangian transport scheme of water vapor and cloud water in the ECHAM4 GCM and its impact on the cold bias, *Clim. Dyn.*, pp. doi:10.1007/s00,382–007–0347–5.
- Stolarski, R. S., and R. J. Cicerone (1974), Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, *Canad. J. Chem.*, *52*, 1610.
- Stott, P. A., and R. S. Harwood (1993), An implicit time-stepping scheme for chemical species in a global atmospheric circulation model, *Ann. Geophys.*, *11*, 377–388.
- Strobel, D. F. (1978), Parameterization of the atmospheric heating rate from 15 to 120 km due to O₂ and O₃ absorption of solar radiation, *J. Geophys. Res.*, *83*, 6225–6230.
- Struthers, H., G. E. Bodeker, I. Cionni, J. Austin, S. Bekki, M. Dameris, M. A. Giorgetta, E. Manzini, T. Peter, M. Schraner, and E. Rozanov (2008a), An evaluation of the simulation of the edge of the Antarctic vortex by chemistry-climate models, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *in preparation*.
- Struthers, H., G. E. Bodeker, D. Smale, E. Rozanov, M. Schraner, and T. Peter (2008b), The interaction between photochemistry and transport in determining stratospheric inorganic chlorine in two coupled chemistry-climate models, *Geophys. Res. Lett.*, *in preparation*.
- Tanré, D., J. F. Geleyn, and J. Slingo (1984), First results of the introduction of an advanced aerosol-radiation interaction in the ECMWF low resolution global model, *DEEPAK Publishing*, pp. 133–178.

- Taylor, K. E., D. Williamson, and F. Zwiers (2000), The Sea surface Temperature and sea-ice concentration boundary concentrations for AMIP II simulations, *PMCDI Report 60*.
- Thomas, G. E., and K. Stamnes (1999), Radiative Transfer in the Atmosphere and Ocean, *Cambridge University Press*, p. 517.
- Thomason, L., and T. Peter (2006), Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (AS-AP), *SPARC Report No. 4, WCRP-124, WMO/TD-No. 1295. Edited by L. Thomason and Th. Peter*.
- Tung, K. K., and H. Yang (1994a), Global QBO in circulation and ozone. Part I: Reexamination of observational evidence, *J. Atmos. Sci.*, *51*, 2699–2707.
- Tung, K. K., and H. Yang (1994b), Global QBO in circulation and ozone. Part II: A simple mechanistic model, *J. Atmos. Sci.*, *51*, 2708–2721.
- Turco, R. P., O. B. Toon, and P. Hamill (1989), Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole, *J. Geophys. Res.*, *94*, 16,493–16,510.
- Turman, B. N., and B. C. Edgar (1982), Global lightning distributions at dawn and dusk, *J. Geophys. Res.*, *87*, 1191–1206.
- Uppala, S. M., P. W. Kallberg, A. J. Simmons, U. Andrae, V. da Costa Bechtold, M. Fiorino, J. K. Gibson, J. Haseler, A. Hernandez, G. A. Kelly, X. Li, K. Onogi, S. Saarinen, N. Sokka, R. P. Allan, E. Andersson, K. Arpe, M. A. Balmaseda, A. C. M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, S. Caires, F. Chevallier, A. Dethof, M. Dragosavac, M. Fisher, M. Fuentes, S. Hagemann, E. Hólm, B. J. Hoskins, L. Isaksen, P. A. E. M. Janssen, R. Jenne, A. P. McNally, J.-F. Mahfouf, J.-J. Morcrette, N. A. Rayner, R. W. Saunders, P. Simon, A. Sterl, K. E. Trenberth, A. Untch, D. Vasiljevic, P. Vit-terbo, and J. Woollen (2005), The ERA-40 re-analysis, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *131*, 2961–3012.
- van der Leun, J. C., X. Tang, and M. Tevini (1995), Environmental effects of ozone depletion: 1994 assessment, *Ambio*, *14*, 138.
- van Noije, T. P. C., H. J. Eskes, M. van Weele, and P. F. J. Velthoven (2004), Implications of the enhanced Brewer-Dobson circulation in European Centre for Medium-Range Weather Forecasts reanalysis ERA-40 for the stratosphere-troposphere exchange of ozone in global chemistry transport models, *J. Geophys. Res.*, *109*, doi:10.1029/2004JD004,586.
- Wamsley, P. R., J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, C. M. Volk, R. C. Myers, S. A. Montzka, J. H. Butler, A. D. Clarke, P. J. Fraser, L. P. Steele, M. P. Lucarelli, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, D. R. Blake, F. S. Rowland, W. T. Sturges, J. M. Lee, S. A. Penkett, A. Engel, R. M. Stimpfle, K. R. Chan, D. K. Weisenstein, M. K. W. Ko, and R. J. Salawitch (1998), Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget, *J. Geophys. Res.*, *103*, 1513–1526.
- Waters, J. W., L. Froidevaux, W. G. Read, G. L. Manney, L. S. Elson, D. A. Flower, R. F. Janot, and R. S. Harwood (1993), Stratospheric ClO and ozone from the Microwave Limb Sounder on the Upper Atmosphere Research Satellite, *Nature*, *362*, 597–602.

- Waugh, D. W., and V. Eyring (2008), Quantitative Performance Metrics for Stratospheric-Resolving Chemistry-Climate Models, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in preparation.
- Webster, C. R., R. D. May, H. A. Michelsen, D. C. Scott, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, C. A. Brock, J. E. Dye, D. Baumgardner, R. M. Stimpfle, J. P. Koplow, J. J. Margitan, M. H. Froffitt, L. Jaeglé, R. L. Herman, H. Hu, G. J. Flesch, and M. Loewenstein (1998), Evolution of HCl concentrations in the lower stratosphere from 1991 to 1996 following the eruption of Mt. Pinatubo, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 995–998.
- Wennberg, P. O., R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Koplow, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, and S. C. Wofsy (1994), Removal of stratospheric O₃ by radicals: in situ measurements of OH, HO₂, NO, NO₂, ClO, and BrO, *Science*, *266*, 398–404.
- Williamson, D. L., and P. J. Rasch (1989), Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation, *Mon. Wea. Rev.*, *117*(1), 102–129.
- Williamson, D. L., and P. J. Rasch (1994), Water vapor transport in the NCAR CCM2, *Tellus*, *46 A*, 34–51.
- WMO (1957), World Meteorological Organization: Meteorology – a three-dimensional science, *230 WMO Bull.*
- WMO (1999), Scientific assessment of ozone depletion: 1998, Global ozone research and monitoring project-report No. 44, *World Meteorological Organization, Geneva.*
- WMO (2003), Scientific assessment of ozone depletion: 2002, Global ozone research and monitoring project-report No. 47, *World Meteorological Organization, Geneva.*
- Yienger, J. J., and H. Levy (1995), Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11,447–11,464.
- Zander, R., E. Mathieu, M. R. Gunson, M. C. Abrams, A. Y. Chang, M. Abbas, C. Aellig, A. Engel, A. Goldman, F. W. Irion, N. Kämpfer, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, G. P. Stiller, and G. C. Toon (1996), The 1994 northern mid-latitude budget of stratospheric chlorine derived from ATMOS/ATLAS-3 observations, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2357–2360.
- Zellner, R. (1999), *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Springer, New York.
- Zubov, V., E. Rozanov, and M. E. Schlesinger (1999), Hybrid scheme for three-dimensional advective transport, *Mon. Wea. Rev.*, *127*(6), 1335–1346.

Lebenslauf

Martin Schraner

Geburtsdatum: 5. November 1975

Geburtsort: Zürich

- | | |
|-----------|---|
| 1982–1988 | Primarschule Rüslikon |
| 1988–1994 | Gymnasium Freudenberg, Zürich, Matura Typus B |
| 1994–2001 | Mathematik-Studium an der ETH Zürich
Hauptfach: Angewandte Mathematik und Numerik
Titel der Diplomarbeit: “Mathematische Betrachtung eines Populationsmodells” |
| 2001–2002 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atmosphäre und Klima,
ETH Zürich
Projektstudie zu den Folgen des Orkans Lothar: Rekonstruktion von
Windfeldern aus Radardaten
bei Dr. W. Schmid und Dr. M. Wüest |
| 2002–2008 | Doktorarbeit am Institut für Atmosphäre und Klima, ETH Zürich
bei Prof. T. Peter und Prof. A. Ohmura |

Publikationen

- Schraner, M., E. Rozanov, C. Schnadt Poberaj, P. Kenzelmann, A. M. Fischer, V. Zubov, B. P. Luo, C. R. Hoyle, T. Egorova, S. Fueglistaler, S. Brönnimann, W. Schmutz, and T. Peter (2008), Technical note: Chemistry-climate model SOCOL: version 2.0 with improved transport and chemistry/microphysics schemes, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *8*, 11103-11147.
- Fischer, A. M., M. Schraner, P. Kenzelmann, E. Rozanov, S. Brönnimann, T. Peter, T. Griesser, T. Egorova and W. Schmutz (2008), 20th Century Ensemble Simulations with a Chemistry-Climate Model: Boundary Conditions and Validation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *8*, 14371-14418.
- Fischer, A. M., D. Shindell, B. Winter, M. Bourqui, G. Faluvegi, S. Brönnimann, M. Schraner, and E. Rozanov (2008), Stratospheric Winter Climate Response to ENSO in Chemistry-Climate Models, *Geophys. Res. Lett.*, *35*, L13819, doi:10.1029/2008GL034289.
- Struthers, H., G. E. Bodeker, D. Smale, E. Rozanov, M. Schraner, and T. Peter (2008), The interaction between photochemistry and transport in determining stratospheric inorganic chlorine in two coupled chemistry-climate models, *Geophys. Res. Lett.*, *in preparation*.
- Struthers, H., G. E. Bodeker, I. Cionni, J. Austin, S. Bekki, M. Dameris, M. A. Giorgetta, E. Manzini, T. Peter, M. Schraner, and E. Rozanov (2008), An evaluation of the simulation of the edge of the Antarctic vortex by chemistry-climate models, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *in preparation*.
- Eyring, V., D. W. Waugh, G. E. Bodeker, E. Cordero, H. Akiyoshi, J. Austin, S. R. Beagley, B. A. Boville, P. Braesicke, C. Brühl, N. Butchart, M. P. Chipperfield, M. Dameris, R. Deckert, M. Deushi, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, D. E. Kinnison, E. Mancini, E. Manzini, D. R. Marsh, S. Matthes, T. Nagashima, P. A. Newman, J. E. Nielsen, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, M. Schraner, J. F. Scinocca, K. Semeniuk, T. G. Shepherd, K. Shibata, B. Steil, R. S. Stolarski, W. Tian, and M. Yoshiki (2007), Multimodel projections of stratospheric ozone in the 21st century, *J. Geophys. Res.*, *112*, D16303, doi:10.1029/2006JD008332.
- Eyring, V., N. Butchart, D. W. Waugh, H. Akiyoshi, J. Austin, S. Bekki, G. E. Bodeker, B. A. Boville, C. Brühl, M. P. Chipperfield, E. Cordero, M. Dameris, M. Deushi, V. E. Fioletov, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, V. Grewe, L. Jourdain, D. E. Kinnison, E. Mancini, E. Manzini, M. Marchand, D. R. Marsh, T. Nagashima, P. A. Newman, J. E. Nielsen, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E.

- Rozanov, M. Schraner, T. G. Shepherd, K. Shibata, R. Stolarski, H. Struthers, W. Tian, and M. Yoshiki (2006), Assessment of temperature, trace species, and ozone in chemistry-climate model simulations of the recent past, *J. Geophys. Res.*, *111*, D22308, doi:10.1029/2006JD007327.
- Brönnimann, S., M. Schraner, B. Müller, A. M. Fischer, D. Brunner, E. Rozanov, and T. Egorova (2006), The 1986-1989 ENSO cycle in a chemical climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 4669-4685.
- Rozanov, E., M. Schraner, C. Schnadt, T. Egorova, M. Wild, A. Ohmura, V. Zubov, W. Schmutz, and T. Peter (2005), Assessment of the ozone and temperature variability during 1979-1993 with the chemistry-climate model SOCOL, *Adv. Space Res.*, *35*(8), 1375-1384.
- Schraner, M., W. Schmid, and M. Wüest (2002), Untersuchungen des Lothar-Sturms mit Dopplerradar, *Interne Publikation der Eidg. Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft WSL*.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein Doktorvater Prof. Dr. Thomas Peter und meine Betreuerin Dr. Christina Schnadt halfen mir in unzähligen Diskussionen bei der Interpretation der Modellresultate und trugen mit ihren Ideen entscheidend zu den in dieser Arbeit beschriebenen Modellverbesserungen bei. Mit ihrer Unterstützung motivierten sie mich, auch nach Rückschlägen weiterzuforschen.

Prof. Dr. Atsumu Ohmura, Prof. Dr. Werner Schmutz und Dr. Eugene Rozanov machten mit der Ausschreibung dieses Projekts meine Arbeit überhaupt möglich. Mit der Klimamodellierung konnte ich mir einen langjährigen Traum erfüllen. Eugene unterstützte mich immer wieder bei technischen Problemen des SOCOL-Modells und half mir verschiedene Male, von mir eingeführte Modellfehler zu finden und das Modell wieder zum Laufen zu bringen.

Eine grosse Unterstützung bei meiner Arbeit waren meine Arbeitskollegen Andreas Fischer und Patricia Kenzelmann. Insbesondere beim Erstellen der unzähligen Auswertungsprogramme bestand eine ausserordentlich intensive und effiziente Zusammenarbeit. Viele bereichernde Diskussionen ergaben sich sowohl auf fachlicher wie persönlicher Ebene. Ich bin ihnen auch sehr dankbar für die moralische Unterstützung während des nicht immer einfachen Doktorandenlebens.

Mit Dr. Beiping Luo führte ich hilfreiche Diskussionen über die Bedeutung der stratosphärischen Aerosole. Zudem half er mir bei der Überarbeitung der Parametrisierung der heterogenen Chemie.

Dr. Daniel Lüthi ermöglichte mir mit dem Einrichten und dem Unterhalt meiner 10 PCs die Durchführung der vielen CCM-Simulationen.

Petra Forney ersparte mir Arbeit mit ihrer Übersetzung des Tracer-Berichts aus dem Englischen.

Die persönliche Atmosphäre in unserem Büro mit Andreas und David habe ich immer sehr geschätzt. Sie und die anderen Institutsangehörigen haben dazu beigetragen, dass ich mich am IAC stets sehr wohlfühlte.

Andreas, Patricia, Brigitte, Laurie, Anna und Wolfgang unterstützten mich durch Korrekturlesen tatkräftig in der Schlussphase meiner Arbeit.