

УДК 504

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА В СИСТЕМЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Калиниченко М.В., Лазуткина Н.А.

Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета, Муром,
e-mail: marinakali@mail.ru

Изложены теоретические основы пространственно-временного распределения озона в нижних слоях атмосферы. Указаны основные естественные и антропогенные факторы, влияющие на концентрацию стратосферного озона.

Ключевые слова: озон, ультрафиолетовое излучение, озоновые дыры, аэрозоли, фреоны

THEORETICAL BASES OF EXISTENTIAL DISTRIBUTION OF OZONE IN ECOLOGICAL MONITORING SYSTEM

Kalinichenco M.V., Lazutkina N.A

Murom Institute of Vladimir stety University, Murom, e-mail: marinakali@mail.ru

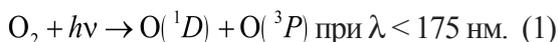
Theoretical bases of existential distribution of ozone in the bottom layers of atmosphere are stated. The basic natural and anthropogenous factors influencing concentration of stratospheric ozone are specified.

Keywords: ozone, ultra-violet radiation, ozone gaps, aerosols, CFCs

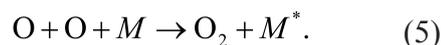
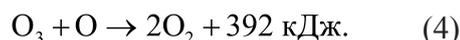
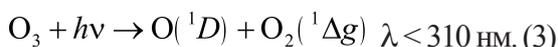
Известно, что основная часть природного озона сосредоточена в стратосфере. Озон постоянно образуется и разрушается в атмосфере в ходе определенных фото- и термохимических реакций. Неравномерное пространственно-временное распределение стратосферного озона является одновременно и результатом глобальных процессов, протекающих в околоземном пространстве, и фактором, влияющим на безопасность жизнедеятельности человека.

Цель работы. Проанализировать состояние проблемы ослабления озонового слоя, выявить механизмы влияния на состояние этого слоя, обобщить накопленный к настоящему моменту опыт защиты озона.

Механизм образования молекул озона в атмосфере, учитывающий появление различных промежуточных состояний кислорода, как в молекулярной, так и в атомарной форме, был предложен выдающимся английским геофизиком С. Чепменом в 1930 г. Суть этого механизма состоит в том, что на высотах 20–45 км молекулярный кислород распадается на атомы под действием солнечного ультрафиолета (фотодиссоциирует). Быстрее всего этот процесс идет на высотах 20–25 км. Первые две реакции описывают образование озона, последующие – его разрушение.



или



Здесь обозначены: $\text{O}({}^1D)$ и $\text{O}({}^3P)$ – атомарный кислород в различных возбужденных состояниях; $\text{O}_2({}^1\Delta)$ – синглетная молекула кислорода в возбужденном состоянии; M – любая инертная частица или молекула, отводящая выделяющуюся энергию образования озона; M^* – любая инертная частица или молекула в возбужденном состоянии; $h\nu$ – квант света [1].

Лимитирующей стадией синтеза O_3 служит реакция (1), а разрушения – реакция (4). Поэтому для стационарного состояния может быть написано уравнение:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{1.1}[\text{O}_2] - k_{1.4}[\text{O}_3][\text{O}],$$

где $J_{1.1}$ – константа скорости фотодиссоциации молекулярного кислорода, зависящая от интенсивности солнечной радиации I и характеристик молекулы O_2 – сечения поглощения σ света с длиной волны λ и квантового выхода реакции, инициируемой этим светом (ϕ_λ):

$$J = \int_0^\infty \phi_\lambda \sigma_\lambda I_\lambda d\lambda. \text{ (6)}$$

Скорость образования озона незначительно зависит от температуры, в то время как для реакции (4) роль её существенна: температурный коэффициент константы

$[k_{1.4}] = 2 \cdot 10^{11} \exp(-2280/T) \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ очень велик [3].

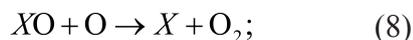
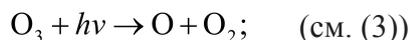
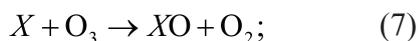
Распределение общего содержания озона в глобальном масштабе характеризуется пространственно-временной асимметрией. Минимальная концентрация наблюдается над экваториальным поясом, и по мере удаления к полюсам она возрастает. Максимум общего содержания озона в Северном полушарии приходится на полосу 65–75° с.ш., а в Южном – на 60–65° ю.ш. При этом в стратосфере Северного полушария содержится больше озона, чем в южной стратосфере, а годовой ход концентраций O_3 в них носит зеркальный характер. В вертикальном направлении наибольшие концентрации озона приходятся на высоты от 15 до 40 км с максимумом при 24–27 км над экватором и 13–15 км над полярными областями обоих полушарий [2].

Общая закономерность распределения озона в глобальном масштабе была сформулирована в форме принципа Дютша-Добсона. Согласно этому принципу средняя стратосфера над экваториальным поясом находится в состоянии фотохимического равновесия, при котором скорость образования и скорость стока озона с нисходящими потоками воздуха уравниваются, и выполняется следующее условие:

$$d[O_3] / dt = 0.$$

Перенос озона в нижние слои стратосферы высоких широт приводит к его накоплению здесь до максимальных концентраций.

Теоретические расчеты, проведенные в начале 1960-х, с использованием уточненных значений констант скоростей реакций цикла Чепмена, показали, что озон должен образовываться в этом цикле намного интенсивнее, чем разрушаться. Были выявлены некоторые однотипные реакции с участием радикальных частиц, описываемые общей схемой:



Радикал X при этом выполняет роль катализатора, а сам процесс носит циклический характер. В настоящее время в зависимости от природы частиц X выделяют несколько главных циклов: цикл кислорода, водорода, азота, хлора, брома и фтора [1]. Таким образом, разрушение стратосферного озона происходит с участием множества радикалов, предшественниками которых служат как природные компоненты, так и антропогенные загрязнители. При этом отдельные циклы действуют не изолированно,

а испытывают взаимное влияние, ускоряя (циклы хлора и брома) или замедляя (циклы хлора и азота) друг друга.

Во второй половине 1970-х и в 1980-х гг. разными группами исследователей были предприняты попытки моделирования озонового слоя. Самые скромные для расчета стационарной концентрации O_3 и её изменения под влиянием антропогенной деятельности, включали более 150 реакций и около 50 различных компонентов [4].

В ходе исследований также было выявлено, что, помимо газофазных реакций, вклад в разрушение стратосферного озона вносят гетерогенные процессы на поверхности аэрозольных частиц. Доказательство тому было получено при наблюдении эволюции продуктов извержения вулкана Эль-Чичон (Мексика), происшедшего в апреле 1982 г., в ходе которого на высоте 25–35 км было выброшено около 3,3 Мт диоксида серы. Образовавшееся аэрозольное облако, просуществовавшее почти два года, существенно сократило концентрацию стратосферного озона. Его количество сильно сокращалось по мере увеличения количества сернокислого аэрозоля.

Таким образом было доказано влияние гетерогенных реакций на глобальное распределение озона в стратосфере. Наиболее ярко это проявляется, очевидно, в феномене так называемых «озоновых дыр», образующихся над полюсами.

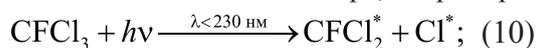
Озоновая дыра диаметром свыше 10 млн км² впервые была обнаружена в октябре 1987 г. в Южном полушарии над Антарктидой группой британских учёных. Каждый август она появлялась, к декабрю или январю прекращая своё существование. Над Северным полушарием в Арктике образовывалась другая дыра меньших размеров.

К уменьшению концентрации озона в атмосфере ведёт совокупность факторов. Главным из них является «гибель» молекул озона в реакциях с различными веществами антропогенного и природного происхождения, отсутствие солнечного излучения в течение полярной зимы и др.

Главными антропогенными, разрушающими озон веществами являются фторхлоруглероды (chlorofluorocarbons – CFC), полученные в 1892 г. бельгийским химиком Ф. Свартсом [2]. Они нашли свое практическое применение в качестве хладагентов, пропеллентов в аэрозольных упаковках, вспенивателях и растворителях. Широко были распространены CFC-111 (CFCl₃), CFC-12 (CF₂Cl₂), CFC-22 (CHF₂Cl) и CFC-113 (CCl₂FCClF₂). Максимальный рост производства CFC наблюдался в 1960–1970-х гг.

В этот же период происходило быстрое увеличение их концентрации в атмосфере в среднем на 12-15% в год.

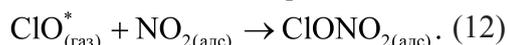
Фреоны, попадая в стратосферу под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца, вступают в фотохимические реакции диссоциации с выделением активных атомов хлора, например:



где * – возбужденный атом или свободный радикал.

Высвободившиеся активные атомы хлора дают начало реакциям хлорного цикла. В настоящее время сложилось представление о том, что «озоновая дыра» возникает и вследствие уникальных особенностей динамики, и физико-химических процессов, отличающих стратосферу Антарктиды от высоких слоев атмосферы в других регионах планеты. В этой зоне расположен так называемый особо устойчивый циркумполярный вихрь, т.е. замкнутая воздушная масса, формирующаяся зимой в стратосфере. Внутри вихря при сверхнизких температурах (обычно ниже 195 К) происходит уменьшение содержания оксидов азота и водяного пара. Такая «денитрификация» и «дегидратация» атмосферы сопровождается снятием торможения хлорного цикла, и процесс катастрофического разрушения озона идет беспрепятственно. Кроме того, эти процессы происходят на фоне очень высоких концентраций ClO: наблюдаемые в середине полярной зимы концентрации этого компонента хлорного цикла могут быть примерно в десять раз больше, чем за «стенками» вихря.

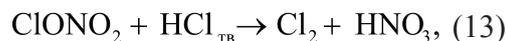
Считается, что роль полярных стратосферных облаков (ПСО) заключается, во-первых, в том, что ледяные кристаллы при своем образовании захватывают один из компонентов азотного цикла – HNO_3 , который, в свою очередь, связывает радикальные частицы оксида хлора ClO*. Денитрификация (уменьшение содержания соединений азота) атмосферы препятствует образованию резервуарного газа ClONO₂ по реакции



Здесь обозначены индексы: (газ) – газообразный компонент атмосферы; (адс) – компоненты, адсорбированные на поверхности ледяных кристаллов.

Такое обеднение способствует обогащению атмосферы оксидом хлора, т.е. снятием торможения хлорного цикла, при котором процесс катастрофического разрушения озона идет беспрепятственно. Во-вторых,

на поверхности частиц льда происходит каталитическое разложение двух резервуарных газов:

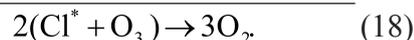
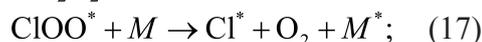
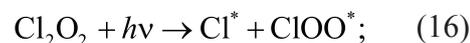
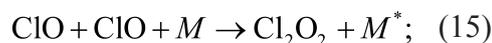


где $\text{HCl}_{\text{ТВ}}$ – хлористый водород, содержащийся в кристаллах льда.

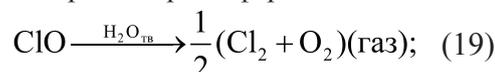
В дальнейшем молекулы хлора фотодиссоциируют:



Повышенное содержание ClO и низкие температуры стратосферы обуславливают развитие еще одного цикла разрушения озона, включающего димер Cl₂O₂, который не зависит от присутствия атомарного кислорода:



Цикл, формирующий сток озона по суммарной реакции, согласно теоретическим расчетам, не может в полной мере объяснить наблюдаемую убыль содержания O₃ в весенний период. Дополнительный сток озона, по мнению некоторых исследователей, может объясняться гетерогенным разрушением ClO на поверхности кристаллов льда полярных стратосферных облаков:



Возможность протекания таких процессов подтверждается лабораторными измерениями вероятности гибели ClO на поверхности льда, составившей примерно 10⁻². Кроме того, необходимо учитывать «естественную» гибель молекул озона на поверхности кристаллов льда ПСО. Лабораторные измерения показали, что эффективная константа скорости гибели озона равна $(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Вероятность гибели молекул озона составила $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$. При удельной поверхности частиц ПСО около $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{см}^3$ время гибели составило около 10⁸ с, что сопоставимо с аналогичной характеристикой для газофазных реакций кислородного и гидроксильного циклов. При большей величине удельной поверхности льда гибель озона на его частицах становится сравнимой с азотным циклом. Следовательно, в зимней антарктической

стратосфере формируется гетерогенный сток озона, не связанный с антропогенным загрязнением.

Весной происходит быстрое разрушение вихря на сегменты, которые дрейфуют в направлении экватора и постепенно исчезают. В целом температура в стратосфере над Антарктидой резко повышается, и полярные стратосферные облака исчезают, высвобождая компоненты азотного цикла. Приток воздуха из низких широт ликвидирует дефицит озона над континентом. Эти факторы особенно характерны для Антарктики. В Арктике полярный вихрь намного слабее ввиду отсутствия континентальной поверхности, температура выше на несколько градусов, чем в Антарктике, а полярные стратосферные облака менее распространены, к тому же имеют тенденцию к распаду в начале осени.

Выводы. Таким образом, ослабление озонового слоя происходит в связи с действием как антропогенных загрязнителей, так и естественных физико-хими-

ческих процессов, происходящих в стратосфере.

Для сохранения озонового слоя и его охраны были приняты международные соглашения об ограничении и последующем полном прекращении производства и использования озонразрушающих хлорфторуглеродов. Были приняты срочные меры по замене CFCl_3 , CF_2Cl_2 и других хлорфторуглеродов на компоненты, обладающие близкими потребительскими свойствами, но не представляющие опасности для озоносферы. В качестве таких заменителей были предложены фторуглероды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исидоров В.А. Экологическая химия: учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001.
2. Кормилицын М.С. Основы экологии. – М.: МГУ, 2000.
3. Миронов Л.В. Разрушение озонового слоя Земли хлорфторуглеродами. – М.: Знание, 1999.
4. Физико-химические процессы в техносфере: учебник / К.И. Трифонов, В.А. Девислов. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2010.