УДК 504.3.054.541.124,541.124.7

О РАЗРУШЕНИИ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА В O_x , HO_x , NO_x , CIO_x , BrO_x И IO_x КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

© 2020 г. И.К.Ларин*

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский пр., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

> **e-mail: iklarin@narod.ru* Поступила в редакцию 04.07.2019 г. После доработки 05.09.2019 г. Принята к публикации 25.09.2019 г.

Представлены данные об относительном вкладе каталитических циклов O_x , HO_x , NO_x , ClO_x , BrO_x и IO_x в разрушение атмосферного озона для условий июня и январе 2000-го года на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 0-50 км. Расчеты высотных профилей компонент указанных выше семейств производились с помощью интерактивной двумерной модели SOCRATES, а также с помощью одномерной фотохимической модели, разработанной в Институте энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе. В качестве начальных данных для расчетов использовались прогнозы атмосферного содержания парниковых газов Межправительственной группы экспертов по изменению климата RCP 4.5 для 2000-го года. Расчеты скорости гибели озона проводились с помощью предложенного ранее автором алгоритма для определения скорости лимитирующей стадии каталитического цикла.

Ключевые слова: химические семейства, каталитические циклы, цепной процесс, лимитирующая стадия цепного процесса, скорость разрушения озона в каталитическом цикле **DOI:** 10.31857/S000235152002008X

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работах автора неоднократно рассматривался вопрос о разрушении стратосферного озона в каталитических циклах O_x, HO_x, NO_x, ClO_{x} и BrO_x (см. [1-4]). При этом вопрос о влиянии йодных частиц на озоновый слой оставался в стороне. В настоящей работе наряду с влиянием галоидных семейств ClO_x и BrO_x рассматривается также вопрос о влиянии на атмосферный озон компонент семейства ІО_х, что позволяет более полно выявить общую картину воздействия галоидных частиц на озоновый слой. Представляет также интерес сравнение эффективности в отношении атмосферного озона галоидных и всех других известных каталитических циклов, что является одной из задач настоящей работы. При этом следует иметь в виду, что йодный цикл, в отличие от антропогенных хлорного и бромного каталитических циклов, имеет естественное происхождение, таким образом, его влияние на озоновый слой можно отнести к воздействию на озон одного из естественных факторов. Заметим здесь в скобках, что таким же естественным фактором является и воздействие на озон кислородного цикла (образующегося из атмосферного кислорода), хотя последний разрушает озон не цепным путем (т. е., строго говоря, он не является каталитическим циклом). Таким же естественным фактором является воздействие на озон и водородного цикла, компоненты которого образуются из атмосферной воды.

Работа состоит из двух частей: в первой части рассматривается воздействие на озоновый слой O_x , HO_x , NO_x , CIO_x и BrO_x циклов, а во второй части – воздействие цикла IO_x .

1. РАЗРУШЕНИЕ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА В О_x, HO_x, NO_x, ClO_x И BrO_x КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

Расчету скорости гибели озона в указанных выше циклах предшествовал расчет высотных профилей компонент, участвующих в соответствующих цепных процессах. Эти расчеты производились с помощью интерактивной двумерной фотохимической модели SOCRATES [5], позволяющей получать данные с разрешением 1 км в диапазоне от 0 до 120 км в диапазоне широт от 85° ю.ш. до 85° с.ш. с разрешением 5°. В качестве начальных условий для расчетов с помощью модели SOCRATES использовался сценарий концентраций парниковых газов Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) RCP 4.5 [6] для условий июня и января 2000-го года.

Расчеты скорости гибели стратосферного озона, $W_x(-O_3)$, в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x производились по формуле (1) [7]:

$$W_x(-O_3) = 2\sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(X)}\right)^{-1},$$
 (1)

где n — число реакций продолжения цепи в цикле, $W_i(X)$ — скорость *i*-й реакции продолжения цепи в

цикле, $\sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(X)} \right)^{-1}$ – скорость продолжения

цепи в цикле Х. Коэффициент 2 означает, что в реакциях продолжения цепи погибает две частицы нечетного кислорода ($O({}^{3}P)$ и $O({}^{3}P)$, либо $O(^{3}P)$ и O_{3} , либо O_{3} и O_{3}). В семейство нечетного кислорода O_x входит также метастабильно возбужденный атом O в состоянии 1 D, но он чрезвычайно быстро превращается в атом О в основном состоянии ³Р, поэтому о нем можно не говорить. Укажем здесь, что реакции продолжения цепи в каталитических циклах представляют собой набор последовательных реакций и, согласно законам химической кинетики, скорость продолжения цепи определяется в этом случае через скорость лимитирующей стадии (т.е. через скорость наиболее медленной реакции цикла) [8]. Известные в мировой литературе более ранние попытки определить скорость лимитирующей стадии приводили к ошибочным результатам: либо из-за ограничений по диапазону высот, в пределах которых данная реакция обладала свойствами лимитирующей стадии (как в [9]), либо из-за противоречий с законами химической кинетики (как в [10]). Формула (1) позволяет рассчитать скорость лимитирующей стадии цикла: а) в любом диапазоне высот, для которого известны высотные профили компонент, участвующих в цепном процессе, б) для любого числа реакций продолжения цепи, независимо от близости скоростей этих реакций, и, наконец, в) она полностью соответствует законам химической кинетики, определяющих лимитирующую стадию последовательных реакций, к которым относятся и реакции продолжения цепи в цепном процессе.

Далее, не вдаваясь в детали, мы приведем список всех реакций продолжения цепи в указанных выше циклах (кроме IO_x цикла), по скоростям которых с помощью формулы (1) рассчитывалась скорость гибели озона в данном цикле. Скорость конкретной реакции определялась как произведение константы скорости на произведение концентраций компонент, участвующих в реакции. Кислородный цикл О_x [11].

$$O(^{3}P) + O_{3} \xrightarrow{k_{O(^{3}P)+O_{3}}} O_{2} + O_{2}.$$

Водородный цикл HO_x^{-1} .

Цикл 1

$$OH + O_3 \xrightarrow{k_{OH+O_3}} HO_2 + O_2,$$
$$\underbrace{H_2O + O \xrightarrow{k_{HO_2+O}} OH + O_2.}_{O_2 + O \rightarrow O_2 + O_2}$$

Цикл 2

$$OH + O \xrightarrow{k_{OH+O}} H + O_2,$$

$$H + O_2 + M \xrightarrow{k_{H+O_2+M}} HO_2 + M,$$

$$HO_2 + \xrightarrow{k_{HO_2+O}} OH + O_2.$$

$$O + O \rightarrow O_2.$$

Цикл 3

$$O_{3} + OH \xrightarrow{k_{O_{3}+OH}} HO_{2} + O_{2},$$

$$HO_{2} + O_{3} \xrightarrow{k_{HO_{2}+O_{3}}} OH + 2O_{2},$$

$$O_{3} + O_{3} \rightarrow O_{2} + O_{2} + O_{2}.$$

Цикл 4

$$OH + O \xrightarrow{k_{OH+O}} H + O_2,$$

$$H + O_2 + M \xrightarrow{k_{HO_2+O_2+M}} HO_2 + M,$$

$$HO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{HO_2+O_3}} OH + 2O_2$$

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2.$$

Цикл 5

$$OH + O_3 \xrightarrow{k_{OH+O_3}} HO_2 + O_2,$$
$$HO_2 + O \xrightarrow{k_{HO_2+O}} OH + O_2,$$
$$O_3 + O \rightarrow 2O_2.$$

Азотноокисный цикл NO_x [12–15]. Цикл 1

$$NO + O_3 \xrightarrow{NOO_2} NO_2 + O_2,$$

$$NO_2 + O \xrightarrow{k_{NO_2+O}} NO + O_2,$$

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2.$$

¹ J. Hampson "Chemical Instability of the Stratosphere", paper presented at the International Association of Meteorology and Atmospheric Physics (IUGG) Symposium on Atmospheric Radiation (1964), Leningrad, USSR.

Цикл 2

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_{NO+O_3}} NO_2 + O_2,$$

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{NO_2+O_3}} NO_3 + O_2,$$

$$\underbrace{NO_3 + hv \xrightarrow{J_{NO_3+NO}} NO + O_2.}$$

 $\mathbf{O}_3 + \mathbf{O}_3 \rightarrow \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_2.$

Цикл 3

 $NO + O_3 \xrightarrow{k_{NO_2OO}} NO_2 + O_2,$ $NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{NO_2+O_3}} NO_3 + O_2,$ $NO_3 + h\nu \xrightarrow{J_{NO_3+NO_2}} NO_2 + O,$ $NO_2 + h\nu \xrightarrow{J_{NO_2+NO}} NO + O,$ $O + O + M \xrightarrow{k_{O+O+M}} O_2 + M.$

 $O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2.$ Хлорный цикл ClO_x [16, 17]. Цикл 1

$$Cl + O_3 \xrightarrow{k_{Cl+O_3}} ClO + O_2,$$

$$ClO + O \xrightarrow{k_{ClO+O}} Cl + O_2,$$

$$\overline{O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2}.$$

Цикл 2

$$Cl + HO_{2} \xrightarrow{k_{Cl+HO_{2}}} ClO + OH,$$

$$OH + O_{3} \xrightarrow{k_{OH+O_{3}}} HO_{2} + O_{2},$$

$$ClO + O \xrightarrow{k_{ClO+O}} Cl + O_{2}.$$

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2.$$

Бромный цикл BrO_x.

Цикл 1 [18]

$$Br + O_3 \xrightarrow{k_{Br+O_3}} BrO + O_2,$$

$$BrO + O \xrightarrow{k_{BrO+O}} Br + O_2.$$

$$\overline{O_3 + O \rightarrow 2O_2}.$$

Цикл 2

$$2(Br + O_3 \xrightarrow{k_{BrO+3}} BrO + O_2),$$

BrO + BrO $\xrightarrow{k_{BrO+BrO}} 2BrO + O_2.$

$$\mathbf{O}_3 + \mathbf{O}_3 \rightarrow \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_2 + \mathbf{O}_2.$$

Цикл 3 [19]

$$\begin{split} & \text{Br} + \text{O}_3 \xrightarrow{k_{\text{Br}+\text{O}_3}} \text{BrO} + \text{O}_2, \\ & \text{Cl} + \text{O}_3 \xrightarrow{k_{\text{Cl}+\text{O}_3}} \text{ClO} + \text{O}_2, \\ & \underline{\text{BrO} + \text{ClO}} \xrightarrow{k_{\text{ClO}+\text{BrO}}} \text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2, \\ & \underline{\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2}. \end{split}$$

Цикл 4

$$Br + O_{3} \xrightarrow{k_{Br+O_{3}}} BrO + O_{2},$$

$$BrO + NO_{2} \xrightarrow{k_{BrO+NO_{2}+M}} BrONO_{2} + M,$$

$$BrONO_{2} + hv \xrightarrow{k_{BrONO_{2}}} Br + NO_{3},$$

$$NO_{3} + hv \xrightarrow{J_{NO_{3}+NO}} NO + O_{2},$$

$$\underbrace{NO + O_{3} \xrightarrow{k_{NO+O_{3}}} NO_{2} + O_{2}.}_{O_{3}},$$

Цикл 5

$$Br + O_{3} \xrightarrow{k_{Br+O_{3}}} BrO + O_{2},$$

$$BrO + HO_{2} \xrightarrow{k_{BrO+HO_{2}}} HOBr + O_{2},$$

$$HOBr + hv \xrightarrow{J_{HOBr}} Br + OH,$$

$$OH + O_{3} \xrightarrow{k_{OH+O_{3}}} HO_{2} + O_{2}.$$

$$O_{3} + O_{3} \rightarrow O_{2} + O_{2} + O_{2}.$$

$$r \in C$$

Цикл 6

$$\frac{\text{Br} + \text{O}_3 \xrightarrow{k_{\text{Br}+\text{O}_3}} \text{BrO} + \text{O}_2,}{\text{BrO} + \text{O}_3 \xrightarrow{k_{\text{BrO}+\text{O}_3}} \text{Br} + 2\text{O}_2.}$$
$$\frac{\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2.}{\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2.}$$

Результаты расчетов относительного (в %) вклада O_x , HO_x , NO_x , CIO_x и BrO_x циклов в разрушение озона в тропосфере и стратосфере для условий июня и января 2000 г., показаны на рис. 1а и 16, а также в табл. 1. Там же приводятся данные об относительном вкладе цикла IO_x , которые обсуждаются во второй части работы. Кроме того, на рис. 2 для условий июня 2000-го года показаны высотные профили абсолютных скоростей разрушения озона во всех циклах на широте 50° с.ш. Эти данные мы обсудим во второй части работы. Сейчас же замети только, что влияние йодного цикла на озон ограничивается тропосферой, с нулевым вкладом в гибель озона в стратосфере.

2. РАЗРУШЕНИЕ ОЗОНА В IO_x ЦИКЛЕ

Расчеты влияния на атмосферный озон йодного цикла IO_x проводились с помощью интерактивной одномерной фотохимической модели [20]. Общее число рассчитываемых в модели компонент атмосферы может достигать нескольких десятков (причем оно может увеличиваться, с заданием необходимых параметров для новых компонент). Для части этих компонент задаются постоянные профили концентрации, концентрации остальных компонент рассчитываются. Модель позволяет также рассчитывать поля солнечной радиации и вычислять коэффициенты фотодиссоциации газовых составляющих атмосферы для условий расчетов. Задаваемыми пара-

197



Рис. 1. (а) Относительный (в %) вклад O_x , HO_x , NO_x , CIO_x , BrO_x и IO_x циклов в разрушение озона в июне 2000 г., сценарий RCP 4.5. (б) Относительный (в %) вклад O_x , HO_x , NO_x , CIO_x , BrO_x и IO_x циклов в разрушение озона в январе 2000 г., сценарий RCP 4.5.

метрами являются также высотные профили температуры и коэффициента турбулентной диффузии (которые были заимствованы из данных, рассчитываемых в двумерной модели SOCRATES, где предусмотрен перенос тепловой радиации). Привязка к широте места и сезону осуществляется через задание зенитного угла Солнца, который определяется с помощью параметризации, предложенной в [21].

Основные атмосферные процессы с участием компонент йодного семейства показаны на рис. 3, где пунктирными линиями показаны источники, сплошными — стоки, а взаимные переходы — точечными. Принимается, что семейство IO_x включает атомарный йод, I, и окись йода, IO.

Первые шесть циклов разрушения озона йодными частицами были предложены в [22], где учитывались взаимные превращения йодных частиц и их взаимодействие с азотноокисным (NO_x) и водородным (HO_x) циклами. В [23] к этим циклам были добавлены еще два цикла, учитывающих взаимодействие IO_x цикла с CIO_x и BrO_x циклами. В наших расчетах мы использовали более полную схему циклов, предложенную в [23]. Она выглядит следующим образом.

Превращения внутри ІО_х цикла

Цикл 1

$$I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2,$$

$$IO + O \xrightarrow{k_{1O+O}} I + O_2.$$

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2.$$

Цикл 2

$$2(I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2)$$

$$IO + IO \xrightarrow{k_{1O+IO}} 2I + O_2.$$

$$O_2 + O_2 \rightarrow 3O_2$$

Цикл 3

$$2(I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2),$$

$$IO + IO \xrightarrow{k_{1O+1O}} I_2 + O_2,$$

$$I_2 + hv \xrightarrow{J_{1_2}} I + I.$$

$$O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2.$$

Таблица 1. Относительный вклад циклов в разрушение озона в тропосфере и стратосфере в июне и январе 2000 г. на широте 50° с.ш. в %

	IO _x	ClO _x	BrO _x	O _x	HO _x	NO _x
Троп. июнь, 2000	14.78	0.0095	3.99	0.149	78.67	2.39
Страт. июнь, 2000	0	12.26	3.238	19.60	22.35	42.53
Троп. январь, 2000	11.07	0.105	16.34	0.341	46.49	25.65
Страт. январь, 2000	0	36.91	6.28	9.20	16.06	31.54



Рис. 2. Высотные профили абсолютных скоростей гибели озона в O_x , HO_x , NO_x , ClO_x , BrO_x и IO_x циклах для условий июня 2000-го года на широте 50° с.ш.



Рис. 3. Основные процессы с участием йодных частиц: источники показаны пунктирными линиями, стоки – сплошными, взаимные переходы – точечными. Принимаем, что группа I_x включает I и IO.

Взаимодействие IO_x цикла с HO_x циклом Цикл 4

$$OH + O_3 \xrightarrow{k_{OH+O_3}} HO_2 + O_2,$$

$$I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2,$$

$$IO + HO_2 \xrightarrow{k_{IO+HO_2}} HOI + O_2,$$

$$HOI + hv \xrightarrow{J_{HOI}} OH + I.$$

$$O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2.$$

Взаимодействие IO_x цикла с NO_x циклом Цикл 5

$$NO + O_{3} \xrightarrow{k_{NO+O_{3}}} NO + O_{2},$$

$$I + O_{3} \xrightarrow{k_{I+O_{3}}} IO + O_{2},$$

$$IO + NO_{2} \xrightarrow{k_{IO+NO_{2}}} IONO_{2},$$

$$IONO_{2}hv \xrightarrow{J_{IONO_{2}}} I + NO_{3},$$

$$\frac{NO_{3} + hv \xrightarrow{J_{NO_{3}}} NO + O_{2}.}{O_{3} + O_{3} \rightarrow 3O_{2}.}$$

ИЗВЕСТИЯ РАН. ФИЗИКА АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА том 56 № 2 2020



Рис. 4. Высотные профили скоростей гибели озона в IO_x циклах для условий июня 2000-го года на широте 50° с.ш. Здесь Wi — скорость гибели в *i*-м цикле (W1 = Цикл 1), all W — суммарная скорость гибели озона во всех восьми йодных циклах.

Взаимодействие IO_x цикла с ClO_x/BrO_x циклами Цикл 6

$$I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2,$$

$$Cl + O_3 \xrightarrow{k_{CL+O_3}} ClO + O_2,$$

$$IO + ClO \xrightarrow{k_{IO+ClO}} I + Cl + O_2.$$

 $O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$.

Цикл 7

$$I + O_{3} \xrightarrow{k_{I+O_{3}}} IO + O_{2},$$

$$Cl + O_{3} \xrightarrow{k_{Cl+O_{3}}} ClO + O_{2},$$

$$IO + ClO \xrightarrow{k_{IO+ClO}} ICl + O_{2},$$

$$ICl + hv \xrightarrow{J_{ICl}} I + Cl.$$

$$O_{3} + O_{3} \rightarrow 3O_{2}.$$

Цикл 8

$$I + O_3 \xrightarrow{k_{1+O_3}} IO + O_2,$$

Br + O₃ $\xrightarrow{k_{Br+O_3}} BrO + O_2,$
O + BrO $\xrightarrow{k_{IO+BrO}} I + Br + O_2.$
O₃ + O₃ \rightarrow 3O₂.

Константы скоростей химических реакций, участвующих в приведенных выше циклах, были взяты из [24], коэффициенты фотодиссоциации рассчитывались в самой модели. Принималось также, что основным источником йодных частиц в атмосфере является CH₃I океанического происхождения, мощность которого, согласно [24], составляет 3.04×10^{11} г год⁻¹. Относительное содержание СН₃I в тропосфере среди других источников йодных частиц согласно [24] составляет 96%. Относительное содержание других источников йодных частиц в тропосфере, таких, как CH₂ICl, СН₂I₂ и СН₂IBr, составляет соответственно 2.7, 0.8 и 0.1%. Поэтому в расчетах скорости гибели озона учитывался только один источник йодных частиц в атмосфере, а именно, CH₃I с учетом указанной выше мошности источника. Расчеты для ситуации в будущем не проводились, поскольку в литературе отсутствуют надежные данные о, мощности будущего источника йодных частиц в атмосфере, хотя и имеются указания на то, что ситуация в будущем в отношении атмосферного йода будет меняться [25].

Расчеты скорости гибели озона в йодных циклах проводились с помощью формулы (1), приведенной выше. Результаты расчетов в виде высотных профилей абсолютных скоростей гибели озона для условий июня 2000 г. на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 0-15 км показаны на рис. 4.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как это следует из данных, представленных на рис. 4. основной вклад в разрушение озона йодными компонентами практически во всей тропосфере вносят йодные циклы 4 и 5, т.е. циклы, в которых происходит взаимодействие с компонентами HO_r и NO_r семейств соответственно. При этом до 10 км лидирует цикл 4, а выше – цикл 5. Лимитирующей стадией в йодном цикле 4 в диапазоне высот 1-10 км является реакция IO + $+ HO_2 \xrightarrow{k_{10+HO_2}} HOI + O_2$, а выше – реакция HOI + hv $\xrightarrow{J_{HOI}}$ OH + I. Эти две реакции и определяют скорость разрушения озона в йодном цикле 4, причем константы обеих реакций не зависят от температуры. В цикле 5 лимитирующую стадию определяют две реакции, имеющие близкие скорости во всей тропосфере – ІО + + NO₂ $\xrightarrow{k_{I0+NO_2}}$ IONO₂ и IONO₂ hv $\xrightarrow{J_{I0NO_2}}$ I + + NO₃. Константа скорости первой реакции имеет отрицательный показатель при температуре, т.е. она будет расти при понижении температуры, чем, возможно, и объясняется то, что в верхней тропосфере, гле температура падает, скорость этой реакции становится больше скорости

реакции IO + HO₂ $\xrightarrow{k_{IO+HO_2}}$ HOI + O₂.

В целом же, влияние йодного цикла на озон невелико, и, как это следует из табл. 1, оно ограничивается тропосферой, в которой вклад йодного цикла в суммарную скорость гибели озона в июне 2000 г. составлял 14.78%, а в январе 2000 г. – 11.07%. Остальной вклад в июне в тропосфере приходился на долю ClO_x цикла (0.0095%), BrO_x цикла (3.99%), O_x цикла (0.149%), HO_x цикла (78.67%) и NO_x цикла (2.39%). В январе он составлял 0.106% (ClO_x), 16.34% (BrO_x), 0.341% (O_x), 46.49% (HO_x) и 25.65 (NO_x). В стратосфере в июне (см. табл. 1) наибольший вклад в гибель озона приходится на долю NO_x цикла. Далее идут HO_x , O_x , BrO_x и ClO_x циклы. В январе первое место в разрушении озона в стратосфере занимает ClO_x цикл (36.919%), второе место занимает NO_x циклы. (31.542%), далее идут HO_x , O_x и BrO_x циклы.

В литературе вопрос о влиянии йодных частиц на атмосферный озон рассматривался неоднократно (см. [22, 26, 27]). При качественной близости литературных и наших данных их количественное сравнение представляет значительные трудности, что объясняется рядом факторов, таких, как различные схемы расчета воздействия йодных частиц на атмосферный озон, различие в начальных данных и др. В качестве примера рассмотрим, каким образом рассчитывалось действие на озон йодных и других семейств в работе [24].

Методика расчета в [24] представлена в табл. 5, которая озаглавлена, как реакции потери нечетного кислорода в циклах семейств. В табл. 5 сообщается, в частности, что реакция $O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow OH + OH$ приводит к гибели одной частицы нечетного кислорода, что противоречит теории Чепмена [11], согласно которой нечетный кислород погибает только в случае одновременной гибели двух частиц О_x (как об этом уже говорилось выше). Далее в табл. 5 приводятся две реакции семейства HO_x с участием HO₂, O₃ и O - HO₂ + O \rightarrow OH + O₂ и $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$, которые не только не образуют цепного процесса, но и вообще не разрушают озон, поскольку в результате образуется радикал ОН, содержащий атом О, который может покинуть ОН, например, в результате фотодиссоциации. Заметим также, что приведенные реакции входят в циклы 1, 2 и 3 водородного цикла (см. выше). Реакции NO_x семейства – $NO_2 + O \rightarrow$ \rightarrow NO + O₂ и NO₃ + hv \rightarrow NO + O₂ также не создают цепи и не разрушают озон, из-за присутствия атома О в NO. Приведенные реакции входят в циклы 1 и 3 NO_x цикла (см. выше). Что касается BrO_x и ClO_x циклов в [24], то не вызывает вопросов только реакции ClO + O \rightarrow Cl + O₂ и BrO + O \rightarrow Br + O₂, в которых действительно погибают две частицы нечетного кислорода (два атома О). Правде, при этом игнорируются цепной хлорный и бромный процессы гибели озона, которые является основными механизмами гибели озона с участием галоидных частиц. Реакция же $Cl_2O_2 + hv \rightarrow 2Cl + O_2$ не приводит к гибели O_r потому, что частицы нечетного кислорода в этой реакции не участвуют. Реакции с образованием HOCl и HOBr также не

разрушают озон из-за присутствия атома О в НОСІ и HOBr. Это принципиальное соображение: если в продуктах присутствует компонента, содержащая атом О, то это означает, что нечетный кислород сохраняется. Почему-то это простое соображение осознается с большим трудом. Приведенные реакции йодного семейства вызывают вопросы, которые приводились выше по поводу других семейств. Главное замечание заключается в том, что эти реакции не имеют отношения к цепному разрушению озона. Можно также указать на то, что о реакции OIO + $h\nu \rightarrow$ I + O₂ автору не удалось найти никаких сведений. Зато хорошо описана реакция $OIO + hv \rightarrow O + IO$, образующая озон и идущая с заведомо большей скоростью, чем приведенная выше [28]. Из сказанного следует, что сравнение количественных данных, представленных в настоящей работе и в [24] по понятным причинам не имеет особого смысла, в то же время сравнение относительных данных показывает, что (правда, по менее понятным причинам) они различаются гораздо меньше.

выводы

1. Представлены данные о разрушении атмосферного озона в O_x , HO_x , NO_x , CIO_x , BrO_x и IO_x каталитических циклах для условий января и июня 2000 г. на широте 50° с.ш.

2. Показано, что воздействие йодного цикла на озон ограничивается тропосферой, в которой его относительный вклад в гибель озона на широте 50° с.ш. составляет 14.78% летом и 11.07% зимой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 19-05-00080.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: ГЕОС. 2013. С. 159.
- 2. *Larin I.K.* Unresolved Problems in the Chemistry of the Middle Atmosphere // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. V. 12. № 4. P. 791–796.
- 3. Ларин И.К., Кусков М.Л. Механизм разрушения стратосферного озона 2. О длине цепи и скорости разрушения озона в основных стратосферных циклах // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 10. С. 72–80.
- Ларин И.К. О вкладе О_x, HO_x, NO_x, CLO_x и BrO_x-циклов в разрушение стратосферного озона в XXI в. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90–96.
- 5. http://acd.ucar.edu/models/SOCRATES/
- http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=htmlpage&page=welcome
- Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: Российская академия наук. 2018. С. 208.

- Пурмаль А.П. А, Б, В... Химической кинетики. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004. С. 277.
- 9. Jacob Daniel J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton: University Press. 1999. P. 259.
- 10. *Brasseur G., Solomon S.* Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere. Third revised and enlarged edition. Montreal, Canada. Springer. 2005. P. 644.
- Chapman S. On Ozone and Atomic Oxygen in the Upper Atmosphere // Phil. Mag. 1930. V. 10. P. 369–383.
- Cruzen P.J. Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 7311–7327.
- Конашенок В.Н. О фотохимической теории озона // Изв. АН СССР. Физ. атм. и океана. 1968. Т. 4. № 7. С. 797–799..
- 14. *Гущин Г.П.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: Главная геофизическая обсерватория, 1968.
- Johnston H.S. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust // Science. 1971. V. 173. P. 517–522.
- Stolarski R.S., Cicerone R.J. Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1610–1615.
- Wofsy S.C., McElroy M.B. HO, NO, and ClO: Their Role in Atmospheric Photochemistry // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1582–1591.
- Wofsy S.C., McElroy M.B., Yung Y.L. The chemistry of atmospheric bromine// Geophys. Res. Lett. 1975. V. 2. P. 215–218.
- Yung, Y.L., Pinto J.P., Watson R.T., Sander S.P. Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere // J. Atm. Sci. 1980. V. 37. P. 339–353.

- 20. Ларин И.К., Угаров А.А. О росте общего содержания атмосферного озона в 2000–2100 гг. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 6. С. 21–25.
- Gerstl S.A.W., Zardecki A., Wiser H.L. Biologically damaging radiation amplified by ozone depletions // Nature. 1981. V. 294. № 5839. P. 352–354.
- Chameides W.L., Davis D.D. Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. № C12. P. 7383–7398.
- Li Y., Patten K. O., Youn D., Wuebbles D.J. Potential impacts of CF₃I on ozone as a replacement for CF₃Br in aircraft applications // Atmospheric Chemistry and Physics, European Geosciences Union, 2006. V. 6. № 12. P. 4559–4568.
- Saiz-Lopez1 A., Fernandez1 R.P., Ordóñez C., Kinnison D.E., Gómez Martín1 J.C., Lamarque J.-F., Tilmes S. Iodine chemistry in the troposphere and its effect on ozone // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 13119– 13143.
- Carlos A. Cuevas, Niccolò Maffezzoli, Juan Pablo Corella1, Andrea Spolaor, Paul Vallelonga, Helle A. Kjær, Marius Simonsen, Mai Winstrup, Bo Vinther, Christopher Horvat, Rafael Douglas Kinnison, Jean-François Lamarque, Carlo Barbante & Alfonso Saiz-Lopez Rapid increase in atmospheric iodine levels in the North Atlantic since the mid-20th century // Nature Comm. 2018. V. 9. P. 1452–1458.
- Solomon S., Garcia R.R., Ravishankara A.R. On the role of iodine in ozone depletion // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. P. 20491–20499.
- 27. *Carpenter L.J.* Iodine in the Marine Boundary Layer // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 12. P. 4953–4962.
- 28. https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/

On Destruction of the Atmospheric Ozone in O_x , HO_x , NO_x , CIO_x , BrO_x and IO_x Catalytic Cycles

I. K. Larin*

Tal'rose Institute of energy problems of chemical physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia *e-mail: iklarin@narod.ru

The data on the relative contribution of the catalytic cycles O_x , HO_x , NO_x , ClO_x , BrO_x and IO_x to the destruction of atmospheric ozone for the conditions of June and January 2000 at the latitude of 50° N are presented. in the altitude range of 0–50 km. Calculations of the altitude profiles of the components of the above families were performed using the interactive two-dimensional model SOCRATES, as well as using the one-dimensional photochemical model developed at the V.L. Thalrose Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences. As initial data for calculations, we used forecasts of the atmospheric content of greenhouse gases of the Intergovernmental Panel on Climate Change RCP 4.5 for the year 2000. The ozone depletion rate was calculated using the algorithm proposed earlier by the author for determining the rate of the limiting stage of the catalytic cycle.

Keywords: chemical families, catalytic cycles, chain process, limiting stage of the chain process, the rate of ozone destruction in the catalytic cycle