УЛК 504.3.054. 541.124.541.124.7

О РАЗРУШЕНИИ ОЗОНА В МЕЗОСФЕРЕ

© 2022 г. И. К. Ларин*

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальроз Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

*e-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г. После доработки 06.12.2021 г. Принята к публикации 08.12.2021 г.

Представлены данные о скорости разрушения озона в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , CIO_x и BrO_x в мезосфере в январе и июне 2020-го года, а также данные о длине цепи в HO_x , NO_x , CIO_x и BrO_x циклах для тех же условий. Расчет высотных профилей концентраций малых атмосферных составляющих, температуры и коэффициентов турбулентной диффузии производился с помощью интерактивной двумерной модели SOCRATES для условий июня и январе 2020-го года на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 50–90 км. В качестве начальных данных для расчетов использовались прогнозы атмосферного содержания парниковых газов Межправительственной группы экспертов по изменению климата RCP 4.5.

Ключевые слова: мезосфера, температура мезосферы, химические семейства, каталитические циклы, цепной процесс, лимитирующая стадия цепного процесса, скорость разрушения озона в каталитическом цикле, длина цепи каталитического цикла

DOI: 10.31857/S0002351522020079

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется относительно мало работ, посвященных, собственно, химии мезосферного озона. Объясняется это, вероятно, тем, что в общем содержании атмосферного озона на долю мезосферы приходится только несколько десятых процента. В то же время на долю атомарного кислорода в мезосфере приходится уже несколько процентов, причем в средней и верхней мезосфере концентрация атомарного кислорода больше концентрации молекул озона, а время жизни $O(^3P)$ здесь превышает 12 ч. Другими словами, ночью основной компонентой нечетного кислорода в мезосфере является не озон, а атомарный кислород. Добавим к этому, что в мезосфере в заметных количествах содержатся и другие химически активные компоненты, такие, например, как гидроксильные радикалы OH и окись хлора, ClO, и, как мы увидим далее, мезосфера представляет собой область, где могут протекать разнообразные химические процессы, включая известные каталитические циклы разрушения озона. В связи с этим процитируем работу [1], где говорится, что изучение химии озона выше стратопаузы может быть весьма полезным при разработке более широких программ изучения стратосферного озона, поскольку озон на этих высотах подвергается

действию тех же самых циклов, что и озон в стратосфере.

В качестве примера того же рода можно привести работу 1984 г. [2], в которой рассматривается возможность современной теории объяснить феноменологию озона в верхних слоях атмосферы, используя значительный объем доступных данных натурных измерений. Химия озона в мезосфере и нижней термосфере, по мнению авторов [2], тесно связана с химией областей, содержащих кислородно-водородные компоненты, и должна рассматриваться в соответствующем ключе. Для установления чувствительности модельных расчетов к константам скорости химических реакций и климатологическим параметрам в [2] использовались простые аналитические выражения, полученные в предположении, что озон находится в фотохимическом равновесии в дневные часы в верхней мезосфере и полные сутки в нижней термосфере. Было найдено, что использовавшаяся модель удовлетворительно воспроизводит данные ракетных измерений озона на высотах 50-95 км, ряд среднеширотных данных в нижней мезосфере, второй максимум в вертикальном распределении озона в мезосфере и дневную изменчивость озона, наблюдаемую в радиоизмерениях Вильсона [3] и других авто-

ров. Согласие модельных и ракетных данных было получено в результате подстройки некоторых ключевых параметров в пределах ошибки лабораторных измерений или в пределах известной изменчивости климатологических параметров. Ряд среднеширотных данных наблюдений оказалось возможным понять в результате оценки изменчивости естественных факторов, таких, как дневные, сезонные и солнечные циклы освещенности, уровня влажности и высотного профиля температуры. Было установлено, что второй максимум в высотном профиле озона возникает в результате связи между химией активного водорода и активного кислорода, а наблюдаемая вариативность этого показателя может быть следствием долговременных изменений в динамике мезопаузы. Как замечание по [2] отметим, что указанные в качестве реакций гибели О3 реакции его фотодиссоциации на $O(^{3}P)$ или $O(^{1}D)$ и O_{2} , таковыми не являются, поскольку на высотах мезосферы времена жизни этих атомов относительно обратных процессов с участием O_2 и $M(=O_2+N_2)$ с образованием О3, меньше характеристического времени турбулентного переноса. В [2] было показано также, что выше 95 км измеряемая концентрация озона существенно выше модельных данных, что невозможно объяснить выбранным набором химических данных.

В другой работе [4] для анализа высотных и временных изменений О₃ в диапазоне высот от 50 до 150 км использовалась одномерная фотохимическая диффузионная модель, включающая более 60 химических и фотохимических реакций с участием кислородных и водородных компонент. По мнению авторов, такая модель может быть с успехом использована в указанных целях на высотах более 50 км, поскольку на этих высотах горизонтальные концентрационные градиенты ослабевают, и основную роль в переносе компонент начинают играть процессы молекулярного и турбулентного переноса по вертикали. Фотохимическая часть модели включала реакции образования и разрушения каждой из 13 выбранных компонент, таких, как молекулы О₃, атомы О и Н и др. Цепной характер процессов разрушения озона при этом игнорировался, а уравнение для гибели атомов О, например, было записано неверно, поскольку образование O_3 из O и O_2 не приводит к гибели атомов Oиз-за короткого времени жизни О3, быстро распадающегося на исходные составляющие O и O_2 [5]. Также неверно записано и фотохимическое уравнение для О₃: скорость образования О₃ определяется не реакцией $O + O_2$, а скоростью фотодиссоциации молекулярного кислорода на атомы. Ошибочно также считать гибелью озона его фотодиссоциацию на $O(^3P)$ и O_2 и $O(^1D)$ и O_2 , т.к. процессы чрезвычайно быстро пройдут в обратную сторону, что приведет к восстановлению О3 [6]. Говорится также, что компоненты O_2 , $O(^3P)$, H, H_2O, H_2O_2 имеют большие времена жизни и поэтому в уравнениях для них следует использовать члены, описывающие перенос. Заметим в связи с этим, что, во-первых, времена жизни приведенных компонент различаются на много порядков, а во-вторых, такие компоненты, как $O(^{3}P)$ и H, входят в свои фотохимические семейства (О, и НО_х, соответственно) и их времена жизни, в соответствии с [5]. определяются временами жизни семейств О_х и НО_х. Сравнение расчетных данных с данными натурных измерений показало, что в некоторых случаях имеет место качественное согласие тех и других. Количественного согласия нет, что, по нашему мнению, объясняется ошибками в теории, а по мнению автора — несовпадением условий измерений и расчетов, что, конечно, также нельзя исключить.

В [7] данные расчетов по фотохимической модели верхних слоев стратосферы и мезосферы сравнивается с тремя обширными наборами данных наблюдений за озоном: данными экспериментов по обратному рассеянию ультрафиолетового излучения (BUV), данными, полученными с помощью Nimbus-4, и данными ракетных наблюдений в Центре полетов Wallops (ROCOZ). Данные Nimbus-4 и ракетных наблюдений относятся к высотам между 30 и 50 км, в то время как данные BUV – к высотам до 70 км. Фотохимическая модель хорошо воспроизводит наблюдаемую зависимость между интенсивностью рассеянного ультрафиолетового излучения и локальным солнечным зенитным углом. Данные BUV и модель показывают утренне-дневную асимметрию с наибольшей концентрацией озона в первой половине дня, поскольку во второй половине дня происходит накопление компонент НО_х семейства, разрушающих озон. Сезонные изменения температуры атмосферы приводят к появлению максимума мезосферного озона в тропиках в июне-июле-августе. Амплитуда наблюдаемого эффекта несколько больше, чем рассчитано по модели, что объясняется проблемами, связанными с константами скоростей реакций с участием компонент НО, семейства. В качестве замечания по работе следует отметить следующее. В [7] указывается, что на высотах 45-80 км озон разрушается в реакциях

$$\begin{aligned} & \text{OH} + \text{O} \xrightarrow{\quad k_{\text{OH}+\text{O}}} & \text{H} + \text{O}_2, \\ & \text{HO}_2 + \text{O} \xrightarrow{\quad k_{\text{HO}_2+\text{O}}} & \text{OH} + \text{O}_2. \end{aligned}$$

Частично это верно, но, как будет показано ниже, основными реакциями, приводящими к гибели озона на этих высотах, являются реакции

$$\begin{aligned} \mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} & \xrightarrow{k_{\mathbf{H}+\mathbf{O}_2+\mathbf{M}}} & \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M}, \\ \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{O} & \xrightarrow{k_{\mathbf{H}+\mathbf{O}_2+\mathbf{O}}} & \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O}_2, \\ \mathbf{H} + \mathbf{O}_3 & \xrightarrow{k_{\mathbf{H}+\mathbf{O}_3}} & \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O}_2, \end{aligned}$$

определяющие скорость лимитирующих стадий соответствующих циклов разрушения озона в HO_{x} цикле.

В заключение этой части приведем результаты работы [8], в которой обсуждаются данные натурных наблюдений мезосферного озона в высоких широтах Южного полушария. Модели и наблюдения показали существование третьего локального максимума озона (наряду с максимами в средней стратосфере и вблизи мезопаузы) на широтах экватора полярного терминатора на высоте 72 км. Модельный анализ позволил установить, что этот максимум возникает из-за уменьшения скорости гибели атомарного кислорода в результате каталитических процессов с участием радикалов ОН и НО₂. Это явление обязано тому, что в средней мезосфере высоких широт оптическая толщина атмосферы на длине волны 185 нм становится достаточно большой, в результате чего фотодиссоциация молекул воды падает, а вместе с ней падает и концентрация радикалов ОН и НО2, уменьшая скорость потери атомарного кислорода, что приводит к росту его концентрации и концентрации озона.

Цель настоящей публикации состоит в том, что-бы установить абсолютный и относительный вклад известных каталитических циклов разрушения озона в условиях мезосферы и длину цепи этих циклов. Необходимые для расчетов данные о концентрациях активных химических компонент, температуре и коэффициенте турбулентной диффузии по вертикали получали с помощью двумерной интерактивной фотохимической модели SOCRATES [9] с использованием сценария Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) RCP 4.5 [10] для условий января и июня 2020-го года.

Интерактивная химико-транспортная двумерная модель SOCRATES позволяет рассчитывать высотные профили малых атмосферных компонент в диапазоне высот от нуля до 129 км с шагом 1 км и в диапазоне широт от 85° ю.ш. до 85° с.ш. с шагом 5°, включая 52 долгоживущие компоненты (типа N_2O . H_2O ...), 10 среднеживущих компонент (типа BrCl...) и 14 короткоживущих компонент (типа OH...), химические свойства которых описываются в полутора сотне реакций. Помимо этого, рассчитываются температура, коэффициент

турбулентной диффузии, коэффициенты фотодиссоциации химических компонент и некоторые другие параметры, необходимые для работы программы. Счет модели начинается с обработки начальной температуры и начальных концентраций химических компонент, которые используются для расчета зонального ветра (в геострофическом приближении), а также скорости солнечного нагрева и инфракрасного охлаждения. При расчете солнечного нагрева учитывается многократное рассеяние излучения молекулами воздуха, аэрозолем и облаками. Эта операция выполняется путем решения уравнения переноса излучения с многократным рассеянием с использованием двухпотокового метода Эддингтона. Затем, на основе полученных данных о зональном профиле ветра. рассчитывается воздействие планетарных и гравитационных волн, а также коэффициент турбулентной диффузии. Далее модель рассчитывает температуру для следующего временного шага в соответствии с термодинамическими принципами на основе скорости циркуляции и нагрева. В этот момент вычисляет скорость фотолиза, скорость солнечного нагрева и концентрации химических компонент, а затем все расчеты повторяются снова.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ГИБЕЛИ МЕЗОСФЕРНОГО ОЗОНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

Расчет скорости гибели озона в каталитических циклах проводился с помощью методики, описанной в [6]. Вкратце она заключается в следующем. Как известно [11], для каталитического цикла разрушения озона, включающего п последовательных реакций продолжения цепи, скорость продолжения цепи определяется скоростью лимитирующей стадии, т.е. скоростью наиболее медленной реакции. Для нахождения этой последней в [6] было предложено выражение (1):

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

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

$$\sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(x)} \right)^{-1}$$
 — скорость продолжения цепи в

цикле X. Коэффициент 2 означает, что в реакциях продолжения цепи погибают две частицы нечетного кислорода (O^3P) и O^3P), O^3P) и O_3 , O_3 и O_3). При расчетах скорости гибели озона в конкретных циклах учитывались следующие реакции продолжения цепи.

Кислородный цикл O_x [12].

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

Водородный цикл $HO_{r}^{1_{1}}$

Цикл 1

$$\begin{aligned} OH + O & \xrightarrow{k_{OH+O}} H + O_2, \\ & \underbrace{H + O_3 & \xrightarrow{k_{H+O_3}} OH + O_2}_{O_3 + O & \to O_2 + O_2}. \end{aligned}$$

Цикл 2

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

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

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

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

$$\begin{aligned} &OH + O \xrightarrow{k_{OH+O}} H + O_2, \\ &H + O_2 + M \xrightarrow{k_{HO_2+O_2+M}} HO_2 + M, \\ &\underbrace{HO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{HO_2+O_3}} OH + 2O_2,}_{O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2} \end{aligned}$$

Цикл 5

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

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

Азотно-окисный цикл NO_x [13—15].

Цикл 1

$$\begin{split} NO + O_3 & \xrightarrow{k_{NO+O_3}} NO_2 + O_2, \\ & \underbrace{NO_2 + O \xrightarrow{k_{NO_2+O}} NO + O_2,}_{O_3 + O & \rightarrow O_2 + O_2.} \end{split}$$

Цикл 2

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

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

$$\underbrace{NO_3 + hv \xrightarrow{J_{NO_3 \to NO}} NO + O_2,}_{O_3 + O_3 \to O_2 + O_2 + O_2},$$

Цикл 3

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

$$NO_{2} + O_{3} \xrightarrow{k_{NO_{2}+O_{3}}} NO_{2} + O_{2},$$

$$NO_{3} + hv \xrightarrow{J_{NO_{3}\rightarrow NO_{2}}} NO_{2} + O,$$

$$NO_{2} + hv \xrightarrow{J_{NO_{2}\rightarrow NO}} NO + O,$$

$$O + O + M \xrightarrow{k_{O+O+M}} O_{2} + M.$$

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

Хлорный цикл ClO_x [16. 17]

Цикл 1

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

$$\underbrace{ClO + O \xrightarrow{k_{ClO+O}} Cl + O_2}_{O_3 + O \to O_2 + O_2},$$

Цикл 2

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

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

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

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

Бромный цикл ВгО_х.

Цикл 1 [18]

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

$$\underbrace{BrO + O \xrightarrow{k_{Br+O}} Br + O_2}_{O_2 + O \to 2O_2},$$

Цикл 2

$$2\left(Br + O_3 \xrightarrow{k_{Br-O_3}} BrO + O_2\right),$$

$$\underbrace{BrO + BrO}_{O_3 + O_3} \xrightarrow{k_{BrO+BrO}} 2Br + O_2,$$

$$\underbrace{O_3 + O_3}_{O_2 + O_2 + O_2} + O_2.$$

Цикл 3 [19]

$$\begin{split} Br + O_3 & \xrightarrow{k_{Br+O_3}} BrO + O_2, \\ Cl + O_3 & \xrightarrow{k_{Cl+O_3}} ClO + O_2, \\ \hline BrO + ClO & \xrightarrow{k_{ClO+BrO}} Br + Cl + O_2, \\ \hline O_3 + O_3 & \rightarrow 3O_2. \end{split}$$

Цикл 4

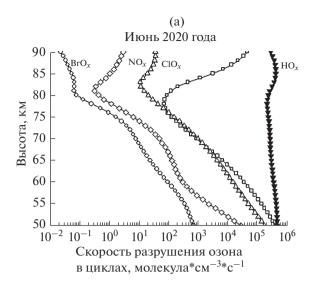
$$Br + O_3 \xrightarrow{k_{Br-O_3}} BrO + O_2,$$

$$BrO + NO_2 + M \xrightarrow{k_{BrO+NO_2+M}} BrONO_2 + M,$$

$$BrONO_2 + hv \xrightarrow{J_{BrONO_2}} Br + NO_3,$$

$$NO_3 + hv \xrightarrow{J_{NO_3 \to NO}} NO + O_2,$$

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.



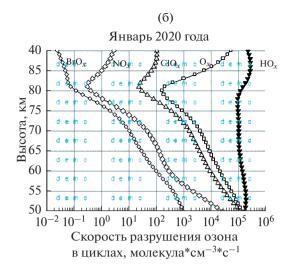


Рис. 1. Скорость разрушения мезосферного озона в каталитических циклах в июне 2020 г. на широте 50° с.ш. — рис. 1a, в январе — рис. 1б.

$$\frac{\text{NO} + \text{O}_3 \xrightarrow{k_{\text{NO}+\text{O}_3}} \text{NO}_2 + \text{O}_2,}{\text{O}_3 + \text{O}_3 \to 3\text{O}_2.}$$

Цикл 5

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

$$BrO + HO_2 \xrightarrow{k_{BrO+HO_2}} HOBr + O_2,$$

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

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

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

Цикл 6

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

$$\underbrace{BrO + O_3 \xrightarrow{k_{BrO+O_3}} Br + 2O_2,}_{O_3 + O_3 \to 3O_2.}$$

В расчетах использовались константы скоростей реакций из [20].

Результаты расчетов абсолютных скоростей разрушения озона в O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклах для условий июня и января 2020 года, рассчитанных по сценарию IPCC RCP 4.5 [10], показаны на рис. 1а и 1б.

В табл. 1 приводятся данные об относительном (в %) вкладе циклов в разрушение мезосферного озона для тех же условий, что и на рис. 1. На рис. 2 данные табл. 1 представлены в графическом виде. Можно видеть, что и в июне, и в январе 2020-го г. основной вклад в разрушение мезосферного озона

вносит водородный цикл НО,, который, в свою очередь, включает пять циклов (см. выше). Далее идут кислородный цикл O_x и хлорный цикл ClO_x . Последнее место занимают азотно-окисный цикл NO_x и бромный цикл BrO_y, причем вклад последнего так мал, что в графическом виде его даже не видно. Можно видеть также, что в январе вклад всех циклов, за исключением цикла НО,, несколько больше, чем в июне, а вклад цикла НО, в январе несколько меньше, чем в июне. Такое соотношение вкладов определяется как константами скорости соответствующих реакций продолжения цепи, так и концентрациями активных химических компонент, участвующих в реакциях продолжения цепи разных циклов. При этом нужно иметь в виду, что выше ≈62 км высотные профили январской и июньской температуры меняются местами (см. рис. 3).

Имея в виду определяющую роль водородного цикла в разрушении мезосферного озона, рассмотрим более подробно некоторые особенности этого цикла.

С этой целью приведем данные о скоростях разрушения озона в водородных циклах для июня и января 2020-го года на широте 50° с.ш., которые показаны на рис. 4. Можно видеть, что наибольший вклад в разрушение озона вносят циклы 1 и 2, которые мы еще раз приведем ниже.

Водородный цикл 1

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

$$\frac{H + O_3 \xrightarrow{k_{H+O_3}} OH + O_2,}{O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2.}$$
(II)

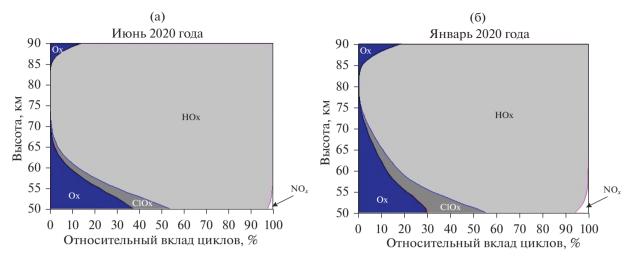


Рис. 2. Относительный вклад циклов (%) в разрушение мезосферного озона в июне 2020 г. на широте 50° с.ш. — рис. 2a, в январе — рис. 26.

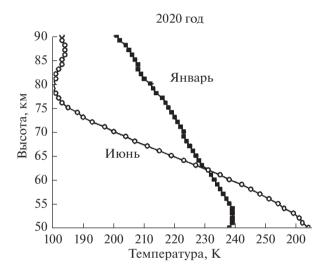


Рис. 3. Высотные профили температуры для условий января и июня 2020 г. на широте 50° с.ш.

Водородный цикл 2

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

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

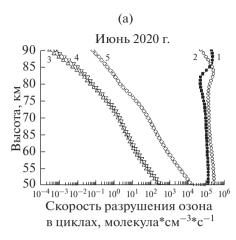
$$\frac{\text{HO}_2 + \text{O} \xrightarrow{k_{\text{HO}_2+\text{O}}} \text{OH} + \text{O}_2,}{\text{O} + \text{O} \to \text{O}_2}.$$
 (IV)

В цикле 1 лимитирующей стадией цикла, определяющей скорость разрушения озона в цикле, является реакция (II), константа скорости которой имеет положительную энергию активации. Это означает, что выше 62 км, где январская температура становится больше июньской (см. рис. 3), январское значение константы скорости реакции (II) будет больше июньского. В цикле 2 лимитирующей стадией цикла является реакция (IV), кон-

станта скорости которой имеет отрицательную энергию активации, что означает ее меньшее значение выше 62 км в январе по сравнению с июнем. Помимо констант скорости нужно учесть концентрации компонент, участвующих в реакциях. Учет всех факторов приводит к тому, что

Таблица 1. Относительный (в %) вклад каталитических циклов в суммарную скорость гибели мезосферного озона в июне и январе 2020 г. на широте 50° с.ш.

Цикл	O_x	BrO_x	ClO_x	HO_x	NO _x
Июнь	7.59	0.016	2.74	89.44	0.2043
Январь	9.05	0.045	4.29	86.15	0.4687



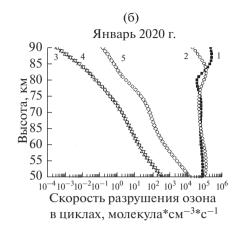


Рис. 4. Скорость разрушения озона в водородных циклах в июне 2020 г. на широте 50° с.ш. — 4а и в январе — 4б. Цифрами обозначены номера циклов (см. текст).

январский вклад водородного цикла в разрушение озона оказывается несколько меньше июньского (см. рис. 4 и табл. 1).

Нужно пояснить, что когда мы говорим, что "лимитирующая стадия определяет скорость цикла", то это верно только тогда, когда скорости реакций сильно различаются (и то с оговорками). В общем же случае скорость разрушения озона в цикле определяется (в соответствии с новой концепцией лимитирующей стадии, изложенной в [6]) всеми реакциями продолжения цепи в данном цикле и рассчитывается по формуле (1) для любого числа реакций продолжения цепи и при любой степени близости скоростей реакций, включая их равенство. Заметим, что в этом последнем случае выбрать лимитирующую стадию по старым правилам (как самую медленную) невозможно.

РАСЧЕТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

Из химической кинетики известно (см., например, [11]), что длину цепи, ν , неразветвленного цепного процесса ν можно рассчитать по формуле (2):

$$v = \frac{\text{скорость продолжения цепи}}{\text{скорость обрыва}}$$
. (2)

Вопрос о скорости продолжения цепи был рассмотрен выше и для ее расчета была предложена формула (1). Под обрывом цепи понимают гибель активных компонент, ведущих цепь, и реакцию обрыва цепи можно записать как

$$X + B \xrightarrow{k}$$
 гибель X , (3)

где X — активная компонента, участвующая в реакциях продолжения цепи, B — компонента, ко-

торая в реакции с X приводит к ее гибели. Тогда для скорости обрыва цепи, W_d^{chem} , получаем выражение (4), а для длины цепи, v, (в соответствии с формулой (1) — выражение (5):

$$W_d^{chem} = k[X][B], (4)$$

$$v = \frac{W_x(-O_3)}{W_d^{chem}}.$$
 (5)

Заметим только, что при использовании формулы (1) в (5) нужно убрать двойку, стоящую в (1) справа, поскольку речь идет не о скорости гибели нечетного кислорода, а о скорости продолжения цепи, для которой двойка не нужна.

Обрыв цепи, определяемый по формуле (4), можно назвать "химическим обрывом" и он действительно будет приводить к обрыву цепи, если время жизни продуктов, образующихся в результате реакции 4, будет превышать время "физического обрыва", обусловленного турбулентным переносом частиц из стратосферы в тропосферу и определяемого по формуле (6)

$$\tau_d = \frac{H^2}{k_{zz}},\tag{6}$$

где H — высота однородной атмосферы, равная $\frac{RT}{mg}$ (R —универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, m — средний молекулярный вес воздуха, g — ускорение свободного падения), а k_{zz} — коэффициент турбулентной диффузии по высоте. В этом случае продуктам реакции обрыва (3) хватает времени, чтобы уйти из стратосферы в тропосферу и покинуть "поле боя". В противном случае, т.е. при обратном соотношении времен, продуктам реакции (3) хватит времени, чтобы превратиться в исходные компоненты, участвующие в

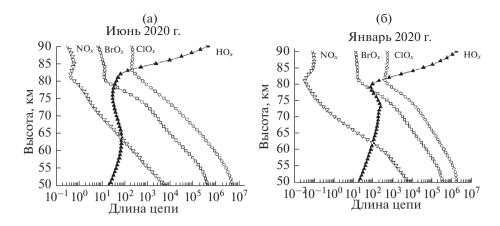


Рис. 5. Длины цепей HO_x, NO_x, ClO_x и BrO_x циклов в июне (рис. 5а) и январе (рис. 5б) 2020 г. на широте 50° с.ш.

реакциях продолжения цепи, и никакого обрыва цепи не произойдет. В этом случае он будет иметь место, когда компоненты, ведущие цепь, покинут стратосферу в результате турбулентной диффузии. Тогда доминировать будет "физический обрыв", скорость которого определяется временем τ_d , вычисляемым по формуле (6) [21]. Скорость физического обрыва, W_d^{phys} , рассчитывается по формуле (7):

$$W_d^{phys} = \frac{\left[X_x\right]}{\tau_d},\tag{7}$$

где $[X_x]$ — сумма концентраций активных компонент семейства, участвующих в реакциях продолжения цепи. Для HO_x семейства это $[\mathrm{OH}]$ + $[\mathrm{HO}_2]$, для NO_x — $[\mathrm{NO}]$ + $[\mathrm{NO}_2]$, для ClO_x — $[\mathrm{Cl}]$ + $[\mathrm{ClO}]$, для BrO_x — $[\mathrm{Br}]$ + $[\mathrm{BrO}]$. Длина цепи рассчитывается по той же формуле (5), в знаменателе которой W_d^{chem} нужно заменить на W_d^{phys} . В общем случае нужно учитывать оба типа обрыва и тогда рассчитывать длину цепи, подставляя в знаменатель (5) сумму W_d^{phys} + W_d^{chem} .

Длина цепи рассчитывалась для HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклов, поскольку в O_x цикле цепных процессов не происходит. Во всех случаях расчеты проводили по формуле (2), в которой данные о числителе уже приводились выше. Рассчитанные длины цепи для указанных циклов в июне и январе 2020-го года на широте 50° с.ш. показаны на рис. 5.

Различия в длине цепи циклов в значительной степени зависят от характера обрыва цепи в цикле. Обрыв цепи в ClO_x и BrO_x циклах имеет физический характер, поскольку время жизни промежуточных резервуаров (HCl, HBr, $ClONO_2$, $BrONO_2$, HOCl. HOBr), образующихся в ходе "химического" обрыва, меньше характеристического времени переноса τ_d . В NO_x цикле имеют место как физиче-

ский, так и химический обрыв, связанный с реакцией $N+NO \rightarrow N_2+O$, которая приводит к гибели ведущей цепь компоненты NO. В HO_x цикле обрыв также включает оба типа обрыва — как физический, так и химический. Последний определяется реакцией $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$, которая уводит из цепи активные компоненты OH и HO_2 , заменяя их на долгоживущие H_2O и O_2 . Другие различия определяются концентрацией компонент, ведущих цепь, и значениями констант скорости реакций продолжения цепи, которые определяют не только величину числителя в формуле (2), но и величину знаменателя (в случае химического обрыва).

В заключение кратко рассмотрим работы, в которых обсуждаются вопросы, связанные с расчетом скорости разрушения озона в каталитических циклах и длины цепи циклов. Так, в [22] рассматривается вопрос о скорости продолжения цепи в каталитических циклах разрушения стратосферного озона. Там предполагается, что скорость продолжения цепи в цикле должна рассчитываться через сумму скоростей реакций продолжения цепи. Однако это противоречит законам химической кинетики, согласно которым суммировать можно только скорости параллельно протекающих реакций [11], а в цепном процессе реакции протекают последовательно. Легко видеть, что суммирование скоростей реакций продолжения цепи при определении скорости цепного процесса может привести к ошибке в сотни процентов по сравнению с корректными расчетами, предлагаемыми в [6].

В [23] рассматривается вопрос о длине цепи каталитических циклов. Вопрос о выборе лимитирующей стадии в каждом цикле решается путем подбора некоторого диапазона высот, в котором можно выбрать одну реакцию продолжения цепи, обладающую наименьшей скоростью. Такой метод, будучи по сути правильным, встречает ряд трудностей при рассмотрении конкретных ситуа-

ций, особенно в тех случаях, когда число реакций продолжения цепи превышает две. Так, в цикле 2 НО_х (три реакции продолжения цепи, см. выше) для условий января 2020-го года невозможно выделить область высот выше 70 км с одной лимитирующей стадией, поскольку здесь скорости всех трех реакций сильно сближаются. Напомним, что в нашем случае лимитирующая стадия автоматически определяется при любом числе реакций и при любой степени близости скоростей этих реакций. Относительно хлорного цикла предполагается, что обрыв в этом цикле связан с образованием HCl, что неверно, поскольку время жизни HCl существенно меньше τ_d . В результате в [23] получается высокая скорость химического обрыва и маленькая длина цепи в хлорном цикле, равная нескольким десяткам. Тогда как при правильном определении механизма обрыва в этом цикле получается длина цепи, превышающая в нижней мезосфере 10^6 звеньев (см. рис. 5). Из сказанного следует, что если бы мы в своих расчетах руководствовались рекомендациями, предлагаемыми в [22] и [23], то результаты были бы совершенно иными, причем, ошибочными.

выводы

- 1. Рассчитана скорость разрушения мезосферного озона (высоты 50-90 км) в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в январе и июне 2020-го года по на широте 50° с.ш.
- 2. По этим данным определена длина цепи HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклов для тех же условий, что и выше.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНЭП XФ РАН им. В.Л. Тальрозе AAAA-0047-2018-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. World Meteorological Organization, The Stratosphere 1981: Theory and Measurements, Rep. 11, WMO Global Ozone Res. And Monitoring Proj., Geneva, Switzerland, 1981.
- Allen Mark, Lunine Jonathan I., Yung Yuk L. The vertical distribution of ozone in the mesosphere and lower thermosphere // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. D3. P. 4841–4872.
- 3. *Wilson W.J., Schwartz P.R.* Diurnal variations of mesospheric ozone using millimeter wave measurements // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. P. 7385–7388.
- Hingane L.S. // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Earth and Planetary Sciences. 1984. V. 93. P. 91.

- Shimazaki Tatsuo Minor constituents in the middle atmosphere. Tokyo, Japan. Terra Scientific Publishing Company, 1985, 443 p.
- 6. *Ларин И.К.* Химическая физика озонового слоя. М.: РАН, 2018. 208 с.
- Prather M.J. Ozone in the upper stratosphere and mesosphere // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. No. C6. P. 5325–5338.
- 8. Mash Daniel, Smith Anne, Brasseur Guy, Kaufmann Martin, Grossmann Klaus The existence of a tertiary ozone maximum in the high-latitude middle mesosphere // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. № 24. P. 4531–4534.
- https://www.researchgate.net/project/Modellinglong-term-changes-of-mesospheric-temperature-andchemistry.
- http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=ht-mlpage&page=welcome.
- 11. *Пурмаль А.П.* А.Б.В... Химической кинетики. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004. 277 с.
- 12. *Chapman S*. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere // Phil. Mag. 1930. V. 10. № 7. P. 369–383.
- 13. *Cruzen P.J.* Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere //J. Geophys. Res. 1971. V. 76. № 30. P. 7311–7217.
- 14. *Гущин Г.П.* Исследование парниковой эффективности и определение времен жизни в атмосфере озонобезопасных галогенированных углеводородов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л., 1968.
- 15. *Johnston H.S.* Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport emissions // Science. 1971. V. 173. № 6. 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.
- 17. *Wofsy C., McElroy M. B.* HO, NO, and ClO: Their Role in Atmospheric Photochemistry // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1582–1591.
- 18. *Wofsy S.C., McElroy M.B., Yung Y.L.* Chemistry of the atmospheric bromine // Geophys. Res. Lett. 1975. V. 2. P. 215–218.
- 19. Yung Y.L., Pinto J.P., Watson R.T., and Sander S.P. Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere // J. Atm. Sci. 1980. V. 37. P. 339–353.
- 20. https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/.
- 21. *Larin Igor* On the Chain Length and Rate of Ozone Depletion in the Main Stratospheric Cycles // Atmospheric and Climate Sciences. 2013. V. 3. P. 141–149.
- 22. *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.
- 23. *Lary D.J.* Catalytic destruction of atmospheric ozone // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. P. 21515–21526.

About Ozone Depletion in the Mesosphere

I. K. Larin*

V.L. Talroze of the Institute of Energy Problems of Chemical Physics Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center of Chemical Physics. N.N. Semenov Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 38, bldg. 2, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: iklarin@narod.ru

Data are presented on the rate of ozone destruction in the catalytic cycles of O_x , HO_x , NO_x , CIO_x and BrO_x in the mesosphere in January and June 2020, as well as chain length in HO_x , NO_x , CIO_x and BrO_x cycles for the same conditions. The altitude profiles of the concentrations of small atmospheric components, temperature and turbulent diffusion coefficients were calculated using the SOCRATES interactive two-dimensional model for the conditions of June and January 2020 at a latitude of 50° N. in the range of heights 50-90 km. As the initial data for the calculations, we used the forecasts of the atmospheric content of greenhouse gases of the Intergovernmental Panel on Climate Change RCP 4.5 for the above conditions.

Keywords: mesosphere, mesosphere temperature, chemical families, catalytic cycles, chain process, limiting stage of chain process, rate of ozone destruction in a catalytic cycle, chain length