

ВЛИЯНИЕ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

© 2020 г. И. К. Ларин*

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019;
после доработки 11.07.2019;
принята в печать 22.07.2019

Представлены данные об изменении скорости разрушения стратосферного озона в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в 2100 году по сравнению с 2000 годом, произошедшем в результате изменения стратосферной температуры, вызванного глобальным потеплением. Расчет высотных профилей концентраций малых атмосферных составляющих и температуры проводился с помощью интерактивной двумерной модели SOCRATES для условий июня и января 2000-го и 2100-го годов на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 0–50 км. В качестве начальных данных для расчетов использовались прогнозы по атмосферному содержанию парниковых газов Межправительственной группы экспертов по изменению климата RCP 4.5 и RCP6.0 для 2000-го и 2100-го годов.

Ключевые слова: глобальное потепление, температура стратосферы, химические семейства, каталитические циклы, цепной процесс, лимитирующая стадия, скорость разрушения озона.

DOI: 10.31857/S0207401X20040111

ВВЕДЕНИЕ

Изменение климата, которое в настоящее время проявляется в том числе в виде глобального потепления, может повлиять на состояние озонового слоя Земли различными путями, из которых в качестве наиболее существенных следует выделить влияние через изменение химического состава, а также через изменение температуры стратосферы и ее динамики. Происходящие в озоновом слое изменения, в свою очередь, оказывают влияние на климат — через изменение радиационных потоков, следствием чего является изменение градиентов температуры и, соответственно, динамики стратосферы. Таким образом, изменения климата и озонового слоя оказываются взаимосвязанными, причем часто — нелинейным образом, что осложняет анализ ситуации [1].

Под изменением химического состава, связанного с изменением климата, понимается появление в атмосфере парниковых газов, которые поглощают тепловое излучение Земли и частично возвращают его назад, на земную поверхность. Поскольку парниковые газы не поглощают солнечное излучение, являющееся основным поставщиком тепла для земной поверхности, то при накоплении парниковых газов в атмосфере возникает нарушение радиационного баланса, который существовал в их отсутствие и определялся

равенством потоков тепла, приходящих к Земле от Солнца, и потоков тепла, уходящих от Земли в космос. В настоящее время на земную поверхность приходит дополнительный поток тепла, возвращаемого парниковыми газами. Для восстановления радиационного баланса необходимо скомпенсировать этот дополнительный поток тепла, что можно сделать, увеличив температуру земной поверхности и тем самым увеличив тепловой поток Земли, уходящий в космос. Что и происходит: температура поверхности увеличивается, а радиационный баланс восстанавливается. В этом и заключается действие парникового эффекта.

Парниковый эффект изменяет температуру не только поверхности Земли, но и более высоколежащих слоев атмосферы — тропосферы (0–15 км) и стратосферы (15–50 км). При этом поглощение теплового излучения поверхности Земли парниковыми газами приводит к нагреванию тропосферы, поскольку высотное распределение долгоживущих парниковых газов определяется барометрическим распределением и на высотах тропосферы их содержание велико (а следовательно, велико и поглощение). Охлаждение же парниковыми газами определяется температурой среды, которая в тропосфере падает с высотой. Отметим здесь, что согласно закону Стефана–Больцмана интенсивность излучения черного тела (в данном случае

молекулами парниковых газов) пропорциональна температуре в четвертой степени. Понижение температуры с высотой в тропосфере приводит к относительному уменьшению потери тепла через излучение по сравнению с его поглощением. Отсюда возникает нагревающий эффект тропосферы парниковыми газами.

В стратосфере, однако, увеличение содержания парниковых газов приводит только к охлаждению, поскольку они, согласно закону Стефана–Больцмана, испускают в космос больше теплового излучения, чем поглощают. Интенсивность теплового излучения увеличивается с ростом температуры (которая в стратосфере растет с высотой), поэтому охлаждающий эффект увеличивается с высотой, достигая максимума около стратопаузы (≈ 50 км), где стратосферная температура максимальна. Эффект стратосферного охлаждения парниковыми газами изменяется при изменении широты, так как он зависит от баланса между поглощением теплового излучения, идущего снизу, и излучением, которое определяется локальной температурой. Результирующий эффект охлаждения парниковыми газами распространяется на более низкие уровни в высоких широтах, находясь здесь примерно на высотах тропопаузы.

Количественной мерой нарушения радиационного баланса (а фактически – парникового эффекта) является радиационный форсинг. Под радиационным форсингом, который мы далее будем обозначать как RF и выражать в единицах $Вт/м^2$, понимают разницу нисходящих и восходящих потоков излучения на единицу площади на уровне тропопаузы, которая возникает в результате изменения внешнего фактора (такого, например, как изменение концентрации углекислого газа или светимости Солнца) и приводит к изменению климата. Радиационный форсинг рассчитывается для условий, при которых температура стратосферы приходит в равновесие с новыми радиационными условиями, но при которых не возникает никаких изменений в состоянии системы поверхность–тропосфера. Поскольку радиационный форсинг конкретного парникового газа зависит от его содержания в атмосфере, необходимо выбрать начальную точку отсчета накопления данной компоненты. В качестве такой точки выбирается концентрация парникового газа в 1750 году, который рассматривается в качестве начала индустриальной эпохи. В работе [2] приводятся аналитические выражения, позволяющие рассчитать величину RF ряда парниковых газов для указанных условий через их концентрации.

В работе [3] отмечается, что радиационный форсинг может рассматриваться как показатель изменения равновесного глобального среднего значения температуры поверхности Зем-

ли. Для такой связи в работе [4] предлагается выражение

$$\Delta T_s / \Delta F = \lambda, \quad (1)$$

где ΔT_s – среднегодовое среднеглобальное изменение температуры земной поверхности, ΔF – суммарное изменение среднеглобального радиационного форсинга данный момент, λ – коэффициент пропорциональности, принимаемый равным ≈ 0.5 $К/Вт \cdot м^2$ [4].

В расчетах с помощью двумерной модели SOCRATES [5] и данных о концентрациях парниковых газов, приведенных в сценариях Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) RCP 4.5 и RCP 6.0, рассматривались следующие парниковые газы: CO_2 , N_2O , CH_4 , CFC-11 (CCl_3F), CFC-12 (CCl_2F_2), CFC-113 ($Cl_2FC-CClF_2$), CFC-114 ($ClF_2C-CClF_2$), CFC-115 (ClF_2C-CF_3), CCl_4 , метилхлороформ (CH_3CCl_3), HCFC-22 ($CHClF_2$), галлон-1211 ($CBrClF_2$), галлон-1301 ($CBrF_3$). В [3] приводятся данные об атмосферном содержании этих газов в 1750 и 1998 годах и соответствующих 1998 году радиационных форсингах, которые в единицах $Вт/м^2$ составляют: 1.46 для CO_2 , 0.15 для N_2O , 0.48 для CH_4 , 0.07 для CFC-11, 0.17 для CFC-12, 0.03 для CFC-113, 0.005 для CFC-114, 0.001 для CFC-115, 0.01 для CCl_4 , 0.004 для CH_3CCl_3 , 0.03 для HCFC-22, 0.001 для галлон-1211, 0.001 для галлон-1301. С помощью формулы (1) и данных по изменению радиационного форсинга, приведенных выше, можно оценить изменение среднеглобальной температуры земной поверхности, соответствующее ΔF .

Что касается влияния климата на озоновый слой, связанное с изменением температуры среды, то оно определяется законом Аррениуса [6], согласно которому константа скорости k химической реакции зависит от температуры по закону

$$k = A \exp(-E_a / RT), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль · град), T – температура в градусах К. Как следует из формулы (2), влияние климата на озон зависит от знака энергии активации, который может быть как положительным (и тогда охлаждение стратосферы уменьшит скорость химической реакции, в том числе и скорость реакций разрушения озона), так и отрицательным (тогда скорость разрушения озона увеличится). Что же касается величины искомого эффекта, который зависит от скорости соответствующих реакций, то она определяется величиной энергии активации. Более подробно мы остановимся на этом вопросе при рассмотрении реакций разрушения озона в каталитических циклах. Влияние динамических процессов, связанных с изменением климата, на озоновый слой обуслов-

лено достаточно сложными для анализа вопроса-ми стратосферно-тропосферного обмена, а также разнообразными волновыми процессами, на которых мы не будем останавливаться.

Поставленная задача решалась следующим образом. Сначала спомощью модели SOCRATES были рассчитаны скорости гибели озона в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x для условий января и июня 2000-го года на широте 50° с.ш. по сценариям IPCCRCP 4.5 и RCP 6.0. Различие этих сценариев заключается в том, что в сценарии RCP 6.0 концентрации парниковых газов в 2100 году принимаются более высокими, чем в сценарии RCP 4.5, который считается более умеренным. Затем для тех же условий и сценариев с помощью модели SOCRATES были получены данные о высотном профиле температуры в 2100 году. Далее эти данные были использованы для аналогичных расчетов, что и ранее, в которых использовались данные о концентрациях активных частиц для 2000-го года, а данные о температуре – для 2100-го года. Это позволило исключить влияние на скорость гибели озона изменений концентраций активных частиц, происходящих со временем, и учесть только влияние изменений температуры, т.е. влияние глобального потепления.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ГИБЕЛИ ОЗОНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ В 2000 ГОДУ

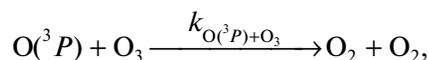
Расчет скорости гибели озона в каталитических циклах проводился с помощью методики, описанной в работах [7–11]. Вкратце она заключается в следующем. Как известно [6], для каталитического цикла разрушения озона, включающего n последовательных реакций продолжения цепи, скорость этих реакций определяется скоростью лимитирующей стадии, т.е. скоростью наиболее медленной реакции. Для ее нахождения в работе [7] было предложено выражение

$$W_x(-O_3) = 2 \sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(x)} \right)^{-1}, \quad (3)$$

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

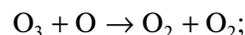
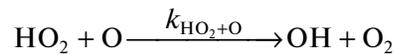
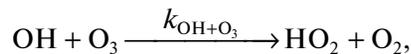
$X, \sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(x)} \right)^{-1}$, – скорость продолжения цепи в цикле X . Коэффициент “2” означает, что в реакциях продолжения цепи погибают две частицы нечетного кислорода: $O^3(P)$ и $O^3(P)$, $O^3(P)$ и O_3 , O_3 и O_3 . При расчетах скорости гибели озона в конкретных циклах учитывались следующие реакции продолжения цепи.

Кислородный цикл O_x [12]:

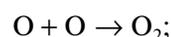
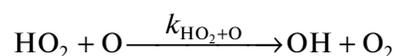
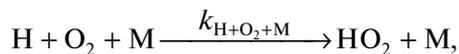


Водородный цикл¹⁾ HO_x :

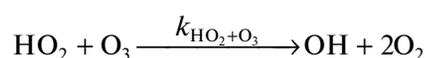
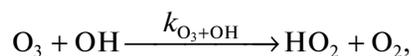
цикл 1 –



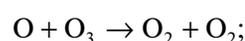
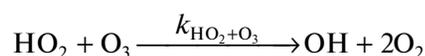
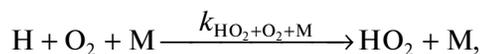
цикл 2 –



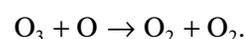
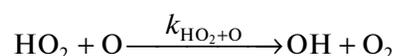
цикл 3 –



цикл 4 –

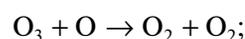
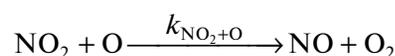
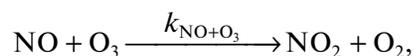


цикл 5 –



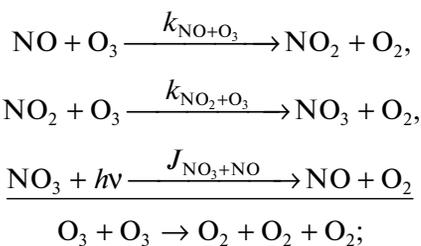
Азотноокисный цикл NO_x [13–16]:

цикл 1 –

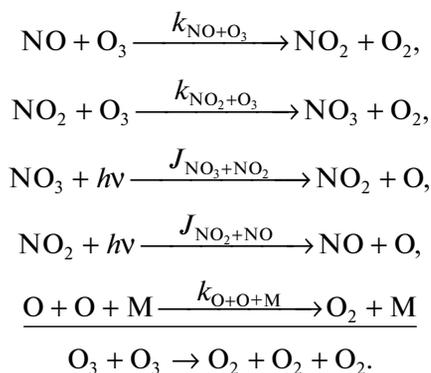


¹⁾ Hampson J. “Chemical Instability of the Stratosphere”, paper presented at the International Association of Meteorology and Atmospheric Physics (IUGG) Symposium on Atmospheric Radiation. Leningrad, USSR, 1964.

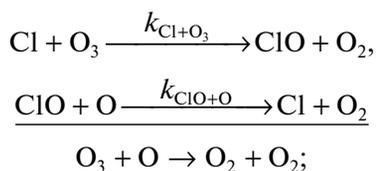
цикл 2 –



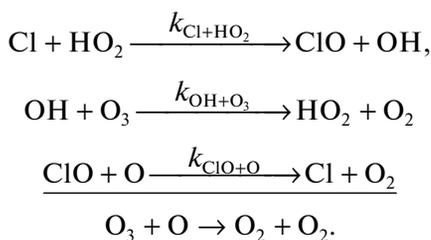
цикл 3 –

Хлорный цикл ClO_x [17, 18]:

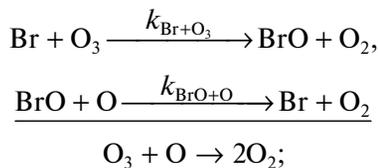
цикл 1 –



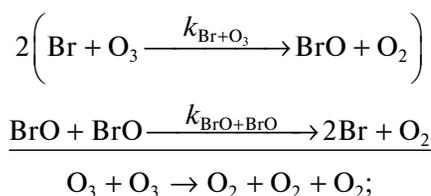
цикл 2 –

Бромный цикл BrO_x :

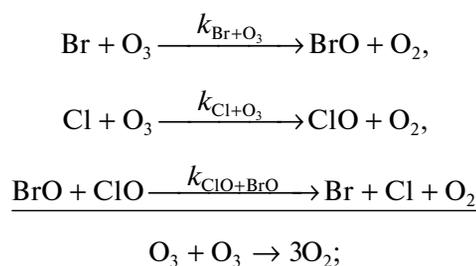
цикл 1 [19] –



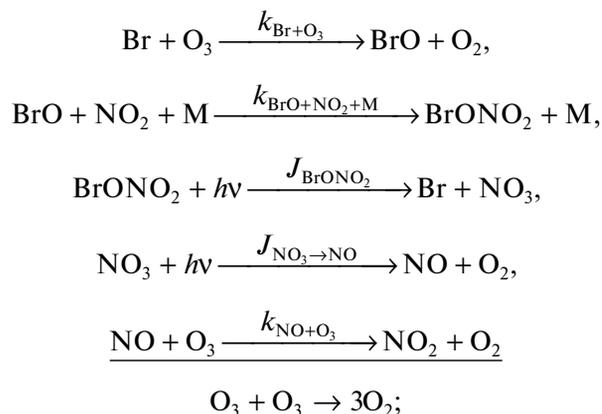
цикл 2 –



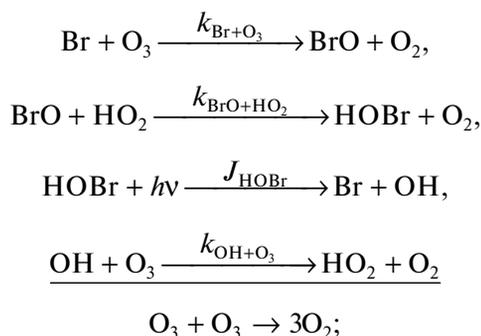
цикл 3 [20] –



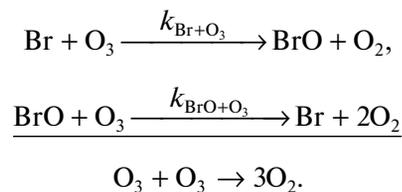
цикл 4 –



цикл 5 –



цикл 6 –



В расчетах использовались константы скоростей реакций из работы [21].

Результаты расчетов абсолютных скоростей разрушения озона в циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x для условий июня и января 2000 года, рассчитанных по сценариям IPCCRCP 4.5 и RCP 6.0 [22], показаны на рис. 1. Данные для разных сценариев приводятся вместе, поскольку для 2000 года эти сценарии одинаковы [22].

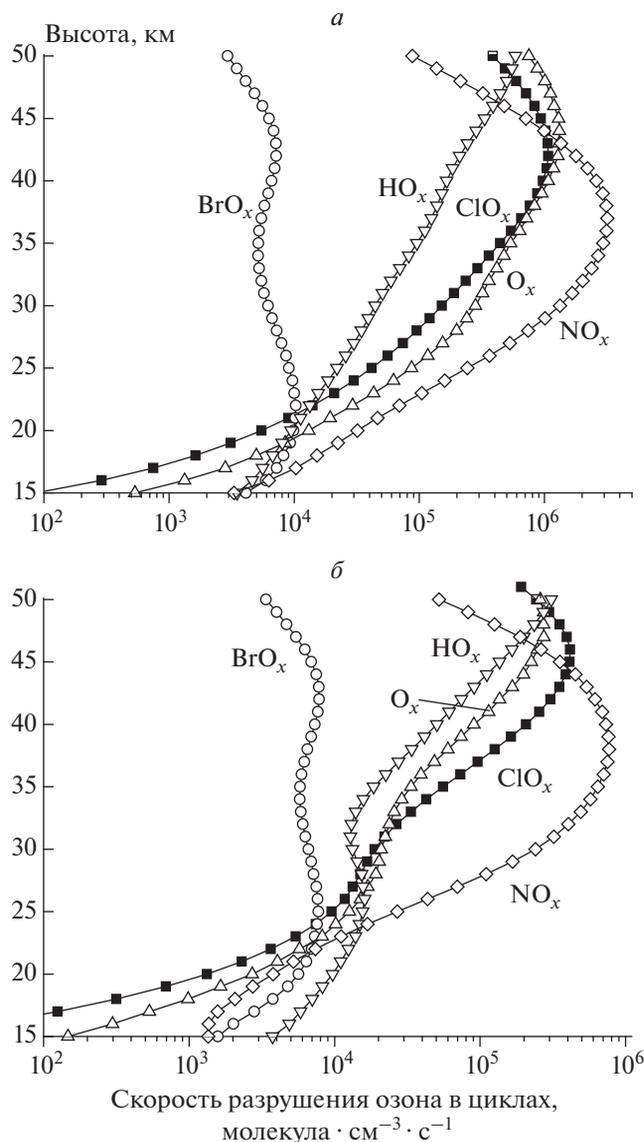


Рис. 1. Скорость разрушения озона в O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклах для условий июня (а) и января (б) 2000 года.

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГИБЕЛИ ОЗОНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ В 2100 ГОДУ

Как уже говорилось выше, это влияние рассчитывалось путем учета нового (по сравнению с 2000 годом) высотного распределения температуры, которое возникло благодаря изменению атмосферного содержания парниковых газов в 2100 году в соответствии со сценариями IPCCRCP 4.5 и RCP 6.0. Высотные профили температуры для условий июня и января 2000-го и 2100-го годов по сценариям RCP 4.5 и RCP 6.0, которые учитывались в расчетах, показаны на рис. 2. Можно видеть, что, помимо естественных сезонных изме-

нений, происходят изменения, связанные с разными сценариями: при переходе от сценария RCP 4.5 к сценарию RCP 6.0 похолодание стратосферы увеличивается, что объясняется разницей в прогнозах относительно атмосферного содержания парниковых газов в этих сценариях. Подчеркнем еще раз, что в расчетах для 2100-го года изменялась только температура, а концентрации активных компонент, участвующих в каталитических циклах, оставались теми же, что и в 2000 году.

Результаты расчетов относительного (в %) влияния глобального потепления на скорость гибели озона в каталитических циклах в 2100 году по сравнению с 2000 годом приводятся в табл. 1. Расчет проводился по формуле

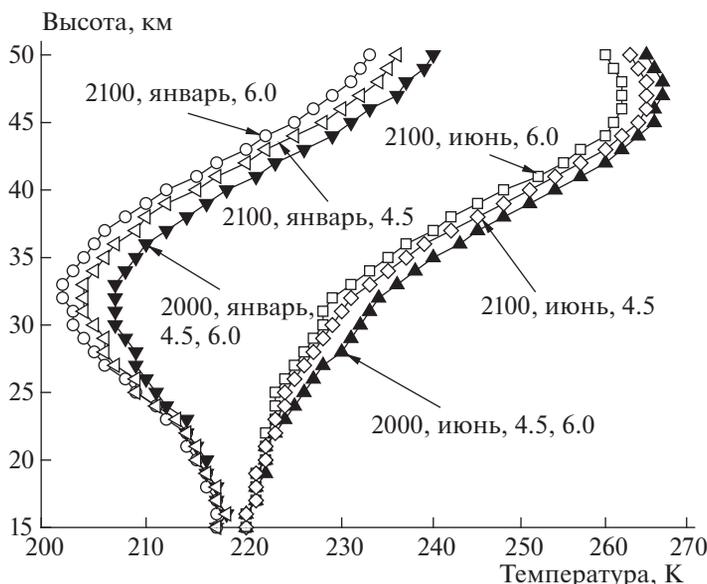


Рис. 2. Высотные профили температуры для разных условий и сценариев.

$$\theta_x = 100[W_x(2100, \text{RCP } 4.5, \text{RCP } 6.0)/W_x(2000) - 1], \quad (4)$$

где θ_x — относительное (в %) изменение суммарной скорости гибели озона в цикле X в 2100 году по сравнению с 2000 годом в июне или январе месяце на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 15–50 км, рассчитанное по сценарию RCP 4.5 ($W_x(2100, \text{RCP } 4.5)$) или RCP 6.0 ($W_x(2100, \text{RCP } 6.0)$); $W_x(2000)$ — скорость разрушения озона в цикле X для условий июня или января месяцев 2000-го года, которые показаны на рис. 1. Знак “–” в табл. 1 означает, что глобальное потепление уменьшает скорость гибели озона в цикле, а знак “+” — что оно увеличивает его.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, все эффекты, наблюдаемые в январе, превосходят наблюдаемые в июне. Это объясняется тем, что относительные и абсолютные различия темпера-

туры, показанные на рис. 2 для января, больше, чем для июня. Видно также, что рассчитанные эффекты существенно различаются для разных циклов, и если для хлорного цикла они не превосходят 1% для обоих сценариев, то для кислородного цикла в январе для сценария RCP 6.0 эффект составляет почти 22% (!). Эти различия полностью определяются различиями в энергиях активации лимитирующих стадий в хлорном и кислородном циклах разрушения озона: в кислородном цикле энергия активации реакции $\text{O} + \text{O}_3$ в восемь раз больше энергии активации константы скорости реакции $\text{Cl} + \text{O}_3$, определяющей скорость разрушения озона в хлорном цикле. Наконец, оказалось, что глобальное потепление может не только замедлять разрушение озона, но и ускорять его. Это уско-

Таблица 1. Относительное (в %) изменение скорости гибели озона в каталитических циклах в 2100-го году по сравнению с 2000 годом, рассчитанное по формуле (4) для условий июня и января месяцев по сценариям RCP 4.5 и RCP 6.0 на широте 50° с.ш.

Цикл	Июнь 2100 г., RCP 4.5	Июнь 2100 г., RCP 6.0	Январь 2100 г., RCP 4.5	Январь 2100 г., RCP 6.0
ClO_x	–0.096	–0.252	–0.182	–0.355
BrO_x	+1.083	+1.513	+1.101	+1.824
NO_x	–0.922	–1.692	–1.564	–2.786
NO_x	–1.629	–3.171	–5.064	–8.595
O_x	–7.687	–14.768	–12.849	–21.845
Все циклы	–2.632	–5.080	–4.823	–8.198

рение относится к бромному циклу и объясняется тем, что лимитирующая стадия бромного цикла имеет отрицательную энергию активации. Речь идет о реакции $\text{BrO} + \text{O}$, имеющей энергию активации, равную -1.91 кДж/моль.

Рассчитанный общий эффект воздействия глобального потепления на озоновый слой в 2100 году по сравнению с 2000 годом на широте 50° с.ш. (см. табл. 1) составляет в июне -2.632% (сценарий RCP 4.5) и -5.080% (сценарий RCP 6.0), а в январе — это соответственно -4.823% и -8.198% .

ВЫВОДЫ

1. Рассчитано влияние глобального потепления на скорость гибели озона в каталитических циклах O_x , NO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в 2100 году по сравнению с 2000 годом на широте 50° с.ш.

2. Показано, что в зависимости от условий и в соответствии с теорией скорость гибели озона в каталитических циклах под действием глобального потепления и вызванного им похолодания стратосферы уменьшает скорость разрушения озона в них в широких пределах: от 0.096% в хлорном цикле в июне 2100-го года по сравнению с 2000 годом по сценарию RCP 4.5 до 21.845% в кислородном цикле в январе 2100-го года по сценарию RCP 6.0.

3. Показано также, что глобальное потепление может не только уменьшать, но и увеличивать скорость гибели озона, если лимитирующая стадия цикла имеет отрицательную энергию активации, как, например, в бромном цикле.

4. Показано, что в целом глобальное потепление приводит к уменьшению скорости гибели озона: от 2.632% в июне 2100-го года по сравнению с 2000 годом по сценарию RCP 4.5 и до 8.198% в январе 2100-го года по сценарию RCP 6.0.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-05-00080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project — Report No. 50.
2. https://www.ess.uci.edu/researchgrp/prather/files/2001IPCC_SyR-Watson.pdf
3. <https://doi.org/10.1002/j.1477-8696.1996.tb06169.x>
4. Ramanathan V., Cicerone R., Singh H., Kiehl J. // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. P. 5547.
5. <http://acd.ucar.edu/models/SOCRATES/>
6. Пурмаль А.П. А,Б,В... химической кинетики. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004.
7. Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: РАН, 2018.
8. Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81.
9. Ларин И.К. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 79.
10. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90.
11. Ларин И.К., Кусков М.Л. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 8. С. 76.
12. Chapman S. // Phil. Mag. 1930. V. 10. P. 369.
13. Cruzen P.J. // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 7311.
14. Конашенок В.Н. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1968. Т. 4. № 7. С. 797.
15. Гуцин Г.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: Главная геофизическая обсерватория, 1968.
16. Johnston H.S. // Science. 1971. V. 173. P. 517.
17. Stolarski R.S., Cicerone R.J. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1610.
18. Wofsy S., McElroy M.B. // Ibid. 1974. V. 52. P. 1582.
19. Wofsy S.C., McElroy M.B., Yung Y.L. // Geophys. Res. Lett. 1975. V. 2. P. 215.
20. Yung Y.L., Pinto J.P., Watson R.T., Sander S.P. // J. Atmos. Sci. 1980. V. 37. P. 339.
21. <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
22. <http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=htmlpage&page=welcome>