

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ СЛОЯ ЮНГЕ НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА В НИЖНЕЙ СТРАТОСФЕРЕ

© 2021 г. И. К. Ларин^{1*}, А. Е. Алоян^{2**}, А. Н. Ермаков¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: iklar@narod.ru

**E-mail: aloyan@m.inm.ras.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020;

после доработки 07.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

В работе приводятся результаты расчетов динамики разрушения озона в нижней стратосфере, выполненные с учетом гетерогенных химических реакций, протекающих со скоростью $w(-O_3)_{ГХР}$, $см^{-3} \cdot с^{-1}$, с участием частиц слоя Юнге (background aerosol). Найденный в расчетах на высотах менее 16 км драматический спад $w(-O_3)_{ГХР}$ в сравнении со скоростью убыли озона, рассчитанной с участием газовых химических реакций ($w(-O_3)$), свидетельствует об ингибирующей роли частиц аэрозоля. Причиной выступает захват из воздуха частицами аэрозоля молекул N_2O_5 . Их быстрый сток влечет за собой резкий спад концентраций компонент семейства NO_x в воздухе, а также, хотя и менее выраженное, снижение концентраций компонент семейств HO_x и O_x , участвующих в разрушении озона. На больших высотах: 16–22 км, величина $w(-O_3)_{ГХР}$ напротив, оказывается несколько выше $w(-O_3)$; сказывается ускорение процесса разрушения с компонентами семейств HO_x и ClO_x . Возросший уровень их концентраций и скоростей реакций с озоном обязан пониженному содержанию в воздухе компонент семейства NO_x . Это положительное влияние гетерогенных химических реакций с участием частиц аэрозоля на $w(-O_3)_{ГХР}$ практически вырождается, однако на еще больших высотах. Причиной служит снижение содержания частиц аэрозоля, а также ускорение фотодиссоциации молекул $N_2O_5(g) \xrightarrow{h\nu} NO_3(g) + NO_2(g)$, что в совокупности сопровождается подавлением процесса их захвата частицами.

Ключевые слова: озон, скорость разрушения озона, слой Юнге, гетерогенные химические реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21050095

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] при рассмотрении влияния частиц слоя Юнге [2] на время жизни “нечетного кислорода” в нижней стратосфере нами отмечалась важная роль гетерогенных химических реакций (ГХР) [3–5] в сложном цикле атмосферных химических процессов с участием компонент семейства O_x . О влиянии частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона косвенно свидетельствуют и данные натурных наблюдений концентраций компонент семейств, участвующих в разрушении озона в средних широтах в натурных экспериментах SPADE (Stratospheric Photochemistry Aerosols and Dynamics Expedition) [6]. В этой связи в работе [7] нами указывалось, что именно ГХР с участием частиц этого слоя являются причиной отрицательной тенденции изменения концентрации озона в нижней стратосфере в период так называемого озонового кризиса (конец XX столе-

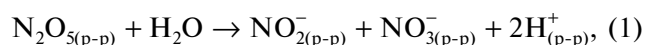
тия). Цель данной работы – проведение численных расчетов с учетом влияния сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона на высотах, отвечающих расположению частиц слоя Юнге в нижней стратосфере: 10–25 км.

МОДЕЛЬ ChemWG

В настоящей работе, как и в [7], о влиянии ГХР с участием частиц слоя Юнге на концентрации малых составляющих в нижней стратосфере и скорости реакций с их участием судили с применением ранее построенной 0-мерной модели (ChemWG). В работе [8] подобным образом рассматривалось и локальное разрушение озона в нижней стратосфере в высоких широтах (68 ± 10)° с.ш. с участием больших (5 и более мкм) частиц тригидрата азотной кислоты (NAT rocks). Описание модели ChemWG, включающей блок химических реакций

в газовой фазе, аналогичный модели SOCRATES [9], а также блоки процессов массообмена на границе “газ–капля” и жидкофазных реакций в каплях, дается в работе [7]. Численные расчеты выполнялись для единичного объема газа с равномерно распределенными по его объему каплями ($r = 0.1$ мкм) на высотах от 10 до 25 км. Время счета составляло $\leq 3 \cdot 10^6$ с (≈ 30 сут). При этом, как и в модели SOCRATES, содержание малых примесей рассчитывалось с учетом их суточных изменений. В расчетах принимали во внимание диффузионные ограничения жидкофазных реакций в объеме частиц аэрозоля.

По результатам рассмотрения было найдено, что основную роль в данных условиях играют процессы гидролиза захватываемых из воздуха молекул N_2O_5 и в гораздо меньшей степени процессы гидролиза $ClONO_2$:



Оба эти процесса быстро протекают в приповерхностном слое капель, а их скорости пропорциональны площади их удельной поверхности: $3L/r$. Здесь L – объемное содержание капельной влаги в газе ($см^3$ аэрозоля/ $см^3$ воздуха).

Необходимые для вычислений скоростей этих ГХР удельные величины объема/поверхности частиц сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере заимствовались из данных натурных экспериментов по измерению содержания серной кислоты в нижней стратосфере [10]. Физико-химические свойства переохлажденных капель (содержание серной кислоты – 50–78% вес.%, плотность – 1.4–1.8 г/мл, активность воды и свободных протонов – соответственно $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ –0.3 и $3 \cdot 10^2$ – $3 \cdot 10^5$ моль/л и другие) рассчитывались с привлечением модели AIM (Atmospheric Inorganic Model) [11]. В расчетах использовались также данные о растворимости “резервуарных” хлорсодержащих газов (HCl , $ClONO_2$) и N_2O_5 , которые были получены в экспериментах (wetted wall flow tube technique [12] и других) по изучению динамики захвата газовых молекул переохлажденными растворами серной кислоты, а также данные об их вязкости и кинетике низкотемпературных жидкофазных химических реакций [13]. Высотные профили концентраций индивидуальных компонентов в газовой фазе (x_i , $см^{-3}$), а также температуры и относительной влажности (RH) в заданной географической точке рассчитывали с использованием двумерной интерактивной модели SOCRATES. Приводимые ниже результаты расчетов отвечают средним широтам (50° с.ш.) и летнему времени (июнь 1995 г.).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам расчетов было найдено, что вопреки невысокой растворимости большинства компонент рассматриваемых нами семейств их высотные профили обнаруживают существенные изменения при учете захвата аэрозолями газовых молекул N_2O_5 и $ClONO_2$. Так, концентрация NO_2 – одной из компонент NO_x -семейства – на высотах ≤ 17 км оказывается гораздо более низкой (на порядок величины [1]) в сравнении с рассчитанными нами в отсутствие ГХР. Еще более ощутимыми оказываются изменения концентраций N_2O_5 – предшественника NO_2 : $N_2O_{5(r)} \xrightarrow{h\nu} NO_{3(r)} + NO_{2(r)}$. Их величины оказываются на три-четыре порядка более низкими в сравнении с рассчитанными значениями [N_2O_5] в пренебрежении гидролизом (1). С быстрым захватом N_2O_5 частицами сульфатного аэрозоля вблизи нижней границы слоя Юнге связано и снижение в 3–4 раза на этих высотах концентраций радикалов OH и HO_2 – компонент HO_x -семейства. Их спад вызван снижением концентрации HNO_3 , обусловленным как растворением, так и уменьшением $[OH]$ и $[NO_2]$ и, как результат, подавлением фотодиссоциации паров азотной кислоты. Спад на этих высотах концентрации ClO – компонента семейства ClO_x , участвующего в разрушении озона, также связан с захватом хлорнитрата аэрозольными частицами по реакции (2).

Как отмечалось в работе [1], рассчитанные высотные профили концентраций компонент семейства NO_x , HO_x и ClO_x повторяют высотный профиль распределения массовой концентрации частиц слоя Юнге в нижней стратосфере. При этом, однако, максимумы концентраций OH и ClO находятся на несколько больших высотах (на 1–3 км), чем минимум концентрации NO_2 . В случае радикала OH причина смещения максимума их концентрации вверх – рост содержания озона, а в случае ClO – растущее с увеличением высоты над подстилающей поверхностью содержание резервуарных хлорсодержащих газов (HCl , $ClONO_2$) – предшественников ClO , так как основной источник HCl и $ClONO_2$ – хлорфторуглероды, которые располагаются на больших высотах.

Свидетельства изменений концентраций компонент семейства, участвующих в разрушении озона, вызванном частицами аэрозоля, находим, рассматривая данные цитированных выше натурных экспериментов SPADA [6]. Так, на высоте ~ 19 км ($\sim 50^\circ$ с.ш., ≈ 67 мБар, $T \approx 216$ К, середина мая 1993 г.) содержание NO_2 по этим данным снижалось почти втрое, концентрации OH и HO_2 возрастали примерно на 30–50%, а концентрация ClO – приблизительно вчетверо. При этом в качестве “базового уровня их содержания” (т.е. в отсут-

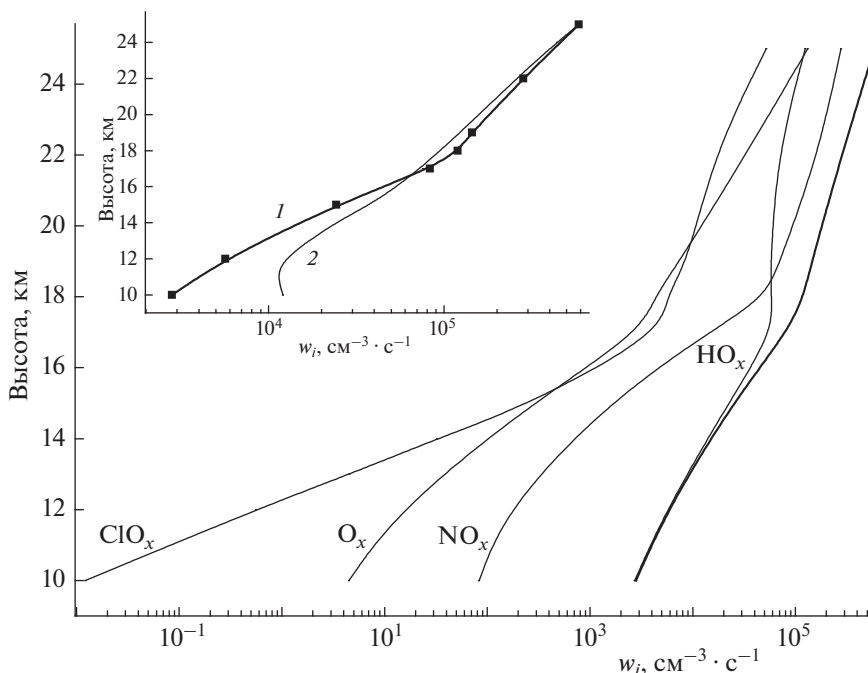


Рис. 1. Рассчитанные с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге в нижней стратосфере высотные профили парциальных скоростей разрушения озона (тонкие линии) и вертикальный профиль их суммарной скорости (жирная кривая) в каталитических циклах HO_x , NO_x , ClO_x и O_x для условий июня 1995 года на широте 50° с.ш. (см. текст). На вставке приводится сравнение высотных профилей суммарных скоростей разрушения озона с участием частиц слоя Юнге (1) и без их учета (2).

стве частиц слоя Юнге) рассматривались концентрации этих компонентов, рассчитанные в приближении отсутствия ГХР с частицами. Похожий рост демонстрируют концентрации радикалов OH и ClO и по данным наших расчетов [1].

На рис. 1 показаны вертикальные профили рассчитанных парциальных скоростей разрушения озона в каталитических циклах HO_x , NO_x , ClO_x и O_x , а также вертикальный профиль их суммарной скорости. При их расчетах в каждом из этих циклов в качестве звеньев продолжения цепи рассматривались те из них, которые характеризуются наименьшей скоростью и лимитируют динамику цикла в целом. К выводу о корректности данного подхода к расчетам $w(-\text{O}_3)$ авторы пришли в работе [14] при обсуждении иных, по нашему мнению, ошибочных подходов [15–17] к расчетам скорости цепного разрушения озона в нижней стратосфере. При вычислениях абсолютных значений $w(-\text{O}_3)$ принималось также во внимание, что концентрация компоненты O в семействе O_x определяется не только процессами внутри самого семейства, но также при взаимодействии с компонентами семейств HO_x , NO_x , ClO_x , в которых разрушается озон [14].

На вставке к рис. 1 приводится сопоставление вертикальных профилей рассчитанных нами зна-

чений суммарных скоростей разрушения озона в отсутствие ГХР (кривая 1) и при их учете (кривая 2). Из этих данных следует, что влияние сульфатного аэрозоля на разрушение озона существенным образом изменяется в зависимости от высоты над подстилающей поверхностью, что связано с рассматривавшейся выше изменчивостью концентраций компонент этих семейств. Так, на высотах < 16 км присутствие сульфатных частиц ингибирует разрушение озона. Это вызвано эффективным захватом из воздуха частицами аэрозоля газовых молекул N_2O_5 , что обусловлено их быстрым гидролизом (1) в конденсированной фазе. Ключевой при этом оказывается конкуренция процессов фотораспада $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ с временем τ_{hv} ($\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \xrightarrow{hv} \text{NO}_{3(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})}$) и их захвата частицами аэрозоля ($\tau_{\text{захв}}$). При этом ввиду высокой скорости реакции (1) гидролиза молекул N_2O_5 [13] можно считать, что динамику этого процесса определяет динамика их захвата: $\tau_{\text{захв}} = 4r/\alpha\bar{w}L$. Здесь $\alpha = 0.1$ – так называемый коэффициент реакционного захвата N_2O_5 [13], а \bar{w} – средняя тепловая скорость молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ в см/с. Оценки показывают, что диффузия в газе в процессе захвата $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ оказывается лимитирующей стадией лишь при $r \geq 10$ мкм. На высотах до 16 км преобладающим в рассматриваемой конкуренции про-

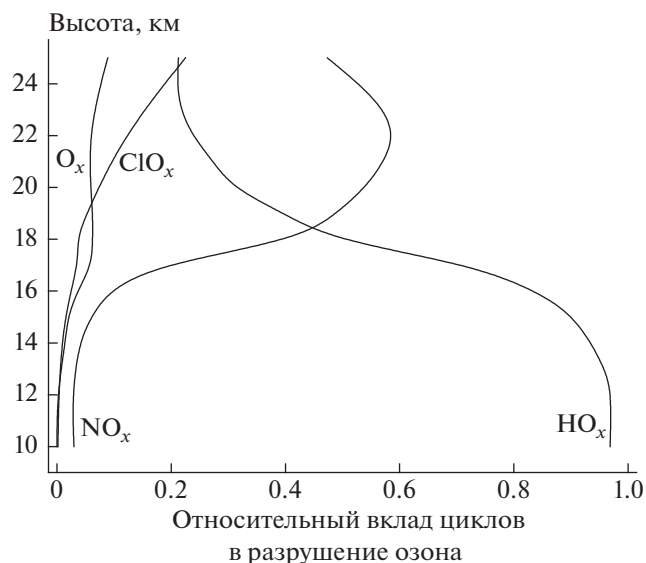


Рис. 2. Высотные профили относительных вкладов каталитических циклов HO_x , NO_x , ClO_x и O_x в разрушение озона с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге на широте 50° с.ш.

цессов оказывается захват $N_2O_{5(r)}$. Его осуществление сопровождается снижением концентраций NO , NO_2 и уменьшением скорости разрушения озона в азотном цикле (см. рис. 1). Одновременно, хотя и в гораздо меньшей степени, на этих высотах снижаются и концентрации OH и HO_2 , что также приводит к уменьшению скоростей разрушения озона в HO_x -цикле. Это негативное влияние частиц аэрозоля на скорости циклов HO_x , NO_x на этих высотах лишь отчасти компенсирует возросшая при этом скорость разрушения озона в циклах O_x и ClO_x .

По мере подъема над подстилающей поверхностью объемная доля частиц аэрозоля снижается, и скорость захвата из воздуха молекул N_2O_5 спадает, т.е. $\tau_{захв}$ растет. Напротив, коэффициент фотодиссоциации N_2O_5 , $j_{N_2O_5} = \tau_{hv}^{-1}$ по мере подъема над подстилающей поверхностью нарастает, что приводит к уменьшению времени жизни молекул N_2O_5 и росту скорости их фотораспада, т.е. τ_{hv} уменьшается. Все это приводит к росту концентраций NO , $NO_{2(r)}$ и увеличению скорости разрушения озона не только в азотном, но и в других циклах (см. рис. 1). Критическим оказывается объемное содержание частиц аэрозоля: $L_{кр} \geq 4r j_{N_2O_5} / 3\alpha\omega \geq 3 \cdot 10^{-13}$. Приведенная оценка $L_{кр}$ находится в согласии с данными расчетов объемного содержания частиц сульфатного аэрозоля на нижней границе слоя Юнге (10 км). Основная часть молекул $N_2O_{5(r)}$ переходит по этой

причине в частицы сульфатного аэрозоля, что замедляет разрушение озона в циклах NO_x и HO_x .

На высотах от ≤ 17 до ≈ 23 км рассчитанные значения $w(-O_3)_{ГХР}$ оказываются несколько меньшими (≈ 10 – 15%) в сравнении с $w(-O_3)$. Это значит, что на этих высотах присутствие в нижней стратосфере частиц аэрозоля способствует ускорению процесса разрушения озона. При этом активацию процесса его разрушения обеспечивает в основном рост скорости реакций HO_x -цикла вследствие сохраняющегося на этих высотах подавления процессов $OH/NO_2 + NO(NO_2)$, хотя определенную роль играют также реакции ClO_x -цикла (хлорная активация). На динамике разрушения озона сказывается и рост скорости разрушения озона в NO_x -цикле по мере подъема, что маскирует активацию этого процесса в HO_x - и ClO_x -циклах. Как отмечалось, увеличение скорости разрушения озона в NO_x -цикле обусловлено нарастанием концентраций NO , NO_2 и NO_3 по мере подъема вследствие снижения скорости захвата N_2O_5 из-за уменьшения концентрации частиц аэрозоля (см. вставку на рис. 1).

На высотах > 22 км влияние частиц сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона практически вырождается. Это связано не только с уменьшением объемной доли частиц аэрозоля и ростом содержания в них серной кислоты по мере подъема над подстилающей поверхностью, но также с ростом скорости газофазных реакций. Причиной уменьшения объемной доли частиц аэрозоля служит нарастание температуры и снижение относительной влажности воздуха с ростом высоты над подстилающей поверхностью. Как следствие, серная кислота из сульфатных частиц переходит в газовую фазу, что ведет к испарению частиц сульфатного аэрозоля. С этими процессами связано и происхождение верхней границы слоя Юнге [2, 18]. На верхней границе последнего объемная доля частиц сульфатного аэрозоля снижается примерно втрое, а коэффициент фотодиссоциации возрастает приблизительно в 1.5 раза. В таких условиях это приводит к тому, что $\tau_{захв}/\tau_{hv} \gg 1$ и основная часть молекул N_2O_5 остается в газовой фазе.

На рис. 2 показаны высотные профили относительных вкладов циклов ClO_x , O_x , HO_x и NO_x в разрушение озона в летнее время на широте 50° с.ш. Видно, что на высотах < 16 км доминирующим оказывается вклад реакций разрушения озона в HO_x -цикле. На его долю при подъеме на высоту от 10 до 16 км приходится от $\sim 98\%$ до $\sim 60\%$ всего разрушаемого в нижней стратосфере озона, а на долю NO_x -цикла на высотах < 16 км – не более $\leq 10\%$. При этом в O_x - и ClO_x -циклах в сумме разрушается не более 6% ($\sim 2.2\% + 3.7\%$) озона. Это заметно отличается с найденным в расчетах распределением вкладов этих циклов в разрушение озона.

на при игнорировании ГХР с участием частиц слоя Юнге. Так, на долю O_x^- , HO_x^- , ClO_x^- и NO_x^- -циклов приходится соответственно ~5%, ~69%, ≤1% и ~25%. Как отмечалось, это связано в основном с подавлением на этих высотах реакций разрушения озона в NO_x -цикле, что вызвано эффективным захватом частицами аэрозоля молекул N_2O_5 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся результаты численных расчетов с учетом влияния частиц слоя Юнге на скорость разрушения озона. Расчеты указывают на существенное влияние захвата из воздуха молекул N_2O_5 этими частицами на концентрации большей части компонент NO_x^- , HO_x^- и ClO_x^- -циклов разрушения озона. При этом рассматриваемые изменения концентраций компонентов этих семейств, а также изменения скоростей разрушения озона не связаны непосредственно с ГХР. Причиной этих изменений выступают лишь ГХР с участием $N_2O_5/ClONO_2$ и частиц слоя Юнге. Их влияние обусловлено снижением концентраций компонентов NO_x -семейства и подавлением реакций их компонент с компонентами семейств HO_x и ClO_x . Поэтому влияние захвата из воздуха молекул N_2O_5 необходимо учитывать даже в летнее время в расчетах динамики разрушения озона в каталитических HO_x^- , NO_x^- , ClO_x^- и O_x -циклах в нижней стратосфере.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 19-05-00080 и № 19-05-50007 (Микромир)), а также в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (регистрационный номер АААА-А20-120011390097-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 90.
2. Junge C.E., Chagnon C.W. Manson J.E. // J. Meteorol. 1961. V. 18. P. 81.
3. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
4. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И., Сулименков И.В., Носырев А.Е. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 72.
5. Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 81.
6. Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al. // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. P. 2547.
7. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 76.
8. Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 1371.
9. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
10. Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al. // Tellus. 2004. V. 56B. P. 294.
11. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
12. Hanson D.R. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4794.
13. Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24259.
14. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 87.
15. 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.
16. Jacob D.J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton: University Press, 1999.
17. Shimazaki T. Minor constituents in the middle atmosphere. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
18. Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L. // Rev. Geophys. 1997. V. 35. P. 125.