

УДК 551.510

© 1990 г.

ХИМИЯ РАДИКАЛОВ OH и HO₂ В ЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЕ*Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розенштейн В. Б.*

В настоящем обзоре рассмотрены основные фотохимические механизмы взаимодействия OH и HO₂ с атмосферными компонентами и проанализированы возможные альтернативные пути их исследования. Описание закономерностей изменения концентраций радикалов OH и HO₂ невозможно без рассмотрения реакций других стабильных и лабильных малых газовых составляющих атмосферы. Среди последних наиболее важными являются озон, озонактивные радикалы и их предшественники, стабильные молекулы. Кроме OH и HO₂, активность по отношению к озону проявляют NO, NO₂, а также Cl и ClO. Циклы разрушения озона с участием этих радикалов и связанные с ними реакции также кратко рассмотрены в обзоре наряду с гетерогенными процессами с участием OH и HO₂, которые также могут заметно влиять на газовый состав атмосферы.

Библиография — 72 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1601
II. Атмосфера как многокомпонентная химическая система	1603
III. Фотохимический баланс OH, HO ₂ и озона в стратосфере	1607
IV. Реакции OH и HO ₂ в тропосфере и окисление углеводородов. Тропосферный озон	1611
V. Влияние гетерогенных реакций на газовый состав тропосферы и стратосферы	1616

I. ВВЕДЕНИЕ

Атмосферная фотохимия получила широкое признание и оформилась как самостоятельное направление в ряду химических наук лишь к середине семидесятых годов, хотя основополагающие принципы фотохимической теории атмосферы были сформулированы более полувека назад [1, 2]. Этому во многом способствовало интенсивное развитие техники измерений констант скорости элементарных химических и фотохимических процессов и численных методов моделирования кинетики многокомпонентных химических систем с применением компьютерной техники. Опыт, накопленный при решении кинетических задач химии плазмы и фотохимии, а также при расчетах различных процессов в химических реакторах, позволил осуществить качественный сдвиг в понимании природы химических процессов в атмосфере, сформулировать представление о ней как о многокомпонентной неравновесной химической системе. Разработанные на основе этой концепции фотохимические модели дали возможность прогнозировать газовый состав атмосферы, включающей в качестве малых составляющих многие химические соединения, что впоследствии нашло подтверждение в натурных экспериментах. Бурное развитие исследований в области атмосферной химии привело в последнее время и к обратному ее влиянию на традиционные направления в химии, что, в частности, выразилось в ревизии целого ряда кинетических данных, имеющих принципиальное значение для описания фотохимических процессов в атмосфере и разработки новых экспериментальных методов измерения констант скоростей реакций с участием малых газовых составляющих.

Хотя современная химия атмосферы оперирует многими десятками молекулярных и ионно-молекулярных реакций, реакций фотодиссоциации и фотононизаций, особое место среди них занимают процессы с участием радикалов OH и HO₂, которые в силу своей высокой химической

Таблица 1

Некоторые характеристики важнейших малых газовых составляющих атмосферы

Газ	Фоновая концентрация, мольные доли		Степень изученности глобального распределения	Основные источники	Основные стоки
	Т	С			
CH ₄	1,6·10 ⁻⁶	(15—6)·10 ⁻⁷	++	Б	Ф
N ₂ O	3,2·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷ ÷3·10 ⁻¹⁰	++	Б	Ф
O ₃	(4÷10)·10 ⁻⁸	(1÷10)·10 ⁻⁸	+++	Ф	Ф
NO _x	(4÷10)·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹⁰ ÷3·10 ⁻⁸	+++(T), ++(C)	А, Ф грозы	Ф, В (Т)
HNO ₃	(2÷10)·10 ⁻¹⁰	8·10 ⁻⁹ ÷1·10 ⁻¹⁰	++	Ф	Ф, В (Т)
OH	1·10 ⁻¹⁸ ÷1·10 ⁻¹⁴	3·10 ⁻¹³ ÷8·10 ⁻¹⁰	+	Ф	Ф
HO ₂	1·10 ⁻¹¹ ÷1·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹² ÷6·10 ⁻¹⁰	+	Ф	Ф
H ₂ O ₂	1·10 ⁻⁹ ÷5·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹² ÷5·10 ⁻¹⁰	о	Ф	Ф, В (Т)
H ₂ CO	4·10 ⁻¹⁰ ÷2·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹¹ ÷1·10 ⁻¹⁰	+	Ф	Ф
H ₂	5,7·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷ ÷1·10 ⁻⁸	++	Б, Ф	Ф
H ₂ O	1·10 ⁻² ÷2·10 ⁻⁵	(1÷6)·10 ⁻⁶	+++(T), ++(C)	Г	В (Т), Ф (С)
CO	(2÷8)·10 ⁻⁸	(0,2÷10)·10 ⁻⁸	++	А, Ф	Ф

Примечание. Концентрации малых газовых составляющих имеют смысл среднегодовых среднеглобальных и приводятся в основном по результатам одномерного моделирования [3], и по данным [4—7]. Условные обозначения: Т — тропосфера, С — стратосфера, А — антропогенный, В — вымывание, Ф — фотокимический, Б — биогенный, о — надежные измерения отсутствуют, + — проводились отдельные измерения, ++ — проводились специальные серии измерений, +++ — ведется регулярное наблюдение, NO_x=NO+NO₂, Г — гидросфера.

активности являются инициаторами целого ряда окислительных превращений в различных областях атмосферы. Имеющиеся теоретические и экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о ключевой роли водородных радикалов во всем комплексе проблем атмосферной фотохимии. В нижней атмосфере (тропосфере) гидроксил инициирует окисление CO, CH₄, C₂H₆, H₂, CH₃Cl, CH₃CCl₃, CH₃Br, H₂S, SO₂ и ряда других компонентов естественного и антропогенного происхождения. В верхней атмосфере (страто-мезосферах) реакции с участием OH и HO₂ ответственны за изменения в содержании озона. Вместе с тем многие вопросы, связанные с оценкой интенсивности атмосферных фотокимических источников и стоков OH и HO₂ и их содержания в атмосфере, вызывают острую полемику.

II. АТМОСФЕРА КАК МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Земная атмосфера включает множество химических соединений, из которых наиболее распространены N₂ и O₂. Важную роль в атмосферной фотохимии играют так называемые газы-предшественники: N₂O, H₂O, CH₄, фреоны естественного (природного) и антропогенного происхождения. Окисляясь в нижней атмосфере и фотодиссоциируя или реагируя с продуктами фотолиза в верхней, эти газы становятся источниками свободных радикалов и других малых газовых составляющих. Содержание некоторых важнейших компонентов на различных высотах и их источники указаны в табл. 1. Более подробные сведения о высотном и широтном распределении малых газовых составляющих, их временных вариациях и оценки глобальных интенсивностей источников можно найти в [6, 7].

Ограничивааясь обсуждением только нейтральной составляющей, рассмотрим ключевые каналы фотохимического преобразования газов-предшественников.

1. Кислородные составляющие

Процесс фотодиссоциации O₂ приводит к образованию атомарного кислорода в основном (³P) и возбужденном (¹D) состояниях



Озон образуется в результате тримолекулярной реакции

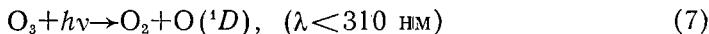
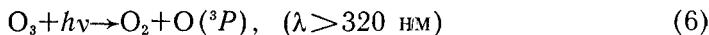


где M — молекулы воздуха.

Атомы кислорода расходуются в реакциях



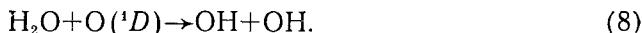
При фотодиссоциации озона вновь образуются атомы кислорода в основном либо в возбужденном состоянии:



Эта последовательность реакций, предложенная Чепменом [1, 2], долгое время рассматривалась как главный путь образования атмосферного озона. Последовательность стадий (1)–(7) описывает цепную реакцию трансформации «нечетного» кислорода, O и O_3 , ее иногда называют циклом «нечетного» кислорода.

2. Источники OH и HO₂

В работах [8, 9] в качестве фотохимического источника гидроксила впервые была рассмотрена реакция возбужденного атома кислорода с молекулой воды



Образование OH возможно и в ряде других реакций $O(^1D)$ с малыми атмосферными примесями:



Радикалы OH и HO₂ подвергаются взаимопревращению в реакциях с участием кислородных составляющих:



3. Источники оксидов азота

Согласно Крутцену [10] фотохимическим источником оксида азота в атмосфере является реакция



Концентрация N_2O — продукта жизнедеятельности бактерий в анаэробных условиях — быстро падает с высотой от 10^{12} см^{-3} у земли до 10^8 см^{-3} на высоте 35–40 км (см. табл. 1). С характерным временем в несколько десятков секунд [6] в атмосфере устанавливается фотохимическое равновесие в системе NO — NO_2 , определяемое в основном следующими реакциями:

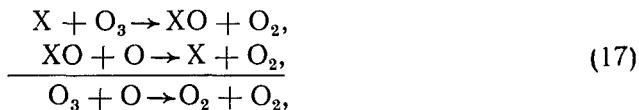


Более подробно фотохимия малых газовых составляющих с учетом специфики реакций в различных областях атмосферы будет рассмотрена в последующих разделах.

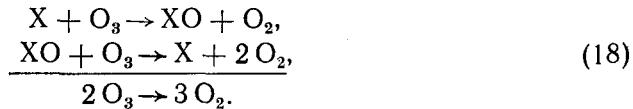
4. Основные циклы деструкции озона

Одной из центральных проблем атмосферной химии является воздействие фотохимических процессов на защитный слой озона. Очевидно, что при реально существующих концентрациях озона в стратосфере, ко-

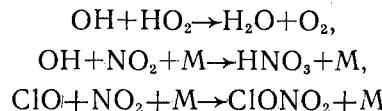
торые на несколько порядков превышают концентрацию химически активных по отношению к нему компонентов (см. табл. 1), деструкция озона может быть связана только с катализитическими циклами типа



или



Здесь $\text{X} = \text{OH}$, NO или атом хлора, который образуется в стратосфере при фотодиссоциации фреонов. Циклы разрушения озона с участием OH , NO , Cl носят название водородный, азотный, хлорный соответственно. Весьма эффективны также атомы Br , однако их в атмосфере заметно меньше, чем атомов Cl . Изучению стратосферных циклов деструкции озона посвящено большое количество работ, среди которых можно выделить основополагающие публикации [11, 12]. Эффективность действия молекулы-катализатора в циклах деструкции определяется концентрацией катализатора в атмосфере, которая зависит от скоростей его генерации и выбывания из цикла [13]. Отношение скорости разрушения нечетного кислорода к скорости выбывания катализатора из цикла представляет собой длину цепи и соответствует числу молекул O и O_3 , разрушенных одной молекулой катализатора. Число повторений в цикле может достигать 10^6 . В стратосфере действуют (в порядке увеличения вклада) азотный, водородный и хлорный циклы. Обрывы цепей в циклах происходят в результате перекрестного взаимодействия гомогенных катализаторов между собой



либо в результате гетерогенной гибели радикалов или резервуарных газов (HNO_3 , ClONO_2) на аэрозолях и водяных каплях. Однако в ряде случаев обрыв определяется не химическими реакциями, а процессом турбулентного переноса, в результате которого молекула-катализатор удаляется из стратосферы. Таким образом, динамические процессы влияют на длину циклов и оказываются еще одним важным фактором, который необходимо принимать во внимание при моделировании газового состава атмосферы.

5. Модели атмосферы

В фотохимических моделях атмосферы используют систему нестационарных диффузионно-кинетических уравнений неразрывности, имеющих в общем случае следующий вид:

$$\frac{\partial [n_i]}{\partial t} = P_i - L_i [n_i] - \sum_j \frac{\partial F_{ij}}{\partial x_j} \quad (19)$$

Здесь $[n_i]$ — концентрация i -го компонента, P_i и L_i — соответственно ее фотохимические источники и стоки, x_j — декартовы координаты, F_{ij} — составляющие потока, t — время. В одномерных моделях, получивших наибольшее распространение, рассматривается только вертикальная составляющая потока

$$F_{iz} = K_z [\text{M}] \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{[n_i]}{[\text{M}]} \right) \quad (20)$$

где K_z — глобально усредненная вертикальная составляющая тензора

коэффициента диффузионного переноса (турбулентного или молекулярного), $[M]$ – суммарная концентрация молекул воздуха. При решении некоторых задач и при определенном соотношении между временем жизни в фотохимических реакциях $\tau_{\text{хим}} = \frac{1}{L_i}$ и характерным временем динамического переноса $\tau_{\text{дин}} = H^2/K_z$ система уравнений (19) может быть упрощена ($H = RT/mg$ – высота однородной атмосферы, R – газовая постоянная, m – молекулярная масса, g – ускорение силы тяжести).

Квазистационарные условия (диагностическая задача), $\frac{\partial [n_i]}{\partial t} = 0$.

Для долгоживущих компонентов ($\tau_{\text{дин}} \ll \tau_{\text{хим}}$) система уравнений (19) принимает следующий вид:

$$P_i - L_i [n_i] - \frac{\partial F_{iz}}{\partial z} = 0 \quad (21)$$

В случае короткоживущих компонентов ($\tau_{\text{хим}} \ll \tau_{\text{дин}}$) устанавливается фотохимическое равновесие:

$$P_i - L_i [n_i] = 0. \quad (22)$$

В рамках диагностической задачи рассчитывают фотохимический баланс малых газовых составляющих в определенных областях атмосферы и оценивают чувствительность равновесных модельных концентраций к различным механизмам возмущения и к внутренним параметрам модели.

Неравновесные условия (прогностическая задача). Для долгоживущих компонентов в этом случае решают полную систему уравнений (19), а в уравнениях для короткоживущих компонентов может быть опущен транспортный член $\partial F_{iz}/\partial z$. Решение прогностической задачи дает возможность исследовать закономерности релаксации системы к равновесным условиям, моделировать изменение концентрации малых газовых составляющих в условиях атмосферы и прогнозировать химический состав атмосферного воздуха в различные моменты времени.

Соотношение между динамическими и фотохимическими временами жизни в атмосфере носит относительный характер, поскольку ярко выраженная вертикальная неоднородность атмосферы приводит к значительным (на несколько порядков величины) изменениям $\tau_{\text{хим}}$ и $\tau_{\text{дин}}$. Это обстоятельство существенно усложняет численную реализацию системы (19), поскольку сохранение транспортного слагаемого в ее правой части приводит к необходимости решать систему уравнений второго порядка в частных производных при наличии сильной связи между уравнениями из-за высоких скоростей химических реакций.

В современных фотохимических моделях атмосферы адаптация численных алгоритмов интегрирования системы (19) с учетом переноса считается одной из наиболее сложных и актуальных проблем. Освещение этого вопроса выходит за рамки настоящего обзора, с подробностями можно ознакомиться в [14–17]. Вместе с тем необходимость преодоления трудностей вычислительного характера привела к формированию нового подхода к анализу фотохимических частей модельных уравнений – введению в употребление концепции семейств.

Идея заключается в выделении из всего набора компонентов, включенных в схему реакций, отдельных групп (семейств), в рамках которых предполагается выполнение условий фотохимического равновесия, тогда как динамический перенос рассчитывают для всего семейства в целом. Это позволяет значительно упростить численную реализацию системы (19), сократив количество полных уравнений. В большинстве фотохимических моделей атмосферы обычно выделяют следующие семейства: «нечетного» кислорода $O_v = O(^3P) + O(^1D) + O_3$, «нечетного» азота $NO_v = N + NO + NO_2 + 2N_2O_5 + HO_2NO_2 + NO_3 + ClONO_2$, «нечетного» водорода $HO_v = H + OH + HO_2 + 2H_2O_2$ и «нечетного» хлора $Cl_v = Cl + ClO + HOCl + ClONO_2$. Комбинация слагаемых в правых частях может видоизме-

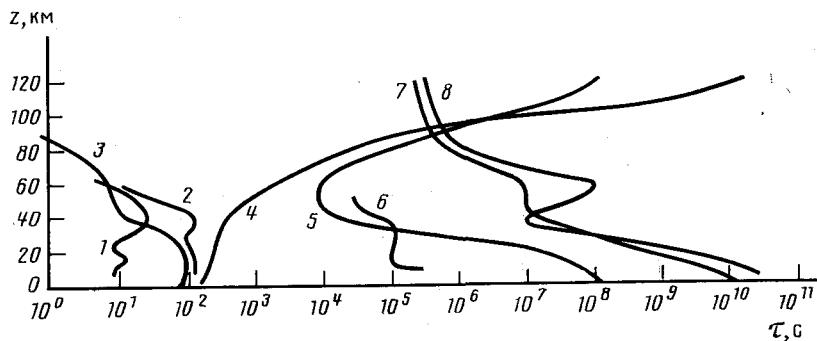


Рис. 1. Времена жизни компонентов фотохимических реакций OH (3), $\text{NO}_{(y)}$ (5), HO_y (4) и газов-предшественников CH_4 (8) и H_2O (7), а также время установления фотохимического равновесия в системах OH/HO_2 (1), NO/NO_2 (2) и HNO_3/NO_y (6) [6, 18]

няться в зависимости от выбора схемы реакций и атмосферных условий их протекания. На рис. 1 представлены высотные профили времен взаимопревращения компонентов внутри одного семейства ($\text{OH} \leftrightarrow \text{HO}_2$ (1), $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2$ (2)), времена жизни радикалов OH (3) и семейств HO_y (4) и NO_y (5) время перехода $\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{NO}_y$ (6) и времена жизни химически неактивных газов H_2O и CH_4 . Высокая скорость взаимопревращения частиц семейств HO_y и NO_y и резкое различие времен жизни активных частиц и стабильных газов наглядно видны на рис. 1.

Отличительной чертой атмосферы как среды протекания фотохимических процессов является наличие в ней ряда разделенных по вертикали областей, каждая из которых характеризуется ярко выраженными специфическими химическими и физическими свойствами. Нижняя часть атмосферы — тропосфера (высота до 12–15 км) — характеризуется присутствием большого количества воды в разных агрегатных состояниях и активной нижней границей. С точки зрения фотохимии это означает, во-первых, существование интенсивных гетерогенных взаимодействий с участием водяных капель, аэрозольных частиц и земной поверхности и, во-вторых, большее, по сравнению с другими областями атмосферы, разнообразие химического состава вследствие поступления антропогенных и естественных газовых примесей со стороны нижней границы. В этом смысле тропосферу можно рассматривать как некий фильтр, ограничивающий перенос химически активных и растворимых в воде примесных газов в верхние слои атмосферы.

Стратосфера в значительно меньшей степени подвержена воздействию наземных источников. Исключение составляют лишь гемиоксид азота, из которого в стратосфере образуется оксид азота по реакции (13), и семейство «нечетного» хлора, поскольку N_2O и фреоны, инертные в тропосфере, интенсивно разлагаются в стратосфере под действием солнечного ультрафиолета. Основные малые газовые составляющие O_3 , NO , NO_2 , OH , HO_2 и т. д. имеют в стратосфере только внутренние, фотохимические источники. Кроме того, стратосфера — это сравнительно сухая область, где относительное содержание водяного пара составляет около 10^{-6} , а пределы изменения этой величины намного меньше, чем в тропосфере. Фоновая концентрация аэрозольных частиц в данной области также невелика (не более 20–30 частиц на см^3 в локальном максимуме — слое Юнге — на высоте 16–18 км). Все это позволяет моделировать фотохимические процессы, происходящие в стратосфере в газовой фазе, и характеризует стратосферу как наиболее благоприятную область для всестороннего сопоставления теоретических предположений с результатами натурных наблюдений.

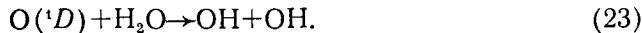
В верхней части атмосферы (диапазон высот 50–120 км) возрастает роль реакций фотодиссоциации и фотоионизации, что способствует росту концентраций атомарных составляющих радикалов и приводит к появлению возбужденных и ионизированных молекул и атомов. Однако

ведущую роль в фотохимии нейтральной составляющей мезосферы и нижней термосферы играют радикалы OH и HO₂, которые в значительной степени контролируют содержание таких компонентов как O и O₃.

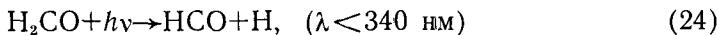
III. ФОТОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС OH, HO₂ И ОЗОНА В СТРАТОСФЕРЕ

Интенсивности различных источников и стоков радикалов водородного семейства представлены на рис. 2, 3.

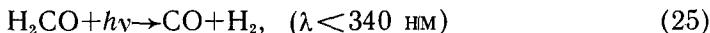
Выше 20 км основным источником «нечетного» водорода служит деструкция водяного пара



В нижней стратосфере сравнимый вклад вносит фотолиз формальдегида — одного из промежуточных продуктов окисления метана:

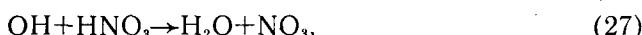


Существует альтернативный канал фотодиссоциации формальдегида



который не приводит к образованию компонентов семейства «нечетного» водорода. Согласно [18], точность оценки квантовых выходов этих процессов составляет около 40% и для более строгого определения интенсивности фотохимических источников HO_x в нижней стратосфере требуется тщательная экспериментальная проверка относительного вклада каждого из каналов в фотодиссоциацию H₂CO.

Фотохимическая деструкция «нечетного» водорода происходит в ряде процессов, приводящих к образованию молекул воды:



На высотах более 30 км преобладает реакция (26) (см. рис. 3). Процессы (27) и (28) преобладают на высотах 15–30 км. Согласно [20], факторы неопределенности для констант скорости этих реакций составляют 1,4 и 2 соответственно. Уточнение кинетических параметров реакций (23)–(28) особенно актуально для процессов в нижней стратосфере, где «нечетный» водород является ключевым компонентом фотохимической деструкции озона.

Время установления равновесия между концентрациями OH и HO₂ на стратосферных высотах не превышает 10 с (рис. 1). Это объясняется наличием большого количества быстрых взаимопревращений OH в HO₂ и обратно. Вертикальные профили скоростей этих реакций приведены на рис. 4.

Несмотря на сравнительно небольшие фотохимические времена жизни всего семейства «нечетного» водорода в целом и тем более его отдельных составляющих (см. рис. 1), динамические факторы могут опосредованно влиять на содержание HO_x, вызывая перераспределение концентраций важных для баланса HO_x компонентов H₂O и HNO₃, времена жизни которых в фотохимических реакциях значительно больше.

Практически все исследования в области стратосферной фотохимии так или иначе связаны с атмосферным озоном — основной на этих высотах составляющей кислородного семейства. Очевидный прогресс, достигнутый в этом направлении в последнее время, отнюдь не означает отсутствия проблем и спорных положений, что нашло свое отражение в ряде обзоров и монографий (см., например, [6, 7, 21–23]). Мы рассмотрим лишь некоторые из них, имеющие с нашей точки зрения принципиальное значение.

На протяжении нескольких десятилетий механизм образования и гибели озона в кислородном цикле (реакции (1)–(7)), предложенном Чепменом еще в начале 30-х годов, достаточно удовлетворительно объ-

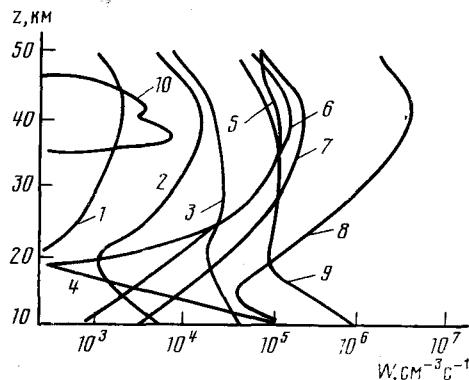


Рис. 2

Рис. 2. Скорости фотохимического образования радикалов водородного семейства в стратосфере [18]: 1 — $\text{Cl} + \text{H}_2$, 2 — $\text{Cl} + \text{H}_2\text{CO}$, 3 — $\text{Cl} + \text{CH}_4$, 4 — $\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$, 5 — $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, 6 — $\text{H}_2 + \text{O}(\text{I}D)$, 7 — $\text{CH}_4 + \text{O}(\text{I}D)$, 8 — $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{I}D)$, 9 — $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$, 10 — генерация OH , обусловленная переносом HNO_3 ; скорости процессов 5, 6, 8, 9 представлены в удвоенном масштабе

Рис. 3. Скорости фотохимической деструкции HO_x в стратосфере [18] (скорости процессов 2, 3, 5—8 представлены в удвоенном масштабе): 1 — $\text{Cl} + \text{HO}_2$, 2 — $\text{OH} + \text{OH}$, 3 — $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, 4 — $\text{OH} + \text{HCl}$, 5 — $\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH}$, 6 — $\text{OH} + \text{HNO}_3$, 7 — $\text{OH} + \text{HO}_2$, 8 — $\text{H} + \text{HO}_2$, 9 — сток HO_y , обусловленный переносом HNO_3

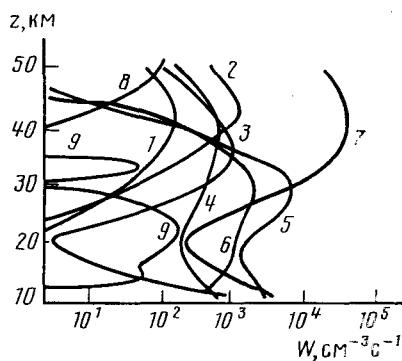


Рис. 3

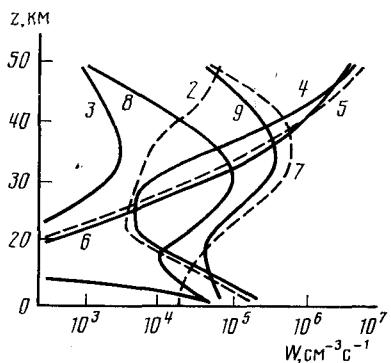


Рис. 4

Рис. 4. Скорости переходов в системе HO_y (скорости процессов 1, 3 представлены в удвоенном масштабе): 1 — $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$, 2 — $\text{CO} + \text{OH}$, 3 — $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$, 4 — $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$, 5 — $\text{O} + \text{OH}$, 6 — $\text{O} + \text{HO}_2$, 7 — $\text{OH} + \text{O}_3$, 8 — $\text{HO}_2 + \text{O}_3$, 9 — $\text{NO} + \text{HO}_2$

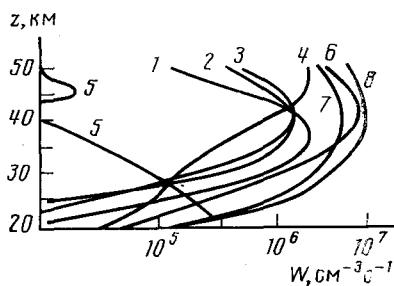


Рис. 5

Рис. 5. Скорости фотохимической деструкции и продукции озона в стратосфере [24]: 1 — азотный цикл, 2 — хлорный цикл, 3 — кислородный цикл, 4 — водородный цикл, 5 — сток озона из-за переноса, 6 — суммарная деструкция, 7 — суммарная продукция при низких значениях сечений поглощения σ_{O_3} , 8 — то же при более высоких значениях σ_{O_3}

яснял результаты большинства натурных измерений. Однако развитие экспериментальной техники и уточнение кинетических параметров реакций привели к необходимости пересмотра чепменовской теории, поскольку стратосферные концентрации O_3 (в особенности в нижней части стратосферы), найденные путем теоретических расчетов, значительно превышали наблюдаемые концентрации. В начале 50-х годов впервые было указано на возможность разрушения озона в реакциях с водородными радикалами [8]. Позднее была рассмотрена фотохимическая деструкция озона с участием окислов азота [10]. Детальное исследование глобального баланса озона [11] подтвердило, что в стратосфере фотохимическое генерирование озона заметно превосходит его деструкцию по реакции $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$, в которой разрушается только около 20% O_3 , образующегося при фотолизе кислорода. Поток озона через тропопаузу

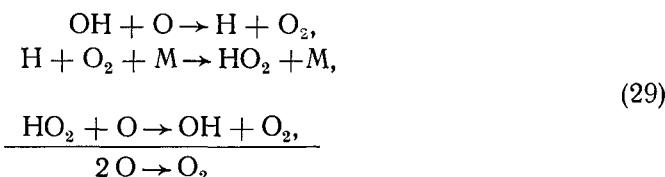
Таблица 2

Образование и разрушение озона в тропосфере (0–14 км) и стратосфере (14–50 км)
[39]

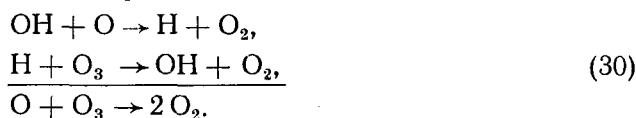
Вариант расчета	Образование O_3					Разрушение O_3				
	Способ	В тропосфере		В стратосфере		Способ	В тропосфере		В стратосфере	
		Ско- рость 10^{11} мол./ см 2 .с	%	Ско- рость 10^{11} мол./ см 2 .с	%		Ско- рость 10^{11} мол./ см 2 .с	%	Ско- рость 10^{11} мол./ с м 2 .с	%
A	Через CH_4	2,9	59,2	0,78	0,3	В цикле O_x	0,13	0,05	13	5,65
	Поток сверху	2,0	40,8	—	—	В цикле HO_x	3,5	71,4	86	37,4
						В цикле NO_x	—	—	130	56,5
						Сток на по- верхности Земли	1,4	28,6	—	—
B	Через CH_4	33,1	95	12,2	5	В цикле O_x	—	—	10,1	4,2
	Поток сверху	1,74	5	—	—	В цикле HO_x	28,7	83	132	54,5
						В цикле NO_x	—	—	100	41,3
						Сток на по- верхности Земли	5,9	17	—	—

Примечание. A — при $F_{NO_x} = 10^8$ мол./см 2 .с и $[CH_4]/[M]$ ($z=0$) = $1,6 \cdot 10^{-6}$; B — при $F_{NO_x} = 10^{10}$ мол./см 2 .с и $[CH_4]/[M]$ ($z=0$) = $25 \cdot 10^{-6}$; F_{NO_x} — поток оксидов азота с поверхности Земли; $[CH_4]/[M]$ ($z=0$) — приземная мольная доля метана.

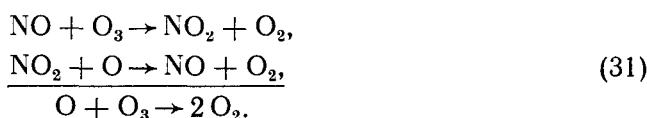
не превосходит 1%. В табл. 2 указаны относительные вклады азотного и водородного циклов в общую фотохимическую деструкцию O_3 (без учета хлорного цикла) по результатам одномерного моделирования. Эти данные весьма условны, поскольку аналогичные расчеты, выполненные другими авторами, свидетельствуют о чувствительности таких оценок к константам различных реакций и обнаруживают определенные расхождения количественного характера. Вертикальные профили интенсивностей фотохимической гибели озона в различных циклах приведены на рис. 5 [24]. По современным представлениям основную роль в деструкции озона в верхней и нижней стратосфере играет водородный цикл, а в средней стратосфере азотный и, в меньшей степени, водородный и хлорный циклы. Для верхней стратосферы существенен следующий цикл с участием OH и HO_2 :



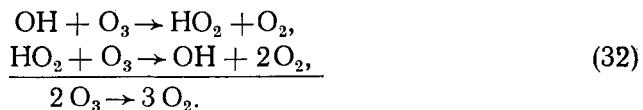
В мезосфере большее значение имеет другая последовательность реакций разрушения «нечетного» кислорода:



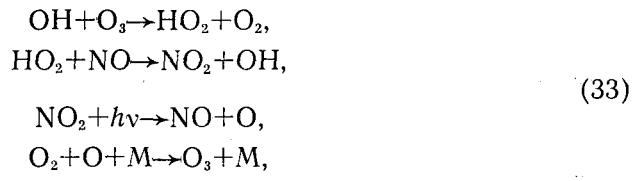
В области максимальной концентрации разрушение происходит в азотном цикле:



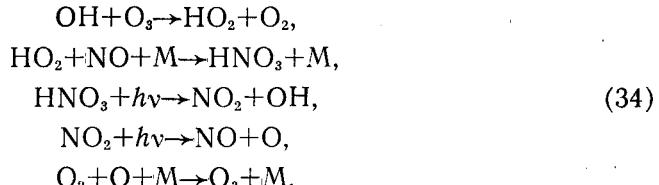
Ниже 20 км основной сток озона осуществляется по двухступенчатому механизму



Однако на этих высотах при определенных соотношениях между фоновыми атмосферными концентрациями компонентов семейств «нечетных» азота и водорода радикалы могут вовлекаться и в конкурирующие «нуклевые» циклы:

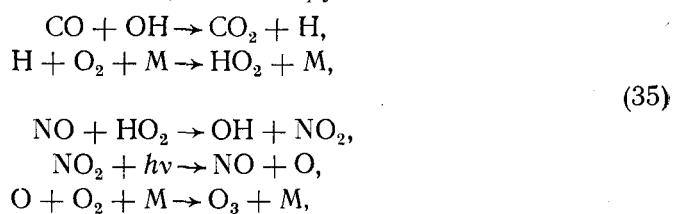


или

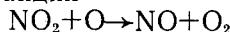


Циклы такого типа играют роль своеобразного буфера, связывая химически активные азотные и водородные составляющие и уменьшая эффективность деструкции озона.

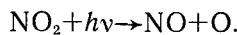
Кроме того, в нижней стратосфере важным фотохимическим источником озона служит окисление CO, катализируемое оксидами азота:



Появлениеmonoоксида углерода в нижней стратосфере (15–20 км) связано с его переносом из тропосферы, где CO образуется главным образом при окислении метана. Эффективность этого источника озона (см. табл. 2) в первую очередь зависит от фоновых концентраций OH и HO₂ в нижней стратосфере, остающихся предметом полемики и на сегодняшний день. Возможно, именно поэтому при исследовании фотохимического баланса стратосферы [24], выполненному с использованием современных кинетических данных и результатов спутникового зондирования глобального распределения важнейших малых газовых примесей, был вновь обнаружен разбаланс озона (превышение продукции над деструкцией в пределах 25–60%) на высотах нижней стратосферы. Другим источником неопределенности в оценке фотохимического баланса озона является наличие двух несовпадающих групп данных о сечениях поглощения молекулярного кислорода [25, 26]. Использование разных данных о сечениях поглощения O₂ приводит к соответствующему изменению величины разбаланса, что отражено на рис. 5. Относительный вклад различных циклов разрушения и образования озона может сильно меняться в зависимости от условий (высота, время суток и т. д.). Например, качественно различна роль реакций

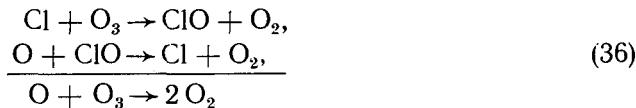


и

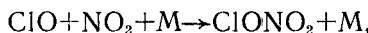


В первой реакции атом кислорода расходуется, во второй — образуется. В зависимости от соотношения скоростей этих реакций в азотном цикле происходит разрушение (31) или продуцирование (35) озона. Поэтому в средней стратосфере оксиды азота катализируют разрушение озона, а в нижней стратосфере и в тропосфере те же оксиды, будучи катализаторами окисления CO или углеводородов (см. табл. 2 и ниже), способствуют его дополнительному продуцированию.

Сток озона в хлорном цикле



наиболее значителен на больших высотах (30–50 км). Максимальное уменьшение $[\text{O}_3]$ за счет реакций (36) при принятых сейчас значениях выбросов фреонов оценивается в 70% для высоты 40 км [27]. В области максимальной концентрации озонного слоя (20–30 км) содержание ClO и Cl таково ($\sim 10^{-10}$ от $[\text{M}]$ на высоте 25 км), что хлорный цикл не в состоянии конкурировать с азотным циклом (31). В связи с этим при принятом сейчас в расчетах потоке фреонов с Земли должно происходить не уменьшение, а, наоборот, увеличение $[\text{O}_3]$ на высотах 15–30 км. Прирост $[\text{O}_3]$ обусловлен протеканием реакции

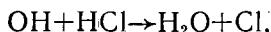


благодаря которой происходит связывание основного разрушителя озона NO_2 и, следовательно, уменьшение фотохимической деструкции O_3 . Прирост концентрации стратосферного озона за счет потока фреонов на высотах 15–30 км составляет 3%. Считается [27], что сейчас фреоны не вызывают заметного изменения интегрального содержания озона в средних широтах, однако прогностические расчеты указывают на необходимость срочного прекращения их производства.

Уменьшение концентрации оксидов азота в средней стратосфере способствует возрастанию концентрации OH из-за уменьшения скорости реакции



С другой стороны, увеличению $[\text{OH}]$ препятствует реакция



в которой компенсируется первоначальная убыль ClO и Cl .

Таким образом, все семейства и циклы разрушения озона оказываются связанными между собой системой сложных обратных связей.

Примером проявления действия фреонов, видимо, являются обнаруженные недавно весенние (октябрь-ноябрь) «дыры» в озонном слое Антарктиды [28]. Весенное уменьшение $[\text{O}_3]$ над Антарктидой впервые было замечено в 1979 г., когда оно составляло 10%. С 1959 по 1979 г. такого явления, видимо, еще не было, а в 1986 г. падение концентрации озона составило уже 50%. Наиболее вероятным объяснением этого появившегося недавно весеннего провала концентрации антарктического озона является действие радикалов ClO [29–31].

IV. РЕАКЦИИ OH И HO_x В ТРОПОСФЕРЕ И ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. ТРОПОСФЕРНЫЙ ОЗОН

1. Источники и стоки «нечетного» водорода в тропосфере

Фотохимические источники HO_x в тропосфере аналогичны стратосферным — это реакция молекул воды с $\text{O}^{\prime}(\text{D})$ и фотолиз формальдегида, промежуточного продукта окисления метана. Однако в условиях тропосферы, в отличие от стратосферы, оценить относительный вклад каждого из каналов образования HO_x значительно сложнее ввиду ярко

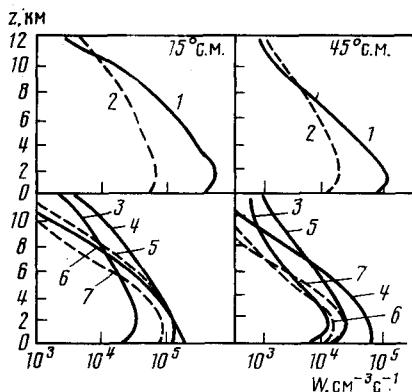


Рис. 6

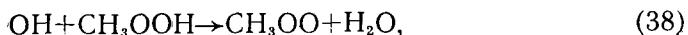
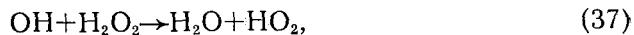
Рис. 6. Среднедневные скорости фотохимической продукции и деструкции HO_x в тропосфере на 15 и 45° с. ш. [32]: 1 — $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$, 3 — $\text{OH} + \text{H}\text{O}_2$, 4 — вымывание H_2O_2 , 5 — $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, 6 — $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, 7 — вымывание CH_3OOH

Рис. 7

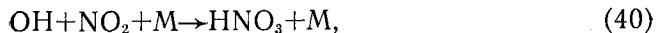
Рис. 7. Схема фотохимических процессов с участием OH в тропосфере

выраженной изменчивости фоновых концентраций H_2O и потоков солнечного излучения в интервале фотодиссоциации H_2CO и O_3 , а также благодаря ряду других факторов, некоторые из которых будут рассмотрены ниже. На рис. 6 показаны среднедневные профили интенсивности вышеупомянутых каналов в стандартных атмосферных условиях на 15 и 45° с. ш. [32].

Газофазные фотохимические стоки HO_x в тропосфере связаны сreakциями, в которых образуются молекулы H_2O :



Вместе с тем наличие жидкокапельной воды в нижней тропосфере приводит к возрастанию роли гетерогенных процессов в деструкции «нечетного» водорода. Это, в частности, означает, что процессы вымывания ряда резервуарных компонентов, образующихся при участии OH и HO_2 в газовой фазе,

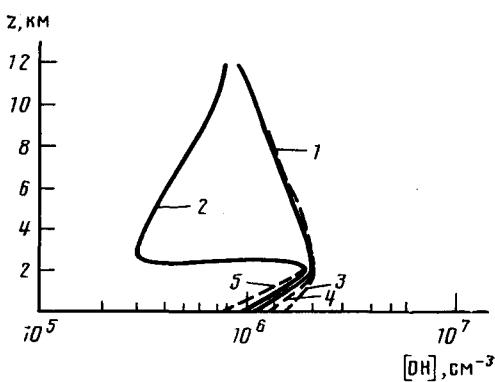


являются стоком для семейства HO_x в нижней тропосфере (рис. 6).

В тропосфере гидроксил играет особую роль, выполняя функцию своеобразного «чистильщика». Действительно, как следует из рис. 7, поглощающее большинство окислительных циклов с участием антропогенных и природных примесных газов начинается с реакции, в которой участвует OH. Вместе с тем, изменение концентраций гидроксила и его глобальное распределение еще недостаточно изучены в натурных экспериментах. Об этом, в частности, свидетельствует несовпадение результатов измерений содержания OH в тропосфере. Один из методов, в котором для оценки средних концентраций тропосферного гидроксила используют ^{14}CO в качестве трассера, дает для северного полушария величину $1,2 \cdot 10^6$ молекула/ cm^3 [33]. Другой, более современный метод, основан на измерении содержания метилхлороформа CH_3CCl_3 [34]. Этот компонент имеет поддающийся глобальной количественной оценке антропогенный источник, а его единственным фотохимическим тропосферным стоком служит реакция с OH.

По данному методу концентрация гидроксила оценивается в $(3 \div 5) \cdot 10^6$ молекула/ cm^3 для северного полушария и $(0,8 \div 2) \cdot 10^6$ молекула/ cm^3 для южного [34]. В целом при проведении модельных расчетов глобаль-

Рис. 8. Вертикальные профили среднедневных концентраций OH при различных исходных предположениях: 1 — стандартная атмосфера, вклад молекулярного рассеяния в фотолиз озона не учтен; 2 — для расчета использовали профиль концентрации H_2O из [36]; 3 — стандартная атмосфера, учтен вклад молекулярного рассеяния; 4 — стандартная атмосфера, учтено молекулярное рассеяние и поглощение аэрозолем; 5 — стандартная атмосфера, учтено молекулярное рассеяние и поглощение аэрозолем, а также влияние глобально усредненной облачности



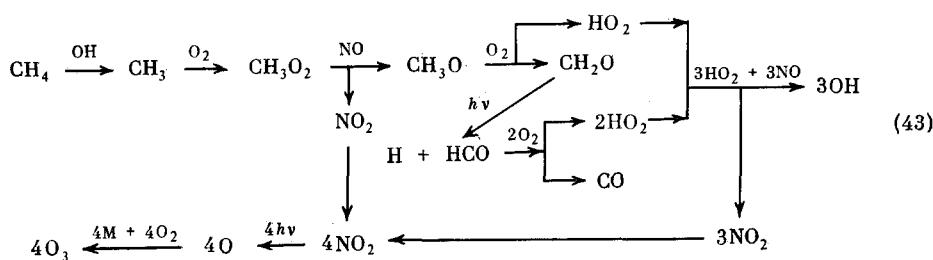
ного распределения гидроксила в последнее время получают как правило более низкие концентрации в сравнении с первоначальными теоретическими прогнозами [35]. Существенные различия в содержании тропосферных гидроксила и пергидроксила могут быть вызваны некоторыми естественными факторами. Так, например, содержание водяного пара в нижней тропосфере может изменяться за сравнительно короткие промежутки времени в 10 и более раз [36]. Далее, поскольку скорость фотолиза газов в атмосфере определяется сверткой вида

$$j_{A \rightarrow B} = \int_{\lambda} \sigma_{\lambda}^A q_{\lambda}^{A \rightarrow B} F_{\lambda} d\lambda, \quad (42)$$

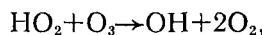
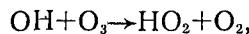
здесь $\Delta\lambda$ — спектральный интервал фотодиссоциации, σ_{λ}^A — сечение поглощения газа A на длине волны λ , $q_{\lambda}^{A \rightarrow B}$ — квантовый выход реакции, F_{λ} — монохроматический поток излучения. Очевидна зависимость средних концентраций OH и HO_2 от приходящей солнечной радиации. Величина F_{λ} , рассчитываемая на основании численного интегрирования уравнения переноса солнечного излучения в атмосфере, зависит от содержания озона в столбе атмосферы, молекулярного и аэрозольного рассеяния, облачности и т. д. [32, 37], что, в свою очередь, приводит к различиям концентраций OH и HO_2 . Роль всех вышеперечисленных факторов проиллюстрирована на рис. 8, где приведены расчетные профили концентрации гидроксила в тропосфере при различных условиях.

2. Окисление метана в тропосфере

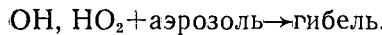
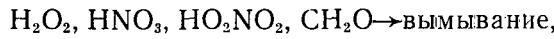
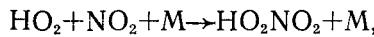
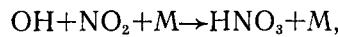
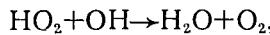
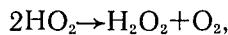
Окисление CH_4 занимает центральное место во всем комплексе проблем тропосферной химии [38]. Из упрощенной схемы этого процесса видно, что он протекает как разветвленная цепная реакция с вырожденным фотохимическим разветвлением, реализуемым при фотодиссоциации формальдегида. Согласно схеме (43), здесь образуются три гидроксильные радикалы из одного исходного. Реально разветвление имеет сравнительно малое значение из-за того, что существует нерадикальный канал фотодиссоциации H_2CO на H_2 и CO , и из-за большой вероятности обрыва цепей. Из схемы (43) видно, что при окислении одной молекулы CH_4 максимально могут образоваться четыре молекулы O_2 . Еще одна



молекула O_3 может быть образована изmonoоксида углерода по реакциям (35). Реально при окислении одной молекулы метана образуется меньше пяти молекул озона, что связано с деструкцией O_3 у поверхности Земли и в реакциях



а также обрывом цепи по реакциям



Вклад процесса окисления метана в продукцию O_3 в тропосфере был указан в табл. 2. Концентрация активных частиц тропосферы OH, HO_2, O_3 сильно зависит от содержания метана и от скорости его окисления. Последняя в свою очередь есть функция концентрации оксидов азота. Оксиды азота поступают в тропосферу непосредственно с Земли и из стратосферы, где они образуются при деструкции N_2O . Наилучшее согласие расчетов [39] с результатами измерения среднеглобальной концентрации тропосферного озона достигается при относительной концентрации приземного метана $1,6 \cdot 10^{-6}$ и потоке NO_x с Земли $1 \cdot 10^{10}$ молекула $\cdot cm^{-2} s^{-1}$. Рис. 9–11 иллюстрируют влияние потока оксидов азота с Земли и приземной концентрации метана на малые тропосферные составляющие OH, HO_2, O_3, NO_x .

Соотношение фотохимических и динамических факторов, влияющих на формирование профиля концентрации озона в тропосфере, является предметом оживленной дискуссии на протяжении более двух десятков лет [40]. В начале шестидесятых годов, когда в результате серии натурных измерений было установлено присутствие в тропосфере значительного количества озона, его появление там связывали с заносом из стратосферы через тропопаузу («транспортная» теория тропосферного озона) [41]. В начале 80-х гг. были обнаружены достаточно высокие положительные корреляции между содержанием в тропосфере озона и ряда радиоактивных продуктов (^{7}Be) стратосферного происхождения [42], что послужило дополнительным аргументом в пользу транспортной теории. Параллельно в конце 70-х гг. была выдвинута гипотеза о наличии в тропосфере значительных локальных фотохимических источников озона [38]. Основой для этого послужило обнаружение возможности генерации O_3 при окислении углеводородов в присутствии оксидов азота. Последующие измерения и анализ показали, во-первых, тесную взаимосвязь между содержанием газов-предшественников CO, NO_x и содержанием озона в тропосфере и, во-вторых, несимметричное распределение O_3 в северном и южном полушариях [43]. Последнее обстоятельство обусловлено, по современным оценкам, соответствующей асимметрией глобальных антропогенных источников CO и NO_x в обоих полушариях.

Вместе с тем между динамикой и фотохимией тропосферного озона существуют многочисленные обратные связи, что проявляется, в частности, в фотохимической деструкции O_3 (в том числе и стратосферного происхождения) в цикле «нечетного» водорода — основном стоке озона в тропосфере. Далее, в условиях повышенного фонового содержания CO, CH_4 и NO_x , обусловленного интенсивными антропогенными или естественными выбросами, возрастает роль фотохимического источника озона, увеличивается содержание O_3 в тропосфере и уменьшается его занос из стратосферы в тропосферу благодаря выравниванию вертикального градиента мольной доли O_3 . Результаты численного моделирова-

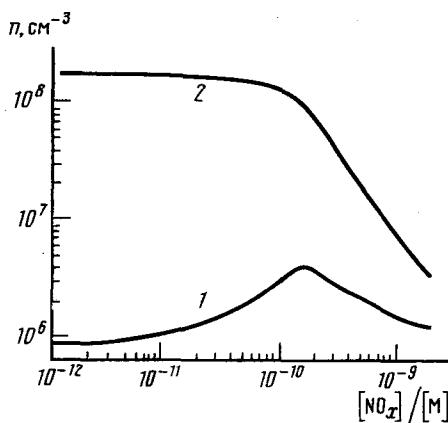


Рис. 9

Рис. 9. Приземные концентрации OH (1) и HO₂ (2) как функции относительной концентрации NO_x, рассчитанные в рамках одномерной модели для полуденных условий на 45° с. ш. при стандартных атмосферных условиях ([CH₄]_{z=0} = 1,6 · 10⁻⁶ [32])

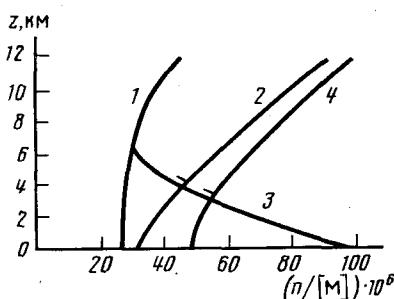


Рис. 10

Рис. 10. Модельные концентрации NO_x (1, 3) и O₃ (2, 4) при различных предположениях о потоках NO_x с поверхности Земли [40] и [CH₄]/[M] = 1,6 · 10⁻⁶: 1, 2 — нулевой поток; 3, 4 — поток 2,5 · 10¹⁰ молекула/см² · с

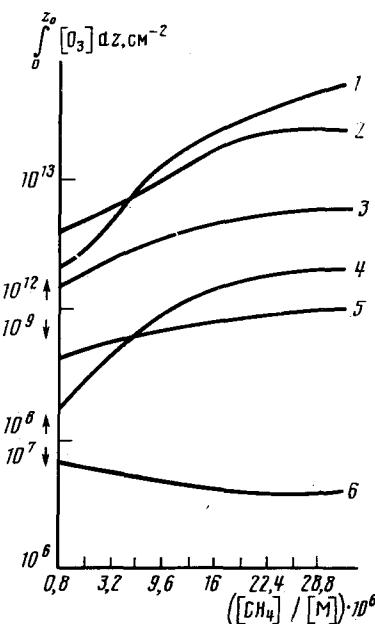
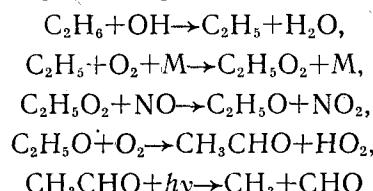


Рис. 11

ния, приведенные на рис. 10 и 11, служат иллюстрацией вышеприведенных положений. Отметим также, что все возможные типы вертикального распределения концентрации озона в тропосфере, наблюдаемые при натурных измерениях, в принципе могут быть смоделированы посредством подбора значений мощности наземных источников газов-предшественников O₃ и вертикальной составляющей коэффициента турбулентности [44].

Приведенную выше схему окисления метана можно распространить и на другие компоненты углеводородного ряда, которые присутствуют в атмосферном воздухе городов и районов с интенсивными антропогенными источниками. Так, например, для этана была предложена следующая последовательность реакций [41]:



и далее в соответствии со схемой окисления метана (43). Отсутствие достоверной информации о содержании C_2H_6 и промежуточных продуктов его окисления в атмосфере, а также недостаток данных о численных значениях констант реакций затрудняет оценку влияния C_2H_6 , C_3H_8 и т. д. на фотохимию тропосферы.

V. ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ТРОПОСФЕРЫ И СТРАТОСФЕРЫ

Помимо большого количества различных газов в состав атмосферы входят и аэрозольные частицы. Аэрозоли определяют как системы, в которых частицы твердого и жидкого вещества рассеяны в газовой среде, в данном случае в атмосферном воздухе [45, 46]. Размеры аэрозольных частиц могут варьироваться в пределах от нескольких молекулярных радиусов до нескольких десятков микрон. Считается, что основные способы образования аэрозоля — это ветровая эрозия почвы и выделение солевых частиц в результате разрыва воздушных пузырьков при разрушении океанических волн. Помимо этого значительный вклад вносят антропогенные источники, относительная доля которых имеет устойчивую тенденцию к возрастанию. Различие механизмов образования и неоднородность глобального распределения источников приводят к существенному непостоянству химического состава, размера частиц и концентрации атмосферного аэрозоля. В настоящем разделе мы ограничимся самым кратким рассмотрением физических и химических свойств аэрозоля применительно к механизмам возможного воздействия аэрозольных ансамблей на газовый состав различных областей атмосферы.

1. Тропосферный аэрозоль

В современных исследованиях тропосферного аэрозоля (см., например, [47–49]) принято подразделять его по размерам частиц на три характерных диапазона (моды). Первую моду — ядра конденсации — составляют частицы с радиусом менее 0,2 мкм, во вторую моду входят химически образующиеся и растущие частицы радиусом 0,2–1 мкм, к третьей моде — дисперсионной — относятся частицы с радиусом более 1 мкм. Распределение тропосферного аэрозоля по размерам обычно описывают различными аппроксимирующими соотношениями с использованием степенных или гамма-функций. Вертикальные профили концентрации частиц удобно задавать в виде экспоненциальных зависимостей, параметры которых определяются из условий натурного эксперимента:

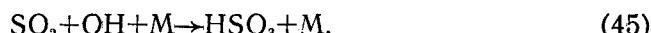
$$N_z = N_0 e^{-z/H_0}, \quad (44)$$

где N_z — концентрация частиц на высоте z , N_0 — их приземная концентрация, H_0 — экспериментально определяемый параметр. На основе статистической обработки результатов натурных зондирований предложена следующая модель высотного распределения аэрозоля в тропосфере [49]: первая мода — $N_0 = 10^3 \div 10^5 \text{ см}^{-3}$, $H_0 = 2 \div 3 \text{ км}$; вторая мода — $N_0 = 5 \div 300 \text{ см}^{-3}$, $H_0 = 1,5 \div 2 \text{ км}$; третья мода — $N_0 = 10^{-2} \div 10^{-4} \text{ см}^{-3}$, $H_0 = 0,5 \div 1 \text{ км}$. Выбор параметров N_0 и H_0 для конкретных расчетов определяется особенностями региона и атмосферными условиями (температурой, влажностью и т. д.).

В аэрозольной модели [50] постулирован следующий состав частиц тропосферы: до высоты 3 км — сульфатов 50% (основная форма сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$), частиц почвы (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) 35%, морской соли (NCal) 15%; выше 3 км — сульфатов 60% и частиц почвы 40%. Частицы почвы согласно этой модели имеют следующий элементный состав: SiO_2 — 53%, Al_2O_3 — 17%, Fe_2O_3 — 7% и прочие соединения — 23%.

2. Стратосферный аэрозоль

Многочисленными исследованиями проб стратосферного аэрозоля можно считать установленным, что его основная химическая фракция в фоновых (невозмущенных условиях) представляет собой 75%-ный раствор H_2SO_4 . Химическая однородность и одномодальное распределение частиц по размерам (обычно аппроксимируемое ZOLD-функцией) свидетельствует о преобладании одного механизма образования аэрозоля в стратосфере. Предполагают, что этот механизм включает фотохимическое преобразование диоксида серы и карбонилсульфида (CSO) в пары серной кислоты с последующей генерацией дисперсной фракции в результате нуклеации и конденсации. Природа этих процессов еще не установлена с достаточной достоверностью, хотя наиболее вероятным каналом окисления SO_2 считается следующая последовательность реакций:



или



Значительные возмущения в химическом составе и концентрациях стратосферного аэрозоля происходят после вулканических извержений. Это связано с инжекцией через тропопаузу большого количества соединений серы и частиц вулканического пепла, имеющих разнообразный элементный состав. Характерные профили концентрации аэрозольных частиц в различных условиях показаны на рис. 12.

3. Взаимодействие в системе газы — аэрозоль.

Гетерогенные реакции

Наличие в атмосфере большого количества частиц с разнообразным химическим составом позволяет поставить вопрос о применимости гомогенной модели для описания атмосферных фотохимических процессов. Действительно, можно предполагать, что в ряде ситуаций (урбанизированные регионы, вулканические аэрозольные облака и т. д.) гетерогенная деструкция на поверхности некоторых аэрозольных частиц может быть дополнительным стоком для химически активных малых газовых примесей. Считая, что в условиях свободномолекулярного режима ($Kn = l/\bar{r} \gg 1$), характерного для стратосферы, гетерогенный распад происходит как реакция первого порядка, поток молекул на единицу поверхности аэрозоля можно представить в виде

$$P = \frac{[n_i] \bar{v}}{4} \quad (49)$$

Здесь l — длина свободного пробега, \bar{r} — средний радиус аэрозольных частиц, Kn — число Кнудсена, $\bar{v} = (8RT/\pi\mu)^{1/2}$ — средняя арифметическая тепловая скорость молекул. Если γ — это вероятность протекания реакции при соударении молекулы с частицей аэрозоля, то число актов взаимодействия на единицу площади в секунду

$$Q = \frac{[n_i] \bar{v}}{4} \cdot \gamma \quad (50)$$

В случае сферической частицы скорость гетерогенного стока газа определяется соотношением [51]

$$\frac{d[n_i]}{dt} = -\frac{1}{4} \left\{ \frac{8RT}{\pi\mu} \right\}^{1/2} \cdot A \cdot \left(\sum_{j=1}^k \gamma_j n_j \right) \cdot [n_i], \quad (51)$$

где $[n_i]$ — концентрация реагирующего газа, R — универсальная газовая

постоянная, T — температура, μ — молекулярная масса, n_j — относительная доля аэрозольного вещества типа j в общей массе аэрозоля, k — количество возможных химических фракций в составе аэрозоля, $A = 4\pi\bar{r}^2N$ — удельная поверхность аэрозольных частиц, \bar{r} — среднеквадратичный радиус, N — концентрация аэрозоля. Две последние величины могут быть найдены как соответствующие моменты заданной функции распределения аэрозольных частиц по размерам. При малых числах Кнудсена ($Kn \leq 1$), что возможно в тропосфере, поток на единицу поверхности необходимо описывать более общим выражением [52]:

$$P_1 = \frac{D [n_i]}{\bar{r} (1 + \lambda_0 (\gamma)) \cdot l/\bar{r}}, \quad (52)$$

где $D = 1/\bar{v}l$ — коэффициент диффузии, $\lambda_0 (\gamma) = \lambda_0 (1) + \frac{4(1-\gamma)}{3\gamma}$, причем $\lambda_0 (1)$ — монотонно изменяется от 1,3 при $Kn \rightarrow \infty$ до 0,7 при $Kn = 0$.

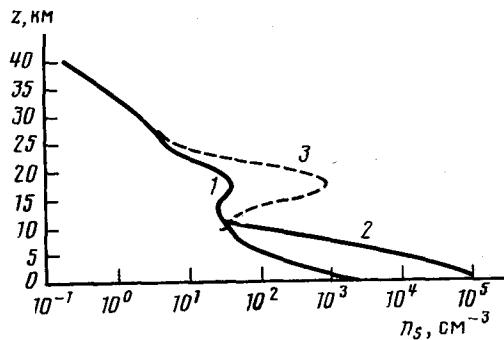


Рис. 12. Вертикальные профили концентрации аэрозольных частиц при различных атмосферных условиях: 1 — фоновая (чистая) атмосфера, 2 — урбанизированные районы, 3 — вулканические облака

При $Kn > 1$ и $\gamma \ll 1$ уравнение (52) переходит в (50). Полученные соотношения позволяют учитывать гетерогенные процессы в уравнениях фотохимического баланса для газовых составляющих, реагирующих с поверхностью аэрозольных частиц, при наличии соответствующей информации об их кинетике.

4. Модельные оценки возможного влияния гетерогенных процессов на газовый состав атмосферы

Прежде чем перейти к описанию результатов натурных наблюдений за трансформацией газового состава атмосферного воздуха в зонах локализации аэрозольных облаков и к обзору лабораторных измерений констант гетерогенных реакций, рассмотрим некоторые граничные оценки, полученные в рамках одномерной фотохимической модели атмосферы [3]. Представленные на рис. 11–13 результаты отражают масштабы возможного изменения газового состава при введении в атмосферу модельного аэрозоля с заданными химическими и физическими характеристиками. В расчетах использовали постоянный по высоте профиль средней удельной поверхности аэрозольных частиц — 20 мкм²/см³, что соответствует содержанию аэрозоля в стратосферных вулканических облаках [53]. Выбор постоянного по высоте профиля позволяет более наглядно оценить чувствительность различных областей атмосферы к введению аэрозоля с определенными химическими свойствами. Вероятность гетерогенной гибели важнейших малых газовых составляющих семейств HO_x , O_x и NO_x вычисляли в диапазоне $1-10^{-5}$. Расчеты проведены при относительной приземной концентрации метана $1,6 \cdot 10^{-6}$ и при потоке оксидов азота $S_{\text{NO}_x} = 10^{10}$ молекул/см⁻²с⁻¹.

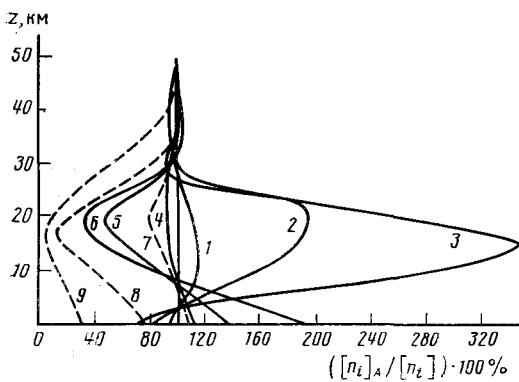


Рис. 13

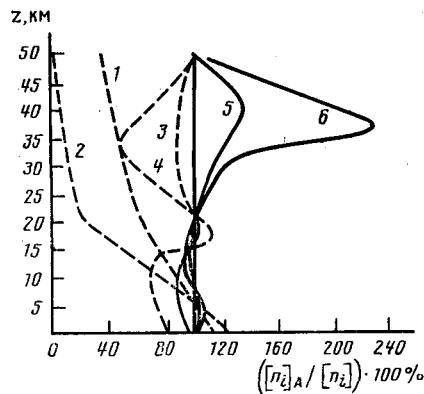


Рис. 14

Рис. 13. Изменение расчетных концентраций некоторых газов в случае гетерогенной гибели O_3 на аэрозольных частицах при различных значениях γ (по сравнению с чисто гомогенным процессом): 1 — NO_x , $\gamma=10^{-4}$; 2 — NO_x , $\gamma=10^{-3}$; 3 — NO_x , $\gamma=10^{-2}$; 4 — HO_x , $\gamma=10^{-4}$; 5 — HO_x , $\gamma=10^{-3}$; 6 — HO_x , $\gamma=10^{-2}$; 7 — O_3 , $\gamma=10^{-4}$; 8 — O_3 , $\gamma=10^{-3}$; 9 — O_3 , $\gamma=10^{-2}$

Рис. 14. То же, что на рис. 11, но в случае гибели NO_x : 1 — NO_x , $\gamma=10^{-5}$; 2 — NO_x , $\gamma=10^{-3}$; 3 — HO_x , $\gamma=10^{-5}$; 4 — HO_x , $\gamma=10^{-3}$; 5 — O_3 , $\gamma=10^{-5}$; 6 — O_3 , $\gamma=10^{-3}$

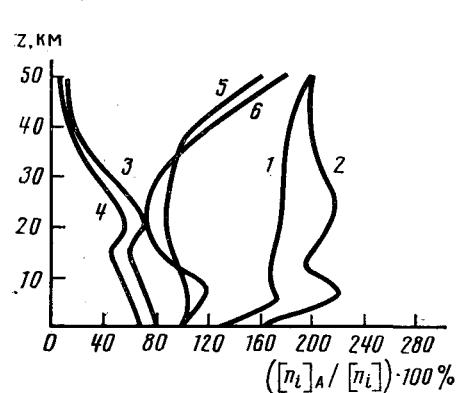


Рис. 15

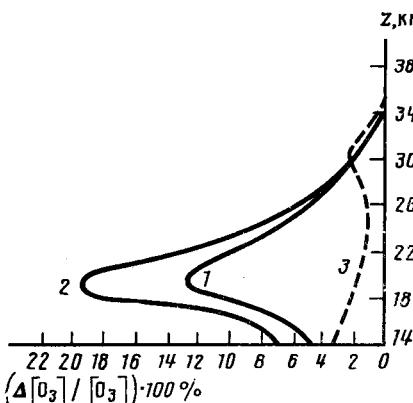


Рис. 16

Рис. 15. То же, что на рис. 11, но в случае гибели OH : 1 — NO_x , $\gamma=0,1$; 2 — NO_x , $\gamma=1$; 3 — OH , $\gamma=0,1$; 4 — OH , $\gamma=1$; 5 — O_3 , $\gamma=0,1$; 6 — O_3 , $\gamma=1$

Рис. 16. Уменьшение концентраций озона в стратосфере в зависимости от мощности и высоты максимума вулканического аэрозольного облака [63]: 1 — максимум на высоте 20 км, $A_{max}=20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$; 2 — то же, $A_{max}=50 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$; 3 — максимум на высоте 30 км, $A_{max}=20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$

На рис. 13 представлены изменения концентраций различных газов при введении аэрозоля, разрушающего O_3 . Отметим, что ощутимый дефицит озона имеет место при $\gamma \geq 10^{-4}$, а наибольшее влияние на состав газа оказывает гетерогенная деструкция O_3 в нижней стратосфере — верхней тропосфере (высота 10–25 км). Уменьшение концентрации озона в результате его гетерогенной гибели вызывает соответствующие изменения концентраций других компонентов, взаимодействующих с O_3 , поскольку смещается фотохимическое равновесие всей системы в целом. Можно констатировать, что рассчитанные отклонения в содержании HO_2 и NO_x в общем хорошо согласуются с основными закономерностями фотохимии стратосферы и тропосферы, рассмотренными в предыдущих разделах. Так, например, убыль озона в стратосфере, где основным циклом его деструкции в газовой фазе является азотный цикл, приводит к увеличению на этих высотах концентрации NO_x . В тропо-

сфере, где доминирует деструкция озона в водородном цикле, увеличивается концентрация газов этого семейства, в частности HO_2 .

Вторая группа модельных расчетов включает исследование реакции системы на введение гетерогенной гибели NO_x (рис. 14). Критическое значение γ в этом случае составляет около 10^{-5} , а наиболее чувствительной областью является верхняя часть стратосферы. Характер отклонений концентраций NO_x и HO на рис. 14 легко объяснить тем, что уменьшение $[\text{NO}_x]$ вызывает рост содержания O_3 и увеличивает расход OH и HO_2 на деструкцию озона. Вместе с тем достаточно неожиданно возрастает содержание NO_x в нижней части тропосферы, несмотря на появление дополнительного, гетерогенного стока. Этот эффект может служить хорошей иллюстрацией существования нелинейных обратных связей между тропосферой и стратосферой в рамках атмосферной фотохимической системы. Действительно, рост содержания озона в стратосфере по мере увеличения γ приводит к уменьшению интенсивности фотолиза озона по каналу, в котором $\text{O}({}^1\text{D})$ образуется в тропосфере за счет экранирования УФ-радиации, и к соответствующему снижению скорости образования OH по реакции $\text{H}_2\text{O}+\text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$. Этот процесс оказывает наибольшее влияние на баланс гидроксила как раз на высотах, соответствующих нижней тропосфере. При пониженном содержании OH увеличивается концентрация NO_x , поскольку уменьшается эффективность основного канала его расходования: $\text{OH}+\text{NO}_2+\text{M} \rightarrow \text{HNO}_3+\text{M}$. Указанный эффект с избытком компенсирует гетерогенную деструкцию оксидов азота в нижней тропосфере и становится все более заметным при увеличении γ . На рис. 15 представлены расчетные данные об измерении концентрации компонентов OH , O_3 и NO_x при введении в модель гетерогенной гибели OH . Заметного изменения газового состава атмосферы можно ожидать в этом случае при $\gamma=0,1 \div 1$. Это изменение более заметно в верхней части стратосферы, что представляется достаточно закономерным. Во-первых, в этой области увеличивается время жизни HO_2 в фотохимических газофазных реакциях (см. рис. 1) и, как следствие, возрастает относительный вклад гетерогенного стока в суммарную деструкцию HO_2 . Во-вторых, поскольку доминирующую роль в деструкции озона в верхней стратосфере играет водородный цикл, заметно повышается концентрация O_x на высотах порядка 40 км при уменьшении содержания компонентов семейства HO_x . Введение в балансовые уравнения гетерогенного стока других малых газовых составляющих сравнительно слабо влияет на рассчитанные концентрации, если аэрозоль имеет характерную для стратосферы удельную поверхность $20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$.

5. Лабораторные эксперименты и стратосферные процессы

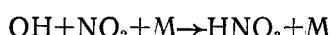
Рассмотрение моделей химического состава и вертикального распределения атмосферного аэрозоля в совокупности с результатами численного моделирования свидетельствуют, что наибольший интерес представляет изучение реакций O_3 , OH и NO_x с поверхностями самых распространенных аэрозольных частиц: H_2SO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В отличие от констант реакций в газовой фазе, констант гетерогенных реакций измерено сравнительно мало, в основном они получены при комнатной температуре. Имеющиеся величины, представленные в табл. 3, получены за последние 15 лет с использованием разнообразной экспериментальной техники. Некоторые из них подвергались неоднократной проверке в течение этого времени, поскольку от них существенно зависит фотохимический баланс озона. Так, например, реакция распада O_3 на H_2SO_4 , согласно [57], может давать заметный вклад в деструкцию стратосферного озона в фоновых условиях, если $\gamma_{\text{O}_3} \geq 10^{-4}$. Последующие экспериментальные измерения [57, 58] показали, что ее значение не превышает 10^{-8} даже при активации поверхности серной кислоты катионами различных металлов. Таким образом, и в условиях вулканических серно-кислотных облаков, когда концентрация стратосферного аэрозоля возрастает в 10–100 раз, этот процесс не может оказывать сколько-нибудь

Таблица 3

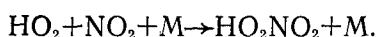
Вероятности захвата атмосферных газов поверхностями различных материалов

Газ	Химическая поверхность	Вероятность гибели	Ссылка
H_2O_2	H_2SO_4	$7,8 \cdot 10^{-4}$	[54]
HNO_3	H_2SO_4	$2,4 \cdot 10^{-4}$	[54]
HO_2NO_2	H_2SO_4	$2,7 \cdot 10^{-5}$	[54]
N_2O_5	H_2SO_4	$3 \cdot 10^{-5}$	[54]
H_2O	H_2SO_4	$2 \cdot 10^{-3}$	[54]
NH_3	H_2SO_4	10^{-3}	[54]
OH	H_2SO_4	$5 \cdot 10^{-4}$	[54]
OH	H_2SO_4	$0,1-1$	[55]
O_3	Al_2O_3	$(2,3-8,8) \cdot 10^{-5}$	[56]
O_3	H_2SO_4	$\leq 10^{-8}$	[57]
O_3	H_2SO_4	10^{-10}	[58]
O_3	SiO_2	$\leq 10^{-4}$	[54]
O_3	Al_2O_3	$5 \cdot 10^{-5}$	[59]
O_3	SiO_2	10^{-9}	[58]
HO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	[60]
OH	SiO_2	$\sim 10^{-2}$	[55]
OH	Лед	1	[55]

заметного влияния на сток озона. Вместе с тем результаты натурного зондирования газового состава стратосферы в зонах локализации вулканических аэрозольных облаков после мощных извержений Агунга, Сент-Хеленса и Эль-Чичона свидетельствуют о существовании устойчивых отрицательных корреляций между концентрациями озона и аэрозоля [61–63]. Исходя из полученной методом ЭПР/ЛМР величины вероятности гибели OH на поверхности H_2SO_4 – $0,1-1,0$, авторы [63] предложили другой механизм возникновения дефицита озона в этих ситуациях. Из экспериментальных данных известно, что дефицит озона в облаке, достигающий максимально 30% и при средней величине 7–8%, возникает при центрировании облака на высоте около 20 км. Для фотохимии стратосферы в этой области характерен азотный цикл деструкции озона, а переход активных оксидов азота в буферные, инертные по отношению к O_3 компоненты HNO_3 и HO_2NO_2 в основном происходит с участием членов семейства «нечетного» водорода:



и



Очевидно, что в условиях интенсивного гетерогенного стока OH на сернокислотном вулканическом аэрозоле содержание гидроксила и первогидроксила должно уменьшаться, а концентрации оксидов азота возрасти, по аналогии с интенсификацией деструкции озона в газофазном фотохимическом цикле «нечетного» азота. Рассмотренный механизм был положен в основу одномерного моделирования [63] (рис. 16) с использованием реальных профилей аэрозоля, полученных при зондировании вулканических облаков после извержения вулкана Эль-Чичон [53]. Еще один вероятный механизм деструкции O_3 включает его распад на аэрозоле, содержащем Al_2O_3 . Однако, хотя аэрозольные частицы, содержащие Al_2O_3 , могут попадать в стратосферу вместе с вулканическим пеплом при мощных извержениях, заметное воздействие их на озон маловероятно из-за быстрого выпадения. Выброс такого аэрозоля в стратосферу в количествах, способных создать конкуренцию газофазному стоку, возможен только при интенсивных искусственных воздействиях, в частности, при наземных ядерных взрывах. Эта ситуация подробно проанализирована в [3].

Подводя итог, сделаем два замечания общего характера.

1) Несмотря на то, что константы распада O_3 на Al_2O_3 , полученные различными авторами, хорошо совпадают, вопрос о степени соответст-

вия свойств лабораторного образца (таблетки чистого Al_2O_3) и реального аэрозоля, где Al_2O_3 встречается в виде конгломератов и подвергается естественному старению и воздействию паров воды, остается открытым.

2) Маловероятно, чтобы каталитические свойства стратосферного сернокислотного аэрозоля сильно отличались от свойств поверхности H_2SO_4 в лабораторных экспериментах. Поэтому найденные на опыте константы скорости реакций различных газов с H_2SO_4 можно надежно использовать при решении задач атмосферной химии. Тем не менее важная информация о каталитической активности H_2SO_4 по отношению к оксидам азота отсутствует.

6. Гетерогенные процессы в тропосфере

Аэрозольная фракция в тропосфере разнообразна по химическому составу и агрегатному состоянию: жидкокапельная влага и кристаллы льда, обводненные и необводненные аэрозольные частицы. Если учесть также ярко выраженную изменчивость состава тропосферного аэрозоля, все это значительно затрудняет оценки влияния гетерогенных факторов на фотохимические процессы в данной области. Кроме того, активная нижняя граница — подстилающая поверхность — является стоком глобального масштаба для целого ряда газовых примесей. Первоначально при изучении гетерогенных процессов в тропосфере исследователи ограничивались двумя механизмами: вымыванием растворимых в воде газов осадками (влажное вымывание) и разрушением газофазных компонентов на подстилающей поверхности (сухое осаждение). Сухое осаждение газов происходит за счет их адсорбции или деструкции в химических реакциях на поверхности. Очевидным следствием существования химически активной нижней границы является наличие градиента концентрации и направленного к поверхности диффузного потока реагирующих с почвой молекул, что в атмосферной химии принято отождествлять с «осаждением» всего столба реагирующего газа. Скорости сухого осаждения ряда газов измерены в естественных условиях [64–66] над различными подстилающими поверхностями. Этот процесс может оказывать определенное влияние на содержание химически активных газов в нижней части тропосферы, например при сезонном изменении типа поверхности (рис. 17) [67].

Влажное вымывание в тропосфере долгое время сводили только к выведению растворимых и реагирующих в воде газов с осадками. Характерное время этого процесса по первоначальным оценкам соответствует времени глобального кругооборота тропосферной влаги и составляет около 10 сут. Очевидно, что такая схема описания гетерогенных процессов в тропосфере, принятая и в ряде современных фотохимических моделей, предназначенных для изучения закономерностей глобального распределения газовых примесей, сильно упрощает реальную картину.

Во-первых, атмосферные газы обладают различной растворимостью, определяемой константой Генри.

Во-вторых, не учитывается частичный возврат не диссоциирующих в воде газов обратно в атмосферу при испарении водяных капель.

В-третьих, в тропосфере важную роль играют гетерогенные процессы с участием обводненного и необводненного аэрозоля.

Ясно, что описание гетерогенно-химических процессов в тропосфере должно основываться на рассмотрении взаимодействий любого типа с учетом индивидуальных свойств реагирующего газа. Главной трудностью до сих пор еще остается полное отсутствие экспериментальных данных о вероятностях захвата молекул, взаимодействующих с водной поверхностью. Расчет интегральной скорости вымывания газов в атмосферных облачных и аэрозольных системах, основанный на решении кинетических уравнений для одной частицы с последующим обобщением его для ансамбля частиц с заданной функцией распределения по размерам, не представляет принципиальных затруднений, однако во всех

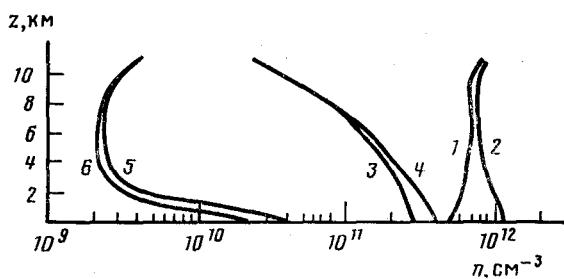


Рис. 17. Вертикальные профили концентраций O_3 , NO_x и HO_2 в тропосфере при различных скоростях осаждения озона на поверхность [67]: 1 — концентрация O_3 при скорости осаждения $W_{O_3} = 0,6$ см/с (почва); 2 — то же при $W_{O_3} = 0,02$ см/с (снег); 3 — $[HO_x] \times 10^3$, $W_{O_3} = 0,06$ см/с (почва); 4 — $[HO_x] \times 10^3$, $W_{O_3} = 0,02$ см/с (снег); 5 — $[NO_x] \times 10$, $W_{O_3} = 0,6$ см/с (почва); 6 — $[NO_x] \times 10$, $W_{O_3} = 0,02$ см/с (снег)

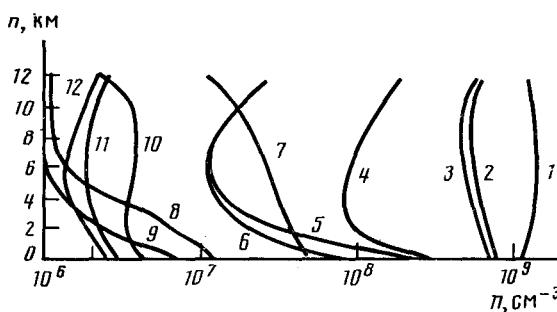


Рис. 18. Расчетные концентрации HNO_3 (1—4), NO_x (5—8) и HO_x (9—12) при значениях констант вымывания K_w , $с^{-1}$: 0 (1, 5, 9); $1,15 \cdot 10^{-6}$ (2, 6, 10); $5 \cdot 10^{-6}$ (3, 7, 11); 10^{-5} (4, 8, 12) [67]

полученных таким образом итоговых соотношениях в качестве параметра фигурирует вероятность захвата [68]. Единственный на сегодняшний день метод независимой оценки скоростей вымывания основан на измерении химического состава выпавших осадков. Однако при этом возникают другие источники неопределенностей, связанные с предположениями о времени экспозиции капли, химии процессов в жидкой фазе и с погрешностями самих измерений, что значительно снижает точность получаемых оценок.

В силу указанных обстоятельств, закономерным выглядит предположение, что константы вымывания в существующих фотохимических моделях тропосферы должны существенно различаться. И действительно, разброс достигает порядка величины: от 10^{-5} до 10^{-6} $с^{-1}$. Так, авторы [32] рекомендовали использовать при моделировании влажного вымывания H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , HO_2NO_2 , H_2CO и CH_3OOH следующие значения констант: до высоты $z=4$ км $k=2,31 \cdot 10^{-6} \exp(1,6-0,4z)$ и при $z > 4$ км $k=2,31 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Константу скорости дополнительного стока H_2O_2 на обводненном аэрозоле в континентальной тропосфере описывали выражением $2 \cdot 10^{-6} \exp(-z/1,2) + 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Последнее соотношение получено в предположении, что весь аэрозоль обводнен, H_2O_2 необратимо разрушается в водяной оболочке аэрозольных частиц, взаимодействуя с катионом железа Fe^{+2} , а вероятность захвата такая же, как для поверхности серной кислоты [54], т. е. 10^{-3} . Уже отмечалось, что общим недостатком современных фотохимических моделей тропосферы, описывающих вымывание газов осадками, является использование для оценки параметров этого процесса одинаковых зависимостей для всего ряда компонентов, подверженных вымыванию, без учета их индивидуальных свойств. Вместе с тем даже немногочисленные результаты анализа химического состава осадков показывают, что, например, в углеводород-

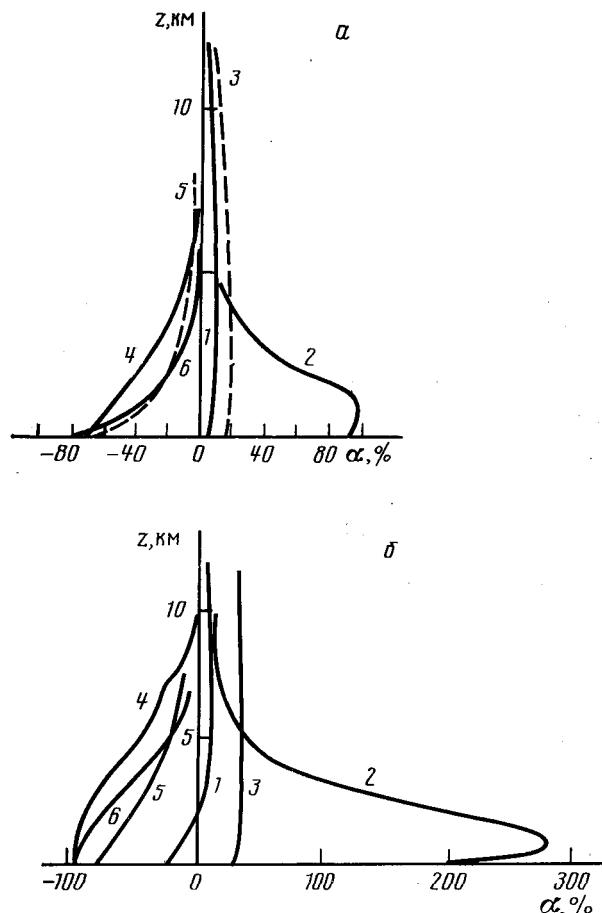


Рис. 19. Изменение относительных концентраций O_3 (1), NO_2 (2), CO (3), H_2O_2 (4), OH (5) и HO_2 (6) при учете гибели на аэрозолях радикалов OH (а) и HO_2 (б) [4]: а — $\gamma_{OH}=1$; $N=5 \cdot 10^4 \exp(-z) \text{ см}^{-3}$; б — $\gamma_{HO_2}=8 \cdot 10^{-3}$; $N=5 \cdot 10^5 \exp(-z) \text{ см}^{-3}$.

ном ряду H_2CO подвержен вымыванию в значительно меньшей степени, чем другие члены ряда, поскольку концентрации формальдегида в анализируемых пробах дождевой воды низки [69, 70]. Кроме того, как показывают модельные расчеты, концентрации малых газов в нижней части тропосферы очень сильно зависят от величины констант вымывания. Численные эксперименты по оценке концентраций малых газов при изменении констант вымывания в широком диапазоне $0-10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (рис. 18) показывают, что указанные концентрации могут варьировать при этом в пределах нескольких сот процентов [67].

В последнее время в связи с проблемой кислотных дождей начали создаваться комбинированные фотохимические модели тропосферы, объединяющие представления о химических процессах в газовой и жидкой фазах [70, 71]. Однако слабым местом таких моделей является все то же отсутствие найденных данных о коэффициентах захвата.

Гетерогенные реакции на поверхности необводненного аэрозоля также должны стать предметом тщательного изучения. Как уже указывалось ранее, попытки рассмотрения взаимодействия аэрозоля и газов в атмосфере, основанные на предположении, что весь аэрозоль обводнен, нередко приводят к результатам, не соответствующим современным представлениям о физико-химических процессах в этой области. Наиболее ярким примером может служить работа [72], где в результате подобного подхода отклонения рассчитанных концентраций H_2O_2 и HO_2 от наблюдавшихся при использовании предположения об аэрозольном стоке

достигают двух порядков. О некорректности такого подхода свидетельствуют также и результаты многочисленных экспериментов по обводнению аэрозолей в облаках и туманах. Так, например, было обнаружено, что 100%-ное обводнение имеет место только в случае крупных субмикронных частиц, тогда как из общего количества частиц с радиусом $<0,4$ мкм, в которых сосредоточено около 90% суммарной поверхности тропосферного аэрозоля, обводнение не более 2% [46]. Таким образом, очевидно, что роль, которую необводненный тропосферный аэрозоль играет в гетерогенно-химических процессах в тропосфере, по крайней мере сравнима с ролью обводненного и жидкокапельного аэрозолей. Авторы [4] исследовали как изменяется газовый состав тропосферы, если учесть возможность гетерогенной гибели радикалов OH и HO₂ на поверхности модельных аэрозолей. По данным [55, 60] для тропосферного аэрозоля типичными являются значения $\gamma_{\text{OH}} = 0,1 \div 1$ и $\gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-3} \div 10^{-2}$. Результаты расчета [4] величин $\alpha = \frac{n_A - n}{n} \cdot 100$ (n_A и n – соответственно концентрации малых составляющих в аэрозольной и молекулярной атмосферах) представлены на рис. 19. Расчеты были проведены для аэрозолей со средним радиусом 10^{-5} см при распределении их концентрации по высоте в соответствии с уравнением $N = N_0 \exp(-z)$. Результаты свидетельствуют об уменьшении концентраций активных соединений водородного семейства (OH, HO₂, H₂O₂) и увеличении содержания CO, O₃ и NO_x в аэрозольной тропосфере вследствие гетерогенной гибели OH и HO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapman S.//Phil. Mag. Ser. 7. 1930. V. 10. P. 369.
2. Chapman S.//Met. Roy. Soc. 1930. V. 3. P. 103.
3. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1985. Т. 21. С. 569.
4. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Кучерявый С. И. и др./Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 81.
5. Caelle R. D., Crutzen P. J./J. Geoph. Res. 1975. V. 80. P. 3381.
6. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 412 с.
7. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Малые газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 192 с.
8. Bates D. R., Nicolet M.//J. Geoph. Res. 1950. V. 55. P. 301.
9. Nicolet M.//Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1381.
10. Crutzen P. J./Quart. J. Roy. Met. Soc. 1970. V. 96. P. 320.
11. Johnston H. S./Rev. Geoph. Space Phys. 1975. V. 13. P. 637.
12. Johnston H. S. Photochemistry in the Stratosphere. UCLA, Berkeley, 1975. 20 р.
13. Тальров В. Л., Звенигородский С. Г., Поройкова А. И. и др./Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1978. Т. 14. С. 355.
14. Gear C. W. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Prentice Hall, 1971.
15. Gelinas R. J./J. Comp. Phys. 1972. V. 9. P. 777.
16. Turco R. P./J. Geoph. Res. 1977. V. 79. P. 3179.
17. Калиткин Н. В./Численные методы. М.: Наука, 1975. С. 245.
18. Cariolle D.//Planet. Space Sci. 1983. V. 37. P. 1033.
19. Rozenstein V. B., Gershenson Yu. M., Ill'in S. D., Kishhkovich O. P./Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. P. 473.
20. WMO report (1981). The Stratosphere 1981 Theory and Measurements. WMO global Ozone Research and Monitoring Project. Report N 11.
21. Перов С. П., Хриган А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 287 с.
22. Johnston H. S., Podolski J./Rev. Geoph. Space Phys. 1978. V. 16. P. 491.
23. Causes and Effect of Stratospheric Ozone Reduction: an Update. Washington, D. C.: National Acad. Press, 1982. 337 р.
24. Crutzen P. J., Smalcel R. D./Planet. Space Sci. 1983. V. 31. P. 1009.
25. Ackerman M. Mesospheric Models and Related Experiments/Ed. G. Fiocco, Dordrecht: Reidel, 1971. 149 р.
26. Frederick J. E., Mentall V. B./Geoph. Res. Lett. 1982. V. 9. P. 461.
27. World Meteorological Organization. 1986. Atmospheric Ozone 1985. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project. Report N 16. Geneva: World Meteorol. Organ.
28. Farman J. C., Gardiner B. G., Shanklin J. D./Nature, 1985. V. 315. P. 207.
29. Solomon S., Garcia R. R., Rowland F. S., Wuebbles P. J./Ibid. 1986. V. 321. P. 755.
30. McElroy M. B., Salauritch R. J., Wofsy S. C., Loden J. A./Ibid. 1986. V. 321. P. 759.
31. Molina L. T., Molina M. J./J. Phys. Chem. 1986. V. 91. P. 433.

32. *Logan J. A.*//*J. Geophys. Res.* 1981. V. 86. N C8. P. 7210.
33. *Weinstock B., Niki H.*//*Science*. 1972. N 176. P. 290.
34. *Singh H. B.*//*Geophys. Res. Lett.* 1977. V. 4. P. 453.
35. *Crutzen P. J.*//*Tellus*. 1974. V. 26. P. 47.
36. *Mastenbrook H. J.* Water Vapor Observation at Low, Middle and High Latitudes During 1964 and 1965. Rep. 6447. Naval Res. Lab., Washington, D. C., 1966.
37. *Petroncelli P.*//*Pure Appl. Geophys.* 1980. V. 118. P. 20.
38. *Fishman J., Crutzen P.*//*Nature*. 1978. N 274. P. 855.
39. *Talrose V. L., Poroikova A. I., Zvenigorodsky S. G., Smyshlaev S. P.* An Oxydation of Methane in Aerosol Containing Atmosphere in Atmospheric Ozone. Dordrecht: Reidel, 1985. P. 725.
40. *Chameides W. L., Davis D. D.*//*J. Geophys. Res.* 1981. V. 86. P. 5209.
41. *Junge C. E.*//*Tellus*. 1962. V. 14. P. 363.
42. *Routher F.*//*J. Geophys. Res.* 1980. V. 85. P. 7293.
43. *Fishman J. S., Solomon S., Crutzen P. J.*//*Tellus*. 1979. V. 31. P. 432.
44. Звенигородский С. Г., Осечкин В. В.//*Мат. докл. рабочего совещ. по исследованию атмосферного озона*. Тбилиси: Мещинереба, 1982. С. 61.
45. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 421 с.
46. Aikin A. C., Herman J. R.//*Planet Space Sci.* 1983. V. 31. P. 1075.
47. Зуев В. Е., Креков Г. М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 255 с.
48. Креков Г. М., Рахимов Р. Ф. Оптико-локационная модель континентального аэрозоля. Новосибирск: Наука, 1982. 198 с.
49. Ильев Л. О. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
50. Toon O. B., Pollack B. A.//*J. Appl. Met.* 1976. V. 15. P. 225.
51. Звенигородский С. Г.//*Межвузовский сборник*. Л.: Изд-во ЛПИ, 1984. Вып. 84 (ЛГМИ). С. 96.
52. Смирнов В. И.//*Труды ЦАО*. 1969. Вып. 92. С. 3.
53. Hoffman D. J., Rozen J. M.//*Proc. MAP Workshop of Climatic Ozone Variations*. Saesburg, Austria, 1985.
54. Baldwin A. C., Golden D. M.//*Science*. 1979. V. 206. P. 562.
55. Гершензон Ю. М., Иванов А. В., Кучерявый С. И., Розенштейн В. Б.//*Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 1069.
56. Звенигородский С. Г., Сирота В. П., Хворостовский С. Н.//*Журн. прикл. химии*. 1985. С. 929.
57. Harker A. B., Ho W. W.//*Atmosphericen*. 1979. V. 13. P. 1005.
58. Olszynak B. L., Cadle R. D., Pena R. G.//*J. Geophys. Res.* 1979. V. 84. P. 1771.
59. Ткалия В. С., Кшиновский А. О., Лисиченко А. А.//*Тез. докл. II Всесоюз. семинара «Атмосферная фотохимия»*. Новосибирск, 1981.
60. Розенштейн В. Б., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д.//*Кинетика и катализ*. 1985. Т. 26. С. 536.
61. Pittcock A. B.//*J. Atm. Sci.* 1966. V. 23. P. 538.
62. Grains Q., Fiocco G.//*J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. P. 3523.
63. Еланский Н. Ф., Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//*Докл. АН СССР*. 1987. Т. 296. С. 625.
64. Aldas C.//*J. Geophys. Res.* 1969. V. 74. P. 6943.
65. Crutzen P. J., Gidel L. T.//*Ibid.* 1983. V. 88. P. 8379.
66. Varneck W. P.//*Tellus*. 1974. V. 26. P. 39.
67. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//*Сб. науч. трудов ЛГМИ*. Л.: Изд-во ЛПИ, 1987. Б. 96. С. 31.
68. Heikes B. G., Thompson A. M.//*J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. P. 10887.
69. Klippel W., Warneck P.//*Geophys. Res. Lett.* 1978. V. 58. P. 177.
70. Thompson A. M.//*Tellus*. 1980. V. 52. P. 376.
71. Graedel T. E., Goldberg K. I.//*J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. P. 10865.
72. Isaksen I. S. H., Crutzen P. J.//*Geophysika Norvegica*. 1977. V. 31. N 4—6. P. 1.

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова
АН СССР, Москва