

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1990

ТОМ 59

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128.13+574

© 1990 г.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЕ
И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ**Гершензон Ю. М., Пурмаль А. П.*

Приведены основные сведения о гетерогенных реакциях, в которые вступают озон и другие малые составляющие атмосферы. На основе модельных оценок рассмотрено влияние простейших гетерогенных реакций на газовый состав атмосферы в средних широтах и на тропосферно-стратосферные связи. Проанализированы реальные ситуации и некоторые сценарии значительного ухудшения газового состава атмосферы в результате осуществления гетерогенных реакций. Рассмотрено окисление сульфат-ионов в облачных каплях.

Библиография — 105 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1729
II. Краткие сведения об атмосферных аэрозолях	1730
III. Влияние гетерогенных реакций на концентрацию озона и других малых составляющих атмосферы	1732
IV. Химические реакции в облачных каплях	1745

I. ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенно-химические процессы в атмосфере привлекают к себе все большее внимание [1]. Интерес к этой области химии особенно усилился в последние годы в связи с появлением представлений об эффективном воздействии гетерогенных реакций на разрушение озонового слоя в Антарктиде в весенне время.

Для экологии наибольшее значение имеют три проблемы, связанные с гетерогенно-химическими явлениями в атмосфере: 1) изменение газового состава под действием гетерогенных процессов, 2) растворение и реакции в каплях, приводящие к кислотным дождям, 3) химическое образование и рост аэрозолей. Основное внимание в обзоре будет уделено первым двум вопросам. Мы постараемся провести рассмотрение на конкретных примерах, отводя центральное место проблеме содержания озона и гидроксила в атмосфере и проблеме кислотных дождей. Будут также приведены, правда без детального анализа, результаты лабораторных исследований взаимодействия атмосферных газов с поверхностями твер-

* Пять статей в начале этого номера являются продолжением № 10, посвященного «Химии атмосферы».

дых тел и жидкостей, близких по химическому составу к атмосферным аэрозолям.

Вопросы влияния на состав атмосферы изменений радиационного баланса и интенсивности проходящей солнечной радиации выходят за рамки настоящего обзора. Как правило, мы будем рассматривать те ситуации, в которых химическое воздействие аэрозольных частиц на газовый состав атмосферы более эффективно, чем оптическое или термохимическое.

II. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

1. Химический состав

Первичные аэрозольные частицы появляются в атмосфере в результате эрозии почвы, в приводном слое над океанами имеются солевые частицы. Значительный вклад вносят и антропогенные источники, относительная доля которых возрастает. Вторичные аэрозоли образуются в самой атмосфере в результате химических превращений газов естественного и антропогенного происхождения. Наиболее распространенными из них являются сернокислотные частицы — основные аэрозоли стратосферы. Считается, что серная кислота образуется в результате фотохимической трансформации оксисульфида углерода COS в диоксид серы и последующего окисления последнего в H₂SO₄ [2, 3]. Подтверждением единого механизма образования стратосферного сернокислотного аэрозоля может служить химическая однородность и единообразное распределение частиц по размерам повсюду в средних широтах. В тропосфере, где COS не подвергается фотолизу и не реагирует с атомарным кислородом, образование сернокислотных частиц обусловлено химическими превращениями поступающих с Земли молекул SO₂. Обзорная информация о механизмах образования вторичных аэрозолей содержится в монографиях [2—5].

В аэрозольной модели фотохимических реакций постулируется, что в нормальных (фоновых) условиях частицы тропосферы имеют следующий состав [6]: до высоты 3 км — сульфатов 50%, основная форма — сульфат аммония, частиц почвы 35%, морской соли (NaCl) 15%; выше 3 км — сульфатов 60% и частиц почвы 40%. Частицы почвы согласно этой модели содержат: SiO₂ — 53%, Al₂O₃ — 17%, Fe₂O₃ — 7% и прочие соединения — 23%. Химический состав аэрозолей промышленных районов может быть иным. Так, например, аэрозоль над Хьюстоном (США) на 30% состоит из серной кислоты [7], а в некоторых случаях содержание H₂SO₄ в аэрозоле городов может достигать 50% [2]. В городских аэрозолях на долю SiO₂ может приходиться до 30%, вклад оксидов алюминия составляет до 10%, а оксидов железа — несколько процентов [2]. В экстремальных ситуациях (мощные промышленные выбросы, лесные пожары, извержения вулканов, ядерные взрывы) состав и концентрация аэрозольных частиц могут существенно изменяться. Более подробная информация о физико-химических свойствах аэрозолей имеется в [1, 2, 8].

Как уже указывалось, стратосферный аэрозоль средних широт в фоновых условиях состоит в основном из частиц серной кислоты (слой Юнге, высота Z=18—20 км). Сразу после извержений вулканов в нижние слои стратосферы проникает большое количество соединений серы и частиц вулканического пепла, имеющих приблизительно следующий состав: SiO₂ 60%, Al₂O₃ 20%, Fe₂O₃ 3%, MgO 2%, CaO 5%, Na₂O 5%. Первичные вулканические стратосферные аэрозольные частицы, видимо, в значительной степени покрыты серной кислотой и водой. В результате химических реакций с участием соединений серы H₂S и SO₂, поступающих при вулканических выбросах на высоты 25—30 км, образуются сернокислотные водно-капельные аэрозоли, содержащие от 60% до 80% H₂SO₄. Они затем опускаются и сосредоточиваются в нижней части стратосферы на высотах 18—20 км.

Состав стратосферных полярных облаков, образующихся в зимнее время в Арктике и Антарктике, более однороден. Это главным образом

частицы льда с растворенными в них молекулами азотной и соляной кислоты [9, 10]. Частицы льда и капли воды являются естественными составляющими стратосферных и тропосферных аэрозолей.

2. Размеры, высотное распределение и счетная концентрация частиц

Тропосферные аэрозоли подразделяются по размеру частиц на три характерных диапазона (моды) [2, 11, 12]. Первая мода — это ядра конденсации, в качестве которых выступают частицы с радиусом менее 0,2 мкм, вторая мода — растущие частицы радиусом 0,2—1 мкм, к третьей моде относят частицы радиусом от 1 мкм до 10 мкм. Концентрация составляющих первую моду твердых необводненных частиц в тропосфере наиболее велика и именно на них приходится основная часть поверхности твердых частиц, имеющихся в единице объема (удельная поверхность, A). Средний радиус частиц, дающих наибольший вклад в величину A , равен 0,13 мкм [2]. Растущие частицы второй моды, как правило, неоднородны по составу, а на их поверхности могут находиться заметные количества воды. Крупные частицы ($r > 1$ мкм) — это в основном сильно обводненные образования или водные капли.

Распределение концентрации твердых частиц в тропосфере по высоте удобно представить в экспоненциальной форме:

$$N_z = N_0 e^{-z/z_0}, \quad (1)$$

Приземная концентрация N_0 и характерная высота Z_0 зависят от конкретных условий (регион, температура, влажность). Имеется следующая модель высотного распределения аэрозольных частиц тропосферы [2]: первая мода — $N_0 = 10^3 \div 10^5 \text{ см}^{-3}$, $Z_0 = 2 \div 3 \text{ км}$; вторая мода — $N_0 = 5 \div 300 \text{ см}^{-3}$, $Z_0 = 1,5 \div 2 \text{ км}$, третья мода — $N_0 = 10^{-2} \div 10^{-4} \text{ см}^{-3}$, $Z_0 = 0,5 \div 1 \text{ км}$. Стратосферный аэрозоль в средних широтах расположен на высоте 16—22 км (слой Юнге). Концентрация сернокислотных частиц является максимальной на высоте 18—20 км, а их средний радиус составляет 0,05—0,1 мкм. При вулканических извержениях концентрация аэрозольных частиц в стратосфере возрастает в 20—30 раз, приближаясь к фоновой концентрации приземных аэрозолей ($\sim 10^3 \text{ см}^{-3}$).

Удельная аэрозольная поверхность A в приземной тропосфере при нормальных условиях, в вулканических облаках [13], а также в зимних полярных стратосферных облаках [9, 10, 14] примерно одинакова и составляет $10 \div 50 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$, или $(1 \div 5) \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Полярные стратосферные облака сосредоточены в областях с температурой ниже -85°C [15]. В зимней антарктической стратосфере максимальная плотность аэрозольных частиц достигается на высоте 16—18 км, причем в этой области имеется несколько резких пиков концентрации [16].

3. Константа скорости гетерогенной реакции

Взаимодействие молекул с поверхностью включает ряд стадий: адсорбцию и десорбцию, диффузию внутрь жидкого аэрозоля и испарение, реакции адсорбированных молекул между собой с молекулами адсорбента или с налетающими из газа молекулами. Вероятность реакции γ зависит как от параметров атмосферы (температура, давление, влажность), так и от ее газового состава. Более того, химический состав самих аэрозолей является функцией состояния атмосферы. Это создает значительные сложности для самосогласованного описания состава атмосферы с учетом ее многофазности и наличия определенных связей между гетерогенной и гомогенной фазами (см., например, [17]). Ввиду сложности задачи гетерогенную фракцию параметризуют, задавая средний размер частиц r , концентрацию аэрозольных частиц N и вероятность реакции γ , либо вводя значения удельной поверхности A и γ . Параметры r , N , A определяют по результатам натурного эксперимента, а значения γ — по лабораторным данным.

Скорость расходования газов в реакции с участием сферических частиц атмосферы описывается уравнением мономолекулярного процесса

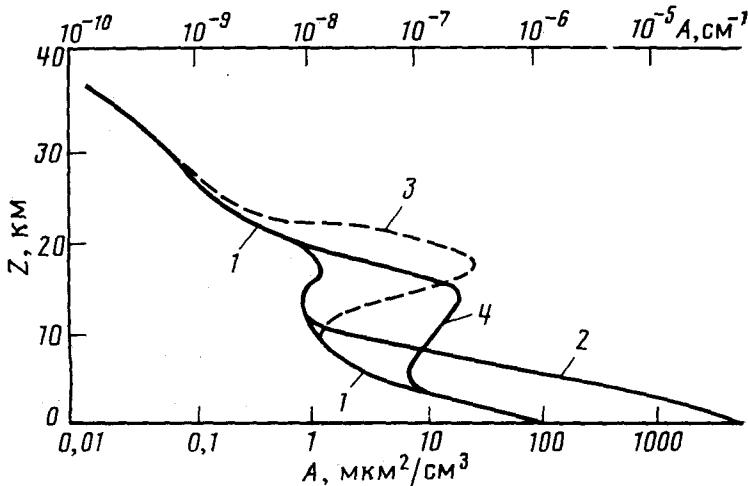


Рис. 1. Примерная картина распределения удельной аэрозольной поверхности [19, 20]: 1 — фоновая атмосфера, 2 — урбанизированные районы; 3 — стратосферные вулканические облака, 4 — полярные стратосферные облака

первого порядка с эффективной константой [18]

$$K_{\text{гет}} = \frac{4\pi rND}{1 + \lambda l/r}. \quad (2)$$

Здесь D — коэффициент молекулярной диффузии, а l — длина свободного пробега в газе,

$$\lambda(\gamma) = \lambda_{\gamma=1} + \frac{4(1-\gamma)}{3\gamma}, \quad (3)$$

где $\lambda_{\gamma=1} \approx 1$ — слабо зависящая от числа Кнудсена ($K_n = l/r$) функция, значение которой меняется от 0,71 до 1,3 при изменении l/r от 0 до ∞ . При атмосферном давлении $l \approx 0,1$ мкм, что близко к радиусу твердых тропосферных частиц, дающих основной вклад в удельную поверхность, и параметр $\lambda l/r$ практически всегда превосходит единицу. Исключение составляет лишь небольшая область приземной атмосферы, где $\lambda l/r$ оказывается близким к единице при $\gamma \approx 1$. Поэтому в условиях атмосферы наиболее распространенным является предельный случай гибели молекул на твердых частицах в кинетической области, когда $\lambda l/r \gg 1$. В этом случае константа гетерогенного расходования

$$K_{\text{гет}} \approx \frac{c\gamma}{4} A, \quad (4)$$

где c — средняя тепловая скорость молекул (принято, что $D = lc/3$). Формула (4) дает число активных соударений молекулы с поверхностью, сосредоточенной в единице объема, за 1 с. Примерный вид зависимостей A от высоты [8, 19] представлен на рис. 1. Величины A в приземной фоновой атмосфере (~ 100 мкм 2 /см 3) и в вулканических и полярных облаках ($10-50$ мкм 2 /см 3) примерно одинаковы. В урбанизированных районах величина A у поверхности Земли на 2 порядка больше фоновой, а в слое Юнге в фоновых условиях $A \approx 1$ мкм 2 /см 3 . Необходимые для вычисления $K_{\text{гет}}$ значения γ будут приведены ниже.

III. ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА И ДРУГИХ МАЛЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АТМОСФЕРЫ

1. Модельные оценки для среднеширотной атмосферы

В атмосфере наряду с кислородом и азотом содержится много других составляющих с низкой концентрацией (так называемые малые составляющие). Это прежде всего поступающие с Земли и вступающие в

различные реакции газы H_2O , CH_4 , N_2O , NO_x и др., образующиеся в фотохимических реакциях резервуарные газы H_2O_2 , N_2O_5 , HNO_3 , HCl , $HOCl$, $ClONO_2$, HO_2NO_2 и др., а также радикалы H , OH , HO_2 , $O(^3P)$, $O(^1D)$, NO , NO_2 , Cl , ClO и т. д. При моделировании малых составляющих все газы разбивают на семейства [3]. В кислородное семейство входят $O(^1D)$, $O(^3P)$, O_3 . Семейство активного нечетного водорода образуют радикалы H , OH , HO_2 . Радикалы OH и HO_2 играют решающую роль в формировании газового состава стратосферы и особенно тропосферы. Их концентрация в значительной степени зависит от содержания пероксида водорода, который является основным резервуаром водородного семейства и поставляет радикалы OH при фотолизе. Семейство нечетного азота $NO_x = NO + NO_2$ тесно связано с семейством NO_y , куда входят резервуарные газы N_2O_5 , HNO_3 , $ClONO_2$, HO_2NO_2 , фотолиз которых ведет к образованию NO_2 . Расчетные и экспериментально наблюдаемые концентрации многих газовых составляющих приведены в монографиях [3, 4] и в обзоре [8]. Гетерогенное разрушение долгоживущих компонентов атмосферы, химическое превращение которых происходит медленнее, чем вертикальный перенос, необходимо учитывать при $\tau_{ret} \leq 10\tau_D$, где $\tau_{ret} = K_{ret}^{-1}$ и $\tau_D = H^2/K$ — соответственно характерные времена гетерогенного разрушения и вертикального переноса. Высота однородной атмосферы $H = 5-7$ км, а коэффициент турбулентного переноса $K \approx (10^4 \div 10^5) \text{ см}^2/\text{с}$. Вклад гетерогенного разрушения значителен, если

$$\gamma > \frac{0.4K}{cH^2A} \approx \frac{(10^{-12} \div 10^{-13})}{A} \text{ см}^{-1}. \quad (5)$$

Для приземной фоновой тропосферы и стратосферных облаков характерна удельная поверхность $A \approx 10^{-7} \div 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1) и, следовательно, гетерогенные процессы необходимо учитывать, если

$$\gamma_1 > 10^{-7} \div 10^{-5}. \quad (6)$$

Над сильно загрязненными городами A достигает $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и гетерогенные реакции могут оказаться значимыми уже при

$$\gamma_2 > 10^{-9} \div 10^{-7}. \quad (7)$$

К числу долгоживущих составляющих атмосферы относятся метан, N_2O , полностью замещенные хлорфтоглеводороды (фреоны). Вообще говоря, столь малые величины γ , как $10^{-9} \div 10^{-7}$, могут быть вполне реальными характеристиками каталитического окисления метана, например, на поверхностях оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 или гетерогенного разложения N_2O . Однако прямые доказательства протекания гетерогенно-катализитических реакций в атмосфере, видимо, отсутствуют.

Сложнее выбрать критерий необходимости учета гетерогенных реакций, когда речь идет о химически активных газах, время жизни которых меньше времен вертикального или горизонтального переноса. Это относится прежде всего к радикалам. Так, например, скорость гетерогенной гибели радикалов OH или HO_2 необходимо сопоставить со скоростью стока этих радикалов и резервуарных газов, их «хранителей». В частности, в тропосфере основными процессами гибели радикалов водородного семейства OH и HO_2 являются реакция $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$ и гетерогенное вымывание пероксида водорода. Их суммарная скорость у поверхности Земли $W \approx 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [8, 20—22]. При увеличении высоты скорость гибели падает.

Аэрозольное разрушение OH или HO_2 необходимо учитывать при

$$W_A = K_{ret}[R] > 0.1W \quad (8)$$

или

$$\gamma \geq \frac{0.4W}{c[R]}. \quad (9)$$

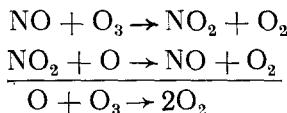
Здесь $[R]$ — концентрация радикалов. У поверхности Земли $[OH] \approx$

$\approx 10^6 \text{ см}^{-3}$, $[\text{HO}_2] \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ [8, 22] и условие (9) имеет вид

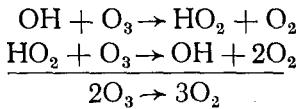
$$\gamma_{\text{OH}} > \frac{10^{-6} \text{ см}^{-1}}{A} \text{ и } \gamma_{\text{NO}_2} > \frac{10^{-8} \text{ см}^{-1}}{A} \quad (10)$$

Рисунок 1 позволяет проследить область значений γ , при которых необходимо учитывать гетерогенную гибель OH и NO_2 . В фоновых условиях $\gamma_{\text{OH}} \approx 0,3 \div 1$, а $\gamma_{\text{NO}_2} \geq 10^{-2}$. Для загрязненных городов оценки смещаются на два порядка: $\gamma_{\text{OH}} \geq 10^{-2}$, $\gamma_{\text{NO}_2} \geq 10^{-4}$.

Вероятностные оценки гетерогенных процессов разрушения O_3 , NO_x и HO_x на аэрозолях, выполненные согласно различным моделям, приведены в обзоре [8]. В расчетах по одномерной модели использовали не изменяющуюся по высоте величину средней удельной поверхности аэрозоля $20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$, соответствующую содержанию частиц в фоновой тропосфере, а также в стратосферных вулканических и полярных облаках. Предположение о постоянстве по высоте профиля удельной поверхности позволяет оценить чувствительность атмосферы к аэрозольному разрушению различных соединений в тропосфере и стратосфере. Прямое гетерогенное разрушение озона оказывается на его содержании и на концентрации других малых составляющих (NO_x , HO_x) при $\gamma_{\text{O}_3} \geq 10^{-4}$, причем этот процесс наиболее значителен на высотах 18–20 км, т. е. на высотах стратификации вулканических облаков. Прямое разрушение озона приводит к сопутствующим изменениям концентрации других малых составляющих. В стратосфере, где гомогенное разрушение O_3 в основном вызвано реакциями азотного цикла



уменьшение $[\text{O}_3]$ ведет к возрастанию концентраций NO и NO_2 , а в тропосфере, где деструкция озона связана с реакциями водородного цикла



увеличивается концентрация газов данного семейства.

Критическое значение γ_{NO_x} , после которого состав газа уменьшается за счет захвата NO и NO_2 аэрозольными поверхностями, составляет 10^{-5} . Однако при $\gamma_{\text{NO}_x} \approx 10^{-5}$ большие изменения концентрации происходят лишь в верхней стратосфере ($Z > 30 \text{ км}$), где удельная поверхность аэрозолей, видимо, никогда не достигает принятой в рассматриваемой модели величины $20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$. Интересно, что наличие стратосферно-тропосферной связи приводит к увеличению NO_x в тропосфере, даже если имеется дополнительный гетерогенный сток NO_x . Это связано с тем, что дополнительная гибель NO_x в стратосфере вызывает сильное возрастание содержания стратосферного озона и падение интенсивности проникающей в тропосферу радиации. В результате уменьшаются скорость фотодиссоциации O_3 ($\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1D) + \text{O}_2$) и скорость основной реакции образования радикалов OH в тропосфере $\text{O}({}^1D) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$. Падение концентрации тропосферного гидроксила за счет гетерогенной гибели NO_x в стратосфере приводит к снижению скорости увода NO_x по основной гомогенной реакции $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$. Вклад этого процесса, пре-восходящий вклад прямой гетерогенной деструкции NO_x в тропосфере, становится все более значительным с ростом γ_{NO_x} .

Критические значения γ_{OH} и γ_{NO_2} для приземных условий приведены выше. При однородном распределении аэрозоля с $A = 20 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$ вклад гетерогенного стока OH в изменение состава атмосферы должен быть выше, чем при фоновом распределении.

Влияние гетерогенной гибели радикалов водородного семейства OH и HO_2 на содержание тропосферного и стратосферного озона является

качественно различным. В тропосфере, где O_3 разрушается в основном в водородном цикле, дополнительное падение концентрации OH и H_2O_2 ведет к росту содержания озона, а в стратосфере возрастание концентрации NO_x в результате уменьшения концентрации OH (падает скорость реакции $OH + NO_x + M \rightarrow HONO_x + M$) приводит к дополнительному разрушению O_3 в азотном цикле. Результаты модельных расчетов, выполненных для $\gamma_{OH} = 0,1$ [8], показывают, что падение концентрации OH сопровождается ростом содержания NO_x на всех высотах. В то же время концентрация озона в тропосфере и в стратосфере изменяется по-разному.

2. Лабораторные исследования гетерогенного разрушения озона и радикалов OH и HO_2

Первые систематические исследования гетерогенного взаимодействия распространенных в атмосфере газов с веществами, близкими по химическому составу к аэрозолям, были приведены в 1979 г. [23]. Рассматривалось взаимодействие с поверхностью типичных для атмосферы загрязненных городов частиц углерода и капель серной кислоты. Наиболее подробно изучены реакции на поверхности H_2SO_4 при 300 К. Для большого числа газов, включая O_3 , NO , NO_2 , алкены, алканы, CF_4 , CCl_2F_2 и атомы O и N, значение $\gamma < 10^{-6}$. Результаты измерений для других, более активных по отношению к H_2SO_4 газов приведены ниже:

Молекула	H_2O	NH_3	H_2O_2	OH	HNO_3	N_2O_5	HO_2NO_2	$ClONO_2$
γ	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$> 2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}

Авторы [23] пришли к важному выводу о том, что сернокислотный тропосферный аэрозоль может изменить газовый состав атмосферы загрязненных городов. Однако количественной оценки сделано не было.

Большое число работ было посвящено исследованию гетерогенного разрушения озона. В этом отношении основной интерес представляют, конечно, стратосферные аэрозоли.

Недавно более подробно исследовано взаимодействие озона с различными поверхностями (лед, HNO_3 , SiO_2 , сажа, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $NaCl$, H_2SO_4) и выполнено довольно большое число измерений величин γ_{O_3} [24]. Для большинства исследуемых материалов $\gamma_{O_3} < 10^{-6}$, поэтому в условиях среднеширотной стратосферы, включая вулканические облака, озон лишь в незначительной степени подвергается гетерогенному разрушению. Значения $\gamma \geq 10^{-5}$ получены для поверхности Al_2O_3 [25, 26] и сажи [24]. Такие поверхности могут оказывать воздействие на концентрацию стратосферного озона в некоторых экстремальных ситуациях. Например, был рассмотрен сценарий ядерного удара по шахтам, когда в стратосферу могут попасть большие количества почвенного базальта [27]. При условии, что выброс Al_2O_3 будет достигать 17%, столб озона уменьшится за счет прямого гетерогенного разрушения на 30—40%.

Из данных [24, 28, 29] следует, что вероятность гетерогенного разрушения O_3 на жидкой кислоте сильно зависит от ряда трудноконтролируемых факторов, таких, как соотношение H_2SO_4 и H_2O , наличие примесных ионов Fe^{2+} [29], длительность воздействия O_3 на поверхность. Тем не менее во всех случаях значения γ_{O_3} для H_2SO_4 не превосходят 10^{-6} .

Активному исследованию гетерогенной гибели радикалов OH и HO_2 в последние годы способствовало развитие высокочувствительных методов их регистрации. Первое исследование гибели радикалов OH на поверхности одного из тропосферных аэрозолей — углерода — было выполнено в 1975 г. [30]. Полученное значение $\gamma_{OH} = 5 \cdot 10^{-2}$ достаточно велико, чтобы процесс гетерогенной гибели OH следовало учитывать при моделировании состава атмосферы в загрязненных городах. Была изучена гетерогенная гибель радикалов OH [31, 32] и HO_2 [33—35] в атмосфере. Как видно из табл. 1, в случае типичных атмосферных солевых аэро-

Таблица 1

Вероятности гетерогенной гибели радикалов OH на аэрозолеподобных поверхностях

Поверхность	γ	T, K	Ссылки	Поверхность	γ	T, K	Ссылки
Pb(NO ₃) ₂	0,24±0,12	300	[31]	NH ₄ NO ₃	0,01±0,002	300	[31]
NH ₄ Cl	0,13±0,03	300	[31]	(NH ₄) ₂ SO ₄	(8,5±1,7)·10 ⁻³	300	[31]
Fe(NO ₃) ₃ —FeO _x	0,4±0,08	300	[31]	H ₂ SO ₄	1	300	[32]
FeSO ₄ ·H ₂ O	0,12±0,03	300	[31]	Лед	0,4	250	[32]
Zn(NO ₃) ₂	0,045±0,02	300	[31]	Оксид Fe	0,12±0,08	250—350	[32]
NaNO ₃	0,036±0,018	300	[31]	Оксид Al	0,04±0,02	250—350	[32]
Na ₂ SO ₄	0,018±0,01	300	[31]	SiO ₂	(5,6±2)·10 ⁻³	250—350	[32]

Таблица 2

Вероятности гетерогенной гибели радикалов NO₂ на аэрозолеподобных поверхностях

Поверхность	SiO ₂	NaCl	Оксид Ag	Оксид Fe	Оксид Ni	H ₂ O
γ Ссылки	(1—8)·10 ⁻³ [33—35]	7,5·10 ⁻³ [34, 35]	1,2·10 ⁻² [33]	1,7·10 ⁻² [33]	<10 ⁻³ [33]	0,2 [36]

лей значение $\gamma_{\text{он}}$ достаточно велико и составляет от $8,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,24$ [31]. Большие значения $\gamma_{\text{он}}$ характерны и для оксидов кремния и металлов, а особенно для льда и серной кислоты [32]. Полученная для серной кислоты величина $\gamma_{\text{он}} \approx 1$ [32] сильно отличается от значения $4,9 \cdot 10^{-4}$, найденного в [23]. Хотя в обоих случаях использована концентрированная серная кислота, однако сами поверхности, видимо, были различны. В [32] жидкую кислотную пленку создавали на кварцевом стержне, погружая его в жидкую серную кислоту. В [23] концентрированную серную кислоту наливали на дно камеры, направляя на нее поток радикалов. В отличие от [23], где продукты рекомбинации OH на поверхности (скорее всего воду) вместе с непрореагировавшими радикалами OH направляли в масс-спектрометр, на котором регистрировали частицы с атомной массой 17, в [32] для детектирования радикалов OH применяли прямой метод ЭПР. Ниже будет показано, что сведения о величине $\gamma_{\text{он}}$ при взаимодействии с сернокислотным вулканическим аэрозолем имеют принципиальное значение для понимания эффекта уменьшения концентрации озона после мощных вулканических извержений.

Для подавляющего большинства аэрозольных материалов значения $\gamma_{\text{он}}$ сравнительно велики и лежат в пределах от 0,1 до 1, хотя для ряда солей и SiO₂ $\gamma_{\text{он}} \approx 10^{-2}$ (см. табл. 1).

Хотя в последние годы проведено довольно много исследований гибели радикалов NO₂ на различных поверхностях, аэрозольные поверхности исследованы сравнительно мало. Из табл. 2 следует, что типичным для тропосферных аэрозолей можно считать значение $\gamma_{\text{но}_2} \approx 10^{-2}$. В работах [33—35] обнаружено, что $\gamma_{\text{но}_2}$ зависит от присутствия в газе паров воды и углеводородов. Однако основным фактором, определяющим значение $\gamma_{\text{но}_2}$, все же является материал поверхности. Температурная зависимость $\gamma_{\text{но}_2}$, как правило, отрицательна [34].

В [36] была измерена вероятность массовой аккомодации NO₂ на мелкодисперсных водных каплях, насыщенных LiNO₃ или NH₄HSO₄. Установка позволяла моделировать поведение NO₂ в облачных образованиях, хотя размер аэрозольных капель в эксперименте, 0,05—0,1 мкм, был заметно меньше размера облачных капель. Полученное значение $\gamma_{\text{но}_2} = 0,2$ очень велико, что может заметно повлиять на наши представления как о составе газа в облаках и туманах, так и о процессах окисления, протекающих в водяных каплях (см. гл. IV).

Сведений о гетерогенных процессах гибели OH и NO₂ пока явно недостаточно. В частности, необходимо измерить $\gamma_{\text{но}_2}$ для льда, серной кислоты и солей азотной и серной кислот (NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ и др.). Тем

не менее, исходя из данных табл. 1 и 2, видимо, можно, следуя [37], принять для всех тропосферных аэрозолей типовые значения $\gamma_{\text{он}} \approx 0,1 \div 1$ и $\gamma_{\text{но}_2} \approx 10^{-2}$.

3. Влияние гетерогенных процессов на газовый состав тропосфера и на тропосферно-стратосферные связи

В современных молекулярных моделях атмосферы, как правило, учитывают только два гетерогенных процесса, происходящих в тропосфере и на поверхности Земли. Первый связан с вымыванием растворимых или реагирующих с водой газов («влажное вымывание»), второй с осаждением и разрушением молекул на подстилающей поверхности («сухое осаждение»).

а) Сухое осаждение, влажное вымывание и рассеяние солнечного излучения облачностью

Сухое осаждение происходит при адсорбции газов на поверхности океанов и суши, затем адсорбированные газы подвергаются разрушению. Сток газов на границе атмосферы в результате гетерогенной реакции приводит к появлению диффузного потока к поверхности. В атмосферной химии это явление рассматривают как осаждение всего столба газа со скоростью V_{oc} . Для O_3 характерная скорость осаждения на снежный покров составляет $0,02 \text{ см/с}$, на почву — $0,6 \text{ см/с}$ [8]. При решении задачи о переносе примесей SO_2 было использовано значение $V_{\text{oc}}^{SO_2} = 0,8 \text{ см/с}$ [38]. Характерное время вертикального осаждения столба газов

$$\tau_{\text{oc}} = H/V_{\text{oc}} \approx 10^6 \div 10^7 \text{ с}$$

сопоставимо с временем турбулентного переноса в однородной атмосфере на высоту $H=5 \div 7 \text{ км}$. Модельные расчеты летнего и зимнего осаждения озона [8] показывают, что при уменьшении V_{oc} в 30 раз (от 0,6 до $0,02 \text{ см/с}$) приземная концентрация O_3 возрастает зимой примерно вдвое. В то же время на высоте 3—5 км газовый состав атмосферы уже практически не зависит от скорости осаждения O_3 .

Влажное вымывание хорошо растворимых в воде газов (константа Генри больше $10^3 \text{ моль/л} \cdot \text{атм}$) обычно рассматривают как процесс первого порядка, высотное распределение константы скорости которого соответствует результатам натурных измерений содержания малых составляющих. При этом константы вымывания многих газов, обладающих различной растворимостью (H_2O_2 , CH_2O , CH_3OOH , HNO_3 и др.), считают одинаковыми. Это, по-видимому, является довольно грубым приближением. Согласно [22], константы вымывания на разных высотах составляют

$$K_z = 2,3 \cdot 10^{-6} \exp[1,6 - 0,4Z] \text{ с}^{-1} \text{ при } Z < 4 \text{ км}, \quad (11)$$

$$K_z = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ при } Z > 4 \text{ км}.$$

Процесс влажного вымывания H_2O_2 является определяющим в балансе водородного семейства тропосферы. Как уже указывалось, основной сток этого семейства осуществляется в результате вымывания пероксида водорода [8]. Результаты модельных расчетов [39] зависимости концентраций малых составляющих от величины константы вымывания проанализированы в обзоре [8]. Варьирование K_z в пределах от 10^{-8} до 10^{-5} изменяет расчетные значения $[HNO_3]$, $[NO_x]$ и $[HO_x]$ на десятки и сотни процентов. Особенно сильно изменяются концентрации радикалов OH и HO_2 . Так, при увеличении K_z от $1,15 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ концентрация радикалов на различных высотах падает в 1,5—2 раза. Наряду с рассмотренными выше гетерогенно-химическими факторами на газовый состав тропосферы оказывает воздействие и рассеяние солнечной радиации облачными каплями.

Генерация радикалов водородного семейства в тропосфере в основном происходит в результате реакции $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ и фотолиза

формальдегида $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$. Атомы O(¹D) в тропосфере также появляются в результате фотолиза ($\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$). Поэтому скорость генерации радикалов HO_x в нижней тропосфере сильно зависит от облачности, рассеивающей солнечную радиацию.

б) Влияние гетерогенной гибели радикалов OH и HO₂ на аэрозолях на концентрацию тропосферного гидроксила и других малых составляющих атмосферы

В фоновых условиях нельзя ожидать заметных колебаний концентрации гидроксильных радикалов за счет гетерогенной гибели OH или HO₂. Гибель радикалов OH и HO₂ на аэрозолях становится основной причиной стока газов водородного семейства в урбанизированных районах, когда удельная аэрозольная поверхность возрастает более чем на 2 порядка по сравнению с фоновой. Моделирование газового состава воздуха над загрязненными городами было проведено в работе [38]. Резуль-

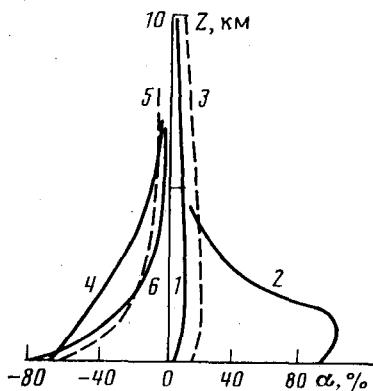


Рис. 2. Высотные профили отклонения концентраций малых составляющих в урбанизированных районах [38]: 1 — O₃, 2 — NO₂, 3 — CO, 4 — H₂O₂, 5 — OH, 6 — HO₂

таты одного из расчетов отклонений высотных профилей концентрации O₃, CO, NO_x, OH, HO₂ и H₂O₂ представлены на рис. 2. Расчеты проводили при $\gamma_{\text{OH}}=1$, высотный профиль распределения концентрации аэрозоля задавали формулой (1), где $N_0=10^4 \text{ см}^{-3}$, $Z_0=1 \text{ км}$. Средний радиус аэрозольных частиц принимали равным 0,1 мкм. Согласно теоретическим расчетам [40] и экспериментальным измерениям [32], коэффициент диффузии радикалов OH

$$D_{\text{OH}} = \frac{1,41 \cdot 10^{-2} T^{1,72}}{\rho} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (12)$$

давление ρ выражено в мм рт. ст.

На рис. 2 показаны выраженные в процентах отклонения концентраций различных составляющих, найденных согласно аэрозольной модели от концентраций, вычисленных по молекулярной модели

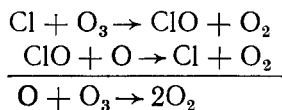
$$\alpha = \frac{[n]_A - [n]_M}{[n]_M}. \quad (13)$$

Из рис. 2 видно, что газовый состав атмосферы при наличии аэрозоля заметно ухудшается: растет содержание вредных для животного и растительного мира газов NO_x, CO и O₃. Кроме того, примерно в 4—5 раз падает содержание гидроксильных и пергидроксильных радикалов. Эффект оказывается еще больше, если учитывать гетерогенную гибель радикалов HO₂. При $\gamma_{\text{HO}_2} \approx 10^{-2}$ приземная концентрация радикалов OH падает примерно в 5 раз, а концентрация HO₂ более, чем в 10 раз.

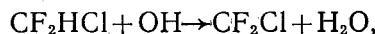
в) Влияние тропосферных гетерогенных процессов на концентрацию стратосферного озона и окисление фреонов

Известно, что радикалы OH являются «чистильщиками» атмосферы, они обеспечивают окисление поступающих с Земли примесей. Самоочистка атмосферы происходит главным образом в нижней части тропо-

сферы, поскольку с ростом высоты падает температура, а стало быть и скорость реакций OH с примесями. Выше мы видели, что на концентрацию радикалов OH влияет ряд гетерогенных процессов: 1) рассеяние радиации облачным покровом, 2) сухое осаждение O₃, 3) влажное вымывание H₂O₂, 4) гетерогенная гибель радикалов OH и HO₂ на аэрозолях. Неполный учет этих факторов приводит к значительной неопределенности в определении концентрации радикалов OH. Рассмотрим, каким образом это может оказаться на прогнозах, касающихся озонального слоя атмосферы. Разрушающее действие фреонов связано с тем, что они, не реагируя с тропосферными радикалами, беспрепятственно проникают в стратосферу. Фотодиссоциация фреонов в стратосфере ведет к образованию Cl и разрушению O₃ в хлорном цикле:



Прогнозируемый в настоящее время рост скорости разрушения озонального слоя, связанный с растущим производством хлорфтоглеродов, может быть остановлен, если будет найдена альтернативная замена этим фреонам [41]. Монреальским протоколом запрещено производство полностью галоидированных фреонов. В качестве альтернативы сейчас рекомендовано использовать 8 водородхлорфтоглеродов, простейшим из которых является фреон-22 — CF₂HCl [42]. Считается, что он гораздо менее опасен для озонального слоя, чем такие фреоны, как CFC₃ и CF₂Cl₂, поскольку сравнительно быстро реагирует с радикалами OH



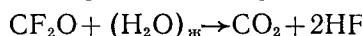
константа скорости $k = 1,2 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1100 \pm 150}{T}\right)$ см³·с⁻¹ и в значительно меньшей степени проникает в стратосферу. Таким образом, через посредство взаимодействия радикалов OH с альтернативными фреонами реализуется тропосферно-стратосферная связь хлорного семейства антропогенного происхождения с озональным слоем. Основное разрушающее воздействие фреоны оказывают на высоте около 40 км, где скорость их фотодиссоциации становится значительной.

Оценка влияния гетерогенных тропосферных факторов на стратосферный озон была проведена нами совместно со Звенигородским и Смышляевым. В частности, был рассмотрен следующий сценарий.

Пусть выброс всех фреонов моделируется выбросом фреона CF₂HCl в количестве 1 Mt/г. В этом случае примерно через 80 лет установится стационарное состояние, при котором содержание O₃ на высоте 38 км уменьшится примерно на 8% по отношению к безфреоновой атмосфере. Варьируя величины константы скорости вымывания и рассеяния радиации облачностью в разумных пределах и введя предположение о гетерогенной гибели радикалов OH и HO₂ на фоновом тропосферном аэрозоле, легко получить двух-трехкратное уменьшение концентрации тропосферного гидроксила. Это, в свою очередь, приводит к дополнительному уменьшению концентрации озона на высоте около 40 км еще на 10%, так что в сумме содержание O₃ на этих высотах снизится на 18%. При этом общая деградация столба озона через 80 лет составит 3%. Таким образом, гетерогенные процессы, контролирующие содержание радикалов OH, определяют также и содержание озона в верхней стратосфере. При этом аэрозольные загрязнения тропосферы, приводящие к уменьшению содержания OH и ухудшению очистки тропосферы, способствуют поступлению альтернативных фреонов в озоносферу и возрастанию опасности разрушения озонального слоя.

Основными продуктами окисления большинства альтернативных фреонов являются соединения ряда фосгена [42], в частности для фреона CF₂HCl это CF₂O. Чем больше концентрация тропосферного гидроксила, тем меньше фреонов проникает в стратосферу. Однако интенсивное

окисление фреона происходит тем ближе к поверхности Земли, чем ниже содержание аэрозолей. Интенсификация реакции OH с фреоном ведет к накоплению токсичных соединений — фосгенов — в нижней части атмосферы. Таким образом, выбрасывая в атмосферу альтернативные фреоны, мы можем получить весьма грустную перспективу замены проблемы озона на проблему фосгенов. Подобное противопоставление экологических и токсикологических проблем является лишь гипотетическим вариантом. Возможно, разложение фосгенов в водяных каплях



устранит токсикологическую опасность альтернативных фреонов. Все это требует более полной количественной проверки.

4. Гетерогенные реакции в полярных стратосферных облаках и весенние антарктические озоновые дыры

Обнаружено сравнительно недавно [43] сенсационное явление резкого уменьшения концентрации озона в Антарктиде в весенне время достаточно широко обсуждалось в научной и общественно-публицистической литературе (см., например, [20]). Этой проблеме отводится центральное место в ежегодных международных обзорах состояния озона-вого слоя, в том числе и в последнем сборнике [44]. Основное внимание мы уделим здесь гетерогенным процессам, которые, как считают, наблюдаются при формировании предкритической весенней ситуации, а также, возможно, во время развития озонной «дыры». Не вдаваясь в подробности динамики развития и масштаба озоновых антарктических дыр, подчеркнем лишь, что по данным наблюдений на станции Халли Бей (76° ю. ш., 27° з. д.) за период с 1957 по 1985 г. [43] весеннее падение содержания озона над Антарктидой началось лишь с 1979 г. С 1979 по 1985 г. общее содержание озона в октябре упало от 300 до 200 единиц Добсона (1000 единиц Добсона соответствуют толщине озона-ного слоя в 1 см при его атмосферном давлении). Видимо, первопричиной этого явления служит антропогенный выброс фреонов [19].

В настоящее время считается, что зимой, во время выхолаживания стратосферы и конденсации частиц в полярных стратосферных облаках (ПСО), происходят химические процессы, способствующие уводу из газовой фазы оксидов азота и генерации молекул хлорного резервуара. Эти фотоактивные хлорные компоненты зимой не реагируют с частицами ПСО и с озоном в газе или на поверхности. При восходе Солнца в весенний период резервуарные молекулы хлора подвергаются фотодиссоциации и переходят в радикальную форму, которая инициирует цепное разрушение озона. Такая поэтапная концепция, на наш взгляд, вряд ли является полной. Мы предполагаем, что гетерогенные реакции могут быть и прямой, а не только косвенной причиной разрушения антарктического озона. В начальный период полярной ночи, после захода Солнца происходит достаточно быстрая рекомбинация активных атмосферных составляющих OH, ClO, HO₂, а также оксидов азота NO_x, которые переходят в резервуарные газы H₂O, HCl, N₂O₅, HNO₃, H₂SO₄, ClONO₂. Дальнейшая судьба резервуарных газов исследована в натурных и лабораторных экспериментах. В частности, установлено, что коэффициент прилипания молекул кислот HCl и HNO₃ на поверхность льда близок к единице [45, 46], а конденсат ПСО по составу наиболее близок к тригидрату азотной кислоты [10] или содержит 0,02—0,035 молей HCl на 1 моль воды [46] при температурах ниже 195 К. Лабораторные исследования подтверждают выводы натурных наблюдений о протекании в зимнее время реакций денитрификации и дегидратации газов (схема 1):

Схема 1

- 1) N₂O₅ + (H₂O)_{тв} → 2(HNO₃)_{тв},
- 2) N₂O₅ + (HCl/H₂O)_{тв} → (ClONO₂)_т + (HNO₃)_{тв},
- 3) ClONO₂ + (H₂O)_{тв} → (HOCl)_т + (HNO₃)_{тв},
- 4) ClONO₂ + (HCl/H₂O)_{тв} → (Cl₂)_т + (HNO₃)_{тв}.

Таблица 3

Гетерофазные реакции, протекающие в условиях полярной антарктической ночи

Реакция	Условия	γ	Ссылки
(1)	195 K 185 K	$0,028 \pm 0,011$ $> 10^{-3}$	[47] [48]
(2)	$[\text{HCl}]/[\text{H}_2\text{O}] \leq 0,04$	$\sim 0,06$ $> 3 \cdot 10^{-3}$	[47] [48]
(3)	185—200 K — —	0,009 0,02 0,06	[49] [50] [45]
(4)	$[\text{HCl}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,015 \pm 0,04$; 195 K $[\text{HCl}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,003 \pm 0,01$; 200 K	0,27 $0,05 \pm 0,1$	[45] [50]

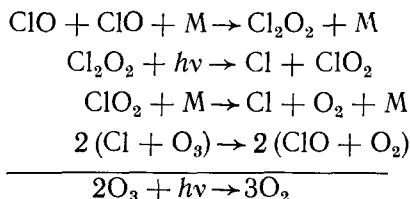
Индексы «г» и «тв» означают газовую и конденсированную фазы соответственно. В реакциях (2)–(4) (схема 1) хлорный компонент переходит в новую форму, давая легко фотолизируемые резервуарные газы Cl_2 , HOCl и ClONO_2 (или ClONO). Они и обеспечивают развитие весенней драматической ситуации.

Полученные в лабораторных условиях при изучении разрушения озона на частицах льда и азотной кислоты значения $\gamma_{\text{O}_3} \approx 10^{-6}$ [24] указывают на принципиальную возможность прямого разрушения O_3 во время длительной полярной ночи.

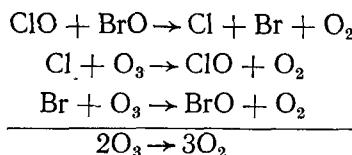
Измерения [24] не противоречат оценкам [47], согласно которым для льда γ_{O_3} , γ_{NO} и $\gamma_{\text{NO}_2} < 10^{-4}$. Результаты исследований реакций 1–4 в условиях, близких к условиям полярной антарктической ночи (180–200 K), приведены в табл. 3. Видно, что во всех случаях эти низкотемпературные реакции протекают весьма эффективно. Так, в полярных стрatosферных облаках их характерное время не превышает 1 сут. Конденсация азотной кислоты во всех четырех реакциях надежно доказана. В то же время газофазные продукты и возможные пути их дальнейшего превращения изучены хуже. В экспериментах [47, 48], проведенных с использованием масс-спектрометрического метода анализа, продукты ClONO и ClONO_2 неразличимы. Кроме того не исключена возможность их дальнейшего гетерогенного превращения [45]. Доказано, что газофазным продуктом реакции (3) является HOCl . Однако это, видимо, лишь неустойчивое промежуточное соединение, реагирующее со льдом, по крайней мере в присутствии ClONO_2 с образованием Cl_2O [50].

Хотя измеренные величины скорости реакции 3 отличаются друг от друга в 6 раз, все они достаточно велики, так что эта реакция ограничивает гетерогенное превращение ClONO_2 в зимнее время. Состав продуктов реакции (2) и (3) (схема 1) их поведение в присутствии частиц ПСО нуждается в дальнейшем уточнении.

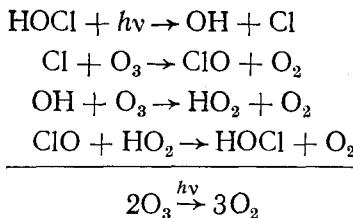
Гетерогенные реакции (1)–(4) схемы 1 приводят к захвату газофазных оксидов азота и образованию фотоактивных газовых молекул Cl_2 , HOCl , Cl_2O и ClONO_2 . Сейчас трудно говорить о том, какие из них вносят наибольший вклад в фотолитическую генерацию атомов Cl при восходе Солнца. Однако сам факт большого содержания хлора в radicalной форме доказан прямыми измерениями концентрации радикалов ClO [51, 52, 58], которая вначале весны (сентябрь) на высоте около 20 км примерно в 100 раз превосходит их концентрацию в средних широтах. Уже в октябре, когда полярные облака разрушаются и процессы деструкции O_3 прекращаются, содержание ClO в Антарктиде не отличается заметно от его содержания в средних широтах. Видимо, основной цикл разрушения O_3 определяется, как впервые предложено в [53], реакциями



Первая, тримолекулярная реакция, изученная в [54, 55], лимитирует процесс разрушения O_3 . Зная концентрацию $[\text{ClO}]$ и константу скорости этой реакции, можно вычислить скорость деструкции озона, которая оказывается близкой к экспериментально измеренной. Если образование Cl_2O_2 действительно является определяющей стадией весеннего разрушения O_3 , то в силу ее нелинейности по отношению к содержанию хлора ее скорость резко изменяется при росте выброса фреонов в атмосферу. Именно такая картина наблюдается, начиная с 1979 г. [43]. Рекомбинация радикалов ClO может стать преобладающей лишь при малом содержании NO_2 , когда скорость реакции $\text{ClO} + \text{NO}_2 + M \rightarrow \text{ClONO}_2 + M$ мала. Зимой резервуарные газы оксидов азота в результате протекания гетерофазных реакций (1)–(4) (схема 1) переходят в конденсированную азотную кислоту. Поэтому оксиды азота могут появиться лишь после испарения PCO , начинающегося в октябре. Малое содержание NO_2 в зимней и весеннеей антарктической атмосфере подтверждено многими наблюдениями [55]. Кроме рассмотренного выше чисто хлорного цикла разрушения озона были предложены еще два синергетических цикла с участием радикалов BrO [56] или OH и HO_2 [57]. В синергетическом цикле



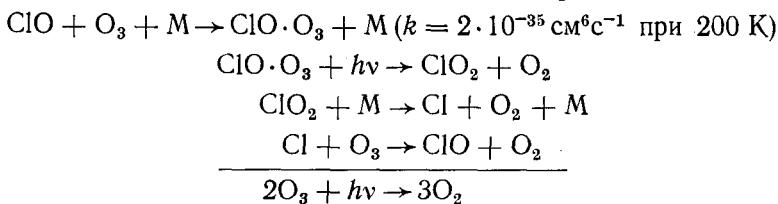
может разрушаться не более 10% озона по отношению к чисто хлорному циклу, так как концентрация BrO мала по сравнению с ClO [58]. Хлорводородный цикл [57]



видимо, мало эффективен из-за большой вероятности гибели радикалов OH на ледяных частицах [32]. Таким образом, наиболее эффективным, видимо, является чисто хлорный цикл разрушения O_3 с участием димера Cl_2O_2 .

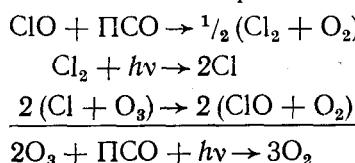
После написания настоящего обзора один из авторов получил подготовленные к публикации рукописи статей [58, 59], направленные ему проф. Брюном. В [59] проведен детальный анализ вклада различных циклов разрушения антарктического озона на основе выполненных в 1987 г. [58] одновременных самолетных измерений абсолютных концентраций ClO , BrO и O_3 . Последние данные о константах скорости лимитирующих стадий вышеуказанных гомогенных циклов (реакции $\text{ClO} + \text{ClO} + M$ и $\text{ClO} + \text{BrO}$ [60]) и натурные измерения [58] позволили заключить, что основной вклад в весеннее разрушение озона дают хлорный и перекрестный хлорно-бромульный циклы. Для уточнения вклада хлорводородного цикла необходимы прямые измерения концентрации OH (или HO_2). По оценкам [53], он составляет не более 4%. Вклад первых двух

циклов в наблюдаемую скорость весеннего разрушения O_3 может достигать 40 и 20% соответственно. Для ликвидации дефицита расчетной скорости предложен еще один каталитический цикл [59]



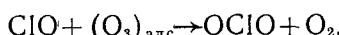
Включив в рассмотрение эту последовательность реакций при указанном значении константы скорости образования комплекса $\text{ClO}\cdot O_3$ удастся полностью согласовать экспериментально наблюдаемые кинетические зависимости весеннего разрушения O_3 с дневными концентрациями радикалов ClO и BrO .

Однако нам представляется, что нет необходимости вводить в оборот столь экзотическую частицу, как комплекс $\text{ClO}\cdot O_3$. Чтобы объяснить дефицит скорости весеннего разрушения озона, можно рассмотреть дополнительный гетерогенно-гомогенный фотолитический цикл

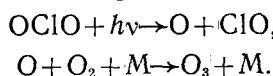


Возможность существования этого гипотетического цикла подтверждается предварительным изменением вероятности гибели ClO на поверхности льда $\gamma_{\text{ClO}} \approx 10^{-2}$ [47]. Простая оценка показывает, что при $[\text{ClO}] = 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ скорость разрушения O_3 в гетерогенном цикле может быть близкой к скорости его деструкции в гомогенном хлорном цикле. Видимо, необходимы более детальные исследования гетерогенного взаимодействия радикалов ClO с поверхностью льда.

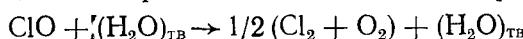
Еще одной важной гетерогенной реакцией в весенней Антарктиде может оказаться превращение



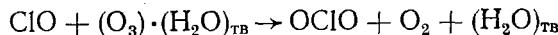
где $(O_3)_{\text{адс}}$ — адсорбированная на поверхности ПСО молекула озона. Эта реакция могла бы объяснить суточный ход изменения концентрации ClO . Известно, что ночью ClO практически полностью переходит в OCIO . Однако это не приводит к изменению $[O_3]$, поскольку молекулы озона днем вновь воссоздаются по реакциям:



Предложенные здесь гетерогенные каталитические реакции



и



несомненно могут принимать определенное участие в химических превращениях, которые происходят весной в Антарктиде. Что касается зимнего подготовительного периода, то здесь важное значение могут иметь гетерогенные реакции газов-предшественников $\text{ClO}(\text{HOCl}, \text{Cl}_2\text{O}, \text{ClNO}_2$ и ClONO) с твердыми частицами ПСО. Кроме изучения этих гетерогенных реакций, необходимы также натурные измерения концентрации HOCl , Cl_2O , ClNO_2 и ClONO . Нам бы хотелось указать также на возможное влияние прямого разрушения O_3 на частицах ПСО на динамику образования весенней антарктической озонной дыры. Модель этого процесса включает изменение вертикальной воздушной циркуляции в весен-

ний период, когда теплый воздух тропосфера, обедненный озоном, устремляется в стратосферу, уменьшая тем самым концентрацию озона в нижней стратосфере. Измерения [24] указывают на возможное разрушение O_3 (в пределах 10%) на частицах ПСО за длительный период полярной ночи. Это может придать дополнительный вес динамической модели, поскольку зимой циркуляция воздуха направлена вниз и не исключено, что к весне тропосфера окажется беднее озоном, чем при отсутствии прямого разрушения стратосферного озона.

5. Влияние вулканических извержений на содержание озона в стратосфере

Мощные извержения вулканов, к числу которых относится серия извержений мексиканского вулкана Эль-Чичон (17° с. ш.) в начале апреля 1982 г., оказывают крупномасштабные воздействия на стратосферу. Так, образовавшееся после извержения Эль-Чичона аэрозольное облако простипалось от экватора до 50° северной широты, а время его развития и релаксации превысило год (см. рис. 3). Масштабы извержения можно себе представить и по выбросу SO_2 (3,3 Мт). На фотохимию стратосферы значительное влияние может оказывать также выброс HCl и паров

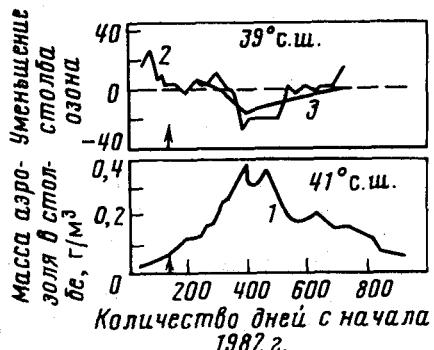


Рис. 3. Изменение содержания аэрозолей и озона в процессе эволюции эруптивного облака: 1 — аэрозоль, 2 — наблюдаемое уменьшение озона в единицах Добсона (по данным [63]), 3 — расчетное уменьшение озона при $\gamma_{OH}=1$ (по [59]); стрелкой указан момент извержения Эль-Чичона

воды. Первоначально компоненты выброса, видимо, сосредотачиваются на высотах 25—35 км. Однако со временем в результате фотоокисления, главным образом в слое Юнге, накапливаются сернокислотные аэрозоли, содержащие 75% H_2SO_4 и 25% H_2O . На рис. 3 видна четко выраженная отрицательная корреляция между содержанием аэрозольного компонента и количеством озона, которая является предметом дискуссий с момента ее обнаружения зимой 1982—1983 гг. Не имея возможности останавливаться на вопросах образования вулканических облаков и моделирования воздействий вулканического извержения на термический и радиационный режимы стратосферы, лишь укажем, что согласно оценкам [21, 61, 62] наблюдаемое уменьшение концентрации озона нельзя объяснить только изменением температуры и потоков солнечного излучения. Содержание O_3 начинает уменьшаться не раньше чем через полгода после извержения и коррелирует с образованием вторичных сернокислотных аэрозолей в слое Юнге.

Недавно были предложены две альтернативные модели, объясняющие уменьшение количества O_3 протеканием гетерогенных реакций. Согласно первой гипотезе [8, 61, 62], уменьшение содержания O_3 в облаке обусловлено гетерогенной гибеллю радикалов OH на аэрозольных частицах. Уменьшение $[OH]$ приводит к росту $[NO]$ и увеличению вклада азотного цикла (см. выше). Результаты численного моделирования [59], в основу которого положена принятая на основе измерений γ_{OH} для льда и серной кислоты [32] величина $\gamma_{OH}=1$, приведены на рис. 3. Видно, что предложенная гипотеза позволяет количественно описать резкие падения концентрации озона в вулканическом облаке.

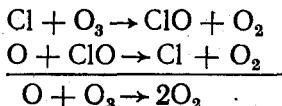
Вторая гипотеза базируется на измерениях вероятностей захвата HCl , $ClONO_2$ [63] и N_2O_5 [64] раствором серной кислоты при темпера-

Таблица 4

Вероятности захвата HCl , N_2O_5 и ClONO_2 поверхностью серной кислоты при -65°C

γ	H_2SO_4 , %			Ссылки
	65	70	75	
γ_{HCl}	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	[63]
γ_{ClONO_2}	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[63]
$\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$	—	—	0,06	[64]

туре стратосферных вулканических облаков в зимнее время (-65°C). Как следует из табл. 4, особенно эффективно происходит захват N_2O_5 . В предположении, что продуктом реакции N_2O_5 с поверхностью $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ является азотная кислота, выделяющаяся в газовую фазу, и что гетерогенное взаимодействие HCl и ClONO_2 приводит к генерации активного хлора, авторам [21] удалось промоделировать уменьшение содержания O_3 в вулканических облаках после извержения вулкана Эль-Чичон. Аэрозоли, видимо, оказывают весьма своеобразное действие. С одной стороны, они переводят N_2O_5 и оксиды азота в азотную кислоту, ослабляя интенсивность азотного цикла разрушения O_3 . С другой стороны, в их реакциях с HCl и ClONO_2 генерируется хлор, что вводит в действие хлорный цикл разрушения озона:



В обычных условиях эффективность этого цикла в нижней стратосфере невелика.

Вторая модель гетерогенного разрушения озона в вулканических облаках существенно сложнее первой, связанной с гетерогенной гибелью радикалов OH . Она содержит больше неконтролируемых параметров.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАЧНЫХ КАПЛЯХ

1. Общая характеристика водной составляющей тропосферы

В комплекс объектов и явлений гетерогенной химии атмосферы важной и недостаточно изученной частью входит химия процессов в капельно-жидкой фазе — в облаках, каплях дождя, туманах и дымке. Некоторые физические и физико-химические характеристики этих гетерогенных составных частей тропосферы приведены в табл. 5.

Облаками покрыто в среднем 54% земного небосвода [68] при толщине облачного слоя в сотни-тысячи метров. Таким образом, значительная часть тропосферы постоянно заполнена облаками с их высоким влагосодержанием. Постоянно происходит и движение воздуха через облачные слои со скоростью от 0,1 до $10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [69]. Этот проток газов приводит к постоянному обновлению газового окружения облачных капель, а следовательно, к практической неизменности состава газа вне и внутри

Таблица 5

Физико-химические характеристики капельно-жидких составляющих атмосферной влаги

Среда	Радиус капель, $\mu\text{м}$	Содержание влаги, $\text{г}/\text{м}^3$	pH	Ионная сила	Ссылки
Дымка	0,3–3	$10^{-5}–10^{-4}$	1–8	1	[65]
Туман	10	0,02–0,2	2–6	$10^{-3}–10^{-2}$	[66]
Облака	10	0,1–3	3–6	$10^{-3}–10^{-2}$	[67]
Дождь	200–2000	0,1–1	4–5	10^{-4}	[67]

облачного слоя. По этим причинам основное внимание ниже будет уделено облачным и «сопряженным» с ними дождевым каплям. В число их основных свойств следует включить характерное время жизни капель — от минут для дождевых, до порядка часа для облачных [70].

Динамика образования и роста размеров облачных капель рассмотрена с различных позиций, с учетом и без учета растворения в них газовых веществ, с варьированием распределения центров-ядер конденсации по размерам и т. п. Достаточно широко эти вопросы освещены в [71] и в материалах Ленинградской конференции «Модели загрязнения атмосферы и их использование» (1986 г.). На первых секундах формирования капель их распределение по размерам от 1 до 5 мкм характеризуется ниспадающей кривой. К 300-й секунде жизни капли достигается довольно узкое распределение их по размерам при наиболее вероятном диаметре $d \approx 8$ мкм. Приведенный в табл. 5 средний размер облачных капель — результат усреднения изменяющегося во времени их распределения по размерам за все время жизни капли.

Интересный эффект роста размеров капель с увеличением содержания в них серной кислоты, впервые наблюдавшийся в [72], был тщательно проанализирован в [73]. В целом физическая картина образования и эволюции облачных капель изучена значительно детальнее, чем химические процессы в них.

В натурных условиях химические превращения происходят в открытой гетерогенной газожидкостной системе; в большинстве же лабораторных исследований реакции изучают в растворах, в отсутствие перехода веществ из одной фазы в другую.

Химический процесс в облачных каплях сопровождается изменением pH среды на 1—3 единицы и соответственным изменением концентраций веществ (в том числе и катализаторов) в ионизованной форме; в лабораторных же условиях стремятся выявить зависимость скорости реакции от того или иного параметра при сохранении остальных параметров неизменными.

Характерные концентрации стабильных веществ в облачных каплях (10^{-10} — 10^{-5} М) намного меньше, чем при обычных лабораторных исследованиях (10^{-4} — 10^{-2} М). При столь большом различии концентрационных параметров экстраполяция кинетических закономерностей в область малых концентраций чревата ошибками, масштаб которых оценить трудно или невозможно.

2. Кинетический анализ процессов образования сульфат-ионов в облачных каплях

Начало химии облаков может быть отнесено к 1852 г., когда Смит в дождевой воде Манчестера обнаружил сульфат-ионы [74]. В последующем в дождевой влаге были найдены ионы аммония и азотная кислота [75]. Это и есть три основных компонента дождевой влаги, концентрация которых достигает в каплях кислых дождей 10^{-3} М для NH_4^+ и SO_4^{2-} и 10^{-4} М для NO_3^- .

С развитием индустрии и ростом чувствительности методов анализа в XX веке в дождевых осадках и в снеговом покрове стали обнаруживать в возрастающих концентрациях примеси соединений железа, марганца, свинца, мышьяка, ртути и т. д. Однако большая часть этих веществ, как показали химико-аэрологические исследования последнего десятилетия, не присутствуют в облачных каплях, а захватываются каплями дождя или оседают на снеговой покров из приземных слоев тропосферы. Прямыми же измерениями установлено наличие в облачных каплях ионов железа (10^{-7} — 10^{-4} М) и марганца (10^{-8} — 10^{-5} М) [76]. Об антропогенном происхождении этих ионов свидетельствует примерно пятикратное различие содержания соединений металлов переменной валентности (преимущественно железа) в воздухе над городами и над удаленными от города зонами. В дождевых и облачных каплях в переменных концентрациях регистрируют также пероксид водорода [77, 78],

Таблица 6

Константы Генри (моль/л·атм) для различных веществ,
содержащихся в тропосфере, при 298 К

Вещество	K_H	Вещество	K_H
SO_3	1,23	CH_3OH	220
NH_3	58	CH_2O	2
NO	$2 \cdot 10^{-3}$	HCOOH	83
NO_2	$7 \cdot 10^{-3}$	O_2	$1,6 \cdot 10^{-3}$
HNO_2	50	O_3	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HNO_3	$2 \cdot 10^5$	H_2O_2	$1,6 \cdot 10^5$

формальдегид, муравьиную [79], метансульфоновую кислоты [80] и другие вещества, содержание которых обычно на порядок меньше, чем сульфат-, аммоний- и нитрат-ионов.

Анализ состава дождевых капель не требует специального аэрологического оборудования. Однако для количественной характеристики состава облачных капель данные о каплях дождя не слишком пригодны. Несмотря на малое время их пролета через нижние слои тропосферы, они успевают поглотить различные газовые вещества и пылевые частицы, происходят и другие процессы, в результате чего капли дождей и облаков отличаются не только по составу, но и по другим основным свойствам (табл. 5). Концентрация основных компонентов в дождевых каплях обычно ниже, чем в облачных, хотя встречаются и противоположные случаи. Однако на качественном уровне можно судить об «основном» химическом составе облачных капель по составу дождевой влаги.

Аэрохимические исследования сыграли и играют важную роль в понимании жидкофазных процессов в тропосфере. К сожалению, авторам неизвестен пример такого аэрохимического исследования, в котором была бы прослежена динамика роста концентраций NH_4^+ , SO_4^{2-} , H^+ в каплях облачного слоя, дополненная измерениями локальных газовых концентраций SO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 , O_3 , H_2O_2 в этом же слое. Без таких данных вопрос о роли облачных капель — *концентраторов* водорастворимых продуктов окисления, образующихся в газовой фазе, или *реакторов*, в которых с большей, сопоставимой или меньшей скоростью, чем в газовой фазе происходят процессы окисления, не может быть решен с полной определенностью. Следует добавить, что и подобные изменения сами по себе неинформативны, поскольку облако не является сообществом «равновозрастных» капель; образование их происходит в облаке постоянно. Тем большее значение имеет формальный кинетический анализ процессов, происходящих в каплях облаков. Задача такого анализа — установить закономерности образования продуктов окисления, пользуясь результатами исследований процессов окисления в растворах. На уровне механизма элементарных реакций при отсутствии достаточной информации о константах скорости эта задача сводится к определению численных значений констант, при которых возможно образование продуктов окисления в концентрациях, соответствующих аэрохимическим данным. Независимым, но важным аспектом тропосферных расчетов является сопоставление скоростей газофазной и жидкофазной реакций стока свободных радикалов, в первую очередь OH и HO_2 . Для решения этих задач необходима, в частности, информация о значениях констант Генри для веществ A $K_H = [A]/p_A$ моль/л·атм (см. табл. 6).

При типичных для облачных капель значениях $\text{pH} \leq 6$ реальную растворимость характеризуют K_H лишь тех веществ, которые не вступают в дальнейшие равновесные химические взаимодействия с водой. Из перечисленных в табл. 6 веществ это относится лишь к NO, CH_3OH , O_2 , O_3 и H_2O_2 . Чтобы рассчитать равновесные концентрации других веществ, необходимо учитывать их распределение по различным формам в растворе, так как значения K_H характеризуют лишь отношение $[A \cdot \text{H}_2\text{O}] / p_A$. Так, реальную растворимость CH_2O , находящегося в равновесии со сво-

Таблица 7

Характерные значения концентраций SO_2 и его потенциальных окислителей в фоновой атмосфере на высоте 1,5 км при 280 К [85]

Вещество X	$[X]_r, \text{ см}^{-3}$	$p, \text{ атм}$	$[X]_{p-p}, \text{ М}$
SO_2	$3 \cdot 10^9$ [86]	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-12} / [\text{H}^+]$
O_2	$4 \cdot 10^{18}$	0,15	$2,7 \cdot 10^{-4}$
O_3	$7 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$
H_2O_2	$1,1 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-4}$

ей диольной формой $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, отражает эффективная константа $K_h' = -6,3 \cdot 10^3$ моль/л·атм. Диоксид серы присутствует в растворе в формах $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_3)$, HSO_3^- и SO_3^{2-} и для расчета растворимости нужно знать константы диссоциации K_1 , K_2 и т. д. Характеристическое время установления кислотно-основных равновесий веществ в растворах несопоставимо мало по сравнению со скоростями их возможных химических превращений.

Вопрос о характеристическом времени установления газожидкостного равновесия более сложен, так как для его решения необходимо учитывать молекулярную диффузию веществ от поверхности в объем капли, газовый поток, диаметр капель и т. д. Анализ, проведенный применительно к SO_2 [81–83], показал, что при $\text{pH} \leq 6$ и характеристических тропосферных концентрациях SO_2 время установления газожидкостного равновесия пренебрежимо мало (< 1 с) по сравнению со временем жизни капли. Таким образом, для анализа процессов превращения веществ в каплях можно использовать равновесные значения $[\text{HSO}_3^-]$, а также $[\text{O}_2]$ и $[\text{O}_3]$, так как растворимость последних невелика, а потоки O_2 и O_3 интенсивны. При обращении к веществам с высокой растворимостью (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , NH_3) необходимо количественно оценивать их переход в капли при заданных концентрациях вещества в газе и диаметрах капель. Равновесные концентрации веществ в каплях при различных температурах и разных концентрациях веществ в газовой фазе рассчитывают по уравнениям [84]:

$$\begin{aligned} [\text{SO}_2]_0 &= \rho_{\text{SO}_2} (1,23 \exp \{3120 t\}) \{1 + (1,7 \cdot 10^{-2} \exp 2090t) / [\text{H}^+]\}, \\ [\text{NH}_3]_0 &= \rho_{\text{NH}_3} (58 \exp \{4035 t\}) \{1 + 1,7 \cdot 10^{-5} \exp (-4325t) / [\text{OH}^-]\}, \\ [\text{O}_3]_0 &= \rho_{\text{O}_3} \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} \exp \{2500 t\}, \\ [\text{H}_2\text{O}_2]_0 &= \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 1,6 \cdot 10^5 \exp \{6600 t\} \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

где $t = (1/T - 1/298)$.

На высотах 1–5 км температура отличается от земной на 6–30° С. Для усредненной высоты 1,5 км, что близко к высоте максимального влагосодержания, в качестве величины растворимости газов в каплях принимают их растворимость при 280 К. Соответствующие этой высоте концентрации веществ в газовой фазе [85] приведены в табл. 7.

Приведенная концентрация H_2O_2 в растворе является максимальной, так как для веществ семейства нечетного водорода все концентрации рассчитаны в предположении о высоких освещенности и влажности [85]. В условиях реальной фоновой атмосферы концентрации H_2O_2 , HO_2 , OH могут быть в несколько раз меньше. С учетом этой поправки можно считать, что значение $[\text{H}_2\text{O}_2]_{p-p}$ согласуется с экспериментально измеренной концентрацией пероксида водорода в дождевых каплях [78, 79].

Основным вопросом химии облачного слоя может считаться вопрос о природе капель с $\text{pH} \rightarrow 3$, которые выпадают в виде кислого дождя и вызывают негативные экологические последствия для почв и внутренних акваторий. Образование облаков, состоящих из таких капель, происходит при содержании SO_2 , многократно превышающем его содержание в фоновой атмосфере.

Попытки химической интерпретации механизма формирования капель кислых облаков нам неизвестны. Что же касается фоновой атмосферы, то рассматривалась потенциальная возможность протекания в ней процессов окисления сульфит-ионов кислородом, озоном, пероксидом водорода, каталитического ускорения окисления сульфит-ионов под действием ионов железа и марганца.

За время жизни облачной капли в фоновой атмосфере ($\approx 10^3$ с) накапливается примерно 10^{-4} М сульфат-ионов и сопоставимое количество ионов аммония, а характерное значение pH составляет 4,5–4,7 [87]. При $pH=6$ —3 доминирующей формой присутствия SO_2 в растворе является HSO_3^- , так как $K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$, а $K_2=6 \cdot 10^{-8}$ М.

$$[SO_2]_0 = p_{SO_2} K_H \{1 + K_1/[H^+] + K_1 K_2/[H^+]^2\} M.$$

Максимальная концентрация HSO_3^- при $pH=6$ составляет $8 \cdot 10^{-6}$ М; по мере образования сульфата и подкисления до $pH=4,7$ она уменьшается приблизительно в 20 раз. Переход HSO_3^- в SO_4^{2-} при $[HSO_3^-] \approx 2 \cdot 10^{-6}$ М происходит со средней скоростью $\bar{W} \approx 10^{-4}/10^{-3} = 10^{-7}$ Мс⁻¹.

Сопоставим значение \bar{W} с имеющимися данными о скорости окисления сульфит-ионов кислородом, озоном, пероксидом водорода. Наиболее подробно окисление их кислородом и озоном с анализом всех предшествующих работ рассмотрено в [87]. В диапазоне $pH=4$ —12 скорость окисления описывается выражением:

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = \{4,8 \cdot 10^{-3} + 8,9 [H^+]^{0,5} + 3,9 \cdot 10^{-12} [H^+]^{-1} p_{O_2}\} \cdot \frac{6 \cdot 10^{-8} [HSO_3^-]}{[H^+]}$$

для O_2 , а для окисления озоном:

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = 4,4 \cdot 10^4 [O_3] [HSO_3^-] [H^+]^{0,1} \text{Мс}^{-1}.$$

При концентрациях, характерных для облачных капель, эти скорости имеют порядок 10^{-9} и 10^{-11} моль/л·с соответственно.

Кatalитическое окисление сульфита в присутствии ионов железа при реальных концентрациях HSO_3^- и Fe^{3+} в диапазоне $pH=4$ —12 было изучено с использованием радиохимического контроля [88]. При $pH=4,9$

$$\frac{d[HSO_3^-]}{dt} = 10^2 [Fe^{3+}]_0 [HSO_3^-] \text{ Мс}^{-1}.$$

По данным [88] зависимость константы скорости от pH имеет максимум при $pH=6$. Используя максимальное значение ($\sim 2,5 \cdot 10^2$) и соответствующую $pH=6$ концентрацию HSO_3^- , можно оценить минимальную концентрацию ионов железа, при которой $\bar{W}=10^{-7}$ моль/л·с, как $5 \cdot 10^{-5}$ М. Это значение лежит в интервале предельных концентраций Fe^{3+} в облачных каплях [76], которые соответствуют, однако, не фоновой, а сильно загрязненной атмосфере.

К сожалению, подобных прецизионных исследований катализа окисления ионами марганца при концентрациях, близких к натуральным, в литературе не найдено. Отмечено, что Mn^{2+} более эффективен как катализатор окисления сульфит-ионов, чем ионы железа [89]. Количественные же исследования были проведены в диапазонах $[Mn^{2+}]$ и $[HSO_3^-]$, которые отличаются от реальных. Так, в [90] приведено выражение

$$\frac{d[HSO_3^-]}{dt} = 16 [Mn^{2+}]^2$$

полученное при $[Mn^{2+}]=(0,2/5) \cdot 10^{-3}$ М, $[HSO_3^-]=10^{-3}$ М.

В более поздней работе [91] для диапазона $pH=0$ —3, $[Mn^{2+}]=(10^{-5}—10^{-3})$ М и $[HSO_3^-]=10^{-4}—10^{-3}$ М предложено уравнение $\bar{W}=4,7[H^+][Mn^{2+}]^2$, а для тех же pH и $[Mn^{2+}]$ и $[HSO_3^-] \leq 10^{-6}$ М уравнение $\bar{W}=25[H^+][Mn^{2+}][HSO_3^-]$.

Если экстраполировать эту зависимость к $pH=6$, то окажется, что для достижения $W=10^{-7}$ достаточно иметь концентрацию $[Mn^{2+}] \approx 10^{-9} M$.

Однако в присутствии ионов железа эффективная константа скорости (в рассматриваемом случае $25[H^+]^{-1}$) в области $pH>4$ зависит от $[H^+]^{-1}$ отнюдь не линейно (это связано, видимо, с гидролизом ионов металлов). Как бы то ни было, впредь до исследования катализа ионами Mn^{2+} , подобного тому, которое было выполнено для ионов железа [88], вопрос о возможности накопления сульфатов в каплях фоновой атмосферы за счет каталитического окисления сульфита в присутствии ионов марганца остается открытым.

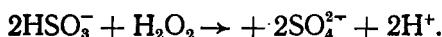
Взаимодействие сульфит-ионов с H_2O_2 лежит в основе аналитического метода определения SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- . Процесс имеет автокаталитический характер. Зависимость скорости реакции от концентраций реагентов в диапазоне $pH=4-8$, согласно [92], имеет вид

$$-\frac{d[SO_3^-]_0}{dt} = [H_2O_2][SO_3^-]_0 \{[H^+]/[H^+] + 6 \cdot 10^{-8}\} (5,8 \cdot 10^7 [H^+] + 7,2 \cdot 10^2 [HA])^1$$

где HA — слабая кислота, в данном случае уксусная.

При $pH=6$ и соответствующих концентрациях H_2O_2 и HSO_3^- (см. табл. 7) скорость реакции $W=1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, что согласуется с величиной \bar{W} .

Рассматриваемый процесс отличается от всех рассмотренных ранее тем, что скорость его в условиях облачных капель не уменьшается с уменьшением концентрации HSO_3^- , так как падение равновесной $[HSO_3^-]$ вызывает увеличение $[H^+]$ в строгом соответствии [92] со стехиometрией реакции



Проведенный приближенный кинетический анализ приводит к заключению, что наиболее вероятным окислительным процессом в облачных каплях фоновой атмосферы является взаимодействие HSO_3^- с H_2O_2 . В последние годы в литературе подобное мнение в качественной форме высказывалось неоднократно, однако не было обращено внимание на автокаталитический характер этой реакции. В математических моделях (см., например, [93]) скорость образования сульфат-ионов описывали выражением

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_{H_2O_2}[H_2O_2][HSO_3^-] + k_{O_3}[O_3][HSO_3^-],$$

т. е. без учета роли ионов водорода как катализатора. Нельзя исключить также и возможность каталитического окисления HSO_3^- при участии ионов Mn^{2+} , хотя характеристики этого процесса при концентрациях, достигаемых в каплях облаков, отсутствуют.

3. Газожидкостные модели формирования кислых капель в фоновой и загрязненной атмосферах

В загрязненной атмосфере средняя скорость окисления сульфит-ионов должна быть в 10 и более раз больше, чем в фоновой, чтобы за время $\sim 10^3$ с образовалось $10^{-3} M SO_4^{2-}$. На первый взгляд, образование сульфата можно объяснить автокаталитическим процессом окисления сульфита пероксидом водорода, подставив в соответствующее уравнение значения p_{SO_2} , которые в 10 и более раз превышают p_{SO_2} в фоновой атмосфере. Однако в загрязненной атмосфере по сравнению с фоновой больше не только p_{SO_2} , но и p_{CO} . Реакция же CO с OH — один из основ-

¹ В [92] допущена опечатка: вместо $5,8 \cdot 10^7$ в тексте фигурирует $5,8 \cdot 10^4$. В ошибочности последней цифры нетрудно убедиться, проведя оценочный расчет характеристического времени реакции при $pH=4,5$, когда, как указывают авторы [92], время это становится меньше 2,5 мс и измерения методом остановленной струи делаются невозможными.

ных каналов стока OH. Увеличение p_{CO} влечет за собой уменьшение стационарных концентраций OH, HO₂, H₂O₂. При уменьшении же концентрации H₂O₂ на порядок возможность такого объяснения, очевидно, отпадает. Следует обратить внимание и на то, что основное количество сульфат-ионов — от 10⁻⁴ до 10⁻³ моль/л — должно образовываться в диапазоне pH от 4 до 3, т. е. при [HSO₃⁻],₀ приблизительно в 10 раз меньше, чем в случае фоновой атмосферы. Все это не позволяет обосновать химический механизм формирования капель кислых облаков на основе рассмотренных реакций. Вовсе не исключено, что в этом случае решающее значение приобретает не химический, а физический механизм абсорбции H₂SO₄ каплями. Распределение H₂SO₄ (как и HNO₃) между газовой и жидкой фазами сдвинуто в сторону последней столь сильно, что при типичных концентрациях их в кислых каплях (10⁻³ и 10⁻⁴ М) и в газе (10⁻¹¹ и 10⁻¹⁰ атм [86]) концентрацию кислоты можно считать равной произведению времени жизни капель на ее поток из газа в капли. При [H₂SO₄]_r ≈ 2 · 10⁸ см⁻³ и диаметре капель 10 мкм полный поток H₂SO₄ составляет ~10⁻⁵ моль/л·с.

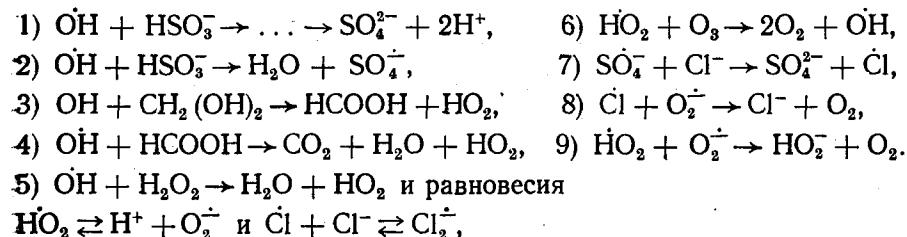
Таким образом, при коэффициенте аккомодации $\gamma \sim 10^{-1}$ накопление сульфат-ионов в каплях можно объяснить абсорбцией H₂SO₄ из газовой фазы.

Полагая, что для H₂SO₄ $\gamma \approx 10^{-2}$, как это принято считать в литературе при отсутствии измеренных величин, рассмотрим все же возможности химического пути накопления серной кислоты.

Важнейшее значение имеет то обстоятельство, что поток HO₂ и OH из газа в капли может существенно превышать скорость их образования в каплях за счет фотолиза O₃ и H₂O₂, если γ для этих радикалов принять равным 10⁻² [94, 95, 96].

Первая химико-математическая модель процессов окисления в каплях морских облаков с учетом потоков OH и HO₂ [97] включала реакции (схема 2):

Схема 2

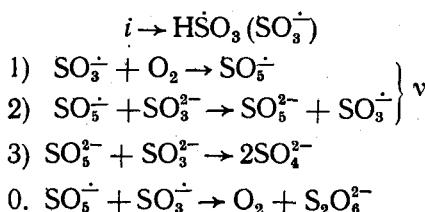


Потоки HO₂ и OH в предположении что $\gamma \approx 10^{-2}$ были приняты равными соответственно $9 \cdot 10^{-9}$ и $1,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, а [H₂O₂]_r = 5 · 10⁻⁵ М. В рамках этой модели удалось получить значение [SO₄²⁻] = 8 · 10⁻⁶ М, близкое к характерному для морских облаков. Цитируемая работа [97] особенно важна и потому, что в ней впервые при рассмотрении окислительных процессов в каплях облаков были использованы данные о константах скорости элементарных радикальных реакций. Неясной осталась причина, по которой отношение потоков HO₂ и OH в работе [97] составляет ~7, тогда как в тропосферной зоне [HO₂]_r/[OH]_r > 10², а молекулярно-кинетические характеристики HO₂ и OH отличаются не столь уж сильно.

В последующие годы удалось экспериментально найти коэффициенты аккомодации трех тропосферных веществ. Эти величины составляют: 0,11 для SO₂ [98], 0,18 для H₂O₂ [98] и 0,27 для HO₂ [36]. Особое значение имеет последняя цифра, поскольку она увеличивает расчетный поток HO₂ в капли приблизительно в 30 раз. В связи с этим мы предприняли попытку математического моделирования процесса окисления сульфита в облачных каплях по радикальному механизму. Следует отметить, что истинный механизм данного процесса — одного из первых примеров радикально-цепных реакций в растворах [99] — и по сей день

не раскрыт до конца [100]. Общим является мнение, что в стадии инициирования принимают участие микропримеси ионов металлов переменной валентности. Радикально-цепной механизм, предложенный Бакстремом [101], можно представить в форме (схема 3):

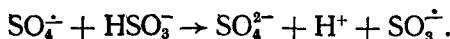
Схема 3



Реакция чувствительна к микропримесям ионов меди, присутствующих в растворе в концентрациях порядка 10^{-12} М (в щелочной среде) [101]. При использовании тщательно очищенных реагентов и деионизованного тридистиллята инициирование осуществляют ионы железа в концентрации порядка 10^{-8} М [88]. Неудовлетворительная воспроизводимость опытов, высокая чувствительность скорости реакции к малым добавкам спиртов и других ингибиторов свидетельствуют о большой длине цепи. По мере накопления кинетических данных, свидетельствующих, что при $\text{pH} < 6$ скорость реакции не зависит от p_{O_2} [87], реакцию обрыва стали представлять в виде



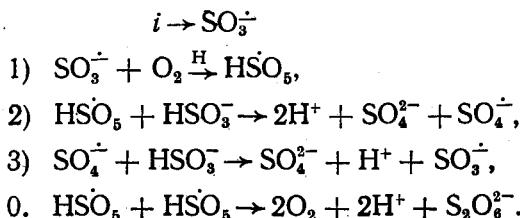
В основу представлений о продолжении цепи, предложенных в [102], было положено изучение реакций серокислородных радикалов от SO_2^{\cdot} до SO_5^{\cdot} . Авторы [102] пришли к заключению, что после образования сульфат-иона и ион-радикала SO_4^{\cdot} в реакции (2), продолжение цепи осуществляется в результате протекания реакции



Правомерность включения в механизм процесса реакций с участием SO_4^{\cdot} подтверждается измерением констант скорости взаимодействия SO_5^{\cdot} и SO_4^{\cdot} со спиртом [102]. Более эффективным является взаимодействие спирта с SO_4^{\cdot} , а не с SO_5^{\cdot} .

Сравнение значений pK для H_2O и HO^{\cdot} , H_2O_2 и HO_2^{\cdot} позволяет с высокой степенью вероятности полагать, что в диапазоне $3 < \text{pH} < 6$ доминирует форма SO_3^{\cdot} , а не HSO_3^{\cdot} , и HSO_5^{\cdot} , а не SO_5^{\cdot} (для H_2SO_5 , $K_2 \approx 10^{-10}$ моль/л). С учетом всех приведенных соображений механизм окисления HSO_3^{\cdot} можно представить в виде схемы 4.

Схема 4



Отметим, что природа реакции инициирования по-прежнему остается неясной. В этом нетрудно убедиться, сопоставив только что приведенный или ранее рассматривавшийся механизм без участия SO_4^{\cdot} с найденным на опыте выражением для скорости реакции

$$W = (k + k_2 [\text{H}^+]^{0.5}) [\text{HSO}_3^-],$$

которое вытекает из всех работ, проанализированных в [87]. Учитывая

большую длину цепи для окисления сульфита, получим

$$W_i = k_0 W^2 / k_2^3 [HSO_3^-]^2 \text{ или } W = [HSO_3^-] k_2^{0.5} \sqrt{W_i / k_0^{0.5}},$$

т. е. W_i не зависит ни от $[O_2]$, ни от $[HSO_3^-]$. Вопрос о природе инициирования теряет свое значение при наличии внешнего источника свободных радикалов. В нашей модели, как и в [97], реакцией инициирования служит взаимодействие HSO_3^- с поступающими в каплю из газовой фазы радикалами OH. Поскольку концентрация \dot{HO}_2 и соответственно поток \dot{HO}_2 в каплю примерно в 10^2 раз более интенсивен, чем поток OH, мы включили в модель реакцию обрыва цепи



а также реакцию HSO_3^- с H_2O_2 , рассмотренную выше. Кроме потоков OH и \dot{HO}_2 учитывались потоки в каплю из газовой фазы H_2O_2 и NH_3 .

Для OH была принята $\gamma \approx 0.1$. Учитывались потоки H_2O_2 как в каплю, так и из капли. Анализ по формуле Смолуховского показал, что за 10с устанавливается равновесное распределение H_2O_2 между газовой и жидкой фазами (для капель с $d=10$ мкм). Поток NH_3 рассматривали как переменный параметр, нормируемый условием, что в кислой капле $[NH_4^+]$ должна быть близка к $[SO_4^{2-}]$. Значения $[\dot{HO}_2]_r$, $[\dot{OH}]_r$, $[H_2O_2]_r$ были приняты в 10 раз меньшими, чем в фоновой атмосфере. Таким образом, схема включает следующие потоки частиц из газа в капли:



и элементарные реакции (схема 5).

Схема 5

- | | | |
|--|---------------------------------|---------|
| 1) $OH + HSO_3^- \rightarrow H_2O + SO_3^\cdot$, | $k_1 = 9.5 \cdot 10^9$ л/моль·с | [103] |
| 2) $SO_3^\cdot + O_2 \xrightarrow{H^+} HSO_5^\cdot$, | $k_2 = 3 \cdot 10^9$ | » [102] |
| 3) $HSO_5^\cdot + HSO_3^- \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} + SO_3^\cdot$, | $k_3 = 5 \cdot 10^9$ | » — |
| 4) $SO_4^\cdot + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + SO_3^\cdot$, | $k_4 = 1.5 \cdot 10^9$ | » [102] |
| 5) $HSO_5^\cdot + HSO_5^\cdot \rightarrow 2H^+ + S_2O_6^{2-}$, | $k_5 = 1.0 \cdot 10^7$ | » [102] |
| 6) $HSO_5^\cdot + \dot{HO}_2 \rightarrow O_2 + H^+ + HSO_3^-$, | $k_6 = 10^8$ | » — |
| 7) $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \dot{HO}_2$, | $k_7 = 4.5 \cdot 10^7$ | » [103] |
| 8) $OH + \dot{HO}_2 \rightarrow H_2O + O_2$, | $k_8 = 7.0 \cdot 10^9$ | » [103] |
| 9) $\dot{HO}_2 + \dot{HO}_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, | $k_9 = 8.1 \cdot 10^6$ | » [103] |
| 10) $\dot{HO}_2 + O_3^- \rightarrow HO_2^- + O_2$, | $k_{10} = 9.5 \cdot 10^7$ | » [103] |
| 11) $H_2O_2 + H^+ + HSO_3^- \rightarrow H_2O + 2H^+ + SO_4^{2-}$, | $k_{11} = 5.8 \cdot 10^7$ | » [92] |

Помимо известных из литературы величин k_i и $pK_{HO_2}=4.88$ [104] в расчете использовали приближенные значения k_3 и k_6 . Оценивая k_3 , предполагали, что в реакции обрыва цепи участвуют радикалы HSO_5^\cdot , а не SO_3^\cdot , т. е. $[HSO_5^\cdot] > [SO_3^\cdot]$, а скорости реакций продолжения цепи (2) и (3) (схема 5) равны. Принятая величина k_6 возможно завышена, но результат расчета мало чувствителен к изменению этой константы скорости даже на один или несколько порядков. Основной реакцией обрыва цепи является стадия (5) схемы 5. Мы не учитывали возможного взаимодействия HSO_5^\cdot с HSO_3^- , которое в механизме [101] рассматривалось как основной путь образования SO_4^{2-} . В представленном механизме вклад этой реакции в общую скорость образования сульфат-ионов намного меньше вклада реакций (3) и (4) схемы 5. Мы принимали, что $[SO_2]_r$ в 10 раз больше, а $[\dot{HO}_2]_r$, $[\dot{OH}]_r$, $[H_2O_2]_r$ в 10 раз меньше, чем в фоновой атмосфере. Особо отметим, что если бы мы пренебрегли потоком NH_3 , то это не только не позволило бы объяснить наличие NH_4^+ в каплях, но и привело бы к заметному уменьшению конечной $[SO_4^{2-}]$. Результаты расчета иллюстрирует рисунок 4. Не переоценивая значения проведенного расчета, отметим, что он допускает возможность химиче-

ского объяснения процесса формирования кислых капель с рН→3. Выбор между химическим или абсорбционным механизмом может быть сделан после установления коэффициента аккомодации H_2SO_4 .

Следует отметить, что, как показывает расчет, дальнейшее увеличение $[SO_4^{2-}]$, не приводит к заметным изменениям $[SO_4^{2-}]$ и $[H^+]$, т. е. рост выбросов SO_2 , увеличивая объем выпадающих кислых дождей, не должен приводить к возрастанию их кислотности. Более детально результаты математического моделирования капельных процессов в загрязненной и фоновой атмосферах с привлечением опытных данных будут

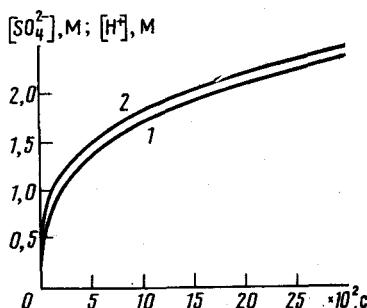


Рис. 4. Кинетика накопления ионов SO_4^{2-} (1) и H^+ (2) в водных каплях (расчетные данные)

изложены в отдельной публикации Пурмаля и Травина [105], которому авторы приносят благодарность.

В заключение отметим, что быстрые реакции OH с HSO_3^- и HO_2 с O_2^- в каплях делают необходимым учет стока QH_f и HO_{2f} в капли при расчете их тропосферных концентраций в облачной зоне. Как показывают наши оценочные расчеты, эти стоки перестают быть пренебрежимо малыми при коэффициенте объемного заполнения газовой фазы каплями 10^{-6} и ниже.

ЛИТЕРАТУРА

- Гетерогенная химия атмосферы/Под ред. Д. Р. Шрайдера. Л.: Гидрометеоиздат, 1986.
- Ивлев Л. О. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
- Брасье Г., Соломон С. Аэррономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987.
- Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 375 с.
- Atkinson R., Lloyd A. C./J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 315.
- Toon O. B., Pollack B. A./J. Appl. Met. 1976. V. 5. P. 225.
- Finlayson-Pitt B. J., Pitts J. N./Atmospheric Chemistry. № 4. 1986.
- Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розенштейн В. Б./Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1601.
- Hamill P., Mc Master L. R. Polar Stratospheric Clouds. NASA CP 2318, 1984.
- Hamill P., Toon O. B., Turco R. P./Geophys. Res. Lett. 1986. V. 13. P. 1288.
- Креков Г. М., Рахимов Р. Ф. Оптико-локационная модель континентального аэрозоля. Новосибирск: Наука, 1982. 198 с.
- Зуев В. Е., Креков Г. М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 255 с.
- Hoffman D. J., Rosen J. M. Proc. MAP Workshop on Climatic Ozone Variations. Austria. Salzburg, 1985.
- NASA Reference Publication. Present State of Knowledge of the Upper Atmosphere 1988. An Assessment Report, 1988.
- McCormick M. P., Hamill P., Farrukh U. O./J. Meteor. Soc. Japan. 1985. V. 63. P. 267.
- Kent J. S., Trepte C. R., Farrukh U. O., McCormick M. P./J. Atmos. Sci. 1985. V. 42. P. 1536.
- Carmichael G. R., Peters L. K., Toshihiro K./Atmos. Environ. 1986. V. 20. P. 173.
- Смирнов В. И./Труды ЦАО. 1969. Т. 92. С. 52.
- Solomon S./Rev. Geophysics. 1988. V. 26. P. 131.
- Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М./Малые газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 192 с.
- Hoffmann D. J., Solomon S./J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 5029.
- Logan J. A./Ibid. 1981. V. 86. P. 7210.
- Baldwin A. C., Golden D. M./Science. 1979. V. 206. P. 562.
- Ильин С. Д., Селиханович В. В., Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б./Хим. физика. 1990. В печати.

25. Атакиева Л. Ф., Емельянова Т. И.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 47. С. 2113.
26. Klimovskii A. O., Bavin A. V., Tkachich V. S., Kisachenko A. A.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 95.
27. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1985. Т. 21. С. 565.
28. Harker A. B., Ho W. W.//Atmos. Environ. 1979. V. 13. P. 1005.
29. Olzyna K., Cadle R. D., de Pena R.//J. Geoph. Res. 1979. V. 84. P. 1771.
30. Mulcahy M. F. R., Young B. C.//Int. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. P. 595.
31. Иеч Д. Д., Изли П. Дж., Кригер Б. Б.//Гетерогенная химия атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. С. 197.
32. Гершензон Ю. М., Иванов А. В., Кучерявый С. И., Розенштейн В. Б.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1069.
33. Розенштейн В. Б., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д. и др.//Там же. 1985. Т. 26. С. 536.
34. Анцупов Е. В., Ксандопуло Г. И., Гершензон Ю. М.//Хим. физика. 1987. Т. 9. С. 1267.
35. Анцупов Е. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 1987.
36. Mozurkewich M., Mc Murtry P. H., Curtiss A., Calvert J. G.//J. Geoph. Res. 1987. V. 92. P. 4163.
37. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Кучерявый С. И. и др.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 81.
38. Алоян А. Е.//Численные методы в задачах физики атмосферы и охраны окружающей среды/Под ред. В. В. Пененко. Новосибирск, 1985. С. 59.
39. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//Сб. науч. трудов ЛГМИ. 1987. Т. 96. С. 31.
40. Howard C. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6937.
41. Present State of Knowledge of the Upper Atmosphere 1988. An Assessment Report, NASA Reference Publ., 1988.
42. Latest Drafts of Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study Reports. July 7, 1989.
43. Farman J. C., Gardiner B. G., Shanklin J. D.//Nature. 1985. V. 315. P. 207.
44. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, 1989. 21 August. 1989. Sponsored by UNEP, WMO.
45. Leu M. T.//Geoph. Res. Lett. 1989. V. 15. P. 17.
46. Wofsy S. C., Molina M. J., Salawitch R. J. et al.//J. Geoph. Res. 1988. V. 93. P. 2442.
47. Leu M. T.//Geoph. Res. Lett. 1988. V. 15. P. 851.
48. Tolbert M. A., Rossi M. J., Golden D. M.//Science. 1988. V. 240. P. 1018.
49. Tolbert M. A., Rossi M. J., Malhotra R., Golden D. M.//Ibid. 1987. V. 238. P. 1258.
50. Molina M. J., Tso T. L., Molina L. T., Wang F. C.//Ibid. 1987. V. 238. P. 1253.
51. de Zafra R. L., Jaramillo M., Parrish A. et al.//Nature. 1987. V. 328. P. 408.
52. Solomon P., Connor B., de Zafra R. et al.//Ibid. 1987. V. 328. P. 411.
53. Molina L. T., Molina M. J.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 433.
54. Hayman J. D., Davies J. M., Cox R. A.//Geoph. Res. Lett. 1986. V. 13. P. 1347.
55. Farmer C. B., Toon G. C., Shaper P. W. et al.//Nature. 1987. V. 329. P. 126.
56. Mc Elroy M. B., Salawitch R. J., Wofsy S. F., Logan J. A.//Ibid. 1986. V. 321. P. 759.
57. Solomon S., Garsia R. R., Rowland F. S., Wuebbles D. J.//Ibid. 1986. V. 321. P. 755.
58. Brune W. U., Anderson J. G., Chan K. R.//J. Geophys. Res. 1990. In press.
59. Anderson J. G., Brune W. H., Lloyd S. A., Toohey D. W.//J. Geoph. Res. 1990. In press.
60. Sander S. P., Friedl R. R.//J. Phys. Chem. 1989.
61. Еланский Н. Ф., Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//ДАН СССР. 1987. Т. 296.
62. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. С. 3.
63. Tolbert M. A., Rossi M. J., Golden D. M.//Geoph. Res. Lett. 1988. V. 15. P. 851.
64. Worsnop D., Zahniser M., Kolb C. et al. Paper presented at the Polar Ozone Workshop, NASA/NOAA/NSF/CMA. Snowmass, Colorado, 1988.
65. Rasool S. I.//Chemistry of the Lower Atmosphere. N. Y.: Plenum Press, 1973.
66. Fuzzi S., Orsi G., Mariotti M.//J. Aerosol Sci. 1983. V. 14. P. 298.
67. Valley S. L. Handbook of Geophysics and Space Environments. Ch. 5. N. Y.: McGraw-Hill, 1965.
68. Fairbridge R. M.//The Encyclopedia of Atmospheric Sciences and Astrogeology. N. Y.: Reinhold, 1967. P. 232.
69. McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. N. Y., 1982. V. 3. P. 297.
70. Mason B. J. The Physics of clouds. Oxford: Clarendon Press, 1971.
71. Hill T. A.//Proc. WMO Conf. Air Pollution Modelling and Its Application. Lenin-grad. 1986.
72. Foster P. M.//Atmosph. Envir. 1969. V. 3. P. 157.
73. Basset M., Gelbard F., Seinfeld J. H.//Ibid. 1981. V. 15. P. 2395.
74. Smith R. A.//Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester (Ser. 2) 1852. V. 10. P. 207. (Цит. по [1]).
75. Lawes J. B., Gilbert J. H., Pugh G.//Phil. Trans. R. Soc. 1861. Pt II. P. 431. (Цит. по [1]).
76. Weschler C. I., Graedel T. E.//Heterogeneous Atmospheric Chemistry. Washington: A. G. U. 1982. P. 196.
77. Kok G. L.//Atmos. Environ. 1980. V. 14. P. 657.

78. *Zika R. E., Salzman E., Chamedides W. L., Davis D. D.*//J. Geophys. Res. 1982. V. 87. P. 5015.
79. *Galloway J. N., Likens G. F., Keene W. C., Miller J. M.*//Ibid. 1982. V. 87. P. 8771.
80. *Salzman E. S., Savoie D. L., Zika R. G., Prospero J. M.*//Ibid. 1983. V. 88. P. 10897.
81. *Beilke S., Gravenhorst G.*//Atmosph. Environ. 1978. V. 12. P. 231.
82. *Schwartz S. E., Freiberg J. E.*//Ibid. 1981. V. 15. P. 1129.
83. *Freiberg J. E., Schwartz S. E.*//Ibid. 1981. V. 15. P. 1145.
84. *Chameides W. L.*//J. Geophys. Res. 1984. V. 89. P. 4739.
85. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П.//Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1985. С. 1065.
86. *Whitten R. C., Toon O. B., Turko R. P.*//Pageoph. 1980. V. 118. P. 86.
87. *Larson T. Y., Horike N. R., Harrison H.*//Atmosph. Environ. 1978. P. 1597.
88. *Brimblicombe P., Spedding D. J.*//Ibid. 1974. P. 937.
89. *Basset H., Parker W. G.*//J. Chem. Soc. 1951. P. 1540.
90. *Coughanowr D. R., Krause F. F.*//Ind. Engng. Chem. Fundam. 1965. P. 61.
91. *Crump J. G., Flagan R. C., Sienfeld J. H.*//Atmosph. Environ. 1983. P. 1277.
92. *Hoffman M. R., Edwards J. O.*//J. Phys. Chem. 1975. P. 2096.
93. *Hill T. A., Choularfon T. V., Penkett S. A.*//Proc. WMO Conf. Air Pollution Modelling and Its Application. Leningrad, 1986.
94. *Graedel T. E., Weshler C. J.*//Rev. Geophys. Space Phys. 1981. V. 19. P. 505.
95. *Chameides W. L., Davis D. D.*//J. Geophys. Res. 1982. V. 87. P. 4836.
96. *Chameides W. L., Davis D. D.*//Nature. 1983. V. 304. P. 427.
97. *Chameides W. L., Kiang C. S.*//Proc. Conf. on Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters. Athen, 1984.
98. *Warsnop D. R., Zahniser M. S., Kolb C. E. et al.*//J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 1159.
99. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: ОНТИ, 1934.
100. *Huss A., Jr., Lim P. K., Eckezi C. A.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4229.
101. *Backstrom*//Ibid. 1934. V. B-25. P. 122.
102. *Hayon E., Treinin A., Wils J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 47.
103. Пикаев А. К., Кабакин С. Р. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М.: Энергоиздат, 1982.
104. *Bielski B. H. J., Allen A. O.*//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1048.
105. *Pourmal A. P., Travin S. O.*//Atmosph. Environment. In press.

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