

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ОЗОННОГО СЛОЯ

Тальрозе В. Л., Ларин И. К.

Озонный слой оказывает существенное влияние на свойства средней атмосферы и обеспечивает условия существования флоры и фауны на поверхности Земли. Эти особенности озоносферы обусловлены в известном смысле уникальными физико-химическими свойствами озона. Молекула озона интенсивно поглощает солнечное излучение в биологически повреждающей области длин волн короче 290 нм, а также (правда, менее интенсивно) «земное» инфракрасное излучение с длиной волны 9–10 мкм, усиливая на 10% парниковый эффект, вызываемый CO_2 и другими радиационно-активными составляющими атмосферы. С другой стороны, молекулы

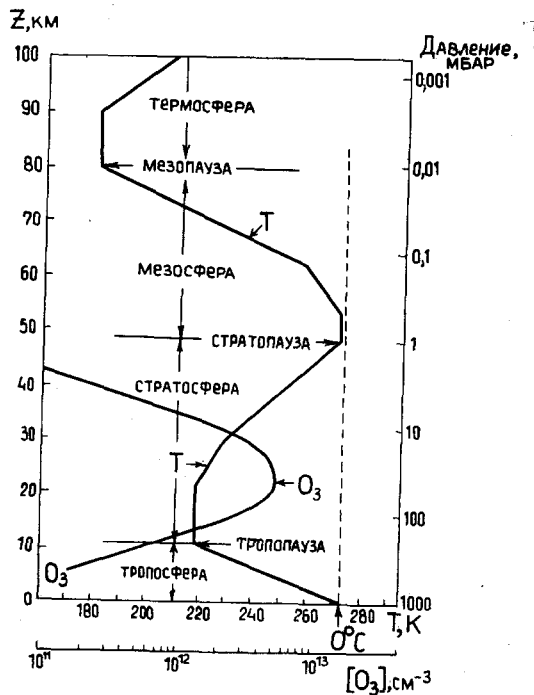


Рис. 1. Стратификация земной атмосферы

O_3 обладают высокой реакционной способностью из-за низкого значения энергии связи «третьего» атома O с молекулой O_2 . Можно сказать, что химия атмосферы и тропосферы и, в частности, химические процессы с участием антропогенных примесей и их разрушение в атмосфере контролируются озоном, правда, не без потерь для него самого.

Говоря о влиянии атмосферного озона на глобальную экологию, можно констатировать, что озонный слой важен как фактор, обеспечивающий биологически безопасный уровень ультрафиолетовой радиации вблизи по-

верхности Земли, участвующий в поддержании сложившегося климата Земли и контролирующий содержание некоторых антропогенных и естественных примесей в атмосфере. Заметим, что последнее обычно остается в тени обратной проблемы — влияния антропогенных примесей на содержание озона. Очевидно, однако, что эти проблемы тесно связаны.

На рис. 1 показана стратификация средней атмосферы, обусловленная изменением температуры с высотой, а также распределение озона по высоте. Основные запасы озона содержатся в стратосфере: максимум концентрации приходится на высоты 20—25 км; на этих высотах относительное содержание озона в атмосфере составляет 1 ppm, а полное количество в атмосфере — 3,3 млрд. т. Это количество соответствовало бы газовому слою толщиной 3 мм при нормальных температуре и давлении. Следует добавить, что озон распределен по земному шару неравномерно — в тропиках его в среднем меньше, а на полюсах в среднем больше. Помимо этого, на всех широтах существует сезонный ход общего содержания озона.

Обсудим теперь названные выше факторы экологического значения озона.

1. РОЛЬ ОЗОННОГО СЛОЯ КАК ФИЛЬТРА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ РАДИАЦИИ

Действие этого фактора обусловлено тем, что коротковолновая радиация с $\lambda < 300$ нм опасна для многих биологических молекул, особенно для ДНК. Существующий сегодня слой озона успешно выполняет радиационно-защитные функции, о чем можно судить по изменению интенсивности солнечного света в диапазоне длин волн 240—290 нм с высотой, где имеется глубокий провал. Однако в области длин волн 300 нм озон поглощает свет уже не столь эффективно и интенсивность света быстро растет с длиной волны.

Принято считать, что результатом уменьшения содержания озона в атмосфере (потенциально возможного и под влиянием антропогенных факторов) является соответствующий рост заболеваний раком кожи у людей, живущих в низких широтах, и другие полностью неизученные, биологически неприятные последствия для флоры и фауны.

2. ОЗОННЫЙ СЛОЙ КАК КЛИМАТООБРАЗУЮЩИЙ ФАКТОР

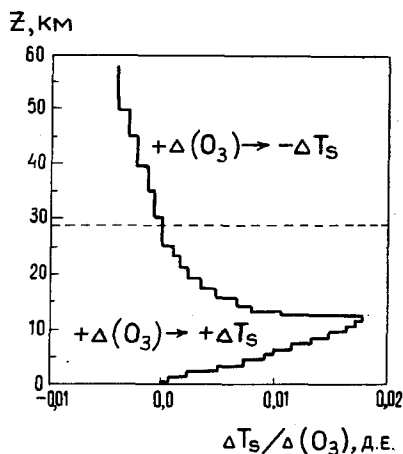
Влияние озонного слоя на климат также связано с поглощением света, но уже не только в ультрафиолетовой, но и в инфракрасной области. Как упоминалось выше, поглощая инфракрасное излучение, исходящее с поверхности Земли, озонный слой усиливает парниковый эффект. Однако проблема связи озона и климата представляется гораздо более сложной из-за существенно большего числа физических и химических факторов, способных повлиять на содержание озона в атмосфере, поскольку влияние озона на температуру поверхности Земли и климат зависит от того, на какой высоте происходит изменение содержания озона.

Суммарный температурный эффект при изменении содержания озона зависит от поглощения коротковолнового и длинноволнового излучения. На рис. 2 показано, как будет меняться температура поверхности Земли, если увеличить содержание озона на разных высотах в узком диапазоне высот так, чтобы во всем столбе оно изменилось на 3%. Видно, что до высоты 30 км рост содержания озона будет приводить к нагреванию поверхности Земли, а выше 30 км — к ее охлаждению. Максимальный эффект при этом возникает при изменении содержания озона в области тропопавзы. На этих высотах эффект объясняется поглощением и переизлучением «земного» инфракрасного излучения с длиной волны 9—10 мкм.

Известно, что максимальный парниковый эффект достигается при максимальном температурном контрасте поглощаемой и испускаемой радиации, а в области тропопавзы температура достигает самых низких значений.

«Похолодание» из-за роста содержания озона на высотах, превышающих 30 км, связано с поглощением солнечного излучения.

Рис. 2. «Радиационное» изменение температуры поверхности Земли при изменении общего содержания озона в столбе на 3% за счет локального изменения содержания озона на разных высотах [1] (Д. Е. — единицы Добсона)



На рис. 3 показано возможное (по данным Всемирной метеорологической организации) изменение температуры поверхности Земли через 50 лет в результате изменения состава микропримесей в атмосфере, включая

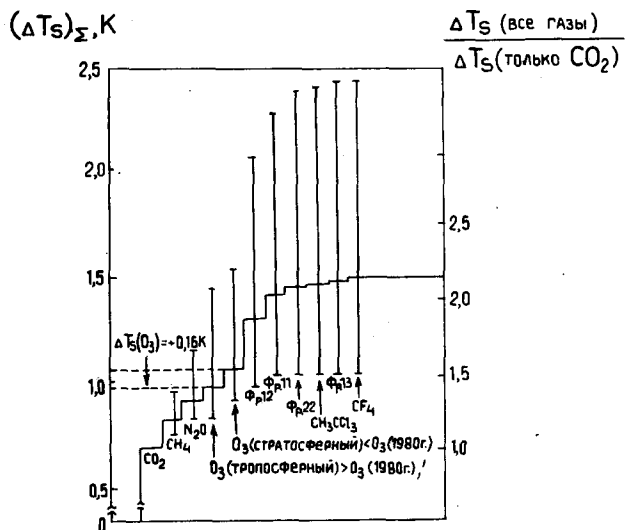


Рис. 3. Изменение температуры поверхности Земли через 50 лет в результате роста различных малых составляющих в атмосфере

озон, при расширении промышленного и сельскохозяйственного производства. Как это следует из модельных оценок, содержание озона в тропосфере будет увеличиваться, а в стратосфере — уменьшаться. Это приведет к эффектам одного знака и их сложению. Здесь нужно подчеркнуть, что надежность сделанных оценок невелика, поскольку трудно учесть все обратные связи, которые возникают в системе. Диапазон изменения температуры для разных микропримесей соответствует возможному диа-

пазону изменения их содержания через 50 лет. Видно, что максимально возможный климатический эффект озона может быть даже больше, чем эффект диоксида углерода.

3. ОБ АТМОСФЕРНОМ ОЗОНЕ, КАК ФАКТОРЕ ХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОСТУПАЮЩИХ В АТМОСФЕРУ ПРИМЕСЕЙ

Выше говорилось, что коротковолновое, химически активное солнечное излучение с длиной волны короче 300 нм не проникает в тропосферу и можно сказать, что в фотохимическом смысле здесь царит вечная ночь. Однако и в этой коротковолновой ультрафиолетовой «тьме» протекают разнообразные химические процессы, обусловленные поглощением озоном более длинноволнового ультрафиолетового излучения. Ниже представлен механизм воздействия озона на антропогенные и естественные атмосферные компоненты в тропосфере. Здесь же приводятся времена жизни атмосферных компонент, обусловленные их реакциями с гидроксильным радикалом.

		Время жизни, лет
$h\nu(\lambda < 310 \text{ нм})$ $\text{O}_3 \xrightarrow{\text{hv}} \text{O}(^1D) \xrightarrow{+\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}} \text{OH}$	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2
	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5—10
	$\text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{продукты}$	—
	$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{Cl}$	1,5
	$\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{Br}$	1,7
	Фреоны \rightarrow продукты	—
	$\text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	0,3
	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SH}$	0,001
	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{продукты}$	0,001
	$\text{HCHO} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	0,001

Этот механизм состоит в том, что фотолиз озона светом с длиной волны 300—310 нм приводит к рождению метастабильных возбужденных атомов кислорода в состоянии 1D с энергией 1,97 эВ и радиоактивным временем жизни 110 с (т. е. очень большим по сравнению с временем между столкновениями в условиях тропосферы). Радикалы $\text{O}(^1D)$, реагируя с парами воды, водородом и метаном, образуют гидроксильный радикал, который, в свою очередь, взаимодействует со многими антропогенными и естественными примесями, определяя их время жизни в атмосфере.

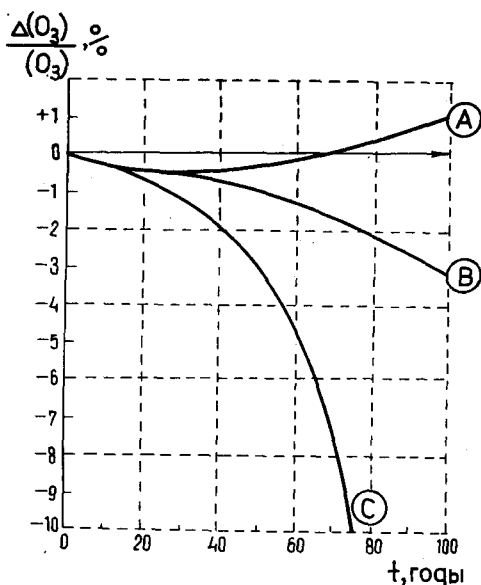
Описанный механизм является важной частью общего механизма удаления примесей из тропосферы и, как мы увидим ниже, именно его существование может приводить к защите озоносферы от некоторых фреонов.

Нужно сказать, что подобные процессы протекают и в стратосфере, однако здесь основным фактором воздействия на фреоны является коротковолновое излучение и, кроме того, с экологической точки зрения эти процессы не имеют такого ключевого значения, как в тропосфере.

Выше говорилось об экологическом значении озонового слоя и следовательно о том, почему необходимо сохранять его неизменным.

Из всех потенциально опасных для озонового слоя антропогенных факторов мы остановимся только на фреонах, представляющих, по общему признанию, наибольшую опасность для озоносферы. Этот вывод подтвержден полученными за последние 15 лет многими авторами результатами

Рис. 4. Изменение общего содержания озона для разных сценариев роста антропогенных примесей в атмосфере [1]: А — увеличение содержания CH_4 на 1% в год, N_2O — на 0,25% в год, CO_2 — на 0,5% в год по сравнению с уровнем 1980 г. (без увеличения содержания фреонов) В — А + рост фреонов на 1,5% в год по сравнению с 1980 г. С — А + рост фреонов на 3% в год по сравнению с 1980 г.



математического моделирования и данными лабораторных и натурных измерений (посильный вклад внесен здесь и советскими учеными).

Пример модельного прогноза изменения содержания озона под влиянием фреонов и других антропогенных и естественных примесей приведен на рис. 4. Из этих данных следует, что содержание озона может существенно уменьшиться с ростом производства фреонов (имеются в виду прежде всего фреоны 11 и 12).

Что касается экспериментально обнаруженного тренда озона, то по данным, полученным с помощью американского спутника Nimbus-7, с 1978 по 1985 г. содержание озона в разных широтных зонах уменьшилось от 2,6 до 10% при наблюдающемся росте содержания хлора, антропогенная доля которого от общего числа хлорных частиц в атмосфере составляет сегодня $\frac{1}{3}$.

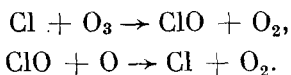
Наконец, аргументом в пользу реальности угрозы фреонов для озоносферы считается обнаружение в 1985 г. так называемой Антарктической озонной дыры, характеризующейся уменьшением общего содержания озона в этом районе весной на десятки процентов.

Все это привело к принятию межгосударственных соглашений, предусматривающих замораживание и последующее сокращение производства озоноопасных фреонов — основных поставщиков антропогенного хлора в стратосферу. Имеется в виду Венская конвенция по защите озонового слоя (23 мая 1985 г.) и Монреальский протокол конвенции, принятый в сентябре 1987 г. и ратифицированный Советским Союзом в сентябре 1988 г. Фактически речь идет о том, чтобы в перспективе отказаться от производства озоноопасных фреонов и заменить их на озонобезопасные соединения, в идеальном случае — на фреоны, обладающие теми же физико-химическими и биологическими свойствами, но не разрушающими озоновый слой.

В результате возникла задача сравнения разных фреонов по степени их опасности для озоносферы и отбора менее опасных, так называемых альтернативных соединений.

Для решения этой задачи сначала надо ответить на вопрос, почему одни фреоны опасны, а другие безопасны для озоносферы. Чтобы ответить на этот вопрос, нужно знать механизм воздействия фреонов на стратосферный озон. Механизм этот качественно достаточно хорошо известен и в общих чертах состоит в том, что все фреоны, попадающие в стратосферу,

фотодиссоциируют под действием ультрафиолетового солнечного излучения с выделением атомов хлора, либо атомов других галогенов, которые цепным путем разрушают озон:



В каждой паре таких реакций исчезают две частицы так называемого нечетного кислорода — O и O_3 , а атом хлора сохраняется. Это позволяет одному атому хлора, появившемуся в стратосфере, уничтожить до 100 000 молекул озона. Этот «химический усилитель» и является причиной потенциальной опасности фреонов для озонового слоя.

Таким образом, если фреоны фотодиссоциируют или каким-нибудь другим путем дают в стратосфере атомы галогенов, то это приводит к гибели озона.

Если бы фреоны фотодиссоциировали или каким-нибудь другим путем разрушались в тропосфере, то это не приводило бы к появлению опасных для озона частиц в стратосфере, поскольку они, как правило, могут быстро вымываться на поверхность Земли.

Таким образом, поиск безопасных для озона соединений состоит в том, чтобы найти соединения, разрушающиеся в тропосфере.

Можно показать, что из всех возможных процессов разрушения фреонов в тропосфере наиболее существенными являются реакции с гидроксильным радикалом и фотодиссоциация под действием света с длиной волны более 300 нм, проникающим в тропосферу.

Количественно относительную опасность хлорсодержащих фреонов можно оценить по формуле

$$\xi = W_{\text{стр}} / (W_{\text{стр}} + W_{\text{троп}})$$

где $W_{\text{стр}}$ и $W_{\text{троп}}$ — скорости разрушения фреона в стратосфере и тропосфере соответственно. Понятно, что опасность широко используемых сейчас фреонов 11 (CFCl_3) и 12 (CF_2Cl_2), не разрушающихся в тропосфере равна по этой формуле единице, а для искоемых, идеальных фреонов, полностью распадающихся в тропосфере, получим опасность, равную нулю.

Зная концентрацию гидроксильных радикалов в тропосфере, можно найти минимальную величину константы скорости реакции фреона с OH , чтобы этот процесс мог конкурировать с процессом фотодиссоциации фреонов 11 и 12 в стратосфере, дающим время жизни 100 лет — величину, типичную для озоноопасных фреонов. Приравнивая характерное время реакции фреонов с OH к 100 г., найдем, что искомая величина константы скорости должна быть равна или превышать значение $3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В действительности существует большая группа фреонов, для которых величина константы скорости реакции с OH существенно больше этой минимальной величины, а время жизни — меньше 100 лет. К ним относятся фреоны, имеющие в своем составе атомы водорода, отщепляемые гидроксильным радикалом. Фреоны, у которых атомы водорода отсутствуют, с OH не реагируют и, следовательно, по этому каналу в тропосфере не разрушаются. К такой группе фреонов относятся широко используемые в холодильной технике и других отраслях хозяйства фреоны 11 (CFCl_3), 12 (CF_2Cl_2), 113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$), 114 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$) и 115 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$), которые считаются озоноопасными. В то же время из сказанного выше следует, что этим озоноопасным соединениям можно было бы найти замену. Однако, к сожалению, вопрос не так прост, ибо разрушение, при котором от молекулы отщепляется лишь атом водорода, а в оставшемся радикале, который еще может путешествовать по тропосфере, остался опасный для озоносферы галоген — хлор или бром — сводит проблему к химической (по отношению

к следующему удару гидроксила) либо фотохимической «тропосферной» судьбе уже этого радикала — проблеме, еще подлежащей изучению.

По этой причине более реалистичным является прогноз об озоноопасности, основанный на фотоотщеплении опасного галогена тропосферным ультрафиолетовым излучением.

В Институте энергетических проблем химической физики АН СССР к настоящему времени изучены три фреона — 123 ($C_2HCl_2F_3$), 134 ($C_2H_2F_4$) и 114B2 ($C_2F_4Br_2$) из тех, которые в качестве альтернативных фреонов разрабатываются в МГО Технохим в Ленинграде. Оказалось, что у всех этих веществ константы скорости реакций со свободным гидроксидом таковы, что по крайней мере для двух из них (если бы этих реакций было достаточно) преимущественное разрушение происходило бы в тропосфере. К сожалению, сечения фотодиссоциации этих двух веществ тропосферным ультрафиолетовым излучением оказались чрезвычайно малы.

Более реалистичным является прогноз по третьему веществу — $C_2F_4Br_2$. Сечение поглощения света в области 300 нм оказалось хотя и маленьким (10^{-22} см²), но достаточным, чтобы $C_2F_4Br_2$ фотодиссоциировал преимущественно в тропосфере. Тем не менее из-за существенно большей эффективности бромных частиц по сравнению с хлорными частицами опасность $C_2F_4Br_2$ оказывается большей, чем, например, у фреонов 11 и 12.

Таким образом, проблему оценки опасности альтернативных соединений можно считать только корректно поставленной, а для ее решения необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. NASA Reference Publication. № 1162. N. Y. etc: Acad. Press, 1986.

Институт энергетических проблем химической физики АН СССР