

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

551.510.41

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ**Б. М. Смирнов**

Современная энергетика и климат Земли.— Фотохимический смог.— Проблема атмосферного озона.— (Кислородный цикл (цикл Чепмена).— Азотный цикл.— Водородный цикл.— Хлорный цикл.— Экологические проблемы атмосферного озона.— Ионный цикл.) Заключительная

ВВЕДЕНИЕ

Современный состав атмосферы, в которой мы живем, создали живые организмы. Они изменили и первоначальный климат Земли. На первой стадии развития Земли ее атмосфера не содержала свободного кислорода — он входил в состав углекислого газа атмосферы. Это устанавливается по химическому составу соединений железа, которые находились на поверхности Земли в то время¹. Примерно 1,8 млрд. лет назад (Земля существует 4,6 млрд. лет) в результате действия микроорганизмов в атмосфере появился кислород. Его появление привело к созданию в высоких слоях атмосферы (на высоте 20—50 км) озонового пояса, который поглощает ультрафиолетовое излучение Солнца. Живые организмы, которые до этого могли развиваться лишь вне досягаемости солнечных лучей, теперь распространились по всей поверхности Земли и, оказавшись в выгодных условиях, смогли еще более повлиять на состав атмосферы.

Таким образом, живые организмы изменили состав атмосферы Земли и сделали его непохожим на состав атмосфер других планет *). На современном этапе развития человечества промышленное производство начинает влиять на физико-химические и оптические свойства атмосферы. Связанные с этим изменения состава атмосферы могут привести к нежелательным последствиям, и поэтому всякое влияние производственной деятельности человека на атмосферу требует особого внимания. Само влияние человека на атмосферу Земли может проявиться различным образом. С одной стороны, меняя оптические свойства атмосферы, можно изменить обмен лучистой энергией между атмосферой и поверхностью Земли. Так сказывается влияние человека на тепловой баланс или климат Земли. С другой стороны, изменение физико-химических свойств атмосферы может отразиться на условиях жизни человека. В данной статье рассмотрены некоторые аспекты влияния человека на атмосферу Земли, которые в настоящее время становятся злободневными. Основное внимание сосредоточено на физической картине явлений, которые приводят к рассматриваемым изменениям в атмосфере.

*) Атмосфера других планет солнечной системы состоит в основном^{2,3} из углекислого газа (Венера, Марс) или водорода, гелия, метана (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун).

СОВРЕМЕННАЯ ЭНЕРГЕТИКА И КЛИМАТ ЗЕМЛИ

Развитие промышленного производства сопровождается ростом потребления энергии. За последние сто лет ежегодное потребление энергии возросло на порядок, причем и темпы роста энергетики также возрастают. При такой ситуации возникает проблема, какие предельные мощности можно вырабатывать на поверхности Земли, не нарушая ее теплового баланса.

Приведем эту оценку. На рис. 1 представлен тепловой баланс Земли и атмосферы (см. 4-8). Будем считать, что с повышением температуры отношение энергии, получаемой поверхностью Земли в виде инфракрасного

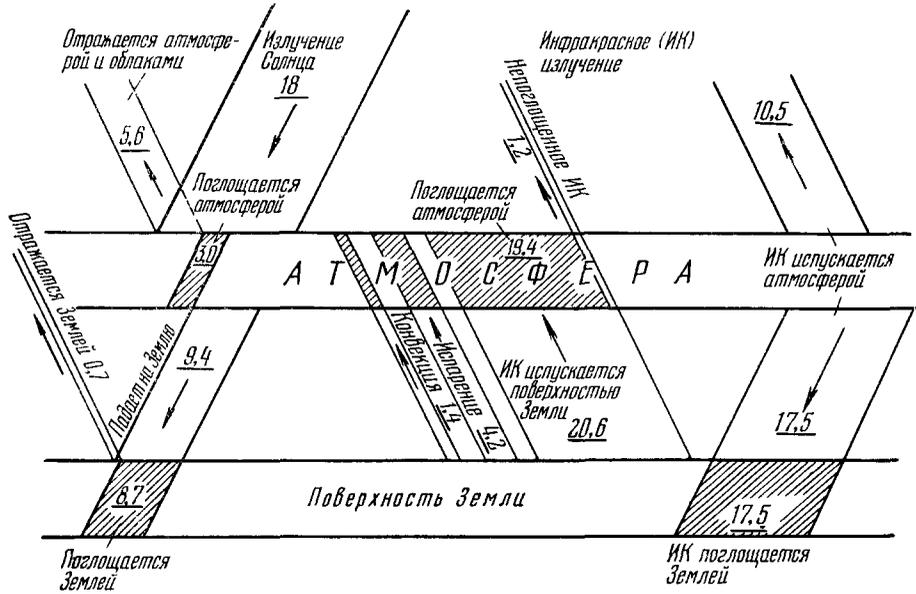


Рис. 1. Тепловой баланс Земли и атмосферы.

Мощность энергии, перерабатываемая поверхностью Земли и атмосферой, выражена в 10^{13} кет.

излучения, к полной потере энергии не изменится. Поток инфракрасного излучения с поверхности Земли определяется законом Стефана — Больцмана $j = \sigma T^4$, где $\sigma = 5,87 \cdot 10^{-12}$ вт/см²град⁴ — постоянная Стефана — Больцмана, T — температура поверхности. Изменение температуры поверхности Земли на величину ΔT приводит к изменению потока энергии излучения $\Delta j = 4\sigma T^3 \Delta T = 4j \Delta T / T$. Отсюда находим, что выделение дополнительной мощности на поверхности Земли ΔJ вызовет изменение ΔT средней температуры T поверхности Земли, которое связано с величиной ΔJ и полной мощностью $J \approx 3 \cdot 10^{14}$ кет, рассеиваемой поверхностью Земли, соотношением

$$\Delta J = 4J \frac{\Delta T}{T}. \quad (1)$$

Считается, что необратимые процессы на Земле могут начаться после повышения ее температуры на величину ΔT порядка градуса. Отсюда получаем, что предельная мощность энергии, вырабатываемой на поверхности Земли, по порядку величины должна составлять $4 \cdot 10^{12}$ кет *).

*) В настоящее время мощность вырабатываемой энергии приближается к 10^{10} кет. Если сохранится рост мировой энергетики, наблюдаемый в последнее десятилетие (5—7% в год), то приводимая мощность будет достигнута в следующем веке.

Полученная оценка является правильной, если созданная человеком энергетика не связана с процессами, происходящими при поглощении и испускании энергии Землей, и не нарушает эти процессы. Если бы человек создал энергетику, которая вписалась бы в цикл энергетических процессов Земли, то предельное значение вырабатываемой мощности могло бы оказаться значительно выше приведенной оценки. (Один из вариантов такого типа энергетики, который основан на эффективных химических методах преобразования солнечной энергии, рассмотрен Семеновым⁹.) Современная энергетика, которой мы располагаем в настоящее время, не только не вписывается в естественный цикл энергетических процессов, но нарушает их, изменяя физические свойства атмосферы. Давайте проследим за этим.

Вернемся к рис. 1, где представлен тепловой баланс Земли, и выясним, какую роль играет атмосфера в тепловом балансе Земли. Как видно, атмосфера частично пропускает солнечное излучение на поверхность Земли и в большой степени возвращает инфракрасное излучение, испускаемое поверхностью Земли. Тем самым создается дополнительный поток энергии на поверхность Земли и полная мощность энергии, перерабатываемая поверхностью Земли, существенно превышает мощность энергии, посылаемую на Землю Солнцем. Такое явление носит название парникового эффекта. В результате парникового эффекта температура поверхности Земли оказывается заметно выше, чем та, которая наблюдалась бы при отсутствии атмосферы. При этом поток инфракрасного излучения на поверхность Земли зависит от оптических свойств атмосферы, и необходимо понять, какие изменения в составе атмосферы могут привести к заметному изменению ее оптических свойств, т. е. к изменению ее излучательных свойств.

Атмосфера Земли состоит в основном из азота, кислорода и аргона, смеси газов, которые оптически прозрачны для инфракрасного излучения. Поэтому излучательная способность атмосферы Земли определяется газами, которые присутствуют в атмосфере в малом количестве. При этом излучательные переходы в инфракрасной области спектра определяются колебательно-вращательными или вращательными переходами молекул. Соответственно каждый газ поглощает или излучает в определенной части спектра. Следовательно, добавление в атмосферу молекул газа, спектр поглощения которых лежит в незанятой другими молекулами части спектра, способно изменить оптические свойства атмосферы даже при малых концентрациях примеси. Интересно выяснить, при каких концентрациях примеси это влияние станет заметным.

Для этого сделаем следующую оценку. Будем считать, что спектр поглощения молекул, которые мы добавляем в атмосферу, не перекрывается со спектром поглощения других молекул атмосферы. Положим, что концентрация этих молекул мала, так что фотон, испускаемый молекулой рассматриваемого сорта, выйдет из атмосферы, не поглотившись по дороге. Кроме того, будем считать для простоты, что вся энергия, которая за счет рассматриваемой добавки попадает на поверхность Земли, испускается поверхностью Земли в виде инфракрасного излучения. При рассматриваемых условиях определим, какая концентрация примеси обеспечивает повышение температуры поверхности Земли на 1° (т. е. заметное повышение температуры в нашем представлении).

Проведем указанную оценку. Для того чтобы изменить температуру поверхности Земли на $\Delta T = 1^\circ$, необходимо направить на поверхность Земли дополнительный поток энергии $\Delta j = 4j_0\Delta T/T$, где $j_0 = 0,04 \text{ вт/см}^2$ — поток инфракрасного излучения, испускаемый поверхностью Земли, T — эффективная температура поверхности Земли. Этот

дополнительный поток создается рассматриваемой примесью. причем из единицы объема атмосферы за счет данной примеси на поверхность Земли в единицу времени попадает энергия инфракрасного излучения, равная $\hbar\omega \cdot N^*/2\tau$. Здесь N^* — плотность излучающих молекул, $1/\tau$ — частота высвечивания возбужденной молекулы, $\hbar\omega$ — энергия испускаемого фотона. Множитель $1/2$ учитывает, что только половина испускаемых фотонов направляется в сторону Земли. Отсюда находим для потока энергии излучения за счет рассматриваемой добавки

$$\Delta j = \frac{\hbar\omega}{2\tau} \int N^*(h) dh = \frac{\hbar\omega}{2\tau} N^*(0)L, \quad (2)$$

где h — высота слоя над поверхностью Земли, $L = 8,4$ км — эффективная толщина атмосферы Земли, $N^*(0)$ — плотность возбужденных молекул примеси у поверхности Земли. Используя Больцмановское распределение молекул по возбужденным состояниям, получим $N^* = N_0 e^{-\hbar\omega/T}$, где N_0 — плотность молекул в основном состоянии.

Таким образом, имеем соотношение

$$4j_0 \frac{\Delta T}{T} = \frac{\hbar\omega}{2\tau} N_0 L e^{-\hbar\omega/T}. \quad (3)$$

Это соотношение устанавливает связь между плотностью молекул примеси N_0 и изменением температуры поверхности Земли ΔT , которое создается этой примесью. В табл. I приведены рассчитанные по этой формуле значения плотности N_0 для ряда наиболее важных примесей атмосферы. Если данную примесь ввести в состав атмосферы так, что ее плотность составит N_0 , и при отсутствии данной примеси атмосфера прозрачна для фотонов с энергией $\hbar\omega$, то введение примеси в атмосферу в указанном количестве приведет к повышению температуры поверхности Земли на 1° только за счет рассматриваемого перехода. Как видно, влияние примеси сказывается при малых концентрациях примеси (10^{-8} — 10^{-7}). Поэтому инфракрасное излучение атмосферы Земли существенно зависит от типа примесей, которые содержатся в атмосфере в малых количествах.

Таблица I

Молекула	Энергия рассматриваемого перехода, см ⁻¹	Частота перехода $1/\tau$, сек ⁻¹ 10	Плотность N_0 , см ⁻³	Концентрация *)	Молекула	Энергия рассматриваемого перехода, см ⁻¹	Частота перехода $1/\tau$, сек ⁻¹ 10	Плотность N_0 , см ⁻³	Концентрация *)
SO ₂	518	0,9	2·10 ¹²	7·10 ⁻⁸	SO ₂	1151	3,4	5·10 ¹²	2·10 ⁻⁷
SF ₆	613	2,9	8·10 ¹¹	3·10 ⁻⁸	CH ₄	1306	7,3	4·10 ¹²	2·10 ⁻⁷
CO ₂	667	3	9·10 ¹¹	4·10 ⁻⁸	SO ₂	1361	42	10 ¹²	4·10 ⁻⁸
SF ₆	932	110	7·10 ¹⁰	3·10 ⁻⁹	H ₂ O	1595	16	7·10 ¹²	3·10 ⁻⁷
NH ₃	968	16	5·10 ¹¹	2·10 ⁻⁸	NH ₃	1624	8	2·10 ¹³	6·10 ⁻⁷
O ₃	1042	10	10 ¹²	4·10 ⁻⁸	CO ₂	2349	400	8·10 ¹²	3·10 ⁻⁷

*) Отношение числа молекул примеси к числу молекул воздуха в заданном объеме.

Формула (2) справедлива при малых плотностях рассматриваемой компоненты, когда оптическая толщина атмосферы в рассматриваемой области спектра мала. При более высокой плотности газа следует учитывать конкретный вид спектра поглощения, который имеет осцилляционный характер, а максимумы которого соответствуют центрам определенных переходов. В качестве примера на рис. 2 представлен коэффициент

поглощения углекислого газа для наиболее сильных колебательно-вращательных переходов в области 15 мкм. Теория переноса инфракрасного излучения с учетом реального вида коэффициента поглощения достаточно полно разработана и представлена в монографиях¹¹⁻¹⁴.

Парниковый эффект неоднократно анализировался по отношению к влиянию углекислого газа атмосферы на тепловой баланс Земли (см. ¹⁵). В результате производственной деятельности человека количество углекислого газа в атмосфере увеличивается примерно на 0,3% в год¹⁶, а его концентрация — на 10^{-6} в год. С конца прошлого века количество углекислого газа в атмосфере увеличилось примерно на 10%, его концентрация возросла с 0,029 до 0,032. Расчеты показывают, что удвоение количества углекислого газа в сухой атмосфере соответствует повышению температуры атмосферы примерно на 2°.

Парниковый эффект с участием углекислого газа был понят давно. В чем же современное значение этого явления? Как следует из табл. 1, парниковый эффект за счет примесей становится существенным при малых концентрациях примесей. Такие концентрации могут быть созданы загрязнением от современного производства. Так, на современном уровне сжигания горючих ископаемых сопровождается выбросом в атмосферу около 7 млрд. тонн углерода в составе углекислого газа. Если бы он оставался в атмосфере, то увеличение его концентрации в атмосфере за год составило бы $3 \cdot 10^{-6}$. Приведем другой пример. Среднее содержание серы в угле составляет 1%, в нефти 3%. Будем считать, что при сжигании угля и нефти вся сера уходит в атмосферу в виде двуокиси серы, так что за год в атмосферу попадает около 200 млн. тонн двуокиси серы. Если бы двуокись серы не вымывалась водой, то такое выделение за год создало бы концентрацию двуокиси серы порядка $2 \cdot 10^{-8}$. Эти примеры относятся ко всей атмосфере в целом. В небольших областях загрязнение атмосферы может оказаться более сильным. Приведенные примеры показывают, что современное производство способно создавать такие плотности примесей в атмосфере, которые могут заметно изменить оптические свойства атмосферы и повлиять на климат Земли.

Влияние загрязнения атмосферы на климат Земли не сводится к одному парниковому эффекту. За пределы атмосферы уходят фотоны из тех слоев атмосферы, где вероятность поглощения их по дороге меньше единицы. Поэтому увеличение концентрации данной компоненты приводит к испусканию излучения атмосферы, создаваемого этой компонентой из более высоких слоев атмосферы. А поскольку температура этих слоев ниже, они содержат меньше возбужденных атомов. Тем самым с ростом концентрации заданной компоненты падает интенсивность инфракрасного излу-

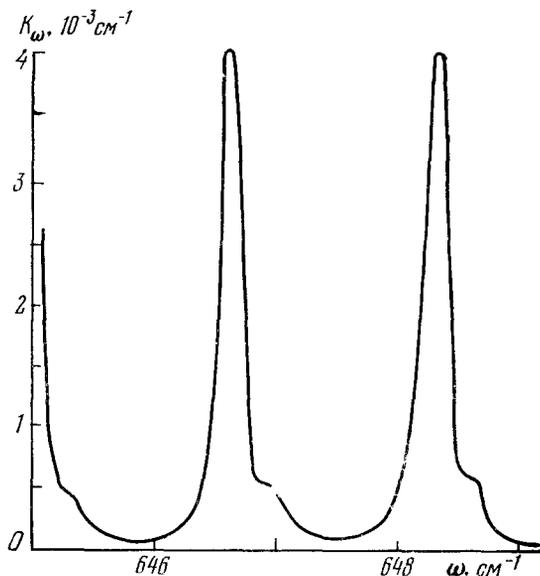


Рис. 2. Коэффициент поглощения углекислым газом у поверхности Земли.

чения, испускаемого молекулами этой компоненты и уходящего за пределы атмосферы. При этом должно выполняться точное равенство между энергией, которую атмосфера получает и отдает. Поэтому рассматриваемое загрязнение атмосферы сопровождается дополнительным гидродинамическим переносом энергии между атмосферой и Землей, т. е. отражается на климате Земли.

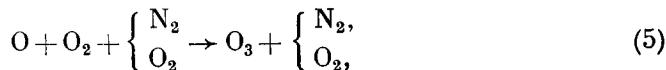
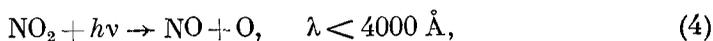
Если введение поглощающих молекул в атмосферу Земли приводит к повышению температуры Земли, то увеличение концентрации пыли в атмосфере Земли дает обратный эффект. Пыль отражает солнечное излучение и тем самым уменьшает интенсивность солнечного излучения, попадающего на поверхность Земли. Так, согласно расчетам Баррета³¹, введение $2 \cdot 10^6$ тонн пыли в атмосферу Земли способно понизить температуру Земли на $0,4^\circ$.

Таким образом, свойства Земли как энергетической машины сильно зависят от атмосферы. Загрязнение атмосферы человеком при современном развитии производства в состоянии изменить тепловой баланс Земли *). Само это изменение зависит от характера загрязнения. В плане исследования влияния загрязнения атмосферы на климат Земли большой интерес представляет программа, предложенная в работах^{18, 19} и связанная с исследованием атмосферы и климата больших городов. Климат городов в настоящее время заметно отличается от климата окружающей его местности. Это связано как с дополнительным выделением энергии, так и с изменением состава расположенной над городом атмосферы. При дальнейшем развитии производства такие изменения в атмосфере распространяются на большие площади. Поэтому исследование атмосферы и климата больших городов позволило установить тенденции в перемене климата всей Земли под влиянием человека и предотвратить нежелаемые изменения климата.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СМОГ

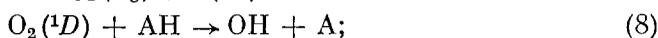
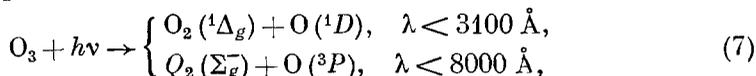
Одним из примеров влияния свойств загрязненной атмосферы на условия жизни является фотохимический смог. Слово «смог» происходит от английских слов «smoke» (курить) и «fog» (туман). Впервые смог наблюдался в Лондоне в конце прошлого века и представлял собой взвесь копоти, дыма и гари в тумане. Более опасным является фотохимический смог, который впервые наблюдался в Лос-Анжелесе в 30-х годах нашего века. Этот смог появляется в ясные солнечные дни в теплое время года и сопровождается образованием в атмосфере токсичных веществ, которые угрожают здоровью человека. Далее мы проследим за процессами, определяющими начало фотохимического смога.

Начало фотохимическому смогу дают окислы азота, которые образуются в высокотемпературных установках, главным образом в двигателях автомобилей. Основными процессами перехода между окислами азота являются следующие:

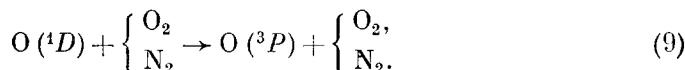


*) Считается¹⁷, что наблюдаемое в настоящее время похолодание на земном шаре, которое началось в 40-х годах, связано с увеличением количества пыли в атмосфере.

Из приведенных радикалов химически наиболее активными являются радикалы O и молекула O_3 . Возможно и образование радикала OH , которое связано с реакциями



здесь A — произвольный радикал, в частности H , CH_3 , OH . Фотораспад озона (7) протекает при сохранении полного спина молекулы озона, который равен нулю. Поэтому продукты распада озона — атом и молекула кислорода — могут находиться либо в основном состоянии, либо оба в возбужденном состоянии. Реакция (8) происходит весьма эффективно (константа скорости этой реакции при комнатной температуре равна примерно $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$). Разрушение возбужденных атомов кислорода отвечает передаче электронного возбуждения на колебательные уровни тушащих молекул и описывается уравнением



Константа скорости для тушения возбужденного атома при соударении с молекулой для тепловых энергий достаточно велика и составляет $20, 21$ примерно $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$. Несмотря на это, совокупность процессов (7) — (9) приводит к эффективному образованию радикалов OH .

Химически активные частицы O_3 , O и OH , которые образуются с участием окислов азота, дают начало сложным химическим процессам с углеводородами (см. монографию 22). Углеводороды присутствуют в атмосфере в достаточном количестве. Метан имеет естественное происхождение и выделяется с поверхности Земли в результате деятельности бактерий. Его средняя концентрация у поверхности Земли составляет $20, 22, 23$ $1,5 \cdot 10^{-6}$. Более сложные углеводороды попадают в атмосферу в выхлопных газах автомобилей, при работе нефтеперерабатывающих заводов, а также других химических предприятий. Полное содержание сложных углеводородов в атмосфере промышленных городов велико. Так, исследование атмосферы Нью-Йорка и Лос-Анджелеса 24 дает то, что полное содержание сложных углеводородов превышает 10^{-6} ядер углерода в составе этих молекул, приходящихся на молекулу воздуха.

Реакции частиц O_3 , O , OH с молекулами углеводородов приводит к образованию таких веществ $22, 25-27$, как пропилен, трансбутилен, изобутан, *n*-бутан, формальдегид и т. д. В результате появляются канцерогенные вещества, которые в малых количествах могут оказать более сильное влияние на человеческий организм, чем озон. Таким образом, фотохимический смог сопровождается большим количеством специфических химических процессов с участием органических веществ. При этом сами процессы и их продукты зависят от состава углеводородов в атмосфере и от условий, в которых протекают эти процессы. По этой причине в зависимости от условий местности фотохимический смог может приводить к различному характеру действия на человека и внешне протекать по-разному. Так, в США смоги сопровождаются желто-зеленой *) или сизой сухой дымкой, тогда как в Японии наблюдаются белые смоги.

) Это связано с процессами $O_3 + NO \rightarrow NO_2^ + O_2$, $NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$, причем длина волны образующегося фотона $28, 26$ $\lambda = 5200-8100 \text{ \AA}$. Такая длина волны испускаемого фотона и объясняет зеленый или желтый цвет дымки.

Оценим энергетические затраты при образовании фотохимического смога. Полная концентрация озона и окислов азота в смоге оказывается порядка $2 \cdot 10^{-7}$. Оценим, какую энергию необходимо затратить на образование этих молекул, считая, что начало всей цепочки процессов дают окислы азота, появляющиеся при разложении воздуха в высокотемпературных установках. Учитывая, что цена молекулы (отношение вкладываемой энергии к количеству образующихся молекул) составляет 20 эв , находим, что энергетические затраты при этом должны составлять $10 \text{ дж/см}^2 = 10^8 \text{ кдж/км}^2$. Будем считать, что в течение суток (10^5 сек) в рассматриваемом районе отсутствует горизонтальный ветер (реально эта величина составляет несколько суток). В этом случае получим, что смоговая концентрация химически активных частиц может быть достигнута при затраченных мощностях 10^3 квт/км^2 .

Допустим, что смог создается за счет работы автотранспорта. Оценим, при какой плотности автомобилей он возникает. Будем считать, что средняя мощность двигателя автомобиля составляет 5 квт (70 л. с.) и двигатель включен в течение 20% всего времени. Тогда на основе ранее полученной оценки находим, что для появления смога в безветренную солнечную погоду достаточно плотность автомобилей 1000 шт/км^2 . Эта величина меньше плотности автомобилей в оживленном городе.

Мощность потребляемой энергии в настоящее время составляет 10^{10} квт . Если ее равномерно распределить по всей суше земного шара, то средняя плотность потребляемой энергии окажется несколько выше 10^2 квт/км^2 . Это лишь на порядок меньше полученной оценки для плотности энергии, которая при соответствующих метеорологических условиях приводит к появлению смога. Локально достигаются более высокие плотности потребляемой энергии. Например, для Японии эта плотность составляет $1,9 \cdot 10^3 \text{ квт/км}^2$, для промышленного Рурского района, Западной Германии — $2 \cdot 10^4 \text{ квт/км}^2$. Таким образом, мощность современной энергетики достигла в настоящее время такого масштаба, что в состоянии производить в небольших районах Земли достаточное количество химически активных веществ, которые могут создать невыносимые условия жизни для человека.

ПРОБЛЕМА АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА

Трудно переоценить значение атмосферного озона процессов, происходящих в верхней атмосфере и биосфере. Атмосферный озон поглощает жесткое ультрафиолетовое излучение с длиной волны $\lambda < 3000 \text{ \AA}$, которое пагубно действует на живые организмы. Кроме того, атмосферный озон частично поглощает солнечное излучение в ультрафиолетовой ($\lambda = 3100\text{—}3500 \text{ \AA}$) и в оптической области спектра ($\lambda = 4500\text{—}7400 \text{ \AA}$ — полосы Шапюи), тем самым обеспечивая повышение температуры в стратосфере и мезосфере (на высотах 20—50 км).

Далее мы представим каналы, по которым образуется и разрушается озон в атмосфере, и выясним, какое влияние на эти процессы может оказать практическая деятельность человека. Скорость рассматриваемых процессов зависит от географического места нахождения исследуемой области атмосферы, времени суток, сезона и ряда других факторов. Соответственно от указанных факторов зависит плотность озона на заданной высоте и относительный вклад разных каналов в скорость разрушения озона. Поскольку нас интересует общая качественная картина процессов, то в дальнейшем мы усредним по этим факторам, приняв стандартную модель атмосферы^{11, 32, 33} с неизменными параметрами на заданной высоте. Кроме того, мы не будем рассматривать вертикальный перенос частиц.

Связанная с этим информация включена в функции распределения по высоте, которые берутся из эксперимента.

Таблица II

Параметры стандартной атмосферы

Высота, км	15	20	25	30
Температура, °К	217	217	217	235
Плотность, см ⁻³ :				
[N ₂]	3,4 · 10 ¹⁸	1,5 · 10 ¹⁸	6,6 · 10 ¹⁷	2,9 · 10 ¹⁷
[O ₃]	8,5 · 10 ¹⁷	4,0 · 10 ¹⁷	1,8 · 10 ¹⁷	7,8 · 10 ¹⁶
[N ₂] + [O ₂]	4,0 · 10 ¹⁸	1,9 · 10 ¹⁸	8,4 · 10 ¹⁷	3,7 · 10 ¹⁷
[O ₃]	10 ¹²	2,5 · 10 ¹²	4 · 10 ¹²	3,5 · 10 ¹²
[O]	10 ⁵	5 · 10 ⁵	3 · 10 ⁶	2 · 10 ⁷
Высота, км	35	40	45	50
Температура, °К	251	268	274	274
Плотность, см ⁻³ :				
[N ₂]	1,4 · 10 ¹⁷	6,5 · 10 ¹⁶	3,4 · 10 ¹⁶	1,8 · 10 ¹⁶
[O ₂]	3,6 · 10 ¹⁶	1,8 · 10 ¹⁶	9,1 · 10 ¹⁵	5,0 · 10 ¹⁵
[N ₂] + [O ₂]	1,7 · 10 ¹⁷	8,3 · 10 ¹⁶	4,3 · 10 ¹⁶	2,3 · 10 ¹⁶
[O ₃]	2 · 10 ¹²	5 · 10 ¹¹	2 · 10 ¹¹	5 · 10 ¹⁰
[O]	10 ⁸	5 · 10 ⁸	2 · 10 ⁹	6 · 10 ⁹

В табл. II представлены усредненные параметры атмосферы на высотах, где в основном сосредоточен озон. Распределения температуры и плотности основных компонент по высоте взяты для стандартной атмосферы^{11, 32, 33}, распределение плотности озона — на основе данных^{20, 34-39}. Приведенные значения мы далее возьмем за основу при исследовании баланса озона в атмосфере. Атмосферный озон образуется из атомарного кислорода в результате тройного процесса (5)



где M — молекула азота или кислорода. Константа скорости для этого процесса при комнатной температуре, усредненная по ряду работ⁴³⁻⁴⁸, составляет $6 \cdot 10^{-34}$ см⁶/сек. С уменьшением температуры эта константа возрастает и для $T = 218^\circ$ К и $M = N_2$ составляет $1,2 \cdot 10^{-33}$ см⁶/сек. Атомарный кислород в атмосфере образуется в результате фотодиссоциации молекулярного кислорода под действием солнечного излучения



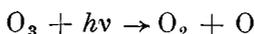
Этот процесс приводит к образованию радикалов кислорода, которые далее основное время проводят в форме озона. Поток фотонов солнечного излучения, которые поглощаются с фотодиссоциацией молекулярного кислорода, составляет примерно $2 \cdot 10^{-13}$ см⁻²сек⁻¹. Распределив эту величину равномерно по поверхности Земли (т. е. разделив на 4) и учитывая, что каждый фотон создает два радикала, находим, что число образующихся радикалов кислорода в единицу времени на единицу площади составляет примерно 10^{13} см⁻²сек⁻¹. Далее мы последовательно рассмотрим основные каналы гибели радикалов кислорода (атомарного кислорода и озона) в атмосфере.

Кислородный цикл (цикл Чепмена⁴⁹)

Этот канал связан с разрушением озона и атомарного кислорода в результате реакции



Константа скорости для этого процесса, которая была измерена в работах^{48, 50-54}, изменяется от $2 \cdot 10^{-15}$ см³/сек при температуре 217°К ($h = 15$ км) до 10^{-14} см³/сек при температуре 274°К ($h = 50$ км). Атомарный кислород, участвующий в процессе (11), образуется при поглощении озонном солнечного излучения в видимой части спектра



(жесткое ультрафиолетовое излучение поглощается озоном в более высоких слоях атмосферы, где сосредоточена малая часть озона). Считая, что атмосферный озон поглощает 3% солнечного излучения⁶ (в основном в области спектра 3000—3300 Å и 5500—6500 Å⁴¹), находим, что озоном поглощается поток фотонов $3 \cdot 10^{15}$ см⁻²сек⁻¹. Это дает для среднего времени жизни отдельной молекулы озона $\tau_7 = 2 \cdot 10^3$ сек.

Таким образом, кислородный цикл разрушения озона состоит в следующем. В результате фотораспада молекулы озона (7) и тройного прилипания атома кислорода к молекуле (5) образуется атомарный кислород, равновесная плотность которого равна

$$[O] = \frac{[O_3]}{\tau_7 K_5 [M] [O_2]}, \quad (12)$$

где [M] — плотность молекул воздуха. Далее атомарный кислород и озон вступают в реакцию (11), которая приводит к гибели радикалов. В табл. III

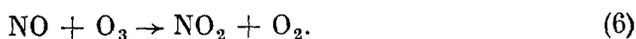
Таблица III

	Высота h , км								Суммарная гибель озона в данном цикле, см ⁻² сек ⁻¹
	15	20	25	30	35	40	45	50	
Разрушение радикалов в единице объема в единицу времени, см ⁻³ сек ⁻¹ :									
Кислородный цикл	70	$9 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$	10^6	$2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{12}$
Азотный цикл $2K_{12}[O][NO_2]$	$2,6 \cdot 10^2$	10^4	$1,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{12}$
Водородный цикл	$8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	10^5	$4 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	10^5	$3 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^{11}$
Хлорный цикл	$5 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	10^6	10^6	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{13}$

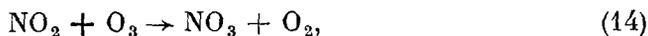
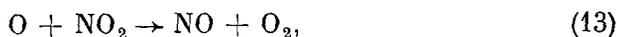
приводятся значения плотности атомарного кислорода (12), а в табл. III дается скорость гибели радикалов кислорода за счет кислородного цикла, которая получена на основе предыдущих данных табл. II и приведенных ранее констант скоростей реакций.

Азотный цикл

Азотный цикл разрушения атмосферного озона включает в себя реакции с участием окислов азота. Наиболее важная из них

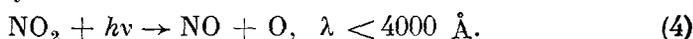


Наряду с этим процессом протекают следующие реакции с участием окислов азота, озона и атомарного кислорода:



Константа скорости процесса (6) измерялась в работах ^{48, 53, 55-61} и изменяется примерно от $3 \cdot 10^{-15}$ см³/сек при температуре 217 °К ($h = 15$ км) до 10^{-14} см³/сек при 274 °К ($h = 50$ км). Константа скорости процесса (13), согласно измерениям ^{48, 53, 62-67}, слабо зависит от температуры в рассматриваемом интервале температур и близка с 10^{-11} см³/сек. Константа скорости для процесса (14) по данным ^{43, 48, 61} при температурах стратосферы изменяется от $4 \cdot 10^{-16}$ см³/сек при 217 °К до $1,2 \cdot 10^{-15}$ см³/сек при 274 °К. Константа скорости процесса (15), согласно данным ^{32, 43, 48}, в области температур стратосферы составляет приблизительно $8 \cdot 10^{-12}$ см³/сек.

Наряду с реакциями (6), (13), (14), приводящими к гибели радикалов кислорода, имеется процесс образования атомарного кислорода при фотораспаде молекулы двуокиси азота



Оценим роль этого процесса. Молекула NO₂ разрушается фотонами с длиной волны 3300—4000 Å, которые не поглощаются верхним слоем озона. Среднее сечение фотораспада молекулы NO₂ в указанной области длин волн составляет ^{22, 68} $\sigma = 5 \cdot 10^{-19}$ см² с квантовым выходом (т. е. отношением вероятности фотодиссоциации к вероятности полного поглощения) около единицы. Поток фотонов в этой области частот, попадающих от Солнца в атмосферу Земли, около ^{22, 69} $j_0 = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻²сек⁻¹. Отсюда время жизни молекулы на освещенной стороне поверхности Земли несколько больше 10^2 сек, а среднее время жизни молекулы двуокиси азота относительно фоторазрушения немногим превышает $2 \cdot 10^2$ сек.

Определим роль окислов азота в балансе атмосферного озона. Процессы перехода между окислами азота (4), (6), (13), (14), (15) происходят быстро по сравнению с временами перехода окислов азота из одних слоев атмосферы в другие. Поэтому в каждом слое стратосферы между разными типами окислов азота устанавливается фотохимическое равновесие и соотношение между плотностями окислов азота в каждом слое стратосферы может быть найдено с учетом величин для констант скоростей соответствующих реакций. В табл. IV приводятся полученные из условия фотохимического равновесия плотности окислов NO₂ и NO₃. Значения плотности молекул NO взяты на основе данных ⁴⁰⁻⁴². Представленные в табл. IV значения плотности двуокиси азота в нижней стратосфере находятся в грубом согласии с измерениями этой величины ^{40-42, 70}.

Совокупность процессов (4), (6), (13), (15) приводит к гибели озона. Полное число разрушающихся молекул озона в единицу времени на единицу поверхности составляет с учетом перечисленных процессов

$$\int dh \frac{d}{dt} ([\text{O}] + [\text{O}_3]) = 2 \int k_{13} [\text{O}] [\text{NO}_2] dh = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

Таблица IV

Плотность окислов азота в стратосфере, 10^8 см^{-3}

Высота h , км:	15	20	25	30	35	40	45	50
[NO]	2	5	7	8	6	5	4	3
[NO ₂]	1,3	10	26	47	20	2,7	0,32	0,023
[NO ₃]	0,3	2,5	7,3	16	9,4	0,4	0,024	0,036

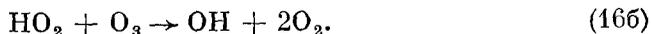
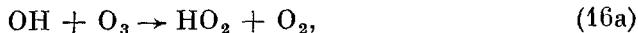
При этом все процессы, кроме (13), приводят к переходам атомарного кислорода между окислами азота, а процесс (13) сопровождается гибелью атомарного кислорода и образованием молекулярного кислорода.

Заметим, что образование атомарного кислорода (а затем озона) в результате фотораспада двуокиси азота (4) происходит с интенсивностью $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Этот процесс компенсируется процессами гибели атомарного кислорода и озона, которые протекают примерно с той же интенсивностью. Поэтому разрушение атомарного кислорода и озона в азотном цикле происходит на фоне быстрых процессов и получение точного результата требует правильного учета медленных процессов. В рассматриваемой схеме азотного цикла могли оказаться неучтенными процессы с участием NO₃. Молекула NO₃ легко разрушается в лабораторных условиях и происходящие с ней процессы изучены значительно хуже других.

Таким образом, из данного расчета, к которому следует относиться, как к ориентировочному, можно сделать вывод, что азотный цикл играет важную роль в балансе атмосферного озона. При этом сам вклад азотного цикла в баланс озона может зависеть от медленных процессов, протекающих с участием окислов азота, в том числе и от реакций окислов азота с примесями, с участием кислорода. При этом скорость разрушения озона в процессе (13) близка к скорости образования радикала кислорода в процессе (6). Эти процессы являются наиболее сильными и поддерживают равновесие между количеством окиси и двуокиси азота. Более медленные процессы сдвигают это равновесие, и именно ими будет определяться баланс атмосферного озона. От медленных процессов, происходящих с участием окиси и двуокиси азота, зависит и в какую сторону влияет азотный цикл на атмосферный озон, т. е. приводит ли он к образованию или разрушению озона. Видимо, изменение состава примесей в атмосфере может изменить и направление влияния азотного цикла на баланс атмосферного озона.

В о д о р о д н ы й ц и к л

Участие окислов водорода в разрушении озона сводится к следующим реакциям:



Константа скорости реакции (16a) при комнатной температуре составляет $^{71-76} 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек}$, для реакции (16б) константа скорости равна $^{76, 77} 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$. Энергия активизации для первой реакции равна $^{75} 2,2 \text{ ккал/моль}$ и примерно такая же для второй реакции.

Мы не располагаем надежными данными для профилей плотности OH и HO₂. Имеются измерения в стратопаузе $^{78} (44,62 \text{ км})$, согласно которым суммарная плотность OH и HO₂ в этой области порядка $7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ и измерения полного количества OH в области высот 45—70 км, которое состав-

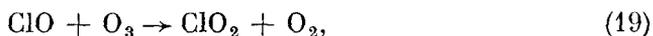
ляет ⁷⁹ $(2-9) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Расчеты профилей плотности этих компонент, которые используют константы скорости реакций с участием указанных компонент, дают близкие значения для распределения их плотностей. На основе профилей плотностей ОН и NO_2 , рассчитанных в работах ^{37, 80}, получим, что полная гибель озона на основе реакции (15) составляет $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$, а за счет реакции (16) — $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ *). Эти величины более чем на порядок меньше, чем скорость образования озона за счет фотораспада молекулярного кислорода. Отсюда можно сделать заключение, что водородный цикл не играет существенной роли в балансе атмосферного озона.

Х л о р н ы й ц и к л

Хлорный цикл разрушения озона включает в себя реакции



Константа скорости реакции (17) при комнатной температуре составляет ⁶⁶ $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{сек}$, для константы скорости реакции (18) равна ^{81, 82} $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{сек}$. Как и в предыдущих циклах, начальный радикал восстанавливается после разрушения двух радикалов кислорода. Параллельно этим протекают следующие две реакции:

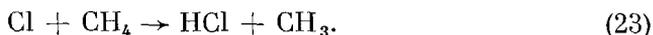


При комнатной температуре константа скорости реакции (19) ⁵² меньше $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{сек}$, а константа скорости реакции (20) при комнатной температуре равна ⁸³ $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}$. Реакцию (18) может заменить реакция

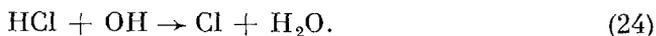


На небольших высотах в результате этой реакции атомарный хлор более эффективно восстанавливается. Константа скорости этой реакции при комнатной температуре равна ⁶⁶ $1,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{сек}$.

Атомарный хлор, как и атомы других галогенов, вступает в реакцию с молекулярным водородом и углеводородами



Интересным свойством хлора является то, что его атомы могут восстанавливаться:



Константа скорости для реакции (22) при температурах, соответствующих высотам атмосферы 15—20 км, меняется в пределах ⁸⁴⁻⁸⁶ $(1-7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{сек}$, константа скорости реакции (18) ^{87, 88} — в пределах $(1-7) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{сек}$, а константа скорости реакции (19) — в пределах ^{89, 90} $(2-5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}$.

Весьма существенно, какое соотношение между плотностями различных хлоросодержащих соединений. Если бы в основном хлор находился в соединении HCl, как это имеет место у поверхности Земли, то из-за отсутствия радикалов Cl и ClO хлорный цикл оказался бы неэффективным. Будем считать, что равновесие между отдельными соединениями хлора

*) Согласно расчетам ⁸⁰ средняя скорость разрушения озона в водородном цикле составляет $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{сек}$, а по расчетам ³⁷ — $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{сек}^{-1}$.

поддерживается за счет выписанных реакций. Тогда равновесное соотношение между плотностями хлоросодержащих соединений имеет вид

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{ClO}]} = \frac{k_{18} [\text{O}] + k_{25} [\text{NO}]}{k_{17} [\text{O}_3]},$$

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{HCl}]} = \frac{k_{19} [\text{OH}]}{k_{22} [\text{H}_2] + k_{23} [\text{CH}_4]}.$$

Здесь k_i — константа скорости соответствующего процесса, и процессы (19), (20) мы не учитывали, ибо они оказываются малоэффективными по сравнению с процессами (17), (18). Воспользуемся полученными соотношениями, значениями концентрации молекулярного водорода [20, 91] $5 \cdot 10^{-7}$ и метана ^{20, 37, 91} $(2-10) \cdot 10^{-7}$. Тогда при учете области изменения плотности ОН ^{37 77-80} мы получим, что при рассматриваемых высотах заметная часть хлора содержится в соединении ClO.

При рассматриваемых условиях гибель радикалов кислорода в хлорном цикле обусловлена реакциями (17), (18), и поскольку $[\text{Cl}] \ll [\text{ClO}]$, то число радикалов кислорода, разрушающихся в единице объема в единицу времени, равно

$$2k_{13} [\text{ClO}] [\text{O}] + k_{16} [\text{ClO}] [\text{NO}]$$

В табл. III приведено распределение для гибели радикалов в хлорном цикле по высоте, которое было рассчитано по этой формуле. При этом в соответствии с данными работы ³⁷ энергия активации для реакций (17), (18) (21) была принята равной 1 ккал/моль. Кроме того, полагалось, что концентрация хлора в стратосфере такая же, как и в нижних слоях атмосферы, где она составляет ^{80, 92} 10^{-9} . Кроме того, для относительной концентрации ClO $([\text{ClO}]/([\text{ClO}] + [\text{HCl}]))$, которая порядка единицы, использовались результаты расчетов ³⁷.

Согласно данному расчету, к которому следует относиться как к оценочному, полная гибель радикалов кислорода в хлорном цикле составляет $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ *). Это сравнимо со скоростью образования радикалов кислорода ($10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$). Эта оценка завышена. Хлор, имеющий естественное происхождение, находится в соединениях типа HCl. Поэтому он хорошо вымывается водой и его концентрация в стратосфере ниже, чем у поверхности Земли. Тем не менее на основе проведенной оценки можно сделать вывод, что хлорный цикл играет важную роль в балансе атмосферного озона.

Суммируя данные, приведенные в табл. III, мы можем составить следующую картину разрушения атмосферного озона. Основную роль в гибели озона играют хлорный, азотный и кислородный циклы. При этом разрушение атмосферного озона в хлорном цикле соответствует распаду озона равномерно по высоте стратосферы, в азотном цикле разрушение озона происходит в средних слоях стратосферы, в кислородном цикле — в основном в верхних слоях атмосферы. Сами значения скоростей распада, которые приведены в табл. III, носят ориентировочный характер. Частично это связано с упрощенной схемой расчета, в которой мы с самого начала провели усреднение основных характеристик по географическому нахождению области и по времени, а также не учли влияние отдельных циклов гибели озона друг на друга.

Основная ошибка данного расчета связана с неточным знанием концентраций компонент, закладываемых в этот расчет, а также с учетом

*) Согласно расчетам Столярского и Цицерона ³⁷ при рассмотренной концентрации хлора (10^{-9}) скорость разрушения озона за счет хлорного цикла составляет $7 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, а согласно расчетам Вoffси и Мак-Элроя ⁸⁰ $2 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$.

некоторых процессов. Например, если бы в хлорном цикле отсутствовал процесс (21), который не имеет принципиального значения для этого цикла, то гибель озона в этом цикле уменьшилась бы втрое. Заметим, что в стратосфере имеется большое количество электронно-возбужденных молекул кислорода $O_2 (^1\Delta_g)$, причем их концентрация сравнима с концентрацией окислов азота. Кроме того, немалое количество молекул в стратосфере находится в колебательно-возбужденном состоянии. Наряду с этим в ней находятся молекулы и радикалы, с которыми трудно работать в лабораторных условиях. Все это может привести к специфическим для атмосферы процессам, которые трудно наблюдать в лабораторных условиях, но которые влияют на баланс атмосферного озона.

Суммарная гибель озона, согласно данным табл. III, составляет $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, что вдвое больше скорости образования атмосферного озона. Несоответствие этих величин характеризует точность результатов, приведенных в табл. III, которые следует рассматривать как оценочные. Тем не менее они правильно передают общую картину разрушения озона в стратосфере.

Экологические проблемы атмосферного озона

Таким образом, мы получим, что основную роль в балансе атмосферного озона играет кислородный, азотный и хлорный цикл. Поэтому всякое заметное изменение количества окисей азота или хлора в атмосфере приведет к нарушению существующего количества и распределения озона в атмосфере. К сожалению, практически деятельность человека начинает вносить вклад именно в основные циклы разрушения атмосферного азота — азотный и хлорный. Такое положение дел естественно вызывает опасения и требует внимательного анализа.

Что касается азотного цикла, то здесь влияние деятельности человека сводится к увеличению окислов азота в атмосфере. Окислы азота в атмосфере образуются неэффективно. Для этого нужно разорвать связь у молекулы азота, которая составляет 9,8 эв. То же относится и к гибели окислов. Так, ранее рассмотренные реакции связаны с переходами между разными типами окислов, но не с их разрушением с образованием молекулы азота. Поэтому поток окислов азота в атмосферу невелик.

Ежегодно в стратосферу естественным образом попадает 93 порядка 10^{34} молекул окислов азота. Один американский сверхзвуковой самолет производит ежегодно 94 $5 \cdot 10^{31}$ молекул окислов азота. Хотя количество окислов азота, попадающих в стратосферу в результате полетов сверхзвуковых самолетов, сильно зависит от типа самолетов и от высоты их полета, из данной оценки следует, что при современном развитии сверхзвуковой транспорт способен изменить содержание окислов азота в стратосфере $^{80, 93-96}$.

Если считать, что цена одного окисла азота составляет 30 20 эв, то можно установить, что для производства окислов азота, попадающих в атмосферу, следует использовать мощности порядка 10^6 квт. Это значительно меньше естественных мощностей. (Например, на фоторазрушение двуокиси азота затрачивается мощность $8 \cdot 10^{10}$ квт, а также производственных мощностей на современном этапе развития 10^{10} квт.) Поэтому образование окислов азота в количествах, превышающих природные значения, может стать побочным результатом производственной деятельности человека.

Большое количество окислов азота может образоваться за счет производства удобрений. В настоящее время ежегодно производится при-

мерно 97 60 млн. тонн *) связанного азота (примерно столько же дает природа), и эта цифра имеет тенденцию удваиваться каждые 7 лет. Связанный азот — азот, выделенный из молекулярного азота и входящий в состав других химических соединений. Эти химические соединения в атмосфере окисляются и азот переходит в состав окислов азота. Химические удобрения, содержащие азот, испаряются, так что связанный азот переходит в атмосферу. Поток связанного азота в атмосферу в составе аммония над удобренной местностью летом составляет порядка $^{98}10^{12}$ см $^{-2}$ сек $^{-1}$. Если бы такой поток поддерживался над всей сушей в течение всего года, это привело бы к ежегодному уходу в атмосферу свыше 10^{37} атомов азота в молекулах химических соединений. Однако эти соединения легко вымываются водой и возвращаются на Землю, не достигнув стратосферы. Тем не менее увеличение связанного азота в почве приводит к росту количества окислов азота, попадающих в стратосферу.

Инжекция окислов азота в атмосферу увеличивается при высотных взрывах. Исследования^{94, 99-102}, проведенные в этом направлении, свидетельствуют о влиянии высотных ядерных взрывов на содержание окислов азота в стратосфере. В частности, согласно расчетам^{94, 99}, в результате ядерных взрывов в 1961—1962 гг. в атмосфере было образовано примерно 10^{34} молекул окислов азота. Эта величина сравнима с ежегодной естественной инъекцией окислов азота в атмосферу. Отметим, что влияние ядерного взрыва проявляется и после взрыва по мере распада радиоактивных веществ в атмосфере.

Влияние производственной деятельности человека на хлорный цикл разрушения атмосферного озона проявляется в накоплении фреонов (соединений CF_2Cl_2 , CFCl_3) в атмосфере. Мировое производство фреонов в настоящее время приближается к 1 млн. тонн в год и удваивается примерно через четыре года *). Это инертные газы, которые в большой степени попадают в атмосферу. В настоящее время концентрация фреонов у поверхности Земли превышает 10^{-10} $^{103-107}$, причем это количество обусловлено деятельностью человека и непрерывно возрастает. Участвуя в конвективном движении атмосферы, фреоны поднимаются в стратосферу и там распадаются под действием солнечного излучения, что приводит к образованию атомов хлора и его радикалов.

Оценим участие хлора, который возникает при фотораспаде фреонов в стратосфере, в процессах разрушения озона. Примем, согласно¹⁰⁵, концентрацию CFCl_2 , равную 10^{-10} , а CFCl_3 — $6 \cdot 10^{-11}$, так что полная концентрация атомов хлора в атмосфере за счет фреонов составляет $4 \cdot 10^{-10}$. Используя оценку, полученную при анализе хлорного цикла, найдем, что данное количество хлора в атмосфере приведет к гибели $4 \cdot 10^{12}$ молекул озона в секунду, приходящихся на 1 см 2 поверхности Земли. Хотя эта оценка завышена, но она показывает, что уже при современном уровне производства фреонов их введение в атмосферу способно повлиять на баланс атмосферного озона.

И о н н ы й ц и к л

Ионный цикл разрушения озона определяется содержанием молекул озона с отрицательными ионами и протекает по схеме



*) Если считать, что связанный азот образуется в реакции $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 - 263$ ккал/моль, то цена образования молекулы связанного азота, как и молекулы NO, составляет 2,8 эв. Отсюда находим, что на производство такого количества связанного азота расходуются мощности $4 \cdot 10^7$ квт.

**) Если бы все производимые фреоны выбрасывались в атмосферу и оставались в ней, то концентрация фреонов в атмосфере составила бы $2 \cdot 10^{-10}$.

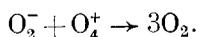
Положительные ионы не участвуют в этом процессе, ибо потенциал ионизации молекул кислорода меньше потенциала ионизации молекулы озона и перезарядка O_2^+ на O_3 энергетически невыгодна. Константа скорости для процесса (25) при комнатной температуре, согласно измерениям^{108, 109}, составляет $k_{25} = 4 \cdot 10^{-10}$ см³/сек. Примерно такую же величину имеет константа скорости k_{26} для следующего процесса.

Для того чтобы понять возможную роль ионного цикла при разрушении озона, проделаем следующую оценку. Считая плотность ионов постоянной по высоте, выясним, при какой плотности ионов скорость разрушения озона под действием иона совпадает со скоростью его образования за счет фотодиссоциации молекулярного кислорода. Эта оценка имеет вид

$$\int [O_3] (k_{25} [O_2^-] + k_{26} [O_3^-]) dh = 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{сек}^{-1}$$

и дает для искомой плотности ионов $N_i = [O_2^-] + [O_3^-] \approx 2 \cdot 10^3$ см⁻³.

Оценим энергетические затраты, необходимые для поддержания полученной плотности ионов. В стратосфере сложные ионы исчезают в результате парной рекомбинации, процесса типа *)



Коэффициент рекомбинации для этого процесса при температуре стратосферы составляет¹¹⁰ $\alpha = 4 \cdot 10^{-7}$ см³/сек, что для поддержания полученной плотности ионов N_i необходимо в единицу времени в единице объема образовывать $\alpha N_i^2 \approx 2$ см⁻³сек⁻¹. Считая, что на образование пары ионов затрачивается энергия 30 эв, отсюда находим, что для поддержания данной плотности ионов необходимо на единицу площади затрачивать мощность $4 \cdot 10^{-11}$ вт/см² или для всей поверхности Земли мощность $2 \cdot 10^4$ квт. Это на много порядков меньше мощности, потребляемой современной промышленностью.

Проанализируем полученные результаты. Ионы в атмосфере создаются под действием космических лучей и пучков высокоэнергетичных частиц, имеющих космическое происхождение, а также за счет распада радиоактивных ядер. Эти условия образования заряженных частиц могут резко меняться, а с ними меняется и сама плотность заряженных частиц. Средняя плотность ионов в стратосфере значительно меньше полученной оценки, так что ионный цикл разрушения озона не вносит вклада в баланс атмосферного озона. Тем не менее этот цикл требует особого внимания. Как следует из полученных оценок, за счет этого цикла локальные области могут очищаться от озона искусственно, например высеванием в атмосферу над этой областью радиоактивных ядер. Требуемые для этого количества, как показывают энергетические оценки, практически легко достигаются. А в такой ситуации возможно и обратное — ионы могут образовываться как побочный продукт некоторого технологического процесса и влиять далее на атмосферный озон. Поэтому ионный цикл разрушения озона должен быть включен в число экологических проблем атмосферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели некоторые конкретные проблемы влияния производственной деятельности человека на свойства атмосферы Земли. Из-за недостатка информации и сложности явлений в атмосфере мы не всегда можем определить не только порядок величин, характеризующих изменение

*) При условиях стратосферы электроны прилипают к молекуле согласно процессу $e + O_2 + (N_2, O_2) \rightarrow O_2^- + (N_2, O_2)$. Поэтому отрицательный заряд переносится только отрицательными ионами.

параметров атмосферы, но даже найти направление этого влияния. Тем не менее во всех рассмотренных случаях можно сказать, что на современном уровне развития производства рассмотренные типы влияния человека на атмосферу становятся существенными и требуют тщательного исследования. В частности, загрязнение атмосферы при современном уровне энергетики способно влиять на оптические свойства атмосферы и тем самым на климат не только в отдельных районах Земли, но и по всему земному шару. Далее, современное потребление энергии дает возможность развиваться фотохимическому смогу при прочих благоприятных условиях не только над городами, но также и над большими промышленными районами и даже над отдельными высокоразвитыми странами. Производство минеральных удобрений, фреонов, а также полеты сверхзвуковой авиации в стратосфере начинают влиять на баланс атмосферного озона в стратосфере. Все эти проблемы требуют внимательного изучения.

Таблица V

Потоки энергии в природе и за счет деятельности человека, <i>квт/км²</i> :	
Солнечное излучение на Земле	4·10 ⁵
Испарение, конвекция	10 ⁵
Потребление энергии в районе Рур (ФРГ)	1·10 ⁴
Фотораспад озона в стратосфере	10 ⁴
Потребление энергии в Японии	2·10 ³
Начало смога	10 ³
Фотораспад двуокиси азота в стратосфере	200
Фотосинтез	200
Фотодиссоциация кислорода в верхней атмосфере	80
Поток тепла из недр Земли	60
Среднее потребление энергии	20
Естественное выделение метана с поверхности Земли	4
Производство связанного азота в природе	0,07
Производство связанного азота человеком	0,07
Образование NO в стратосфере	0,002
Поддержание степени ионизации в стратосфере, при которой удвоится скорость разрушения озона	0,035

Уровень влияния производственной деятельности человека на атмосферу устанавливается в первую очередь по энергетическим затратам. Поэтому в заключение в табл. V мы приведем ранее использованные данные для потоков энергии, создаваемых природой и человеком.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Клауд, А. Джибор, в кн. Биосфера, М., «Мир», 1972, стр. 73.
2. В. И. Мороз, Физика планет, М., «Наука», 1967.
3. Д. Я. Мартынов, Планеты, М., «Наука», 1970.
4. И. Блютген, География климатов, Том 1, М., «Прогресс», 1972, стр. 67.
5. Natur (Kleine Enzyklopädie), Lpz., VEB-Verlag, 1971, S. 80.
6. К. А. Куликов, Н. С. Сидоренков, Планета Земля, М., «Наука», 1972, стр. 112.
7. М. И. Будыко, Изменение климата, Л., Гидрометеониздат, 1974, стр. 44.
8. Б. М. Смирнов, Введение в физику плазмы, М., «Наука», 1975.
9. Н. Н. Семенов, Наука и жизнь, № 10, 11 (1972).
10. С. С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия, М., ИЛ, 1963.
11. Р. М. Гуди, Атмосферная радиация, М., «Мир», 1966.
12. К. Я. Кондратьев и др., Поле излучения Земли как планеты, Л., Гидрометеониздат, 1967.
13. К. Ya. Kondratjev, Radiation in the Atmosphere, N. Y.—L., Academic Press, 1969.

14. К. Я. Кондратьев, Ю. М. Тимофеев, Термическое зондирование атмосферы со спутников, Л., Гидрометеоздат, 1970.
15. См. ⁷, стр. 22—26.
16. R. A. Bryson, *Science* **184**, 753 (1974).
17. L. Machta, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **53**, 402 (1972).
18. М. Е. Берлянд, К. Я. Кондратьев, Города и климат планеты, Л., Гидрометеоздат, 1972.
19. М. Е. Берлянд, М. И. Будыко, К. Я. Кондратьев, *Метеорол. и гидрол.*, № 1, 3 (1973).
20. M. Nicolet, *Can. J. Chem.* **52**, 1381 (1974).
21. Б. М. Смирнов, Ионы и возбужденные атомы в плазме, М., Атомиздат, 1974.
22. P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, N.Y.-L., Academic Press, 1961.
23. D. H. Enhalt, *Can. J. Chem.* **52**, 1510 (1974).
24. W. A. Lonnenman et al., *Environ. Sci. and Technol.* **8**, 229 (1974).
25. J. A. Hecht, J. H. Seinfeld, *ibid.* **6**, 47 (1972).
26. H. Niki, E. E. Daby, B. Weinstock, *Adv. Chem.* **113**, 16 (1972).
27. J. A. Hecht, J. H. Seinfeld, M. C. Dodge, *Environ. Sci. and Technol.* **8**, 327 (1974).
28. R. J. Gordon, M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 262 (1973).
29. W. Braun et al., *J. Chem. Phys.* **61**, 461 (1974).
30. Р. С. Тимминс, П. Амман, в кн. *Использование плазмы в химических процессах*, под ред. Р. Ф. Баддоура и Р. С. Тимминса, М., «Мир», 1970, стр. 116.
31. E. W. Barret, *Sol. Energy* **13**, 323 (1971).
32. A. B. Parker, H. S. Johnston, *J. Phys. Chem.* **77**, 1153 (1973).
33. *Аэрономические реакции в верхней атмосфере*, М., «Мир», 1968.
34. M. Loewenstein, *Ann. Geophys.* **26**, 531 (1970).
35. H. U. Dütsch, *Can. J. Chem.* **52**, 1491 (1974).
36. P. Crutzen, *ibid.*, p. 1569.
37. R. S. Stolarski, R. J. Cicerone, *ibid.*, p. 1610.
38. J. London, J. Kelley, *Science* **184**, 987 (1974).
39. P. Cutchis, *ibid.*, p. 13.
40. M. Ackerman et al., *Can. J. Chem.* **52**, 1532 (1974).
41. H. J. Schiff, *ibid.*, p. 1536.
42. M. Loewenstein et al., *Nature* **24**, 817 (1974).
43. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, М., «Наука», 1971.
44. S. W. Benson, A. E. Axworthy, *J. Chem. Phys.* **42**, 2614 (1965).
45. J. G. Slanger, G. Black, *ibid.* **53**, 3717 (1970).
46. F. Stuhl, H. Niki, *ibid.* **55**, 3943 (1971).
47. R. E. Huie, J. T. Herron, D. D. Davies, *ibid.* **76**, 2653 (1972).
48. H. Niki, *Can. J. Chem.* **52**, 1397 (1974).
49. S. Chapman, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* **3**, 103 (1930).
50. Е. Н. Интезарова, В. Н. Кондратьев, *Изв. АН СССР*, № 11, 2440 (1967).
51. H. I. Schiff, *Can. J. Chem.* **47**, 1903 (1969).
52. D. C. Krenzski, R. Simonaitis, J. Heicklen, *Intern. J. Chem. Kin.* **3**, 467 (1971).
53. L. M. Crumb, F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **57**, 1270 (1972).
54. D. D. Davies, in: *Proc. of 2nd Conference on Climatic Impact Assessment Program*, Ed. A. J. Broderick, Massachusetts, November 1972, p. 126.
55. H. S. Johnston, H. J. Crosby, *J. Chem. Phys.* **22**, 689 (1954).
56. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, R. P. Wayne, *Trans. Farad. Soc.* **60**, 359 (1964).
57. P. N. Clough, B. A. Thrush, *ibid.* **63**, 915 (1964).
58. L. F. Phillips, H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.* **36**, 1509 (1962).
59. H. D. Sharma, R. E. Jervis, K. Y. Wong, *J. Phys. Chem.* **74**, 923 (1970).
60. D. H. Stedman, H. Niki, *Environ. Sci. and Technol.* **1**, 735 (1973).
61. J. A. Ghormley, R. L. Ellsworth, C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.* **77**, 1341 (1973).
62. D. D. Davies, J. T. Herron, R. E. Huie, *J. Chem. Phys.* **58**, 530 (1973).
63. T. G. Slanger, B. J. Wood, G. Black, *цит. в* ⁵⁴ *сборник*, p. 144.
64. H. Hippler, C. Schipper, J. Troe, in: *Symposium on Chemical Kinetics Data for the Lower and Upper Atmosphere* (September 1972), Airlie House, Warrenton, Virg., USA, p. 5.

65. P. P. Bemand, *ibid.*, p. 9.
66. R. T. Watson, *ibid.*, p. 33.
67. R. E. Huie, J. T. Herron, *ibid.*, p. 57.
68. H. S. Johnston, R. Graham, *Can. J. Chem.* **52**, 1415 (1974).
69. F. S. Johnston et al., *Rocket Exploration of the Upper Atmosphere*, N.Y., Pergamon Press, 1954.
70. J. E. Harries, D. G. Moss, N. R. Swann, *Nature* **250**, 475 (1974).
71. M. F. Kurylo, *J. Phys. Chem.* **76**, 3518 (1972).
72. J. C. Anderson, F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 483 (1973).
73. W. B. Deddore, *Science* **180**, 735 (1973).
74. R. Simonaitis, J. Heicklen, *J. Photochem.* **2**, 309 (1973).
75. W. B. DeMore, *цит. в ⁶⁴ сборник*, p. 79.
76. D. D. Davies, *Can. J. Chem.* **52**, 1405 (1974).
77. R. Simonaitis, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* **77**, 1932 (1973).
78. M. Nicolet, *Ann. Geophys.* **26**, 531 (1970).
79. J. G. Anderson, *J. Geophys. Res.* **76**, 7820 (1971).
80. S. C. Wofsy, M. B. McElroy, *Can. J. Chem.* **52**, 1582 (1974).
81. M. A. A. Clyne, J. A. Coxon, *Proc. Roy. Soc. A303*, 207 (1968).
82. P. P. Bemand, M. A. A. Clyne, R. K. Watson, *J. Chem. Soc. (Farad. Trans.)* **69**, 1356 (1973).
83. M. A. A. Clyne, H. W. Cruse, *Trans. Farad. Soc.* **67**, 2869 (1971).
84. A. A. Westenberg, N. deHaas, *J. Chem. Phys.* **48**, 4405 (1968).
85. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, R. Shaw, *Intern. J. Chem. Kinet.* **1**, 29 (1969).
86. T. J. Galante, E. A. Gislason, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 231 (1973).
87. M. A. A. Clyne, R. F. Walker, *J. Chem. Soc. (Farad. Trans.)* **69**, 1547 (1973).
88. D. D. Davies, W. Braun, A. M. Bass, *Intern. J. Chem. Kinet.* **2**, 101 (1970).
89. G. Takacs, G. Glass, *J. Phys. Chem.* **77**, 1948 (1973).
90. J. Anderson, *цит. в ⁶⁴ сборник*, p. 89.
91. D. H. Enhalt, *Can. J. Chem.* **52**, 1510 (1974).
92. C. E. Junge, *Tellus* **9**, 528 (1957).
93. H. S. Johnston, *Science* **173**, 517 (1971).
94. H. S. Johnston, G. Whitten, J. Birks, *J. Geophys. Res.* **78**, 6107 (1973).
95. M. McElroy, J. McConnell, *J. Atm. Sci.* **28**, 1095 (1971).
96. E. Hesstvedt, *Can. J. Chem.* **52**, 1592 (1974).
97. К. Делвич, *цит. в ¹ сборник*, стр. 105.
98. O. T. Denmead, J. R. Simpson, J. R. Freney, *Science* **185**, 609 (1974).
99. H. M. Foley, M. A. Ruderman, *J. Geophys. Res.* **78**, 4441 (1973).
100. P. Goldsmith et al., *Nature* **244**, 545 (1973).
101. J. Hampson, *Nature* **250**, 189 (1974).
102. A. L. Hammond, T. H. Maugh, *Science* **186**, 337 (1974).
103. J. E. Lovelock, *Nature* **230**, 379 (1971).
104. R. J. Cicerone, R. S. Stolarski, S. Walters, *Science* **185**, 1165 (1974).
105. F. S. Rowland, M. J. Molina, *цит. в ⁶⁴ сборник*, p. 29.
106. J. E. Lovelock, S. A. Penkett, *Nature* **249**, 434 (1974).
107. *Sci. News* **106**, 180 (1974).
108. F. C. Fehsenfeld et al., *Planet. and Space Sci.* **15**, 373 (1967).
109. E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf, *Adv. Chem.* **80**, 83 (1969).
110. J. R. Peterson et al., *Phys. Rev.* **A3**, 1651 (1971).