

УДК 504.3.054. 541.124; 541.124.7

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ СЛОЯ ЮНГЕ НА ДЛИНУ ЦЕПИ РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ

© 2024 г. И. К. Ларин¹*, Г. Б. Прончев¹, А. Н. Ермаков¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: iklarín@narod.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 20.11.2023

В работе приводятся результаты расчетов длины цепей разрушения озона в нижней стратосфере в каталитических HO_x -, NO_x -, ClO_x -циклах с учетом гетерогенных химических реакций (ГХР) с участием частиц слоя Юнге. Учет этих реакций приводит к изменению вида высотных профилей длины цепей в этих циклах, рассчитанных в приближении отсутствия ГХР. На нижней границе слоя Юнге наблюдается вырождение цепного разрушения озона в NO_x -цикле, вызванное резким спадом концентраций компонентов этого семейства, обусловленным захватом газовых молекул N_2O_5 . При этом наблюдается рост длины цепи в HO_x -цикле более чем на порядок величины из-за снижения концентраций радикалов OH и HO_2 и, как результат, спада скорости обрыва цепей с их участием. На больших высотах длины цепей разрушения озона с учетом ГХР, напротив, оказываются выше; сказывается ускорение разрушения O_3 переносчиками цепи в HO_x - и ClO_x -циклах. Рост их концентраций обусловлен пониженным содержанием в воздухе NO и NO_2 . Рассматриваемое влияние ГХР практически исчезает на верхней границе слоя Юнге вследствие испарения частиц.

Ключевые слова: озон, скорость, длина цепи, слой Юнге, гетерогенные химические реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X24060074

1. ВВЕДЕНИЕ

Сульфатные частицы в атмосфере, прямо и косвенно воздействуя на радиационный режим атмосферы, оказывают также влияние на концентрации газовых примесей, в том числе концентрацию озона [1–3]. О влиянии частиц аэрозоля на скорость разрушения озона в стратосфере свидетельствуют данные натурных измерений концентраций отдельных компонентов семейств HO_x (H , OH , HO_2), NO_x (NO , NO_2 , NO_3) и ClO_x (Cl , ClO) в средних широтах в натурных экспериментах SPADE (Stratospheric Photochemistry Aerosols and Dynamics Expedition) [4]. Каждое из этих атмосферных семейств включает группу компонентов, связанных между собой быстрыми взаимопревращениями [5]. В работе [6] нами отмечалось, что гетерогенные химические реакции (ГХР) с участием аэрозольных частиц являются одной из причин т.н. озонового кризиса (конец XX-го столетия). С этим отчасти связано появление в литературе большого количества публикаций, посвященных изучению атмосферных ГХР различ-

ных типов [7–9]. Их роль в цепном разрушении озона в нижней стратосфере – преобразование так называемых резервуарных газов (HCl , ClONO_2) в разлагающиеся под действием УФ-излучения соединения (HOCl , Cl_2), распад которых сопровождается регенерацией переносчиков цепи. В сочетании с цепным режимом разрушения O_3 в атмосфере это приводит к тому, что воздействие антропогенных факторов в этом экологически значимом процессе оказывается сравнимым с действием природных процессов [10]. Но это значит также, что особую актуальность приобретает корректное определение длины цепей в циклах разрушения озона [11], что позволяет сравнивать их эффективность, как это делается, например, при ранжировании влияния на озоновый слой галогенсодержащих химических веществ с использованием так называемых потенциалов разрушения озонового слоя (см., например, [12]). Отметим в этой связи, что в имеющихся в литературе публикациях, посвященных расчетам длины цепей разрушения озона [13–15], не учи-

тывают влияния частиц слоя Юнге в атмосфере, располагающихся на высотах 10–25 км [16, 17]. В работах [13–15] не рассматриваются также возможные изменения лимитирующих стадий цепного разрушения озона в каталитических циклах по мере подъема над подстилающей поверхностью. В работе [18] нами на примере разрушения озона в азотном цикле было показано, что игнорирование этих изменений приводит к ошибкам, достигающим более одного порядка величины. Цель данной работы — провести расчеты высотных профилей длины цепей разрушения озона в каталитических HO_x -, NO_x - и ClO_x -циклах с учетом влияния частиц слоя Юнге и контроля лимитирующих стадий этих процессов.

2. РАСЧЕТНЫЕ МОДЕЛИ

О влиянии ГХР на концентрации малых составляющих в нижней стратосфере и скорости реакций с их участием судили на основании расчетов, проведенных с применением ранее построенной 0-мерной модели (*ChemWG* [6, 19]). В работе [20] подобным образом рассматривалось локальное разрушение озона в нижней стратосфере в высоких широтах ($68 \pm 10^\circ$ с.ш.) с участием больших частиц тригидрата азотной кислоты (так называемых *NATrocks*). Модель *ChemWG* включает блок химических реакций в газовой фазе, аналогичный модели *SOCRATES* [21]. В этом блоке фигурируют реакции с участием H, O, OH, HO_2 , O_3 , NO, NO_2 , NO_3 , Cl, ClO и др. (всего 40 компонентов), а также процессы фотодиссоциации O_3 , NO_2 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 и др. (всего 22 процесса), подробнее см. в [5]. В модели *ChemWG* рассматриваются также процессы массообмена на границе “газ–капля” и жидкофазные реакции, в том числе с учетом диффузионных ограничений [22]. В ряду жидкофазных реакций — процессы гидролиза $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а также реакции с участием захватываемых из воздуха резервуарных газов: $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ и $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$.

Удельные объем/поверхность частиц сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере, необходимые для вычислений динамики ГХР, заимствовались из данных натурных экспериментов по контролю содержания серной кислоты в нижней стратосфере [23]. Отметим в этой связи, что с ростом высоты над подстилающей поверхностью температура в нижней стратосфере возрастает, а массовая концентрация сульфатных частиц, напро-

тив, снижается. Эти изменения влекут за собой изменения физико-химических свойств переохлажденных капель (содержание серной кислоты — 50–78 вес. %, плотность — $1.4\text{--}1.8 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, активность воды — $\sim 2 \cdot 10^{-3}\text{--}0.3$) и свободных протонов — $3 \cdot 10^2\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и др.). Их численные значения на каждой из высот в нижней стратосфере рассчитывались в работе с привлечением модели AIM (*Atmospheric Inorganic Model*, [24]). При расчетах динамики ГХР в частицах ключевую роль играет соотношение “реакционной” длины l , см = $(D_{aq}/k)^{1/2}$, т.е. расстояния от поверхности, на котором завершается реакция в объеме капли с участием захватываемого из газа компонента X_{aq} и радиуса частиц аэрозоля: l/r [22]. Здесь D_{aq} — коэффициент диффузии в жидкой фазе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; а k , $\text{с}^{-1} = k[X_{aq}]$ — так называемая глобальная константа скорости. Ее численное значение определяется собственно константой скорости k рассматриваемой жидкофазной реакции (в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и содержанием находящихся в частицах молекулярных или ионизованных форм растворенных компонентов. При этом учитывали влияние температуры, активности воды, свободных протонов и вязкости растворов серной кислоты на величины констант скорости реакций [25], а также на растворимость резервуарных газов HCl, ClONO_2 , растворимость N_2O_5 и других компонентов (см., например, [26]). При $l/r \gg 1$, т.е. в отсутствие диффузионного торможения, считали, что скорость ГХР пропорциональна объемной доле частиц L сульфатного аэрозоля [22, 25]. Напротив, при $l/r \ll 1$ скорость ГХР принималась пропорциональной суммарной площади поверхности частиц сульфатного аэрозоля в газе: $3L/r$. Коэффициенты реакционного захвата газовых компонентов рассчитывались при этом с учетом численных значений k' [25].

Высотные профили концентраций индивидуальных компонентов в газовой фазе (X_i , см^{-3}), а также температуру и относительную влажность в заданной географической точке рассчитывали с использованием двумерной интерактивной модели *SOCRATES*. Приводимые ниже результаты расчетов динамики газовых и гетерогенных химических реакций, выполненные с применением модели *ChemWG*, отвечают средним широтам (50° с.ш.) и летнему времени (июнь 1995 г.). Численные расчеты выполнялись для единичного объема газа с равномерно распределенными по

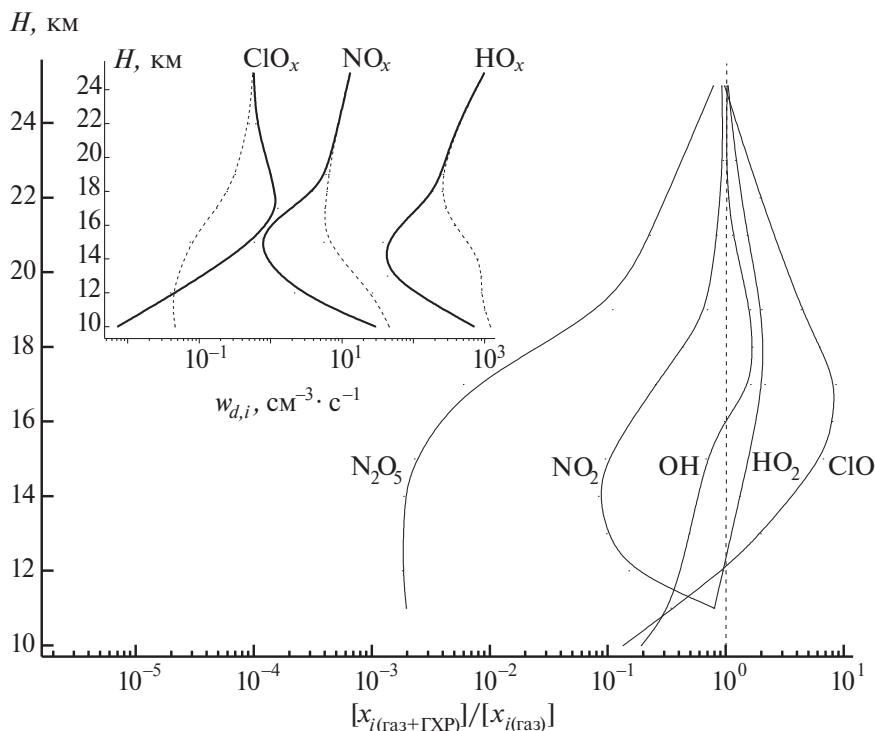


Рис. 1. Рассчитанные высотные профили относительных концентраций $[x_{i(\text{газ} + \text{ГХР})}]/[x_{i(\text{газ})}]$ переносчиков цепи семейств HO_x ($\text{OH}_{(\text{r})}$, $\text{HO}_{2(\text{r})}$), NO_x ($\text{NO}_{(\text{r})}$, $\text{NO}_{2(\text{r})}$) и ClO_x ($\text{ClO}_{(\text{r})}$), а также $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ с учетом гетерогенных химических реакций с участием аэрозольного слоя Юнге в нижней стратосфере для условий июня 1995 г. на широте 50° с.ш. (см. текст). На вставке дано сравнение высотных профилей скоростей обрыва цепей ($W_{d,i}$) в этих циклах, рассчитанных с учетом ГХР (сплошные кривые) и без их учета (штриховые кривые).

его объему каплями ($r = 0.1$ мкм) на высотах от 10 до 25 км с учетом газовых химических и фотохимических процессов, а также ГХР. Эти расчеты выполнялись путем решения системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений. Для i -того компонента эти уравнения имеют вид:

$$\frac{dC_g^i}{dt} = P_g^i - S_g^i - k_{t,i} \left([C_g^i] - \frac{C_{aq}^i N_a}{K_{H,i} LRT \cdot 10^3} \right) L,$$

$$\frac{dC_{aq}^i}{dt} = P_{aq}^i - S_{aq}^i + k_{t,i} \left(C_g^i - \frac{C_{aq}^i N_a}{K_{H,i} LRT \cdot 10^3} \right) L \frac{10^3}{N_a},$$

где C_g^i — концентрация i -того компонента в газе, см^{-3} ; C_{aq}^i — концентрация этого же компонента в жидкой фазе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; P_g^i и S_g^i — соответственно суммарные скорости образования и расходования i -того компонента в газофазных реакциях, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; P_{aq}^i и S_{aq}^i — соответственно скорости образования и расходования i компонента в жидкофазных реакциях, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{t,i}$ — сумма диффузионного и кинетического сопротивлений вхождения и выхода для i -того компонента, N_a — число Авогадро, $K_{H,i}$ — константа Генри для этого

компонента, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, T — температура; R — универсальная газовая постоянная, $\text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Объемная доля аэрозольных частиц в воздухе (см^3 влаги / см^3 воздуха) рассчитывается по формуле $L = 10^{-12} (X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}_2\text{SO}_4}) / \rho$. Здесь $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — массовые концентрации H_2O и H_2SO_4 в частицах, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, ρ — плотность растворов, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$. В приведенных уравнениях величина 10^{-12} — размерный коэффициент. Время счета: $\leq 3 \cdot 10^6$ с (≈ 30 сут). При этом, как и в модели SOCRATES, содержание малых примесей рассчитывалось с учетом их суточных изменений.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки относительно невысокой растворимости большинства компонентов рассматриваемых нами семейств их высотные профили при учете ГХР претерпевают серьезные изменения, что вызвано захватом частицами аэрозоля газовых молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ и $\text{ClONO}_{2(\text{r})}$ (см. рис. 1). Так, концентрация $\text{NO}_{2(\text{r})}$ — компонента NO_x -семейства, участвующего в разрушении озона в реакциях наиболее быстрого 1-го азотного цикла ($\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{(\text{r})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{r})}$, $\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{r})}$ [5]) на высотах

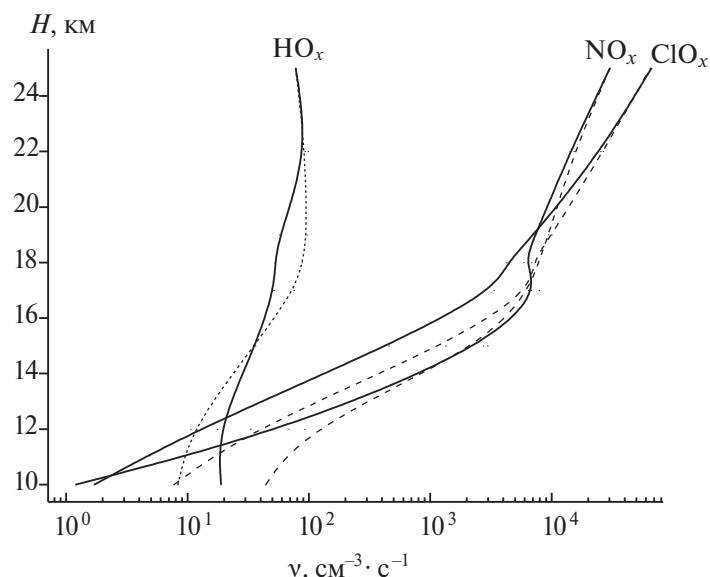


Рис. 2. Рассчитанные с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге в нижней стратосфере высотные профили длины цепи (ν) разрушения озона (темные линии) с их профилями, рассчитанными с участием газофазных реакций в каталитических HO_x -, NO_x - и ClO_x -циклах в июне 1995 г. на средних широтах — 50° с.ш. (см. текст).

≤ 17 км оказывается гораздо более низкой (на порядок величины) по сравнению с рассчитанными в отсутствие ГХР. Подробнее эти и другие реакции азотного цикла и их динамика в отсутствие ГХР рассматривались авторами в работе [5]. Еще более ощутимыми оказываются различия концентраций $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ — предшественника NO_2 : процесс фотораспада $\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_{3(r)} + \text{NO}_{2(r)}$ с временем τ_{hv} . Их величины оказываются на три-четыре порядка более низкими в сравнении с рассчитанными в пренебрежении захвата этих молекул частицами. Этому благоприятствуют относительно низкие температуры и достаточно высокая активность воды в сульфатных частицах, способствующие усилению растворимости газовых компонентов.

С быстрым уводом $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ в капли вблизи нижней границы слоя Юнге связано и снижение на этих высотах концентраций радикалов $\text{OH}_{(r)}$ и $\text{HO}_{2(r)}$ — компонентов HO_x -семейства, участвующих в наиболее быстром на этих высотах 3-м цикле разрушения озона: $\text{OH}_{(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{HO}_{2(r)}$, $\text{HO}_{2(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{OH}_{(r)}$ [5]. Эти и другие реакции этого цикла, а также их динамика в газовой фазе подробно рассматривались нами в работе [5]. Спад концентраций компонентов HO_x -семейства вызван снижением концентрации $\text{HNO}_{3(r)}$, обусловленным растворением $\text{HNO}_{3(r)}$ в частицах, низкими температурами и высокой активностью воды, а также отмеченным выше уменьшением

$[\text{OH}_{(r)}]$ и $[\text{NO}_{2(r)}]$, вызванным подавлением фотодиссоциации паров азотной кислоты. Спад концентрации $\text{ClO}_{(r)}$ на этих высотах — компонента семейства ClO_x (см. рис. 1), участвующего в разрушении озона наиболее быстрого 1-го цикла ($\text{Cl}_{(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{ClO}_{(r)}$, $\text{ClO}_{(r)} + \text{O}_{(r)} \rightarrow \text{Cl}_{(r)}$), также связан с захватом и растворением хлорнитрата $\text{ClONO}_{2(r)}$ в аэрозольных частицах. Детали превращений озона в хлорном цикле и их динамика рассматривались авторами в работе [5].

Похожие свидетельства изменений концентраций компонентов семейств, участвующих в разрушении озона, вызванном частицами аэрозоля в атмосфере, находим, рассматривая данные цитированных выше натурных экспериментов SPADA [4]. Так, на высоте ~ 19 км ($\sim 50^\circ$ с.ш., ≈ 67 мБар, $T \approx 216$ К, середина мая 1993 г.) содержание $\text{NO}_{2(r)}$ по этим данным снижалось почти втрое, концентрации $\text{OH}_{(r)}$ и $\text{HO}_{2(r)}$ возрастали примерно на 30–50%, а концентрация $\text{ClO}_{(r)}$ — приблизительно вчетверо. При этом в качестве “базового уровня их содержания” (т.е. в отсутствие частиц слоя Юнге) рассматривались концентрации этих компонентов, рассчитанные в приближении отсутствия ГХР с участием частиц. Похожий рост демонстрируют концентрации радикалов $\text{OH}_{(r)}$ и $\text{ClO}_{(r)}$ и по данным наших расчетов с учетом ГХР [27].

На рис. 2 показаны вертикальные профили рассчитанной нами длины цепей разрушения

озона в каталитических HO_x -, NO_x - и ClO_x -циклах. При расчетах в каждом из этих циклов в качестве звеньев продолжения цепи рассматривались реакции, характеризующиеся наименьшей скоростью, $w(i)$, и поэтому лимитирующие динамику цикла в целом. На рассматриваемых высотах в водородном цикле таковой является реакция $\text{HO}_{2(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{OH}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$, в азотном — $\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{(r)}$, а в хлорном — $\text{ClO}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$. К выводу о корректности данного подхода к расчетам $w(-\text{O}_3)$ один из авторов пришел в работе [18] при обсуждении иных (ошибочных [13–15]) подходов к расчетам скорости цепного разрушения озона в нижней стратосфере. При вычислениях абсолютных значений длины цепей принималось во внимание, что концентрации компоненты $\text{O}_{(r)}$ в семействе O_x определяется не только процессами внутри самого семейства, но также при взаимодействии с компонентами семейств HO_x , NO_x , ClO_x [5, 18]. В качестве процессов обрыва цепей в водородном цикле рассматривалась наиболее быстрая реакция $\text{OH}_{(r)} + \text{HO}_{2(r)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ [5], а для азотного и хлорного циклов — физический процесс турбулентного переноса, характерное время которого $\tau_d = H^2/k_z$ [18, 21]. Здесь $H = RT/Mg$ — высота однородной атмосферы, где R — газовая постоянная, M — молекулярная масса воздуха в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, g — ускорение свободного падения, а k_z — коэффициент вертикальной турбулентной диффузии в $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

На вставке рис. 1 дано сопоставление вертикальных профилей рассчитанных нами скоростей обрыва цепей разрушения озона в циклах HO_x , NO_x , ClO_x в отсутствие ГХР (штриховые линии) и при их учете (сплошные линии). Из этих данных следует, что влияние сульфатного аэрозоля на длину цепи разрушения озона существенным образом изменяется в зависимости от высоты над подстилающей поверхностью, что связано с рассматривавшейся изменчивостью физико-химических свойств частиц аэрозоля и скоростей процессов продолжения и обрыва цепей в рассматриваемых семействах. Так, на высоте ниже 16 км присутствие сульфатных частиц ингибирует разрушение озона. Это вызвано эффективным захватом из воздуха частицами аэрозоля газовых молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$, что обусловлено их быстрым гидролизом в конденсированной фазе вследствие низких температур и высокой активности воды в частицах. Ключевой при этом оказывается кон-

куренция процессов фотораспада $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ с временем $\tau_{hv}(\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \xrightarrow{hv} \text{NO}_{3(r)} + \text{NO}_{2(r)})$ и их захвата частицами аэрозоля ($\tau_{\text{захв}}$). При этом ввиду высокой скорости реакции гидролиза молекул N_2O_5 [25] можно считать, что динамику этого процесса определяет динамика их захвата: $\tau_{\text{захв}} = 4r/\alpha\bar{\omega}L$. Здесь $\alpha = 0.1$ — так называемый коэффициент реакционного захвата $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ [25], а $\bar{\omega}$ — средняя тепловая скорость молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ в $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$. Оценки из работы [6] показывают, что диффузия в газе в процессе захвата $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ оказывается лимитирующей стадией лишь при $r \geq 10$ мкм.

На высотах до 16 км преобладающим в рассматриваемой конкуренции процессов оказывается захват $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$. Его осуществление сопровождается снижением концентраций $\text{NO}_{(r)}$, $\text{NO}_{2(r)}$ и уменьшением длины цепи разрушения озона в азотном цикле (см. рис. 2). При этом основную роль в подавлении цепного режима реакции, т.е. в уменьшении длины цепи играет спад скорости продолжения цепи, так как при этом наблюдается также снижение и скорости обрыва цепи (см. вставку рис. 1). Одновременно, но в гораздо меньшей степени, на этих высотах снижаются и концентрации $\text{OH}_{(r)}$ и $\text{HO}_{2(r)}$, что, хотя и приводит к уменьшению длины цепи разрушения озона в HO_x -цикле, оставляет данный процесс цепным. Это негативное влияние частиц аэрозоля на длину цепей разрушения озона в HO_x -, NO_x -циклах на этих высотах лишь отчасти компенсирует возрастающая при этом скорость разрушения озона в O_x - и ClO_x -циклах. По мере подъема над подстилающей поверхностью объемная доля частиц аэрозоля снижается, и скорость захвата из воздуха $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ спадает, а время захвата $\tau_{\text{захв}}$ возрастает. Напротив, коэффициент фотодиссоциации $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$, $j_{\text{N}_2\text{O}_5} = \tau_{hv}^{-1}$, с подъемом над подстилающей поверхностью нарастает, что приводит к уменьшению времени жизни N_2O_5 ($\tau_{hv}^{\downarrow}$) и росту скорости фотораспада этих молекул. Это, в свою очередь, приводит к росту концентраций $\text{NO}_{(r)}$ и $\text{NO}_{2(r)}$ и увеличению длины цепи разрушения озона не только в азотном, но и в других циклах (см. рис. 2). Критическим оказывается объемное содержание частиц аэрозоля: $L_{\text{кр}} \geq 4rj_{\text{N}_2\text{O}_5} / 3\alpha\bar{\omega} \geq 3 \cdot 10^{-13}$. Приведенная оценка $L_{\text{кр}}$ находится в согласии с данными расчетов по объемному содержанию частиц сульфатного аэрозоля на нижней границе слоя Юнге (10 км). Основная часть молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ переходит по этой

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

На высотах от ≤ 17 до ≈ 23 км рассчитанные длины цепей разрушения озона оказываются несколько большими (примерно на 10–15%) в сравнении с найденным ранее в отсутствие ГХР [5]. Это значит, что присутствие в нижней стратосфере частиц аэрозоля на этих высотах способствует ускорению процесса разрушения озона. При этом активацию процесса его разрушения обеспечивает в основном рост скорости реакций NO_x -цикла вследствие сохраняющегося на этих высотах подавления процессов $\text{OH}_{(\text{r})}/\text{HO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})} (\text{NO}_{2(\text{r})})$, хотя определенную роль играют также реакции ClO_x -цикла (так называемая хлорная активация [6]). На динамике разрушения озона сказывается и рост скорости разрушения озона в NO_x -цикле по мере подъема, что маскирует активацию этого процесса в HO_x - и ClO_x -циклах. Как отмечалось выше, увеличение скорости разрушения озона в NO_x -цикле обусловлено нарастанием концентраций $\text{NO}_{(\text{r})}$, $\text{NO}_{2(\text{r})}$ и $\text{NO}_{3(\text{r})}$ по мере подъема вследствие снижения скорости захвата $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ из-за спада концентрации частиц аэрозоля и снижения активности воды в частицах (см. вставку на рис. 1).

На высотах более 22 км влияние частиц сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона практически вырождается. Это связано не только с уменьшением объемной доли частиц аэрозоля и ростом содержания в них серной кислоты по мере подъема над подстилающей поверхностью, но также с ростом скорости газозависимых реакций. Причиной уменьшения объемной доли частиц аэрозоля служат нарастание температуры и снижение относительной влажности воздуха с ростом высоты над подстилающей поверхностью. Как следствие, диссоциация молекул серной кислоты подавляется, а H_2SO_4 выходит из сульфатных частиц и переходит в газовую фазу, что ведет к испарению частиц сульфатного аэрозоля. С этими процессами связано и происхождение верхней границы слоя Юнге [16, 28]. На верхней его границе объемная доля частиц сульфатного аэрозоля снижается примерно втрое, а коэффициент фотодиссоциации возрастает приблизительно в 1.5 раза. В таких условиях это приводит к тому, что $\tau_{\text{захв}}/\tau_{\text{hv}} \gg 1$ и основная часть молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ остается в газовой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сообщается о влиянии частиц слоя Юнге на длину цепей разрушения озона в каталитических циклах NO_x , HO_x и ClO_x в нижней стратосфере с учетом гетерогенных химических реакций. Проведенные с учетом изменчивости лимитирующих стадий продолжения цепи в этих циклах и физико-химических свойств частиц расчеты указывают, что, несмотря на экстремально низкую их малую объемную долю, эти частицы оказывают существенное влияние на концентрации большей части переносчиков цепи. При этом изменения концентраций компонентов этих семейств, а также длины цепей разрушения озона не связаны непосредственно с ГХР. Их влияние обусловлено снижением концентраций газовых компонентов NO_x -семейства, вызванным захватом N_2O_5 и подавлением их реакций с компонентами HO_x - и ClO_x -семейств. По мере подъема над подстилающей поверхностью влияние захвата N_2O_5 частицами ослабевает, что связано не только с уменьшением объемной доли частиц, но и с ростом скорости фотодиссоциации N_2O_5 . Это сложное влияние конкуренции захвата из воздуха $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})}$ и фотодиссоциации этих молекул необходимо учитывать в расчетах длины цепей разрушения озона в каталитических HO_x -, NO_x -, ClO_x - и O_x -циклах в нижней стратосфере даже в летнее время. Рассчитанные при этом длины цепей позволяют ранжировать эффективность этих каталитических циклов в разрушении озона в нижней стратосфере. При этом наиболее эффективным на высотах меньших 18–19 км над рассматриваемой географической точкой оказывается NO_x -цикл, а на больших высотах — ClO_x -цикл.

Работа выполнена при поддержке госзаданием ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (тема 1.1_12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // Nature. 2005. V. 435. № 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* // Nature. 2000. V. 404. № 6773. P. 66; <https://doi.org/10.1038/35003550>
3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016. 1152 p.
4. *Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al.* // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. № 23. P. 2547; <https://doi.org/10.1029/94GL02781>

5. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 87; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030074>
6. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 76; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16090077>
7. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070049>
8. Зеленов В.В., Апарина Е.В. // Хим. физика. 2023, Т. 42. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
9. Еганов А.А., Кардонский Д.А., Сулименков И.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040064>
10. Borrmann S., Solomon S., Dye J.E. et al. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. D3. P. 3639; <https://doi.org/10.1029/96JD02976>
11. Lary D.J. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. D17. P. 21515; <https://doi.org/10.1029/97JD00912>
12. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report. WMO, Geneva, 1995.
13. Brasseur G., Solomon S. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Montreal. Canada.: Springer, 2005.
14. Jacob D.J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999.
15. Shimazaki T. *Minor constituents in the middle atmosphere*. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
16. Junge C.E., Chagnon C.W. Manson J.E. // J. Geophys. Res. 1961. V. 66. № 7. P. 2163; <https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02163>
17. Turco R.P., Whitten R.C., Toon O.B. // Rev. Geophys. 1982. V. 20. № 2. P. 233; <https://doi.org/10.1029/RG020i002p00233>
18. Larin I.K. // Atmospheric and Climate Sciences. 2013. V.3. № 1. P. 141; <https://doi.org/10.4236/acs.2013.31016>
19. Eremina I.D., Chubarova N.E., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Yermakov A.N. // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2015. T. 51. № 6. P. 624; <https://doi.org/10.1134/S0001433815050047>
20. Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. № 5. P. 1371; <https://doi.org/10.5194/acp-5-1371-2005>
21. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
22. Schwartz S.E., Freiberg J.E. // Atmos. Envir. A. 1981. V. 15. № 7. P. 1129; [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
23. Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al. // Tellus. 2004. V. 56B. P. 294; <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2004.00106.x>
24. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
25. Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24259; <https://doi.org/10.1029/2000jd000181>
26. Hanson D.R., Ravishankara A.R., Solomon S. // J. Geophys. Res. A. 1994. V. 99. D2. P. 3615; <https://doi.org/10.1029/93JD02932>
27. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
28. Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L. // Rev. Geophys. 1997. V. 35. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1029/97RG00078>

EFFECT OF PARTICLES OF THE YOUNG LAYER ON THE LENGTH OZONE DEPLETION CHAINS IN THE ATMOSPHERE

I. K. Larin^{1,*}, G. B. Pronchev¹, A. N. Yermakov¹¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia***E-mail: iklarinar@narod.ru*

The paper presents the results of calculations of the length of ozone destruction chains in the lower stratosphere in HO_x -, NO_x - and ClO_x -catalytic cycles, taking into account heterogeneous chemical reactions (GHR) involving particles of the Young layer. Taking into account these reactions leads to a change in the type of high-altitude profiles of the length of the chains in these cycles, calculated in the approximation of the absence of GHR. At the lower boundary of the Young layer, a degeneration of the chain destruction of ozone in the NO_x cycle is observed, caused by a sharp decline in the concentrations of components of this family due to the capture of gas molecules N_2O_5 . At the same time, there is an increase in the chain length in the HO_x cycle by more than an order of magnitude due to a decrease in the concentrations of OH and HO_2 radicals and, as a result, a decrease in the rate of chain breakage with their participation. At high altitudes, the length of the ozone destruction chains, taking into account GHR, on the contrary, are higher; the acceleration of the destruction of O_3 by chain carriers in HO_x and ClO_x cycles affects. The increase in their concentrations is due to the reduced content of NO and NO_2 in the air. The considered effect of GHR practically disappears at the upper boundary of the Young layer due to the evaporation of particles.

Keywords: ozone, speed, chain length, Junge layer, heterogeneous chemical reactions.

REFERENCES

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // *Nature*. 2005. V. 435. № 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* // *Nature*. 2000. V. 404. № 6773. P. 66; <https://doi.org/10.1038/35003550>
3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
4. *Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. № 23. P. 2547; <https://doi.org/10.1029/94GL02781>
5. *Larin I.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. № 2. P. 375; <https://doi.org/10.1134/S1990793117020075>
6. *Larin I.K., Ermakov A.N., Aloyan A.E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. № 5. P. 860; <https://doi.org/10.1134/S1990793116050079>
7. *Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubonov M.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 5. P. 868; <https://doi.org/10.1134/S1990793121040047>
8. *Zelenov V.V., Aparina E.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. № 1. P. 234; <https://doi.org/10.1134/S1990793123010141>
9. *Eganov A.A., Kardonsky D.A., Sulimenkov I.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. № 2. P. 503; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020240>
10. *Borrmann S., Solomon S., Dye, J.E. et al.* // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. D3. P. 3639; <https://doi.org/10.1029/96JD02976>
11. *Lary D.J.* // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. D17. P. 21515; <https://doi.org/10.1029/97JD00912>
12. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report.* WMO, Geneva, 1995.
13. *Brasseur G., Solomon S.* *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Montreal. Canada.: Springer, 2005.
14. *Jacob D.J.* *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999.
15. *Shimazaki T.* *Minor constituents in the middle atmosphere*. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
16. *Junge C.E., Chagnon C.W., Manson J.E.* // *J. Geophys. Res.* 1961. V. 66. № 7. P. 2163; <https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02163>
17. *Turco R.P., Whitten R.C., Toon O.B.* // *Rev. Geophys.* 1982. V. 20. № 2. P. 233; <https://doi.org/10.1029/RG020i002p00233>
18. *Larin I.K.* // *Atmos. Clim. Sci.* 2013. V. 3. № 1. P. 141; <https://doi.org/10.4236/acs.2013.31016>
19. *Eremina I.D., Chubarova N.E., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Yermakov A.N.* // *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* 2015. V. 51. № 6. P. 624; <https://doi.org/10.1134/S0001433815050047>
20. *Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P. 1371; <https://doi.org/10.5194/acp-5-1371-2005>
21. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
22. *Schwartz S.E., Freiberg J.E.* // *Atmos. Envir. A*. 1981. V. 15. № 7. P. 1129; [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
23. *Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al.* // *Tellus*. 2004. V. 56B. P. 294; <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2004.00106.x>
24. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
25. *Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. P. 24259; <https://doi.org/10.1029/2000jd000181>
26. *Hanson D.R., Ravishankara A.R., Solomon S.* // *J. Geophys. Res. A*. 1994. V. 99. D2. P. 3615; <https://doi.org/10.1029/93JD02932>
27. *Larin I.K., Ermakov A.N., Aloyan A.E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 3. P. 577; <https://doi.org/10.1134/S199079312103009X>
28. *Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L.* // *Rev. Geophys.* 1997. V. 35. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1029/97RG00078>