

Г.П. Гущин

О времени химической жизни семейств атмосферных компонентов и концентрации атомного кислорода в атмосфере

Филиал Главной геофизической обсерватории, г. Санкт-Петербург, Воейково

Поступила в редакцию 14.01.2002 г.

Разработан метод расчета времени химической жизни семейств компонентов атмосферы и, в том числе, семейства нечетного кислорода τ_{O_X} . Приводятся результаты расчета τ_{O_X} на разных высотах в атмосфере по новому методу и сравнение их с результатами расчетов других авторов. Обнаружено значительное расхождение полученных и прежних данных о τ_{O_X} на высотах ниже 30 км. Новые значения τ_{O_X} оказались в 20 – 8000 раз меньше прежних значений. Обсуждаются причины расхождений, и устанавливается, что основные из них – неучет в прежних расчетах влияния окислов азота на величину τ_{O_X} и отсутствие четкости в постановке и решении задачи о расчете τ_{O_X} . Сделан вывод, что на высотах 10 – 50 км семейство нечетного кислорода, и в том числе атмосферный озон, в дневных условиях находится в состоянии фотохимического равновесия или в состоянии, близком к фотохимическому равновесию. Предложен новый способ теоретического расчета концентрации атомного кислорода в атмосфере с учетом фотохимического равновесия семейства нечетного кислорода и наличия в атмосфере окислов азота. Выведена формула для расчета вертикального распределения озона с учетом фотохимического равновесия семейства нечетного кислорода и присутствия в атмосфере окислов азота, хлора и др. компонентов.

Введение

В статье в краткой форме излагаются три связанные между собой разработки фотохимической теории: новый метод и результаты расчета времени химической жизни семейства атмосферных компонентов, новый метод и расчет концентраций атомного кислорода и озона на разных высотах в атмосфере и вопрос о влиянии окислов азота на семейство нечетного кислорода. При этом для расчетов в отличие от ряда работ и обобщений [1, 2, 6] используются не отдельные компоненты атмосферы или смешанные системы, состоящие из отдельных компонентов и семейств, а семейства компонентов, взаимодействующих друг с другом и имеющих малое время химической жизни. Результаты полученных расчетов сравниваются с результатами прежних расчетов.

Под временем химической жизни τ_A атмосферного компонента А (или семейства компонентов A_X), как известно [1, 2], имеется в виду промежуток времени, в течение которого концентрация компонента (или семейства) под действием всех разрушающих этот компонент (или семейство) химических или фотохимических реакций уменьшается в $e = 2,72$ раза по сравнению со своим первоначальным значением. При этом имеются в виду только те реакции, которые разрушают этот компонент (или семейство), другие реакции, образующие этот компонент (или семейство), не учитываются. В качестве первоначального значения концентрации компонента (или семейства) принимается фотохимически равновесное или, в особо оговоренных случаях, иное его значение

на данной высоте в атмосфере. При этом, если нет иных указаний, имеется в виду, что значения τ_A (или τ_{A_X}) относятся к дневным условиям. Из определения τ_A и τ_{A_X} следует, что эти величины зависят от компонента А (или A_X) и, в случае семейства, от состава A_X .

Величина τ_A (или τ_{A_X}) является одной из основных аэрономических характеристик компонента (или семейства) атмосферы и имеет первостепенное значение для определения устойчивости химического состава атмосферы, а также расчетов концентраций компонентов на разных высотах в атмосфере и для построения теории и моделей атмосферных компонентов.

Если $\tau_A < 10$ сут (или $\tau_{A_X} < 10$ сут), то согласно критерию, принятому в [1], компонент А (или семейство A_X) находится в фотохимическом равновесии и процессы переноса в атмосфере практически не влияют на его концентрацию. Если $\tau_A > 100$ сут (или $\tau_{A_X} > 100$ сут), то концентрация компонента А (или A_X) определяется процессами переноса. При $10 < \tau_A < 100$ сут (или $10 < \tau_{A_X} < 100$ сут) концентрация компонента А (или A_X) определяется как фотохимическими, так и динамическими процессами. Согласно другому, более жесткому критерию, опубликованному в работе [2], компонент А (или семейство A_X) находится в фотохимическом равновесии на данной высоте в атмосфере, если τ_A (или τ_{A_X}) меньше постоянной времени зонального переноса в атмосфере, которая на высотах 10 – 35 км не превышает 1 сут, а на высотах 40 – 50 км – не более 5 ч.

Под концентрацией семейства, например нечетного кислорода (O_X), понимается [1, 2] сумма концентраций

$$(O_X) = (O_3) + (O_D') + (O_P^3), \quad (1)$$

где (O_3) – концентрация молекул озона; (O_D') – концентрация кислородных атомов в первом возбужденном состоянии; (O_P^3) – концентрация кислородных атомов в основном состоянии, в дальнейшем обозначаемая (O).

Метод расчета времени химической жизни семейств атмосферных компонентов A_X

Изложен метод расчета τ_{A_X} на разных высотах в атмосфере на примере расчета времени химической жизни семейства нечетного кислорода τ_{O_X} . При этом имеется в виду общий метод, а не частный случай, пригодный для расчета τ_{A_X} любого семейства атмосферных компонентов. Корректного метода такого расчета для τ_{A_X} по сведениям, имеющимся в распоряжении автора, до настоящего времени не существовало, нет его и в работах, приведенных в списке литературы к данной статье.

Для нахождения τ_{O_X} продифференцируем по времени t выражение (1)

$$\frac{d(O_X)}{dt} = \frac{d(O_3)}{dt} + \frac{d(O_D')}{dt} + \frac{d(O)}{dt}. \quad (2)$$

Поскольку, исходя из определения, в рассматриваемом случае учитываются все известные реакции с участием озона, опубликованные в том числе в [1 – 4], производная $\frac{d(O_3)}{dt}$, выражающая скорость изменения концентрации озона, будет иметь следующий вид (нумерация постоянных скоростей реакций K_i – авторская):

$$\begin{aligned} \frac{d(O_3)}{dt} = & [K_1(O)(O_2)(M) + K_{117}(BrO)(HO_2) + \\ & + K_{94}(ClO)(HO_2)] - [(J_{O_3} + J_{O_3}^*)(O_3) + \\ & + K_3(NO)(O_3) + K_{19}(Br)(O_3) + K_4(Cl)(O_3) + \\ & + K_{14}(OH)(O_3) + K_{24}(BrO)(O_3) + K_{16}(HO_2)(O_3) + \\ & + K_{10}(NO_2)(O_3) + K_2(O)(O_3) + K_{55}(O_D')(O_3) + \\ & + K_6(ClO)(O_3) + K_{68}(OCIO)(O_3) + \\ & + K_{25}(SO_2)(O_3)], \quad (3) \end{aligned}$$

где в обыкновенных скобках – концентрации компонентов; (M) = (N_2) + (O_2) – концентрация третьего партнера; J_{O_3} – коэффициент фотодиссоциации молекулы озона, $J_{O_3}^*$ – коэффициент фотодиссоциации возбужденной молекулы озона.

Для оценки слагаемых в выражении (3) и расчета величины τ_{O_X} нами использовались значения K_i ,

J_i и величины концентраций атмосферных компонентов, опубликованные в работах [1 – 5]. Оценка численных значений слагаемых в выражении (3) на высоте 20 км, близкой к высоте максимальной концентрации озона, приведена в табл. 1.

Таблица 1
Оценка численных значений слагаемых в выражении (3).
Высота 20 км, $T = 217$ К

Слагаемое	Численное значение, молекул $\times \times \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	Слагаемое	Численное значение, молекул $\times \times \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
<i>Со знаком плюс</i>		$K_{14}(HO)(O_3)$	$4,9 \cdot 10^4$
$K_1(O)(O_2)(M)$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$K_{16}(HO_2)(O_3)$	$2,4 \cdot 10^4$
$K_{117}(BrO)(HO_2)$	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$K_{19}(Br)(O_3)$	$2,5 \cdot 10^5$
$K_{94}(ClO)(HO_2)$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$K_{24}(BrO)(O_3)$	$2,7 \cdot 10^4$
<i>Со знаком минус</i>		$K_{10}(NO_2)(O_3)$	$7,3 \cdot 10^3$
$J_{O_3}(O_3)$	$1,4 \cdot 10^9$	$K_{55}(O_D')(O_3)$	$3,1 \cdot 10^2$
$K_3(NO)(O_3)$	$1,3 \cdot 10^7$	$K_6(ClO)(O_3)$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
$2K_2(O)(O_3)$	$1,0 \cdot 10^6$	$K_{68}(OCIO)(O_3)$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$K_4(Cl)(O_3)$	$9,0 \cdot 10^4$	$K_{25}(SO_2)(O_3)$	$3,2 \cdot 10^{-7}$

Оставляя только доминирующие члены в выражении (3), без ущерба для результата расчета величины τ_{O_X} получим

$$\begin{aligned} \frac{d(O_3)}{dt} = & K_1(O)(O_2)(M) - [(J_{O_3} + J_{O_3}^*)(O_3) + \\ & + K_3(NO)(O_3) + K_4(Cl)(O_3) + \\ & + K_{16}(HO_2)(O_3) + K_{14}(OH)(O_3) + K_2(O)(O_3)]. \quad (4) \end{aligned}$$

Аналогично получим производные $\frac{d(O_D')}{dt}$ и $\frac{d(O)}{dt}$:

$$\begin{aligned} \frac{d(O_D')}{dt} = & J_{O_3}^*(O_3) + J_{NO_2}^*(NO_2) + J_{O_2}^*(O_2) - \\ & - [K_{105}(O_D')(O_2) + K_{106}(O_D')(N_2) + \\ & + K_{55}(O_D')(O_3)], \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(O)}{dt} = & J_{O_3}(O_3) + J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) + J_{O_2}^*(O_2) + \\ & + K_{105}(O_D')(O_2) + K_{106}(O_D')(N_2) + 2K_{55}(O_D')(O_3) - \\ & - [K_1(O)(O_2)(M) + K_8(O)(NO_2) + K_2(O)(O_3)]. \quad (6) \end{aligned}$$

Складывая (4), (5) и (6), оставляя доминирующие члены, учитывая, что на высотах 10–50 км $J_{NO_2}^* \ll J_{NO_2}$, $J_{O_2}^* \ll J_{O_2}$, и используя (2), получим

$$\begin{aligned} \frac{d(O_X)}{dt} = & J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) - \\ & - [K_3(NO)(O_3) + K_4(Cl)(O_3) + K_{16}(HO_2)(O_3) + \\ & + K_{14}(OH)(O_3) + K_8(O)(NO_2) + 2K_2(O)(O_3)]. \quad (7) \end{aligned}$$

Дифференциальное уравнение (7) позволяет оценить величину τ_{O_X} .

Обозначая на высоте h в атмосфере третий член в квадратных скобках в правой части уравнения (7)

через L_h [см. (10)], получим, что скорость уменьшения концентрации семейства нечетного кислорода равна

$$\frac{d(O_X)}{dt} = -L_h. \quad (8)$$

Интегрируя (8) от $(O_X)_0$ до $(O_X)_t$ и от 0 до t , будем иметь

$$\int_{(O_X)_0}^{(O_X)_t} d(O_X) = - \int_0^t L_h dt. \quad (9)$$

Оценим величину

$$L_h = K_3(NO)(O_3) + K_{14}(OH)(O_3) + K_{16}(HO_2)(O_3) + K_4(Cl)(O_3) + K_8(O)(NO_2) + 2K_2(O)(O_3) \quad (10)$$

на разных высотах в слое атмосферы 10–50 км. (Здесь не используются значения $K_{19}(Br)(O_3)$ и $K_{24}(BrO)(O_3)$ на разных высотах, поскольку они практически не влияют на величину L_h в табл. 4.) Исходные данные для расчета и источники приведены в табл. 2, 3, 7 [4-й столбец с уточненными данными об (O)] и 8 (2-й столбец).

Учет отброшенных слагаемых при отборе доминирующих членов в квадратных скобках формулы (7) может только увеличить значение L_h на высотах 10–50 км в табл. 4 и в соответствии с формулой (13а) уменьшить значение τ_{O_X} на этих высотах, что подтверждает разработанную здесь концепцию фотохимической устойчивости озонного слоя.

Химические реакции, постоянные скорости реакций K_i (при $T = 217$ К) и коэффициенты фотодиссоциации J_A на высоте 20 км [2, 4, 5]

№ реакции	Реакция	K_i , молекул ⁻¹ · см ⁻³ · с ⁻¹ для реакций двух тел и молекул ⁻² · см ⁶ · с ⁻¹ для реакций трех тел; J_A , с ⁻¹
1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-33}$
2	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$K_2 = 6,0 \cdot 10^{-16}$
3	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_3 = 3,2 \cdot 10^{-15}$
4	$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$	$K_4 = 8,7 \cdot 10^{-12}$
5	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_8 = 1,1 \cdot 10^{-11}$
6	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$K_{14} = 2,1 \cdot 10^{-11}$
7	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$K_{16} = 1,4 \cdot 10^{-15}$
8	$(O)_D' + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$K_{55} = 1,2 \cdot 10^{-10}$
9	$(O)_D' + O_2 \rightarrow O + O_2$	$K_{105} = 4,4 \cdot 10^{-11}$
10	$(O)_D' + N_2 \rightarrow O + N_2$	$K_{106} = 3,0 \cdot 10^{-11}$
11	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	$J_{O_2} = 5,0 \cdot 10^{-14}$
12	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	$J_{O_3} = 5,0 \cdot 10^{-4}$
13	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + (O)_D'$	$J_{O_3}^* = 1,5 \cdot 10^{-5}$
14	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	$J_{NO_2} = 1,1 \cdot 10^{-2}$

Следует отметить, что концентрации (O), $(O)_D'$, (Cl), (OH), (HO_2) , приведенные в [2, 5] и табл. 3, определены довольно приближенно, поэтому необходимо дальнейшее совершенствование методики измерения концентрации этих компонентов. Значения слагаемых в (10) и значения L_h на разных высотах приведены в табл. 4.

Таблица 3

Дневная концентрация атмосферных компонентов (атомов · см⁻³ или молекул · см⁻³), коэффициенты фотодиссоциации J_A (с⁻¹) и средняя температура T (К) на разных высотах в атмосфере [2, 5]

h , км	$(O)_D'$	(O_2)	$(NO)^*$	$(NO_2)^*$	(HO_2)	(OH)	(Cl)	J_{O_2}	J_{O_3}	T
10	–	$1,7 \cdot 10^{18}$	$8,6 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^5$	$(4 \cdot 10^1)$	$(2 \cdot 10^{-16})$	$(5 \cdot 10^{-4})$	223
15	–	$8,1 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^5$	$(2 \cdot 10^2)$	$3,0 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	217
20	0,9	$3,6 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	217
25	5	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	222
30	25	$8,8 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	227
35	$1,0 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	237
40	$3,3 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	250
45	$6,0 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{15}$	$6,2 \cdot 10^8$	$8,2 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	264
50	$6,1 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	271

* Значения (NO) и (NO_2) получены по средним экспериментальным данным, опубликованным в графических сводках в работе [2].

Таблица 4

Значения слагаемых и величины L_h (молекул · см⁻³ · с⁻¹) в формуле (10) на разных высотах в атмосфере

h , км	$K_3(NO)(O_3)$	$K_{14}(OH)(O_3)$	$K_{16}(HO_2)(O_3)$	$K_4(Cl)(O_3)$	$K_8(O)(NO_2)$	$2K_2(O)(O_3)$	L_h
10	$3,3 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
15	$5,6 \cdot 10^6$	$9,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^7$	$9,4 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^7$
20	$1,3 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^7$
25	$2,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^7$
30	$2,5 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^7$
35	$1,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^7$
40	$1,5 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^7$
45	$2,0 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$
50	$4,6 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$9,9 \cdot 10^6$

Из табл. 4 следует, что величина L_h , например, на высоте 30 км определяется в основном слагаемым $K_3(\text{NO})(\text{O}_3)$. Поэтому на указанной высоте формула (9) принимает вид

$$\int_{(\text{O}_X)_0}^{(\text{O}_X)_t} d(\text{O}_X) = - \int_0^t K_3(\text{NO})(\text{O}_3) dt. \quad (11)$$

Учитывая, что величина K_3 в формуле (11) практически постоянна в течение нескольких суток, ее можно вынести за знак определенного интеграла. Используя теорему о среднем значении определенного интеграла от произведения двух функций и теорему о среднем значении определенного интеграла для одной функции, из (11) получим

$$(\text{O}_X)_t - (\text{O}_X)_0 = -K_3(\text{O}_3)_{\xi_1} (\text{NO})_{\xi_2} t, \quad (12)$$

где $(\text{O}_3)_{\xi_1}$ и $(\text{NO})_{\xi_2}$ – промежуточные значения (O_3) и (NO) внутри интервала $0 < \xi < t$. Полагая согласно определению τ_{O_X} , что

$$(\text{O}_X)_t = \frac{1}{e} (\text{O}_X)_0,$$

где

$$1/e = 0,368,$$

и, следовательно,

$$(\text{O}_X)_t - (\text{O}_X)_0 = -0,632(\text{O}_X)_0,$$

и учитывая, что в этом случае $t = \tau_{\text{O}_X}$, из (12) для высоты 30 км получим

$$\tau_{\text{O}_X} = 0,632(\text{O}_X)_0 / [K_3(\text{O}_3)_{\xi_1} (\text{NO})_{\xi_2}]. \quad (13)$$

Значения $(\text{O}_3)_{\xi_1}$ и $(\text{NO})_{\xi_2}$ в формуле (13) из геометрического смысла определенного интеграла [из сравнения площадей в двух случаях, выделяемых подынтегральными функциями (O_3) и (NO) в (11) в интервале от 0 до t , с прямоугольными площадями той же длины, имеющими ординаты $(\text{O}_3)_{\xi_1}$ и $(\text{NO})_{\xi_2}$] можно принять равными $(\text{O}_3)_{\text{cp}}$ и $(\text{NO})_{\text{cp}}$, приведенными по экспериментальным данным в табл. 3 и 8. При этом учитывается тот факт, что функции (O_3) и (NO) в зависимости от t являются всегда положительными величинами. В общем виде для расчетов на высотах 30–50 км в знаменателе формулы (13) используется выражение, аналогичное (10):

$$\begin{aligned} L'_h = & K_3(\text{NO})_{\xi_2}(\text{O}_3)_{\xi_1} + K_{14}(\text{OH})_{\xi_3}(\text{O}_3)_{\xi_1} + \\ & + K_{16}(\text{HO}_2)_{\xi_4}(\text{O}_3)_{\xi_1} + K_4(\text{O}_3)_{\xi_1}(\text{Cl})_{\xi_5} + \\ & + K_8(\text{NO}_2)_{\xi_6}(\text{O})_{\xi_7} + 2K_2(\text{O}_3)_{\xi_1}(\text{O})_{\xi_7}, \end{aligned}$$

в котором величины $(\text{O}_3)_{\xi_1}$, $(\text{NO})_{\xi_2}$, $(\text{OH})_{\xi_3}$, $(\text{HO}_2)_{\xi_4}$, $(\text{Cl})_{\xi_5}$, $(\text{NO}_2)_{\xi_6}$, $(\text{O})_{\xi_7}$ близки к их средним значениям на рассматриваемой высоте (табл. 3, 7 (4-й столбец) и 8 (2-й столбец)), а величина L'_h близка к величине L_h .

Исходя из изложенного, в слое 10–50 км

$$\tau_{\text{O}_X} = [0,632(\text{O}_X)_0] / L_h. \quad (13a)$$

Результаты расчета времени химической жизни семейства нечетного кислорода τ_{O_X} и сравнение их с данными других авторов

Результаты расчетов τ_{O_X} по формуле (13a) приведены в табл. 5 (во 2-м столбце). В качестве значения $(\text{O}_X)_0$, входящего в (13a), были использованы значения (O_3) , приведенные в табл. 8 по данным [2], в качестве значений L'_h использовались значения L_h , приведенные в табл. 4.

Таблица 5

Значения времени химической жизни семейства нечетного кислорода в дневных условиях τ_{O_X} (ч) в слое атмосферы 10–50 км по разным данным

h , км	τ_{O_X} по формуле (13a)	τ_{O_X} [2]	τ_{O_X} [1, 6], зима, 45° с.ш.
10	16	–	–
15	7,2	$2,5 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^5$
20	25	$1,4 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$
25	19	$1,7 \cdot 10^3$	$9,7 \cdot 10^3$
30	16	$2,8 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$
35	15	55	$2,8 \cdot 10^2$
40	6,3	19	$1,7 \cdot 10^2$
45	2,9	5,5	42
50	1,8	2,2	22

В табл. 5 приведены для сравнения широко используемые данные о τ_{O_X} , опубликованные в работах [1, 2, 6]. Как видно из табл. 5, полученные автором значения τ_{O_X} резко отличаются от принятых в [1, 2, 6] значений на высотах ниже 35 км. Значения τ_{O_X} , полученные автором настоящей работы на высотах 15–35 км, в 18–39000 раз меньше, чем значения, опубликованные в работах [1, 2, 6]. Отсюда, учитывая указанные выше критерии фотохимического равновесия, а также результаты расчета величины τ_{O_X} , следует вывод, что вопреки сложившимся представлениям во всем слое атмосферы 10–50 км семейство нечетного кислорода в дневное время находится в состоянии фотохимического равновесия, в том числе в слое 10–30 км. Выше 40 км значения τ_{O_X} , полученные автором статьи и другими авторами, сравнительно близки друг к другу.

Данные о τ_{O_X} , использованные для сравнения (см. табл. 5, 4-й столбец), опубликованные в [6] и приведенные в [1], были получены, как это отмечено в [1], на основании учета скорости образования озона в момент фотохимического равновесия, а не скорости разрушения озона, как это следует из определения τ_{O_X} . При этом скорость образования озона рассчитывалась только по величине $2J_{\text{O}_2}(\text{O}_2)$, т.е. учитывалась только реакция фотодиссоциации 11 (см. табл. 2), в результате которой образуются два атома кислорода,

быстро рекомбинирующие с молекулами кислорода по реакции 1 (см. табл. 2) и образующие озон. Однако в атмосфере, как это видно из реакции 14 (см. табл. 2), образование атомного кислорода происходит также под действием фотодиссоциации NO_2 с последующим образованием озона по реакции 1 (см. табл. 2). Скорость образования атомного кислорода по реакциям 11 и 14 (см. табл. 2), равная $2J_{\text{O}_2}(\text{O}_2)$ и $J_{\text{NO}_2}(\text{NO}_2)$, соответственно, и их численные значения на разных высотах в атмосфере приведены в табл. 6.

Таблица 6

Скорость образования атомного кислорода по реакциям 11 и 14 (табл. 2) на разных высотах в атмосфере

h , км	По реакции 11 $2J_{\text{O}_2}(\text{O}_2)$, атомов $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	По реакции 14 $J_{\text{NO}_2}(\text{NO}_2)$, атомов $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
10	$6,8 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^7$
15	$4,9 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^7$
20	$3,6 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^7$
25	$3,2 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^7$
30	$3,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^7$
35	$1,4 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$
40	$1,7 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^6$
45	$1,8 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^5$
50	$1,4 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^5$

Из табл. 6 следует, что на высотах 10 – 30 км скорость образования атомного кислорода по реакции 11 (см. табл. 2) значительно меньше скорости реакции 14 (см. табл. 2) и только выше 40 км скорость реакции 11 превышает скорость реакции 14. Следовательно, в работе [6] не учтено действие двуокиси азота на озон, что и привело к завышенным значениям τ_{O_X} на высотах 10 – 30 км, приведенным в работах [1, 6].

В другой работе [2] расчет величины τ_{O_X} производится по формуле, вывод которой не известен и не приводится и в которой в конечном итоге не учитываются окислы азота:

$$\tau_{\text{O}_X} = \frac{(\text{O}_X)}{2K_{34}(\text{O})^2(M) + 2K_2(\text{O})(\text{O}_3) + D}, \quad (14)$$

где

$$D = K_{76}(\text{H})(\text{O}_3) + K_{11}(\text{O})(\text{OH}) + K_{12}(\text{O})(\text{HO}_2) + K_{14}(\text{OH})(\text{O}_3) + K_{16}(\text{HO}_2)(\text{O}_3) + K_8(\text{O})(\text{NO}_2) + K_3(\text{NO})(\text{O}_3) + K_5(\text{O})(\text{ClO}) + K_4(\text{Cl})(\text{O}_3). \quad (15)$$

В знаменатель формулы (14) вошли все члены с отрицательными знаками (включая величину D), т.е. те члены, которые разрушают семейство нечетного кислорода.

Из физического смысла формулы (14) следует, что под τ_{O_X} здесь имеется в виду промежуток времени, в течение которого концентрация молекул (O_X) в единичном объеме разрушается *полностью* (поскольку количество молекул в 1 см^3 делится на скорость разрушения этих молекул в 1 см^3), а не в 2,72 раза, как это требуется по определению.

Учитывая изложенные выше замечания, следует отметить, что в работах [2, 6] опубликовано время

химической жизни семейства нечетного кислорода (O_X), полученное в результате нечеткой постановки задачи и неучета ряда факторов, связанных с расчетом времени химической жизни семейств атмосферных компонентов.

О концентрации атомного кислорода на разных высотах в атмосфере

Концентрация атомного кислорода в атмосфере (O) является до сих пор трудно определяемой величиной, и при этом атомный кислород является одним из важнейших компонентов атмосферы. (Имеются значительные расхождения в средних значениях концентрации атомного кислорода в разных публикациях. Так, на высоте 20 км, по данным, приведенным в [7], концентрация (O) равна $1,85 \cdot 10^7$, по данным [16] – $2,4 \cdot 10^6$, по данным [2] – $9,4 \cdot 10^5$.) Существуют два способа теоретического расчета концентрации атомного кислорода в атмосфере: старый и новый, предлагаемый автором. В старом, широко известном способе [2, 10, 13] для расчета (O) стационарные условия (или условия фотохимического равновесия) накладываются только на один компонент – на концентрацию атомного кислорода, т.е.

$$\frac{d(\text{O})}{dt} = 0. \quad (16)$$

В этом случае из соотношения (6) в слое атмосферы 10–50 км при учете доминирующих членов будем иметь

$$\frac{d(\text{O})}{dt} = J_{\text{O}_3}(\text{O}_3) - K_1(\text{O})(\text{O}_2)(M), \quad (17)$$

откуда на основании (16) получим известную формулу [2, 10, 13]:

$$(\text{O}) = J_{\text{O}_3}(\text{O}_3) / [K_1(\text{O}_2)(M)]. \quad (18)$$

Результаты расчета (O) по формуле (18) с использованием исходных данных из работ [2, 4] приведены в табл. 7 (3-й столбец).

Таблица 7

Концентрация атомного кислорода (O) на разных высотах в атмосфере, по данным работы [2] и расчетам по формулам (18) и (20)

h , км	Концентрация атомного кислорода (O), молекул $\cdot \text{см}^{-3}$		
	По данным [2]	По формуле (18)	По формуле (20)
10	$1,5 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^8$
15	$5,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^8$
20	$9,4 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^8$
25	$6,7 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^8$
30	$4,0 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$
35	$2,4 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$
40	$1,2 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$
45	$3,7 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^9$
50	$6,5 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$8,7 \cdot 10^9$

В новом способе расчета (O) стационарные условия накладываются на концентрацию семейства нечетного кислорода (1), т.е.

$$\frac{d(O_X)}{dt} = 0. \quad (19)$$

Тогда из (7) и (19) получим

$$(O) = [J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) - K_3(NO)(O_3) - K_4(Cl)(O_3) - K_{14}(OH)(O_3) - K_{16}(HO_2)(O_3)] / [K_8(NO_2) + 2K_2(O_3)]. \quad (20)$$

Результаты расчета концентрации (O) по формуле (20) с использованием табл. 3, 4 и 8 (2-й столбец) показаны в табл. 7 (4-й столбец). Основной вклад в концентрацию (O) в формуле (20) на высотах 10–30 км вносят концентрации (O₃), (NO₂) и (NO). Для расчета концентрации (O) по формуле (20) использовались средние экспериментальные данные об этих концентрациях, взятые из [2] (табл. 3 и 8). Заметим, что в формуле (20), в отличие от (18), концентрация (O) уменьшается с увеличением концентрации (O₃).

Из рассмотрения результатов расчетов, приведенных в табл. 7, следует, что, во-первых, данные о концентрации (O), приведенные в работе [2], близки к данным, полученным по старому способу по формуле (18). Сравнительно небольшие расхождения в полученных значениях (O) (2-й и 3-й столбцы табл. 7) можно объяснить неодинаковостью исходных данных о величинах J_{O₃} и K₁, принятых для расчета (O). Во-вторых, концентрации (O), полученные по новому способу по формуле (20) (4-й столбец табл. 7) очень сильно отличаются на высотах 10 – 30 км от концентраций (O), полученных по старому способу (2-й и 3-й столбцы табл. 7).

Значения концентраций атомного кислорода, полученных по новому способу, в 30 раз больше на высоте 25 км и в 23000 раз больше на высоте 10 км, чем полученных по старому способу. На высотах 35 – 50 км концентрации (O), полученные по старому и новому способам, близки друг к другу. Очевидно, что корректность нового способа расчета (O) могут подтвердить непосредственные измерения (O) в атмосфере. Следует добавить, что в отличие от старого способа расчета (O) в новом способе расчета этой величины учитываются концентрации окислов азота (NO₂) и (NO) [формула (20)] и их учет значительно увеличивает расчетную концентрацию (O) на высотах 10 – 30 км.

О влиянии окислов азота на атмосферный озон

Первые работы по исследованию влияния окислов азота NO и NO₂ на распределение озона в атмосфере появились, как об этом указывается в монографии С.П. Перова и А.Х. Хргиана [7], в 1968 г. (В [7]

упоминается гипотеза Е.Н. Коначенка [15] о возможности уменьшения концентрации озона в атмосфере вследствие уменьшения концентрации атомного кислорода, происходящего под действием его реакций с компонентами атмосферы, включая окислы азота. Однако согласно формуле (22) уменьшение концентрации атомного кислорода в атмосфере приводит к увеличению фотохимически равновесной концентрации озона.)

В 1968 г. автор показал на основе расчетов и анализа их результатов, с использованием химических и фотохимических реакций [8], что *присутствие окислов азота в нижней стратосфере вызывает уменьшение равновесной концентрации и времени химической жизни озона по сравнению с чисто кислородной атмосферой*. В автореферате диссертации [9], разосланном во все научно-исследовательские учреждения страны, занимающиеся изучением атмосферы, и центральные библиотеки, были подробно изложены эти результаты. Автором [8, 9] в 1968 г. и повторно в работе [10] в 1972 г. была выведена формула для нахождения τ_{O_X}. При этом были приняты условия

$$\frac{d(O)}{dt} = 0, \quad \frac{d(O_3)}{dt} = 0,$$

что соответствует семейству O_X['], состоящему из компонентов O, O₃. Под τ_{O₃}['] в рассматриваемом случае имелся в виду промежуток времени, в течение которого концентрация (O₃), с учетом влияния упомянутого семейства, уменьшалась в 2 раза. Было получено [8, 9]:

$$\tau_{O_X}' = 0,7 / K_3(NO), \quad (21)$$

что очень близко к формуле (13), когда (O_X)₀ = (O₃)_{ξ₁}, несмотря на то что эти формулы выведены в разное время разными методами.

Позже и независимо от автора Крутцен в 1970 г. в краткой статье [11] высказал мнение, что баланс озона в стратосфере зависит очень сильно от окислов азота, образующихся за счет окисления закиси азота N₂O, выделяющейся на поверхности земли. (П. Крутцен – лауреат Нобелевской премии по химии 1995 г. (вместе с М. Молина и Ш. Роуландом), присужденной за исследования атмосферного озона. Считается первооткрывателем в вопросе о влиянии окислов азота на атмосферный озон, и его приоритет в этом вопросе основывается на статье [11]. М. Молина и Ш. Роуланд получили Нобелевскую премию за исследования влияния хлорсодержащих соединений на атмосферный озон.) Используя 19 химических и фотохимических реакций с участием семейства нечетного кислорода, окислов азота и водородных радикалов, Крутцен [11] показал, что скорости реакций, разрушающих озон, по сравнению со скоростями реакций, образующих озон, больше последних на высотах более 25 км. Это означает, что концентрация озона на указанных высотах под влиянием в основном окислов азота должна в равновесном состоянии быть меньше,

чем в чисто кислородной атмосфере. Однако конкретных результатов расчета новых равновесных концентраций озона Кругцен [11] в отличие от автора [8, 9], не привел, так же как и значений времени химической жизни озона или семейства нечетного кислорода. По последним оценкам (табл. 8, 3-й и 4-й столбцы), уменьшение равновесной концентрации озона под действием окислов азота происходит и ниже 25 км, захватывая диапазон высот 10–35 км [см. также [12]].

Таблица 8

Концентрация озона (O₃) на разных высотах в атмосфере по средним экспериментальным данным и расчетам по формулам в дневных условиях

h, км	Концентрация озона (O ₃), молекул · см ⁻³			
	По средним экспериментальным данным [2]	По формуле (22) для атмосферы, содержащей окислы азота и (O) из [2] табл. 7	По формуле (23) для чисто кислородной атмосферы	По формуле (22) для атмосферы, содержащей окислы азота и (O) из табл. 7, рассчитанной по формуле (20)
10	1,0 · 10 ¹²	2,7 · 10 ¹²	4,8 · 10 ¹²	1,0 · 10 ¹²
15	1,1 · 10 ¹²	4,2 · 10 ¹²	5,8 · 10 ¹²	1,1 · 10 ¹²
20	2,9 · 10 ¹²	4,3 · 10 ¹²	7,1 · 10 ¹²	2,9 · 10 ¹²
25	3,2 · 10 ¹²	4,4 · 10 ¹²	1,2 · 10 ¹³	3,2 · 10 ¹³
30	2,6 · 10 ¹²	2,8 · 10 ¹²	9,4 · 10 ¹²	2,6 · 10 ¹²
35	2,0 · 10 ¹²	1,6 · 10 ¹²	4,4 · 10 ¹²	2,0 · 10 ¹²
40	1,0 · 10 ¹²	1,0 · 10 ¹²	1,2 · 10 ¹²	1,0 · 10 ¹²
45	3,2 · 10 ¹¹	4,6 · 10 ¹¹	4,0 · 10 ¹¹	3,2 · 10 ¹¹
50	1,0 · 10 ¹¹	1,4 · 10 ¹¹	1,8 · 10 ¹¹	1,0 · 10 ¹¹

С точки зрения настоящей работы вопрос о влиянии окислов азота на атмосферный озон сводится к следующему. Учитывая вышеизложенное и считая, что нечетный кислород в атмосфере находится в состоянии фотохимического равновесия, из уравнения (7) при $\frac{d(O_X)}{dt} = 0$ получим фотохимически равновесное значение (O₃):

$$(O_3) = [J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) - K_8(O)(NO_2)] / [K_3(NO) + K_4(Cl) + K_{14}(OH) + K_{16}(HO_2) + 2K_2(O)]. \quad (22)$$

Для чисто кислородной атмосферы [точнее, атмосферы, содержащей только семейство нечетного кислорода и, например, аргон вместо азота в тех же концентрациях, что необходимо для сохранения концентрации (M)] известна [2, 10, 13, 14] формула концентрации озона на разных высотах в атмосфере

$$(O_3) = (O_2) \sqrt{\frac{J_{O_2} K_1(M)}{J_{O_3} K_2}}. \quad (23)$$

С целью сравнения значений концентраций озона в слое 10–50 км, вычисленных для средних условий

по формулам (22) и (23), между собой и со средними экспериментальными данными, приводятся табл. 8. Данные для расчета табл. 8 взяты из табл. 2–4 и 7. Из табл. 8 следует, что данные о равновесных концентрациях (O₃), полученные по формуле (22), близки к средним данным наблюдений за (O₃) [2] на высотах 30–50 км и превышают их в слое 10–30 км. Если в формуле (22) использовать концентрации (O), полученные по новому способу (см. табл. 7, 4-й столбец), то вычисленные значения (O₃) будут тогда равны средним экспериментальным значениям во всем слое атмосферы 10–50 км, приведенным в табл. 8 в 5-м столбце. (Это обстоятельство является следствием того, что формулы (20) и (22) выводятся из одного и того же выражения (7) при $\frac{d(O_X)}{dt} = 0$.) Данные, полученные по формуле (23) для чисто кислородной атмосферы, на высотах ниже 35 км заметно завышены, и по сравнению с ними данные, полученные по формуле (22), меньше их в 1,5 – 3 раза, а с учетом новых значений (O) – в 2,5 – 5 раз.

Из приведенных в табл. 8 значений (O₃) следует вывод, что присутствие окислов азота в атмосфере вызывает в рассматриваемом случае уменьшение концентрации озона на высотах 10–35 км (см. столбцы 3-й и 4-й табл. 8) по сравнению с чисто кислородной атмосферой.

Выводы

В результате применения разработанной автором методики расчета времени химической жизни семейств атмосферных компонентов показано, что семейство нечетного кислорода и в том числе озон вопреки существующим представлениям находятся в дневное время в состоянии фотохимического равновесия во всей толще стратосферы, включая высоты 10–30 км. Полученный результат приведет к пересмотру сложившихся представлений об атмосферном озоне, в том числе касающихся его фотохимической устойчивости в нижней стратосфере. При моделировании фотохимических процессов, влияющих на озон, с использованием времени химической жизни семейства нечетного кислорода τ_{O_X} , следует учитывать существенное уточнение этой величины на высотах 10–30 км, полученное в настоящей работе.

В результате применения разработанного автором нового способа теоретического расчета концентрации атомного кислорода с учетом фотохимического равновесия семейства нечетного кислорода и наличия в атмосфере окислов азота были получены расчетные значения концентраций атомного кислорода на разных высотах в стратосфере. На высотах 10–30 км новые значения концентрации атомного кислорода оказались в 30–23000 раз больше, чем принятые раньше. Выведена формула для расчета вертикального распределения озона в атмосфере при учете фотохимического равновесия семейства нечетного кислорода.

1. Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х. Озонный щит земли и его изменения. СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. 288 с.
2. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 414 с.
3. Александров Э.Л., Кароль И.Л., Ракинова Л.Р., Седунов Ю.С., Хргиан А.Х. Атмосферный озон и изменения глобального климата. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. 167 с.
4. De More W.B., Sander S.P., Golden D.M. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. NASA, California, 1990. 217 p.
5. Nicolet M. Etude des reactions chimiques de l'ozone dans la stratosphere. Institut Roy. Met. de Belgique, 1978. 536 p.
6. Atmospheric Ozone 1985. Assessment of our understanding of the processes controlling the present distribution and changes. 1986. V. I–III. WMO, Geneva, Report № 16.
7. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 288 с.
8. Гуцин Г.П. Исследование озона в земной атмосфере: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: Главная геофизическая обсерватория, 1968. 436 с.
9. Гуцин Г.П. Исследование озона в земной атмосфере: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: Главная геофизическая обсерватория, 1969. 64 с.
10. Гуцин Г.П. Фотохимическая теория атмосферного озона // Труды ГГО. 1972. Вып. 279. С. 94–127.
11. Crutzen P.J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 1970. V. 96. N 408. P. 320–325.
12. Johnston H.S. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from SST exhaust // Science. 1971. V. 173. N 3996. P. 517–522.
13. Dütsh H.U. Photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons unter Berücksichtigung von Nichtgleichgewicht. Zuständen. Diss. Z. rich, 1946. 113 S.
14. Гуцин Г.П. Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1964. 341 с.
15. Конашенков В.Н. О фотохимической теории озона // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1968. Т. 4. № 7. С. 797–799.
16. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 292 с.

G.P. Gushchin. On chemical lifetime of atmospheric constituents and concentration of atomic oxygen in the atmosphere.

A method is developed for calculation of the chemical lifetime of atmospheric constituents, in particular, of the odd oxygen family τ_{O_x} . The values τ_{O_x} calculated at different altitudes in the atmosphere are presented and compared with the results calculated by other authors. A significant discrepancy in the calculated results is found for the altitudes below 30 km. The new values of τ_{O_x} turned out to be 20–8000 times smaller than the previous ones. Causes for such a discrepancy are discussed and it is found that the main causes are neglect of the effect of nitrogen oxides on τ_{O_x} in the previous calculations and unclear formulation and solution of the problem on τ_{O_x} calculation. It is concluded that at the altitudes of 10–50 m the odd oxygen family, including atmospheric ozone, in daytime is in the state of photochemical equilibrium or the state close to photochemical equilibrium. A new method is proposed for theoretical calculation of the concentration of atomic oxygen in the atmosphere taking into account the photochemical equilibrium of the odd oxygen family and the presence of nitrogen oxides in the atmosphere. An equation is derived for calculation of the vertical ozone distribution taking into account the photochemical equilibrium of the odd oxygen family and the presence of nitrogen and chlorine oxides and other components in the atmosphere.