

УДК 504.3.054.541.124, 541.12

ВЛИЯНИЕ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ НА АТМОСФЕРНОЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕЧЕТНОГО КИСЛОРОДА

© 2023 г. И. К. Ларин*

Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН,
Ленинский просп., д. 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

*e-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 25.03.2023 г.

Принята к публикации 26.04.2023 г.

Представлены данные о влиянии глобального потепления на атмосферное время жизни нечетного кислорода, O_x . Полученные результаты характеризуют эффект на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 15–55 км в январе–июне 2000-го–2100-го годов. Данные для расчетов были получены с помощью интерактивной радиационно-химической двумерной модели SOCRATES. С ее помощью была предварительно рассчитана суммарная скорость гибели O_x в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x . Аналогичным образом была определена концентрация O_x , равная сумме концентраций O_3 , $O(^3P)$ и $O(^1D)$. В качестве начальных условий для расчетов по модели SOCRATES использовались сценарии Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) RCP 4.5 и RCP 6.0 для указанных выше условий.

Ключевые слова: каталитические циклы, химические семейства, цепной процесс, лимитирующая стадия цепного процесса, скорость продолжения цепи в каталитическом цикле

DOI: 10.31857/S0002351523040119, EDN: YOTJPP

ВВЕДЕНИЕ

Ранее вопрос о времени жизни нечетного кислорода рассматривался в нескольких работах автора [Larin, 2017; Larin, 2018; Larin, 2019]. В [Larin, 2017] впервые атмосферное время жизни нечетного кислорода было рассчитано с учетом его гибели в известных каталитических циклах, тогда как ранее в подобных расчетах учитывалась гибель O_x только в кислородном цикле (см., например, [Brasseur and Solomon, 2005; Jacob, 1999]), что приводило к завышению искомой величины. Укажем также, что приведенные в [Larin, 2017] данные были получены только для одной широты и одного сезона. Оставалось не ясным, каким образом этот экологически важный параметр будет меняться при изменении широты и сезона. В связи с этим были выполнены расчеты атмосферного времени жизни нечетного кислорода в диапазоне широт 10° – 80° Северного полушария в декабре и июне 1995 года [Larin, 2019]. Расчеты атмосферного времени жизни O_x , τO_x , проводились по формуле (1):

$$\tau O_x = \frac{[O_x]}{\sum W_x(-O_x)}, \quad (1)$$

где $[O_x]$ концентрация компонент нечетного кислорода, равная сумме концентраций O_3 , $O(^3P)$ и

$O(^1D)$, а $\sum W_x(-O_x)$ – суммарная скорость разрушения O_x в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x . В свою очередь скорость гибели нечетного кислорода в каждом конкретном цикле, $W_x(-O_x)$, рассчитывалась по формуле (2) [Larin, 2018]

$$W_x(-O_x) = 2 * \sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(X)} \right)^{-1}, \quad (2)$$

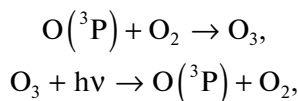
где n – число реакций продолжения цепи в цикле, $W_i(X)$ – скорость i -й реакции продолжения цепи в

цикле X , $\sum_{i=2}^{i=n} \left(\frac{1}{W_i(X)} \right)^{-1}$ – скорость продолжения цепи в цикле X . Коэффициент 2 означает, что в реакциях продолжения цепи погибает две частицы нечетного кислорода.

Было показано, что в июне значения атмосферного времени жизни O_x лежат в достаточно узком высотно-широтном диапазоне, причем величины времен жизни для декабря и июня в нижней стратосфере низких широт одинаковы, что объясняется одинаковыми условиями в этой зоне в эти сезоны. Показано также, что на больших высотах и широтах времена жизни нечетного кис-

лорода в декабре заметно больше, чем в июне, что объясняется главным образом различием в скорости гибели нечетного кислорода в эти сезоны.

В заключение этой части рассмотрим связь τO_x с временами жизни O_3 , $O(^3P)$ и $O(^1D)$. В [Brasseur and Solomon, 2005], как уже говорилось выше, τO_x рассчитывалось по формуле, аналогичной формуле (1), в знаменателе которой вместо $\sum W_x (-O_x)$ стояла сумма скоростей реакций гибели озона с участием компонент только кислородного семейства. Аналогичным образом рассчитывались времена жизни O_3 , $O(^3P)$ и $O(^1D)$. При этом допускались и другие неточности. Так, например, ошибочно принималось, что фото-диссоциация O_3 на $O(^3P)$ или $O(^1D)$ приводит к гибели O_3 , хотя еще Чепмен показал, что единственным процессом, который приводит к гибели O_3 , является его реакция с $O(^3P)$ [Chapman, 1930]. Аналогичные ошибки были допущены и при определении времен жизни $O(^3P)$ и $O(^1D)$. Поскольку знаменатели в формулах для времен жизни O_3 , $O(^3P)$ и $O(^1D)$ в [Brasseur and Solomon, 2005] были разными, то разными получились и времена жизни, что противоречит результатам, изложенным в [Shimazaki, 1985], согласно которым времена жизни всех кислородных компонент одинаковы и равны времени жизни всего семейства O_x . Этот вывод следует непосредственно из теории Чепмена и может быть получен, если в формулах для определения времен жизни O_3 , $O(^3P)$ и $O(^1D)$ положить знаменатель равным скорости рекомбинации O_3 и $O(^3P)$. Следует также сказать, что выводы относительно времен жизни кислородных компонент справедливы только при наличии солнечного света, который обеспечивает их быстрое превращение друг в друга в ходе так называемых нулевых циклов типа



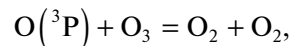
протекающих без потери озона. Ночью нулевые циклы, требующие света, останавливаются, связь между компонентами и семейством исчезает, и каждая компонента погибает в соответствии со своим индивидуальным стоком, который определяет ее индивидуальное время жизни. Вопросы дневных и ночных времен жизни компонент кислородного семейства были рассмотрены в работе [Larin and Kuskov, 2014].

Согласно [Larin, 2017], для расчета времени жизни нечетного кислорода, нужно знать концентрацию O_x и суммарную скорость гибели озона в каталитических циклах, $\sum W_x (-O_x)$. Переходим к расчетам.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ГИБЕЛИ ОЗОНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ В 2000-м И 2100-м ГОДУ

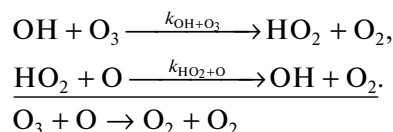
Расчет скорости гибели озона в каталитических циклах проводился с помощью формулы (2), приведенной выше. При расчетах скорости гибели озона в конкретных циклах учитывались следующие реакции продолжения цепи.

Кислородный цикл O_x [Chapman, 1930]

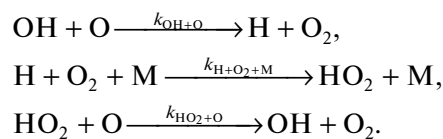


Водородный цикл HO_x [Hampson, 1964]

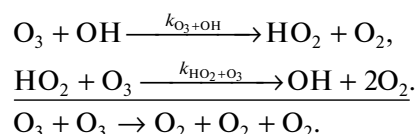
Цикл 1



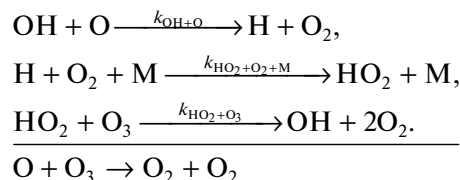
Цикл 2



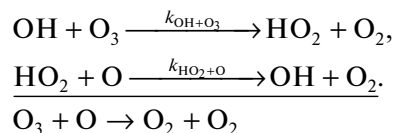
Цикл 3



Цикл 4

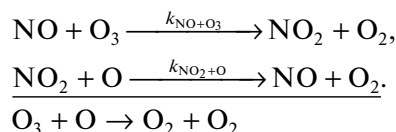


Цикл 5

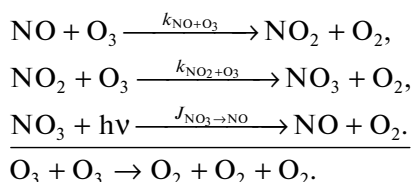


Азотно-окисный цикл NO_x [Гушин, 1968; Strutzen, 1971; Johnston, 1971].

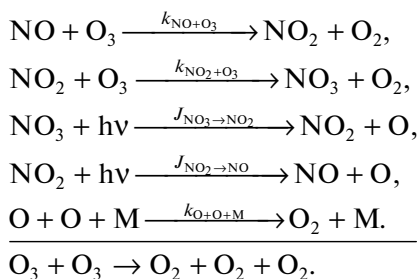
Цикл 1



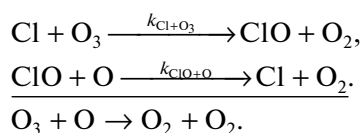
Цикл 2



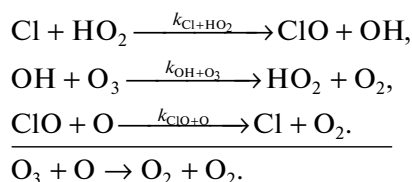
Цикл 3

Хлорный цикл ClO_x [Wofsy et al., 1974]

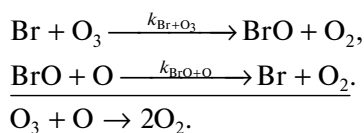
Цикл 1



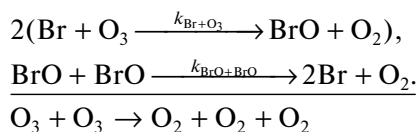
Цикл 2

Бромный цикл BrO_x

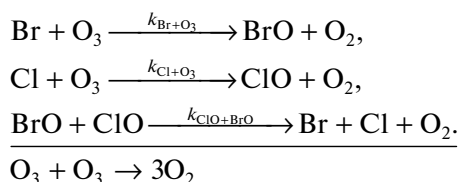
Цикл 1 [Wofsy et al., 1975]



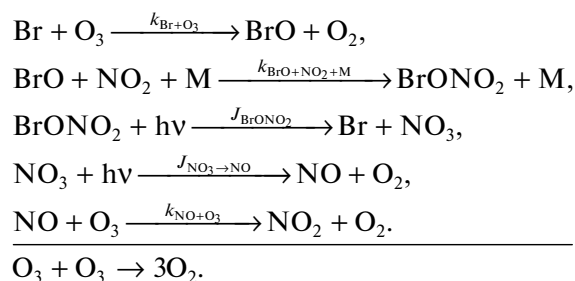
Цикл 2



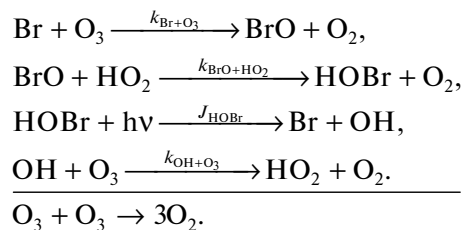
Цикл 3 [Yong et al., 1980]



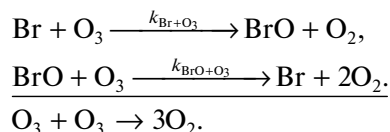
Цикл 4



Цикл 5



Цикл 6



В расчетах использовались константы скоростей реакций из [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov]. Результаты расчетов суммарной скорости разрушения озона в O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклах для условий июня и января 2000-го и 2100-го годов, рассчитанных по сценариям IPCC RCP 4.5 и RCP 6.0 [http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=htmlpage&pag], показаны на рис. 1. Для 2000-го года сценарии RCP 4.5 и RCP 6.0 совпадают, поэтому совпадают и данные расчетов.

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ НА АТМОСФЕРНОЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕЧЕТНОГО КИСЛОРОДА

Как уже говорилось выше, это влияние рассчитывалось путем учета нового (по сравнению с 2000-м годом) высотного распределения температуры, которое возникло благодаря изменению атмосферного содержания парниковых газов в 2100-м году в соответствии со сценариями IPCC RCP 4.5 и RCP 6.0. Высотные профили температуры для условий июня и января 2000-го и 2100-го гг. по сценариям RCP 4.5 и RCP 6.0, которые учитывались в расчетах, показано на рис. 2.

Из данных, представленных на рис. 2 можно видеть, что помимо естественных сезонных изменений, происходят изменения, связанные со сценариями: при переходе от сценария RCP 4.5 к сценарию RCP 6.0 похолодание стратосферы увеличивается, что объясняется разницей в прогнозах относительно атмосферного содержания пар-

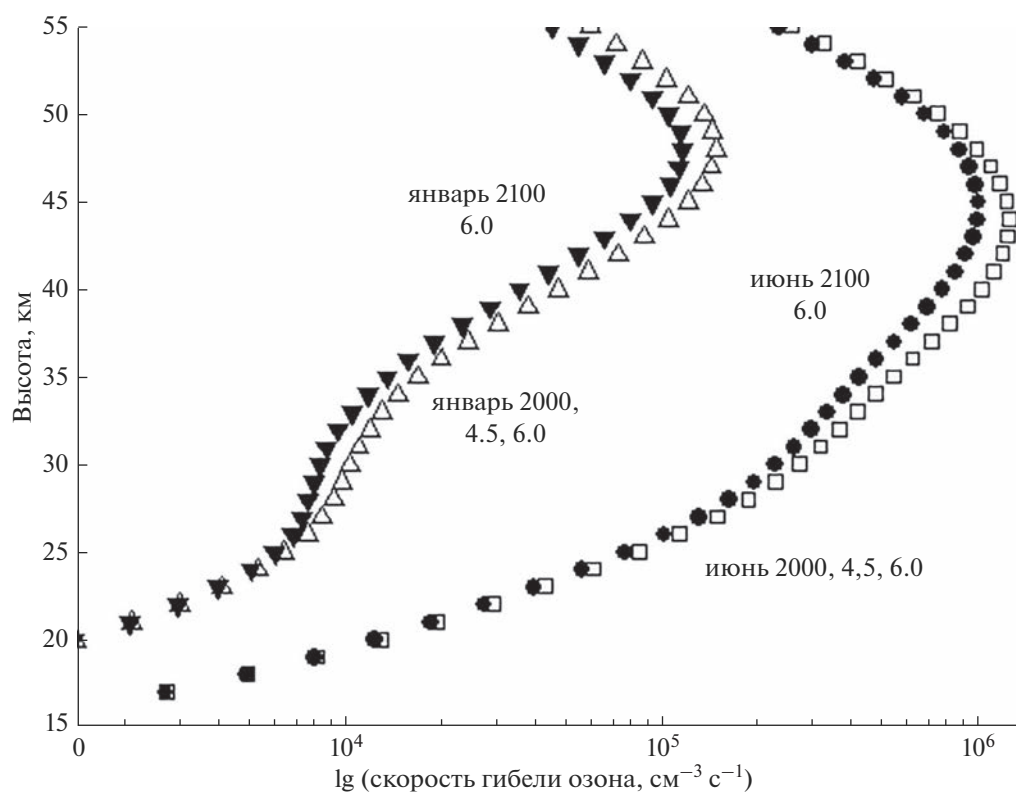


Рис. 1. Высотные профили логарифма суммарной скорости разрушения озона в O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x циклах для условий июня и января 2000-го и 2100-го годов, рассчитанные по сценариям IPCC RCP 4.5 и RCP 6.0.

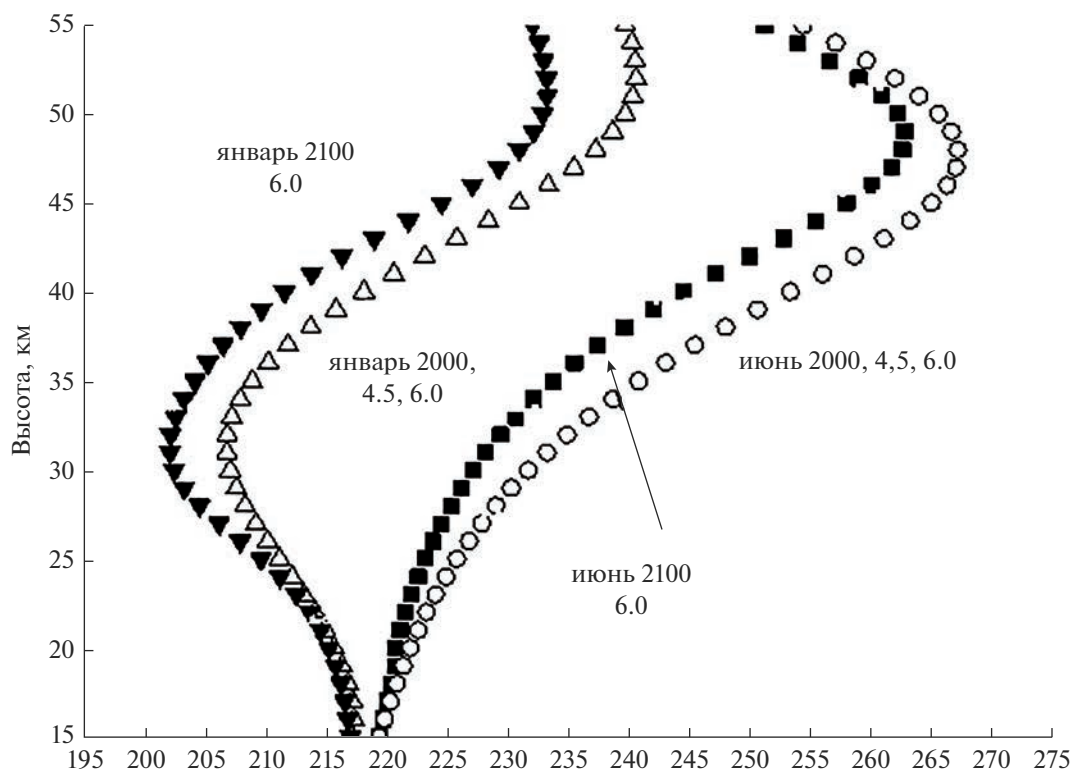


Рис. 2. Высотные профили температуры для условий июня и января 2000-го и 2100-го гг., рассчитанные по сценариям RCP 4.5 и RCP 6.0.

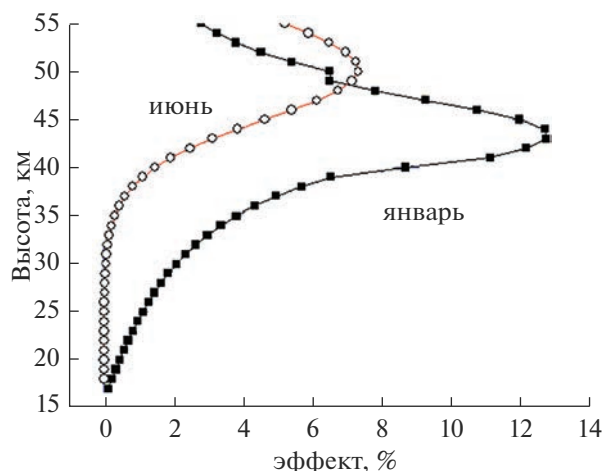


Рис. 3. Относительные (в %) влияние глобального потепления на атмосферное время жизни нечетного кислорода.

никовых газов в этих сценариях. Подчеркнем здесь, что в расчетах скорости гибели нечетного кислорода для 2100-го года изменялась только температура, а концентрации активных компонент, участвующих в каталитических циклах, оставались теми же, что и в 2000-м году. Это позволяет исключить влияние меняющегося со временем химического состава и оставить влияние исключительно меняющейся со временем температуры, т.е. глобального потепления.

Результаты расчетов относительного (в %) влияния глобального потепления на атмосферное время жизни нечетного кислорода показаны на рис. 3. Расчет эффекта производился по формуле (3):

$$\theta_x (\text{эффект}) = 100((\tau_{O_x, 2100} - \tau_{O_x, 2000}) / \tau_{O_x, 2000}), \quad (3)$$

где θ_x — относительное (в %) изменение атмосферного времени жизни нечетного кислорода в 2100-м году по сравнению с 2000-м годом в июне и январе месяце на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 15–50 км, рассчитанное по сценариям RCP 4.5 или RCP 6.0.

Как это видно из данных представленных на рис. 3 и в январе, и в июне глобальное потепление приводит к увеличению атмосферного времени жизни нечетного кислорода, причем максимальный эффект (в январе) превышает 12%. Превышение объясняется, главным образом, тем, что в январе изменение температуры больше, чем в июне. Само же положительное влияние глобального потепления на атмосферное время жизни нечетного кислорода непосредственно следует из формулы (1), в которой скорость гибели озона стоит в знаменателе, а последняя, как известно, уменьшается в стратосфере из-за ее охлаждения

при глобальном потеплении. К сказанному можно добавить, что вычисленный эффект равен эффекту изменения скорости гибели озона в каталитических циклах, взятому в минус первой степени, поскольку никакие другие параметры в расчетах не участвовали.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитана суммарная скорость разрушения озона (высоты 50–90 км) в каталитических циклах O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в январе и июне 2000-го и 2100-го годов на широте 50° с.ш. в диапазоне высот 15–55 км.

2. По этим данным определено влияние глобального потепления на атмосферное время жизни нечетного кислорода, максимальный эффект которого превысил 12%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНЭП ХФ им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН АААА-0047-2019-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гущин Г.П. Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: Главная геофизическая обсерватория, 1968.
- Brasseur G.P., Solomon S. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Dordrecht. Springer, 2005. P. 644.
- Chapman S. On Ozone and Atomic Oxygen in the Upper Atmosphere // *Phil. Mag.* 1930. V. 10. № 7. P. 369–383.
- Crutzen P.J. Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere // *J. Geophys. Res.* 1971. V. 76. № 30. P. 7311–7327.
- Hampson J. Chemical Instability of the Stratosphere, paper presented at the International Association of Meteorology and Atmospheric Physics (IUGG) Symposium on Atmospheric Radiation (1964), Leningrad, USSR.
- <https://jplpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- <http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=htmlpage&pag>.
- Jacob Daniel J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999. P. 274.
- Johnston H.S. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport emissions // *Science*. 1971. V. 173. № 6. P. 517–522.
- Larin I.K. Odd oxygen and its atmospheric lifetime // *Russian J. Physical Chemistry B*. 2017. V. 11. № 2. P. 375–379.
- Larin I.K. Lifetime of Odd Oxygen // *Russian J. Physical Chemistry B*. 2019. V. 13. № 5. P. 867–873.
- Larin I.K. *Chemical Physics of the Ozone Layer*. RAS. Moscow, 2018. P. 256.
- Larin I.K., Kuskov M.L. Daytime and nighttime lifetimes atmospheric components // *Russian Journal Physical Chemistry B*. 2014. V. 8. № 2. P. 254–260.

- Shimazaki T.* Minor constituents in the middle atmosphere. Terra Scientific Publishing Company. Tokio. Japan, 1985. P. 442.
- Wofsy C., McElroy M.B.* HO, NO, and ClO: Their Role in Atmospheric Photochemistry // *Can. J. Chem.* 1974. V. 52. № 8. P. 1582–1591.
- Wofsy S.C., McElroy M.B., Yung Y.L.* Chemistry of the atmospheric bromine // *Geophys. Res. Lett.* 1975. V. 2. № 6. P. 215–218.
- Yung Y.L., Pinto J.P., Watson R.T., Sander S.P.* Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere // *J. Atm. Sci.* 1980. V. 37. № 2. P. 339–353.

The Effect of Global Warming on the Atmospheric Lifetime of Odd Oxygen

I. K. Larin*

*Talroze Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 38, bild. 2, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: iklarin@narod.ru*

Data on the effect of global warming on the atmospheric lifetime of odd oxygen, O_x . The results obtained characterize the effect at latitude 50°C . in the altitude range of 15–55 km in January–June 2000–2100s, the data for calculations were obtained using the interactive radiation-chemical two-dimensional SOCRATES model, with which the total rate of O_x death in the O_x , HO_x , NO_x , ClO_x and BrO_x catalytic cycles, as well as the concentration of O_x equal to the sum of the concentrations of O_3 , $O(^3P)$ and $O(^1D)$ for the above conditions, which are necessary for calculating the lifetime of O_x , were preliminarily calculated. Scenarios of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) were used as initial conditions for calculations using the SOCRATES model RCP 4.5 and RCP 6.0 for the above conditions.

Keywords: catalytic cycles, chemical families, chain process, the limiting stage of the chain process, the rate of chain continuation in the catalytic cycle