

УДК 551.510.534

П. П. Павлов
А. Х. ХргианНЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ МЕСТНЫХ
ИЗМЕНЕНИЙ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА
В ЗАГРЯЗНЕННОЙ АТМОСФЕРЕ

Рассмотрена величина и форма области убывания озона в атмосфере, вызванного загрязнением атмосферы окислами азота. Показано, что местный эффект загрязнения незначителен и кратковременен, но что в глобальном аспекте окислы азота играют роль длительно действующего катализатора, вызывающего прогрессивное убывание количества озона в атмосфере. Предсказание величины последнего, однако, пока затруднительно из-за неточного знания как констант фотохимических реакций в атмосфере, так и содержания в ней ряда примесей, в частности атомарного азота.

Существование слоя озона в атмосфере, как известно, имеет большое биологическое значение, защищая биосферу Земли от избытка вредной для нее ультрафиолетовой радиации с длиной волны $\lambda < 290$ нм. Вместе с тем примесь озона важна из-за возможных его реакций с другими малыми примесями атмосферы и обусловленного им нагревания и движения воздуха стратосферы. Исследования последних лет показали, что озон легко вступает во взаимодействие и с теми малыми примесями воздуха, которые возникают благодаря деятельности человека. Ясно, что такое взаимодействие, локальное и глобальное, следует подробно изучать. Наибольшее внимание при этом привлекают реакции с различными окислами азота — NO , NO_2 , N_2O_5 и др. Они, в частности, образуются в значительном количестве в реактивных двигателях (при очень высокой температуре) стратосферного сверхзвукового транспорта из азота и кислорода воздуха. Ожидаемое в ближайшие годы развитие стратосферной авиации делает исследованием ее воздействий на явления стратосферы особенно актуальным [1—4].

Мы не будем приводить здесь известные схемы образования и равновесия озона в чистой кислородной атмосфере. Из реакций окислов азота с озоном и радиацией Солнца (см. таблицу) наибольшее значение имеет «малая цепочка» (А)



в которой окись азота NO выступает как катализатор разрушения озона.

Заметим, что разрушающая двуокись азота радиация должна иметь длину волны менее 397,5 нм и что она почти свободно проходит сквозь слой озона.

В атмосфере NO в принципе может не только расходоваться на образование NO_2 (как в (А)), но и разрушаться в некоторой степени реакциями, подобными (3), выходя таким образом из озонного цикла. Об этой возможности мы скажем подробнее несколько ниже.

Мы попытались сделать некоторые оценки разрушения озонного слоя пролетающим на высоте $h=16$ км реактивным самолетом, дающим с выхлопными газами Q молекул двуокиси азота на единицу пути. Мы обозначили через $U(x, z, t)$, $V(x, z, t)$ и $W(x, z, t)$ соответственно

концентрации молекул NO, NO₂ и O₃ в см³ на горизонтальном расстоянии x и вертикальном z о пути самолета в момент t после его пролета. При этом можно считать, что естественный процесс образования (в данном случае восстановления) озона в нижней стратосфере идет очень медленно и что в уравнении для W им можно пренебречь.

Рассмотрим вначале наиболее простую задачу, учитывающую лишь небольшое число важнейших реакций. Рассмотрим процесс взаимодействия NO, NO₂ и O₃ на той стадии, когда облако окислов азота распространилось достаточно широко и они почти равномерно распределены в пространстве. Процессами диффузии можно пренебречь и считать, что плотность озона везде одинакова:

$$\frac{dU}{dt} = -kUW + JV, \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = kUW - JV, \quad (4)$$

причем $U=U_0$, $V=V_0$ при $t=0$.

В этом случае функции U и V зависят только от времени.

Продифференцировав уравнение (3) по t и учтя, что $\frac{dV}{dt} = -\frac{dU}{dt}$, получаем уравнение

$$\frac{d^2U}{dt^2} = -kW \frac{dU}{dt} + J \frac{dV}{dt} = -(kW + J) \frac{dU}{dt}. \quad (5)$$

Так как при $t=0$ $\frac{dU}{dt} = JV_0 - kWU_0$, то, интегрируя (5), имеем

$$\frac{dU}{dt} = (JV_0 - kWU_0) e^{-(J+kW)t}$$

и окончательно

$$\begin{aligned} U &= \frac{JV_0 - kWU_0}{kW + J} [1 - e^{-(kW+J)t}] + U_0 = \\ &= \frac{JQ}{kW + J} - \frac{JV_0 - kWU_0}{kW + J} e^{-(kW+J)t}, \end{aligned} \quad (6)$$

где через Q обозначена суммарная концентрация $U_0 + V_0$. Коэффициенты J и kW , определяющие показатель экспоненты в (6), велики, поэтому экспонента спадает до 0 очень быстро и можно считать, что

$$U = \frac{J}{J + kW} Q \quad \text{и} \quad V = \frac{kW}{J + kW} Q. \quad (6')$$

С ростом «фоновой» концентрации озона W и U — убывают, а V — растет.

Далее можно попытаться решить численным способом задачу в ее более полном виде, с помощью системы уравнений (Б)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) + JV - kWU - \alpha_1 U \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - JV + kWU - \alpha_2 V \end{aligned} \right\}, \quad (Б) \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - JV + kWU \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где учтена уже диффузия (турбулентная) всех примесей, характеризующая коэффициентом диффузии D . В (7) — (9) константы α_1 и α_2 описывают, кроме того, скорость распада NO и NO₂ (расхода их «на

сторону») на реакции, указанные в таблице, но не учтенные в цепочке (А). Так, реакции 6, 8 и 9 не сохраняют окислы азота в цепочке, но скорости их меньше скорости основных для (А) процессов и ими можно пренебречь. Реакцию 10 можно не учитывать, так как $K_{10} \ll K_1$. Наоборот, не исключено, что реакции 3, 4 и 5 играют заметную роль в химии стратосферы, выводя азот из цепочки (А). Для оценки их влияния, однако, нужно знать концентрацию атомарного азота, т. е. величину, которую пока не удалось измерить. Специально нужно исследовать и разрушение NO на свету в верхней стратосфере по реакции 7. Исходя из этих соображений мы положим в дальнейшем $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

Реакции с учетом NO и NO ₂	h (км); T°	Константа реакции, K; Скорость распада NO ₂ , J	Источник
1. O ₃ + NO → NO ₂ + O ₂	—	1,33 · 10 ⁻¹² exp(-1250/T)	[2]
	—	9,5 · 10 ⁻¹³ exp(-1230/T)	[3]
	—	9,5 · 10 ⁻¹³ exp(-1240/T)	[9]
	—	10 ⁻¹² exp(-1250/T)	[8]
	—	9 · 10 ⁻¹³ exp(-1200/T)	[1, 9]
2. NO ₂ + hν → NO + O	—	λ < 4000 Å, J = 5 · 10 ⁻³	[2]
	h=15	λ < 3975 Å, J = 3 · 10 ⁻³	[8]
	h=50	J = 4 · 10 ⁻³	[8]
3. N + NO → N ₂ + O	—	2 · 10 ⁻¹¹	[2]
	—	5,1 · 10 ⁻¹¹ exp(-170/T)	[10]
	—	2,7 · 10 ⁻¹¹	[1]
4. N + NO ₂ → N ₂ O + O	—	7,7 · 10 ⁻¹²	[3]
	—	9 · 10 ⁻¹²	[1]
5. N + NO ₂ → N ₂ + O ₂	—	4,3 · 10 ⁻¹²	[3]
6. N + NO ₂ → 2NO	—	6 · 10 ⁻¹²	[1]
7. NO + hν → N + O	—	5 · 10 ⁻⁸ , λ = 1920 Å	[2]
8. NO + HO ₂ → NO ₂ + OH	—	2 · 10 ⁻¹³	[1, 2, 3]
9. NO ₂ + O → NO + O ₂	—	5 · 10 ⁻¹³	[8]
	—	1,67 · 10 ⁻¹¹ exp(-300/T)	[2]
	—	9,12 · 10 ⁻¹²	[1, 3]
	—	3,2 · 10 ⁻¹¹ exp(-302/T)	[9]
	200 K	7 · 10 ⁻¹²	[8]
	235—350 K	9,2 · 10 ⁻¹³	
	—	5 · 10 ⁻¹³ T ^{1/2}	[8]
—	10 ⁻¹² T ^{1/2} exp(-350/T)	[8]	
—	J _{N₂O} = 9,5 · 10 ⁻³		
10. NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	—	10 ⁻¹¹ exp(-3500/T)	[2]
	—	1,23 · 10 ⁻¹³ exp(-2470/T)	[1]

При этом можно считать, что естественный процесс образования (в данном случае восстановления) озона в нижней стратосфере идет медленно и что им можно в уравнении для W пренебречь.

За начальное распределение концентрации озона W₀ мы выбрали среднее его распределение по наблюдениям Х. Дютша на Пайерном (Швейцария) в 1966—1972 гг. [5]. За исходное распределение двуокиси

азота NO_2 было выбрано то, которое наблюдалось бы через 60 с после пролета при простой диффузии этого вещества:

$$V = \frac{Q}{4\pi Dt_0} \exp\left(-\frac{r_0^2}{4Dt_0}\right), \quad (10)$$

t_0 — выбрано так, чтобы полуширина начальной области распространения r_0 была равна 80 м при $D=10 \text{ м}^2/\text{с}$. Мы положим также, согласно данным Инглиша [6], величину $Q=1,25 \cdot 10^{21}/\text{м}$; $U_0=0$ при $t=0$, так как по данным лабораторных исследований [4] в отработанных газах реактивных двигателей окислы азота почти полностью состоят из NO_2 . Далее, мы приняли, что $k=0,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$ и $J=3,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. За область решения был выбран квадрат, размеры которого значительно (в 4—5 раз) превосходят размеры области сосредоточения NO_2 . Поэтому на границе этой области (а) задавалась $U=V=0$ и также $W=W_0$, соответствующее упомянутому исходному распределению.

Для решения использовался метод переменных направлений [7], вполне устойчивый при любом выборе шагов по времени и в пространстве. Так как по мере диффузии окислов азота область их сосредоточения расширяется, то в схеме решения было предусмотрено автоматическое расширение границ области решения (а) (при этом граничные условия можно было сохранить неизменными) и одновременно укрупнение шага сетки по времени и пространству.

По данным Николэ и Питерманса, на высоте 16 км [8] $D=3-5 \text{ м}^2/\text{с}$, мы использовали значение $D=5 \text{ м}^2/\text{с}$, а также $D=10 \text{ м}^2/\text{с}$. Повышенный D косвенно описывает эффект поперечного сдвига ветра, сильно ускоряющего диффузию примесей. Мощность источника NO_x бралась равной $Q_1=5Q$ и $Q_2=10Q$, где $Q=1,25 \cdot 10^{21}$ молекул на метр траектории самолета.

На рис. 1 изображены определенные по полной системе (Б) изоплеты плотности озона в относительных единицах через $t_1=7,8$ мин и $t_2=31,7$ мин при $D=5 \text{ м}^2/\text{с}$ и $Q_2=1,25 \cdot 10^{22}$ мол/м. Изоплеты характеризуют наглядно размер и интенсивность области депрессии озона, образуемой источником NO , и ее изменение со временем. Профиль вертикального распределения озона (рис. 2) еще лучше позволяет описать ход местного разрушения O_3 . Видно, что малое D способствует энергичному разрушению озона вблизи следа самолета. Увеличение D , к которому этот процесс, следовательно, очень чувствителен, ведет к быстрому восполнению озона в области его депрессии путем диффузии этого газа извне. Величина депрессии в обоих случаях, однако, незначительна. Эффект мощного катализатора разрушения O_3 , каким является NO , таким образом, на первый взгляд ограничен. Наши расчеты далее показали, что равновесие устанавливается быстро, сравнительно с процессом разрушения озона, и поэтому соотношения (6) и (6') можно использовать на всем протяжении расчета изменения плотности озона.

Отдельно была рассчитана величина K_v — относительное убывание массы озона в вертикальном столбе воздуха сечением в 1 см^2 , проходя-

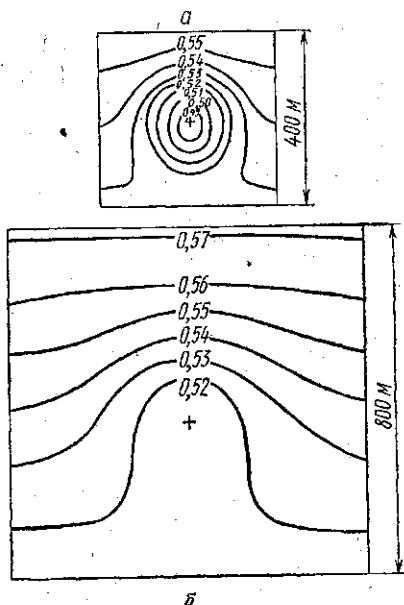


Рис. 1. Изоплеты концентрации озона W : а — $t=7,8$, б — $t=31,8$ мин. Ось следа в центре квадрата

щем через ось следа, т. е. в области максимального разрушения озона. Нормальное количество озона в этом столбе эквивалентно $3 \cdot 10^{18}$ мол/см² (при приведенной толще озонного слоя 0,3 см). Кривые изменения K_y (в %), представленные на рис. 3, показывают, что даже

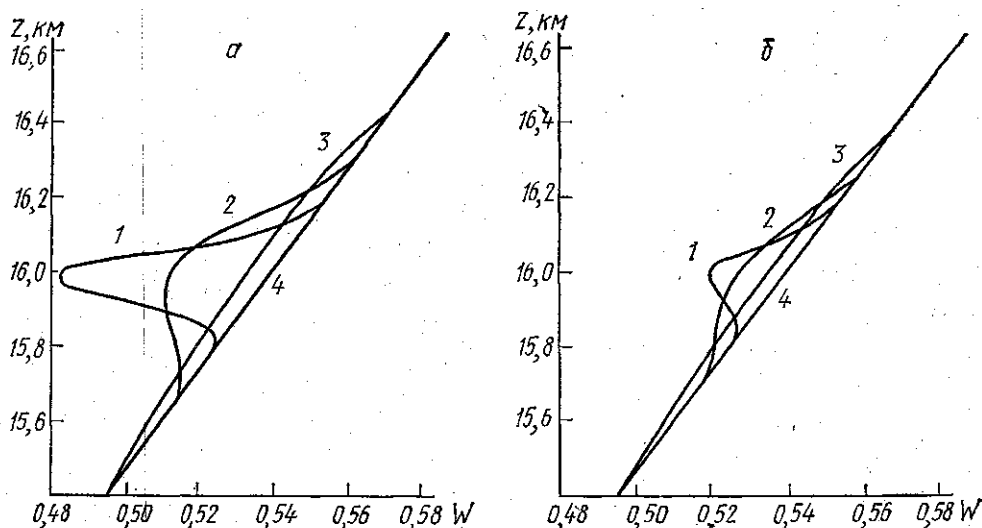


Рис. 2. Профили распределения озона вдоль вертикали, проходящей через ось следа. $Q_1 = 1,25 \cdot 10^{22}$ мол/м. а: $D = 5$ м²/с; 1— $t = 7,8$; 2— $t = 31,8$; 3— $t = 130$ мин; б: $D = 10$ м²/с, 1— $t = 4$, 2— $t = 16$, 3— $t = 64$ мин

при малом $D = 5$ м²/с и удесятеренной Q_2 K_y очень невелико, менее 0,08%. Оно еще уменьшается при увеличении D .

При наличии сдвига ветра (изменения его скорости с высотой), в особенности при боковом ветре, K_y в области полета будет, очевидно, еще меньше и еще скорее убывать со временем. Несмотря на уменьшение общей массы озона (примеси NO_x не исчезают из атмосферы)

местное ослабление толщи слоя озона невелико и быстро уменьшается со временем в результате рассредоточения процесса разрушения озона во все возрастающей области пространства и диффузионного заполнения озоном области его депрессии. Это делает, в частности, очень трудными попытки наблюдать непосредственно разрушение озона близ следа самолета.

Итак, в результате численного решения задачи (Б) вырисовывается следующая картина эффекта стратосферного сверхзвукового транспорта. Разрушение озона идет прогрессивно, и общая его масса постепенно уменьшается, но в геометрии процесса происходят при этом быстрые изменения. Лишь в течение нескольких первых минут процесс разрушения локализован вблизи следа самолета. Вскоре область депрессии расплывается и степень разрушения озона в области следа убывает. Это происходит как за счет заполнения внутренней области диффузионным притоком озона, так и за счет «расползания» самой примеси NO_x .

Вывод о том, что локальное изменение озона, вызванное одиночным полетом, незначительно, не имеет, однако, общего значения. При оценке

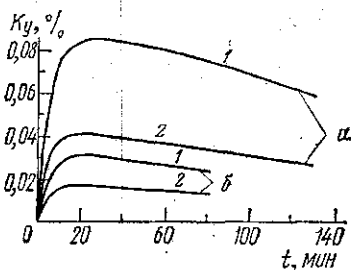


Рис. 3. Изменения со временем доли уничтоженного озона K_y (в %) в вертикальном столбе атмосферы, проходящем через ось следа. а— $D = 5$ м²/с, б— $D = 10$ м²/с; 1—источник $10 Q$, 2—источник $5 Q$ ($Q = 1,25 \cdot 10^{21}$ мол/м)

следствий длительной эксплуатации стратосферного сверхзвукового транспорта нужно будет учитывать и другие, сравнительно многочисленные процессы разрушения [9], может быть (как это выяснилось недавно), образование озона при участии солнечной радиации. С этими условиями в дальнейшем и следует решать задачу о постоянном источнике NO_x в области (коридоре) действия стратосферного сверхзвукового транспорта. Очень важно, кроме того, выяснить механизм удаления NO_x из стратосферы, например, реакциями 3, 4 и 5, препятствующими их накоплению. Для этого, в частности, необходимо оценить концентрацию имеющегося в стратосфере атомарного (см. [10]) азота, участвующего в разрушении NO_x , и организовать регулярные наблюдения за вариациями NO и NO_2 в стратосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang J. S., Johnston H. S. The effect of NO_x effluents on ozone. Proc. Third Conf. on impact Assessment program; Washington, 1974, p. 323—329.
2. Crutzen P. Proc. of 1st Conf. on the Climatic Impact Assessment Program. Washington, 1972, p. 80—81.
3. Crutzen P. «Pure and appl. Geophys.», 1973, 106—108, 1385—1399.
4. Grobman I. 1-st Confer.; on Climat. Impact Assessment, 1973, Cambridge, Mass., p. 25—33.
5. Dutsch H. U., Züllig W., Ling Ch. Regular ozone observations of vertical ozone distribution at Thalwill, Switzerland, and Boulder, Colorado, Zürich, 1970.
6. English J. M. Proc. III-d Conf. on the Climatic Impact Assessment Program. Cambridge, 1974, p. 16—48.
7. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. М., 1971.
8. Nicolet M. Proc. 1-st Conf. on the Climatic Impact Assessment Program. Cambridge, 1972, p. 44—70.
9. Shimazaki T., Wuebbles D. J. «Pure and appl. Geophys.», 1973, 106—108, 1446—1463.
10. Vupputuri R. K. R. Seasonal and latitudinal variations of N_2O and NO_x in the stratosphere. Proc. Intern. Conf. Struct. Comp.; Circul. of Atm. 1974, Melbourne, vol. II, p. 881—904.

Поступила в редакцию
18.11 1976 г.
Кафедра
физики атмосферы