

Г.В. СУРКОВА

ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

УЧЕБНИК

УДК
ББК
К

Автор:

Галина Вячеславовна Суркова, д-р геогр.наук, доцент кафедры метеорологии и климатологии географического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Рецензенты:

А.В.Кислов, д.г.н., действительный член РАЕН, профессор, заведующий кафедрой метеорологии и климатологии географического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова;
И.Д.Еремина – к.х.н., в.н.с. кафедры метеорологии и климатологии географического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Суркова Г.В.

Химия атмосферы: Учебник /Под ред. д.г.-м.н, действительного члена РАЕН, проф. Ю.К.Васильчука.
– М.: ИНФРА-М, 2020.

В учебнике изложен материал, который читается в курсе лекций по химии атмосферы для студентов кафедры метеорологии и климатологии. Даются основные понятия химии атмосферы, рассматриваются газообразные компоненты атмосферы, а также аэрозоли и связанные с их жизненными циклами химические процессы, важные с точки зрения формирования радиационного, температурного и динамического режима атмосферы, а также ее загрязнения. Представлены основные закономерности переноса примесей в атмосфере и роль в этом процессов различного пространственного и временного масштаба. Изложена концепция подходов разной степени сложности, используемых для моделирования переноса вещества в атмосфере с учетом его химических преобразований. Обсуждаются процессы в газообразной и жидкой фазе, влияющие на химический состав и кислотность облаков и осадков. Рассматриваются современные методы использования информации о концентрации и состоянии химических соединений, в том числе их радиоактивных и стабильных изотопов, для получения сведений о метеорологическом режиме атмосферы в настоящем и прошлом.

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования последнего поколения.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям по направлению подготовки «Гидрометеорология».

The textbook contains material that is proposed in a course of lectures on atmospheric chemistry for students of the Department of Meteorology and Climatology. The basic concepts of atmospheric chemistry are given, the gaseous components of the atmosphere, as well as aerosols and chemical processes associated with their life cycles, which are important from the point of view of the formation of the radiation, temperature and dynamic regime of the atmosphere, as well as its pollution, are considered. The basic laws of the transport of different compounds in the atmosphere and the role in this process of various spatial and temporal scales are presented. The concept of approaches of varying degrees of complexity used to model the transport of matter in the atmosphere, taking into account its chemical transformations, is described. The processes in the gaseous and liquid phases that affect the chemical composition and acidity of clouds and precipitation are discussed. Modern methods of using information on the concentration and state of chemical compounds, including their radioactive and stable isotopes, to obtain information about the meteorological regime of the atmosphere in the present and past are considered.

The textbook was created in accordance with the Federal State Educational Standard of Higher Education of the last generation.

For undergraduate students studying "Hydrometeorology".

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Введение

Глава 1. Химический состав современной атмосферы Земли и история ее формирования

- 1.1. Вводные термины и понятия
- 1.2. Химический состав
- 1.3. Вертикальное строение
- 1.4. История формирования атмосферы Земли

Контрольные вопросы

Глава 2. Перенос примесей в атмосфере

- 2.1. Глобальный перенос примесей
- 2.2. Роль крупномасштабных движений воздуха, турбулентной и молекулярной диффузии в процессах переноса примеси
- 2.3. Скорости обмена веществом между различными резервуарами атмосферы
- 2.4. Моделирование переноса вещества в атмосфере

Контрольные вопросы

Глава 3. Химические процессы в жидкой фазе, примеси в облаках и осадках

- 3.1. Химическое равновесие
- 3.2. Ионные пары, комплексы, минерализация
- 3.3. Жидкофазные реакции
- 3.4. Вымывание аэрозолей и газов в облаке
- 3.5. Подоблачное вымывание аэрозолей и газов
- 3.6. Химические процессы в облачной среде
- 3.7. Химический состав облаков
- 3.8. Химический состав осадков
- 3.9. Кислотность осадков

Контрольные вопросы

Глава 4. Атмосферные аэрозоли

- 4.1. Первичные и вторичные аэрозоли, их источники
- 4.2. Распределение аэрозолей по размерам
- 4.3. Средние концентрации и химический состав аэрозолей
- 4.4. Трансформация аэрозолей
- 4.5. Механизмы выведения атмосферных аэрозолей
- 4.6. Влияние аэрозолей на климат

Контрольные вопросы

Глава 5. Кислород и его соединения

- 5.1. Геохимический бюджет кислорода
- 5.2. Атмосферный озон
 - 5.2.1. Единицы измерения, географическое распределение
 - 5.2.2. Тропосферный озон
 - 5.2.3. Стратосферный озон
 - 5.2.4. Проблема озоновых аномалий, гипотезы возникновения антарктической озоновой «дыры»
 - 5.2.5. Влияние озона на климат

Контрольные вопросы

Глава 6. Малые газовые составляющие

6.1. Водородные соединения

6.1.1. Водяной пар

6.1.2. Молекулярный водород

6.1.3. Водородные радикалы

6.2. Азотные соединения

6.2.1. Молекулярный азот

6.2.2. Аммиак

6.2.3. Оксиды азота

6.3. Серные соединения

6.3.1. Серные соединения в атмосфере, их источники и стоки

6.3.2. Глобальный цикл серы

6.3.3. Влияние серных соединений на климат

6.4. Соединения углерода

6.4.1. Углеродные соединения в атмосфере, их источники и стоки

6.4.2. Глобальный цикл углерода

6.4.3. Влияние углеродных соединений на климат

Контрольные вопросы

Глава 7. Изотопный состав атмосферы

7.1. Радиоактивные изотопы

7.1.1. Естественная и искусственная радиоактивность

7.1.2. Единицы измерения радиоактивности

7.1.3. Источники радиоактивных изотопов в атмосфере, выведение радиоизотопов и продуктов их распада из атмосферы

7.1.4. Радиоуглеродный метод датирования

7.2. Стабильные изотопы

7.2.1. Стабильные изотопы кислорода и водорода в атмосфере

7.2.2. Изменение соотношения тяжелых и легких изотопов при фазовых переходах воды

7.2.3. Связь изотопного состава атмосферной влаги и температуры воздуха

7.2.4. Использование стабильных изотопов в климатических исследованиях

Контрольные вопросы

Список литературы

Темы рефератов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия на фоне наблюдаемых изменений, происходящих в климатической системе, резко возрос интерес к химии атмосферного воздуха. От химического состава атмосферы во многом зависит ее радиационный баланс, условия формирования облачности и ее свойства, освещенность, температурный режим и в конечном итоге циркуляция атмосферы. Потоки вещества между атмосферой и другими компонентами климатической системы (биосферой, гидросферой, криосферой, литосферой и т.д.) влияют на состояние этих элементов географической оболочки и на процессы, происходящие в них. Резкое возрастание антропогенного влияния на химический состав атмосферы нарушает баланс естественных процессов, приводя к их перестройке. Загрязнение окружающей среды создает дискомфортные условия для всех организмов, в том числе и человека.

В настоящем учебнике рассматриваются состав атмосферы и химические процессы, влияющие на общее состояние климатической системы. Изучение дисциплины предполагает, знакомство студентов с такими предметами, как климатология с основами метеорологии, физическая метеорология, динамическая метеорология, химия, физика, высшая математика.

Цель освоения дисциплины – получение знаний о сущности основных химических процессов, происходящих в атмосфере, и их взаимосвязи с погодными и климатическими условиями в настоящем, прошлом и будущем, формирование экологического мышления.

Задачи освоения дисциплины:

- получить представление об основных естественных источниках и стоках атмосферных газов и аэрозолей;
- понять и усвоить пространственно-временные закономерности распределения атмосферных газов и аэрозолей и причины, их формирующие;
- изучить основные процессы физической и химической трансформации атмосферных газов и аэрозолей на разных этапах биогеохимических циклов;
- получить представление о современных моделях атмосферной химии и их применении в метеорологии и климатологии.

В результате освоения дисциплин модуля обучающийся должен:

Знать:

- закономерности функционирования атмосферы, как системы, в которой действуют обратные связи между состоянием погоды, климата, общей циркуляции атмосферы, с одной стороны, и содержанием естественных и антропогенных компонентов в составе атмосферного воздуха, с другой;
- основные концепции зависимости радиационного и циркуляционного режима атмосферы от ее состава;

- пространственно-временные закономерности формирования, функционирования и развития источников и стоков атмосферных компонентов;
- свойства атмосферных газов и аэрозолей, влияющих на климатическую систему, экологическую безопасность и здоровье человека;

Уметь:

- рассчитывать составляющие баланса атмосферных газов и аэрозолей с учетом взаимодействия атмосферы с другими компонентами географической оболочки;
- оценивать степень влияния атмосферных газов и аэрозолей на состояние климатической системы;

Владеть:

- основами теории атмосферной химии;
- методами обработки первичных данных о концентрации атмосферных газов и аэрозолей с учетом конкретных задач;
- методами оценки баланса примесей в атмосфере;
- методами количественной оценки влияния атмосферных газов и аэрозолей на климатическую систему.

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав атмосферы определяет многие ее свойства и, наряду с другими факторами, оказывает влияние на состояние климатической системы и формирует уникальные климатические особенности на Земле. Способность атмосферы отражать, пропускать, поглощать и переизлучать солнечную энергию в разных участках спектра с различной интенсивностью зависит от ее химического состава. Его изменения являются не единственной, но значимой причиной изменений климатического режима, а также одним из факторов комфортности окружающей среды с точки зрения загрязнения воздуха.

Баланс вещества в атмосфере – результат совокупного влияния динамических, радиационных и химических процессов, происходящих как в самой атмосфере, так и при ее взаимодействии с другими компонентами климатической системы. В зависимости от высоты над земной поверхностью изменяется значимость этих процессов в цикле преобразований химических веществ. В нижних слоях атмосферы большую роль играют динамические процессы – общая циркуляция атмосферы. С высотой возрастает интенсивность солнечной радиации, что увеличивает роль фотохимических процессов в образовании и разрушении соединений.

Атмосфера Земли на 99,9% состоит из молекулярного азота, аргона и кислорода. Но, несмотря на малые концентрации других веществ в атмосфере, некоторые из них также играют важную роль в формировании климатического режима. Влияние химического состава атмосферы на климат может быть *прямым* и *косвенным*. Прямое влияние заключается в том, что оптические свойства атмосферы, а, следовательно, и бюджет тепла климатической системы, во многом определены ее химическим составом. Например, водяной пар, углекислый газ, метан, тропосферный O₃ и другие, так называемые парниковые газы, поглощают уходящую от земной поверхности длинноволновую радиацию, способствуя повышению температуры в тропосфере и охлаждению стратосферы. Косвенное влияние подразумевает химические преобразования в атмосфере, приводящие к изменению концентраций оптически активных соединений, от которых зависит радиационно-тепловой баланс. Так, угарный газ, оксиды азота и летучие органические соединения влияют на концентрацию тропосферного и стратосферного озона. Уменьшение концентрации озона вызывает понижение температуры в стратосфере и способствует возрастанию количества проникающей к поверхности ультрафиолетовой радиации. Рост количества атмосферного аэрозоля затрудняет прохождение солнечной радиации через атмосферу, как напрямую, путем увеличения рассеяния радиации при ясном небе, так и косвенным образом, за счет увеличения отражательной способности и времени жизни облаков.

Сжигание горючих ископаемых, сельскохозяйственная деятельность, автотранспорт, лесные пожары и вырубка леса нарушают сложившийся природный баланс вещества. Примером является драматический рост концентрации в атмосфере парниковых газов, таких как CH_4 , CO_2 , O_3 , N_2O и других, которые активно поглощают уходящую от поверхности Земли длинноволновую радиацию. Анализ концентраций CO_2 и CH_4 в пузырьках воздуха, извлеченных из ледниковых кернов, показывает, что последние 10 тыс. лет, в течение голоцена, они оставались практически неизменными – 260 млн^{-1} и $0,7 \text{ млн}^{-1}$ по объему, соответственно. В последние 300 лет их содержание быстро увеличивалось. В настоящее время содержание углекислого газа превышает 400 млн^{-1} , концентрация метана достигла и превысила $1,8 \text{ млн}^{-1}$ по объему. До начала промышленного выпуска фреонов естественное содержание хлоринов в атмосфере составляло $0,6 \text{ млрд}^{-1}$, теперь – 1 млрд^{-1} и более по объему.

Для описания влияния атмосферных газов и аэрозолей на радиационный бюджет системы Земля-атмосфера используется понятие «радиационное воздействие» (РВ) (*англ.* - radiative forcing). Согласно определению Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) под радиационным воздействием следует понимать изменение радиационного баланса (разница нисходящего и восходящего потоков радиации) на верхней границе атмосферы (ВГА) в условиях радиационно-динамического равновесия под воздействием конкретного климатообразующего фактора, например, изменения концентрации CO_2 или других оптически активных газов, отдельно рассматриваются вещества антропогенного происхождения. В оценочных докладах МГЭИК современное радиационное воздействие сравнивается с показателями 1750 г. и регулярно уточняется на основе новых данных. Согласно Пятому оценочному докладу МГЭИК от 2013 г. радиационный форсинг за счет совокупного антропогенного и природного воздействия вырос с $0,57 \text{ Вт/м}^2$ в 1950 г. до $2,29 \text{ Вт/м}^2$ в 2011 г. Вклад конкретных газов и аэрозолей в этот эффект показан в табл. В.1.

Химические элементы циркулируют по характерным путям из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Эти пути называют *биогеохимическими циклами*. В рамках полного глобального цикла происходит обмен элементов между биосферой, гидросферой, литосферой и атмосферой, которые рассматривают, как четыре главных резервуара пребывания элементов на разных стадиях цикла.

Скорости перемещения элементов внутри разных резервуаров и скорости обмена между резервуарами отличаются. В связи с этим отличается и время пребывания элемента в том или ином резервуаре. Для многих элементов наименьшее время пребывания характерно для атмосферы. Литосфера – наиболее инертный резервуар. Время полного

цикла определяется самой медленной стадией цикла. Например, полный цикл обмена углерода между литосферой и атмосферой может составлять тысячи и миллионы лет. Такой медленный обмен определяется временем пребывания в литосфере – оно больше (тысячи и миллионы лет) и поэтому оно контролирует скорость обмена на этом масштабе времени. С другой стороны, неоднократный переход углерода из атмосферы в биосферу и обратно в процессе дыхания и фотосинтеза может происходить в течение сезона. Хотя, если с останками животных или растений углерод в составе органических соединений попадает в гумус, он может оставаться там десятки и сотни лет.

Таблица В.1

Оценка радиационного воздействия атмосферных газов и аэрозолей

Выбрасываемые соединения		Результирующие атмосферные факторы	Радиационное воздействие, Вт/м ²	
Антропогенные	Хорошо перемешанные в атмосфере парниковые газы	CO ₂	CO ₂	+1.68
		CH ₄	CO ₂ , H ₂ O, O ₃ , CH ₄	+0.97
		Галоидоуглеводороды	O ₃ , ХФУ*, ГФХУ*	+0.18
		N ₂ O	N ₂ O	+0.17
	Короткоживущие газы и аэрозоли	CO	CO ₂ , O ₃ , CH ₄	+0.23
		НМЛОС	CO ₂ , O ₃ , CH ₄	+0.10
		NO _x	Нитрат, O ₃ , CH ₄	-0.15
		Аэрозоли и предшественники (минеральная пыль, SO ₂ , NO ₃ , органический и технический углерод)	Минеральная пыль, сульфаты, нитрат, органический и технический углерод	-0.27
			Воздействие аэрозолей на облака	-0.55
	Изменение альbedo в результате землепользования			-0.15
Естественные	Изменение солнечной радиации		+0.05	

- ХФУ – хлорфторуглероды, ГФХУ - гидрофторхлоруглероды

В зависимости от скорости перехода элементов между различными резервуарами различают *медленные* и *быстрые* части глобального цикла. На коротких отрезках времени быстрые циклы могут рассматриваться самостоятельно, отдельно от медленных. Атмосфера может представляться как самостоятельный резервуар, в котором происходит сравнительно быстрое преобразование веществ. Например, процесс образования и разрушения озона в стратосфере представляет собой замкнутый цикл. В этом случае в качестве резервуара может рассматриваться даже не вся атмосфера, а отдельный ее слой – стратосфера, в котором проходят все стадии цикла. В других случаях атмосфера является одним из нескольких резервуаров, где пребывает вещество на одном из этапов глобального цикла. Это происходит, например, в случае переходов углерода между биосферой и атмосферой в процессе фотосинтеза растений.

Учет переноса вещества в атмосфере, его физическая и химическая трансформация важны для детального изучения влияния на состояние атмосферы процессов обмена веществом между компонентами климатической системы, формирования синоптического «прогноза химической погоды», а также исследования возможных сценариев климата прошлого и будущего с учетом биогеохимических циклов в современных моделях климатической системы.

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОВРЕМЕННОЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ И ИСТОРИЯ ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ

1.1. ВВОДНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

В атмосфере различные вещества существуют в виде молекул, атомов, радикалов, ионов или их комплексов. Напомним их краткие определения.

Молекула – мельчайшая электронейтральная частица вещества, которая обуславливает его физические и химические свойства и состоит из атомов, связанных между собой химическими связями. *Атом* – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. *Ионы* – это заряженные частицы, которые образуются в результате отрыва или присоединения дополнительных электронов к атому. *Радикалы* – частицы, имеющие один неспаренный электрон на внешних орбиталях, что делает их крайне реакционноспособными. Далее в тексте, где необходимо подчеркнуть высокую реакционную способность радикалов, они обозначены с точкой, например, $\text{OH}\cdot$ – радикал гидроксила.

Для определения содержания вещества в атмосфере используют различные единицы.

а) Отношение смеси – это количество (или масса) отдельной субстанции в данном объеме, отнесенное к общему количеству (массе) всех субстанций данного объема. Отношение смеси может быть выражено как моль/моль, кг/кг, г/кг, г/г. При рассмотрении смеси газов в общее количество включается и водяной пар, но не включаются вещества в твердой и жидкой фазах. В одном моле вещества присутствует $6.022 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро N_A) – столько же, сколько атомов содержится в 12 г углерода ^{12}C .

Известно, что для идеального газа молярная концентрация M в любой точке равна

$$M = \frac{N}{V} = \frac{p}{RT} \quad (1.1)$$

где N – количество молей газа, V – его объем, p – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная ($R=8,314$ Дж/(моль К)). Тогда для отношения смеси и молярной концентрации отдельного газа X верно следующее

$$C_X = \frac{p_X/RT}{p/RT} = \frac{p_X}{p} \quad (1.2)$$

где p_X – парциальное давление отдельного газа в смеси.

То, что водяной пар учитывается в составе смеси газов, приводит к изменению отношения смеси в зависимости от влагосодержания воздуха. Отклонения могут достигать нескольких процентов по сравнению с сухим воздухом. Поэтому часто величина отношения смеси дается для сухого воздуха.

Нередко соотношение объема отдельного газа и общего объема смеси газов выражают, как части на миллион/миллиард/триллион и т.д.:

части на миллион (млн ⁻¹)	мкмоль/моль..... <i>ppm</i>	parts per million	10 ⁻⁶
части на миллиард (млрд ⁻¹)	нмоль/моль <i>ppb</i>	parts per billion	10 ⁻⁹
части на триллион (трлн ⁻¹)	пмоль/моль <i>ppt</i>	parts per trillion	10 ⁻¹²

Согласно закону Дальтона парциальное давление газа зависит от доли газа в смеси, т.е. парциальное давление газа пропорционально его содержанию.

в) Число молекул в единице объема. При нормальных условиях (НУ) в 1 см³ воздуха содержится 2,69·10¹⁹ молекул (число Лошмидта). Следовательно, при концентрации газа $C_x = 1$ млн⁻¹ число молекул составляет 2,69·10¹³ см⁻³. В метеорологии по НУ как правило понимаются такие условия, когда атмосферное давление $p = 1013,25$ гПа, температура воздуха $T = 273,15$ К. При НУ молярный объем газа составляет $V_m = 22,4$ л/моль.

г) Отношение массы к объему — например, мкг/м³, или мг/м³, чаще применяются не для газов, а для твердых или жидких веществ в составе атмосферного воздуха.

д) Эквивалент – количество вещества, которое прореагировало бы с 8 г кислорода. Соответственно, миллиэквивалент – это количество вещества, необходимого для реакции с 8х10⁻³ г кислорода, микроэквивалент – с 8х10⁻⁶ г кислорода.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1.1. Из закона для идеального газа (1.1) можно вычислить общую концентрацию молекул в воздухе. Например, при $T=298$ К, $p=1013,25$ гПа концентрация газа X , выраженная в числе молекул в одном кубическом сантиметре, рассчитывается следующим образом:

$$C_x = \frac{1.01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2}{8.314 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298\text{К}} = 40.987 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$$

Умножим полученный результат на число Авогадро:

$$40.498 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул}}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{м}^3}{10^6 \text{см}^3} = 2.463 \cdot 10^{19} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}$$

Пример 1.2. Переход от [млн⁻¹] к [мкг/м³] и обратно.

Пусть дана концентрация m_i в мкг/м³. Объемная молярная концентрация W_i

$$W_i (\text{моль/м}^3) = \frac{10^6 \cdot m_i (\text{мкг/м}^3)}{M_i (\text{г/моль})}$$

где M_i – молекулярная масса i -той субстанции.

С использованием выражения (1.1) пересчет концентрации, из мкг/м³, в млн⁻¹ может быть выполнен так:

$$\text{Отношение смеси [млн}^{-1}] = \frac{RT}{pM_i} \times \text{Концентрация субстанции [мкг/м}^3]$$

Если температура выражена в К, а давление в Па, то выражение приобретает следующий вид:

$$\text{Отношение смеси [млн}^{-1}] = \frac{8,314T}{pM_i} \times \text{Концентрация субстанции [мкг/м}^3]$$

Пример 1.3. Соотношение количества отдельного газа в смеси и его парциального давления

а) Сумма парциальных давлений всех газов, входящих в состав газовой смеси, определяет общее давление этой смеси. Если у поверхности Земли давление воздуха $p = 1000$ гПа, то при концентрации отдельного газа $C_x = 1$ млн⁻¹ его парциальное давление p_x будет также составлять одну миллионную долю от общего давления и будет равно 10^{-3} гПа.

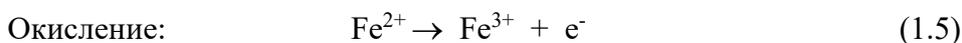
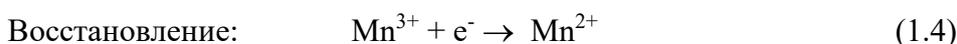
б) Поскольку существует прямая связь между числом молекул и объемом газа (или его давлением, см. уравнение 1.1), можно считать, что если концентрация, углекислого газа в воздухе $C_{CO_2} = 410$ млн⁻¹, то 410 молекул из миллиона молекул воздуха будут молекулами углекислого газа.

Рассмотрим еще некоторые понятия, важные при изучении химии атмосферы.

Окисление-восстановление — комплекс важнейших реакций, активно происходящих в атмосфере, в процессе которых происходит переход электрона от донора к акцептору. Рассмотрим, например, следующую реакцию, имеющую место в природе:



В данном случае окислителем является марганец, а железо – восстановитель. Реакцию (1.4) можно записать в электронном виде как сумму двух процессов



Химическое равновесие. В некоторых случаях химические реакции не идут до конца. Они прекращаются на стадии, когда в системе присутствует некоторое количество как начальных реагентов, так и продуктов реакции. При этом можно говорить, что система достигла состояния химического равновесия. В сущности, в этом состоянии скорости процессов одинаковы в обоих направлениях, прямом и обратном. Например, ионизация муравьиной кислоты (в уравнении 1.6 – слева направо) и ее рекомбинация (справа налево) в состоянии химического равновесия выглядит следующим образом:



Слабая муравьиная кислота лишь частично ионизируется в растворе. *Константа равновесия* для (1.6) в состоянии химического равновесия рассчитывается так (квадратные скобки обозначают концентрацию вещества):

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{СООН}^-]}{[\text{НСООН}]} \quad (1.7)$$

Вероятность того, что химическая реакция между двумя сблизившимися молекулами произойдет, зависит от того, достаточно ли их энергии, чтобы разорвать связи между

атомами, от характеристик окружающей среды (температуры, давления), от ориентации молекул в пространстве.

В растворах и газах эта вероятность варьирует из-за различий скорости диффузии в этих средах. В растворах процесс диффузии подавляется в силу близкого расположения молекул друг относительно друга. Из-за этого силы притяжения между ними возрастают. Поэтому уменьшается вероятность контакта между потенциальными реагентами, удаленными друг от друга. С другой стороны, если процесс диффузии все-таки начинает развиваться, то в направлении диффузии устремляется значительная часть вещества. Следовательно, возрастает вероятность контакта потенциальных реагентов, удаленных ранее друг от друга, увеличивается время взаимодействия молекул, а, значит, вероятность реакции будет выше, чем в газовой фазе.

Если термодинамические условия благоприятны для течения реакции, возникает вопрос о скорости реакции. Скорость реакции выражается, как изменение концентрации участвующих в реакции веществ за определенный промежуток времени. Скорость реакции положительна, если концентрация продукта реакции увеличивается, и отрицательна, если его концентрация уменьшается.

Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию:



В случае развития такого процесса число R химических реакций (в данном случае вида (1.8)), проходящих в единице объема в единицу времени, должно зависеть от концентрации реагирующих веществ $[A]$ и $[B]$:

$$R = k''[A][B], \quad (1.9)$$

где k'' – коэффициент пропорциональности между скоростью реакции R и произведением концентраций реагирующих веществ. Его называют константа скорости реакции.

Скорости изменения концентрации веществ в реакции (1.8) могут быть выражены так:

$$R = -\frac{d[A]}{dt}, \quad R = -\frac{d[B]}{dt}, \quad R = \frac{d[C]}{dt}, \quad R = \frac{d[D]}{dt}. \quad (1.10)$$

Знак «минус» означает убывание веществ в ходе реакции. Единицы измерений скорости реакции – [молекул/(см³·с)], следовательно, из выражения (1.9) размерность константы скорости реакции k'' в случае бимолекулярной реакции (1.8) будет [см³/(молекул·с)].

Для реакций мономолекулярных типа $A \rightarrow B + C$ размерность k , очевидно, будет иная: [1/с]. Скорость такой реакции будет

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A] \quad (1.11)$$

А для реакций с участием молекул трех соединений, например,



скорость будет вычисляться так:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k'''[A][B][M], \quad (1.13)$$

и размерность k''' составит $[\text{см}^6/\text{молекул}^2]$. М – третье тело, которое участвует в реакции, принимая на себя избыток энергии, но его концентрация при этом не меняется.

Рассмотрим в качестве примера окисление в атмосфере гидроксил-радикалом молекулы оксида углерода:



Скорость реакции $R_{(2.18)} = k_{(2.18)} [\text{CO}][\text{HO}\bullet]$, где концентрации известны по данным измерений или рассчитаны по моделям. Численные значения константы реакции получают в лабораторных экспериментах при известных концентрациях реагирующих веществ, измеряя скорости их распада или скорости формирования продуктов реакции.

Термодинамические свойства реагирующих веществ делают ход реакции зависимым от температуры окружающей среды T . Эту зависимость для бимолекулярной реакции можно выразить следующим образом:

$$k = A \exp(-E_a/RT). \quad (1.14)$$

Здесь R – газовая постоянная, множитель A зависит от частоты столкновений реагентов, в газовой фазе его верхний предел составляет около $10^{-10} \text{ см}^3/(\text{число молекул})$. E_a – энергия активации реагирующих веществ, определяющая возможность прохождения реакции. Среди всех сталкивающихся молекул реакция произойдет лишь между теми, которые термически возбуждены достаточно, чтобы преодолеть энергетический барьер E_a .

Основные особенности газофазных реакций в атмосфере таковы:

- большая часть газофазных реакций в атмосфере – экзотермические, т.е. проходят с выделением тепла, или слабо эндотермические (проходящие с поглощением тепла);
- реакции между двумя стабильными молекулами обычно проходят очень медленно;
- реакции между свободными радикалами и молекулами весьма распространены в атмосфере; обычно энергия активации таких реакций положительна, и их скорость возрастает с повышением температуры;
- реакции между двумя свободными радикалами обычно имеют очень высокие скорости; часто энергия активации таких реакций отрицательна, и их скорость увеличивается с понижением температуры;
- тримолекулярные реакции проходят быстрее при более низких температурах; при участии третьего тела в реакции оно забирает излишек энергии;

– формирование радикалов и инициирование цепочки химических реакций часто начинается с фотодиссоциации молекул ультрафиолетовой или видимой солнечной радиацией.

С высотой возрастает роль фотохимических процессов в атмосфере. Фотохимические реакции инициируются поглощением фотона. В атмосфере и поверхностных водах единственным значимым источником фотонов является солнечное излучение. Поглощение фотона молекулой способствует увеличению ее внутренней энергии. Эта энергия может пойти на увеличение энергии вибрации или вращения молекулы, а может перейти в окружающее пространство в процессе столкновений. Если энергия поглощенного фотона ($h\nu$) оказывается достаточной для разрыва внутренних связей между атомами, то происходит фотодиссоциация. Примером может служить реакция фотодиссоциации молекулы пероксида водорода:



Как и в случае химической реакции, мы можем определить коэффициент фотодиссоциации J , чтобы выразить вероятность участия молекулы в фотохимической реакции. По аналогии со скоростью химической реакции скорость фотодиссоциации R для реакции (1.15) может быть выражена так:

$$R = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = J[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (1.16)$$

В коэффициент фотодиссоциации J «заложены» способность H_2O_2 к абсорбции света, квантовая эффективность реакции, частота и интенсивность полос солнечного спектра для данной высоты и широты.

Важным примером служит реакция фотохимической диссоциации диоксида азота, в ходе которой образуется атомарный кислород:



Многие фотохимические реакции являются источниками атомов или свободных радикалов, которые более реакционноспособны, чем молекулы составляющего воздух вещества. Концентрации таких короткоживущих веществ плохо поддаются измерениям, но в целом они низки. Например, концентрация $[\text{OH}\bullet] = 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, время жизни составляет менее 1 с, $[\text{HO}_2\bullet] = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ и время жизни – около 1 мин.

Динамическое равновесие. Поступление вещества в атмосферу и его выведение оттуда определяется различными процессами. При их описании используются термины *источники* и *стоки*. Термин «источник» означает совокупность процессов, в результате которых вещество поступает в атмосферу (например, вулканическая деятельность – один из источников SO_2 в атмосфере). Стоком называют процессы разного генезиса и характера, в результате которых

вещество выводится из атмосферы (например, сток аэрозолей осуществляется за счет сухого осаждения, влажного вымывания, нуклеации и других процессов).

Несмотря на то, что процессы образования веществ и выведения их из атмосферы не прекращаются, на некоторых интервалах времени состав атмосферы можно считать более или менее постоянным. При этом существуют входные ($F_{\text{вход}}$) и выходные ($F_{\text{выход}}$) потоки вещества, которые, будучи осредненными за некоторый промежуток времени, равны между собой. Следовательно, на таких временных масштабах к атмосфере применимо понятие *динамического равновесия*.

От момента поступления вещества в атмосферу до выведения его из атмосферы проходит некоторое время (τ), называемое *временем пребывания* вещества в атмосфере или *временем выведения* примесей из атмосферы. При устойчивом равновесии, когда $F_{\text{вход}}=F_{\text{выход}}=F$, величина потока F обратно пропорциональна времени выведения:

$$F_{\text{вход}}=F_{\text{выход}}=F = A/\tau, \quad (1.18)$$

где A – общее количество вещества в резервуаре, в данном случае – в атмосфере. Таким образом, при известных входных и выходных потоках вещества и его количестве в атмосфере возможное время пребывания может быть рассчитано по уравнению 1.18 (табл. 1.1).

Время пребывания различается от долей секунды для радикала гидроксила до $2 \cdot 10^6$ лет для гелия (табл. 1.1, рис. 1.1). Следовательно, на некотором отрезке времени порядка τ атмосфера может рассматриваться как *резервуар* по отношению к рассматриваемому веществу.

Таблица 1.1

Время пребывания в атмосфере некоторых веществ

вещество	Ar	He	N ₂	O ₂	N ₂ O	CO ₂	CO	H ₂ S	H ₂ O	SO ₂
τ	10 ⁷	2·10 ⁶	10 ⁶	5000	4	4	0.3	40	10	5
	лет	лет	лет	лет	года	года	года	дней	дней	дней

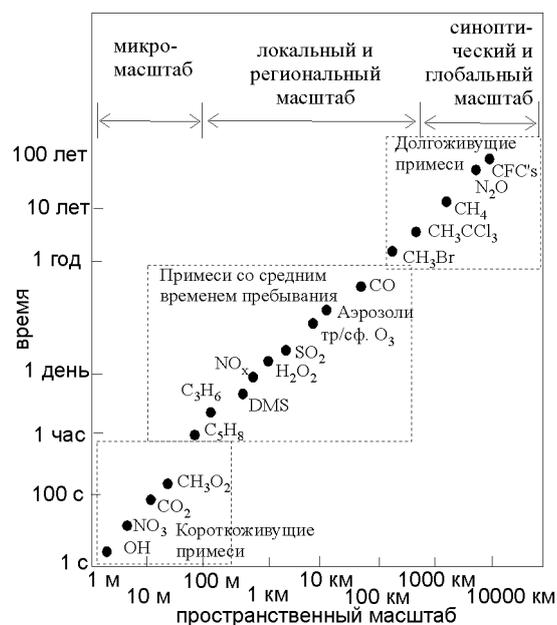


Рис.1.1. Пространственные и временные масштабы изменчивости некоторых атмосферных КОМПОНЕНТОВ

Большие значения τ для некоторых веществ (аргона, гелия, азота и др.) не означают, что именно столько времени молекулы будут находиться в атмосфере. Они могут быть выведены из атмосферы и раньше. Величины τ , представленные в таблице 1.1 – это максимально возможное время пребывания вещества в резервуаре (в данном случае – в атмосфере) при данном объеме (A) вещества в резервуаре и данных интенсивностях источников и стоков ($F_{\text{вход}}$ и $F_{\text{выход}}$). Величина, обратная времени пребывания, τ^{-1} , называется *скорость выведения* газов из атмосферы.

В зависимости от времени пребывания вещества меняется характер его пространственного распределения. Газы и частицы, которые долго остаются в атмосфере, имеют более равномерное распространение по земному шару за счет переноса воздушными течениями. Концентрация короткоживущих компонент резко возрастает вблизи их источников.

1.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Состав воздуха изучался с давних времен. Некоторые ученые древности (Анаксимен, 6 в. до н.э.) даже полагали, что воздух – это первовещество, из разрежений и уплотнений которого состоит все: вода, камни, растения, животные, человек. В XVII веке с бурным развитием химии были выдвинуты новые гипотезы относительно происхождения и состава воздуха. Основной спор велся относительно того, является ли воздух смесью или же представляет собой химическое соединение. Последняя версия на некоторое время одержала верх. Объяснение было следующим – если воздух смесь, а не вещество, то под действием

силы тяжести должно происходить разделение газов по весу. Тогда атмосфера должна была бы напоминать слоеный пирог – тяжелые газы были бы внизу, а легкие – наверху. Ошибочностью этой теории был неучет процесса перемешивания газов.

В 80-е годы XVIII столетия Генри Кавендишу (H. Cavendish) удалось произвести наиболее точный на тот период анализ состава воздуха и выделить кислород и азот. После взвешивания, правда, обнаружился некий остаток, но его сочли тогда ошибкой измерений. Лишь в конце XIX века опыты Дж. Рэля (J. Rayleigh) и У. Рамзая (W. Ramsay) показали, что это – не ошибка. Инертным остатком оказался аргон.

Дальнейшие исследования выявили содержание в атмосфере и других газов (табл. 1.2, 1.3). Их содержание по сравнению с азотом, кислородом и аргоном очень мало. Но от этого не меньше важность их присутствия в атмосфере и роль в развитии географической оболочки в ходе всей истории формирования Земли.

Все газы и примеси, содержащиеся в атмосфере, можно разделить на пять групп.

1. *Основные газовые составляющие* воздуха – азот, кислород и аргон (табл.1.2). На их долю приходится 99,96% массы атмосферы. Соотношение их содержания (N_2 – 78,1%, O_2 – 20,9% и Ar – 0,9%) сохраняется до высоты порядка 100 км.

Таблица 1.2

Состав сухого воздуха (без учета водяного пара) у поверхности Земли

Газ	Доля* по объему вблизи поверхности Земли, %	Относительная молекулярная масса (по углеродной шкале)	Плотность по отношению к плотности сухого воздуха
Азот (N_2)	78,084	28,0134	0,967
Кислород (O_2)	20,946	31,9988	1,105
Аргон (Ar)	0,934	39,948	1,379
Углекислый газ (CO_2)	0,033	44,00995	1,529
Неон (Ne)	$1,818 \cdot 10^{-3}$	20,183	0,095
Гелий (He)	$5,239 \cdot 10^{-4}$	4,0026	0,138
Криптон (Kr)	$1,14 \cdot 10^{-4}$	83,800	2,868
Водород (H_2)	$5 \cdot 10^{-5}$	2,01594	0,070
Ксенон (Xe)	$8,7 \cdot 10^{-6}$	131,300	4,524
Озон (O_3)	$\cdot 10^{-6} \cdot 10^{-5}$	47,9982	1,624
<i>Сухой воздух</i>	-	28,9645	1,000

* Выраженное в процентах отношение объема, занимаемого данной газовой составляющей, к общему объему смеси при условии приведения их к одинаковому давлению и температуре.

2. *Малые газовые составляющие* (МГС). Эти газы в небольшом количестве всегда присутствуют в атмосфере, хотя пространственное их распределение может быть неоднородно. Наиболее важные малые газы – озон O_3 , углекислый газ CO_2 , метан CH_4 , оксид углерода CO , закись азота N_2O (табл. 1.2 и 1.3). Малые газы активно участвуют в химических превращениях. Кроме того, они оптически активны и способны поглощать коротковолновую и длинноволновую радиацию в разных участках спектра, влияя таким образом на радиационный и тепловой баланс системы Земля-атмосфера. Это свойство делает эти газы чрезвычайно важными с точки зрения климатообразования. Их концентрация в атмосфере контролируется как природными процессами, так и антропогенной деятельностью.

К малым газовым составляющим можно отнести и водяной пар, являющийся главным парниковым газом и играющий важную роль в формировании радиационного баланса Земли и химических процессах в атмосфере.

Таблица 1.3

Некоторые малые газовые составляющие в атмосфере, содержание которых наиболее подвержено антропогенному влиянию

Газ	Название	Концентрация у поверхности, млн ⁻¹	Время жизни в атмосфере, лет
CO_2	Диоксид углерода	410	50 – 200
CH_4	Метан	1,9	10 – 12
CO	Моноксид углерода	0,05-0.30	~ 0,1
N_2O	Оксид азота	0,31	~ 150
$NO_x=NO+NO_2$	Суммарные оксиды азота	$(1 - 20) \cdot 10^{-5}$	$\leq 0,02$
$CFCl_3$	Фреон-11	$2,6 \cdot 10^{-4}$	70
CF_2Cl_2	Фреон-12	$4,4 \cdot 10^{-4}$	120
SO_2	Оксид серы	$(1 - 20) \cdot 10^{-5}$	~ 0,02
COS	Карбонил сульфид	$5 \cdot 10^{-4}$	2 – 2,5

3. *Неустойчивые молекулы и атомы* (свободные радикалы). Их число в атмосфере невелико. За счет своей высокой реакционной способности время их пребывания в атмосфере иногда достигает доли секунды. К ним относятся атомный кислород (O), гидроксил (OH), пергидроксил (HO_2), оксид хлора (ClO) и другие молекулы и частицы. Многие из них образуются в результате фотодиссоциации молекул под воздействием солнечного излучения, в особенности в его ультрафиолетовой части спектра.

4. *Аэрозоли* – твердые и жидкие мелкие частицы, взвешенные в воздухе. Их состав, размеры и происхождение довольно разнообразны. Они имеют большую площадь поверхности относительно своей массы, что, при достаточно длительном времени их

пребывания в атмосфере, позволяет им активно участвовать в гетерогенных химических реакциях со следовыми газами и радикалами. В отличие от гомогенных реакций, протекающих в однородной среде, гетерогенные реакции идут между веществами, которые разграничены поверхностью раздела и обладают различными свойствами.

5. *Антропогенные примеси*, полностью или частично поступающие в атмосферу за счет хозяйственной деятельности человека (табл.1.3). Среди них наибольшие концентрации в атмосфере имеют углекислый газ, метан, монооксид углерода и оксиды азота.

1.3. ВЕРТИКАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

В зависимости от критерия, по изменению которого выделяются в атмосфере отдельные слои, можно по-разному описывать ее вертикальную структуру.

По изменению однородности химического состава в атмосфере можно выделить три слоя. Первый – гомосфера (от поверхности Земли до примерно 100 км), где набор газов и их отношение смеси почти не меняются за счет перемешивания воздуха. Далее, от 100 до 500 км, простирается гетеросфера. Здесь динамическое перемешивание ослабевает, поэтому происходит разделение газов по весу. Внешняя по отношению к космосу часть атмосферы от 500 км и выше называется экзосфера. Воздух здесь разрежен, увеличивается длина свободного пробега молекул. Они развивают огромные скорости и покидают атмосферу. В основном, этот «процесс убегания» из земной атмосферы возможен лишь для легких газов – гелия и водорода.

С точки зрения изменения температуры воздуха с высотой можно выделить четыре слоя (рис.1.2). В нижнем слое, называемом тропосферой, температура воздуха убывает с высотой. Среднее значение вертикального градиента составляет около $0,65^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$. Начиная с уровня 7–16 км, температура перестает убывать и даже может возрастать, достигая порой положительных значений. Этот слой называется стратосфера. От тропосферы ее отделяет тропопауза, которая располагается низко в полярных широтах (7–9 км), а с приближением к экватору ее высота увеличивается (16–18 км). Тропопауза — переходный слой, где вертикальный градиент температуры в верхней тропосфере уменьшается до $(-dT/dz) \leq 0,2^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ и остается таким на протяжении вышележащих 2 км и более. Стратосфера простирается до 50–55 км. Выше температура воздуха вновь понижается до 80–85 км. Этот слой называется мезосферой. Начиная с 80–85 км, начинается термосфера, где температура возрастает, достигая 100°C и более.

Особенностям вертикальной структуры атмосфера во-многом обязана специфике химического состава, физическим и химическим свойствам компонентов. Основной источник энергии для Земли – солнечная радиация, баланс которой определяется процессами

переноса и преобразования излучения на верхней границе и в различных слоях атмосферы и зависит, таким образом, от ее состава.

На верхнюю границу атмосферы поступает солнечная радиация, ее средняя за год величина составляет $I_0 = 1,361 \text{ кВт/м}^2$, I_0 – солнечная постоянная. Проекция освещенной части Земли на плоскость – круг площадью πr^2 , где r – радиус Земли. В целом на эту освещенную площадь поступает $I_0 \cdot \pi r^2$. Часть радиации отражается, поскольку Земля, в итоге получается

$$R \downarrow = I_0 \pi r^2 (1 - A), \quad (1.19)$$

где A – планетарное альбедо. Собственное излучение Земли с учетом ее общей площади ($4\pi r^2$) будет таким:

$$R \uparrow = 4\pi r^2 \sigma T^4, \quad (1.20)$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2\text{К}^4)$, постоянная Стефана-Больцмана. Если принять, что за длительный промежуток времени изменений среднеглобальной температуры Земли не происходит, то $R \downarrow = R \uparrow$, то есть

$$I_0 \pi r^2 (1 - A) = 4\pi r^2 \sigma T^4. \quad (1.21)$$

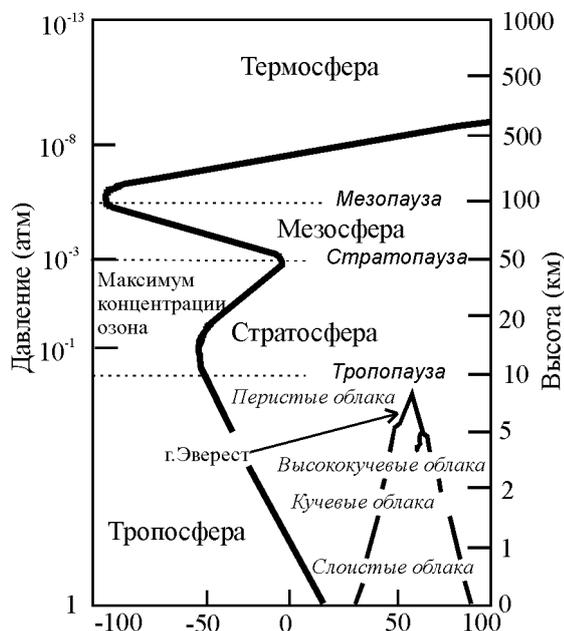


Рис. 1.2. Изменение температуры воздуха в атмосфере с высотой

Если рассчитать температуру из выражения (1.12) при прочих известных величинах, то она составит примерно 254 К. Согласно данным наблюдений, средняя температура у поверхности Земли составляет 288 К, т.е. гораздо больше, чем та, что мы получили. Это расхождение получается из-за недоучета влияния атмосферы на формирование бюджета энергии системы «атмосфера – поверхность». Часть приходящей солнечной радиации (15–

20%) поглощается на пути к подстилающей поверхности атмосферными газами, аэрозолями и облаками (рис.1.3). Около 30% отражается атмосферой подстилающей поверхностью обратно в космос. Остальная радиация достигает земной поверхности, нагревая ее. Основной прогрев атмосферы происходит за счет длинноволнового излучения поверхности Земли. Максимум его интенсивности приходится на интервал длин волн 8–12 мкм. Это так называемое «окно прозрачности», через которое тепло уходит в космос. «Пропускную способность» этого окна регулируют парниковые газы, основными из которых являются водяной пар, углекислый газ, метан, озон и некоторые другие. Поглощение уходящего длинноволнового излучения Земли формирует парниковый эффект.

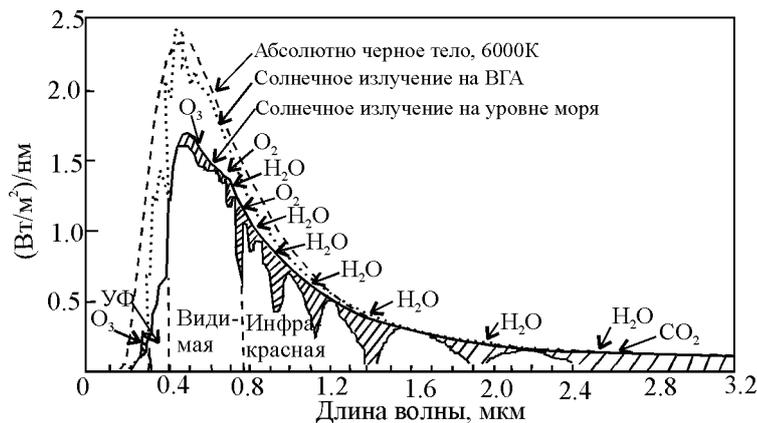


Рис. 1.3. Спектральные диапазоны полного или частичного поглощения солнечного излучения атмосферой

Простейшая модель парникового эффекта, исходя из вышесказанного, может быть сформулирована следующим образом. Рассмотрим тонкий слой атмосферного воздуха с постоянной температурой T_1 , расположенный достаточно близко к поверхности земли (рис.1.4), температура воздуха у поверхности – T_0 . Пусть слой полностью прозрачен для потока приходящей солнечной радиации $I_0(1-A)/4$ (см.выражение 1.21), потоки уходящей длинноволновой радиации от земной поверхности и единичного слоя воздуха равны $(1-b)\sigma T_0^4$ и $b\sigma T_1^4$, где b – коэффициент поглощения атмосферой уходящей длинноволновой радиации. Для такой простой модели и при средней глобальной температуре воздуха у земной поверхности 288 К $b \approx 0.77$.

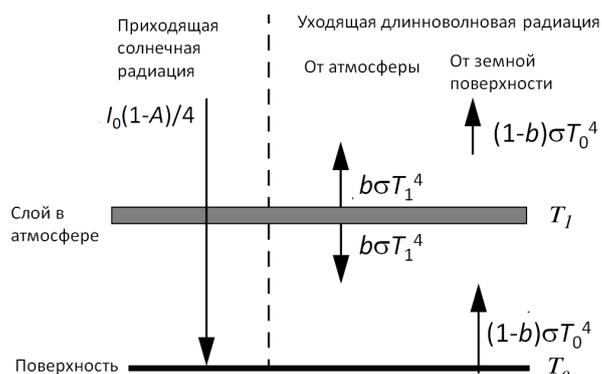


Рис. 1.4. Схема радиационных потоков в простой модели парникового эффекта

Энергетический баланс системы «Земля-атмосфера» с точки зрения наблюдателя из космоса с учетом поглощения атмосферой уходящего теплового излучения может быть записан так:

$$\frac{I_0(1-A)}{4} = (1-b)\sigma T_0^4 + b\sigma T_1^4 \quad (1.22)$$

Для элементарного единичного слоя атмосферы баланс потоков длинноволновой радиации:

$$b\sigma T_0^4 = 2b\sigma T_1^4 \quad (1.23)$$

Отсюда

$$T_0 = 2^{1/4}T_1 \quad (1.24)$$

Если подставить в выражение (1.24) $T_0=288$ К, т.е. среднюю температуру приземного воздуха, получим $T_1=241$ К, что соответствует температуре, наблюдаемой примерно на высоте 7 км. Подставляя (1.23) в (1.22) получим

$$\frac{I_0(1-A)}{4} = (1-b)\sigma T_0^4 + \frac{b}{2}\sigma T_0^4 = \left(1 - \frac{b}{2}\right)\sigma T_0^4 \quad (1.25)$$

Следовательно, можем рассчитать температуру воздуха у поверхности:

$$T_0 = \left[\frac{I_0(1-A)}{4\sigma\left(1 - \frac{b}{2}\right)} \right]^{1/4} \quad (1.26)$$

Из выражения (1.26) следует, что рост концентрации парниковых газов приводит к увеличению коэффициента поглощения b и повышению приземной температуры воздуха.

Описанную выше простую модель парникового эффекта можно усложнять далее, представив атмосферу как набор элементарных тонких слоев, каждый из которых имеет свою поглощательную способность уходящей длинноволновой радиации b , пропорциональную плотности воздуха, убывающей с высотой по экспоненте. Интегрирование по высоте всех слоев дает экспоненциальное убывание температуры, температура на верхней границе такой атмосферы (ее еще называют «серая» атмосфера) получается 210 К (выше, в стратосфере падение температуры с высотой замедляется и прекращается благодаря озону, см.Главу 6). Эта величина хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями на высоте тропопаузы. Еще более сложные радиационные модели позволяют уточнить поглощательную способность атмосферы в отношении длинноволнового излучения детализацией спектра поглощения. Следующую ступень усложнения представляют собой одномерные радиационно-конвективные модели, учитывающие не только радиационное равновесие, но и вертикальное перемешивание воздуха. И, наконец, трехмерные глобальные атмосферные модели позволяют еще более точно рассчитать реальное поле температуры воздуха на разных высотах, учитывая

горизонтальную неоднородность подстилающей поверхности и базируясь на решении системы уравнений гидротермодинамики.

Результат прямого и косвенного влияния климатообразующих факторов, в том числе, оптически активных компонентов атмосферы (парниковых газов, аэрозоля) на радиационный баланс и температуру приземного воздуха количественно может быть оценен через расчет радиационное воздействие (РВ). Согласно определению Межправительственной группы экспертов по изменению климата МГЭИК (IPCC) *радиационное воздействие* (Radiative forcing – *англ.*) – это изменение баланса энергии, которое вызвано действием определенного фактора и которое рассчитывается на уровне тропопаузы (или на верхней границе атмосферы) и выражается в единицах ватт на квадратный метр (Вт/м²).

Оценить изменение приземной температуры воздуха за счет радиационного воздействия можно следующим образом. Предположим, в начальный момент времени атмосфера находится в состоянии радиационного равновесия (на верхней границе атмосферы поток приходящего и уходящего излучения равны), затем происходит изменение массы оптически активного компонента X на величину Δm , при этом все остальные характеристики состояния атмосферы остаются неизменными, включая температуру. Если X – парниковый газ, тогда увеличение его количества в атмосфере приведет к уменьшению уходящего в космос от системы «Земля-атмосфера» длинноволнового излучения на величину ΔF . Увеличение содержания парникового газа X в атмосфере приведет к увеличению коэффициента поглощения уходящей длинноволновой радиации b на величину Δb . Следовательно (см. обозначения к рис.1.4), новая величина потока уходящего излучения станет

такой:

$$(1-(b+\Delta b)/2)\sigma T_0^4.$$

Из определения радиационного форсинга следует, что согласно условиям нашего примера, его можно рассчитать так:

$$\Delta F = \left(1 - \frac{b}{2}\right)\sigma T_0^4 - \left(1 - \frac{b+\Delta b}{2}\right)\sigma T_0^4 = \frac{\Delta b}{2}\sigma T_0^4 \quad (1.27)$$

Предположим, что изменение коэффициента поглощения Δb сохраняется на протяжении некоторого времени. В этом случае должно система «земля-атмосфера» может прийти к новому состоянию радиационного равновесия, при котором приземная температура воздуха вырастет на величину ΔT_0 . Из выражения (1.25) получаем, что новое радиационное равновесие потоков приходящей и уходящей радиации можно записать так:

$$\frac{I_0(1-A)}{4} = \left(1 - \frac{b+\Delta b}{2}\right)\sigma(T_0 + \Delta T_0)^4 \quad (1.28)$$

Если возмущение начального состояния мало, можно использовать разложение в ряд Тейлора, тогда:

$$(T_0 + \Delta T_0)^4 \approx T_0^4 + 4T_0^3 \Delta T_0 \quad (1.29)$$

Подставляя (1.25) и (1.29) в (1.28), получаем:

$$\Delta T_0 = \frac{T_0 \Delta b}{8(1-\frac{b}{2})} \quad (1.30)$$

Для получения соотношения ΔT_0 и ΔF подставляем (1.27) в (1.30) и получаем

$$\Delta T_0 = \lambda \Delta F, \quad (1.31)$$

где λ - параметр климатической чувствительности $\lambda = \Delta T_0 / \Delta F$, показывающий, на сколько изменится температура при наличии радиационного форсинга. С учетом приведенных выше соотношений его можно рассчитать так:

$$\lambda = \frac{1}{4(1-\frac{b}{2})\sigma T_0^3}, \quad (1.32)$$

Поставив в (1.32) известные величины температуры воздуха у поверхности и коэффициента поглощения (см. выше) получаем $\lambda = 0.3 \text{ K}/(\text{Вт}/\text{м}^2)$. Согласно данным МГЭИК значение современного совокупного антропогенного РВ (в сравнении с 1750 г.) составляет $2,3 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Используя описанную выше простую модель (1.31) получим $\Delta T_0 = 0.7 \text{ К}$. Эта величина близка, с учетом степени неопределенности, к оценке МГЭИК, к 0.85 К [$0,65\text{--}1,06 \text{ К}$] за период 1880–2012 гг. Одной из причин различий может быть недоучет обратных связей внутри климатической системы.

С увеличением концентрации парниковых газов, основные источники которых находятся на подстилающей поверхности, температура тропосферы возрастает, и тепло снизу не поступает в прежних количествах в стратосферу, что приводит к снижению температуры стратосферы – в последние десятилетия отрицательный тренд температуры стратосферы подтверждается наблюдениями. С другой стороны, наличие в стратосфере слоя с повышенной концентрацией озона способствует прогреванию стратосферы *in situ*, поскольку озон интенсивно поглощает коротковолновое, в частности, ультрафиолетовое излучение. Поэтому температура с высотой в стратосфере не убывает, и даже может возрастать с высотой, достигая значений, сопоставимых с температурой приземного воздуха. Это приводит к развитию в стратосфере устойчивой стратификации, затуханию конвекции и вертикального перемешивания. Повышенные концентрации серосодержащих аэрозолей в стратосфере (слой Юнге) способствуют выхолаживанию стратосферы, так как они хорошо отражают коротковолновую солнечную радиацию. Это лишь некоторые примеры. Более подробно влияние этих и других веществ на состояние атмосферы будет рассмотрено далее в соответствующих разделах.

Термосфера сильно разрежена. Плотность воздуха здесь совсем мала, столкновения частиц редки. За счет увеличения длины свободного пробега скорости частиц (V) возрастают,

появляется возможность преодолеть гравитационное поле Земли. Впервые этот процесс был рассмотрен Д. Джинсом (J. Jeans) в 1916 году. Если частица массой m в столкновении получает достаточную кинетическую энергию $E = mV^2/2$, превышающую потенциальную энергию частицы в поле земного тяготения $P = m \cdot g(r)$, то частица может покинуть Землю, если нет – вернется по баллистической орбите. Следовательно, условием для термического убегания можно принять неравенство:

$$mV^2/2 > mg(r), \quad (1.33)$$

где $r = r_0 + z$, z – высота, r_0 – радиус Земли, $g(r) = g_0(1+z/r_0)^{-2}$, g_0 – ускорение свободного падения у поверхности Земли.

Минимальная «скорость убегания» может быть рассчитана так:

$$V_e = \sqrt{2g(r_c)r_c}, \quad (1.34)$$

где r_c – критическая высота, начиная с которой возможна диссипация газов. Ее принимают за основание экзосферы. Она составляет в зависимости от температуры 400–800 км (для $T \sim 750\text{--}2000\text{K}$).

В соответствии с распределением Дж.Максвелла (J.C. Maxwell) в экзосфере присутствует значительная доля частиц, скорость которых превышает космическую (11.2 км/с). В основном это водород и гелий. Типичная скорость частиц может быть определена, как $V_0 = (2kT/\mu)^{1/2}$, где k – постоянная Больцмана, μ – атомный вес. Так, для кислорода типичная скорость равна 0,8 км/с. Следовательно, в соответствии с распределением скоростей Максвелла, только один атом из 10^{84} имеет скорость больше критической. Поэтому потеря атомов кислорода за счет термического убегания ничтожно мала. Для водорода же типичная скорость составляет 3,2 км/с, из чего следует, что значительно возрастает доля атомов, скорость которых может превысить критическую скорость убегания. При существующих на Земле температурах экзосферы только легкие газы водород и гелий способны преодолеть гравитационное поле.

1.4. ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

На протяжении столетий вопрос о происхождении Земли оставался уделом философии ввиду отсутствия прямых фактических доказательств. На основе астрономических наблюдений в 1755 году немецким философом Иммануилом Кантом (I. Kant) была выдвинута гипотеза о возникновении солнечной системы из первичной материи, рассеянной в космосе. Перемещаясь и сталкиваясь, эти частицы теряли скорость, образуя сгустки, центральный из которых впоследствии стал Солнцем. Вращающиеся тела постепенно сформировали общий поток и образовали кольца газообразной материи, двигающейся вокруг

Солнца в одной плоскости. Уплотнения в этих кольцах, притягивая более легкие частицы, увеличивались в размерах. Так «вырастали» планеты.

В 1796 французский математик и астроном Пьер-Симон Лаплас (P.S. de Laplace) предложил гипотезу, несколько отличную от предыдущей. Он предполагал начальное существование Солнца в виде раскаленной газообразной туманности, которая медленно вращалась в пространстве и постепенно сжималась за счет сил гравитации. Возрастающая центробежная сила придавала ей все более уплощенную форму. Постепенно от туманности стали отходить плотные кольца материи, где в отдельных точках конденсация вещества послужила первым шагом к формированию планет. Постепенно раскаленные шары планет остывали, материя переходила в жидкое состояние, затем стала покрываться твердой корой. Первичная кора Земли была окутана тяжелыми атмосферными парами, из которых по мере остывания конденсировалась вода. Эти две похожие гипотезы часто упоминаются вместе как космогоническая гипотеза Канта-Лапласа.

Современные концепции происхождения солнечной системы предполагают, что наша планета сформировалась из газопылевого облака около 4,7 млрд. лет назад за счет аккреции пылевых частиц и более крупных продуктов конденсации околосолнечной плазмы (планетозималей). Отдельные классы метеоритов предположительно имеют в составе остатки тех самых конденсатов.

Общность происхождения планет Солнечной системы подтверждается различными факторами. Так, резкое уменьшение плотности планетного вещества планет земной группы от Меркурия к Марсу с удалением от Солнца отражает изменение соотношения температуры и давления в условиях гидростатического равновесия при конденсации раскаленного планетного материала на начальных стадиях остывания протосолнечной туманности. Ближайшие к Солнцу планеты из-за сравнительно малых размеров и мощных потоков солнечного ветра не сумели удержать в своих атмосферах первичное вещество туманности.

Дальнейшая дегазация мантий твердых планет (земного типа) послужила основой для формирования вторичных азотно-углекислотных атмосфер. Напротив, планеты-гиганты сохранили первичный водородно-гелиевый состав атмосфер. Более того, соотношение между собой изотопов водорода, гелия, углерода для этих планет сходно с солнечным составом. Например, для Юпитера $D/H = 3,0$; ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1,1$; ${}^{13}\text{C}/{}^{14}\text{C} = 1,08$ (D – дейтерий, изотоп водорода ${}^2\text{H}$). Для Солнца $D/H = 1,5$; ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 0,8$; ${}^{13}\text{C}/{}^{14}\text{C} = 1,0$.

Кроме водяного пара, вулканические газы содержали тогда и содержат сейчас оксиды углерода CO и CO_2 , соединения серы и хлора, оксид углерода, водород, аммиак (при его быстром растворении формировался азот) и другие газы (табл. 1.4). Их поступление в атмосферу за счет вулканической деятельности продолжается на протяжении всей истории

Земли. Это подтверждается геохимическими исследованиями, согласно которым количество воды в гидросфере, диоксида углерода в пересчете на объем карбонатных осадочных пород, хлоридов и сульфатов, растворенных в морской воде, азота в атмосфере и осадочных породах намного больше, чтобы они были продуктами выветривания. Необходимо помнить также, что помимо влияния на газовый состав воздуха, значимое влияние на радиационный и тепловой баланс атмосферы оказывают вулканическая пыль и пепел.

Таблица 1.4.

Состав вулканических газов, % по объему

Местоположение	H ₂ O	CO ₂	N ₂	Cl	S	H ₂	CO
Гавайи в среднем	79,3	11,6	1,3	0,05	6,9	0,6	0,4
Килауэа, Гавайи	97,3	2,3	-	-	0,43	0,23	-
Эра-Але, Эфиопия	86	6,0	0,07	0,4	2,7	4,7	0,4
Исландия	79,4	10,0	0,18	0,4	7,0	1,5	0,5
Лассен-пик, Калифорния	93,7	2,1	0,6	0,3	0,9	0,4	0,6

Первичная атмосфера сначала была тонкой, поэтому ее температура у поверхности Земли была очень близкой к температуре лучистого равновесия. В отсутствие выраженного парникового эффекта средняя температура у поверхности в тот период, согласно А.С. Монину, могла составлять около 5 °С. Таким образом, большая часть водяного пара вулканических газов должна была конденсироваться, превращаясь в воду и образуя гидросферу.

Кислые дымы HCl, HF, HBr, аммиак NH₃, сера S и ее соединения, значительная часть углекислого газа CO₂ растворялись в капельках конденсировавшейся воды и выпадали в виде кислых дождей на поверхность Земли. Потоки стекали в пониженные участки, одновременно реагируя с подстилающими породами. По оценке В.М. Гольдшмидта, на 1 кг морской воды приходится 0,6 кг разрушенных горных пород; при их разрушении извлекается и переводится в океан 66% содержащегося в них натрия, 10% магния, 4% стронция, 2,5% калия, 1,9% кальция, 0,3% лития и т.д. Учитывая распространенность этих элементов в породах земной коры можно вычислить получающиеся концентрации соответствующих катионов в морской воде - они совпадают с фактическими характеристиками солености морской воды. В то же время содержание главных анионов в морской воде во много раз выше, чем их количества, которые могут быть извлечены из горных пород. Особенно это относится к хлору и бром, которых в 1 кг современной морской воды в 200 и 50 раз больше, чем в 0,6 кг горных пород. Согласно А. П. Виноградову, хлор и бром могли попасть в воду только из продуктов дегазации мантии, из чего следует, что все анионы морской воды

возникли из продуктов дегазации мантии, а катионы – из разрушенных горных пород. Таким образом, вода океана оказывалась с самого его образования соленой, а не пресной. Общая соленость первичного океана, определяемая содержанием анионов в продуктах дегазации мантии, была, вероятно, близка к современной, но соотношения катионов могли быть несколько иными, так как горные породы первичной коры были преимущественно ультраосновными и основными, и соотношения Na/K и Mg/K в них были много больше, чем в современных горных породах. Следует отметить, что в водах первичного океана отсутствовал анион окисленной серы сульфат SO_4^{2-} , что служит одним из свидетельств отсутствия в атмосфере и в океане тех времен свободного кислорода. Таким образом, воды первичного океана были хлоридными, нейтральными ($\text{pH} \approx 7$) и бессульфатными.

Постепенное накопление в атмосфере продуктов дегазации мантии привело к формированию парникового эффекта. Он создавался главным образом углекислым газом, концентрация которого на несколько порядков превышала современную, и компенсировал так называемый парадокс слабого молодого Солнца (его светимость около 4 млрд. лет назад была примерно на 30 % ниже, чем в настоящее время). Водяной пар (H_2O), который на ранней стадии формирования атмосферы, как и сейчас, был одним из главных продуктов вулканической деятельности, также активно способствовал формированию парникового эффекта и росту температуры. Это могло привести к необратимому подъему температуры воздуха выше точки конденсации. Подобная ситуация сложилась на Венере, которая ближе к Солнцу, чем Земля. На Марсе, предположительно, начального количества CO_2 , водяного пара и других парниковых газов в атмосфере не хватило для удержания температуры воздуха на том уровне, чтобы вода могла существовать не только в твердой, но и в жидкой и газообразной фазах (рис.1.5). Таким образом, возможность существования воды на Земле в трех фазовых состояниях – своего рода уникальный результат комбинации нескольких факторов: определенного расстояния от Земли до Солнца, первоначального состава атмосферы Земли и ее температуры. Таким образом, на этапе формирования азотно-углекислотной атмосферы, ее температура должна была быть порядка 300 К, в противном случае ситуация охлаждения или нагрева атмосферы могла бы стать необратимой.

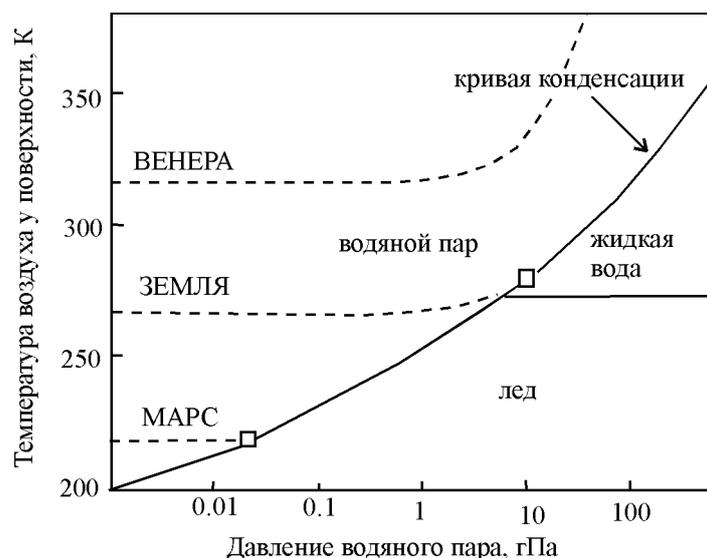


Рис. 1.5. График изменения парциального давления водяного пара в зависимости от температуры воздуха

Сохранение температуры воздуха вблизи точки конденсации приводило к возможности ограничения роста содержания в атмосфере водяного пара и выведению за счет конденсации, благодаря чему постепенно формировался Мировой океан. Существуют и другие объяснения механизмов ограничения содержания водяного пара в первичной атмосфере. Так, согласно гипотезе Шкловского И.С. на ранних стадиях существования Земли интенсивность потока ультрафиолетовой радиации в общем спектре солнечного излучения была гораздо выше современной. В таком случае разрушение молекул водяного пара могло активно происходить за счет фотодиссоциации под воздействием мощного ультрафиолетового излучения. Даже в настоящее время потери воды на Земле за счет этого процесса согласно Р.К. Клиге составляют около $0,1 \text{ км}^3$ ежегодно.

Добиотическая бескислородная атмосфера имела слабый восстановительный характер. Эволюция состава определялась следующими факторами: утечка легких газов (водорода и гелия) в межпланетное пространство; химические реакции, происходящие в атмосфере под влиянием ультрафиолетового излучения, грозовых разрядов и других факторов, вымывание газов с атмосферными осадками. Постепенно эти факторы привели к образованию третичной атмосферы, характеризующейся гораздо меньшим содержанием водорода и гораздо большим — азота и углекислого газа.

В примитивной атмосфере кислород существовал в незначительных количествах, что подтверждается формированием горных пород, неустойчивых в окислительной среде, например, уранита. Свободный кислород не был продуктом дегазации мантии — его парциальное давление над расплавленными базальтами чрезвычайно мало, порядка 10^{-2} гПа

при температуре 1500 К и еще уменьшается при снижении температуры. Его концентрации при высоких температурах достаточно низки, чтобы позволить формирование таких вулканических газов, как водород (H_2) и оксид углерода (CO) в процессе диссоциации H_2O и CO_2 .

Источниками кислорода на ранних этапах истории Земли была фотодиссоциация водяного пара и углекислого газа, благодаря которой в атмосфере появлялись радикалы $OH\bullet$ и атомарный кислород. На высоте около 60 км молекулярный кислород формировался в результате рекомбинации атомов свободного кислорода: $O + O \leftrightarrow O_2$. Ниже 30 км он мог быть результатом реакции $O + OH\bullet \leftrightarrow O_2 + H$, где радикалы $OH\bullet$ являлись продуктом фотодиссоциации молекул водяного пара.

Древнейшие формы жизни – бактерии – поначалу обходились без кислорода (анаэробные бактерии). Первые признаки присутствия молекулярного кислорода в атмосфере появились около 2,5 млрд. лет назад. В это время атмосфера начинает приобретать окислительные свойства. Об этом свидетельствует появление в это время окислов железа. Первые акцепторы O_2 были неорганические вещества. Молекулярный кислород шел на окисление железа, серы и других веществ по мере их поступления за счет вулканизма и выветривания. Когда концентрации кислорода превысили те, что необходимы были для окисления, началось накопление кислорода в атмосфере. Драматический рост концентрации атмосферного O_2 начался благодаря активизации фотосинтеза около 2,5 млрд. лет назад. Современные концентрации O_2 были достигнуты в атмосфере около 400 млн. л.н.

Увеличение массы кислорода в атмосфере не было непрерывным. Согласно расчетам М.И. Будыко в фанерозое (последние 550 млн. л.) накопление атмосферного кислорода происходило в виде трех волнообразных подъемов и спадов. Причем количество кислорода в эпохи максимальных его концентраций превышало количество в эпохи минимальных концентраций в несколько раз. Наибольших значений масса кислорода в атмосфере достигала трижды: в среднем и позднем ордовике (480–450 млн. л. н.), затем в раннем карбоне (~350 млн. л. н.), и, наконец, самый высокий и продолжительный максимум приходился на большую часть юрского и меловой периоды (200–100 млн. л. н.). Минимальные значения массы атмосферного кислорода достигались на протяжении фанерозоя в верхнем кембрии (~530 млн. л. н.), нижнем девоне (около 400 млн. л. н.) и среднем триасе (~220 млн. л. н.).

Углекислый газ, первоначально доминировавший в составе добиотической атмосферы, постепенно растворялся в океане, участвуя затем в формировании осадочных пород. Подсчитано, что на каждую молекулу CO_2 , присутствующую в настоящее время в атмосфере, приходится $\sim 10^5$ молекул CO_2 , связанных в карбонатных осадочных породах.

Кроме того, при участии CO_2 активно происходила гидратация ультраосновных пород океанической коры – серпентинизация, замещение первично безводных железисто-магнезиальных силикатов минералами группы серпентина. Процессы серпентинизации происходят под воздействием паров воды или термальных растворов с участием углекислоты. Таким образом, часть CO_2 выводилась из атмосферы. Современная концентрация CO_2 в несколько раз ниже, чем в среднем за последние 550 млн. лет и составляет около 410 млн^{-1} , в доиндустриальный период (до 1850 г.) – 280 млн^{-1} . Низким содержанием углекислого газа ($\sim 200 \text{ млн}^{-1}$) характеризовалась последняя эпоха оледенения 18–20 тыс. лет назад.

В фанерозое масса CO_2 в атмосфере в среднем в 4 раза превышала современные значения (0,03%). Так, в раннем карбоне доля CO_2 достигала 0,3%. В течение фанерозоя наиболее ярко было выражено шесть максимумов содержания CO_2 в атмосфере, приуроченных к следующим периодам: ранний ордовик ($\sim 500 \text{ млн. л. н.}$); ранний карбон ($\sim 340 \text{ млн. л. н.}$, рост начался в позднем девоне, были достигнуты максимальные за весь фанерозой концентрации CO_2); ранняя пермь ($\sim 280 \text{ млн. л. н.}$); средний триас ($\sim 230 \text{ млн. л. н.}$); поздняя юра ($\sim 150 \text{ млн. л. н.}$); поздний мел ($\sim 70 \text{ млн. л. н.}$). Эти максимумы согласуются с усилением вулканической активности.

В кайнозое (последние 65 млн. лет) два максимума содержания CO_2 в атмосфере было приурочено к эоцену (40–50 млн. л. н.), когда массовая доля CO_2 составляла 0,13%, и к миоцену (10–20 млн. л. н.), когда массовая доля CO_2 была 0,07%. Эти максимумы хорошо согласуются с максимумами температуры воздуха.

Важную роль в формировании режима атмосферы играют и малые газовые составляющие. Большая часть из них имеет малое время жизни в атмосфере за счет высокой реакционной способности. Но химические процессы в атмосфере, в которые вовлечены МГС, могут значительно влиять на концентрации других значимых для климатической системы веществ, а также усиливать начальный незначительный сигнал, иногда приводя к эффекту спускового крючка. Среди важных с точки зрения парникового эффекта, а также влияния на химические процессы – метан (CH_4), самое распространенное в атмосфере органическое соединение. Он не сразу появился в земной атмосфере. Предполагается, что наличие водорода и диоксида углерода в определенный момент привело к возможности формирования метана в ходе следующей реакции:



Эта реакция интересна еще и тем, что смещается влево при повышении температуры и вправо – при ее снижении до 300К и меньше. Однако для образования метана в ходе такой реакции, в частности, для разрыва в молекуле углекислого газа одной из самых прочных

химических связей C–O, требуется довольно большое количество энергии. Ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 110 нм могло бы обеспечить необходимую энергию. Предполагается, что это было бы возможно лишь в верхних слоях древней атмосферы, поскольку нижний ее слой уже был защищен накапливающимся углекислым газом. Формируясь в верхних слоях метан мог бы постепенно поступать в нижнюю атмосферу путем диффузии. Там он мог быть разрушен в ходе реакции с гидроксил радикалом OH•. Также накопление метана в первичной атмосфере могло происходить за счет синтезирующих водород и углекислый газ метановых бактерий, которые являются одними из древнейших форм жизни.

В процессе эволюции Земли состав атмосферы и соотношение различных компонент изменялись. Некоторые изменения носили направленный характер, некоторые циклический. Инертные газы, поступающие в ходе дегазации мантии и радиоактивных процессов в земной коре, постепенно накапливались, меняя соотношение веществ в составе воздуха и увеличивая массу атмосферы, что также имело значение для эволюции климата Земли. Масса атмосферы определяет ее механическую и тепловую инерцию, благодаря которым существенно сглаживаются как движения, так и температурные контрасты внутри нее (чем больше масса, тем больше ее возможности как теплоносителя, способного переносить тепло из нагретых областей к охлажденным и тем самым частично выравнять горизонтальные разности температур).

Масса атмосферы, как и масса гидросферы, наиболее интенсивно накапливалась в протерозое (2500–540 млн. лет назад), пришедшего на смену архею. Известно, что с вулканическими извержениями на поверхность Земли было выброшено больше газов, чем их находится в атмосфере в настоящее время. Весьма трудно оценить темп, с которым из атмосферы удалялись избыточные массы газов. Хорошо растворимые газы сразу же вымывались из атмосферы. Среди относительно слабо растворимых основную долю составлял углекислый газ. Возможно, что немалая часть углекислого газа, выделявшегося из мантии, попадала непосредственно в океан, минуя атмосферу, и поглощалась в процессах гидратации океанической коры. Тот углекислый газ, который попадает непосредственно в атмосферу, также зависит от площади океана, причем большая часть его растворяется в водах океана. Значит, больше всего CO₂ поступало в атмосферу в начальный период истории Земли, а когда площадь океанов стала равной примерно 40% площади поверхности Земли и их уровень достиг срединно-океанических хребтов, поступление углекислого газа в атмосферу заметно сократилось. Надо учесть также еще один важный процесс — биологическое связывание углерода.

В последние 200 лет помимо природных процессов на состав атмосферы начала оказывать влияние человеческая деятельность, в первую очередь это коснулось малых газовых составляющих и аэрозолей. Сжигание ископаемого топлива, развитие промышленности, энергетики, сельского хозяйства, изменение землепользования, уничтожение лесов и т.п. привели к изменению концентрации МГС в атмосфере. Наблюдения свидетельствуют о росте атмосферной концентрации таких принципиально важных с точки зрения климата оптически и химически активных газов, как CO_2 , CH_4 , оксиды азота и другие.

Контрольные вопросы

1. Как связаны между собой время пребывания вещества в атмосфере и скорость его выведения?
2. Почему долгоживущие газы более равномерно распределены по пространству в атмосфере земного шара?
3. Как перевести количество вещества, данное в мкг/м^3 в млн^{-1} и обратно.
4. Опишите причины и механизмы формирования парникового эффекта?
5. Что такое радиационное воздействие?
6. Что такое скорость убегания газов? Как она может быть рассчитана?
7. Какие процессы ограничивают накопление водяного пара в атмосфере?
8. Чем отличались источники кислорода O_2 в примитивной атмосфере от современных?
9. Какие газы поступают в атмосферу в результате вулканической деятельности?
10. Как в атмосфере меняется с высотой соотношение влияния атмосферной циркуляции и фотохимических процессов на химический состав воздуха?

Глава 2 ПЕРЕНОС ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ,

2.1. ГЛОБАЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ПРИМЕСЕЙ

Обращение к основным особенностям атмосферной циркуляции в курсе химии атмосферы важно с точки зрения транспорта вещества в атмосфере. Состояние атмосферы меняется непрерывно. Крупномасштабные потоки переносят момент количества движения, тепло, влагу и примеси. Сорванные ветром с поверхности моря соленые брызги, пыль, дым заводских труб и лесных пожаров, испарения болот, вулканический пепел и просачивающиеся через разломы земной коры газы – все на какой-то период своего существования попадает в атмосферу и перемещается вместе с течениями воздушного океана.

Скорость перемещения воздуха в горизонтальном и вертикальном направлениях существенно различается. Кроме того, движение происходит не по прямой, траектория может иметь довольно сложный вид, поэтому итоговое перемещение из одной точки пространства в другую за определенный промежуток времени по широте, долготе и по вертикали неодинаково. По направленности преобладающего горизонтального смещения говорят о горизонтальном переносе, включающем широтную (вдоль широты) и меридиональную (вдоль меридиана) составляющую, и отдельно – о вертикальном переносе, включающем восходящие и нисходящие движения. Основными особенностями общей циркуляции атмосферы является преобладание широтных составляющих скорости ветра над меридиональными, а также преобладание горизонтальных составляющих над вертикальными.

На рис. 2.1 показаны основные воздушные течения тропосферы северного полушария зимой и летом. В средних широтах преобладает западный перенос. В нем формируются волны и крупномасштабные вихри – циклоны и антициклоны. С высотой скорость ветра в тропосфере возрастает, достигая наибольших значений в районе полярнофронтального и субтропического струйных течений. Полностью обогнуть земной шар вдоль круга широты в потоке западного переноса частица воздуха способна за 2–3 недели.

В тропическом поясе по обращенной к экватору периферии субтропических антициклонов над океанами устойчиво дуют пассаты, основное их направление в северном полушарии – с северо-востока на юго-запад. На восточных побережьях материков во внутритропической зоне и в южной части умеренного климатического пояса развиваются муссоны, направленные зимой с суши на море, а летом – с моря на сушу.

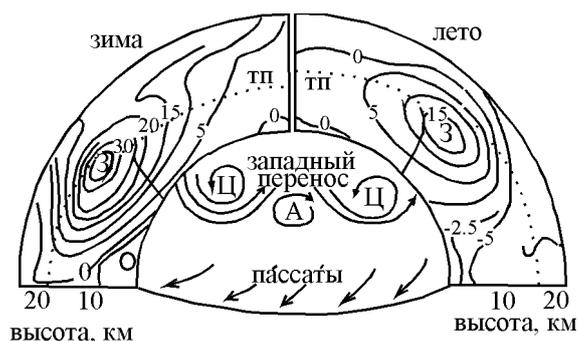


Рис. 2.1. Основные зональные течения северного полушария зимой (левая часть рисунка) и летом (правая часть). Изолиниями на вертикальных разрезах атмосферы показаны значения зональной составляющей скорости ветра, тп – тропопауза

Циркуляция в южном полушарии до некоторой степени симметрична относительно экватора северному полушарию. Различия обусловлены, в частности, разным соотношением площади материков и океанов в разных полушариях. Сходимость пассатов южного и северного полушарий создает условия для формирования восходящих движений воздуха. Районы, где это происходит, называют внутритропическая зона конвергенции (ВЗК). К динамическому фактору, вынуждающему подниматься сходящийся воздух, добавляется еще то, что экваториальный воздух содержит большое количество водяного пара. Его конденсация по мере подъема приводит к выделению тепла и дополнительному усилению неустойчивости воздуха. Вертикальные потоки в районе ВЗК могут достигать тропопаузы и даже проникать в стратосферу, транспортируя таким образом вещество вверх из нижних слоев тропосферы.

В осредненной картине тропосферного меридионального переноса наиболее выраженной структурой является так называемая ячейка Хэдли (G. Hadley). Ее восходящую ветвь в районе экватора можно рассматривать, как естественный барьер, затрудняющий обмен воздуха между южным и северным полушариями. Поэтому в некоторых задачах атмосферу южного и северного полушария можно рассматривать как самостоятельные резервуары. Однако структура ВЗК неоднородна, интенсивность вертикальных движений местами ослабевает. Поэтому не следует рассматривать ВЗК как непроницаемую преграду. Интенсификация ячейки Хэдли способствует смещению ВЗК в северное полушарие в июне-августе и в южное полушарие в декабре-феврале. Благодаря этому смещению происходит обмен веществом между северным и южным полушариями. Антипассат в верхней ветви ячейки направлен от экватора в сторону низких широт. Нисходящие движения воздуха в районе субтропиков (около 30° широты) формируют обширный пояс высокого давления и замыкают ячейку.

Среднеширотный аналог ячейки Хэдли – ячейка Ферреля. Но она проявляется более при статистическом осреднении ежедневных данных, чем в реальности. Во внетропических широтах меридиональный перенос вещества осуществляется в основном за счет крупномасштабных вихрей – циклонов и антициклонов. Далее в направлении к полюсам меридиональные ячейки практически не выражены, поскольку, как и в средних широтах перенос вещества осуществляется главным образом в системах движущихся вихрей.

2.2. РОЛЬ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ДВИЖЕНИЙ ВОЗДУХА, ТУРБУЛЕНТНОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФфуЗИИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ПРИМЕСИ

Замечательное свойство атмосферных течений заключается в том, что они не ламинарны. Скорость ветра и его направление постоянно меняются, порождая циркуляции разного масштаба. И, несмотря на то, что источники многих веществ, составляющих воздух, неравномерно распределены в пространстве, перемешивание выравнивает их концентрации, хотя и не полностью. Ответ на вопрос, успеет ли вещество полностью перемешаться в воздухе, зависит от времени его пребывания в атмосфере, следовательно, и от скорости выведения. Для тех примесей, чье время пребывания в атмосфере меньше времени, необходимого для полного перемешивания, пространственное распределение концентрации остается сильно неравномерным.

Один из эффективных механизмов распространения примесей в атмосфере – турбулентность. Благодаря турбулентности на фоне общего потока развиваются вихри, движущиеся по сложным случайным траекториям. Развитие турбулентных вихрей в атмосфере происходит на самых разных пространственных масштабах – от одного метра и менее до десятков километров. К крупномасштабным вихрям можно отнести циклоны и антициклоны. Меньшие вихри можно наблюдать по клубам дыма. Каждый отдельный вихрь не живет долго, но происходит непрерывное образование новых вихрей, которые продолжают переносить примесь.

Развитие турбулентности происходит из-за потери ламинарным потоком устойчивости. Степень гидротермодинамической неустойчивости зависит от соотношения сил инерции и сил вязкости. Это отношение хорошо выражается числом Рейнольдса:

$$Re = UL/\nu \quad (2.1)$$

где U и L – характерные масштабы скорости и длины потока, ν – коэффициент кинематической вязкости. При превышении числом Рейнольдса некоторого критического значения $Re_{кр}$ возникает турбулентность. В атмосфере на развитие турбулентности, помимо гидротермодинамической неустойчивости, влияет вертикальная стратификация температуры (и, следовательно, плотности) воздуха. С учетом этого еще одним безразмерным параметром, характеризующим потенциал развития турбулентности, является число Ричардсона, рассчитываемое следующим образом:

$$Ri = \frac{g}{T} \frac{\gamma_a - \gamma}{(\partial u / \partial z)^2}, \quad (2.2)$$

где $\gamma = -dT/dz$ и γ_a – фактический и адиабатический вертикальные градиенты температуры воздуха, g – ускорение свободного падения, T – абсолютная температура воздуха. Число Ричардсона характеризует соотношение вклада в производство кинетической энергии турбулентности термических (числитель) и динамических (знаменатель) факторов. При $Ri < Ri_{кр}$ турбулентность интенсифицируется. Значения $Ri_{кр}$ заключаются в интервале от 0,25 до 1.

Рассматривая перемещение примеси можно разделять пространственные масштабы движения — частично перенос будет осуществляться за счет турбулентных пульсаций мелкого масштаба и регулироваться градиентом отношения смеси, вторая причина перемещения будет зависеть от вещества, а лишь от свойств общего потока и пространственного масштаба, на котором рассматривается процесс.

Изменение во времени концентрации вещества в отдельной точке в присутствии местных источников q_s и стоков s_s на основе уравнения неразрывности можно описать следующим образом:

$$n \frac{\partial m_s}{\partial t} = -\text{div} \vec{F}_s + q_s - s_s. \quad (2.3)$$

где F_s — поток, молекул/(м²сек), m_s — отношение смеси, n — плотность воздуха s (молекул/м³).

Для упрощения часто рассматривают стационарный случай, когда $\partial m_s / \partial t = 0$. Эти уравнения могут использоваться как для изучения распространения выброса из заводской трубы, так и для глобального переноса примеси с учетом пространственного масштаба при выборе значений коэффициента турбулентного обмена.

Интенсивность средней зональной циркуляции намного превышает средние скорости меридионального (межширотного) обмена. В меридиональном переносе основную роль играет турбулентный перенос. По данным измерений перенос примеси вдоль меридиана за счет турбулентных вихрей происходит в три раза быстрее, чем благодаря средним (крупномасштабным) течениям воздуха (первое слагаемое в правой части уравнения 2.3). Это верно как для тропосферы, так и для стратосферы. Поэтому горизонтальный коэффициент турбулентной диффузии обычно измеряют и рассчитывают для меридиональной циркуляции, а зональные движения характеризуют средними скоростями.

На рис. 2.2 представлены коэффициенты меридионального турбулентного обмена в северном полушарии для нижней стратосферы (рис. 2.2, а) и тропосферы (рис. 2.2, б). Заметное увеличение K_{yy} в умеренных широтах наблюдается и в стратосфере, и в тропосфере. Кроме того, на рис. 3.3 хорошо видны сезонные различия K_{yy} – межширотный обмен за счет турбулентного перемешивания особенно усиливается в зимний период.

Значения коэффициентов вертикального обмена K_z в основном получают по данным измерений концентраций так называемых газов-трассеров. Простой одномерный случай можно проиллюстрировать на примере радона-222. Его период полураспада составляет около 3,8 суток. Источник радона-222 - континентальная земная кора. Перенос радона вверх осуществляется за счет вертикального перемешивания. В процессе переноса вверх происходит радиоактивный распад радона, что может интерпретироваться, как его сток, $s_s = nm_s \lambda$, где $\lambda = 2,1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ – постоянная распада радона. Поскольку источник радона – земная кора, над океаном его концентрации пренебрежимо малы. В центре континента концентрация радона убывает с высотой по экспоненциальному закону $m(\text{Rn}) = m_0 (\text{Rn}) \exp(-z/h)$, при масштабе высоты $h = 3,7 \text{ км}$. В качестве трассеров используются также CH_4 , CO_2 , NO_2 .

Предположение о постоянстве по высоте K_z обоснованно лишь для свободной тропосферы выше планетарного пограничного слоя (ППС). В пределах ППС из-за влияния трения величина K_z убывает с приближением к поверхности.

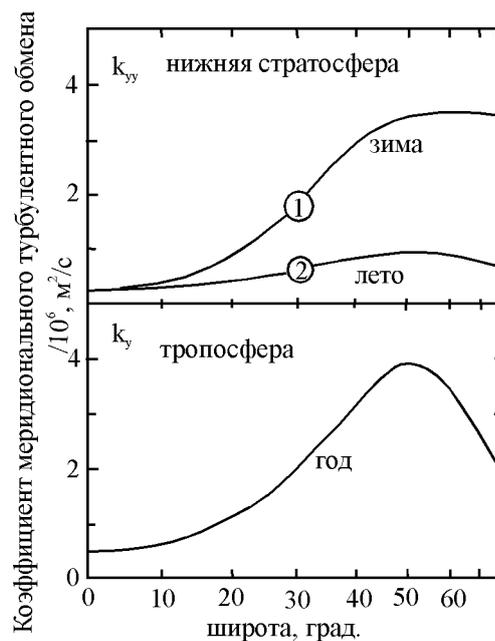


Рис. 2.2. Коэффициенты меридионального турбулентного обмена в северном полушарии: (а) в нижней стратосфере (100 гПа), верхняя кривая для декабря-февраля, нижняя – для июня-августа; (б) – среднегодовые значения в тропосфере (k_y – осредненные значения по всей высоте тропосферы)

Таким образом, крупномасштабный перенос и турбулентный обмен совместно определяют временные масштабы распространения примесей в атмосфере. Время переноса t_{trans} можно определить следующим образом:

$$\text{средний (кр/масштабный) перенос} \quad t_{trans} = d / \bar{U} \quad (2.4)$$

$$\text{турбулентный перенос} \quad t_{trans} = \overline{d^2} / 2K_d = \pi \overline{d^2} / 4K_d \quad (2.5)$$

Здесь d – расстояние, за \bar{U} принимается меридиональная (v) или вертикальная (w) составляющие скорости, K_d – коэффициент турбулентного обмена в соответствующем направлении.

В табл. 2.1 сравниваются значения характерного времени меридионального и вертикального переноса. Для горизонтальных меридиональных движений оно рассчитано при $d=3300$ км, что составляет 1/3 от расстояния экватор-полюс. Для вертикальных движений в качестве расстояния переноса использовался характерный вертикальный масштаб $H=8.5$ км в тропосфере и $H=6$ км в стратосфере.

Таблица 2.1

Характерное время переноса (t_{trans}) и коэффициенты обмена для горизонтального меридионального и вертикального переноса примеси крупномасштабными и турбулентными движениями

	Горизонтальный перенос			Вертикальный перенос		
	Крупно- масштаб- ный, t_{trans} , мес	Турбу- лентный, t_{trans} , мес	K_{yy} , $\times 10^6$, $\text{м}^2/\text{с}$	Крупно- масштаб- ный, t_{trans} , мес	Турбу- лентный, t_{trans} , мес	K_{zz} , $\text{м}^2/\text{с}$
Тропосфера, 800 гПа, 2 км	6-25	1,8-6,6	0,5-1,8	20	1,2	1-25
Стратосфера, 100 гПа, 16 км	6-10	1,1-5,5	0,6-3,0	19	27	0,1-3,6

Видно, что турбулентный обмен значительно ускоряет процессы переноса для всех случаев, кроме вертикального переноса в стратосфере, где стратификация устойчива, поэтому характерное время составляет почти 2,5 года. Видно также, что интенсивность турбулентного обмена по вертикали несравнимо меньше, чем по горизонтали. Коэффициенты K_{yy} и K_{zz} отличаются на шесть порядков.

Помимо турбулентной диффузии перемешивание веществ в воздухе осуществляется и за счет молекулярной диффузии. Но при рассмотрении глобальных процессов в тропосфере и стратосфере она как правило не учитывается, поскольку скорости ее гораздо меньше, чем при турбулентном перемешивании. Коэффициент молекулярной диффузии D у земной поверхности составляет около $2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{с}$. Но с высотой давление воздуха уменьшается и скорости молекулярной диффузии возрастают. На высоте 100 км $D=100 \text{ м}^2/\text{с}$. Выше молекулярная диффузия становится определяющим механизмом переноса вещества.

В тропосфере учет молекулярной диффузии производится при рассмотрении процессов на масштабе порядка 1 мм и менее. За счет молекулярной диффузии происходит рост облачных капель при конденсации водяного пара, переход растворимых газов из облачных и дождевых капель в окружающий воздух и обратно. В случае сферической капли зависимость от угловых координат отсутствует из-за изотропности молекулярной диффузии. В отсутствии источников и стоков уравнение диффузии сводится к виду

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} n_s = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial n_s}{\partial r}, \quad (2.6)$$

где n_s – число молекул вещества s в единице объема, r – радиус капли.

Если рассматривать молекулярный поток, приняв условия его неизменности во времени и неограниченности источника молекул вещества s , то полный поток $F_{s,total}$ в каплю радиусом r или из нее может быть выражен следующим образом:

$$F_{s,total} = 4\pi D r (n_{sr} - n_{s\infty}). \quad (2.7)$$

Здесь $n_{s\infty}$ – число молекул вещества s в единице объема на далеком от капли расстоянии.

2.3. СКОРОСТИ ОБМЕНА ВЕЩЕСТВОМ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ РЕЗЕРВУАРАМИ АТМОСФЕРЫ

Для некоторого упрощения, схематизации, при рассмотрении переноса и изменений вещества в атмосфере выделяют отдельные резервуары, разделенные естественными границами. В таком приближении необходимо, чтобы вещество отдельного резервуара было хорошо перемешано, а также, чтобы скорость внутреннего перемешивания была заметно больше скорости обмена с соседними резервуарами.

В атмосфере в качестве естественных границ, затрудняющих обмен веществом, часто выделяют внутритропическую зону конвергенции и тропопаузу. Таким образом, на глобальном масштабе мы имеем четыре основных атмосферных резервуара (рис. 2.3) – северное и южное полушария, разделенные ВЗК, и тропосфера и стратосфера, разделенные тропопаузой. Проблемы могут возникать, когда одновременно развиваются две ветви ВЗК, что требует другого подхода к разбиению атмосферы на резервуары. Обмен вещества через границы происходит, но медленнее, чем перемешивание внутри резервуаров. Стратосфера менее обособлена, поскольку ее верхняя граница определена с меньшей четкостью. Кроме того, скорости вертикального перемешивания в стратосфере малы в силу устойчивого состояния атмосферы.

Такая схема атмосферы, как совокупности резервуаров, называется бокс-моделью (англ. box – коробка). В рамках такой модели удобно рассчитывать обмен вещества атмосферы между обособленными резервуарами.

На рис. 2.3 стрелочками обозначено направление потока вещества. Рядом со стрелками показаны коэффициенты обмена K . Для коэффициентов первая буква нижнего индекса обозначает резервуар-«донор», вторая – резервуар-«акцептор» по отношению к переносимому веществу. Размерность этих коэффициентов – год^{-1} при потоке вещества,

выраженном в кг/год. Величина, обратная K , $\tau = 1/k$ – это время, за которое количество вещества уменьшается в e раз в случае отсутствия его дополнительного притока извне.

Коэффициенты обмена между северным и южным полушариями равны, поскольку массы этих резервуаров можно считать одинаковыми. Коэффициенты обмена между тропосферой и стратосферой различаются. Масса тропосферы в 5,2 раза больше массы стратосферы, поэтому $K_{c-m} = 5,2 k_{m-c}$. Для простоты принимается, что коэффициенты K_{c-m} одинаковы в северном и южном полушариях. В действительности это не совсем так. Например, поток озона из стратосферы в тропосферу по расчетам в южном полушарии меньше, чем в северном.

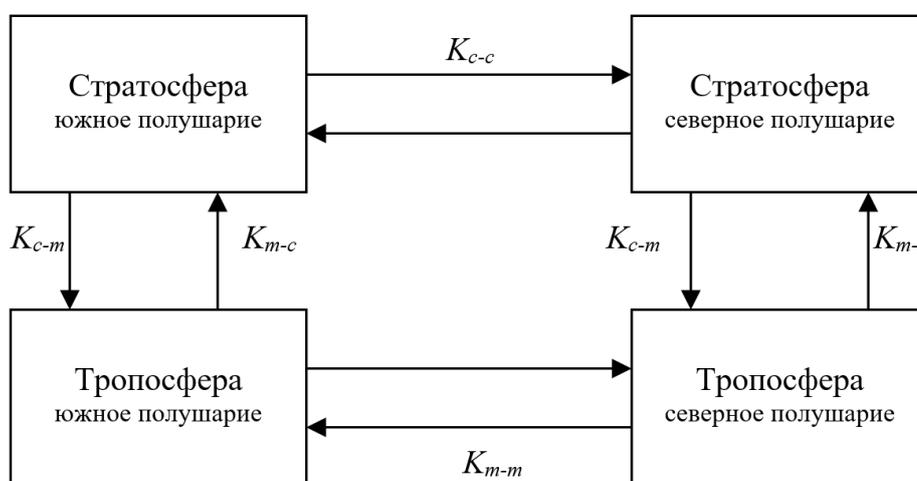


Рис. 2.3. Схема атмосферной бокс-модели, состоящей из четырех резервуаров. Нижние индексы коэффициентов обмена обозначают: «с-т» - из стратосферы в тропосферу, «т-с» из тропосферы в стратосферу, «с-с» и «т-т» - обмен между полушариями

Для определения коэффициентов обмена между резервуарами в качестве трассеров применяются CO_2 , $^{14}\text{CO}_2$, ^{185}W , ^{90}Sr , ^{85}Kr и др. Но можно оценить их и другими способами. Рассмотрим пример.

Пример 2.1. В качестве примера расчета коэффициента обмена между северным и южным полушариями в тропосфере можно воспользоваться сведениями о росте концентрации CO_2 в северном полушарии за счет сжигания ископаемого топлива. Увеличение концентрации CO_2 , как видно из рис.2.4, идет практически по линейному закону, если исключить годовой ход. Около 90% роста выбросов происходило в северном полушарии, следовательно, в качестве упрощения можно исключить из рассмотрения источники CO_2 в южном полушарии. Такое же упрощение сделаем и по отношению к потокам CO_2 в стратосферу и океан. Пусть m_c и $m_{ю}$ – отношение смеси CO_2 , а $M_c(\text{CO}_2) = m_c M_{\text{глоб}}/2$ и $M_{ю}(\text{CO}_2) = m_{ю} M_{\text{глоб}}/2$ – масса CO_2 в северном и южном полушарии, соответственно, $M_{\text{глоб}}$ – общая масса атмосферы. Пусть также $p_a M_{\text{глоб}}$ – ежегодное увеличение массы CO_2 в атмосфере, p_a – коэффициент. Тогда изменение массы углекислого газа в обоих полушариях может быть описано двумя уравнениями:

$$dM_c(\text{CO}_2)/dt = -k_{m-m}[M_c(\text{CO}_2) - M_{ю}(\text{CO}_2)] + p_a M_{\text{глоб}} \quad (2.8)$$

$$dM_{ю}(\text{CO}_2)/dt = k_{m-m}[M_c(\text{CO}_2) - M_{ю}(\text{CO}_2)] \quad (2.9)$$

Из первого уравнения вычитаем второе и делим на $M_{\text{глоб}}/2$, получаем:

$$d(m_c - m_{ю})/dt = -2k_{m-m}(m_c - m_{ю}) + 2p_a \quad (2.10)$$

Решением уравнения (2.10) является следующее выражение:

$$\Delta m = m_c - m_{ю} = \Delta_0 m \exp(-2k_{m-m}t) + (2p_a/k_{m-m})[1 - \exp(-2k_{m-m}t)], \quad (2.11)$$

которое после некоторого времени приспособления, равного примерно $1/k_{m-m}$, переходит в стационарное состояние, тогда

$$\Delta m = 2p_a/k_{m-m}, \quad \text{откуда} \quad k_{m-m} = 2p_a/\Delta m. \quad (2.12)$$

Из рисунка 2.4 можно оценить, что за период 1975–2019 гг. в среднем $\Delta m \approx 3 \text{ млн}^{-1}$ по объему. Значение p_a определяется по наклону прямой на рисунке $(\Delta m_c + \Delta m_{ю})/2\Delta t \approx 1,8$. Тогда коэффициент обмена между полушариями $k_{m-m} = (2 \times 1,8)/3 = 0,6 \text{ год}^{-1}$. А соответствующее время обмена $t_{m-m} = 1/k_{m-m} \approx 1,7 \text{ год}$.

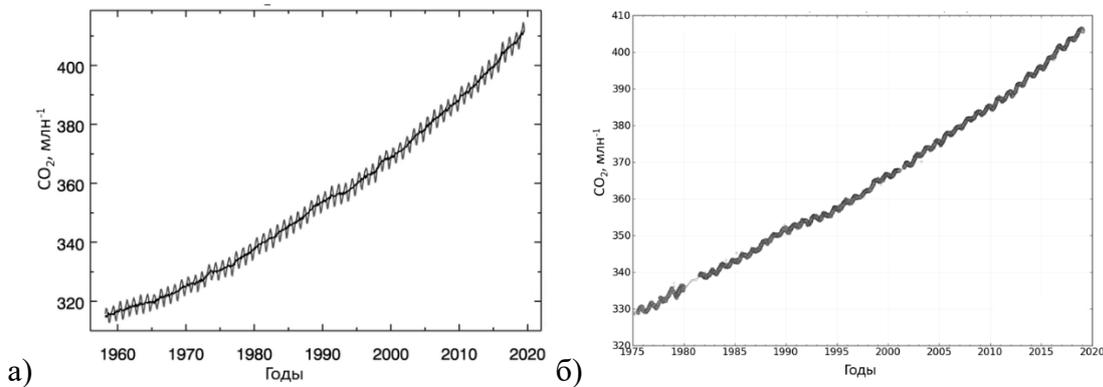


Рис. 2.4. Изменения концентрации углекислого газа: а) Мауна-Лоа, Гавайи, среднемесячные данные и тренд; б) южный полюс (данные предоставлены National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA; Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, CMDL, 2019 г.)

Обмен вещества между полушариями в тропосфере происходит главным образом за счет двух механизмов. Первый – сезонное смещение ячейки Хэдли. Особенно интенсивно происходит обмен воздуха южного и северного полушарий при активизации Индийского муссона. Второй — турбулентная диффузия в верхней экваториальной тропосфере.

В обмене воздуха между стратосферой и тропосферой участвуют четыре основных механизма: сезонное изменение высоты тропопаузы, крупномасштабные движения верхней тропосферы, турбулентный обмен через разрывы тропопаузы и в потоке струйных течений (рис. 2.5), мелкомасштабный вихревой перенос через всю тропопаузу (важен, если существует градиент отношения смеси вещества, рис. 2.6).

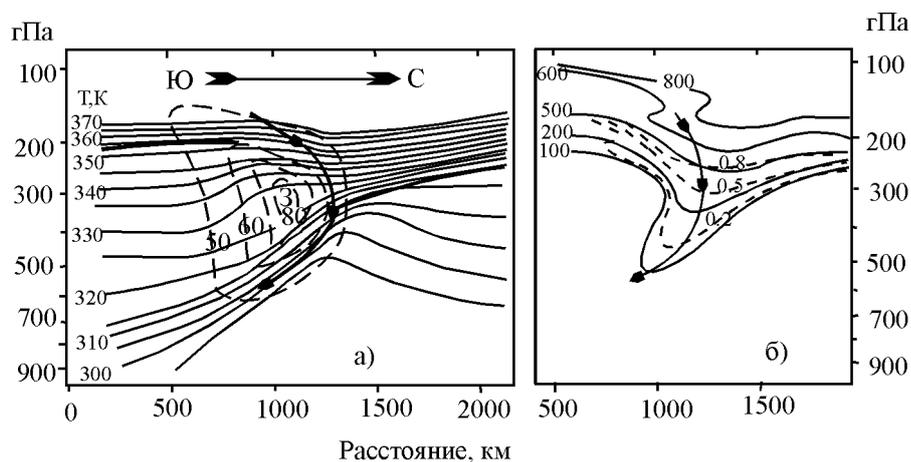


Рис. 2.5. Вертикальный разрез струйного течения. а) пунктиром показаны изотахи (м/с), сплошной линией изотермы (К) потенциальной температуры, жирные линии – тропопауза; б) проникновение обогащенного озоном воздуха из стратосферы в тропосферу, сплошные изолинии – это потенциальная завихренность ($-Q_z \partial q / \partial z$, где Q_z – вертикальная компонента абсолютной завихренности), пунктир – отношение смеси озона (млн⁻¹). Стрелки в обоих случаях показывают направление движения воздуха

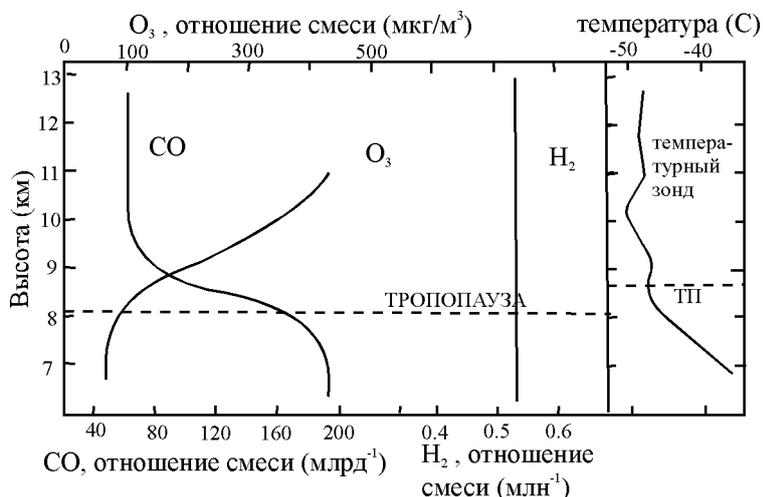


Рис. 2.6. Вертикальные профили отношения смеси озона, монооксида углерода и водорода в районе тропопаузы

2.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В АТМОСФЕРЕ

Концентрация веществ в атмосфере определяется следующими процессами:

- эмиссия природная или антропогенная;
- химические преобразования, происходящие в атмосфере *in situ*;
- перенос воздушным потоком;
- осаждение.

Общая схема этих процессов в отношении атмосферного резервуара показана на рис. 2.7.

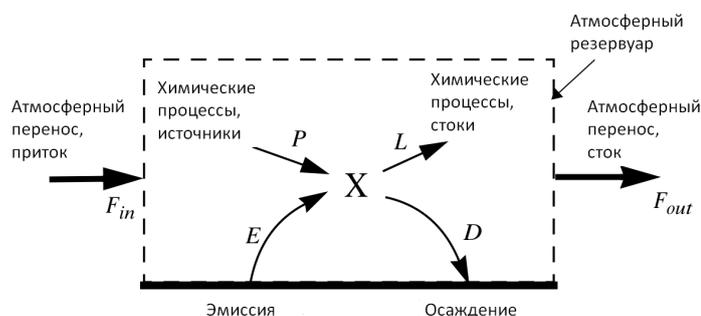


Рис. 2.7. Источники и стоки вещества относительно атмосферного резервуара.

Изменение концентрации вещества X можно описать уравнением диффузии:

$$\frac{\partial \rho X}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho X \vec{U}) + P_X - L_X \quad (2.13)$$

где \vec{U} — трехмерный вектор скорости движения воздуха; P_X и L_X — функции, описывающие, соответственно, источники и стоки вещества X за счет химических и фотохимических процессов. В случае пассивной примеси вещество X не участвует в химических реакциях, $P_X=L_X=0$. В правую часть уравнения можно включить влияние фазовых переходов на содержание вещества в атмосфере, что актуально для водяного пара и некоторых редких атмосферных примесей.

Для расчета распространения вещества в атмосфере используют химические транспортные модели (ХТМ) разной степени сложности. Главная задача, для решения которой создаются ХТМ, предполагает прогноз концентрации в атмосферном воздухе одного или многих веществ с учетом их источников и стоков различного типа, а также переноса веществ в атмосфере с воздушными течениями. Современные ХТМ постоянно совершенствуются и имеют сложную структуру (рис. 2.8), в которую заложен учет (или расчет) метеорологических процессов, описание механизмов химической и физической трансформации атмосферных газов и аэрозолей, учет природных процессов, антропогенных эмиссий и землепользования. Расчеты с использованием наиболее полных ХТМ требуют больших затрат компьютерного времени, поэтому в зависимости от задачи используются разные типы моделей. Например, метеорологическая часть (скорость и направление ветра, температура, влажность, компоненты теплового и радиационного баланса и др. показатели) при работе модели может рассчитываться отдельно от химического блока и передаваться в него на каждом шаге по времени. В более сложном случае может быть учтено обратное влияние изменения концентрации вещества (под влияние переноса, физической и химической трансформации) на метеорологические характеристики. Например, в Гидрометцентре РФ прогноз концентрации в воздухе загрязняющих веществ рассчитывается с использованием двух типов моделей. Модель COSMO-ART представляет класс *он-лайн*

моделей, в которых на каждом шаге счета происходит обмен данными химического блока ART и метеорологической мезомасштабной модели COSMO: из блока XTM в метеорологическую модель передаются рассчитанные концентрации аэрозолей и газов, способных оказать влияние на расчет переноса радиации и облакообразование, т.е. происходит взаимная подстройка «метеорологии» и «химии». Вторая модель, CHIMERE, относится к типу *офф-лайн* XTM, работающих автономно с обновлением метеорологических данных на каждом временном шаге.

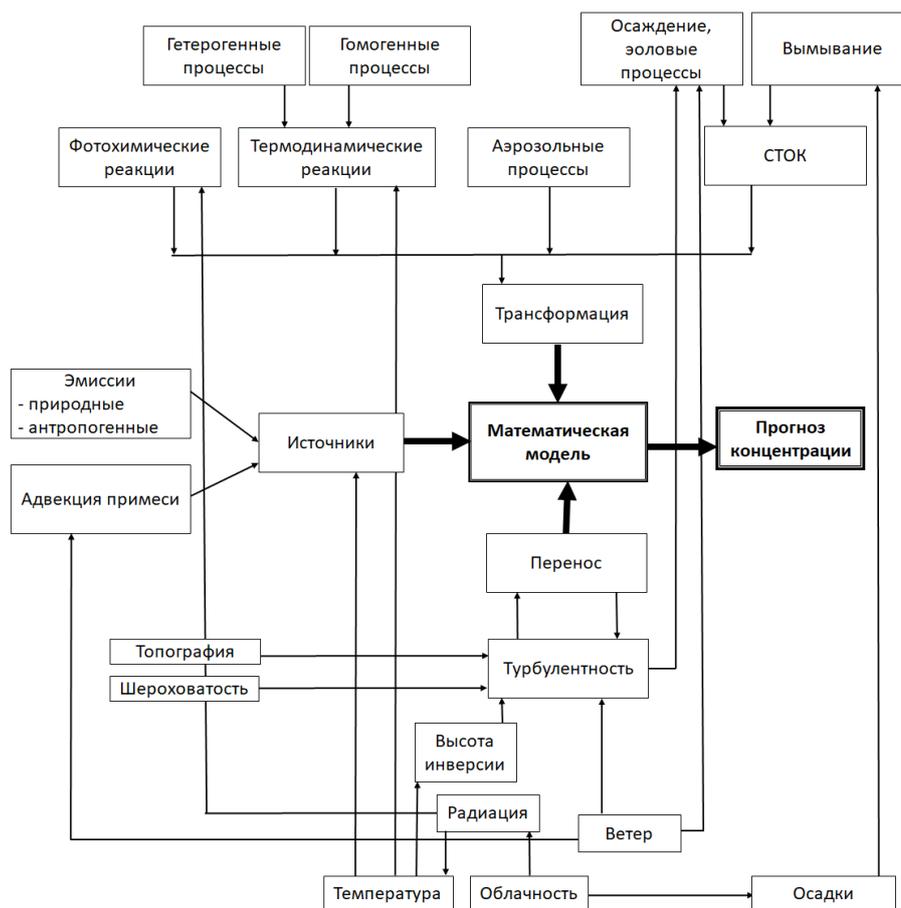


Рис. 2.8. Основные элементы химической транспортной модели

Вне зависимости от сложности, при моделировании транспорта примесей в атмосфере и их трансформации, используются принципы, описанные в п.2.3. Для примера рассмотрим два простых типа резервуарных моделей, а также модель распространения примеси от источника.

Первый тип – так называемые резервуарные Эйлеровы модели («бюкс»-модели). Схема простой одно-бюксовой модели показана на рис. 2.7. В основу концепции резервуарных моделей химии атмосферы положены такие понятия как концентрация вещества, его общий объем, время пребывания в резервуаре, источники и стоки. Для состояния динамического равновесия (см. главу 1) соотношение между временем пребывания τ , массой вещества m и

стоком, происходящим за счет химических потерь L , осаждения D и воздушного переноса F_{out} (при динамическом равновесии $F_{out} = F_{in}$, $L=P$, см. главу 1) может быть записано следующим образом:

$$\tau = \frac{m}{F_{out}+L+D} \quad (2.13)$$

Оценка относительной важности каждого вида стока может быть рассчитана так:

$$f = \frac{F_{out}}{F_{out}+L+D}. \quad (2.14)$$

Время пребывания вещества в пределах резервуара по отношению к атмосферному переносу, F_{out} , химическим процессам, τ_{chem} , и осаждению τ_d может быть определено как :

$$\tau_{out} = \frac{m}{F_{out}}, \quad \tau_{chem} = \frac{m}{L}, \quad \tau_d = \frac{m}{D} \quad (2.15)$$

С учетом приведенных выше выражений для суммы стоков можно записать

$$\sum \text{стоков} = F_{out} + L + D = \frac{m}{\tau_{out}} + \frac{m}{\tau_{chem}} + \frac{m}{\tau_d} = \frac{m}{\tau} \dots \dots \dots (2.16)$$

В случае динамического равновесия F_{out} , L , D – пропорциональны массе, т.е. чем больше вещества в резервуаре, тем быстрее будет происходить его сток, следовательно, время жизни не зависит от массы и можно записать

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{out}} + \frac{1}{\tau_{chem}} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (2.17)$$

Пример 2.2. Рассмотрим крупномасштабный резервуар в форме параллелепипеда, например, воздух над городом или над большой равниной), имеющего линейные размеры l_x , l_y , l_z , внутри которого содержится хорошо перемешанное вещество X общей массой m и с плотностью ρ_x . В ситуации динамического равновесия в каждый момент времени общая масса вещества в резервуаре остается постоянной, но частицы привносятся в резервуар и выносятся из него вместе с горизонтальным потоком воздуха, характеризуемым модулем скорости ветра U . Определить время пребывания конкретного вещества можно из следующего выражения:

$$\tau_{out} = \frac{m}{F_{out}} = \frac{\rho_x l_x l_y l_z}{\rho_x U l_y l_z} = \frac{l_x}{U} \quad (2.18)$$

При выведении вещества из резервуара за счет химических процессов время пребывания (при рассмотрении химических процессов его называют временем жизни) обратно пропорционально константе скорости реакции k_{chem} :

$$\tau_{chem} = \frac{m}{L} = \frac{1}{k_{chem}} \quad (2.19)$$

Распространяя подобный подход на процессы выведения за счет атмосферного переноса и осаждения, можно определить соответствующие постоянные скорости выведения. В итоге получаем выражение для суммы стоков:

$$F_{out} + L + D = (k_{out} + k_{chem} + k_d)m = km \quad (2.20)$$

Пример 2.3. Вода поступает в атмосферу за счет испарения с земной поверхности и выводится из атмосферы при выпадении осадков. Если общая масса воды в атмосфере $1,3 \times 10^{16}$ кг, общее количество осадков на земном шаре – 2 мм/сут. Рассчитайте время пребывания воды в атмосфере Земли.

Решение. Общая масса атмосферы дана в кг, необходимо выразить сток воды из атмосферы L в кг/сут, чтобы получить время пребывания $\tau = m/L$ в сут. Средняя скорость выпадения осадков 2 мм/сут, площадь поверхности Земли $4\pi R^2 = 5,1 \cdot 10^{14}$ м² (при среднем радиусе $R = 6400$ км). Следовательно, общее количество осадков $1,0 \times 10^{12}$ м³/сут. Плотность воды – 1000 кг/м³. Отсюда $L = 1,0 \times 10^{15}$ кг/сут. Время пребывания воды в атмосфере $\tau = m/L = 1,3 \times 10^{16} / (1,0 \times 10^{15}) = 13$ сут. Почти 2 недели!

Баланс массы в резервуаре может быть описан следующим образом:

$$\frac{dm}{dt} = \sum \text{источников} - \sum \text{стоков} = F_{in} + E + P - F_{out} - L - D \quad (2.21)$$

Если обозначить сумму всех источников, как $S = F_{in} + E + P$, а стоки описать через постоянную скорости выведения $F_{out} + L + D = km$, уравнение (2.21) может быть записано так

$$\frac{dm}{dt} = S - km. \quad (2.22)$$

Решение уравнения (2.22) выглядит следующим образом:

$$m(t) = m(0)e^{-kt} + \frac{S}{k}(1 - e^{-kt}) \quad (2.23)$$

Графическое представление решения уравнения баланса массы показано на рис. 2.9.

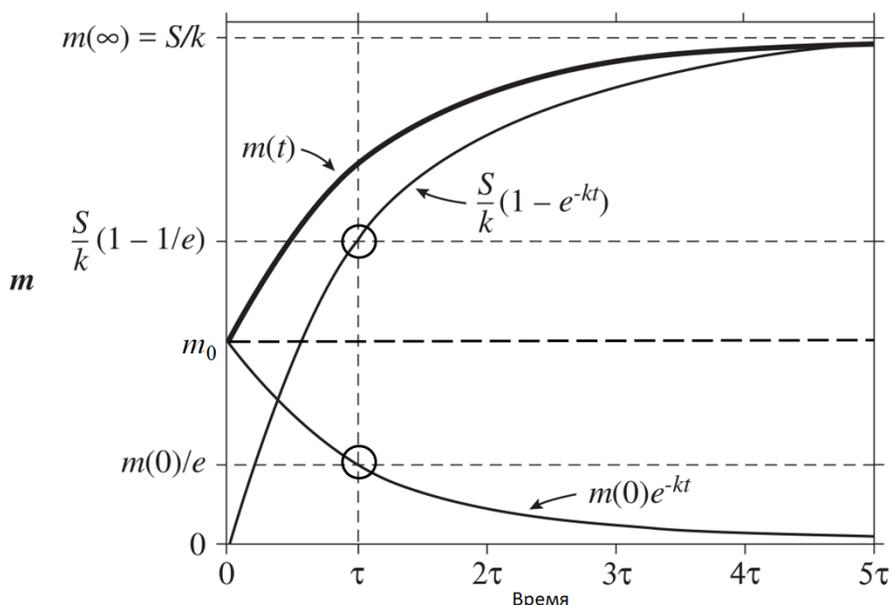


Рис. 2.9. Изменение во времени концентрации вещества в резервуаре

Как видно из рис. 2.9, $m(t)$ постепенно стремится к стационарному состоянию с массой $m_{\infty} = S/k$ и определяется только балансом источников и стоков ($dm/dt = 0$ в (2.21)). В выражении (2.23) первое слагаемое характеризует постепенное «забывание» начальных условий с массой $m(0)$, второе слагаемое отражает приближение к стационарному состоянию. По прошествии начального момента времени $\tau = 1/k$ первое слагаемое

уменьшается в e раз, т.е. составляет $1/e=37\%$ от начальной массы $m(0)$, в то время как второе слагаемое возрастает до $(1-1/e)=63\%$ от своего конечного значения. В момент $t=2\tau$ первое слагаемое уменьшается в e^2 раз ($1/e^2=14\%$ от начального значения), а второе достигает 86% от конечной величины. Таким образом, τ представляет собой специфическое характерное время, за которое величина уменьшается в e раз (*e*-folding time, *англ*). Эта величина позволяет оценить время, необходимое системе для достижения стационарного состояния. Нельзя путать *e*-folding time и время полураспада.

Пример 2.4. Рассчитайте, как соотносятся между собой *e*-folding time τ и время полураспада радиоактивного элемента $t_{1/2}$.

Решение. Пусть распад радиоактивного вещества характеризуется постоянной k , c^{-1} , тогда можно записать $d[X]/dt = -k[X]$. Решение для изменения концентрации вещества X со временем выглядит так: $[X](t) = [X](0)e^{-kt}$. Время полураспада – то время, когда от начального количества вещества $X[0]$ остается 50%, т.е. $t_{1/2}=(\ln 2)/k$. За время *e*-folding time τ от начальной концентрации остается $1/e=37\%$. Поскольку $\tau=1/k$, получается, что $t_{1/2}=\tau \ln 2=0.69\tau$.

Пример 2.5. Фреон CFC-12 (CF_2Cl_2) выводится из атмосферы в процессе фотолиза. Время его жизни в атмосфере 100 лет. В начале 1980-х гг., до подписания Монреальского протокола, регулирующего выбросы фреонов для предотвращения разрушения озонового слоя, средняя концентрация CFC-12 в атмосфере составляла 400 трлн⁻¹ и ежегодно возрастала на 4%. Какая интенсивность выброса CFC-12 в атмосферу была в тот период?

Решение. Уравнение баланса массы CFC-12 для всей атмосферы $dm/dt = E - km$, где m – общая масса CFC-12 в атмосфере, E – интенсивность выбросов, $k=1/\tau=1/100=0.01$ год⁻¹ – постоянная фотолиза. Тогда

$$E = \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} + k \right) m$$

Первое слагаемое в скобках – скорость увеличения концентрации. Согласно условию она равна 4%, т.е. $(1/m)(dm/dt)=0.04$ год⁻¹. Общая масса CFC-12 в атмосфере $m=M_{CFC}C_{CFC}Na=0.118 \times 400 \times 10^{-12} \times 1.8 \times 10^{20}=8.5 \times 10^9$. Подставляя все величины в выражение для E получаем $E=4.2 \times 10^8$ кг/год.

Можно рассматривать не один резервуар, а несколько, учитывая перенос вещества в атмосфере воздушными течениями или за счет других механизмов. Уравнение баланса массы тогда может быть записано для каждого резервуара отдельно, или для группы резервуаров. Для простого случая двух резервуаров (например, нижняя тропосфера над европейской частью России и над Западной Сибирью или тропосфера и стратосфера) уравнение баланса массы можно записать для каждого резервуара, например, для первого оно будет выглядеть так

$$\frac{dm_1}{dt} = E_1 + P_1 - L_1 - D_1 - F_{12} + F_{21}, \quad (2.23)$$

где F_{12} и F_{21} – поток вещества из первого резервуара во второй и наоборот.

Второй тип моделей, использующих резервуарный подход, – так называемые Лагранжевы модели. В отличие от Эйлеровых моделей, где резервуар неподвижен в

пространстве, при Лагранжевом подходе резервуар перемещается вместе с воздушным потоком. Таким образом из уравнения баланса массы исключаются слагаемые, связанные с адвекцией вещества за счет воздушных течений. Однако возникает необходимость учета изменения объема начального объема воздуха при перемещении, а также диффузии примеси, интенсивность которой пропорциональна разности ее концентрации внутри движущегося объема воздуха и вне его.

При исследовании распространения примесей в атмосфере широко применяется статистический подход, основанный, в частности, на формулах Гауссового распределения концентрации. Согласно М.Е. Берлянду на основании эмпирико-статистических соображений принимается, что наземная концентрация примеси, q , выражается следующим образом:

$$q = \frac{M}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right).$$

Здесь M – мощность выброса из источника, u – скорость ветра, y – расстояние от оси факела, σ_y и σ_z – дисперсии распределения примесей в направлениях y и z (перпендикулярно оси факела по горизонтали и вертикали, соответственно). Вне зависимости от устойчивости атмосферы горизонтальная дисперсия примеси σ_y растет примерно пропорционально расстоянию от источника, рост вертикальной дисперсии σ_z при устойчивой стратификации атмосферы почти прекращается на некотором расстоянии от источника. Расчет σ_y и σ_z возможен на основе следующих эмпирических соотношений:

$$\sigma_y = a_1 x^{\alpha_1}, \quad \sigma_z = b_1 x^{\beta_1},$$

где x – расстояние от источника вдоль оси факела выброса, $a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1$ – эмпирические постоянные, зависящие от шероховатости подстилающей поверхности, высоты выброса и температурной стратификации атмосферы.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные элементы глобальной циркуляции атмосферы, способствующие переносу примесей.
2. Горизонтальный или вертикальный турбулентный перенос более эффективен
3. В чем состоят широтные и сезонные изменения коэффициента меридионального турбулентного обмена?
4. В чем заключается принцип резервуарного подхода при оценке концентрации вещества в атмосфере и его переноса?
5. Какие естественные границы могут быть выбраны для атмосферных резервуаров? Почему?

6. Какие механизмы обеспечивают перенос вещества между северным и южным полушариями? Между тропосферой и стратосферой?
7. Перечислите основные процессы, регулирующие концентрацию вещества в атмосфере.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ, ИСТОЧНИКИ ПРИМЕСЕЙ В ОБЛАКАХ И ОСАДКАХ

3.1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В некоторых случаях реакции не проходят до конца, от начальных реагентов до конечных продуктов, особенно это характерно для жидкостей. Реакции выходят на определенный равновесный уровень, когда концентрации исходных агентов и продуктов реакции достигают определенной величины, после чего перестают изменяться. Реакция при этом может продолжаться, но ее эффект полностью поглощается обратной реакцией – реакцией рекомбинации. Такое состояние называется *химическим равновесием*. Это некоторая точка, после достижения которой скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковы. Наиболее типичным примером химического равновесия в природных растворах являются процессы с участием кислот. Пример такой реакции для муравьиной кислоты приводится в Главе 1 (уравнения 1.6, 1.7)

В общем виде равновесная реакция может быть записана так:



где α , β , γ и δ – стехиометрические коэффициенты, показывающие число молекул каждого из участвующих в реакции веществ. Тогда константа равновесия для выражения (3.1) может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}. \quad (3.2)$$

Добавление в раствор, где установилось химическое равновесие, дополнительных веществ способно сдвинуть равновесие в ту или иную сторону. Например, если в раствор муравьиной кислоты добавить более сильной азотной кислоты, которая практически полностью распадается на ионы H^+ и NO_3^- , то содержание иона $COOH^-$ в растворе уменьшится. Это произойдет потому, что при дополнительном источнике ионов H^+ равновесие реакции (3.1) сдвинется влево, т.е. в сторону $HCOOH$.

В природе азотная, соляная и серная кислоты практически полностью ионизируются в растворах (поэтому они и называются сильными кислотами). Слабые кислоты – угольная, сернистая, муравьиная, уксусная – ионизируются частично.

Прохождение многих реакций в природных водных растворах зависит от кислотности раствора. Например, в дождевых каплях реакция



напрямую зависит от pH раствора, поскольку гидроксид-ион в данном случае является реагентом.

Степень кислотности раствора определяется по концентрации присутствующих протонов водорода. Общепринято выражать кислотность в виде отрицательного десятичного логарифма концентрации ионов водорода H^+ :

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (3.4)$$

В ситуации химического равновесия при взаимодействии газа и жидкости их соотношение описывается законом равновесия, известным, как *закон Генри*:

$$[X]_{(ж)} = h_x p(X_{(г)}) \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) показывает, что в условиях равновесия парциальное давление p газа X над раствором пропорционально концентрации газа в растворе $[X]_{(ж)}$. h_x – так называемая постоянная Генри, индивидуальная для каждого вещества и зависящая от температуры (табл.3.1).

Таблица 3.1

Значения константы Генри для некоторых веществ

Газ	(T=288 K)	(T=298 K)
$2O_2$	4×10^5	45×10^4
N_3	0	2
O_2	4	23
O_2	5×10^{-2}	4×10^{-2}
3	0×10^{-2}	13×10^{-2}
2	5×10^{-3}	3×10^{-3}

Чем больше h_x , тем лучше растворяется вещество X . Из табл. 3.1 видно, что хорошо растворяются пероксид водорода, аммиак и оксид серы. Растворимость углекислого газа и кислорода меньше в сто и более раз. С уменьшением температуры значения h_x для газов увеличиваются. Это значит, что *газы лучше растворимы при низких температурах*.

Если после растворения вещества оно вступает в растворе в химические реакции, то закон Генри в форме (3.8) неприменим. Например, рассмотрим растворение SO_2 (реакция 3.6) и последующую диссоциацию сернистой кислоты (реакции 3.7, 3.8):



В таком случае для использования выражения (3.6) вычисляется псевдоконстанта Генри $*h_x$, которая охватывает все растворенные компоненты. Для SO_2 :

$$*h_{SO_2} = h_{SO_2} \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right). \quad (3.9)$$

Здесь K_1 и K_2 – постоянные ионизации сернистой кислоты на первой (3.7) и второй (3.8) ступени. Из выражения (3.9) хорошо видно, что скорость растворения и последующей диссоциации оксида серы зависит от концентрации ионов водорода $[H^+]$ в растворе. Чем более возрастает $[H^+]$ в растворе (т.е. чем меньше рН раствора), тем меньше псевдоконстанта Генри и, следовательно, скорость растворения замедляется. Кроме того, как следует из выражения (3.9), псевдоконстанта Генри оксида серы больше, чем сама h_{SO_2} . Поэтому, когда в растворе вслед за растворением оксида серы следует ее диссоциация, гораздо большее количество SO_2 перейдет из газовой фазы в раствор. Это становится видно, если в (3.5) подставить $*h_{SO_2}$.

3.2. ИОННЫЕ ПА́РЫ, КОМПЛЕКСЫ, МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Вода в дистиллированном виде в природе не существует. В ней в различных формах присутствуют разнообразные вещества, попадающие в воду из окружающей среды. Многие из них в растворе распадаются на ионы. В природных растворах ионные концентрации веществ могут быть довольно высоки. Поэтому важную роль приобретает взаимодействие ионов и поляризованных молекул воды, так называемые взаимодействия типа *ион-ион* или *ион-растворитель*. Например, противоположно заряженные ионы под действием сил электростатического притяжения образуют *ионные пары*, как в следующем случае:



Этот процесс может достигать состояния равновесия. В концентрированных растворах некоторые ионы могут образовывать пары с ионами противоположного заряда, оставаясь при этом в растворе.

Другой интересный процесс – формирование в растворах *комплексов*. Это комбинации ионов металлов с отрицательно заряженными или нейтральными лигандами, такими как сульфат, гидроксид или аммоний.

Лиганды – это молекулы или ионы в комплексных соединениях, связанные с центральным атомом. Например, в комплексном соединении $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ центральный атом – Co, а лиганды – молекулы NH_3 .

Отличие электронных пар от комплексов в том, что первые формируются под действием сил электростатического притяжения, а комплексы образуются за счет ковалентных связей, в которых металлы разделяет с лигандами пару электронов. Комплексы распространены в природных растворах, например, ионы железа (III) в растворе часто образуют комплексы с гидроксид-ионами или сульфат-ионами. Как и при образовании ионных пар, процесс формирования комплексов может достигать равновесного состояния. В

общем случае процесс образования комплекса с учетом многоступенчатости реакций металла (M) и лиганда (L) выглядит следующим образом:



и так далее. Для каждого шага константа равновесия вычисляется так:

$$K_1 = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]}, \quad (3.13)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2^{n+}]}{[ML^{n+}][L]}, \quad (3.14)$$

и так далее. Большие значения K характеризуют более устойчивые комплексы.

Важная форма существования вещества в растворе – равновесное состояние между твердой солью и раствором, содержащим ее ионы. В природе многие из таких солей входят в состав естественных минералов. Например, твердый кальцит $CaCO_3$ может находиться в равновесии с раствором собственных ионов:



Константа равновесия может быть рассчитана так:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]_{(тв)}}. \quad (3.16)$$

Полезно определять такую характеристику, как *ионный продукт раствора* ИП:

$$ИП = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (3.17)$$

и растворимый продукт РП, который равен ионному продукту в точке насыщения:

$$РП = [Ca^{2+}]_{(насыщ)} [CO_3^{2-}]_{(насыщ)} \quad (3.18)$$

Сравнение ИП и РП позволяет определить удаленность раствора от состояния насыщения:

- если $ИП < РП$, раствор недонасыщен по отношению к соли, соль будет растворяться;
- если $ИП = РП$, раствор и твердая фаза соли находятся в равновесии;
- если $ИП > РП$, раствор пересыщен по отношению к соли, соль будет осаждаться.

3.3. ЖИДКОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

Скорость реакций в растворах зависит не только от концентрации реагентов, но и от наличия в растворе ионов. Если реагирующие вещества – ионы с противоположным знаком, то благодаря электростатическому притяжению вероятность реакции увеличивается. Для ионов с одним знаком вероятность реакции уменьшается. Подобные рассуждения могут быть применены и к поляризованным молекулам. Влияние электростатической силы оценивается через параметр раствора, называемый *ионная сила*:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [C_i] Z_i^2, \quad (3.19)$$

где C_i – молярная концентрация ионов i , и Z_i – заряд иона. Для температуры 18°C соотношение между скоростью реакции R при ионной силе I и скоростью реакции R_0 при нулевой ионной силе I_0 выглядит следующим образом:

$$R = (1 + FI)R_0, \quad (3.20)$$

где F – постоянная, характеризующая ионы раствора электролита (например, для NaCl $F = 1,59 \pm 0,3$).

В общем случае к реакциям в жидкой фазе применимы следующие правила:

- реакции между двумя стабильными молекулами в растворе обычно не происходят, даже если условия энергетически благоприятны;
- реакции с переменной заряда, как правило, происходят очень быстро, если они экзотермические;
- реакции между свободными радикалами и молекулами в растворе идут очень быстро, если они экзотермические или слабо эндотермические;
- реакции ионов в растворе с другими ионами или молекулами раствора происходят редко и имеют малые скорости.

3.4. ВЫМЫВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗОВ В ОБЛАКЕ

Примеси попадают в облачные капельки за счет растворения в них газов из окружающего воздуха или при включении в капли аэрозолей. Такое накопление примесей в течение периода существования облака называется *вымывание в облаке*.

Если c_z – концентрация примесей в воздухе (мкг/м^3 при стандартных давлении и температуре), $c_{ж}$ – их концентрация в облачной воде вследствие вымывания в облаке (мг/л), ε – доля c_z , которая попадает в облачную воду, т.е. эффективность вымывания ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) и L – общее количество воды, которое конденсируется в облаке (г/м^3), то можно записать

$$c_{ж} = c_z \frac{\varepsilon}{L}. \quad (3.21)$$

Вымывание аэрозолей в облаке может происходить за счет следующих процессов:

- 1) расход аэрозолей в качестве ядер конденсации (нуклеация);
- 2) присоединение аэрозольных частиц, главным образом, мелких частиц Айткена (радиус менее $0,1 \text{ мкм}$), к облачным элементам за счет броуновского движения;
- 3) присоединение аэрозольных частиц, главным образом, частиц Айткена, благодаря градиенту давления водяного пара.

Наиболее эффективен первый способ вымывания аэрозолей в облаке. Часто именно растворимые фракции ядер конденсации являются главными источниками изменения

химического состава раствора в облачной капле. В морских районах более 50% аэрозолей вымывается из воздуха, становясь ядрами конденсации (процесс нуклеации). Вымывание за счет нуклеации резко уменьшается в низких облаках и туманах над загрязненными промышленными районами, там лишь 20–30% аэрозолей выводятся из воздуха таким образом.

Осадки выводят из облака часть аэрозолей, служащих в качестве ядер конденсации. Средний поток вещества F равен

$$F = 10^{-3} c_{жс} R = 10^{-3} c_{2\varepsilon} R/L, \quad (3.22)$$

где R – среднегодовое количество осадков ($\text{кг}(\text{H}_2\text{O})/\text{м}^2$ в год или мм в год). Выпадение осадков, их продолжительность, интенсивность и охват территории распределены неравномерно во времени и пространстве. Поэтому необходимо осреднение по большой площади за некоторый длительный период (например, за год). В средних широтах количество осадков составляет приблизительно 800 мм/год. Тогда, принимая типичные значения уровня конденсации в тропосфере порядка 1 км и $L=2 \text{ г/м}^3$ для дождевых облаков, можно получить среднее время пребывания примесей τ до их вымывания из облака осадками, как отношение плотности аэрозолей в единичном столбе атмосферы к потоку F , $\tau = 3,7$ сут.

Газы абсорбируются капельками воды в облаке. Интенсивность растворения определяется в соответствии с законом Генри (см. уравнение 3.5). Если продукты растворения вступают в дальнейшие реакции внутри капли, то на интенсивность растворения начинают влиять дополнительные факторы, в частности, кислотность раствора (см. п. 3.1).

Процесс вовлечения атмосферных газов в облачные капельки является многоступенчатым. Можно выделить следующие основные стадии:

- 1) диффузия молекул газа к поверхности раздела газ-вода (поверхности капли);
- 2) перенос вещества через поверхности раздела;
- 3) возможный гидролиз, ионизация, химические реакции в жидкой фазе внутри капли;
- 4) диффузия ионов и неионных образований внутри капли.

Каждая из этих стадий имеет характерное время, а в целом скорость процесса контролируется самой медленной стадией. Как правило, время, необходимое для достижения равновесия между газом и жидкостью, довольно невелико, менее 1 с. Но существуют и ситуации, когда равновесие не устанавливается вовсе. Закон Генри в таких ситуациях не выполняется. Причины неустановления равновесия могут быть различны, например, быстрое уменьшение концентрации газа над каплей, или образование пленки на поверхности капли, препятствующей переносу вещества через нее.

Характерное время пребывания растворимых газов в тропосфере до их вымывания осадками (табл. 3.2) можно получить по аналогии с расчетом τ для аэрозолей, как отношение плотности вещества в столбе воздуха в тропосфере к потоку массы вещества F_s , удаляемого из тропосферы за счет осадков.

$$F = 10^{-3} c_{ж} M R, \quad (3.23)$$

где M – молекулярный вес растворимого газа, $c_{ж}$ – концентрация газа в жидкой фазе.

Таблица 3.2

Характерное время пребывания в атмосфере растворимых газов

Газ	Время пребывания
N ₂	4,0 · 10 ⁵ , лет
O ₂	2,0 · 10 ⁵ , лет
CH ₄	6,7 · 10 ⁵ , лет
H ₂	3,6 · 10 ⁵ , лет
CO	2,6 · 10 ⁵ , лет
N ₂ O	8,6 · 10 ³ , лет
O ₃	1,9 · 10 ⁴ , лет
C ₂ H ₂	5,5 · 10 ³ , лет
C ₂ H ₄	4,7 · 10 ⁴ , лет
C ₂ H ₆	1,1 · 10 ⁵ , лет
CH ₃ Cl	1,8 · 10 ³ , лет
NO	1,3 · 10 ⁵ , лет
NO ₂	4,5 · 10 ⁴ , лет
COS	8,5 · 10 ³ , лет
H ₂ S	2,1 · 10 ³ , лет
HCHO	14 сут.
H ₂ O ₂	6,3 сут.

Из табл. 3.2 видно, что слабо растворимые газы (азот, метан, кислород) могут долго находиться в атмосфере. Для расчета потока, а, следовательно, и резидентного времени, используются осадки, осредненные по площади и времени. Но в реальности случаются периоды, когда засушливые периоды составляют неделю и более, что превышает время пребывания некоторых веществ (в частности, HCHO и H₂O₂, см. табл. 3.2.). Поэтому концентрация в атмосфере таких веществ сильно меняется во времени и пространстве.

Ряд атмосферных газов в растворе ионизируются. Наиболее важны среди них SO₂, CO₂, NH₃, HCl и HNO₃. Их реакции с водой обратимы. Ниже рассматриваются основные реакции ионизации в облачной и дождевой воде. Практически все они протекают с очень высокой скоростью, константа скорости составляет микросекунды и менее до установления равновесия.

Растворение газов и их последующая диссоциация на ионы меняет кислотность растворов. Увеличивает кислотность водных растворов в воздухе растворение углекислого

газа (реакция 3.24), который затем диссоциирует на ионы. Диссоциация проходит в две ступени (реакции 3.25 и 3.26):



Вторая ступень диссоциации CO_2 (3.26) проходит довольно слабо, константа диссоциации для первой ступени (3.25) гораздо больше, чем для второй ($K_1^{\text{CO}_2} > K_2^{\text{CO}_2}$). Поэтому второй ступенью диссоциации можно пренебречь. Тогда для (3.25) в ситуации химического равновесия можно записать:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^{\text{CO}_2} [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}. \quad (3.27)$$

Кроме того, согласно закону Генри

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = h_{\text{CO}_2} p(\text{CO}_2). \quad (3.28)$$

Подставив (3.28) в (3.27), получим

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^{\text{CO}_2} h_{\text{CO}_2} p(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]}. \quad (3.29)$$

Константы диссоциации первой и второй ступени выражаются в виде

$$K_1^{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad (3.30)$$

$$K_2^{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3.31)$$

Если бы единственным источником кислотности воды в атмосфере, т.е. источником ионов H^+ , было растворение углекислого газа, то можно записать $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$. Тогда можно было бы рассчитать содержание ионов водорода из (3.29):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1^{\text{CO}_2} h_{\text{CO}_2} p(\text{CO}_2)}. \quad (3.32)$$

Пример 3.1. Зная парциальное давление углекислого газа в атмосфере, можно вычислить кислотность осадков.

При $p(\text{CO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-4}$ атм ≈ 340 млн⁻¹ и известной константе равновесия из (3.35) получим

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 5,6$$

Это равновесная кислотность, обусловленная наличием CO_2 в атмосфере.

Оксид серы более растворим в воде, чем углекислый газ (см. табл.3.1), хотя концентрации углекислого газа в атмосфере больше на несколько порядков. Реакции ионизации оксида серы приведены выше (см. уравнения 3.6–3.8). Но SO_2 легко окисляется далее, до серной кислоты, что приводит к дополнительному образованию ионов H^+ . Если же появившаяся в результате растворения (3.8) сернистая кислота прореагирует с $\text{OH}\bullet$, то количество протонов водорода еще более возрастет:



а образовавшаяся сильная серная кислота диссоциирует:



Пример 3.2. При среднем значении парциального давления газообразного оксида серы, типичного для континентальных воздушных масс, $p(\text{SO}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$ атм ≈ 5 мкг/м³

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4,6$$

Это равновесная кислотность, обусловленная наличием SO_2 в атмосфере.

Аммиак – единственный повсеместно существующий в атмосфере щелочной газ, способствующий нейтрализации природных растворов. При его растворении и диссоциации образуются анионы OH^- :



Пример 3.3. С учетом растворения SO_2 (уравнения 3.6–3.8), CO_2 (уравнения 3.24–3.26) и NH_3 (уравнения 3.35–3.36) для континентальной атмосферы $\text{pH} \approx 5,8$.

3.5. ПОДОБЛАЧНОЕ ВЫМЫВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗОВ

Падающие дождевые капли сталкиваются с крупными аэрозольными частицами, многие из которых оказываются захваченными и выпадают вместе с осадками.

Рассмотрим каплю дождя радиусом r_1 , движущуюся со скоростью V . На своем пути в процессе падения она «вырезает» в воздухе цилиндр площадью поперечного сечения πr_1^2 и захватывает частицы, содержащиеся на ее пути внутри этого цилиндра. Кроме того, вокруг падающей капли создается поток воздуха, и некоторые частицы, не будучи захваченными, облетают падающую каплю с потоком встречного воздуха (рис. 3.1). Этот фактор учитывается с помощью параметра, называемого эффективностью столкновений, E_c который зависит от радиусов падающей капли и частицы, с которой возможно столкновение $E_c(r_1, r_2)$. Эффективность столкновений возрастает, если движущаяся частица испытывает колебательные движения или имеет электрический заряд.

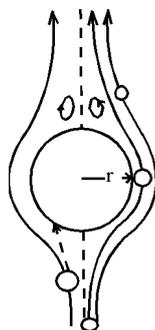


Рис.3.1. Схема потока воздуха вокруг падающей сферической капли

Другой интересный феномен связан с формированием вихря в «хвосте» («кильватере») падающих капель, размер которых составляет 200–600 мкм. Частицы, избежавшие лобового столкновения, могут попасть в вихрь в кильватере капли и, в конечном счете, оказаться захваченными падающей каплей.

На рис. 3.2 показана эффективность столкновений при захвате частиц различного радиуса падающими дождевыми каплями. Здесь выделяются три механизма столкновения в зависимости от размера частиц. Маленькие частицы с радиусом менее 0,05 мкм сталкиваются с каплями за счет броуновского движения. Гигантские частицы с радиусом более 1 мкм захватываются благодаря инерционным столкновениям. Частицы среднего размера захватываются за счет диффузиофореза – процесса, при котором поток вещества возникает благодаря наличию градиента какой-либо характеристики (например, концентрации, плотности, температуры вещества и окружающей среды). Наиболее важен термофорез, развивающийся из-за потока тепла, направленного в сторону капли, которая постоянно охлаждается за счет испарения, если относительная влажность окружающей среды менее 100%. Эффективность захвата частиц возрастает на несколько порядков при уменьшении относительной влажности от 100% до 20% (рис. 3.3).

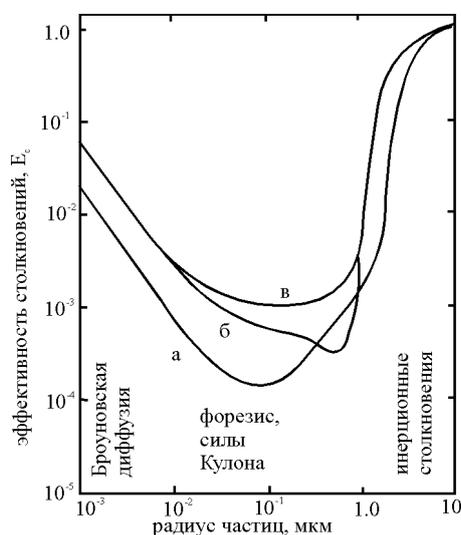


Рис.3.2. Эффективность столкновений E_c при захвате частиц дождевыми каплями как функция радиуса частиц, r : $a - r=0,3$ мм, $f = 75\%$, заряженные частицы; $б - r=0,3$ мм, $f = 75\%$, незаряженные частицы; $в - r=1$ мм. По механизмам столкновений, подписанным под кривыми, можно предположить диапазон размеров частиц

Эффективность захвата аэрозолей падающими ледяными кристаллами примерно такова же, как и для капель воды, хотя в этом случае возникают дополнительные факторы, влияющие на процесс захвата, например, форма кристаллов.

Растворение газов в падающих каплях, как и в облачной среде, зависит от растворимости газов. Водный раствор считается насыщенным, когда газ и жидкость находятся в состоянии термодинамического равновесия. Переход вещества в жидкую фазу из газообразной и обратно контролируется молекулярной диффузией. Коэффициенты диффузии атмосферных газов и водяного пара близки.

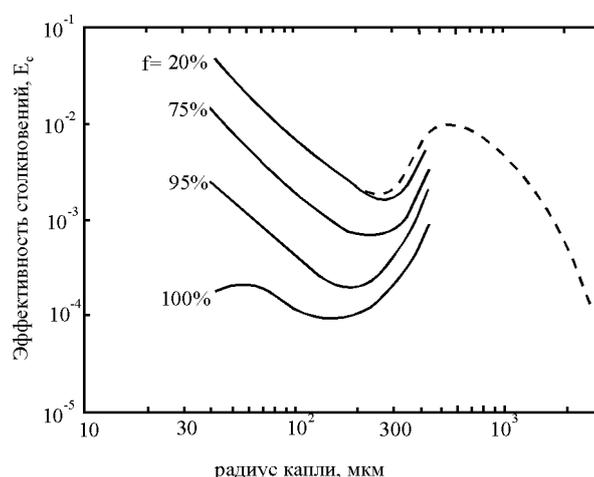


Рис. 3.3. Эффективность столкновений частиц (радиусом $r_1 = 0,25$ мкм) с дождевыми каплями в зависимости от радиуса капли (r) и относительной влажности (f). Максимум E_c для капель радиусом около 500 мкм в потоке, обтекающем капли размером 200-600 мкм; дальнейшее уменьшение E_c с увеличением радиуса капель свидетельствует об интенсификации обтекания капли воздушным потоком

Время установления равновесия в соответствии с законом Генри между облачными каплями и окружающим воздухом невелико, менее 1 с. Когда выпадающие осадки переходят из облачного слоя в подоблачный, парциальное давление газа над каплей или кристаллом изменяется. Следовательно, водный раствор оказывается в других условиях. Для хорошо перемешанных больших дождевых капель приспособление к новым условиям и переход к состоянию равновесия на новом уровне происходит довольно быстро для слабо растворимых газов. Для хорошо растворимых газов приспособление занимает более длительное время. Особенно это характерно для тех газов, концентрация которых неравномерна, поэтому падающая капля не успевает достичь состояния термодинамического равновесия. Дождевые капли, таким образом, вымывают только часть того материала, который они могли бы абсорбировать. Продолжительные осадки более эффективно очищают атмосферу от газовых примесей.

3.6. Химические процессы в облачной среде

Окисление оксида серы

Попавшие в облачные капли вещества могут вступать в химические реакции и формировать новые продукты. В 1958 году Х. Юнге и Т. Райаном было впервые отмечено, что окисление оксида серы в жидкой фазе облаков является основным процессом, определяющим кислотность облачной воды и, следовательно, атмосферных осадков. Позже было показано, что окисление SO_2 радикалами OH в газовой фазе – процесс, играющий не менее важную роль. Современный интерес к течению химических процессов в жидкой фазе облаков определяется, прежде всего, поиском основных факторов, определяющих

кислотность осадков. С этой точки зрения наиболее важными реакциями в жидкой фазе облаков являются процессы окисления соединений серы и азота, а также преобразования органических соединений и фотохимические процессы. Они во многом определяют кислотность облачной среды и выпадающих осадков. Рассмотрим их подробнее.

Результатом растворения оксида серы (см. уравнения 3.6–3.8) являются $\text{SO}_{2(\text{ж})}$, HSO_3^- и SO_3^{2-} , которые вместе обозначают, как S(IV) по степени окисления серы, равной четырем. Соотношение между собой концентраций этих трех соединений зависит от кислотности раствора (рис. 3.4) – с увеличением pH раствора от 0 до 4 в нем возрастает доля HSO_3^- и уменьшается доля растворенного оксида серы $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем увеличении кислотности от pH=4 и выше доля HSO_3^- уменьшается, при этом возрастает содержание иона SO_3^{2-} . На рис. 3.4 ясно видно, что содержание HSO_3^- изменяется в противофазе с содержанием иона SO_3^{2-} . Из рис. 3.4 следует также, что при типичном для облаков значении pH=3–6 среди соединений S(IV) преобладает ион HSO_3^- .

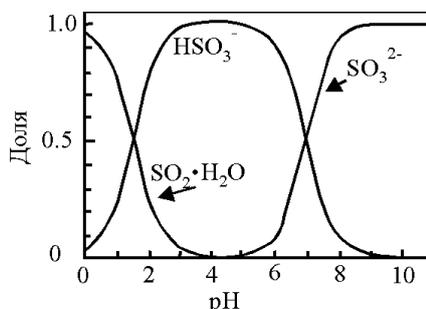


Рис. 3.4. Распределение соединений $\text{SO}_{2(\text{ж})}$, HSO_3^- и SO_3^{2-} в растворе как функция pH

Дальнейшее окисление S(IV) в сульфаты, которые ниже обозначены S(VI) по степени окисления серы, происходит, главным образом, с участием озона, пероксида водорода и кислорода (в присутствии катализаторов, в частности, металлов):



Наиболее сильным окислителем для S(IV) является озон. Константа скорости реакции (3.37) принимает наибольшие значения в растворах с $\text{pH} > 5$. Но интенсивность реакции быстро уменьшается с повышением кислотности раствора (pH понижается). В этой ситуации возрастает роль другого окислителя – пероксида водорода H_2O_2 , скорость реакций с которым (уравнение 3.38) менее чувствительна к pH раствора. Важность пероксида водорода, как окислителя, возрастает также благодаря его высокой растворимости (см. табл. 3.1). Поэтому,

несмотря на малые его концентрации в воздухе, H_2O_2 оказывает большое влияние на окисление S(IV) . Озон и пероксид водорода – наиболее важные окислители соединений серы в облачных каплях.

На внутриоблачное окисление влияет также и кислород в присутствии катализаторов (трехвалентного железа и двухвалентного марганца) – уравнения 3.39–3.41. Эти реакции становятся особенно важны в приземных облаках и туманах, где повышена концентрация металлов, а также в ночное время, когда концентрации других окислителей понижаются.

Окисление серных соединений в жидкой фазе облаков является мощным источником ионов H^+ , увеличивая, таким образом, кислотность осадков. С развитием металлургической промышленности и сжиганием ископаемого топлива поступление серы в атмосферу значительно увеличилось и продолжает возрастать. В 1860 году глобальная эмиссия SO_2 антропогенного происхождения составляла менее 20 Тг(S)/год. К концу XX века глобальные антропогенные выбросы SO_2 превысили 100 Тг(S)/год.

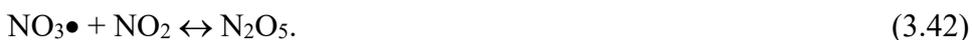
Реакции азотных соединений

В облачной среде формируется также азотная кислота HNO_3 , хотя основным ее источником считается окисление NO_2 гидроксил-радикалом $\text{OH}\bullet$ в газовой фазе.

Ночью, в отсутствии солнечной радиации, концентрация радикалов $\text{OH}\bullet$ мала, и NO_2 может реагировать в газовой фазе с озоном, формируя $\text{NO}_3\bullet$ радикалы:



В дневное время радикал $\text{NO}_3\bullet$ быстро подвергается фотодиссоциации, а ночью время его пребывания в атмосфере заметно возрастает, и он способен прореагировать с NO_2 с образованием N_2O_5 :



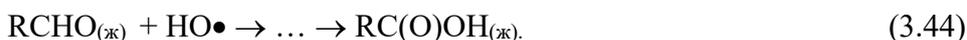
В присутствии жидкой воды N_2O_5 быстро абсорбируется с образованием HNO_3 :



Другой вариант – радикал $\text{NO}_3\bullet$ захватывается капелькой и далее образует азотную кислоту в ходе реакций с растворимыми органическими соединениями. Сильная азотная кислота быстро диссоциирует в растворе с образованием ионов H^+ , благодаря чему кислотность растворов дополнительно возрастает.

Органические соединения

Альдегиды (органические компоненты, содержащие группу CHO) легко формируются в газовой фазе и хорошо растворимы в воде. Далее они могут окисляться до углеродсодержащих кислот через цепь реакций с участием гидроксил-радикала:



Органические кислоты, как и неорганические, ионизируются в растворе:



но состояние равновесия у таких кислот достигается на стадии частичной ионизации, поэтому они называются «слабыми». Тем не менее, в случае малых концентраций неорганических кислотообразующих веществ роль органических кислот в изменении кислотности облачной среды и осадков может заметно возрасти. Такая ситуация складывается над тропическими лесами, являющиеся мощным источником изопрена (C_5H_8), среди продуктов окисления которого водородные радикалы, формальдегид, органические кислоты.

Фотохимические процессы

Поскольку облака частично пропускают солнечный свет, то его энергии может быть достаточно для формирования в облачной среде радикалов $\text{OH}\bullet$ и $\text{HO}_2\bullet$ (гидроксидных и гидропероксидных). Одним из источников появления радикала $\text{OH}\bullet$ может служить пероксид водорода под воздействием солнечной радиации:



Эти радикалы могут играть существенную роль в окислении неорганических соединений – аммиака, оксидов азота, серных соединений. Радикалы, возникшие в результате фотохимических процессов, могут способствовать протеканию ряда реакций с участием органических веществ. Важным может оказаться участие радикалов в окислении спиртов и альдегидов. В последнее время с повышением точности измерительных приборов в составе облаков были обнаружены муравьиная, уксусная, щавелевая кислоты. Это может служить доказательством в пользу участия радикалов в химических процессах в облаках. В частности, гидроксид-радикал часто идет на окисление формальдегида до муравьиной кислоты:



Формальдегид – один из главных продуктов окисления метана в атмосфере. Он является важным источником не только муравьиной кислоты в жидкой фазе облаков, влияя, таким образом на кислотность осадков, но также источником водорода и водородных радикалов H , OH и HO_2 , а также долгоживущего оксида углерода CO .

Вклад фотохимических процессов в формирование радикалов в облачной среде и влияние на протекание химических процессов с их участием требуют дальнейшего изучения, которое связано с определенными трудностями. В первую очередь, сложно определять наличие и концентрацию радикалов из-за их низкого содержания, и, также, поскольку время пребывания их в атмосфере очень мало.

3.7. Химический состав облаков

Химический состав облаков отражает вклад растворимых фракций ядер конденсации и газов, захваченных каплями, а также продуктов химических реакций, протекающих в каплях в течение жизни облака. Следовательно, химический состав неоднороден в пространстве и времени. Он зависит, с одной стороны, от химических свойств воздушной массы, в которой формируется облако, с другой стороны – от микрофизических и динамических характеристик самого облака.

Основные компоненты облачной воды – неорганические анионы SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и катионы NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В некоторых случаях, когда раствор в каплях очень кислый, концентрации H^+ тоже сильно возрастают.

Над морской поверхностью большая часть ядер конденсации – частицы морской соли. Поэтому Na^+ и Cl^- преобладают в облаках, сформировавшихся в морских воздушных массах. Над континентами их вклад уменьшается, но возрастает концентрация ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые имеют в основном континентальное происхождение.

Наибольшую концентрацию в облачной воде чаще всего имеют ионы NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- . Их источники – это и растворимые части аэрозолей, и газы NH_3 , HNO_3 и SO_2 . Серная и азотная кислоты – наиболее сильные кислоты в облачной воде, они в основном определяют ее кислотность. В то же время NH_3 – практически единственное природное соединение, продукты растворения которого способны нейтрализовать кислую среду. Поэтому, главным образом, баланс этих кислот и аммиака определяет pH облачной воды. В чистой атмосфере органические кислоты также могут быть значимым источником кислотности в облачной воде. В табл. 3.3 представлено содержание ионов основных неорганических соединений. Интересно отметить, что в облаках, не дающих осадков, содержание многих ионов гораздо выше, чем в облаках фронтального происхождения, дающих осадки.

Есть вещества, которые представлены в воде облаков в несравнимо меньших количествах. Тем не менее, их роль в химии облаков и осадков может быть весьма значительна. Металлы (Fe, Mn, Cu, Co, Ni) – потенциальные катализаторы гомогенных и гетерогенных реакций в жидкой фазе, а также источники свободных радикалов в каплях. Их концентрации при этом составляют менее 1 мкмоль/л. Элементарный углерод С (зола и сажа) присутствует в атмосферных аэрозолях в количестве от 0,3% в фоновых районах до 9% над промышленными территориями. Элементарный углерод, захваченный облачными каплями, влияет на оптические характеристики облаков и может также действовать, как катализатор в некоторых реакциях. Термин «органический углерод» часто употребляется для органических соединений, содержащихся в аэрозолях. Его концентрации в аэрозолях могут достигать 10–30%. Химия органических соединений в жидкой фазе в атмосфере очень сложна и в настоящий момент находится в стадии активного развития.

Таблица 3.3.

Концентрации (мкмоль/л) основных неорганических ионов в воде облаков и туманов над европейской территорией России

Ионы	Фронтальные облака	Облака, не дающие осадков
SO ₄ ²⁻	29	117
Cl ⁻	22,2	76,8
NO ₃ ⁻	3,2	16,1
HCO ₃ ⁻	11,5	16,4
HCO ₃ ⁻ *	1,1	0,06
NH ₄ ⁺	28,8	11,1
Na ⁺	17	29,8
K ⁺	5,1	20,4
Ca ²⁺	10	29,3
Mg ²⁺	12,3	40,0
H ⁺	5,0	94,4
pH	5,3	4,02
сумма анионов**	95	327
сумма катионов**	100	294

Примечание * - Рассчитано из pH; ** - сумма зарядов в мкэкв/л

В завершении необходимо отметить, что химический состав облачных капель неоднороден. Капли разного размера в пределах облака могут иметь разный состав, также как и одинаковые по величине капельки могут отличаться по химическому составу.

Причинами такой неоднородности является, в частности, различие ядер конденсации. Известно, что химические свойства аэрозолей во многом являются функцией их размеров, т.е. частицы определенного радиуса обладают определенными химическими свойствами. Большая часть вымываемых в облаке аэрозолей используется в качестве ядер конденсации. Капли, нарастающие на различных (по размеру и химическому составу) ядрах конденсации, также будут иметь различные химические свойства. Следовательно, кислотность капель разного состава будет отличаться.

Распределение вещества между каплей и окружающим воздухом, т.е. между жидкой и газовой фазой, как было показано, зависит, в том числе, и от кислотности капли. От кислотности зависит также и скорость прохождения некоторых жидкофазных реакций внутри капли. А это формирует дальнейшую неоднородность химического состава в облаке. Проблема жидкофазных реакций в облаках в настоящее время представляет своего рода вызов ученым, поскольку современных знаний и экспериментального оборудования пока недостаточно, чтобы детально изучать индивидуальные химические характеристики облачных капель. Поэтому ответы на некоторые вопросы даются на основе использования теоретических моделей.

3.8. Химический состав осадков

Концентрации веществ в воде отдельных дождей очень сильно изменяются в зависимости от происхождения облачной системы, дающей осадки (морское или континентальное), от стадии и продолжительности осадков (рис. 3.5, 3.6). Поэтому изучение химического состава осадков проводят, как правило, на основе осредненных данных.

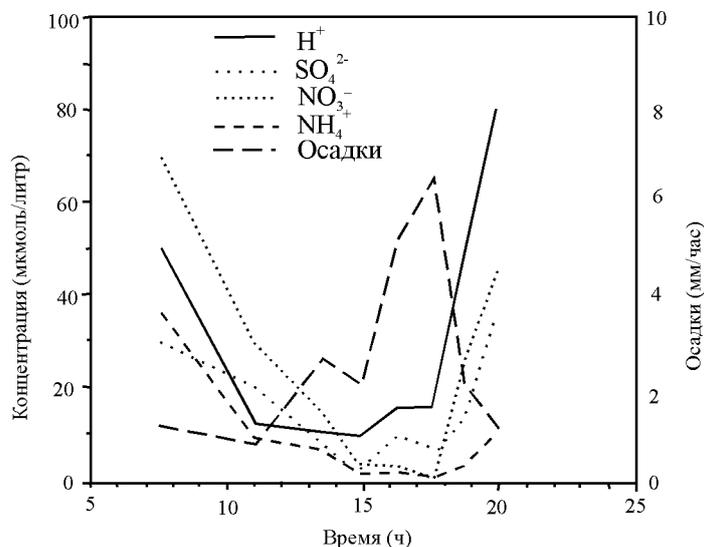


Рис. 3.5. Пример изменения во времени ионного состава в последовательных фракциях дождя

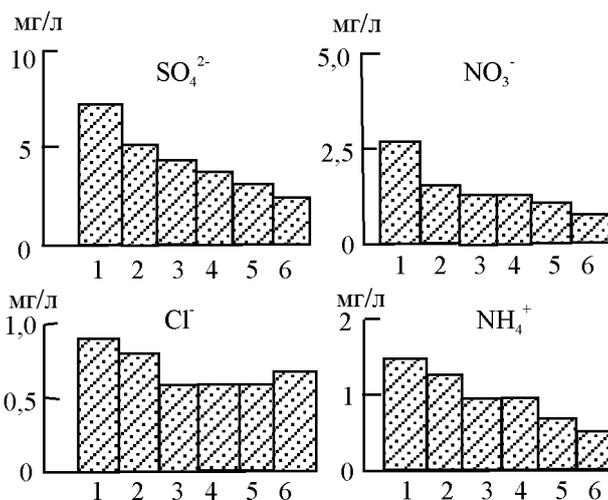


Рис. 3.6. Пример изменения во времени ионного состава дождевой воды в последовательных равных по объему пробах дождя (по оси абсцисс отложены номера проб, с 1 по 6), Москва (по данным И.Д. Ереминой, Метеорологическая обсерватория МГУ)

Разброс значений особенно велик для малого количества осадков. Это объясняется тем, что в этом случае важную роль играет подоблачное вымывание и испарения капелек дождя, из-за чего концентрация значительно возрастает. При длительном дожде главную роль начинает играть вымывание в облаке, а при большей влажности испарение уменьшается. Поэтому с увеличением количества осадков средние концентрации веществ уменьшаются. Также и влияние локального загрязнения становится менее значительным при большом количестве осадков. Если выпадает более 5 мм дождя, то подоблачное вымывание становится практически полным. В процессе выпадения осадков постепенное уменьшение

концентрации во многих случаях происходит подобным образом для всех примесей. Это свидетельствует о преобладающем влиянии метеорологических факторов – вымывании в облаке и испарении – на изменение концентрации в течение выпадения осадков. Влияние испарения видно на рис. 3.5 – после 18 часов с уменьшением интенсивности осадков начинает резко возрастать концентрация в них ионов. Причиной этого могло быть, увеличение температуры окружающего воздуха (например, если это были фронтальные осадки на теплом фронте), либо уменьшение относительной влажности воздуха из-за снижения интенсивности дождя.

Химический состав осадков вследствие внутриоблачного вымывания отражает химический состав облачной системы, из которой они выпадают, и, вследствие подоблачного вымывания, свойства воздушной массы. Основными источниками поступления примесей в осадки являются:

- 1) аэрозоли морского происхождения;
- 2) континентальные аэрозоли (частицы пыли, органические вещества, продукты жизнедеятельности и т.д.);
- 3) окисление растворенных газов.

Основные ионы, представленные в континентальных атмосферных осадках – анионы SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , катионы щелочных и щелочно-земельных металлов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и аммония NH_4^+ (табл. 3.4). Большая часть осадков над европейской частью России выпадает в циклонических системах, формирующихся над Атлантическим океаном. С другой стороны, расстояние до океанов (Северного Ледовитого и Атлантического) составляет не менее тысячи километров. Поэтому химический состав осадков над Европейской территорией России отражает континентальное и морское влияние.

Таблица 3.4

Концентрации основных неорганических ионов в воде дождевых осадков над европейской частью России

Ионы	Концентрация, мкмоль/л
SO_4^{2-}	82,0
Cl^-	60,0
NO_3^-	17,7
HCO_3^-	71,7
HCO_3^- *	1,73
NH_4^+	52,8
Na^+	65,2
K^+	17,3
Ca^{2+}	38,1
Mg^{2+}	52,5
H^+	3,3
pH	5,48
сумма анионов**	313
сумма катионов**	320

Примечание * - Рассчитано из pH; ** - сумма зарядов в мкэкв/л

Ионы морского происхождения могут попадать так далеко вглубь Евразийского континента благодаря интенсивному западному переносу. Морское влияние определяется вкладом морской соли в качестве ядер конденсации, большая часть которых формируется из NaCl. С удалением от берега в глубь континента на 10 км концентрация в осадках ионов морского происхождения уменьшается на 80%. На расстоянии 20 км уменьшение происходит примерно в два раза. В прибрежной зоне среднегодовые концентрации хлорида натрия в осадках составляет около 10 мг/л.

Над континентом (более чем в 100 км от берега) концентрация ионов хлора меньше на порядок. Зато возрастает вклад сульфатов и нитратов, имеющих как морское, так и континентальное, в том числе антропогенное происхождение.

Источник большей части ионов калия, магния и кальция в континентальных осадках – минеральные компоненты аэрозолей, поступающих из почвы. Нитраты и аммоний попадают в облачную воду как составляющие атмосферных аэрозолей или благодаря захвату газообразных молекул HNO_3 и NH_3 жидкими каплями.

В таблице 3.5 представлены данные по отдельным случаям выпадения осадков на северном побережье Черного моря. Ярко проявляются два случая (21–22 июня 2000 г. и 6–7 июня 2001 г.), когда воздушные массы, из которых выпадали осадки, перед этим проходили над прогретой поверхностью моря. Морское влияние на химический состав этих осадков отчетливо видно в чрезвычайно высоких концентрациях ионов хлора и натрия.

Таблица 3.5

Концентрации ионов (мг/л) в дождевых атмосферных осадках (Голубая бухта, г. Геленджик, Краснодарский край)

Дата	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
4–5.06.2000	1,6	25,0	3,6	2,63	15,2	0,80	2,12	0,6	0,68
7–8.06.2000	0,0	8,9	1,5	1,63	3,8	0,23	0,01	0,2	0,70
9.06.2000	1,0	5,0	1,6	1,26	2,3	0,18	0,65	0,1	0,55
18–19.06.2000	0,0	4,5	0,7	0,65	1,7	0,12	0,41	0,0	0,18
19–20.06.2000	0,0	8,2	3,0	0,80	3,3	0,25	1,43	0,2	0,20
21–22.06.2000	0,0	3,4	15,4	0,65	1,5	0,82	7,30	0,3	0,15
30.05.2001	2,0	3,5	0,7	0,28	1,6	0,02	0,53	0,05	0,26
31.05.2001	22,9	1,3	1,9	0,05	7,7	0,11	1,26	0,14	0,0
6–7.06.2001	4,9	5,0	23,8	0,46	3,2	1,52	12,40	0,48	0,22
21. .06.2001	20,5	5,0	8,4	7,25	8,4	0,78	4,39	0,81	1,25

Данные табл. 3.5 являют собой пример очень большого разброса значений концентрации ионов в зависимости от «синоптической истории» воздушной массы – от траектории ее движения и времени пребывания над различными типами подстилающей поверхности. Таким образом, по химическому составу осадков представляется возможным определять происхождение и траектории перемещения воздушных масс.

В табл. 3.6 показаны данные метеообсерватории МГУ, полученные И.Д. Ереминой, по концентрации некоторых основных ионов в осадках, выпадающих в черте г.Москвы, в среднем за год и по сезонам.

Таблица 3.6

Средние значения концентрации ионов в осадках, Москва (Метеорологическая обсерватория МГУ, 1982-2016)

Ионы	Год	Теплый период (IV-X)	Холодный период (XI-XII, I-III)
		Концентрация, мг/л	
HCO ₃ ⁻	2.7	1.9	4.7
SO ₄ ²⁻	4.4	4.5	4.3
Cl ⁻	3.6	3.8	3.0
NO ₃ ⁻	1.79	1.72	1.95
Ca ²⁺	3.1	2.9	3.5
Mg ²⁺	0.17	0.18	0.17
Na ⁺	0.39	0.22	0.74
K ⁺	0.17	0.18	0.14
NH ₄ ⁺	0.93	1.06	0.64
Сумма ионов	17.3	16.5	19.1
pH	4.89	4.77	5.52

Степень континентальности осадков можно определять, используя соотношение концентраций ионов различного происхождения:

$$\text{анионов } [Cl^-]/[SO_4^{2-}]/[NO_3^-], \quad (3.48)$$

$$\text{или катионов } [Na^++Mg^{2+}]/[K^++Ca^{2+}]/[H^+] \quad (3.49)$$

Концентрация натрия и магния по большей части определяется морским происхождением. Катионов калия и кальция в морской воде меньше, чем в континентальной, в основном они имеют терригенное происхождение. Концентрация катионов водорода часто имеет антропогенное происхождение, как продукт окисления оксидов серы и азота.

На химический состав осадков влияет географическое происхождение. Так, лессовая пыль в тропиках является дополнительным источником карбонатов. В тропических осадках возрастает концентрация нитратов из-за образования оксида азота при грозовых разрядах.

Изменение концентрации примесей может иметь сезонные особенности. Часто максимум загрязненности осадков в средних широтах северного полушария наблюдается весной. Причины этого не очень ясны, возможно, влияние оказывает усиление фотохимической активности в этот период. В прибрежных районах, например, в Великобритании, максимум концентрации ионов хлора наблюдается зимой. В этот период усиливаются морские штормы, за счет чего больше морских аэрозолей попадает в атмосферу.

На рис. 3.7 показан сезонный ход концентрации некоторых ионов (Москва). Хорошо виден максимум минерализации поздней весной, когда на фоне усиления прогрева

подстилающей поверхности развивается конвекция, а незакрепленные растительностью частицы грунта с легкостью поднимаются в воздух. Это объяснение подтверждается и понижением прозрачности атмосферы в конце весны. Зимой наблюдается повышение концентрации гидрокарбонат-ионов, летом – хлора.

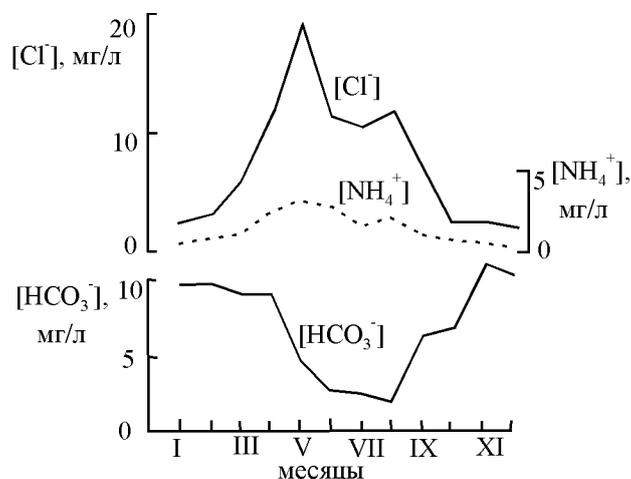


Рис. 3.7. Сезонный ход концентрации некоторых ионов в атмосферных осадках, Москва

Различные виды осадков отличаются химическим составом (рис. 3.8), поскольку по-разному вымывают примеси из атмосферы. Так, способности к вымыванию у снега и росы другие, чем у дождя. Максимальной выводящей способностью обладает снег, поскольку площадь поверхности снежинок очень большая. Роса аккумулируется зачастую на листьях, поэтому может иметь в своем составе много ионов биологического происхождения – продуктов жизнедеятельности растений. На рис. 3.8 видно также, что наибольшая изменчивость ионных концентраций наблюдается в химическом составе дождя и облаков, и что наибольшие значения концентрации для многих ионов достигаются в облаках.

3.9. Кислотность осадков

Кислотность осадков определяется концентрацией иона водорода H^+ . Дождевая и облачная вода имеет в основном слабокислую реакцию, их рН меньше 7 (см. табл. 3.3). В воде облаков и осадков перемешаны сильные и слабые кислоты, частично их нейтрализуют щелочи. Над океанами из-за большого вклада морской соли в состав осадков $pH > 8$. Значение рН также возрастает при попадании в осадки почвенной пыли в районах со щелочными почвами. Ионы водорода поступают в раствор за счет диссоциации кислот в растворе. Сильные кислоты, например, азотная, диссоциируют почти полностью. Для слабых кислот (угольная) степень диссоциации тем больше, чем больше их концентрация.

Один из естественных источников поступления ионов водорода в раствор – диссоциация молекул воды. Причиной диссоциации является то, что молекулы воды поляризованы (на атоме кислорода находится частичный отрицательный заряд, на атомах

водорода – частичный положительный), поэтому они оттягивают к себе ту часть другой молекулы, что имеет противоположный заряд. При этом молекула распадается на ионы:



Так как диссоциации мала, при $T = 20^\circ\text{C}$ концентрация H^+ составляет $\sim 10^{-7}$ моль/л, таким образом, в химически чистой воде $\text{pH} = 7,0$.

Другой природный источник ионов H^+ в растворе – углекислый газ (см. реакции растворения и диссоциации 3.24–3.26). Равновесная кислотность, обусловленная его наличием в атмосфере, составляет $\text{pH} = 5,6$.

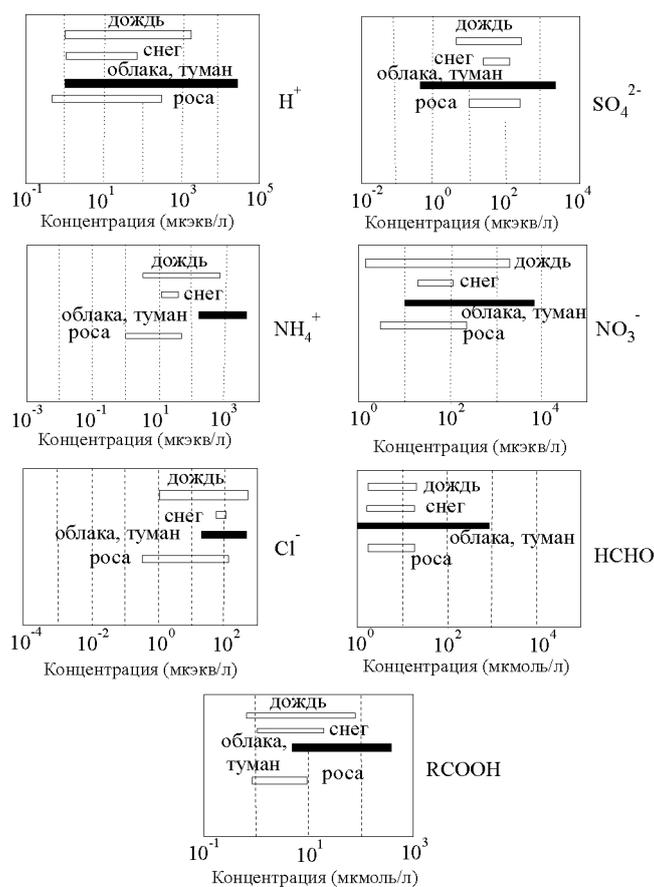


Рис.3.8. Концентрации некоторых ионных и молекулярных соединений в осадках разного вида, в облаках и туманах

Другими кислотообразующими веществами естественного происхождения в атмосфере являются H_2S , SO_2 (см. уравнения 3.6–3.8), NO_x , HCl , HNO_3 , органические кислоты. Их концентрации малы. Эти соединения могут иметь как природное, так и антропогенное происхождение. Так, антропогенные потоки серы и азота в последние десятилетия стали сравнимы с природными. С промышленными выбросами в атмосферу поступают вещества, приводящие к образованию сильных кислот – соляной, серной, азотной, фтористоводородной. Поступление в атмосферу хлористого и фтористого водорода локализовано в районах со специфическими производствами, например, выпуском

алюминия. Вещества, содержащие окислы серы и азота, присутствуют в выбросах многих отраслей промышленности.

Большое влияние на кислотность осадков, особенно в региональном масштабе, оказывает вулканизм. С вулканическими выбросами в атмосферу поступают многие кислотообразующие вещества и водяной пар – CO_2 и H_2O , H_2 , CO , N_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S , HCl , $\text{B}(\text{OH})_3$, NH_3 , CH_4 и многие другие. В вулканических ландшафтах идут кислые дожди с pH 2.4–2.5 и минерализацией до 250 мг/л.

Пример сезонных изменений кислотности осадков в Москве показан на рис. 3.9. Летние осадки оказываются более кислыми, снег же имеет во многих случаях нейтральную реакцию, хотя pH отдельных проб конкретных осадков может иметь внутригодовой разброс в несколько единиц.

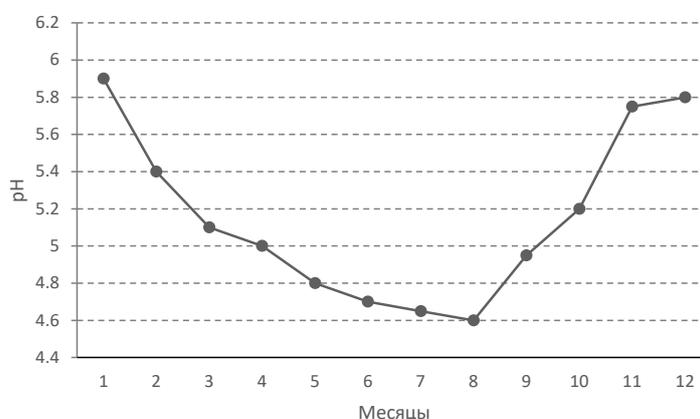


Рис. 3.9. Годовой ход pH осадков, Москва, данные метеорологической обсерватории МГУ

Измерения pH атмосферных осадков впервые были выполнены в США в 1939 г. С тех пор мониторинг кислотности атмосферных осадков занимает важное место в экологической оценке состояния окружающей среды. Оценку pH можно производить не только прямым измерением $[\text{H}^+]$, но и косвенно, по содержанию основных ионов. Для этого используется уравнение ионного баланса пробы атмосферных осадков:

$$\begin{aligned}
 & [\text{H}^+]_{\text{изб}} + [\text{H}^+]_{\text{CO}_2} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + \\
 & + 2[\text{Mg}^{2+}] + \sum_i z_i [\text{Me}_i^{z_i+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] + \\
 & + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + \sum_j z_j [\text{A}_j^{z_j-}]
 \end{aligned} \quad (3.51)$$

Здесь $[\text{H}^+]_{\text{изб}}$, $[\text{H}^+]_{\text{CO}_2}$ и $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно молярные концентрации ионов водорода, обусловленные всеми избыточными кислотообразующими веществами, растворением двуокси углерода и диссоциацией воды; $\sum_i z_i [\text{Me}_i^{z_i+}]$ и $\sum_j z_j [\text{A}_j^{z_j-}]$ – молярные концентрации любых других i -х катионов Me с валентностью $+z_i$ или j -х анионов A с валентностью $-z_j$. Эти

два последние члена в уравнении (4.16) можно опустить из-за малой концентрации таких катионов и анионов. Тогда, с учетом закона Генри для растворения угольной кислоты (3.31) и констант диссоциации угольной кислоты первой и второй ступеней (3.32), (3.33) уравнение (3.51) может быть решено относительно $[H^+]$ при известных концентрациях главных ионов:

$$\begin{aligned}
 [H^+] - \frac{K_{\text{дис}}^{H_2O} + K_1^{CO_2} h_{CO_2} p(CO_2)}{[H^+]} - \frac{2K_1^{CO_2} K_2^{CO_2} h_{CO_2} p(CO_2)}{[H^+]^2} = \\
 = [Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] - \\
 - [NH_4^+] - [K^+] - [Na^+] - 2[Ca^{2+}] - 2[Mg^{2+}]
 \end{aligned}
 \tag{3.52}$$

Здесь $K_{\text{дис}}^{H_2O}$ – константа диссоциации воды, значение которой зависит от температуры.

В настоящее время существуют приборы, в том числе и портативные, позволяющие проводить прямые измерения pH. Принцип их действия основан на измерении величины электродвижущей силы электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе. Измерительный прибор – вольтметр, градуированный в единицах pH для конкретной электродной системы (обычно измерительный электрод — стеклянный, вспомогательный — хлорсеребряный).

Выпадение кислотных дождей вызывает закисление природной среды. Следствия этого:

- вымывание тяжелых металлов из почв, что повышает их мобильность в почвенном растворе и, следовательно, их доступность для живых организмов;
- изменение соотношения в почве кальция и алюминия в сторону уменьшения кальция, что приводит к задержкам роста корневой системы;
- усиление коррозии различных материалов и конструкций – машин, зданий, в том числе уникальных памятников старины.

Контрольные вопросы

1. Что такое химическое равновесие?
2. Как зависит растворимость газов в воде от температуры?
3. Какие механизмы действуют при захвате частиц дождевыми каплями с учетом радиуса частиц?
4. Как зависит эффективность столкновений частиц с дождевыми каплями от относительной влажности?
5. Как меняется соотношение продуктов растворения оксида серы (IV) в зависимости от pH?
6. Что такое внутриоблачное и подоблачное вымывание примесей?

7. Назовите основные процессы и вещества, определяющие кислотность атмосферных осадков.
8. Какие ионы в составе облаков и осадков отражают морское влияние, какие – континентальное?

Глава 4

АТМОСФЕРНЫЕ АЭРОЗОЛИ

4.1. Первичные и вторичные аэрозоли, их источники

Аэрозоли – жидкие или твердые частицы, находящиеся в воздухе во взвешенном состоянии. Пример аэрозолей – брызги из газового баллончика. При больших концентрациях присутствие аэрозолей в атмосфере становится видно невооруженным глазом. Над городом, особенно, когда атмосфера устойчиво стратифицирована и вертикальные движения воздуха не развиваются, повисает грязно-желтое марево. В жаркий день над лесом может становиться заметной дымка, возникающая из продуктов окисления терпенов, выделяемых растительностью. В присутствии аэрозолей удаленные предметы теряют очертания, становятся как бы размытыми дымкой или туманом.

Воздействие аэрозоля на климат состоит в его влиянии на перенос коротковолновой и длинноволновой радиации. Это влияние может иметь региональный и глобальный характер. Оно выражается прямо и косвенно. С одной стороны, сами аэрозоли изменяют радиационно-тепловой баланс атмосферы, поглощая, рассеивая и отражая радиацию. С другой стороны, аэрозоли служат ядрами конденсации и влияют на формирование облачности, также влияющей на перераспределение потоков тепла и радиации в атмосфере. Кроме того, повышенные концентрации некоторых аэрозолей, в частности, антропогенного происхождения могут вызывать неблагоприятные для развития живых организмов эффекты.

Как правило, частицы аэрозолей в атмосфере увлажнены. Количество влаги, ассоциирующейся с аэрозолями, зависит от относительной влажности воздуха и свойств самого аэрозоля. С ростом относительной влажности процесс конденсации водяного пара на частицах усиливается, пока, наконец, давление водяного пара не достигает состояния насыщения. При больших концентрациях и дальности видимости менее 1 км такие частицы классифицируют, как туман или облака, если видимость составляет 1–10 км – как дымку.

Аэрозоли – это продукт химических и физических процессов. Их состав, размер и концентрация очень изменчивы во времени и пространстве и во многом зависят от особенностей их источников.

Частицы аэрозолей могут попадать в воздух от наземных источников, например, подниматься под воздействием ветра, или быть выброшенными в атмосферу в результате вулканической или антропогенной деятельности. Такие аэрозоли называются *первичными*. Другая часть аэрозолей возникает непосредственно в атмосфере, *in situ*, в результате химических реакций. Эти аэрозоли называются *вторичными*.

Рассмотрим **источники первичных** частиц в атмосфере.

Часть первичных аэрозолей имеет *органическое происхождение*. Это пыльца, споры грибов и мхов, бактерии, микроорганизмы, останки насекомых. По аналогии с планктоном такие частицы иногда называют аэропланктоном. Их радиус колеблется от 5 до 25 мкм. Кроме того, источниками аэрозолей является выделение органических соединений в процессе жизнедеятельности растений и разложения опавшей листвы. В качестве яркого примера останков животных, попадающих в воздух, можно привести кремниевые панцири диатомовых водорослей. Сухой и пыльный ветер харматан, дующий с востока и северо-востока, приносит к Гвинейскому заливу воздушные массы, содержащие диатомовую пыль из той области южной Сахары, где высохшие области некогда наводнялись Нигером. Другой известный пример – выпадение так называемых «серных» дождей, после которых лужи по краям обведены желтой каймой. На самом деле, эта кайма образуется пылью растений, вымываемой дождем из воздуха. Такие лужи можно нередко увидеть в мае, их каемка возникает в основном за счет пыли хвойных деревьев. Среди необычайных дождей известен также персидский «манный» дождь («маннатау»). Он вымывает из воздуха частицы местного съедобного лишайника, который легко срывается ветром с поверхности земли.

Растворимые органические кислоты играют важную роль в формировании аэрозолей. Среди них наиболее изучено к настоящему времени влияние муравьиной и уксусной кислот. Первичные аэрозоли, включающие органические кислоты, попадают в атмосферу в процессе жизнедеятельности растений и при пожарах.

Горение биомассы являются крупным, хотя и локализованным в пространстве источником аэрозолей. В результате пожаров в атмосферу может поступать до нескольких тонн частиц с одного гектара. Радиус частиц такого происхождения в основном равен примерно 0,05 мкм. Зола с пожарниц может подниматься воздушными течениями на значительную высоту, вызывая помутнение воздуха.

Третий значительный источник аэрозолей – *подъем пыли* с поверхности рыхлой почвы. Огромная часть поверхности земного шара подвергается выветриванию. Этот процесс приводит к образованию пыли. Крупная пыль под воздействием ветра перемещается над поверхностью, неоднократно падает, разбиваясь на все более мелкие частицы. Такой процесс называется сальтацией. С уменьшением размера вес частиц позволяет им удерживаться в воздухе и переноситься на все более дальние расстояния. Наиболее благоприятны для образования пыли районы, где сильные ветры и сухой воздух. Поэтому главным источником пыли являются районы пустынь и полупустынь. Там подъему пыли благоприятствует также и слабая закрепленность почвы растительностью. Перенос этой пыли ветром может осуществляться воздушными течениями на многие тысячи километров от источника. Сирокко, дующий на Европу с юга и юго-востока, переносит через Средиземное море пыль

из северной Сахары. Когда в страны северного Средиземноморья приходят дожди, которые вымывают эту пыль из воздуха, улицы, дома и машины становятся одного серо-желтого цвета. Выпадение красной пыли из Сахары неоднократно фиксировалось в Англии. Пыль от сильных бурь в Сахаре может достигать восточного побережья Северной Америки, а пыль из азиатских пустынь – пересекать Тихий океан.

Вулканическая деятельность сопровождается поступлением в атмосферу огромного количества разнообразных по размеру и составу веществ. Это могут быть жидкие и твердые аэрозоли, а также газы, из которых впоследствии формируются вторичные частицы – например, газообразный оксид серы, который затем окисляется до H_2SO_4 . Среди продуктов вулканизма присутствуют многие кислотообразующие вещества и водяной пар – CO_2 и H_2O , H_2 , CO , N_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S , HCl , $B(OH)_3$, NH_3 , CH_4 и многие другие. В вулканических ландшафтах идут кислые дожди с pH 2,4–2,5 и минерализацией до 250 мг/л. Выброс вещества из вулкана может быть настолько сильным, что потоки могут достигать стратосферы.

Попадая на значительную высоту, выброшенные вулканом частицы, даже крупные, не оседают сразу, а могут переноситься на большие расстояния. Это дает возможность впоследствии использовать сведения об извержениях вулканов для датировки и глобальной синхронизации ледниковых и океанических кернов, в которых остаются прослойки вулканического вещества, выпадающего после извержений. Например, загрязненные слои льда, соответствующие мощнейшему извержению вулкана Тамбора (Малайский архипелаг) в 1815 г., были обнаружены в ледниковых кернах Антарктиды и Гренландии.

Вулканический аэрозоль меняет оптические и радиационные свойства атмосферы. Так, после извержения вулкана Тамбора в 1815 г. даже в северном полушарии сульфатный стратосферный аэрозоль создавал над Северной Америкой эффект постоянного «сухого» тумана и сильного ослабления солнечного света. После извержения вулкана Кракатау (1883 г.) более года во многих частях земного шара наблюдались светлые и продолжительные зори. По данным Е.В. Горбаренко оптическая толщина атмосферы после извержений вулканов Агунг (1963 г.), Фуэго (Гватемала, 1974 г.), Сент-Хеленс (США, 1980 г.) в течение двух лет была ниже средней на 10% и более, а после извержений влк. Эль-Чичон (Мексика, 1982 г.) и Пинатубо (Филлипины, 1991 г.) – на 50%. Возможно, что столь длительный эффект был вызван вторичными аэрозолями, образовавшимися из продуктов извержения.

Поступление вулканического вещества в атмосферу влечет не только ослабление приходящей солнечной радиации, изменение ее спектра и снижение температуры, но и изменение режима химических процессов. Так, например, вслед за мощными извержениями

вулканов Сан-Пеле и Санта-Мария (Гватемала, 1902 г.), Сент-Хеленс (США, 1980 г.), Эль-Чичон (Мексика, 1982 г.) и Пинатубо (Филиппины, 1991 г.) наблюдалось уменьшение общего содержания озона в атмосфере.

Сера вулканического происхождения в составе SO_2 и H_2S – один из основных источников формирования слоя серных аэрозолей в стратосфере (слой Юнге) на высотах 20–25 км.

Несмотря на мощность разовых выбросов, вулканические источники аэрозолей локализованы в пространстве и ограничены во времени продолжительностью извержения. Дополнительным источником глубинного вещества, формирующего аэрозоль, является эманация газов мантии в местах структурных нарушений земной коры.

Морская поверхность – один из мощных пространственных источников атмосферного аэрозоля. Раньше считалось, что поступление морских частиц в атмосферу происходит за счет срывания ветром с поверхности пены и брызг. Но размеры этих частиц слишком велики, чтобы удержаться в воздухе. Главный источник морского аэрозоля – лопающиеся на поверхности воды пузырьки воздуха (рис. 4.1). При этом образуется два вида капелек – пленочные, от разрыва пленки самого пузырька, и струйные, от выстреливающей вверх центральной струйки. Из пузырьков радиусом 0,5 мм образуется 1 пленочная капля и 5 капелек из струйки, при радиусе пузырька около 3 мм – более 10 пленочных капелек и 1 струйная. Струйные капли крупнее пленочных. Характерное время всего процесса – около 2 мс. Образование таких пузырьков особенно интенсивно происходит в пенных гребнях волн, которые покрывают до 2% морской поверхности. Поток пузырьков в таких условиях может достигать $2 \cdot 10^6$ частиц/($\text{м}^2\text{с}$). В воздухе вода из соленой капельки испаряется полностью или частично. В атмосфере остаются маленькие капли очень соленого раствора или кристаллы соли. Перенос морских аэрозолей может осуществляться на сотни и тысячи километров от места их образования. Таким образом, по наличию и количеству морских аэрозолей в воздушной массе можно судить о ее происхождении и пути перемещения.



Рис. 4.1. Формирование капель при разрыве пузырька воздуха

Космическая пыль и вещество метеоритов также вносит вклад в атмосферные аэрозоли.

Кроме природных существуют антропогенные источники аэрозолей первичного происхождения. Это непосредственные промышленные выбросы и транспорт (сажа, дым, пыль).

Вторичные частицы образуются в результате химических реакций в атмосфере. Среди природных источников вторичных частиц одними из самых важных являются *биологические процессы*. В частности, образование таких аэрозолей происходит в результате конденсации летучих органических соединений (ЛОС), например, терпенов, поступающих в атмосферу в процессе жизнедеятельности растительных и животных организмов. Вторичные аэрозоли также образуются за счет химических реакций, например, при окислении в атмосфере биогенных изопренов, гидрокарбонов, формальдегида.

Окисление оксидов серы и восстановленных соединений (диметилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, карбонилсульфида COS) приводит к образованию сульфатных частиц (см. Главу 7). Много оксида серы поступает в атмосферу за счет вулканической деятельности, и вулканические выбросы способны достигать больших высот в атмосфере. К вторичным частицам относят и стратосферные сульфатные аэрозоли, большая часть которых находится на высотах около 25 км (слой Юнге). Эти аэрозоли важны с точки зрения климата Земли, поскольку имеют длительное время существования. Окисление оксидов азота способствует образованию нитратных аэрозолей.

В процессе *горения* помимо первичных частиц под воздействием высоких температур образуются новые частицы.

Следует различать тропосферный и стратосферный аэрозоль (табл.4.1).

Таблица 4.1

Количество аэрозолей (млн. т/год), поступающих в атмосферу от различных источников по максимальным и минимальным оценкам

Источники		Тропосфера	Стратосфера
1. Источники естественного происхождения			
<i>Первичные аэрозоли</i>		130 – 1800	
Почва и горные породы		300 – 1300	
Океан (в основном NaCl)		200 – 1000	4,0 – 50
Вулканы (пепел)		3 – 360	
Лесные пожары (сажа)		0,25 – 14	0,25 – 14
Космическая пыль			
<i>Вторичные аэрозоли</i>		130 – 200	5 – 30
Серная кислота и сульфаты		80 – 270	2 – 15
Соли аммония		60 – 450	0,1
Нитраты		75 – 540	
Органические соединения (терпены и др.)		978 – 12100	11 – 109
Всего от естественных источников			
2. Источники искусственного происхождения			
<i>Первичные аэрозоли</i>		2 – 27	
		2 – 80	
		10 – 133	

Промышленные предприятия	1,0	0,01 – 0,1
Пашни		
Установки для сжигания топлива		
Транспорт	65 – 230	
	25 – 40	0,01 – 0,1
<i>Вторичные аэрозоли</i>	10 – 90	0,01
Процессы горения и химических реакций:	118 – 608	0,03 – 0,2
- сульфаты из SO ₂	1096 -	11,03 –
- нитраты из NO _x	12701	109,2
- органические соединения		
Всего от антропогенных источников		
Всего		

По данным табл. 4.1 можно отметить следующие особенности:

1) Большая часть стратосферного аэрозоля имеет вторичное происхождение. Только вулканическое вещество при мощных взрывах может сразу попадать в стратосферу. Другие вещества, достигшие стратосферы, как правило, являются продуктом химических преобразований.

2) Количество аэрозоля антропогенного происхождения в настоящее время достигает в среднем по массе практически 5% аэрозоля природного происхождения. В промышленных районах это соотношение еще больше. Следовательно, в местах локализации выбросов аэрозоля антропогенного происхождения он может являться дополнительным фактором формирования радиационного и химического режима атмосферы. Это заметно в городах, особенно при антициклонической погоде, когда в подынверсионном приземном слое воздуха бурая дымка, образующаяся в результате промышленных и транспортных выбросов, видна невооруженным глазом.

3) Среди природных аэрозолей в атмосфере более чем в два раза по массе преобладают частицы первичного происхождения. Среди аэрозолей антропогенного происхождения вторичные частицы составляют около половины.

Концентрации аэрозолей в воздухе изменяются в течение года. Периоды наступления максимальных и минимальных значений зависят от того, какие источники аэрозолей преобладают в том или ином месте. Так, во внетропических широтах наибольшие концентрации аэрозоля чаще всего наблюдаются в марте-апреле, наименьшие – поздним летом. Это может быть связано с тем, что открывающаяся из-под растаявшего снега почва еще не закреплена растительностью. На станции Мауна-Лоа (Гавайи) весенний максимум объясняется дальним переносом пыли из азиатских пустынь усиливающимися в этот период западными ветрами.

4.2 Распределение аэрозолей по размерам

Поскольку аэрозоли находятся в воздухе во взвешенном состоянии, их размеры должны быть достаточно малы. Спектр частиц различного радиуса достаточно широк (рис. 4.2, без учета облачных частиц). Принято выделять два основных типа частиц по размерам. Те частицы, чей диаметр составляет менее 2,5 мкм, называются мелкими, а те, чей диаметр более 2,5 мкм – крупными. Пороговое значение 2,5 мкм при разделении на крупные и мелкие частицы не является фиксированным. Оно зависит от происхождения частиц, их химического и механического состава. Крупные и мелкие частицы имеют различное происхождение, по разному трансформируются, вымываются из атмосферы различными путями, отличаются по химическому составу и оптическим свойствам. Поэтому разделение на крупные и мелкие частицы является принципиальным в любом вопросе, касающемся химии аэрозолей, их измерений и воздействия аэрозолей на здоровье человека.

Размер частиц во многом определяется их происхождением. На рис. 6.2 выделены три класса (моды) частиц по этому признаку – мода нуклеации, аккумулятивная мода, дисперсионная мода (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Классы частиц в зависимости от их происхождения и размера

Классы частиц	Характерный диаметр, мкм	Основной процесс выведения частиц
Мода нуклеации	$< 10^{-1}$	Коагуляция
Аккумулятивная мода	$10^{-1}-10^0$	Вымывание
Дисперсионная мода	$> 10^0$	Осаждение

К ядрам первичной нуклеации относятся частицы, возникшие при конденсации паров или в результате химических реакций. Такие частицы малы (см. табл. 4.2 и рис. 4.2), но в процессе существования могут соединяться путем коагуляции, формируя более крупные образования, которые относят к аккумулятивной моде. Наконец, к дисперсионной моде относятся частицы, попадающие в воздух в результате механического отрыва от поверхности (диспергирования). Такие частицы самые крупные. Переход частиц из моды нуклеации в аккумулятивную моду, иначе говоря, их укрупнение, происходит за счет процесса коагуляции и последующего роста частиц в ходе конденсации паров веществ, образующихся за счет химических реакций на поверхности частиц. Коагуляция частиц аккумулятивной моды и переход их в разряд крупных частиц практически не имеет места.

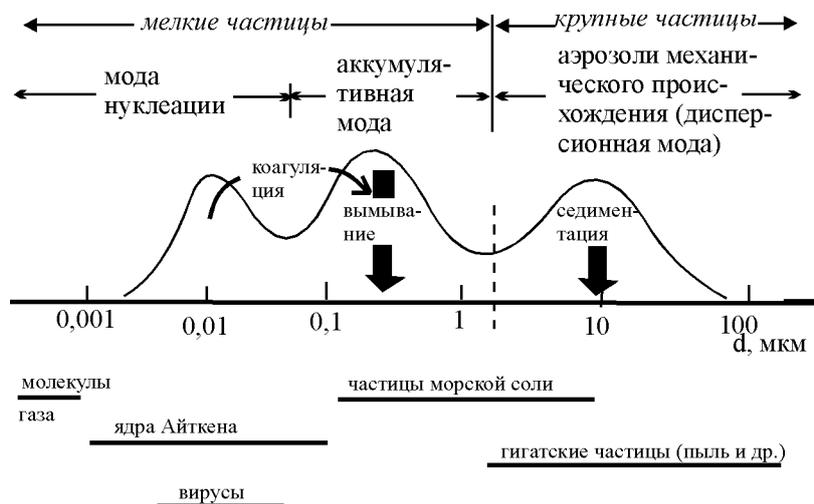


Рис. 4.2. Схема типичного распределения площади поверхности (ось ординат) атмосферных аэрозолей, в зависимости от диаметра частиц d (ось абсцисс), основные моды, процессы выведения аэрозолей и характерные примеры

Соотношение количества крупных и мелких частиц в объеме воздуха чрезвычайно изменчиво во времени и пространстве, оно зависит от происхождения частиц, метеорологических условий, постоянно протекающих химических процессов. Поэтому нет универсальной функции, однозначно описывающей распределение концентрации частиц в зависимости от их размера. В силу этого многими исследователями велся и ведется поиск эмпирических формул, наиболее соответствующих данным конкретных экспериментальных наблюдений.

Для описания распределения числа частиц по размерам Х. Юнге (Christian Junge), одним из пионеров исследования аэрозольных частиц в атмосфере, была предложена эмпирическая формула:

$$n(r) = \frac{dN}{dr} = cr^{-\nu}, \quad (4.1)$$

где n – число частиц в объеме воздуха, r – их радиус, c – коэффициент, зависящий от концентрации частиц, ν – показатель степени, изменяющийся от трех до шести для разных условий измерения. Формула Юнге хорошо описывает спектр размеров частиц от 0,1 до 1 мкм.

Среди других эмпирических формул, успешно описывающих спектр размера частиц, — функция логнормального распределения:

$$n(d) = \frac{N}{\lg \sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\lg d - \lg d_2)^2}{2 \lg^2 \sigma_2}\right], \quad (4.2)$$

где d – диаметр частиц, d_2 – их геометрический средний диаметр, σ_2 – геометрическое стандартное отклонение–

$$\lg d_z = \sum \frac{n \lg d}{N}, \quad (4.3)$$

$$\lg \sigma_z = \sqrt{\frac{\sum (n \lg d - n \lg d_z)^2}{N}}. \quad (4.4)$$

Кроме этого, для описания распределения частиц по размерам широкое применение находит гамма-распределение:

$$n(d) = Ad^b \exp(-Bd^c), \quad (4.5)$$

где A , b и c – положительные параметры. Это распределение является довольно гибким в смысле приспособления к различным ситуациям, но зачастую громоздким в вычислительном плане.

4.3. Средняя концентрация и химический состав аэрозолей

Спектр размеров аэрозолей и их концентрация отличаются в зависимости от географического положения и происхождения частиц. Рассмотрим эти характеристики для нескольких распространенных типов аэрозолей.

Городские аэрозоли – во многом продукт промышленности и транспорта. Среди них по количеству преобладают частицы диаметром менее 0,1 мкм. Несмотря на большое количество мелких частиц, максимальный вклад в суммарную площадь поверхности частиц в единичном объеме воздуха (n_s) дают более крупные частицы от 0,1 до 0,5 мкм. Таким образом, основная часть городских аэрозолей – частицы аккумулятивной моды. Оценка суммарной площади поверхности частиц не менее важна, чем оценка их концентрации, поскольку многие реакции перехода типа газ–частица проходят на поверхности частиц. Мелкие частицы (моды нуклеации и аккумулятивной моды) образуются в основном в результате горения и из вторичного аэрозольного материала (сульфатов, нитратов, аммония, вторичной органики), формирующегося в результате преобразований газов в частицы.

В городах наблюдается повышенная запыленность воздуха. Так, если в фоновых ландшафтах Русской равнины поставка твердого вещества из атмосферы составляет 10–15 кг/м² в сутки, то в промышленных городах она больше в 5–10 раз.

В морских аэрозолях около 95% массы приходится на крупные частицы, число которых составляет всего лишь 5–10%. Распределение по размерам, как правило, имеет двухмодальный характер, т.е. преобладают частицы двух типов, образовавшиеся преимущественно из пленочных и струйных капель. Например, при скорости ветра около 5 м/с – это частицы диаметром около 0,5 мкм и 0,12 мкм.

Континентальные аэрозоли над удаленными от антропогенных источников районами состоят в основном из первичных частиц (пыли, пыльцы, спор и др.) и вторичных продуктов

окисления. В распределении по размерам преобладают три моды – частицы диаметром 0,02, 0,1 и 2 мкм. Мелкие частицы диаметром менее 2,5 мкм составляют от 40 до 80% от массы всех частиц диаметром менее 10 мкм. Такая характеристика, как концентрация аэрозолей размером менее указанного числа, часто используется. Ее обозначают РМ (particulate matter, *англ.*). Например, РМ₁₀=15 мкг/м³ означает, что концентрация частиц диаметром менее 10 мкм составляет 15 мкг/м³.

Среди аэрозолей в свободной тропосфере преобладают частицы диаметром 0,01 и 0,25 мкм. С высотой в тропосфере возрастает количество частиц аккумулятивной моды по сравнению с приземным слоем. Предполагается, что это связано с тем, что более мелкие частицы (принадлежащие моде нуклеации) активнее вымываются осадками, а более крупные – осаждаются.

Основные источники природных и промышленных аэрозолей располагаются во внеполярных районах. Тем не менее, в атмосфере высоких широт также присутствуют аэрозоли, хотя и в меньших количествах. В основном это частицы морского происхождения, а также континентальные аэрозоли. Для полярных аэрозолей концентрации РМ₁₀ составляют менее 5 мкг/м³, 40% их массы – сульфаты. Во время зимы и ранней весной накопление в полярной атмосфере Арктики аэрозолей преимущественно антропогенного происхождения вызывает особое явление, получившее название арктическая мгла (дымка). В этот период концентрации аэрозолей возрастают до 200 частиц/см³. Видимость резко уменьшается, небо становится грязно-серого цвета. Аэрозоли арктической мглы – это в основном сульфаты (иногда до 90%), сажа, пыль. Размер частиц сопоставим с длинами световых волн в видимой части спектра, поэтому присутствие этих аэрозолей так хорошо видно невооруженным глазом. В последние годы в связи с увеличением повторяемости этого явления, а также с прохождением через Арктику морских и воздушных трасс проблема арктической мглы выросла до глобальных масштабов. Иногда концентрации сажи достигают таких величин, что район Арктики при взгляде из космоса имеет оранжево-коричневый оттенок.

Пустыни также являются важным источником аэрозоля. Среди частиц пустынного происхождения преобладают частицы диаметром 0,01 мкм и меньше, 0,05 мкм и 10 мкм. Соотношение частиц разных размеров зависит от скорости ветра, поднимающего их в воздух. Пустынные частицы диаметром менее 10 мкм могут переноситься ветром на расстояния, удаленные от источника более чем на 5000 км.

Данные табл. 4.3 свидетельствуют о том, что над городами общая концентрация аэрозолей на порядок больше, чем в остальных районах.

Из табл. 4.3 видно также, что среди морских аэрозолей доля мелких частиц (РМ₁ = 30–100 мкг/м³) диаметром менее 1 мкм гораздо больше (до половины) от общего числа частиц

менее 10 мкм в диаметре ($PM_{10} = 100\text{--}300 \text{ мкг/м}^3$). Над континентом преобладают частицы диаметром более 1 мкм.

Таблица 6.3

Концентрации некоторых основных типов аэрозолей

Тип аэрозоля	Число частиц в см^3	PM_{10} , мкг/м^3	PM_{10} , мкг/м^3
Морской	100 – 400	30 – 150	100 – 300
Городской	$10^5 - 4 \times 10^6$	1 – 4	10
Над сельскохозяйственными районами	2000 – 10000	2,5 – 8	10 – 40
Континентальный (в чистых районах)	50 – 10000	0,5 – 2,5	2 – 10

Состав частиц определяется источником и типом последующей физической и химической трансформации. Так, в континентальном аэрозоле преобладают пылевые частицы с заметным вкладом кремния, алюминия и железа. Растворимым компонентом в составе аэрозолей является в основном сульфат аммония. В морских аэрозолях много солей, в особенности, хлоридов.

В зависимости от размеров меняется и химический состав аэрозолей. В составе мелких частиц обычно присутствуют сульфаты; нитраты; аммоний; органический и элементарный углерод (сажа); вода; ионы водорода; некоторые металлы (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe и т.д.).

Крупные частицы могут иметь в составе продукты сжигания топлива (в частности, нитраты); пыль, включающую химические элементы земной коры (Si, Al, Ti, Fe) и их оксиды; биогенные органические частицы (пыльца, споры, остатки органики).

На рис. 4.3 представлены данные по среднему химическому составу аэрозолей для трех типов территорий – 1) урбанизированных, подверженных антропогенному влиянию; 2) неурбанизированных, но испытывающих антропогенное влияние за счет переноса загрязнения; 3) удаленных от антропогенного влияния (фоновых) районах. Видно, что для всех трех районов среди аэрозолей по концентрации преобладают сульфаты. В районах, удаленных от промышленных центров, резко уменьшается содержание практически всех антропогенных аэрозолей. Возрастает доля частиц, объединенных на рис.4.3 под общим названием «другие вещества». Под ними подразумевается вода в сильно гигроскопичных частицах (например, в частицах серной кислоты) или органические компоненты, а также такие элементы, как Cl^- , Br^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO и другие. Интересно отметить, что сульфатные аэрозоли в воздухе над урбанизированной территорией хоть и преобладают (см. рис. 4.3), но их процент ниже, чем над неурбанизированными районами. Это можно объяснить тем, что на окисление оксидов серы и других серосодержащих веществ требуется некоторое время, за которое вместе с воздушным потоком они вполне могут переместиться за город.

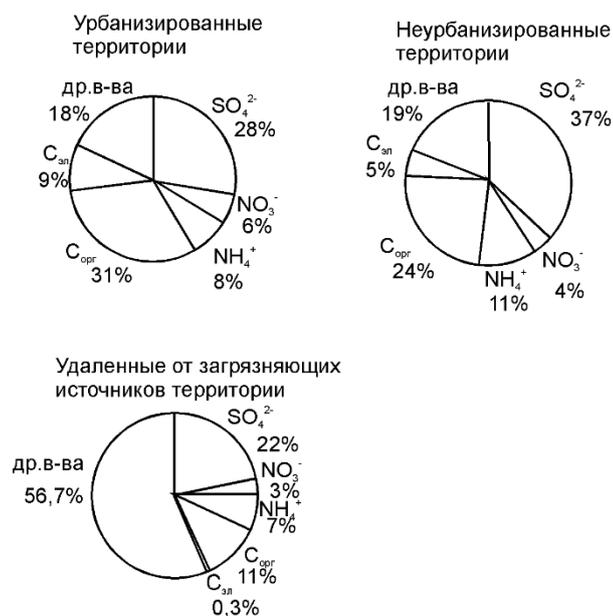


Рис. 4.3. Химический состав аэрозолей над разными территориями

4.4. Трансформация аэрозолей

Аэрозоли не остаются неизменными в течение всего периода своего пребывания в атмосфере. Изменение размера, формы аэрозолей, их состава, фазового состояния слагающих их веществ происходит в ходе физических и химических процессов.

За счет слияния мельчайших парообразных легкоконденсирующихся частиц в природном воздухе или в процессе сжигания формируются новые частицы диаметром менее 10 нм. Они способны эффективно коагулировать за счет столкновений в процессе броуновской диффузии. Коагуляция аэрозолей зависит от их исходной концентрации и наиболее эффективна при столкновении малых частиц с большими.

Аэрозоли приспособляются к изменениям влажности воздуха (f), поглощая или высвобождая молекулы водяного пара. Визуальное свидетельство таких изменений – изменение видимости, вызываемое образованием тумана или дымки. Гигроскопичность аэрозолей, т.е. их способность поглощать влагу, характеризуется таким параметром, как точка растворимости DP (deliquescence point) – это такое значение относительной влажности, когда соль в аэрозоле переходит из кристаллической фазы в раствор, поглощая влагу из воздуха.

Если $f < DP$, то вода мало поглощается поверхностью частицы.

Если $f > DP$, то концентрация раствора находится в равновесии с парциальным давлением водяного пара, т.е. число молекул, переходящих из жидкого в газообразное состояние и обратно, одинаково.

В ситуации, когда сначала $f > DP$, а затем влажность уменьшилась и стала ниже DP, раствор соли не рекристаллизуется, а может оставаться пересыщенным.

При растворении отдельных компонентов аэрозоля его размер меняется. Давление насыщения пара (p) над искривленной поверхностью капельки возрастает по сравнению с давлением над плоской поверхностью (p_0) за счет кривизны поверхности на Δp_1 (эффект Томсона) и уменьшается на Δp_2 из-за растворения соли:

$$p = p_0 + \Delta p_1 - \Delta p_2 \quad (4.5)$$

Согласно закону Томсона

$$\Delta p_1 = c_1 / r. \quad (4.6)$$

По закону Рауля изменение давления насыщения над раствором в капле рассчитывается следующим образом:

$$\Delta p_2 = c_2 / (r^3 - r_0), \quad (4.7)$$

где r_0 – радиус частицы нерастворенного вещества, r – радиус капельки, c_1 и c_2 – постоянные.

Если (4.5) разделить на p_0 и подставить (4.6) и (4.7), то получится следующее уравнение:

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \frac{c_1}{r} - \frac{c_2}{r^3 - r_0}. \quad (4.8)$$

То есть, отношение давления насыщения над искривленной поверхностью капли увеличивается по сравнению с давлением насыщения над плоской поверхностью воды за счет кривизны капли (второе слагаемое в уравнении 4.8) и за счет растворенной в капельке соли (третье слагаемое в уравнении 4.8).

Второе слагаемое в правой части выражения (4.8) мало, поэтому влиянием кривизны часто пренебрегают. В этом случае можно считать, что размер капли соответствует режиму равновесия раствора с окружающей средой при соответствующем давлении пара.

Химическая трансформация аэрозолей также возможна. Поскольку размеры частиц малы, то площадь частицы на единицу ее массы велика – порядка 10^6 м²/г. Благодаря этому возрастает вероятность абсорбции молекул из газовой фазы, особенно молекул малолетучих веществ. Поэтому, металлы, выброшенные в атмосферу, чаще всего объединяются с аэрозольными частицами. Чем больше площадь частиц по отношению к их массе, тем более возрастает вероятность протекания поверхностных реакций.

Можно выделить следующие основные процессы в ходе химической трансформации – окисление малых газовых составляющих на поверхности аэрозольных частиц; окисление вещества твердых аэрозолей на поверхности и внутри; окисление растворенных газов и более мелких частиц в жидких аэрозолях (например, во взвешенных облачных капельках).

Результат химической трансформации аэрозолей – изменение их размера, гигроскопических свойств, кислотно-щелочного баланса.

Роль аэрозолей, как носителей загрязняющих химических элементов, особенно возрастает в городах. Многие микроэлементы входят в состав аэрозолей. С мелко- и

крупнодисперсным (0,05–2 мкм и более) аэрозолям как правило связаны более распространенные элементы – железо, марганец, цинк, хром, медь. Редкие токсичные элементы – кадмий, свинец, сурьма, ртуть – чаще всего входят в состав пылевых частиц субмикронной фракции (0,05 мкм и менее).

4. 5. Механизмы выведения атмосферных аэрозолей

Среди механизмов выведения аэрозолей из атмосферы выделяют сухое осаждение, влажное выведение и влажное осаждение. От условий выведения, также как и от свойств самих аэрозолей, зависит время пребывания аэрозолей в атмосфере. В среднем, частицы диаметром менее 1 мкм могут находиться в атмосфере от нескольких дней до нескольких недель и переноситься на расстояния от сотен до нескольких тысяч километров. Частицы диаметром более 1 мкм находятся в воздухе от нескольких минут до нескольких дней и, как правило, не переносятся далее, чем на несколько десятков километров от их источника. Интенсивность выведения аэрозолей зависит также и от местных метеорологических условий (влажности и температуры воздуха, скорости ветра, выпадения атмосферных осадков и т.д.).

Сухое осаждение. Сухое осаждение аэрозольных частиц происходит в процессе гравитационного оседания (седиментации) или броуновской (термической) диффузии.

Когда сферическая частица находится в воздухе (в отсутствии турбулентности), она быстро достигает состояния равновесия между силой тяжести и силой сопротивления воздуха. В таком случае предельная скорость сухого осаждения для малых значений числа Рейнольдса (см. уравнение 2.1 в лекции 2) на основании закона Стокса рассчитывается следующим образом:

$$V_{TS} = \frac{\rho_p d_p^2 g c_c}{18\eta}, \quad \text{Re} < 1,0 \quad (4.8)$$

где ρ_p – плотность частицы, d_p – ее диаметр, c_c – фактор прилипания Каннингема, η – вязкость воздуха. Средняя скорость сухого осаждения для частицы диаметров 10 мкм на уровне моря составляет 1.2 см/с, а для частицы диаметров 0.1 мкм – 0.014 см/с.

Коэффициент термической диффузии может быть рассчитан так:

$$d = kTB, \quad (4.9)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура воздуха, B – подвижность частицы, зависящая от плотности воздуха, его вязкости, радиуса частиц и их концентрации. Коэффициент термической диффузии меняется в широких пределах от 10^{-2} до 10^{-8} см²/с для частиц диаметром от 0,001 до 10 мкм, соответственно. Для газов d составляет около 0,1 см²/с. Термическая диффузия же даже малых частиц диаметром 0,1 мкм происходит примерно в

10000 раз медленнее, чем диффузия молекул газа. Следовательно, термическая диффузия не может рассматриваться, как эффективный механизм выведения аэрозолей в атмосфере.

Влажное выведение. Вымывание аэрозолей может происходить в облаках (внутриоблачное вымывание) и с осадками (подоблачное вымывание). Время жизни аэрозолей по отношению к процессу влажного выведения τ_{wet} (т.е. того, как скоро аэрозоли будут выведены осадками из атмосферы) зависит от высоты. В табл. 4.4 видно, что в тропосфере аэрозоли могут быть вымыты осадками в сроки от 0,5 – 2 дней в нижней тропосфере до 2 недель в верхней тропосфере. В стратосфере пребывание аэрозолей может длиться несколько лет.

Влажное осаждение. Такой процесс возможен, когда воздушный поток, содержащий аэрозольные или облачные частицы, натекает на некоторые препятствия. Этот механизм наиболее эффективен в горах и на морском побережье. В этом случае происходит осаждение частиц—туманы и облака, окутывающие леса, оседают на растительности и на поверхности. Вместе с ними оседают аэрозольные частицы, находящиеся в капельках. Например, согласно измерениям и теоретическим модельным расчетам Г.Ловетта (G.Lovett) интенсивность влажного осаждения на растительности при развитии облачности в субальпийской зоне гор Новой Англии может составлять несколько десятых долей миллиметра уровня воды в час.

Таблица 4.4

Время жизни аэрозолей в атмосфере по отношению к скорости влажного выведения, τ_{wet}

Резервуар	τ_{wet}
Ниже 1,5 км	0,5 – 2 сут.
Нижняя тропосфера	2 – 7 сут.
Верхняя тропосфера	1 – 2 нед.
Нижняя стратосфера	1 – 2 мес.
Верхняя стратосфера	1 – 2 года

4.6. Влияние аэрозолей на климат

Аэрозоли оказывают на климат прямое влияние путем поглощения и рассеяния солнечной радиации и косвенное влияние, выступая в качестве облачных ядер конденсации.

Степень прямого влияния аэрозолей зависит от размера и оптических свойств частиц, их количества и зенитного угла Солнца. Важную роль в изменении температуры некоторого слоя воздуха играет соотношение числа частиц, которые либо преимущественно поглощают (как, например, сажа) либо, наоборот, рассеивают солнечную радиацию (например, сульфат аммония). Исследования показывают, что прямой радиационный эффект аэрозолей наиболее выражен в безоблачных районах.

Косвенное влияние проявляется при увеличении числа аэрозолей, что приводит к росту количества облачных ядер конденсации. Сложно однозначно оценить косвенное влияние аэрозолей, поскольку оно зависит от цепи преобразований, ведущих от изменения

начального числа аэрозолей, их концентрации и распределения по размерам к изменению числа и характеристик облачных ядер конденсации, далее к изменению количества и распределения по размерам облачных капель и, далее, к изменению облачного альбедо.

Влияние тропосферных аэрозолей на оптические свойства атмосферы очень сильно изменяется в зависимости от места и времени года и проявляется, главным образом, в дневное время, при наличии прямой солнечной радиации. Максимальный эффект проявляется вблизи источников аэрозолей в нижних слоях тропосферы.

Стратосферные аэрозоли оказывают некоторый эффект на баланс длинноволновой радиации, но основное их влияние проявляется в изменении пропускания коротковолновой радиации в дневное время суток. Стратосферные аэрозоли имеют более длительное время жизни (до 2-х лет) по сравнению с тропосферными (до 2-х недель), поэтому они часто успевают перемешаться по всей стратосфере, и их влияние носит глобальный характер.

Рассмотрим несколько примеров. Большую распространенность имеют сульфатные и углеродсодержащие аэрозоли. Вместе они составляют около 80% субмикронных частиц промышленного происхождения. Прямой радиационный эффект этих аэрозолей различается. Сульфатные частицы в основном отражают и рассеивают солнечную радиацию, способствуя понижению температуры. Этот эффект особенно ярко проявляется для долгоживущих стратосферных серосодержащих аэрозолей в слое Юнге. Радиационный эффект от сульфатных аэрозолей антропогенного происхождения при глобальном поступлении SO_2 в количестве 80 Тг/год отрицателен и составляет -1Вт/м^2 .

Углеродсодержащие аэрозоли по своему влиянию на тепловой режим атмосферы могут быть разделены на «чистый» углерод (сажа) и органические частицы. Сажа больше поглощает радиацию, чем рассеивает. Слои в атмосфере, где много таких аэрозолей, могут дополнительно нагреваться. Органические же частицы, как и сульфатные аэрозоли, в основном рассеивают солнечную радиацию, оказывая выхолаживающее влияние.

Частицы пыли могут иметь двоякое влияние на радиационно-тепловой баланс. Как показывают космические снимки, территории, над которыми атмосфера запылена (например, пустыни), имеют более светлый цвет, следовательно, они поглощают меньше солнечной радиации, чем более темная подстилающая поверхность в соседних районах, что ведет к выхолаживанию. С другой стороны, активное поглощение частицами пыли инфракрасной радиации приводит к нагреванию воздуха.

Косвенное влияние аэрозолей на оптические свойства облаков подтверждается спутниковыми наблюдениями, которые показывают наличие систематической разницы между эффективным радиусом облачных капель в северном и южном полушариях. В северном полушарии размер облачных капель меньше. Изменение размера и количества

облачных капель приводит к изменению альbedo облачности и, следовательно, радиационных потоков. Например, чем больше число облачных частиц и чем меньше их радиус, тем больше облачное альbedo, тем больше солнечной радиации отражается обратно в космос, не достигнув земной поверхности. Изменение радиационного баланса и физических характеристик облаков меняет режим формирования и выпадения осадков. Вероятность их выпадения возрастает при уменьшении концентрации облачных капель и увеличении их диаметра. Уменьшение размеров облачных капель может приводить к возрастанию времени жизни облаков за счет того, что из них выпадает меньше осадков. Следовательно, «загрязненные» облака могут давать меньше осадков, но дольше существовать.

Результат прямого и косвенного влияния аэрозоля (а также других оптически активных компонентов атмосферы, в том числе парниковых газов) на радиационный баланс и температуру приземного воздуха количественно может быть оценен через расчет радиационного воздействия.

В итоге согласно выводам Межправительственной группы экспертов по изменению климата МГЭИК (IPCC) радиационное воздействие со стороны аэрозолей, в частности, от минеральной пыли, сульфатов, нитратов и органического углерода, имеет преимущественно охлаждающий эффект. Частичная компенсация этому создается за счет аэрозолей, в составе которых преобладает черный углерод или сажа. Имеется высокая степень достоверности того, что глобальное среднее суммарное радиационное воздействие за счет аэрозолей компенсирует существенную долю радиационного воздействия от хорошо перемешанных парниковых газов. Аэрозоли продолжают вносить наибольшую неопределенность в оценку суммарного радиационного воздействия на изменения радиационно-теплового баланса системы Земля-атмосфера.

Помимо воздействия аэрозолей на радиационный бюджет системы «Земля-атмосфера», их количество в атмосфере определяет дальность видимости. Аэрозоли, в зависимости от своего состава и концентрации, влияют на комфортность дыхания и в целом на состояние живых организмов.

Контрольные вопросы

1. Чем различаются первичные и вторичные аэрозоли?
2. Перечислите основные источники атмосферных аэрозолей.
3. Назовите основные классы аэрозолей в зависимости от их размера.
4. Какие процессы отвечают за выведение аэрозолей из атмосферы с учетом их размера?
5. Что такое точка растворимости?

6. Как меняется давление насыщения над поверхностью аэрозоля в зависимости от его размера и концентрации раствора?
7. Как определяется скорость сухого осаждения аэрозоля?
8. В чем различие влажного выведения и влажного осаждения?
9. Приведите примеры прямого и косвенного влияния аэрозолей на климат.
10. Какое радиационное воздействие оказывают аэрозоли на атмосферу?

Глава 5

КИСЛОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

5.1. Геохимический бюджет кислорода

Кислород в земной атмосфере начал накапливаться около 2,5 млрд. лет назад. До этого в примитивной, так называемой, бескислородной атмосфере источником молекулярного кислорода могли быть реакции фотодиссоциации H_2O или CO_2 . Предполагается, что в тот период именно углекислый газ играл главную роль в образовании кислорода на всех высотах в атмосфере. При фотодиссоциации CO_2 образовывались атомы кислорода. Далее в результате их рекомбинации формировались молекулы кислорода с максимумом концентрации на высотах около 60 км (рис. 5.1). Ниже концентрация молекулярного кислорода уменьшалась за счет его взаимодействия с молекулами водорода, в результате чего образовывались молекулы водяного пара. На высотах менее 30 км образование молекулярного кислорода происходило следующим образом:

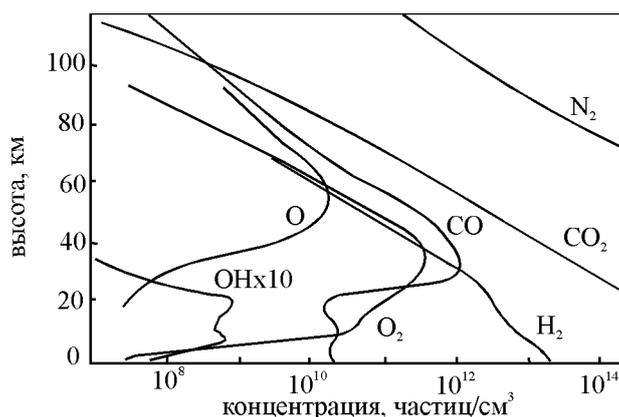


Рис. 5.1. Равновесные концентрации N_2 , CO_2 , CO , O_2 , H_2 , O и OH в добиотической примитивной атмосфере

Источником радикалов OH являлась фотодиссоциация молекул воды. Мощным источником молекулярного водорода, как и в настоящее время, могли быть вулканические извержения и дегазация мантии. В верхних же слоях атмосферы, как и в настоящее время, наблюдалось убегание молекул водорода в космическое пространство. А кислород, полученный в результате фотодиссоциации молекул водяного пара, мог оставаться в атмосфере:



В современной атмосфере основным источником кислорода является процесс фотосинтеза, т.е. ассимиляция углекислого газа зелеными растениями и фитопланктоном в

процессе их жизнедеятельности. В процессе фотосинтеза клетки высших растений, водорослей и бактерий при участии света и углекислого газа образуют органические вещества. При этом обычно происходит выделение молекулярного кислорода O_2 из-за окисления H_2O .

Ежегодный обмен углекислым газом между атмосферой и биосферой практически сбалансирован, т.е. приход равен расходу. Но так, очевидно, было не всегда, поскольку до достижения концентрации кислорода современного уровня в течение многих миллионов лет в древней атмосфере шло его накопление, т.е. приход превышал расход.

В общем виде процесс фотосинтеза относительно кислорода может быть описан следующей реакцией:



Из выражения (5.3) видно, что каждый моль усвоенного растением углекислого газа дает один моль кислорода. Можно тогда оценить, сколько кислорода могло быть произведено тем количеством углекислого газа, которое сейчас захоронено в осадочных породах. В них содержится $1,2 \times 10^{19}$ кг органического углерода. Соответствующее количество кислорода – $1,2 \times 10^{19} (32/14) = 3,2 \times 10^{19}$ кг, что в 25 раз больше, чем в современной атмосфере. Если еще в дополнение к связанному в карбонатах кислороду учесть в качестве источника O_2 фотодиссоциацию водяного пара, то масса кислорода, который мог бы находиться в атмосфере, вырастет до $3,4 \times 10^{19}$ кг. Поскольку в реальной атмосфере кислорода намного меньше, необходим учет его расхода, в частности, на окисление. Это позволит «свести» баланс его количества в атмосфере.

Итак, расходная часть бюджета кислорода в атмосфере – его затраты на окисление. Одним из подтверждений существования бескислородной атмосферы являются архейские и протерозойские неокисленные горные породы, сформировавшиеся более 2,5 млрд. лет назад когда атмосфера была лишена O_2 . Основными источниками веществ, подверженных окислению, стали газообразные продукты вулканических извержений (H_2 , CO , серные соединения, например, SO_2 и H_2S) и вулканические горные породы, содержащие двухвалентное железо в форме $FeSiO_3$. При расчете потребления кислорода на их окисление получается примерно $3,1 \times 10^{19}$ кг, что неплохо согласуется с расходной частью баланса. Тем не менее, остается много неясностей в расчете количества кислорода. Данные свидетельствуют о том, что самыми большими резервуарами кислорода являются сульфаты в морской воде и эвапоритах, а также осадочные породы. В атмосфере в настоящее время находится лишь 4% всего кислорода.

Около 2,5 млрд. лет назад концентрация O_2 в примитивной атмосфере начала увеличиваться, о чем свидетельствует появление в этот период окисленного железа в речных

отложениях. К этому периоду ранние организмы начинают усваивать углекислый газ и выделять кислород, научившись защищаться от токсичности свободного O_2 путем выработки специальных ферментов. Развитие защитных механизмов способствовало усилению продуктивности первых организмов. В атмосфере стала повышаться концентрация кислорода.

Заселение живыми организмами суши происходило примерно в верхнем силуре, около 400 млн. лет назад. В тот период количество кислорода составляло около 10% от современного. К этому времени, видимо, сформировался озоновый щит, смягчающий интенсивность воздействия ультрафиолетовой части спектра солнечной радиации на живые организмы.

Дальнейшее развитие сухопутных форм жизни свидетельствует о продолжении роста концентраций кислорода. К периоду около 300 млн. лет назад относятся, например, находки древних насекомых, в частности, гигантских бабочек, достигавших около 70 см в длину. Известно, что дыхание насекомых осуществляется путем пассивной диффузии кислорода через трахеи. Следовательно, при таком типе дыхания концентрации O_2 должны были быть достаточно высоки. Поэтому считается, что около 300 млн. лет назад количество кислорода становится сравнимо с современным.

В современной атмосфере Земли количество молекулярного кислорода O_2 составляет 21%, это второе по распространенности вещество после азота N_2 . Основным источником O_2 в настоящее время – фотосинтез. На высоте около 20 км энергия солнечной радиации становится достаточно высокой, чтобы разрушить связи между двумя атомами молекулярного кислорода. На этом уровне O_2 подвергается активной фотодиссоциации, образуя O и O_3 .

Атомарный кислород O формируется в основном за счет фотодиссоциации O_2 и O_3 , поэтому его количество зависит от условий освещенности, а также от доступности кислородных соединений. Максимум концентрации атомарного кислорода располагается на высотах 50–70 км. Такая высота уровня максимальной концентрации O обусловлена тем, что ниже атомарный кислород активно рекомбинирует с O_2 , образуя озон ($O+O_2 \rightarrow O_3$), а выше количество кислородных соединений источников (в частности, O_2 и O_3) атомарного кислорода слишком мало, чтобы образование O преобладало над процессом его выведения. Среди процессов выведения атомарного кислорода наиболее известны реакции с водородными, азотными, хлорными составляющими и собственно с атомами кислорода O .

Для атомарного кислорода различают возбужденное состояние, тогда его обозначают $O(^1D)$, и основное, обозначаемое $O(^3P)$ или просто O . В основном состоянии на втором энергетическом уровне атома кислорода полностью заполнены атомные s -орбитали и

частично – p -орбитали. Электронная конфигурация такого атома выглядит так: $1s^2 2s^2 2p^4$. На двух из трех p -орбиталей второго уровня располагается по одному электрону, на третьей – два спаренных электрона. В возбужденном состоянии один из электронов переходит на d -орбиталь. Четыре электрона на внешнем уровне оказываются неспаренными, что повышает реакционную способность атомарного кислорода.

Третья форма существования кислорода в атмосфере – трехатомная молекула озона O_3 . Максимум концентрации озона находится в стратосфере на высоте примерно 20 км. Источники O_3 в тропосфере и стратосфере различаются. В тропосфере озон частично образуется непосредственно на месте за счет окисления углеводородов на свету (фотоокисление), частично он проникает туда из стратосферы. Стратосферный озон образуется в основном благодаря фотодиссоциации O_2 под воздействием солнечного излучения. Разрушение O_3 в атмосфере происходит в процессе фотодиссоциации или при взаимодействии с малыми газовыми составляющими атмосферы (в основном, водородными, азотными и хлорными соединениями).

5.2. АТМОСФЕРНЫЙ ОЗОН

5.2.1. Единицы измерения, географическое распределение

Присутствие озона в атмосфере впервые было выявлено Карлом Шенбейном (C.F. Schönbein) в 1839 г. Он обнаружил, что если полоску бумаги смочить смесью раствора крахмала и иодида калия и выставить ее сушиться на 12–24 ч. на открытом воздухе, а затем смочить водой, то бумага приобретала синий цвет, то есть иодид калия окислялся и превращался в иод. К. Шенбейн предположил присутствие в воздухе некоего газа со специфическим запахом (O_3 – пахнуть, *греч.*), обладающего окислительными свойствами. В 1881 году В. Хартли (W.N. Hartley) показал, что именно атмосферный озон является причиной резкого «обрыва» спектра солнечной радиации в ее ультрафиолетовой части при значениях длины волны 300 нм и меньше. В 1921 г. Ш. Фабри (C. Fabry) и А. Бьюиссон (H. Buisson) доказали, что веществом, поглощающим ультрафиолетовую солнечную радиацию при ее прохождении через атмосферу, является озон, и слой его максимальной концентрации в атмосфере расположен выше 20 км. В 20-е годы XX века Дж. Добсон (G. Dobson) и его сотрудники исследовали горизонтальное распределение озона на основе данных шести европейских станций. В настоящее время наблюдения за концентрацией озона в атмосфере ведутся с наземных станций, со спутников и с помощью регулярно запускаемых ракет и зондов.

В 1930 г. С. Чепмэн (S. Chapman) предложил фотохимическую гипотезу для объяснения происхождения озона в стратосфере. Более поздние измерения показали, что эта гипотеза неплохо согласуется с вертикальным профилем озона. Однако она не объясняет его широтное распределение. Общее количество озона увеличивается от экватора к полюсам, что противоречит гипотезе Чепмэна. Дальнейшие исследования показали, что в тропосфере и нижней стратосфере решающую роль в распределении озона играет меридиональный перенос воздуха, а не фотохимические процессы.

Озон – одна из форм существования кислорода. Для возникновения молекулы озона необходим атомарный кислород O . Образование O в стратосфере происходит в основном за счет фотодиссоциации

молекулярного кислорода O_2 ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda < 242,4$ нм. В тропосфере интенсивность солнечной радиации недостаточна для разрыва связей в молекуле кислорода O_2 , здесь основными источниками O являются фотохимические процессы окисления углеводородов (в частности, метана) в присутствии азотных окислов.

Концентрация озона с высотой увеличивается, достигая максимальных значений в слое 20–25 км (рис. 5.2). Выше количество озона начинает вновь уменьшаться, поскольку скорость разрушения молекул озона под воздействием солнечного излучения становится больше скорости их образования.

Для оценки содержания озона применяют следующие характеристики: 1) число молекул в кубическом сантиметре воздуха (молекул/см³); 2) отношение смеси – число молекул озона на общее число молекул воздуха в единице объема или массы (млн⁻¹ или млрд⁻¹); 3) единицы Добсона (Д.Е.).

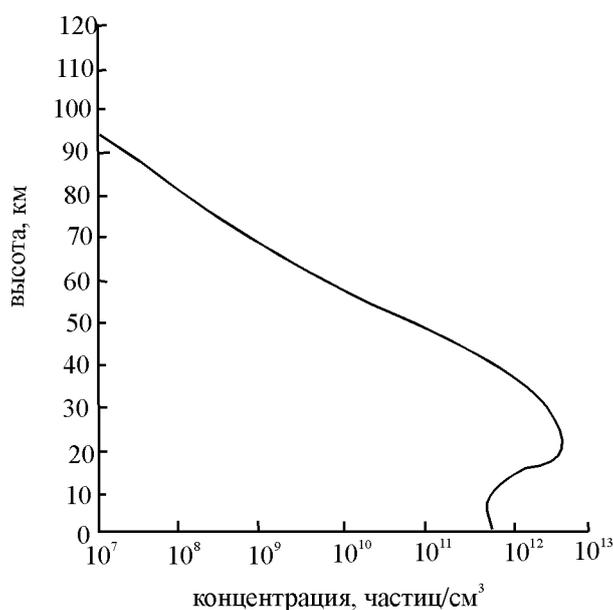


Рис. 5.2. Изменение концентрации озона с высотой

Плотность (млрд⁻¹) и концентрация (молекул/см³) озона соотносятся между собой при температуре воздуха 298 К на уровне моря, как $10 \text{ млрд}^{-1} = 2,5 \times 10^{11} \text{ молекул/см}^3$. Плотность в атмосфере убывает с высотой. Поэтому максимум содержания озона, выраженный как число молекул в см³ будет располагаться ниже, чем максимум, выраженный в единицах отношения смеси.

Единицы Добсона (Д.Е.) показывают общее содержание озона в столбе атмосферы единичного сечения. Если «вытянуть» все молекулы озона из столба атмосферы сечением 1 м² и осадить их на поверхность, то молекулы покроют этот квадратный метр слоем некоторой толщины. Толщина слоя в 0,001 см = 1 Д.Е. Среднее количество озона в атмосфере – 200-300 Д.Е. (т.е. 2-3 мм).

По мере уменьшения высоты над поверхностью Земли роль циркуляции атмосферы в распределении озона увеличивается по сравнению с фотохимическими процессами. Из-за ослабления солнечного излучения озон не успевает разрушиться в том же месте, где он образовался. Атмосферные течения переносят озон, перераспределяя его содержание в атмосфере по горизонтали и вертикали. Это вызывает различия в географическом распределении общего содержания озона в столбе атмосферы. Общее количество озона в атмосфере меняется с широтой (рис. 5.3).

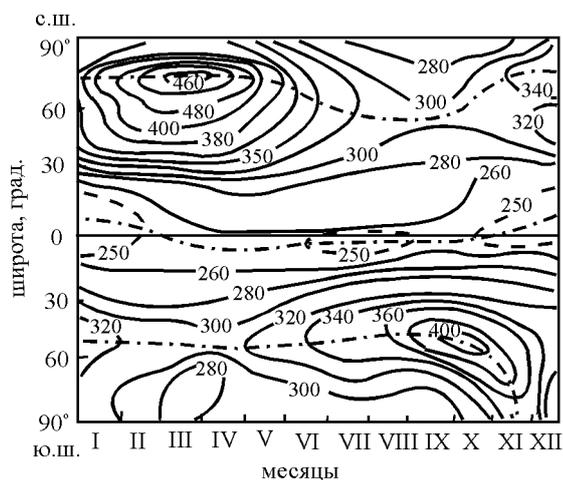


Рис. 5.3. Изменение общего содержания озона (Д.Е.) в атмосфере в зависимости от широты и времени года

Во все сезоны года озона больше в высоких широтах. В северном полушарии максимальные значения концентрации O_3 достигают 460 Д.Е., они наблюдаются в марте–апреле в районе 70–80° с.ш. В атмосфере южного полушария озона меньше, максимум составляет около 400 Д.Е. и достигается в сентябре–октябре в районе 50–60° ю.ш. Минимальные значения содержания O_3 в средних и высоких широтах наблюдаются в сентябре–октябре в северном полушарии (280–300 Д.Е.) и в марте–апреле в южном полушарии (280–300 Д.Е.). Как видно из рис. 5.3, сезонный ход концентрации O_3 в высоких широтах выражен наиболее ярко. Это во многом обусловлено динамическими причинами. В высоких широтах в течение зимы озон накапливается, так как его разрушение под воздействием солнечной радиации идет слабо, кроме того, продолжается приток O_3 из тропиков. В тропиках в течение года амплитуда годовых колебаний количества озона меньше, его среднемесячное содержание меняется в пределах 280–320 Д.Е.

Изменения содержания озона в атмосфере южного и северного полушарий происходят в противофазе, только амплитуда внутригодовых колебаний концентрации O_2 в южном полушарии меньше. Помимо сезонных колебаний в изменении содержания озона наблюдаются также квазидвухлетняя периодичность – один из видов межгодовой изменчивости компонентов климатической системы, проявляющийся также в изменениях других климатических характеристик – ветра, температуры, давления и др.

Распределение озона в атмосфере по вертикали для разных широт неодинаково (рис. 5.4). Изменяется также высота, на которой располагается слой максимальной концентрации озона. Так, нисходящие потоки воздуха перемещают озон в нижние слои атмосферы, где солнечное излучение значительно ослаблено при прохождении через вышележащие слои. Следовательно, фотохимическое время жизни O_3 в нижних слоях существенно возрастает, озон разрушается медленнее. В таких районах с преобладанием нисходящих движений воздуха слой максимума озона располагается ниже и общее количество озона в столбе атмосферы – больше. Восходящие потоки выносят воздух в верхние слои, где солнечное излучение меньше ослаблено прохождением через толщу атмосферы. Озон быстрее разрушается, фотохимическое время его существования уменьшается. Поэтому в районах интенсивных восходящих движений воздуха слой максимальной концентрации озона располагается выше, а общее содержание озона в столбе атмосферы уменьшается. В полярной зоне максимум содержания озона располагается ниже всего (13–15 км). В тропиках положение максимума самое высокое (24–27 км).

При прохождении через атмосферу солнечная радиация ослабевает, поэтому в отличие от стратосферы в тропосфере фотохимические процессы не являются главным фактором в изменении содержания озона. Его

количество в большой мере определяется динамическими атмосферными процессами, т.е. воздушными течениями. Поэтому рассматривать озон следует, учитывая динамику воздушных масс.

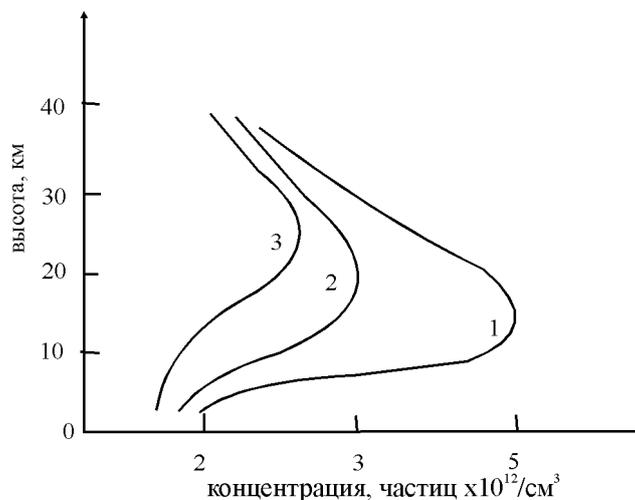


Рис. 5.4. Схема вертикального распределения озона в разных широтных зонах. 1 – полярная зона, $Z_{\max}=13-15$ км; 2 – средние широты, $Z_{\max}=19-21$ км, 3 – тропики, $Z_{\max}=24-27$ км

Влияние глобальной меридиональной циркуляции на распределение озона показано на рис. 5.5, где особенно хорошо заметно влияние восходящей ветви ячейки Хэдли в районе экватора. Там обедненный озонем воздух поднимается до больших высот. В субтропиках наоборот – в поясе высокого давления происходит опускание воздуха, обогащенного озонем. Содержание озона в единой воздушной массе достаточно однородно. При поступлении тропического воздуха в умеренные широты общее содержание озона заметно уменьшается, поскольку тропические воздушные массы обеднены озонем.

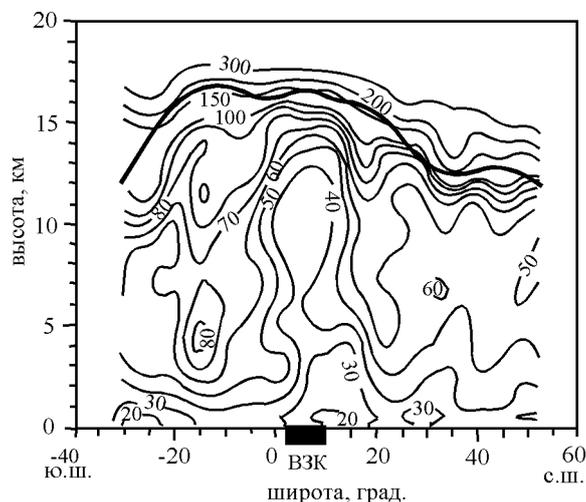


Рис. 5.5. Меридиональный разрез содержания озона (млрд^{-1}) в тропосфере, сентябрь-октябрь 1988 г., 30° з.д.- Атлантический океан, жирная линия – тропопауза

Схема образования и разрушения озона была предложена С. Чэпменом в 1930 г. Под воздействием кванта солнечной радиации $h\nu$ ($\lambda < 242,4$ нм) молекулярный кислород распадается на два атома:



Эти атомы могут реагировать в присутствии третьей молекулы (М) друг с другом, восстановив молекулу кислорода, или прореагировать с другой молекулой кислорода, за счет чего образуется молекула озона:



Затем молекула озона может вновь разрушиться под воздействием излучения:



Распад молекулы озона (5.7) происходит под воздействием солнечного излучения в диапазоне 240–320 нм (эта реакция как раз и защищает нас от жесткого ультрафиолета, так как кислород в этой спектральной области не поглощает). Важно, что скорость реакции (5.8), приводящей к исчезновению озона может увеличиваться под действием катализаторов.

Если согласно этому циклу рассчитать содержание озона на разных широтах, то результат не везде совпадет с реальностью. Причина, как уже говорилось, в том, что фотохимическое время существования озона неодинаково на различных высотах. Например, на высоте 30 км оно составляет 3 ч, т.е. частица озона не успеет далеко сместиться от места образования, прежде, чем разрушится. На высоте 15 км (нижняя стратосфера) фотохимическое время существования – более 100 сут.

В соответствии с различными механизмами формирования и разрушения озона можно выделить три его основных резервуара. Первый – тропосферный озон. Он принимает активное участие во взаимодействии с малыми газовыми компонентами тропосферы и, таким образом, влияет на концентрации важных с климатической точки зрения газов (метана, летучих углеводородов, водородных радикалов). Второй – стратосферный озон, который, с одной стороны, ограничивает проникновение ультрафиолетовой радиации к поверхности Земли, с другой – поглощает уходящее длинноволновое излучение, способствуя развитию парникового эффекта. Третий – мезосферный озон. Озон в мезосфере – один из многих малых компонентов атмосферного газа, участвующий в сложном процессе фотохимических преобразований.

5.2.2. Тропосферный озон

Доля тропосферного озона составляет 8–15% от его общего содержания. Его концентрация с высотой меняется незначительно. Исключение составляет приземный слой, где большую роль играет антропогенное загрязнение. Озон, вступая в химические реакции, влияет на содержание многих газов, важных с точки зрения формирования радиационно-теплового баланса системы Земля-атмосфера. Кроме того, озон сам способен поглощать длинноволновое (тепловое) излучение Земли и влиять на формирование радиационного режима атмосферы.

Среднее содержание озона в тропосфере составляет примерно от 20 до 60 млрд⁻¹. Исключение составляют ситуации фотохимического смога, тогда концентрация озона возрастают в десятки раз.

Можно выделить два основных источника тропосферного озона. Первый – это стратосферный озон, проникающий в тропосферу через тропопаузу и за счет турбулентного перемешивания в средних и высоких широтах. Второй (основной) – это образование озона непосредственно в тропосфере за счет фотоокисления СО, метана, и других углеводородов в присутствии NO_x.

Выведение озона из тропосферы осуществляется за счет поглощения земной поверхностью, разрушения ультрафиолетовым излучением, реакций с водородными радикалами HO_x (НО и НО₂).

В 40-х гг. XX века после неоднократных потерь урожая овощных культур в районе Лос-Анджелеса было выявлено, что причиной гибели растений явилось избыточное содержание в воздухе озона, который оказался одним из основных компонентов фотохимического смога (smog = smoke /дым + fog /туман).

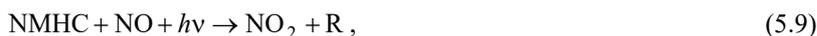
Фотохимический смог выглядит как грязно-коричневая дымка, состоящая из продуктов реакций, протекающих между газообразными органическими углеводородами и окислами азота под воздействием

солнечной радиации. Фотохимический смог формируется при высокой температуре воздуха и ясной погоде. Солнечное излучение вызывает протекание дополнительных химических реакций между первичными продуктами выбросов автомобильного транспорта (оксиды азота, углеводороды). Эти реакции приводят к возникновению вторичных загрязнителей, нередко токсичных при высокой концентрации (озон).

В настоящее время фотохимический смог наиболее часто наблюдается в Лос-Анджелесе, Токио, Афинах, Мехико, Сан Паоло. Географическое положение этих городов способствует регулярному застаиванию воздуха над городом и накоплению продуктов автомобильных выбросов в подынкверсионном слое. Эти города находятся в зонах субтропического и экваториального климата, где высокая температура воздуха и большой приток солнечной радиации активизирует взаимодействие между собой первичных загрязнителей.

Химические реакции в фотохимическом смоге многочисленны и протекают в основном между веществами в газовой фазе. Источник озона при фотохимическом смоге – окисление углеводородов (в особенности, летучих органических соединений – VOC, Volatile Organic Compounds) в присутствии азотных окислов. В составе выбросов автомобилей присутствует примерно 78% азота, 12% диоксида углерода, 5% водяного пара, 1% неиспользованного кислорода, около 2% монооксида углерода и водорода, примерно 0,08% углеводородов, 0,06% оксида азота и несколько сотен частиц на миллион в единице объема частично окисленных углеводородов (главным образом, альдегидов, из которых большую часть составляет, как правило, формальдегид).

Основной механизм образования озона в фотохимическом смоге выглядит следующим образом:



где NMHC – неметановые углеводороды, R – другие продукты. Дальнейшее образование после этой реакции озона возможно благодаря фотолизу NO_2 :



и рекомбинации атомарного кислорода O с молекулярным O_2 , в результате чего образуется озон:



Далее молекула озона может быть разрушена в результате взаимодействия с NO:



Реакции (5.10–5.12) представляют замкнутый цикл, способный достичь стационарного состояния при постоянных концентрациях реагентов. Следовательно, для увеличения концентрации озона в таких условиях необходим дополнительный источник NO_2 . Важную роль при этом играют гидроксил-радикалы $\text{OH}\bullet$. Благодаря им окисление NO до NO_2 происходит без привлечения озона. Поэтому развитие цикла (5.10–5.12) в присутствии $\text{OH}\bullet$, как дополнительного источника NO_2 , приводит к резкому росту содержания озона.

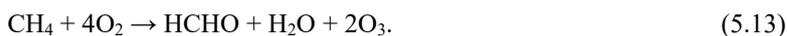
Кроме того, источником озона в тропосфере могут являться циклы окисления метана CH_4 и монооксида углерода CO, важное участие в которых принимают радикалы $\text{OH}\bullet$ и $\text{HO}_2\bullet$.

Антропогенные выбросы играют большую роль в поступлении NO, CO и CH_4 в тропосферу. Поэтому образование озона в тропосфере контролируется количеством этих соединений. Озон является токсичным для растений, имеет отравляющее влияние на людей и животных, раздражая глаза и слизистые оболочки, способствует разрушению некоторых материалов. Поэтому высокие концентрации озона в тропосфере имеют неблагоприятное влияние на состояние окружающей среды.

Один из способов выведения озона из тропосферы – его поглощение подстилающей поверхностью. Особенно хорошо поглощается озон в районах хвойных лесов и тундры. Слабее всего сток озона происходит

над водной поверхностью. Кроме того, выведение озона осуществляется за счет его реакций с малыми газовыми примесями.

Поскольку поступление в тропосферу веществ-предшественников озона неравномерно, то неравномерно и распределение в пространстве самого озона. В целом за последние десятилетия отмечается рост концентрации тропосферного озона на 1–2% в год. Особенно выражен этот тренд в северном полушарии, где по сравнению с доиндустриальным периодом содержание тропосферного озона выросло в два раза. Одна из причин этого – увеличение количества метана и оксидов азота в воздухе. Так, содержание метана в атмосфере постоянно растет, начиная с середины 19 века, когда началось использование природного газа. В загрязненной оксидами азота атмосфере метан вступает в сложную цепочку превращений с участием кислорода и паров воды, итог которой можно выразить уравнением



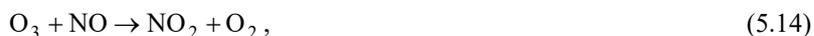
В роли метана могут выступать и другие углеводороды, например, содержащиеся в выхлопных газах автомобилей при неполном сгорании бензина. В результате в воздухе крупных городов за последние десятилетия концентрация озона выросла в десятки раз. Так, растения, особенно хвойные, выделяют в воздух множество летучих органических соединений, в том числе ненасыщенных углеводородов класса терпенов. В жаркий день сосна может выделять в час 16 мкг терпенов на каждый грамм сухой массы хвои. Терпены выделяют не только хвойные, но и некоторые лиственные деревья, среди которых – тополь и эвкалипт. А некоторые тропические деревья способны выделить в час 45 мкг терпенов на 1 г сухой массы листьев. В результате в сутки один гектар хвойного леса может выделить до 4 кг органических веществ, лиственного – около 2 кг. Покрытая лесом площадь Земли составляет миллионы гектаров, и все они выделяют в год сотни тысяч тонн различных углеводородов, в том числе и терпенов. А углеводороды, как это было показано на примере метана, под действием солнечной радиации и в присутствии других примесей способствуют образованию озона. Как показали опыты, терпены в подходящих условиях действительно очень активно включаются в цикл атмосферных фотохимических реакций с образованием озона.

5.2.3. Стратосферный озон

Содержание озона в стратосфере возрастает с высотой до уровня примерно 20–25 км. Максимальная концентрация молекул озона обычно составляет около 4–8 млн¹. Выше его содержание вновь начинает убывать, достигая тропосферных концентраций примерно на уровне 45 км, и далее продолжая уменьшаться с высотой.

Фотохимическая гипотеза формирования озона, предложенная С. Чепмэном (уравнения реакций 5.4–5.8), давала завышенные значения озона по сравнению с реальными. Настоящий прорыв в понимании химии стратосферного озона произошел, когда в начале 1970-х были опубликованы результаты независимых исследований П. Крутцена (P. Crutzen) и Х. Джонстона (H. Johnston), где был описан азотный каталитический цикл разрушения озона.

Резкое уменьшение концентраций озона в стратосфере над Антарктидой было выявлено еще в 1956 г. Но тогда это не произвело сенсации. В 1971 г. появились статьи П. Крутцена и Х. Джонстона об угрозе, которую человек может создать для стратосферного озона с развитием стратосферной авиации. Рассматривая фотохимические реакции, они обратили внимание на каталитический цикл:

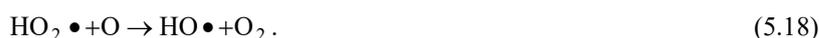


В этом цикле «гибнет» молекула озона и атомарный кислород O, но совсем не расходуются NO и NO₂. Результирующее уравнение можно записать в виде:



Следовательно, увеличение концентрации NO_x ведет к интенсификации разрушения озона. Стратосферная авиация, активное развитие которой планировалось в те годы – один из источников NO_x. Бурного развития стратосферной авиации не произошло, в 1995 г. исследования Д. Фахея (D.W. Fahey) показали, что развитие суперзвуковых самолетов не может оказать существенного влияния на содержание озона в стратосфере, но работы по изучению фотохимии стратосферы выявили новые проблемы, связанные с антропогенным воздействием на природу. Были открыты и другие источники NO_x в стратосфере. Это химические удобрения. При их распылении помимо NO_x в приземный слой попадет предшественник озона – закись азота N₂O. Ее путь в стратосферу долгий. Благодаря турбулентным движениям и восходящим потокам она попадает в более высокие слои тропосферы, затем происходит ее перенос в низкие широты, где восходящие потоки настолько сильны, что могут проникать через тропопаузу в стратосферу. В стратосфере же с воздушными течениями N₂O опять может переноситься в высокие широты. За счет удобрений в атмосферу попадает 10 Мт N₂O в год. Это 25–40% от естественного поступления закиси азота. Еще один источник NO_x – сжигание промышленного топлива. Он дает 3–4 Мт N₂O в год. В настоящее время темпы роста N₂O в стратосфере составляют примерно 0,2% в год.

Каталитический цикл разрушения озона через NO_x – не единственный. Еще в 1950-е гг. Д. Бейтс (D. Bates) и М. Николет (M. Nicolet), изучая фотохимию водяного пара в атмосфере, обнаружили циклы с участием водородных радикалов Н•, ОН• и НО₂•, иногда объединяемые общей записью НО_x. Стратосферные измерения концентрации водородных радикалов в 90-гг. 20 века показали, что гидроксил–радикал ОН• наиболее активно участвует в реакции с озоном ниже 40 км, как раз вблизи области максимума содержания озона. Другие водородные радикалы начинают эффективно разрушать озон в верхней стратосфере, где его концентрация сравнительно невелика. Взаимодействие озона с окислами водорода происходит согласно следующим реакциям:



Результат (5.17–5.18) – разрушение озона. Следовательно, NO_x и НО_x можно рассматривать, как катализаторы, поскольку их содержание с уничтожением озона не меняется.

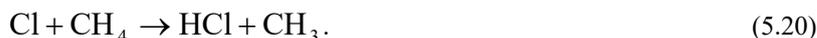
Еще один каталитический цикл, разрушающий озон в стратосфере, инициируется хлорфторуглеродсодержащими соединениями, некоторые из которых называют фреонами. Фреоны антропогенного происхождения стали поступать в атмосферу в 20-е гг. XX в. с развитием холодильной промышленности. Далее их источником стали лаки, дезодоранты, аэрозоли, смазки, антикоррозийные покрытия. В 1974 Ф. Роуланд (F.S. Rowland) и М. Молина, (M.J. Molina) открыли цикл с участием хлора и объяснили возможность транспорта хлора в стратосферу в составе долгоживущих фреонов, в том числе антропогенного происхождения, которые в стратосфере распадаются под воздействием солнечного излучения.

Два наиболее распространенных фреона – это F–11 (CFCl₃) и F–12 (CF₂Cl₂). Их время жизни – около 50 и 100 лет, соответственно, что делает их особенно опасными для озона. К фреонам относят также бромуглеродные соединения, где вместо хлора – бром, например, F–13B1 (CF₃Br). После того, как фреоны попадают в стратосферу, под воздействием солнечного света они подвергаются фотолизу, в результате чего

отрывается один атом хлора. Это дает толчок следующему каталитическому циклу, похожему по своему результату на предыдущие:



При бесконечном продолжении рассмотренных каталитических циклов атмосферный озон давно был бы разрушен. В действительности озоноразрушающие вещества вступают в другие реакции и могут быть выведены из циклов с озоном. Так, взаимодействие хлора и метана приводит к образованию хлороводорода:



Между семействами катализаторов NO_x , HO_x и ClO_x протекают реакции, «отвлекающие» их от озона. Гидроксил может реагировать с диоксидом азота:



Хлороводород и азотная кислота, образующиеся в результате реакций 5.20 и 5.21, довольно устойчивы в стратосфере. Они также могут переходить в тропосферу, где вымываются с осадками.

Кроме того, суммарный эффект от рассмотренных каталитических циклов не равен сумме каждого цикла в отдельности.

В 1988 г. был подписан Монреальский протокол, обязывающий страны сокращать выброс в атмосферу долгоживущих фреонов F-11 и F-12. Количественные оценки подтверждают большую роль трех рассмотренных циклов в разрушении озона. Но еще окончательно не ясно, какой источник веществ, разрушающих озон, антропогенный или природный, дает больший вклад. Максимум выброса фреонов находится в северном полушарии, а озоновые «дыры» наблюдаются не только там, но и в Антарктиде, и на экваторе. Содержание во всей атмосфере F-11 и F-12 антропогенного происхождения составляет около 6 Тг и 10 Тг, соответственно (табл. 5.1).

За счет природных источников в атмосферу также поступают озоноразрушающие вещества (табл. 5.1). В частности, эмиссия в атмосферу вулканических газов составляет по HCl в среднем около 1% от общего объема выбросов; фреоны F-11 и F-12 вулканического происхождения составляют по некоторым оценкам до 17% от глобального содержания фреонов. Мощным природным источником метилхлорида CH_3Cl являются тропические леса, поставляя более 15% атмосферного хлора. Эмиссии CH_3Cl с листовой поверхности некоторых видов тропических папоротников могут достигать 0,1–3,7 мкг в час в расчете на 1 г сухой листы. Поток метилхлорида только от *Dipterocarpaceae* в юго-восточной Азии составляет около 0,91 Тг/год.

Таблица 5.1

Атмосферные галогено-содержащие вещества					
Вещество	Концентрация, млрд ⁻¹	Общее содержание в атмосфере, Тг	Время существования, лет	Источник	
CFCl_3	0,268	6,2	50	антропогенный	
CF_2Cl	0,503	10,3	102	антропогенный	
CH_3C	0,600	5,0	1,5	океан	
CH_3B	0,120	0,15	1,3	океан	

Итоговые данные, представленные в таблице 5.2, свидетельствуют, что, во-первых, учет только цикла Чепмена недостаточен; во-вторых, роль веществ в разрушении озона меняется с высотой, но в целом преобладает влияние NO_x и HO_x . Ослаблению воздействия этих веществ на озон способствуют их реакции между собой, особенно оксидов азота и хлора (формируется хлористый нитрозил) и с другими веществами, в частности с метаном.

Таблица 5.2

Вклад в разрушение озона различных химических семейств на разных высотах (доли единицы от общего числа распавшихся молекул озона)

Высота, км	Кислородное (цикл Чепмена)	Азотное	Водородное	Галогеновое	Другие процессы
45	0,26	0,10	0,41	0,21	0,02
40	0,14	0,50	0,11	0,25	0,00
35	0,11	0,68	0,08	0,13	0,00
27	0,12	0,46	0,19	0,20	0,03
22	0,03	0,12	0,48	0,14	0,23

Примечание: жирным шрифтом выделены семейства, оказывающие преобладающее влияние на данной высоте.

5.2.4. Проблема озоновых аномалий, гипотезы возникновения антарктической озоновой «дыры»

В настоящее время под озоновой «дырой» подразумевают снижение общего содержания озона (ОСО) в столбе атмосферы до 220 Д.Е. и меньше. Наиболее масштабно и часто регулярно это явление фиксируется над Антарктидой к концу зимы (рис. 5.6). В меньших масштабах оно отмечается над полярными регионами северного полушария, а также в других широтах. Прямой климатический эффект от уменьшения концентрации озона заключается в замедлении прогресса стратосферы, что приводит к изменению ее вертикальной стратификации, а также горизонтальных градиентов температуры и изменению циркуляции, в частности, запаздывание разрушения зимнего стратосферного полярного вихря. Снижение ОСО приводит также к увеличению притока УФ радиации к земной поверхности, что может негативно сказываться на состоянии биоты. В 1985 г. в журнале *Nature* была опубликована статья (Farman et al., 1985) о катастрофическом уменьшении содержания озона над Антарктидой весной по наблюдениям на английской станции Халли-Бэй. Эту информацию подтвердили данные наблюдений с других станций, а также с американского спутника Nimbus-7. Дальнейшие исследования подтвердили практически ежегодную повторяемость эффекта весенней «озоновой дыры» над Антарктидой. До 1979 года в течение года общее содержание озона над Антарктидой составляло примерно 300 Д.Е. Весной 1987 года оно уменьшилось до 150 Д.Е., а местами до 100 Д.Е.

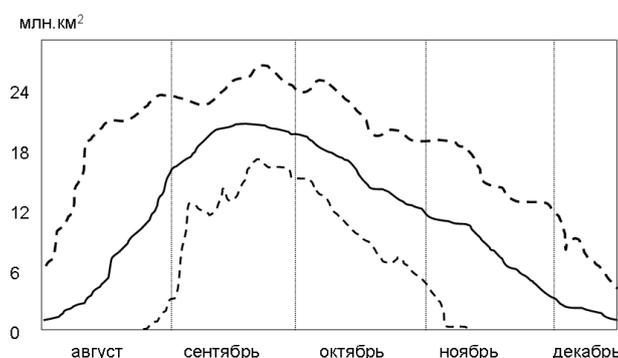


Рис. 5.6. Средняя площадь озоновой «дыры», млн.км², над Антарктидой., ее минимальные и максимальные значения по данным спутниковых измерений (2004-2019 гг.)

Как видно из рис. 5.7, основное уменьшение содержания озона происходит на высотах 14–20 км. Именно там, где в среднем его концентрации максимальны. В настоящее время существует три основные гипотезы формирования Антарктической озоновой «дыры», которые условно можно назвать антропогенной (химической), метеорологической и геологической. Они дополняют друг друга, и механизмы разрушения озона, описываемые этими гипотезами, действуют совместно.

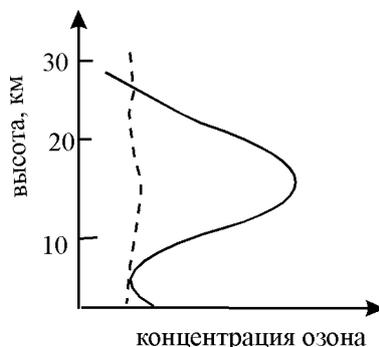


Рис. 5.7. Схема вертикального распределения озона над Антарктидой для среднего состояния и в период весеннего уменьшения содержания

Рассмотрим сначала химическую основу процесса разрушения озона над Антарктидой. Измерения показали, что стратосфера Антарктиды содержит много окиси хлора (ClO) с максимумом на высоте около 20 км. Содержание ClO составляет там $3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$, озона — $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Очевидно, что окиси хлора на три порядка меньше, но ведь это — катализатор хлорного цикла (реакции 5.18, 5.19), его концентрации не меняются при разрушении озона. Профили содержания окиси хлора и озона в нижней стратосфере, построенные вдоль трассы самолетного зондирования, показаны на рис. 5.8, из которого явственно следует, что при увеличении содержания ClO более, чем на $0,5 \text{ млрд}^{-1}$ количество озона резко уменьшается примерно на $0,3 \text{ млн}^{-1}$. Кроме того, в области «озоновых дыр» обнаруживается пониженное содержание HNO_3 и NO_2 . Следовательно, они не могут «помешать» ClO разрушать озон. В обычной ситуации NO_2 взаимодействует с

ClO, образуя хлористый нитразил, который не принимает участия в разрушении озона:

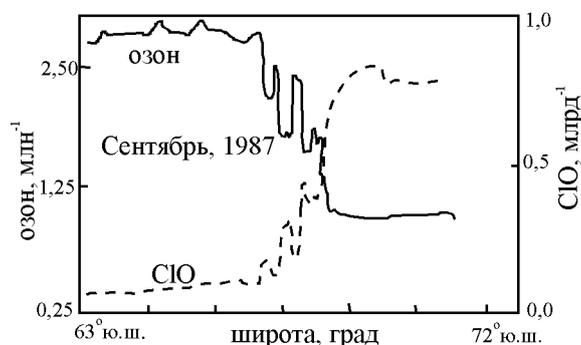


Рис. 5.8. Результаты измерения с самолета содержания ClO и O₃ в нижней стратосфере (18 км) по трассе от юга Чили вдоль меридиана

Но хлористый нитразил разрушается при формировании стратосферных облаков. Они обычно возникают в полярной стратосфере южного полушария зимой в условиях низких температур (менее 190–195 К) на высотах

15–22 км. После весеннего потепления (в Антарктиде это происходит в августе – сентябре) они исчезают. Эти облака состоят из раствора азотных соединений в воде – каплей переохлажденной жидкости и кристаллов азотистого льда. Азот накапливается в стратосферных облаках, переставая взаимодействовать с хлорными соединениями (например, по реакции 5.22). Хлорные соединения, в свою очередь, начинают активно разрушать озон. Кроме того, в стратосфере над Антарктидой был обнаружен и BrO, который раньше там не наблюдался. Он тоже может выступать, как катализатор разрушения озона. Таким образом, увеличение концентрации хлорных соединений выводит хлорный каталитический цикл на первое место по важности в процессе разрушения озона. Вопрос заключается в том, откуда в стратосфере Антарктиды так много хлора (почти в 100 раз больше, чем над экватором).

Сторонники *антропогенной гипотезы* разрушения озона считают, что большая часть стратосферного хлора образуется в результате разрушения фреонов антропогенного происхождения, которые переносятся в стратосферу и в район южного полюса и накапливаются там. Несмотря на то, что основные антропогенные источники фреонов находятся в северном полушарии, их перенос в район южного полюса предполагается возможным благодаря долгому времени существования фреонов (особенно F-11 и F-12, см. табл. 5.1) и особенностям атмосферной циркуляции.

В контексте *геологической гипотезы* основным источником разрушения озона являются потоки восстановленных продуктов дегазации мантии, поступающих из срединно-океанских рифтов, вулканов, зон нарушения земной коры. Так, трасса пролета, вдоль которой проводились измерения оксида хлора и озона (см. рис.5.8) проходила недалеко от вулкана Эребус, который мог быть источником озоноразрушающих веществ. В шлейфе выбросов Эребуса обнаружены HCl и SO₂. Уменьшение общего содержания озона в атмосфере наблюдалось после извержений вулканов Сан-Пеле (Гватемала, 1902 г.), Санта-Мария (Гватемала, 1902 г.), Сент-Хеленс (США, 1980 г.), Эль-Чичон (Мексика, 1982 г.), Пинатубо (Филиппины, 1991 г.).

Рассмотрим *метеорологическую гипотезу* разрушения озона. В нижней стратосфере в течение зимы существует крупный циркумполярный циклонический вихрь. Температура воздуха зимой в нижней стратосфере опускается до -70° С. Это самые низкие для стратосферы температуры. Вихрь препятствует воздухообмену между полярными и более низкими широтами. В условиях полярной ночи образование озона практически не происходит. Тем не менее, катастрофического уменьшения озона весной раньше не наблюдалось. Весной с повышением температуры вихрь постепенно разрушается, происходит перестройка атмосферной циркуляции. В отсутствие озоновой «дыры» это происходило в октябре, в случае уменьшения содержания озона в стратосфере разрушение вихря начинается гораздо позже.

Мы отметили, что зимой активизируется хлорный каталитический цикл. Этому способствует и то, что азотные соединения формируют стратосферные облака и временно перестают взаимодействовать с хлором. Зато в присутствии азотистого льда активизируются пассивные до этого молекулы хлористого нитрида ClONO₂. Они распадаются и дают пары азотистых и хлорсодержащих соединений. Соединения азота быстро поглощаются кристаллами азотистого льда в облаках. Хлористые соединения остаются и включаются в каталитический цикл разрушения озона. Таким образом, исчезает природный барьер, создаваемый нейтрализацией хлористых и азотистых соединений при образовании хлористого нитрида. Нарастание кристаллов азотистого льда приводит к опусканию облаков в тропосферу. То есть, происходит отток NO_x. Это способствует еще большей активизации хлорного цикла.

Весной кристаллы облаков испаряются, азот высвобождается и начинает взаимодействовать с хлористыми соединениями, выводя их из цикла разрушения озона. Содержание озона восстанавливается до нормы. Помимо фотохимических процессов, активизирующихся с окончанием полярной ночи, этому

способствует воздухообмен с другими широтами, также усиливающийся с разрушением циркумполярного вихря.

Уменьшение содержания озона в зимней стратосфере приводит к еще большему понижению температуры. Это влечет более позднее разрушение вихря, иногда в декабре вместо октября.

Зимняя стратосфера над Арктикой теплее, чем зимняя стратосфера над Антарктидой, на 10—15°C, поэтому арктический зимний стратосферный вихрь менее интенсивен, возникает на 1—2 мес. позднее и раньше разрушается, нередко имеет два центра, а в некоторые годы почти не выражен. Благодаря перечисленным факторам арктическая стратосфера в меньшей степени изолирована от умеренных широт и приток воздуха из широтных зон, где озон продолжает образовываться и зимой, снижает частоту появления озоновых «дыр» и их интенсивность.

Локальное уменьшение ОСО может происходить не только в полярных широтах. На ОСО влияют изменения стратосферной меридиональной циркуляции, от которой зависит перенос озона из тропиков во внетропические широты. Дополнительный механизм внеполярных озоновых «дыр» связывают с влиянием синоптических процессов тропосферы на режим проникновения в стратосферу планетарных волн, которые регулируют интенсивность стратосферной меридиональной циркуляции.

5.2.5. Влияние озона на климат

Климатические функции озона основаны на том, что он способен поглощать радиацию как в коротковолновом, так и в инфракрасном диапазоне. Изменения концентрации озона влияют как на приходную, так и на расходную части радиационного баланса системы Земля – атмосфера.

Озон определяет температурный режим стратосферы, способствуя ее прогреву и формированию устойчивой стратификации. Стратосферный озон контролирует поступление в тропосферу ультрафиолетовой солнечной радиации. От ее количества напрямую зависят концентрации тропосферных малых газовых составляющих (в частности, радикалов NO_x), их химического режима и, следовательно, радиационного режима тропосферы. Ведь именно тропосферный NO радикал – один из главных регуляторов содержания в тропосфере парниковых и других газов (метана, фреонов, и тропосферного озона). Этот косвенный эффект от уменьшения озона в стратосфере, приводящий к изменению радиационного баланса не только стратосферы, но и тропосферы, не менее важен. Тропосферный же озон с химической точки зрения менее важен, но выполняет в основном роль парникового газа, имея сильную полосу поглощения 9,6 мкм в «окне прозрачности» Земли.

Контрольные вопросы

11. По каким признакам было выявлено существование бескислородной атмосферы?
12. Что является основным источником O_2 в атмосфере?
13. Охарактеризуйте формы существования кислорода в атмосфере.
14. В каких единицах описывается общее содержание озона в атмосфере?
15. В чем состоят особенности широтного распределения общего содержания озона в атмосфере?
16. Назовите основные особенности сезонного хода общего содержания озона в атмосфере.
17. Опишите роль фотохимического смога в образовании озона.

18. В чем особенности климатического влияния тропосферного и стратосферного озона?
19. Что такое озоновая «дыра»
20. Перечислите каталитические циклы разрушения стратосферного озона.
21. Какие вещества вносят наибольший вклад в разрушение стратосферного озона?
22. Охарактеризуйте роль стратосферных облаков в процессе разрушения стратосферного озона.

Глава 6

МАЛЫЕ ГАЗОВЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

Наличие в атмосфере МГС (малых газовых составляющих –водородных радикалов, оксидов азота, метана и др.) играет не меньшую роль в ее химии, чем присутствие основных компонентов (N_2 и O_2). Несмотря на чрезвычайно низкое содержание и, зачастую, короткое время существования МГС способны влиять на концентрации других веществ (O_3 , CH_4 и др.), определяющих радиационно-тепловой режим системы Земля–атмосфера. Избыточные концентрации некоторых тропосферных МГС (HO_x , NO_x и др.) являются продуктами антропогенной деятельности и могут быть токсичны сами по себе (например, озон при избыточной концентрации) или вызывать формирование токсичных веществ (ПАН и др.).

6.1. Водородные соединения

6.1.1. Водяной пар

Важнейшая составляющая атмосферы, которая определяет ее тепловой, радиационный и динамический режим. Водяной пар – главный парниковый газ, на который приходится более 60% поглощения уходящей от Земли через атмосферу длинноволновой радиации. Основным источником водяного пара в атмосфере – испарение. Другой важный источник – вулканизм. Большая часть воды существует в атмосфере в виде пара. В облаках в жидком виде содержится лишь малая часть H_2O – несколько процентов. Фотохимическое время жизни H_2O в атмосфере составляет несколько десятков лет. Поэтому на распределение водяного пара в атмосфере большое влияние оказывают термический режим и воздушные течения. С высотой влажность в тропосфере уменьшается. Минимум абсолютной влажности находится на несколько километров выше тропопаузы и называется гигропаузой. Выше в стратосфере количество водяного пара немного возрастает. Испарение – не единственный источник водяного пара. В верхней стратосфере и мезосфере водяной пар образуется в результате окисления метана.

Основной механизм выведения водяного пара из атмосферы – конденсация и выпадение осадков. С учетом этих процессов время жизни водяного пара в тропосфере составляет около двух недель (см. Главу 2). Помимо выведения водяного пара путем конденсации и выпадения осадков есть и другие стоки — например, фотодиссоциация молекул при поглощении излучения с длиной волн менее 200 нм:



и при взаимодействии с атомарным кислородом:



В средней атмосфере (стратосфере и мезосфере) водяной пар присутствует в довольно малых количествах. Резкое убывание его содержания с высотой, свойственное тропосфере,

прекращается на несколько километров выше тропопаузы. Выше содержание H_2O изменчиво – измерения показывают наличие чередующихся слоев с разным содержанием H_2O толщиной порядка 1000 м, что свидетельствует об ослаблении вертикального перемешивания. За счет фотохимических процессов время жизни водяного пара в средней тропосфере уменьшается с высотой от десятков лет на высоте 20 км до месяцев и меньше на высоте 100 км.

Основная часть водяного пара поступает в среднюю атмосферу через тропопаузу. Особенно активно это происходит на восходящей ветви ячейки Хэдли в зоне мощной конвекции, когда кучево-дождевые облака пробивают тропопаузу, вырываясь в стратосферу. Дальнейшее распространение водяного пара в стратосфере определяет общая циркуляция. Поскольку стратосфера устойчива, проникновение водяного пара в верхние слои осуществляется очень медленно.

Распределение средних годовых значений H_2O в стратосфере показано на рис. 6.1а. Главные его особенности – большой вертикальный градиент в нижней стратосфере, минимальные значения отмечаются над тропической тропопаузой, с высотой и в направлении высоких широт происходит увеличение концентрации. В мезосфере (рис. 6.1б) сохраняется максимум в тропической зоне до высот 70–80 км, далее происходит обращение широтного градиента – рост содержания к полюсам. Такое географическое распределение представляет собой результат действия нескольких процессов: средней меридиональной циркуляции и планетарных волн, стратосферной фотохимии, дегидратации воздуха в области тропической тропопаузы, сезонной дегидратации в полярных регионах, других процессов, благодаря которым тропосферный влажный воздух проникает в стратосферу во внетропических широтах.

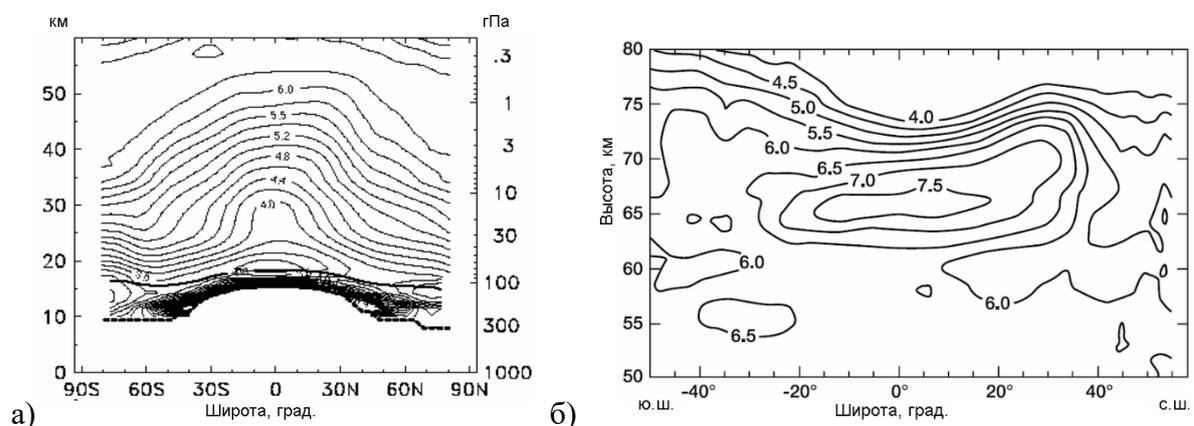


Рис. 6.1. Концентрация водяного пара (mln^{-1}) в стратосфере – (а), концентрация водяного пара (mln^{-1}) в мезосфере (октябрь–ноябрь, 1994) – (б).

Влияние фотохимических процессов на содержание H_2O в средней атмосфере проявляется в процессе окисления метана и водорода – из одной молекулы CH_4 образуется две молекулы воды, окисление H_2 дает одну молекулу воды.

Дегидратация воздуха в нижней стратосфере связана с тем, что его большая часть поднимается в области высокой и холодной тропической тропопаузы. При таких низких температурах ($-70\dots-80^\circ\text{C}$) содержание водяного пара в воздухе чрезвычайно мало, а по мере подъема воздух еще более охлаждается. Водяной пар при этом конденсируется, образуя кристаллы, которые под действием силы тяжести выпадают вниз. Поэтому тропическую тропопаузу называют «холодной ловушкой» водяного пара. В полярных районах стратосферы снижение температуры воздуха в зимний сезон также приводит к значительному снижению концентрации H_2O , особенно в районе действия полярного вихря в южном полушарии. Проникновение водяного пара возможно и в субтропиках, где тропическая и полярная тропопаузы не смыкаются, а также в умеренных широтах в области струйных течений, а также через разрывы в тропопаузе.

В мезосфере содержание водяного пара составляет в среднем около 6млн^{-1} и уменьшается с высотой (рис. 6.1б), где он все активнее участвует в образовании гидратированных ионных кластеров, таких как $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$, особенно многочисленных в области D ионосферы, влияющей на распространение радиоволн. Происхождение максимума концентрации H_2O в тропических широтах средней мезосферы пока не имеет окончательного объяснения. Локальные максимумы могут появляться в районах формирования мезосферных серебристых облаков, свидетельствуя о достижении воздухом состояния насыщения. В верхней мезосфере и термосфере H_2O подвергается фотолизу под воздействием коротковолнового УФ излучения, при этом образуются радикалы H и OH , молекулярный водород H_2 .

Наличие, хоть и малое, водяного пара и ядер конденсации в средней атмосфере, приводит к формированию облаков. *Перламутровые (nacreous) облака*, или *полярные стратосферные облака* (ПСО), образуются при конденсации на сульфатных частицах паров воды и азотной кислоты зимой в нижней полярной стратосфере на высотах 12–26 км при температуре $T < 200\text{ K}$. По составу выделяют 2 типа: I – раствор азотной кислоты и воды, в том числе Ia – крупные кристаллогидраты азотной кислоты, Ib – мелкие частицы в форме переохлажденного трехкомпонентного раствора ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$); II – кристаллы H_2O .

Диаметр облачных частиц 1–30 мкм, их концентрация меняется в широком диапазоне (несколько порядков). Благодаря крупному размеру частиц под действием силы тяжести происходит их опускание (выпадение). Для частиц диаметром 20 мкм скорость составляет

около 100 м/ч. Это приводит к дегидратации нижней стратосферы и отрицательно влияет на содержание озона.

ПСО влияют на радиационный баланс стратосферы и могут приводить к значительным изменениям температуры полярной стратосферы в зимний период. Прямое влияние осуществляется за счет изменения отражательных свойств атмосферы. Косвенное влияние через воздействие на озон приводит к более позднему прогреву нижней стратосферы и позднему распаду полярного вихря, что ослабляет меридиональную стратосферную циркуляцию. Вулканические извержения, особенно взрывного типа, способствуют дополнительному поступлению в стратосферу соединений серы (SO_2 , COS , H_2S), из которых в результате фотохимической диссоциации и окислительных процессов образуются сульфатные аэрозоли. Они служат основой образования ПСО типа Ib. В годы особенно сильных извержений (Пинатубо 1991 г, Эль-Чичон 1983 г.) отмечалось увеличение частоты появления перламутровых облаков и резкое уменьшение озона в полярной стратосфере.

В мезосфере образуются *серебристые облака*, называемые также полярными мезосферными облаками или ночными светящимися (*noctilucent*) облаками. Они формируются на высотах около 75–90 км в области мезопаузы ($T < 120 \text{ K}$) и видны во время навигационных сумерек, когда подсвечиваются Солнцем. Чаще всего серебристые облака наблюдаются в широтной полосе 45–70° летом, когда происходит наибольшее выхолаживание мезосферы. Они состоят из ледяных кристаллов. По их внешнему виду разработана международная морфологическая классификация, включающая 4 типа – флер, полосы, волны, вихри. Серебристые облака являются наглядным свидетельством наличия водяного пара в мезосфере. Динамика частоты их появления может служить косвенным доказательством изменения концентрации водяного пара на этих высотах.

6.1.2. Молекулярный водород

Молекулярный водород является стабильной молекулой. Время глобального цикла – 2–3 года. Источники молекулярного водорода – океаны, вулканы, окисление метана, терпена, изопренов, сгорание биомассы, антропогенная деятельность (в особенности автотранспорт). Сток водорода осуществляется за счет фотохимических процессов. Также разрушение H_2 может происходить при взаимодействии с атомарным кислородом, в результате чего образуются химически активные радикалы H и OH:



а также при реакциях с гидроксилом:



6.1.3. Водородные радикалы

Кроме водяного пара и молекулярного водорода важное участие в химии атмосферы играют водородные радикалы. Они являются одними из самых активных реагентов в атмосфере. Наиболее распространенные среди них – это атомарный водород Н, гидроксил ОН, гидропероксид НО₂. Их относят к семейству нечетного водорода. Гидроксил и гидропероксид часто объединяют и записывают, как НО_х

Образование водородных радикалов происходит в основном в процессе фотодиссоциации различных соединений, поэтому концентрация радикалов в атмосфере в первую очередь зависит от освещенности, а концентрация по большей части определяется фотохимическими процессами, а не динамикой атмосферы. Рассмотрим некоторые водородные радикалы подробнее.

Атомарный водород образуется в атмосфере в результате разнообразных реакций (например, 6.1, 6.3). Его разрушение в стратосфере и мезосфере как правило идет в присутствии третьего вещества М с образованием гидропероксида:



Выше, с уменьшением плотности воздуха, эта реакция становится менее эффективной. Другой пример стока атомарного водорода в стратосфере и мезосфере – реакция с озоном:



Максимальные концентрации атмосферного водорода наблюдаются на высотах около 80 км в летнее время, достигая 10⁸ частиц на кубический сантиметр (рис. 6.2).

Гидроксил ОН – один из самых важных с точки зрения химической активности представителей семейства водородных радикалов. Он практически не реагирует с основными составляющими атмосферы, такими, как N₂, O₂, CO₂ или H₂O. Но он активно вступает в реакции с малыми газовыми составляющими, концентрации которых в атмосфере ничтожны (диметилсульфид, сероводород, оксиды серы и азота, кислоты и др.). Регенерация ОН интенсивно идет в каталитических циклах. Поэтому в дневное время его количество может возрасти до 10⁶ молекул в см³. Ночью содержание ОН уменьшается на порядок.

Максимальные концентрации ОН наблюдаются в тропиках. Там высокая влажность и большой приток солнечной радиации приводят к активному образованию ОН. Сейчас концентрации ОН больше в южном полушарии, поскольку в северном полушарии СО антропогенного происхождения реагирует с ОН и выводит таким образом ОН из атмосферы. Концентрация ОН над континентами (7,5 x 10⁶ молекул/см³) в 5 раз больше, чем над океанами (1,5 x 10⁶ молекул/см³).

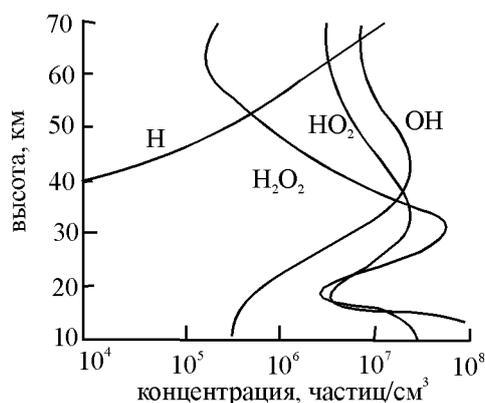


Рис. 6.2. Концентрации (см^{-3}) водородных радикалов в современной атмосфере, вычисленные по модели для условий полудня в марте

Основная масса OH (около 42%) находится в слое на высотах 30–50 км. Ниже 16 км (в тропосфере) содержится менее 9% от общей массы OH. Выше 90 км – не более 1% атмосферного OH.

Количество гидроксила OH в столбе атмосферы зависит от высоты Солнца, поэтому полуденный максимум в суточном ходе общей концентрации OH в атмосфере ярко выражен. В содержании гидроксила присутствуют также и сезонные колебания. Минимум концентрации OH наблюдается осенью, максимум – весной.

Гидроксил может образовываться при реакции молекулярного водорода и атомарного кислорода (см. реакцию 6.3). Еще один из источников гидроксила – фотолиз озона под воздействием коротковолновой солнечной радиации ($\lambda < 319 \text{ нм}$):



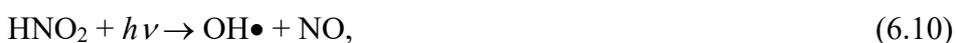
Далее O (^1D) реагирует с молекулой воды, образуя OH радикал:



Третий возможный вариант формирования OH в тропосфере – взаимодействие радикала HO₂ и монооксида азота NO:

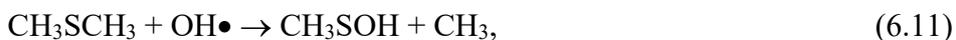


Четвертый путь образования OH в тропосфере – фотолиз азотистой кислоты HNO₂. Особенно много ее может накапливаться в городской атмосфере в ночные часы, с восходом Солнца HNO₂ начинает быстро диссоциировать при длинах волн солнечной радиации $\lambda \leq 400 \text{ нм}$:



Фотохимическое время жизни OH очень мало – менее 100 с. Однако, именно гидроксил определяет процессы выведения многих газов естественного и антропогенного происхождения из атмосферы.

Рассмотрим некоторые типичные реакции газов с ОН. Он активно участвует в выведении серосодержащих газов. Многие из них поступают в атмосферу в виде сульфидов (например, диметилсульфид CH_3SCH_3). При взаимодействии с ОН получается метилсульфоновая кислота:



При реакции с сероводородом образуется гидросульфидный радикал:



HS затем окисляется до диоксида серы SO_2 , который окисляется далее гидроксильным и гидропероксидным радикалами:



давая в результате серную кислоту H_2SO_4 – основной конечный продукт преобразования серных соединений в атмосфере. Серная кислота очень хорошо растворима, поэтому в дальнейшем может вымываться из атмосферы с дождем и снегом.

При взаимодействии ОН с диоксидом азота образуется азотная кислота, которая, как и серная, хорошо растворима в воде и легко вымывается атмосферными осадками:



Взаимодействие двух радикалов ОН в присутствии третьего вещества М дает образование пероксида водорода:



ОН непосредственно влияет на разрушение озона в верхней стратосфере и мезосфере. Ниже концентрация озона начинает в большей степени зависеть от семейств NO_x и ClO_x .

Перекись водорода H_2O_2 — один из основных окислителей в облачной среде, туманах, дождях. Фотохимическая активность определяет суточные, сезонные и широтные изменения концентрации перекиси водорода. Содержание H_2O_2 возрастает в послеполуденные часы, летом, в тропиках до $0,3\text{--}0,4$ млрд⁻¹. Зимой концентрации опускаются до $0,10\text{--}0,15$ млрд⁻¹. В среднем у земной поверхности содержание H_2O_2 составляет от нескольких десятков частиц на миллиард до 1 млрд⁻¹ и меньше.

Образование H_2O_2 идет в основном при взаимодействии других радикалов между собой, например, с участием гидропероксида HO_2 :



Количество пероксида в атмосфере зависит от концентрации оксидов азота. Если их мало, то часть водородных радикалов не задействована в реакции с оксидами азота, тогда активнее идет формирование пероксида, в частности, по реакции (6.19). При высоких концентрациях оксидов азота интенсивность образования пероксида уменьшается.

Разрушение H_2O_2 происходит двумя основными способами – в результате фотолиза:



и при реакции с гидроксиллом:



Учет концентрации и поведения водородных радикалов в атмосфере очень сложен ввиду их малых концентраций и короткого фотохимического времени жизни. Тем не менее, их роль в химии атмосферы чрезвычайно важна. Реакции с NO_x объясняют около 50% потерь озона на высотах менее 25 км. Радикалы NO_x оказывают существенное влияние на химические циклы азота и хлора.

6.2. АЗОТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди множества азотных соединений в атмосфере помимо молекулярного азота N_2 наиболее распространены аммиак NH_3 , оксиды азота (в основном NO и NO_2) и азотная кислота HNO_3 . Эмиссия газообразных азотных соединений в атмосферу зависит от очень многих факторов, в частности, от почвенных биогеохимических процессов. Интенсивность этой эмиссии очень изменчива во времени и пространстве. Поэтому точный учет потоков азотных соединений между атмосферой и биосферой крайне сложен. Тем не менее, он важен для учета дальнейших химических преобразований азота в атмосфере. Сезонные и суточные изменения концентраций азотных соединений в приземном слое отражают интенсивность биогеохимических процессов в почве и растительном покрове. В последние десятилетия поступление азота в атмосферу существенно выросло (рис. 6.3).

Активные соединения азота, содержащиеся в атмосфере, вступают в реакции друг с другом при фотохимическом взаимодействии. Их характерное время существования составляет неделю и менее. Иногда группу соединений $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4$ обозначают NO_x . Чаще же под NO_x подразумевают только группу $\text{NO} + \text{NO}_2$. Именно сумма этих двух компонент будет иметься в виду далее при употреблении записи NO_x , поскольку концентрации других соединений в атмосфере гораздо меньше.

6.2.1. Молекулярный азот

Он начал поступать в атмосферу Земли уже на первых стадиях ее формирования в результате дегазации мантии до развития каких-либо форм жизни. В настоящее время дополнительным важным звеном в глобальном цикле азота стал обмен азота между

биосферой и атмосферой. Полный цикл преобразований азота включает в себя два малых цикла. Один из них – это обмен азотом между атмосферой и биосферой в процессе усвоения азота растениями и денитрификации; другой цикл состоит из перехода органического азота в осадочные породы и его последующего возврата в биосферу.

Атмосферный азот с трудом усваивается растениями напрямую. Около 95% азота циркулирует постоянно в наземных экосистемах между почвой и растениями. На рис. 6.4 показаны пути обмена биосферы и атмосферы азотными соединениями.

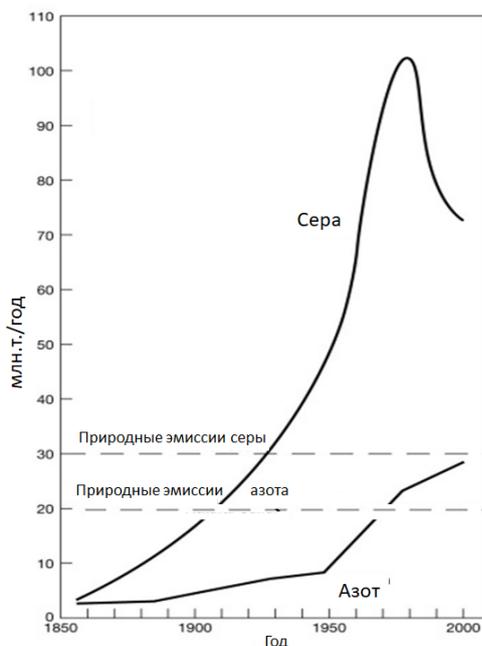


Рис. 6.3. Глобальная эмиссия азота и серы в атмосферу

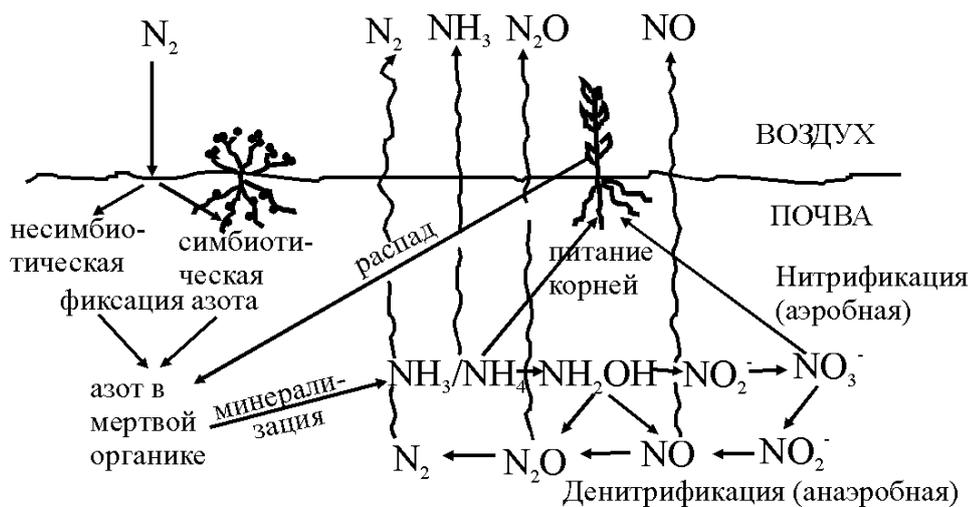


Рис. 6.4. Биологический цикл азота в системе атмосфера-почва. Вклад атмосферных осадков, сухого осаднения и фауны не показан

Поступление азота из атмосферы в биосферу происходит благодаря симбиотической и несимбиотической фиксации его бактериями (рис. 6.3). После отмирания органическая масса подвергается разложению и минерализации, переходит в аммоний, который может частично усваиваться растениями, частично уходит в атмосферу (Moller, 1996). Некоторые бактерии способны переводить аммоний в нитриты и далее в нитраты. Этот процесс называется нитрификацией (см. рис. 6.3). Многие растения могут усваивать нитраты и аммоний и переводить их в процессе обмена веществ в органические азотные соединения (денитрификация). В процессе денитрификации NO_3^- переходят в газообразные NO , NO_2^- , N_2O и N_2 , которые могут возвращаться обратно в атмосферу.

Процесс денитрификации происходит в анаэробных (бескислородных) условиях и регулируется бактериями. N_2 – конечный продукт денитрификации. Если в результате денитрификации азот возвращается в атмосферу в составе N_2O , то он вновь становится недоступным для биосферы и выводится, таким образом из биосферного цикла. Тем более, что затем он подвергается фотолизу под действие ультрафиолета, образуя N_2 , который не усваивается растениями напрямую. NO и NO_2 , напротив, не выводят азот из биосферного цикла, поскольку они могут окислиться в дальнейшем до HNO_3 и вернуться к поверхности с осадками или в процессе сухого и влажного осаждения.

6.2.2. Аммиак

Аммиак был обнаружен в атмосфере в 1804 году при анализе дождевой воды. До недавнего времени аммиак рассматривался лишь как источник связанного азота, усваиваемого растениями и почвой. В 50–х гг. XX века, в основном, благодаря работам Х. Юнге (С. Е. Junge), аммиак был признан единственным малым газом, способным нейтрализовать кислоты, образующиеся в атмосфере при окислении SO_2 и NO_2 . Сульфаты и нитраты аммония являются важными компонентами атмосферных аэрозолей. Источники и стоки аммиака в атмосфере даны в табл. 6.1.

Источники и стоки аммиака, перечисленные в табл. 6.1, не уравниваются друг друга, поскольку не все из них оценены количественно. Интересно отметить (см. табл. 6.1), что основными источниками аммиака в атмосфере в настоящее время являются домашние животные и почвенная эмиссия (результат преобразований азота в биосферном цикле, см. рис. 6.3). В силу того, что основные источники аммиака – континентальные, это отражается и в составе атмосферных осадков, в морских осадках аммиака почти в четыре раза меньше, чем в континентальных.

Таблица 6.1

Источники и стоки аммиака в тропосфере

Процесс	Мощность, Тг N/год
---------	-----------------------

<i>Источники</i>	
Сжигание угля	≤2
Автотранспорт	0,2
Горение биомассы	2 – 8
Домашние животные	22
Дикие животные	4
Человек	3
Почвенная эмиссия	15
Потери удобрений	3
Всего	54
<i>Стоки</i>	
Жидкие осадки:	
- над континентами	30
- над океанами	8
Сухое осаждение (над континентами)	10
Реакции с ОН	1
Всего	49

6.2.3. Оксиды азота

Закись азота N₂O была открыта в 1938 году при изучении полос поглощения солнечного спектра. В течение последующих 30 лет N₂O не привлекал большого внимания, поскольку не являлся слишком активным с химической точки зрения и не представлял опасности, как загрязнитель атмосферы. До сих пор не выявлены газофазные реакции с N₂O, выводящие N₂O из атмосферы. В стратосфере N₂O подвергается фотолизу, а также взаимодействует с возбужденными атомами кислорода, образуя NO:



Продукт реакции (6.26) NO негативно влияет на содержание озона в стратосфере, способствуя развитию каталитических циклов разрушения озона азотными соединениями. Поэтому N₂O косвенно определяет изменения концентрации озона.

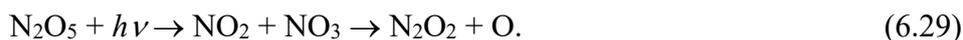
Большая часть N₂O сосредоточена в тропосфере. Максимальные его концентрации наблюдаются в тропиках. Средние концентрации N₂O в тропосфере составляют около 300 млн⁻¹. Его образование происходит в основном с участием бактерий при нитрификации и денитрификации почв. Основной источник N₂O – почва. Среднее ежегодное поступление N₂O в атмосферу составляет 10 – 50 Мт/год. Его поток из почвы зависит от температуры поверхностного почвенного слоя. Поэтому поток N₂O имеет суточные и сезонные колебания. Максимум потока из почвы приходится на полуденные часы и летний сезон, в особенности, когда верхний слой почвы увлажнен. Внесение азотных удобрений в почву увеличивает последующий поток N₂O в атмосферу.

Океан также является важным источником атмосферного N₂O. Измерения показывают, что поверхностные воды океана обогащены N₂O по сравнению с ожидаемыми значениями для равновесного распределения его содержания между водой и атмосферой. Очень насыщены N₂O холодные воды при апвеллинге (подъеме холодных глубинных океанических вод на поверхность).

Диоксид азота NO₂, а также NO, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ очень активны с химической точки зрения. Окисление NO₂ в атмосфере ведет к образованию азотной кислоты и нитратов в составе аэрозолей, которые потом выпадают на подстилающую поверхность. Образование N₂O₅ происходит в ходе реакций:



Эти реакции идут в ночное время, так как днем NO₃ быстро разлагается фотолизом. Образовавшись ночью, N₂O₅ на свету разлагается в течение нескольких часов или суток, в зависимости от температуры и высоты:



В тропосфере азотные соединения, особенно NO_x, играют важную роль в многочисленных реакциях, происходящих в фотохимическом смоге. В частности, образование пероксиацетилнитратов (ПАН) при фотохимическом смоге приводит к гибели многих растений, а также раздражению слизистых оболочек. Основные источники NO_x – сжигание ископаемого топлива, горение биомассы, эмиссия из почвы, молниевые разряды. Основной сток происходит путем влажного осаждения образовавшихся ионов NO₃⁻.

При реакциях NO₂ с гидроксилом в атмосфере образуется *азотная кислота* :



Разрушается она фотолизом и в реакциях с OH:



Азотная кислота хорошо растворима и выводится из атмосферы в основном с дождем и снегом, изменяя таким образом кислотность атмосферных осадков и почв на территории, где эти осадки выпадают.

Взаимные переходы NO ↔ NO₂ в освещенной атмосфере могут происходить как каталитические циклы с участием озона. При этом концентрация озона уменьшается, а содержание NO и NO₂ не меняется. Поэтому оценка соотношения NO/NO₂ очень важна для оценки озоновых циклов.

6.3. СЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.3.1. Серные соединения в атмосфере, их источники и стоки

Сера – один из важнейших элементов, поддерживающих жизнь. Атмосфера, биосфера, литосфера и гидросфера – огромные резервуары серных соединений. Обмен серы между ними происходит в результате биогеохимических циклов, охватывающих «живую» и «неживую» природу. Количество серы в земной коре составляет примерно 500 млн^{-1} (частей на миллион). В атмосфере ее среднее отношение смеси – менее 1 млн^{-1} . Несмотря на малое количество, серные соединения играют важную роль в химии атмосферы и оказывают влияние на формирование климата.

С началом активного развития промышленности естественный биогеохимический цикл серы был нарушен. В настоящее время количество серы, участвующей в атмосферной части цикла, выросло в несколько раз (рис. 6.3). Хотя последние годы ее поступление в атмосферу заметно снизилось по сравнению с пиком выбросов 1980-90-х гг.

По разным признакам можно сформулировать три классификации серных резервуаров в атмосфере. Согласно первой классификации распределение серы можно рассматривать по полушариям (северному и южному), разделяя, кроме того, континентальную и морскую серу. Второй подход – рассмотрение вертикального распределения серы, при этом выделяют пограничный слой, свободную тропосферу и слой Юнге. При третьем подходе рассматриваются различные фазовые состояния серы – газообразное, в виде частиц, и серу, растворенную в облачной и дождевой воде.

Сера в атмосфере находится в составе различных соединений (табл. 6.2), и имеет различную степень окисления. Часть этих соединений присутствует в газообразном состоянии (H_2S , CH_3SCH_3 , COS , SO_2), часть – в капельках водяного пара, в жидких аэрозолях (SO_3^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-}).

Таблица 6.2

Основные соединения серы в атмосфере

название	формула	состояние
сероводород	S	аз
диметилсульфид (ДМС)	H_3SCH_3	аз
карбонилсульфид	OS	аз
диметилдисульфид	H_3SSCH_3	аз
диметилсульfoxид серы	H_3SOCH_3	аз
кислород серы	O_2	аз
	$\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	жидкость
сульфитный ион	SO_3^-	жидкость
сульфатный ион	O_3^{2-}	жидкость
серная кислота	S_2O_4	аз или жидкость/аэрозоль
сульфатный ион	SO_4^-	жидкость/аэрозоль
сульфатный ион	O_4^{2-}	жидкость/аэрозоль
диметилсульfoxон	$\text{H}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	аз

Соединения серы неравномерно распределены в атмосфере. Максимумы концентраций сосредоточены вблизи источников. На рис. 6.5 хорошо видно, что антропогенное влияние на

поступление серы в атмосферу наиболее ярко выражено в зоне 20–60° с.ш. северного полушария, где промышленность развита больше. В южном полушарии заметно увеличение роли океана в поступлении серы в атмосферу.

Основным источником поступления серы в атмосферу является приземный (приводный) слой. Поэтому в тропосфере сосредоточена большая часть атмосферной серы. С высотой содержание серы в тропосфере уменьшается. Вертикальное распределение серных соединений зависит от их времени жизни (табл. 6.3) – чем оно больше, тем дальше от поверхности в верхние слои может переноситься вещество – и от интенсивности процессов переноса и выведения.

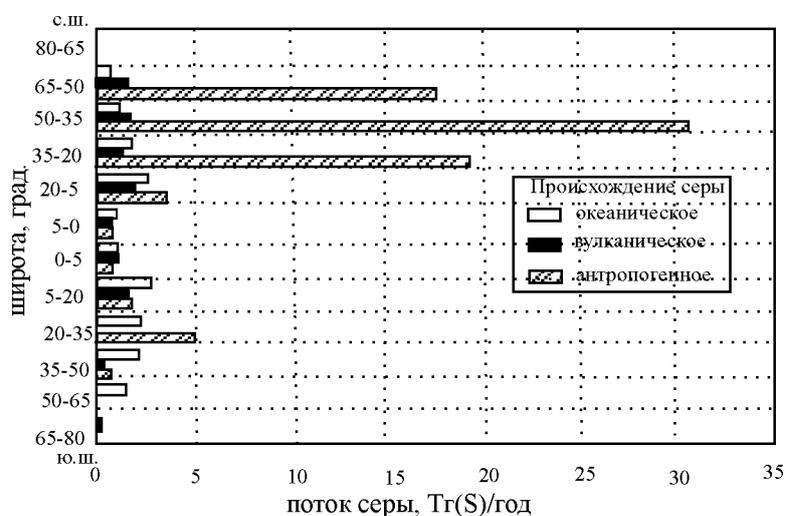


Рис. 6.5. Широтное распределение потока серы в атмосферу за счет природных и антропогенных источников

Как видно из табл. 6.3, наиболее долгоживущими являются COS. Следовательно, они могут переноситься на дальние расстояния и в верхние слои атмосферы.

Таблица 6.3

Время пребывания в атмосфере некоторых соединений серы

Соединение	Время пребывания	
	Приземный погранслой	Свободная тропосфера
SO ₂	1 сут.	10 сут
H ₂ S	1 сут	2 сут
CS ₂	10 сут.	20 сут
COS	1,5 года	1,5 года
DMC	0,5 сут	1 сут
SO ₄ ²⁻	4 сут	15 сут

В стратосфере на высотах 17–23 км располагается слой с повышенной концентрацией сульфатных аэрозолей – слой Юнге. В основном он состоит из SO₄²⁻ и H⁺. Один из основных

источников образования этого слоя – вулканические извержения. В настоящее время показано, что существенный вклад в образование сульфатных аэрозолей на этой высоте вносят карбонилсульфиды COS (основной источник – океан), имеющие долгое время существования в атмосфере (см. табл. 6.3), поэтому они достигают тропопаузы и за счет диффузии проникают в стратосферу. Там они окисляются до SO_2 и далее – до SO_4^{2-} . Концентрации сульфатов в слое Юнге составляют от 0,02 до 0,1 мкг/м³. Содержание SO_2 в районе тропопаузы – около 0,1 мкг/м³.

Источники серы можно разделить на антропогенные и природные (рис. 6.6). Антропогенный вклад дает сжигание ископаемого топлива и деятельность металлургической промышленности. Среди природных источников серы можно выделить океанические и континентальные. С поверхности океана в атмосферу поступает морская соль, в том числе – сульфаты. Жизнедеятельность фитопланктона также является источником серных соединений. В прибрежных мелководьях серные бактерии, усваивая сульфаты, поставляют в атмосферу восстановленные (с минимальной степенью окисления) соединения серы. С континента в атмосферу серные соединения поступают в результате вулканической деятельности, пожаров, биосферных процессов (дыхания и фотосинтеза растений, жизнедеятельности организмов), эоловой эмиссии (подъема ветром пыли, в том числе и сульфатной, в воздух).

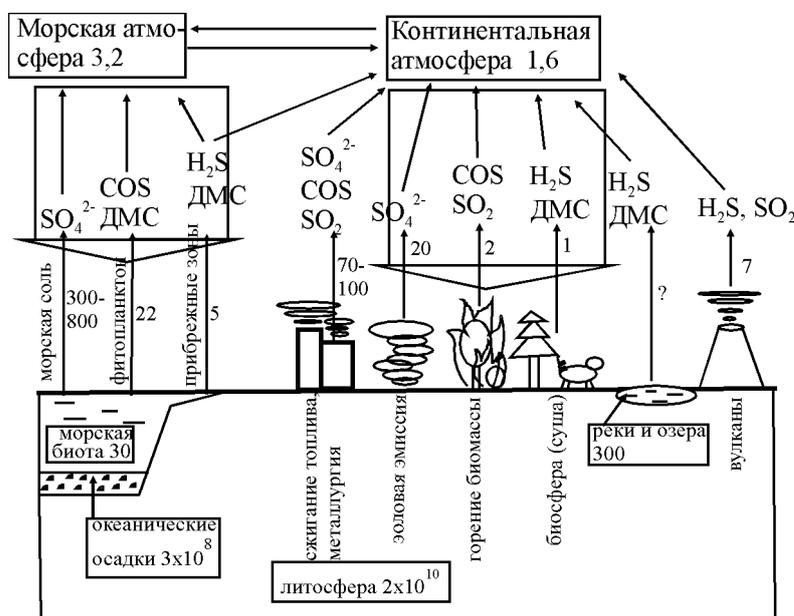


Рис. 6.6. Основные резервуары серы (Тг(S), в рамке) и потоки серных соединений (Тг(S)/год)в атмосферу

Как видно из рис. 6.6, одним из основных природных источников серы является океан. Сульфаты морского происхождения обнаружены в облачной и дождевой воде за сотни

километров от океана. Их доля в общем количестве сульфатов, растворенных в осадках и облаках, составляет от 1 до 30%. Глобальный поток морских сульфатов в атмосферу достигает 300–800 Тг(S)/год. 1 Тг = 1 тераграмм = 1×10^{12} г = 1 млн. т., Тг(S) означает количество серы, входящей в состав вещества. Т.е., при переносе серных сульфатов в атмосферу поступает $(300-800) \times 10^{12}$ г серы, масса сульфатов в целом не оговаривается.

Океан является источником большей части атмосферного диметилсульфида (ДМС, более 20 Тг(S)/год) и около 50% COS (около 0,3 Тг(S)/год). ДМС и COS образуются в основном в открытом океане в результате жизнедеятельности фитопланктона. В прибрежных зонах океана в атмосферу поступает H_2S и ДМС. Эти соединения также имеют биогенное происхождение. Они являются результатом жизнедеятельности бактерий, которые в бескислородной (анаэробной) среде используют для дыхания сульфаты, как электронные акцепторы вместо молекул кислорода. Этот процесс особенно активно протекает в илах на морских побережьях, в болотах, в морских донных отложениях. В результате образуется сероводород и диметилсульфиды.

При горении биомассы сера поступает в атмосферу в составе SO_2 и, в меньшем количестве, в виде COS. Этот поток в целом составляет 3–7 Тг(S)/год.

Поступление серы в атмосферу при вулканических извержениях происходит в основном в виде газообразного оксида серы SO_2 и в среднем составляет около 10 Тг(S)/год. При крупных извержениях поступление за счет вулканизма может значительно возрасти, до 20 Тг(S)/год. Количество оксида серы, поступающее от действующих вулканов может составлять от нескольких килограмм до нескольких тонн SO_2 в день. В результате мощных извержений диоксид серы может достигать стратосферы.

Глобальный ежегодный вынос сульфатов в атмосферу в составе пыли (эоловая эмиссия) составляет примерно 10–30 Тг(S)/год.

Растения и животные нуждаются в сере для синтеза органических серосодержащих аминокислот. Животные получают серу через органическую пищу. Многие же мхи, лишайники, растения, бактерии могут получать серу путем прямого усвоения сульфатов. После отмирания организмов восстановленные серные соединения (в основном в виде ДМС и H_2S) возвращаются в атмосферу. Поток серы в результате жизнедеятельности континентальной биоты составляет около 1 Тг(S)/год.

Источники антропогенных выбросов серы в атмосферу – сжигание ископаемого топлива и металлургия (COS , SO_4^{2-} , SO_2). В настоящее время поток от них превысил общее поступление в атмосферу серы от всех других источников неморского происхождения.

6.3.2. Глобальный цикл серы

Как видно из рис. 6.7, основная тенденция преобразований серных соединений в атмосфере – их постепенное окисление до высшей возможной степени окисления (+6) с образованием серной кислоты H_2SO_4 .

Выведение (сток) серных соединений из атмосферы происходит вместе с осадками, чья кислотность от этого заметно увеличивается, и за счет сухого осаждения (например, сульфатной пыли). Газообразные соединения поглощаются почвой и водной поверхностью.

В атмосфере Земли содержится примерно 4,8 Тг серы, из которых 2/3 приходится на океаническую атмосферу (см. рис. 6.6). Большая часть серы содержится в литосфере – 2×10^{10} Тг(S), а также в океанических осадках – 3×10^8 Тг(S). В океане основная масса серы содержится в составе биоты.

Процессы поступления серных соединений в атмосферу, их дальнейшее преобразование (окисление) и выведение из атмосферы составляют самую быструю часть общего глобального цикла серы. Обмен серных соединений между биосферой, литосферой и океаном происходит гораздо медленнее, чем обмен каждого из этих резервуаров с атмосферой, поэтому при рассмотрении атмосферного цикла серы ее содержание в биосфере, гидросфере и литосфере считается постоянным.

6.3.3. Влияние серных соединений на климат

По оценкам прямых измерений и результатов, полученных на основе моделирования, наибольший климатический эффект из всех серных соединений оказывают сульфатные аэрозоли. Прямой эффект роста их концентрации в тропосфере и стратосфере – понижение температуры воздуха. Сульфатные аэрозоли отражают приходящую коротковолновую солнечную радиацию. Радиационный эффект при нынешних тенденциях роста содержания сульфатного аэрозоля выражается в уменьшении количества поступающей к поверхности солнечной радиации на $\sim 0,8$ Вт/м² по сравнению с доиндустриальным периодом.

Косвенное влияние сульфатных аэрозолей проявляется в изменении размера облачных капель, что, согласно модельным расчетам, обобщенным в отчетах Международной группы экспертов по изменению климата (IPCC, 2013), также может способствовать понижению температуры тропосферы.

Хорошо известно, что изменение температурного режима отмечалось после крупных вулканических извержений. Понижению температуры нижней тропосферы способствовало как большое количество вулканической пыли, препятствующей притоку солнечной радиации, так и возрастание концентрации сульфатных аэрозолей. Эти свойства серных соединений рассматриваются, как основа некоторых геоинженерных технологий, разрабатываемых для влияния на температуру воздуха через изменение радиационного баланса.

6.4. СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

6.4.1. Углеродные соединения в атмосфере, их источники и стоки

Углерод в атмосфере присутствует в составе органических и неорганических соединений. Наиболее часто встречающиеся в атмосфере *органические* углеродсодержащие вещества представлены в табл. 6.4. Рассмотрим некоторые из них.

Таблица 6.4

Основные атмосферные органические соединения				
Вещество	Формула	Типичный источник	Сток	Концентрация, млрд ⁻¹
Метан	CH ₄	Микробиота, природный газ	ОН	1,7
Этан	C ₂ H ₆	Транспорт	ОН	0–100
Этилен	C ₂ H ₄	Транспорт, микробиота	ОН, O ₃	0–100
Изопрен	C ₅ H ₈	Растительность	ОН, O ₃	0,2–30
Ацетилен	C ₂ H ₂	Транспорт	ОН	0–100
Формальдегид	HCHO	Транспорт	hν, ОН	
Ацетон	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, ОН	0–10
Муравьиная кислота	HCOOH		Дождь	

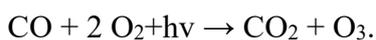
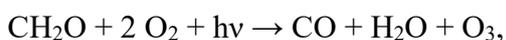
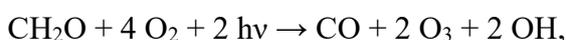
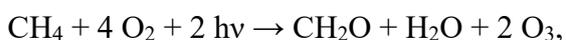
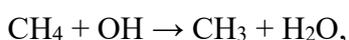
В атмосфере одним из наиболее распространенных углеводородов является *метан*. Большая его часть имеет природное происхождение, поэтому метан имеет глобальное распространение. Многие другие органические вещества попадают в атмосферу от антропогенных источников (транспорт, промышленность), поэтому максимумы их концентраций приурочены к городам. Подобно углекислому газу, метан – сильный парниковый газ. Более того, в пересчёте на одну молекулу сечение поглощения теплового излучения для метана оказывается в 20-25 раз больше соответствующего значения для углекислого газа. Согласно Пятому оценочному отчёту Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) прямое мгновенное радиационное возмущающее воздействие (МРВВ) метана для 1750-2011 гг. составило 0.48±0.05 Вт/м². Однако влияние метана на химические процессы в атмосфере приводит к оценке полного МРВВ CH₄ за указанный период, равной 0.97±0.23 Вт/м².

Глобальный поток метана в атмосферу составляет 410–660 Тг/год. Поступление метана за счет природных источников – 160 Тг/год, где основной вклад вносит эмиссия с переувлажненных территорий (болот, побережий озер, рек и океанов). Вклад антропогенных источников – 375 Тг/год. Из них 100 Тг/год выбрасывается в атмосферу из-за сжигания ископаемого топлива и промышленных процессов, сопутствующих его добыче. Другие источники CH₄ связаны с биологическими процессами: кишечная ферментация (65–100

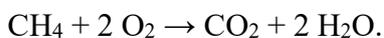
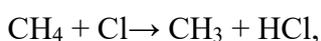
Тг/год), рисовые чеки (20–100 Тг/год), горение биомассы (20–80 Тг/год), мусорные свалки (20–70 Тг/год), отходы жизнедеятельности животных (20–30 Тг/год). Концентрация метана в атмосфере за индустриальный период значительно выросла, от примерно 700 млрд⁻¹ до 1843 млрд⁻¹ в 2016 г. Это соответствует увеличению массы метана в атмосфере на 3 тыс. Тг.

Выведение метана из атмосферы осуществляется за счет окисления его тропосферным радикалом ОН (360–530 Тг/год), перехода в стратосферу (32–48 Тг/год), поглощения почвой (15–45 Тг/год).

Важнейшим стоком метана в атмосфере (почти 90% от полной интенсивности стока) является его разрушение при реакции с гидроксил-радикалом ОН• с образованием углекислого газа:



Кроме того, метан разрушается при взаимодействии с хлором и окисляется молекулярным кислородом:



Метан слабо растворим в воде – при нормальных условиях его растворимость равна $2 \cdot 10^{-5}$ кг(СН₄)/кг(Н₂О) и на 2 порядка меньше соответствующего значения для СО₂, равного $1.4 \cdot 10^{-3}$ кг/кг. Как следствие, водные объекты (в том числе океан) практически не поглощают СН₄ из атмосферы.

Среднее время нахождения метана в земной атмосфере (определяемое как отношение массы метана в атмосфере к интенсивности его разрушения) при использовании массы СН₄ в атмосфере составляет порядка десяти лет. С учетом этого метан в атмосфере может считаться хорошо перемешанным газом, по крайней мере, в тропосфере. Тем не менее, отмечается значительный межширотный перепад содержания метана в нижней тропосфере: среднее значение концентрации метана в Северном полушарии на 80-100 млрд⁻¹ больше, чем в Южном. Размах годового хода СН₄ максимален над сушей средних и субполярных широт Северного полушария, где он достигает 30-40 млрд⁻¹. В Южном полушарии он меньше (10-20 млрд⁻¹) и в средних широтах этого полушария почти не зависит от широты. При этом в обоих полушариях, несмотря на интенсификацию основных источников метана летом, содержание СН₄ достигает минимума именно летом и осенью из-за соответствующей интенсификации химического разрушения метана в атмосфере. В конце 1990-х-начале 2000-х гг. рост

содержания метана в атмосфере заметно замедлился с 10-15 млрд⁻¹/год до ≈5 млрд⁻¹/год. Причины этого до сих пор являются дискуссионными. Наиболее вероятной причиной, однако, является уменьшение антропогенных эмиссий метана в атмосферу в 1990-х гг. и ослабление выделения метана болотами и влажной почвой в 2000-х гг. Быстрый рост концентрации атмосферного метана возобновился в 2007 г. С учетом важности влияния метана на состояние климата в последние десятилетия активно разрабатываются схемы интерактивного метанового цикла для глобальных климатических моделей. Одним из крупных резервуаров метана являются многолетнемерзлые породы. Например, современный выход в атмосферу метана, освобождающегося при таянии едомных возвышенностей, занимающих в Северо-Восточной Сибири площадь более 2 млн. км², оценивается в 4 Мт/год, а общие запасы метана в едоме составляют примерно 500 Гт в пересчёте на углерод, что в 100 раз больше ежегодного выброса в атмосферу углерода, освобождаемого при сжигании ископаемого топлива.

Другие значимые для атмосферы неметановые углеродные органические соединения называются *летучие органические вещества* (ЛОС). В атмосфере они, как правило, присутствуют в виде раствора или взвеси в каплях или жидких аэрозолях.

ЛОС биогенного происхождения оказывают важное влияние на химию атмосферы. Изопрен (C₅H₈) – продукт фотосинтетических процессов в растениях – активно поступает в атмосферу, в особенности в лиственных лесах. Его эмиссия заметно усиливается с повышением температуры. Это можно заметить в жаркий день по колышущимся потокам испарений над лесом. Наибольшая эмиссия углеводородов растительностью наблюдается в тропиках, где температуры высоки и очень большая биомасса. Там, как и в средних широтах, изопрен доминирует среди других углеводородов, выделяемых растениями. Надо отметить, что колебания объемов эмиссии углеводородов в течение года связаны с циклом растительности, выраженным более всего в средних и высоких широтах, и связаны с опадом и разложением растительной биомассы поздним летом и осенью (Zimov et al., 1997). В тропиках выброс углеводородов растениями более стабилен в течение года. Глобальное поступление биогенных углеводородов (1150 Тг/год) гораздо больше, чем вклад антропогенных источников (142 Тг/год). Автомобильный транспорт – основной источник антропогенных VOC, которые попадают в атмосферу в результате испарения или неполного сгорания топлива.

Из *неорганических* углеродных соединений в атмосфере наиболее распространены угарный газ CO и углекислый газ CO₂. Главный источник CO в атмосфере – окисление метана (400–1000 Тг/год), другие источники – промышленность (300–550 Тг/год), горение биомассы (300–700 Тг/год), окисление неметановых углеводородов (этан, этилен, ацетилен,

формальдегид и др. – 200–600 Тг/год), океаны (20–200 Тг/год), биота (60–160 Тг/год). Основные процессы выведения CO из атмосферы – реакции с OH (1400–2600 Тг/год), поглощение почвой (250–640 Тг/год).

CO₂ – диоксид углерода, углекислый газ. Его количество в атмосфере, относительно стабильное на протяжении многих столетий нашей эры, после 1850 года возросло с 280 млн⁻¹ и теперь превышает 400 млн⁻¹. CO₂ – парниковый газ и играет важную роль в формировании климата Земли. Его основные полосы поглощения – 1,44; 1,60; 2,02; 2,70 и 4,31 мкм. Кроме того, CO₂ – один из главных источников углерода, необходимого живым организмам. С точки зрения химической активности CO₂ довольно инертен, исключая большие высоты, где он может подвергаться фотодиссоциации.

Регулярные измерения содержания CO₂ в атмосфере ведутся с 1957 года. Самый длинный непрерывный ряд данных наблюдений относится к станции Мауна-Лоа, Гавайи (см. рис. 2.4).

Антропогенные источники CO₂ в атмосфере – сжигание топлива, производство цемента, сельское хозяйство. Природные источники углекислого газа в атмосфере – биота (дыхание, фотосинтез), окисление других углеводов, пожары, вулканы. Поступление CO₂ в атмосферу с поверхности океана происходит в процессе газообмена, а также деятельности океанической биоты. Наиболее интенсивен поток CO₂ из океана в экваториальных и субтропических широтах, особенно в районах подъема глубинных вод, обогащенных углекислым газом.

Поглощение CO₂ контролируется биосферой в процессе фотосинтеза и дыхания в зависимости от возраста и состава растительности. Так, старые деревья больше выделяют CO₂, чем поглощают, поэтому в последние десятилетия активно уделяется внимание «омоложению» лесов. Однако, при вмешательстве человека в естественную смену поколений деревьев (вырубку и засаживание молодыми деревьями), возникают сложные обратные связи, реализующие звенья гидрологического цикла при обмене влагой подстилающей поверхности и атмосферы. Это связано как с изменением процесса эвапотранспирации, так и изменением «тяги» корневой системы, регулирующей уровень грунтовых вод.

Пример 6.1. Пусть содержание CO₂ в атмосфере выросло от 280 млн⁻¹ в доиндустриальную эпоху до 400 млн⁻¹ в настоящее время. Как за счет этого изменилась масса углерода в атмосфере, предполагая, что углекислый газ в ней хорошо перемешан?

Решение. Необходимо соотнести отношение смеси CO₂ и массу углерода в атмосфере. По определению, отношение смеси углекислого газа

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_a} = \frac{N_C}{N_a} = \frac{M_a}{M_C} \cdot \frac{m_C}{m_a},$$

где N_C и N_a – число молей углерода (в составе CO₂) и воздуха в атмосфере, m_C и m_a – их массы в атмосфере Земли. Второе равенство отражает предположение, что отношение смеси CO₂ остается одинаковым в

пространстве, после третьего знака равенства используется соотношение $N=m/M$. Изменение массы углерода в атмосфере Δm_C с доиндустриального по настоящее время может быть соотнесено с изменением отношения смеси углекислого газа за это же время ΔC_{CO_2} . Далее выполняем вычисление (в единицах СИ):

$$\Delta m_C = m_a \frac{M_C}{M_a} \cdot \Delta C_{CO_2} = 5.2 \times 10^{18} \cdot \frac{12 \times 10^{-3}}{29 \times 10^{-3}} = (400 \times 10^{-6} - 280 \times 10^{-6}) = 258 \times 10^{12} \text{ кг} = 258 \text{ млрд. т (!)}$$

Последние годы большое внимание стало уделяться галокарбонам – углеродным соединениям, содержащим галогены (хлор, фтор, бром). Их поступление в атмосферу стало заметным с ростом промышленности. В 1940 г. поток галокарбонов антропогенного происхождения был близок к нулю, в 1990 году он достиг 2,5 Тг/год. Среди галокарбонов наиболее известны CFC-11 и CFC-12 – долгоживущие соединения хлорфторуглерода, влияющие на содержание озона в атмосфере.

6.4.2. Глобальный цикл углерода

Основные резервуары углерода – океан, литосфера (осадочные породы), биосфера, атмосфера. Соотношение количества углерода между ними управляется путем его обмена между резервуарами (рис. 6.8). Как и в случае с серой, в каждом резервуаре происходят химические и фазовые превращения углеродных соединений.

Как видно из рис. 6.8, наибольшее количество углерода содержится в океанических и континентальных осадочных породах литосферы, а также в почве. Часть углерода присутствует там в виде карбонатов – 5×10^{10} Тг(C), другая часть существует в виде органических соединений – $1,2 \times 10^{10}$ Тг(C).

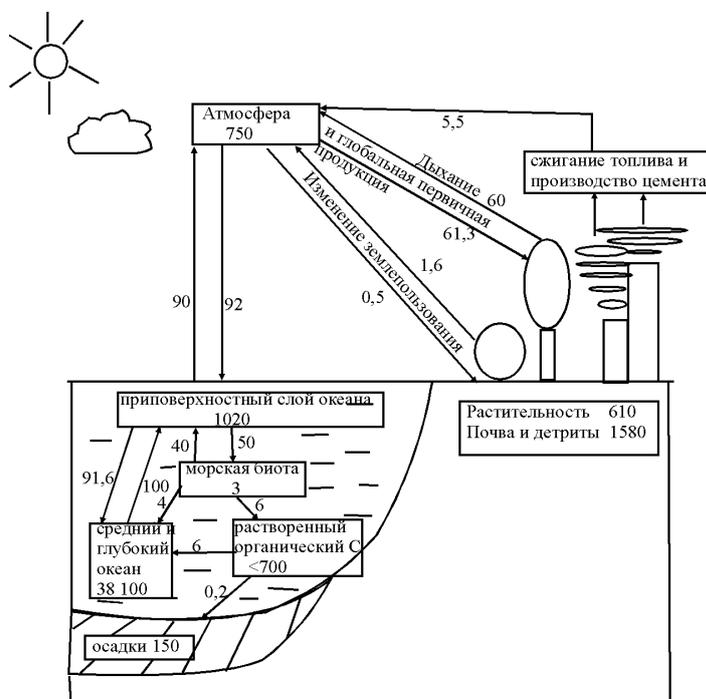
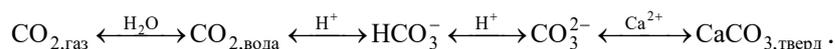


Рис. 6.8. Глобальный цикл углерода – содержание резервуаров (дано в рамках, Гт(C), 1 Гт=1 гигатонна= 10^3 тераграмм= 10^3 Тг) и потоки между ними (Гт(C)/год)

Океан содержит примерно в 50 раз больше углерода, чем атмосфера. В доиндустриальный период (до 1850 г.) 98% растворенного CO₂ находилось в океане и только 1,9% – в атмосфере. С тех пор скорость поступления углекислого газа в атмосферу сильно возросла, его концентрация в атмосфере увеличилась. К настоящему времени лишь около 40% от объема антропогенного CO₂, поступившего в атмосферу с 1850 года, успело раствориться в океане. Время совершения полного цикла обмена углерода между биосферой океана и суши составляет десятки и сотни лет. Поэтому резкий рост концентрации CO₂ в атмосфере не может быть быстро сбалансирован усилением потока углерода между резервуарами. Тем не менее, согласно принципу Ле Шателье, если распространять его на биогеохимические процессы, внешнее воздействие на систему, выводящее ее из равновесия, вызывает в системе процессы, направленные на ослабление воздействия. Так, например, в условиях роста концентрации CO₂ может измениться биопродуктивность суши и океана, вызывая уменьшения количества CO₂ в атмосфере и изменения температурного режима.

Концентрация CO₂ в океане растет с глубиной, в то время как температура воды с глубиной уменьшается. Растворение CO₂ в морской воде схематически можно показать так:

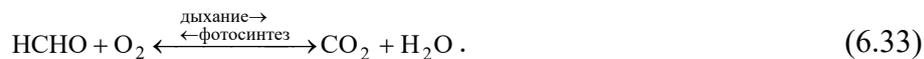


В конце образуется карбонат кальция, который может осаждаться на дно. В основном растворение CO₂ в поверхностных водах океана происходит в высоких широтах, где температура воды ниже. Там охлажденные и распресненные океанические воды погружаются, обогащенные CO₂. Далее перенос CO₂ осуществляется глубинными течениями. Подъем глубинных вод, богатых CO₂, возвращает CO₂ в цикл газообмена между океаном и атмосферой. Максимальные потоки CO₂ из океана наблюдаются в экваториальной и субтропической зоне в районах апвеллинга.

Источник органического углерода в океане – фотосинтез, в процессе которого CO₂ усваивается фитопланктоном. Так называемая «биологическая помпа» реализуется в процессе жизнедеятельности фито- и зоопланктона. Она регулирует процесс усвоения растворенного неорганического углерода планктоном и перехода его в биомассу, и, далее, в растворенный органический углерод. Последний постепенно опускается в глубины океана за счет силы тяжести и миграции планктона, переходя в процессе погружения в неорганические формы. Накопление углерода в осадочных породах выводит его из быстрого цикла газообмена океана и атмосферы на тысячи лет.

С поверхности океана углерод поступает в атмосферу в составе CO₂, ДМС, метана и других органических соединений, являющихся продуктами жизнедеятельности планктона и водорослей.

В биосфере органическая материя является резервуаром углерода, который фиксируется живыми организмами в процессе дыхания и фотосинтеза. На примере окисления органического вещества (формальдегида) образование углекислого газа в процессе жизнедеятельности выглядит так:



Углерод содержится в живой биомассе, листовом опаде, отмерших частях растений, почвенном гумусе. Разница усвоенного растениями углерода в процессе фотосинтеза и углерода, выделяемого ими в процессе дыхания, называется продукционная способность или первичная продуктивность (ПП, или NPP – Net Primary Production). Максимум ПП наблюдается у тропических дождевых лесов – 17 Гт(С)/год и саванн – 7 Гт(С)/год. Они усваивают самые большие объемы углерода из атмосферы, который идет на образование и рост биомассы. Минимум ПП – в тундре – 0,5–0,9 Гт(С)/год. Несмотря на то, что площадь океана больше, биомасса суши поглощает из атмосферы больше углерода, чем океаническая биота.

Скорости обмена углеродом между четырьмя основными резервуарами отличаются. Какое же звено этой цепи преобразований углерода контролирует интенсивность обмена? Самый медленный цикл обмена углерода включает литосферу. Гораздо быстрее происходит обмен между атмосферой и биосферой, хотя в почвенном гумусе время пребывания углерода может составлять сотни лет. Океану необходимо время, чтобы приспособиться к изменению концентраций CO_2 в атмосфере и достигнуть нового равновесия. Это время определяется скоростью перемешивания океанических вод, их температурой, активностью потребления CO_2 фитопланктоном. Верхний слой океана приспосабливается к изменению CO_2 в течение нескольких лет. Для достижения равновесия с глубинным океаном требуется не менее тысячи лет.

Считается, что на геологических масштабах времени содержание углерода в океане управляется балансом между выветриванием горных пород и осаждением CaCO_3 . Существуют и другие гипотезы, согласно которым атмосферный CO_2 является ключевым звеном в управлении балансом углерода на Земле.

Например, согласно гипотезе Дж.Уокера (J. C. G. Walker) именно атмосферный CO_2 за счет отрицательной обратной связи поддерживает глобальный баланс между скоростью поступления CO_2 в атмосферу при дегазации мантии из земной коры и скоростью выведения CO_2 путем осаждения карбонатов в океане. Согласно этой гипотезе именно CO_2 является причиной того, что температура на Земле превышает точку замерзания воды, а также того, что малая активность Солнца в раннюю эпоху существования Земли компенсировалась

повышенными концентрациями CO_2 в атмосфере, который, являясь парниковым газом, способствовал повышению температуры воздуха.

Глобальная схема переходов углерода на геологических масштабах времени между резервуарами при наличии жидкой воды и отсутствии биосферы схематически показана на рис. 6.9 для некоторой гипотетической планеты X. По последовательности преобразований углерода, представленной на рисунке, можно проследить схему контроля температуры углекислым газом по гипотезе Уокера. Если концентрация CO_2 в атмосфере возрастает, то «передача» этого «сигнала» постепенно произойдет на протяжении всей цепи преобразования углерода – парниковый эффект увеличения концентрации CO_2 может вызвать рост температуры воздуха, следствие этого – усиление испарения с поверхности океана, затем – увеличения количества атмосферных осадков, что приведет к усилению вымывания кальцита CaO из горных пород и выноса его в океан. При взаимодействии CaO с растворенным в океане CO_2 образуется CaCO_3 , который осаждается на дно и выводит излишки углерода из быстрого цикла обмена между атмосферой и океаном. Таким образом, концентрации CO_2 в атмосфере понижаются, возвращаясь к некоторому равновесному уровню. Этот пример (правда, в нем отсутствует биосфера) демонстрирует способность геосферы к саморегуляции при росте концентрации CO_2 .

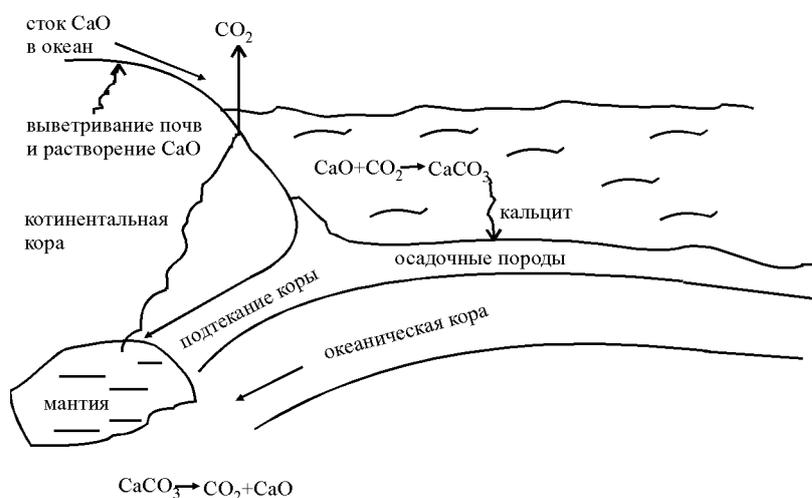


Рис. 6.9. Химический цикл углерода на планете X

В продолжение гипотезы Уокера изменения в углеродном цикле при уменьшении содержания CO_2 в атмосфере рассмотрел В. Брёкер (W. S. Broecker) на примере другой экстремальной ситуации, в которой на условной планете X вся вода замерзла. В этом случае ослабевают выветривание горных пород (см. рис. 6.9) и прекращается растворение континентального кальцита CaO . В то же время продолжается поступление CO_2 в атмосферу в числе других газов за счет дегазации мантии. CO_2 в отсутствие воды должен аккумулироваться в атмосфере, поскольку раствориться в океане он не может. Накопление

CO₂ в атмосфере может привести к увеличению температуры воздуха, таянию замерзшей воды, выпадению осадков и возобновлению вымывания кальцита на континентах и его выноса в океан, где он может быть связан вновь при взаимодействии с CO₂ и осажден в виде карбонатов. Согласно этой гипотезе современный температурно-радиационный режим земной атмосферы сформировался во многом благодаря дегазации CO₂ на начальной стадии существования Земли.

Другим примером контроля цикла CO₂ и обратных связей в системе океан-климат является обмен углеродом между океаном и атмосферой в процессе жизнедеятельности планктона («биологическая помпа»). Так, рост некоторых видов океанического планктона, активно усваивающего атмосферный CO₂, контролируется доступностью железа, которое может поступать в океан вместе с континентальной пылью. Вынос пыли в океан, в свою очередь, определяется климатическими и циркуляционными условиями. Существование этой связи позволяет предположить наличие вариантов изменений в системе океан-атмосфера, представленных на рис. 6.10. Интенсивность поглощения атмосферного CO₂ планктоном зависит от климатических условий, контролирующих вынос железосодержащих аэрозолей в океан.

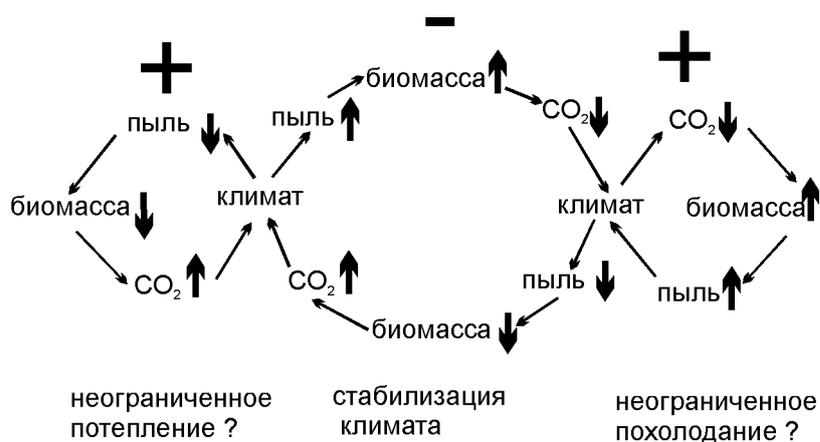


Рис. 6.10. Возможные обратные связи в системе океан-атмосфера, возникающие за счет изменения биомассы планктона. Количество планктона влияет на концентрацию CO₂ в атмосфере, что может способствовать изменению климата и, далее, условиям выноса железосодержащей пыли с континентов в океан. Слева и справа показаны положительные обратные связи. В центре – отрицательные.

6.4.3. Влияние углеродных соединений на климат

Идея о влиянии углекислого газа на глобальный климат выдвигалась еще С. Аррениусом (S. A. Arrhenius, 1896, 1903 гг.) и Т. Чамберлином (T. Chamberlin, 1897, 1898, 1899 гг.), и даже ранее о механизме парникового эффекта писал Жозеф Фурье в статье «Записка о температурах земного шара и других планет». Аррениус и Чамберлин предположили, что именно изменения концентрации CO₂ в атмосфере стали причиной четвертичного оледенения. С. Аррениус (1908 г.) на основе вычислений определил, что

удвоение концентрации атмосферного CO₂ приведет к росту средней глобальной температуры на ~4° С.

В 1960-е гг. в СССР Михаил Иванович Будыко создал энерго-балансовую модель климата, которая стала базовой в современных исследованиях глобального потепления, а также при исследовании механизмов изменений климата в геологическом прошлом. В 1971 г., М. И. Будыко высказал убеждение, что в ближайшем будущем начнется глобальное потепление, которое в следующем веке достигнет нескольких градусов. Эта точка зрения была изложена им в брошюре „Влияние человека на климат“ (1972).

В 1980-90-х годах повышение средней температуры воздуха у земной поверхности достигло рекордно высоких значений, которые соответствовали количественному прогнозу М. И. Будыко. Но еще в конце 1960-х гг. М.И. Будыко заинтересовался влиянием на климат не только солнечной радиации, но и внутренних атмосферных факторов, таких как концентрация двуокиси углерода и мелкие пылевые частицы или аэрозоль. Свои идеи на эту тему он объединил в вышедшей в 1971 г. книге «Климат и жизнь». В этом фундаментальном исследовании М.И. Будыко показал, как климат мог изменяться в прошлом под воздействием вулканической активности, которая, с одной стороны, насыщала атмосферу CO₂, а с другой – приводила к повышению в атмосфере концентрации аэрозольных частиц. Вариации атмосферной концентрации двуокиси углерода вызывали изменения парникового эффекта и влияли на температуру поверхности планеты. При этом в течение последних нескольких сотен миллионов лет концентрация атмосферного CO₂ в основном понижалась, что, по мнению М.И. Будыко, хорошо согласовывалось с данными палеоклиматических реконструкций, указывающих на более теплый климат прошлых эпох. Вместе с тем вулканическая активность приводила и к выбросам в атмосферу двуокиси серы, которая приводила к образованию в атмосфере мельчайших аэрозольных частиц со свойством высокого отражения коротковолновой радиации. Такие частицы на коротких интервалах времени после извержений вулканов понижали температуру поверхности, создавая «антипарниковый эффект». Таким образом, М.И. Будыко определил два наиболее важных для понимания истории климата планеты фактора: атмосферная концентрация CO₂ и атмосферный аэрозоль. В 1974 г. вышла его книга «Климат и жизнь», где излагаются идеи возможного влияния человека на климат, положенные в настоящее время в основу разрабатываемых геоинженерных технологий. В настоящее время Международная группа экспертов по изменению климата МГЭИК свидетельствует, что радиационный форсинг (см. определение во Введении) CO₂ максимален по сравнению с другими парниковыми газами и превышает 1.5 Вт/м².

Помимо углекислого газа, первого значимого после водяного пара парникового газа в атмосфере Земли, многие углеродные соединения заметно влияют на формирование радиационного баланса системы Земля-атмосфера. Метан, галокарбоны относят к числу важных парниковых газов, рост концентрации которых может привести к увеличению температуры атмосферы, особенно ее нижних слоев (см. Таблицу В.1 во Введении). Метан и неметановые углеводороды влияют на концентрацию озона, который также является парниковым газом.

Контрольные вопросы

23. Какие соединения в атмосфере относят к малым газовым составляющим?
24. Назовите основной парниковый газ.
25. Охарактеризуйте основные черты пространственного распределения водяного пара в атмосфере.
26. В чем заключается влияние водородных радикалов на химию атмосферы и климат?
27. Перечислите источники и стоки основных азотных соединений в атмосфере?
28. Перечислите основные серные соединения в атмосфере.
29. Какова роль серных соединений в атмосфере в формировании климата?
30. В чем заключается антропогенное влияние на содержание серных соединений в атмосфере?
31. Опишите особенности географического распределения серных соединений в атмосфере.
32. В чем состоит влияние серных соединений на климат?
33. Назовите основные углеродные соединения в атмосфере?
34. В чем заключается роль углеродных соединений в формировании энергетического бюджета атмосферы?
35. Каким образом цикл преобразования метана влияет на содержание атмосферного озона?
36. Каково антропогенное влияние на содержание атмосферного углекислого газа?
37. Каково участие океана в изменении содержания CO_2 в климатической системе?
38. Какие обратные связи могут возникать в системе океан-атмосфера-атмосфера в процессе обмена углекислым газом и продуктов его преобразования?
39. Каково влияние углеродных соединений на климат?

Глава 7

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

7.1. Радиоактивные изотопы

7.1.1. Естественная и искусственная радиоактивность

Радиоактивность – это превращение атомных ядер одних химических элементов в ядра других элементов. Самопроизвольное превращение ядер называется *естественной радиоактивностью*. Радиоактивность была открыта в 1896 году французским физиком А. Беккерелем (Н. Becquerel) при изучении люминесцентного излучения. В 1898 г. Мария Кюри и Пьер Кюри (М. Curie, P. Curie) обнаружили радиоактивность тория, позднее ими были открыты радиоактивные элементы полоний и радий. В настоящее время экспериментально установлено, что радиоактивны, то есть не имеют стабильных изотопов, все химические элементы с порядковым номером, большим 82 (то есть начиная с висмута).

В отличие от естественной радиоактивности, *искусственная радиоактивность* – это радиоактивность изотопов, полученных в результате ядерных реакций. Ядерные реакции – это искусственные превращения атомных ядер, которые вызываются их взаимодействием с различными частицами или друг с другом.

Существует около трехсот устойчивых (стабильных) и около двух тысяч неустойчивых (радиоактивных) изотопов всех известных химических элементов.

С точки зрения метеорологии и климатологии радиоактивные и стабильные изотопы представляют интерес постольку, поскольку их концентрация в природных объектах и, в частности, в атмосфере может служить своеобразным маркером перемещения и хронометром. Такой хронометр позволяет оценить время пребывания изотопа в рассматриваемом объекте и выстроить картину динамики состояния атмосферы на протяжении нескольких дней, лет или тысячелетий.

Атомное ядро любого химического элемента состоит из положительно заряженных протонов и не имеющих электрического заряда нейтронов. Количество протонов в ядре (заряд ядра) совпадает с атомным номером химического элемента в периодической системе Менделеева. Ядра атомов химического элемента с одним и тем же зарядом, но отличающиеся числом нейтронов в ядре, называются *изотопами*. Например, изотопы водорода: ${}^1_1\text{H}$ (называемый также протий), ${}^2_1\text{H}$ (дейтерий – D), ${}^3_1\text{H}$ (тритий – T); изотопы урана: ${}^{235}_{92}\text{U}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$.

Запись ${}^m_p\text{Y}$ означает, что в атомном ядре химического элемента Y имеется $m=p+n$ протонов (p) и нейтронов (n); m – массовое число ядра. Поскольку число протонов (p) у одного и того же химического элемента остается постоянным, то изотопы одного элемента

обычно записывают с использованием только верхнего индекса, обозначающего массовое число – ${}^m\text{Y}$.

Изотопы часто называют *нуклидами* (нуклиды – совокупность атомов с ядрами определенного состава, то есть с определенным числом протонов и нейтронов); радиоизотопы – *радионуклидами*.

В условиях естественной радиоактивности ядра радиоактивных изотопов одного химического элемента превращаются в ядра изотопов других химических элементов. При этом происходит испускание определенных частиц: α -, β -излучений, электромагнитного γ -излучения. α -излучение – это поток ядер гелия, β -частицы являются потоком быстрых электронов, γ -излучение – жесткое электромагнитное излучение, обладающее наибольшей проникающей способностью по сравнению с другими радиоактивными излучениями.

В основе большинства экспериментальных методов обнаружения радиоактивных излучений лежат их свойства, установленные по взаимодействию с веществом:

а) Радиоактивное излучение вызывает люминесценцию ряда твердых и жидких тел.

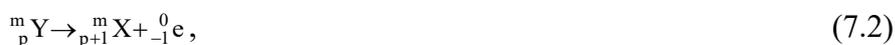
б) Радиоактивное излучение вызывает ионизацию газов, а иногда и твердых и жидких тел, сквозь которые оно проходит.

в) Все радиоактивные излучения способны в разной степени влиять на химические превращения других веществ, например, они вызывают почернение фотопластинок.

При α -распаде массовое число ядра уменьшается на 4, а заряд ядра на 2 элементарных положительных заряда (элемент смещается на две клетки влево в периодической системе Менделеева):



При β -распаде массовое число не меняется, а заряд ядра увеличивается (химический элемент перемещается на одну клетку вправо в периодической системе Менделеева):



где ${}^0_{-1}\text{e}$ - обозначение электрона.

Продукты распада, как правило, сами являются радиоактивными. Последовательность таких радиоактивных превращений называется радиоактивным рядом, продукты превращений – семейством.

Среди тяжелых нуклидов выделяются три семейства, характеризующихся естественной радиоактивностью: семейство урана ${}^{238}_{92}\text{U}$, семейство тория ${}^{232}_{90}\text{Th}$, семейство актиния ${}^{231}_{89}\text{Ac}$. В каждом естественно-радиоактивном ряде цепочка радиоактивных превращений

заканчиваются на устойчивых ядрах изотопов свинца: на ядре $^{206}_{82}\text{Pb}$ для семейства урана, $^{208}_{82}\text{Pb}$ – для семейства тория, $^{207}_{82}\text{Pb}$ – для семейства актиния.

Искусственная радиоактивность изотопов связана с нарушением устойчивости (стабильности) атомного ядра, которое в результате ядерных реакции может оказаться «перегруженным» нейтронами или протонами.

В то время, как природные радиоизотопы постоянно поступают в атмосферу и выводятся из нее в цикле естественного круговорота, интенсивность поступления искусственных радиоизотопов в атмосферу зависит от антропогенной деятельности и использования процессов, основанных на ядерных реакциях.

7.2. Единицы измерения радиоактивности

Характеризуя процесс радиоактивного распада, используют следующие основные понятия.

Среднее время жизни радиоактивного изотопа – это время существования первоначального количества ядер химического элемента τ , за которое эти ядра полностью подвергнутся распаду. Единицы измерения τ - секунды, минуты, сутки, годы.

Постоянная распада λ - величина обратно пропорциональная τ , $\lambda=1/\tau$. Она характеризует уменьшение числа ядер на величину ΔN , подвергающихся распаду за единицу времени Δt , по сравнению с их начальным числом N , которое было к началу момента времени Δt . Другими словами, λ – это скорость уменьшения числа ядер в процессе радиоактивного распада.

$$\lambda = 1/\tau = -\frac{\Delta N / N}{\Delta t} . \quad (7.3)$$

Единицы измерения λ – с^{-1} , мин^{-1} , сут^{-1} , год^{-1} .

Если записать выражение (10.3) в дифференциальном виде

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N , \quad (7.4)$$

тогда решение (10.4) будет выглядеть так:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} . \quad (7.5)$$

Выражение (7.5) характеризует экспоненциальное убывание во времени числа радиоактивных ядер и называется *основной закон радиоактивного распада*. Этот закон был открыт Фредериком Содди (F.Soddy) и Эрнестом Резерфордом (E. Rutherford) экспериментальным путём и сформулирован в 1903 году.

Период полураспада $\tau_{1/2}$ – это время, за которое распадается половина первоначального количества ядер. По прошествии времени, равного периоду полураспада, количество

радиоактивных атомов уменьшится наполовину, уравниваясь с числом дочерних атомов.

Связь τ и $\tau_{1/2}$ выражается формулой:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 \tau \approx 0,693 \tau. \quad (7.6)$$

Еще одна характеристика интенсивности радиоактивного распада – *активность*, равная числу распадов за единицу времени. Чаще всего применяют следующие единицы активности:

беккерель (Бк), $1 \text{ Бк} = (\text{число распадов})/\text{сек}$;

резерфорд (Рд), $1 \text{ Рд} = 10^6 \text{ Бк}$;

кюри (Ки), $1 \text{ Кюри} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Бк}$.

Для рентгеновского и γ -излучения применяют понятие *экспозиционной дозы излучения* D_x . Это энергетическая характеристика излучения. Она характеризует интенсивность ионизации, вызванной в сухом воздухе этим излучением. Измеряется экспозиционная доза излучения в кулонах на килограмм, Кл/кг. 1 Кл/кг – это такая доза рентгеновского или γ -излучения, при которой в массе воздуха 1 кг, за счет высвобождения в облученном воздухе электронов, возникают ионы, суммарный заряд которых равен 1 кулону. Другая единица измерения D_x – рентген Р. $1 \text{ Р} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ Кл/кг}$. Опасной для человека считается однократно полученная экспозиционная доза, превышающая 500 рентген.

Существует также понятие биологического эквивалента рентгена – по результату ионизации облучаемого биологического объекта, а не сухого воздуха. В этом случае используется единица измерения бэр. $1 \text{ бэр} \equiv 1 \text{ Р} = 10^{-2} \text{ Дж/кг}$, 1 бэр – это поглощенная доза излучения биологически эквивалентная одному рентгену.

Дозой излучения (поглощенной дозой излучения) называется отношение энергии излучения к массе облучаемого вещества. Единицей дозы является грей (Гр, его размерность $\text{м}^2/\text{с}^2$). Грей равен поглощенной дозе излучения, соответствующей энергии 1 Дж ионизирующего излучения любого вида, переданного облученному веществу массой 1 кг. Внесистемной единицей дозы служит рад, $1 \text{ рад} = 10^{-2} \text{ Гр}$.

В настоящее время для оценки биологического воздействия чаще всего используется Зиверт (обозначение: Зв, Sv) — единица измерения СИ эффективной и эквивалентной доз ионизирующего излучения (используется с 1979 г.). Один зиверт — это количество энергии, поглощённое килограммом биологической ткани, равное по воздействию поглощённой дозе гамма-излучения в 1 Гр.

7.3. Источники радиоактивных изотопов в атмосфере, выведение радионуклидов и продуктов их распада из атмосферы

Для анализа состава воздуха на радиоактивность пробы отбираются с помощью специальных воздушных ловушек, адсорбционных фильтров или планшетов со специальным покрытием, на поверхности которых в течение определенного отрезка времени осаждаются атмосферные аэрозоли. В основе методов исследования радиоактивности лежат ионизирующие и фотохимические действия частиц и световых квантов, а также отклонение заряженных частиц в магнитном поле. Два основных принципа лежат в основе определения радионуклидного состава образцов: первый – измерение их радиоактивности, второй – прямое количество атомов–изотопов в образце.

Часто при измерении радиоактивности используются сцинтиляционные счетчики, основанные на способности частиц вызывать сцинтилляции (вспышки) флуоресцирующего экрана. Каждая вспышка выбивает электрон на последовательном каскаде фотокатодов электронного умножителя и на выходе дает импульс тока, который после усиления фиксируется электромеханическим счетчиком импульсов. На электроннолучевой трубке получается кривая, показывающая изменения интенсивности отдельных импульсов, пропорционально энергии частиц. Сцинтиляционный счетчик фиксирует число частиц и их распределение по энергиям. Другие методы позволяют регистрировать радиоактивные частицы благодаря тому, что они усиливают ток, ионизируя среду в газовой камере (счетчик Гейгера). В камере Вильсона пролетающие радионуклиды создают ионы в воздухе, перенасыщенном водяным паром, на ионах происходит конденсация жидкости, что делает видимым след частицы. При помещении такой камеры в магнитное поле траектория частиц искривляется, в зависимости от их заряда. По радиусу кривизны определяется скорость и энергия частиц.

Прямое измерение количества радионуклида в образце может производиться методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS). Ускоренные в сильном электрическом поле изотопы разделяются в магнитном поле и фиксируются сверхчувствительным масс-спектрометром. Эта новейшая методика позволяет анализировать образцы массой менее 1 г. Сейчас техника ускорительной масс-спектрометрии активно используется в геохронологии для измерения концентрации радиоактивного бериллия, хлора, алюминия, углерода.

Существуют искусственные и природные источники радиоактивных изотопов в атмосфере.

Естественные радиоизотопы. Среди природных радиоактивных изотопов выделяют две большие группы: радиоактивные изотопы, образующиеся в земной коре, и радиоизотопы, возникающие под действием космического излучения.

Земная кора содержит радионуклиды, которые распадаются и образуют изотопы, которые затем проникают через поры грунта и выделяются в атмосферу.

Большая часть природных радиоизотопов поступает в атмосферу из земной коры в виде продуктов распада радиоактивных элементов: урана $^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$ (уран-238, 235) и тория $^{232}_{90}\text{Th}$ (торий-232), которые содержатся в литосфере. Уран и торий, распадаясь, выделяют изотопы одного и того же благородного газа радона. Среди них – радон-222 $^{222}_{86}\text{Rn}$, его период полураспада $\tau_{1/2}$ равен 3,83 сут.; радон-220 (торон) $\text{Tn} = ^{220}_{86}\text{Rn}$, $\tau_{1/2} = 54$ сек; и радон-219 (актинон) $\text{An} = ^{219}_{86}\text{Rn}$, $\tau_{1/2} = 3,9$ сек (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Основные продукты распада урана-238 и тория-232		
Элемент	Вид излучения	Период полураспада
Ряд урана-238		
Уран ^{238}U	α	$4,5 \times 10^9$ лет
:	:	:
Радий ^{226}Ra	α	$1,580 \times 10^3$ лет
Радон ^{222}Rn	α, β	3,83 сут
Актинон ^{219}Rn	α	3,9 сек
Радий А ^{218}Po	99,97% α	3,05 мин
Радий В ^{214}Pb	β	26,8 мин
Радий С ^{214}Bi	99,96% β	19,7 мин
Радий D ^{210}Pb	β	22 года
Радий Е ^{210}Bi	β	5 дней
Полоний ^{210}Po	α	140 дней
Ряд тория-232		
Торий ^{232}Th	α	$1,65 \times 10^{10}$ лет
:	:	:
Торий X ^{224}Th	α	3,64 сут
Торон ^{220}Rn	α	54,5 сек
Торий А ^{216}Po	α	0,158 сек
Торий С ^{212}Bi	33,7% α	60,5 мин
	66,3% β	
Торий С' ^{208}Pb	β	3×10^{-7} сек

Как видно из табл. 7.1, период полураспада радона-222, тория-224 и висмута-210 составляет более суток, а для полония-210 и свинца-210 – месяцы и годы. Это позволяет использовать их в качестве своеобразных меток, по которым можно отслеживать движения воздуха, скорости обмена между различными частями атмосферы (например, между полушариями или тропосферой и стратосферой), интенсивность распространения продуктов выброса в атмосферу от единичного источника и т.д.

Степень распространенности радиоактивных изотопов в атмосфере зависит не только от расположения источников, но и от времени полураспада. Изотопы радона проникают в атмосферу за счет диффузии через толщу грунта. Но торон и актинон имеют малый период полураспада, поэтому они успевают достичь лишь приземного слоя атмосферы. Радон-222

может захватываться аэрозолями и переноситься в верхние слои тропосферы. Долгоживущие продукты его распада (свинец, висмут, полоний) могут достигать и нижней стратосферы. Измерение их содержания позволяет оценивать интенсивность обмена воздуха через тропопаузу.

Наиболее интенсивно продукты распада урана и тория поступают в атмосферу в местах разломов земной коры и там, где структура почвы нарушена (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Содержание $^{222}_{86}\text{Rn}$ (Тп) в воздухе

	Концентрация $^{222}_{86}\text{Rn}$, Ки/см ³
В почвенном воздухе	2×10^{-3}
В атмосфере у земной поверхности	
– обычные континентальные районы	$(70-330) \times 10^{-18}$
– континентальные районы с нарушенной структурой почвы	$(400-600) \times 10^{-18}$
– над океаном	$(0,5-3,0) \times 10^{-18}$
– над Антарктидой	$(0,2-2,0) \times 10^{-18}$

Как видно из табл. 7.2, меньше всего изотопов наблюдается в атмосфере над океанами и Антарктидой. Поверхность океана в основном поглощает изотопы. В Антарктиде же мощный ледниковый покров препятствует газообмену между земной поверхностью и воздухом.

Концентрация в атмосфере радона и продуктов его распада имеет суточный ход. Максимум содержания изотопов в приземном слое достигается на рассвете, когда турбулентное перемешивание ослаблено, минимум – в дневные часы. Особенности годового хода различаются для разных географических районов. Например, в местах, где в холодное время года присутствует снежный покров, максимум содержания радона и продуктов его распада в приземном слое наблюдается весной, когда сходит снег. В течение зимы под снегом происходит накопление образующихся продуктов распада. В районах, где снега нет, максимум наблюдается в тот сезон, когда осадков меньше всего, т.е. влажное вымывание атмосферных примесей ослабевает.

Поскольку источник радона-222 и продуктов его распада – земная кора, то с высотой его содержание над континентом убывает. Над океаном, напротив, содержание изотопов в нижнем слое воздуха мало. С высотой оно возрастает, так как происходит приток изотопов с континента. Это свидетельствует о том, что морская поверхность является одним из стоков для радона и продуктов его распада.

Кроме поглощения водной поверхностью, выведение изотопов из атмосферы может осуществляться вместе с выведением аэрозолей или других атмосферных примесей за счет вымывания с осадками, сухого и влажного осаждения.

В воздухе заряженные продукты распада могут образовывать молекулярные группы с кислородом, водой и другими малыми газовыми примесями. Такие группы называют первичные частицы. Время их существования – несколько десятков секунд. Первичные частицы захватываются аэрозолями, тогда время их существования заметно возрастает и может достигать от 6–8 до 30–40 дней. Так, например, полоний, время полураспада которого 140 дней, может накапливаться в нижней стратосфере.

В процессе распада соотношение количества исходных и дочерних изотопов между собой меняется, поскольку время полураспада элементов отличается. Это позволяет эффективно использовать изотопы для отслеживания динамики атмосферных движений. Зная скорости поступления радиоактивных изотопов в атмосферу и характеристики их распада можно давать теоретические оценки концентрации радионуклидов одного изотопного ряда. Измеряя взаимные соотношения концентраций коротко и долгоживущих изотопов одного семейства (например, $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ или $^{222}\text{Rn}/^{210}\text{Pb}$) можно, зная источник изотопов, определить время их пребывания в воздухе и скорости обмена между различными частями атмосферы, коэффициенты диффузии, время вымывания аэрозолей из атмосферы. Эти оценки производятся путем расчета нарушения радиоактивного равновесия в цепочках радиоактивных элементов, включающих коротко живущие и долгоживущие, по уравнению $\lambda_{\text{кор/жив}} N_{\text{кор/жив}} = (\lambda_{\text{долгожив}} + \Lambda) N_{\text{долгожив}}$, где Λ – постоянная нерадиоактивного удаления радионуклидов из воздуха (Λ обратно пропорциональна времени пребывания вещества в атмосфере t , $\Lambda=1/t$), λ – постоянная распада, N – число элементов. Постоянная Λ должна учитывать различные механизмы выведения радионуклидов (сухое осаждение радиоактивных аэрозолей, вымывание облаками и осадками).

Помехой для использования изотопов в метеорологических целях является то, что источником некоторых долгоживущих продуктов распада радона $^{222}_{86}\text{Rn}$ является не только сам радон $^{222}_{86}\text{Rn}$, но и частицы почвы, из которой сформировались аэрозоли, несущие изотопы, а также радионуклиды, входящие в состав почвы, растительности или ископаемого топлива и поднимающиеся в атмосферу при пожарах или сжигании топлива.

Вторая группа природных изотопов в атмосфере образуется под действием *космического излучения*. Первичное космическое излучение состоит, главным образом, из положительно заряженных протонов (85%), α -частиц (14%) и ядер тяжелых атомов (1%). В атмосфере на высоте около 50 км первичные космические лучи начинают взаимодействовать

с ядрами встречных атомов частиц воздуха, что приводит к расщеплению сталкивающихся ядер и возникновению новых электрических частиц, формирующих так называемое вторичное излучение. В слое атмосферы на высотах от 50 до 20 км первичные лучи расходуют почти всю свою энергию, передавая ее вторичному излучению, которое состоит в основном из мюонов, позитронов, электронов и γ -лучей. Таким образом в верхних слоях атмосферы экранируется влияние галактических лучей, сглаживается воздействие изменений солнечной активности. Оба вида космического излучения влияют на образование радиоизотопов. Космические лучи в атмосфере движутся со скоростями, близкими к скорости света. Они сталкиваются с ядрами частиц воздуха, которые имеют сравнительно небольшие скорости (0,5–1 км/с). При таких столкновениях могут происходить ядерные реакции, в ходе которых одно вещество превращается в другое.

Тритий ${}^3_1\text{H}$ и углерод ${}^{14}_6\text{C}$ – основные радиоизотопы, возникающие под действием космического излучения. Образование ${}^3_1\text{H}$ происходит при взаимодействии атмосферного азота с вторичными нейтронами:



Распад трития приводит к образованию гелия и одного электрона:

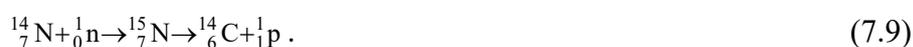


Общее количество трития на Земле составляет примерно 12 кг. Период полураспада трития и некоторых других радиоизотопов, возникающих в атмосфере под действием космического излучения, указан в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Радиоизотопы, возникающие в атмосфере под действием космического излучения			
Радиоизотопы	Период полураспада	Конечный продукт распада	Среда исследования
Тритий, ${}^3_1\text{H}$	12,5 лет	Гелий, He	Верхняя атмосфера
Углерод, ${}^{14}_6\text{C}$	5730 лет	Азот, N	Соединения O_2 в атмосфере (${}^{14}\text{CO}_2$)
Натрий, ${}^{23}_4\text{Na}$	2,6 лет	Неон, Ne	Дождевая вода
Хлор, ${}^{39}_{17}\text{Cl}$	55 мин	Аргон, Ar	Дождевая вода
Аргон, ${}^{41}_{18}\text{Ar}$	110 мин	Калий, K	Дождевая вода

Радиоуглерод ${}^{14}_6\text{C}$ также образуется с участием вторичных нейтронов и азота, промежуточным продуктом является изотоп азота ${}^{15}_7\text{N}$, испускающий протон и переходящий в радиоактивный углерод-14:



Среднее время жизни атома $^{14}_6\text{C}$ составляет около 8270 лет. Затем его существование прерывается испусканием электрона, и атом возвращается в изначальную форму $^{14}_7\text{N}$:



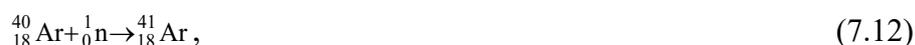
Таким образом, процесс возникновения и распада радиоуглерода и трития обратим. Равновесная концентрация $^{14}_6\text{C}$ на земном шаре составляет примерно 8×10^4 кг.

Концентрация ^3_1H и $^{14}_6\text{C}$ в стратосфере намного больше, чем в тропосфере. Это подтверждает то, что они образуются под воздействием космического излучения. В пользу такого утверждения говорит и то, что максимальные концентрации трития и радиоуглерода наблюдаются в районах полюсов. Там интенсивность космического излучения больше. К экватору же их концентрация уменьшается.

Под действием космических лучей образуются и другие изотопы. Так, при столкновении стабильного изотопа аргона с мюоном вторичного космического излучения образуется радиоизотоп хлора-39:



Здесь ν – нейтрино. Из аргона-40 могут образоваться другие изотопы аргона и изотопы калия:



В целом для исследования атмосферы наиболее интересны долгоживущие радиоизотопы, в частности тритий и углерод (табл. 10.3).

Большой период полураспада углерода-14, 5730 лет (табл. 7.3), позволяет рассматривать историю его преобразований в течении длительного промежутка времени. Радиоуглеродный метод датирования представляет собой оценку возраста наземных и подземных льдов, осадочных пород, органических остатков по содержанию в них углерода-14. Этот метод позволяет восстановить хронологию этапов формирования географической оболочки Земли и ее объектов в течение последних 40-50 тыс.лет.

До середины 1950-х годов по отношению концентрации в воздухе изотопов углерода $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ была возможна оценка антропогенного влияния на изменение концентраций в атмосфере CO_2 . Это так называемый эффект Зюсса, который основан на предположении, что источник изотопа ^{14}C в верхней атмосфере является неизменным. В то же время было обнаружено, что за последние 100 лет атмосфера все более обеднялась ^{14}C в отношении к ^{12}C . Это объяснялось ростом поступления в атмосферу углерода ^{12}C с продуктами сжигания ископаемого топлива (уголь, нефть, газ). Время формирования такого топлива составляет миллионы лет и гораздо больше времени полураспада изотопа углерода ^{14}C , поэтому в

топливе остается лишь ^{12}C . После 1950-х годов в атмосферу начали поступать продукты ядерных взрывов, обогащенные радиоактивными изотопами и использование эффекта Зюсса для оценки антропогенного воздействия на концентрацию атмосферного CO_2 стало невозможным.

Искусственные радиоизотопы. Основной их источник в атмосфере – ядерные взрывы. Большая часть изотопов возникает в результате деления урана–235,238 и плутония–239. Через несколько десятков секунд после взрыва образуется несколько сот различных изотопов. Из них 29 вносят наибольший вклад через 1 час после взрыва, 20 – через сутки, 3 – через сто лет после взрыва. Остальные радионуклиды после радиоактивного распада образуют устойчивые элементы. Как видно из табл. 7.4, наиболее долгоживущими являются изотопы стронция-90 и цезия-137. Стронций-90 наиболее опасен для человека и животных, поскольку может замещать кальций в костных тканях.

Во время взрывов радиоактивные вещества (как и все остальные) находятся в газообразном состоянии. С понижением температуры они начинают конденсироваться, образуя аэрозольное облако. Крупные частицы радиусом более 20 мкм быстро оседают на поверхности. Частицы радиусом 1–10 мкм проникают в верхние слои тропосферы и в нижнюю стратосферу и далее способны распространяться по всему земному шару. В нижней части тропосферы время пребывания искусственных радиоизотопов, как и для нерадиоактивных аэрозолей, определяется процессами вымывания и составляет несколько суток, в верхней – от 20 до 40 дней. В стратосфере искусственные радиоизотопы могут находиться до 1 года и больше.

Таблица 7.4

Основные радиоизотопы, встречающиеся после ядерного взрыва

Изотопы	Время полураспада
Стронций $^{89}_{38}\text{Sr}$	51 сут
Стронций $^{90}_{38}\text{Sr}$	27,7 лет
Цезий $^{137}_{55}\text{Cs}$	28,8 лет
Барий $^{140}_{56}\text{Ba}$	12,8 сут
Церий $^{144}_{58}\text{Ce}$	285 сут

К одним из самых опасных техногенных катастроф относятся аварии на реакторах или на атомных предприятиях. При нормальной работе ядерных реакторов существенных поступлений в атмосферу аэрозольных продуктов, ведущих к радиоактивным выпадениям, не происходит. В нормальном режиме возможен выход в атмосферу инертных газов (^{41}Ar , ^{133}Xe , ^{85}Kr) и незначительное количество изотопов водорода (^3H) и иода (^{131}I). При этом выбросы газообразных продуктов могут дать $(2-4)\times 10^5$ Ки/год, аэрозольных продуктов – до 10 Ки/год, радиоиода – 0,5 Ки/год.

Для оценки значимости ядерных событий используют международную шкалу INES (*англ.* – International Nuclear Event Scale), где по объему выброса, площади его распространения, степени воздействия облучения на население и объекты радиологической защиты различают уровни от нулевого (безопасность не нарушена) до седьмого (Таблица 7.5).

Таблица 7.5. Международная шкала ядерных событий INES

Уровень по шкале INES	Критерии оценки безопасности			Примеры событий ^[1]
	Люди и окружающая среда	Радиологические барьеры и контроль	Глубокошелонированная защита	
Уровень 7. Крупная авария	Сильный выброс (радиологический эквивалент нескольких десятков тысяч ТБк I-131); тяжёлые последствия для здоровья населения и для окружающей среды, возможно, даже в соседних странах.			Авария на Чернобыльской АЭС, СССР, 1986 год Авария на АЭС Фукусима-1, Япония, 2011 год
Уровень 6. Серьёзная авария	Значительный выброс (радиологический эквивалент нескольких тысяч ТБк I-131); требуется полномасштабное осуществление плановых мероприятий по восстановлению (укрытие, эвакуация и прочее).			Авария на ПО «Маяк», СССР, 1957 год
Уровень 5. Авария с широкими последствиями	Ограниченный выброс (радиологический эквивалент нескольких сотен ТБк I-131); требуется частичное осуществление плановых мероприятий по восстановлению.	Тяжёлое повреждение активной зоны и физических барьеров. Выброс больших количеств радиоактивного материала в пределах установки, так что вероятна утечка наружу. Крупная авария с переходом на критический режим или пожаром.		Авария на АЭС Три-Майл-Айленд, США, 1979 год Авария в Уиндскейле, Великобритания, 1957 год
Уровень 4. Авария с локальными последствиями	Минимальный выброс (радиологический эквивалент нескольких десятков ТБк I-131); контрмеры ограничиваются контролем продуктов. Единичные смертельные случаи ¹ .	Расплавление или повреждение топливных сборок с небольшим выбросом. Выброс значительных количеств радиоактивного материала в пределах установки, так что вероятна утечка наружу.		Авария на ядерном объекте Токаймура, Япония, 1999 год. Авария на Сибирском химическом комбинате 1993 год
Уровень 3. Серьёзный инцидент	Пренебрежительно малый выброс: облучение населения более 10 годовых доз ² . Видимые несмертельные эффекты (например, ожоги) ¹	Радиоактивность >1 Зв/ч в рабочей зоне. Сильное радиоактивное загрязнение в зоне, не предусмотренной проектом, с низкой вероятностью утечки наружу.	Аварии удалось предотвратить, но для этого пришлось задействовать все исправные системы безопасности. Также: потеря, похищение или доставка не по адресу высокоактивного источника	Пожар на АЭС Вандельос, Испания, 1989 год
Уровень 2. Инцидент	Облучение работника свыше годовой дозы (≈3 мЗв); облучение постороннего ² свыше 10 мЗв	Радиоактивность >50 мЗв/ч в рабочей зоне. Радиоактивное загрязнение распространилось на зону, не установленную проектом.	Инцидент с серьёзными отказами в средствах обеспечения безопасности. Найден бесхозный высокоактивный источник в надлежащей упаковке. Нарушение упаковки высокоактивного источника.	Многочисленные события
Уровень 1. Аномальная ситуация			Аномальная ситуация, выходящая за пределы допустимого при эксплуатации. Облучение постороннего свыше годовой дозы. Утеря, похищение и доставка не по адресу низкоактивных источников.	Многочисленные события
Уровень 0. Событие с отклонением ниже шкалы	Отсутствует значимость с точки зрения безопасности			Многочисленные события

¹ Если пострадавших/погибших 3 и более — оценка поднимается на 1 уровень. Если 30 и более — на 2 уровня. **Но:** уровень 6 ставится только при наличии выброса; несчастные случаи с источниками излучения оценивают по 5-му уровню.

² Если попавших под облучение (без видимого эффекта) 10 и более — оценка поднимается на 1 уровень. Если 100 и более — на 2 уровня.

При авариях происходит выброс огромного количества радионуклидов. Наиболее известные аварии происходили в Уиндскейле (Великобритания) в 1957 г.; на атомном предприятии «Маяк» (Россия, Южный Урал, г. Кыштым) в 1957 г.; в Три-Майкл-Айленд (США) в 1983 г.; на Чернобыльской атомной электростанции (АЭС) в 1986 г.; в 2011 г. – на АЭС «Фукусима-1» (Япония).

29 сентября 1957 г. произошла авария на атомном предприятии «Маяк» на Южном Урале, вблизи г. Кыштым – тепловой взрыв емкости, в которой хранились радиоактивные отходы. В атмосферу было выброшено 2,1 МКи смеси коротко- и долгоживущих радионуклидов. Особенностью выброса было образования следа радиоактивных выпадений длиной более 100 км, по некоторым данным ^{90}Sr после этого выброса прослеживался за 15 тыс. км от взрыва. Через 3 года более 80% радиоактивности в районе аварии было обусловлено ^{90}Sr .

В результате теплового (неядерного) взрыва 26 апреля 1986 г. на Чернобыльской АЭС произошло разрушение 4-го реакторного блока и кратковременный выброс радионуклидов. Затем за счет высокой температуры в течение двух недель (до 9 мая включительно) в виде мощного струйного потока в атмосферу выделялись радиоактивные газообразные аэрозольные продукты, в составе которых были идентифицированы радионуклиды ^{239}Np , ^{99}Mo , ^{132}Te , ^{131}I , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{103}Ru , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{91}Y . 27 апреля мощность дозы гамма-излучения на высоте 200 м в районе аварии вдоль струи выброса радиоактивных продуктов составляла более 1000 мР/час, 29 апреля – более 200 мР/час. Аварии был присвоен 7 уровень опасности по шкале INES, как и позднее аварии на АЭС «Фукусима-1».

Измерения радиоактивного загрязнения вскоре после Чернобыльской катастрофы показали, что на 10 мая 1986 года в зоне 10–30 км вокруг АЭС наибольший вклад давали изотопы ^{131}I (38% всей радиоактивности), ^{103}Ru (14%), $^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$ (22%), ^{141}Ce (7,8%), ^{144}Ce (6,5%), ^{137}Cs (4,7%), ^{106}Ru (3,7%) и ^{90}Sr (0,8%). Со временем короткоживущие радиоизотопы (^{131}I , ^{103}Ru , ^{95}Zr и др.) распадались, и через 2 года после Чернобыльской аварии > 90% от суммарной радиоактивности приходилось на изотоп цезия ^{137}Cs (период полураспада 28,8 лет), доля стронция-90 (период полураспада 27,7 лет) составляла 1–2%.

Последствия Чернобыльской аварии проявляются до сих пор в повышенном содержании цезия-137 и стронция-90 в районах, подвергнувшихся радиоактивным выпадениям. Аккумуляция радионуклидов наиболее активно происходила в растительных, в особенности, лесных ценозах. Через 9 лет после аварии в близлежащих Брянской и

Калужской областях суммарная площадь радиоактивно-загрязненных земель составляла более 340 тыс. га.

За счет долгоживущих продуктов распада (в основном, цезия–137 и стронция–90) радиоактивный фон на территории Европейской территории России до сих пор не вернулся на уровень, бывший до 26 апреля 1986 года. Тогда (до аварии) в районе Чернобыля загрязнение местности глобальными выпадениями от ядерных взрывов за счет ^{137}Cs составляло около 70×10^{-6} Ки/км², в районе Москвы – менее 70×10^{-6} Ки/км². По состоянию на 1995 г. за счет ^{137}Cs радиоактивное загрязнение составляло более 40 Ки/км² в районе Чернобыля и менее 0,1 Ки/км² в районе Москвы, к 2000 г. оно незначительно уменьшилось.

За счет атмосферного переноса продукты выброса отмечались в атмосферных выпадениях за тысячи километров от места аварии (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Содержание ^{137}Cs в выпадениях на территории различных стран после аварии 1986 г.

Страна	Содержание, 10^{14} Бк*	Страна	Содержание, 10^{14} Бк*
Австрия	11,0	Нидерланды	0,68
Албания	3,9	Норвегия	11,0
Бельгия	0,19	Польша	92
Болгария	27,0	Румыния	67
Венгрия	7,9	Великобритания	4,4
ГДР	5,8	США	2,8
Греция	4,4	Турция	18,0
Дания	0,5	ФРГ	16,0
Израиль	0,05	Финляндия	19,0
Ирландия	2,5	Франция	8,3
Испания	0	Чехословакия	5,9
Италия	11,0	Швейцария	2,0
Канада	2,5	Швеция	34
Китай	5,4	Югославия	61
Кувейт	0,01	Япония	0,26
Люксембург	0,04		

* 10^{14} Бк = $2,7 \times 10^3$ Ки.

Как видно из табл. 7.6, больше всего пострадали от выпадения ^{137}Cs Польша, Румыния, Болгария, Югославия, Швеция, Финляндия.

6 апреля 1993 г. произошла авария на Сибирском химическом комбинате. Радиоактивное загрязнение в наиболее загрязненной части следа выбросов уровень загрязнения составил 300 мкР/ч.

В марте 2011 г. в Японии на АЭС «Фукусима-1» произошла одна из крупнейших аварий (7-й уровень по шкале INES). Землетрясение и удар цунами вывели из строя внешние средства электроснабжения и резервные дизельные генераторы, что явилось причиной неработоспособности всех систем нормального и аварийного охлаждения и привело к

расплавлению активной зоны реакторов и взрывам водорода на энергоблоках 1, 2 и 3. Их здания частично разрушились, произошёл значительный выброс радиоактивных материалов в окружающую среду.

Первоначальный выброс радиоактивных веществ в атмосферу на японской АЭС «Фукусима-1» произошёл в период 12—14 марта 2011 г., он протянулся в восточном направлении и был рассеян над океаном. При смене ветра направление выброса менялось с южного на северо-западное, а начавшийся вечером 15 марта дождь привёл к осаждению радиоактивных веществ на поверхность. Всего в атмосферу было выброшено до 32 ПБк криптона-85, до 12 000 ПБк ксенона-131, до 400 ПБк йода-131, до 20 ПБк цезия-137. Указанное количество йода и цезия составило примерно 20 % от выброса соответствующих изотопов при Чернобыльской аварии. Около 80 % атмосферного выброса было перенесено воздушными массами в сторону океана.

Основной объём сброса радиоактивной воды в океан произошёл в течение первого месяца с начала аварии. Всего было сброшено до 20 ПБк йода-131 и до 6 ПБк цезия-137, вклад иных изотопов оказался значительно ниже. Загрязнению подверглись прежде всего прибрежные воды: концентрация радиоактивных веществ в воде на расстоянии 30 км от АЭС оказалась в 1000 раз меньше чем вблизи неё. Часть атмосферного выброса была вынесена далеко за прибрежную зону и радиоактивные вещества постепенно осели на поверхность океана где были подхвачены трансокеаническими течениями. В 2013 году цезий-137 фукусимского происхождения был обнаружен в водах континентального шельфа Канады в концентрациях 0,5 Бк/м³, что ниже глобальной концентрации радиоцезия в океане равной 1 Бк/м³.

В результате аварии население Японии подверглось дополнительному облучению. Средняя эффективная доза эвакуированного населения в зависимости от времени нахождения в зоне отчуждения составила 6...10 мЗв за первый год после аварии. Жители префектуры Фукусима получили дозы в среднем ниже 4 мЗв, а облучение большей части населения Японии оказалось сопоставимо с облучением от природного фона. 25 000 работников, участвовавших в ликвидации аварии с её начала до октября 2012 года, в среднем получили дозы в 12 мЗв. Из этого числа у 173 сотрудников дозы превысили 100 мЗв, а у шести работников 250 мЗв. Наибольший вклад в переоблучение этих сотрудников внесло вдыхание радиоактивного йода-131.

7.4. Радиоуглеродный метод датирования

Радиоуглеродный метод датирования позволяет по содержанию ¹⁴C определять возраст образца, в котором были найдены углеродсодержащие вещества (древесина, остатки

животных или растений, гумус). Таким образом, свойства ископаемого материала, характеризующие состояние окружающей среды в период формирования вещества образца, получают временную привязку.

Например, в пузырьках воздуха, законсервированных в ледниках, содержится информация о газовом составе атмосферы того периода, когда происходил газообмен между ледником и приземным воздухом, пока постепенное нарастание ледника не прекратило этот обмен. Но без определения возраста образца льда мы не можем говорить о том, когда это было.

В палеоклиматологии широко используются косвенные показатели, характеризующие климатические условия прошлого – видовой состав и географическое распространение палеофлоры и фауны континентов и океана, условия снегонакопления, льдообразования, переноса вещества в атмосфере и др. Такие свидетельства являются очень важными с точки зрения оценки палеоклиматических условий, благоприятных для развития одних процессов и препятствующих другим. Но для адекватных палеореконструкций необходимо иметь данные о возрасте ископаемых объектов. Тогда по совокупности отдельных образцов в конечном счете предстанут пространственные реконструкции климатов прошлых эпох, время которых будет определено. Таким хронографом может служить углерод-14.

Имея долгий период полураспада (5730 лет), радиоуглерод ^{14}C распространяется по Земле в составе различных углеродных соединений. В процессе фотосинтеза радиоуглерод, входящий в состав углекислого газа, усваивается растениями. В остатках отмирающих организмов сохраняются органические углеродные соединения, содержащие не только ^{12}C , но и ^{14}C . Он вовлекается в построение карбонатных осадочных пород, например, CaCO_3 . Постепенно за счет радиоактивного распада его концентрация уменьшается. Время полураспада ^{14}C составляет 5730 лет (для стандартных расчетов, чтобы не пересчитывать все ранние данные, используется время полураспада углерода-14, установленное У. Либби, 5568 ± 30 лет).

Со временем соотношение радиоактивного изотопа ^{14}C и углерода ^{12}C в вышедшем из активного биологического круговорота материале изменяется по мере распада углерода-14. В атмосфере же отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ принимается практически постоянным (что на самом деле не совсем так, поэтому вводится коррекция времени), поскольку скорость образования ^{14}C и его распада в естественных условиях считаются уравновешенными. Сравнение соотношения $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ в атмосфере и в исследуемых образцах с учетом скорости распада ^{14}C позволяет определить их возраст.

В геохронологии принята радиоуглеродная шкала времени, так называемые «Либби»-годы, по имени У. Либби, который в 40-е годы XX века предсказал и экспериментально

подтвердил образование ^{14}C в атмосфере и первый использовал радиоуглеродное датирование для определения возраста образцов древесины из погребений египетских фараонов. За нулевую точку отсчета времени по этой шкале принят 1950 год, когда была произведена первая радиоуглеродная датировка. После 1950 года ядерные взрывы нарушили природную концентрацию радиоуглерода.

Исследования показали, что концентрация радиоуглерода ^{14}C в атмосфере не всегда оставалась постоянной на протяжении истории существования Земли. Следовательно, сравнение количества ^{14}C в датированных образцах и отношением $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ для современной атмосферы будет давать тем большую погрешность, чем больше возраст образца, как это видно на рис. 7.1. Как было показано М.Стайвером (M.Stuiver) и Г.Пирсоном (G.Pearson), годы, считаемые по ^{14}C , с удалением от современности будут отличаться от солнечного (календарного, или астрономического) времени. Учет такого расхождения необходим, так как уже для голоцена оно становится заметным. Так, для 10 тыс. лет назад по солнечному времени для приведения углеродного возраста к астрономическому к нему необходимо добавлять 700 лет. А 18 тыс. лет назад по радиоуглеродной шкале соответствует примерно 21 тыс. лет назад по солнечному календарю. В связи с этим расхождением была разработана калибровочная кривая, она была выполнена на основе различного древесного материала из разных районов Земли. Была разработана калибровочная кривая и для морских образцов, для поверхностного слоя океана на основе измерений радиоуглерода в годовых кольцах кораллов.

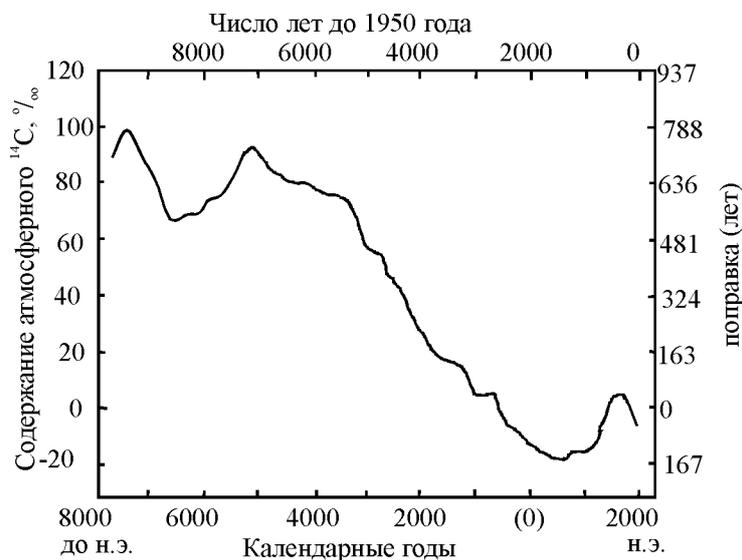


Рис. 7.1. Выполненная по данным дендрохронологических реконструкций временная поправка (годы, правая вертикальная ось) к определению возраста по содержанию атмосферного ^{14}C , ‰, (левая вертикальная ось) для последних 9600 лет

Измерение содержания ^{14}C в образцах и определение радиоуглеродного возраста может производиться с помощью электронных сцинтиляционных и газовых пропорциональных счетчиков путем определения интенсивности β -излучения, при котором отделяется электрон, согласно выражению (7.10). Более совершенные методы, основанные на использовании ускорительной масс-спектрометрии (AMS), позволяют непосредственно измерять количество радиоуглерода в образцах, масса которых может быть менее 1 мг. Это позволяет определять возраст ископаемых образцов даже по мельчайшим включениям органики. Возраст подземных и наземных льдов можно определять с использованием AMS по микроостанкам растительной органики, частичкам насекомых и т.д., попадавшим даже на практически безжизненные ледники. Это позволило датировать верхние части ледников Антарктиды и Гренландии (до 10 тыс. лет), некоторые горные ледники (Сахама в Боливии до 24 тыс. лет), повторно-жильные льды Сибири (Сеяхинская едома на п-ове Ямал от 11 до 22 тыс. лет, Бизон на Колыме – от 24 до 33 тыс. лет, Батагайская едома – 12(25)–49 тыс.лет). Эти результаты позволяют точно привязать во времени данные по стабильным изотопам в этих криосферных объектах (об этом подробнее ниже) и с их помощью реконструировать палеоклиматы.

7.2. Стабильные изотопы в атмосфере

7.2.1. Стабильные изотопы кислорода и водорода в атмосфере

Стабильные изотопы одного элемента, как и радиоактивные изотопы, имеют одинаковый положительный заряд ядра и различаются только своим атомным весом. В отличие от радиоактивных изотопов, ядра стабильных изотопов не подвержены распаду. В природе стабильные изотопы участвуют в физических и химических превращениях в составе различных соединений. Изменение концентрации изотопов в процессе таких превращений зависит от условий окружающей среды. Поэтому измерение изотопного состава может давать косвенные сведения о состоянии окружающей среды в период формирования или трансформации исследуемого вещества. В частности, фазовые переходы воды меняют изотопный состав молекул H_2O , а также зависят от температуры, что позволяет реконструировать условия, в которых происходили преобразования молекул воды на стадии испарения или конденсации.

С точки зрения климатологии информативными стабильными изотопами являются дейтерий ^2H и ^{18}O . Дейтерий был открыт Г.К. Юри (H.C. Urey) и др. в 1932 г. В 1929 г. У.Ф. Джиок (W.F. Giauque) и Г. Джонстон (H. L. Johnston) открыли изотопы кислорода ^{17}O и ^{18}O . Вскоре после открытия эти изотопы были обнаружены в составе атмосферных осадков, что и определило их широкое использование в метеорологии и климатологии. Среди тяжелых изотопов кислорода ^{18}O является более распространенным, чем ^{17}O (Табл. 7.7).

Таблица 7.7

Соотношение стабильных изотопов кислорода и водорода
в природных образованиях

Изотоп	Количество, %
Кислород	
^{16}O	99,763
^{17}O	0,0375
^{18}O	0,1995
Водород	
^1H	99,985
^2H	0,015

Кислород и водород входят в состав молекулы воды. Следовательно, их изотопы присутствуют на всех стадиях влагооборота – испарение с поверхности океана, перенос в атмосфере, конденсация, выпадение осадков. Было обнаружено, что фазовые переходы воды между жидким, твердым и газообразным состояниями для молекул, имеющих в составе различные изотопы кислорода и водорода, происходят с разной скоростью. Это позволило Г.К. Юри в 1946 г. показать, что молекулы воды с легким изотопом ^{16}O испаряются быстрее, чем более тяжелые с ^{17}O и ^{18}O . Таким образом, источник испарения постепенно обогащается тяжелыми изотопами. Изменяется соотношение тяжелых и легких молекул воды.

Содержание изотопов водорода и кислорода в природных объектах очень изменчиво. Наиболее велик диапазон колебаний концентрации ^{18}O в воде атмосферных осадков – от +10 до –60‰ (‰ – промилле, одна тысячная доля) по сравнению с океанической водой, изотопный состав которой практически неизменен для ^{18}O и D и принят за стандарт. Содержание дейтерия в атмосферных осадках по сравнению с океанической водой составляет в среднем от +20 до –440‰.

Содержание изотопов в природных водах оценивается, как правило, в промилле, ‰. Для измерений используется отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/ ^1H . В океанической воде эти отношения являются практически постоянными и приняты за стандарт. Это так называемый стандарт средней океанической воды (SMOW). В современном климате соотношение для $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в океанической воде составляет $(2005,20 \pm 0,45) \times 10^{-6}$ (близко к 1/500), а для D/ ^1H – $(155,76 \pm 0,05) \times 10^{-6}$. По отношению к этому стандарту измеряется содержание изотопов кислорода и водорода в природных водах. Результаты измерений представляют в виде отклонения δ , которое рассчитывается так:

$$\delta = \frac{R_{\text{образец}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \times 1000 \text{‰}, \quad (7.14)$$

где $R_{\text{образец}}$ – отношение (или D/ ^1H) в образце, R_{SMOW} – значение отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ для среднего океанического стандарта, размерность δ – промилле (‰). Для обозначения

содержания тяжелого изотопа кислорода обычно пишут $\delta^{18}\text{O}$, для изотопа (дейтерия) водорода – $\delta^2\text{H}$ (или δD).

Средний глобальный изотопный состав атмосферных осадков согласно Х. Крейгу и Л. Гордону (H. Craig, L. Gordon) $\delta^{18}\text{O} = -4\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -22\text{‰}$. С высотой содержание стабильных изотопов кислорода ^{18}O и дейтерия D в водяном паре атмосферы уменьшается. Отбор проб атмосферной влаги для изотопного анализа связан с техническими трудностями. Образцы водяного пара обычно в специальных воздушных ловушках. Для определения дейтерия нужны меньшие объемы образцов, поэтому данных по вертикальному распределению дейтерия в атмосфере больше, чем для ^{18}O . По данным Х. Тейлора (H. Taylor) у поверхности земли содержание δD в водяном паре составляет примерно -100‰ , далее происходит резкое уменьшение δD до -300‰ на высоте 4–5 км над поверхностью. Выше этого уровня изменение содержания дейтерия по вертикали незначительно.

Интенсивность влагооборота между земной поверхностью и атмосферой определяются скоростью испарения воды с поверхности и выпадения осадков. Учитывая, что ежегодно выпадает около 577 тыс. км³ осадков, а скорость выпадения осадков составляет около 2 мм/сут, то возобновление водяного пара в атмосфере должно происходить в среднем каждые 8 сут. При этом он может переноситься на значительные расстояния. Интенсивность испарения водяного пара, его конденсации в облаке и, в конечном счете, количество выпавших осадков зависят от температуры воздуха (и конденсата) на этих стадиях. От особенностей атмосферной циркуляции зависит, как далеко будет перенесена влага выпавших осадков от места начального испарения.

Благодаря столь высокой скорости влагооборота изменения концентрации изотопов в составе молекул атмосферной воды будут отражать изменения термодинамических условий формирования осадков, в частности, температуры конденсации, на достаточно коротких отрезках времени, сопоставимых со временем от начала формирования облачной системы до момента выпадения из нее осадков на поверхность. Но такая точность измерений может дать слишком большую изменчивость содержания изотопов в осадках, которую трудно интерпретировать, поскольку формирование изотопного состава осадков – результат многих факторов (температуры поверхности, с которой испарилась влага, влажности воздуха, термодинамических условий фазовых переходов влаги в процессе переноса от места испарения до места выпадения осадков). Поэтому, как правило, используют величины $\delta^{18}\text{O}$ и D, осредненные за некоторый период – месяц, сезон, год.

Данные изотопного состава атмосферных осадков используются при построении моделей глобального круговорота изотопов, входящих в состав молекул воды, для изучения глобального и регионального водообмена. Кроме того, изотопный состав кислорода и

водорода в молекулах воды атмосферных осадков является отражением конкретных атмосферных условий, в частности, температуры воздуха, при которой эти осадки формировались. Технические сложности не позволяют пока проводить измерения температуры фазовых переходов в облаках. Она оценивается теоретически на базе лабораторных экспериментов. Анализ изотопного состава атмосферных осадков способен заполнить этот пробел. Более того, изотопный состав древних атмосферных осадков может дать в руки своеобразный палеотермометр, с помощью которого станут известны дополнительные сведения о формировании климатов прошлого. Эти сведения, в свою очередь, способны помочь в понимании современных климатических изменений.

Содержание D и ^{18}O в атмосферных осадках взаимосвязано. Х. Крейг показал, что для современных осадков эта связь описывается линейной функцией (называемой еще глобальной линией метеорных вод):

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (7.15)$$

Согласно уравнению (7.15) при увеличении содержания ^{18}O в осадках на 1‰ количество дейтерия возрастает на 8‰. Графическим представлением этого соотношения, очевидно, является прямая, которая называется линия метеорных вод. Приведенные в уравнении (7.15) значения коэффициента пропорциональности (углового коэффициента) $s=8$ и свободного члена (эксцесса дейтерия) $d=10\text{‰}$ верны для случаев, когда процессы испарения и конденсации при образовании атмосферных осадков проходят в равновесных условиях (т.е. когда пар над поверхностью воды или льда находится в состоянии насыщения, и количество молекул, переходящих в парообразное состояние и обратно, одинаково). Следовательно, при равновесных условиях график зависимости δD от $\delta^{18}\text{O}$ совпадает с линией метеорных вод.

Отклонение соотношения δD и $\delta^{18}\text{O}$ от линии метеорных вод свидетельствует об установлении неравновесных условий испарения или конденсации, при этом значения s и d меняются. Значение дейтериевого эксцесса d часто используется для оценки степени неравновесности путем сравнения реальных значений d и его значений, вычисленных В. Дансгором (W. Dansgaard) из идеального уравнения Крейга (7.2), откуда $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$.

По данным В. Дансгора изменения углового коэффициента s происходят в интервале от 3 до 11, интервал изменений d – от -30 до 30‰ . Уменьшение s от 8 и ниже характерно, как правило, для тропических и экваториальных районов. Значения d уменьшаются в основном в засушливых областях – как над континентами, так и над океанами.

Анализ содержания в образцах стабильных изотопов проводится в основном методом масс-спектрометрии. При этом исследуемое вещество вначале ионизируется за счет бомбардировки электронами. Затем ионный пучок фокусируется определенной комбинацией

электрического и магнитного полей и разделяется по весу в поле магнитного масс-анализатора. Разделенные ионные пучки попадают в коллектор, где по силе вызываемого ими тока определяется их количество.

Обобщение накопленных к настоящему времени датированных данных по изотопному составу кислорода и водорода в атмосферных осадках, подземных льдах, покровных и горных ледниках, остатках млекопитающих и растений, осадочных породах, фораминиферах и кораллах позволяет все более уточнять комплексную картину климатических палеособытий последних 30–50 тыс. лет.

7.2.2. Изменение соотношения тяжелых и легких изотопов при фазовых переходах воды

Из всех молекул воды чаще всего в природе встречаются $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ и $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$. Они поступают в атмосферу в ходе испарения влаги с поверхности суши и океана.

На стадии испарения соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (и $^2\text{H}/^1\text{H}$) в воздухе над испаряющей поверхностью изменяется по сравнению с океаническим стандартом. Такое разделение происходит потому, что давление насыщения для более тяжелых атомов изотопов ^{18}O и ^2H меньше, чем для ^{16}O и ^1H . Скорость испарения тяжелых молекул воды $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ и $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ гораздо меньше, из-за этого жидкость по мере испарения все более обогащается тяжелыми изотопами, пар же обеднен ими. По этой же причине в процессе конденсации молекулы воды с тяжелыми изотопами кислорода и водорода конденсируются быстрее, конденсат обогащен ^2H и ^{18}O по сравнению с водяным паром.

Процесс разделения молекул с тяжелыми и легкими изотопами в процессе переходов из одного фазового состояния в другое (пар, жидкость, твердое вещество) называется *фракционированием*.

Для воды фракционирование происходит при всех фазовых превращениях: испарении, конденсации, таянии и замерзании. Интенсивность фракционирования характеризуется коэффициентом фракционирования α , который рассчитывается следующим образом:

$$\alpha = \frac{q_{i,\text{жидк}}/q_{\text{жидк}}}{q_{i,\text{пар}}/q_{\text{пар}}}. \quad (7.16)$$

Здесь q – отношение смеси (кг/кг) по отношению к воздуху: с индексом i – для тяжелого изотопа (^{18}O или ^2H), без индекса i – для легкого изотопа ^{16}O и ^1H , $q_{\text{пара}}$ – отношение смеси водяного пара, $q_{\text{жидк}}$ – конденсирующейся жидкости (льда). В природе $\alpha > 1$, поскольку в жидкости доля тяжелых изотопов больше, чем в водяном паре.

Коэффициенты фракционирования зависят от температуры. Для расчета коэффициентов фракционирования ^{18}O и ^2H при переходе жидкость-пар в исследованиях М. Majoube и, позднее, Ж. Гэта (J.R. Gat) были получены следующие соотношения:

$$\text{для } ^{18}\text{O}: \quad \ln \alpha = \frac{1,137}{T^2} \times 10^3 - \frac{0,4156}{T} - 2,0667 \times 10^{-3}, \quad (7.17)$$

$$\text{для } ^2\text{H}: \quad \ln \alpha = \frac{24,844}{T^2} \times 10^3 - \frac{76,248}{T} + 52,612 \times 10^{-3}. \quad (7.18)$$

Здесь T – температура, К.

При переходе лед-пар для ^2H используется зависимость, полученная Л. Мерливат (L. Mervilat) и Ж. Ньеф (G. Nief), а для ^{18}O – соотношение М. Маюбе: (M. Majoube):

$$\text{для } ^{18}\text{O}: \quad \ln \alpha = \frac{11,839}{T} - 28,224 \times 10^{-3}, \quad (7.19)$$

$$\text{для } ^2\text{H}: \quad \ln \alpha = \frac{16288}{T^2} - 9,34 \times 10^{-2}. \quad (7.20)$$

Приведенные коэффициенты фракционирования соответствуют равновесным условиям, установившимся между жидкостью (льдом) и паром. В природе же водяной пар может постоянно уноситься от испаряющей поверхности. Тогда воздух над ней будет ненасыщен, а условия перестают быть равновесными. Другой пример – при конденсации переохлажденного водяного пара в лед при температуре -10°C и ниже, воздух оказывается перенасыщен по отношению к ледяным кристаллам. В таких неравновесных случаях происходит дополнительный переход молекул воды из одного фазового состояния в другое за счет молекулярной диффузии. При переходе пар-лед этот дополнительный эффект учитывают введением коэффициента эффективного фракционирования (α_s), который учитывает степень насыщения водяного пара над льдом (S_l), молекулярную диффузию водяного пара $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (D) и молекулярную диффузию молекул воды с изотопами – $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ или $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (D_u):

$$\alpha_s = \alpha \left(\frac{S_l}{1 + \alpha(S_l - 1)D / D_u} \right). \quad (7.21)$$

После того, как произошла конденсация и дальнейшая коагуляция капель и кристаллов (фракционирования при коагуляции не происходит), могут выпадать осадки. Во время падения, в зависимости от влажности воздуха, осадки частично испаряются, поскольку воздух вокруг падающих капель или кристаллов может быть ненасыщен. При этом также происходит фракционирование изотопов, в результате чего осадки обогащаются тяжелыми молекулами воды.

Впервые общая схема изменения изотопного состава атмосферной влаги в системе океан–атмосфера–океан была составлена на основе судовых измерений Х. Крейгом и Л. Гордоном (1965). Основные стадии фазовых переходов воды, важные с точки зрения изменения изотопного состава, показаны на рис. 7.2 – это испарение с поверхности океана (некоторое обогащение изотопами тонкого верхнего слоя океана, $\delta^{18}\text{O}=+1\text{‰}$, $\delta\text{D}=+10\text{‰}$,

обусловлено испарением с поверхности); перенос водяного пара вверх и перемешивание его с водяным паром нижней тропосферы; конденсация водяного пара и образование облаков; выпадение осадков.

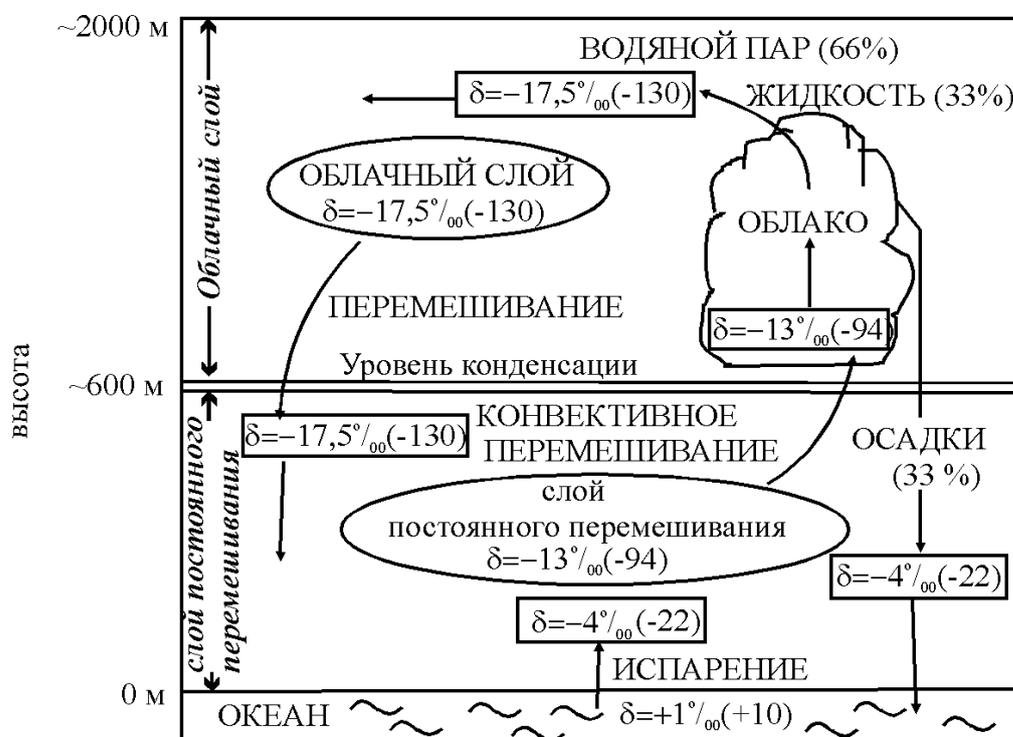


Рис. 7.2. Модель изменений изотопного состава атмосферной влаги в процессе фазовых переходов в системе океан-атмосфера-океан, значения после знака "=" даны для $\delta^{18}\text{O}$, в скобках указаны значения δD

В соответствии с преобладающими процессами авторы схемы выделили два основных слоя (см. рис. 7.2) – подоблачный, высотой примерно 600 м, где за счет турбулентности происходит активное перемешивание, и второй (примерно от 600 до 2000 м), где происходит конденсация водяного пара, и часть его затем выпадает вниз в виде осадков.

Для расчетов при построении схемы, представленной на рис. 7.2, Х. Крейг и Л. Гордон приняли значения влажности воздуха, равные 75% и 50% соответственно для нижнего однородного и верхнего конвективного слоев. В нижней части однородного слоя (10–20 м над океаном) влажность воздуха резко уменьшается, и далее до высоты около 600 м практически не меняется, оставаясь равной примерно 75%. Сразу над океаном водяной пар несколько обеднен изотопами за счет фракционирования при испарении – $\delta^{18}\text{O} = -4\text{‰}$, $\delta\text{D} = -22\text{‰}$. В результате турбулентности в нижнем однородном слое испарившийся водяной пар перемешивается с воздухом, который суше и обеднен тяжелыми изотопами, поскольку часть влаги из него уже сконденсировалась и выпала в виде осадков. При этом

перемешивании общее количество тяжелых изотопов в воздухе еще уменьшается до значений $\delta^{18}\text{O} = -13\text{‰}$, $\delta\text{D} = -94\text{‰}$.

По мере подъема воздух охлаждается. Начиная с некоторого уровня (уровня конденсации) может происходить конденсация (или сублимация) водяного пара. Быстрее конденсируются более тяжелые молекулы воды с изотопами ^{18}O или D, т.е. при конденсации происходит фракционирование. Поэтому конденсат (капельки или кристаллы льда) обогащаются изотопами. Благодаря фракционированию при конденсации содержание изотопов в выпадающих осадках возрастает до $\delta^{18}\text{O} = -4\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -22\text{‰}$. В оставшемся (несконденсировавшемся) водяном паре изотопов становится меньше – $\delta^{18}\text{O} = -17,5\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -130\text{‰}$.

В 1961 г. Международным Агентством Атомной Энергии (МАГАТЭ) совместно с Всемирной Метеорологической Организацией (ВМО) была организована глобальная сеть станций для измерения изотопного состава атмосферных осадков (GNIP).

Данные по изотопному составу кислорода в атмосферных осадках, представленные на рис. 7.3 и 7.4, позволяют отметить следующие закономерности:

1. Атмосферная влага обеднена изотопами по сравнению с водой океана и водами суши.
2. Содержание изотопов кислорода и водорода в атмосферной влаге зависит:
 - от широты (с удалением от экватора содержание изотопов уменьшается) – широтный эффект;
 - от высоты над уровнем моря (чем она больше, тем меньше содержание изотопов) – высотный эффект;
 - от удаленности от океана (с удалением от океана в глубь континента содержание изотопов уменьшается) – континентальный эффект;
 - от длительности выпадения осадков (в течение выпадения осадков изотопное содержание последовательных фракций осадков уменьшается) – количественный эффект;
 - от сезона – в холодное время года атмосферные осадки обеднены изотопами.

Широтный и сезонный эффект возникают из-за зависимости коэффициента фракционирования от температуры – при более высоких температурах фракционирование молекул воды при конденсации проходит эффективнее, обогащение осадков (конденсата) изотопами идет интенсивнее. По данным измерений Я. Юртсевера (Y. Yurtsever) широтный эффект над Северной Америкой составляет для $\Delta\delta^{18}\text{O}/1$ градус широты примерно $0,5\text{‰}$. В Гренландии по данным С. Йонсена (S. Johnsen) и В. Дансгора $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta\varphi = 0,54\text{‰}$ на 1 градус широты (φ).

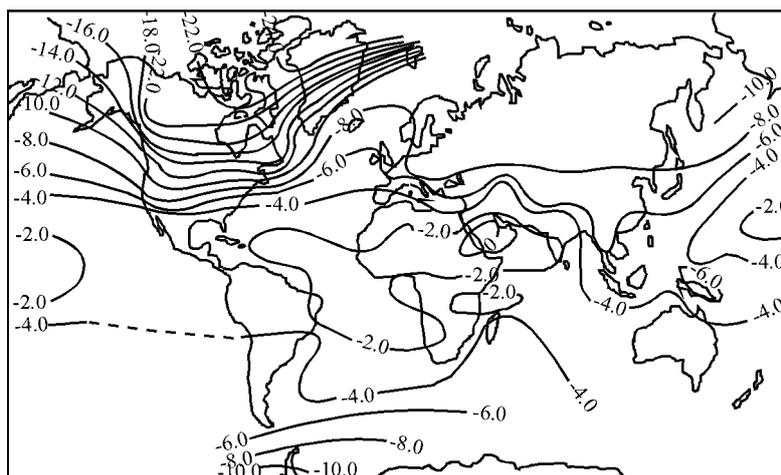


Рис. 7.3. Распределение среднегодовых значений $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках по наблюдениям 1979-1980 гг. на сети станций ВМО/МАГАТЭ

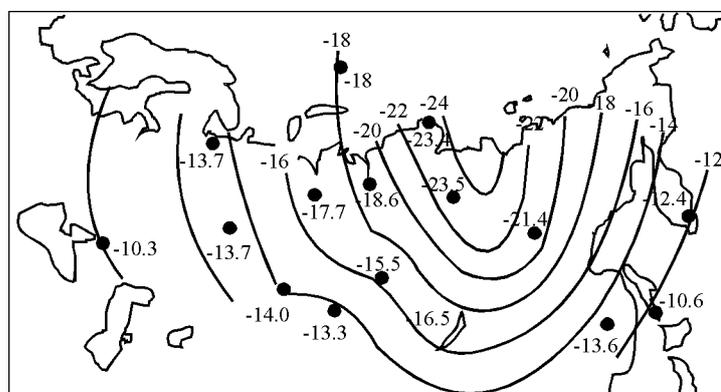


Рис. 7.4. Распределение среднегодовых значений $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках северной части Евразии

Согласованность сезонных изменений температуры приземного воздуха и концентрации ^{18}O в атмосферных осадках хорошо видна на рис. 7.5. Внутригодовые колебания величин $\delta^{18}\text{O}$ для станции Иркутск (см. рис. 7.5), находящейся в зоне резко континентального климата, составили около 25%. Наибольшие значения $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось для летних осадков.

Высотный эффект сильно зависит от местных климатических условий (температуры и влагосодержания) и рельефа, типичные значения составляют $0,15\text{--}0,5\text{‰ } \Delta\delta^{18}\text{O}/100 \text{ м}$ ($1,2\text{--}4,0\text{‰ } \Delta\delta^2\text{H}/100 \text{ м}$).

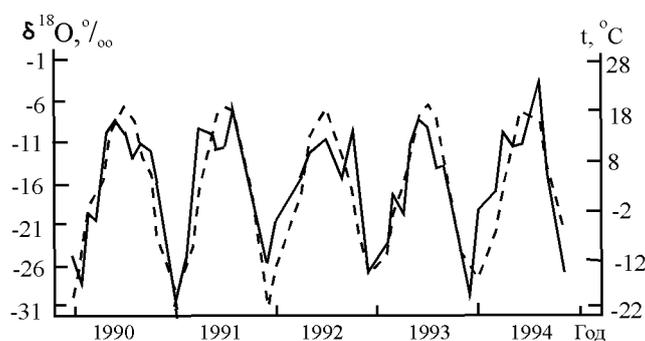


Рис. 7.5. Годовой ход значений $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков (сплошные кривые) и температуры (штриховые) на ст. Иркутск

Континентальный эффект проявляется при удалении от источника влаги (содержащей также изотопы). По мере конденсации тяжелые изотопы вымываются из атмосферы (рис. 7.6) с осадками. С учетом фракционирования их вымывание происходит быстрее, чем для легких молекул воды.

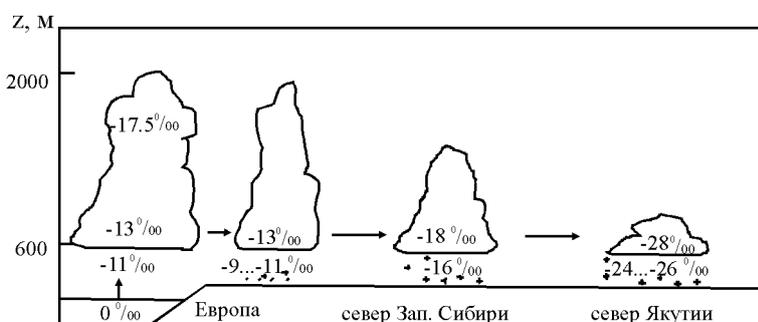


Рис.7.6. Изменение изотопного состава атмосферной влаги на пути от испарения на западе над Атлантикой до выпадения на севере Якутии и Западной Чукотки

Схема на рис. 7.6 составлена для равновесных условий и не учитывает изменение факторов, влияющих на конденсацию влаги – орографию, местные виды атмосферной циркуляции и др. Тем не менее, реальные значения изотопного содержания кислорода довольно близки. Сравнение рис. 7.3, 7.4 и 7.6 показывает их согласованность. На рис. 7.4 хорошо виден континентальный эффект – уменьшение содержания изотопа кислорода по мере удаления от Атлантического и Тихого океанов. На севере Якутии наличие очага низкого содержания изотопов в атмосферных осадках обусловлено совместным влиянием континентального и широтного эффектов – низкие температуры в зимний период и малое количество атмосферных осадков в целом за год (400–600 мм, а местами менее 400 мм) в силу удаленности от источников влаги.

Таким образом, температура воздуха – главный фактор, определяющий содержание изотопов кислорода и водорода в атмосферных осадках. Этот факт позволяет переходить от

$\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ к количественным оценкам температуры воздуха и также к палеотемпературным реконструкциям.

7.2.3. Связь изотопного состава атмосферной влаги и температуры воздуха

Сведения об изотопном составе атмосферной влаги могут быть получены из разных источников – из только что выпавших осадков (дождя или снега); осадков, накопленных за некоторый период времени в виде снега, наземного или подземного льда, в виде влаги, собирающейся в водоемах; из воды, попавшей в организмы животных в процессе питания. В зависимости от длительности времени, в течение которого происходила аккумуляция, изотопный состав характеризует температуру, среднюю для этого периода.

Аккумуляция тяжелых изотопов, выпадающих с атмосферными осадками, в ледниках и подземных льдах, в составе растительных и животных тканей, в осадочных породах, наземных и подземных водах способствует созданию своеобразного геоисторического архива, расшифровка которого разворачивает ретроспективу изменений различных параметров географической оболочки.

Атмосферные осадки. На практике точное измерение температуры конденсации в облаках связано с большими техническими трудностями. Определение этой температуры в настоящее время производится лишь теоретически. Кроме того, в качестве конечного результата более интересна температура воздуха на определенном стандартном (в частности, приземном) уровне, для которого имеются данные наблюдений и известна скорость и направление переноса воздуха. Поскольку основной нагрев атмосферы происходит от подстилающей поверхности, температура воздуха в тропосфере, где происходит образование облаков и осадков, и приземная температуры взаимосвязаны. Для уменьшения возможной ошибки из-за воздушного переноса используют осредненные данные по изотопному составу осадков и температуре – за месяц, сезон, год.

Данные глобальной сети измерений МАГАТЭ/ВМО позволили получить глобальную картину распределения изотопов в атмосферных осадках (см. рис. 7.3). Ее основная особенность – уменьшение среднегодового содержания $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ от экваториальных широт к полярным и с удалением от океана в глубь континента. Данные метеостанций, расположенных в различных областях земного шара, свидетельствуют о том, что среднегодовая приземная температура воздуха хорошо коррелирует с изотопным составом осадков (рис. 7.7).

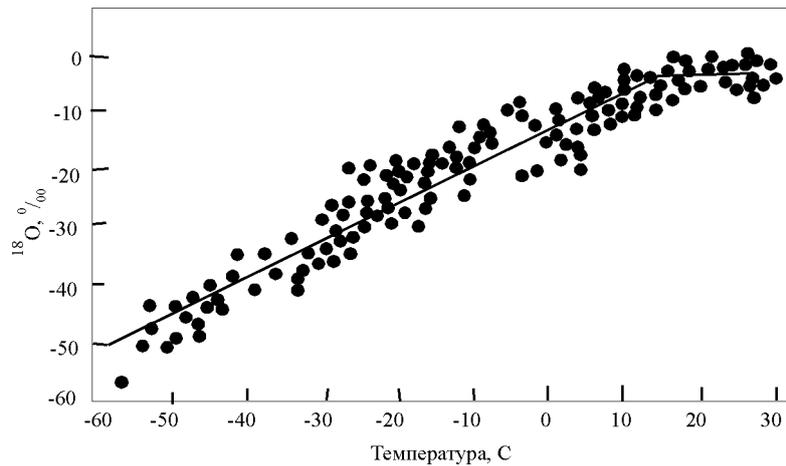


Рис. 7.7. Зависимость $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках от среднегодовой температуры воздуха по данным метеостанций в различных районах земного шара

На основе экспериментальных исследований были выявлены линейные зависимости между содержанием изотопов ^{18}O и δD в атмосферных осадках и температурой воздуха.

Взаимосвязь содержания $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ со среднегодовой температурой, показанная на рис. 7.7, согласуется с первыми результатами В. Дансгора анализа данных сети МАГАТЭ/ВМО для 38 умеренно континентальных и островных станций Северной Атлантики. По этим данным В. Дансгором были получены следующие уравнения:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,695 t_{\text{ср.год.}} \text{ } ^\circ\text{C} - 13,6\text{‰}; \quad \delta^2\text{H} = 5,6 t_{\text{ср.год.}} \text{ } ^\circ\text{C} - 100\text{‰}. \quad (7.22)$$

В. Дансгор получил теоретические оценки скорости изменения изотопного состава осадков с изменением температуры воздуха $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t^\circ$ и $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta t^\circ$ для адиабатического и изобарического охлаждения на 20 и 40° С насыщенного влагой воздуха при начальных температурах 0°, 20° и 40° С. При этих условиях снижение температуры на 1° С влечет уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ на 0,4–0,97‰. Данные более чем 20-летних наблюдений сети станций ВМО/МАГАТЭ, обобщенные К. Розанским (К. Rozanski) с соавторами, показывают, что значения $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t^\circ$ в основном находятся в интервале 0,12–1,12‰/1° С.

Наличие широтного и континентального эффекта обуславливает наличие региональных особенностей зависимости изотопного состава атмосферных осадков и температуры воздуха. Линейная зависимость сохраняется, но меняются коэффициенты.

Уравнения В. Дансгора (7.22) применимы для областей с умеренным и холодным климатом. В более южных районах условия выпадения осадков (их интенсивность, длительность, температура конденсации и скорость вертикальных движений в облаке) сильно отличаются. Рельеф местности и наличие крупных водоемов также влияют на условия конденсации влаги и выпадения осадков. Кроме того, с удалением от океана облака постепенно обедняются изотопами (см. рис. 7.6).

Например, для Вены среднегодовое значение $\delta^{18}\text{O} = -9\text{‰}$, а модельное значение, рассчитанное по уравнению (7.22) при среднегодовой температуре $9,5^\circ\text{C}$ составляет -7‰ . Недоучет удаления от источника влаги послужил причиной завышения $\delta^{18}\text{O}$ на 2‰ .

По расчетам В.А. Полякова и Л.Н. Колесниковой для Вены зависимость изотопного состава атмосферных осадков от среднемесячной температуры выглядит следующим образом:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,40 \pm 0,04)t_{\text{ср.мес.}}^\circ\text{C} - (13,2 \pm 0,5) \text{‰} \quad (7.23)$$

$$\delta^2\text{H} = (2,8 \pm 0,3) t_{\text{ср.мес.}}^\circ\text{C} - (96 \pm 4) \text{‰}. \quad (7.24)$$

Для Москвы согласно этим авторам эта зависимость такова:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,34 \pm 0,03)t_{\text{ср.мес.}}^\circ\text{C} - (12,6 \pm 0,3) \text{‰} \quad (7.25)$$

$$\delta^2\text{H} = (2,4 \pm 0,2) t_{\text{ср.мес.}}^\circ\text{C} - (101 \pm 2) \text{‰}. \quad (7.26)$$

Коэффициент пропорциональности в уравнениях для Москвы (7.25, 7.26) уменьшился по сравнению с уравнениями (7.23, 7.24) для Вены – следовательно, с продвижением в глубь континента изменения изотопного состава менее чувствительны к изменениям температуры, т.е. должны уменьшиться отношения $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t^\circ$ и $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta t^\circ$.

Наземные льды. Взаимосвязь содержания стабильных изотопов и температуры в наземных льдах более всего изучена для Гренландии и Антарктиды. По данным С. Йонсена и В. Дансгора $\delta^{18}\text{O}$ снежного покрова Гренландского ледника тесно связана с температурой поверхности $t_{\text{п}}$:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,62 t_{\text{п}} - 15,25 \text{‰}. \quad (7.27)$$

Это уравнение верно для температуры менее -14°C и высоты над уровнем моря 1700–3100 м. Оно подходит для большинства станций Гренландии. Это свидетельствует о едином основном источнике влаги осадков и общих условиях их формирования и выпадения.

Для станций Восток и Молодежная в Антарктиде В.М. Котляковым и Ф.Г. Гордиенко с коллегами получена следующая зависимость:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,84 t - 10,9 \text{‰}. \quad (7.28)$$

t – среднегодовая температура, n_i , n_0 – числа среднемесячных измерений температуры и концентрации ^{18}O в месячных пробах за рассматриваемый период; s – угловой коэффициент в уравнениях регрессии ($\delta^{18}\text{O} = st + d$), d – свободный член в уравнениях регрессии, r – коэффициент корреляции между месячными значениями $\delta^{18}\text{O}$ и t , v – диапазон максимальных вариаций $\delta^{18}\text{O}$

Подземные льды. Рост подземных льдов также зависит от атмосферного питания, следовательно, их изотопный состав должен отражать температурные условия формирования осадков. Многолетние исследования механизма образования и изотопно-кислородного состава подземных льдов Ю.К. Васильчуком позволили выявить линейные зависимости между средней январской и средней зимней температурой воздуха и $\delta^{18}\text{O}$ в подземных льдах. Формирование большей части (90% и более) ледяных жил происходит за счет весенней талой воды. Следовательно, их изотопный состав в значительной степени соответствует среднему изотопному составу снега, накопившемуся за зиму и зависит от зимних температур. Найденные Ю.К. Васильчуком зависимости изотопно-кислородного состава ростков ледяных жилок, формировавшихся в последние 60–100 лет, от температуры воздуха выражаются следующими уравнениями:

$$t^{\circ}\text{C}_{\text{среднезимняя}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{жилок}} (\pm 2^{\circ}\text{C}), \quad (7.29)$$

$$t^{\circ}\text{C}_{\text{январская}} = 1,5\delta^{18}\text{O}_{\text{жилок}} (\pm 3^{\circ}\text{C}), \quad (7.30)$$

$$\sum t^{\circ}\text{C}_{\text{зимняя}} = 250\delta^{18}\text{O}_{\text{жилок}} (\pm 500^{\circ}\text{C} \cdot \text{сут}). \quad (7.31)$$

Уравнения (7.29–7.31) составлены по измерениям в сотнях ростков жилок для всей Евразийской криолитозоны для средней за зиму температуры приземного воздуха (7.29), средней температуры января (7.30) и суммы зимних среднесуточных температур (уравнение 7.31). За зиму был принят период, когда среднесуточная температура воздуха не превышала 0°C . В криолитозоне такой период составляет около 8–9 месяцев.

Литосфера и гидросфера. Изотопный состав объектов литосферы и гидросферы формируется под влиянием атмосферных осадков. Установлена тесная функциональная зависимость и получены регрессионные соотношения между $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков и изотопным составом следующих объектов:

1) Морские и континентальные осадочные карбонатные отложения. Зависимость изотопного содержания морских карбонатов ($\delta^{18}\text{O}_{\text{к}}$) от температуры воды ($t_{\text{в}}$) была получена Г. Юри, С.Эпстайном и другими:

$$t_{\text{в}} = 14,8 - 5,41\delta^{18}\text{O}_{\text{к}}. \quad (7.32)$$

2) Растения и торф. Связь изотопного состава целлюлозы растений для дейтерия и температуры воздуха t по данным Л. Яппа и С. Эпстайна выглядит следующими образом:

$$\delta\text{D} = 7,7t^{\circ} - 150. \quad (7.33)$$

С. Чатвином была получена зависимость $\delta^{18}\text{O}$ в торфообразующих мхах и среднегодовой температурой t :

$$\delta^{18}\text{O} = 0,5t^\circ + 19,90. \quad (7.34)$$

Для древесных колец эта зависимость несколько отличается:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,5t^\circ + 21,75. \quad (7.35)$$

3) Кости, зубы, кровь млекопитающих – получены зависимости их изотопного состава от изотопного состава атмосферных осадков для дикой свиньи, лани, оленя, крупного рогатого скота, мышей, овец, лошадей, в том числе и для человека (А. Лонжинелли). Природная вода поступает в организм животных в процессе питания, поэтому изотопный состав выпадающих атмосферных осадков должен быть отражен в живых организмах.

Так, зависимость среднего значения $\delta^{18}\text{O}$ крови людей от средних значений $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков согласно исследованиям А. Лонжинелли выражается следующим уравнением:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{челов.}} = 0,60 \delta^{18}\text{O}_{\text{атм.осад.}} + 0,68. \quad (7.36)$$

Для связи изотопно-кислородного состава костей человека и атмосферных осадков А. Лонжинелли получено уравнение:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{кости чел.}} = 0,64 \delta^{18}\text{O}_{\text{атм.осад.}} + 22,37. \quad (7.37)$$

Связь содержания тяжелого кислорода в фосфатах и карбонатов костей мамонтов и изотопного состава атмосферных осадков принимается такой же, как у современных слонов (А. Лонжинелли, Л. Женони):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{кости слонов}} = 1,13 \delta^{18}\text{O}_{\text{атм.осад.}} + 25,55. \quad (7.38)$$

Выражение (7.38) позволяет использовать кости мамонтов для приблизительных палеорекоstructions изотопного содержания кислорода в атмосферных осадках и далее, для расчета палеотемпературы воздуха, хотя отсутствие знаний о метаболизме мамонтов пока сильно затрудняет эту задачу.

4) Поверхностные и подземные воды. В.С. Брезгуновым выявлены регрессионные зависимости $\delta^{18}\text{O}$ речной воды в устьевых створах и среднемесячной температуры января ($t_{\text{январь}}$), июля ($t_{\text{июль}}$), года ($t_{\text{год}}$):

$$\delta^{18}\text{O} = (0,37 \pm 0,03) t_{\text{январь}} - (7,6 \pm 0,6), \quad (7.39)$$

$$\delta^{18}\text{O} = (0,85 \pm 0,15) t_{\text{июль}} - (28 \pm 3), \quad (7.40)$$

$$\delta^{18}\text{O} = (0,59 \pm 0,03) t_{\text{год}} - (13,9 \pm 0,2). \quad (7.41)$$

Выражения (7.39–7.41) получены для крупнейших рек севера Евразии (более 15 рек) по данным измерений 1990–1994 года.

7.2.4. Использование стабильных изотопов в климатических исследованиях

Итак, содержание стабильных изотопов в атмосферных осадках является индикатором условий формирования осадков, в особенности – температуры воздуха. Поэтому использование уравнений регрессии, приведенных выше для $\delta^{18}\text{O}$ и температуры воздуха дает дополнительный ключ к температурной картине образования атмосферных осадков как в современных условиях, так и в прошлом.

Реальные процессы изменения содержания изотопов в атмосфере зависят не только от фазовых переходов, но и от атмосферной циркуляции. В 1984 г. С. Жоссом (S. Joussaume) впервые опубликовала результаты включения изотопного цикла в модель общей циркуляции атмосферы LMD (Франция) для условий июля и февраля. Затем подобная работа с полным описанием сезонных изменений была сделана Ж. Жузелем и коллегами (J. Jouzel) на основе модели NASA/GISS (США). Результаты показали хорошую согласованность пространственного распределения изотопов с данными наблюдений (рис. 7.8). Включение в модели климатической системы блока, описывающего преобразование изотопного состава молекул H_2O , позволяет более точно оценить этапы гидрологического цикла в современном и прошлом климате не только в глобальном масштабе, но и на региональном уровне. Учет изотопов в климатических моделях был использован для уточнения деталей преобразований влаги при явлении Эль-Ниньо – Южное Колебание, для колебания Маддена-Джулиана, муссонов Азии и Гвинейского залива, Арктического колебания.

Помимо исследования гидрологического цикла в современном климате использование зависимости $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ от температуры позволяет переходить к палеореконструкциям и интерпретации данных изотопного состава многих природных объектов в терминах изменений термического режима на Земле.

Так, на основе анализа изотопного состава кислорода в повторно-жильных льдах Ю.К. Васильчуком создана карта среднеянварской температуры для севера Сибири в оптимум голоцена (рис. 7.9), а также карты средней температуры января и зимы для разных этапов позднего плейстоцена (22–14 и 30–25 тыс. лет назад).

Ежегодные экспедиционные исследования в Северо-Восточной Сибири позволяют уточнять полученные закономерности, как например, на основе данных по Батагайской едоме, позволивших выстроить реконструкции температуры от настоящего времени до 50 тыс. лет назад (рис. 7.10). Для Русской равнины С.Д. Николаевым обобщены данные по изотопному составу кислорода атмосферных осадков в ледниковое время.

Богатым источником палеоклиматических данных являются ледниковые керны. Так, толщина льда на ст. Восток превышает 3,7 км. К 2019 г. глубина скважины на станции

превысила 3600 м. На рис. 7.11 хорошо видно, что изотопные данные охватывают четыре климатических цикла. По данным скважин была обнаружена хорошая корреляция изменений концентраций парниковых газов и температуры для последних 420 тыс. лет.

Комплексный подход, состоящий в сочетании моделирования общей циркуляции атмосферы и влагооборота с данными измерений изотопного состава природных объектов, позволяет анализировать не только термические причины изменения содержания изотопов в осадках, но и изменения циркуляции воздуха, за счет которых эти изменения могли происходить.

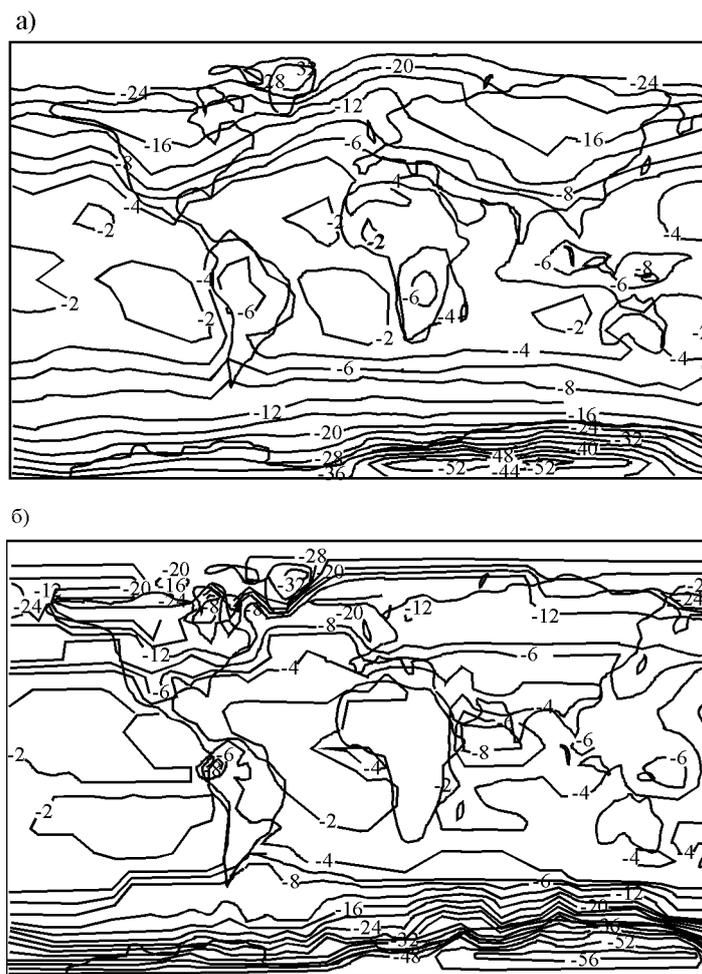


Рис. 7.8. Среднегодовые значения $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках: а) рассчитанное по модели NASA/GISS; б) наблюдавшееся по данным метеостанций

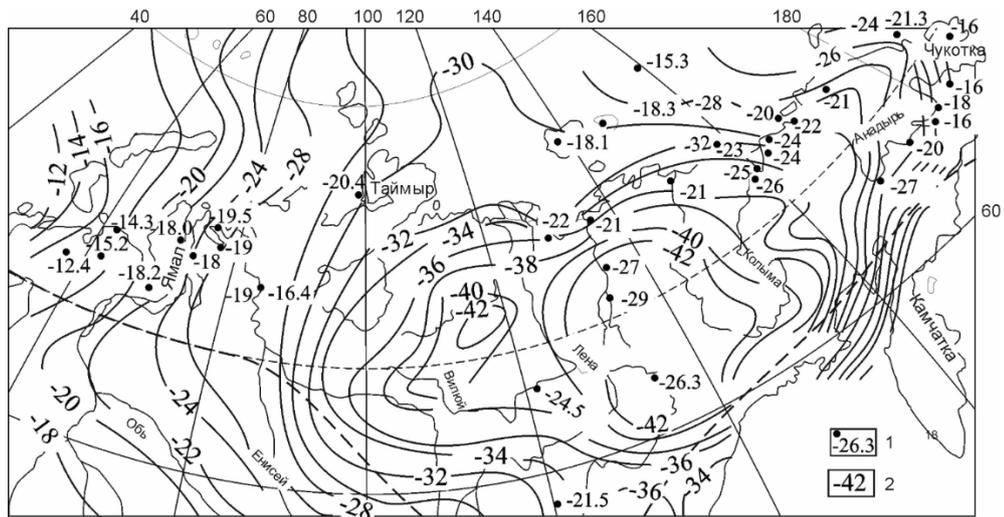


Рис. 7.9. Сопоставление характера вариаций содержания кислорода-18 в современных ростках жил, формировавшихся на территории Евразийской криолитозоны в течение последних 100 лет и среднеянварских температур воздуха, осредненных за последние 60–100 лет (по Ю.К. Васильчуку): 1 – средние значения $\delta^{18}\text{O}$ в ростках современных ледяных жилок в конкретных точках измерений; 2 – изолинии среднеянварских температур

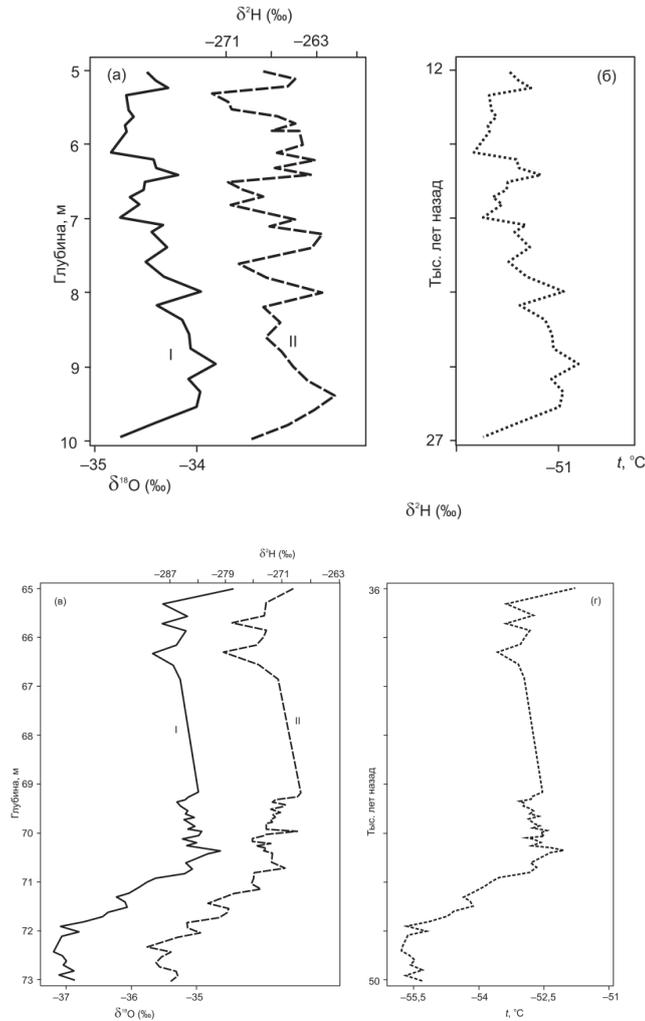


Рис. 7.10. Изотопно-кислородная и дейтериевая диаграммы сингенетических повторно-жильных льдов верхнего (а) и нижнего (в) ярусов в Батагайской едомной толще и высокоразрешающие палеотемпературные кривые для периода приблизительно 26–12 тыс. лет назад (б) и 50–36 тыс. лет назад (г). Данные Ю.К. Васильчука (2019)

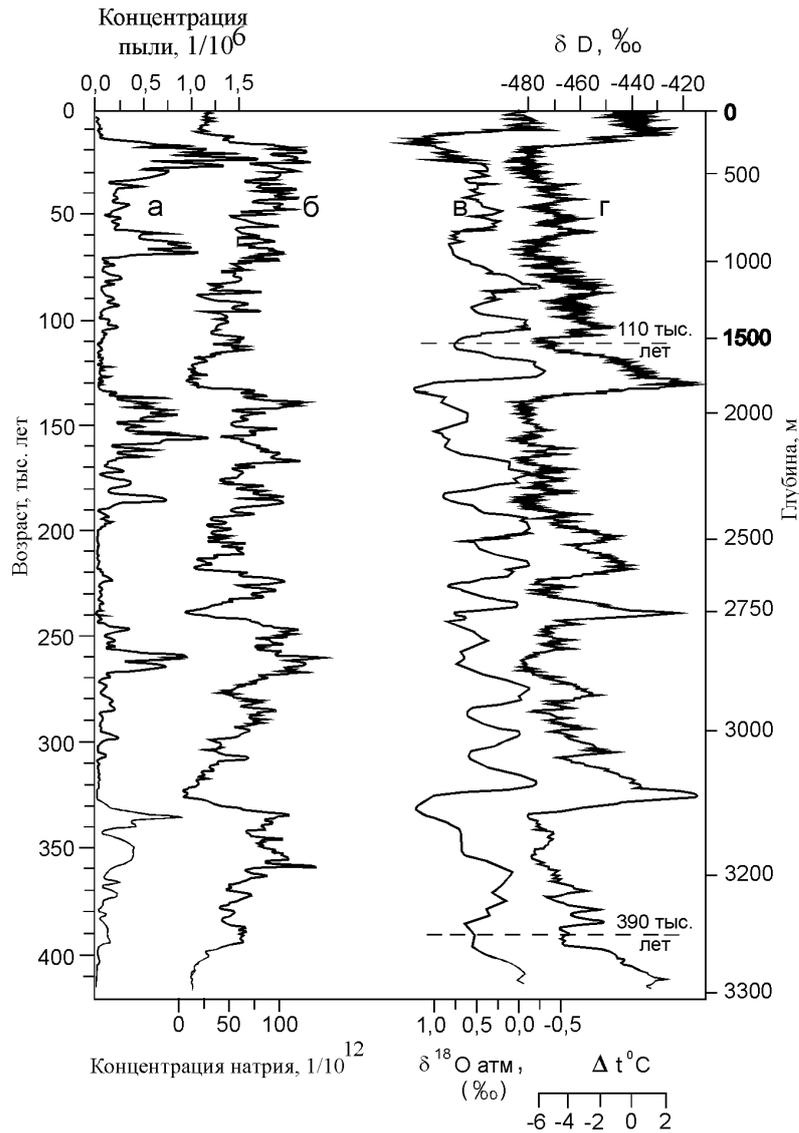


Рис. 7.11. Данные ледникового керна скважины 5Г на ст. Восток, Антарктида : а – микрочастицы пыли; б – концентрация натрия; в – $\delta^{18}\text{O}$ в пузырьках воздуха; г – δD в пузырьках воздуха

Контрольные вопросы

40. Назовите основные радиоактивные изотопы в атмосфере, имеющие природное происхождение.
41. Перечислите источники природных изотопов в атмосфере, опишите механизм их формирования.
42. Приведите примеры семейств естественных радиоактивных изотопов.
43. Какие единицы измерения используют для оценки радиоактивности в разных задачах?
44. Объясните различие в концентрациях продуктов распада естественного происхождения над океанами и сушей.
45. В каких задачах метеорологии и климатологии используют радиоактивные изотопы?

46. Какие радиоактивные изотопы, важные с точки зрения метеорологии, образуются в атмосфере под действием космического излучения?
47. Что такое эффект Зюсса?
48. Назовите основные продукты, поступающие в атмосферу после ядерного взрыва. Какие из них наиболее опасны? Почему?
49. Что такое шкала INES?
50. На чем основан радиоуглеродный метод датирования?
51. Как радиоуглеродный метод датирования применяется в климатологии?
52. Почему со временем удаления в прошлое радиоуглеродная шкала времени и «солнечный» орбитальный годовой календарь расходятся?
53. Каким образом меняется содержание в атмосфере соотношение стабильных изотопов кислорода и водорода на разных этапах гидрологического цикла? Почему?
54. Как меняется содержание тяжелых изотопов кислорода и водорода в атмосферной влаге с широтой, с высотой, удаленностью от океана? Почему?
55. Что такое линия метеорных вод?
56. Какое применение в климатологии находит информация о содержании тяжелых изотопов кислорода и углерода в различных природных объектах на разных стадиях круговорота воды в климатической системе?
57. Что такое глобальная линия метеорных (атмосферных) вод, уравнение Х.Крейга.
58. Приведите изотопно-температурную зависимость по карбонатам Г.Юри-С.Эпстайна.
59. Как выглядит изотопно-температурная зависимость по атмосферным осадкам В.Дансгора.
60. Приведите изотопно-температурную зависимость по ледяным жилам Ю.Васильчука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

- Берлянд М.Е.* Прогноз и регулирование загрязнений атмосферы [Текст] / М.Е. Берлянд.— Л.: Гидрометеоздат, 1985. 272 с.
- Бримблжумб П.* Состав и химия атмосферы [Текст] / П. Бримблжумб. — М., Мир. 1988.
- Будыко М.И.* История атмосферы [Текст] / М.И. Будыко, А.Б. Ронов, А.Л. Яншин. — Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 209 с.
- Васильчук Ю.К.* Изотопные методы в географии. Часть 3: Геохимия стабильных изотопов атмосферы и гидросферы [Текст] / Ю.К. Васильчук, Н.А. Буданцева, А.К. Васильчук, Ю.Н. Чижова. — М.: Географический факультет МГУ, 2013. — 216 с.
- Зарипов Ш.Х.* Математические модели переноса загрязнений в окружающей среде / Ш.Х. Зарипов, Р.Ф. Марданов, А.К. Гильфанов, В.Ф. Шарафутдинов, Т.В. Никоненкова. — Казань: Казан. ун-т, 2018. — 47с.
- Прибылов К.П.* Основы химии атмосферы [Текст] / К.П. Прибылов, В.П. Савельев, З.М. Латыпов. — Казань.: Изд-во «ДАС», 2001. — 212 с.
- Seinfeld J.* Atmospheric chemistry: from air pollution to climate change [Текст] / J.H. Seinfeld, S.N Pandis. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2017. — 1121 p.

Дополнительная литература

- Атмосфера [Текст] / под ред. Ю.С. Седунова и др. — Л.: Гидрометеоздат. 1991. —512 с.
- Береснев С.А.* Физика атмосферных аэрозолей: Курс лекций [Текст] / С.А. Береснев, В.И. Грязин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008.—228 с.
- Богдановский Г.А.* Химическая экология [Текст] / Г.А. Богдановский.—Изд-во МГУ, 1994.— 240 с.
- Гуди Р.* Атмосферы [Текст] / Р.Гуди, Дж.Уолкер. — М.: Мир. 1975. 172 с.
- Израэль Ю.А.* Кислотные дожди [Текст] / Ю.А.Израэль и др. 2-е изд. – Л.: Гидрометеоздат, 1989.—246 с.
- Кислов А. В.* Климатология с основами метеорологии [Текст] / А.В. Кислов — Академия Москва, 2016. — 240 с.
- Кислов А.В.* Климатология [Текст] / А.В. Кислов, Г.В. Суркова. — М.: ИНФРА-М, 2019. — 324 с.
- Клиге Р.К.* Изменения глобального водообмена [Текст] / Р.М. Клиге. — М.: Наука, 1985. — 247 с.
- Климат Москвы в условиях глобального потепления / под ред. Кислова А.В / Л. И. Алексеева, М. И. Варенцов, Е. В. Горбаренко и др. — Издательство Московского университета Москва, 2017. — 288 с.
- МГЭИК, 2014: Изменение климата, 2014 г.: Обобщающий доклад. Вклад Рабочих групп I, II и III в Пятый оценочный доклад Межправительственной группы экспертов по изменению климата [Текст] / [основная группа авторов, Р.К. Пачаури и Л.А. Мейер (ред.)]. МГЭИК, Женева, Швейцария, 2014.—163 стр.
- ОНД-86. 1987. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. – Л., Госкомгидромет, 94 с.

- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта [Текст] / А.И. Перельман, Н.С. Касимов — М.: Астрель—2000. 1999. 766 с.
- Покровская Е.Н.* Физическая химия. Химия атмосферы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.Н. Покровская, Т.Г. Бельцова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Моск. гос. строит. ун-т. — Электрон. дан. и прогр.. — Москва. МГСУ, 2015.
- Юнге Х.* Химический состав и радиоактивность атмосферы [Текст] / Х.Юнге. —М.: Мир, 1965.—424 с.
- Холленд Х.Д.* Химическая эволюция океанов и атмосферы [Текст] / Х.Д. Холленд. — М.: Мир, 1989. — 551 с.
- Шкловский И.С.* Звезды, их рождение, жизнь и смерть [Текст] / И.С. Шкловский. — М.: Наука. 1975. — 368 с.
- Farman J.C.* Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction [Текст] / J.C.Farman, B.G.Gardiner, J.D.Shanklin.—Nature, 1985, N 315. P. 207–210.
- Graedel T.E.* Atmospheric change: an Earth system perspective [Текст] / T.E.Graedel, P.Z. Crutzen.—Freeman & Co. NY, 1993.—446 P.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Текст]* / [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014. — 151 pp.
- Warneck P.* Chemistry of the natural atmosphere [Текст] / P. Warneck. — Academic Press inc. 1988. — 700 p.

ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

1. Углекислый газ и карбонатный цикл в климатической системе на разных стадиях существования земной атмосферы
2. Химический состав атмосфер планет земной группы и его влияние на климатический режим.
3. Химический состав атмосфер планет-гигантов, их спутников, влияние на климатический режим.
4. Современные химико-транспортные модели, их виды и использование при изучении атмосферы.
5. Влияние размера и состава атмосферного аэрозоля на виды облачности и режим выпадения осадков.
6. Географические различия природных источников атмосферного аэрозоля.
7. Особенности физико-химических свойств антропогенного аэрозоля и его влияние на климат.
8. Кислотность природных вод, последствия их закисления.
9. Многолетние изменения общего содержания озона в атмосфере, особенности пространственного распределения его концентрации на земном шаре.
10. Парниковый эффект, причины и следствия.
11. Атмосферный геоинжиниринг.
12. Выбросы в атмосферу радиоактивных изотопов в связи с авариями и влияние синоптической ситуации на распространение вещества в атмосфере.
13. Радиоуглеродный метод датирования в изучении климата.
14. Стабильные изотопы кислорода и водорода, как показатели температурного режима и особенностей атмосферной циркуляции в палеоклиматических исследованиях.