



## Озоновые дыры: новый взгляд

Ю.Е. БЕЛИКОВ,  
доктор физико-математических наук  
С.Ш. НИКОЛАЙШВИЛИ  
Институт прикладной геофизики им. Е.К. Фёдорова

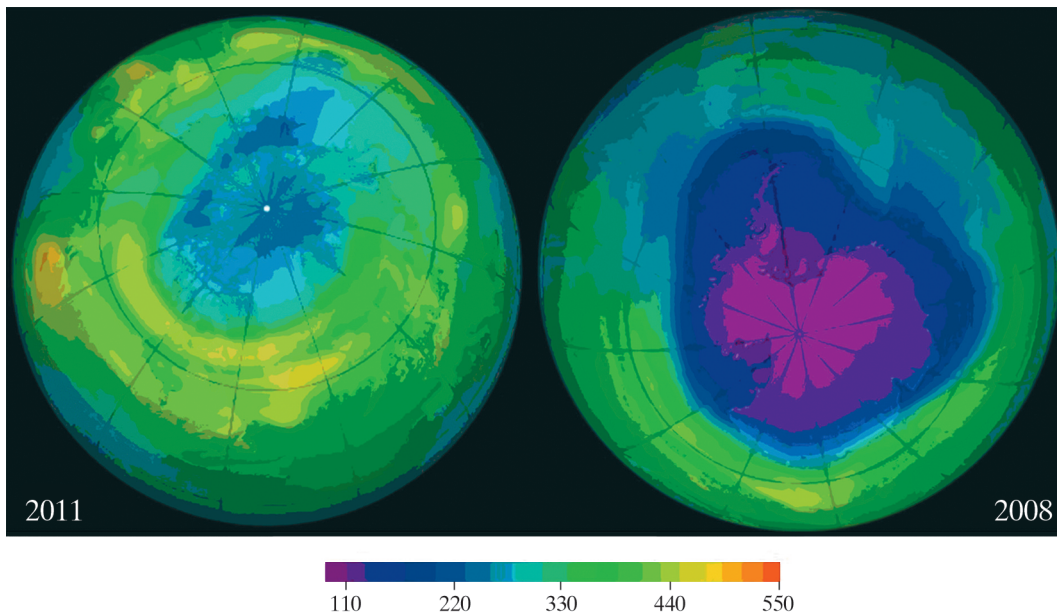
*Анализ экспериментов в Арктике и Антарктике позволяет сделать вывод о том, что молекулы озона в полярной стратосфере разрушаются при столкновении с заряженными частицами, в основном с ионами, а не в результате химических реакций с участием хлорных соединений. Источник заряженных частиц в полярной стратосфере – космические лучи. Ионизация атмосферных газов усиливается в высоких широтах. Ионы “прилипают” к частицам полярных стратосферных облаков и затем накапливаются на их верхней и нижней границе в результате функционирования гло-*



*бальной электрической цепи (слабых токов, текущих вертикально в атмосфере). В полярном вихре озон опускается вместе с воздухом в область с повышенным содержанием заряженных частиц, что*

*ускоряет процессы разрушения молекул озона и приводит к появлению над полярными регионами Земли областей пониженного (по сравнению с нормой) содержания озона – озоновых дыр.*





#### ОЗОНОВЫЕ ДЫРЫ И МОНРЕАЛЬСКИЙ ПРОТОКОЛ

В атмосфере нашей планеты озон ( $O_3$ ) присутствует в виде одной из малых атмосферных составляющих на высотах от поверхности Земли до 90 км. Но основная масса озона сосредоточена на высоте 15–30 км, и поэтому, когда говорят об озоновом слое, подразумевают, что он находится в этом диапазоне высот. Как и полагается малой составляющей, содержание озона не превышает миллионных долей общего числа молекул воздуха. Несмотря на столь мизерное количество, озон играет важную роль в сохранении жизни на Земле. Он поглощает биологически активный ультрафиолет, защищая от его губитель-

ного воздействия живые организмы. Образование озоновых дыр площадью десятки миллионов квадратных километров встревожило все человечество. Отметим, что озоновые дыры возникают в основном весной в Антарктике, в Арктике до недавнего времени наблюдались только мини-дыры. Весной 2011 г. в Арктике впервые сформировалась озоновая дыра, сопоставимая с антарктической.

Весной 1984 г. над антарктической станцией Халли-Бей английские ученые во главе с Д. Фарманом впервые обнаружили озоновую дыру. Об этом открытии исследователи сообщили в статье, опубликованной в 1985 г. в журнале “Нэйчер” (Природа). Для объяснения этого феномена

*Озоновая дыра над Арктикой 19 марта 2011 г. и Антарктикой 4 октября 2008 г. По данным NASA.*

был выдвинут ряд гипотез. Дискуссии продолжались, пока в 1987 г. в самолетных экспериментах над Антарктикой внутри полярного вихря не было найдено повышенное содержание кислорода ( $ClO$ ). Оказалось, что высоким концентрациям  $ClO$  соответствуют низкие концентрации  $O_3$  и наоборот, при низких концентрациях  $ClO$  наблюдаются высокие концентрации  $O_3$  (такое соответствие измеряемых величин называется антикорреляцией). Это стало главным аргументом в пользу антропогенной





хлорной (галогеновой) теории, сегодня общепринятой, несмотря на возражения склонявшихся к альтернативным гипотезам ученых.

Признание хлорной теории привело к подписанию Монреальского протокола в 1987 г., его исполнение резко снизило выбросы хлора в атмосферу. Тем не менее впоследствии некоторые специалисты выдвигали возражения против хлорной теории. Самые серьезные сомнения возникли после мощного извержения вулкана Пинатубо на Филиппинах в 1991 г., когда снизилось содержание  $O_3$  в средних и тропических широтах. В данном районе Земли окиси хлора в стратосфере относительно немного по сравнению с полярными областями, зато много серных окислов. Высказывалось мнение, что именно они способствовали разрушению озона. Кроме того, вызвали дискуссии в научном сообществе результаты измерений сечения поглощения излучения молекулой  $Cl_2O_2$  в некоторых экспериментах. Из них следовало, что это поглощение слишком слабое для формирования озоновой дыры, которая образуется при участии рассматриваемой молекулы. Другие противоречия, связанные с хлорной теорией, будут рассмотрены ниже.

#### ХЛОРНАЯ ТЕОРИЯ

Согласно современным представлениям, для молекулы озона опасен только атом хлора. Взаимодействие молекул  $O_3$  и  $Cl$  приводит к разрушению озона и образованию окиси хлора и кислорода. Мы будем рассматривать только атомы хлора, так как роль других галогенов второстепенна. В полярной стратосфере хлор содержится в основном в виде двух газовых соединений: паров соляной кислоты ( $HCl$ ) и нитрата хлора ( $ClONO_2$ ), но не молекул фторхлоруглеродов, запрещенных Монреальским протоколом. Дело в том, что фторхлоруглероды попадают в полярную стратосферу из верхних слоев атмосферы, где их частично разрушает жесткое ультрафиолетовое излучение и после ряда химических реакций образуются  $ClONO_2$  и  $HCl$ .

Не останавливаясь подробно на вопросах циркуляции атмосферы, отметим, что фторхлоруглероды поднимаются в ее верхние слои нагретым воздухом в тропических и умеренных широтах. Достигнув полярных широт в результате горизонтального переноса, они опускаются с холодным воздухом. Внутри полярного вихря, существующего, как правило, в зимне-весенний период, вертикальная скорость

фторхлоруглеродов увеличивается. Именно тогда и возможен перенос хлорсодержащих соединений до высоты максимума концентрации озона.

Как же происходит извлечение атомов хлора из безопасных для озона соединений соляной кислоты и нитрата хлора? Здесь ключевую роль играют полярные стратосферные облака (ПСО), образующиеся зимой на высотах 15–22 км и исчезающие к началу лета при сезонном росте температуры. ПСО могут состоять из капелек воды с примесью азотной кислоты и из ледяных кристаллов. Лабораторные исследования выявили главный источник хлора, это химическая реакция  $HCl + ClONO_2$  с участием частиц ПСО, но в газовой форме она идет очень слабо. В результате этой реакции на поверхности частиц ПСО осаждаются азотная кислота ( $HNO_3$ ) в твердом или жидком состоянии и образуется газ  $Cl_2$ . Под действием солнечного излучения молекулы  $Cl_2$  распадаются на атомы, они окисляются озоном и превращаются в окись хлора, которая в небольших количествах безвредна для озона. Мы имеем в виду, что отдельная молекула  $ClO$  практически не реагирует с озоном.

Если молекул  $ClO$  накопилось достаточно





но много, то в результате цепочки реакций  $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$ ;  $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$  образуются атомы хлора  $\text{Cl}$  ( $\text{M}$  – молекула воздуха,  $h\nu$  – солнечное излучение). Реакция атомов хлора с  $\text{O}_3$  приводит к уничтожению молекул озона и образованию окиси хлора:  $2\text{Cl} + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{ClO} + 2\text{O}_2$ . А дальше все повторяется: молекулы  $\text{ClO}$  соединяются между собой, и мы получаем каталитический димерный цикл – главного виновника возникновения озоновой дыры. В одном цикле две молекулы  $\text{O}_3$  превращаются в три молекулы кислорода. За месяц один атом хлора может уничтожить до тысячи и более молекул  $\text{O}_3$ . Отметим, что для разложения димера  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  требуется солнечное излучение, поэтому считается, что озоновые дыры формируются только весной при достаточном солнечном освещении.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРОТИВОРЕЧИЯ

Весной 2011 г. впервые в Северном полушарии неожиданно образовалась озоновая дыра, сопоставимая с регулярно возникающей в Южном полушарии. Данное событие произошло на фоне общего постепенного восстановления озона в атмосфере Земли и уменьшения ряда хлор-

фторуглеродов. С точки зрения хлорной теории трудно объяснить, почему такие события не возникали раньше, когда хлорных соединений в атмосфере было больше. Многочисленные измерения  $\text{O}_3$  и других малых составляющих в стратосфере, выполненные по программам AAOE, SOLVE, EUPLEX и другим, дают возможность проверить основные положения хлорной теории и разрешить сомнения.

Небольшие расхождения хлорной теории с данными измерений мы нашли при анализе баланса хлорных соединений в полярной стратосфере, которые и привели нас в конечном итоге к новому взгляду на причины появления озоновых дыр. Анализ известных самолетных и спутниковых измерений в полярной стратосфере показывает, что в весеннее время в Антарктике, а часто и в Арктике весь хлор полностью высвобождается из хлорных резервуаров  $\text{HCl}$  и  $\text{ClONO}_2$ . Исходя из хлорной теории полное взаимоуничтожение этих резервуаров с высвобождением хлора возможно при условии их равного количества. Однако по данным экспериментов соотношение количества  $\text{HCl}$  и  $\text{ClONO}_2$  могут различаться в несколько раз. Согласно нашей гипотезе, разрушение  $\text{HCl}$  и  $\text{ClONO}_2$  происходит независимо друг от друга на поверхности заряжен-

ных частиц, поэтому нет избытка молекул одного из соединений. Еще одно противоречие заключается в том, что при разрушении рассматриваемых хлорных резервуаров образуются молекулы  $\text{ClO}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Эти молекулы в большом количестве наблюдаются и в ночной стратосфере, где, согласно хлорной теории, должны образовываться и накапливаться другие молекулы, а именно  $\text{Cl}_2$ , которые ночью не разрушаются солнечным светом.

Реакция взаимодействия  $\text{HCl}$  и  $\text{ClONO}_2$  идет с участием  $\text{PCO}$ , где большая концентрация частиц. На верхней границе облака ее скорость возрастает, что парадоксально. Внутри  $\text{PCO}$  с большой площадью поверхности капель реакция  $\text{HCl} + \text{ClONO}_2$  на их поверхности идет крайне медленно. В то же время на верхней границе облаков, где капель  $\text{PCO}$  практически нет, реакция идет гораздо быстрее, высвобождая из хлорных резервуаров больше окиси хлора. Эксперименты обнаруживают на верхней границе  $\text{PCO}$  наибольшее количество заряженных частиц (ионов и аэрозолей), при том что общее число аэрозольных частиц в этой области невелико. Оказывается, в реакциях высвобождения хлора участвуют не просто частицы  $\text{PCO}$ , а заряженные частицы и





ионы. Рассмотрим, какую же роль играют заряженные частицы в полярной стратосфере.

#### РОЛЬ ИОНОВ И ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Энергию молекулы с дипольным моментом  $p$  на поверхности сферической частицы радиусом  $r_0$ , с зарядом  $q$ , можно выразить как  $W = pq/r_0^2$ . Такую энергию могут использовать молекулы в реакциях на поверхности. При небольшом отношении заряда к квадрату радиуса частицы увеличение скорости реакций на ее поверхности по сравнению со скоростью реакций в объеме невелико. Предельно или максимально заряженные твердые частицы обладают наибольшим отношением заряда к квадрату радиуса частицы. Именно предельно заряженные частицы, по нашему мнению, играют ключевую роль в фотохимии стратосферы. Но откуда они возьмутся в стратосфере? Их аналогом могут быть острые выступы заряженных ледяных кристаллов и твердых аэрозольных частиц, а также отдельные ионы (например, часто встречающийся в стратосфере положительный ион  $H_3O^+$ ). Особенность предельно заряженных частиц в том, что в химических реакциях с их участием преодолевается энергетический барьер около 1 эВ. Ряд соедине-

ний ( $ClOOCI$ ,  $ClONO_2$ ,  $O_3$ ,  $HOONO$ ,  $HO_2NO_2$ ,  $N_2O_5$ ) может распадаться при столкновении с такими частицами. Отметим, что на каплях ПСО невозможны данные химические реакции.

Важным считается увеличение концентрации молекул на поверхности заряженной частицы. Ее можно рассчитать на различных расстояниях от максимально заряженной твердой частицы исходя из распределения Больцмана, концентрация молекул будет существенно зависеть от их дипольного момента. Концентрация молекул с большими дипольными моментами превышает предельно допустимую концентрацию  $5 \times 10^{21}$  молекул/см<sup>3</sup> на поверхности частицы, соответствующую минимально возможному расстоянию между молекулами 6 Å. Это относится к молекулам  $H_2O$ ,  $HNO_3$ ,  $OH$  и  $ClO$ . Увеличение концентрации молекул с небольшими дипольными моментами, например  $NO_2$  и  $NO$ , весьма незначительно.

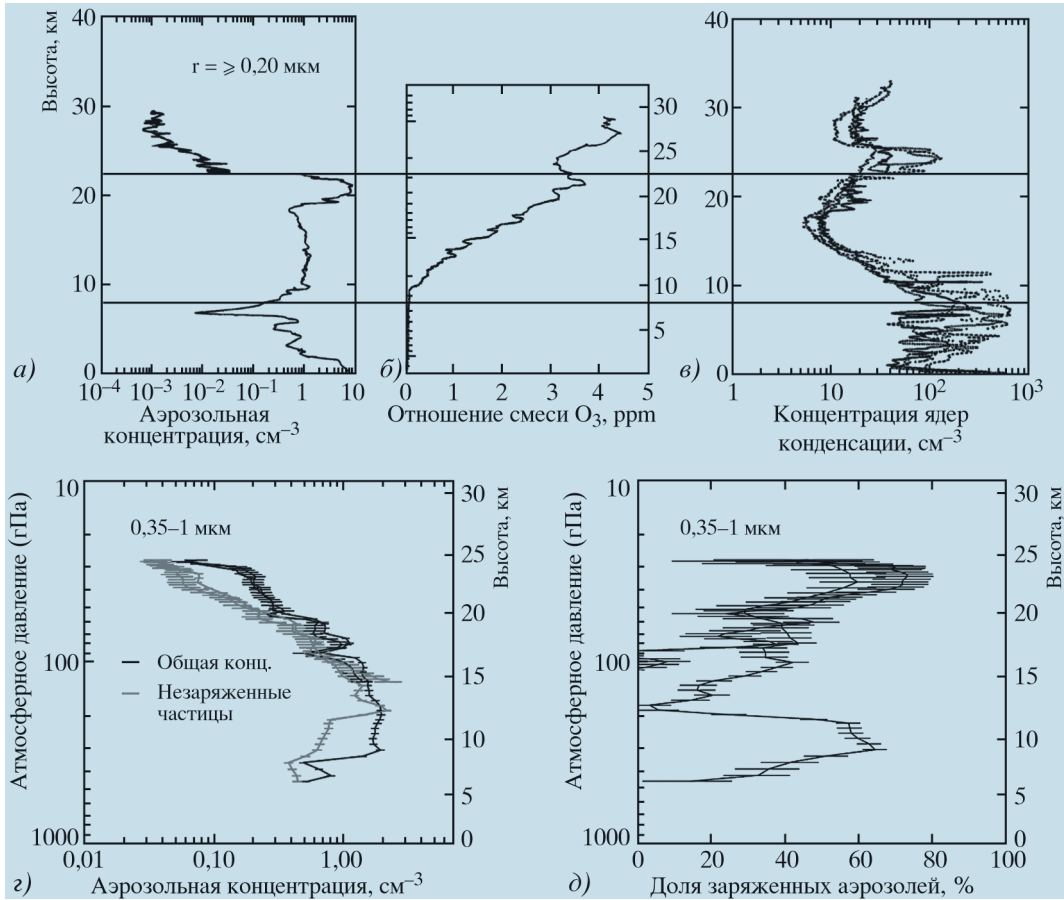
Общее число молекул, которые могут “прилипнуть” к заряженной частице, зависит от площади ее поверхности, и это число не так велико даже для частиц большого размера. Расчеты показывают, что для предельно заряженной частицы размером 1 мкм число “прилипших” молекул составит:  $H_2O$  –  $7 \times 10^9$ ,  $ClO$  –  $7 \times 10^8$ ,  $NO_2$  и  $NO$  – 0,5 и 0,03 молеку-

лы соответственно. При уменьшении размеров предельно заряженной частицы число “прилипших” молекул уменьшается, а если они близки размеру иона, на его эффективной поверхности может оставаться порядка десятка молекул с высоким дипольным моментом, в основном молекулы воды. Окружение иона не постоянно, а может обновляться другими молекулами, в первую очередь обладающими большими дипольными моментами.

Молекула воды в результате дипольного взаимодействия с ионом может приобрести кинетическую энергию около 0,8 эВ (оценка для  $H_3O^+$ ), достаточную, чтобы при соударении вытолкнуть практически любую “прилипшую” молекулу из окружения иона. Молекула с небольшим дипольным моментом и небольшой энергией связи с ионом, например молекула двуокиси азота ( $NO_2$ ), легко удаляется из окружения иона. Молекулу с большим дипольным моментом, такую как гидроксил ( $OH$ ), удалить из окружения иона не просто – необходимая энергия значительно больше. Это означает, что среднее время пребывания на эффективной поверхности иона молекулы  $NO_2$  существенно меньше, чем для  $OH$ .

Теперь представим себе, что на эффективной поверхности иона молекула  $HOONO$  (изо-





Графики результатов аэрозольных измерений состава атмосферы, по данным Д. Хофмана (а, б, в) и Ж.-Б. Ренарда (г, д): а, б) Кируна, 23 января 1989 г.; в) Кируна, 30 января 1989 г. (сплошная линия), Антарктика, июль – сентябрь 1988 г. (пунктирные линии); г, д) Кируна, 12 марта 2011 г.

мер  $\text{HNO}_3$ ) распадается на молекулы  $\text{NO}_2$  и  $\text{OH}$ . Энергия диссоциации  $\text{HOONO}$  составляет всего 0,9 эВ и вполне может достигаться при соударении молекулы  $\text{HOONO}$  с

молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в окружении иона. Продукты распада ведут себя по-разному. Молекула  $\text{NO}_2$  будет быстро выброшена в пространство, тогда как молекула  $\text{OH}$  остается на поверхности достаточно долго, чтобы успеть вступить в реакцию с другой молекулой, оказавшейся на поверхности, например с молекулой  $\text{HCl}$  или  $\text{ClONO}_2$ . В результате реакций образуется окись хлора  $\text{ClO}$ , накапливающаяся в стратосфере.

Отметим, что “прилипание” молекул воды и других молекул к иону

экранирует его электрическое поле и дипольное взаимодействие ослабевает. Но даже полное обводнение иона (двойной электрический слой из зарядов диполей с разными знаками) мало искажает внешнее поле иона и не препятствует его взаимодействию с молекулами.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ РОЛЬ ИОНОВ

В конце 1980-х гг. Д. Хофман с коллегами обнаружил в экспериментах с использованием аэростатов в Арктике



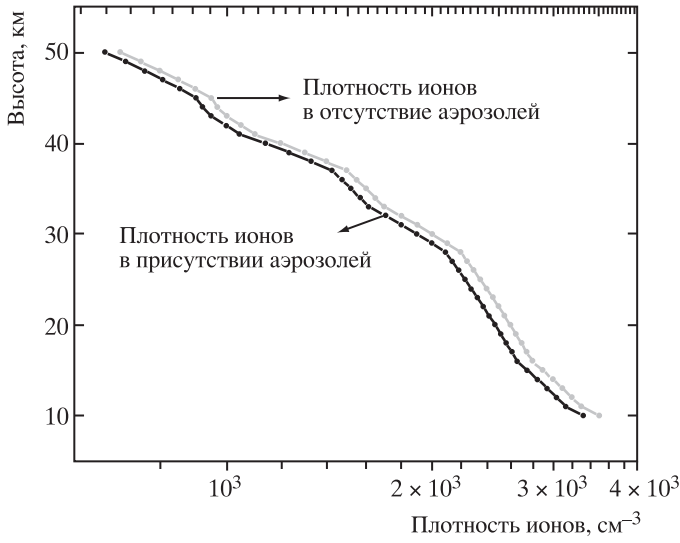


График высотного распределения плотности ионов в отсутствие облаков (с учетом и без учета фоновой аэрозоли). По данным Н. Камсали с коллегами.



Схема работы глобальной электрической сети при ясной погоде и в тропосферном облаке. По данным Р. Харрисона с коллегами.

(Кируна, 68° с.ш.) пониженное содержание  $O_3$  и повышенную концентрацию ядер конденсации

(твердые мелкие частицы – зародыши капель) над аэрозольным слоем.

Каким же образом пониженное содержание  $O_3$  связано с увеличенным содержанием ядер кон-





денсации? Оказывается, на верхней и нижней границе ПСО наблюдается повышенное содержание заряженных аэрозолей, к ним относятся и ядра конденсации, а также ионы. 12 марта 2011 г. над Кируной на севере Швеции были впервые проведены аэростатные измерения содержания заряженных аэрозолей в верхней тропосфере – нижней стратосфере. Увеличенное содержание заряженных аэрозолей было зафиксировано как у верхней, так и у нижней границы облачности. Речь идет именно об облачности, поскольку аэрозольный слой на высоте 10–20 км представлял собой капли ПСО. Повышенное содержание заряженных частиц – аэрозолей, ядер конденсации и ионов – над верхней границей ПСО, по нашему мнению, может быть причиной возникновения депрессии  $O_3$ .

Глубокий минимум в распределении ядер конденсации может быть связан с их обводнением, то есть с образованием на них капель ПСО. В этом нас убеждает тот факт, что “провал” исчезает летом, когда отсутствуют условия для формирования ПСО. Но почему ядра конденсации больше у верхней границы облачности? Мы предположили, что увеличение обусловлено ростом числа ионов на верхней границе ПСО в

результате работы глобальной электрической цепи.

В отсутствие облаков концентрация ионов, как правило, монотонно увеличивается с ростом высоты от 10 км до 50 км и слабо зависит от фоновых аэрозолей. Но с появлением облаков высотное распределение ионов и заряженных частиц меняется. На верхней границе облака накапливаются положительно заряженные аэрозоли, на нижней – отрицательно заряженные, что объясняется избыточным количеством ионов соответствующего знака. Внутри облака концентрация ионов понижается из-за их “прилипания” к каплям воды. Наблюдаемые эффекты воспроизводятся современными моделями. Расчеты распределения концентраций пространственного заряда и ионов приведены для различных концентраций капель (в среднем  $10^8 \text{ м}^{-3}$ ,  $5 \times 10^8 \text{ м}^{-3}$  и  $10^9 \text{ м}^{-3}$ ) и их распределения внутри облака. Концентрация капель в ПСО и их размер меньше, чем в тропосферном облаке. По нашим оценкам, рассмотренные эффекты будут наблюдаться и для ПСО.

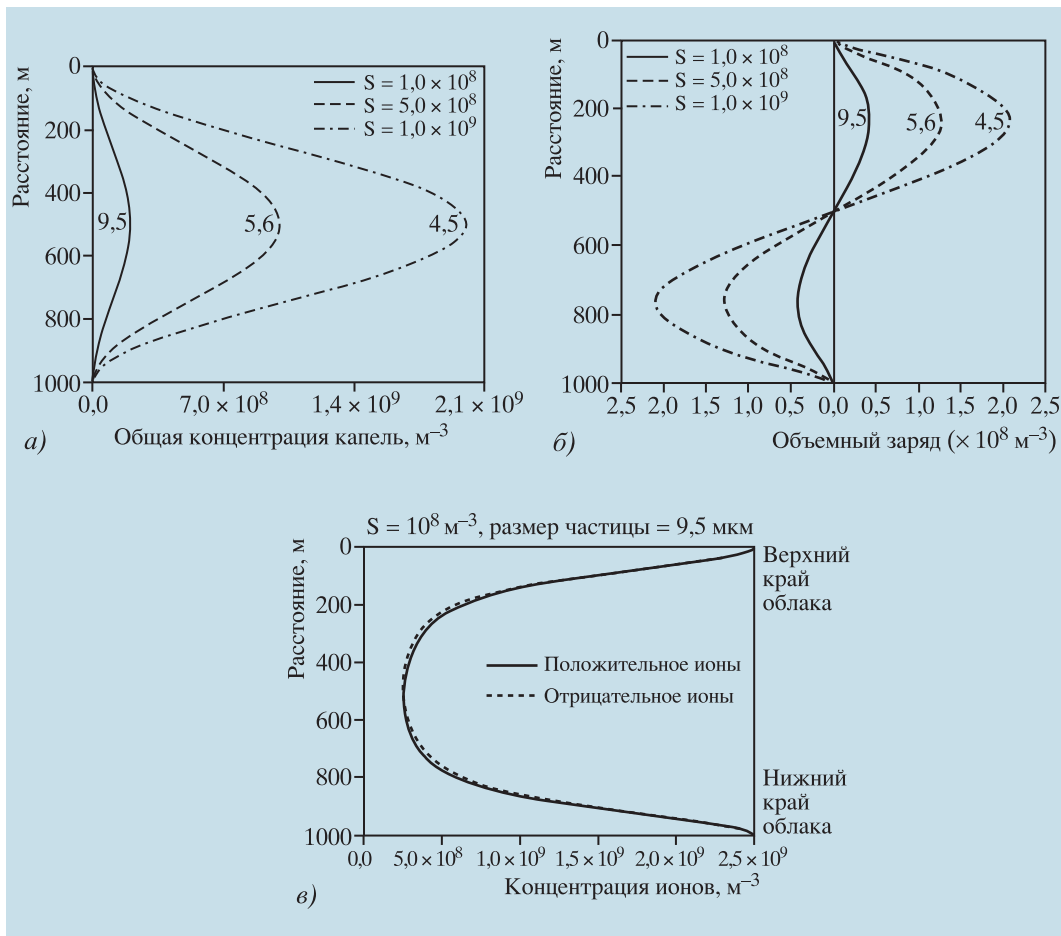
Анализ данных, полученных над Кируной, показывает, что характер распределения ядер конденсации практически повторяет характер распределения ионов. Они

скапливаются на границах облака и “прилипают” к капелькам ПСО внутри облака. Увеличение числа ядер конденсации приводит к увеличению концентрации ионов, и наоборот, при уменьшении ионной концентрации уменьшается и концентрация ядер конденсации. Сходное поведение ионов и ядер конденсации позволяет предположить корреляцию ионов и ядер конденсации. Возможно, ионы способствуют образованию ядер конденсации. Из этого анализа следует, что ядра конденсации – это своеобразный индикатор присутствия ионов в атмосфере. Измерения ионного состава в стратосфере связаны с большими трудностями, но измерения ядер конденсации доступны во многих самолетных экспериментах.

Анализ самолетных экспериментов по программам SOLVE (измерение стратосферного аэрозоля, потери озона и валидации данных) в 1999–2000 гг. в Арктике и ААОЕ (самолетный антарктический озоновый эксперимент) в 1987 г. в Антарктике показал следующее. При увеличении концентрации ядер конденсации наблюдается уменьшение концентрации  $O_3$  и ряда других соединений в стратосфере, а при уменьшении концентрации ядер конденсации количество  $O_3$







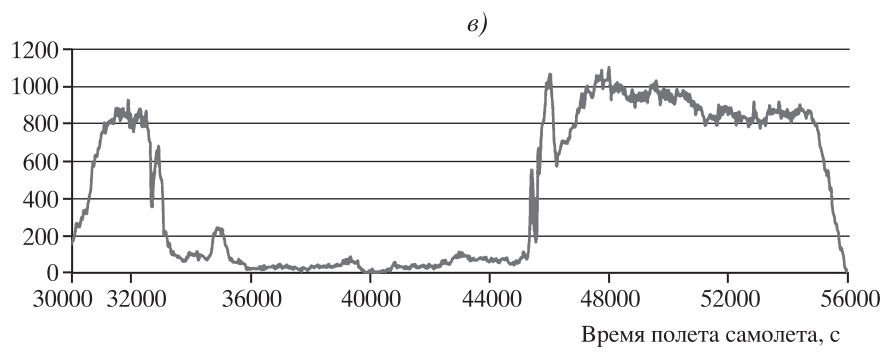
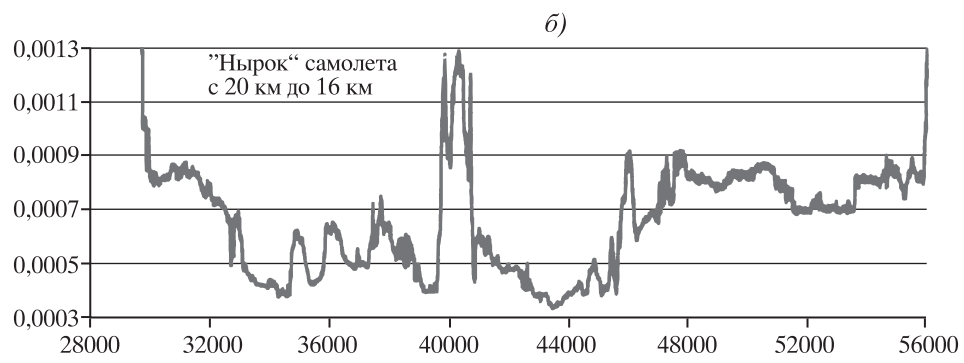
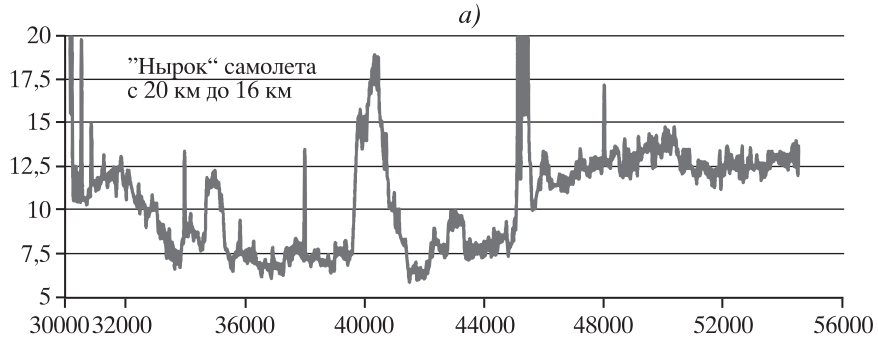
Графики результатов моделирования работы глобальной электрической сети в тропосферном облаке: а) распределение капель воды внутри облака; б) объемный заряд, накапливаемый на границах облака; в) концентрация положительных (сплошная линия) и отрицательных ионов (пунктирная линия) внутри облака. Цифры около кривых – радиусы капель (мкм),  $S$  – средние концентрации капель ( $\text{м}^{-3}$ ). По данным А. Сривастава с коллегами.

и некоторых других соединений увеличивается (такое соответствие измеряемых величин, как отмечалось выше, называется антикорреляцией). Таким образом, концентрация озона антикоррелирует не только с окисью хлора, но и с концентрацией ядер конденсации, которые мы

связываем с ионами. Почему озон разрушается, виноваты в этом хлорные соединения или заряженные частицы, а может быть, оба механизма являются причиной разрушения озона? Антикорреляция озона и ядер конденсации наблюдается не только на тех участках полета, где присут-

ствует окись хлора, но и там, где ее нет, например в умеренных широтах или на высотах, куда хлорные соединения не опускаются. Одновременное действие двух механизмов ставит под сомнение анализ ночного полета самолета 3 февраля 2000 г. в рамках программы SOLVE. В этом полете





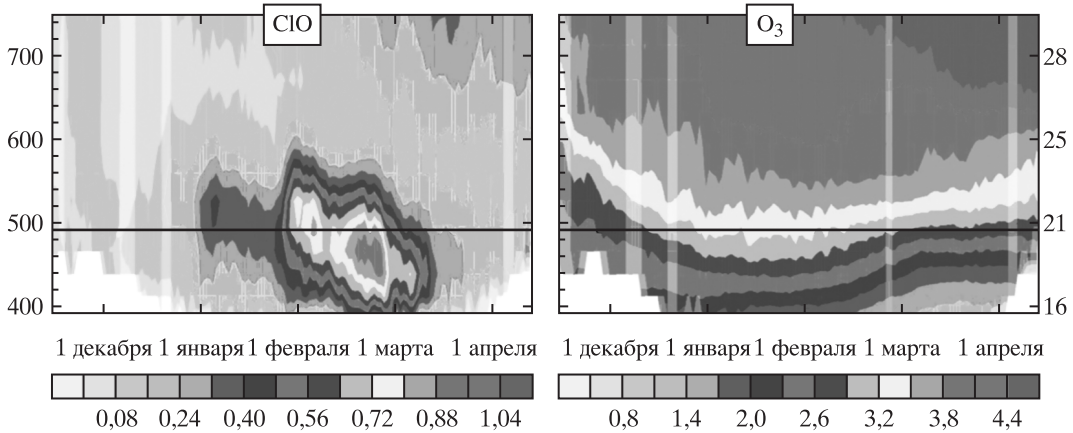
Графики самолетных измерений состава атмосферы в стратосфере: а) концентрации ядер конденсации; б) отношения смеси озона (ppb, указаны обратные значения); в) относительного содержания смеси окиси хлора (ClO, в ppb) в Арктике 11 марта 2000 г. в рамках эксперимента SOLVE.

наблюдались небольшие колебания концентрации озона, антикоррелирующие с окисью хлора и с ядрами конденсации. Однако причиной колебаний концентрации озона могут

быть только заряженные частицы, так как ночью не работает димерный цикл. Для иллюстрации вышеизложенного рассмотрим измерения, выполненные на высотном

самолете NASA "ER-2" (Lockheed U-2S) в Арктике 11 марта 2000 г., когда сформировалась озоновая депрессия. Самолет вылетел из Кирены из области внут-





Диаграммы изменения отношения смеси окиси хлора (ClO) и озона (O<sub>3</sub>) внутри полярного вихря в зимне-весенний период 2004–2005 гг. По данным М. Санти с коллегами.

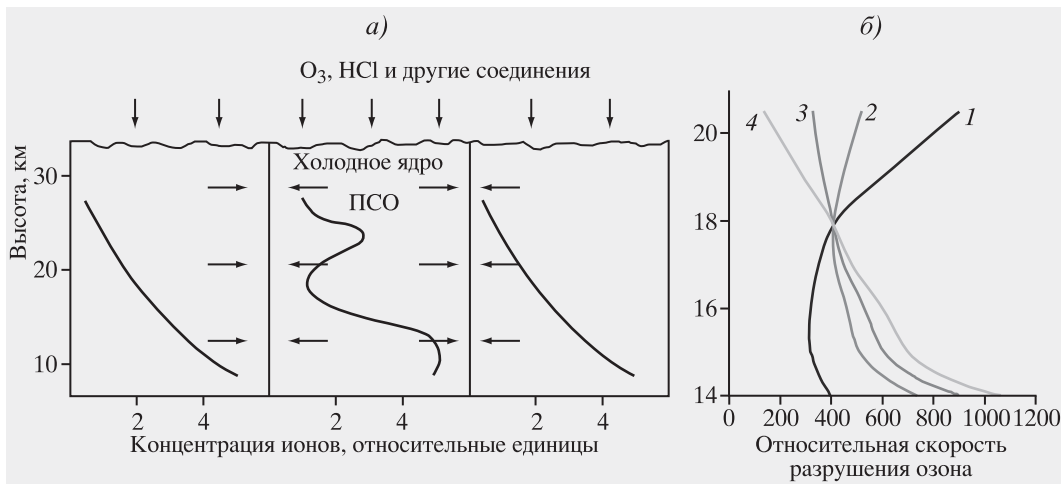
ри вихря и направился к краю полярного вихря на высоте около 20 км, а затем развернулся и углубился в высокие широты. Во время большей части полета наблюдалась корреляция ядер конденсации и обратных величин отношения смеси O<sub>3</sub> (или антикорреляция прямых величин), включая участки полета, где отсутствует ClO. Окись хлора не может влиять на концентрацию озона на тех участках, где она отсутствует. Между тем связь озона с ядрами конденсации (ионами) очевидна на участках полета, где нет ClO. Конечно, там, где присутствуют ядра конденсации и окись хлора, возможно совместное влияние заряженных частиц и хлора на озон. Тем не менее наш анализ показывает, что основной вклад в разрушение озона вно-

сят ионы. Ионы наиболее близки по свойствам к максимально заряженным твердым частицам, на которых может разрушаться озон. Наблюдаемая вдоль трассы полета изрезанность измеренного профиля O<sub>3</sub> связана с разрушением O<sub>3</sub> на ионах, неравномерно распределенных из-за их “прилипания” к каплям ПСО. Там, где измеренная концентрация капель велика, концентрация ионов (ядер конденсации) меньше, меньше и разрушение O<sub>3</sub> и наоборот. Вдоль трассы полета самолета наблюдаются также антикорреляция между концентрацией ядер конденсации и концентрацией целого ряда соединений, в том числе N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Они считаются химически устойчивыми в нижней стратосфере, а изменение их концентрации обычно приписы-

вают влиянию динамики атмосферы. Причина их разрушения – взаимодействие с ионами. Наибольшие разрушения O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O и других соединений наблюдаются над верхней границей ПСО в течение 46–54 тыс. с полета, где вследствие работы глобальной электрической цепи накапливается наибольшее количество ионов (ядер конденсации).

Аналогичные выводы сделаны нами и для Антарктики. Анализ самолетных измерений концентрации озона и окиси хлора в полярной стратосфере для 23 августа и 16 сентября 1987 г. в эксперименте ААОЕ показал, что антикорреляция между озоном и окисью хлора есть только в начале антарктической весны (16 сентября) и на ограниченном участке полета. Антикорреляция меж-





Графики распределения ионов и их влияние на скорость разрушения озона внутри полярного вихря: а) высотный профиль ионов в присутствии или отсутствии полярных стратосферных облаков (стрелками показана циркуляция воздуха с примесями); б) качественная оценка относительной средней скорости уничтожения озона, связанная с количеством полярных стратосферных облаков при переходе от зимы к лету (1 – зима, 2, 3 – весна, 4 – лето; по данным измерений в Антарктике).

ду ядрами конденсации и  $O_3$  в той или иной степени присутствует на всей трассе полета в обоих самолетных экспериментах.

По нашему мнению, галогеновые соединения не играют ключевой роли в уничтожении  $O_3$ , которую им приписывают. Анализ спутниковых измерений концентрации окиси хлора и озона внутри полярного вихря в Арктике в зимне-весенний период 2004–2005 гг. подтверждает этот вывод. На высоте 16 км окись хлора не может дать основной вклад в разрушение озона, так как озоновая депрессия начинает проявляться в начале марта, когда окись хлора практически исчезает, а

минимальное содержание озона приходится на конец марта – начало апреля.

Скорость убыли  $O_3$  на разных высотах определяется характером распределения ядер конденсации (ионов) в различные месяцы. Мы сделали качественные оценки средней скорости убыли  $O_3$  в нижней стратосфере в разные месяцы, исходя из самолетных измерений в Антарктике. Зимой при низких температурах практически все пространство внутри вихря покрыто ПСО. Наибольшая скорость уничтожения  $O_3$  наблюдается над верхней границей облачности – примерно 18 км. “Провал” в распределении ионов и

опускание воздуха способствуют накоплению  $O_3$  внутри облаков. При повышении температуры к концу весны – началу лета облака исчезают, и весь озон разрушается фоновыми ионами. Очень важна динамика процесса: чем интенсивней вихрь, тем больше озона опускается в области с увеличенным содержанием фоновых ионов, где озон разрушается. По нашим расчетам, разрушение  $O_3$  в нижней стратосфере фоновыми ионами занимает от недели до месяца.

#### РОЛЬ ГИДРОКСИЛА

Как видно из приведенного выше анализа экспериментов, наше предположение о роли





заряженных частиц в полярной стратосфере подтверждается. Возникает вопрос: почему озон и некоторые другие соединения разрушаются при столкновении с заряженными частицами и ионами? Для разрушения газовых соединений, включая озон, недостаточно столкновения, а необходима химическая реакция с молекулами, входящими в окружение иона. Мы нашли такую реакцию. При распаде озона  $O_3$  на эффективной поверхности иона образуются молекула  $O_2$  и атом кислорода  $O$ . Если молекула  $O_2$  выбрасывается в пространство, сталкиваясь с молекулами воды, то атом кислорода может вступить в химическую реакцию (ее порог – 0,7 эВ) с молекулами воды на эффективной поверхности иона:  $O + H_2O = 2 OH$ . Потенциальная энергия молекул воды в окружении ионов может достигать таких энергий. Например, эта энергия для иона  $H_3O^+$ , как отмечалось выше, составляет примерно 0,8 эВ и может использоваться в рассматриваемой

реакции. Отметим, что благодаря этой реакции молекулы озона теоретически безвозвратно и их восстановление в результате тройных соударений  $O + O_2 + M = O_3 + M$  становится невозможным.

Озон – мощный источник гидроксила на поверхности заряженных частиц. Молекулы гидроксила  $OH$  обладают большим дипольным моментом и, как следствие, большим временем жизни на эффективной поверхности иона. Учитывая данный факт и высокую концентрацию  $O_3$  в стратосфере по сравнению с хлорными, азотными и другими соединениями, мы пришли к выводу, что ряд соединений может реагировать на эффективной поверхности ионов с гидроксидом  $OH$ . Взаимодействие гидроксила  $OH$  с хлорными резервуарами  $HCl$  и  $ClONO_2$  приводит к накоплению окиси хлора. Устойчивые соединения ( $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  и другие вещества) могут разрушаться на поверхности заряженных частиц при взаимодействии с гидроксидом. Дело в том, что

порог реакций с гидроксидом для целого ряда соединений, включая устойчивые, не превышает 0,4 эВ, а потенциальная энергия гидроксила  $OH$  на поверхности иона  $H_3O^+$  может достигать 0,7 эВ. В полярной стратосфере образуется не только озоновая дыра, но и метановая дыра, дыра закиси азота и другие дыры.

Итак, заряженные частицы, в основном ионы, играют важную роль в химических реакциях в озоновом слое в полярных широтах. Вследствие работы глобальной электрической цепи происходит перераспределение заряженных частиц, и в результате они накапливаются на границах ПСО. В полярном вихре воздушные массы вместе с соединениями, разрушающимися на ионах, опускаются из областей с малой концентрацией ионов в области, где концентрация ионов становится достаточной для образования озоновой и, возможно, других “дыр”. Хлорсодержащие соединения, по-видимому, не имеют отношения к разрушению озона.

