

Фреоны и озоновый слой Земли

Истощение озонового слоя в последней четверти XX века стало самой острой глобальной экологической проблемой и первым в истории человечества случаем глобального воздействия антропогенных факторов на окружающую среду.

The mechanisms of depleting the stratospheric ozone layer by chlorofluorocarbons are described. A generally accepted concept of ozone crisis has been confirmed.

Подобное развитие событий было предсказано в 1974 г. американскими учеными М.Молиной и Ш.Роуландом, предположившими, что выброс в атмосферу хлорфторуглеродов (ХФУ, или иначе фреонов) может уменьшить количество озона в стратосфере и увеличить уровень биологически опасного ультрафиолетового излучения на поверхность Земли с последующими разнообразными негативными экологическими и биологическими последствиями. Многочисленные исследования проблемы и натурные наблюдения за атмосферным озоном, выполненные к 1985 г., полностью подтвердили гипотезу М.Молины и Ш.Роуланда и дали неутешительный прогноз дальнейшего снижения уровня атмосферного озона при наращивании выбросов ХФУ в атмосферу.

Чтобы остановить надвигающийся озоновый кризис, в 1985 г. была принята Венская конвенция, а в 1987 г. – Монреальский протокол. В этих документах предусматривались меры по регулированию производства озоноразрушающих ХФУ и полное прекращение их производства к концу XX в.

В плане практического выполнения принятых международных соглашений основной стала задача замены озоноразрушающих ХФУ на озонобезопасные соединения с

близкими свойствами, которая легла на плечи всех производителей и потребителей ХФУ, включая работников холодильной отрасли.

Решение этой задачи в России помимо разнообразных экономических, технических и организационных трудностей осложняется появлением в последнее время публикаций, авторы которых пытаются объяснить убыль озона естественными причинами и предлагают пересмотреть решения Монреальского протокола, которые, по их мнению, не имеют научной базы. Подобные гипотезы немедленно широко распространяются средствами массовой информации как сенсации и последнее слово науки в этой области. И хотя с научной точки зрения эти озоновые новации не выдерживают никакой критики, однако их многочисленность сбивает с толку не очень сведущих людей и порождает сомнения в правильности выбранного пути решения проблемы.

Цель настоящей публикации состоит в том, чтобы развеять эти сомнения и объяснить, почему именно фреоны разрушают озоновый слой и почему никакого другого способа решения озоновой проблемы, помимо прекращения производства фреонов, не существует.

Озоновый слой оказывает существенное влияние на свойства средней атмосферы и обеспечивает условия существования флоры и фауны на поверхности Земли. Эти особенности озоносферы обусловлены в известном смысле уникальными физико-химическими свойствами озона. Молекула O_3 интенсивно поглощает солнечное излучение в биологически повреждающей области длин волн 220...290 нм, а также (правда, менее интенсивно) «земное» инфракрасное излучение с длиной волны 9...10 мкм, усиливая на 10 % парниковый эффект углекислого газа и других парниковых компонентов атмосферы. С другой стороны, как химическое соединение озон является сильнейшим окислителем (попросту ядом), способным при непосредственном контакте отравить те самые флору и фауну, которые он защищает в качестве стратосферного озонового слоя.

90 % атмосферного озона находится в стратосфере, т.е. в слое между высотами 15 и 60 км. Поэтому, когда говорят об озоновом слое, или озоносфере, имеют в виду стратосферный озон. Все, о чем пойдет речь далее, касается только стратосферного озона, поскольку образование и разрушение

атмосферного озона происходят главным образом в стратосфере. Более того, истощение атмосферного озона в конце прошлого века было полностью обусловлено процессами, протекающими в стратосфере.

Первая фотохимическая теория образования озонового слоя была предложена выдающимся английским геофизиком Сиднеем Чепменом в 1930–1931 гг. Суть ее ясна из рис. 1.

Как показано на рис. 1, процесс начинается с развала молекулы кислорода на два атома при поглощении кванта света солнечного ультрафиолетового (УФ) излучения. Образовавшиеся атомы кислорода быстро (за доли секунды) прилипают к молекулам O_2 и дают трехатомную молекулу озона O_3 . Процесс фотодиссоциации молекулярного кислорода энергетически возможен только при длинах волн менее 242 нм, что соответствует энергии связи атомов кислорода в молекуле. Кислород атмосферы эффективно поглощает это излучение, так что ниже 30 км от него почти ничего не остается. По этой причине озон образуется преимущественно на высоте более 30 км.

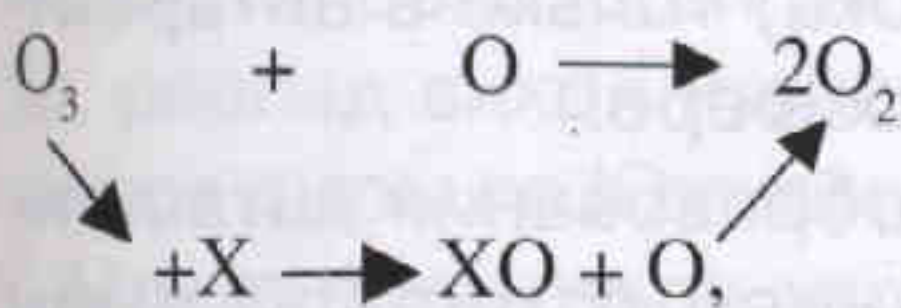
Поскольку в молекуле озона химические связи ослаблены, она легко разрушается даже светом в видимой области (400...700 нм) с образованием O_2 и атома O . И хотя молекул озона в стратосфере в миллион раз меньше, чем молекул кислорода, практически все атомы кислорода в стратосфере появляются именно таким образом. Молекула озона при этом исчезает, но лишь на доли секунды, так как через доли секунды атом O прилипает к молекуле O_2 , вновь образуя молекулу озона. Поэтому фотодиссоциацию O_3 на O и O_2 нельзя рассматривать как гибель озона. Действительная гибель озона происходит в результате реакции O_3 с атомами кислорода, как это показано в нижней части рис. 1. В этом случае образуются молекулы кислорода O_2 , которые на высоте, скажем, 30 км «живут» 600 лет, прежде чем фотодиссоциировать на два атома O и дать две молекулы O_3 . Нужно добавить, что прежде чем погибнуть, молекула O_3 и атом O многократно и быстро превращаются друг в друга (на высоте 30 км более 10 000 раз) и становятся формально неразличимыми. Поэтому их рассматривают как одну частицу так называемого нечетного кислорода O_x , считая, что

концен- траций- цы O_x о- лы O_3 и- подход- лить ат- на и об- шие р- Из п- дует, ч- не разр- самом- за ден- ких ши- все се- Теор- просу- ко по- данны- данны- рений, атмос- следу- допол- привел- ряющ- рушен- позвол- ными н- ускоре- более- основ- кислор- O_3 $\rightarrow$ $+X$ где X - Но с- ством- было т- зывает- прост- включ- 1. С- ных ч- (ОН, М- 2. П- $X +$ $HO -$ Рез- На з- сохр- 3. П- Из п- части- гокра- кажды- лекул- му чи- цепно- но дл- цепи-

концентрация O_x равна сумме концентраций O_3 и O , а гибель одной частицы O_x означает гибель одной молекулы O_3 и одного атома O . Только такой подход позволяет правильно определить атмосферное время жизни озона и объяснить его перенос на большие расстояния.

Из приведенного механизма следует, что без солнечного света озон не разрушается. Так и происходит на самом деле: ночью образовавшийся за день озон сохраняется, а в высоких широтах, где света мало, озона во все сезоны больше, чем в тропиках.

Теория Чепмена в неизменном виде просуществовала более 30 лет. Однако по мере накопления глобальных данных о содержании озона, включая данные ракетных и спутниковых измерений, становилось ясно, что озона в атмосфере заметно меньше, чем это следует из теории Чепмена. Поиски дополнительных путей гибели озона привели к открытию процессов, ускоряющих чепменовский процесс разрушения стратосферного озона, что позволило согласовать теорию с данными наблюдений. Оказалось, что это ускорение связано с существованием более быстрых параллельных путей основной реакции гибели нечетного кислорода:

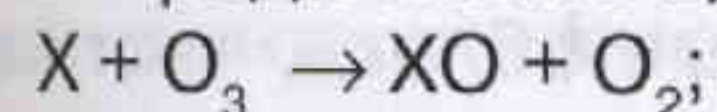


где $X = OH, NO, Cl, Br$ и др.

Но самым замечательным свойством этих параллельных реакций было то, что они протекают по так называемому цепному механизму. В простейшем виде цепной процесс включает следующие три стадии:

1. Образование химически активных частиц X , которые «ведут» цепь (OH, NO, Cl, Br).

2. Продолжение цепи:



Результат: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$.

На этой стадии частицы X сохраняются, а O_3 и O погибают.

3. Гибель частиц X .

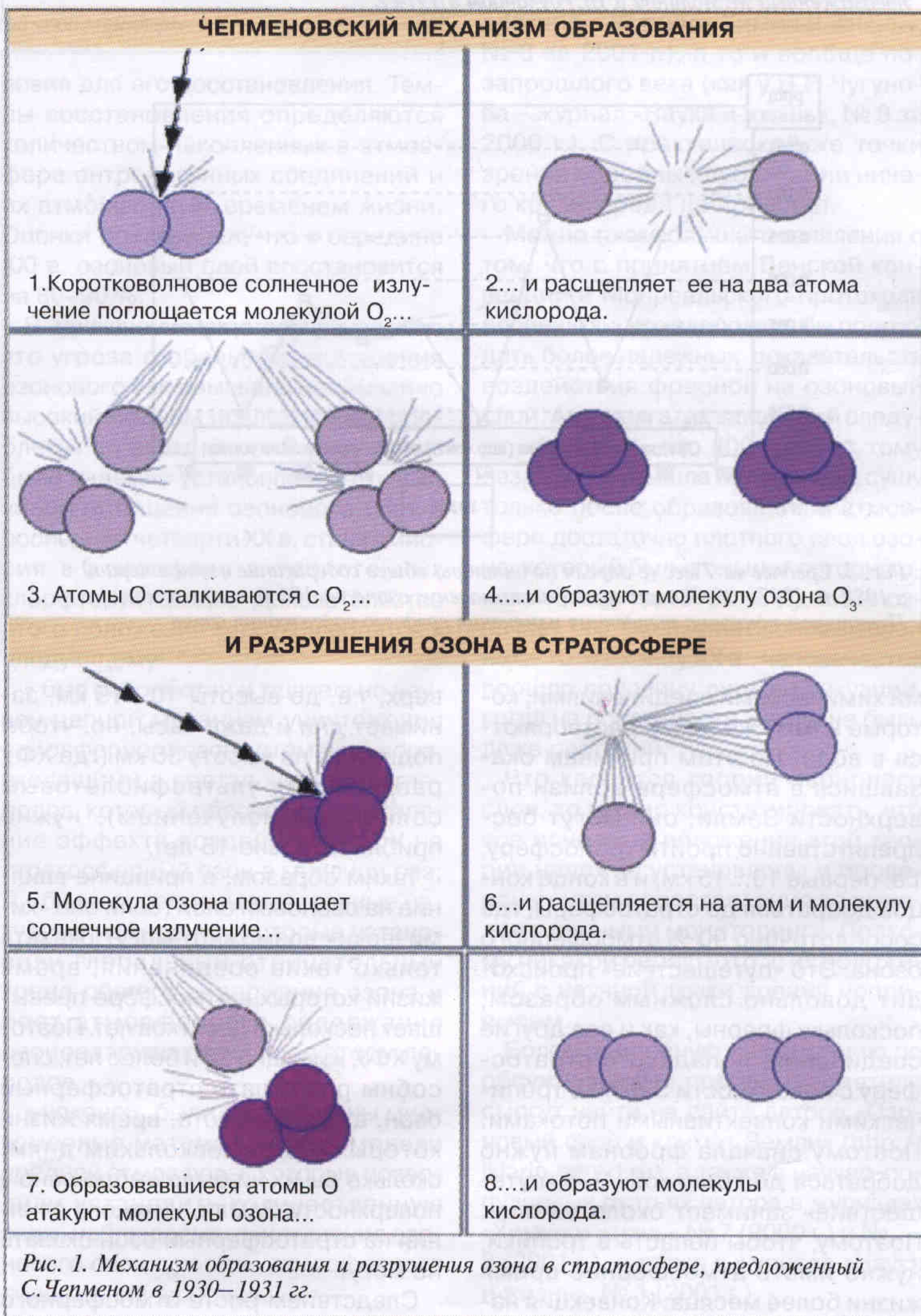
Из приведенной схемы следует, что частица X , ведущая цепь, может многократно участвовать в процессе, каждый раз уничтожая по одной молекуле нечетного кислорода. Поэтому численно количество погибших в цепном процессе молекул озона равно длине цепи. Для NO, Cl и Br длина цепи в стратосфере составляет от

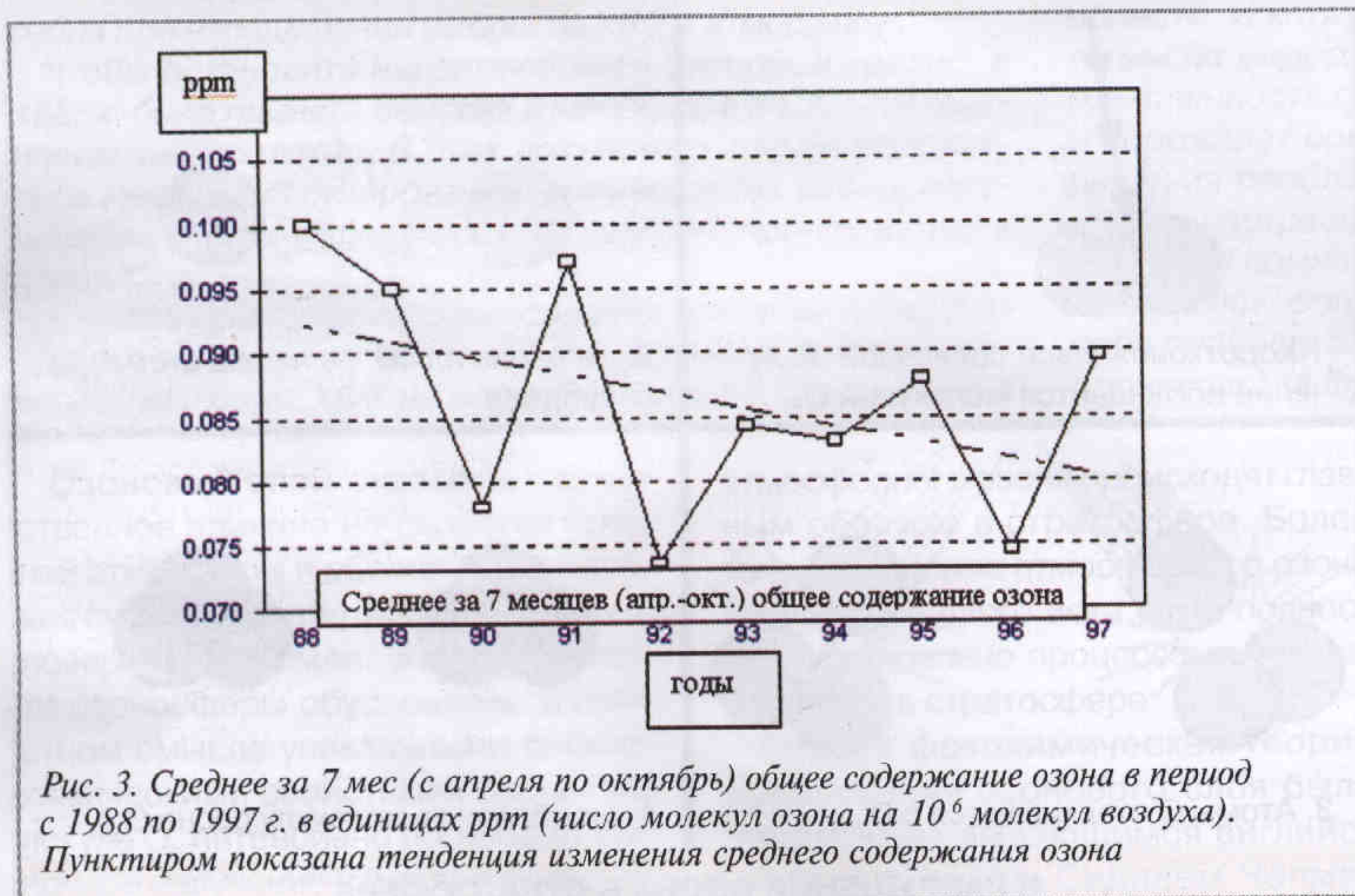
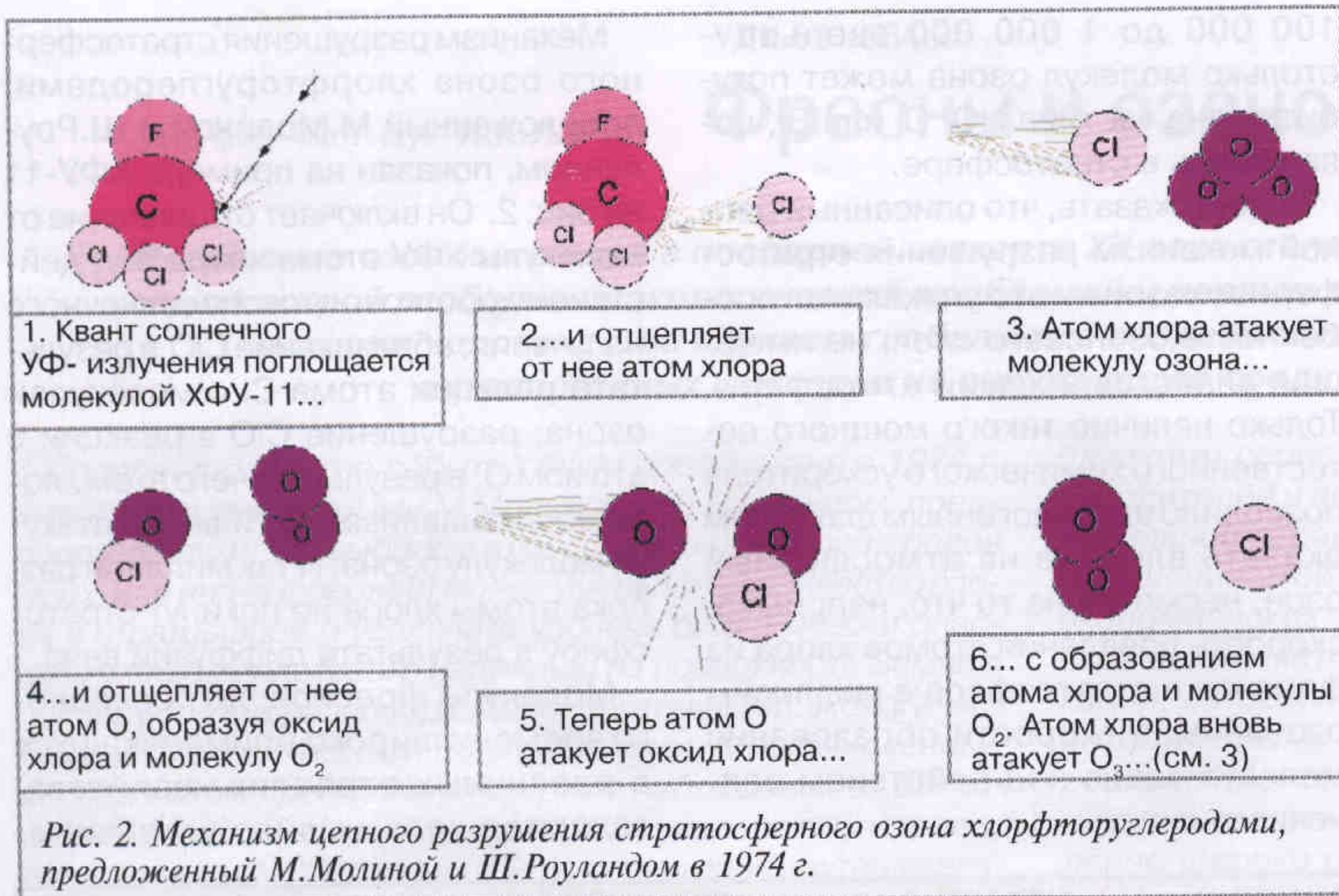
100 000 до 1 000 000 звеньев – столько молекул озона может погубить одна частица NO, Cl или Br , появившись в стратосфере.

Нужно сказать, что описанный цепной механизм разрушения стратосферного озона – это уникальная особенность озонового слоя, не имеющая аналогов в химии атмосферы. Только наличие такого мощного естественного химического ускорителя позволило антропогенным факторам оказать влияние на атмосферный озон, несмотря на то что, например, скорость появления атомов хлора из фреонов в стратосфере в миллионы раз меньше скорости образования молекул озона под действием солнечного света.

Механизм разрушения стратосферного озона хлорфторуглеродами, предложенный М.Молиной и Ш.Роуландом, показан на примере ХФУ-11 на рис. 2. Он включает отщепление от молекулы ХФУ атома хлора под действием коротковолнового солнечного излучения; образование ClO в результате реакции атома Cl с молекулой озона; разрушение ClO в реакции с атомом O , в результате чего атом хлора восстанавливается и вновь атакует молекулу озона. И так миллион раз, пока атомы хлора не покинут стратосферу в результате диффузии вниз.

Молекулы фреонов, до последнего времени широко применявшихся в различных отраслях хозяйства, являются чрезвычайно устойчивы-





ми химическими соединениями, которые к тому же плохо растворяются в воде. По этим причинам оказавшись в атмосфере вблизи поверхности Земли, они могут беспрепятственно пройти тропосферу, т.е. первые 10...15 км, и в конце концов добраться до стратосферы, где сосредоточено 90 % атмосферного озона. Это «путешествие» происходит довольно сложным образом, поскольку фреоны, как и все другие соединения, попадают в стратосферу с поверхности Земли с тропическими конвективными потоками. Поэтому сначала фреонам нужно добраться до тропиков. Это «путешествие» занимает около месяца. Поэтому, чтобы попасть в тропики, нужно иметь атмосферное время жизни более месяца. Конвекция на-

верх, т.е. до высоты 10...15 км, занимает дни и даже часы, но, чтобы подняться на высоту 35 км (где ХФУ разлагаются ультрафиолетовым солнечным излучением), нужно приблизительно 15 лет.

Таким образом, в принципе влияние на озоновый слой (если оно «химически» возможно) могут оказывать только такие соединения, время жизни которых в атмосфере превышает несколько десятков лет. Поэтому ХФУ, живущие 50 и более лет, способны разрушать стратосферный озон, а оксиды азота, время жизни которых равно нескольким дням, сколько бы их ни было выброшено у поверхности Земли, никакого влияния на стратосферный озон оказывать не могут.

Следствием роста атмосферного

содержания фреонов стало истощение озонового слоя. На рис.3 приводятся данные об общем содержании озона с 1988 по 1997 г., полученном усреднением данных за 7 мес каждого года – с апреля по октябрь. Можно видеть, что общее содержание озона за эти годы уменьшилось на 13 %. Снижение общего содержания озона за 12 мес в течение тех же лет составило 6–10 %.

Однако наиболее ярким проявлением антропогенного воздействия на озоновый слой Земли стало открытие в 1985 г. антарктической весенней озоновой дыры, в которой истощение озонового слоя составляет 50 % и более.

Для всех, кто занимается озоном, это открытие было полной неожиданностью, поскольку озоновую дыру обнаружили, казалось бы, в совершенно «мертвой» зоне, где «нормальный» озон мог только сохраняться и накапливаться. И тем не менее дальнейшие наблюдения и исследования этого необычного явления убедительно показали, что оно стало неизбежным следствием накопления в атмосфере озоноразрушающих антропогенных веществ. Правда, здесь «помогли» и совершенно уникальные метеорологические условия, существующие (пока) только в антарктической стратосфере.

Механизм образования антарктической весенней озоновой дыры (рис.4) заключается в следующем. В течение холодной антарктической зимы, когда температура нижней стратосферы снижается до -80°C , холодный воздух начинает опускаться вниз, в результате чего под действием сил Кориолиса на высотах 10...20 км образуется полярный вихрь, изолирующий воздух внутри вихря от остального пространства. В этих условиях образуются стратосферные полярные облака, частицы которых включают молекулы воды и азотной кислоты. На поверхности этих частиц протекают реакции, следствием которых становится образование из малоактивных, достаточно устойчивых соединений хлора малоустойчивых молекул Cl_2 и $HOCl$. Эти процессы идут в течение всей зимы, в результате чего к ее концу в полярном вихре накапливается значительное количество слабосвязанных хлорных компонентов. С восходом Солнца в начале антарктической весны, т.е. в начале сентября,

1. Образован стратосферный

HNO_3

2. Активация

$ClONO_2$

$HOCl$

N_2O_5

Рис. 4.

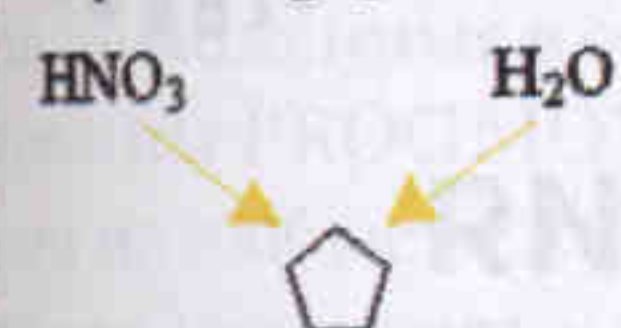
эти молекулы озона могут только сохраняться и накапливаться. И тем не менее дальнейшие наблюдения и исследования этого необычного явления убедительно показали, что оно стало неизбежным следствием накопления в атмосфере озоноразрушающих антропогенных веществ. Правда, здесь «помогли» и совершенно уникальные метеорологические условия, существующие (пока) только в антарктической стратосфере.

Механизм образования антарктической весенней озоновой дыры (рис.4) заключается в следующем. В течение холодной антарктической зимы, когда температура нижней стратосферы снижается до -80°C , холодный воздух начинает опускаться вниз, в результате чего под действием сил Кориолиса на высотах 10...20 км образуется полярный вихрь, изолирующий воздух внутри вихря от остального пространства. В этих условиях образуются стратосферные полярные облака, частицы которых включают молекулы воды и азотной кислоты. На поверхности этих частиц протекают реакции, следствием которых становится образование из малоактивных, достаточно устойчивых соединений хлора малоустойчивых молекул Cl_2 и $HOCl$. Эти процессы идут в течение всей зимы, в результате чего к ее концу в полярном вихре накапливается значительное количество слабосвязанных хлорных компонентов. С восходом Солнца в начале антарктической весны, т.е. в начале сентября,

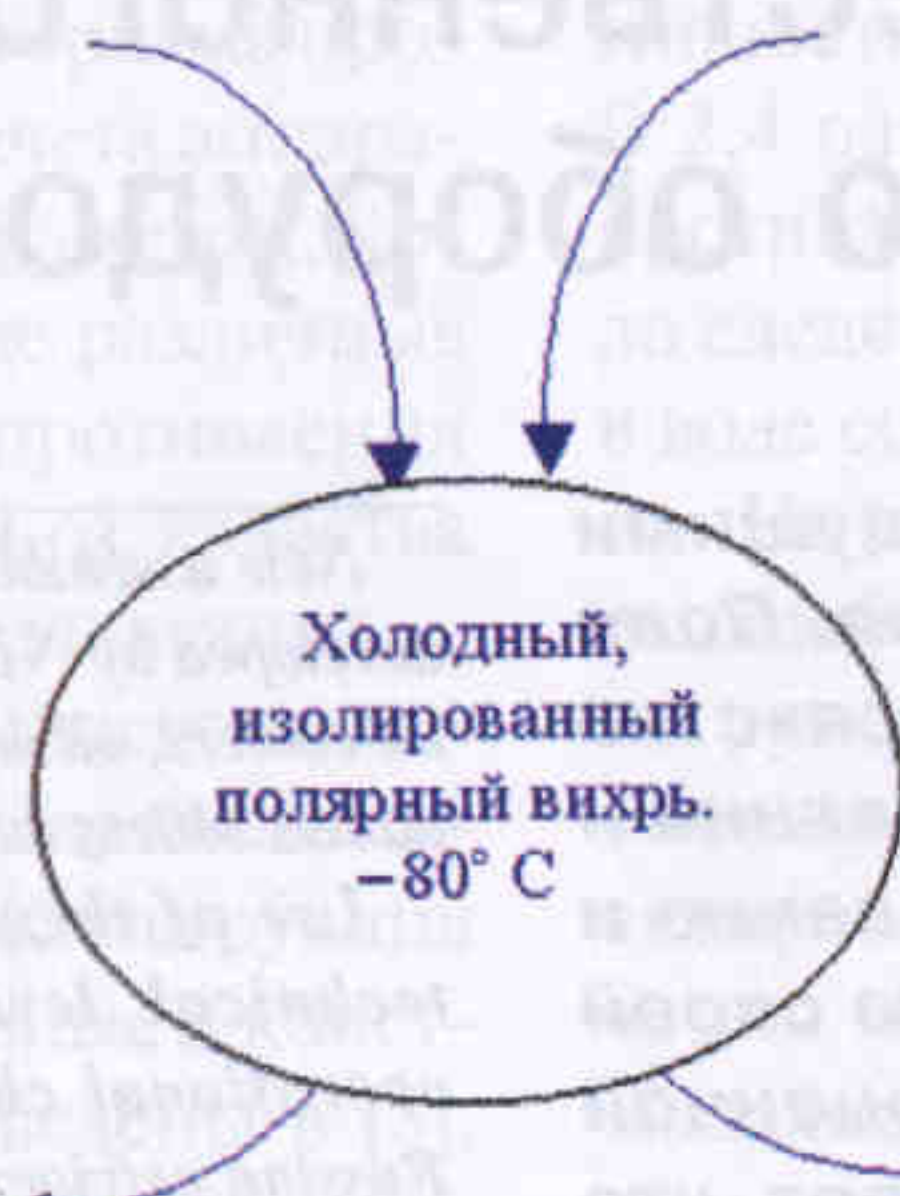
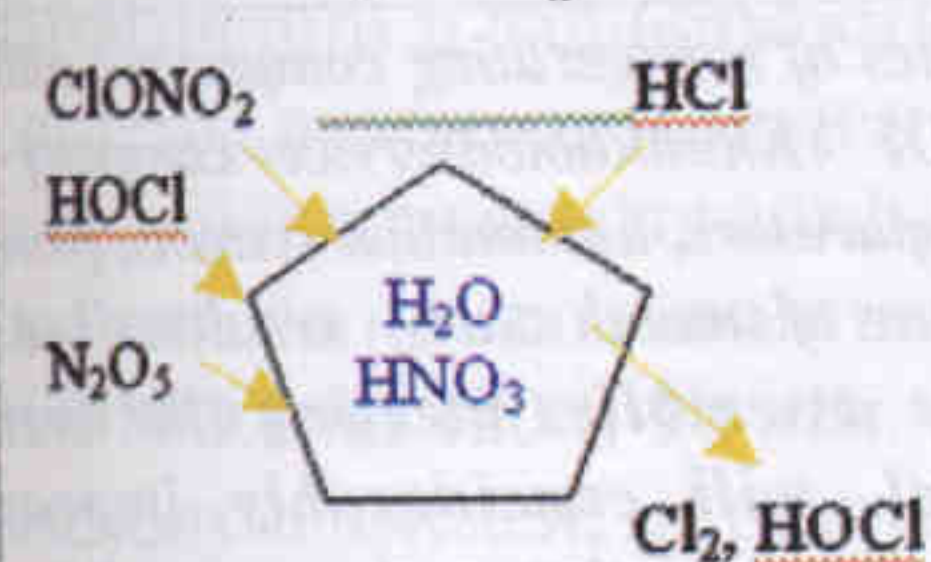
*Под

В ТЕМНОТЕ ПОЛЯРНОЙ НОЧИ

1. Образование полярных
стратосферных облаков

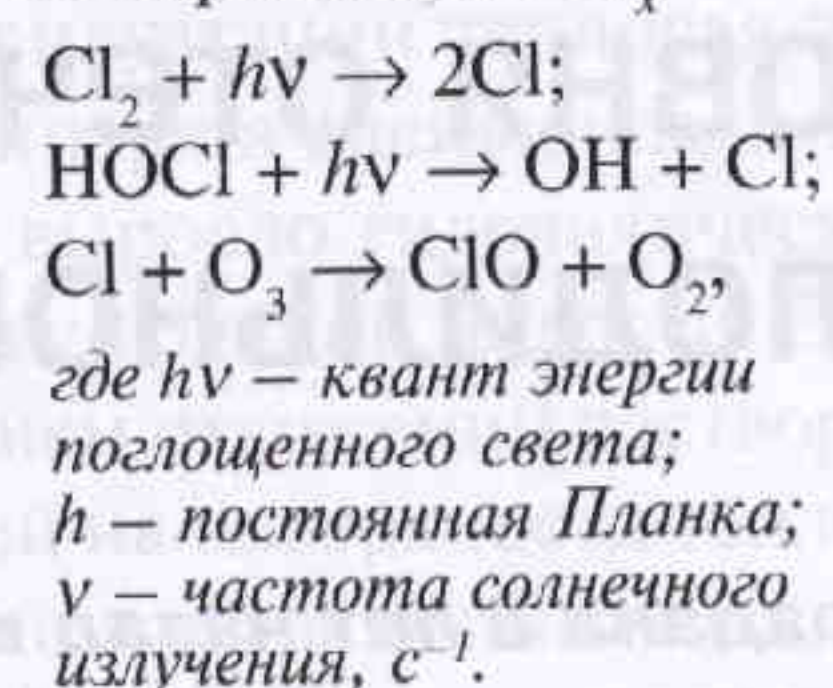


2. Активация Cl_x

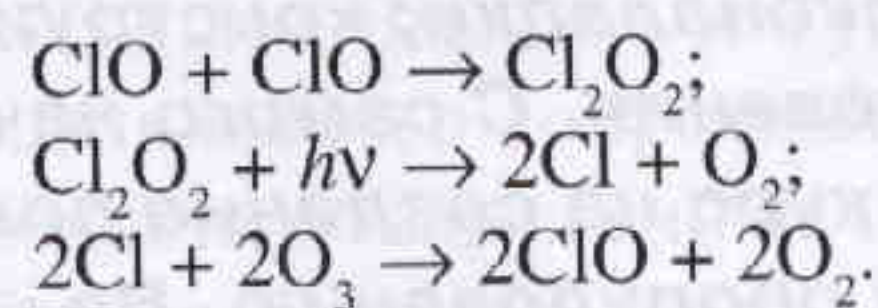


В СВЕТЕ ВОСХОДЯЩЕГО ВЕСЕННЕГО СОЛНЦА

3. Образование Cl_x



4. Цепное разрушение озона



Результат: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Рис. 4. Механизм образования антарктической озоновой дыры

эти молекулы легко разрушаются солнечным светом, в результате чего образуются активные хлорные частицы Cl_x^* , начинающие разрушать озон цепным путем. Поскольку вихрь еще существует и никакого обмена с соседними, богатыми озоном областями стратосферы нет, содержание озона быстро уменьшается и внутри вихря озон полностью уничтожается.

Далее происходят разогрев воздуха, распад вихря и расползание остатков дыры по Южному полушарию.

Может показаться, что антарктическая озоновая дыра, возникающая на безлюдном континенте, не представляет особой угрозы для окружающей среды и человека. Однако это не так. Не считая того, что остатки дыры по площади могут превосходить Австралию и создавать хотя и временное, но существенное повышение уровня Уф-излучения на поверхности Земли, уже сейчас есть данные о том, что гетерогенный аэрозольный механизм разрушения антарктического озона «работает» и в средних широтах. А при дальнейшем неконтролируемом увеличении количества парниковых газов в атмосфере и связанного с ним охлаждения стратосферы в этих широтах могут возникнуть «антарктические» метеорологические условия. В таком случае дыра может оказаться и над нашими головами.

Принятые меры по регулированию производства озоноразрушающих веществ позволили остановить истощение озонового слоя и создать ус-

ловия для его восстановления. Темпы восстановления определяются количеством накопленных в атмосфере антропогенных соединений и их атмосферным временем жизни. Оценки показывают, что к середине XXI в. озоновый слой восстановится на 80–90 %.

В заключение еще раз напомним, что угроза глобального истощения озонового слоя вызвала необычайно высокий подъем исследований проблемы во всем мире. В результате было надежно установлено, что причиной истощения озонового слоя в последней четверти XX в. стала эмиссия в атмосферу антропогенных хлорфторуглеродов. Доказательства этого положения коротко сводятся к следующему:

- был разработан и тщательно изучен цепной механизм уничтожения атмосферного озона атомами хлора, входящими в состав хлорфторуглеродов, который обеспечивает усиление эффекта воздействия ХФУ на стратосферный озон в миллион раз;
- были проведены тщательные натурные измерения, которые установили глобальный отрицательный тренд общего содержания озона и рост атмосферного содержания озоноразрушающих хлорфторуглеродов;
- наконец, были разработаны многомерные математические модели средней атмосферы, которые позволили установить количественную связь наблюдаемого истощения озонового слоя с ростом атмосферного содержания фреонов.

В результате проведенных исследований был накоплен материал огромной научной ценности, что позволило не только решить проблему стратосферного озона, но и существенно продвинуться в изучении земной атмосферы в целом. Все эти достижения с полным основанием можно отнести к золотому фонду науки XX в. Поэтому попытки дискредитировать общепринятую концепцию озонового кризиса, которые предпринимаются в России в последнее время, могут вызвать только сожаление. С научной точки зрения эта критика не представляет никакой ценности, поскольку в ее основе, как правило, лежат представления пятидесятилетней давности (как, например, у В.Л.Сывороткина — журнал «Химия и жизнь», № 3 за 2001 г.), а то и вообще позапрошлого века (как у Н.И.Чугунова — журнал «Наука и жизнь», № 9 за 2000 г.). С практической же точки зрения подобные публикации ничего кроме вреда не приносят.

Можно также слышать заявления о том, что с принятием Венской конвенции и Монреальского протокола поспешили, что следовало бы подождать более надежных доказательств воздействия фреонов на озоновый слой. Авторам этих заявлений следует напомнить, что 400 млн лет тому назад жизнь вышла из океана на сушу только после образования в атмосфере достаточно плотного слоя озона, который был «тоньше» сегодняшнего только на 15–20 % (!). А это означает, что, уменьшив озоновый слой на 6–10 % к концу XX в., человечество прошло половину пути до ситуации, когда на поверхности Земли не было даже растений.

Что касается теории озонового слоя, то можно констатировать, что все основные положения этой теории надежно установлены и проверены путем сопоставления ее выводов с данными мониторинга. Поэтому никакой пересмотр этих положений с научной точки зрения неприемлем.

Более подробную информацию по обсуждавшейся проблеме читатели смогут найти на сайте автора «Озоновый слой и климат Земли» (<http://iklarin.narod.ru>), а также в научно-популярных статьях автора в журналах «Химия и жизнь» № 7 (2000 г.) и № 7–8 (2001 г.), а также в журнале «Наука и жизнь», № 1 (2001 г.).

*Под Cl_x понимают сумму частиц Cl и ClO .