

2. В одной лекции невозможно охватить все аспекты такой сложной и многоплановой проблемы как атмосферный озон. Поэтому будут рассмотрены только наиболее существенные моменты, причём основной акцент будет сделан на физико-химической природе явления.

3. Но сначала я хочу привести краткую хронологическую справку событий, связанных с исследованием озонового слоя. Начать можно с 1840 года, когда... (по тексту на слайде). Понятно, что это далеко не полный перечень, тем не менее, в этом списке я выделяю открытие фреоновой теории, как наиболее важное событие за всю историю исследований озонового слоя, о чём мы поговорим позднее.

4. Продолжение

5. Продолжение

6. Свойства озонового слоя Земли определяются прежде всего свойствами молекулы озона, которые имеют ряд важных особенностей. Что это за особенности? Это, прежде всего, низкая энергия связи атомов кислорода в молекуле озона, что делает его чрезвычайно чувствительным к внешним факторам, таким, как уровень солнечного излучения и температура, которые изменяются в зависимости от координат, времени суток и сезона. Слабость связи атомов приводит также к тому, что их с лёгкостью отрывают у озона другие атмосферные компоненты, что приводит к изменению химического состава атмосферы там, где есть озон. Наконец, по той же причине, а также ввиду того, что атомарный кислород является мощной окисляющей компонентой, озон является сильным ядом, в пять раз более сильным, чем угарный газ.

7. Но наиболее важным свойством озона является его способность поглощать биологически опасное ультрафиолетовое солнечное излучение, приходящее к земле. Эта способность обусловлена удивительной близостью оптических свойств озона в ультрафиолетовой области, как это показано на рисунке. Зависимости сечений поглощения УФ-излучения (это понятно - сечение поглощения?) от длины волны света у озона и молекул ДНК фактически совпадают, что и позволяет озону защищать земные ДНК. Отсюда понятно, что стоит только чуть уменьшить толщину озонового слоя, как то излучение, которое ранее поглощал озон, достанется земным ДНК. И хотя рост потока излучения при уменьшении слоя озона будет происходить на длинноволновом конце этой шкалы, т.е. там, где озон поглощает слабее всего, но и здесь увеличение потока УФ излучения приведёт к

образованию различных дефектов в молекуле ДНК, включая сшивку разных групп у спиралей и нарушение механизма наследственности, что, в конце концов, приведёт к гибели клетки. Это свойство сыграло огромную роль в истории Земли, коренным образом изменив путь эволюции земной жизни.

8. Нужно сказать, что озон, как и кислород, из которого он получается, не всегда были на Земле. На следующем слайде показано, как изменялось атмосферное содержание кислорода и озона за последние 4 миллиарда лет по сравнению с сегодняшним уровнем, принятым за единицу. Видно, что растительность на суше появилась лишь чуть более 400 миллионов лет тому назад, когда содержание кислорода составило примерно 0,6, а озона – примерно 0,85 современного уровня, что оказалось достаточным, чтобы защитить живые клетки от коротковолнового солнечного излучения. До этого момента жизнь развивалась преимущественно в водной среде, которая и обеспечивала её защиту от солнечного УФ излучения вместо озонового слоя. Накопление кислорода в атмосфере до появления растений на суше происходило за счёт процессов фотосинтеза в океане, а также за счёт дегазации базальтовой магмы. Оба этих источника атмосферного кислорода продолжают действовать и сейчас, причём доля океана в фотосинтезе кислорода составляет 80%.

9. Переходим теперь собственно к озоновому слою, но прежде скажем два слова об атмосфере и её стратификации, которая показана на рисунке. Мы видим четыре слоя: тропосферу, стратосферу, мезосферу и термосферу. Озоновый слой находится главным образом в стратосфере, т.е. между высотами 20 и 50 км, где сосредоточено 90% всего атмосферного озона. Можно видеть, что в стратосфере температура (в отличие от тропосферы) растёт с высотой, что объясняется поглощением солнечного излучения озоном, что приводит к нагреву окружающего воздуха. Поэтому в стратосфере, в отличие от тропосферы, нет идущих вверх конвективных потоков, и естественные и антропогенные вещества, попадающие в стратосферу, могут находиться здесь многие годы. Если они могут уничтожать озон, то они будут делать это всё это время.

10. Всё написано на слайде.

11. (половина написано на слайде) Собственно, основная догадка Чепмена заключалась в том, что он понял, откуда можно взять атомы кислорода, которые уничтожают озон, – из самого озона, поскольку там они еле держатся. Если бы источником атомов были молекулы кислорода, то для того, чтобы погубить озон, понадобились бы тысячелетия, и его накопилось бы в атмосфере столько, что он

уничтожил бы всё живое. Таким образом, по механизму Чепмена получалось, что образуется озон из кислорода, но губит себя сам. Предложенный механизм позволил сделать важный шаг в изучении озонового слоя – а именно, рассчитать высотный профиль озона, т.е. понять, где его сколько над землёй.

12. Всё написано на слайде.

13. В результате возникает широтное распределение озона, показанное на следующем слайде. Данные относятся к северному полушарию в 1957-1964 годах. Широта отложена на оси сбоку, месяцы – на оси впереди, и общее содержание озона (т.е. весь озон в столбе атмосферы) – по вертикали. Это общее содержание выражено здесь в единицах Добсона. Эти единицы возникают так: если собрать весь озон атмосферы, содержащийся в столбе над единичной площадкой и сжать до давления 1 атмосфера при нулевой температуре, то получится слой в доли см. Умножив эту величину на 1000, получим толщину слоя в единицах Добсона. Видно, что во все сезоны больше всего озона находится в высоких широтах. Видно также, что сезонный ход имеет максимум весной, что объясняется накоплением озона в зимний период.

14. Всё написано на слайде.

15. Это объясняется тем, что атомы кислорода и молекулы озона образуют в атмосфере жёстко связанную систему частиц, называемую нечётным кислородом, в которой атомы О и молекулы О₃ формально неразличимы. Почему, неразличимы? Вот, почему. На слайде показаны характерные времена процессов, связанных с образованием и гибелью атмосферного озона для высоты 30 км. Видно, что если на то, чтобы развалить молекулу кислорода, нужно 600 лет, а на то, чтобы озон прореагировал с атомами кислорода, нужно 0.6 года, то время взаимных переходов составляет не более получаса, и за эти 0.6 года происходит 10000 взаимных превращений этих частиц. И хотя при каждом таком переходе либо атом кислорода, либо молекула озона погибают, но частица Ох, равная их сумме, сохраняется. Этот формализм – рассматривать озон и атомы О, как одну частицу, оказался чрезвычайно плодотворной идеей и позволил объяснить, такое явление, как перенос озона из тропиков к полюсам, на что требуется не меньше месяца времени.

16. Всё написано на слайде.

17. И действительно, нашлись такие атмосферные компоненты, которые обеспечили более быстрое протекание реакции озона с атомами кислорода по той простой причине, что для этих частиц, которые тут обозначены как Х, процесс

отнятия атома О от молекулы озона и последующая передача этого атома другому атому О протекает быстрее, чем прямая реакция O_3 с О. Этими частицами являются так называемые свободные гидроксильные радикалы ОН, окись азота NO, атомы галоидов и некоторые другие. Но оказалось, что этот обходной путь совершается по совершенно особому, редкому для стратосферы, механизму, который называется цепным механизмом разрушения стратосферного озона. Открытие цепного характера разрушения озона имело ни с чем не сравнимые последствия, наиболее важным из которых было осознание того факта, что наличие мощного химического ускорителя реально позволяет антропогенным факторам приблизиться к масштабам действия естественных процессов, причём в глобальном масштабе. Мы поговорим об этом чуть позже, а сейчас коротко скажем о том, что такое цепной химический процесс.

18. Цепной процесс гибели озона включает следующие стадии. Первая - это образование частиц X, ведущих цепь, или инициирование цепи. Вторая – это стадия продолжение цепи, включающая две реакции, в первой из которых частица X отнимает атом кислорода у озона O_3 , а во второй передаёт его другому атому О, в результате чего O_3 и О погибают, а частица X сохраняется, и способна снова продолжать цепь, уничтожая озон, и, наконец, это обрыв цепи, приводящий к гибели частицы X. Можно сосчитать так называемую длину цепи, которая соответствует числу молекул озона, уничтоженных одной частицей X. Тогда окажется, что один атом хлора, например, появившись в стратосфере, может погубить до ста тысяч молекул озона. Нужно сказать, что цепной механизм гибели озона с участием хлора впервые предложил Столярский в начале 70-х годов прошлого столетия, но это не вызвало никаких опасений за озоновый слой. Ещё раньше, в 1969 году, Пол Крутцен придумал теорию цепного разрушения озона окислами азота, которую чуть позднее Гарольд Джонстон использовал для оценки воздействия стратосферной авиации на озоновый слой. Но поскольку стратосферная авиация не получила развития, то об этом вскоре забыли. Кстати, воздействие ядерных взрывов на озоновый слой также связано с окислами азота, которые образуются в так называемом огненном шаре, температура внутри которого 6000 К, т.е. он ничего не весит, что позволяет ему за минуты добраться до стратосферы, принеся туда огромное количество губительных для озона NO. Между прочим, мощный приземный ядерный взрыв – это единственный способ поднять приземный воздух в стратосферу по вертикали. Во всех других случаях подъём по вертикали будет невозможен из-за штормовых ветров в тропосфере и стратосфере,

а также механизмов глобальной циркуляции, несущих приземный воздух средних широт к тропикам, где мощная турбулентность быстро поднимает этот воздух в стратосферу. Поэтому привязка координат приземных источников водорода к координатам локальных зон уменьшенного содержания озона не имеет смысла. Возвращаясь к окислам азота, следует сказать, что сегодня естественный механизм гибели озона с их участием вносит основной вклад в гибель стратосферного озона. Но этот механизм действует миллионы лет, без перемен. Перемены, и очень неприятные перемены, замаячили на горизонте после появления статьи Молины и Роуланда в Nature летом 1974, в которой указывалось, что производимые и широко используемые в промышленности и быту хлорфторуглероды (или попросту фреоны), содержащие хлор, способны заметным образом уменьшить количество стратосферного озона со всеми вытекающими отсюда негативными последствиями, что частично показано на следующем слайде.

19. Видно, что пик озона находится на высоте 20-25 км, где его относительное содержание в 5-10 раз больше чем у земной поверхности. Здесь же показана схема разрушения озона фреонами, о чём мы уже говорили.

20. Нужно сказать, что молекулы фреонов являются чрезвычайно устойчивыми химическими соединениями, которые к тому же плохо растворяются в воде. По этим причинам, оказавшись в атмосфере вблизи поверхности Земли, они беспрепятственно проходят тропосферу, т.е. первые 10-15 км, и, в конце концов, добираются до стратосферы. Но это путешествие происходит довольно сложным образом, поскольку фреоны, как и все другие стабильные соединения, появляющиеся на поверхности Земли, поднимаются вверх преимущественно в районе тропиков, где существуют мощные конвективные потоки. Путешествие из средних широт до тропиков занимает около месяца. Конвекция до высоты 10-15 км занимает дни и даже часы, но чтобы подняться на высоту 35 км, где происходит интенсивное разрушение фреонов солнечным УФ излучением, нужны годы. Таким образом, в принципе влияние на озоновый слой могут оказать только такие соединения, которые живут в атмосфере более 10 лет (при условии, конечно, что они химически опасны для озонового слоя). Поэтому фреоны, живущие 50 и более лет, способны разрушать стратосферный озон, а окислы азота, время жизни которых равно нескольким дням, сколько бы их не было выброшено у поверхности Земли, никакого влияния на стратосферный озон оказать не могут.

21. Следствием роста атмосферного содержания фреонов явилось истощение озонового слоя. На слайде приводятся данные о тренде общего содержания озона с

1926 по 1997 годы, полученные на Швейцарской станции Ароза (чрезвычайно авторитетный мировой источник озоновых данных, с самым длинным рядом наблюдений). Можно видеть, что в период с 1926 по 1973 год тренд составлял +0.1% за десять лет, а с 1973 года по 1997 год -2.9% в декаду.

22. В конце XX века озон уменьшался не только в Европе, но и на всём земном шаре, за исключением тропиков, как это показано на слайде.

23. Приведенные данные по изменению озона в конце прошлого века можно сопоставить с данными об изменении атмосферного содержания наиболее распространённых фреонов – 11-го и 12-го, которые приведены на слайде. Видно, что в последние 20 лет XX века их содержание резко росло. Но прежде чем говорить о том, что отсюда следует, скажем ещё об одном важном открытии в этой области, а именно, об Антарктической весенней озоновой дыре. Её открытие связывают с публикацией 1985 года Фармана и его коллег, в которой они сообщили, что, начиная с конца 70-х годов весной в Антарктиде наблюдается аномально низкое общее содержание озона.

24. На слайде показано, как в 2001 году в течение года изменялась концентрация озона на разных высотах (слева), и там же – как изменялось общее содержание озона в столбе в единицах Добсона (на градуснике), а справа – как изменялась температура. Зелёным цветом – текущая, синим – абсолютная минимальная, и красным – некая базовая. Можно видеть, что с декабря по сентябрь температура и озон колеблются около некоего среднего уровня. В сентябре начинается убыль концентрации озона на высотах 15-20 км, примерно к началу октября на некоторых высотах озон полностью выедаётся, затем эффект идёт на убыль и к середине декабря дыра практически исчезает.

25. После разнообразных и многочисленных исследований, включающих натурные измерения, лабораторные эксперименты и математическое моделирование, был установлен следующий механизм образования Антарктической дыры.

В зимой, когда температура нижней стратосферы достигает почти -80 градусов Цельсия, холодный воздух начинает опускаться вниз, в результате чего под действием сил Кориолиса в нижней стратосфере возникает так называемый циркумполярный вихрь, изолирующий воздух внутри вихря от остального пространства. При низких температурах в вихре образуются стратосферные полярные облака, состоящие из твёрдых и жидких частиц (в зависимости от температуры), которые состоят из молекул воды, азотной и серной кислоты. В течение полярной зимы на поверхности этих частиц протекают реакции,

следствием которых является образование из малоактивных, достаточно устойчивых соединений хлора (таких, как HCl и ClONO_2 – основных представителей “летней” химии) малоустойчивых молекул Cl_2 и HOCl . При этом Cl_2 и HOCl появляются в газовой фазе, а продукты реакций – молекулы H_2O и HNO_3 остаются в аэрозольных частицах. В результате к концу зимы в полярном вихре накапливается значительное количество этих слабосвязанных хлорных компонент – Cl_2 и HOCl . Другими словами, все газофазные “летние” запасы хлора, из которых основными носителями являются прочная молекула HCl и достаточно прочная ClONO_2 , к концу зимы превращаются в Cl_2 и HOCl . С первыми лучами они фотодиссоциируют на атомы хлора, которые цепным путём уничтожают озон. Затем воздух нагревается и перестаёт опускаться, вихрь исчезает, а с ним и озоновая дыра, которая в виде локальных озоновых минидыр расползается по Южному полушарию.

В ходе этих и последующих исследований было показано, что антропогенное уменьшение озона и в средних широтах обоих полушарий в конце прошлого века происходило по аналогичному механизму, который действовал в так называемом слое Юнге на высотах 15-25 км, богатом сернокислыми аэрозолями. Было также показано, что и весенняя Арктическая озоновая дыра имеет ту же природу, как и извержение вулканов Эль-Чичон (Мексика, апрель 1982 года) и Пинатубо (Филиппины, июнь 1991 года), существенно снизившее озон на всём земном шаре примерно на 2 года. Но уже к 1985 году было накоплено достаточно фактов, чтобы принять Венскую конвенцию, а затем, в 1987 году Монреальский протокол, ограничивающий производство озonoопасных соединений, что, фактически, позволило спасти озоновый слой.

26. В связи с дискуссией о причинах истощении озона в конце прошлого века, приведу данные о вкладе естественных и антропогенных факторов в изменчивость озона, показанные на слайде. На самом верху показан первичный ряд данных общего содержания озона в широтном диапазоне 60° ю.ш. – 60° с.ш. в период с 1964 по 2005 г.; во втором ряду представлен годовой цикл, ниже – вклад, связанный с солнечным циклом, далее вклад, связанный с так наз. квазидвухлетним колебанием, далее – с извержениями вулканов Эль-Чичон и Пинатубо, далее вклад, обусловленный антропогенным хлором, и, наконец, остатки, которые получаются, если из первичного ряда вычесть все перечисленные вклады. Видно, что остатки малы, следовательно, все важные факторы учтены. Внизу приведена сумма отклонений всех перечисленных факторов и жёлтым нарисовано

усреднённое отклонение из-за антропогенного хлора. Близость этих кривых не оставляет сомнения в том, что уменьшение озонового слоя в конце прошлого века было обусловлено преимущественно антропогенными факторами.

27. На последнем слайде суммируются все полученные к настоящему времени данные о восстановлении озонового слоя в 21 веке. Показана стадия разрушения озона, которая началась примерно в 1980 г. и закончилась примерно в 1995 году благодаря мерам по ограничению производства озоноразрушающих веществ, затем начинается стадия восстановления до уровня 1980 года, соответствующего дофреоновому уровню, которая заканчивается примерно в 2070-2080 гг., и, наконец, в конце 21 века ожидается уровень, который превзойдёт дофреоновый уровень. Что почти также плохо, как и недостаток озона, поскольку его избыток чреват ситуацией ультрафиолетового голода, грозящего недостатком витамина D и ослаблением иммунной системы.