

## ЕСТЕСТВЕНИ И АНТРОПОГЕННИ ВЛИЯНИЯ ВЪРХУ МАЛКИТЕ ГАЗОВИ СЪСТАВКИ В АТМОСФЕРАТА

Йордан Тасев<sup>1</sup>, Димитринка Томова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт за космически и слънчево-земни изследвания – Българска академия на науките

<sup>2</sup> Софийски Университет "Св. Кл. Охридски", ДЕО-ИЧС

e-mail: ytashev@stil.bas.bg, dytomova@abv.bg

**Ключови думи:** озон, малки газове съставки, геомагнитно поле, космически лъчи.

**Резюме:** В доклада се анализира промяната в концентрацията на различни малки газове съставки в средата атмосфера 12-40 км, които участват в различни фотохимични модели. Ние разглеждаме озон (O<sub>3</sub>), азотни окиси (NO<sub>x</sub>), съединения на хлора (Cl), флуор (F), бром (Br), сяра (S), водород (H), и хлорофлуорвъглеводороди. В края на миналия век по-голямо внимание започна да се обръща към тези малки газове компоненти. Различни фотохимични модели са създадени за тях. Но основният акцент е върху влиянието на антропогенните фактори върху тяхното изменение. Това е доста едностранчиво и е опасен подход, който не взема под внимание и други важни фактори. Ето защо ние ще направим преглед на уравнения и цикли, които са били използвани в различни модели до сега. Ние ще Ви предложим и друго обяснение за промяна концентрация на озон.

## NATURAL AND ANTHROPOGENIC INFLUENCES ON MINOR GAS COMPONENTS IN THE ATMOSPHERE

Yordan Tassev<sup>1</sup>, Dimitrinka Tomova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Space And Solar-Terrestrial Research Institute – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>2</sup> St. Kl. Ohridski University of Sofia, DLTIS

e-mail: ytashev@stil.bas.bg, dytomova@abv.bg

**Keywords:** ozone, minor gas components geomagnetic field, cosmic rays.

**Abstract:** This report analyses the change in concentration of various minor gaseous constituents in the middle atmosphere from 12 to 40 km, which participate in various photochemical models. We examine ozone (O<sub>3</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), compounds of chlorine (Cl), fluorine (F), bromine (Br), sulphur (S), hydrogen (H), and CFCs. In the end of the last century, greater attention began to be paid to these minor gas components. Different photochemical models were created for them. But the main focus was on the impact of anthropogenic factors on their change. This is a rather one-sided and dangerous approach, which doesn't take into consideration other important factors. Therefore, we will review the equations and the cycles that have been used in various models until now. We will offer another explanation for the changing ozone concentration.

### Въведение

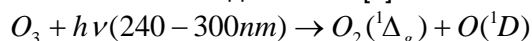
Земната атмосфера е с относително постоянен механически събран състав от газове. Тя се състои от: азот ~78%, кислород ~21%, аргон ~0.93%, въглероден двуокис ~0.038%, водна пара ~1% и други съставки ~0.002%, които се наричат малки газове съставки. Въпреки малкият си процентен принос в състава на атмосферата, те се оказват решаващ фактор, участващ в поглъщането, трансформирането и разпределението на енергията в нея.

Това предимно се отнася за триатомната молекула на озона, но е от значение и за другите съединения, които участват в реакции с него. Тази значимост се определя от факта, че озонът спрямо определени дължини на вълните за ултра-виолетовия спектър се оказва почти непрозрачен.

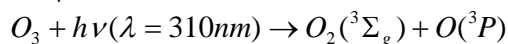
Ще разгледаме двете основни положения, на процеси и реакции, в които има: Първо образуване на озон, Второто на такива, при които той се разгражда. И естествено, кои са факторите, указващи влияние върху тези процеси.

## I. Процеси и реакции, при които има разрушаване на озона

1. Наличният в атмосферата озон лесно може да бъде подложен на **фотолиза** от UV с дължина на вълната 240 до 310 nm [1]:

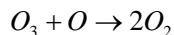


В този случай се образуват кислородни атоми в първо възбудено състояние. Това е част от известния цикъл на Чепмен.



В този случай се образуват кислородни атоми в основно състояние.

2. Озонът може да се разрушава и при взаимодействие с атомарен кислород [1]:

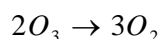
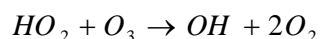
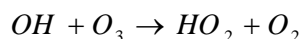
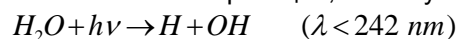


При тази реакция се разрушава около 20% от образувания озон.

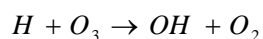
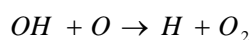
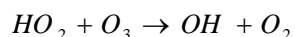
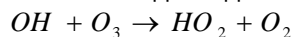
Друг, съществен по своето значение механизъм за разрушаване на озона са каталитичните реакции, в които участват газове в цикличните реакции с озона, при които те отново се възстановяват след химическите превръщания. Такива са: Водородният цикъл, Азотният цикъл, Хлорният цикъл, Флуорният цикъл, Бромният цикъл и Сярният цикъл.

3. Водороден цикъл. [1]

Той е отговорен за около 10% от прякото разрушение на озона в стратосферата и е преобладаващ за мезосферата и ниската термосфера. За стратосферата водородът, който участва в каталитичните реакции, се получава при фотолиза на водата.



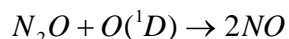
Над 40 км е необходимо да се отчитат следващите верижни реакции:



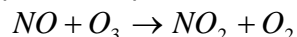
Характерно за водородния цикъл е функционирането му и в нощни условия.

4. Азотен цикъл.

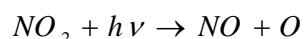
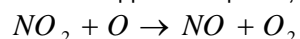
Азотните окиси имат важна роля в разрушаването на озона в средната стратосфера. Независимо от това, че азотът в атмосферата е значителен, образуването на окиси непосредствено от молекулярния азот не е голямо, тъй като молекулярният азот е стабилен, фактически инертен. За неговото разпадане е нужна много енергия. Например, разряд на мълния или твърдо излъчване, слънчеви протони или галактически космически лъчи. При липсата на горните източници, в участие влизат двуазотните окиси  $N_2O$ , които се образуват от бактерии в почвата и океана. Основната реакция, при която  $N_2O$  се превръща в  $NO_x$  е:



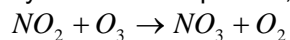
Това е реакция, протичаща само през деня от възбудени кислородни атоми.



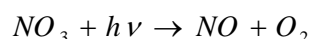
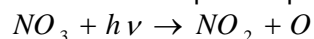
Тази реакция може да протича и нощем, като концентрацията на азотния двуокис расте в тъмната част от денонощието, тъй като денем тя се превръща обратно в  $NO$  с реакциите:



Съществува и азотен триокис, който също реагира с озона.

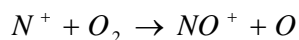
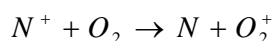
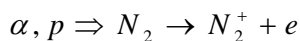


Чрез фотолиза има обратно превръщане в  $NO$  и  $NO_2$  :



Затова азотните триокиси са повече през нощта, отколкото през деня.

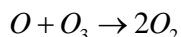
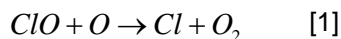
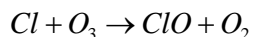
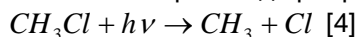
Тук трябва да отбележим, че под въздействие на ГКЛ и СКЛ има йонизация по посочената по-долу схема на азотните молекули [3]:



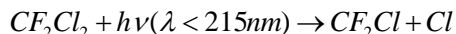
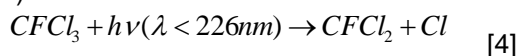
Получените азотни окиси участват в посочената по-горе схема на азотния цикъл.

#### 5. Хлорен цикъл

Атомарният хлор, който е изключително активен реагент в стратосферата, се образува от естествен земен произход при фотолиза на метиловия хлорид:



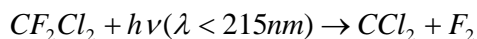
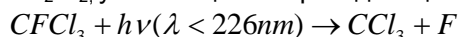
Естественият хлор дава незначителен принос в разрушаването на стратосферния озон. Допълнително към този цикъл трябва да се добави фотодисоциацията на хлорофлуорометаните (фреони).



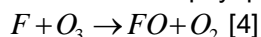
Полученият хлор се включва в основния хлорен цикъл на разрушаване на озона.

#### 6. Флуорен цикъл.

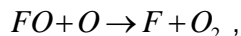
Обикновено източниците на флуор  $F$  в стратосферата са двата основни вида фреони  $CFCl_3$  и  $CF_2Cl_2$ , участващи във фотодисоциативни реакции от вида:



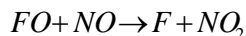
След това атомът на флуора бързо реагира с озона, образувайки окиси на флуора:



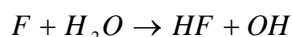
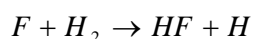
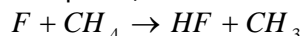
Тези окиси на флуора, подобно на окисите на хлора реагират или с атомарния кислород:



или с окисите на азота:



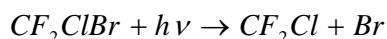
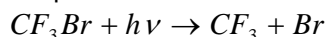
Както атомите на хлора, и атомите на флуора могат да образуват киселини на флуора  $HF$ , в резултат на реакции с метана  $CH_4$ , водорода  $H_2$  и водата  $H_2O$  [4]:



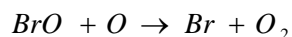
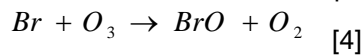
Но за разлика от солната киселина  $HCl$ , флуорната киселина  $HF$  не реагира ефективно с  $OH$ , така че атомите на флуора, които реагират с метана, водорода и водата се стабилизират като флуорна киселина. Поради тази причина концентрацията на флуора  $F$  и флуорните окиси  $FO$  в атмосферата е доста малка и влиянието на флуора върху озона е несъществено.

#### 7. Бромнен цикъл.

Химията на брома е сходна с тази на хлора. Под действие на слънчевата UV радиация от диапазона  $\lambda = 320$  до  $400 \text{ nm}$  халогенни от вида  $CF_3Br$  и  $CF_2ClBr$  се разлагат и отделят атомарен бром.

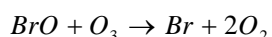
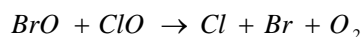
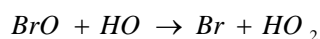
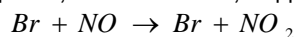


Съединенията на брома, особено органичните, са относително дълго съществуващи и от тропосферата проникват в ниската стратосфера. Там те се разлагат и взимат активно участие в разграждането на нечетния кислород на 12 – 15 км. Той влиза в реакции от вида:



Счита се, че бромният цикъл е най-ефективен по отношение на озона. Един атом бром може да разруши до 100000 молекули озон, преди да бъде отделен от стратосферата [5].

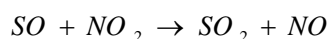
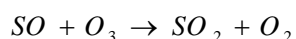
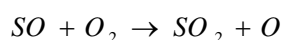
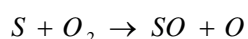
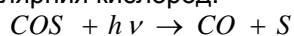
Важна особенност на бромния цикъл е участието на бромните окиси в реакции с елементи от други цикли, като азотния, водородния и хлорния.



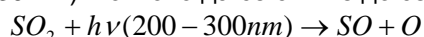
По такъв начин бромът не просто участва в каталитичните разграждания на озона, но може да влияе на хлорния и другите цикли [6].

8. И последното реагиращо с озона вещество е сярата [4].

Тя основно има естествен произход и е свързана с вулканичната дейност. Но освен това се образува и при изгаряне на въглища и други органични горива. Сярата основно се съдържа в атмосферата под формата на карбонов сулфид COS. Когато достига стратосферата от тропосферата, карбоновият сулфид COS изпитва фотолиза, в резултат на което се образува въглероден окис и атомарна сяра. При тази реакция сярата мигновено се свързва с молекулярния кислород.



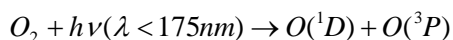
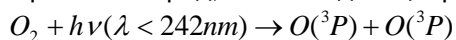
Серният двуокис е относително стабилно съединение и в този смисъл присъства в стратосферата в относително голямо количество. Той може да бъде фотодисоцииран от UV (200- 230 nm) и отново да се стигне до серен окис.



Така на практика процесът става каталитичен спрямо серния окис и озона.

## II. Процеси на образуване на озон

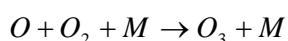
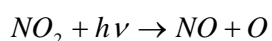
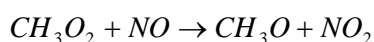
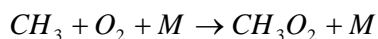
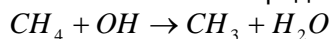
1. Ще разгледаме първо цикъла на Чепмен, отнасящ се за цялата озоносфера и долната термосфера [1]. На височина над 30 км има поглъщане на UV ( $\lambda < 242nm$ ,  $< 175nm$ ) от молекулярния кислород, който се дисоциира.



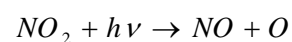
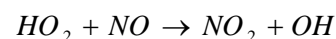
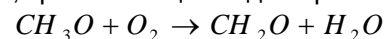
Първите две реакции са относително бавни. Третата реакция е бърза.

2. **Образуване на озон като страничен продукт при водородния и азотен цикъл** [4].

Трябва да се отбележи, че при някои от каталитичните цикли може да има и производство на озон. Това явление може да се наблюдава в тропосферата на градовете, където има насищане на въглеводороди и азотни окиси. В ниската стратосфера аналогични реакции и цикли могат да бъдат констатирани. Така например известна е схемата на участие на метана с хидроксилна молекула и с окиси на въглерода.



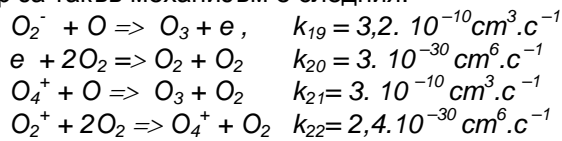
Това е първата верига от реакции чиито междинен продукт е озон. От горната поредица от реакции, третата също създава разклонение от  $CH_3O$  като взаимодейства с молекула кислород.



Като крайният резултат на тези реакции са две молекули озон и вода.

3. Интересно е да се отбележи, че йоните могат не само да разрушават, но и да създават озон в резултат на верижни процеси, протичащи в стратосферата.

Пример за такъв механизъм е следния:



Естествено, скоростта на подобни реакции има граница, равна на скоростта на фотодисоциация на кислорода [7].

### III. Обобщение

Този преглед на известните до момента процеси на унищожаване и на образуване на малки съставки, участващи в досега използваните фотохимични модели, показва до къде са стигнали познанията по този въпрос. Въпреки този богат списък, поведението на концентрацията на малката съставляваща озон все още не може да бъде прогнозирано. Нещо повече, проблемът с изтъняването на озона над Антарктика не само се задълбочи, но и постави нови въпроси. Появиха се намаления на концентрациите на озона и в Арктика и дори в северните райони на Европа и Северна Америка. Въпреки създадените множество фотохимични модели, с тях не успяха да прогнозират появата на намаленията на озона и в северното полукълбо. В момента усилено се търсят други механизми и процеси, с които проблемът да бъде разрешен. Фактически досега съществуващите и приети референтни модели не успяха да обяснят феномена на изменението концентрацията на озона.

### IV. Дискусия

Още през 1997 год. [8] ние издигнахме хипотеза, базирана на наши изследвания и на изследвания на други автори. В основата си тя се основава на космологични фактори като ГКЛ и СКЛ и образуването и разрушаването на озона от тях. В тази хипотеза се третира въпросът не само за проблема с Антарктическият озон, но и въобще механизмът за неговото образуване.

Ще припомним тази хипотеза, като ще доразвием интерпретацията ѝ. Озонът се отнася към неутралните съставки на атмосферата, което дава основание да се пренебрегне влиянието на геомагнитното поле върху него. Но както показват изследвания на Crutzen P.Y. [9], а по-късно и наши изследвания [10, 11], стратосферният озон се разрушава или образува под въздействие на потока от ГКЛ и СКЛ. От своя страна, както е известно, ГКЛ се влияят от геомагнитното поле.

По твърдения на автори като P.C. Стеблова [12], а и според наши изследвания, геомагнитното поле играе модулираща роля в изсипването на ГКЛ. Геомагнитният праг на отрязване по енергия на космическите лъчи води до това, че по- високо енергетичните частици ще попадат на по- ниски ширини, а по- ниско енергетичните - на по- високи ширини. С този факт се обяснява ниското съдържание на озон в екваториалната зона и слабата му зависимост от слънчевата активност. С приближаването към полюсите намалява геомагнитният праг и нараства интензитетът на Космическите лъчи, а оттам и количеството на озона.

Този подход не намери отзвук и към него се гледаше с определен скептицизъм.

През последните години обаче, отношението се промени. Много други автори също обърнаха поглед към този подход, въпреки съмненията и неодобренията.

През 2007 [13] на 30-th International Cosmic Ray Conference в Мерида, Мексико се докладва работа от Alvarez-Madrigal M. и др. Авторите твърдят, че са установили наличието на връзка между потока ГКЛ и Размера на озоновата дупка. Връзката е най- забележима през септември 1986г. През периода 1986 -1995 години връзката е отслабена. След 1995 връзката може ясно да бъде установена. Изводът като цяло е, че размера на намалението на озона е свързан с потока от ГКЛ и тази връзка е нелинейна.

Другата работа третира съвсем същия проблем и е от Q.-В. Lu. [14]. Тази статия докладва за обработката на репрезентативни сателитни данни в периода 1980-2007, обхващащи два 11-годишни цикъла на слънчева активност и на космически лъчи (КЛ). И според авторите ясно показващи връзката между КЛ и разрушаването на озона, особено над Антарктида. Резултатите са силно доказателство за физическия механизъм, който е задвижван от КЛ и създава електронно-индуцирани реакции на халогенните молекули като играе доминираща роля в създаването на озоновата дупка. Освен това, този механизъм предсказва една от най-тежките загуби на озон през 2008-2009 г. и вероятност за друга голяма дупка около 2019-2020, в съответствие с 11-год CR цикъл.

## V. Хипотеза

Тези последни две работи илюстрират убедително, че проблемът с изтъняването на озоновия слой не е решен и се търсят истинските причини. Без да влизаме в подробности, поне на този етап, ние само ще споменем, че тези факти започват да подкрепят поне отчасти изказаната от нас хипотеза. Ясно трябва да се каже обаче, че дори тези резултати да подкрепят хипотезата ни, те не дават удовлетворителни резултати за обяснение на появилите се изтънявания на озона и над европейската част от северното полукълбо. Тук ние ще си позволим да допълним нашата хипотеза, ползвайки последните резултати на горните автори.

Ясно се очертава приемането, че космическите лъчи играят роля върху стратосферния озон. Но, както е известно, геомагнитното поле е модулиращ фактор върху разпределението на изсипването на ГКЛ. Известен е и обаче фактът, че геомагнитното поле през последните 100 години постепенно намалява своята интензивност. Нещо повече, специалистите в тази област твърдят, че през последните 800 000 години не се е извършвало смяна полярността на геомагнитния дипол. А такава смяна назад във времето е открита отдавна. Още се твърди, че ние навлизаме в период на подготовка на геомагнитното поле за разместване на полюсите. Модели на геомагнитния дипол [15] показват постепенно намаляване на интензитета на геомагнитното поле. След това създаване на множество полюси и след това чак “превъртане” на северния полюс на мястото на южния и обратно.

Сами разбирате, че вече ясно се очертава вторият елемент. Модулираният поради горните причини поток от ГКЛ ще създава петнист характер на изсипванията си и съответно въздействието върху озона. На практика, появата на геомагнитни аномалии, поради реструктурирането на геомагнитното поле, ще доведе до появата на области с намален интензитет на полето. Тези области се явяват своеобразни геомагнитни полюси. Така изпращащите се ГКЛ ще проникват в тези “нови” полюси и ще въздействат и върху озона. Така намаленията на озона няма да са само резултат на динамични, но и на ядрено химични процеси. Процеси на въздействие ще има не само върху озона, но и върху другите малки съставки, участници във всичките по-горе изброени реакции.

## Литература:

1. П е р о в, С. П., А. Х. Х р г и а н. Современные проблемы атмосферного озона, Л. Гидрометеиздат, 1980.
2. <http://redandr.blogspot.com/2007/12/4.html>
3. N I c o l e t, M. On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere. - Planet and space Sci., v.23, No 4, p.637–649, 1975.
4. B r a s s e u r, G., S. S o l o m o n. Aeronomy of the Middle Atmosphere, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1984.
5. Л а р и н, И. К. Автореф. Диссертация. докт. ф.-мат. наук. Москва, ИОНХ, 1991.
6. И с и д о р о в, В. А. «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения, УДК 574, [www.chem.msu.su/rus/jvho/2001-1/43.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2001-1/43.pdf)
7. W I I I I s, C., A. W. B o y d, M. J. Y o u n g, D. A. A r m s t r o n d, Radiation chemistry of gaseous oxygen: experimental and calculated yields. Canad. J. Chem., v.48, No10, 1505, 1970.
8. Т а с е в, Й. К. Анализ на профили на атмосферния озон при различни състояния на слънчево-земните връзки, IV-та Национална конференция по “Слънчево- земни въздействия”, София 30–31 октомври 1997г.
9. C r u t z e n, P. J., I. S. A. I s a k s e n, G. C. R e l d. Solar proton events: Stratospheric sources of nitric oxide. Science, v.189, No 4201, p.457-459, 1975.
10. Т а с с е в, Y., P. I. Y. V e l i n o v, D. T o m o v a. Effect Of Geomagnetic Activity On The Ozone Profiles During Solar Minimum And Maximum. Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 2005, 58, 5, 507.
11. Т а с с е в, Y., P. I. Y. V e l i n o v, D. T o m o v a. Increase of Stratospheric Ozone in Pfozter Maximum due to Solar Energetic Particles During Ground Level Enhancement of Cosmic Rays on 20 January 2005. Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 2006, 59, 11, 1153.
12. С т е б л о в а, P. C. Озонные дыры – результат взаимодействия Солнца и космоса с геомагнитным полем в земной атмосфере. Доклады АН СССР, 1990, том 315, №5, с. 1097.
13. A l v a r e z – M a d r i g a l, M., J. P é r e z – P e r a z a, V. V e l a s c o. On a Plausible Relation Between Cosmic Rays and the Antarctic Ozone Hole Size. 30th International Cosmic Ray Conference, Merida, Mexico, 2007.
14. Q. - B. L u. Correlation between Cosmic Rays and Ozone Depletion, Physical Review Letters, PRL 102, 118501 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.118501.
15. G l a t z m a i e r, G. A., D. E. O g d e n, & T. L. C l u n e. Modeling the Earth's Dynamo (2004) in State of the Planet: Frontiers and Challenges in Geophysics.