

Л.С. Ивлев, В.Г. Сирота, С.Н. Хворостовский

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ СЕРЫ НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ОЗОНА В СТРАТОСФЕРЕ

Приведены результаты модельных расчетов накопления сернокислотных аэрозолей и изменения содержания озона после вулканического выброса двуокиси серы в стратосферу. Особенность химической схемы модели состоит в учете реакции фотоокисления двуокиси серы озоном. Рассчитанная кинетика накопления серной кислоты хорошо совпала с известной из литературы для высот 27...32 км. Показано запаздывание конверсии SO_2 относительно момента извержения и зависимость длительности запаздывания от высоты слоя.

1. Вулканические извержения приводят к сильным возмущениям газового и аэрозольного состава стратосферы [1–3]. Резкое увеличение концентрации аэрозолей на высотах 17...30 км обнаружено, в частности, после извержения вулкана Эль-Чичон в сентябре 1982 г. (например, [3–9]). Возникшие аэрозольные частицы состоят, в основном, из капель серной кислоты или растворов сульфатов [5, 8]. Счетная концентрация стратосферных аэрозолей в низких широтах достигала максимума через несколько недель после вулканического извержения [5, 9]. В течение этого времени в стратосфере, очевидно, происходила конверсия сернистого газа в аэрозоль [10, 11], носящая, в основном, гомогенный (газофазный) характер [4]. (Не исключено и гетерогенное окисление SO_2 , в частности на поверхности вулканического пепла [12]). Отметим, что наибольшая счетная концентрация образовавшихся ядер Айткена наблюдалась не в области аэрозольного слоя Юнге (17...19 км), а на высоте максимума концентрации озона (24...27 км) [4–6, 8]. Этот факт позволяет предположить участие стратосферного озона в аэрозолеобразующей реакции с SO_2 . Поэтому одной из задач данной работы явился расчет накопления H_2SO_4 в стратосфере после вулканического извержения с учетом участия озона в окислении SO_2 .

Вулканические извержения оказывают сильное влияние на содержание атмосферного озона [2, 13, 14]. В дополнение к различным механизмам этого влияния, предложенным, в частности, в [13, 14], можно допустить еще один — реакцию фотоокисления SO_2 . Действительно, озон должен расходоваться в реакции [15] ${}^3\text{SO}_2({}^3\text{B}_1) + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$. С другой стороны, можно ожидать и встречную реакцию — генерацию O_3 при фотоокислении SO_2 кислородом воздуха [16, 17] ${}^3\text{SO}_2({}^3\text{B}_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}({}^3\text{P})$. На возможность накопления озона указывают и натурные наблюдения, в частности [18, 19], в которых показана положительная корреляция между содержанием озона и сульфатов в атмосфере. Исходя из этого, второй задачей данной работы явилось моделирование влияния газофазного окисления вулканической SO_2 на содержание стратосферного озона.

2. Рассмотрение баланса озона и конверсии SO_2 проводилось для условий стратосферы от 27 до 32 км. Концентрации O_2 , O_3 , O , OH и H_2O брались из [20, 21], вертикальное распределение температуры и плотности воздуха — из [21], интенсивность солнечной радиации — из [13], значение сечений поглощения SO_2 — из [16, 20], O_2 и O_3 — из [13]. Динамические факторы в модели не учитывались, поскольку на рассматриваемых высотах они вносят меньший вклад в баланс перечисленных газовых составляющих, чем химические реакции [22]. В химическую схему модели включены основные реакции кислородного цикла озона и фотоокисления SO_2 (см. таблицу). Использовались следующие упрощающие предположения:

а). Величина интегральной константы скорости J_0 образования ${}^3\text{SO}_2$ в реакциях 2 и 3 существенно зависит от высоты и состава атмосферы. Для рассматриваемого диапазона высот значение J_0 составляет $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [20];

б). Поскольку относительное содержание O_2 в атмосфере не превышает нескольких процентов, а соотношение концентраций O_2 и N_2 практически не меняется с высотой вплоть до 80–90 км, можно считать $K_8 = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ при $M = \text{воздух}$;

в). Константы K_{11} и K_{12} зависят от высоты, но не превышают величин, приведенных в таблице;

г). Реакция фотодиссоциации SO_2 , идущая под действием коротковолнового излучения ($\lambda \leq 228 \text{ nm}$) [20], в данной работе не учитывается, поскольку она характерна для высот, больших 40 км;

д). Температурная зависимость констант скорости реакций ${}^3\text{SO}_2$ несущественна [20], поэтому используется значение K_4 , полученное в [15] для комнатной температуры;

е). Фотохимические реакции с участием ${}^1\text{SO}_2$ не рассматриваются, так как главную роль в атмосферной химии играет триплетное возбужденное состояние молекулы SO_2 [16, 25].

Реакции и константы скорости реакций, используемых в расчетах

№ реакции	Реакция	Лит. источник
1	$\text{SO}_2 + h\nu \xrightarrow{240-330 \text{ нм}} {}^1\text{SO}_2 ({}^1B_1, {}^1A_2)$	
2	$\text{SO}_2 + h\nu \xrightarrow{340-390 \text{ нм}} {}^3\text{SO}_2 ({}^3B_1)$	
3	${}^1\text{SO}_2 + M \longrightarrow {}^3\text{SO}_2 + M$	
4	${}^3\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$	$3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [20]
5	${}^3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	$10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [15]
6	${}^3\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$	$0,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [20]
7	$\text{SO}_2 + \text{OH} + M \longrightarrow \text{HSO}_3 + M$	$3 \cdot 10^{-32} 300/T \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [23]
8	${}^3\text{SO}_3 + M \longrightarrow \text{SO}_2 + M$	$1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, M = \text{O}_2$ [20] $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, M = \text{N}_2$ $6,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, M = \text{SO}_2$
9	$\text{SO}_2 + \text{O} + M \longrightarrow \text{SO}_3 + M$	$3,4 \cdot 10^{-29} \exp(-1130/T) \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [24]
10	$\text{O}_2 + \text{O}({}^3P) + M \longrightarrow \text{O}_3 + M$	$M = \text{возд. } 1,1 \cdot 10^{-21} \exp(510/T) \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [21]
11	$\text{O}_2 + h\nu \xrightarrow{<242 \text{ нм}} \text{O} + \text{O}$	$\leq 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ [13]
12	$\text{O}_3 + h\nu \xrightarrow{310 < \lambda < 1140 \text{ нм}} \text{O}_2 + \text{O}({}^3P)$	$\leq 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [13]
13	$\text{O}({}^3P) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2$	$1,9 \cdot 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [21]
14	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{M} \text{H}_2\text{SO}_4$	$9,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [24]

Систему дифференциальных уравнений для $[\text{SO}_2]$, $[{}^3\text{SO}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}]$ и $[\text{O}_3]$, составленную на основе реакций 1–13, можно существенно упростить, если учесть, что время τ установления стационарной концентрации для каждой из рассматриваемых компонент существенно различное. Оценки показывают, что $\tau_{\text{SO}_2} \approx 10^3 \text{ с}$, $\tau_{{}^3\text{SO}_2} \approx 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_{\text{O}_2} \approx 10^8 \text{ с}$, $\tau_{\text{O}} \approx 10^{-2} \text{ с}$ и $\tau_{\text{O}_3} \approx 10^4 \text{ с}$ для рассматриваемого диапазона высот. Времена $\tau_{{}^3\text{SO}_2}$ и τ_{O} очень малы, поэтому можно полагать, что $\frac{d[{}^3\text{SO}_2]}{dt} \approx 0$ и

$\frac{d[\text{O}]}{dt} \approx 0$. Кроме того, поскольку $\tau_{\text{O}_2} \gg \tau_{\text{SO}_2}$ и τ_{O_3} , можно считать, что концентрация молекулярного кислорода за время конверсии SO_2 практически не меняется, т.е. $[\text{O}_2] \approx [\text{O}_2]_0$. С учетом этих упрощений (предполагая $10^{12} \lesssim [\text{SO}_2] \lesssim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) для высот 27...32 км получаем

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_2] = - [\text{SO}_2] \{ \alpha K_4 [\text{O}_2] + \alpha K_5 [\text{O}_3] \}; \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} [\text{O}_3] = \alpha K_4 [\text{O}_2] [\text{SO}_2] + 2K_{11} [\text{O}_2] - \alpha K_5 [\text{SO}_2] [\text{O}_3], \text{ где } \alpha = \frac{J_0}{K_8 [M]}.$$

3. Временные ходы $[\text{SO}_2]$ и $[\text{O}_3]$, рассчитанные из (1), представлены на рис. 1. Уменьшение со временем $[\text{SO}_2]$ происходит по закону, близкому к экспоненциальному, причем во всем диапазоне значений $[\text{SO}_2]_0$ постоянная времени процесса конверсии SO_2 находится в пределах $(\alpha K_4 [\text{O}_2])^{-1} > \tau_{\text{SO}_2} > (2\alpha K_4 [\text{O}_2])^{-1}$.

Отметим, что величина $\alpha K_4 [\text{O}_2]$ практически не меняется с высотой в интервале 27...32 км, и τ_{SO_2} зависит только от $[\text{SO}_2]_0$ на данной высоте. В ночное время $\alpha = 0$, $K_{11} = 0$ и, следовательно, $\frac{d}{dt} [\text{SO}_2] \approx 0$, $\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \approx 0$. С учетом этого величина τ_{SO_2} для рассматриваемых условий меняется от 1,3 до 2,6 недели в зависимости от $[\text{SO}_2]_0$. Нижняя граница значений τ_{SO_2} ($\sim 1,3$ недели) получается при расчете с учетом реакции 5. Пренебрежение этой реакцией дает верхнюю границу — $\tau_{\text{SO}_2} \approx 2,6$ недели. Экспериментальные оценки τ дают значения, близкие к 1 неделе [8]. Следовательно, реакция 5 (таблица), вероятно, играет существенную роль в рассматриваемых условиях. Отметим, что темновая конверсия SO_2 в реакции с OH , играющая основную роль на малых высотах, в рассматриваемом диапазоне высот не существенна,

по сравнению с фотохимической конверсией (константа скорости реакции SO_2 с OH взята из [20]).

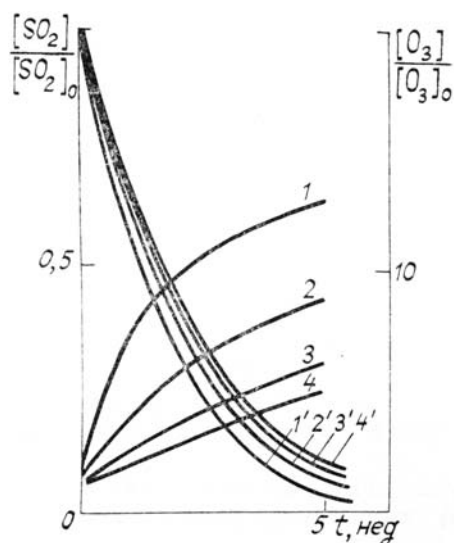


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации озона (кривые 1, 2, 3, 4) и двуокиси серы (кривые 1', 2', 3', 4') от времени при разных $[\text{SO}_2]_0$. Кривые 1 и 1' для $[\text{SO}_2]_0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2 и 2' — $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; 3 и 3' — 10^{13} см^{-3} ; 4 и 4' — $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$

В отличие от временного хода $[\text{SO}_2]$ концентрация озона увеличивается со временем, приближаясь к значению, определяемому соотношением $[\text{O}_3] \approx \frac{K_{2a}}{K_{26}} [\text{O}_2]$ (рис. 1). Этот результат плохо согласуется с экспериментальными данными об уменьшении OCO после вулканических извержений [3]. С одной стороны, расхождение может быть связано с учетом в данной схеме, например, гетерогенного стока стратосферного озона. С другой стороны, можно допустить реальность полученного увеличения $[\text{O}_3]$ в данном высотном интервале в первые недели после извержения при одновременном уменьшении OCO .

Трансформация вулканической двуокиси серы в стратосфере приводит к образованию аэрозолей, состоящих на 80% из серной кислоты [8]. Система реакций 1–14 позволяет рассчитать зависимость концентрации H_2SO_4 — конечного продукта трансформации SO_2 , от времени. Оказалось, что уменьшение $[\text{SO}_2]$ практически мгновенно сопровождается увеличением $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (время жизни промежуточного продукта SO_3 составляет ~ 1 с). Учитывая первый порядок реакции 14, выполняется соотношение

$$1 - \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_2]_0} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]_0}. \quad (\text{II})$$

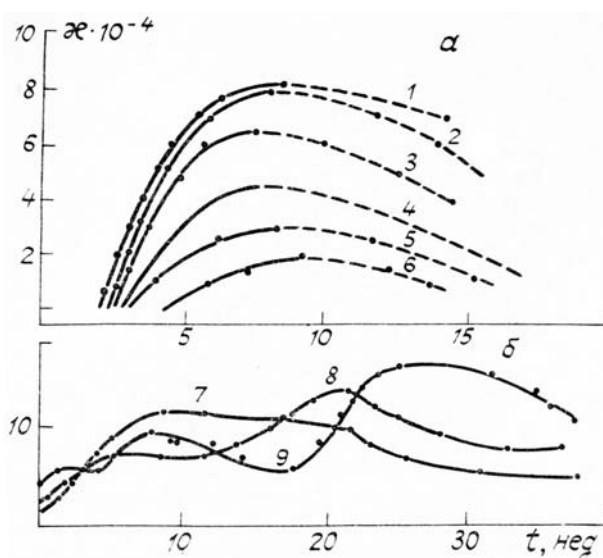


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения аэрозолей от времени: а — сплошные линии — расчетные кривые, точки и штриховые линии — экспериментальные данные [9]: Кривая 1 — для высоты 27 км; 2 — 28 км; 3 — 29 км; 4 — 30 км; 5 — 31 км; 6 — 32 км; б — экспериментальные данные [9]. Кривая 7 — для высоты 25 км; 8 — 22 км; 9 — 20 км

На рис. 2,а приведены временные зависимости коэффициента поглощения аэрозолем для различных высот в интервале 27...32 км по данным [9] и по результатам расчета системы (I) и соотношения (II). Отметим, что нами рассчитывался временной ход $[H_2SO_4]$, а не коэффициента поглощения κ . Однако временные ходы $[H_2SO_4]$ и κ можно считать синхронными, предполагая, что радиус частиц фотохимических сернокислотных аэрозолей $r \ll \lambda$ (при этом $\kappa \sim [H_2SO_4]$). Как видно из рис. 2,а, наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных зависимостей. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета, выполненного по вышеприведенной схеме, возможно только на начальном участке кривой (до максимума), так как процессы, приводящие к уходу образовавшихся аэрозолей (и уменьшению коэффициента поглощения аэрозолем), в схеме не учитываются. По этой же причине расчет временных зависимостей величин $[SO_2]$ и $[O_3]$ (см. рис. 1) проводился для начальной стадии конверсии SO_2 (5...7 недель). Отметим, что характерное время процесса ухода аэрозолей, по данным [9], можно оценить в ≈ 40 недель.

Начала кривых на рис. 2,а сдвинуты относительно друг друга по времени на 2...3 недели, т.е. наблюдается запаздывание начала конверсии SO_2 (и образования аэрозоля) по сравнению с началом извержения вулкана. Иначе говоря, наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных кривых получается, если учесть запаздывание начала конверсии SO_2 (и образования аэрозоля) относительно начала извержения и сдвинуть расчетные кривые относительно начала координат таким образом, чтобы их ход совпал с ходом экспериментальных кривых. В то же время для высот, меньших ≈ 25 км, начала конверсии SO_2 и извержения совпадают (рис. 2,б). Полученная для высот ≈ 27 км задержка может быть связана с диффузией SO_2 в вертикальном направлении. По этой же причине, вероятно, наблюдается отклонение экспериментальных точек от расчетных на начальном участке кривых. Как видно из рис. 2,а, начало конверсии на высоте 32 км задержано на 1,9 недели по отношению к высоте 27 км. Из этих данных

можно оценить величину коэффициента диффузии $D = \frac{(\Delta h)^2}{\Delta t} = \frac{(5 \cdot 10^5)^2}{1,9 \cdot 6 \cdot 10^5} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Полученное

значение D близко к принятому для коэффициента вертикальной турбулентной диффузии на этих высотах ($\sim 10^5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для высот 39...50 км [26–27]), что подтверждает разумность принятых предположений. Турбулентной вертикальной диффузией также, вероятно, можно объяснить тот факт, что на больших высотах максимум концентрации частиц достигается позднее, чем на меньших (рис. 2,а).

На высотах, меньших 27 км (рис. 2,б), наблюдается иная картина: образование аэрозолей (и рост κ) начинается одновременно с извержением, но вскоре прекращается и возобновляется спустя 10–15 недель. Причем прекращение роста концентрации частиц наблюдается вначале на малых высотах (20 и 22 км) и лишь позднее на больших (25 км). Такой временной ход может быть объяснен тем, что SO_2 , проникая в вышележащие слои (≈ 27 км), сильно ослабляет солнечное излучение в пределах полос поглощения SO_2 . Простые оценки показывают, что полное поглощение излучения в этой спектральной области наступает при $[SO_2]_0 \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ на высоте 27 км. Это значение $[SO_2]$ и использовалось при расчете теоретических кривых, приведенных на рис. 2,а. После конверсии SO_2 в вышележащих слоях они просветляются и возобновляется фотоокисление SO_2 на высотах ниже 25 км. В соответствии с этим предположением вторая волна фотохимической генерации частиц на высотах 22 и 20 км (рис. 2,б) начинается во время спада концентрации частиц в более высоких слоях.

Таким образом, предложенный подход позволяет качественно объяснить взаимовлияние процессов фотообразования и последующей эволюции сернокислотных аэрозолей в разных слоях стратосферы.

1. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
2. Хргиан А. Х. // Метеорология и гидрология. 1988. № 2. С. 34–39.
3. Ивлев Л. С. // Параметризация некоторых видов непреднамеренного воздействия на атмосферу. Л.: ЛПИ. 1984. С. 74–89.
4. Ивлев Л. С., Копьева Л. Г., Погорский С. Н., Сирота В. Г., Хворостовский С. Н., Челибанов В. П. // Радиация, облачность, аэрозоль в атмосфере и методы их использования. (Материалы XII Совещания по актинометрии). Иркутск, 1984. С. 66–68.
5. Ивлев Л. С., Копьева Л. Г., Погорский С. Н., Сирота В. Г. // Сб. тез. докл. Всес. симп. по фотохимическим процессам земной атмосферы. Черногловка, 1986. С. 94–95.
6. Hofman D. J., Rosen J. M. // Antract. J. US. 1984. V. 19. № 15. P. 196–199.
7. Heath D. F., Schlessinger B. M., Park H. // EOS. 1983. V. 64. P. 197.
8. Hofman D. J., Rosen J. M. // Geophys. Res. Lett. 1983. V. 10. P. 313.
9. Thomas G. E., Jakosky B. M., West R. A., Sanders R. W. // Geophys. Res. Lett. 1983. V. 10. P. 997.
10. Hildy G. M. Removal process of gaseous and particulate pollutants in chemistry of lower atmosphere: S. 1. Passool (ed). New York–London; Plenum, 1973. P. 121–176.
11. Castleman A. W. Jr, Munkelwitz H. R., Manowitz B. // Tellus. 1974.
12. Dlugi R., Jordan S. // Jdöjárás. 1982. V. 86. № 2–4. P. 82–88.
13. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 287 с.
14. Еланский Н. Ф., Звенигородский С. Г., Смышляев С. П. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1077–1081.

15. Копьева Л.Г., Сирота В.Г., Хворостовский С.Н., Челибанов В.П. //Журн. прикл. химии. 1985. № 10. С. 2347–2349.
16. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
17. Копьева Л.Г., Сирота В.Г., Хворостовский С.Н., Челибанов В.П. //Тез. докл. 6 респ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1985, с. 75.
18. Atkins D.H.F., Cox R.A., Eggleton A.E. //J. Nature. 1972. 235. P. 372–375.
19. Хайди Дж. М. //Метеорология и гидрология. 1982. № 9. С. 113–112.
20. Скубневская Г.И., Бажин Н.М. //Метеорология и гидрология. 1982. № 9. С. 113–122.
21. Мак-Ивен М., Филипс Л. //Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 375 с.
22. Кароль И.Л., Озолин Ю.Э., Розанов Е.В. //Атмосферный озон. Тр VI Всес. симп. Л., 15–17 мая 1985. Л., 1987. С. 182–184.
23. De More et al. (1982), J. P. L. Publication 82–57, Evaluation № 5, July 15 Jet Propulsion Lab., Catech, Pasadena, Cal., USA.
24. Atkinson R., Lloyd A. //J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 2. P. 315–444.
25. Макаров В.И. Исследование фотохимических и фотофизических процессов в системах, содержащих двуокись серы. Влияние магнитного поля на люминесценцию и фотохимию SO₂: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1981.
26. Крутцен П. Дж. //Физические основы теории климата и его моделирование, 1977. С. 238–245.
27. Березин В.М. //Тр. VI Всес. симпозиума. (Л., 15–17 мая 1985 г.). Л., 1987. С. 191–194.

L.S. Ivlev, V.G. Sirota, S.N. Khvorostovsky. Influence of Oxidation of Volcanic Sulfur Dioxide on Sulfuric acid Aerosols and Ozone Contents in the Stratosphere.

The kinetics of stratospheric sulfuric acid accumulation at altitudes from 27 to 32 km after a volcanic eruption is modelled in the paper. The chemical scheme includes 10 main reactions of oxygen cycle of ozone and SO₂ photooxidation.

The consideration of SO₂ photooxidation by the ozone is the peculiarity of this scheme. Satisfactory agreement between the calculated and experimental data on temporal variations of sulfuric acid aerosols concentration after a volcanic eruption was obtained.