

Г.П. Гущин

О теории озонной дыры

Главная геофизическая обсерватория, г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 11.11.2003 г.

Произведена разработка теории озонной дыры, основанная на четырех основополагающих физико-химических факторах:

- 1) техногенно-фреонном воздействии на озонный слой, начавшемся в конце прошлого века;
- 2) наличии в атмосфере фотохимического равновесия семейств нечетных компонентов в дневное время, доказанного расчетом и позволившего на корректной основе без использования гетерогенных реакций вычислить концентрации атомного кислорода, хлора, озона и других компонентов в озонной дыре;
- 3) действии каталитических циклов в стратосфере, разрушающих и образующих озон;
- 4) новом физическом представлении об атмосферном фронте, включая полярный стратосферный фронт в Антарктике, как воздушной завесе, препятствующей горизонтальному турбулентному перемешиванию различных воздушных масс и образующей внутри полярного стратосферного циклона в Антарктике динамически изолированную часть атмосферы.

Разработка построена на легко воспроизводимых расчетах, в основе которых лежат выведенные формулы и данные спутниковых, самолетных и баллонных измерений концентрации малых компонентов атмосферы. Разработанная теория не противоречит экспериментальным фактам и объясняет все известные особенности озонной дыры.

Введение

В конце XX в. в атмосфере Земли произошла непредсказанная крупномасштабная экологическая катастрофа, продолжающаяся каждую весну до сих пор, в результате которой наблюдается разрушение значительной части озонного щита земли в Антарктике и прилегающих районах [1–7, 18, 32]. (Прилагательное «озонный» (а не «озоновый») используется в соответствии с «Международным метеорологическим словарем», ВМО-№182, Женева, 1992, и ОСТ 52.04.11-82 «Атмосферный озон»). Одновременно наблюдаются существенные изменения химического состава, оптических свойств и радиационного режима атмосферы Антарктики и соседних с ней районов. Впервые весеннее разрушение озонного слоя в Антарктике – озонную дыру (ОД) обнаружили в 1984 г. японские исследователи на основании наземных и баллонных наблюдений на станции Сёва, но не придали этому должного значения [8], и в 1985 г. независимо на большем материале наблюдений – английские исследователи на основании наземных наблюдений на станциях Халлей и о. Аргентина [9], указавшие на возможное антропогенное происхождение и экологическую опасность этого явления. Позже весеннее разрушение озона в Антарктике подтвердили другие исследователи, в том числе в РФ сотрудники ГГО и ААНИИ [1, 2, 33, 34], занимающиеся измерениями и анализом колебаний атмосферного озона в Антарктиде. В результате измерений на озонметрических станциях и спутниках было получено, что суммарный озон (СО) в ОД уменьшается на 50–70%, концентрация озона на высотах 15–20 км

– на 95–97% [10], а размеры ОД соответствуют площади Европы [5].

Несмотря на то что после открытия ОД прошло 18 лет и много было сделано для интерпретации этого грозного явления, до сих пор не разработана общепринятая теория ОД, без которой невозможно корректно ответить на ряд вопросов, в том числе о действительных причинах возникновения ОД, о возможности увеличения размеров ОД и интенсивности разрушения озона в ОД, о возможности появления ОД в других районах земного шара, а также об обоснованных методах предотвращения техногенного разрушения озонного слоя, защищающего все живое на Земле от губительного действия солнечного коротковолнового ультрафиолетового излучения.

С учетом того, что озонную катастрофу можно рассматривать как предупреждение о недопустимости дальнейшего крупномасштабного загрязнения стратосферы и что на быстрое устранение этого загрязнения потребуются огромные средства, необходима многосторонняя реакция на это явление и в том числе создание общепринятой теории ОД.

После обнаружения ОД было предложено несколько гипотез о причинах ее возникновения [2, 3, 32], из которых потом все были отвергнуты, кроме фреонно-гетерогенной гипотезы ОД [6, 7, 13, 18, 19]. Она в кратком изложении основывается на двух основополагающих факторах:

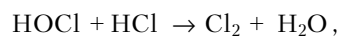
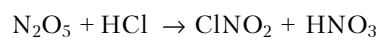
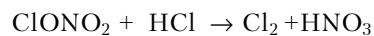
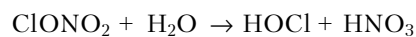
- 1) На не вызывающем сомнения факторе, заключающемся в том, что хлоросодержащие газообразные соединения техногенного происхождения (в основном хлорфторуглероды или фреоны Ф-11 (CFCl₃), Ф-12 (CF₂Cl₂) и Ф-10 (CCl₄)), производство которых

в 30–80-х гг. XX в. все время увеличивалось, поднимаясь в атмосфере вверх в результате турбулентного перемешивания и распространяясь вокруг земного шара, фотодиссоциируют под действием коротковолнового солнечного ультрафиолетового излучения в нижней стратосфере и выделяют атомный хлор, который, взаимодействуя с озоном, образует увеличивающуюся со временем в дневных условиях концентрацию окиси хлора ClO. Окись хлора, взаимодействуя днем и ночью с двуокисью азота NO₂, образовала в указанный период увеличивающуюся от года к году относительно химически устойчивую концентрацию нитрата хлора ClONO₂ [16, 17], причем это увеличение концентрации происходило в течение полярной ночи (см. ниже табл. 1). Днем нитрат хлора участвует в 1-м каталитическом цикле (см. табл. 5) как катализатор, что сохраняет неизменной его концентрацию в весенний период. При этом в антарктической и частично арктической дневной нижней стратосфере происходит за счет увеличения концентраций ClO понижение концентрации азотосодержащих компонентов NO₂ и NO (табл. 2) и связанной с ними HNO₃. Весной, в августе и сентябре в дневных условиях атомный хлор и окись хлора как катализаторы (вследствие этого с неизменной концентрацией) участвуют ввиду отсутствия фотохимического равновесия семейства (O_x) в 1-м и 2-м каталитических циклах (табл. 5 и 7), быстро разрушающих озон в нижней стратосфере без заметной компенсации 3-м циклом. Кроме того, атомный хлор, взаимодействуя с метаном CH₄ (значительно медленнее, чем с O₃), образует относительно малоактивную в стратосфере соляную кислоту HCl, которая в отличие от ClONO₂ может растворяться в частицах полярных стратосферных облаков (ПСО) и аэрозолей и медленно выводиться из стратосферы в результате коагуляции и гравитационного опускания частиц, влияя тем самым на баланс хлора в стратосфере и на процесс разрушения ОД.

В целом в результате техногенной деятельности в последней четверти XX в. по данным наблюдений и расчетов происходили рост концентраций хлоросодержащих и уменьшение концентраций азотосодержащих компонентов в антарктической стратосфере с одновременным уменьшением концентрации озона в весенний период, что видно из табл. 2. Отметим, что расчетные данные о концентрациях компонентов в табл. 2 и тенденция их изменений приведены не на основании фреонно-гетерогенной гипотезы (доступные корректные данные о концентрациях компонентов, рассчитанные на основании этой гипотезы, не известны), а на основании теоретической разработки, изложенной ниже.

2) На ошибочном факторе, вызванном заниженной оценкой дневных концентраций атомных хлора и кислорода в ОД в нижней стратосфере [12, 23]¹, без которого (фактора), как будет показано ниже, при создании теории ОД можно обойтись,

и заключающемся в том, что в течение полярной ночи при низких температурах в антарктической стратосфере на поверхности частиц ПСО и аэрозолей действует достаточно мощный, по мнению авторов гипотезы, комплекс гетерогенных реакций [13]:



где не подчеркнутые компоненты находятся в газообразном состоянии, а подчеркнутые – в растворе. Действие этого комплекса тем эффективнее, чем ниже температура стратосферы.

В результате действия указанного комплекса реакций в антарктической стратосфере зимой в условиях повышенных в последние десятилетия концентраций хлоросодержащих компонентов образуются за счет гетерогенного разрушения ClONO₂ и HCl газообразные компоненты Cl₂, HOCl и ClNO₂, которые весной при появлении Солнца быстро фотодиссоциируют и выделяют атомный хлор, разрушающий озон. При этом используется ошибочное предположение, что в нижней стратосфере (10–25 км) в течение всего года не существует фотохимическое равновесие семейства нечетного кислорода, включая озон, поскольку по имеющимся широко известным, но некорректным, как показано в работе [20], оценкам [12, 23] время химической жизни семейства нечетного кислорода на высотах 10–25 км в дневное время превышает 70 сут, что значительно больше максимального допустимого предела для установления фотохимического равновесия, равного 1 сут [12].

Фреонно-гетерогенная гипотеза, как и всякая гипотеза, может стать общепринятой теорией, если ее основные положения и выводы не будут противоречить экспериментальным фактам и если она может объяснить все особенности ОД. Однако при внимательном рассмотрении оказывается, что эта гипотеза противоречит ряду имеющихся экспериментальных фактов.

В табл. 1 приведены средние данные спутниковых и баллонных измерений концентрации ClONO₂ на высоте около 20 км, близкой к высоте максимальной концентрации озона, полученных зимой 1992/93 г. в Антарктике и Арктике [13], т.е. в тот период, когда весной уже регулярно действовала ОД.

Из табл. 1 следует, что в Антарктике и Арктике в 1992/93 г. зимой в нижней стратосфере наблюдался рост, а не уменьшение концентраций ClONO₂, что противоречит фреонно-гетерогенной гипотезе ОД. Весной в дневное время рост концентрации ClONO₂ невозможен из-за действия 1-го

¹ Из табл. 2, 6 и 7 и формул (ф. 9) и (ф. 11) следует, что весной в дневной антарктической нижней стратосфере атомных хлора и кислорода без гетерогенных реакций достаточно для образования ОД.

Таблица 1

Результаты измерений средних по площади концентраций ClONO_2 и HNO_3 (молекул $\cdot \text{см}^{-3}$)* в приполюсных районах Антарктики и Арктики в период полярной ночи на высоте около 20 км по спутниковым и баллонным данным [13]

Антарктика		Арктика	
Дата	Концентрация	Дата	Концентрация
Спутниковые измерения (ClONO_2)			
02.06.92	$5,4 \cdot 10^8$	03.12.92	$9,0 \cdot 10^8$
17.08.92	$2,7 \cdot 10^9$	22.02.93	$2,6 \cdot 10^9$
Спутниковые измерения (HNO_3)		Баллонные измерения (ClONO_2), Швеция, Кируна (68° с.ш.)	
02.06.92	$6,3 \cdot 10^9$	13.01.92	$5,0 \cdot 10^8$
17.08.92	$1,5 \cdot 10^9$	14.03.92	$3,6 \cdot 10^9$

* В дальнейшем концентрации атмосферных компонентов приводятся по большей части без обозначений указанной размерности.

каталитического цикла (табл. 5 и 9), в результате которого скорости разрушения и образования ClONO_2 становятся одинаковыми (например, на высоте 20 км $2,1 \cdot 10^5$ молекул $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$). При этом наблюдались почти одинаковые значения концентраций ClONO_2 и их изменения в Арктике и Антарктике, хотя в Арктике средняя температура нижней стратосферы зимой на 20–30 К выше, чем в Антарктике, что противоречит фреонно-гетерогенной гипотезе. В табл. 1 приводятся также данные измерений средних по площади концентраций азотной кислоты HNO_3 в центральной части Антарктики в 1992 г., из которых следует, что зимой концентрация HNO_3 уменьшилась, а это противоречит действию гетерогенного комплекса реакций (или подтверждает недостаточную мощность этого комплекса).

К недостаткам фреонно-гетерогенной гипотезы ОД следует отнести отсутствие корректной физической модели динамики антарктической стратосферы, имеющей отношение к образованию и эволюции ОД.

1. Постановка задачи и основополагающие факторы теории ОД

Настоящая работа посвящена созданию теории ОД, которая не противоречит имеющимся экспериментальным фактам, способна объяснить особенности исследуемого явления, не содержит деформирующих ее недостатков и позволяет корректно рассчитать концентрации атмосферных компонентов в ОД, включая озон.

В основу теории ОД положены четыре основополагающих фактора:

1) Используется изложенный выше первый фактор, принятый при разработке фреонно-гетерогенной гипотезы, учитывающий техногенные поступления в стратосферу фреонов во второй половине

XX в. Для всех расчетов в новой разработке используются только гомогенные химические реакции.

2) Учитывается, что в антарктической стратосфере с повышенной концентрацией хлоросодержащих компонентов весной в дневное время устанавливается фотохимическое равновесие для семейств нечетных компонентов:

кислорода – $(\text{O}_x) = (\text{O}) + (\text{O}'_D) + (\text{O}_3)$;
азота – $(\text{NO}_x) = (\text{NO}) + (\text{NO}_2) + (\text{NO}_3)$;
водорода – $(\text{HO}_x) = (\text{H}) + (\text{OH}) + (\text{HO}_2)$;
хлора – $(\text{Cl}_x) = (\text{Cl}) + (\text{ClO}) + (\text{ClOO}) + (\text{OClO}) + (\text{HOCl}) + (\text{ClONO}_2) + (\text{ClNO}) + (\text{ClONO}) + (\text{HCl})$;
брома – $(\text{Br}_x) = (\text{Br}) + (\text{BrO})$
и отдельных компонентов – (Cl_2O_2) , (Cl_2) ,

которое подтверждается результатами расчета времени их химической жизни, приведенными в табл. 3 (для семейства (O_x) – оно устанавливается в октябре, в остальное время весной – оно близко к нему).

3) Для расчета уменьшения концентрации озона в стратосфере применяются три известных мощных каталитических цикла [27], которые разрушают (1–2-й циклы, табл. 5) и образуют (3-й цикл, табл. 5) атмосферный озон в атмосфере с повышенной концентрацией хлоросодержащих компонентов.

4) Используется физическая модель динамики стратосферы в Антарктике для зимне-весеннего периода, необходимая для построения теории ОД и опубликованная в работах [21, 22, 26]. В основу модели положено новое физическое представление об атмосферном фронте как динамическом образовании, препятствующем горизонтальному турбулентному обмену (ДОПТО), полученное в результате совместного анализа полей озона, температуры, давления, ветра и других атмосферных величин. ДОПТО в данном случае представляет собой относительно узкий вертикальный или наклонный атмосферный слой с максимальной скоростью ветра вдоль фронта, отождествляемый с известным физическим явлением – воздушной завесой, которая к тому же имеет практическое применение при использовании в качестве постоянно открытых дверей в общественных зданиях в зимнее время и препятствует перемешиванию между собой теплого и холодного воздуха, находящегося внутри и вне здания. Роль ДОПТО – воздушной завесы в рассматриваемом случае выполняет полярный стратосферный фронт (ПСФ), окружающий приполюсную область, препятствующий горизонтальному турбулентному перемешиванию полярных и умеренных воздушных масс в стратосфере и образующий в зимне-весенний период *динамически изолированную часть стратосферы* во внутренней части антарктического полярного стратосферного циклона (ПСЦ), ограниченную ПСФ и являющуюся территорией ОД. Благодаря наличию ДОПТО или в данном случае ПСФ, в зимне-весенний период практически прекращается на высотах нижней стратосферы доступ озона и других компонентов в центральную часть антарктической области и прекращается крупномасштабный горизонтальный обмен газовыми

компонентами, содержащимися в этой области, с окружающей стратосферой.

2. Последовательность частей, составляющих теорию ОД, и результаты расчетов

Логическая последовательность частей, составляющих теорию ОД, следующая.

1) Рассчитывается время химической жизни указанных выше атмосферных компонентов τ_A и семейств τ_{A_x} в условиях повышенной концентрации хлоросодержащих компонентов, наблюдающихся в ОД (см. табл. 2). Значения τ_A рассчитываются по известной методике [12], значения τ_{A_x} — по методике, разработанной автором [20]. Для этого используются известные химические и фотохимические реакции (160 реакций) атмосферных компонентов, постоянные скорости реакций k_i (в авторской нумерации) и коэффициенты фотодиссоциации J_A , опубликованные в работах [6, 12–14, 24, 25, 27]. При этом для расчета использовались, как исходные, концентрации ClONO_2 , ClO , HNO_3 , BrO и O_3 , измеренные со спутника, самолетов и озонзондов на высоте около 20 км в ОД [10, 13, 14], приведенные в табл. 2.

Величина τ_{A_x} рассчитывалась по формуле, выведенной автором [20]:

$$\tau_{A_x} = \frac{0,632(A_x)_0}{L_{A_x}}. \quad (1)$$

Значения τ_A и τ_{A_x} , полученные в результате расчета, приводятся в табл. 3. Физический смысл формулы (1) состоит в том, что по ней находится про-

межутков времени τ_{A_x} , в течение которого происходит уменьшение начальной концентрации семейства $(A_x)_0$ в $e = 2,72$ раза (для чего вводится коэффициент $0,632 = 1 - \frac{1}{2,72}$) и который является частью

всего времени, необходимого для полного уменьшения концентрации $(A_x)_0$, определяемого путем деления $(A_x)_0$ на скорость ее уменьшения L_{A_x} .

Из табл. 3 следует, что значения всех τ_A и τ_{A_x} меньше 5,2 ч, что удовлетворяет критерию наличия фотохимического равновесия в дневное время [12]:

$$\tau_{A_x} \text{ и } \tau_A < 24 \text{ ч}, \quad (2)$$

где 24 ч равны постоянной времени зонального переноса в атмосфере на высотах 15–30 км [12].

2) С учетом того, что все указанные выше (см. табл. 3) атмосферные компоненты и семейства в дневных условиях во второй половине весны в ОД находятся в состоянии фотохимического равновесия, был произведен вывод формул для расчета концентраций (NO_2), (Cl_2), (Cl_2O_2), (OClO), (HOCl), (Cl), (ClOO), (O) и (O_3) с использованием, как исходных, спутниковых, самолетных и баллонных данных о концентрациях (ClONO_2), (ClO), (HNO_3), (BrO) и (O_3) [10, 13, 14] (см. табл. 2). Полученные формулы приведены в табл. 3. Вывод этих формул производился по методу, изложенному в работах [12, 20], на основании приравнивания сумм скоростей реакций, разрушающих и образующих искомый компонент или семейство, с последующим отбором доминирующих членов в полученных уравнениях, имеющих вид для семейств:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{d(A_x)_i}{dt} \right] = 0, \quad (3)$$

Таблица 2

Средние по площади дневные концентрации (молекул · см⁻³) атмосферных компонентов на высоте 20 км, полученные в период 1965–1984 гг. по данным измерений на разных широтах и расчетов, и в период после 1984 г. — по спутниковым и расчетным данным весной в озоновой дыре в Антарктике с указанием источников данных

Компонент	ClONO_2	ClO	HCl	HNO_3	NO_2	NO	NO_3	CH_4	Cl_2O_2
Концентрация в период до 1984 г.	$3,0 \cdot 10^8$ [12]	$5,4 \cdot 10^6$ [12]	$1,4 \cdot 10^9$ [12]	$6,0 \cdot 10^9$ [12]	$1,8 \cdot 10^9$ [12]	$7,2 \cdot 10^8$ [12]	$2,1 \cdot 10^5$ по (ф. 18)	$4,0 \cdot 10^{12}$ [12]	$1,9 \cdot 10^3$ по (ф. 2)
Концентрация в период после 1984 г. в ОД	$2,5 \cdot 10^9$ [13]	$3,0 \cdot 10^9$ [13]	$2,0 \cdot 10^9$ [13]	$1,7 \cdot 10^9$ [13]	$7,3 \cdot 10^7$ по (ф. 1)	$1,1 \cdot 10^7$ по (ф. 17)	$1,7 \cdot 10^6$ по (ф. 18)	$2,0 \cdot 10^{12}$ [13]	$5,9 \cdot 10^8$ по (ф. 2)

Компонент	Cl_2	BrO	Br	OH	HO_2	Cl	O	O_3	OClO	ClOO	HOCl
Концентрация в период до 1984 г.	$1,6 \cdot 10^2$ по (ф. 3)	$1,5 \cdot 10^7$ [12]	$2,0 \cdot 10^3$ [12]	$8,0 \cdot 10^3$ [12]	$4,0 \cdot 10^6$ [12]	$\approx 3,6 \cdot 10^3$ [12]	$9,4 \cdot 10^5$ [12]*	$2,9 \cdot 10^{12}$ [12]	$1,9 \cdot 10^5$ по (ф. 10а)	$1,5 \cdot 10^4$ по (ф. 10)	$2,3 \cdot 10^6$ по (ф. 6)
Концентрация в период после 1984 г. в ОД	$4,9 \cdot 10^7$ (ф. 3)	$1,3 \cdot 10^7$ [14]	$1,0 \cdot 10^3$ [29]	$5,0 \cdot 10^3$ по (ф. 5)	$7,5 \cdot 10^6$ по (ф. 4)	$4,0 \cdot 10^4$ по (ф. 9)	$4,4(015) \cdot 10^7$ по (ф. 11) в октябре	$8,7 \cdot 10^{10}$ [10] и по (ф. 13) в октябре	$9,4 \cdot 10^7$ по (ф. 10а)	$1,6 \cdot 10^5$ по (ф. 10)	$1,4 \cdot 10^9$ по (ф. 6)

* Рассчитано в [12] и [27] с помощью условия $d(\text{O})/dt = 0$ по данным только о (O_3). При использовании условия $d(\text{O}_x)/dt = 0$ на высоте 20 км вне ОД среднее значение (O) = $3,0 \cdot 10^8$ [20].

Перечень формул, выведенных на основании фотохимической теории для расчета концентраций атмосферных компонентов в условиях фотохимического равновесия на высоте 20 км при $T = 217$ К, и оценки соответствующего времени химической жизни компонентов и семейств компонентов*

№ формулы	Формулы для оценки концентраций атмосферных компонентов	Условия, принятые при выводе формул	Оценки времени химической жизни компонентов или семейств компонентов в ОД
1	2	3	4
(ф. 1)	$(NO_2) = \frac{J_{ClONO_2}(ClONO_2)^{**}}{K_{37}(ClO)(M)}$	$\frac{d(NO_x)}{dt} = 0,$ $(NO_x) = (NO) + (NO_2) + (NO_3)$	$\tau_{NO_x} = 3,6$ мин
(ф. 2)	$(Cl_2O_2) = \frac{K_{39}(ClO)^2(M)}{J_{Cl_2O_2}^{1+2}}$	$\frac{d(Cl_2O_2)}{dt} = 0$	$\tau_{Cl_2O_2} = 10$ мин
(ф. 3)	$(Cl_2) = \frac{K_{121}(ClO)^2}{J_{Cl_2}}$	$\frac{d(Cl_2)}{dt} = 0$	$\tau_{Cl_2} = 17$ мин
(ф. 4)	$(HO_2) = \frac{K_{14}J_{HNO_3}(HNO_3)}{(NO_2)(M)(K_{14}K_{51} + K_{16}K_{48})}$	$\frac{d(HO_x)}{dt} = 0,$ $(HO_x) = (H) + (OH) + (HO_2)$	$\tau_{HO_x} = 1,4$ ч
(ф. 5)	$(OH) = \frac{J_{HNO_3}(HNO_3) - K_{51}(NO_2)(HO_2)(M)}{K_{48}(NO_2)(M)}$	$\frac{d(HO_x)}{dt} = 0$	$\tau_{HO_x} = 1,4$ ч
(ф. 6)	$(HOCl) = \frac{K_{18}(ClO)(HO_2)}{J_{HOCl}}$	$\frac{d(HOCl)}{dt} = 0$	$\tau_{HOCl} = 50$ мин
(ф. 7)	$(Cl) = \frac{2J_{Cl_2O_2}^{1+2}(Cl_2O_2) - 2K_{39}(ClO)^2(M) + 2J_{Cl_2}(Cl_2) - 2K_{121}(ClO)^2 + \dots + K_{118}(Br)(Cl_2O_2)}{2K_{64}(HOCl) + 2K_{133}(ClNO)} \dots$ (з.н.)	$\frac{d(Cl_x)}{dt} = 0,$ $(Cl_x) = (Cl) + (ClO) + (ClOO) + (OCIO) + (HOCl) + (ClONO_2) + (ClONO) + (ClNO) + (HCl)$	$\tau_{Cl_x} = 50,8$ мин
(ф. 8)	$(Cl) = \frac{K_{118}(Br)(Cl_2O_2)}{2K_{64}(HOCl) + 2K_{133}(ClNO)}$	$\frac{d(Cl_x)}{dt} = 0$	$\tau_{Cl_x} = 50,8$ мин
(ф. 9)	$(Cl) = \frac{K_{118}(Br)(Cl_2O_2)}{2K_{64}(HOCl)}$	$\frac{d(Cl_x)}{dt} = 0$	$\tau_{Cl_x} = 50,8$ мин
(ф. 10)	$(ClOO) = \frac{K_7(Cl)(O_2)}{K_{112}}$	$\frac{d(ClOO)}{dt} = 0$	$\tau_{ClOO} = 0,001$ с
(ф. 10а)	$(OCIO) = \frac{K_{99}(ClO)(BrO)}{J_{OCIO}}$	$\frac{d(OCIO)}{dt} = 0$	$\tau_{OCIO} = 3,3$ мин
(ф. 11)	$(O) = \frac{J_{OCIO}(OCIO) + J_{ClO}(ClO) + J_{NO_2}(NO_2) + J_{BrO}(BrO) + 2J_{O_2}(O_2) \dots - K_{19}(O_3)(Br) - K_4(O_3)(Cl)}{K_5(ClO)} \dots$ (з.н.)	$\frac{d(O_x)}{dt} = 0,$ $(O_x) = (O) + (O'D) + (O_3)$	$\tau_{O_x} = 5,2$ ч
(ф. 12)	$(O) = \frac{J_{ClO}(ClO) + J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) - K_4(O_3)(Cl)}{K_5(ClO)}$	$\frac{d(O_x)}{dt} = 0$	$\tau_{O_x} = 5,2$ ч
(ф. 13)	$(O_3) = \frac{J_{OCIO}(OCIO) + J_{ClO}(ClO) + J_{NO_2}(NO_2) + J_{BrO}(BrO) + 2J_{O_2}(O_2) - \dots - K_5(ClO)(O)}{K_4(Cl) + K_{19}(Br)} \dots$ (з.н.)	$\frac{d(O_x)}{dt} = 0$	$\tau_{O_x} = 5,2$ ч

1	2	3	4
(ф. 14)***	$(O_3) = \frac{J_{ClO}(ClO) + J_{NO_2}(NO_2) + 2J_{O_2}(O_2) - K_5(ClO)(O)}{K_4(Cl)}$	$\frac{d(O_x)}{dt} = 0$	$\tau_{O_x} = 5,2 \text{ ч}$
(ф. 15)	$(BrO) = \frac{J_{BrONO_2}(BrONO_2)}{K_{42}(NO_2)(M)}$	$\frac{d(Br_x)}{dt} = 0,$ $(Br_x) = (Br) + (BrO)$	$\tau_{Br_x} = 44 \text{ мин}$
(ф. 16)	$(ClO) = \frac{J_{ClONO_2}(ClONO_2)}{K_{37}(NO_2)(M)}$	$\frac{d(NO_x)}{dt} = 0$	$\tau_{NO_x} = 3,6 \text{ мин}$
(ф. 17)	$(NO) = \frac{J_{NO_2}(NO_2)}{K_{36}(ClO)}$	$\frac{d(NO)}{dt} = 0$	$\tau_{NO} = 1,7 \text{ мин}$
(ф. 18)	$(NO_3) = \frac{J_{ClONO_2}(ClONO_2)}{J_{NO_3}^{1+2}}$	$\frac{d(NO_{x1})}{dt} = 0,$ $(NO_{x1}) = (NO_3) +$ $+ (N_2O_5)$	$\tau_{NO_{x1}} = 4,7 \text{ ч}$

* Формулы и оценки выведены для случая повышенных концентраций хлоросодержащих компонентов в нижней стратосфере в дневное время, наблюдаемых в озонной дыре (см. табл. 2), для семейства (O_x) – во второй половине весны.

** M – концентрация третьего партнера; в скобках обозначены концентрации компонентов.

*** Значение (O) для (ф. 14) рассчитывается по (ф. 12).

и решением этих уравнений относительно искомым компонентам. Примеры подробного вывода формул для (O) и (O_3) , образующих семейство нечетного кислорода в условиях обычной атмосферы, не содержащей повышенных концентраций хлоросодержащих компонентов, приводятся в работе [20]. Для атмосферы, находящейся в ОД и содержащей повышенные концентрации хлоросодержащих компонентов, выражение (3) в условиях фотохимического равновесия для семейств (O_x) на высоте 20 км имеет вид

$$J_{OClO}(OClO) + J_{ClO}(ClO) + J_{NO_2}(NO_2) + J_{BrO}(BrO) + 2J_{O_2}(O_2) - [K_5(ClO)(O) + K_4(O_3)(Cl) + K_{19}(O_3)(Br)] = 0, \quad (4)$$

из которого следуют формулы (ф. 11)–(ф. 14).

Вывод выражения (3) для семейства (Cl_x) приводится ниже.

Учитывая, что [20]:

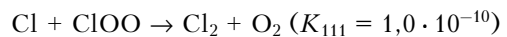
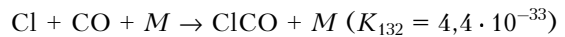
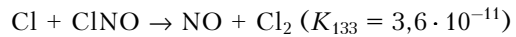
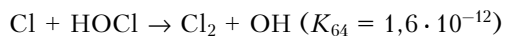
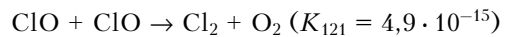
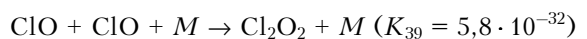
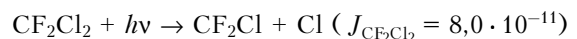
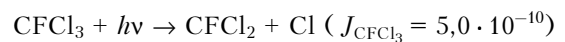
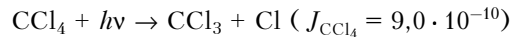
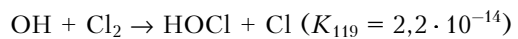
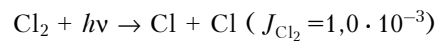
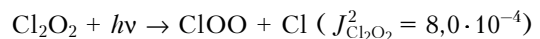
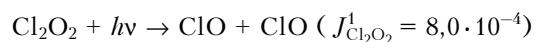
$$\begin{aligned} \frac{d(Cl_x)}{dt} = & \frac{d(Cl)}{dt} + \frac{d(ClO)}{dt} + \\ & + \frac{d(ClOO)}{dt} + \frac{d(OClO)}{dt} + \frac{d(HOCl)}{dt} + \\ & + \frac{d(ClONO_2)}{dt} + \frac{d(ClONO)}{dt} + \frac{d(ClNO)}{dt} + \frac{d(HCl)}{dt}, \end{aligned} \quad (5)$$

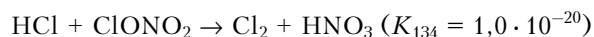
и используя это соотношение и все соответствующие химические и фотохимические реакции из [24], получим

$$\begin{aligned} \frac{d(Cl_x)}{dt} = & 2J_{Cl_2O_2}^{1+2}(Cl_2O_2)\{1,88 \cdot 10^6\} + \\ & + 2J_{Cl_2}(Cl_2)\{8,8 \cdot 10^4\} + K_{115}(Cl_2O_2)(NO)\{2,6 \cdot 10^2\} + \\ & + K_{118}(Br)(Cl_2O_2)\{1,77 \cdot 10^2\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2K_{119}(OH)(Cl_2)\{0,97\} + J_{CCl_4}(CCl_4)\{0,18\} + \\ & + J_{CFCl_3}(CFCl_3)\{0,10\} + J_{CF_2Cl_2}(CF_2Cl_2)\{0,024\} - \\ & - [2K_{39}(ClO)^2(M)\{1,88 \cdot 10^6\} + 2K_{121}(ClO)^2\{8,8 \cdot 10^4\} + \\ & + 2K_{64}(Cl)(HOCl)\{1,8 \cdot 10^2\} + 2K_{133}(Cl)(ClNO)\{20,0\} + \\ & + K_{132}(Cl)(CO)(M)\{3,3\} + 2K_{111}(Cl)(ClOO)\{0,8\} + \\ & + K_{134}(HCl)(ClONO_2)\{5,0 \cdot 10^{-2}\} + \\ & + K_{66}(Cl)(OCS)\{2,3 \cdot 10^{-3}\}], \end{aligned} \quad (6)$$

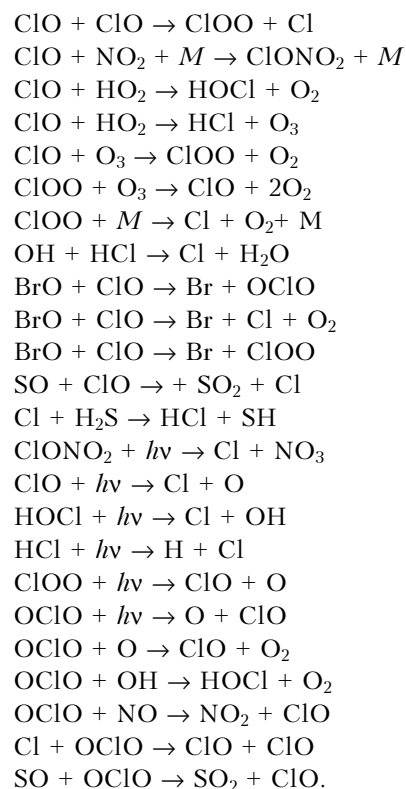
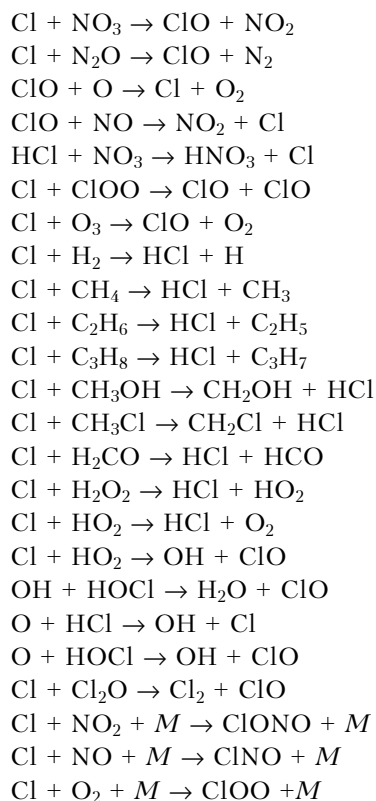
где в фигурных скобках – оценка скоростей реакций, молекул $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. В выражение (6) вошли реакции [6, 12, 24, 27]:





Из соотношения (6) при $\frac{d(\text{Cl}_x)}{dt} = 0$ получается

выражение (3) для семейства (Cl_x) , из которого выводятся формулы для (Cl) , приведенные в табл. 3. При выводе соотношения (6) были исключены 48 реакций, имеющих одинаковое количество нечетных хлоросодержащих компонентов в левой и правой частях этих реакций, а именно:



Исключение, например, первой по приведенному списку реакции из соотношения (6) произошло потому, что входящие в уравнение (5) производные для этой реакции $\frac{d(\text{Cl})}{dt} = -K_{53}(\text{Cl})(\text{NO}_3)$

и $\frac{d(\text{ClO})}{dt} = K_{53}(\text{Cl})(\text{NO}_3)$ взаимно уничтожаются в соотношении (6), как и все остальные 48 реакций, указанных выше.

Из выражения (6) исключены также все неполные реакции, приведенные в табл. 4 (1-й столбец).

Таблица 4

Неполные и соответствующие им полные химические реакции, исключенные из соотношения (6), и оценка величины ΔG_R^0

Неполные реакции по [24]	Соответствующие полные реакции	ΔG_R^0 , ккал/моль
$\text{ClO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{CHO}$	- 39,38
$\text{ClO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	- 53,14
$\text{ClO} + \text{CO} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}_2$	- 59,981
$\text{ClO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{ClOO} + \text{N}_2$	- 23,48
	$\text{ClO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{ClNO} + \text{NO}$	- 12,12
$\text{ClO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{ClOO} + \text{NO}_2$	- 14,02
$\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}_2\text{O}$	$\approx - 3$
$\text{O} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{O} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_3$	$\approx - 19$
	$\text{O} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{OCIO} + \text{NO}_2$	$\approx - 24$
	$\text{O} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{ClONO} + \text{O}_2$	$\approx - 55$
$\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{HCl}$	- 2,38
$\text{ClO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}$	- 29,927
$\text{ClONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ClO} + \text{HNO}_3$	- 17,37
	$\text{ClONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ClONO} + \text{HO}_2$	- 15,78
$\text{ClONO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClONO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClONO}$	$\approx - 3$
$\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$	- 2,29
$\text{OCIO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Продукты}$	$\text{OCIO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + 2\text{O}_2$	- 44,12

Это исключение происходит потому, что при переводе неполных реакций в полные (2-й столбец табл. 4) они оказались термодинамически возможными на основании оценки свободной энергии Гиббса ΔG_R^0 [12], которая для всех этих полных реакций оказалась, как это необходимо для существования реакций, отрицательной (3-й столбец табл. 4). Все полные реакции в табл. 4 содержат одинаковое количество (в основном по одному) нечетных компонентов из семейства (Cl_x) в левой и правой частях реакций, как и в 48 реакциях, приведенных выше, и поэтому исключаются из соотношения (6).

В выражениях (4) и (6) в квадратных скобках заключены величины L_{O_x} и L_{Cl_x} , входящие в формулу (1). Формула (ф. 7) (см. табл. 3) легко выводится из соотношения (6), когда $\frac{d(Cl_x)}{dt}=0$, при учете доминирующих членов. Эта формула упрощается при использовании формул (ф. 2) и (ф. 3), так как из (ф. 2) в случае фотохимического равновесия следует, что $2J_{Cl_2O_2}(Cl_2O_2) - 2K_{39}(ClO)^2(M) = 0$, а из (ф. 3) — что $2J_{Cl_2}(Cl_2) - 2K_{121}(ClO)^2 = 0$, и в результате подстановки этих разностей в (ф. 7) получится формула (ф. 8).

В свою очередь, формулу (ф. 8) можно упростить, избавившись в знаменателе от относительно малого члена $2K_{133}(ClNO)$. В результате формула (ф. 8) превратится в формулу (ф. 9) [см. оценку скоростей химических реакций в соотношении (6)].

Важное и, в данном случае, решающее обстоятельство заключается в том, что формулы в табл. 3 для компонентов, химически связанных с многими другими компонентами, были выведены из условий, принятых для семейств нечетных компонентов NO_x , Cl_x , HO_x , O_x , а для таких компонентов, как Cl_2O_2 , Cl_2 , $HOCl$, $OSClO$ и $ClOO$, связанных только с одним или двумя компонентами, — из условий, принятых для отдельных компонентов (см. 3-й столбец табл. 3).

В табл. 3 приводится также формула (ф. 13), выведенная из выражения (4) для расчета концентрации O_3 в ОД во второй половине весны в случае, если известны концентрации Cl , ClO , O , NO_2 , BrO , Br и $OSClO$. Формулу (ф. 13) можно упростить, учитывая, что величина $J_{OSClO}(OSClO)$ относительно мала, а величины $J_{BrO}(BrO)$ и $K_{19}(Br)$ также относительно малы, находятся в числителе и знаменателе этой формулы, причем первое при исключении уменьшает (O_3), а второе увеличивает, и в результате исключения этих величин получается приближенная формула (ф. 14). Подобным образом упрощается формула (ф. 11), выведенная для расчета (O), и превращается в приближенную формулу (ф. 12).

3) Формулы в табл. 3 представлены в логическом порядке, что дает возможность рассчитать концентрации атмосферных компонентов в ОД без привлечения дополнительных данных, опускаясь в таблице сверху вниз. Формулы в табл. 3 приме-

няются для расчетов концентраций в ОД в слое атмосферы 15–30 км.

Результаты некоторых расчетов концентраций атмосферных компонентов в ОД на высоте 20 км по формулам из табл. 3 приводятся в табл. 2 (в период после 1984 г.), 6 и 8. При этом в качестве исходных данных для расчета концентраций компонентов в ОД использовались данные спутниковых, самолетных и баллонных измерений концентраций $ClONO_2$, ClO , HNO_3 , BrO и O_3 , приведенные в табл. 2 с указанием источников. По этим исходным данным по формулам из табл. 3 рассчитывались концентрации компонентов NO_2 , Cl_2O_2 , Cl_2 , $OSClO$, HO_2 , OH , $HOCl$, Cl , O и $ClOO$, которые приведены в табл. 2, 6 и 8.

В качестве примера и для ознакомления с использованными для расчета данными приводится расчет фотохимически равновесной концентрации атомного хлора в ОД в октябре на высоте 20 км. Из (ф. 9) получим

$$(Cl) = \frac{3,0 \cdot 10^{-12} \cdot 1,0 \cdot 10^5 \cdot 5,9 \cdot 10^8}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 1,4 \cdot 10^9} = 4,0 \cdot 10^4,$$

что совпадает с данными в табл. 2, 6 и 8. Приведем также проверочный расчет фотохимически равновесной концентрации атмосферного озона в ОД на высоте 20 км в октябре по данным о (ClO), ($OSClO$), (NO_2), (BrO), (O), (Cl) и (Br) (см. табл. 2). Из формулы (ф. 13) получим

$$(O_3) = [5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 9,4 \cdot 10^7 + 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,0 \cdot 10^9 + 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 7,3 \cdot 10^7 + 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,3 \cdot 10^7 + 2,5 \cdot 0 \cdot 10^{-14} \cdot 3,6 \cdot 10^{17} - 2,2 \cdot 10^{-11} \cdot 3,0 \cdot 10^9 \cdot 4,4(015) \cdot 10^7] / (8,7 \cdot 10^{-12} \cdot 4,0 \cdot 10^4 + 4,3 \cdot 10^{-13} \cdot 1,0 \cdot 10^5) = 8,7 \cdot 10^{10},$$

что одинаково со значением (O_3) в табл. 2 и показывает значительное теоретическое уменьшение концентрации озона в ОД в октябре до 3% от среднего значения, причем уменьшенное значение (O_3) совпадает с значением (O_3) в ОД на высоте 20 км, полученным в это время [10]. В ряде публикаций, в том числе научных, утверждается, что на высотах 13–18 км в ОД в октябре озон разрушается полностью. Этого, конечно, не происходит. Остается, согласно измерениям [10], не разрушенным 1–5% от начальной концентрации озона, составляющей для минимума в указанном диапазоне (O_3) = $2,9 \cdot 10^{12} \cdot 0,01 = 2,9 \cdot 10^{10}$ молекул \cdot см $^{-3}$, что больше суммарной концентрации семейств (NO_x), (Cl_x), (HO_x) и (Br_x).

4) Рассчитываются численные значения величин разрушения и образования озона весной в ОД, происходящие в результате действия 1–3-го каталитических циклов. В табл. 5 приводится оценка производительности циклов по разрушению и образованию озона на высоте 20 км. Для этого с помощью табл. 2 и 6 были рассчитаны скорости реакций циклов в ОД и определена производительность циклов. Под производительностью цикла имеется

в виду скорость реакции (или реакций), участвующих в цикле и разрушающих озон (в данном случае в 1-м и 2-м циклах это реакция $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$) с учетом того, что всякий раз разрушаются или образуются 2 молекулы озона) (табл. 6). Производительность 3-го цикла определяется реакцией $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$, обладающей минимальной скоростью. При этом учитывается, что компоненты 1-го и 2-го циклов, в отличие от 3-го цикла, находятся в фотохимическом равновесии и в этом состоянии используются для расчетов.

Из табл. 5 видно, что в ОД средняя суммарная производительность 1-го и 2-го циклов по разруше-

нию озона в 110 раз больше, чем производительность 3-го цикла по образованию озона.

Для расчета средней производительности 1-го и 2-го циклов в зависимости от времени (в данном случае декады) были рассчитаны средние концентрации (Cl) и (O) в ОД в весенний период на высоте 20 км (см. табл. 6). Расчет концентраций (Cl) и (O) произведен по формулам из табл. 3 в зависимости от времени (декады) и соответствующих значений (O_3), полученных по данным озонзондирования [10]. Концентрация (Cl) рассчитывалась по формуле (ф. 9), концентрация (O) – по формуле (ф. 11) в октябре, когда семейство (O_x) находится

Таблица 5

Оценка средних скоростей реакций каталитических циклов и их производительности по разрушению и образованию озона в атмосфере на высоте 20 км в озонной дыре. Концентрации компонентов – из табл. 2 и 6, (O_3) = $1,5 \cdot 10^{12}$

Номер цикла	Каталитический цикл	Скорость реакций и производительность каталитических циклов, молекул \cdot см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$
1	$ClONO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_3$	$2,1 \cdot 10^5$
	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	$2,5 \cdot 10^4$
	$2(Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2)$	$1,0 \cdot 10^6$
	$NO + ClO \rightarrow Cl + NO_2$	$7,9 \cdot 10^5$
	$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$	$2,1 \cdot 10^5$
	Итог: $2O_3 \rightarrow 3O_2$	
	Производительность цикла по разрушению озона	$2,0 \cdot 10^6$
2	$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$	$9,4 \cdot 10^5$
	$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow ClOO + Cl$	$4,7 \cdot 10^5$
	$ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M$	$1,1 \cdot 10^8$
	$2(Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2)$	$1,0 \cdot 10^6$
		Итог: $2O_3 \rightarrow 3O_2$
	Производительность цикла по разрушению озона	$2,0 \cdot 10^6$
3	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	$1,8 \cdot 10^4$
	$2(O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$	$6,0 \cdot 10^7$
		Итог: $3O_2 \rightarrow 2O_3$
	Производительность цикла по образованию озона	$3,6 \cdot 10^4$
4	$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$	$6,5 \cdot 10^4$
	$BrO + O_3 \rightarrow Br + 2O_2$	$1,2 \cdot 10^4$
		Итог: $2O_3 \rightarrow 3O_2$
	Производительность цикла по разрушению озона	$1,5 \cdot 10^5$
5	$BrO + ClO \rightarrow Br + Cl + O_2$	$5,1 \cdot 10^4$
	$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$	$6,5 \cdot 10^4$
	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$5,2 \cdot 10^5$
		Итог: $2O_3 \rightarrow 3O_2$
	Производительность цикла по разрушению озона	$1,2 \cdot 10^6$

Таблица 6

Оценка средних за декаду фотохимически равновесных концентраций атмосферных компонентов (Cl) и (O) на высоте 20 км (при $T = 217$ К) в ОД по данным спутниковых и самолетных измерений концентраций ($ClONO_2$), (ClO), (HNO_3) [13], (BrO) [14] и (O_3) [10]

Компонент	Декада					
	третья августа	первая сентября	вторая сентября	третья сентября	первая октября	вторая октября
O_3	$2,6 \cdot 10^{12}$ (90%)	$2,0 \cdot 10^{12}$ (70%)	$1,5 \cdot 10^{12}$ (50%)	$8,7 \cdot 10^{11}$ (30%)	$2,9 \cdot 10^{11}$ (10%)	$8,7 \cdot 10^{10}$ (3%)
Cl	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$
O	–	–	–	–	$4,281 \cdot 10^7$	$4,4015 \cdot 10^7$

в фотохимическом равновесии, при этом учитывалось, что концентрация (O) в данном случае не влияет на производительность 1-го и 2-го циклов (см. табл. 5). В скобках (см. табл. 6) указаны значения (O_3) в процентах от среднего значения, равного $2,9 \cdot 10^{12}$ молекул \cdot см $^{-3}$ [12].

5) Оценивается средняя теоретическая скорость уменьшения концентрации озона в ОД на высоте 20 км за декаду, обусловленная суммарным действием 1-го и 2-го каталитических циклов, в зависимости от времени (декады) и сравнивается с наблюдаемой с помощью озонзондов [10] убылью концентрации озона на той же высоте (табл. 7). Скорость разрушения озона (имеется в виду количество молекул озона в 1 см 3 , разрушенных за условную единицу времени – 5 световых суток (св. сут.), т.е. за $5 \cdot 24 \cdot 3600 = 4,32 \cdot 10^5$ с) для 1-го цикла и других циклов рассчитывалась по формуле

$$\Delta(O_3)_{1,i} = P_{O_{3,i}} t, \quad (7)$$

где $P_{O_{3,i}}$ – расчетная производительность каталитического цикла (молекул \cdot см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$); t – время действия цикла, с, в данном случае в течение 5 св. сут. Допускается, что в течение 5 св. сут, соответствующих весной по суммарному облучению 10 календарным суткам (декаде), средняя производительность цикла существенно не изменяется. Для расчета производительности циклов использовалась табл. 5. В табл. 7 приводятся также значения времени химической жизни семейства нечетного кислорода τ_{O_x} в зависимости от времени (декады) на высоте 20 км для оценки возможности установления фотохимического равновесия, рассчитанные по формуле (1).

Из табл. 7 следует, что расчетная скорость разрушения озона при совместном действии двух первых циклов за первые четыре декады превышает наблюдаемую убыль озона, а в последних двух

декадах расчетная скорость разрушения озона меньше наблюдаемой убыли или близка к ней. При этом из оценки величины τ_{O_x} следует, что в последних двух декадах устанавливается фотохимическое равновесие семейства (O_x), но в первых трех декадах оно не устанавливается, хотя и близко к нему. Превышение расчетной скорости разрушения озона в первых четырех декадах над наблюдаемой убылью озона означает, что возможна компенсация некоторого уменьшения со временем соответствующей декады расчетной производительности циклов, принятых при расчете за постоянные величины. Уменьшение концентрации озона под действием каталитических циклов приведет к уменьшению времени химической жизни семейства (O_x) (см. табл. 7), в результате чего наступит фотохимическое равновесие и прекратится уменьшение концентрации озона.

Из пп. 4 и 5 настоящего раздела следует, что суммарная производительность 1-го и 2-го каталитических циклов по разрушению озона на высоте 20 км в ОД достаточна для создания наблюдаемой убыли озона в конце августа и сентябре и это разрушение озона не компенсируется действием 3-го каталитического цикла. В октябре в ОД устанавливается фотохимическое равновесие семейства нечетного кислорода (и, следовательно, озона). Фотохимически равновесная концентрация озона при наблюдаемых концентрациях ($ClONO_2$), (ClO), (BrO), (CH_2), (HCl) и (HNO_3) и при имеющихся рассчитанных фотохимически равновесных концентрациях ($HOCl$), (O) и (Cl) (табл. 2, 6 и 8) достигает наблюдаемых малых значений, фиксируемых в октябре с помощью спутников и озонзондов (см. табл. 2).

Подобным образом, как сделано для высоты 20 км в настоящем разделе, могут быть рассчитаны скорости разрушения озона на других высотах в ОД, обусловленные действием 1-го и 2-го каталитических циклов.

Таблица 7

Оценка средней скорости разрушения атмосферного озона $\Delta(O_3)_{1,i}$ и $\Delta(O_3)_{2,i}$ в Антарктике в ОД на высоте 20 км, обусловленной действием 1-го и 2-го каталитических циклов, в зависимости от времени (i -й декады), и соответствующей средней за декаду концентрации озона (O_3) $_i$, измеренной озонзондами [10]

Величина	Декада					
	третья августа	первая сентября	вторая сентября	третья сентября	первая октября	вторая октября
$(O_3)_i$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$8,7 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$8,7 \cdot 10^{10}$
$(O_3)_{i-1} - (O_3)_i$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^{11}$	$5,8 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{11}$
$\Delta(O_3)_{1,i}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$9,0 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{10}$
$\Delta(O_3)_{2,i}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$9,0 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{10}$
$\Delta(O_3)_{1,i} + \Delta(O_3)_{2,i}$	$3,2 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
τ_{O_x} , сут	6,8	5,0	3,8	2,1	0,72	0,22

Примечание. Расчет $\Delta(O_3)_i$ произведен по данным табл. 5 и 6. Величина $(O_3)_{i-1} - (O_3)_i$ является наблюдаемой убылью концентрации озона в ОД за 10 календарных суток для каждой декады. Величина $\Delta(O_3)_{1,i} + \Delta(O_3)_{2,i}$ является рассчитанной убылью концентрации озона, возникшей в результате совместного действия 1-го и 2-го каталитических циклов в течение 5 св. сут (или 10 календарных) для каждой декады.

Оценка средних концентраций атмосферных компонентов (молекул · см⁻³)
в Антарктике в ОД на разных высотах

Компонент	Высота, км				Источники или методика расчета
	15	20	25	30	
ClONO ₂	5,4 · 10 ⁹	2,5 · 10 ⁹	1,1 · 10 ⁹	5,1 · 10 ⁸	Постоянство отношения смеси по высоте, равное измеренному значению на высоте 20 км [13]
ClO	3,0 · 10 ⁹	3,0 · 10 ⁹	3,0 · 10 ⁹	3,0 · 10 ⁹	Постоянство концентрации по высоте, равное измеренному значению на высоте 20 км [13]
HNO ₃	1,9 · 10 ⁹	1,7 · 10 ⁹	1,0 · 10 ⁹	3,6 · 10 ⁸	Пропорционально модели [12]; на высоте 20 км концентрация равна измеренному значению [13]
HOCl	7,1 · 10 ⁸	1,4 · 10 ⁹	1,7 · 10 ⁹	1,9 · 10 ⁹	По (ф. 6)
ClOO	3,1 · 10 ⁶	1,6 · 10 ⁵	5,0 · 10 ³	4,3 · 10 ²	По (ф. 10)
Br	1,0 · 10 ⁵	1,0 · 10 ⁵	8,0 · 10 ⁴	1,1 · 10 ⁵	По модели [29]
BrO	1,5 · 10 ⁷	1,3 · 10 ⁷	1,0 · 10 ⁷	6,0 · 10 ⁶	Пропорционально модели [12] и самолетным измерениям [14]
NO ₂	6,9 · 10 ⁷	7,3 · 10 ⁷	8,1 · 10 ⁷	9,6 · 10 ⁷	По (ф. 1)
Cl ₂ O ₂	2,6 · 10 ⁹	5,9 · 10 ⁸	9,9 · 10 ⁷	2,1 · 10 ⁷	По (ф. 2)
HCl	2,0 · 10 ⁹	2,0 · 10 ⁹	1,0 · 10 ⁹	5,0 · 10 ⁸	Пропорционально модели [12] и данным на 20 км из [13]
OH	2,4 · 10 ⁵	5,0 · 10 ⁵	6,9 · 10 ⁵	7,9 · 10 ⁵	По (ф. 5)
HO ₂	3,6 · 10 ⁶	7,5 · 10 ⁶	1,0 · 10 ⁷	1,3 · 10 ⁷	По (ф. 4)
Cl	3,4 · 10 ⁵	4,0 · 10 ⁴	4,2 · 10 ³	9,8 · 10 ²	По (ф. 9)
O	2,4 · 10 ³	1,8 · 10 ⁴	1,6 · 10 ⁵	1,8 · 10 ⁸	По численному значению J _{O₂} (O ₂) на 20 км
O ₃	1,3 · 10 ¹²	1,5 · 10 ¹²	1,6 · 10 ¹²	1,6 · 10 ¹²	По измерениям на ЮП в сентябре 1987 г. [10]
NO	1,1 · 10 ⁷	1,1 · 10 ⁷	1,3 · 10 ⁷	1,5 · 10 ⁷	По (ф. 17)
NO ₃	3,9 · 10 ⁶	1,7 · 10 ⁶	7,5 · 10 ⁵	3,5 · 10 ⁵	По (ф. 18)
Cl ₂	4,9 · 10 ⁷	4,9 · 10 ⁷	4,4 · 10 ⁷	4,4 · 10 ⁷	По (ф. 3)

б) Результаты оценки изменения с высотой в стратосфере скоростей реакций каталитических циклов и производительности циклов в ОД приводятся в табл. 9. Для расчетов этих изменений была составлена табл. 8 с оценкой средних концентраций атмосферных компонентов на разных высотах в слое 15–30 км, сделанная на основании измерений концентраций уже упоминавшихся исходных компонентов и модельных расчетов, источники которых указаны в этой таблице.

Из табл. 9 следует, что в слое 15–25 км суммарная скорость разрушения озона под действием 1-го и 2-го каталитических циклов заметно превышает скорость образования озона в этом слое под действием 3-го цикла. На высоте 30 км производительность 3-го цикла по образованию озона превышает суммарную производительность циклов 1-го и 2-го по разрушению озона.

Указанные выше результаты совместного действия 1–3-го каталитических циклов (табл. 9) обуславливают известный вид кривых вертикального распределения озона, наблюдаемых в Антарктике в октябре [2, 5, 10] с резким уменьшением концентрации озона на высотах 15–25 км и мало меняющейся концентрацией на высоте 30 км, что характеризует озоновую дыру. Основной причиной указанной закономерности является резкое увеличение коэффициента фотодиссоциации J_{O₂} и члена J_{O₂}(O₂) с высотой в нижней стратосфере (см. табл. 9, 3-й цикл), в результате чего на высоте 30 км, в отличие от более низких высот, образуется больше озона, чем разрушается. Выше 30 км на высотах 35–40 км указанная тенденция по превышению образования озона над его разрушением или их близость — по имеющимся расчетам сохраняется.

Таблица 9

Оценка средних скоростей реакций каталитических циклов (молекул · см⁻³ · с⁻¹) и производительности циклов по разрушению или образованию озона на разных высотах в антарктической атмосфере в ОД в первой половине весны

Номер цикла	Каталитический цикл	Высота, км			
		15	20	25	30
1	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	$4,5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$
	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5,8 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^3$
	$2(\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2)$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$
	$\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$7,9 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	$9,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$
	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + M \rightarrow \text{ClONO}_2 + M$	$4,5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$
	Итог: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ Производительность цикла* по разрушению озона:	$3,6 \cdot 10^6$ 120	$2,0 \cdot 10^6$ 57,6	$2,4 \cdot 10^5$ 6,5	$5,4 \cdot 10^4$ 1,5
2	$\text{ClO} + \text{ClO} + M \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + M$	$2,1 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$
	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}$	$1,0 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^4$
	$\text{ClOO} + M \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + M$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^6$
	$2(\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2)$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$
	Итог: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ Производительность цикла* по разрушению озона:	$3,6 \cdot 10^6$ 120	$2,0 \cdot 10^6$ 57,6	$2,4 \cdot 10^5$ 6,5	$5,4 \cdot 10^4$ 1,5
	Суммарная производительность 1-го и 2-го циклов* по разрушению озона:	$7,2 \cdot 10^6$ 240	$4,0 \cdot 10^6$ 115	$4,8 \cdot 10^5$ 13	$1,1 \cdot 10^5$ 3,0
3	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^6$
	$2(\text{O} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{O}_3 + M)$	$4,0 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$
	Итог: $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ Производительность цикла* по образованию озона:	$4,8 \cdot 10^3$ 0,2	$3,6 \cdot 10^4$ 1,0	$3,2 \cdot 10^5$ 11	$3,6 \cdot 10^6$ 98

* Числитель — изменение концентрации озона, молекул · см⁻³ · с⁻¹, знаменатель — то же, % от имеющейся концентрации озона на данной высоте при действии цикла в течение 5 св. сут. Концентрации компонентов для расчетов взяты из табл. 8.

3. Анализ и выводы

Для оценки соответствия разработанной теории ОД основным требованиям, предъявляемым к такого рода разработкам, состоящим в том, что основополагающие факторы и выводы теории не должны противоречить имеющимся экспериментальным фактам и что она должна объяснить все известные особенности ОД, приведем ответы на ряд вопросов, связанных с этой оценкой, и которые вытекают из этой теории.

– Не противоречат ли фотохимическому равновесию семейства (O_x) и озона наблюдаемые быстрые и значительные колебания концентрации озона в нижней стратосфере?

Быстрые и значительные колебания концентрации озона в нижней стратосфере возникают вследствие волновых горизонтальных перемещений атмосферных фронтов, непосредственно связанных со струйными течениями и наблюдающихся в стратосфере, в результате которых происходит смена стратосферных воздушных масс над пунктами наблюдений [21, 22, 26, 28]. В каждой воздушной массе содержатся свои, в том числе рассматриваемые здесь, атмосферные компоненты с присущими им концентрациями, находящиеся днем, как указано в работе [20] и табл. 3, в фотохимическом или близком к нему равновесии. Поэтому, если над пунктом наблюдений прошел высокий атмосферный

фронт и появилась новая стратосферная воздушная масса, она принесет новую концентрацию озона, находящуюся в состоянии фотохимического равновесия с концентрациями атмосферных компонентов, содержащихся в этой воздушной массе. Отсюда следует, что благодаря фотохимическому равновесию, а не вопреки ему, и благодаря закономерностям динамики нижней стратосферы, в ней наблюдаются значительные и быстрые колебания концентрации озона, фиксируемые в пунктах наблюдений. По этой же динамической причине могут происходить и происходят [32] быстрые колебания озона внутри ОД, когда над пунктом наблюдений перемещается ПСФ. Заметное уменьшение концентрации озона в ОД в нижней стратосфере может также возникнуть по фотохимической причине в первой половине весны, когда под действием 1-го и 2-го каталитических циклов происходит интенсивное разрушение озона (см. табл. 7).

– Почему озоновый слой много десятков лет находится в устойчивом состоянии, в том числе в нижней стратосфере?

Потому, что согласно развитой в работе [20] и в настоящей статье теории и вопреки существующим ошибочным представлениям об отсутствии фотохимического равновесия семейства (O_x) и озона в нижней стратосфере [12, 23] семейство нечетного кислорода и озон днем находятся и находились раньше, по крайней мере с начала инструментальных наблюдений, в состоянии фотохимического

или близкого к нему равновесия, в том числе в нижней стратосфере, а ночью из-за большого времени химической жизни озона и семейства (O_x) химические изменения озона незначительны. При этом согласно [30] отклонения среднегодовых значений суммарного озона от среднего многолетнего значения по данным мировой озонометрической сети за 1958–1980 гг. не превышали 2%. Фотохимическое равновесие озонного слоя сохраняется и сейчас (см. табл. 3), несмотря на произведенное техногенно-фреонное воздействие на этот слой, в результате которого в Антарктике в весеннее время появилась ОД с низким уровнем фотохимически равновесной концентрации озона, причем этот уровень постепенно понижается в течение первой половины весны (когда отсутствует фотохимическое равновесие семейства (O_x)) под действием 1-го и 2-го каталитических циклов вплоть до начала октября, когда в ОД устанавливается фотохимическое равновесие в семействе (O_x). После весенней перестройки стратосферной циркуляции в конце ноября и смены воздушных масс в Антарктике концентрация озона в нижней стратосфере, где находилась ОД, повышается и становится близкой к той, которая была до появления ОД.

– Почему ОД наблюдается только в Антарктике и только весной?

Это, во-первых, происходит потому, что *только в Антарктике зимой и весной существует относительно устойчивая, динамически изолированная часть стратосферы*, ограниченная ПСФ, который препятствует горизонтальному турбулентному перемешиванию умеренных и полярных воздушных масс, содержащих в это время года соответственно высокую и низкую концентрации озона [21, 26, 28], и являющаяся территорией ОД. В Арктике в конце зимы или начале весны ПСЦ деформируется (раздваивается), и как динамическое образование, препятствующее турбулентному перемешиванию, ослабляется (уменьшается скорость ветра вдоль ПСФ) [4], в результате чего внутренняя часть ПСЦ перестает функционировать как динамически изолированное образование, пригодное для существования такой ОД, какая наблюдается в Антарктике. При этом ПСЦ в Антарктике, в отличие от Арктики, сохраняется до конца весны.

Во-вторых, потому, что *только в течение продолжительной полярной ночи* внутри антарктической, динамически изолированной части ПСЦ (но не в остальной атмосфере) происходит значительное накопление нитрата хлора (см. табл. 1), который весной при появлении Солнца фотодиссоциирует и образует повышенные концентрации Cl и ClO, которые, в свою очередь, с помощью 1-го и 2-го каталитических циклов быстро разрушают озон. При этом увеличение концентрации ClONO₂ приводит с появлением солнца к увеличению дневной, фотохимически равновесной концентрации ClO (см. (ф. 16), в которой низкая в конце полярной ночи концентрация NO₂ в Антарктике [15] близка к весенней дневной концентрации NO₂ в ОД (см. формулу (ф. 1) и табл. 2)). Увеличение кон-

центрации ClO приведет к увеличению фотохимически равновесной концентрации Cl₂O₂ (ф. 2) и зависящей от нее концентрации Cl (ф. 9), что вызовет усиление действия 1-го и 2-го каталитических циклов и уменьшение концентрации O₃ (см. табл. 5 и ф. 13). В результате техногенно-фреонного воздействия на атмосферу концентрация ClONO₂ увеличивалась и накапливалась в периоды полярных ночей в Антарктике, а в весенне-летние периоды в дневное время сохранялась неизменной из-за действия 1-го каталитического цикла, что и привело к образованию ОД.

– Почему в ОД в нижней стратосфере отмечается высокая отрицательная корреляция между концентрациями озона и окиси хлора?

Потому что с ростом концентрации ClO в условиях фотохимического равновесия происходит увеличение концентрации Cl₂O₂. С ростом (Cl₂O₂) фотохимически увеличивается концентрация Cl, причем (Cl₂O₂) увеличивается быстрее (НОС1) с увеличением (ClO), а с ростом (Cl) увеличивается производительность 1-го и 2-го каталитических циклов, разрушающих озон. В итоге получается, что в той части ОД, где отмечается повышение концентрации ClO, наблюдается понижение концентрации O₃. При отсутствии фотохимического равновесия основную роль в организации высокой отрицательной корреляции играет реакция $Cl + O_3 \rightarrow Cl_2 + O_2$, из которой следует, что разрушение O₃ происходит одновременно с образованием ClO.

– Влияют ли атмосферные компоненты BrO и Br на концентрацию озона в ОД?

Да, влияют. Из (ф. 9) следует, что при прочих равных условиях увеличение концентрации Br приводит к пропорциональному увеличению концентрации Cl. В то же время из (ф. 13) следует, что увеличение (Cl) вызывает уменьшение (O₃). Например, если (Br) увеличится в 2 раза, концентрация O₃ на высоте 20 км в середине октября уменьшится с $8,7 \cdot 10^{10}$ до $4,35 \cdot 10^{10}$, т.е. в 2 раза при прочих равных условиях. Влияние на концентрацию озона в ОД бромного (4-го) и хлорно-бромного (5-го) каталитических циклов при существующих оценках концентраций Br и BrO (см. табл. 5) относительно невелико по сравнению с влиянием 1-го и 2-го каталитических циклов.

– Влияет ли изменение температуры атмосферы на ОД?

Влияет, но мало. Это влияние в наибольшей степени скажется на скорости реакции $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ в 1- и 2-м каталитических циклах. Если, например, температура атмосферы на высоте 20 км в ОД в середине октября уменьшится на 20 К, то скорость указанной реакции уменьшится на 11%.

– Влияют ли на концентрацию озона в ОД вертикальные движения в стратосфере?

Вертикальные движения в стратосфере могли бы уменьшить концентрацию озона в ОД в том случае, если бы в антарктическом ПСЦ наблюдался устойчивый апвеллинг (поднятие воздуха в верхней

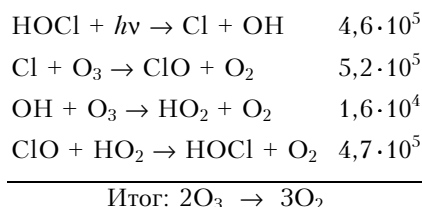
тропосфере и нижней стратосфере). Однако по данным наблюдений американских исследователей [32] апвеллинг в стратосфере в ПСЦ не наблюдается, а наоборот, там отмечается опускание воздуха.

– Почему с появлением ОД наблюдается понижение суммарного озона в некоторых районах субполярных и средних широт, расположенных вне ОД?

Это происходит потому, что, во-первых, ПСФ имеет неправильную волнообразную форму с перемежающимися высотными ложбинами и гребнями. Если данный район находится в расположении такой ложбины, выходящей за средние пределы ОД и направленной в Антарктике с составляющей на север (а в Арктике – на юг), то там будет наблюдаться понижение ОС, поскольку рассматриваемый район будет находиться в ОД (или не развитой ОД в Северном полушарии). Во-вторых, потому, что при весенней перестройке атмосферной циркуляции в полярных широтах происходит крупномасштабное горизонтальное перемешивание полярных и умеренных стратосферных воздушных масс, содержащих пониженное (из района ОД) и в среднем нормальное (из районов умеренных широт) содержание озона, что в целом приводит к разбавлению озона и понижению ОС в некоторых районах субполярных и умеренных широт.

– Существуют ли каталитические циклы, разрушающие озон, кроме указанных в табл. 5?

Да, существуют, например 6-й цикл:



производительность которого равна $1,1 \cdot 10^6$ молекул $\times \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Неучтенная в расчетах суммарная производительность 5-го и 6-го циклов составляет $2,3 \cdot 10^6$ молекул $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что больше производительности 2-го цикла (см. табл. 5). Образование ОД с помощью каталитических циклов 1, 2, 5 и 6 происходит с большим запасом скорости разрушения озона и, возможно, без учета удвоения расчетной итоговой концентрации озона.

Из содержания статьи и ответов на поставленные вопросы становятся понятными действительные причины возникновения ОД в Антарктике. Главными причинами возникновения ОД являются техногенно-фреонное воздействие на озоновый слой, произведенное в прошлом веке, и обусловленное им разрушение озона каталитическими циклами. Становится понятным также отрицательный ответ на вопрос о возможности появления ОД в других районах земного шара, заключающийся в том, что районов с динамически устойчивой изолированной частью стратосферы, как в Антарктике, нигде больше нет. Что касается ответа на вопрос о возможности

увеличения размеров ОД и интенсивности разрушения озона в ОД, то этот вопрос напрямую связан с возможностью устойчивого увеличения средних размеров ПСЦ в Антарктике, что не было обнаружено в течение последних 40 лет. Интенсивность разрушения озона в ОД зависит от роста выбросов фреонов в атмосферу и, следовательно, от увеличения в ОД концентраций ClONO_2 , ClO и Cl , которое может произойти, если не будут соблюдаться международные соглашения по этому вопросу, в том числе Монреальский протокол, вступивший в силу в 1989 г., и Лондонские дополнения к нему 1990 г. [5, 6].

Из изложенного выше следует вывод, что представленная разработка теории ОД не противоречит имеющимся экспериментальным фактам и объясняет все известные особенности ОД.

1. *Гущин Г.П.* Динамика атмосферного щита биосферы–озонного слоя за последние 50 лет. Атмосферный озон // Тр. VI Всесоюз. симп. Л., 15–17 мая 1985 г. Л.: Гидрометеонздат, 1987. С. 9–15.
2. *Гущин Г.П.* Динамическо-химический механизм весеннего уменьшения озона в антарктической атмосфере // Тр. ГГО. 1991. Вып. 533. С. 30–55.
3. *Кондратьев К.Я.* Глобальная динамика озона. Итоги науки и техники. Сер. Геомагнетизм и высокие слои атмосферы. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1989. 210 с.
4. *Гущин Г.П., Павлюченкова Т.А.* О колебаниях суммарного озона в Арктике в зимне-весенний период // Метеорол. и гидрол. 1993. № 9. С. 147–153.
5. *Божков Р.Д.* Изменяющийся озоновый слой // ВМО. Женева, 1995. 33 с.
6. *Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х.* Озоновый щит Земли и его изменения. СПб.: Гидрометеонздат, 1992. 288 с.
7. *Тун О.Б., Турко Р.П.* Полярные стратосферные облака и разрушение озонового слоя // В мире науки. М., 1991. С. 34–41.
8. *Chubachi S.* A special ozone observation at Syowa station, Antarctica from February 1982 to January 1983. Atmospheric ozone // Proc. Quadrenial ozone symposium held in Halkidiki 3–7 September 1984. Brussels and Luxembourg, 1985. P. 285–289.
9. *Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D.* Large losses of total ozone in Antarctica reveal ClO_x/NO_x interaction // Nature. (Gr. Brit.). 1985. V. 315. N 6016. P. 207–210.
10. *Ozone data for the world.* Toronto: Dep. Transprt, 1960–1998.
11. *Перов С.П., Хргиан А.Х.* Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеонздат, 1980. 287 с.
12. *Брасье Г., Соломон С.* Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеонздат, 1987. 413 с.
13. *Scientific assessment of ozone depletion: 1994.* World meteorological organization. Global ozone research project – Report No. 37, 1995. USA.
14. *Brune W.H., Anderson J.G., Chan K.R.* In situ observation of BrO Antarctica: ER-2 aircraft results from 54° S to 72° S latitude // J. Geophys. Res. 1989. V. 94.
15. *Kondo Y.W.A., Matthews W.A., Johnson P.V., Hayashi M., Koike M., Iwasaka Y., Shimizu A., Budyono A., Yamanouchi T., and Aoki S.* Ground based NO_2 and O_3 measurements by visible spectrometer at Syowa base (69° S), Antarctica // Ozone in the troposphere and stratosphere. Part 2. NASA conference publication 3266. 1994. P. 573–577.

16. *Molina M.J., Rowland F.S.* Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalyzed destruction of ozone // *Nature*. (Gr. Brit.). 1974. V. 249. P. 810.
17. *Rowland F.S., Spencer J.E., Molina M.J.* Stratospheric formation and photolysis of chlorine nitrate // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 2711.
18. *Solomon S., Garcia R.R., Rowland F.S., Wuebbles D.J.* On the depletion of Antarctic ozone // *Nature*. (Gr. Brit.). 1986. V. 321. P. 755–758.
19. *Molina M.J. et al.* Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride and ice: Release of active chlorine // *Science*. 1987. V. 238. P. 1253–1257.
20. *Гуцин Г.П.* О времени химической жизни семейств атмосферных компонентов и концентрации атомного кислорода в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана*. 2003. Т. 16. № 2. С. 118–125.
21. *Гуцин Г.П.* О динамических образованиях в атмосфере, препятствующих турбулентному обмену // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана*. 1993. Т. 29. № 1. С. 40–46.
22. *Гуцин Г.П.* Исследование динамики атмосферы методом совместного анализа полей ветра, озона и других малых составляющих атмосферы. Атмосферный озон // *Тр. VI Всесоюз. симп. Л.: Гидрометеониздат, 1987. С. 217–230.*
23. *Atmospheric ozone 1985.* Assessment of our understanding of the processes controlling the present distribution and changes. WMO, Geneva, 1986. V. I–III. 1095 p.
24. *De More W.B., Sander S.P., Golden D.M., Molina M.J., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. NASA. California, 1990. P. 217.
25. *Nicolet M.* Etude des reactions chimiques de l'ozone dans la stratosphere. Institut Roy. Met. de Belgique, 1978. P. 536.
26. *Гуцин Г.П.* Основные результаты исследований атмосферного озона, атмосферного аэрозоля и ультрафиолетовой радиации // *Тр. НИЦДЗА (филиал ГГО). Вып. 3 (549).* СПб.: Гидрометеониздат, 2001. С. 76–107.
27. *Anderson J.G., Brune W.H., Lloud S.A., Toohay D.W., Sander S.P., Starr W.L., Loewenstein M., and Podolske J.R.* Kinetics of O₃ destruction by ClO and BrO within the Antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. P. 11480–11520.
28. *Гуцин Г.П., Виноградова Н.Н.* Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 238 с.
29. *Pirre M., Marceau F.J., Bras G.L., Maguin F., Poulet G. and Ramaroson R.* The chemistry of bromine the stratosphere: Influence of a new rate constant for the reaction BrO + HO₂. Ozone in the troposphere and stratosphere. Part 1. NASA conference publication 3266. 1994. P. 330–333.
30. *Angell J.K., Korspover J.* Global variation in total ozone and large-mean ozone: an update through 1981. // *J. Clim. Appl. Meteorol.* 1983. V. 22. N 9. P. 1611–1627.
31. *Гуцин Г.П.* Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1964. 341 с.
32. *Роун III.* Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. М.: Мир, 1993. 319 с.
33. *Гуцин Г.П.* О механизме образования и разрушения озонной дыры в Антарктике // *Тр. ГГО. СПб.: Гидрометеониздат, 1995. Вып. 545. С. 3–19.*
34. *Вариации атмосферного озона в весенне-летний период по данным советских антарктических станций / А.И. Воскресенский, В.В. Нестеров, А.М. Свешников, А.М. Шаламянский // Метеорол. и гидрол. 1989. № 2. С. 147–153.*

G.P. Gushchin. On theory of ozone holes.

Theory of ozone holes is developed based on the four principal physical and chemical factors: (1) anthropogenic freon effect on the ozone layer in the past century; (2) photochemical equilibrium of the families of odd constituents in the atmosphere, which was proved by calculations; using this equilibrium, it is possible to calculate the concentrations of atomic oxygen, chlorine, ozone, and other constituents in the ozone hole on the correct basis without invoking heterogeneous reactions; (3) catalytic cycles generating and destructing ozone in the stratosphere; (4) new physical idea of the atmospheric front, including the Antarctic stratospheric front, as an air screen preventing horizontal turbulent mixing of different air masses and forming the dynamically isolated part of the atmosphere inside the polar stratospheric cyclone in the Antarctic.

Theory is based on the easily reproducible calculations by the derived equations and the data of airborne, spaceborne, and balloon-borne measurements of the minor atmospheric constituents. Theory developed does not contradict the experimental facts and explains all the know features of ozone holes.