

Слоеное небо

Атмосфера, окружающая нашу планету, вся пронизана аэрозольными частицами. В атмосферном столбе площадью 1 см² содержится почти 20 миллиардов аэрозольных частиц! Много это или мало? По нашим земным понятиям цифра кажется огромной. Но все познается в сравнении: газовых частиц в том же объеме в 10¹⁵ раз больше! Тогда получается, что аэрозолей скорее мало. Тем не менее их роль огромна — без них не было бы жизни на Земле. Жидкие и твердые частицы отражают и рассеивают примерно 30% энергии солнечного излучения. Без этого средняя температура земной поверхности, которая сейчас равна 15°C, была бы на 50 градусов выше и ни о каких белковых формах жизни на нашей планете речь бы не шла.

Распределены аэрозольные частицы в атмосфере неравномерно — если посмотреть на воображаемый срез, то это похоже на слоеный пирог. Существует три зоны очень высокой их концентрации — облачный слой, инверсионный и слой Юнге (рис. 1).

Первый аэрозольный слой — это облака. Они постоянно занимают большую часть небосвода и играют главную роль в ослаблении потока солнечной энергии. Формируются облака, как известно из школьной географии, в основном из влаги, испаряющейся с поверхности океанов. На высоте 1,5–5 км температура понижается, и водяные пары конденсируются в облачные капли. Главная компонента облачного слоя — вода, но там есть и многие другие соединения, которые активно вступают между собой в химические реакции (подробнее см. «Химию и жизнь», 2001, № 2).

Если подняться выше первого облачного слоя, то число аэрозольных частиц резко уменьшится. Кроме того, изменятся их состояние и состав — это будут уже преимущественно твердые частицы: оксиды силикатов и других металлов, карбонаты кальция, мельчайшие частицы сажи и прочие аэрозоли, в основном земного происхождения.

Поднимаемся еще выше — средний размер частиц и их концентрация становятся все меньше. А потом, на высоте 10–13 км, их число резко увеличивается и начинается второй аэрозольный слой — инверсионный. На этом же уровне находится тропопауза (там, где стратосфера сменяет тропосферу) и минимум температуры (выше тропопаузы температура снова начинает расти и доходит почти до 0°С на высоте 50 км). Почему в минимуме температуры образуется плотный слой аэрозольных частиц? Из-за общего их свойства — двигаться в температурном поле от высоких к более низким температурам. Из зоны с высокой температурой по частице ударяют газовые молекулы с большей кинетической энергией ($mv^2/2$), чем со стороны низкой температуры. Получается, что результирующая сила, определяющая движение, направлена в сторону низких температур. Поэтому аэрозоли поднимаются вверх от Земли (пока температура падает), а когда на уровне 10 км температура снова начинает расти, то по законам физики выйти из этого слоя частица не может. Аэрозолей в инверсионном слое скапливается так много, что его даже наблюдают в виде дымки пилоты высотных самолетов.

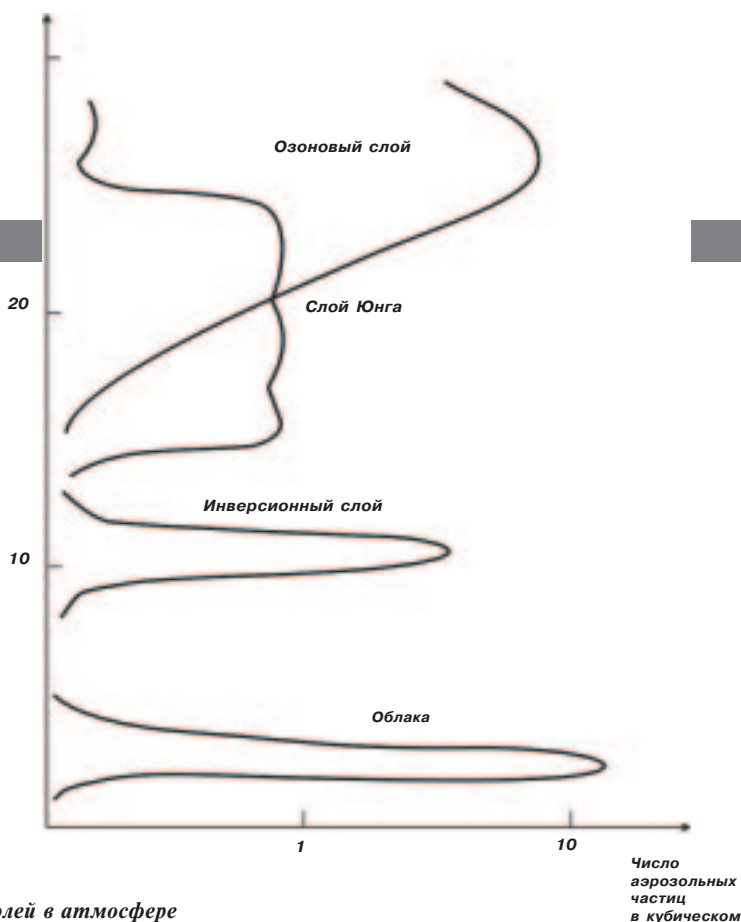
Из чего состоит инверсионный слой — вопрос довольно сложный. Там могут быть все неорганические и органические вещества, присутствующие на Земле: микроаэрозоли оксидов железа, кремния, алюминия — все, что имеет достаточно маленькие размеры, чтобы с помощью диффузии подняться на такую высоту. Конечно, когда речь идет о большом количестве частиц в единице объема, химик сразу интересуются, не происходят ли на их поверхности каталитические и фотокаталитические реакции. Однако при таком разнообразии частиц изучать химию слоя довольно сложно, кроме того, при минус 50°C вряд ли возможны активные химические процессы. Хотя вполне вероятно, что на поверхности частиц инверсионного слоя концентрируются химически стойкие вещества, например фреоны. Скорее

всего, развитие химии инверсионного слоя еще впереди.

Почти сразу за инверсионным, на высоте 13–25 км, расположен третий аэрозольный слой атмосферного пирога — слой Юнге (он носит имя ученого, открывшего его в середине XX века). Он состоит из микрокапель концентрированной серной кислоты (40–80%). Откуда ее столько взялось? Этот слой образовался благодаря вулканической активности Земли. Когда происходит мощное извержение вулкана, то струя газов пробивает инверсионный слой и выплескивает свое содержимое на высоту 15–25 км. В составе этих газовых выбросов есть серосодержащие вещества, в частности SO₂. Как только они оказываются на таких высотах, происходит их окисление до SO₃ и образование серной кислоты. Изучение этого третьего слоя представляет совсем не академический, а вполне практический интерес, о чем мы расскажем чуть ниже.

А пока попытаемся разобраться, что известно о химии этого необычного явления. Свободных молекул воды на этих высотах ничтожно мало, зато уже есть капли серной кислоты, образовавшейся после предыдущих извержений вулканов. Их хоть и мало (0,1–1 капля на 1 см³), но именно в них окисляется SO₂. Дело в том, что в сернокислой капле довольно много окислителей, в частности кислорода и перекиси водорода. Кроме того, каждая капля слоя Юнге, как и облачные капли в промышленных районах, содержит ионы железа. Только происхождение этих ионов иное, чем в облаках, поскольку тропосферные частицы не могут пройти снизу с Земли через инверсионный слой. Железные частицы в слое Юнге — остатки сгоревших в атмосфере метеоритов. Поскольку серная кислота в каплях концентрированная, то и растворимость оксидов железа в них намного выше, чем в простой облачной капле (ее pH — от 3 до 5). В лабораторных условиях она достигает почти 10⁻² моль/л. Правда, среди ионов железа нет [FeOH]²⁺, который наиболее активно может окислять сульфит. Зато в этих каплях на-

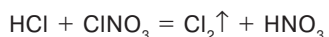
Высота
над Землей, км



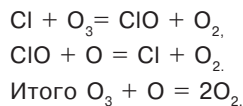
Слои аэрозолей в атмосфере

верняка протекают радикальные реакции с перекисью водорода. Насколько существенный вклад вносит именно эта реакция в самый важный процесс, происходящий в каплях слоя Юнге, пока сказать нельзя. А главный процесс в слое Юнге — это разрушение озонового слоя.

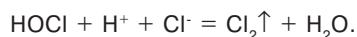
На срезе слоеного неба нижний край озонового слоя как раз приходится на слой Юнге. Сам озон в сернокислотных каплях практически нерастворим. Почему же он разрушается? В высоких слоях атмосферы есть хлорнитрат (Cl-O-NO_2), то есть смешанный ангидрид соляной и азотной кислот, который образуется прямо в атмосфере. На этом уровне также есть, хоть и в небольших количествах, хлористый водород (HCl). Когда оба эти вещества попадают в сернокислотную каплю слоя Юнге, то происходит реакция:



А хлор в газовой фазе, облученный интенсивным ультрафиолетом, распадается на атомы ($\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$) — наиболее активные катализаторы разложения озона:



«Газовая часть» картинки в слое Юнге сомнений не вызывает. А вот что касается процессов в капле, то здесь еще очень много вопросов и точно не известно почти ничего. При больших концентрациях H_2SO_4 в капле кроме перекиси водорода должны присутствовать еще два перекисных соединения — H_3O_2^+ и надсерная кислота, или кислота Каро ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_4^- = \text{HSO}_5^- + \text{H}_2\text{O}$). Термодинамический анализ показывает, что оба эти соединения (HSO_5^- и H_3O_2^+) могут участвовать в процессах, превращающих HCl в HOCl . Хлорноватистая же кислота в кислотной среде быстро образует хлор, который, в свою очередь, разлагает озон:



Правда, лабораторный опыт показывает, что хлор выделяется не только в растворах серной кислоты, но и в растворах других кислот той же кислотности. Поэтому не исключено, что главную роль в переводе HCl в HOCl

ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

играет протонированная форма перекиси водорода H_3O_2^+ . Это не единственный вопрос, на который предстоит ответить ученым, анализирующим многокомпонентную систему слоя Юнге. Пока очевидно, что там есть HSO_4^- , HSO_5^- , H_2O_2 , H_3O_2^+ , O_2 , Cl^- , HCl , ClONO_2 , ионы железа в форме комплексов с сернокислотными частицами. Разобраться в этой сложной смеси пытаются многие исследователи во всем мире.

Итак, концентрация озона в озоновом слое в большей степени определяется тем, какие реакции протекают в слое Юнге. Но кроме того, от количества кислоты в нем зависит температура на Земле. Мы уже отметили, что в годы мощных извержений вулканов прорвавшийся SO_2 растворяется в каплях и окисляется в серную кислоту. При этом количество микрокапелек кислоты может увеличиваться в несколько раз, а как следствие, средняя температура на Земле уменьшается на $1-2^\circ\text{C}$, поскольку намного увеличивается рассеяние солнечной радиации. И конечно, в это время активнее разрушается озоновый слой. Последнее извержение такого рода (вулкана Фуэго) произошло в октябре 1974 года. Тогда количество серной кислоты, которое обычно составляет около 1 мг/м^2 (на всю Землю получается $100-400 \text{ млн.т}$), увеличилось до 14 мг/м^2 , то есть почти в 15 раз. Это повышение концентрации сохраняется годами, поскольку частицы маленькие и время их оседания очень большое. За извержением вулкана Фуэго последовало несколько голодных лет из-за резкого похолодания.

Совершенно, казалось бы, теоретический вопрос — что происходит в капле серной кислоты на высоте 15 километров от Земли — имеет совершенно практическое следствие. Повлиять на этот процесс сегодня или завтра вряд ли удастся, но понимание того, что происходит, важно для человечества.

Доктор химических наук
А.П.Пурмаль