

УДК 575:636.082.22:639.3

**ФОРМИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ТРОПОСФЕРЕ И НИЖНЕЙ СТРАТОСФЕРЕ<sup>1</sup>***Марчук Г. И.<sup>2</sup>, Алоян А. Е.<sup>3</sup>, Ермаков А. Н.<sup>4</sup>, Арутюнян В. О.<sup>5</sup>*

SULFATE AEROSOL FORMATION IN THE TROPOSPHERE AND LOW STRATOSPHERE

Marchuk G. I., Aloyan A. E., Ermakov A. N., Arutyunyan V. O.

A mathematical model for the global transport of multicomponent gaseous species and aerosols in the troposphere and lower stratosphere has been developed. The model takes into consideration the main physical and chemical mechanisms (photochemical transformations, binary homogeneous nucleation, condensation/evaporation and coagulation) in charge of the formation and evolution of gaseous species and aerosols in the atmosphere. The model takes into account both anthropogenic and biogenic emissions from the continental and oceanic surfaces. Special emphasis has been made on the formation of nucleation-mode particles from precursor gases. Using the model, numerical experiments to reproduce the spatial and temporal variations of gaseous species and aerosols in the atmosphere over the northern and southern hemispheres for summer and winter months have been carried out.

Keywords: mathematical modeling, gaseous pollutants, aerosol, global transport, nucleation, condensation, coagulation, photochemical transformation.

Сульфатный аэрозольный слой является высокодисперсной системой, включающей мельчайшие капли водного раствора серной кислоты и располагающейся обычно между высотами 15 и 30 км. Этот слой впервые был обнаружен Юнге в 1961 г. и с тех пор привлекает внимание климатологов и специалистов в области физики и химии атмосферы. Такой интерес вызван тем, что аэрозоль может оказать заметное влияние на климат Земли [1–3]. Частицы размером от 0,1 до 1 мкм поглощают и рассеивают коротковолновое солнечное излучение, что ведет к отрицательному радиационному воздействию на климатическую систему от  $-0,3$  до  $-0,9$  Вт/м<sup>2</sup>. Такой разброс указывает на необходимость проведения дополнительных измерений и более точных расчетов общего содержания и распределения в атмосфере сульфатных аэрозолей с учетом антропогенных и биогенных источников.

Помимо этого, антропогенное вмешательство может способствовать катализу гетерогенных химических процессов в стратосфере, протекание которых в свою очередь может повлиять на процессы обмена озона на Земле. Поэтому необходимо более тщательно исследовать процессы формирования частиц сульфатных аэрозолей в тропосфере и нижней стратосфере, возникающих в процессе гомогенной бинарной нуклеации, например, паров воды и серной кислоты. Частицы нуклеационной моды, имеющие первоначально нанометровый размер, могут расти затем как за счет конденсации низкотлетучих паров, так и за счет внутримодовой коагуляции.

Для того чтобы понять природу и кинетические закономерности поведения сульфатных частиц, взвешенных в атмосфере, следует принять во внимание вклады различных первичных источников этих веществ, учесть процессы переноса, диффузии и вы-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (09-05-00270-а, 09-05-00281-а).

<sup>2</sup>Марчук Гурий Иванович, академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, почетный директор Института вычислительной математики РАН; e-mail: guri@inm.ras.ru.

<sup>3</sup>Алоян Арташ Еремович, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института вычислительной математики РАН; e-mail: aloyan@inm.ras.ru.

<sup>4</sup>Ермаков Александр Николаевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией гетерогенных химических реакций в атмосфере Института энергетических проблем химической физики РАН; e-mail: aermakov@chph.ras.ru.

<sup>5</sup>Арутюнян Вардан Оганесович, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Института вычислительной математики РАН; e-mail: vardan@inm.ras.ru.

ведения частиц из атмосферы, а также изменения их микрофизических и химических свойств. Эти свойства частиц аэрозоля обусловлены процессами нуклеации, конденсации/испарения, коагуляции и фотохимической трансформации. Их динамика и приводит к изменению дисперсного состава аэрозолей в тропосфере и стратосфере. Химический состав частиц при этом существенно изменяется в зависимости от размера, что имеет принципиальное значение для физики аэрозолей и химии атмосферы. Поскольку в дисперсной системе равновесие устанавливается довольно медленно по отношению к временному масштабу протекания других процессов, в расчетах динамики формирования аэрозоля в атмосфере необходимо использовать неравновесную функцию распределения частиц по размерам. При этом одним из важных требований к численным моделям является соблюдение законов сохранения массы или количества частиц.

Для решения поставленной задачи использована математическая модель, включающая уравнения глобального переноса газовых примесей и аэрозолей в атмосфере, нелинейные дифференциальные уравнения фотохимической трансформации веществ, процессов гомогенной бинарной нуклеации (образования новых частиц из газопредшественников), квазилинейные кинетические уравнения конденсации/испарения и нелинейные интегро-дифференциальные уравнения коагуляции.

## 1. Постановка задачи

Рассмотрим численную модель глобального переноса многокомпонентных малых газовых примесей и аэрозолей и образования сульфатных аэрозолей в атмосфере. Модель рассматривается применительно к Земле, имеющей сферическую форму, в системе координат  $(\lambda, \psi, z)$ , где  $\lambda$  — долгота,  $\psi$  — дополнение до широты,  $z$  — высота.

Основные уравнения для скорости изменения концентраций газовых примесей и аэрозолей запишем в следующем виде [4, 5]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} = \\ = F_{gas} - P_{nucl} - P_{cond} + P_{phot} + \\ + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial C_i}{\partial \lambda} + \\ + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial C_i}{\partial \psi}, \quad (1.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \frac{u}{a \sin \psi} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda} + \frac{v}{a} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \psi} + (w - w_g) \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} = \\ = F_{aer} + P_{cond} + P_{coag} + P_{nucl} + \\ + \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} + \frac{1}{a^2 \sin^2 \psi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \mu \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda} + \\ + \frac{1}{a^2 \sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \mu \sin \psi \frac{\partial \varphi_k}{\partial \psi}. \quad (1.2) \end{aligned}$$

Здесь  $C_i$  ( $i = \overline{1, N_g}$ ),  $\varphi_k$  ( $k = \overline{1, N_a}$ ) — концентрации газовых примесей и аэрозолей;  $N_g$  и  $N_a$  — число газовых компонент и аэрозольных фракций, соответственно;  $u, v, w$  — компоненты вектора скорости ветра в направлениях  $\lambda, \psi, z$ , соответственно;  $w_g$  — скорость гравитационного оседания;  $a$  — средний радиус Земли;  $\mu$  и  $\nu$  — коэффициенты турбулентного обмена в горизонтальном и вертикальном направлениях, соответственно;  $F_{gas}$  и  $F_{aer}$  — источники газовых примесей и аэрозолей;  $P_{nucl}, P_{cond}, P_{coag}$  и  $P_{phot}$  — операторы нуклеации, конденсации, коагуляции и фотохимической трансформации, соответственно.

Уравнения (1.1) и (1.2) рассматриваются в области  $D_t = G \times [0, T]$ , где  $G = S \times [0, H]$ ,  $S = \{(\lambda, \psi) : 0 \leq \lambda \leq 2\pi, 0 \leq \psi \leq \pi\}$ ,  $H$  — верхняя граница расчетной области. На боковых границах задаются условия периодичности всех функций по долготе

$$\varphi(0, \psi, z, t) = \varphi(2\pi, \psi, z, t). \quad (1.3)$$

На полюсах предполагается ограниченность функций по  $\psi$

$$\begin{aligned} c(i, \lambda, \psi, 0) = c^0(i, \lambda, \psi, 0), \\ \phi(i, \lambda, \psi, 0) = \phi^0(i, \lambda, \psi, 0). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Краевые условия на первом расчетном уровне (на верхней границе приземного слоя атмосферы)  $z = h$  рассматриваются ниже.

## 2. Потоки газовых примесей и аэрозолей в атмосфере

Для задания краевого условия на высоте  $z = h$ , используется уравнение сопротивления вхождению примеси поверхностью земли в виде совокупности следующих трех членов: аэродинамического сопротивления  $r_a$ , квазиламинарного сопротивления пограничного слоя  $r_b$ , обусловленного процессами молекулярной диффузии вблизи поверхности земли, и поверхностного сопротивления  $r_c$ , связанного с процессами на поверхности осаднения.

Потоки примесей в приземном слое атмосферы представим в виде

$$\nu \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} (C_i - C_{i,surf}) \quad (2.1)$$

— для газа,

$$\nu \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} = \frac{\varphi_k - \varphi_{k,surf}}{r_a + r_b + r_c} + w_g \varphi_k \quad (2.2)$$

— для аэрозоля,

где  $r_b = \frac{2}{\kappa u_*} \left( \frac{S_c}{Pr} \right)^{2/3}$ ,  $S_c = 1,5 \times 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $Pr = 0,71$  — число Прандтля,  $u_*$  — динамическая скорость.

Для задания граничных условий при  $z = h$  используется теория Монина–Обухова [6]. Предполагается, что примесь (как и потоки тепла и количества движения) можно принять постоянной по высоте. Тогда для  $z \leq h$  имеют место условия

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\varphi_*}{z} \eta_\varphi(\zeta), \quad \phi = \{C_i, \varphi_k\}, \quad (2.3)$$

$$\varphi - \varphi_o = \varphi_* \int_{\zeta_o}^{\zeta} \frac{\eta_\varphi(\zeta)}{\zeta} d\zeta = \varphi_* f_\varphi(\zeta, \zeta_o), \quad (2.4)$$

$$\nu_\varphi(\zeta) = \frac{u_* \kappa z}{\eta_\varphi(\zeta)}, \quad u_* = \frac{\kappa |u_h|}{f_u(\zeta_h, \zeta_o)} \equiv c_u |u|_h, \quad (2.5)$$

$$c_u = \frac{\kappa}{f_u(\zeta_h, \zeta_o)},$$

где  $\varphi_*$  — масштаб изменения концентрации;  $\eta_\varphi$  и  $f_\varphi$  — непрерывные универсальные функции;  $\zeta = z/L$  — безразмерная высота, характеризующая устойчивость атмосферы; индексы  $o$  и  $h$  относятся к уровням  $z = z_o$  и  $z = h$ , соответственно;  $L$  — масштаб длины;  $z_o$  — параметр шероховатости;  $\kappa$  — постоянная Кармана;  $\nu_\varphi$  — коэффициент вертикального турбулентного обмена. При  $z = h$  уравнения (2.3)–(2.5) дают

$$\varphi = \varphi_o + \frac{\eta_\varphi(\zeta, \zeta_o)}{f_\varphi(\zeta_h, \zeta_o)}, \quad (2.6)$$

$$h \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\eta_\varphi(\zeta_h)}{f_\varphi(\zeta_h, \zeta_o)}. \quad (2.7)$$

Умножая (2.7) на  $(\nu_\varphi)_h$ , получим

$$\nu_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial z} = c_u c_\varphi (\varphi_h - \varphi_o) |u|, \quad z = h, \quad (2.8)$$

что вместе с (2.7) можно рассматривать как граничное условие для  $z \geq h$ . Аэродинамическое сопротивление вычисляется по формуле

$$r_a = \frac{1}{c_u c_\varphi |u|}. \quad (2.9)$$

Коэффициент поверхностного сопротивления  $r_c$  над сушей определяется из модели, описывающей перенос примесей в почве и деятельном слое океана с одновременным использованием потоков на разделе атмосфера–почва и атмосфера–океан. Для определения коэффициентов горизонтального турбулентного обмена используется метод, предложенный в [5].

### 3. Модель фотохимической трансформации

В фотохимическую модель преобразования компонент газовой фазы включено 52 веществ  $\{O(^1D), O(^3P), O_3, OH, HO_2, H_2O_2, NO, NO_2, NO_3, N_2O, N_2O_5, HNO_3, HNO_4, CO, CH_2O, CH_4, CH_3O_2, CH_3OOH, CH_3, HCO, H, HNO_2, CH_3O, H_2O, COS, H_2S, CS, CH_3SO, CH_3SCH_2O_2, CH_3SCH_2, CH_3SOCH_3, CH_3S(OH), CH_3O_2H, CH_3SO_2, SH, CH_3S(OH)CH_3, CH_3SO(OH)CH_3, CH_3SOO(OH)CH_3, CH_3SO_3, CH_3SO_2H, CH_3S, S_3, SO, SO_2, SO(^3P), HSO, HSO_2, HSO_3, (CH_3)_2S, CH_3SO_3H, CS_2, H_2SO_4\}$ .

Учтены также 16 реакций фотолиза в газовой фазе:

- 1)  $SO_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ ,
- 2)  $HNO_2 \rightarrow OH + NO$ ,
- 3)  $HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$ ,
- 4)  $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$ ,
- 5)  $N_2O \rightarrow N_2 + O(^1D)$ ,
- 6)  $CH_3OOH \rightarrow OH + CH_3O$ ,
- 7)  $HNO_3 \rightarrow OH + NO_2$ ,
- 8)  $H_2O_2 \rightarrow OH + OH$ ,
- 9)  $H_2O \rightarrow OH + H$ ,
- 10)  $O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$ ,
- 11)  $O_3 \rightarrow O_2 + O(^3P)$ ,
- 12)  $NO_2 \rightarrow NO + O(^3P)$ ,
- 13)  $NO_3 \rightarrow NO_2 + O(^3P)$ ,
- 14)  $NO_3 \rightarrow NO + O_2$ ,
- 15)  $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ ,
- 16)  $H_2CO \rightarrow H + HCO$ .

Для определения констант фотодиссоциации этих реакций используется двухпоточный метод Дельта–Эддингтона [7].

#### 4. Гомогенная нуклеация в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$

Пусть в атмосфере в пересыщенном паре при температуре  $T$  и давлении  $P_v$  имеется бинарный кластер, состоящий из  $n_w$  молекул вещества  $w$  и  $n_a$  молекул вещества  $a$  с мольными фракциями  $x_{iv}$  ( $i = w, a$ ). Будем считать, что частицы имеют сферическую форму и находятся в жидкой фазе. Тогда свободную энергию для образования жидкого зародыша в бинарной смеси можно представить в следующем виде [8, 9]:

$$W = \Delta G = n_w \Delta \mu_w + n_a \Delta \mu_a + A \sigma, \quad (4.1)$$

где  $\Delta G$  изменение свободной энергии Гиббса,  $A$  — площадь поверхности,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,

$$\Delta \mu_i = \mu_{il}(T, P_v, x_{il}) - \mu_{iv}(T, P_v, x_{iv}),$$

где  $\mu_{il}$  и  $\mu_{iv}$  — химические потенциалы в жидкой и паровой фазах, соответственно. При этом важно, что для пересыщенного пара функция  $\Delta G$  имеет максимум в точке с критическим радиусом  $r^*$ . Пар пересыщен по отношению ко всем каплям, у которых  $r > r^*$ . В настоящей работе использована параметризация бинарной нуклеации, приведенная в [9, 10].

Радиус критического кластера  $r^*$  и свободная энергия образования критического кластера  $w^*$  определяются следующим образом:

$$r^* = \frac{2\sigma(x^*)\nu_i(x^*)}{kT \ln \left( \frac{\rho_i^{free}}{\rho_{i,s}^{free}(x^*)} \right)}; \quad (4.2)$$

$$w^* = \frac{4}{3}\pi r^{*2} \sigma(x^*). \quad (4.3)$$

И, наконец, общее выражение для скорости нуклеации имеет вид

$$J = Z\rho(1, 2) \exp \left[ -\frac{w^* - w(1, 2)}{kT} \right], \quad (4.4)$$

где  $\rho(1, 2)$  и  $w(1, 2)$  — численная концентрация и изменение энергии Гиббса при образовании частица дигидрата серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ), соответственно,  $Z$  — кинетический коэффициент. Здесь кластер дигидрата рассматривается в качестве первичной частицы в газовой фазе (т.е., точки отсчета для расчета распределений частиц сульфатного аэрозоля по размерам).

#### 5. Модель конденсации и коагуляции

Рассмотрим процессы формирования частиц аэрозоля, состоящих из смеси различных веществ (композитные частицы). При моделировании кинетики коагуляции композитных частиц приходится решать более сложную систему, чем уравнение Смолуховского. Композитные частицы формируются в атмосфере, например, в процессах образования кислотных осадков, а также при осаждении различных газовых примесей на аэрозольных частицах. В этом случае приходится рассматривать кинетические уравнения для двухкомпонентных систем. Для пространственно-однородного случая кинетическое уравнение коагуляции можно представить в следующем виде [11–13]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(g, \alpha, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^g \int_0^\alpha K(g-s, \alpha-\beta; s, \beta) \times \\ & \times C(g-s, \alpha-\beta) C(s, \beta) ds d\beta - C(g, \alpha, t) \times \\ & \times \int_0^\infty \int_0^\infty K(g, \alpha; s, \beta) C(s, \beta) ds d\beta, \end{aligned} \quad (5.1)$$

где  $g$  — суммарная масса частицы,  $\alpha$  — масса выделенной примеси,  $K$  — коэффициент коагуляции,  $C(g, \alpha, t)$  — суммарная концентрация частиц.

Наличие переменной  $\alpha$  в уравнении (5.1) значительно затрудняет решение задачи. Если полагать, что ядра коагуляции не зависят от наличия примеси в отдельных частицах, т.е.,  $K = K(g, s)$ , то решение задачи существенно упрощается [13]. Следует отметить, что ядра коагуляции, кроме геометрических размеров частиц, зависят также от плотностей сталкивающихся частиц, особенно в начальной стадии процесса, когда идет интенсивное взаимодействие между частицами примеси и пассивной фракцией. Для учета этого эффекта можно рассматривать средний вклад примеси в плотности, задаваемый величиной  $\alpha(g, t)$  [13]

$$\begin{aligned} K(g, \alpha; s, \beta) \cong \\ \cong K[g, \overline{\alpha(g, t)}; s, \overline{\beta(s, t)}] \equiv k(g, s, t). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Для решения (4.1), в качестве основных характеристик спектра частиц используются

следующие интегральные величины:

$$\begin{aligned} n(g, t) &= \int_0^g C(g, \alpha, t) d\alpha; \\ m(g, t) &= \int_0^g \alpha C(g, \alpha, t) d\alpha. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Выделим в явном виде вклады примесей и композитных частиц в суммарную концентрацию

$$C(g, \alpha, t) = c(g, t)\delta(g - \alpha) + c_c(g, \alpha, t), \quad (5.4)$$

где  $c(g, \alpha, t)$  — концентрация частиц примеси, содержащих суммарную массу  $g$  и массу примеси  $\alpha$ ,  $c_c(g, \alpha, t)$  — концентрация композитных частиц,  $\alpha$  — масса вещества (примеси) в частице. Поставляя (5.4) в (5.1) и используя интегральные величины (5.2), получим следующую систему связанных уравнений [13]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(g, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s)n(g-s)n(s)ds - \\ &- n(g) \int_0^\infty K(g, s)n(s)ds, \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(g, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s)n(g-s)m(s)ds - \\ &- m(g) \int_0^\infty K(g, s)n(s)ds, \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(g, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s)n(g-s)m(s)ds - \\ &- c(g) \int_0^\infty K(g, s)n(s)ds. \end{aligned} \quad (5.7)$$

## 6. Численный алгоритм решения уравнения коагуляции

Счетную  $n(g)$  и массовую  $m(g)$  концентрации частиц представим в виде

$$\begin{aligned} n(g) &= n_c(g) + c(g), \\ m(g) &= m_c(g) + gc(g). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Для численного решения уравнений (5.1)–(5.3) зададим сетки

$$\begin{aligned} \omega_c &= \{\tilde{g}_1 = 0, \tilde{g}_2, \dots, \tilde{g}_L\}, \\ \omega &= \{g_1 = 0, g_2, \dots, g_j\}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

для композитной фракции и примеси, соответственно.

Обозначим через  $\nu_j$  число частиц примеси в интервале  $(g_j, g_{j+1})$ , через  $N_{ci}$  — число композитных частиц в интервале  $(\tilde{g}_i, \tilde{g}_{i+1})$ , через  $I_{ci}$  — массу частиц примеси, содержащаяся в композитных частицах с массой в интервале  $(\tilde{g}_i, \tilde{g}_{i+1})$

$$\begin{aligned} \nu_i &= \int_{g_j}^{g_{j+1}} cdg, \quad N_{ci} = \int_{\tilde{g}_i}^{\tilde{g}_{i+1}} n_c dg, \\ I_{ci} &= \int_{\tilde{g}_i}^{\tilde{g}_{i+1}} m_c dg. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Эти величины являются основными сеточными функциями. При выводе уравнений для них предположим, что функции  $c(g)$ ,  $n_c(g)$ ,  $m_c(g)$  кусочно-постоянны в интервалах сеток  $\omega$ ,  $\omega_c$

$$\begin{aligned} c(g) &= \frac{\nu_j}{g_{j+1} - g_j}, \quad n_c(g) = \frac{N_{ci}}{g_{i+1} - g_i}, \\ m_c(g) &= \frac{I_{ci}}{g_{i+1} - g_i}, \quad g_j < g < g_{j+1}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Ядра коагуляции также предполагаются кусочно-постоянными функциями от двух переменных. При принятых предположениях о виде функций  $c(g)$ ,  $n_c(g)$  массовые концентрации частиц для интегральных сеток  $\omega$ ,  $\omega_c$  будут иметь вид

$$\mu_{j+1} = \int_{g_j}^{g_{j+1}} gcdg = \nu_j \frac{g_j + g_{j+1}}{2}, \quad (6.5)$$

$$N_{c,i+1} = \int_{\tilde{g}_i}^{\tilde{g}_{i+1}} gn_c dg = N_{ci} \frac{\tilde{g}_j + \tilde{g}_{j+1}}{2}. \quad (6.6)$$

Теперь умножим уравнения (5.5)–(5.7) на  $g$  и проинтегрируем по интервалу  $(g_{i-1}, g_{i+1})$ . Систему уравнений для величин  $\nu_j$ ,  $N_{ci}$ ,  $I_{ci}$  можно представить в следующем виде [11, 13]

$$\begin{aligned} \frac{d\nu_j}{dt} &= \frac{1}{2} F(\nu_1, \dots, \nu_j) - \\ &- \nu_j \sum_{p=1}^{J-1} k_{jp} \nu_p - \nu_j \sum_{p=1}^{L-1} k_{jp} N_{cp}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$1 \leq j \leq J - 1,$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{ci}}{dt} = & \frac{1}{2} F(N_{c1}, \dots, N_{ci}) - \\ & - N_{ci} \sum_{p=1}^{J-1} k_{ip} \nu_p - N_{ci} \sum_{p=1}^{L-1} k_{ip} N_{cp} + \\ & + \tilde{F}(N_{c1}, \dots, N_{ci}, \nu_1, \dots, \nu_{pi}), \quad (6.8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dI_{ci}}{dt} = & \bar{F}(N_{c1}, \dots, N_{ci}, I_{c1}, \dots, I_{ci}, \nu_1, \dots, \nu_{pi}) - \\ & - I_{ci} \sum_{p=1}^{J-1} k_{ip} \nu_p - I_{ci} \sum_{p=1}^{L-1} k_{ip} N_{cp}, \quad (6.9) \end{aligned}$$

$$1 \leq i \leq L - 1.$$

Здесь  $F$ ,  $\bar{F}$ ,  $\tilde{F}$  — некоторые квадратичные функции, коэффициенты которых зависят от ядер коагуляции. После дискретизации система уравнений (6.7)–(6.9) решается итерационным методом. После окончания автономного расчета процесса коагуляции величины  $s$  и  $n$  могут быть использованы в качестве стартовых значений для процесса конденсации. Исходя из среднего содержания примеси в каждой частице, можно определить значение масс остова (остовом считается основное вещество, масса которого в композитной частице равна  $g - \alpha$ )

$$g_{po} = g - \bar{\alpha}, \quad \bar{\alpha}(g, t) = \frac{m_c(g, t)}{n_c(g, t)}. \quad (6.10)$$

При описании кинетики конденсации можно считать, что масса остова в частицах не меняется. Поэтому будем полагать, что в процессе конденсации между величинами  $c_c$ ,  $n_c$ ,  $m_c$  выполняется следующая связь (здесь  $g_{po}$  — масса остова в частице на момент начала шага по конденсации):

$$\begin{aligned} c_c(g, \alpha, t) &= n_c(g, t) \delta(g - g_{po} - \alpha); \\ m_c(g, t) &= (g - g_{po}) n_c(g, t). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Кинетические уравнения конденсации для функций распределения  $c$ ,  $n_c$  запишутся в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g} (v_g c) &= J(g, t) \delta[g - g_*(t)], \\ \frac{\partial n_c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g} (v_g n_c) &= 0. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Здесь  $v_g$  — скорость роста частиц с суммарной массой  $g$ ;  $J$  — скорость нуклеации;  $g_*$  — масса капли критического размера. Численный алгоритм решения задачи (6.12) приведен в [11, 14, 15]. В уравнении (6.8) скорость бинарной нуклеации задается по алгоритму, изложенному выше, а его практическое применение приведено в [16]. Частично эти результаты изложены в [17].

## 7. Результаты численных экспериментов

С использованием описанной выше модели были проведены численные эксперименты по воспроизведению процесса формирования сульфатных частиц в тропосфере и нижней стратосфере, обусловленного заданными значениями антропогенных ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ ) и биогенных ( $\text{H}_2\text{S}$  (сероводород),  $\text{COS}$  (карбонил сульфид),  $\text{CS}_2$  (дисульфид водорода),  $\text{DMS}$  (диметилсульфид)) эмиссий с поверхности земного шара. При этом значения эмиссий диметилсульфида задавались на поверхности Тихого, Атлантического и Индийского океанов для зимнего и летнего периодов. Для этих же периодов времени задавались наземные источники эмиссии сероводорода, карбонил сульфида и дисульфида водорода.

Расчеты проводились при следующих значениях входных параметров: число узлов сеточной области по долготе —  $144 \times 73$  с шагом  $2,5^\circ \times 2,5^\circ$ , число уровней по вертикали — 20, координатные поверхности в метрах: 100, 750, 1500, 2200, 3000, 4200, 5600, 7200, 9200, 10400, 11800, 14000, 18000, 22000, 26000, 30000, 34000, 38000, 42000, 46000. Шаг по времени — 30 мин., а в моделях конденсации и коагуляции — 5 мин. Метеорологическая информация заимствовалась из базы данных Европейского центра по среднесрочным прогнозам (ECMWF) для расчетов в продолжении января и июля 2002 г.

В цепочках химических реакций участвуют 52 газовых вещества, включающих азотно-сернистый и углеродный циклы, а также вещества биогенного происхождения. Общее количество реакций — 146, число реакций фотодиссоциации — 16. Используются 25 дискретных интервалов по размерам аэрозольных частиц от 3 нм до 1,2 мкм.

На рис. 1 представлена счетная концентрация сформировавшихся через 30 дней (для июля) сульфатных частиц в плоскости  $(\lambda, \psi)$  на высоте  $z = 7200$  м с радиусами 3 нм ( $10^5 \text{ м}^{-3}$ ) (а) и 105 нм ( $10^4 \text{ м}^{-3}$ ) (б), а на рис. 2 представлены аналогичные данные для вы-

соты  $z = 18000$  м; единицы измерений  $10^5 \text{ м}^{-3}$  (а) и  $10^3 \text{ м}^{-3}$  (б), соответственно.

На рис. 3 представлена счетная концентрация сульфатных частиц, сформировавшихся через 30 дней (для января) в плоскости  $(\lambda, \psi)$  на высоте  $z = 7200$  м, для частиц с радиусами 3 нм ( $10^5 \text{ м}^{-3}$ ) (а) и 105 нм ( $10^4 \text{ м}^{-3}$ ) (б), а на рис. 4 представлены аналогичные данные для высоты  $z = 18000$  м; единицы измерений  $10^5 \text{ м}^{-3}$  (а) и  $10^3 \text{ м}^{-3}$  (б), соответственно. Нетрудно видеть, что поля пространственного распределения концентраций сульфатных частиц для зимнего и летнего периодов заметно отличаются. Это обусловлено характером атмосферной циркуляции в зимний и летний периоды, а также различием в полях температуры, относительной влажности и концентрации серной кислоты. Вынос газовых примесей из нижней тропосферы в стратосферу обусловлен в основном конвективными движениями и процессами турбулентной диффузии.

На рис. 5 представлены поля концентраций диметилсульфида ( $10^{12} \text{ м}^{-3}$ ) (а) и паров серной кислоты ( $10^7 \text{ м}^{-3}$ ) на высоте (б) 7200 м для июля, а на рис. 6 приведены аналогичные поля для января. Напомним, что мельчайшие сульфатные аэрозольные частицы могут сформироваться из газопредшественников лишь в том случае, если концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  больше, чем пороговая концентрация. При этом в каждой точке трехмерной области значение пороговой концентрации зависит от температуры, относительной влажности и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому пороговые концентрации для зимнего и летнего периодов сильно отличаются, и, следовательно, отличаются и значения скорости нуклеации на указанных высотах.

### Заключение

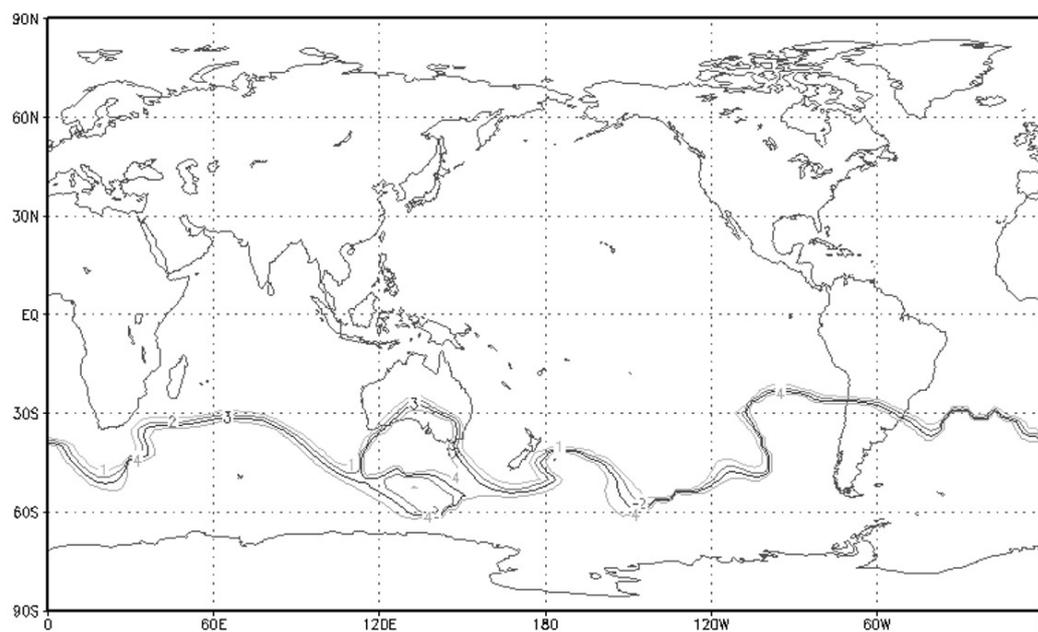
Разработана физико-математическая модель переноса газовых составляющих и аэрозолей в атмосфере с учетом фотохимической трансформации, нуклеации конденсации/испарения и коагуляции. Модель позволяет воспроизвести изменчивость газовых составляющих и аэрозолей в атмосфере в глобальном масштабе, а также формирование частиц новой фазы из газопредшественников. Результаты расчетов показывают, что после 30 дней модельного времени уже формируются частицы субмикронного размера. Для улучшения качества используемой модели необходимо дополнить ее блоком, описывающим химические про-

цессы, протекающие в жидкой фазе, с учетом массообмена на разделе газ-частица. Это позволит более точно воспроизвести рост аэрозольных частиц в атмосфере. Для получения более значимых с геофизической точки зрения результатов необходимо проводить численные эксперименты на длительные интервалы времени.

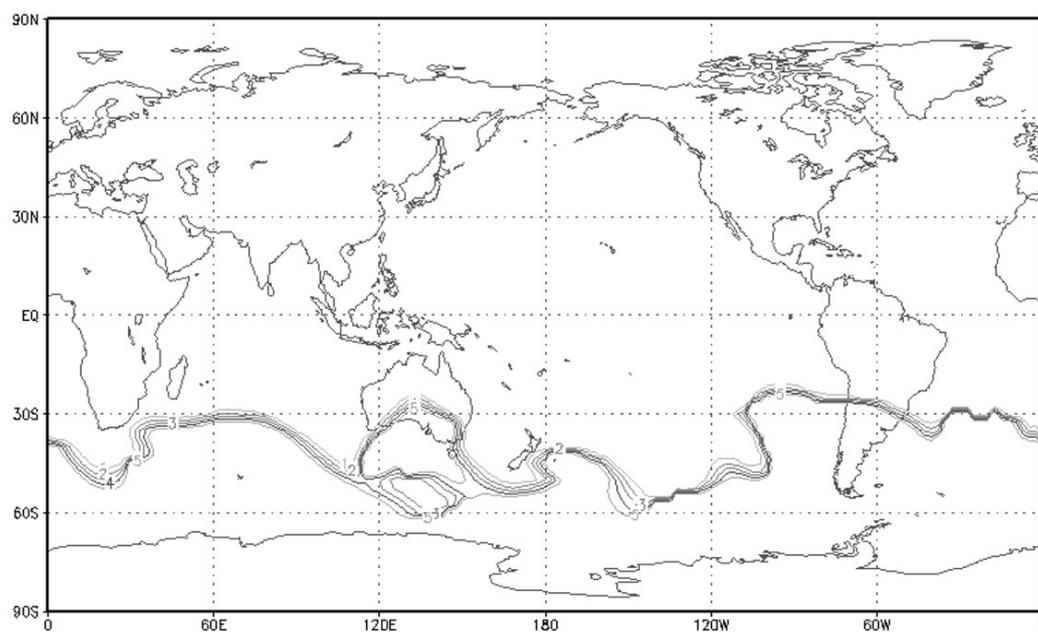
### Литература

1. *Lamb Hubert H.* Climatic History and the Future. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1977. 835 p.
2. *Pollack, James B., et al.* Volcanic Explosions and Climatic Change: A Theoretical Assessment // J. Geophysical Research. 1976. Vol. 81. P. 1071–1083.
3. *Pollack James B., et al.* Estimates of the Climatic Impact of Aerosols Produced by Space Shuttles, SST's, and Other High Flying Aircraft // J. Applied Meteorology. 1976. Vol. 15. P. 247–258.
4. *Aloyan A.E.* Numerical modeling of the interaction of gas species and aerosols in the atmospheric dispersive systems // Russ. J. Num. Anal. Math. Modell. 2000. Vol. 15. No. 3–4. P. 211–224.
5. *Aloyan A.E.* Mathematical modeling of convective cloudiness with phase transitions // Russ. J. Num. Analys. Math. Modelling. 2010. No. 6. P. 1–12.
6. *Монин А.С., Яглом А.М.* Статистическая гидромеханика. Ч. 1. Москва: Наука, 1965. 640 с.
7. *Joseph J.H., Wiskombe W.J.* The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer // J. Atm. Sci. 1976. Vol. 33. No. 12. P. 2452–2459.
8. *Wilemski G.* Composition of the critical nucleus in multicomponent vapor nucleation // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. P. 1370–1372.
9. *Vehkamaki H., Kulmala M., Napari I., Lehtinen K. E.J., Timmreck C., Noppel M., Laaksonen A.* An improved parameterization for sulfuric acid/water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions // J. Geophys. Res. 2002. Vol. 107(D22). P. 4622.
10. *Kulmala M., Laaksonen A., Pirjola L.* The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate // J. Geophys. Res. 1998. Vol. 103. P. 8301–8307.
11. *Алоян А.Е., Пискунов В.Н.* Моделирование региональной динамики газовых примесей и аэрозолей // Изв. РАН: Физика атмосферы и океана. 2005. Т. 41. №3. С. 328–340.
12. *Алоян А.Е.* Моделирование динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. М: Наука, 2008. 415 с.
13. *Piskunov V.N., Golubev A.I., Goncharov E.A., Ismailova N.A.* Kinetic modeling of composite



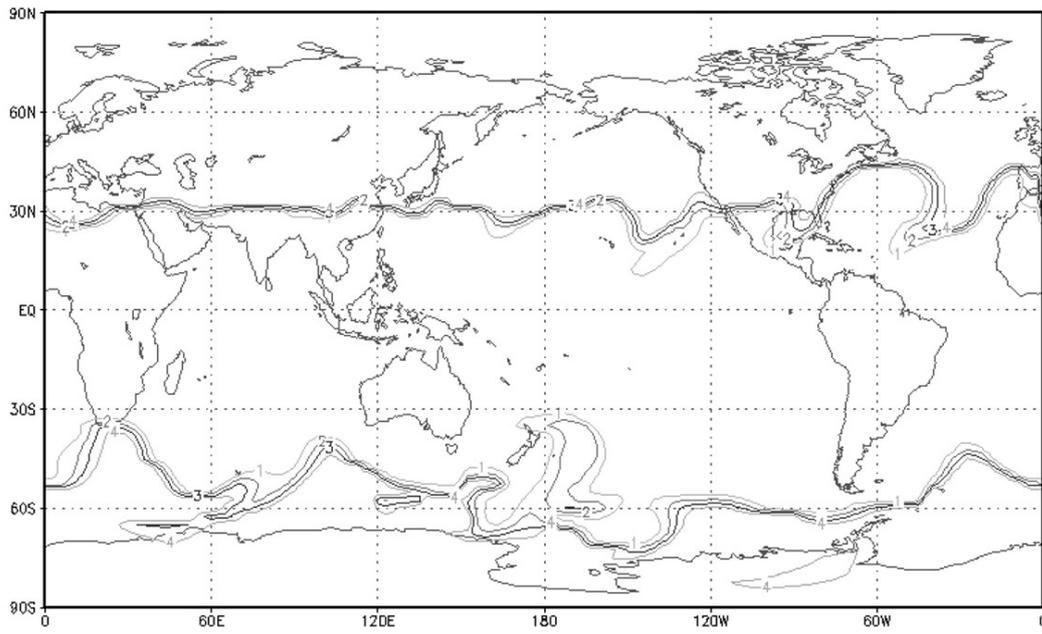


а)

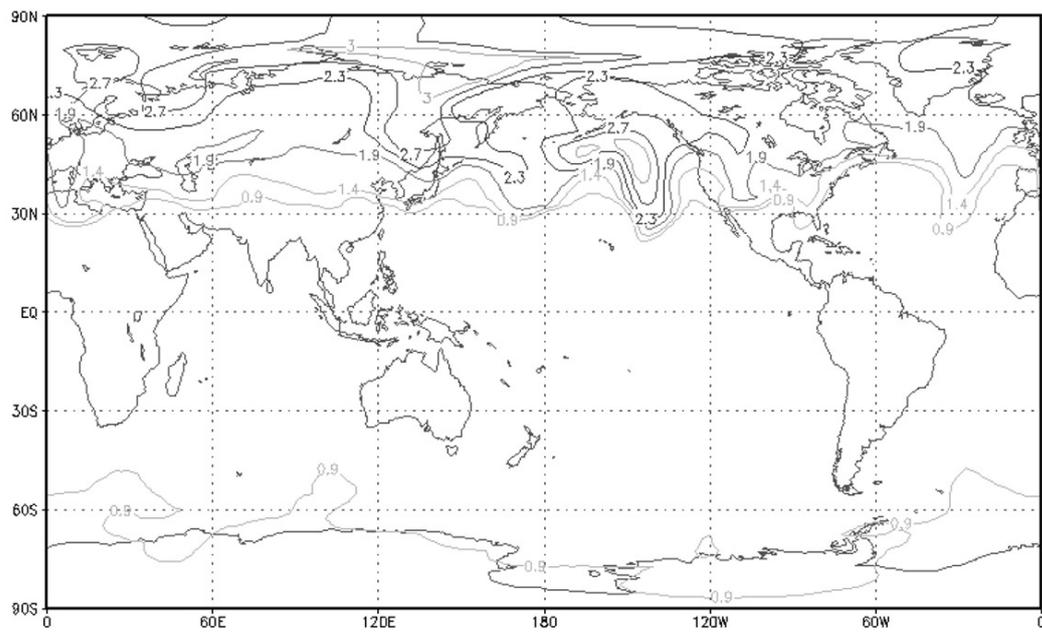


б)

Рис. 2

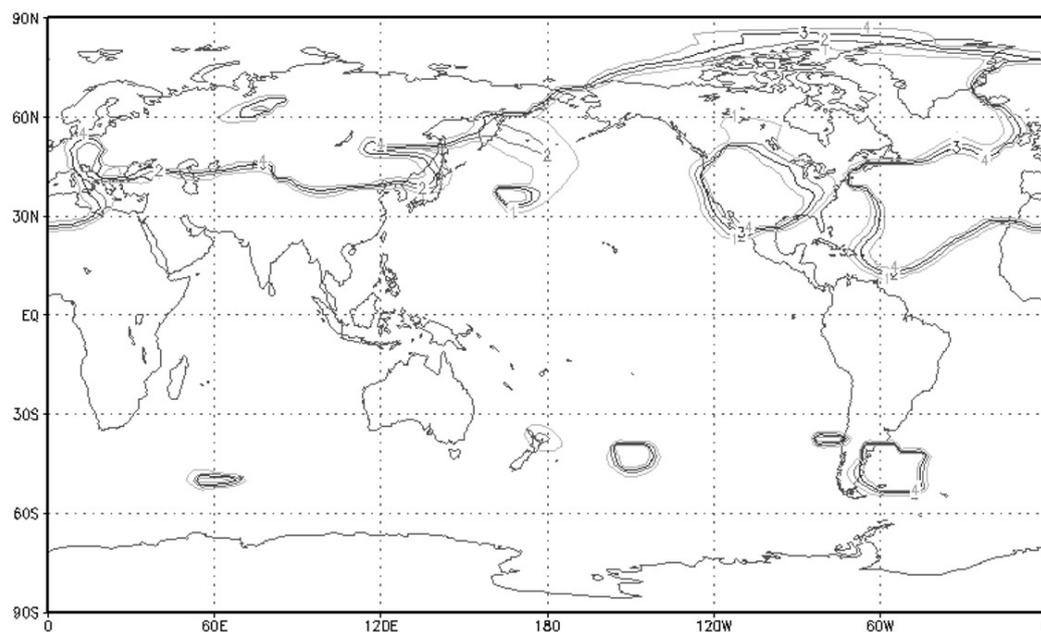


а)

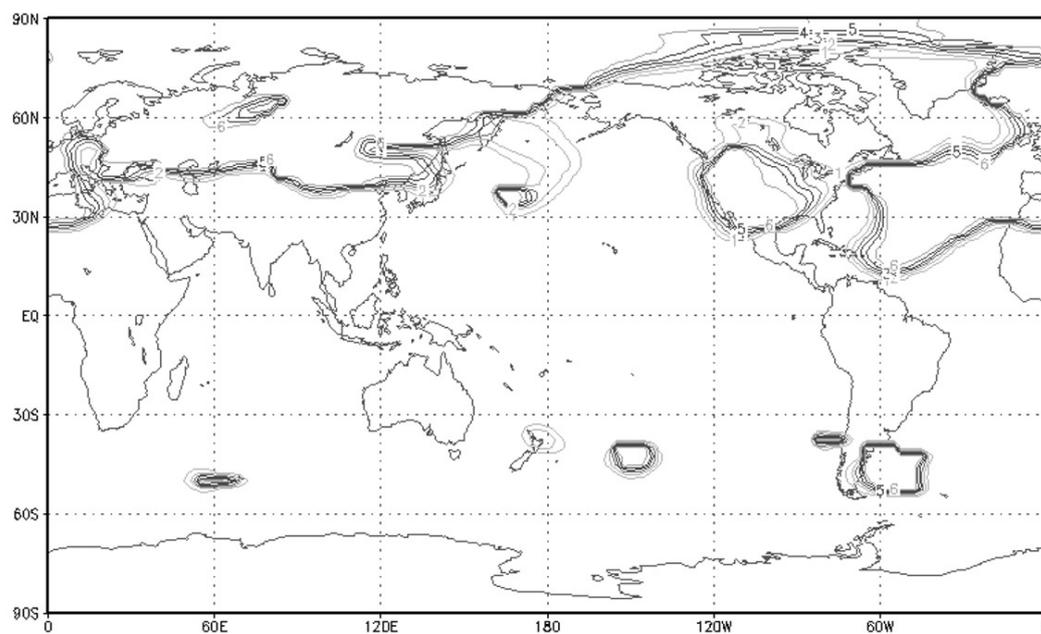


б)

Рис. 3

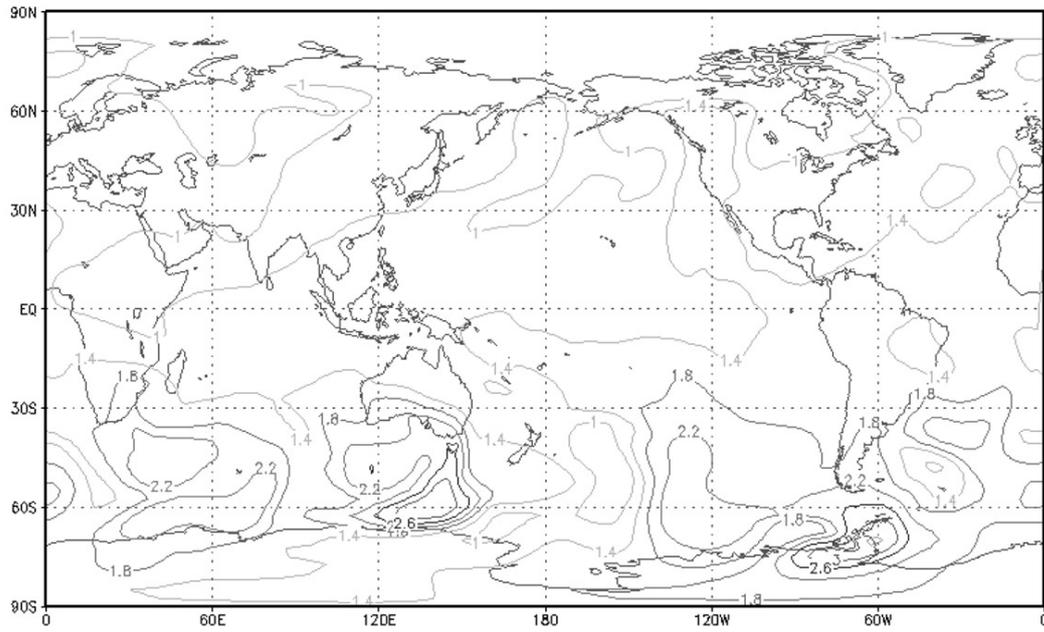


a)

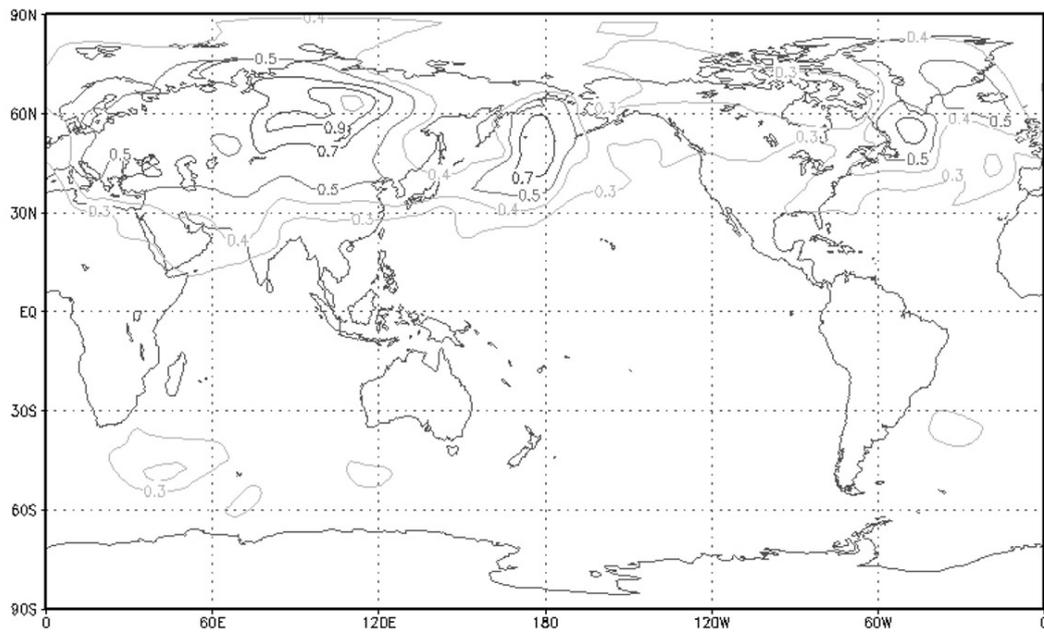


б)

Рис. 4

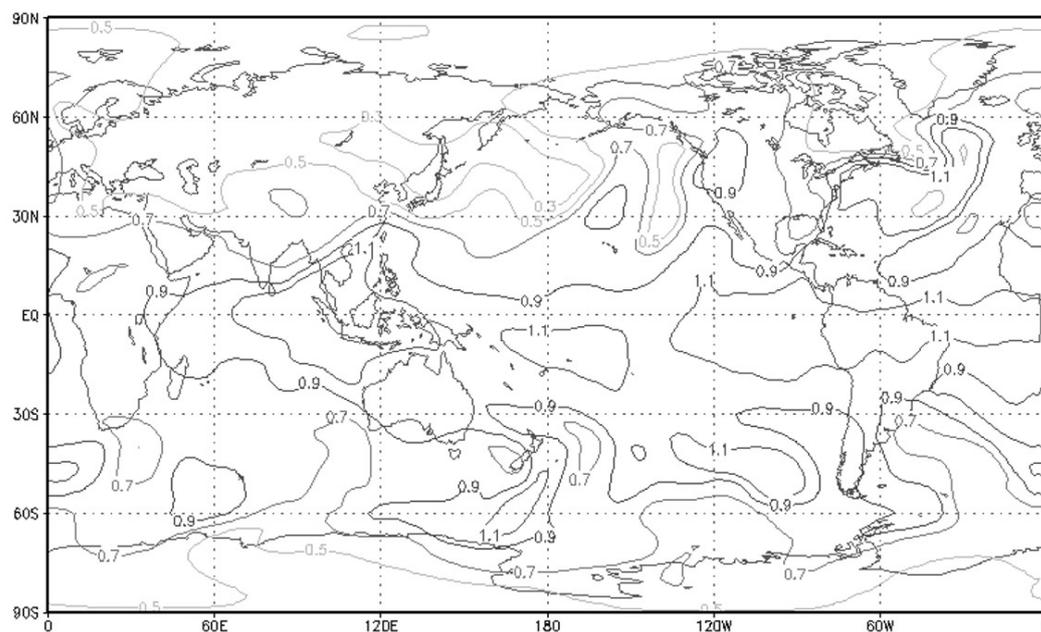


а)

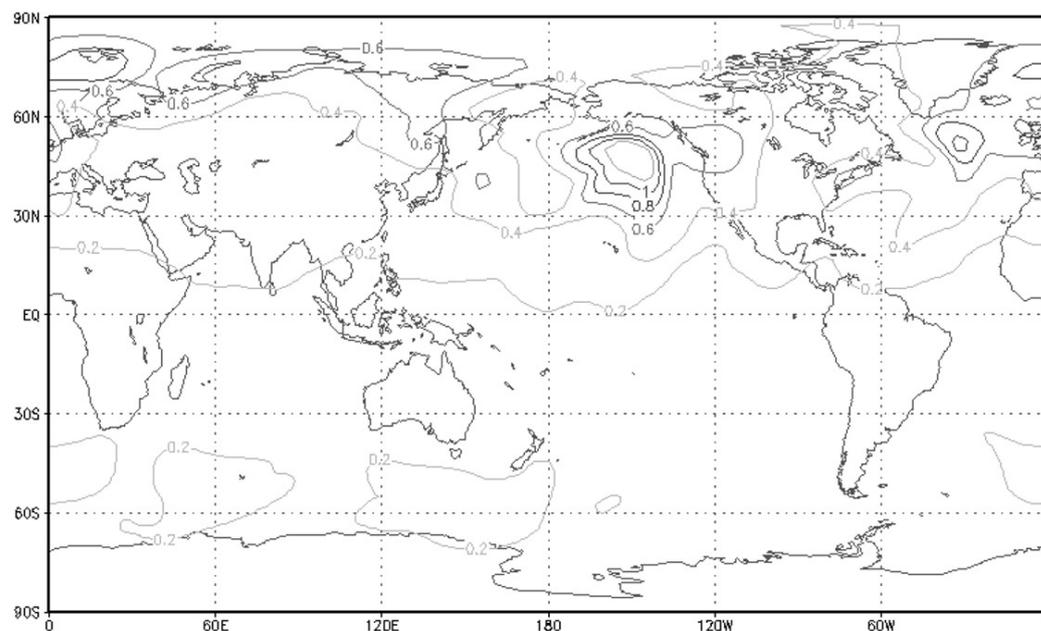


б)

Рис. 5



a)



б)

Рис. 6

- particles coagulation // *J. Aerosol Sci.* 1997. Vol. 28. P. 1215–1231.
14. *Aloyan A.E., Egorov V.D., Marchuk G.I., Piskunov V.N.* Aerosol formation mathematical modelling with consideration for condensation kinetics // *Russ. J. Numer. Anal. Math. Modelling.* 1993. Vol. 7. No. 6. P. 457–472.
  15. *Голубев А.И., Пискунов В.Н., Пovyшев В.М.* Моделирование процессов объемной конденсации // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Теоретическая и практическая физика* 1991. Вып. 2. С. 3–9.
  16. *Aloyan A.E.* Mathematical modeling of the interaction of gas species and aerosols in atmospheric dispersive systems // *Russ. J. Num. Anal. Math. Model.* 2000. Vol. 15 (1–4). P. 211–224.
  17. *Aloyan A.E., Arutyunyan V.O.* Mathematical modeling of the regional-scale variability of gaseous species and aerosols in the atmosphere. In: *Advances in Air Pollution Modelling for Environmental Security*. Ed. by I. Farago, K. Georgiev, and A. Havasi. Borovetz, 2004.

Ключевые слова: математическое моделирование, газовая примесь, аэрозоль, глобальный перенос, нуклеация, конденсация, коагуляция, фотохимическая трансформация.

---

Статья поступила 18 ноября 2011 г.

Институт вычислительной математики РАН, Москва

Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва

© Марчук Г. И., Алоян А. Е., Ермаков А. Н., Арутюнян В. О., 2011