

УДК 551.510.41:551.576

## ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКИХ, МИКРОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОНВЕКТИВНОМ ОБЛАКЕ

© 2000 г. И. Л. Кароль\*, М. А. Затевахин\*\*, Н. А. Ожигина\*, Ю. Э. Озолин\*, Р. Рамарсон\*\*\*, Е. В. Розанов\*\*\*\*, Е. Н. Станкова\*\*

\*Главная Геофизическая Обсерватория

194021 Санкт-Петербург, ул. Карбышева, д. 7. E-mail: karol@main.mgo.rssi.ru

\*\*Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных  
194291 Санкт-Петербург, n/o 71

\*\*\*Национальный центр исследований по авионавтике (ONERA)  
8 rue des Vertugadins, 92190, Meudon, France

\*\*\*\*Группа исследования климата, Отдел атмосферных наук, Иллинойский университет  
Urbana-Champaign, 105 S. Gregory Ave, Urbana, IL 61801, USA

Поступила в редакцию 15.10.98 г.,  
после доработки 11.04.2000 г.

Представлена модель капельного конвективного облака с подробным описанием микрофизических, химических и радиационных характеристик. Описание процессов конденсации и коагуляции проводится на основе решения кинетического уравнения. Для расчета коагуляции используется модификация известного метода Коветца–Олунда. При моделировании химических процессов в газовой среде учитывается около 150 газофазных реакций, включающих детальное описание химических превращений в циклах кислорода, азота, водорода, хлора, серы, метана и этана. Для химических процессов в жидкой фазе принимаются во внимание диффузия и поглощение газа на поверхности облачных капель и около 110 химических реакций в жидкой среде (включая межфазовые равновесные реакции и равновесные реакции в жидкой фазе). Блок радиационного переноса модели позволяет рассчитывать скорости фотодиссоциации по схеме дельта-Эддингтона. Анализ численных экспериментов показал, что конвективные облака в тропосфере приводят к уменьшению концентрации хорошо растворимых примесей в результате захвата последних облачными каплями и последующего вымывания осадками. Вертикальный перенос в конвективном облаке существенно влияет на концентрацию слабо растворимых газов. Радиационные процессы в облаке оказывают сильное влияние на концентрацию короткоживущих газовых примесей. Показано также, что наряду с химическими реакциями при расчете трансформации химических примесей в жидкой фазе необходимо учитывать их перераспределение по каплям различного размера в процессе конденсации/испарения и коагуляции.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных проблем, возникающих при моделировании фотохимических процессов в тропосфере, является учет влияния облаков на трансформацию химических примесей. Это влияние может иметь двоякий характер. С одной стороны, жидкая фаза в атмосфере удаляет химические примеси путем растворения их в облачных каплях и выпадения на землю вместе с осадками. С другой стороны, химические процессы в жидкой фазе и последующее испарение продуктов реакций могут приводить к образованию новых газовых примесей в тропосфере. Кроме того, возмущение поля ветра конвективными облаками и вертикальные потоки в них приводят к перераспределению химических примесей в пространстве и проникновению их в верхние слои тропосферы. Таким образом, облака вносят весомый вклад в трансформацию и перенос химических компо-

нент, и учет их влияния необходим при разработке моделей фотохимии атмосферы любого класса.

Разработка моделей отдельных облаков с блоком фотохимических реакций в газовой и жидкой фазах началась достаточно давно. Подробный обзор моделей такого рода, созданных в 80-е годы, приведен, например, в работе [1], где моделировалось образование кислотных дождей. В этих моделях учитывались только химические процессы превращений соединений серы и азота, главным образом,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ . Дальнейшие исследования были направлены, с одной стороны, на изучение химии таких примесей, как, например, озон, которые влияют на климатические процессы в целом [2], а, с другой – на более полный учет взаимосвязи химических процессов в облаке с динамическими, микрофизическими и радиационными процессами и их детализацию. Особое внимание уделяется в настоящее время моделированию взаимодействия химических и

микрофизических процессов, поскольку последние играют важную роль в перераспределении химических примесей между каплями разного размера [2–4]. Наиболее достоверные результаты получаются в моделях с детальным описанием микрофизических процессов [3, 5], так как модели с параметризованным описанием этих процессов занижают количество продуктов реакций в жидкой фазе, особенно в первые минуты развития облака [6]. Исследование фотохимических процессов невозможно без учета переноса радиации в облаке, и современные модели включают в себя блоки для расчета радиационных характеристик, однако при этом зависимость скоростей фотодиссоциации от водности облака и характеристик спектра капель не учитывается [2, 4].

В России исследование трансформации химических примесей в тропосфере проводилось главным образом для определения их влияния на экологическую обстановку в регионе. Например, в [7] моделировалось взаимодействие между гидротермодинамическими и химическими процессами в промышленных регионах России. В химическом блоке рассматривалась совокупность азотно-сернистого и метанового циклов химических реакций для 35 газовых компонент. Динамический блок представляли модели мезометеорологического и регионального масштабов.

Настоящая модель направлена на более полное изучение взаимодействия химических, микрофизических и радиационных процессов в конвективном облаке. Поскольку разработать модель, в которой все характеристики облака были бы отражены с одинаковой степенью подробности (трехмерная динамика, детальное описание микрофизики, полный набор химических реакций для всех атмосферных примесей), еще не представляется возможным даже при наличии самой современной вычислительной техники, определяющее значение для модели имеет качество и количество сознательно допущенных упрощений. Основное преимущество настоящей модели – баланс в степени подробности описания каждого из процессов, оказывающих наиболее существенное влияние на эволюцию химических примесей в облаке. Поэтому для описания химических и микрофизических процессов были использованы достаточно сложные схемы, а динамические характеристики облака рассчитывались на основе простой “полуторамерной” модели [8–10], которая, тем не менее, достаточно хорошо воспроизводит основные стадии эволюции конвективного облака. Использование подобной модели позволяет добиться практической сходимости численного решения не только для термодинамических переменных, но и для функции распределения капель по размерам и, тем самым, исключить влияние погрешности численной аппроксимации на полученные результаты. Получить такой результат

при решении трех- и даже двумерных задач не представляется возможным. Большое внимание уделяется учету перераспределения химических примесей в каплях разного размера под действием процессов конденсации и коагуляции без перехода в газовую фазу. Радиационный блок модели рассчитывает скорости фотодиссоциации как функции водности облака, что является важным шагом вперед при исследовании радиационного переноса в конвективных облаках.

В разделе 2 представлено краткое описание модели, в разделе 3 – результаты расчетов по оценке ее чувствительности, а также результаты исследования влияния внешних условий на эволюцию различных химических примесей. Выводы представлены в разделе 4. В Приложении дана детальная схема расчета процесса конденсации.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

**2.1. Микрофизические и динамические процессы.** Для описания динамики конвективного облака используется известная нестационарная полуторамерная модель, достаточно подробно описанная в работах [8–10]. В этой модели предполагается, что облако имеет форму цилиндра с постоянным радиусом  $R$ , а все его характеристики осреднены по горизонтальному сечению. При этом учитывается взаимодействие конвективного облака с окружающей средой посредством турбулентного перемешивания и упорядоченного бокового притока. Система уравнений динамического блока модели включает уравнения переноса для вертикальной скорости и температуры и уравнения для отношения смеси водяного пара и облачных капель внутри различных интервалов их спектра.

Для расчета микрофизических характеристик облака весь спектр масс капель разбивается на интервалы, и решается кинетическое уравнение, записанное для  $M_i$  – массы капель в каждом интервале размеров, которая определяется как

$$M_i = \int_{m_{i-1/2}}^{m_{i+1/2}} mf(m)dm,$$

где  $m$  – масса капли,  $i = 1, \dots, N - 1$ ,  $m_{i \pm 1/2} = (m_i + m_{i \pm 1})/2$ ,  $f(m)$  – функция распределения капель. Тогда соответствующее уравнение можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_i}{\partial t} + \nabla[(\mathbf{V} + \mathbf{V}_{di})M_i] = \\ = \nabla(K_f \nabla M_i) + NU\delta_{i1} + C_i + S_i^+ - S_i^-, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{V}$  – вектор скорости воздушного потока,  $\mathbf{V}_{di}$  – средняя скорость падения капель в  $i$ -м интервале размеров (приблизительно установившаяся скорость падения капли массой  $m_i$ ),  $K_f$  – коэффици-

ент турбулентности,  $NU$  – скорость нуклеации (скорость образования капли массой  $m_1$ ),  $C_i$  – скорость конденсации,  $S_i^+$ ,  $S_i^-$  описывают изменение  $M_i$  в процессе коагуляции,  $\delta_{i1}$  – символ Кронекера,  $t$  – время,  $\nabla$  – оператор дивергенции.

Скорость нуклеации определяется как скорость увеличения массы капель в первом интервале разбиения с наименьшей массой частиц  $m_1$ . При этом полагается, что на каждом ядре образуется капля одной и той же массы  $m_1$ . Увеличение общей массы капель при нуклеации можно записать как  $N_a m_1$ , где  $N_a$  равно числу активированных ядер, которое определялось по формуле Брэдли [11] с использованием текущего значения пере-  
сечения.

Для решения системы уравнений модели применялся метод расщепления по физическим процессам [12]. На первом этапе расщепления рассчитывался вертикальный перенос субстанций с помощью неявной схемы. Конвективные члены аппроксимировались по схеме с направленными разностями, диффузионные члены – центральными разностями. Используемая схема безуслов-  
но устойчива.

На втором этапе расщепления рассчитывались процессы конденсации и испарения. Детальное описание метода их расчета приводится в Приложении.

На третьем этапе рассчитывался процесс коагуляции. Для решения кинетического уравнения коагуляции применялась модификация метода Кветца–Олунда [13]. Использование в качестве искомой переменной массы капель вместо их радиуса позволило избежать основного недостатка этого метода – фиктивного расширения спектра – сохранив при этом его преимущество: точное выполнение закона сохранения массы. Подробное описание модифицированного метода приведено в [14]. При проведении описанных ниже расчетов ядро коагуляции использовалось в виде, предложенном в [15]. Было проведено сравнение результатов, полученных с использованием значений коэффициента захвата, приведенных в [16]. При этом было принято, что этот коэффициент равен 1 для радиуса коллатора больше 300 мкм. Сравнение показало, что, несмотря на различие этих ядер в некоторых диапазонах, полученные результаты отличаются несущественно.

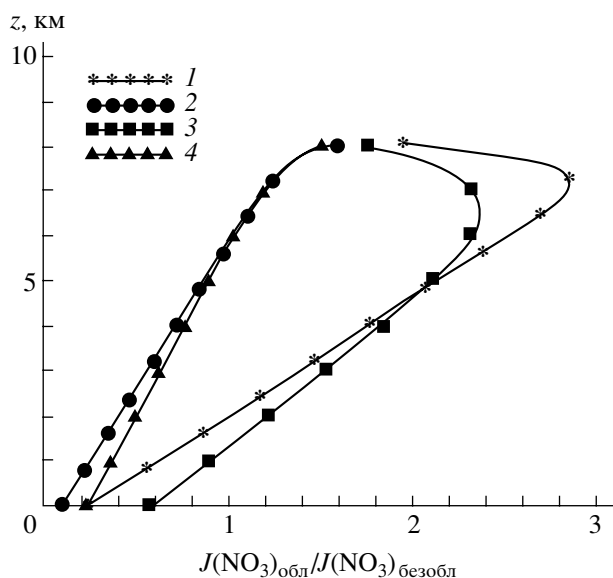
Дробление в явном виде не учитывалось. Как было показано в работе [10], этот процесс имеет существенное значение только на поздней стадии жизни облака и может привести лишь к уменьшению доли растворенных примесей, вымытых осадками. Кроме того, в приведенных в настоящей работе результатах основная масса дождя содержалась в каплях с радиусом, меньшим 4 мм.

На четвертом этапе расщепления рассчитывался процесс нуклеации, на последнем – определялся вклад химических и радиационных процессов.

**2.2. Описание радиационного блока модели.** Величины скоростей фотодиссоциации могут сильно отличаться для безоблачной и облачной тропосферы [17]. В нашей модели скорости фотолиза всех химических примесей рассчитываются с помощью известного двухпоточного приближения Эддингтона с коррекцией для сильно вытянутой индикатрисы рассеяния капель (так называемая дельта-коррекция), предложенной в [18]. Пригодность такой двухпоточной схемы дельта-Эддингтона была подтверждена результатами расчетов с применением более сложных численных схем [19] и измерениями скоростей фотолиза в условиях ясного неба [20].

В численных расчетах учитывались: поглощение излучения молекулами  $O_2$ ,  $O_3$  и  $NO_2$  (при этом задавалась зависимость сечения поглощения от температуры), рассеяние радиации на молекулах воздуха и каплях воды, отражение от поверхности земли (эффект альbedo). Величины сечений поглощения и квантового выхода для газовых примесей были взяты из [21], а для примесей в жидкой фазе из [22]. Плотность воздуха, отношения смеси  $O_3$  и  $NO_2$  и профиль температуры были выбраны стандартными для средних широт. Для основного варианта расчетов были приняты постоянные значения альbedo поверхности ( $A = 0.17$ ) и зенитного угла Солнца ( $45^\circ$ ). Весь спектр был разбит на 68 интервалов, граничные значения длин волн составляли соответственно 175.4 нм и 750 нм. Сечения поглощения  $O_2$  и  $NO$  в полосах Шумана–Рунге рассчитывались согласно [23]. Расчетная область составляла 60 км по вертикали, при этом шаг интегрирования ниже 8 км равнялся 200 м, а выше 8 км составлял 2 км. Оптические характеристики облака параметризовались согласно [24] как функции массы воды в вертикальном слое с единичным горизонтальным сечением. Поглощением излучения в каплях пренебрегалось.

Для оценки способности используемой радиационной схемы моделировать влияние облаков на скорости фотодиссоциации были выполнены численные эксперименты. На рис. 1 представлены вертикальные профили отношения скорости фотодиссоциации  $NO_3$  ( $NO_3 + hv = NO_2 + O$ ) в облачных условиях (для случаев однородного облака в слое 0–8 км с оптической толщиной  $\tau$ , равной 20 и 50) и скорости фотодиссоциации в условиях безоблачной атмосферы при зенитных углах Солнца  $\theta$ , равных  $0^\circ$  и  $60^\circ$ . Для зенитного угла  $\theta = 0^\circ$  скорость фотолиза возрастает в верхней части облака, особенно вблизи верхней границы, где она увеличивается в 2–3 раза относительно скорости фотолиза в безоблачной атмосфере. В нижней части облака (0–2 км) скорость фотолиза умень-



**Рис. 1.** Вертикальные профили отношения скорости фотодиссоциации  $\text{NO}_3$  в тропосфере в условиях однородной в слое 0–8 км, облачности к скорости фотодиссоциации в безоблачной тропосфере для двух значений зенитного угла Солнца  $\theta$  и двух значений оптической толщины облака  $\tau$ : 1)  $\theta = 0^\circ$ ,  $\tau = 50$ ; 2)  $\theta = 60^\circ$ ,  $\tau = 50$ ; 3)  $\theta = 0^\circ$ ,  $\tau = 20$ ; 4)  $\theta = 60^\circ$ ,  $\tau = 50$ .

шается в 2–4 раза. При низком положении солнца скорость фотолиза возрастает незначительно (на 25–50%) в верхней части облака и уменьшается в нижней части с максимумом вблизи нижней границы облака. Эти результаты неплохо согласуются с расчетами, выполненными в помощью точного метода Монте-Карло [25], в которых также было обнаружено увеличение актинического потока в облаке.

### 2.3. Описание химического блока модели.

2.3.1. Описание химических процессов в газовой среде основывается на системах фотохимических реакций между соединениями в циклах кислорода, азота, водорода, хлора, серы, метана и этана. Химическими реагентами в газовой фазе являются:  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}_2$ ,  $\text{PAN}$  ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$ ),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}$ ,  $\text{HSO}_2$ ,  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ .

При рассмотрении химических процессов в жидкой фазе принимаются во внимание диффузия к каплям и поглощение газа на их поверхности, а также химические реакции примесей внутри капли. Поправки на неравномерное распределение  $\text{OH}$  в жидкой фазе, связанное с тем, что химическое время жизни у него меньше характерного

времени молекулярной диффузии  $\text{OH}$  внутри капли, включены в модель согласно [26]. В жидкой фазе химическими реагентами являются следующие недиссоциирующие примеси:  $\text{O}_3\text{a}$ ,  $\text{OHa}$ ,  $\text{NO}_2\text{a}$ ,  $\text{NOa}$ ,  $\text{NO}_3\text{a}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOHa}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{a}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Oa}$ ,  $\text{PANa}$ ,  $\text{CH}_2\text{Oa}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHNa}$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_5^-$ ,  $\text{SO}_5^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  и такие семейства диссоциирующих примесей как  $\text{SO}_2\text{t} = (\text{SO}_2\text{a}) + (\text{HSO}_3^-) + (\text{SO}_3^-)$ ,  $\text{S(VI)} = (\text{H}_2\text{SO}_4\text{a}) + (\text{HSO}_4^-) + (\text{SO}_4^-)$ ,  $\text{HNO}_3\text{t} = (\text{HNO}_3\text{a}) + (\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{HNO}_2\text{t} = (\text{HNO}_2\text{a}) + (\text{NO}_2^-)$ ,  $\text{HO}_2\text{t} = (\text{HO}_2\text{a}) + (\text{O}_2^-)$ ,  $\text{CO}_2\text{t} = (\text{CO}_2\text{a}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^-)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{t} = (\text{H}_2\text{O}_2\text{a}) + (\text{HO}_2^-)$ ,  $\text{HClt} = (\text{HCl a}) + (\text{Cl}^-)$ ,  $\text{COOHt} = (\text{HCOOH a}) + (\text{HCOO}^-)$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{t} = (\text{CH}_3\text{SO}_4^-) + (\text{CH}_2\text{SO}_4^-)$ ,  $\text{NH}_3\text{t} = (\text{NH}_3\text{a}) + (\text{NH}_4^+)$ .

Концентрации следующих долгоживущих газов в модели фиксируются:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Химический блок включает в себя около 150 реакций в газовой фазе (в том числе реакции фотодиссоциации) и около 110 реакций в жидкой фазе (включая межфазовые равновесные реакции и равновесные реакции в жидкой фазе). Параметры газофазных реакций были взяты из [21], параметры реакций в жидкой фазе, а также параметры реакций диссоциации растворов на ионы – из [27]. Скорости фотодиссоциации рассчитывались в радиационном блоке, описанном выше.

2.3.2. Детальный расчет трансформации и перехода химических компонент по каплям предполагает, что функция их распределения должна зависеть не только от их размера, но также и от концентрации примеси в капле. Кроме того, расчет химических реакций в жидкой фазе необходимо проводить в каждом интервале размеров капель. Выполнение этих условия приводит к весьма значительному возрастанию объема вычислений, поэтому для упрощения расчет химических превращений в жидкой фазе проводился только для трех интервалов разбиения в предположении, что концентрация химических примесей в каждом интервале размеров постоянна. Тогда все химические компоненты можно разделить на четыре класса. Один класс составляют газы примеси ( $C_g$ ), а три остальных класса – примеси в жидкой фазе ( $C_{aj}$ ,  $j = 1, 2, 3$ ). Каждый класс  $j$  соответствует доле общей массы растворенных химических компонент, находящихся в каплях, масса которых  $m$  лежит в интервале значений  $\mu_j^- < m < \mu_j^+$ , где  $\mu_j^-$ ,  $\mu_j^+$  – граничные значения интервала ( $\mu_j^+ =$

$= \mu_{j+1}^-$ ). Величины  $\mu_j$  были выбраны логарифмически-равномерным делением всего рассматриваемого интервала масс на три части, где первый интервал соответствовал мелким облачным каплям, а последний – частицам осадков. В приведенных ниже результатах первому интервалу соответствуют капли, радиус которых меньше 40 мкм, второму – капли с радиусом большим 40 мкм, но меньшим 500 мкм, а третьему – частицы осадков, радиус которых превышает 500 мкм.

Вид уравнений, описывающих перенос химических компонент в каждом классе, аналогичен виду уравнений переноса водяного пара, облачных и дождевых капель, описанных в [9].

2.3.3. Химические примеси в капле могут переходить из одного класса в другой в микрофизических процессах конденсации, испарения и коагуляции. Соответственно находящиеся в ней химические примеси также должны перейти в следующий класс. Используя кинетическое уравнение для функции распределения капель по массам, можно показать, что в пределах одного временного шага общее изменение массы воды в классе  $j$  ( $\Delta G_j$ ) за счет конденсации/испарения описывается следующим соотношением:

$$\Delta G_j = -R_j^+ + R_j^- + \Delta G_j$$

где

$$G_j = \int_{\mu_j^-}^{\mu_j^+} mf(m)dm,$$

$$R_j^+ = \Delta t \dot{m}(\mu_j^+) \mu_j^+ f(\mu_j^+),$$

$$R_j^- = \Delta t \dot{m}(\mu_j^-) \mu_j^- f(\mu_j^-), \quad \Delta C_j = \Delta t \int_{\mu_j^-}^{\mu_j^+} \dot{m} f(m) dm.$$

Здесь  $\dot{m} = dm/dt$ ,  $R_j^+$  и  $R_j^-$  представляют собой потоки массы между классами  $j$  и  $j+1$ ;  $j-1$  и  $j$  соответственно за счет конденсационного роста или убыли в процессе испарения капель на границах интервалов. Величина  $\Delta C_j$  равна изменению водности капель за счет процессов конденсации  $I$  испарения непосредственно внутри интервала  $j$ . Было принято, что  $R_1^- = 0$  и  $R_3^+ = 0$ . Тогда массовая доля химических примесей, переходящих в газовую фазу в процессе испарения, пропорциональна абсолютной величине  $\Delta C_j/G_j$  (при  $\Delta C_j < 0$ ), а доля химических примесей, переходящая из одного класса в другой, пропорциональна отношению потока массы между этими классами  $R_j$  к общей массе капель в классе, из которого уходит масса капли при конденсации или испарении.

Для расчета перераспределения химических примесей в процессе коагуляции предлагается следующая упрощенная процедура. Пусть  $G_j^1$  и  $G_j^0$  представляют собой водность капель в  $j$ -м классе соответственно после и до процесса коагуляции, а их разность записывается в виде  $\Delta G_j = G_j^1 - G_j^0$ . Поскольку использованный в настоящей работе метод решения кинетического уравнения обеспечивает точное сохранение общей массы капель при расчете коагуляции, то справедливо следующее соотношение:  $\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0$ . Запишем:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= -\Delta G_{12} - \Delta G_{13}, \\ \Delta G_2 &= \Delta G_{12} - \Delta G_{23}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta G_{kl}$  – масса, которая переходит из класса  $k$  в класс  $l$ . Соотношение (2) представляет собой систему двух уравнений с тремя неизвестными. Для замыкания данной системы предположим, что  $\Delta G_{23} = 0$  при  $\Delta G_2 > 0$ , а  $\Delta G_{12} = 0$  при  $\Delta G_2 < 0$ . После этого система (2) может быть разрешена относительно всех остальных неизвестно. Зная значения  $\Delta G_j$ , мы можем найти массу химических примесей, переходящую из одного класса в другой, предположив, что она будет пропорциональна соответствующему изменению водности капель в данном классе.

2.3.4. Для описания перехода примесей из одного класса в другой в результате химических реакций необходимо написать систему уравнений баланса для каждого класса химических компонент. В этом случае мы будем иметь одно уравнение для газовых составляющих и три уравнения для каждого класса примесей в жидкой фазе. Следуя Лилевельду и Крутцену [28], для удобства расчетов будем использовать одинаковые единицы для записи концентраций примесей в газовой и жидкой фазах. Для этого концентрацию примесей в жидкой фазе  $C_a$  в Моль/л умножим на  $L$  (удельный объем водяных капель) и на число Авогадро  $N_a$  и получим  $C_a$  в молекулах/см<sup>3</sup>. Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} dCg/dt &= Qg - Sg - Cg \sum_i L_i K_{ii} + \\ &+ \sum_i C a_i K_{ii} / (HeRT), \end{aligned} \quad (3)$$

$$dC a_i / dt = Qg_i - S a_i + Cg L_i K_{ii} - C a_i K_{ii} / (HeRT).$$

Здесь  $Qg$  и  $Sg$  – интенсивности источника и стока газовых примесей,  $Q a_i$  и  $S a_i$  описывают соответственно источник и сток для каждого  $i$ -класса примесей в жидкой фазе,  $T$  – температура,  $L_i$  – суммарная водность капель в  $i$ -классе,  $He$  – эффективная постоянная Генри,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $K_{ii}$  – коэффициент скорости

перехода газа внутрь капли класса  $i$ . Согласно [29] выражение для  $K_{ii}$  имеет вид:

$$K_{ii} = (r_i^2 / (3D_g) + 4r_i / (3V_m \alpha))^{-1}, \quad (4)$$

где  $r_i$  – средний радиус капель в  $i$ -классе,  $D_g$  – коэффициент диффузии газа (использовано  $D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$ , согласно [29]),  $V_m$  – средняя молекулярная скорость,  $\alpha$  – коэффициент аккомодации. Величина коэффициента аккомодации различна для разных газов и задавалась в модели в основном по данным, приведенным в работе [28].

Хорошо известно, что эффективная постоянная Генри  $H_e$  и скорости реакций диссоциации в жидкой фазе зависят от ее кислотности, характеризуемой величиной pH. Если известны концентрации всех остальных ионов в каплях, значение pH можно рассчитать на любом шаге по времени в предположении электрической нейтральности капель. Поскольку в настоящей работе не рассматривались аэрозольные частицы, которые в реальной тропосфере являются поставщиками ионов металлов, все модельные расчеты выполнялись при фиксированном значении pH = 5.

Для решения системы уравнений (3) использовался одношаговый неявный метод. На каждом временном шаге для решения системы нелинейных уравнений использовался метод Ньютона–Рафсона [30].

### 3. ОПИСАНИЕ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**3.1. Внешние, граничные и начальные условия для основного варианта расчетов.** На нижней границе расчетной области приняты следующие условия: вертикальная скорость равна нулю, температура и отношение смеси водяного пара имеют фиксированные значения, а граничные условия для частиц конденсированной фазы записаны в предположении о равенстве скорости сухого осаждения установившейся скорости их падения. На верхней границе значения искомых функций принимались равными значениям соответствующих параметров невозмущенной атмосферы. Внешние условия определялись реальными вертикальными распределениями температуры и влажности в атмосфере, которые интерполировались на узлы расчетной сетки.

В работе были проведены оценки чувствительности модели к различным вариантам задания внешних условий, представленные ниже в разделе 3.4. Основная часть результатов получена для следующего базового варианта вертикальных распределений температуры и влажности: температура, на поверхности земли равная  $25^\circ\text{C}$ , понижалась по сухоадиабатическому градиенту до уровня 1 км, выше градиент температуры  $\gamma = 6^\circ\text{C}/\text{км}$  и близок к влажноадиабатическому. От-

носительная влажность в слое от 0 до 5.6 км составляла 80%, и далее линейно уменьшалась до 10% на высоте 14.8 км.

Величина коэффициента турбулентности была принята постоянной и равной, как и в работе [9],  $100 \text{ м}^2/\text{с}$ . Как известно, распределение параметров турбулентности в облаке имеет существенно неоднородный характер (см., например, [31]), однако для расчета осредненных по горизонтальному сечению облака параметров эта величина представляется вполне реалистичной. В то же время пренебрежение наличием турбулентного переноса, особенно в районе верхней границы облака, приводит к качественно неправильным результатам.

Концентрация ядер конденсации в облаке считалась постоянной и равной  $10^8 \text{ м}^{-3}$ .

Для инициализации конвекции в начальный момент времени в расчетной области задавался импульс вертикальной скорости треугольной формы с максимумом, равным 1 м/с, на высоте 1 км и слой 100% относительной влажности на высотах 1–2 км.

Вертикальный размер расчетной области составлял 8 км. Шаг сетки по вертикали  $\Delta z = 200 \text{ м}$ , шаг по времени для расчета динамических и микрофизических процессов  $\Delta t = 10 \text{ с}$ . Тестовые расчеты, проведенные с существенно меньшими значениями шагов по времени и пространству, показали, что эти значения дают вполне удовлетворительные результаты. Однако расчет процессов конденсации и испарения проводился при существенно меньшем шаге по времени (см. Приложение).

Для расчета микрофизических процессов конденсации, испарения и коагуляции спектр капель в интервале от 4 до 6000 мкм был разбит на 61 интервал. Общая масса капель в последнем интервале размеров ( $M_N$ ) полагалась равной нулю. Перераспределение капель в процессе коагуляции проводилось таким образом, что если суммарная масса сталкивающихся капель получалась больше значения массы наибольшей капли, т.е.  $m_i + m_j > m_N$ , где  $i, j = 1, \dots, N - 1$ , то эта масса исключалась из общего баланса. Тестовые расчеты показали, что такой подход дает возможность эффективно описывать эволюцию спектра капель.

Начальные концентрации химических примесей в газовой фазе задавались равными характерным фоновым значениям в безоблачной тропосфере. В частности, были приняты постоянные в слое 0–8 км, значения объемного отношения смеси для основных малых газовых составляющих:  $(\text{O}_3) = 52 \text{ млрд}^{-1}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.4 \text{ млрд}^{-1}$ ;  $(\text{HNO}_3) = 0.45 \text{ млрд}^{-1}$ ;  $(\text{SO}_2) = 0.4 \text{ млрд}^{-1}$ . Начальные концентрации химических примесей в жидкой фазе принимались равными нулю. В базовом варианте расчетов А исследовалась эволюция примесей с учетом всех описанных выше процессов. В варианте А1 скорости фотодиссоциации в облаке при-

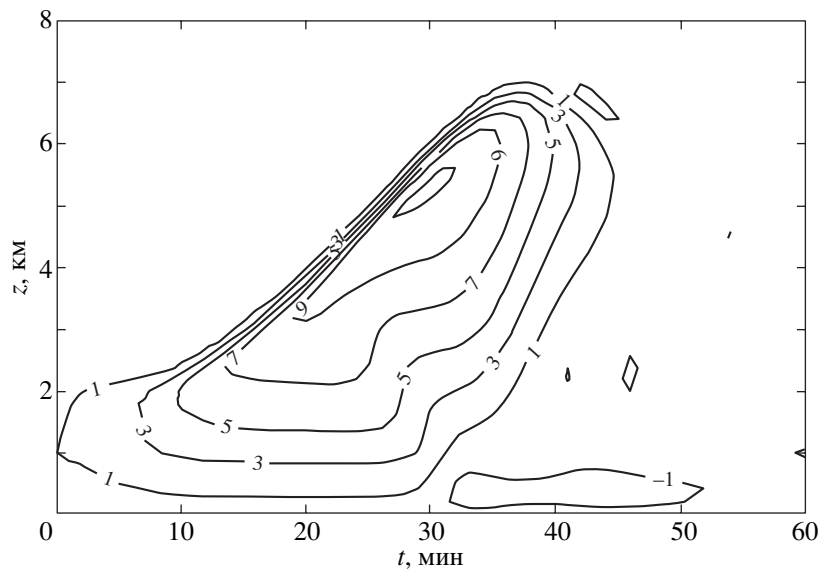


Рис. 2. Изменение со временем скорости вертикального переноса в облаке (м/с), вариант А.

нимались соответствующими безоблачной атмосфере. В варианте А2 не учитывалось перераспределение химических примесей в жидкой фазе под действием микрофизических процессов.

**3.2. Моделирование микрофизических, динамических и радиационных процессов.** Основные особенности эволюции облака с радиусом 10 км в базовом варианте расчетов (вариант А) воспроизведены на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что нижняя граница облака располагается на уровне 1 км, высота его верхней границы увеличивается со скоростью 2.5 м/с и достигает максимального значения 7 км на 37-й минуте развития. Скорость вертикального потока на нижней границе составляет 3.5 м/с. Максимум скорости, равный 11 м/с, достигается на уровне 5 км на 28-й минуте развития облака (рис. 2). Максимум влажности ( $L_m$ ), равный 6.7 г/м<sup>3</sup>, локализуется ниже, чем максимум скорости, на уровне 2.6 км, и достигается позднее, на 26-й минуте развития.

На рис. 3а изображены изолинии отношения смеси мелких облачных капель, чей радиус не превышает 40 мкм. Наблюдаются два максимума, первый (1.7 г/г) на 11-й минуте развития на уровне 2.2 км, второй — на 31-й минуте развития на уровне 5.8 км. Из рис. 3б видно, что капли средних размеров (больше 40 мкм, но меньше 500 мкм), возникают в облаке приблизительно на 11-й минуте его эволюции и существуют непродолжительное время в сравнительно узком слое. Такое их поведение объясняется действием процесса коагуляции, который интенсивно переводит капли средних размеров в частицы осадков как из-за слияния с мелкими каплями, так и вследствие эффективного захвата крупными каплями. Образование частиц осадков (капель радиусом, большим

500 мкм) начинается на 18-й минуте развития облака (см. рис. 3в), на 29-й минуте дождевые капли достигают поверхности земли. К 50-й минуте своей эволюции, когда все дождевые капли достигают поверхности земли, а облачные капли испаряются, облако полностью диссипирует. Таким образом, полный цикл модельного кучевого облака не превышает часа. Анализ расчетных спектров капель показал, что к 30-й минуте развития в облаке нижней границы облака практически вся масса капель сосредоточена в частицах осадков. На высоте 5 км спектр капель имеет бимодальный характер, причем функции распределения мелких капель и частиц осадков имеют почти одинаковые максимальные значения. Выше 5 км спектр опять становится одномодальным и вся влажность облака на этих высотах сосредоточена в мелких каплях.

На рис. 4 изображена эволюция со временем скорости фотодиссоциации озона  $J(O_3)$ . В период максимального развития кучевого облака с 20-й по 30-ю минуту скорость фотодиссоциации уменьшается больше чем на порядок внутри облака, и возрастает на 60–80% над облаком по сравнению с ее значениями, полученными в расчетах для условий безоблачной атмосферы. Эволюция скоростей фотодиссоциации других химических примесей качественно имеет такой же характер; они изменяются согласно изменению влажности облака и полностью ею контролируются.

**3.3. Фотохимическая трансформация примесей.** Основное влияние облачности на эволюцию газовых примесей в тропосфере состоит в уменьшении концентрации наиболее растворимых примесей, например  $HNO_3$  и  $SO_2$  (рис. 5). Этот эффект тем больше, чем больше значение константы Ген-

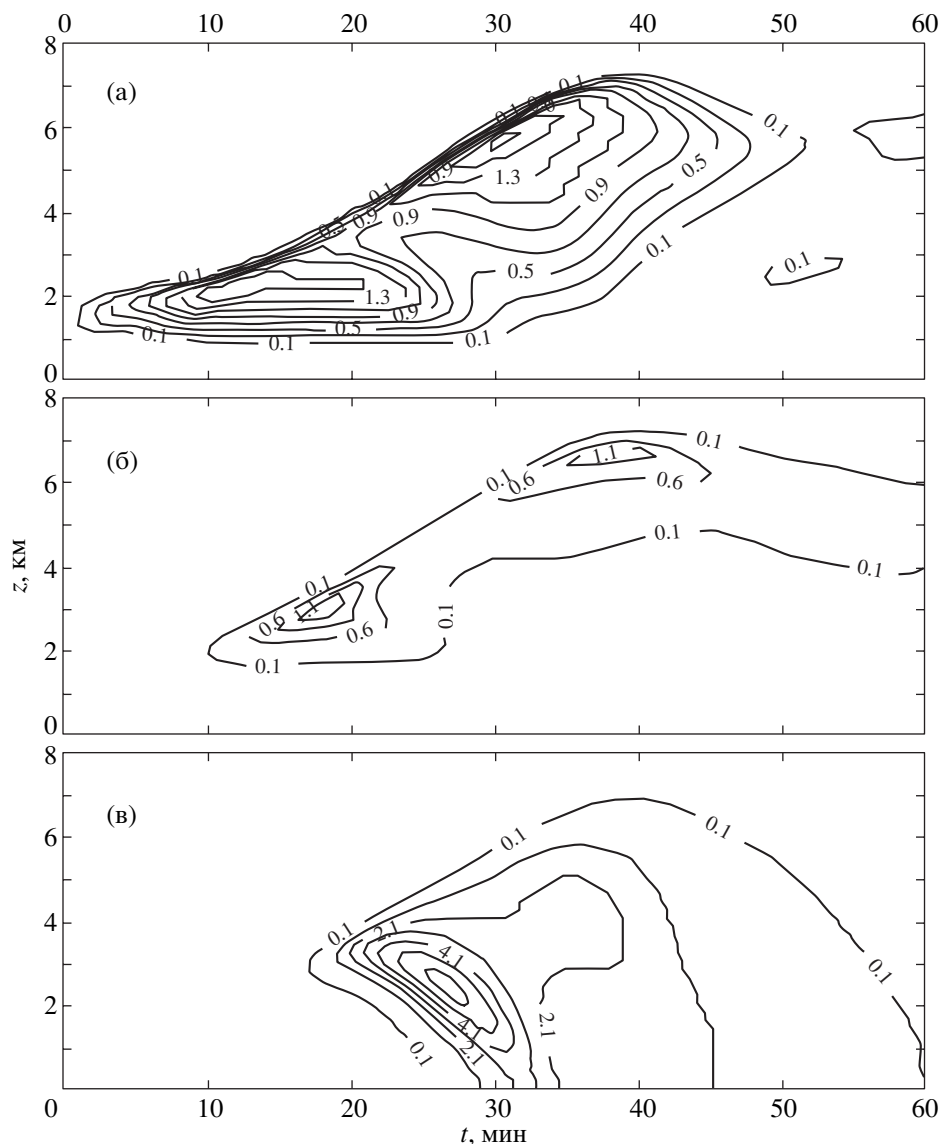


Рис. 3. Изменение со временем водности (г/кг, вариант А) в группах малых (а); средних (б) и крупных (в) капель.

ри для газа, так что уменьшение концентрации  $\text{HNO}_3$  в газовой фазе весьма значительно и наблюдается по всему объему облака. Концентрация хуже растворимого газа  $\text{SO}_2$  также значительно уменьшается в облаке благодаря быстрой реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{S(VI)}$  в жидкой фазе (этот процесс увеличивает эффективную растворимость  $\text{SO}_2$ ). Концентрация  $\text{OH}$  в облаке (рис. 6) также уменьшается практически на порядок, не столько из-за слабого растворения  $\text{OH}$  в облачных каплях, сколько из-за ослабления фотохимического источника  $\text{OH}$  при снижении радиационных потоков в облаке. Увеличение концентрации  $\text{OH}$  до 50% над облаком происходит из-за увеличения скорости фотолиза озона с образованием  $\text{O}(^1\text{D})$ . Последующая реакция  $\text{O}(^1\text{D})$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и приводит к увеличению концентрации  $\text{OH}$ . На эво-

люцию слабо растворимых  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  влияют главным образом восходящие движения в облаке и изменения скорости фотолиза  $J(\text{NO}_2)$  над, внутри и под облаком, поскольку данные компоненты имеют малое время фотохимической релаксации. На рис. 7 хорошо виден эффект восходящей вентиляции, оказываемый конвективным облаком на медленно растворимые газы с источником на поверхности земли. Поскольку озон является слабо растворимым газом с большим временем фотохимической релаксации (по сравнению с временем жизни модельного, да и реального конвективного облака) и поскольку для расчетов в варианте (А) в качестве начального распределения мы задали постоянное отношение смеси озона в слое 0–8 км, в данном варианте расчетов не наблюдается каких-либо значительных измене-



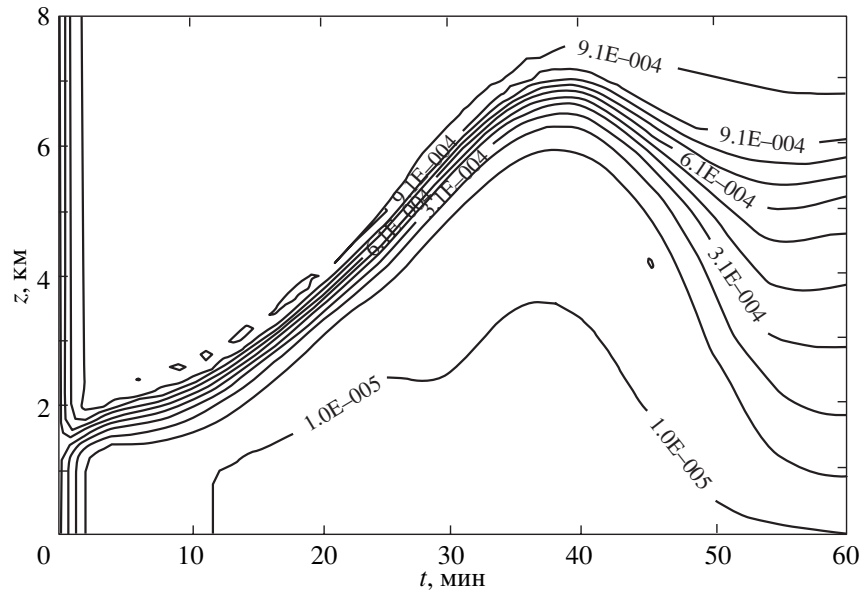


Рис. 4. Изменение со временем скорости фотолиза озона ( $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ), вариант А.

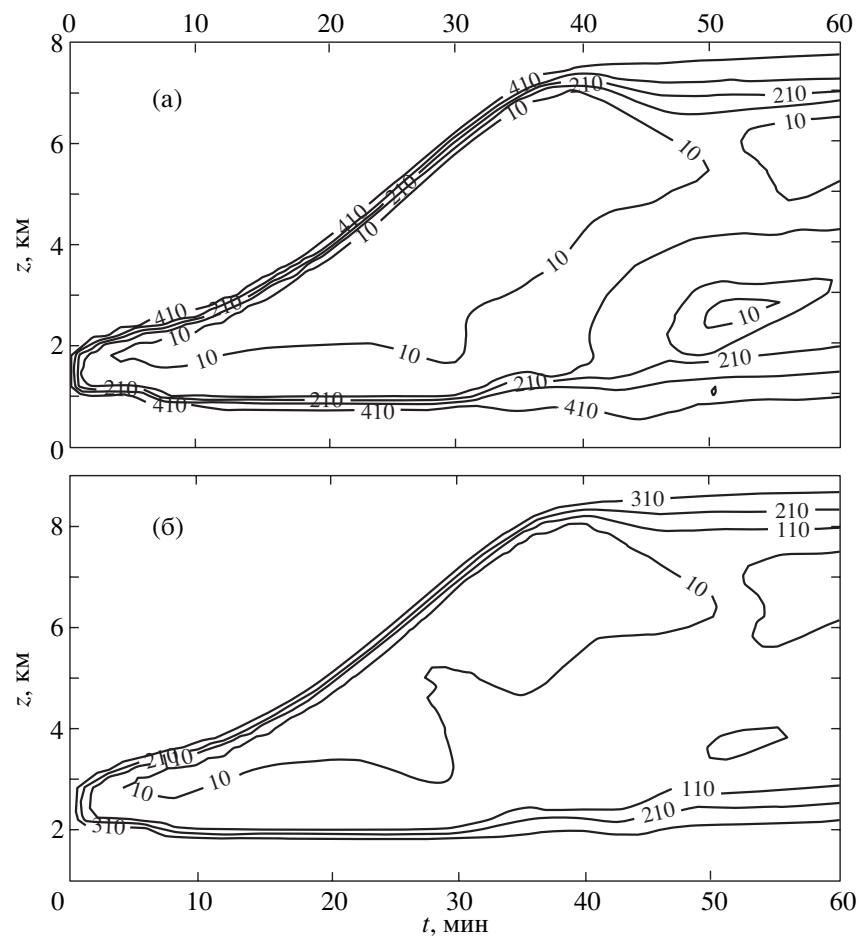


Рис. 5. Изменение со временем объемного отношения смеси ( $\text{трлн}^{-1}$ ) газозных  $\text{HNO}_3$  (а) и  $\text{SO}_2$  (б) в варианте А.

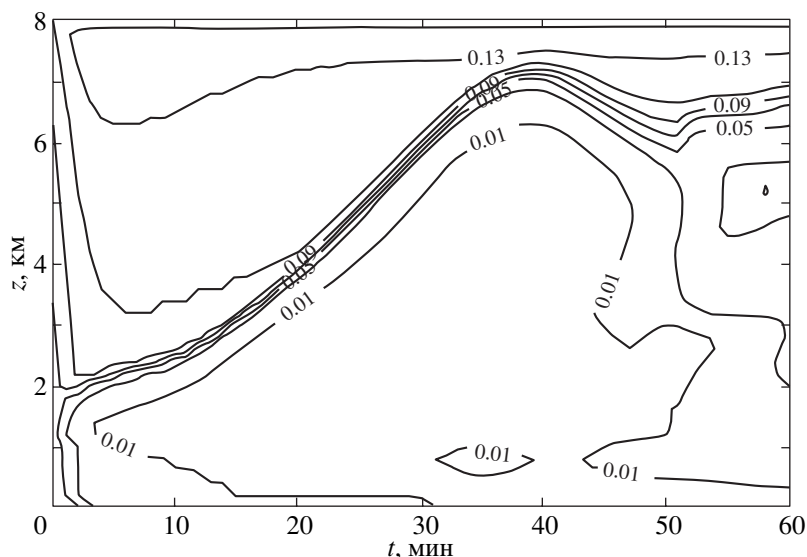


Рис. 6. Изменение со временем объемного отношения смеси (трлн<sup>-1</sup>) газофазного ОН в варианте А.

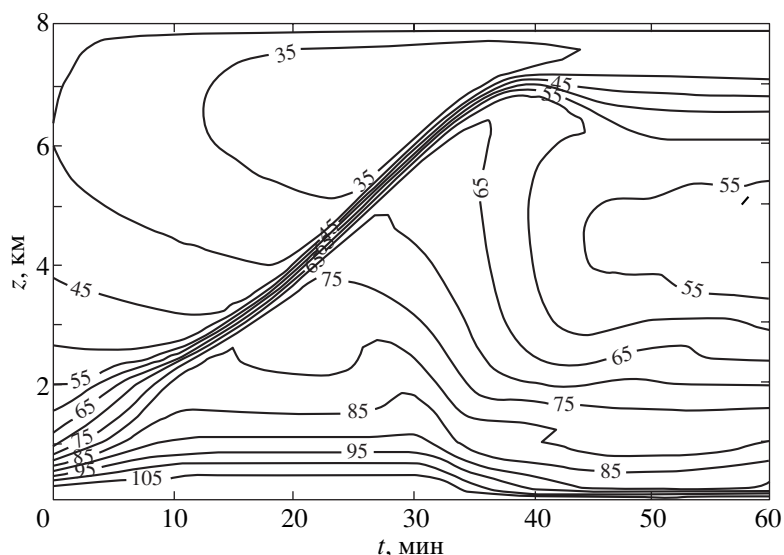


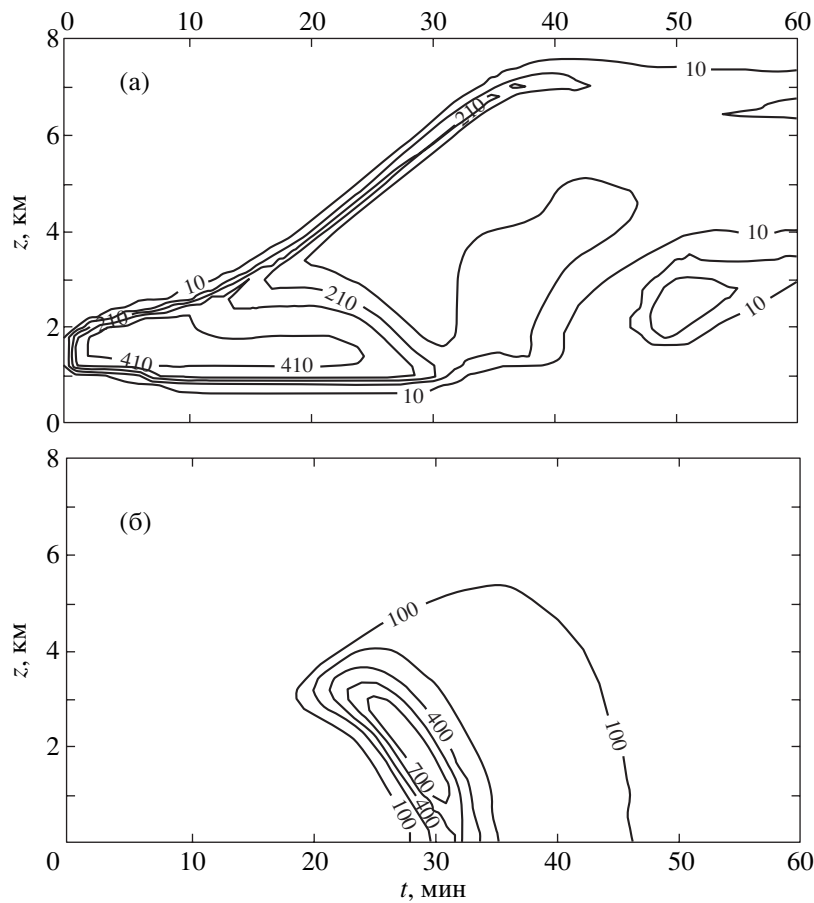
Рис. 7. Изменение со временем объемного отношения смеси (трлн<sup>-1</sup>) газофазного NO<sub>x</sub> в варианте А.

ний концентрации озона за время существования облака.

Эволюция химических примесей в жидкой фазе определяется размером капель, в которых растворена данная примесь. В нашей модели концентрация растворенных примесей в каждом классе размеров капель зависит не только от концентрации газовых компонент, перешедших в жидкую фазу, но и от количества химических компонент, перешедших из одного класса в другой в результате конденсации, испарения и коагуляции. Изменение концентрации примесей происходит пропорционально изменению водности капель в каж-

дом классе. Так, для жидкофазного HNO<sub>3</sub>t (рис. 8) вначале происходит увеличение концентрации в мелких каплях (рис. 8а). Затем наибольшая концентрация HNO<sub>3</sub>t наблюдается в крупных каплях (рис. 8б), но HNO<sub>3</sub>t вместе с осадками вымывается из атмосферы. В каплях среднего размера накопление HNO<sub>3</sub>t происходит перед образованием частиц осадков, а затем концентрация HNO<sub>3</sub>t относительно невелика. Такие же качественные изменения можно наблюдать и в эволюции S(VI).

На 30-й минуте развития облака средние значения концентраций S(VI), HNO<sub>3</sub>t, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>t и ОН в мелких облачных каплях составляют соответст-



**Рис. 8.** Изменение со временем объемного отношения смеси (трлн<sup>-1</sup>) жидкофазного HNO<sub>3</sub>t в малых (а) и крупных (б) каплях в варианте А.

венно  $4 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$  и  $3 \times 10^{-13}$  (Моль/л). Расчеты показывают, что концентрации этих примесей в частицах осадков имеют практически те же значения. С учетом различий моделей и начальных концентраций химических примесей эти величины достаточно хорошо соответствуют значениям концентраций S(VI), HNO<sub>3</sub>t, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>t и ОНа в жидкой фазе, рассчитанным в [27, 32, 33]. Полученные модельные значения концентрации S(VI) в 2–10 раз ниже, чем измеренные в облачной воде Петренчук [34]. Эту разницу можно объяснить тем, что модель не учитывает захват и вымывание облаком аэрозольных частиц, содержащих серные соединения, различиями в типах облаков, а также разницей концентраций SO<sub>2</sub> в газовой фазе в модели и в районах измерений. Измерения, проведенные Каутене и Лефевром [35], показали, что значения концентрации S(VI) в осадках из конвективных облаков на экваторе имеют тот же порядок величины  $10^{-6}$ , что и рассчитанные в нашей модели. Для лучшей сопоставимости с данными натурных измерений в модельных экспериментах следует задавать более согласованные с измеренными начальные профили газовых при-

месей, а также учитывать вымывание аэрозоля в облаке.

Эволюция общей концентрации азотных NO<sub>y</sub> (рис. 9а) и серных SO<sub>y</sub> (рис. 9б) соединений в газовой и жидкой фазах имеет схожий характер. Величины NO<sub>y</sub> и SO<sub>y</sub> определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{NO}_y = & \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 + \\ & + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{PAN} + \text{ClONO}_2 + \text{NOa} + \text{NO}_2\text{a} + \text{NO}_3\text{a} + \\ & + \text{PANa} + \text{HNO}_3\text{t} + \text{HNO}_2\text{t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_y = & \text{SO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{HS} + \text{HSO} + \text{HSO}_2 + \\ & + \text{HSO}_3 + \text{HSO}_4 + \text{S(VI)} + \text{SO}_2\text{t} + \text{CH}_3\text{SO}_4\text{t} + \\ & + \text{SO}_4^- + \text{HS} + \text{SO}_5^-. \end{aligned}$$

При формировании осадков в облаке наблюдается локальное увеличение концентрации растворимых компонент в нижней части облака вплоть до 60% по сравнению с начальными безоблачными условиями, что связано с дополнительным притоком газовых примесей внутрь облака из свободной тропосферы. После перехода облака

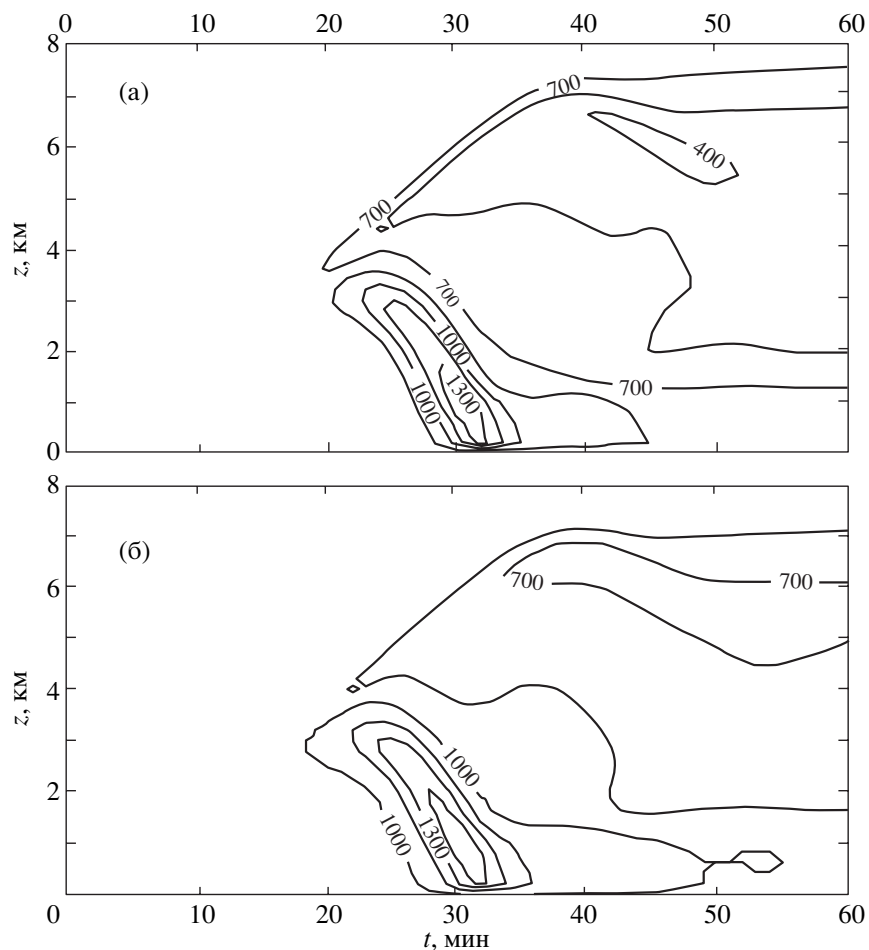


Рис. 9. Изменение со временем объемного отношения смеси суммы составляющих NO<sub>y</sub> (а) и SO<sub>y</sub> (б) (трлн<sup>-1</sup>) в варианте А.

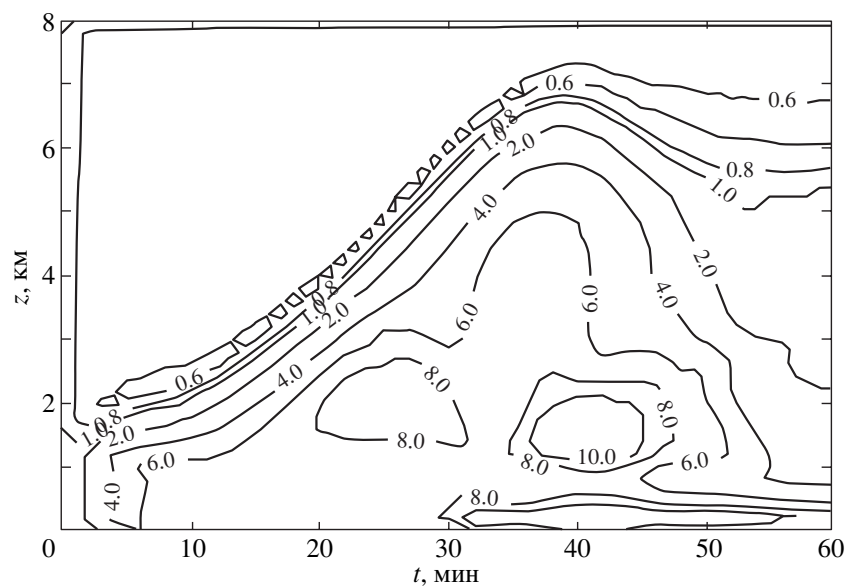
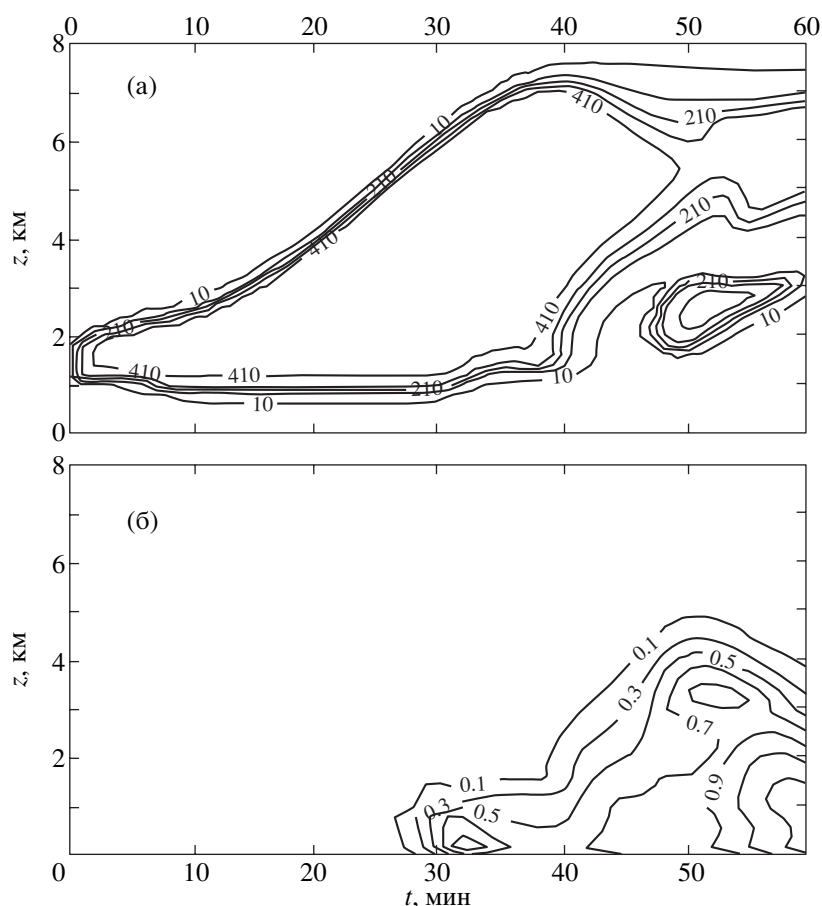


Рис. 10. Изменение со временем газофазной концентрации ОН в варианте А1 к концентраций в варианте А.



**Рис. 11.** Изменение со временем объемного отношения смеси (трлн<sup>-1</sup>) жидкофазного HNO<sub>3</sub>t в малых (а) и крупных (б) каплях в варианте А2.

в стадию зрелости (начало формирования осадков) происходит очищение атмосферного воздуха внутри облака от нитратных и сульфатных примесей при вымывании осадками, а также благодаря их выносу вместе с каплями через боковые границы облака. Последний процесс особенно интенсивен в верхней части облака, где наблюдается наиболее сильный эффект очищения. Локальное уменьшение NO<sub>y</sub> в этой части облака составило около 40%, а SO<sub>y</sub> около 20%.

**3.4. Влияние радиации и микрофизики на химические процессы в облаке.** В варианте А1 приняты скорости фотолиза для безоблачной атмосферы, что увеличивает потоки радиации внутри облака и уменьшает их на вершине облака и над ним. В первую очередь это влияет на концентрацию короткоживущих примесей, таких как ОН. Из рис. 10 видно, что такое задание скоростей фотолиза приводит к увеличению концентрации ОН почти на порядок внутри облака и ее уменьшению приблизительно на 30% над облаком.

Обмен химическими примесями между каплями разных размеров при их конденсации, испаре-

нии и коагуляции является ключевым механизмом перераспределения химических соединений в жидкой фазе. Это показали расчеты, проведенные в варианте А2, когда этот обмен был отключен. Из рис. 11а и 11б видно, что HNO<sub>3</sub> из газовой фазы полностью переходит в мелкие капли. Поскольку HNO<sub>3</sub> медленно растворяется в крупных каплях и отсутствует обмен примесью между каплями разных размеров, вымывания из тропосферы HNO<sub>3</sub> и NO<sub>y</sub> вместе с осадками практически не происходит, и они остаются в воздухе после испарения капель, что полностью противоречит данным всех измерений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная модель конвективного облака позволяет воспроизводить основные характеристики жизненного цикла облака, включая процессы формирования и выпадения осадков. Основное влияние облака на химический состав воздуха заключается в уменьшении концентрации хорошо растворимых примесей вследствие поглощения их облачными каплями и последующего вы-

мывания осадками. Радиационные процессы оказывают сильное влияние на короткоживущие примеси, поскольку в моделируемом конвективном облаке скорости фотоллиза основных примесей увеличивались на 60–80% над облаком и уменьшались практически на порядок внутри и под облаком. Перераспределение химических компонент между каплями разного размера определяется в значительной степени микрофизическими процессами коагуляции, конденсации и испарения. Восходящие потоки в конвективном облаке оказывают сильное влияние на вертикальное распределение слабо растворимых примесей в атмосфере, особенно при наличии их наземного источника.

Основные пути совершенствования модели, кроме перехода к более реалистичной двух- и трехмерной геометрии задачи, заключаются в более детальном описании поведения ядер конденсации и явном учете процессов дробления.

Данная работа выполнялась в рамках контракта с Национальным центром исследований по аэронавтике (Франция), контракт № 715.728/DA, В2/МА, а также была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 97-05-64266.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Численная схема расчета процессов конденсации и испарения

Запишем уравнение для пересыщения  $\Delta Q$ :

$$\Delta Q = Q_v - Q_{vs},$$

где  $Q_v(\rho_a, T)$  – отношение смеси водяного пара,  $Q_{vs} = Q_{vs}(\rho_a, T)$  – насыщающее значение отношения смеси,  $\rho_a$  – плотность атмосферного воздуха,  $T$  – температура.

Тогда, используя уравнения баланса энергии и отношения смеси водяного пара, можно записать:

$$\frac{\partial \Delta Q}{\partial t} = -C_k \Delta Q, \quad (\text{П.1})$$

где

$$C_k = K_k \left( 1 + \frac{\partial Q_{vs}}{\partial T} \frac{L}{c_p} \right),$$

$$K_k = \frac{K_k^0}{\rho_a Q_{vs}^0} \int_0^\infty m^{1/3} f(m) dm,$$

$K_k^0$  – коэффициент в уравнении скорости конденсационного роста капли:

$$\dot{m} = K_k^0 m^{1/3} \Delta Q / Q_{vs}, \quad (\text{П.2})$$

$L$  – скрытая теплота парообразования,  $c_p$  – удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении.

Формула (П. 2) записана в пренебрежении влиянием поверхностного натяжения и химического состава капли.

Уравнение (П.1) позволяет оценить значение шага по времени, необходимое для расчета процесса конденсации:  $\Delta t_c = \Delta t / \max(1, [C_k \Delta t])$ . При “замороженном” значении коэффициента  $C_k$  решение уравнения (П. 1) имеет вид:

$$\Delta Q^{l+1/2} = \Delta Q^l \exp(-C_k \Delta t_c / 2),$$

где  $l$  – номер шага по времени. Полученное значение пересыщения используется затем в следующей процедуре решения кинетического уравнения на подвижной сетке  $m_i = m_i(t)$ , которая обеспечивает точное выполнение закона сохранения числа частиц в процессе конденсации. Члены кинетического уравнения, описывающие процесс конденсации/испарения, записываются в виде:

$$\begin{aligned} & \int_{m_{i-1/2}(t)}^{m_{i+1/2}(t)} m \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial mf}{\partial m} \right) dm \approx \\ & \approx m_i(t) \int_{m_{i-1/2}(t)}^{m_{i+1/2}(t)} \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial mf}{\partial m} \right) dm = m_i(t) \frac{\partial N_i}{\partial t}, \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

где

$$N_i = \int_{m_{i-1/2}(t)}^{m_{i+1/2}(t)} f(m) dm.$$

Интеграл уравнения процесса конденсации/испарения имеет вид:  $N_i = \text{const}$ .

С другой стороны, выражение для  $N_i$  может быть записано в форме:

$$N_i = f_i \Delta m_i = M_i / m_i, \quad (\text{П.4})$$

где  $\Delta m_i = m_{i+1/2} - m_{i-1/2}$ .

Рассмотрим следующую схему движения сетки, гарантирующую выполнение условия  $m_{i-1/2}^{l+1} < m_{i+1/2}^{l+1}$ :

$$m_{1/2}^{l+1} = m_{1/2}^l + \Delta t_c \dot{m}_{1/2},$$

$$\Delta m_i^{l+1} = \Delta m_i^l (1 + A^+) / (1 - A^-),$$

$$m_{i+1/2}^{l+1} = m_{i-1/2}^{l+1} + \Delta m_i^{l+1}; \quad i = 1, \dots, N-1,$$

где  $A = \Delta t_c (\dot{m}_{i+1/2} - \dot{m}_{i-1/2}) / \Delta m_i^l$ ,  $A^+ = \frac{A + |A|}{2}$ ,  $A^- = \frac{A - |A|}{2}$ .

Таким образом, получается новое значение интервала масс  $\Delta m_i^{l+1}$  с концентрацией капель  $N_i^l$ . Поскольку процедура расчета процесса коагуля-

ции реализована на фиксированной сетке, необходимо найти концентрацию капель  $N_i^{l+1}$  с массами в интервале  $\Delta m_i^l$ , а именно:

$$N_i^{l+1} = \sum_{k=1}^{N-1} \frac{N_k^l \Delta_{ik}}{\Delta m_k^{l+1}},$$

где  $\Delta_{ik} = [m_{i-1/2}^l, m_{i+1/2}^l] \cap [m_{k-1/2}^{l+1}, m_{k+1/2}^{l+1}]$  — длина пересечения двух сеточных интервалов.

Расчет процесса конденсации заканчивается вычислением величин:

$$Q_{c_i}^{l+1} = m_i N_i^{l+1} / \rho_a, \quad Q_v^{l+1} = Q_v^l - \Delta Q_c,$$

$$T^{l+1} = T^l + \frac{L}{c_p} \Delta Q_c,$$

где  $Q_{c_i}^l$  — отношение смеси капель в соответствующем интервале размеров,  $\Delta Q_c = \sum_{i=1}^{N-1} (Q_{c_i}^{l+1} - Q_{c_i}^l)$ .

Тестовые расчеты показали, что предложенная схема дает результаты, хорошо согласующиеся с известным аналитическим решением, полученным для случая, когда скорость роста пропорциональна радиусу капли [36]. Максимальные отклонения от аналитического решения имеют место для капель малой массы при расчете испарения.

Описанная выше процедура повторяется  $k$  раз, где  $k = \Delta t / \Delta t_c$ , и на  $k$ -м шаге определяются окончательные значения отношения смеси водяного пара, влажности капель и температуры на данном шаге по времени.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iribarne J.V., Cho H.R. Models of cloud chemistry // *Tellus*. 1989. V. 41B. № 1. P. 2–23.
2. Gregoire P.J., Chaumerliac N., Nickerson E.C. Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry: advances in modeling the interactions between microphysical and chemical processes // *J. Atmosph. Chem.* 1994. V. 18. № 2. P. 247–266.
3. Roelofs G.J. Drop size dependent sulphate distribution in a growing cloud // *J. Atm. Chem.* 1992. V. 14. № 4. P. 109–118.
4. Audiffren N., Chaumerliac N., Renar M. Effects of a polydisperse cloud on tropospheric chemistry // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. № D20. P. 25949–25966.
5. Chen J-P., Lamb D. Simulation of cloud microphysical and chemical processes using a multicomponent framework // *J. Atm. Sci.* 1994. V. 51. № 18. P. 2613–2630.
6. Gurciullo C.S., Pandis S.N. Effect of composition variations in cloud droplet populations on aqueous-phase chemistry // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. № D8. P. 9375–9385.
7. Пененко В.В., Алоян А.Е. Математические модели взаимосвязей между термодинамическими и хими-

ческими процессами в атмосфере промышленных регионов // *Изв. АН. Физика атмосферы и океана*. 1995. Т. 31. № 1. С. 372–384.

8. Баранов В.Г., Довгалюк Ю.А., Станкова Е.Н. К выбору параметров конвективного облака для оценки эффекта воздействия // *Тр. ГГО*. 1986. Вып. 497. С. 96–105.
9. Shiino J. A numerical study of precipitation development in cumulus clouds // *Pap. Met. Geophys.* 1978. V. 29. № 4. P. 157–194.
10. Ogura Y., Takahashi T. The development of warm rain in a cumulus model // *J. Atm. Sci.* 1973. V. 30. № 2. P. 262–277.
11. Bradley M.M. Numerical simulation of nucleation scavenging with smoke plume above large fires // *Proc. International Conference on Energy Transformation and Interaction with Small and Mesoscale Atmospheric Process*, Lausanne, Switzerland, 1987.
12. Марчук Г.И. Численные методы в прогнозе погоды. Л.: Гидрометеоиздат, 1968. 117 с.
13. Kovetz A., Olund B. The effect of coalescence and condensation on rain formation in a cloud of finite vertical extent // *J. Atm. Sci.* 1969. V. 26. № 9. P. 1060–1065.
14. Stankova E.N., Zatevakhin M.A. The modified Kovetz and Olund method for the numerical solution of stochastic coalescence equation // *Proc. 12th International Conference on Clouds and Precipitation*. Zurich, 1996. P. 921–923.
15. Scott W.T., Chen-Yuan Chen. Approximate formulas fitted to the Davis-Sartor-Shafrir-Neuburger droplet efficiency calculation // *J. Atm. Sci.* 1970. V. 27. № 6. P. 698–700.
16. Hall W.D. A detailed microphysical model within a two-dimensional dynamic framework: model description and preliminary results // *J. Atm. Sci.* 1980. V. 37. № 11. P. 2486–2507.
17. Madronich S. Photodissociation in the atmosphere. I. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. № D8. P. 9740–9752.
18. Joseph J., Wiscombe W., Weinman J. The Delta-Eddington approximation for radiative flux transfer // *J. Atm. Sci.* 1976. V. 33. № 12. P. 2452–2459.
19. Radiative transfer in scattering and absorbing atmospheres: standard computational procedures / Ed. Lenoble J. Virginia, USA5 A. Deepak Publishing Hampton, 1985.
20. Kelley P., Dickerson R.R., Luke W.T., Kok G.L. Rate of NO<sub>2</sub> photolysis from surface to 7.6 km altitude in clear sky and clouds // *Geophys. Res. Lett.* 1995. V. 22. № 22. P. 2621–2624.
21. DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurilo M.J., Horward C., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // *JPL Publication 94-26*, Pasadena, CA, 1994.
22. Graedel T.E., Weschler C.J. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops // *Rev. Geophys. Space Phys.* 1981. V. 19. № 4. P. 505–539.
23. Allen M., Frederick J. Effective photodissociation cross section for molecular oxygen and nitric oxide in the Shu-

- mann-Runge bands // *J. Atm. Sci.* 1982. V. 39. № 9. P. 2066–2075.
24. *Stephens G.L.* Radiation profiles in extended water clouds. II. Parameterization schemes // *J. Atm. Sci.* 1978. V. 35. № 11. P. 2123–2132.
25. *Los A.M. van Weele, Duynkerke P.G.* Actinic fluxes in broken cloud fields // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. № D4. P. 4257–4266.
26. *Schwartz S.E., Freiberg J.E.* Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions // *J. Atmos. Environ.* 1981. V. 15. № 8. P. 1129–1144.
27. *Pandis S.N., Seinfeld J.H.* Sensitivity analysis of chemical mechanism for aqueous phase atmospheric chemistry // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. № D1. P. 1105–1126.
28. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* The role of clouds in tropospheric photochemistry // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 12. № 2. P. 229–267.
29. *Schwartz S.E.* Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds // *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems* / Ed. Jaesche W. Berlin: Springer-Verlag, 1986. P. 415–471.
30. *Modern numerical methods for ordinary differential equations* / Eds Hall G., Watt J.M. Oxford: Clarendon Press, 1976. 312 p.
31. *Dovgalyuk Yu.A., Zatevakhin M.A., Stankova E.N.* Numerical simulation of buoyant thermal using k-e model // *J. Appl. Meteorol.* 1994. V. 33. № 7. P. 1118–1126.
32. *Chameides W.L.* The photochemistry of a remote marine stratiform cloud // *J. Geophys. Res.* 1984, V. 89. № C4. P. 4739–4755.
33. *Jacob D.J.* Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. № C6. P. 9807–9826.
34. *Петренчук О.П.* Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 264 с.
35. *Cautenet S., Lefeivre B.* Contrasting behavior of gas and aerosol scavenging in convective rain: A numerical and experimental study in the African equatorial forest // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. № D6. P. 13,013–13,024.
36. *Шишкин Н.С.* Облака, осадки и грозовое электричество. Л.: Гидрометеоиздат, 1964. 351 с.