

УДК 621.382.2

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ПОСТРОЕНИЕ БАЗОВЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АТМОСФЕРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА RADM2

М. Ю. Куликов^{1,2*}, А. М. Фейгин^{1,2}

¹ Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород;

² Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Разработан метод автоматизированного построения базовых динамических моделей — математически корректно упрощённых моделей, в которых используется минимальный возможный набор динамических переменных, необходимый для корректного описания пространственно-временного поведения атмосферных фотохимических систем. В основе предложенного метода лежит численный поиск всех быстро эволюционирующих вблизи своих состояний равновесия химических компонент и выделение среди них медленных семейств, чьи характерные времена жизни оказываются много больше всех времён жизни входящих в них компонент. Метод применён к химическому механизму RADM2, используемому для моделирования загрязнений воздуха в урбанизированных регионах. Это позволило найти почти три десятка быстрых переменных данной системы, выделить среди них 3 перекрещивающихся медленных семейства и более чем в два раза уменьшить размерность соответствующей базовой динамической модели. Показано, что построенная модель хорошо (как качественно, так и количественно) воспроизводит результаты расчёта, полученные с помощью исходной полной модели и может быть использована как для непосредственного моделирования качества воздуха в приземном слое атмосферы с учётом реальных процессов переноса, так и для извлечения информации о химических веществах в тропосфере из доступных баз данных наблюдений.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение эволюции концентраций малых газовых составляющих традиционно считается одной из основных задач в исследовании атмосферы Земли. Эволюция малых газовых составляющих управляется фотохимическими процессами, которые, являясь одним из основных источников нагрева воздуха в средней атмосфере, оказывают влияние на большинство атмосферных параметров и обуславливают один из ключевых механизмов антропогенного воздействия на процессы, протекающие в различных областях атмосферы (озонные дыры, парниковый эффект, увеличение концентрации озона в приземном слое и др.). В свою очередь, фотохимические процессы подвержены влиянию всех типов атмосферного переноса, чувствительны к температуре, солнечной активности и другим атмосферным факторам. Поэтому исследование эволюции концентраций малых газовых составляющих является важной частью анализа возможных изменений состояния всей земной атмосферы.

Экспериментальное наблюдение за малыми газовыми составляющими атмосферы проводится с помощью двух групп методов: контактных и дистанционных. Контактные измерения осуществляются посредством наземных стационарных и передвижных химических станций, самолётов, зондов, стратостатов или ракет и, как правило, характеризуются более высокой точностью. При этом они имеют недостаточно хорошее горизонтальное покрытие, существенные ограничения по максимальной высоте (примерно 25 км для самолётов и зондов и 45÷50 км для стратостатов) либо, как в случае измерений с ракет, оказываются весьма дорогостоящими и поэтому проводятся эпизодически. Дистанционные методы позволяют зондировать атмосферу в существенно

* kulm@appl.sci-nnov.ru

большем диапазоне высот и горизонтальных координат. Однако для них актуальна проблема обеспечения необходимой точности, поскольку эти методы оперируют с интегральным сигналом, который формируется излучением, приходящим, как правило, из широкого диапазона высот, и почти всегда сильно зашумлённым. Поэтому, несмотря на многократный рост объёма данных наблюдений за эволюцией малых газовых составляющих в последние годы (прежде всего за счёт спутниковых наблюдений), число доступных прямым и регулярным измерениям малых газовых примесей по-прежнему невелико.

Естественный выход в такой ситуации — привлечение математических моделей атмосферных фотохимических систем (т. е. систем уравнений химической кинетики для концентраций малых газовых составляющих, учитывающих процессы переноса), которые к настоящему моменту созданы и в значительной степени проверены для большинства областей земной атмосферы. Основными задачами для данных моделей являются, во-первых, удовлетворительное воспроизведение наблюдаемого поведения интересующих нас малых газовых составляющих атмосферы, а во-вторых — извлечение информации о плохо измеряемых компонентах из имеющихся экспериментальных данных. В последнем случае математические модели используются для отыскания априорных связей между измеряемыми непосредственно и восстанавливаемыми характеристиками. Отметим, что такой подход к обработке данных наблюдений может значительно (в разы) увеличивать информативность результатов экспериментальных кампаний по исследованию атмосферы. Серьёзным препятствием широкому применению атмосферных фотохимических моделей в указанных целях является их высокая размерность: почти всегда в состав таких систем входит несколько десятков и более реагирующих между собой химических компонент, а эволюция этих систем зависит от большого числа параметров.

В работах [1, 2] было показано, что исследование эволюции атмосферных фотохимических систем наиболее удобно проводить с помощью математически корректно упрощённых моделей. Ниже, следуя работе [1], будем называть их базовыми динамическими моделями. Они сохраняют в интересующей области значений параметров основные качественные и количественные свойства «полной» системы, но включают при этом минимальное возможное число динамических переменных, описываемых дифференциальными уравнениями, и максимальное возможное число переменных, описываемых локальными во времени и пространстве алгебраическими соотношениями. Такие модели первоначально предназначались и были успешно использованы для анализа нелинейных динамических свойств атмосферных фотохимических процессов [1–10]. Сравнительно недавно стало ясно [11–13], что «врождённые» особенности базовых динамических моделей (минимальный необходимый для описания изучаемого явления порядок производных по времени; наиболее простой (но при этом адекватный) учёт пространственно-нелокальных связей; и, наконец, выделение в явном виде максимального возможного числа локальных во времени и пространстве соотношений между независимыми переменными полной модели) делают их эффективным инструментом для извлечения дополнительной информации из экспериментальных данных и хорошо сочетаются с байесовым подходом оценки точности восстанавливаемых характеристик.

В работах [1, 2] разработан метод построения таких моделей «вручную». Он был успешно применён для построения базовых динамических моделей полярной нижнестратосферной [1] и мезосферной [2] фотохимических систем. Так, например, базовая динамическая модель мезосферной фотохимической системы, описывающая эволюцию наиболее важных малых газовых составляющих данной области атмосферы ($O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3 , H , OH и HO_2), представляет собой систему семи уравнений, два из которых являются дифференциальными уравнениями первого порядка по времени, а оставшиеся образуют систему алгебраических уравнений, которая связывает значения быстрых компонент со значениями медленных переменных. Данная базовая динамическая

модель неоднократно применялась для анализа нелинейных динамических свойств мезосферных фотохимических процессов и численного моделирования атмосферного переноса. Эффективность применения данной модели для восстановления ненаблюдаемых вертикальных распределений концентраций малых газовых составляющих мезосферы продемонстрирована в работах [11–13], где в качестве экспериментальных данных использовались результаты спутниковых измерений параметров озона и гидроксила, полученные во время кампании CRISTA-MAHRSI. Это позволило восстановить вертикальные распределения концентраций ещё четырёх ключевых химических компонент мезосферы: атомарных кислорода и водорода, а также гидропероксида и паров воды — на высотах 50÷87 км в широких диапазонах широт, долгот и локальных времён.

Необходимо отметить, что ряд атмосферных фотохимических систем (например в тропосфере) оказываются существенно сложнее систем, указанных выше, и могут включать в себя несколько сотен реакций с участием нескольких десятков химических компонент. Это делает ручное построение базовых динамических моделей чрезвычайно трудоёмким. В связи с этим в данной работе разработан метод автоматизированного построения таких моделей на основании численного расчёта исходной полной модели интересующей нас системы. Данный метод применён к химическому механизму RADM2, предложенному в работе [14] для моделирования загрязнений воздуха в мегаполисах и включающему в себя 157 химических реакций с участием 57 компонент. В результате построенная базовая динамическая модель фотохимических процессов в приземном слое включает в себя систему из 22 дифференциальных и 26 алгебраических уравнений. Оставшиеся 9 компонент могут быть отнесены к параметрам. Показано, что данная модель хорошо (как качественно, так и количественно) воспроизводит результаты расчёта с помощью полной модели.

1. БАЗОВЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АТМОСФЕРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Основная идея построения таких моделей состоит в разделении переменных системы (т. е. концентраций включённых в неё химических компонент) на три группы в соответствии с соотношением между характерными временами их жизни τ (т. е. отношениями концентраций компонент к полным величинам их фотохимических стоков) и временным масштабом изучаемого явления τ_0 : параметры с $\tau \gg \tau_0$, чьи концентрации можно считать неменяющимися во времени величинами, зависящими только от координат, «медленные» переменные с $\tau \approx \tau_0$, эволюция которых описывается дифференциальными уравнениями, и «быстрые» переменные с $\tau \ll \tau_0$, которые (с учётом диссипативности атмосферных фотохимических систем) полагаются находящимися в состоянии мгновенного устойчивого равновесия и их значения определяются (в случае нульмерных моделей) из соответствующей системы алгебраических уравнений, получаемых приравнянием нулю производных по времени в отвечающих им уравнениях химической кинетики.

Важная особенность атмосферных фотохимических систем состоит в том, что определённые

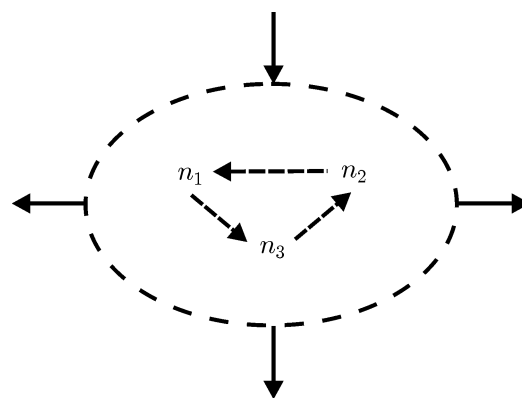


Рис. 1. Пример медленного семейства, состоящего из трёх быстрых переменных. Пунктирными стрелками показаны реакции внутри семейства, не изменяющие его полную концентрацию, сплошными — реакции, обеспечивающие его стоки и источники

группы быстрых переменных (разных для различных систем) могут образовывать медленные семейства (см. рис. 1), характерное время жизни которых существенно превышает индивидуальные времена жизни входящих в них быстрых компонент. Это происходит, когда скорости реакций «внутри» медленного семейства, не изменяющие его полную концентрацию

$$N_{\text{fam}} = \sum_{i=1}^m \alpha_i n_i, \quad (1)$$

где α_i — целые числа, m — число компонент семейства, оказываются много больше, чем скорости реакций, обеспечивающие стоки и источники суммарной концентрации этого семейства. Другими словами, характерное время жизни семейства существенно превышает индивидуальные времена жизни входящих в него быстрых компонент, т. е. $\tau_{\text{fast}} \ll \tau_{\text{fam}}$. Например, для упомянутой выше мезосферной фотохимической системы медленными являются семейства нечётных соединений кислорода O_x ($O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3) и водорода HO_x (H , OH , HO_2). В мезосфере время τ_{fam} этих семейств варьируется в диапазоне $10^3 \div 10^6$ с, тогда как все длительности τ_{fast} входящих в них быстрых компонент меньше 10^2 с. При этом фотодиссоциация H_2O ($H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$) является основным источником молекул и атомов именно для семейства HO_x , а не для H и OH .

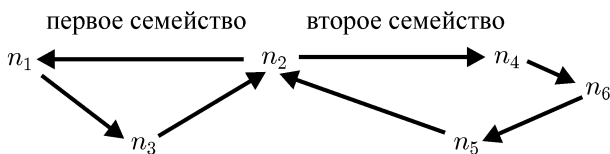


Рис. 2. Пример двух медленных семейств, перекрещивающихся по одной общей компоненте n_2

Непонимание концепции медленных семейств быстрых компонент может приводить к грубым ошибкам как при численном моделировании пространственно-временной эволюции конкретной атмосферной фотохимической системы, так и при извлечении информации о плохо измеряемых компонентах из имеющихся экспериментальных данных. Например, в работе [15] был предложен

метод восстановления пространственного распределения концентрации H_2O в мезосфере на основании условия фотохимического равновесия между концентрациями H_2O и OH , который в последующей работе [16] данных авторов был применён для исследования корреляции между данными наблюдений за полярными мезосферными облаками и результатами определения степени насыщенности воздуха водяными парами на высотах $80 \div 86$ км. В результате такого анализа было, в частности, установлено, что полярные мезосферные облака могут существовать в условиях, когда восстановленная по данным измерений гидроксила концентрация H_2O была заметно меньше, чем концентрация насыщенного водяного пара.

Отметим, что в одной и той же фотохимической системе может присутствовать одновременно несколько медленных семейств, которые могут быть независимыми (или почти независимыми) или перекрещиваться по одной (и более) общей быстрой компоненте (см. рис. 2). Так, например, в упомянутую выше полярную нижнестратосферную фотохимическую систему входят 2 семейства молекул Cl_y и NO_y , которые пересекаются по одной компоненте $ClNO_3$.

Перечислим основные особенности решения алгебраической системы уравнений, описывающей базовую динамическую модель и содержащей компоненты хотя бы одного медленного семейства:

$$I_1^{\text{fast}} - S_1^{\text{fast}} = 0, \quad \dots, \quad I_i^{\text{fast}} - S_i^{\text{fast}} = 0, \quad \dots, \quad I_m^{\text{fast}} - S_m^{\text{fast}} = 0, \quad (2)$$

где $I_i^{\text{fast}}(\mathbf{n}_{\text{fast}}, \mathbf{n}_{\text{slow}}, \mathbf{n}_{\text{param}}, t)$, $S_i^{\text{fast}}(\mathbf{n}_{\text{fast}}, \mathbf{n}_{\text{slow}}, \mathbf{n}_{\text{param}}, t)$ — суммарные источники и стоки i -й быстрой переменной, m — полное число данных компонент.

Во-первых, если в исходных уравнениях быстрых компонент семейства оставить только главные слагаемые (нулевое приближение), отвечающие реакциям, протекающим внутри семейства, то система алгебраических уравнений будет вырожденной (и не имеющей решения).

Во-вторых, если учитывать все члены, отвечающие исходному набору реакций в интересующей нас фотохимической системе, то решение этой системы соответствует условию равновесия для концентрации всего семейства,

$$\frac{d}{dt} N_{\text{fam}} = 0, \quad (3)$$

и на временном масштабе порядка времени жизни семейства или меньше это решение будет давать заведомо ошибочные концентрации быстрых компонент семейства и всех других быстрых переменных, с ними связанных.

В-третьих, если из алгебраической системы, описывающей базовую динамическую модель, удалить одно (любое) уравнение для одной из быстрых компонент этого семейства, а её концентрацию в оставшихся уравнениях положить равной истинному значению, то укороченная таким образом система будет правильно определять значения оставшихся быстрых переменных. Это свойство алгебраической системы уравнений, описывающих базовую динамическую модель, будем называть разрушением семейства.

Исходя из вышеуказанной идеи построения базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем, нетрудно сформулировать, что нужно сделать для правильной классификации семейств в исследуемой фотохимической системе в соответствии с соотношением между характерными временами их жизни τ_{fam} и временным масштабом изучаемого явления τ_0 :

1) В случае $\tau_{\text{fam}} \ll \tau_0$ условие равновесия семейства $dN_{\text{fam}}/dt = 0$ хорошо выполняется на временном масштабе изучаемого явления, так что наличие семейства можно не учитывать при построении базовой динамической модели.

2) В случае $\tau_{\text{fam}} \approx \tau_0$ концентрация семейства является медленной переменной и должна рассматриваться в качестве динамической переменной базовой динамической модели. Для этого необходимо, во-первых, «разрушить» семейство, т. е. удалить из описывающей базовую динамическую модель алгебраической системы уравнение для одной (любой) из быстрых компонент этого семейства. Во-вторых, нужно включить в систему дифференциальных уравнений базовой динамической модели одно уравнение, отвечающее этой компоненте. В случае наличия перекрещивающихся семейств наиболее логично удалять общие компоненты, чтобы минимизировать количество динамических переменных.

3) В случае $\tau_{\text{fam}} \gg \tau_0$ концентрация семейства должна рассматриваться в качестве параметра базовой динамической модели. Для этого необходимо заменить в алгебраической системе, описывающей базовую динамическую модель, одно уравнение для одной (любой) из быстрых компонент этого семейства на уравнение семейства:

$$N_{\text{fam}} = \sum_{i=1}^m \alpha_i n_i = \text{const}, \quad (4)$$

где m — полное число быстрых компонент.

Таким образом, как следует из вышесказанного, для построения базовой динамической модели интересующей нас атмосферной фотохимической системы необходимо, прежде всего, найти все быстрые переменные и выявить среди них медленные семейства (второго и третьего типа по указанной классификации) с учётом их возможного перекрещивания. В работах [1, 2] представлен метод построения таких моделей «вручную», в рамках которого проводится непосредственное определение характерных времён жизни τ всех компонент системы и их сравнение с временным масштабом τ_0 . Необходимо отметить, что для многих атмосферных малых газовых составляющих значения τ существенно зависят от момента локального времени, высоты и других характеристик конкретной фотохимической системы. Кроме того, медленные семейства в рамках такого подхода выделяются путём аналитического исследования основных источников и стоков в правых

частях уравнений баланса для быстрых переменных, что для высокоразмерных фотохимических систем представляется чрезвычайно трудоёмким. В данной работе представлен метод автоматизированного построения базовых динамических моделей на основании численного расчёта исходной полной модели фотохимической системы. Отметим, что для интересующего нас диапазона параметров такой расчёт требуется провести только один раз, тогда как построенная в рамках изложенных ниже процедур базовая динамическая модель может использоваться многократно как для прямого моделирования пространственно-временной эволюции малых газовых составляющих атмосферы с учётом реальных процессов переноса, так и для обратного моделирования по данным наблюдений.

2. АЛГОРИТМ «АВТОМАТИЧЕСКОГО» ПОСТРОЕНИЯ БАЗОВЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АТМОСФЕРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ПОИСК БЫСТРЫХ КОМПОНЕНТ

Для определения всех быстрых переменных исследуемой системы необходимо для каждой из них выразить её мгновенное равновесное значение как функцию параметров, времени и других переменных системы. В большинстве случаев эта функция, $n_i^{\text{равн}} = F_i(n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{\text{param}}, t)$, может быть записана явно или как решение уравнения

$$\frac{d}{dt} n_i = 0, \quad (5)$$

которое чаще всего является квадратным алгебраическим уравнением вследствие общей особенности атмосферной фотохимии: подавляющее большинство реакций протекают в газовой фазе и либо являются бимолекулярными, либо, в случае тримолекулярных реакций, в качестве третьей молекулы выступает молекула O_2 или N_2 , изменением концентраций которых можно пренебречь. В немногочисленных процессах с участием аэрозольных и облачных частиц, когда в системе идут несколько гетерогенных реакций (как, например, в случае полярной нижнестратосферной фотохимической системы), сравнительно небольшое количество трансцендентных зависимостей $F_i(n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{\text{param}}, t)$ легко рассчитывается численно.

Далее, вычисляем все величины $n_i^{\text{равн}}$ на всём интервале времени моделирования, после чего сравниваем ряд полученных данных $n_i^{\text{равн}}(t)$ с «истинной» эволюцией данной компоненты $n_i(t)$, полученной в результате расчёта полной модели. Если за весь интервал времени моделирования относительное отличие n_i и $n_i^{\text{равн}}$,

$$\delta_i(t) = \left| \frac{n_i - n_i^{\text{равн}}}{n_i} \right|, \quad (6)$$

оказывается много меньше 1, данную компоненту можно считать быстрой переменной. В противном случае переменная является медленной или параметром. Таким образом, в рамках автоматического построения базовой динамической модели быстрые переменные выделяются заданием величины δ_{max} . Обычно переменную можно считать быстрой, если относительное отличие n_i и $n_i^{\text{равн}}$ не превышает 5÷10 %. Тем не менее в каждом конкретном случае этот критерий определяется опытным путём из условия удовлетворительного количественного и качественного соответствия результатов расчёта временной эволюции наиболее важных компонент системы с помощью исходной полной модели и построенной базовой динамической модели и набора задач, в которых базовая динамическая модель далее будет использоваться. В частности, при извлечении информации о неизмеряемых химических веществах следует принимать во внимание точность необходимых для этого данных наблюдений. Интуитивно понятно, что не имеет смысла устанавливать δ_{max} много меньше точности измеренных данных.

3. АЛГОРИТМ «АВТОМАТИЧЕСКОГО» ПОСТРОЕНИЯ БАЗОВЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АТМОСФЕРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ПОИСК МЕДЛЕННЫХ СЕМЕЙСТВ

Для определения всех медленных семейств необходимо рассмотреть систему алгебраических уравнений (2) для найденных быстрых переменных. Отметим, что её решение определяет совместное равновесие всех быстрых переменных, т. е. функции

$$n_i^{\text{равн}} = F_i(n_1, \dots, n_{i-1}^{\text{равн}}, n_{i+1}^{\text{равн}}, \dots, \mathbf{n}_{\text{slow}}, \mathbf{n}_{\text{param}}, t). \quad (7)$$

Напомним, что на первом этапе, при нахождении быстрых переменных, мы рассматривали равновесие отдельных компонент, а концентрации $n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}$ были истинными значениями переменных (результаты расчёта полной модели). Численный расчёт системы уравнений (2) на интересующем нас интервале времени позволяет получить ряды данных $n_i^{\text{равн}}(t)$, после чего так же, как и в предыдущем пункте, необходимо сравнить их с истинной эволюцией концентрации $n_i(t)$, полученной в результате расчёта исходной полной модели.

Для последующего анализа определим два индикатора.

1) Индикатор существования семейства. Если среди быстрых переменных присутствует хотя бы одно медленное семейство, то решение системы алгебраических уравнений, в которую включены все компоненты этого семейства, будет, как отмечалось выше, определять ошибочные значения компонент семейства и ряда других быстрых переменных, связанных с ними химическими реакциями. Другими словами, в случае наличия семейства мы должны зарегистрировать существенное отличие между истинными n_i и равновесными $n_i^{\text{равн}}$ значениями некоторых быстрых переменных. В таком случае будем говорить, что система вырождена.

2) Индикатор разрушения семейства. Если из состава найденных быстрых переменных семейства удалить одну (любую) его компоненту ¹, то укороченная таким образом система будет правильно определять значения оставшихся быстрых переменных. В таком случае будем говорить, что укороченная система уравнений невырождена.

Таким образом, если в результате попарного сравнения значений $n_i^{\text{равн}}(t)$ и $n_i(t)$ выяснится, что система уравнений (2) является невырожденной, то среди обнаруженных нами быстрых компонент отсутствуют медленные семейства. В противном случае мы имеем, как минимум, одно медленное семейство и нам необходимо определить все его компоненты. Для этого последовательно исключаем по одной быстрой переменной из системы (2), проводя каждый раз новый расчёт оставшихся алгебраических уравнений. Если на каком-то этапе происходит разрушение семейства, это будет свидетельствовать о том, что найдена первая компонента медленного семейства. После этого возвращаем найденную компоненту в систему (2), система становится снова вырожденной, и продолжаем исключать оставшиеся компоненты до следующего разрушения семейства — так будет найдена вторая компонента семейства и т. д. В результате такой последовательности действий будут найдены все компоненты семейства. После этого проводим две проверки на возможное наличие других семейств, непересекающихся и пересекающихся с найденным. В первом случае рассматриваем систему алгебраических уравнений для всех быстрых компонент системы, за исключением компонент найденного семейства, и проверяем её на наличие семейства. В случае существования семейства находим его компоненты по описанной выше схеме и т. д. Во втором случае необходимо вернуться к исходной системе уравнений (2). Исключаем первую компоненту найденного семейства (т. е. сознательно разрушаем семейство), если семейство разрушается,

¹ Здесь и ниже под укорочением системы будем понимать формальный перевод компоненты в медленные переменные, т. е. исключение из системы (2) соответствующего ей алгебраического уравнения при одновременной подстановке в остальные уравнения системы (2) её истинной величины.

возвращаем компоненту обратно и исключаем следующую компоненту семейства и т. д. Если на каком-то этапе такого перебора разрушение семейства не происходит, это будет свидетельствовать о том, что зафиксировано второе медленное семейство, пересекающееся с найденным ранее, компоненты которого находим по описанной выше схеме и т. д.

Таким образом, представленный алгоритм позволяет отыскать все медленные семейства быстрых компонент атмосферных фотохимических систем.

4. БАЗОВАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА RADM2

Одной из актуальных научных проблем при исследовании химического состава атмосферы, имеющей важное прикладное значение, является моделирование возмущений концентраций малых примесей тропосферы, вызываемых естественными и антропогенными факторами. Значительное внимание к этой проблеме обусловлено, прежде всего, необходимостью контролировать и прогнозировать загрязнение воздуха в крупных урбанизированных регионах, в том числе в ситуациях, в которых на уровень загрязнения атмосферы существенно влияют природные пожары [17]. В частности, значительное превышение предельных концентраций ряда опасных веществ было отмечено в столичном регионе России в результате экстремальных природных пожаров 2002 и 2010 годов. [18]. Наиболее общим и эффективным путём оценки и прогноза химического состава тропосферы вообще и приземного слоя атмосферы в частности является моделирование в рамках трёхмерных химическо-транспортных моделей атмосферы (см., например, [19, 20]). В основе этих моделей лежат химические механизмы, в которых однотипные (по формальным признакам, т. е. с точки зрения химической формулы и протекающих с их участием реакций) летучие органические соединения с определёнными весовыми коэффициентами объединены в сравнительно небольшой набор групп (например ацетальдегид и высшие альдегиды, кетоны и т. д.), что позволяет заметно упростить соответствующие численные расчёты. Одним из таких механизмов является RADM2 (second generation of Regional Acid Deposition Model), предложенный в работе [14] для моделирования качества воздуха на региональных масштабах. Данный механизм включает в себя 157 химических реакций с участием 57 компонент: NO_2 , NO , HONO , NO_3 , N_2O_5 , HNO_4 , HNO_3 , O_3 , H_2O_2 , SO_2 , SULF , CO , ETH , HC_3 , HC_5 , HC_8 , OL_2 , OLT , OLI , ISO , TOL , CSL , XYL , HCHO , ALD , KET , GLY , MGLY , DCB , PAN , TPAN , ONIT , OP_1 , OP_2 , PAA , ORA_1 , ORA_2 , MO_2 , ETHP , HC_3P , HC_5P , HC_8P , OL_2P , OLTP , OLIP , TOLP , XYLP , ACO_3 , KETP , TCO_3 , OLN , XNO_2 , XO_2 , HO_2 , O^1D , O^3P , OH . Основными параметрами являются метеорологические данные (температура, влажность, скорость сухого осаждения, высота приземного слоя атмосферы и т. д.), а также мощности источников окислов азота NO_x , летучих органических соединений VOC и угарного газа CO . Химия приземного слоя атмосферы подвержена существенному внешнему воздействию с периодом в 1 сутки, связанному с вращением Земли и проявляющемуся в периодической модуляции коэффициентов фотодиссоциации двадцать одной компоненты механизма RADM2. Это приводит к существенным различиям в дневной и ночной эволюциях данной системы.

В результате применения разработанного метода построения базовых динамических моделей с помощью полной модели RADM2 и условия

$$\delta_i(t) = \left| \frac{n_i - n_i^{\text{равн}}}{n_i} \right| < 0,1 \quad (8)$$

найденно 28 переменных (O^1D , O^3P , OH , MO_2 , ETHP , HC_3P , HC_5P , HC_8P , OL_2P , OLTP , OLIP , TOLP , XYLP , ACO_3 , KETP , TCO_3 , OLN , XNO_2 , XO_2 , HO_2 , NO_3 , HNO_4 , OLT , OLI , CSL , ONIT ,

PAN, NO₂), которые являются быстрыми на временном масштабе 1 сутки, т.е. условие локального равновесия для этих компонент хорошо выполняется как днём, так и ночью. Из оставшихся переменных 9 могут быть отнесены к параметрам (ETH, ISO, GLY, H₂O₂, SO₂, SULF, PAA, ORA1, ORA2), а другие 20 (HONO, N₂O₅, HNO₃, O₃, HC₃, HC₅, HC₈, OL2, TOL, XYL, HCHO, ALD, KET, MGLY, DCB, TPAN, OP1, OP2, NO, CO) являются медленными.

Среди найденных быстрых переменных обнаружены три медленных перекрещивающихся семейства (см. рис. 3), для разрушения которых в рамках базовой динамической модели достаточно удалить, как нетрудно видеть, две переменные: PAN и NO₂ или ACO₃ и NO₂. В результате нульмерная базовая динамическая модель RADM2, корректным образом описывающая суточную эволюцию малых газовых составляющих приземного слоя атмосферы, включает в себя систему из 22 дифференциальных и 26 алгебраических уравнений. На рис. 4–6 в качестве примера представлены результаты расчёта полной и базовой моделей RADM2, полученные при сильно (на порядок) различающихся мощностях источников (*S*) загрязняющих веществ: окислов азота NO_x, летучих органических соединений VOC и монооксида углерода CO, — приводящих к различным сценариям динамики системы с высокой и низкой концентрацией приземного озона. Необходимо отметить, что озон является, по-видимому, наиболее важной фотохимической компонентой тропосферы с точки зрения пагубного влияния на биосферу и здоровье человека, и своих окислительных способностей. Кроме того, он является одним из парниковых газов. На рис. 5 и 6 показаны временные эволюции двух быстрых и двух медленных компонент данной системы, которые имеют наибольшие различия при использовании разных моделей. Из представленных рисунков

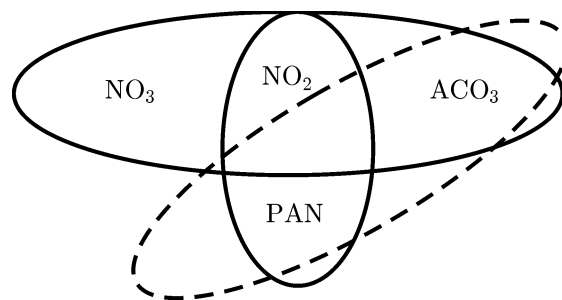


Рис. 3. Медленные семейства быстрых компонент RADM2

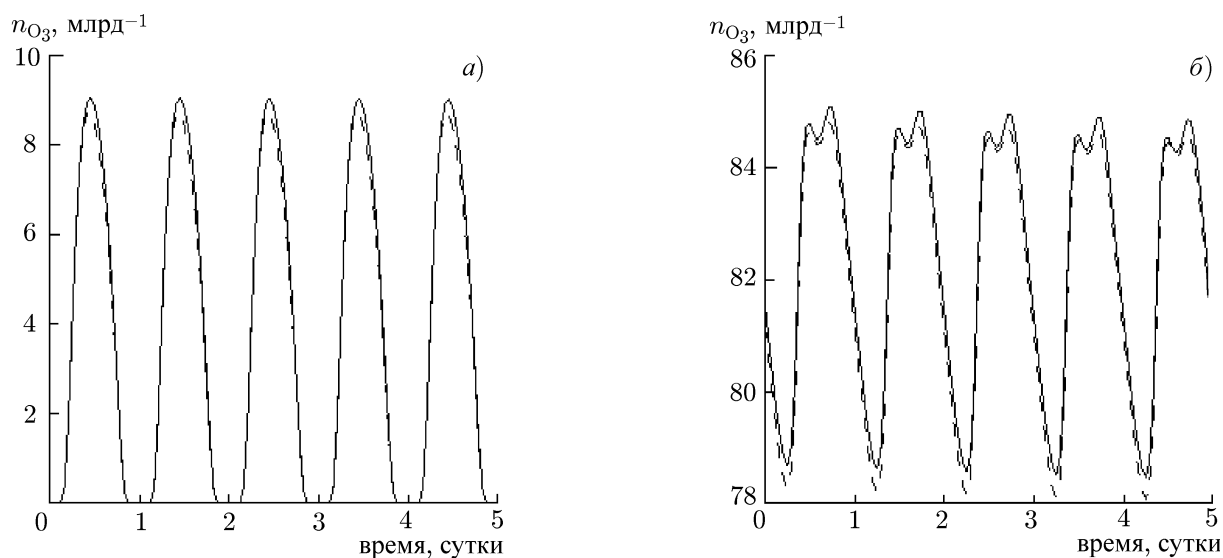


Рис. 4. Результаты расчёта полной (сплошные линии) и базовой (пунктирные линии) моделей RADM2. Панель *a* соответствует плотностям источников (по отношению к концентрации воздуха) $S_{\text{NO}_x} = 3$ млрд⁻¹/ч, $S_{\text{VOC}} = 0,42$ млрд⁻¹/ч, $S_{\text{CO}} = 0,34$ млрд⁻¹/ч, панель *б* — $S_{\text{NO}_x} = 0,3$ млрд⁻¹/ч, $S_{\text{VOC}} = 0,042$ млрд⁻¹/ч и $S_{\text{CO}} = 0,034$ млрд⁻¹/ч. Концентрация озона n_{O_3} выражена по отношению к концентрации воздуха

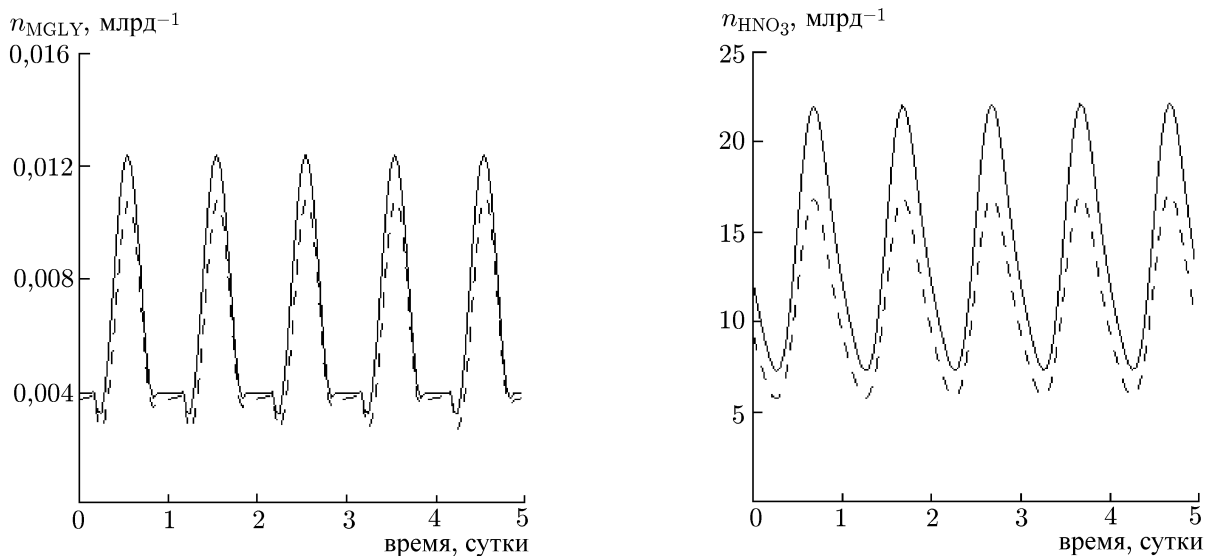


Рис. 5. Результаты расчёта полной (сплошные линии) и базовой (пунктирные линии) моделей RADM2 при плотности источников (по отношению к концентрации воздуха) $S_{\text{NO}_x} = 3 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$, $S_{\text{VOC}} = 0,42 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$ и $S_{\text{CO}} = 0,34 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$ (сценарий, соответствующий рис. 4а). Концентрации n_{MGLY} и n_{HNO_3} выражены по отношению к концентрации воздуха

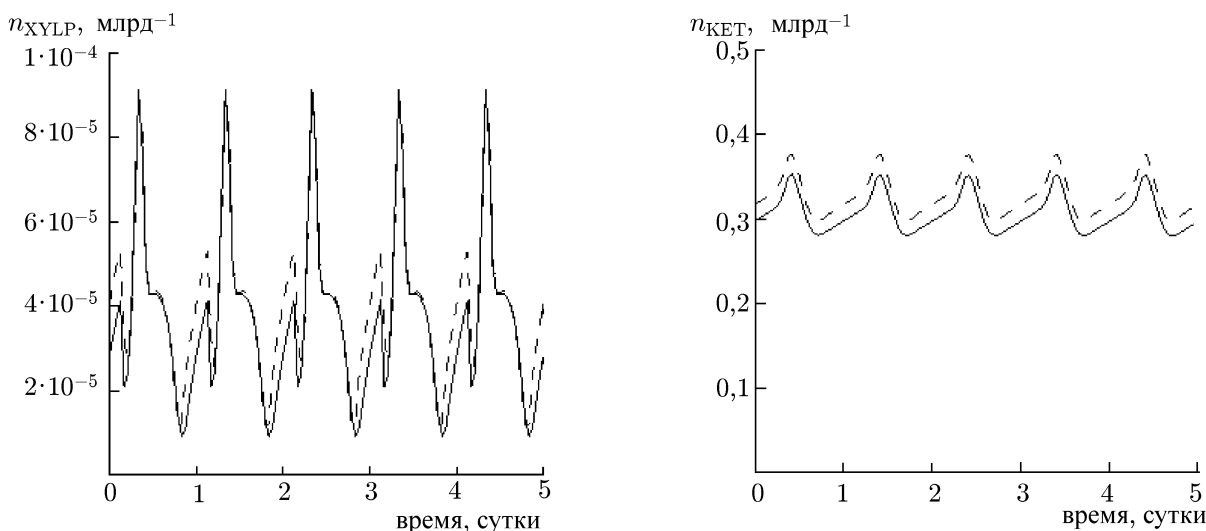


Рис. 6. Результаты расчёта полной (сплошные линии) и базовой (пунктирные линии) моделей RADM2 при плотности источников (по отношению к концентрации воздуха) $S_{\text{NO}_x} = 0,3 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$, $S_{\text{VOC}} = 0,042 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$ и $S_{\text{CO}} = 0,034 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}$ (сценарий, соответствующий рис. 4б). Концентрации n_{XYLP} и n_{KET} выражены по отношению к концентрации воздуха

можно видеть, что в обоих случаях базовая динамическая модель хорошо (как качественно, так и количественно) воспроизводит результаты расчёта, полученные с помощью полной модели. Как показывает наш детальный анализ, это соответствие наблюдается при любых возможных мощностях источников загрязняющих веществ и величинах других параметров моделей, в частности температуры и влажности воздуха приземного слоя атмосферы. Таким образом, построенная базовая динамическая модель может быть использована как для моделирования качества воздуха в загрязнённых регионах с учётом реальных процессов переноса, так и для извлечения информации о неизмеряемых химических веществах в тропосфере из доступных баз данных наблюдений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлен метод автоматизированного построения базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем, позволяющий определять полный набор быстрых компонент интересующей нас системы и выделять среди них все возможные медленные семейства, в том числе с учётом их возможного перекрещивания. Возможности метода продемонстрированы на примере одного из химических механизмов, применяемых для моделирования загрязнений воздуха в мегаполисах.

Работа поддержана грантом (соглашение от 27 августа 2013 года 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ) и РФФИ (12-05-00999-а, 13-05-00656-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feigin A. M., Konovalov I. B. // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. P. 26 023.
2. Feigin A. M., Konovalov I. B., Molkov Y. I. // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. P. 25 447.
3. Konovalov I. B., Feigin A. M. // Nonlinear Processes in Geophys. 2000. V. 7. P. 87.
4. Фейгин А. М. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т. 38. С. 581.
5. Куликов М. Ю. // Изв. вузов. Радиофизика. 2004. Т. 47, № 9. С. 739.
6. Куликов М. Ю., Фейгин А. М. // Изв. РАН. Сер. «Физическая». 2004. Т. 68, № 12. С. 1 796.
7. Kulikov M. Yu., Feigin A. M. // J. Adv. Space Res. 2005. V. 35, No. 11. P. 1 992.
8. Куликов М. Ю., Гаштури А. П. // Изв. вузов. Радиофизика. 2006. Т. 49, № 12. С. 1 043.
9. Kulikov M. Yu. // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. Art. no. D02305.
10. Kulikov M. Yu., Vadimova O. L., Ignatov S. K., Feigin A. M. // Nonlinear Processes in Geophys. 2012. V. 19. P. 501.
11. Куликов М. Ю., Фейгин А. М., Зоннеманн Г. Р. // Изв. вузов. Радиофизика. 2006. Т. 49, № 9. С. 760.
12. Kulikov M. Yu., Feigin A. M., Sonnemann G. R. // Atm. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 8 199.
13. Куликов М. Ю., Мухин Д. Н., Фейгин А. М. // Изв. вузов. Радиофизика. 2009. Т. 52, № 9. С. 618.
14. Stockwell W. R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. P. 25 847.
15. Summers M. E., Conway R. R., Englert C. R., et al. // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 3 601.
16. Stevens M. H., Conway R. R., Englert C. R., et al. // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 4 449.
17. Langmann B., Duncan B., Textor C., et al. // Atmos. Environ. 2009. V. 43. P. 107.
18. Konovalov I. B., Beekmann M., Kuznetsova I. N., et al. // Atmos. Chem. Physics. 2011. V. 11. P. 10 031.
19. Kukkonen J., Olsson T., Schultz D. M., et al. // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 1.
20. <http://www.acd.ucar.edu/wrf-chem>.

Поступила в редакцию 18 июня 2013 г.; принята в печать 31 июля 2014 г.

**AUTOMATED CONSTRUCTION OF THE BASIC DYNAMIC MODELS
OF THE ATMOSPHERIC PHOTOCHEMICAL SYSTEMS USING
THE RADM2 CHEMICAL MECHANISM AS AN EXAMPLE**

M. Yu. Kulikov and A. M. Feigin

The method of automated construction of the basic dynamic models, i.e., mathematically correctly simplified models using a minimum possible set of the dynamic variables, which is necessary for correct description of the spatiotemporal behavior of the atmospheric photochemical systems, is developed. The proposed method is based on numerical search for all chemical components rapidly evolving near their equilibrium states and sorting out slow families among them, whose characteristic lifetimes turn out to be much longer compared with those of their components. The method is applied to the RADM2 chemical mechanism which is used for simulation of the air contamination in urbanized regions. This allowed us to find almost thirty fast variables of the above-mentioned system, single out three crisscrossing slow families and reduce the dimension of the corresponding basic dynamic model more than twice. It is shown that the constructed model well reproduces (both qualitatively and quantitatively) the calculated results, which are obtained using the reference full-scale model, and can be used for both direct simulation of the air quality in the atmospheric boundary layer with allowance for the actual transfer processes and retrieval of information on the tropospheric chemical substances from the available observation data bases.