

В.К. Аргучинцев, В.Л. Макухин

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

На основе численного решения полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии предлагается модель переноса соединений серы, азота и углерода с учетом химических реакций. Приведены результаты численных экспериментов, характеризующие распространение примесей в Южном Прибайкалье для типичных метеорологических ситуаций.

В настоящее время для описания распространения атмосферных примесей и выявления причинно-следственных связей широко используются математические модели, позволяющие оценить возможные последствия тех или иных воздействий на окружающую среду. Достаточно полные обзоры литературы по моделированию переноса примесей содержатся в [1 – 10].

В последние годы интенсивно разрабатываются модели процессов образования кислотных осадков. В [4, 6, 11] описываются аналитические балансовые модели трансформации без учета процессов переноса и диффузии. По моделям лагранжева типа получены поля среднегодовых концентраций соединений серы и азота для Центральной Европы [12, 13]. Модели [12, 13] не учитывают явления на субрегиональном уровне, в том числе и орографические эффекты.

С использованием трехмерных моделей эйлерова типа, основанных на решении полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии, были рассчитаны эпизодические концентрации окислов серы и азота и продуктов их трансформации в Северной Америке [3, 7], в странах Европы и западной части территории нашей страны [3, 14–16], в центральной части о. Хонсю (Япония) [17].

Эйлерово-лагранжев подход использован при моделировании дальнего переноса и трансформации соединений серы и азота в Прибалтике [18]. В этой работе процессы переноса и диффузии изучаются раздельно в горизонтальном и вертикальном направлениях, не учтены орографические неоднородности.

В данной статье на основе решения полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии [19] предлагается модель переноса соединений серы, азота и углерода с учетом химических реакций. В качестве исходной используется система уравнений в следующем виде:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{V} \text{grad } S - W_g \frac{\partial S}{\partial x_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} K_i \frac{\partial S}{\partial x_i} - AS + F. \quad (1)$$

Здесь t – время; $\mathbf{V} = (u, v, w)$ – вектор скорости; u, v – горизонтальные и w – вертикальная компоненты вектора скорости движения воздуха вдоль осей декартовой прямоугольной системы координат (x_1, x_2, x_3) ; $S = \{S_j\}$ – тензор массовых концентраций исследуемых примесей ($j = \overline{1, n}$); K_1, K_2, K_3 – коэффициенты турбулентной диффузии по осям x_1, x_2, x_3 соответственно; $A(x_i, t) = \{A_{jk}(x_i, t)\}$ – матричный оператор, описывающий взаимодействие различных субстанций между собой и их локальные изменения ($i = \overline{1, 3}, k = \overline{1, (n^3 - n)/6}$); $F(x_i, t)$ – вектор-функция, описывающая источники примесей; $W_g = \{W_{gi}\}$ – тензор скоростей гравитационного оседания субстанций; n – количество субстанций в многокомпонентной среде.

Имея в виду решение задачи о распространении примесей над региональной областью, естественно предположить фоновое распределение концентраций субстанций известным. Из-за отсутствия детальной информации из наблюдений в качестве начальных условий приняты S_j , равные фоновому распределению, а при его отсутствии $S_j = 0$.

В качестве краевых условий приняты

$$\partial S_j / (\partial x_1) = 0 \text{ при } x_1 = 0, X,$$

$$\partial S_j / (\partial x_2) = 0 \text{ при } x_2 = 0, Y, \quad (2)$$

$$\partial S_j / (\partial x_3) = 0 \text{ при } x_3 = 0, H,$$

где $x_1 = 0, x_1 = X, x_2 = 0, x_2 = Y, x_3 = H$ – границы области счета. На уровне подстилающей поверхности при $z = \delta(x_1, x_2)$ поставлено граничное условие, учитывающее отражение и поглощение примесей в зависимости от свойств подстилающей поверхности.

Для построения вычислительного алгоритма решения дискретных аналогов уравнения (1) использовался метод расщепления [20]. На каждом малом интервале времени t рассматривалась схема, состоящая из двух этапов. На первом этапе реализуются перенос и диффузия для каждой субстанции независимо от других [19], а на втором этапе с учетом локальных преобразований и влияния источников осуществляются взаимная адаптация и взаимодействие всех субстанций:

$$\frac{\partial S_j}{\partial t} + \sum_{p=0}^n \sum_{q=p}^n \sum_{r=q}^n a_{jk} S_p S_q S_r = F_j, \quad (3)$$

$$\left\{ \sum_{p=0}^n \sum_{q=p}^n \sum_{r=q}^n a_{jk} S_p S_q S_r \right\} = A_{jk}, S_0 = 1,$$

$i = \overline{1, n}, k = \overline{1, (n^3 - n)/6}$. Таким образом, (3) можно рассматривать в каждой точке области интегрирования как систему обыкновенных дифференциальных уравнений, коэффициенты которой параметрически зависят от пространственных координат. Рассмотрение на отдельном этапе всех процессов взаимодействия и трансформации примесей позволяет проводить эксперименты с различными вариантами описания оператора $A(x_i, t)$ и вектор-функции $F(x_i, t)$ ($i = \overline{1, 3}$), не меняя структуры модели в целом.

Система уравнений (1), (2) численно интегрируется в декартовой системе координат с применением метода фиктивных областей [21]. Аппроксимация задачи по времени на первом этапе построена с помощью двуциклического полного расщепления [20]. Метод решения подробно изложен в [19]. Используемая неявная схема покомпонентного расщепления дает решение для некоммутирующих операторов со вторым порядком аппроксимации по времени и координатам. На втором этапе при решении системы уравнений (3) используется модификация полуявной двухшаговой схемы с хорошими стабилизирующими свойствами [22].

При промышленных выбросах примесей, таких как диоксид серы, оксиды азота и углерода, происходит ряд сложных химических и фотохимических реакций, в результате которых образуются новые, еще более токсичные вещества, например кислоты, что приводит к выпадению кислотных дождей. Так как атмосфера из-за наличия в ней свободного кислорода представляет собой систему, обладающую окислительными свойствами, то практически все реакции соединений серы и азота идут в сторону образования сульфатов и нитратов как высших форм окисления [11].

В рассматриваемой модели учитывается 156 химических реакций и 82 реагента, взятых из [3, 9, 23–26], их стехиометрические формулы и константы скоростей даны в приложении. Газофазное окисление диоксида серы осуществляется по реакциям R6, R77, R93, R115, R116, R134, R135, R137–R141, R143, R147–R152, R156, оксидов азота – по реакциям R7–R10, R25, R26, R28–R31, R51, R62, R70, R72, R79, R89, R91, R92, R117, R130, R136, R155. Наиболее интенсивно проходят реакции с радикалами OH, CH₃O и с атомарным кислородом. Важную роль в образовании радикалов играют фотохимические процессы. С наступлением темноты прекращаются реакции R1–R4, R22, R27, R33, R34, R40, R41, R43, R46, R48, R49, R55, R56, R59, R60, R88, R97, R128, R138–R141, R143, R147, остальные реакции с радикалами-окислителями.

Таким образом, газофазное окисление соединений серы и азота ночью может быть обусловлено только молекулярными реакциями, которые проходят существенно медленнее, чем радикальные [11]. Так, скорости молекулярных реакций R24, R29, R148 с озоном на несколько порядков величины ниже скоростей радикальных реакций. Образование серной кислоты происходит по реакции R153.

Характерной особенностью реакций газофазного окисления оксидов азота является то, что некоторые из них носят циклический характер и по существу не приводят к выведению

оксидов азота из атмосферы. В результате реакций R5, R24, R27, R29, R32–R34 устанавливается равновесное состояние между озоном, оксидом и диоксидом азота, характерное для данного уровня солнечного освещения. С наступлением темноты в результате продолжающихся реакций R24 и R32 происходит быстрое исчезновение оксида азота.

Азотная кислота образуется по четырем газофазным реакциям: R28, R38, R62, R89.

Приведем результаты численных экспериментов, характеризующих распространение атмосферных примесей от источников, которыми являются промышленные объекты городов Иркутска, Ангарска, Усолья-Сибирского, Черемхова, Зимы, Шелехова, Слюдянки и Байкальска. Для моделирования процессов была выбрана область интегрирования площадью $400 \times 250 \text{ км}^2$ и высотой 2 км над подстилающей поверхностью. Шаги по времени и горизонтали составляли соответственно 300 с и 5 км; шаги по вертикали задавались следующим образом:

$$\Delta z = \begin{cases} 50 \text{ м} & \text{для } z \leq 150 \text{ м,} \\ 150 \text{ м} & \text{--- } 150 < z \leq 300 \text{ м,} \\ 200 \text{ м} & \text{--- } 300 < z \leq 500 \text{ м,} \\ 500 \text{ м} & \text{--- } z > 500 \text{ м.} \end{cases}$$

Коэффициент турбулентной диффузии по вертикали задавался равным $10 \text{ м}^2/\text{с}$; $K_1 = (0,5 + \sqrt{V^2/2}) \Delta x_1$; $K_2 = (0,5 + \sqrt{V^2/2}) \Delta x_2$; ветер на верхней границе – северо-западный, скорость равна 10 м/с .

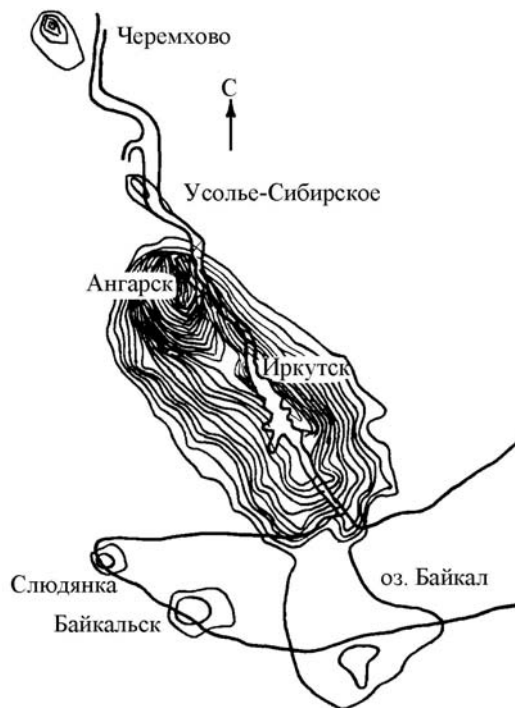


Рис. 1. Изолинии концентраций диоксида серы у подстилающей поверхности (шаг – 25 мкг/м^3)

На рис. 1–3 представлены рассчитанные приземные концентрации диоксидов серы и азота и оксида углерода в долях средних суточных предельно допустимых концентраций (таблица).

Анализ результатов численных экспериментов для различных метеорологических условий показывает, что наибольший вклад в загрязнение атмосферы над Южным Байкалом с превышением максимальных разовых предельно допустимых концентраций для оксидов серы и азота вносят Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК) и предприятия г. Слюдянка. Из-за различной высоты источников загрязнения примеси от БЦБК распространяются на большие расстояния, чем от предприятий Слюдянки.

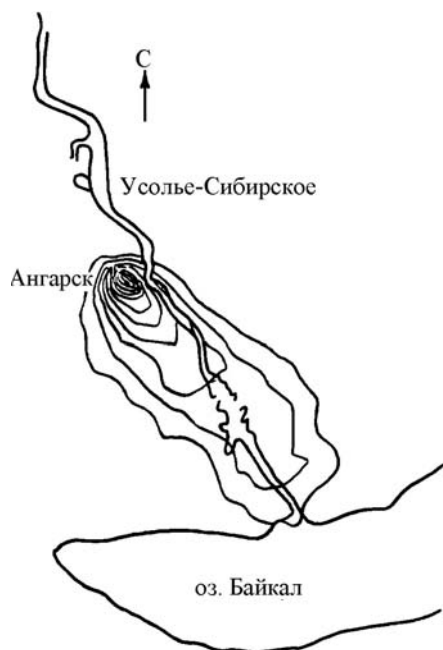


Рис. 2. Изолинии концентраций диоксида азота у подстилающей поверхности (шаг – 20 мкг/м³)

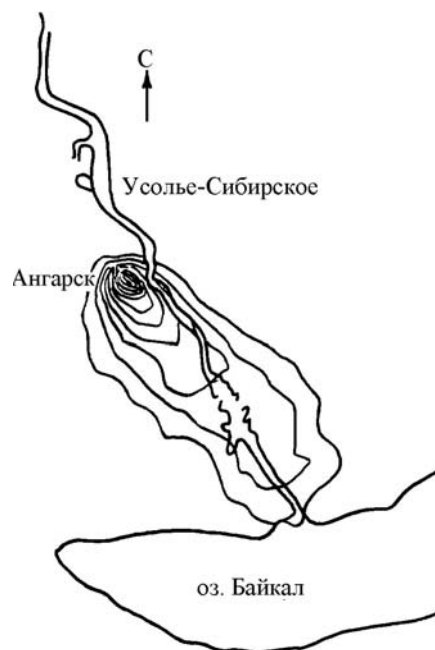


Рис. 3. Изолинии концентраций оксида углерода у подстилающей поверхности (шаг – 1500 мкг/м³)

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе [27]

Загрязняющие вещества	Предельно допустимые концентрации, мкг/м ³	
	максимальная разовая	средняя суточная
Диоксид серы	0,5	0,05
Диоксид азота	0,085	0,04
Оксид углерода	5	3

ПРИЛОЖЕНИЕ

Номер реакции	Реакция	Константа скорости реакции
1	2	3
R1	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$	$5,1 \cdot 10^{-5a}$
R2	$O(^1D) + M \rightarrow O + M$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
R3	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
R4	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^3P)$	$7,82 \cdot 10^{-4a}$
R5	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6,3 \cdot 10^{-34b}$
R6	$O(^3P) + SO_2 \rightarrow SO_3$	$5,68 \cdot 10^{-14}$
R7	$O(^3P) + NO \rightarrow NO_2$	$3 \cdot 10^{-11}$
R8	$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO_3$	$2,25 \cdot 10^{-11}$
R9	$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9,3 \cdot 10^{-12}$
R10	$O(^3P) + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1 \cdot 10^{-11}$
R11	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$7,7 \cdot 10^{-15}$
R12	$O(^3P) + OH \rightarrow O_2 + H$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
R13	$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$5,9 \cdot 10^{-11}$
R14	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$6,8 \cdot 10^{-14}$
R15	$2OH \rightarrow H_2O_2$	$6 \cdot 10^{-12}$
R16	$2OH \rightarrow H_2O + O$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
R17	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1,93 \cdot 10^{-15}$
R18	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4 \cdot 10^{-11}$
R19	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
R20	$2HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	$5,2 \cdot 10^{-32b}$

1	2	3
R21	$2\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,84 \cdot 10^{-30b}$
R22	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-5a}$
R23	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,63 \cdot 10^{-12}$
R24	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
R25	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
R26	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
R27	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$7,8 \cdot 10^{-3a}$
R28	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
R29	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$2,9 \cdot 10^{-17}$
R30	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-14}$
R31	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$	$1,08 \cdot 10^{-12}$
R32	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,9 \cdot 10^{-11}$
R33	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-1a}$
R34	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$2,2 \cdot 10^{-2a}$
R35	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$9,6 \cdot 10^{-13}$
R36	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$7,5 \cdot 10^{-15}$
R37	$2\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2,16 \cdot 10^{-15}$
R38	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	$3,38 \cdot 10^{-21}$
R39	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$1,44 \cdot 10^{-1a}$
R40	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$2,4 \cdot 10^{-5a}$
R41	$\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$1,7 \cdot 10^{-3a}$
R42	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$6,6 \cdot 10^{-12}$
R43	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$7,8 \cdot 10^{-7a}$
R44	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$
R45	$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{-1a}$
R46	$\text{HNO}_4 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$5,8 \cdot 10^{-6a}$
R47	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$
R48	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1D) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
R49	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1D) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
R50	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$8,25 \cdot 10^{-12}$
R51	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$7 \cdot 10^{-12}$
R52	$2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
R53	$2\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
R54	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
R55	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$5,3 \cdot 10^{-6a}$
R56	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{O}_2$	$6,8 \cdot 10^{-8a}$
R57	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
R58	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5,42 \cdot 10^{-12}$
R59	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	$2,8 \cdot 10^{-5a}$
R60	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$5,1 \cdot 10^{-5a}$
R61	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,42 \cdot 10^{-11}$
R62	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HCO}$	$6 \cdot 10^{-16}$
R63	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$ гетерогенная потеря	$1 \cdot 10^{-6a}$
R64	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$5 \cdot 10^{-12}$
R65	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
R66	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$2,3 \cdot 10^{-32b}$
R67	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
R68	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$

1	2	3
R69	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 \rightarrow$ $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^{-14}$
R70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2$	$8,8 \cdot 10^{-12}$
R71	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$
R72	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{NO}_2$	$8,7 \cdot 10^{-12}$
R73	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{O}_2$	$6,5 \cdot 10^{-12}$
R74	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
R75	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
R76	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,3 \cdot 10^{-20}$
R77	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
R78	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$8,4 \cdot 10^{-12}$
R79	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{ONO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
R80	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$5,07 \cdot 10^{-18}$
R81	$2\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{O}_2$	$9,94 \cdot 10^{-14}$
R82	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOCH}_2\text{CO}$	$8 \cdot 10^{-12}$
R83	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
R84	$2\text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
R85	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$	$8 \cdot 10^{-15}$
R86	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{-11}$
R87	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,49 \cdot 10^{-11}$
R88	$\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$6,8 \cdot 10^{-5a}$
R89	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$
R90	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ гетерогенная потеря	$1 \cdot 10^{-6a}$
R91	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
R92	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
R93	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{SO}_3$	$2 \cdot 10^{-17}$
R94	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2\text{H} + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
R95	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 \rightarrow$ гетерогенная потеря	$1 \cdot 10^{-6a}$
R96	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	$1,9 \cdot 10^{-4a}$
R97	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
R98	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3$	$6 \cdot 10^{-12}$
R99	$\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$1 \cdot 10^{-11}$
R100	$\text{CH}_3\text{SSCH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{S}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
R101	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^{-13}$
R102	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2^* + \text{CH}_3\text{CHO}$	$5 \cdot 10^{-18}$
R103	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_2^* + \text{CH}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-18}$
R104	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{SCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$
R105	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
R106	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HOCH}_2\text{CHO}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,35 \cdot 10^{-15}$
R107	$\text{CH}_2\text{O}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,72 \cdot 10^{-10}$
R108	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{O}_2$	$7,9 \cdot 10^{-14}$
R109	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
R110	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
R111	$\text{CH}_3\text{CHO}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{M}$	$1,72 \cdot 10^{-10}$
R112	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	$8,6 \cdot 10^{-14}$
R113	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$	$8,6 \cdot 10^{-14}$
R114	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$	$8,6 \cdot 10^{-14}$

1	2	3
R115	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,75 \cdot 10^{-14}$
R116	$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$1,75 \cdot 10^{-14}$
R117	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,75 \cdot 10^{-14}$
R118	$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-18}$
R119	$2\text{H-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2$	$1,35 \cdot 10^{-15}$
R120	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$5,6 \cdot 10^{-12}$
R121	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$4,38 \cdot 10^{-15}$
R122	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$4,38 \cdot 10^{-15}$
R123	$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$4,38 \cdot 10^{-15}$
R124	$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_3\text{OH}$	$4,38 \cdot 10^{-15}$
R125	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{M}$	$8 \cdot 10^{-27b}$
R126	$\text{HOCH}_2\text{CHO}_2\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H-C}_3\text{H}_7\text{O}$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
R127	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
R128	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}$	$3 \cdot 10^{-5a}$
R129	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{COCH}_3$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
R130	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
R131	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCHO}$	$1,66 \cdot 10^{-15}$
R132	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
R133	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2,8 \cdot 10^{-11}$
R134	$\text{H-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H-C}_3\text{H}_7\text{O}$	$1 \cdot 10^{-16}$
R135	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-16}$
R136	$\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{ONO}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2 + 2\text{CH}_2\text{O}$	$7,6 \cdot 10^{-12}$
R137	$\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_2^*$	$1,4 \cdot 10^{-5a}$
R138	$\text{SO}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
R139	$\text{SO}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$
R140	$\text{SO}_2^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
R141	$\text{SO}_2^* + \text{CO} \rightarrow \text{SO} + \text{CO}_2$	$4,3 \cdot 10^{-15}$
R142	$\text{OH} + \text{HNO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-12}$
R143	$\text{SO}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$
R144	$\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$	$6,7 \cdot 10^{-14}$
R145	$\text{SO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{NO}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
R146	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$	$8,4 \cdot 10^{-17}$
R147	$\text{SO}_2 + \text{SO}_2^* \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$
R148	$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{-22}$
R149	$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_3$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
R150	$\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH}$	$1 \cdot 10^{-18}$
R151	$\text{SO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}_2$	$1 \cdot 10^{-20}$
R152	$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{SO}_3$	$1 \cdot 10^{-17}$
R153	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$9 \cdot 10^{-13}$
R154	$\text{HSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	$4 \cdot 10^{-13}$
R155	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4,3 \cdot 10^{-12}$
R156	$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OSO}_2$	$5 \cdot 10^{-13}$

^a – константа скорости реакции первого порядка (с^{-1});

^b – константа скорости реакции третьего порядка ($\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{число молекул}^{-1}$); остальные являются константами скоростей реакций второго порядка ($\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{число молекул}^{-1}$). Константы скоростей приведены при стандартных условиях.

1. Белов П. Н., Комаров В. С. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 2. С. 195–203.

2. Алоян А. Е., Макаренко С. В. // Вычислительные процессы и системы. М.: Наука, 1993. С. 137–163.

3. Langner J. and Rodhe H. // *J. of Atmospheric Chemistry*. 1991. 13. P. 225–263.
4. Huertas M. L. and Lopez A // *Atmospheric Research*. 1990. 25. P. 363–374.
5. Пененко В. В., Скубневская Г. И. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1757–1776.
6. Whelpdale D. M. et al. // *Tellus*. 1988. 40B. P. 1–15.
7. Chang J. S. et al. // *J. of Geophys. Research*. 1987. V. 92. D12. P. 14.681–14.700.
8. Мониторинг трансграничного переноса загрязняющих воздух веществ / Ю.А. Израэль, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман и др. Л.: ГМИ, 1987. 304 с.
9. Derwent R. G. // *Air pollution by nitrogen oxides*. Amsterdam: Elsevier. 1982. P. 309–325.
10. Вельтищева Н. С. Вопросы дальнего переноса загрязняющих воздух веществ. Обзорная информация. Обнинск: ВНИИГМИ МЦД, 1979. В. 5. 55 с.
11. Израэль Ю. А. и др. Кислотные дожди. Л.: ГМИ, 1989. 270 с.
12. Заводски Д. // *Проблемы фоновго мониторинга состояния природной среды*. Л.: ГМИ, 1986. Вып. 4. С. 173–180.
13. Eliassen A., Saltbones J. EMEP MSC-W. Rep. 1/82. 1982. 49 p.
14. Дымников В. П., Алоян А. Е. // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1990. Т. 26. N 12. С. 1237–1247.
15. Пененко В. В., Алоян А. Е. Модели и методы для задач охраны окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1985. 256 с.
16. Алоян А. Е. // *Численные методы в задачах физики атмосферы и охраны окружающей среды*. Новосибирск, 1985. С. 59–72.
17. Kitada T., Igarashi K., Owada M. // *J. of Climate and App. Meteorol*. 1986. V. 25. P. 767–784.
18. Сираков Д. Е. и др. // *Ж. экологической химии*. 1993. N 1. С. 23–26.
19. Аргучинцев В. К. // *Оптика атмосферы и океана*. 1994. Т. 7. N 8. С. 1106–1111.
20. Марчук Г. И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 320 с.
21. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1980. 534 с.
22. Пасконов В. М., Полежаев В. И., Чудов П. А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984. 285 с.
23. Керр Дж. А. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. В. 10. С. 1627–1653.
24. Atkinson R. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1989. V. 18. P. 881–1109.
25. Stockwell W. R. and Calvert J. G. // *J. of Geophysical Research*. 1983. V. 88. C11. P. 6673–6682.
26. Gidel L. T., Crutzen P. J., Fishman J. A. // *J. of Geophysical Research*. 1983. V. 88. C11. P. 6622–6640.
27. Атмосфера. Справочник. Л.: ГМИ, 1991. 509 с.

Лимнологический институт СО РАН,
г. Иркутск

Поступила в редакцию
26 января 1996 г.

V. K. Arguchintsev, V. L. Makukhin. **Mathematical Simulation of Aerosols and Gaseous Admixtures Transfer in Boundary Atmospheric Layer.**

The model of sulphure, nitrogen and carbon compounds travel is proposed on the base of the numerical solution of a semiempirical equation of turbulent diffusion with respect to chemical reactions. The results of numerical experiments are presented characterizing the mixtures spreading in Southern regions round the Lake Baikal for typical meteorological situations.