

С.П. Смышляев, Т.С. Ермакова, С.В. Мостаманди, А.Р. Курганский

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ АТМОСФЕРЫ В РЕГИОНАЛЬНОМ МАСШТАБЕ

S.P. Smyshlyayev, T.S. Ermakova, S.V. Mostamandi, A.R. Kurgansky

CHEMICAL ATMOSPHERIC GASES TRANSFORMATION MODELING FOR REGIONAL SCALE

Создана новая химическая схема трансформации химически активных малых газовых составляющих атмосферы в региональном масштабе. Схема основывается на списке химических газов атмосферы, имеющих времена жизни, соответствующие временным и пространственным масштабам региональной изменчивости. В схему включены процессы фотодиссоциации и химические реакции, скорости которых оцениваются на основе принципов химической кинетики. На основе оценки скоростей химических реакций оцениваются времена жизни и характерные времена трансформации малых газов нижней атмосферы.

Ключевые слова: химические реакции, атмосферные малые газы, химическое время жизни, химическая кинетика.

A new chemical scheme to trace gases evolution in the atmosphere has been created for regional scale. The scheme is based on the list of chemically active atmospheric gases and estimation of their chemical lifetime to compare with the regional space and temporal evolution. The scheme made of photodissociation processes and chemical reactions, which rates are calculated based on the chemical kinetics rules. These rate estimations are used to evaluate the chemical lifetime and time of transformation for the atmospheric trace gases.

Keywords: chemical reactions, atmospheric trace gases, chemical lifetime.

Введение

Сердцем системы контроля и прогноза газового состава воздуха является схема учитываемых в ней химических процессов. Эта схема включает в себя, во-первых, создание списка первичных, т.е. химически активных примесей геосферы, попадающих в нее непосредственно в результате природных и антропогенных процессов, во-вторых, определение вторичных химических составляющих геосферы, т.е. примесей, образующихся в результате трансформации первичных загрязнителей, в-третьих, определение списка важных для рассматриваемого региона химических реакций трансформации первичных и вторичных загрязнителей и, в-четвертых, задания параметров, необходимых для оценки скоростей учитываемых химических реакций.

При теоретическом моделировании процессов, определяющих распределение и изменчивость химически активных примесей атмосферы в региональном масштабе, необходимо принимать во внимание особенности маломасштабных эффектов. Во-первых, при исследовании региональных процессов целесообразно использовать

модельную сетку более высокого разрешения, чем для глобальной модели. Во-вторых, для региональной модели во многих случаях нет необходимости учитывать сферичность и достаточно проводить расчеты в декартовой системе координат. В-третьих, при исследовании региональных особенностей изменчивости химически активных примесей атмосферы имеет смысл ограничиваться синоптическим периодом, т.е. порядка недели, для модельных расчетов, так как на более длительных временных интервалах начинают сказываться глобальные эффекты. В-четвертых, необходимо предусмотреть стыковку глобальной и региональной моделей для учета взаимного влияния процессов разного масштаба. Наконец, нужно учитывать региональные особенности атмосферных химических процессов и принимать во внимание соотношение химических времен жизни исследуемых газов и временных масштабов моделирования. Целью настоящей работы как раз и является разработка схемы химических процессов, влияющих на изменчивость малых газовых составляющих атмосферы в региональном масштабе.

Особенности атмосферных химических процессов в региональном масштабе

Предметом исследования изменчивости химического состава атмосферы в региональном масштабе, как правило, является качество воздуха, т.е. содержание химически активных примесей атмосферы в пограничном слое атмосферы [9]. Содержание газов в приземном слое атмосферы определяет условия для комфортного существования человека, других биологических организмов и растений. Среди примесей, определяющих качество приземного воздуха, можно выделить первичные составляющие, попадающие в атмосферу непосредственно с земной поверхности, и вторичные примеси, образующиеся в атмосфере в результате химических реакций с участием первичных газовых загрязнителей [7]. Многие атмосферные газы могут иметь как первичную, так и вторичную природу попадания в приземный слой [4]. Контроль содержания первичных загрязнителей атмосферы осуществляется путем инвентаризации их поверхностных источников в зависимости от географического положения и временной изменчивости, а также оценки скорости их химического и физического разрушения в атмосфере [6]. Для оценки содержания вторичных загрязнителей приземного слоя атмосферы необходимо рассчитывать скорости их химического образования и разрушения в атмосфере на основе задания схемы химических реакций, важных для регионального масштаба.

Среди вторичных газов, определяющих качество воздуха в региональном масштабе, важнейшими компонентами являются озон, гидроксильные радикалы и окислы азота [9]. При этом окислы азота могут иметь и первичные источники, т.е. попадать в атмосферу с земной поверхности [1]. Содержание озона и окислов азота в приземном слое определяет токсичные свойства воздуха, а гидроксильные радикалы являются основными окислителями первичных загрязнителей и от их содержания зависит самоочищающая способность атмосферы в регионе исследования [5].

Для местной продукции озона и гидроксильных радикалов основное значение имеет влияние первичных химических загрязнителей атмосферы и, прежде всего, летучих органических компонентов (ЛОК) неметановой группы в совокупности с процессами окисления метана и окиси углерода [2]. Для решения задач загрязнения атмосферы в зонах с интенсивными выбросами ЛОК необходимо учитывать детали

химической трансформации каждого компонента ЛОК, которых насчитывается несколько десятков. Соответственно, количество химических реакций в схеме модели возрастает до нескольких сотен [3]. Использование сложных химических схем региональных химических процессов, а также их частичных упрощений возможно в региональных моделях химической погоды, однако для многих региональных задач контроля качества воздуха, а также учебных целей можно использовать упрощенную схему региональной химии атмосферы, которая предлагается в настоящей работе.

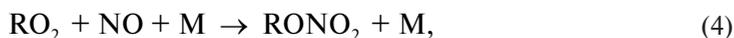
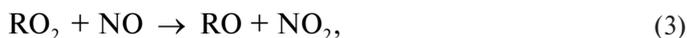
Если обозначить за RH обобщенный компонент группы ЛОК, который содержит углеродную группу R и водород H, то начало процесса окисления этого компонента, по аналогии с метаном, начинается с реакций с гидроксильным радикалом:



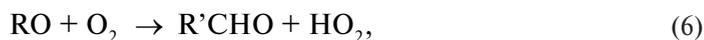
которая сопровождается реакцией рекомбинации с молекулярным кислородом с образованием алкального пероксирадикала RO_2



Алкальный пероксирадикал может реагировать с окисью азота по двум возможным каналам реакции:



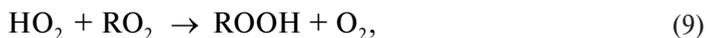
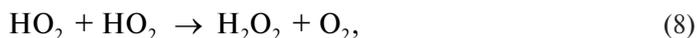
Реакция (3) ведет, с одной стороны, к образованию двуокиси азота, которая в дальнейшем, в результате фотолиза (5) приводит к образованию атомарного кислорода, озона и может способствовать дополнительному образованию гидроксильных радикалов. Реакция (4) ведет к образованию резервуарной компоненты и может рассматриваться как прерывание цепочки окисления компоненты ЛОК. Значимость этой реакции по сравнению с другим каналом (3) возрастает по мере увеличения размера углеродного радикала R, т.е. количества углеродных связей в нем. Другой продукт реакции (3) алкокси радикал RO может реагировать с молекулярным кислородом, образуя карбонил за счет отщепления атома водорода:



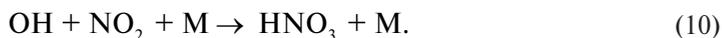
Для легких компонентов ЛОК реакция (6) может означать конец цепочки окисления. При этом пероксиводородный радикал HO_2 может дальше реагировать с окисью азота по реакции (7) с формированием двуокиси азота. Таким образом, в результате цепочки окисления одного компонента летучих органических компонентов может образовываться две молекулы озона, могущие дальше приводить к формированию гидроксильных радикалов и влиять на время жизни метана и окиси углерода.

Для более тяжелых компонентов ЛОК, имеющих большее количество углеродно-водородных связей, карбонил может дальше окисляться, по типу окисления формальдегида в цепочке окисления метана и образовывать дополнительные молекулы пероксиводородного радикала, озона, возбужденного атомарного кислорода и гидроксильных радикалов. Однако для целей данного проекта рассмотрение дальнейшего окисления продуктов ЛОК существенно усложнит модель, но не приведет к значительному изменению оценок при рассмотрении упрощенной схемы без рассмотрения окисления карбонила.

Процесс окисления компонентов ЛОК может прерваться, если вместо взаимодействия с окисью азота пероксиводородный радикал будет взаимодействовать с другой такой же молекулой с образованием перекиси водорода по реакции или с алкальным пероксирадикалом



а также при рекомбинации гидроксильного радикала с двуокисью азота с образованием паров азотной кислоты:



Образующиеся при этом резервуарные компоненты могут вымываться из атмосферы, прекращая процесс окисления компонентов ЛОК.

Соотношение между путями окисления летучих органических компонентов с образованием атомарного кислорода, озона и гидроксильных радикалов (реакции 1-3, 5, 6) или с образованием резервуаров и выводом ЛОК из атмосферы (реакции 8, 9, 10) в модели определяется автоматически в зависимости от локальных условий освещения, содержания ЛОК, метана, окиси углерода, влажности воздуха, температуры, скоростей ветра и других условий.

Кроме включения в химическую схему региональной модели состава атмосферы обобщенной цепочки окисления летучих органических компонентов в региональной версии исключены из рассмотрения хлорные и бромные газовые составляющие, т.к. их основное влияние на газовый состав атмосферы ощущается на высотах стратосферы. Общая схема газов, реакций и процессов фотолиза региональной модели приведена в табл. 1-5.

Таблица 1

Газы, учитываемые в региональной модели химического состава атмосферы

Номер газа	Газ	Химическое время жизни
1	$O_x=O+O_3+O(1D)$	Долгоживущий
2	NO_y	Долгоживущий
3	CO	Долгоживущий
4	H_2	Долгоживущий
5	CH_4	Долгоживущий
6	N_2O	Долгоживущий
7	RH	Долгоживущий
8	HNO_3	Среднеживущий
9	H_2O	Долгоживущий
10	CO_2	Долгоживущий
11	O	Маложивущий
12	$O(1D)$	Маложивущий
13	O_3	Маложивущий
14	N	Маложивущий
15	NO	Среднеживущий
16	NO_2	Среднеживущий
17	NO_3	Среднеживущий
18	N_2O_5	Среднеживущий
19	HO_2NO_2	Среднеживущий
20	H	Маложивущий
21	OH	Маложивущий
22	HO_2	Маложивущий
23	H_2O_2	Маложивущий
24	CH_3	Маложивущий
25	CH_3O	Маложивущий
26	CH_3O_2	Маложивущий
27	CH_3OOH	Среднеживущий
28	HCO	Маложивущий
29	H_2CO	Маложивущий
30	RO_2	Маложивущий
31	ROOH	Маложивущий
32	N_2	Долгоживущий
33	O_2	Долгоживущий
34	M	Долгоживущий

Бимолекулярные химические реакции региональной модели

Номер	Химическая реакция	A	E/R
1	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	8.00E-12	2060
2	$O(1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	1.80E-11	-110
3	$O(1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	3.20E-11	-70
4	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	1.20E-10	0
5	$H_2O + O(1D) \rightarrow OH + OH$	2.20E-10	0
6	$H_2 + O(1D) \rightarrow OH + H$	1.10E-10	0
7	$CH_4 + O(1D) \rightarrow CH_3 + OH$	1.364E-10	0
8	$CH_4 + O(1D) \rightarrow H_2 + H_2CO$	1.364E-11	0
9	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	1.40E-10	470
10	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	5.50E-12	2000
11	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	1.60E-12	940
12	$OH + O \rightarrow H + O_2$	2.20E-11	-120
13	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	4.20E-12	240
14	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	3.00E-11	-200
15	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2$	1.10E-14	500
16	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	7.00E-11	0
17	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	4.80E-11	-250
18	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.30E-13	-600
19	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.30E-13	-600
20	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	2.90E-12	160
21	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	2.00E-12	1400
22	$NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2$	3.50E-12	-250
23	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	6.50E-12	-120
24	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	1.20E-13	2450
25	$NO_3 + O \rightarrow O_2 + NO_2$	1.00E-11	0
26	$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$	1.50E-11	-170
27	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	7.20E-15	-785
28	$OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$	1.30E-12	-380
29	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	7.40E-12	0.
30	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	3.30E-12	0
31	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	1.50E-13	0
32	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	2.45E-12	1775
33	$H_2CO + OH \rightarrow H_2O + HCO$	1.00E-11	1680
34	$H_2CO + O \rightarrow HCO + OH$	3.40E-11	0
35	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	3.50E-12	30

Номер	Химическая реакция	A	E/R
36	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$	3.90E-14	-140
37	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	4.20E-12	900
38	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	3.80E-13	-180
39	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	2.70E-12	-800
40	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	1.50E-11	1400
41	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2.10E-11	3600
42	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	5.80E-12	-110
43	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	1.40E-12	-220
44	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}(1\text{D}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	6.70E-11	2000
45	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}(1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	4.90E-11	0
46	$\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$	2.63E-11	0
47	$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$	7.70E-12	0
48	$\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{HO}_2$	3.90E-14	-140
49	$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$	5.20E-12	0

Таблица 3

Трехмолекулярные реакции региональной модели

Номер реакции	Реакция	K0	N	K ∞	M
50	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	6.00E-34	2.30	0.00 E+00	0
51	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	5.70E-32	1.60	7.50E-11	0
52	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	2.50E-30	4.4	1.60E-11	1.7
53	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	1.80E-31	3.2	4.70E-12	1.4
54	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	2.20E-30	3.9	1.50E-12	0.7
55	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	4.50E-31	3.0	1.80E-12	1.7
56	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	6.20E-31	1.0	2.60E-11	0
57	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	9.00E-32	2.0	2.20E-11	0
58	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	9.00E-32	1.5	3.00E-11	0
59	$\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	3.50E-37	0.6	0.00 E+00	0

Таблица 4

Реакции мономолекулярного распада региональной модели

Номер	Реакция					
60	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	8.148E-04	11000	3.9	5.556E+14	0.7
61	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	8.570E-05	10900	3.2	2.24E+15	1.4

Процессы фотодиссоциации региональной модели

Номер процесса	Процесс
1	$O_2 \rightarrow O + O$
2	$O_3 \rightarrow O_2 + O(1D)$
3	$O_3 \rightarrow O_2 + O$
4	$H_2O \rightarrow H + OH$
5	$HO_2 \rightarrow O + OH$
6	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$
7	$N_2O \rightarrow N_2 + O$
8	$NO \rightarrow N + O$
9	$NO_2 \rightarrow NO + O$
10	$NO_3 \rightarrow NO_2 + O$
11	$NO_3 \rightarrow NO + O_2$
12	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$
13	$HNO_3 \rightarrow OH + NO_2$
14	$HO_2NO_2 \rightarrow OH + NO_3$
15	$HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$
16	$H_2CO \rightarrow HCO + H$
17	$H_2CO \rightarrow H_2 + CO$
18	$ROOH \rightarrow RO + OH$

Моделирование переноса газовых примесей в региональном масштабе

При численном моделировании переноса газовых составляющих в региональном масштабе важно использовать схемы переноса, обеспечивающие локальное сохранение массы, в отличие от глобального сохранения, которое важно в глобальном масштабе и которое обеспечивается в глобальных моделях состава атмосферы [9].

В этой связи в разработанной региональной модели состава атмосферы использовалась другая численная схема адвективного переноса малых газовых составляющих. Эта схема основывается на сохранении собственно массы в каждом объеме сеточных ячеек, градиентов массы и вторых моментов массы [4]. Это означает, что при рассмотрении переноса массы атмосферного газа по каждому из трех направлений учитывается не только перемещение его массы из бокса в бокс, но и изменение его первых моментов распределения, описывающих изменчивость массы газа от бокса к боксу, и вторых моментов, описывающих изменение скорости переноса массы от бокса к боксу. Учет этих моментов важен, в связи с тем, что при переносе части массы ячейки в соседний бокс необходимо учитывать изменчивость массы внутри объема. В частности, первый момент в меридиональном направлении для *i*-го бокса определяется как

$$(S_y)_i = \frac{S_{i+1} - S_i}{2}. \quad (11)$$

Тогда при переносе части массы бокса i в бокс $i+1$ за время Δt доля перемещаемой массы α выражается как

$$\alpha = \frac{V \Delta t}{M_i}, \quad (12)$$

а изменение массы газа и его моментов будет:

$$\begin{aligned} \Delta S_{i+1} &= \alpha S_i + \alpha(1-\alpha)(S_y)_i, \\ (\Delta S_y)_{i+1} &= \alpha^2 (S_y)_i, \\ (\Delta S_x)_{i+1} &= \alpha (S_x)_i, \\ (\Delta S_z)_{i+1} &= \alpha (S_z)_i. \end{aligned} \quad (13)$$

В результате масса воздуха в момент времени $t + \Delta t$ в этих боксах будет

$$\begin{aligned} M_{i+1}^{t+\Delta t} &= M_{i+1} + V_i \Delta t, \\ M_i^{t+\Delta t} &= (1-\alpha) \cdot M_i, \end{aligned} \quad (14)$$

а масса рассматриваемого газа:

$$\begin{aligned} S_{i+1}^{t+\Delta t} &= S_{i+1} + \Delta S, \\ S_i^{t+\Delta t} &= S_i - \Delta S, \end{aligned} \quad (15)$$

и моменты

$$\begin{aligned} (S_y^{t+\Delta t})_{i+1} &= \frac{M_{i+1}(S_y)_{i+1} + \alpha M_i \Delta S_y + 3(\alpha S_{i+1} M_i - M_{i+1} \Delta S)}{M_{i+1} + \alpha M_i}, \\ (S_y^{t+\Delta t})_i &= (1-\alpha)^2 (S_y)_i, \\ (S_x^{t+\Delta t})_{i+1} &= (S_x)_{i+1} + \Delta S_x, \\ (S_x^{t+\Delta t})_i &= (1-\alpha)(S_x)_i, \\ (S_z^{t+\Delta t})_{i+1} &= (S_z)_{i+1} + \Delta S_z, \\ (S_z^{t+\Delta t})_i &= (1-\alpha)(S_z)_i. \end{aligned} \quad (16)$$

Следует заметить, что описанная процедура перемещения массы воздуха с содержащимися в ней малыми газами относится только к границе между i и $i+1$ боксами.

Происходящий одновременно обмен массой между $i+1$ и $i+2$ и $i-1$ и i и так далее должен рассматриваться со значениями M и S , относящимися к моменту времени t , а не $t + \Delta t$.

Используемый метод переноса с сохранением не только массы (нулевых моментов) газов, но и их изменчивости (первых моментов) позволил более правильно по сравнению с обычным Эйлеровым методом [2] описать перенос газов со значительными пространственными градиентами концентраций, что довольно часто наблюдается в атмосфере. Приведенные формулы для переноса в меридиональном направлении последовательно применялись и в зональном и вертикальном направлениях с изменением индексов в 3-мерных уравнениях баланса газовых примесей.

По итогам проведенных модельных экспериментов по валидации региональной модели состава атмосферы можно сделать вывод об адекватности воспроизведения моделью процессов химической трансформации примесей с локализованными источниками. Результаты модельных расчетов показали, что процесс регионального переноса примеси от удаленных источников может оказать влияние на их содержание в районе мониторинга, увеличивая их концентрации на фоне местных источников.

Работа выполнена в Российском государственном гидрометеорологическом университете при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках мероприятий Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение 14.В37.21.0587), а также в рамках гранта Правительства РФ (Договор № 11.Г34.31.0078) для поддержки исследований под руководством ведущих ученых и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-01083).

Литература

1. *Смышляев С.П., Галин В.Я., Зименко П.А., Кудрявцев А.П.* Моделирование влияния изменений спектральных потоков солнечной радиации, вызванных солнечной активностью, на содержание атмосферного озона. // *Метеорология и гидрология*, 2005, № 8, с. 25-37.
2. *Смышляев С.П., Кароль И.Л., Зубов В.А., Юдин В.А., Геллер М.А.* Двумерное моделирование сезонно-широтной изменчивости общего содержания атмосферного озона с использованием параметров крупномасштабного переноса из модели общей циркуляции атмосферы. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*, т. 38, № 1, 2002, с. 81-94.
3. *Филлиппенко А.П., Смышляев С.П., Блакитная П.А.* Химические механизмы трансформации токсичных газов в атмосфере. // *Ученые записки РГГМУ*, 2010, № 15, с. 41-53.
4. *Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndal G.S.* Atmospheric Chemistry and Global Change. // Oxford University Press, 1999. – 688 p.
5. *Dvortsov V.L., Zvenigorodsky S.G., Smyshlyayev S.P.* On the use of Isaksen-Luther method of computing photodissociation rates in photochemical models. // *J. Geophys. Res.*, 1992, vol. 97, no. D7, p. 7593-7601.
6. *Jacob J.D.* Introduction to atmospheric chemistry. // Princeton University Press, 1999. – 264 pp.
7. *Kukkonen J., Balk T., Schultz D.M., Baklanov A., Klein T., Miranda A.I., Monteiro A., Hirtl M., Tarvainen V., Boy M., Sokhi R., Lehtinen K., Karatzas K., San José R., Astitha M., Kallos G., Schaap M., Reimer E., Jakobs H., Eben K.* (2012) A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe. *Atmospheric chemistry and physics*. 01/2012; 12(12):1-87;
8. Prather, M.: Numerical advection by conservation of second-order moments, *J. Geophys. Res.*, 91, 6671-6681, 1986.
9. *Seinfeld John H., Pandis Spyros N.* Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. // John Wiley and Sons, 1998. – 1203 pp.