

# Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών  
Διεργασιών, Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ



### Μεταπτυχιακή Διατριβή

Παγκόσμιες ατμοσφαιρικές  
προσομοιώσεις των πυρήνων  
συμπύκνωσης πάγου από  
θαλάσσια σωματίδια και  
ερημική σκόνη.

Μάριος Χατζηπαράσχος

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Μαρία Κανακίδου  
Ηράκλειο, Ιούνιος 2018

---

## Εξεταστική Επιτροπή

Κανακίδου Μαρία, Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης (**Επιβλέπουσα**)

Μιχαλόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Αθανάσιος Νένης Καθηγητής, Georgia Institute of Technology, Atlanta University

---

## Curriculum Vitae

### PERSONAL DETAILS

---

**Name:** Marios CHATZIPARASCHOS

**Date of Birth:** June 14, 1989

**Place of Birth:** Heraklion, Crete

**Liabilities:** Accomplished Military service

**Laboratory Address:** Environmental Chemical Processes Laboratory  
(ECPL), Department of Chemistry University of Crete,  
70013 Heraklion, Greece

**Tel(lab):** +302810545111

**e-mail:** [chemp873@edu.chemistry.uoc.gr](mailto:chemp873@edu.chemistry.uoc.gr)

### EDUCATION

---

**Nov. 2012:** University Degree on Physics, Department of Physics,  
Aristotle University of Thessaloniki

**Jun 2018:** MSc Thesis, Department of Chemistry, University of  
Crete. Title: "Global atmospheric simulations of Ice  
Nuclei Particles from Marine Organic Aerosols and Dust".  
Supervisor: Prof Maria Kanakidou

**Language Knowledge:** English, [Test of Interactive English (TIE) C1+  
(Advanced) (Irish ACELS)]

**Computational**

**Experience:** **Operating Systems:** UNIX, Linux, WINDOWS,  
**Common Softwares:** (MS Word, MS Excel, Outlook  
Express, Internet Explorer )  
**Programming Languages:** Fortran 77/90/95,  
Python 3.6.5, IDL, BASH

### EDUCATIONAL EXPERIENCE

---

**Oct.- Jan 2016:** Teaching assistant in laboratory of Physical  
Chemistry I

**Feb. – Jun 2016:** Teaching assistant in laboratory of Physical  
Chemistry II

---

## Περίληψη

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αερολυμάτων και νεφών αποτελούν μία από τις κύριες πηγές αβεβαιότητας στις κλιματικές προβλέψεις σύμφωνα με την πρόσφατη έκθεση της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την αλλαγή του κλίματος (IPCC). Η επίδραση στην ροή της ακτινοβολίας, η διάρκεια ζωής των νεφών καθώς και τα ποσοστά καθίζησης (80%) επηρεάζονται από την παρουσία σωματιδίων που διευκολύνουν το σχηματισμό πάγου σε σύννεφα μικτής φάσης σε κατά πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό,τι απαιτεί η ομοιογενής πυρηνοποίηση κρυστάλλων πάγου. Αυτά τα σωματίδια γνωστά ως πυρήνες συμπύκνωσης πάγου (INPs) προέρχονται από χερσαία και θαλάσσια περιβάλλοντα και είναι βιολογικής και μη προέλευσης.

Μεταξύ των σημαντικότερων πυρήνων πάγου θεωρούνται τα αερολύματα ορυκτής ερημικής σκόνης. Πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι ο Άστριος που περιέχει Κάλιο (K-Feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ο οποίος αποτελεί περίπου το 3% της συνολικής μάζας ορυκτής σκόνης, κυριαρχεί στον σχηματισμό ετερογενών πυρήνων πάγου λόγω της κρυσταλλικής του δομής. Από την άλλη τα θαλάσσια αερολύματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσαλίδων από την διεπιφάνεια της θάλασσας κυρίως λόγω των θαλάσσιων κυμάτων. Εμπλουτίζεται έτσι η ατμόσφαιρα με οργανική ύλη, η οποία προέρχεται από θαλάσσια βιολογική δραστηριότητα (φυτοπλαγκτόν) στη θάλασσα. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι τα θαλάσσια αερολύματα αποτελούν μια εν δυνάμει σημαντική πηγή INPs, θαλάσσιας προέλευσης.

Στην παρούσα μελέτη αναπτύσσουμε περαιτέρω το παγκόσμιο μοντέλο μεταφοράς και χημείας 3-διαστάσεων TM4-ECPL για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις INPs από θαλάσσια οργανικά αερολύματα και από ορυκτή σκόνη, βασιζόμενοι σε παραμετροποιήσεις που έχουν προκύψει από εργαστηριακές μελέτες. Αυτές λαμβάνουν υπόψη ότι οι συγκεντρώσεις των INPs καθορίζονται από το είδος των σωματίων, την ενεργό επιφάνεια που παρουσιάζουν η οποία εξαρτάται άμεσα από την ατμοσφαιρική θερμοκρασία, καθώς και το μέγεθος τους. Οι προσομοιώσεις στηριζόμενες στα δυο αυτά είδη αερολυμάτων είναι σε γενική συμφωνία με τις παρατηρήσεις. Το μοντέλο δείχνει ότι η σκόνη της ερήμου κυριαρχεί στην κατανομή των INPs παγκοσμίως με έμφαση στο Βόριο Ημισφαίριο, αλλά τα οργανικά θαλάσσια αερολύματα διαδραματίζουν σημαντικό

---

ρόλο στην αύξηση των συγκεντρώσεων INPs σε απομακρυσμένους ωκεανούς του Νότιο Ημισφαιρίου.

Τέλος υποεκτιμήσεις του μοντέλου προέρχονται κυρίως από χερσαίες περιοχές που σε συνδυασμό με βιβλιογραφικές αναφορές πιθανόν να οφείλονται στην παράλειψη της συνεισφοράς των χερσαίων βιοαερολυμάτων στην κατανομή των INPs

**Λέξεις κλειδιά :** Πυρήνες πάγου, Παγκόσμιες προσομοιώσεις, ατμοσφαιρικό μοντέλο, τρισδιάστατο μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας, TM4-ECPL, θαλάσσια αερολύματα, Ερημική σκόνη, ετερογενής πυρηνοποίηση

---

## Abstract

Aerosol-cloud interactions consist one the major sources of uncertainty in climate projections according to the recent IPCC report. The radiative properties and lifetime of clouds as well as precipitation rates are affected by the presence of particles enabling ice formation in mixed-phase clouds at higher temperatures than needed for homogeneous ice nucleation. These particles known as Ice Nucleating Particles (INPs) originate from terrestrial and marine environments.

Among the most important ice nuclei is thought to be mineral dust aerosol from arid regions. Experimental studies indicate that K-Feldspar which contribute approximately three percent of total dust mass, dominate ice nucleation. Marine aerosols contain large amounts of organic material that are ejected into the atmosphere during bubble bursting through the sea surface microlayer that is enriched in organic matter. This organic aerosol from marine biological activity is a potentially significant source of marine INPs.

In the present study we further develop the global 3-D chemistry transport model TM4-ECPL to account for INPs concentrations from marine organic aerosol and dust. The simulated distribution of INPs agrees better with available measurements when INPs concentrations are calculated accounting only for differences in air temperature and particle size. Our model shows that desert dust dominates the contribution to the INPs but marine organics play an important role in increasing INPs concentrations over remote oceans, dominating over the Southern Ocean.

**Keywords:** global 3D-Chemical –transport model, TM4, heterogeneous ice nucleation, Ice Nuclei Particles, Marine Organic Aerosol Particles, mineral Dust,

---

## Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Αερολύματα στην Ατμόσφαιρα .....	2
1.2 Κλασσική Θεωρία Πυρηνοποίησης - Classical nucleation theory (CNT).....	6
1.3 Κλασσική Θεωρία Ομογενούς Πυρηνοποίησης - Homogeneous Classical nucleation theory (HomCNT).....	8
1.4 Ετερογενής Κλασσική Θεωρία Πυρηνοποίησης– Heterogeneous Classical nucleation theory (HCNT) .....	10
1.5 Singular Description –Μονοσήμαντη Περιγραφή.....	13
1.6 Τρόποι με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η πυρηνοποίηση πάγου σε νέφη μικτής φάσης.....	16
1.7 Επίδραση των σωματιδίων IN στα νέφη μικτής φάσης – κλίμα.....	20
1.8 Προϋποθέσεις για τον χαρακτηρισμό ενός σωματιδίου ως IN .....	24
1.9 Πηγές και είδη σωματιδίων που χαρακτηρίζονται ως IN .....	27
2 Περιγραφή Μοντέλου .....	31
2.3 Ανάγνωση Μετεωρολογικών Δεδομένων.....	35
2.4 Εκπομπές.....	36
2.5 Μέσες κινήσεις αερίων μαζών – Advection.....	37
2.6 Χημεία και επίλυσή της .....	37
2.7 Εναπόθεση .....	40
2.8 Γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών – Convection .....	42
2.9 Αποθήκευση Αποτελεσμάτων .....	42
3 Μετατροπή του Αρχικού Μοντέλου .....	44
3.1 Εκπομπές ορυκτής σκόνης.....	45
3.2 Εκπομπές Πρωτογενών Θαλάσσιων Οργανικών Αερολυμάτων.....	47
3.3 Υπολογισμός της Συγκέντρωσης των INPs.....	49
4 Αποτελέσματα Παγκόσμιων Προσομοιώσεων .....	55
4.2 Σύγκριση Αποτελεσμάτων με Μετρήσεις Πεδίου .....	59
4.3 Σύνοψη.....	65
5 Συμπεράσματα και προοπτικές .....	66
5.1 Προοπτικές.....	68
6 Βιβλιογραφία .....	70

## 1 Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα του πλανήτη μας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αγαθά απαραίτητο για την επιβίωση κάθε έμβιου οργανισμού, η οποία και μας διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα γνωστά πλανητικά συστήματα. Η άμεση επιρροή της ατμόσφαιρας σε κάθε πτυχή ζωής, την έχει καταστήσει κέντρο μελέτης για δεκάδες χρόνια αναδεικνύοντας έτσι την πολυπλοκότητα αυτού του δυναμικού συστήματος. Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας αποτελείται κυρίως από 78.1% άζωτο (N<sub>2</sub>), 20.9% οξυγόνο (O<sub>2</sub>), ευγενή αέρια 0.9% (κυρίως αργό, Ar) καθώς επίσης και σημαντική ποσότητα υδρατμών. Το υπόλοιπο <0.1% που διαφοροποιείται σημαντικά στην σύσταση του γεωγραφικά και χρονικά είναι καθοριστικής σημασίας σε όλες τις ατμοσφαιρικές χημικές ή φυσικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η επίδραση της σύστασης της



ατμόσφαιρας στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη. Σύμφωνα με την πρόσφατη αναφορά της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC 2013) μια από τις κύριες αβεβαιότητες στην πρόβλεψη του κλίματος του πλανήτη μας οφείλεται στην δυσκολία του προσδιορισμού της ενεργειακής διαταραχής που επέρχεται από την αλληλεπίδραση αιωρούμενων σωματιδίων και νεφών με την ακτινοβολία και τον ατμοσφαιρικό κύκλο του νερού. Δημιουργείται έτσι η ανάγκη για την ποσοτικοποίηση και τον καθορισμό της χημικής σύστασης καθώς και των φυσικών διεργασιών που την διέπουν.

Η σύσταση της ατμόσφαιρας συνδέεται άμεσα με την αλληλεπίδραση της με την ηλιακή ακτινοβολία, τους ανέμους, τα σύννεφα, τον πάγο, τους ωκεανούς, τη χλωρίδα, την πανίδα και την επιφάνεια της Γης. Έτσι λοιπόν, η ατμόσφαιρα επηρεάζεται τόσο από τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος, όσο και από την μετεωρολογία. Χημικές ενώσεις τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση μεταφέρονται λόγω ανέμων, απορροφούν και σκεδάζουν τη ηλιακή ακτινοβολία μεταβάλλοντας έτσι την κατανομή της θερμοκρασίας της Γης. Η ατμόσφαιρα επηρεάζεται ακόμα από αμιγώς βιολογικές διεργασίες κατά τις οποίες διάφορες ενώσεις εκπέμπονται ή απορροφούνται από το περιβάλλον κυρίως λόγω της βλάστησης, της πανίδας ή ως αποτέλεσμα μικροβιακής δραστηριότητας στα εδάφη και τους ωκεανούς.

## 1.1 Αερολύματα στην Ατμόσφαιρα

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα προέρχονται από φυσικές πηγές όπως ορυκτή σκόνη, θαλάσσιο σπρέι και ηφαίστεια καθώς και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως καύση ορυκτών καυσίμων. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται το σταθερό εναιώρημα στερεού ή υγρού στον αέρα. Τα αερολύματα εκπέμπονται σαν σωματίδια (πρωτογενή αερολύματα) ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων και κατανομής αέριων ενώσεων στην σωματιδιακή φάση (δευτερογενή αερολύματα). Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα περιλαμβάνουν σωματίδια διαμέτρου από μερικά nm μέχρι κάποιες δεκάδες μm. Τα αερολύματα κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα μεταβάλλουν το μέγεθος και τη σύσταση τους μέσω συμπύκνωσης ατμών, εξάτμισης, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, λόγω χημικών αντιδράσεων. Μέσω της ενεργοποίησης τους σε συνθήκες υπερκορεσμού από νερό, μετατρέπονται σε ομίχλη ή σε σταγόνες νεφών. Επίσης απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω ξηρής ή υγρής εναπόθεσης στην επιφάνεια

της Γης (κατακρήμνιση). Συνεπώς τα ατμοσφαιρικά αερολύματα έχουν χρόνο ζωής από μερικές μέρες μέχρι μερικές εβδομάδες.

Τα μικρά σωματίδια (fine, διάμετρος  $\leq 1 \mu\text{m}$ ) διαχωρίζονται από τα μεγάλα (αδρά) σωματίδια (coarse, διάμετρος  $> 1 \mu\text{m}$ ) επειδή έχουν συνήθως διαφορετική χημική σύσταση, διαφορετικές πηγές, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και διαφορετικές επιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Τα αδρά σωματίδια παράγονται συνήθως από μηχανικές διεργασίες και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω καθίζησης αρκετά γρήγορα, έχοντας σχετικά μικρούς χρόνους ζωής (λίγες μέρες). Έτσι, το θαλάσσιο άλας υπολογίζεται ότι έχει μέσο χρόνο ζωής περίπου μισή ημέρα και η ορυκτή σκόνη περίπου τέσσερις ημέρες (Textor et al., 2006). Από χημικής άποψης η σύστασή τους αντικατοπτρίζει την πηγή τους, π.χ. κυριαρχούν ανόργανα συστατικά στα σωματίδια ορυκτής σκόνης και οργανικά συστατικά στα σωματίδια βιολογικής προέλευσης, όπως γύρη και σπόροι. Πρέπει να σημειωθεί ότι (αν και η μεγαλύτερη ποσότητα των σωματιδίων φυσικής προέλευσης εκπέμπεται ως μεγάλο μεγέθους σωματίδια, μικρή ποσότητα εκπέμπεται στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων) οι ενώσεις που σχετίζονται με τέτοιου είδους μηχανισμούς και διεργασίες, δεν είναι απαραίτητο να βρίσκονται αποκλειστικά στην τάξη των αδρών σωματιδίων.

Τα λεπτά σωματίδια διακρίνονται στα υπέρλεπτα και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται περαιτέρω ανάλογα με το μέγεθός τους στα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20 έως 100 nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100 nm έως 1  $\mu\text{m}$  και σχηματίζονται κυρίως από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας καθώς και από συνάθροιση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής πυρήνωσης είτε μεταξύ τους, είτε πιθανότερα με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Εξαιτίας της φύσης των πηγών τους, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης περιέχουν συνήθως πολύ περισσότερα οργανικά συστατικά απ' ό,τι τα αδρά σωματίδια.

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού αριθμού σωματιδίων (μόλις το 5%), αλλά σημαντικό μέρος της μάζας του αερολύματος (50%). Επειδή έχουν μικρό μέγεθος και δεν καθιζάνουν γρήγορα, απομακρύνονται κατά την ενσωμάτωσή τους σε σταγονίδια νεφών και την κατακρήμνισή τους κατά την βροχόπτωση ή μέσω ξηρής εναπόθεσης. Συνεπώς έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής από τα αδρά σωματίδια. Τα σωματίδια της περιοχής Aitken προέρχονται από μετατροπή αερίων σε σωματίδια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και από διαδικασίες καύσης, όπου θερμοί, κορεσμένοι ατμοί σχηματίζονται και στην συνέχεια

συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων συστατικών με χαμηλή πίεση ατμών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής αυτών των σωματιδίων είναι μικρός, μερικές φορές της τάξης των λεπτών, καθώς συσσωματώνονται ταχύτατα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Τα ανθρακούχα σωματίδια στην ατμόσφαιρα αποτελούνται κυρίως από οργανικές ενώσεις, στοιχειακό άνθρακα ή μαύρο άνθρακα και ανθρακικά άλατα στην ατμόσφαιρα. Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) συνήθως είναι επικαλυμμένος από οργανικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των δύο αυτών κατηγοριών. Ο οργανικός άνθρακας αντίθετα, μπορεί να βρεθεί σε σωματίδια ακόμα και χωρίς την παρουσία στοιχειακού άνθρακα. Τα ανθρακικά άλατα βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα μεγάλα σωματίδια που προέρχονται από σκόνη πετρωμάτων.

Τα οργανικά αερολύματα συνεισφέρουν ~20-50% στη συνολική σωματιδιακή μάζα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και πάνω από 90% στις περιοχές με τροπικά δάση (Kanakidou et al., 2005). Οι οργανικές ενώσεις οι οποίες εκπέμπονται απευθείας στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα αναφέρονται ως πρωτογενή οργανικά αερολύματα (POA). Μεγάλος όμως αριθμός οργανικών ενώσεων οξειδώνονται στην αέρια φάση παράγοντας προϊόντα τα οποία λόγω της χαμηλής πτητικότητας τους κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Επίσης, οργανικές ενώσεις μπορούν να διαλυθούν στο νερό των σωματιδίων και των νεφών, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται παράγοντας ενώσεις χαμηλής πτητικότητας που παραμένουν στην σωματιδιακή φάση. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις οι ενώσεις οι οποίες είναι ημι- ή μη- πτητικές ενώσεις, όταν βρεθούν στη σωματιδιακή φάση χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA)

Σημαντικό στάδιο για την υγροποίηση των υδρατμών στα νέφη αποτελεί η διεργασία πυρηνοποίησης (nucleation process), κατά την οποία τα μόρια του νερού διατάσσονται στην ατμόσφαιρα οργανωμένα, όταν ο αέρας γίνει υπέρκορος ως προς το νερό κατά την άνοδο και την αδιαβατική ψύξη του. Επειδή η υγροποίηση απαιτεί τη δημιουργία διεπιφάνειας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης, η ύπαρξη υγροσκοπικών αερολυμάτων διευκολύνει την διεργασία. Αυτά λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης (condensation nuclei) γύρω από τους οποίους συμπυκνώνονται οι υδρατμοί μετά την ψύξη

τους. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία σχηματίζονται υδροσταγόνες στα νέφη μικτής φάσης.

Όταν ο πυρήνας αποτελείται από μόρια νερού, η υγροποίηση συμβαίνει με συνένωση μορίων νερού σε υγρή φάση μετά από τυχαίες συγκρούσεις. Αυτή η διεργασία, που καλείται ομογενής πυρηνοποίηση, έχει μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις και πραγματοποιείται πολύ δύσκολα. Στην ουσία είναι πολύ σπάνιο φαινόμενο, διότι για να συμβεί πρέπει να υπάρξει υπερκορεσμός στην ατμόσφαιρα σε μεγάλο βαθμό (300-400%) σε συνδυασμό με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ενώ στα φυσιολογικά νέφη ο υπερκορεσμός σπάνια υπερβαίνει το 1% (Wallace and Hobbs, 2006). Σύμφωνα με τους Pruppacher and Klett (1997) ομογενής πυρηνοποίηση υδροσταγόνων από υπερκορεσμένους υδρατμούς μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στο εργαστήριο και δεν είναι δυνατόν να συμβεί στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα, ενοείται η διαδικασία που είναι γνωστή ως ετερογενής πυρηνοποίηση και αφορά διεργασίες κατά τις οποίες ο πυρήνας έχει διαφορετική προέλευση, όπως: σκόνη, οργανική ύλη, προϊόντα καύσεων .

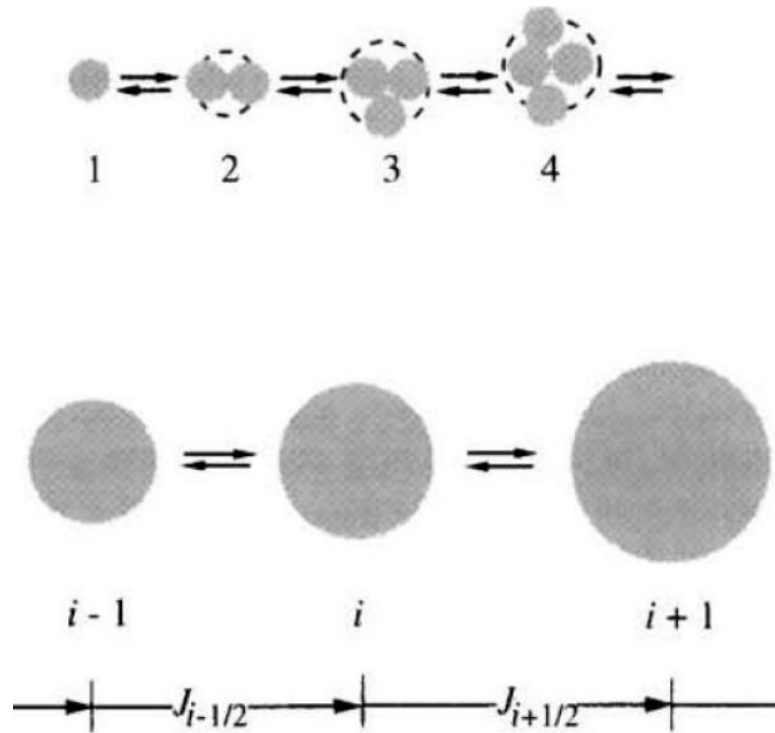
Η υδροσταγόνα μπορεί να μετατραπεί σε παγοκρύσταλλο ευκολότερα, αν περιέχονται σ' αυτήν πυρήνες παγοποίησης (ετερογενής πυρηνοποίηση) σε αντιστοιχία με τους πυρήνες συμπύκνωσης στα θερμά νέφη. Παρατηρήσεις από μελέτες του κεντρικού τμήματος νιφάδων χιονιού οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι τυπικοί διάμετροι των πυρήνων παγοποίησης κυμαίνονται από 0.1  $\mu\text{m}$  έως και 15  $\mu\text{m}$ , με επικρατούσες τιμές αυτές μεταξύ των 0.5 και 5  $\mu\text{m}$ . Τα μόρια του νερού συλλέγονται στην επιφάνεια του σωματιδίου και σχηματίζουν ένα παγοσωματίδιο, που μπορεί να μεγαλώσει σε μέγεθος και να προκαλέσει το πάγωμα της σταγόνας. Η ετερογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από την ομογενή. Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $-8^{\circ}\text{C}$ , αν και οι ιδανικές θερμοκρασίες κυμαίνονται στους  $-15^{\circ}\text{C}$ . Βέβαια, μπορεί να προϋπάρχουν στο νέφος εμβρυακοί παγοκρύσταλλοι, οπότε οι υδροσταγόνες να παγώσουν και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η χημική σύσταση των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της ετερογενούς πυρηνοποίησης. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, άλλα σωματίδια λειτουργούν σαν πυρήνες και έτσι δημιουργούνται κρύσταλλοι πάγου μετά από επαφή με υδροσταγόνα (πυρηνοποίηση επαφής/contact nucleation), και άλλα λειτουργούν ως πυρήνες πάνω στους οποίους συμπυκνώνονται και παγώνουν οι υδροσταγόνες (παγοπυρήνωση συμπύκνωσης/condensation freezing). Στην συνέχεια του

κεφαλαίου θα αναπτυχθούν οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να προσεγγίσουμε την παγοκρυστάλλωση στα νέφη μικτής φάσης καθώς και το σύνολο των μηχανισμών με τους οποίους ένα σωματίδιο πυροδοτεί την κρυστάλλωση επηρεάζοντας άμεσα το κλίμα. Τέλος διερευνούνται οι απαιτούμενες προϋποθέσεις ώστε ένα σωματίδιο να δρα ως πυρήνας παγοκρυστάλλωσης και οι κύριες πηγές εκπομπής τους.

## **1.2 Κλασική Θεωρία Πυρηνοποίησης - Classical nucleation theory (CNT)**

Η κλασική θεωρία έχει πολλές εφαρμογές σε πολλαπλά πεδία κατά τα οποία πραγματοποιείται σχηματισμός μιας νέας φάσης πυρήνων από τη γονική μεταστατική φάση. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα είναι ότι χρησιμοποιεί διαθέσιμες μακροσκοπικές ποσότητες για να εκτιμήσει την ταχύτητα με την οποία πυροδοτείται η νέα φάση. Παρά το γεγονός ότι η Κλασική Θεωρία Πυρηνοποίησης αποτελεί μια απλουστευμένη παραδοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί προσεγγιστικά στην περιγραφή του σχηματισμού πυρήνων πάγου τόσο σε υπέρψυχρα νέφη ή σε κατάσταση υπέρκορων υδρατμών όσο και σε σχηματισμό παγοκρυστάλλων άμορφων υλικών (υγρό) από υδρατμούς. Η θεωρία στηρίζεται σε μια ακολουθία εξισώσεων που αφορούν την μεταβολή της συγκέντρωσης των συμπλεγμάτων (clusters) έχοντας σαν αποτέλεσμα την αύξηση ή την μείωση των μονομερών. Τα συμπλέγματα υπόκεινται σε αρκετές συγκρούσεις με τα μόρια του αερίου υποβάθρου με αποτέλεσμα να θεωρείται ότι βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους (αν και η αλλαγή φάσης εμπεριέχει την μεταβολή θερμότητας). Το χρονικό διάστημα κατά το οποίο επέρχεται η θερμική ισορροπία είναι άμεσα συγκρίσιμο με το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την αλλαγή του μεγέθους των μονομερών (Εικ.1). Γενικά η κλασική θεωρία πυρηνοποίησης αποτελεί προσεγγιστικά τη διαδικασία μιας ισοθερμικής αντίδρασης.



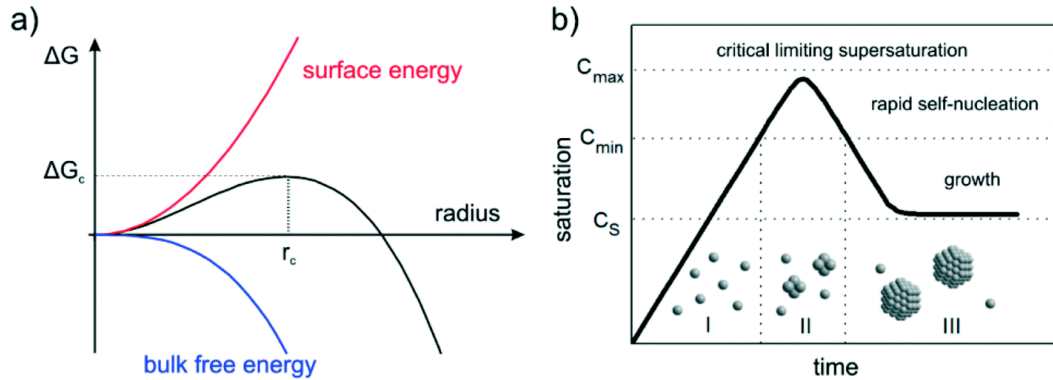
Εικόνα 1: αναπαράσταση αύξησης ή μείωσης συμπλεγμάτων

Ο σχηματισμός των συμπλεγμάτων επέρχεται μέσω πρόσληψης μονομερών μορίων ενώ η συρρίκνωση μέσω απώλειας. Οι συγκρούσεις μεταξύ συμπλεγμάτων θεωρούνται σπάνιες και άρα παραλείπονται. Η όλη διαδικασία αποτελεί αντιστρεπτή διαδικασία περιγράφοντας την εξάτμιση ή την συσσώρευση μονομερών.

$$\frac{dN_i}{dt} = \beta_{i-1}N_{i-1}(t) - \gamma_i N_i(t) - \beta_i N_i(t) + \gamma_{i+1}N_{i+1}(t) \quad (1.1)$$

Όπου  $N_i(t)$  είναι ο αριθμός συγκέντρωσης των συμπλεγμάτων που περιέχουν  $i$  μόρια την χρονική στιγμή  $t$ ,  $\beta_i$  είναι η σταθερά ρυθμού συσσώρευσης μέσω σύγκρουσης μονομερών και  $\gamma_i$  είναι η σταθερά ρυθμού απώλειας μονομερών μέσω εξάτμισης.

### 1.3 Κλασική Θεωρία Ομογενούς Πυρηνοποίησης - Homogeneous Classical nucleation theory (HomCNT)



**Εικόνα 2** α) Διάγραμμα της εξάρτησης της Ελεύθερης Ενέργειας κατά Gibbs από την κρίσιμη ακτίνα  $r_c$  ενός συμπλέγματος σύμφωνα με την Κλασική Θεωρία Πυρηνοποίησης β) Καμπύλη περιγραφής της Αρχής πυρηνοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης των μονομερών και του χρόνου. (Jörg Polte 2015)

Η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs στον σχηματισμό ενός πυρήνα εκφράζεται γενικά ως το άθροισμα ενός αρνητικού και ενός θετικού όρου. Ο αρνητικός όρος αντιπροσωπεύει την ευνοϊκή ενέργεια δημιουργίας δεσμών μεταξύ μονομερούς και συμπλέγματος ή θεωρητικά μεταξύ δυο μονομερών που οδηγεί σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας,  $\Delta G_{v(\text{vapor-liquid})}$ . Ο θετικός όρος περιγράφει την δυσκολία σχηματισμού ενός τέτοιου δεσμού λόγω της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας  $\Delta G_{s(\text{solid-liquid})}$ . Συνεπώς η καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συμπλέγματος που απεικονίζεται στο σχήμα (Εικ. 2α) έχει μέγιστη ακτίνα  $r_c$  που ονομάζεται κρίσιμη ακτίνα και το αντίστοιχο ενεργειακό φράγμα ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης,  $\Delta G_c$ . Για ακτίνα μικρότερη από  $r_c$ , η ανάπτυξη είναι δυσμενής και η διάλυση είναι πιο πιθανή. Για συμπλέγματα με ακτίνα μεγαλύτερη από  $r_c$ , ευνοείται η ανάπτυξη.

$$\Delta G_{cl} = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1.2)$$

Στους υπέρψυχρους υδρατμούς (supercooled) αναπτύσσεται πάγος αυθόρμητα εάν το σύμπλεγμα είναι πάνω από την κρίσιμη ακτίνα και η διαδικασία είναι εξώθερμη ενώ κάτω από την κρίσιμη ακτίνα, η προσθήκη ενός νέου μορίου είναι ενδόθερμη διαδικασία. Για ένα σφαιρικό σύμπλεγμα ακτίνας  $r$  (που περιέχει  $i$  μόρια), το ενεργειακό φράγμα μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta G_c = \frac{4\pi r_i^3}{3v} kT \ln S + 4\pi r_i^2 \gamma \quad (1.3)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $\gamma$  είναι η ενέργεια της σύνδεσης μεταξύ της νέας και της μητρικής φάσης (επιφανειακή τάση), και  $v$  είναι ο μοριακός όγκος της συμπυκνωμένης φάσης ( $v = m / \rho$ , όπου  $m$  είναι η μοριακή μάζα της ουσίας και  $\rho$  είναι η πυκνότητά της).

Η κρίσιμη ακτίνα μπορεί εύκολα να προκύψει λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ως προς  $r$   
 $d\Delta G/dr = 0$  άρα  $r_c = \frac{2\gamma v}{kT \ln S}$  έτσι η εξίσωση (1.3) απλοποιείται στην:

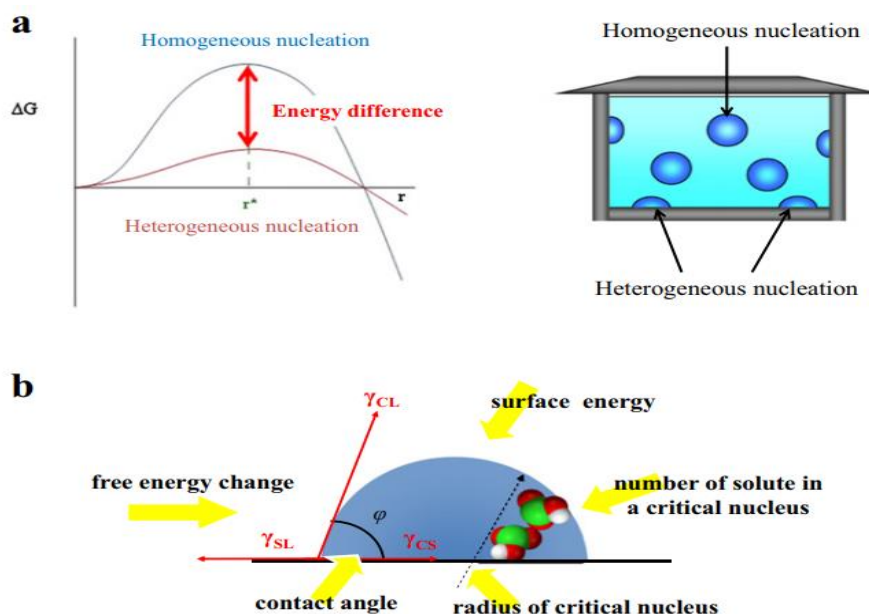
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \rightarrow \Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{|\Delta G_v|^2} \quad (1.4)$$

Αυτή η έκφραση παρουσιάζει πολύ ισχυρή εξάρτηση μεταξύ της επιφανειακής ενέργειας και της ενέργειας φράγματος δίνοντας έτσι φυσική εξήγηση στον Νόμο των φάσεων του Ostwald που δηλώνει ότι μια μεταστατική φάση κρυσταλλώνει κατά προτίμηση πρώτα σε μια φάση η οποία έχει μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια και την μικρότερη σταθερότητα (Mullin et al., 2001). Όμως στην περίπτωση της ομοιογενούς πυρηνοποίησης νερού σε πάγο έχει αποδειχθεί ότι μια μεταστατική φάση του κρυστάλλου με μικρότερη επιφανειακή ενέργεια πυρηνοποιείται επιλεκτικά σε σταθερή εξαγωνική φάση (Malkin, et al., 2012, Murray et al., 2011). Αυτό επίσης εξηγεί το γεγονός γιατί παρατηρείται πυρηνοποίηση υγρών σταγόνων από ατμούς ακόμα και κάτω από στους  $-73$  °C καθώς οι υπέρψυχρες σταγόνες παρουσιάζουν μικρότερη επιφανειακή ενέργεια (Manka et al., 2012).

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κλασσική θεωρία ομογενούς πυρήνωσης έχει αρκετές αδυναμίες. Παράμετροι όπως επιφανειακή ενέργεια, πυκνότητα, και λόγος κορεσμού παραμένουν οι ίδιοι είτε μιλάμε για ένα σύμπλεγμα μορίων μεγέθους μερικών μανομέτρων είτε για ένα καλά ορισμένο μακροσκοπικά υλικό. Επιπλέον η υπόθεση ότι τα μητρικά συμπλέγματα είναι σφαιρικά αποτελεί μια μη ρεαλιστική προσέγγιση. Παρ'όλα αυτά η κλασσική θεωρία ομογενούς πυρήνωσης παρέχει ένα θεωρητικό υπόβαθρο ικανοποιητικό για την κατανόηση και αναπαράσταση εργαστηριακών παρατηρήσεων



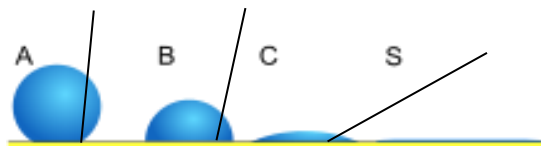
## 1.4 Ετερογενής Κλασική Θεωρία Πυρηνοποίησης– Heterogeneous Classical nucleation theory (HCNT)



**Εικόνα 3:** a) Συσχέτιση ενέργειας ενεργοποίησης  $\Delta G_c$  σε ομογενή και ετερογενή πυρήνωση κατά την ίδια κρίσιμη ακτίνα b) Σχηματική αναπαράσταση ετερογενούς πυρήνωσης (Yohei Kamano et al., 2014)

Ομογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει σπάνια γιατί σχεδόν πάντα υπάρχουν διαθέσιμες ετερογενείς θέσεις για πυρηνοποίηση (π.χ.σωματίδια προσμείξεων) που μειώνουν τη  $\Delta G^*$ (ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης). Η ετερογενής πυρηνοποίηση αποτελεί την δεύτερη διαδικασία πυρηνοποίησης σύμφωνα με την Κλασική Θεωρία. Χαρακτηριστικό της είναι ότι απαιτεί χαμηλότερο επίπεδο υπερκορεσμού και παρουσιάζει ευνοϊκή κινητική λόγω μικρότερης επιφανειακής ενέργειας(Liu et al., 2000). Όπως εμφανίζεται στην Εικ.3 παράγοντες που επηρεάζουν την ετερογενή πυρηνοποίηση είναι η γωνία επαφής (γωνία διαβροχής) με την οποία το σταγονίδιο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια, το μέγεθος του σταγονιδίου και οι αλληλεπιδράσεις στις τρεις διαφορετικές φάσεις (μεταξύ υγρού-στερεού, αερίου-στερεού, αερίου-στερεού). Μακροσκοπικά το σταγονίδιο που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια δεν αποτελεί μια πλήρη σφαίρα (Εικ.3), πράγμα που μειώνει την συνολική επιφάνεια επαφής μεταξύ των μορίων (interfacial area) και έτσι την ελεύθερη ενέργεια επαφής (interfacial free energy) με αποτέλεσμα την μείωση του ενεργειακού φράγματος (Sear et al., 2007)

Η πιθανότητα να σχηματισθεί σταθερός ομογενής πυρήνας είναι πολύ μικρότερη αφού απαιτούνται πολύ περισσότερα άτομα για τον σχηματισμό του. Η ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων εξαρτάται από παραμέτρους θερμοδυναμικής και κινητικής.



**Εικόνα 4 :** Παρουσιάζεται η μείωση της γωνίας επαφής στις τρεις σταγόνες A,B,C

Στην Εικ. 4 παρουσιάζεται η μείωση της γωνίας επαφής από αριστερά προς τα δεξιά η οποία δημιουργείται από την επιφάνεια των σταγονιδίων με την σταθερή οριζόντια επιφάνεια. Η επιφάνεια της κάθε σταγόνας μειώνεται καθώς μειώνεται η γωνία επαφής. Αυτό το γεωμετρικό αποτέλεσμα μειώνει το ενεργειακό φράγμα το οποίο θα αυξήσει την ταχύτητα πυρήνωσης σε αντίθεση με την ύπαρξη επιφάνειας με μεγαλύτερη γωνία επαφής. Ακόμη σημαντική είναι και η γεωμετρία της επιφάνειας επαφής, μια καμπυλωτή επιφάνεια μειώνει περισσότερο την συνολική περιοχή επαφής μεταξύ των μορίων του υγρού άρα και το ενεργειακό φράγμα πυρήνωσης από ότι μια λεία επιφάνεια. Στην πράξη, αυτό σημαίνει ότι αναμένουμε η πυρηνοποίηση να είναι ταχύτερη σε τυχόν ατέλειες της επιφάνειας, καθώς ο πυρήνας θα σχηματίζει μικρή γωνία επαφής μειώνοντας την συνολική επιφάνεια της σταγόνας.

Στην περίπτωση των υπέρψυχρων υδρατμών που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια ενός σωματιδίου μειώνεται το ενεργειακό φράγμα όπως προαναφέραμε με αποτέλεσμα την δημιουργία πάγο κρυστάλλου. Η εξίσωση Arrhenius για την ομογενή πυρήνωση μπορεί να προσαρμοστεί κατάλληλα ώστε να περιγράφει πλήρως την ετερογενή.

$$J_{het}(T) = A_{het} \exp\left(-\frac{\Delta G^* \Phi}{kT}\right) \quad (5)$$

Όπου ο παράγοντας  $J$  ισούται με το ρυθμό εμφάνισης γεγονότων πυρήνωσης ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου στον οποίο εμφανίζονται κρύσταλλοι πάγου σε υπερψυγμένο νερό και σχετίζεται με την ενέργεια Gibbs που απαιτείται για να σχηματιστεί ένα κρίσιμο σύμπλεγμα.

Ο παράγοντας  $A_{het}$  είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας σε μονάδες  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  και  $\Phi$  είναι ο παράγοντας με τον οποίο η παρουσία μιας στερεής επιφάνειας (σωματίδιο) μειώνει το ύψος του ενεργειακού φραγμού σε σχέση με την ομοιογενή πυρήνωση. Αυτός ο παράγοντας εκφράζεται συχνά ως παράμετρος αποτελεσματικότητας σχηματισμού πυρήνων πάγου:  $\Phi = \frac{(2+\cos\varphi)(1-\cos\varphi)^2}{4}$

Από την άλλη ο παράγοντας  $m$  είναι ίσος με τον συνημίτονο της γωνίας  $\varphi$  (Εικ.3) δηλαδή την γωνία επαφής που σχηματίζει το σταγονίδιο με την επιφάνεια του στερεού σωματιδίου. Παρά το γεγονός ότι η γωνία επαφής ικανοποιεί τους υπολογισμούς για την ετερογενή πυρήνωση, η φυσική της σημασία είναι ασαφής. Δεδομένου ότι ένα σύμπλεγμα (πυρήνα) πάγου δεν μπορεί να υιοθετήσει μια σφαιρική μορφή. Συνεπώς οι τιμές της γωνίας  $\varphi$  που αναφέρονται βιβλιογραφικά θεωρούνται ως ημι-εμπειρικές μετρήσεις εξηγώντας το πόσο καλά μπορεί ένα υλικό να σχηματίσει πυρήνες πάγου όσο αναφορά την γεωμετρική του δομή και όχι την καθαυτή ικανότητα σχηματισμού. Έτσι μια τιμή  $\cos\varphi = 1$  (δηλαδή  $\varphi = 0^\circ$ ) θα αντιστοιχούσε σε έναν τέλειο πυρήνα πάγου ( $\Phi = 0$ ), ενώ μια τιμή  $-1$  (δηλ.  $\varphi = 180^\circ$ ) θα έδειχνε ότι μια επιφάνεια δεν σχηματίζει πυρήνα πάγου ( $\Phi = 1$ ).

Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω ο ετερογενής ρυθμός πυρήνωσης  $J(T)$  μπορεί να εκφραστεί με τον εξής τρόπο:

$$\ln J = \ln A_{het} - \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \frac{(2+\cos\varphi)(1-\cos\varphi)^2}{4} \quad (6)$$

Έτσι σε ένα στενό φάσμα θερμοκρασιών το γράφημα του  $\ln J$  δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση ευθείας όπως εμφανίζεται παρακάτω (M), παρέχοντας έτσι την δυνατότητα υπολογισμού μια μέσης τιμής του παράγοντα  $m$  ( $m = \cos\varphi$ ), αν ο  $\gamma$ , είναι γνωστός:

$$M = - \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3} \frac{(2+m)(1-m)^2}{4}$$

Η Κλασσική Θεωρία Πυρηνοποίησης αποτελεί μια πάρα πολύ καλή προσέγγιση για την περιγραφή της ετερογενούς παγοκρυστάλλωσης στο ύψος ανάμειξης των νεφών. Όμως η επίδραση του χρόνου στο σχηματισμό πυρήνων καθώς και των γωνιών επαφής των σταγονιδίων με την προσκείμενη επιφάνεια καθιστά αδύνατο τον προσδιορισμό της διαφορετικής ικανότητας στην πυρήνωση που εμφανίζουν διάφορα είδη σωματιδίων. Όπως έχει αποδειχθεί το είδος, η προέλευση, η δομή, και η χημική σύσταση επηρεάζουν

τον ρυθμό σχηματισμού πυρήνων δίνοντας δευτερεύουσα σημασία στην χρονική εξέλιξη. (Vali et al 2015, Klett et al., 1997).

## 1.5 Singular Description –Μονοσήμαντη Περιγραφή

Ένας εναλλακτικός τρόπος αντιμετώπισης της πολυπλοκότητας που εμφανίζουν διαφορετικά είδη σωματιδίων στην ικανότητα σχηματισμού πυρήνων πάγου (INPs) είναι η υπόθεση ότι η εξάρτηση από τον χρόνο πυρήνωσης πρέπει να είναι δευτερεύουσας σημασίας σε σύγκριση με την κατανομή των πυρήνων πάγου (Vali et al., 2008). Παραδοχή αυτής της υπόθεσης είναι ότι η πυρήνωση λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη θέση για ένα χαρακτηριστικό σύνολο συνθηκών (θερμοκρασίας, υγρασίας, είδος σωματιδίου). Κατά την διαδικασία εμβύθισης στέρεων σωματιδίων σε υπέρψυχρα νέφη (immersion mode), συγκεκριμένα είδη INPs θα πυρηνοποιηθούν σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία ( $T_c$ ) πάνω από την οποία δεν μπορεί να συμβεί πυρήνωση. Η θερμοκρασία στην οποία ένα σωματίδιο παρουσιάζει πολλαπλές ενεργές θέσεις για τον σχηματισμό πυρήνων πάγου καθορίζεται από την θέση της χαρακτηριστικής κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_c$ . Με άλλα λόγια όσο πιο χαμηλές είναι οι θερμοκρασίες που θα εκτεθεί ένα INP σε σχέση με την χαρακτηριστική κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  τόσο περισσότερες ενεργές θέσεις παρουσιάζει. Η εξάρτηση αυτή είναι εκθετική και απεικονίζει το φάσμα θερμοκρασιών πυρηνοποίησης πάγου για κάθε είδος σωματιδίων ξεχωριστά, οι μαθηματικές εκφράσεις θα αποδειχτούν στην συνέχεια (Vali, 2008, Herbert et al., 2014, Vali and Snider, 2015).

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση όπου σε περίσσεια υδρατμών διαχυθούν διάφορα είδη σωματιδίων τότε ετερογενής πυρηνοποίηση θα λάβει σε διαφορετικές κρίσιμες θερμοκρασίες  $T_c$ . Έτσι η κρυστάλλωση των υδρατμών θα πραγματοποιηθεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών, δημιουργώντας ένα φάσμα θερμοκρασιών ετερογενούς ενεργοποίησης πάγου. Κατά την ψύξη, το κλάσμα των σταγονιδίων που πάγωσαν σε θερμοκρασία  $T$  ορίζεται ως  $f(T)$  και περιγράφεται στην παρακάτω σχέση (Murray et al., 2011, Broadley et al., 2012, Vali et al., 2009, DeMott et al., 1995)

$$f_{ice} = \frac{n_{ice}(T)}{N_{tot}} = 1 - \exp(-n_s(T)s)$$

Όπου:

- $n_{ice}(T)$  είναι ο αριθμός των σταγόνων που πάγωσαν σε θερμοκρασία  $T$  και  $N_{tot}$  ο συνολικός αριθμός των σταγονιδίων.
- $n_s(T)$  είναι η πυκνότητα ενεργών θέσεων, δηλαδή ο συνολικός αριθμός των ενεργών θέσεων αν μονάδα επιφάνειας την θερμοκρασία τήξης και μετά

Συνεπώς η πυκνότητα των ενεργών θέσεων ανά επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί από την ολοκλήρωση του φάσματος παγοκρυστάλλωσης μεταξύ της χαρακτηριστικής κρίσιμης θερμοκρασίας και της χαμηλότερης

$$n_s(T) = \int_{T_c}^T k(T) dT$$

Οι Vali et al. (2015) προτείνουν παρόμοιες εξισώσεις, εντούτοις η πυκνότητα των ενεργών θέσεων δεν εκφράζεται ανά μονάδα επιφάνειας αλλά ανά μονάδα όγκου συσχετίζοντας την ενεργότητα των σωματιδίων με την επιφάνεια τους και την συγκέντρωση τους στα υδροσταγονίδια ( $K(T)$ ). Συνεπώς αν εκφραστεί η συγκέντρωση μάζας ανά όγκο υγρού  $C_m$  και το εμβαδόν επιφάνειας ανα μονάδα μάζας  $S_{sp}$  του υλικού τότε η  $K(T)$  μπορεί εύκολα να προκύψει:

$$K = n_s S_{sp} C_m$$

Αντίστοιχα μπορεί να προκύψει παρόμοια προσέγγιση προσδιορίζοντας τον συνολικό αριθμό ενεργών θέσεων αν μονάδα ξηρής μάζας:

$$K = n_m C_m$$

Καθώς επίσης στην περίπτωση διακριτών σωματιδίων IN όπως κύτταρα βακτηριδίων όπου ο αριθμός των ενεργών θέσεων εκφράζεται ανά σωματίδιο ( $n_n$ , ανα κύτταρο):

$$K = n_n C_n$$

Όλες οι παραπάνω εκφράσεις των  $n_s$  απλοποιούνται για καταστάσεις πυρηνοποίησης όπου ο παράγοντας (M. Niemand et al. 2012)  $f_{ice} < 0.1$ :

$$n_s(T) = \frac{n_{ice}}{S_{tot}}$$

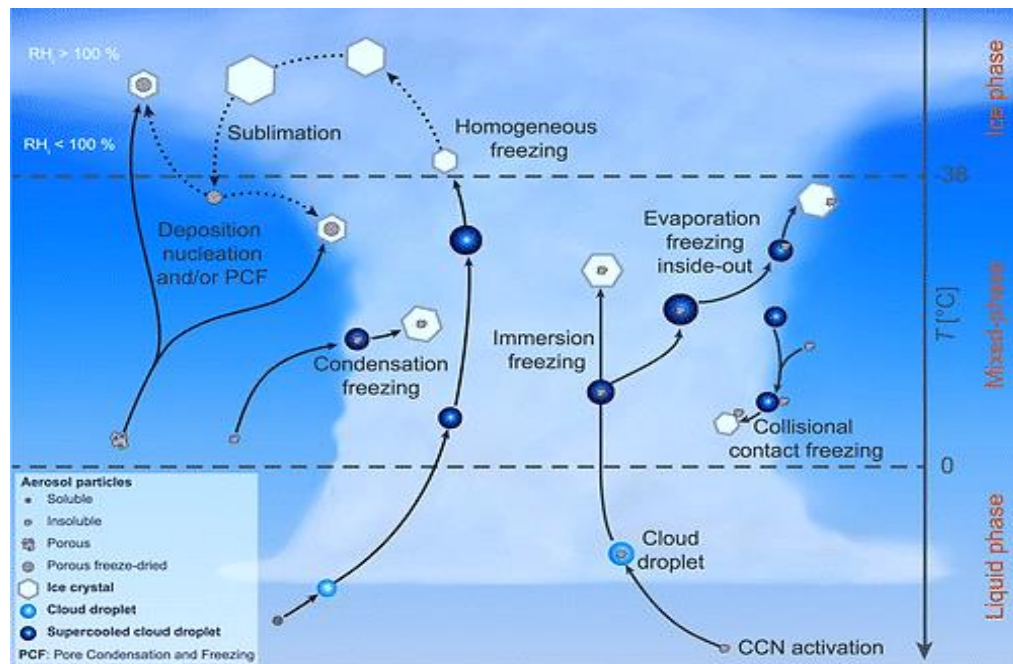
όπου  $S_{tot}$  είναι η ολική επιφάνεια. (I. Steinke et al 2011)

Αρκετές μελέτες (Lohmann and Diehl, 2006, Hoose et al., 2010b, Sesartic et al., 2013, Spracklen and Heald, 2014) για την προσομοίωση της ετερογενούς πυρηνοποίησης στο ύψος ανάμειξης των νεφών έχουν χρησιμοποιήσει την Κλασική Θεωρία Πυρηνοποίησης (CNT). Σύμφωνα με αυτές της μελέτες ο υπολογισμός της τάξης πυρηνοποίησης στηρίζεται στον προσδιορισμό των γωνιών επαφής οι οποίες προέρχονται από εργαστηριακά δεδομένα για κάθε είδος INPs. Η προσέγγιση αυτή έχει άμεση εξάρτηση από τον χρόνο αν και η θερμοκρασία είναι ο κύριος παράγοντας πυρηνοποίησης. Όταν όμως εφαρμοστεί μια ενιαία γωνία επαφής για την περιγραφή της ετερογενούς πυρηνοποίησης από ένα είδος σωματιδίων η μεταβλητότητα της ικανότητας πυρηνοποίησης από σωματίδιο σε σωματίδιο δεν είναι αντιπροσωπευτική. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων χαρακτηρίζονται κυρίως από υπερεκτιμήσεις καθώς με την πάροδο του χρόνου, επιτρέπεται σε όλα τα σωματίδια να σχηματίσουν κρυστάλλους πάγου (Herbert et al., 2014). Γενικά η CNT μπορεί να περιγράψει την ικανότητα πυρηνοποίησης διαφορετικών σωματιδίων λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή των γωνιών επαφής μέσα στο ίδιο υλικό. (Marcolli et al., 2007, Eidhammer et al., 2009, Niedermeier et al., 2011, Broadley et al., 2012, Herbert et al., 2014). Παρ'όλα αυτά η παρουσία της χρονικής εξέλιξης στην κατανομή των γωνιών επαφής αποδεικνύεται αναγκαία για την αναπαράσταση πάγο κρυστάλλων σε μοντέλα σχηματισμού νεφών. (Savre and Ekman, 2015)

Από την άλλη η μονοσήμαντη περιγραφή (singular description) της ετερογενούς πυρηνοποίησης των INPs (Vali et al., 2015) θεωρεί την χρονική εξέλιξη δευτερεύουσας σημασίας σε σχέση με την διαφορετική ικανότητα πυρηνοποίησης των σωματιδίων. Αυτή η προσέγγιση στηριζόμενη στις ενεργές θέσεις που εμφανίζουν διάφορα είδη σωματιδίων έχει άμεση εξάρτηση από την περιβάλλουσα θερμοκρασία, προσδιορίζοντας μια κρίσιμη θερμοκρασία κάτω από την οποία η ενεργότητα είναι εκθετική. Πολυάριθμες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει την μονοσήμαντη περιγραφή για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των INPs παρουσιάζοντας μια πολύ καλή προσέγγιση σε σχέση με τις παρατηρήσεις. (Niemand et al., 2012, Atkinson et al., 2013, Wilson et al., 2015, Bosse et al., 2016, Vergara et al., 2017). Παρα την εφαρμοσιμότητα της Κλασικής Θεωρίας Πυρηνοποίησης, η μονοσήμαντη προσέγγιση μας δίνει την δυνατότητα να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των INPs αν γνωρίζουμε τον αριθμό των σωματιδίων, την σωματιδιακή τους κατανομή και την πυκνότητα των ενεργών θέσεων που εμφανίζουν τα διάφορα είδη. Έτσι η μονοσήμαντη προσέγγιση αποτελεί μια ρεαλιστική περιγραφή της ετερογενούς

πυρηνοποίησης στο υψος ανάμειξης των νεφών η οποία εφαρμόζεται και στην παρούσα εργασία για συγκεκριμένα είδη σωματιδίων.

## 1.6 Τρόποι με του οποίους μπορεί να επιτευχθεί η πυρηνοποίηση πάγου σε νέφη μικτής φάσης



Εικόνα 5 : Σχηματική απεικόνιση πρωτογενών τρόπων πυρηνοποίησης πάγου που διαδραματίζονται στην ατμόσφαιρα ( Kanji et al., 2017)

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι με τους οποίους ένα αιωρούμενο σωματίδιο στην ατμόσφαιρα θα πυροδοτήσει την δημιουργία κρυστάλλων πάγου ετερογενώς στα σύννεφα μικτής φάσης. Οι περιγραφή των τρόπων πυρηνοποίησης στην παρούσα εργασία βασίζεται στην μελέτη των Vali et al. (2015) όπως αυτή δημοσιεύτηκε στο περιοδικό Atmospheric Chemistry and Physics μετά από ανοιχτή συζήτηση και αξιολόγηση μεταξύ διάφορων ερευνητικών ομάδων. Παρακάτω θα εξεταστούν ξεχωριστά οι πιθανοί τρόποι πυρηνοποίησης όπως αυτοί παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.

*Η Εναπόθεση Πυρήνων (Deposition ice nucleation)* είναι ο μόνος μηχανισμός πυρηνοποίησης όπου θεωρείται ότι η υγρή φάση απουσιάζει. Στην διαδικασία αυτή παρατηρείται απευθείας σχηματισμός πυρήνων πάγου από υπερκορεσμένους ατμούς σε σχέση με τον πάγο ( $RH_i > 100\%$ ) με την παρουσία INPs. Επίσης σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Marcolli et al., 2014) προτάθηκε ότι στην Εναπόθεση Πυρήνων πρέπει να

συμπεριληφθεί και ο μηχανισμός συμπύκνωσης πόρων (pore condensation and freezing PCF) που προκύπτει από την συμπύκνωση του νερού σε κοιλότητες που βρίσκονται στις επιφάνειες των INPs λόγω της επίδρασης του φαινομένου “inverse Kelvin”. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα όταν τα σωματίδια που φέρουν κοιλότητες εκτεθούν σε θερμοκρασίες ομογενής πυρηνοποίησης ( $T < -38^{\circ}\text{C}$ ) τότε παρατηρείται μείωση της τάσης ατμών κορεσμού και επέρχεται η συμπύκνωση ακολουθούμενη από ψύξη, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας ( $RH_i < 100\%$ ) (φαινόμενο “inverse Kelvin”). Ακόμη όπως αναφέρουν οι Wagner et al. (2016) στους πόρους των σωματιδίων ο παγοκρύσταλλος σχηματίστηκε ομογενώς σε επαρκώς χαμηλές θερμοκρασίες όμως με την μείωση της σχετικής υγρασίας παρατηρήθηκε διατήρηση της κρυστάλλωσης έως και τους  $-13^{\circ}\text{C}$  πυροδοτώντας δευτερογενώς την κρυστάλλωση. Ο μηχανισμός αυτός ονομάστηκε «προ-ενεργοποίηση» (Εικ 5). Σημαντικό ακόμη αποτελεί το γεγονός ότι το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα σε σωματίδια που φέρουν πόρους μεγέθους 5-8nm. Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη (Sullivan et al., 2010a) σε σωματίδια που εκτέθηκαν σε νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της ικανότητας να πυροδοτήσουν το σχηματισμό πάγου κάτω από τον κορεσμό του νερού στην  $RH_w \sim 97\%$ . Αυτό ερμηνεύτηκε ως ο μηχανισμός ψύξης. Ο μηχανισμός Εναπόθεσης Πυρήνων αποτελεί μια ανοιχτή συζήτηση καθώς ο τρόπος πυρηνοποίησης που περιγράφει δεν είναι πλήρως ορισμένος και επιπροσθέτως δεν αποτελεί τον κυρίαρχο τρόπο ετερογενούς πυρηνοποίησης στα σύννεφα μικτής φάσης.

**Πυρηνοποίηση κατά την επαφή (Contact freezing)** στην οποία ένα INPs προσεγγίζει την εξωτερική επιφάνεια ενός υπέρψυχρου υγρού σταγονιδίου, με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του σχηματισμού πάγου (Pruppacher and Klett et al., 1997, Vali et al., 2015). Ωστόσο η πυροδότηση της παγοκρυστάλλωσης μπορεί να συμβεί και από εσωτερική επαφή (Durant and Shaw 2005, Fornea et al., 2009, Shaw et al., 2005) όταν δηλαδή ένα INPs έρχεται σε επαφή από την εσωτερική επιφάνεια των σταγονιδίων με τον υπερκείμενο αέρα τότε θα παρατηρηθεί ο σχηματισμός παγοκρυστάλλου. Πολυάριθμες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού αυτού (Hoffmann et al. 2013a; Ladino et al., 2011, Niehaus et al., 2014). Εντούτοις πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η πιθανότητα πυρηνοποίησης κατά την επαφή είναι ανάλογη με την επιφάνεια που φέρουν τα σωματίδια INPs (Hoffmann et al. 2013a,b, Nagare et al., 2016) διαφοροποιώντας έτσι την υπόθεση ότι η κρυστάλλωση πυροδοτείται από το πρώτο σημείο επαφής ανάμεσα στο σταγονίδιο και το INPs. Ακόμη όπως αναφέρεται από τους Niehaus και Cantrell et al. (2015) πυρηνοποίηση κατά την επαφή παρατηρήθηκε και σε σωματίδια που



αποτελούνταν από διαφορετικές διαλυτές ουσίες, τα οποία είχαν εισχωρήσει στην εσωτερική ή εξωτερική επιφάνεια των υπέρψυχρων σταγονιδίων. Συνεπώς αποδείχθηκε από τους συγγραφείς ότι τα INPs που ενεργοποιούν την πυρηνοποίηση κατά την επαφή δεν χρειάζεται να είναι στερεά. Τόνισαν όμως ότι τα μεγέθη των διαμέτρων των εξεταζόμενων σταγονιδίων κυμαίνονται από 25 $\mu\text{m}$  – 150 $\mu\text{m}$ , πράγμα που περιορίζει τον μηχανισμό μόνο στο φαινόμενο της βροχής και όχι σε διαδικασίες που διέπουν την μικτή φάση των νεφών. Συνοψίζοντας κατά την εξάτμιση των υδρατμών μπορεί να επέλθει η κρυστάλλωση με εσωτερική ή εξωτερική επαφή με INP. Επίσης πυρηνοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω κινητικής ενέργειας που φέρουν τα σωματίδια κατά την σύγκρουση. Γενικά, η συχνότητα με την οποία εμφανίζονται αυτοί μηχανισμοί που εκφράζονται ως πυρηνοποίηση κατά την επαφή παραμένει ακόμα ασαφής όμως η συνεισφορά τους είναι πολύ σημαντική στα νέφη μικτής φάσης ( Seifert et al., 2011).

**Πυρήνοποίηση με εμβάπτιση** (*Immersion freezing*) ονομάζεται ο ετερογενής μηχανισμός παγοκρυστάλλωσης κατά τον οποίο ένα στερεό σωματίδιο INP εμβάπτιζεται σε υπέρψυχα υδάτινα σταγονίδια ή σε σταγονίδια προερχόμενα από την επίδραση των πυρήνων συμπύκνωσης (CCN) των νεφών (Εικ.5). Ο μηχανισμός αυτός αποτελεί τον πιο σημαντικό μηχανισμό ετερογενούς πυρηνοποίησης σε νέφη μικτής φάσης όπως αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει (Ansmann et al., 2008, de Boer et al., 2011, Westbrook and Illingworth 2013). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργαστηριακή μελέτη των Murray et al. (2012) όπου μελετήθηκε η ικανότητα πυρηνοποίησης διαφορετικών ειδών σωματιδίων INPs. Τα σωματίδια πυροδότησαν την δημιουργία κρυστάλλων μόνο κατά την πυρηνοποίηση με εμβάπτιση, στηριζόμενοι στην υπόθεση ότι ο μηχανισμός αυτός είναι ο επικρατέστερος στις ατμοσφαιρικές διαδικασίες κρυστάλλωσης. Γενικά ο μηχανισμός εμβάπτισης παρατηρείται όταν τα σταγονίδια παράγονται απευθείας από αιωρούμενα σωματίδια που περιέχουν INPs και νερό εισερχόμενα σε κατάλληλες συνθήκες ενός εύρους θερμοκρασιών (-8 , -27 °C) και σχετικής υγρασίας (~100%). Η μελέτη του μηχανισμού εμβάπτισης μέσω πειραματικών διεργασιών πραγματοποιήθηκε πρώτα από τους Bigg το 1953 (Bigg et al., 1953). Σε νεότερες μελέτες η διερεύνηση του μηχανισμού πραγματοποιήθηκε σε θαλάμους προσομοίωσης νεφών (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere (AIDA; Möhler et al. 2003), Leipzig Aerosol Cloud Interaction Simulator (LACIS; Hartmann et al. 2011), Immersion Mode Cooling Chamber (P)IMCA, Kohn et al., 2016, Lüönd et al., 2010)) όπου αιωρημένα σωματίδια ικανά να προκαλέσουν ετερογενή πυρηνοποίηση εκτέθηκαν σε σταγόνες νερού πριν ψυχθούν. Ακόμη μια

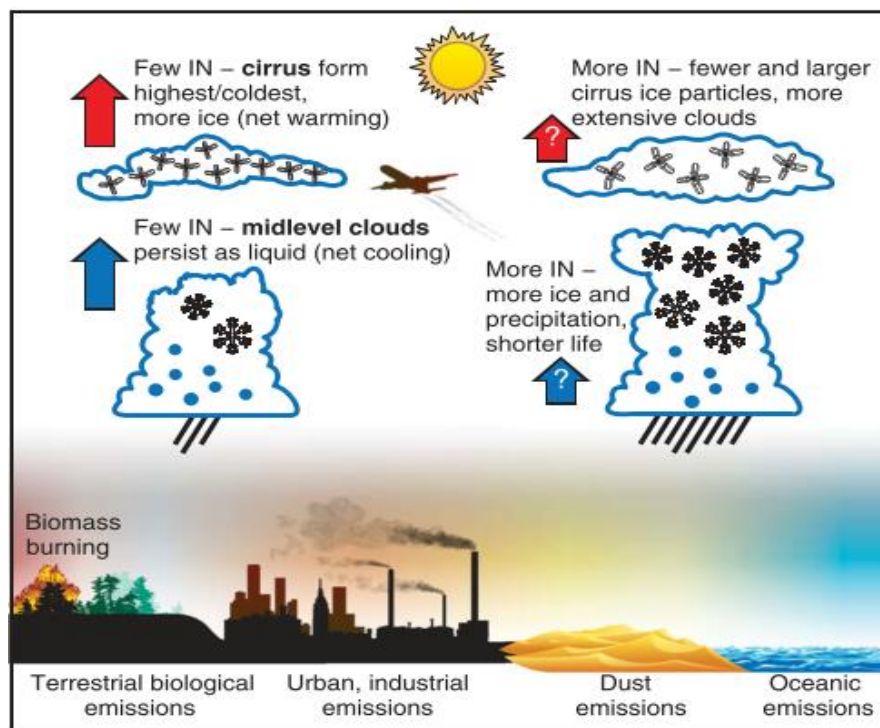
σημαντική τεχνική για την κατανόηση του μηχανισμού αυτού αποτελεί η διαδικασία όπως προτείνεται από τους Koop et al. (1998), Mason et al. (2015b) όπου σταγονίδια νερού συμπυκνώνονται πάνω σε σωματίδια (INPs) σε υδρόφοβο υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζεται συνθήκες υπερψύξης (supercooled droplets). Όλες η παραπάνω τεχνικές επιβεβαιώνουν την σημαντικότητα και την προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού εμφάνισης των INPs στην δημιουργία πυρήνων πάγου. Επιβεβαιώθηκε όμως και η επίδραση της σχετικής υγρασίας ( $RH_w$ ) για την παρατήρηση του μηχανισμού πυρηνοποίησης ιδιαίτερα στις τεχνικές θαλάμων προσομοίωσης. Καταλήγοντας έτσι ότι η παγοκρυστάλλωση μέσω εμφάνισης παρατηρείται με σαφήνεια όταν όλα τα σωματίδια υπόκεινται σε επαρκώς υψηλό (Garimella et al., 2017) κορεσμό (υπερκορεσμό) ή σε συνθήκες σχετικής υγρασίας  $RH_w \geq 105\%$  (DeMott et al., 2015).

**Ψύξη κατά την συμπύκνωση (Condensation freezing)** παρατηρείται όταν υδρατμοί συμπυκνώνονται σε ένα στερεό σωματίδιο, πιθανόν λόγω παρουσίας κάποιου υγροσκοπικού υλικού και στην συνέχεια κρυσταλλώνεται. Ο πιο πρόσφατος ορισμός του μηχανισμού αυτού βασίζεται στο ότι η ψύξη αρχίζει ταυτόχρονα με τον αρχικό σχηματισμό υγρού από σωματίδια συμπύκνωσης νεφών (CCN) σε θερμοκρασίες υπερψύξης όπως αναφέρεται στην δημοσίευση των Vali et al. (2015). Στην ίδια δημοσίευση δηλώνεται επίσης ότι δεν έχει αποδειχθεί πλήρως εάν η ψύξη κατά την συμπύκνωση διαφέρει αρκετά από την εναπόθεση πυρήνων ή την ψύξη κατά την εμφάνιση έτσι ώστε να αποτελεί ένα ξεχωριστό μηχανισμό.

**Συνοψίζοντας**, υπάρχουν τέσσερις βασικοί ετερογενείς τρόποι πυρηνοποίησης από σωματίδια στην ατμόσφαιρα απαιτώντας την ύπαρξη υδρόσταγονιδίων για τον σχηματισμό πάγου στα νέφη μικτής φάσης. Αυτή η απαίτηση καθιστά τον μηχανισμό εναπόθεσης πυρήνων δευτερευούσης σημασίας. Όπως αναφέρεται από τους Westbrook et al. (2011) μετά από μετρήσεις τηλεπισκόπησης (LIDAR) διαπιστώθηκε ότι 95% των σωματιδίων που ενεργοποιούν την κρυστάλλωση βρίσκονται σε υπέρψυχρα νέφη. Ακόμη σε παρόμοια μελέτη βρέθηκε (Ansmann et al., 2009) ότι 99% νεφών εμφανίζουν ένα υγρό στρώμα στην κορυφή τους. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν ότι οι μηχανισμοί εναπόθεσης πυρήνων και η ψύξη κατά την συμπύκνωση δεν είναι αρκετά σημαντικές στο σχηματισμό πάγου. Τέλος οι περισσότερες μελέτες τονίζουν την σημασία του κορεσμού (υδρόσταγονιδίων) για τον σχηματισμό πάγου σε χαμηλά ή μεσαία νέφη καταλήγοντας έτσι ότι η ψύξη με εμφάνιση (immersion freezing) κυριαρχεί στον σχηματισμό ετερογενών πυρήνων. (Murray et al., 2012)

## 1.7 Επίδραση των σωματιδίων IN στα νέφη μικτής φάσης – κλίμα

Η επίδραση ανθρωπογενούς δραστηριότητας στην συγκέντρωση των CCN στην ατμόσφαιρα πάνω από τις ηπειρωτικές περιοχές είναι αποδεδειγμένη (Spracklen et al., 2011). Μελέτες έδειξαν ότι κατά την προβιομηχανική περίοδο τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των CCN πάνω από τις ηπειρωτικές περιοχές ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με της θαλάσσιες περιοχές (Schmidt et al., 2012). Σύμφωνα με τους Andreae et al. (2008) η πρωτογενείς και δευτερογενείς βιογενείς προέλευσης πηγές κυριαρχούσαν προβιομηχανικά ομογενοποιώντας της συγκεντρώσεις των CCN τόσο στις ηπειρωτικές όσο και στις θαλασσιές περιοχές, γεγονός που αποδεικνύει τον ανθρωπογενή αντίκτυπο στις παγκόσμιες συγκεντρώσεις των αερολυμάτων. Επιπροσθέτως, αρκετά παγκοσμία ατμοσφαιρικά μοντέλα έχουν αποδείξει όσο αυτό είναι εφικτό, την ανθρωπογενή επίδραση στις συγκεντρώσεις των CCN (Spracklen et al., 2011). Ωστόσο δεν υπάρχει καμία ένδειξη για το πόσο έχουν μεταβληθεί οι συγκεντρώσεις των INPs λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας.



**Εικόνα 6:** Επίδραση των σωματιδίων που δρουν ως IN σε μέσα (midlevel) και ανώτερα νέφη (Cirrus clouds) (DeMott et al., 2010)

Πάρα το γεγονός της ελλιπούς γνώσης για την μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των σωματιδίων που ενεργοποιούν την παγοκρυστάλλωση διαχρονικά, οι επιδράσεις τους είναι άμεσες τόσο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νεφών όσο και στο κλίμα. Κατά τον σχηματισμό ενός νέφους υπό «καθαρές» συνθήκες όπου δηλαδή παρουσιάζεται έλλειψη αδιάλυτων σωματιδίων (ορυκτής σκόνης κτλ) αλλά παρουσία μερικών πυρήνων συμπύκνωσης (CCN), ο προκύπτων αριθμός σταγονιδίων τείνει να είναι χαμηλός και τα σταγονίδια τείνουν να αναπτύσσονται σε μεγαλύτερα μεγέθη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη των Rosenfeld et al. (2011) όπου αναφέρθηκαν μεγέθη σταγονιδίων σε θαλάσσια νέφη, διαμέτρου άνω των 40μm. Σε τέτοια είδη νεφών διαδραματίζεται το φαινόμενο της «θερμής» βροχής λόγω απουσίας του μηχανισμού παγοκρυστάλλωσης. Οι σταγόνες αναπτύσσονται αρκετά ώστε να ξεκινήσει η κατακρήμνιση τους παρασύροντας και άλλες στο πέρασμα τους. Αυτή η διαδικασία απομακρύνει τα υδροσταγονίδια από τα νέφη με μεταβολή της λανθάνουσας θερμότητας η οποία σε διαφορετική περίπτωση θα απελευθερωνόταν προς τον σχηματισμό πάγου δημιουργώντας μια υψηλότερη και ψυχρότερη κορυφή νεφών (convective clouds). Στην περίπτωση όμως παρουσίας έστω μιας μικρής συγκέντρωσης INPs τότε ο σχηματισμός πάγου θα ευδοκίμωσε ιδιαίτερα αν ικανοποιούνταν το εύρος θερμοκρασιών του φαινομένου Wegener-Bergeron-Findeisen<sup>1</sup> με αποτέλεσμα την ραγδαία ψύξη των σταγονιδίων (Crawford et al., 2012, Rosenfeld et al., 2011). Γενικά είναι αποδεδειγμένο ότι ο σχηματισμός, η κατακρήμνιση, η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας, ο χρόνος ζωής καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των νεφών εξαρτώνται από την συγκέντρωση τόσο των INPs και των CCN σωματιδίων όσο και από την μεταξύ τους αναλογία. Στην συνέχεια θα εξετάσουμε μερικές περιπτώσεις αυτών των αναλογιών.

**1. Περισσότερα CCN και λιγότερα INPs:** Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση των CCN μπορεί να αυξηθεί μέσω μιας πρόσθετης πηγής διαλυτών υγροσκοπικών σωματιδίων αλλά η συγκέντρωση των IN να παραμείνει η ίδια. Η υψηλή συγκέντρωση των CCN οδηγεί στον σχηματισμό περισσότερων αλλά μικρότερων υδροσταγονιδίων μέσα στα νέφη (Εικ.6). Στα μέσα νέφη έχει σαν αποτέλεσμα την

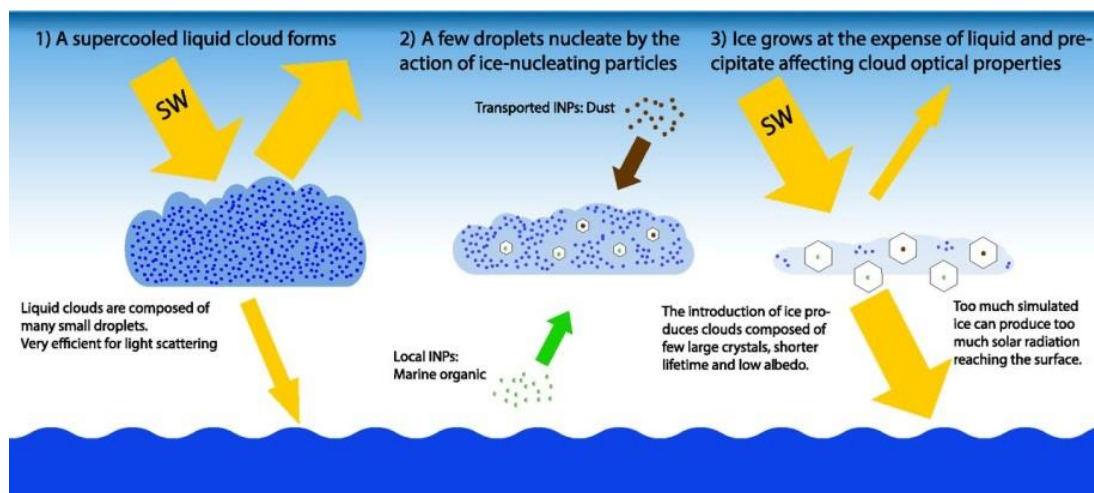
<sup>1</sup> A. Wegener (1911), ερμηνεύει τη δημιουργία των κατακρημνισμάτων από μικτό νέφος, που αποτελείται από παγοκρύσταλλους και υδροσταγονίδια. Βάσει της θεωρίας αυτής αποτελεί το γεγονός, ότι η μερική τάση ισορροπίας των υδρατμών σε σχέση με πάγο είναι μικρότερη από την αντίστοιχη σε σχέση με το νερό στην ίδια αρνητική θερμοκρασία ( $P_{vap} > P_w > P_{ice}$ ). Σε ένα τέτοιο μικτό νέφος οι παγοκρύσταλλοι κερδίζουν μάζα ενώ τα υδροσταγονίδια χάνουν. Όταν το βάρος των παγοκρυστάλλων αυξηθεί αρκετά, τότε αρχίζουν να πέφτουν σαν χιόνι και υφίστανται τροποποιήσεις με συνένωση, εξάχνωση και τήξη.

μείωση των κατακρημνίσεων και την αύξηση της ανακλαστικότητας (albedo). Όλο και περισσότερες σταγόνες βρίσκονται στην υγρή φάση σκεδάζοντας την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα την μείωση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, την αύξηση του χρόνου ζωής των νεφών και άρα γενική ψύξη της περιοχής (net cooling). Σε νέφη κάθετης μεταφοράς αναστέλλεται το φαινόμενο της ‘θερμής’ βροχής, επιτρέποντας στα υδροσταγονίδια να εισέλθουν σε μεγαλύτερα ύψη και να ψυχθούν σε θερμοκρασίες σχεδόν ομογενώς, ενισχύοντας έτσι την εντονότερη κάθετη μεταφορά. Αυτό θα επιφέρει μια σειρά επιπτώσεων συμπεριλαμβανομένου την μεταφορά υγρών σταγονιδίων, αερολυμάτων και αέριων ρύπων στην ανώτερη τροπόσφαιρα (ακόμη και στρατόσφαιρα) αλλάζοντας έτσι την δυναμική των νεφών και δημιουργώντας ακραίες βροχοπτώσεις από νέφη κάθετης μεταφοράς (Lee et al., 2009). Λανθάνουσα θερμότητα που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κατά την δημιουργία σταγονιδίων και πάγου όταν τα υδροσταγονίδια κατακρημνίζονται μέσω συσσώρευσης η θερμότητα διατηρείται στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μια κυκλική ανατροφοδότηση. Επιπροσθέτως τα ανώτερα νέφη (Cirrus Clouds) παραμένουν μακροσκελή, ψυχρότερα και τείνουν να δημιουργούνται σε μεγαλύτερο ύψος. Τα νέφη αυτά λόγω του μεγάλου υψομέτρου ανακλούν την ακτινοβολία από την επιφάνεια της Γης ξανά προς πίσω, έχοντας σαν αποτέλεσμα την γενική θέρμανση της περιοχής (net warming)

- 2. Λιγότερα CCN και περισσότερα INPs:** οι συγκεντρώσεις των CCN είναι συνήθως μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των INPs (ιδιαίτερα πάνω από τους απομονωμένους ωκεανούς) (Vergara et al., 2018) στην περίπτωση αυτήν όμως διαπραγματευόμαστε την ικανότητα των IN να ενεργοποιούν την παγοκρυστάλλωση. Η δραστηριότητα των σωματιδίων IN όπως θα αναφέρουμε, εξαρτάται από είδος, την χημική σύσταση, την προέλευση, το μέγεθος, τη διαλυτότητα ακόμα και την κρυσταλλική τους δομή. Έτσι με τον όρο «περισσότερα INPs» εννοούμε περισσότερο δραστικά σωματίδια όσο αναφορά τον σχηματισμό πάγου και όχι την καθεαυτή συγκέντρωσή τους. Συνεπώς περισσότερα INPs σε μεσαίου ύψους νέφη έχουν σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση των κατακρημνίσεων λόγω του σχηματισμού πάγου σε υψηλότερες θερμοκρασίες, την μείωση του χρόνου ζωής των νεφών άρα και τον περιορισμό στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Ακόμη, σύννεφα κάθετης μεταφοράς κατακρημνίζουν ευκολότερα το ποσό του νερού που φέρουν χωρίς έντονες κάθετες μετακινήσεις αέριων μαζών. Λόγω του μεγάλου εύρους των θερμοκρασιών στις

οποίες σαρώνονται τα σωματίδια καθιστά περισσότερο πιθανή την κρυστάλλωση καθώς η δραστηριότητα των INPs είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Τέλος στα μεγαλύτερα ύψη τα ανώτερα νέφη εμφανίζονται περισσότερο εκτενείς (λεπτό στρώμα μικρού πάχους), με μικρότερο χρόνο ζωής και περιέχουν λιγότερους αλλά μεγαλύτερους παγοκρυστάλλους. Αυτό έχει σαν συνέπεια την περιορισμένη σκέδαση τόσο της εισερχόμενης ακτινοβολίας όσο και της ανακλώμενης από την επιφάνεια την Γης (DeMott et al., 2010).

Εξαιρετικά σημαντική είναι η πρόσφατη μελέτη των Jesús Vergara-Temprado et al. (2018) στην οποία αποδεικνύεται πόσο σημαντική είναι η επίδραση της συγκέντρωσης των INPs στην νεφοκάλυψη των Ωκεανών του Νοτίου Ημισφαιρίου. Σύμφωνα με την δημοσίευση, τα νέφη ανακλούν πολύ περισσότερη εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία όπως δείχνουν δορυφορικές παρατηρήσεις, από ότι προβλέπεται στα παγκόσμια μοντέλα προσομοίωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις των IN, που έχει σαν αποτέλεσμα την καταστολή της κρυστάλλωσης των υδροσταγονιδίων και έτσι την μείωση της κατακρήμνισης και ενίσχυση της ανακλαστικότητας των νεφών. (Εικ. 7)



**Εικόνα 7 :** Επίδραση των INPs στην ανακλαστικότητα των νεφών πάνω από τους ωκεανούς του Νοτίου Ημισφαιρίου (Jesús Vergara-Temprado et al., 2018)

Όπως φαίνεται στην Εικ. 7 χαμηλές συγκεντρώσεις των σωματιδίων IN έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού ποσού των υδροσταγονιδίων τα οποία τείνουν να βρίσκονται σε συνθήκες υπέρψυξης. Ακόμη λόγω της παρουσίας πολλών και μικρών σταγονιδίων τα νέφη παρουσιάζουν έντονη ανακλαστικότητα της εισερχόμενης ηλιακής

ακτινοβολίας (Εικ. 7(1)). Στην περίπτωση όμως όπου η συγκέντρωση των IN αυξηθεί με την επίδραση διάφορων πηγών (Εικ.7 (2)) (ορυκτή σκόνη, θαλάσσια οργανικά) τότε ευνοείται η παγοκρυστάλλωση σε υψηλές θερμοκρασίες που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των κατακρημνίσεων, την μείωση του πάχους των νεφών και άρα την μείωση της ανακλαστικότητας της εισερχόμενης ακτινοβολίας (Εικ.7 (3)).

**Συνοψίζοντας**, πολυάριθμες μελέτες έχουν αποδείξει την δραστικότητα των συγκεντρώσεων των INPs στην ατμόσφαιρα καθώς επιδρούν στην ανακλαστικότητα, την νεφοκαλύψη, στο ποσοστό των κατακρημνίσεων, στον χρόνο ζωής και στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νεφών. Έτσι η παρουσία τους δεν μπορεί να περάσει απαρατήρητη καθώς προκαλούν άμεσες επιπτώσεις στο κλίμα άρα και στον άνθρωπο. Παρακάτω θα εξεταστούν οι λόγοι για τους οποίους ένα σωματίδιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως IN όπως επίσης και κυρίες πηγές εκπομπών τους.

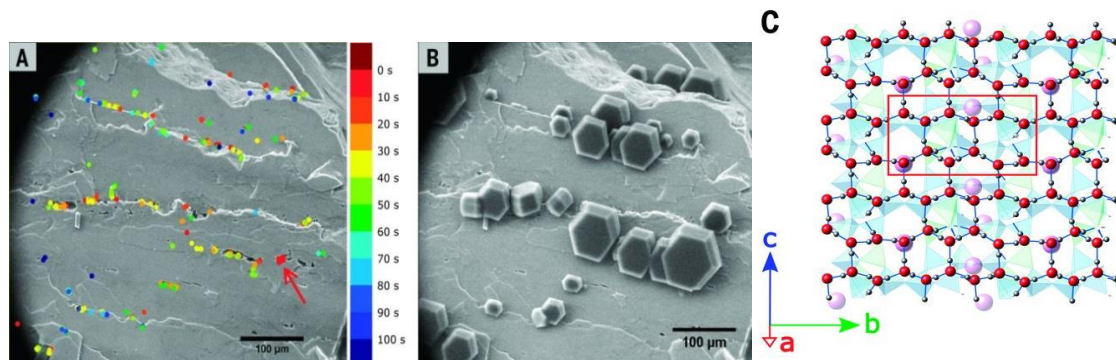
## 1.8 Προϋποθέσεις για τον χαρακτηρισμό ενός σωματιδίου ως IN

Δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένες οι ιδιότητες που καθιστούν ένα σωματίδιο ως σωματίδιο IN. Παρ'όλα αυτά έχει καθιερωθεί ο διαχωρισμός σε *αδιάλυτα σωματίδια* και σε στερεά σωματίδια που φέρουν κάποια μακροσκοπική δομή που συνήθως όμως βρίσκονται σε υγροσκοπικό περιβάλλον θεωρώντας τα ως *διαλυτά σωματίδια* (βιολογικής προέλευσης). Στην συνέχεια θα αναπτύξουμε τις προϋποθέσεις για τα αδιάλυτα και διαλυτά σωματίδια θεωρώντας ότι τα σωματίδια εκτίθενται σε θερμοκρασίες κάτω του σημείου τήξης του νερού και σε συνθήκες υπερκορεσμού σε σχέση με τον πάγο.

- Για *αδιάλυτα/ στερεά σωματίδια* (πχ ορυκτή σκόνη) έχει αποδειχθεί ότι η πυρηνοποίηση πραγματοποιείται πάνω σε συγκεκριμένες τοποθεσίες που φέρει η επιφάνεια των σωματιδίων. Αυτές οι θέσεις σχετίζονται με την δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, τις διαβρώσεις ή ασυνέχειες που παρουσιάζει η επιφάνεια των σωματιδίων καθώς επίσης και σε υδρόφιλα σημεία που τυχόν εμφανίζονται. Οι τοποθεσίες αυτές έχουν καθιερωθεί ως **ενεργές θέσεις** πυρηνοποίησης (Pruppacher and Klett 1997) και έχει προταθεί ότι εξαρτώνται από την επιφάνεια των σωματιδίων (Archuleta et al., 2005, Kanji and Abbatt 2010, Welts et al., 2009). Η θεώρηση αυτή είναι η βάση σε πολλές παραμετροποιήσεις που έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά (Connolly et al., 2009, Niemand et al., 2012.). Ωστόσο οι ενεργές θέσεις

εμφανίζονται με πεπερασμένη πιθανότητα δεδομένου ότι τα μικρότερα σωματίδια (πχ <500nm) είναι λιγότερο πιθανό να δρουν ως IN και άρα να εμφανίζουν ενεργές θέσεις στην επιφάνεια τους (Niedermeier et al. 2015). Παρ'όλα αυτά όμως η πλειοψηφία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που δρουν ως IN έχουν διάμετρο ~200nm (Mertes et al., 2007) γεγονός που δηλώνει ότι η επιφάνεια δεν αποτελεί την μοναδική εξάρτηση. Οι ομάδες υδροξυλίου (-OH) που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων IN έχουν την ικανότητα να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού και έτσι να προωθούνται τα αρχικά στάδια του σχηματισμού παγοκρυστάλλωσης. Συμφώνα με τους Freedman et al. (2015) και Sihvonon et al. (2014) αποδείχθηκε ότι ο ρόλος των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια ορυκτών υλικών είναι καθοριστικής σημασίας στο σχηματισμό πάγου. Ακόμα θετική επίδραση στην πυρηνοποίηση πάγου αποτελεί η κρυσταλλική ομοιότητα στην δομή πλέγματος μεταξύ την ενεργών επιφανειών των σωματιδίων και της διατεταγμένης εξαγωνικής δομής του πάγο κρυστάλλου. Αυτό έχει προκύψει από: 1) τους υπολογισμούς της μοριακής δομής της αιθάλης (Lupi et al., 2014), 2) τις εμπειρικές μελέτες πυρηνοποίησης πάγου με ιωδιούχο άργυρο (Vonnegut 1947) και 3) σωματίδια ορυκτής σκόνης και ηφαιστειακής τέφρας (Kulkarni et al., 2015a). Ακόμη εξαιρετικά σημαντική αποτελεί η πρόσφατη δημοσίευση των Alexei Kiselev et al. (2017) στην οποία έγινε προσπάθεια προσδιορισμού μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, τον ακριβή αριθμό θέσεων πάνω στην επιφάνεια ορυκτής σκόνης Άστριου (K-feldspar) όπου κατά προτίμηση ξεκινά ο σχηματισμός παγοκρυστάλλωσης. Παρατηρείται έτσι ότι στην επιφάνεια των υλικών υπάρχουν συγκεκριμένες μικροσκοπικές θέσεις γνώστες ως κηλίδες του κρυσταλλικού πλέγματος με συγκεκριμένο προσανατολισμό (Εικ. 8Α) οι οποίες οφείλονται σε ασυνέχειες της επιφάνειας όπως ρωγμές, κοιλότητες και σκαλοπάτια. Συνεπώς πάνω σε αυτές τις κηλίδες λόγω των ομάδων υδροξυλίου που αναπτύσσονται, ταυτοποιήθηκε ότι επιλεκτικά πυροδοτείται η αρχή της πυρηνοποίησης πάγου. Ενδιαφέρον εμφανίζει το γεγονός της ευθυγράμμισης κάθε κρυστάλλου πάγου πάνω στις κηλίδες σε σχέση με την δομή του υλικού. Προσομοιώσεις μοριακής κλίμακας έδειξαν ότι αυτή η ευθυγράμμιση των παγοκρυστάλλων, προκύπτει από επιλεκτικό σχηματισμό των πρισματικών κρυσταλλικών επιπέδων του πάγου πάνω στα επίπεδα υψηλής ενέργειας (100) του Άστριου (Εικ. 8 C).

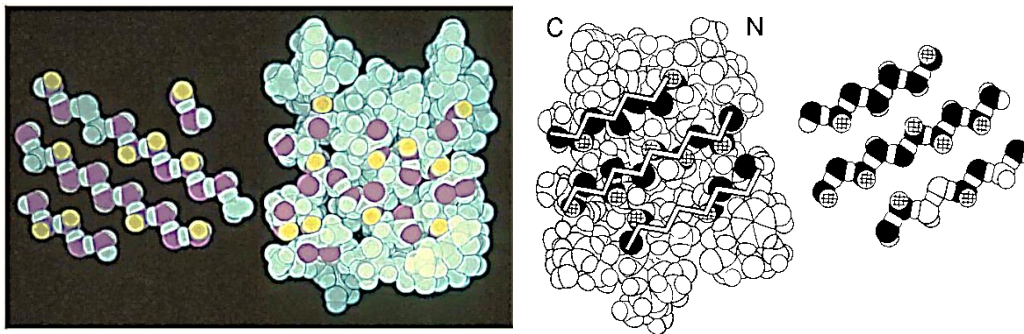




**Εικόνα 8 :** A) θέση κηλίδων της επιλεκτικής πυρηνοποίησης μεμονωμένων κρυστάλλων πάγου όπως αποτυπώθηκαν μετά την παγοκρυστάλλωση. Εμφανίζονται κοιλάτητες και γενικές ασυνέχειες της επιφάνειας. Ο χρωματισμός δίνει τον χρόνο πυρηνοποίησης (δευτερόλεπτα) σε σχέση με τον πρώτο ανιχνεύσιμο κρύσταλλο. Το βέλος δείχνει το πρώτο γεγονός πυρηνοποίησης. B) στιγμιότυπο των δημιουργούμενων παγοκρυστάλλων στο οποίο φαίνεται και ο κοινός προσανατολισμός τους. C) Προσομοίωση της πιθανής πιο σταθερής δομής πάγου πάνω στην επιφάνεια σωματιδίων Άστριου προσανατολισμού (100).

- Για *διαλυτά σωματίδια και θραύσματα βιολογικής προέλευσης* (της κλίμακας των νανομέτρων) έχει αποδειχθεί ότι η πολυπλοκότητα και η ύπαρξη των πρωτεϊνών που βρίσκονται στην κυτταρική μεμβράνη είναι υπεύθυνες στον σχηματισμό σωματιδίων IN. (Govindarajan and Lindow 1988, Hartmann et al., 2013, Lindow et al., 1982, Turner et al., 1990, 1991). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι στα τροποσφαιρικά νέφη, μακρομόρια βιολογικής προέλευση (Ice Nuclei Macromolecules INMs) με μέγεθος ~10nm μπορούν να διαχωριστούν από τον φορέα τους δηλαδή σπόρια μυκήτων (Fröhlich-Nowoisky et al., 2015), βακτήρια, θαλάσσια οργανικά (Wilson et al., 2015) και οργανικά που βρίσκονται πάνω σε σκόνη (O’Sullivan et al., 2015) με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στον σχηματισμό πυρήνων πάγου ως INPs. Η απόδειξη της ικανότητας πυρηνοποίησης αυτών των πρωτεϊνικών μακρομορίων καταρρίπτει την θεώρηση ότι τα σωματίδια IN πρέπει να εμφανίζονται ως αδιάλυτα ή να έχουν κάποιο κατώφλι μεγέθους (Pruppacher and Klett 1997). Έχει επίσης αναφερθεί ότι ακόμα και ένα σωματίδιο INMs μπορεί να πυροδοτήσει τον σχηματισμό πάγου (Augustin et al. 2013, Hartmann et al., 2013) σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο είδος IN (Murray et al., 2012). Αντιθέτως υπάρχουν πρωτεΐνες που εμφανίζουν αντιψυκτική δράση, γνωστές στην βιβλιογραφία ως «antifreeze proteins» (Davies et al., 2014). Ωστόσο αυτές οι πρωτεΐνες παρόλο που εμφανίζουν δομικές ομοιότητες με τις INMs πρωτεΐνες, το μέγεθος τους είναι κατά πολύ μικρότερο (8-9 kDa) συγκρινόμενο με το μέγεθος INMs (τυπικά >100kDa). Η παρατηρούμενη ικανότητα παγοκρυστάλλωσης των πρωτεϊνών INMs θα μπορούσε να αποδοθεί στην διάταξη των μορίων του νερού που δεσμεύονται μέσω δεσμών

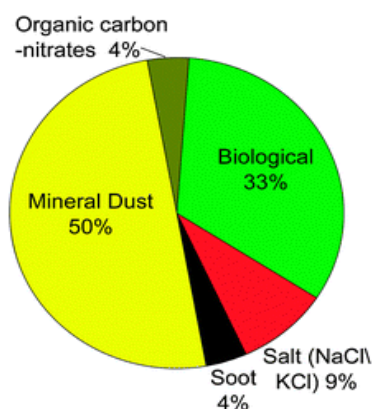
υδρογόνου από τις λειτουργικές πλευρικές ομάδες υδροξυλίου (-OH) ή αμινομάδες (-NH<sub>2</sub>) των πρωτεϊνών. Επιπροσθέτως οι INMs όπως αναφέραμε μπορούν να συγκολληθούν πάνω σε άλλα σωματίδια όπως σωματίδια σκόνης κτλ. (Augustin-Bauditz et al., 2016, O’Sullivan et al., 2016) παρέχοντας έτσι στα σωματίδια αυτά, τις κατάλληλες ενεργές θέσεις ή τους χημικούς δεσμούς που απαιτούνται για την σταθεροποίηση της πυρηνοποίησης πάγου.



**Εικόνα 9 :** Δομή πρωτεϊνών πυρηνοποίησης πάγου σε σχέση με την δομή ενός κρυστάλλου πάγου. Η πρωτεύουσα αλληλουχία της πρωτεΐνης είναι επαναλαμβανόμενη υποδηλώνοντας ότι η τριτοταγής δομή μπορεί επίσης να είναι επαναλαμβανόμενη, καταλήγοντας σε ένα καλά διαμορφωμένο πρότυπο για σχηματισμό κρυστάλλων πάγου. Το σχήμα δείχνονται οι πιθανές θέσεις των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων που μπορεί να εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου με τα αρχικά μόρια νερού.

## 1.9 Πηγές και είδη σωματιδίων που χαρακτηρίζονται ως IN

Πρωτογενείς αερολύματα στην ατμόσφαιρα εκπέμπονται σε διάφορες συγκεντρώσεις από διάφορες πηγές. Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι οι έρημοι, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι ωκεανοί και η βλάστηση. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές σωματιδίων προέρχονται από την γεωργική δραστηριότητα, καύση βιομάζας, καύση ορυκτών καυσίμων και τις βιομηχανικές διεργασίες. Δεν συνεισφέρουν όμως όλα τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα το ίδιο αποδοτικά ως πυρήνες παγοκρυστάλλωσης. Παρακάτω θα αναλυθούν οι κυριότεροι τύποι και πηγές σωματιδίων όπως έχουν προκύψει από αντίστοιχες μελέτες. Οι μελέτες στηριχτήκαν είτε στην επί τόπου μέτρηση σωματιδίων IN από την ατμόσφαιρα είτε με έκθεση διάφορων σωματιδίων σε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης, υγρασίας και θερμοκρασίας σε θαλάμους προσομοίωσης. Στην εικόνα 10 παρουσιάζεται η σχετική συνεισφορά διαφορετικών τύπων σωματιδίων ως πυρήνες παγοκρυστάλλωσης όπως αυτά μετρήθηκαν από εναέριες μετρήσεις μέσα σε νέφη (Pratt et al., 2009).



**Εικόνα 10** : Συνεισφορά διαφορετικών τύπων σωματιδίων ως IN όπως μετρήθηκαν σε πυρήνες πάγου (48 δειγματοληψίες) από εναέριες μετρήσεις, με χρήση ATOF-MS.

Αν και υπάρχει αρκετά μεγάλη μεταβλητότητα μεταξύ των μετρήσεων η Εικ. 10 αποτελεί ένα αρκετά αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ως αναφορά για την προέλευση των INPs. Στην συνέχεια θα αναπτύξουμε τις απεικονιζόμενες πηγές δίνοντας έμφαση κυρίως στις πηγές βιολογικής προέλευσης και ορυκτής σκόνης που αποτελούν το 83%.

**Ορυκτή σκόνη** : Τα σωματίδια ορυκτής σκόνης αποτελούν την σημαντικότερη πηγή INPs λόγω της αποδεδειγμένης ικανότητας τους να σχηματίζουν ετερογενώς πυρήνες πάγου. (Murray et al., 2012, Hoose and Mohler 2012, Boose et al., 2016). Τα σωματίδια σκόνης μπορούν να επηρεάσουν περιοχές αρκετά μακριά από τα σημεία εκπομπών τους. Δείγματα υπολειμμάτων πάγου στο ύψος των νεφών (mixed phased) αποδεικνύουν την ύπαρξη σκόνης (DeMott et al. 2003, Pratt et al., 2009) ακόμη και στην ανώτερη τροπόσφαιρα (Cziczo et al., 2004).

Η δραστηριότητα των σωματιδίων σκόνης πρώτα μελετήθηκε από τους Hoose et al., (2012) όπου παρατηρήθηκε σχηματισμός πάγου κάτω από τους  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Νεότερες μελέτες όμως έδειξαν ότι τα σωματίδια σκόνης που δράσουν ως IN μπορούν να ενεργοποιηθούν σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μεταβλητότητα αυτή εξαρτάται από τον τύπο και την προέλευση της σκόνης (ποσοστό σε Άστριο), από το μέγεθος των σωματιδίων και τη συγκέντρωσή τους ανά σταγόνα στην διαδικασία παγοκρυστάλλωσης κατά την εμβάπτιση (Atkinson et al., 2013, Augustin-Bauditz et al., 2014, Harrison et al., 2016, Peckhaus et al., 2016, Boose et al., 2016c).

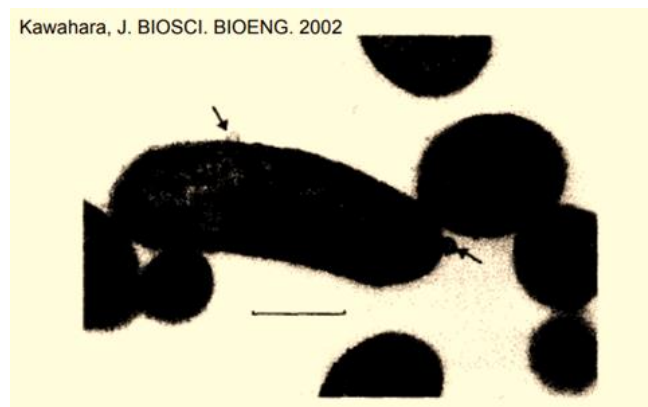
Η σκόνη στην ατμόσφαιρα αποτελείται κυρίως από 47% από ενώσεις ένυδρου φυλλοπυριτικού αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , clay minerals), 49% σε διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ , quartz) και 13% από Άστριο (Feldspar ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  K-feldspar,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  αλβίτες,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ανορθίτες)) (Murray et 2012). Οι Boose et al. (2016) έδειξαν ότι πάνω από το 5%wt K-Feldspar βρέθηκε σε εναέριες δειγματοληψίες στην Σαχάρα ενώ ενδείξεις για K-feldspar αναφέρουν και οι Kaufman et al. (2016). Παρά το μικρό ποσοστό (περίπου 4% της συνολικής μάζας της σκόνης στην ατμόσφαιρα) η K-Feldspar κυριαρχεί στον σχηματισμό πάγου κάτω από τους  $-12^\circ\text{C}$ . Η ικανότητα των K-Feldspar να σχηματίζουν πυρήνες πάγου κατά την εμβάπτιση σε υψηλές θερμοκρασίες αρχικά μελετήθηκε από τους Atkinson et al. (2013). Στην συνέχεια η δραστηριότητα των σωματιδίων feldspar επιβεβαιώθηκε από αρκετές μελέτες (Augustin-Bauditz et al., 2014, Zolles et al., 2015) με αποτέλεσμα τον χαρακτηρισμό τους ως τα σημαντικότερα INPs στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον αντίστοιχες παρατηρήσεις για τα άλλα δυο είδη ορυκτής σκόνης Feldspar, τους αλβίτες(Na-feldspar) και τους ανορθίτες(Ca-feldspar) φανερώουν παραπλήσια ενεργότητα πυρηνοποίησης πάγου. Καταλήγοντας έτσι ότι ποσοστό Feldspar σε ένα δείγμα ορυκτής σκόνης καθορίζει την ενεργότητα του ως IN. Ωστόσο σε μοριακό επίπεδο οι Kiselev et al. (2016) απέδειξαν ότι λόγω των ομάδων υδροξυλίου (-OH) που εμφανίζονται στις ασυνέχειες της επιφάνειας των σωματιδίων αυτών δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου με τα μόρια του νερού και έτσι πυροδοτείται η παγοκρυστάλλωση.

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε αρκετές δημοσιεύσεις διαπιστώθηκε ότι η ενεργότητα των σωματιδίων σκόνης στον σχηματισμό πάγου εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και άρα την επιφάνεια τους (Archuleta et al., 2005, Welti et al., 2009, and Kanji et al., 2010). Ωστόσο ατμοσφαιρικά μοντέλα που στήριζαν τους υπολογισμούς τους στις παραμετροποιήσεις εξαρτώμενες μόνο στο μέγεθος των σωματιδίων προέβησαν σε ασυμφωνίες με τις παρατηρήσεις (DeMott et al., 2010). Ακόμη σύμφωνα με την δημοσίευση των Zolles et al. (2015) βρέθηκε ότι δείγματα σκόνης που θρυμματίστηκαν και εκτέθηκαν άμεσα σε συνθήκες υπερκορεσμού ( $\text{RH}>100\%$ ) και χαμηλής θερμοκρασίας παρουσίασαν μεγαλύτερη ενεργότητα στην παγοκρυστάλλωση, από ότι εκείνα είχαν υποστεί γήρανση.

Συνοψίζοντας η ερημική σκόνη αποτελεί την κύρια πηγή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η ικανότητα των σωματιδίων σκόνης να ενεργοποιούν πυρήνες πάγου εξαρτάται όπως αποδείχθηκε κατά κύριο λόγο από το ποσοστό των σωματιδίων σε Άστριο (Feldspar). Το μέγεθος των σωματιδίων μεταβάλει την ενεργότητα τους, όχι όμως τόσο σημαντικά όσο η

σύσταση τους και η συγκέντρωση τους σε μια σταγόνα. Ο χρόνος έκθεσης των σωματιδίων σκόνης στις ατμοσφαιρικές συνθήκες μειώνει την ενεργότητα τους, το οποίο μπορεί να εξηγήσει γιατί στα σωματίδια σκόνης εμφανίζονται εξαιρετικά ενεργά κοντά στην πηγή εκπομπής τους.

**Βιοαερολύματα (Bioaerosols) :** Σωματίδια βιολογικής προέλευσης (πχ. βακτήρια, σπόρια μυκήτων, ιοί, φυτοπλαγκτόν, απεκκρίσεις κυττάρων και θραύσματα φυτών) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τους ωκεανούς, την βλάστηση, τις λίμνες, τα εδάφη και γενικά από τους έμβιους οργανισμούς. Οι πρώτες ενδείξεις ότι τα βιολογικά υλικά μπορεί να εμφανίσουν ενεργότητα στην παγοκρυστάλλωση αναφέρονται στην δεκαετία του 1970 από τους Vali και Schnell. Παρατήρησαν ότι κομμάτια αποσυντεθειμένων φύλλων εμφάνιζαν μεγαλύτερη ενεργότητα στην κρυστάλλωση από ότι τα υγιή. Όπως και στα σωματίδια σκόνης έτσι και στα βιοαερολύματα η ενεργότητα που εμφανίζουν στον σχηματισμό πυρήνων πάγου ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του σωματιδίου. Αποτυπώματα σωματιδίων βιολογικής προέλευσης ανιχνεύτηκαν σε υπολείμματα πάγου από δειγματοληψίες μέσα σε νέφη όπως αναφέρουν οι Creamean et al. (2013) και Pratt et al. (2009), γεγονός που δηλώνει το σημαντικό ρόλο των βιοαερολυμάτων ως IN στην ατμόσφαιρα (Knopf et al., 2011, Mason et al., 2015, Pandey et al., 2016, Prenni et al., 2013, Pummer et al., 2012, Wex et al., 2015)



**Εικόνα 11:** Ηλεκτρονικό μικρογράφημα από το βακτήριο *P. Viridiflava* KUIN-2. Τα βέλη δείχνουν τα κυστίδια στην εξωτερική μεμβράνη του τα οποία φέρουν μακρομόρια- πρωτεΐνες (INMs) πιθανόν υπεύθυνα για την πυρηνοποίηση πάγου. Η μπάρα δείχνει το μέγεθος των 0.5  $\mu\text{m}$ .

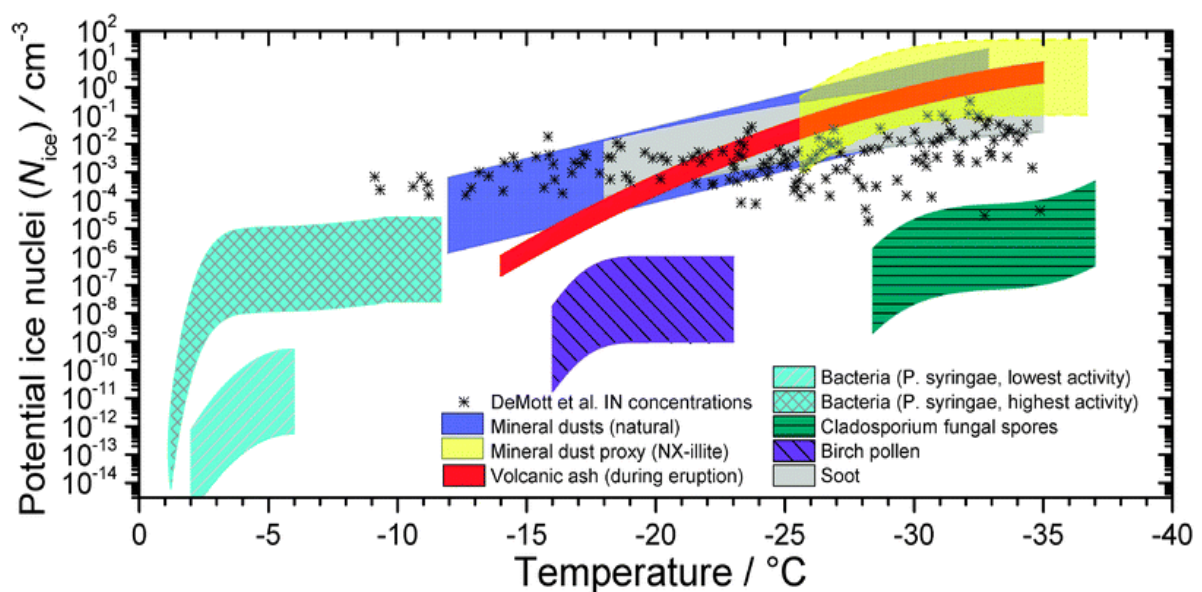
Σύμφωνα με τους Pandey et al. (2016) η πολύ μεγάλη ενεργότητα πυρηνοποίησης πάγου που εμφανίζει το βακτήριο *Pseudomonas syringae* οφείλεται στην παρουσίας μιας πρωτεΐνης (inaZ) η οποία βρίσκεται ως κυστίδιο στην εξωτερική κυτταρική μεμβράνη του βακτηρίου. Η πρωτεΐνη αυτή λόγω της τριτοταγούς δομής και της εναλλαγής υδρόφιλων και υδρόφοβων δεσμών, δεσμεύει τα μόρια του νερού ευνοώντας τον σχηματισμό των

αρχικών εμβρύων παγοκρυστάλλου (Εικ.11). Οποιαδήποτε μορφή δομής που εμφανίζεται ως μακρομόριο (πρωτεΐνη) προερχόμενο από μέρη της κυτταρικής μεμβράνης ικανό να σχηματίσει πυρήνες πάγου εμφανίζεται στην βιβλιογραφία ως INMs. Επίσης τα βακτήρια δεν χρειάζεται να είναι βιώσιμα για να εκφράσουν την πρωτεΐνη αυτή (Maki et al., 1974), γεγονός που οδήγησε στην εμπορική εκμετάλλευση με την ονομασία SNOWMAX<sup>T</sup> για την δημιουργία τεχνητού χιονιού (αποξηραμένα και αποστειρωμένα παραγόμενα μέρη από το στελεχος R31 *Pseudomonas syringae*). Το *P. syringae* απαντάται ευρέως στο φύλλωμα των δέντρων και παρότι αποτελεί το πιο γνωστό στην βιβλιογραφία δεν είναι και το μοναδικό (Morris et al., 2008). Μια πλειάδα βακτηρίων που υπάρχουν σε αφθονία στην φύση, φέρουν πρωτεΐνες που μπορούν να πυροδοτήσουν την πάγοκρυστάλλωση με τον ίδιο μηχανισμό. Μερικά από αυτά είναι στελέχη *P. Fluorescens* (Obata et al., 1987), *P. Viridiflava* (Ruggles et al., 1993) και *P. Antarctica* (Obata et al., 1999) μαζί με έναν αριθμό άλλων Gram-αρνητικών βακτηρίων συμπεριλαμβανομένων των *Pantoea agglomerans*, *Pantoea ananas* και *Xanthomonas campestris pv. Translucens* (Azad and Schaad et al., 1988).

Ακόμη ανάλογα με την ενεργότητα στον σχηματισμό πυρήνων πάγου τα βακτήρια χωρίζονται σε τρεις τύπους κυττάρων. Τα πιο ενεργά βακτήρια ονομάζονται τύποι I και πυρηνοποιούν σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ -2 και -5 °C, ενώ τα άλλα κύτταρα τύπου II και III είναι ενεργά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (-5 έως -7 °C και -7 έως -10 °C αντιστοίχα) (Cochet and Widehem et al., 2000). Επιπροσθέτως οι Attard (et al., 2012) αναφέρουν ότι η ενεργότητα των βακτηριδίων μπορεί να μειωθεί δραματικά όταν αυτά εκτεθούν σε όξινο pH, σε ακτινοβολία UV-A και σε αέριους ρύπους όπως NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>, το οποίο εξηγεί ότι παρά την μεγάλη ενεργότητα που παρουσιάζουν και την αφθονία στην φύση δεν αποτελούν την κυριότερη πηγή INPs.

Παρόλο που η πλειοψηφία των μελετών επικεντρώθηκε στις ηπειρωτικές πηγές βιοαερολυμάτων, οι πιο πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι οι ωκεανοί αποτελούν ίσως την σημαντικότερη πηγή βιογενών INPs στην ατμόσφαιρα (DeMott et al., 2016, Wilson et al., 2015, Wang et al., 2015). Οι περισσότερες μελέτες προσανατολίζονταν στον προσδιορισμό των βιογενών INPs από ολόκληρα κύτταρα ή κομμάτια κυττάρων εντούτοις επιβεβαιώθηκε ότι ενδυνάμει INPs αποτελούν και τα εκκρίματα από θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δημοσίευση των Wilson (et al., 2015) όπου επιβεβαιώθηκε ότι από το σπάσιμο των θαλασσιών φυσαλίδων που προκαλούνται μέσω των παφλασμών των κυμάτων, και με την συνεισφορά των ανέμων

εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σωματίδια βιολογικής προέλευσης. Τα σωματίδια αυτά που αποτελούν την κυριότερη πηγή θαλάσσιων βιοαερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, ταυτοποιήθηκαν με δειγματοληψίες στην διεπιφάνεια της θάλασσας (sea microlayer) και στην συνέχεια διερευνήθηκε η ικανότητα τους να πυροδοτούν την αποκρυστάλλωση ως ενεργοί πυρήνες IN. Αποδείχθηκε έτσι ότι οργανική ύλη από την επιφάνεια της θάλασσας, της τάξεως των 0,2 μm ενεργοποιεί τον σχηματισμό πάγου σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες ( $T \sim -5^{\circ}\text{C}$ ) σε συνθήκες που σχετίζονται με νέφη μικτής φάσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ενεργότητα των σωματιδίων αυτών μειώθηκε σημαντικά μετά την έκθεση τους στους  $100^{\circ}\text{C}$  πράγμα που επιβεβαίωσε την βιολογική τους προέλευση και την ύπαρξη μακρομορίων που συμβάλουν στην πάγο κρυστάλλωση. Τέλος προσδιορίστηκε μετά από καλλιέργεια το είδος του θαλάσσιου φυτοπλαγκτού ως τα διάτομα *Thalassiosira pseudomonas* και αποδείχθηκε ότι αυτό που πυροδοτεί την παγοκρυστάλλωση είναι οι κυτταρικές τους απεκκρίσεις και όχι ολόκληρα κύτταρα.



**Εικόνα 12:** Προσεγγιστική απεικόνιση τις συγκέντρωσης των ενδυνάμει INPs κατά την κρυστάλλωση με εμβάπτιση (ο πιο σημαντικός μηχανισμός στην ατμόσφαιρα) όπως προκύπτουν από την αντίστοιχη πυκνότητα ενεργών θέσεων που παρουσιάζουν τα σωματίδια είτε ανά μάζα ( $n_m$ ) είτε ανά επιφάνεια ( $n_s$ ). (Murray et al., 2012)

Παρόμοια ενεργότητα με τα βακτήρια όσο αναφορά την παγοκρυστάλλωση εμφανίζεται και στα σπόρια μυκήτων. Οι Pummer et al. (2015) αναφέρουν ότι μακρομόρια στην κυτταρική μεμβράνη βακτηριδίων που σχετίζονται με την πυρηνοποίηση πάγου,

εμφανίζονται με συγκρίσιμα μεγέθη και στους μύκητες (~120 kDa), το μέγεθος των μακρομορίων καθορίζει και την κρίσιμη θερμοκρασία παγοκρυστάλλωσης.

Παρά το γεγονός ότι τα ποσά εκπομπών των βιοαερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι αρκετές τάξης μεγέθους μικρότερα από ότι τα σωματίδια σκόνης τα πρώτα εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών θέσεων πυρηνοποίησης σε σημαντικά υψηλές θερμοκρασίες (Εικ.11). Σαν συνέπεια ακόμα και ένα μικρό ποσό συγκεκριμένων ειδών σωματιδίων βιολογικής προέλευσης μπορεί να πυροδοτήσει την παγοκρυστάλλωση μέσω δευτερευόντων μηχανισμών πυρηνοποίησης με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση (Hallett – Mossop process). Επιπροσθέτως βιοαερολύματα μπορούν να συνδεθούν και να μεταφερθούν πάνω σε άλλα σωματίδια όπως ορυκτή σκόνη ή θαλασσινό αλάτι ενισχύοντας έτσι την ενεργότητα των φορέων τους (Augustin-Bauditz et al., 2016). Ωστόσο τα βιοαερολύματα ίσως συνεισφέρουν ακόμη περισσότερο στον σχηματισμό πάγου καθώς σε πάνω από τα μισά είδη νεφών παρατηρείται παγοκρυστάλλωση στους σχεδόν  $-8^{\circ}\text{C}$  (Bühl et al., 2013). Όμως ο ρόλος των σωματιδίων βιολογικής προέλευσης ως πηγή INPs στην ατμόσφαιρα δεν έχει καθοριστεί πλήρως όπως παραδείγματος χάριν η συνεισφορά του Άστριου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση των ηπειρωτικών εκπομπών βιοαερολυμάτων σε νέφη τοπικής κλίμακας που όμως ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας εργασίας.

**Συνοψίζοντας**, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των INPs στην ατμόσφαιρα είναι αναγκαίο να γνωρίζουμε την χημική τους σύσταση, το μέγεθος, την προέλευση και τις συνθήκες στις οποίες εκπέμπονται πράγμα το οποίο αποδεικνύεται εξαιρετικά δύσκολο. Ένα μεγάλο εύρος σωματιδίων συνεισφέρει στον σχηματισμό πάγου μέσα στα νέφη και κάθε ένα φέρει διαφορετική πυκνότητα ενεργών θέσεων. Όμως σημαντικότερες πηγές INPs (83%) είναι οι ερημικές περιοχές με τα εκπεμπόμενα σωματίδια σκόνης και οι ωκεανοί όπου με την παρουσία της οργανικής ύλης στην επιφάνεια της θάλασσας εμπλουτίζει με βιοαερολύματα τις υπερκείμενες αέριες μάζες.

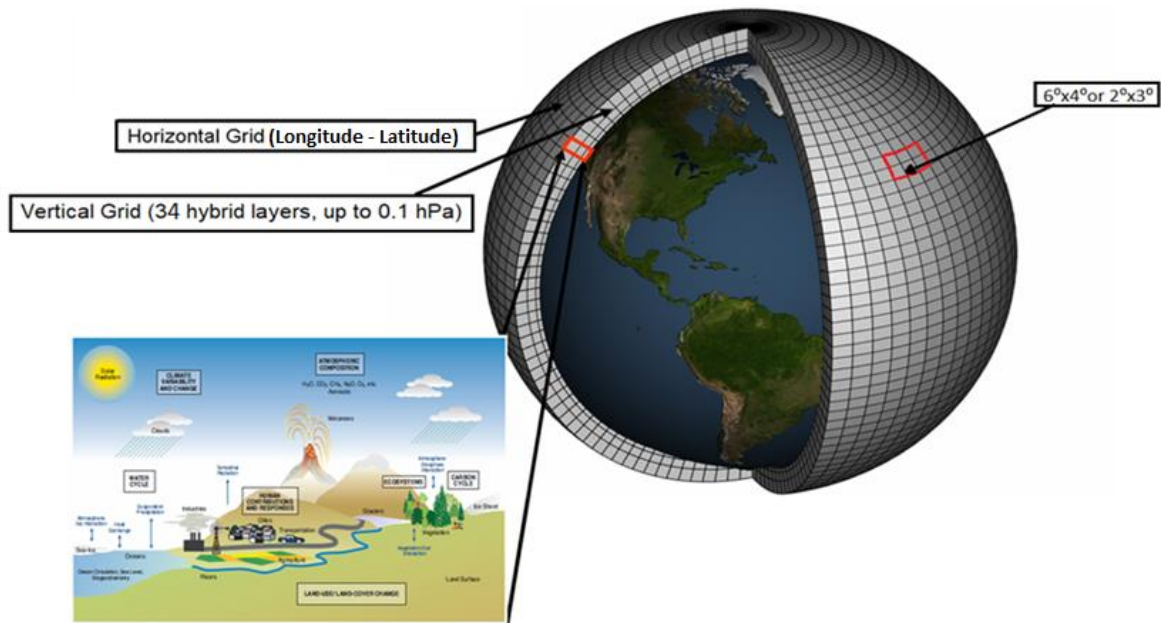
Τα σύγχρονα κλιματικά μοντέλα προσομοίωσης μέσης και παγκόσμιας κλίμακας προσπαθούν να αναπαραστήσουν όσο γίνεται πιο ρεαλιστικά τις ατμοσφαιρικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στα νέφη καθώς επηρεάζουν άμεσα το κλίμα (σκέδαση ακτινοβολίας). Στις διεργασίες αυτές αναπόσπαστο κομμάτι αποτελούν οι μηχανισμοί και οι διεργασίες παγοκρυστάλλωσης. Μοντέλα στα οποία για τους υπολογισμούς των συγκεντρώσεων των INPs χρησιμοποιήσαν παραμετροποιήσεις εξαρτώμενες από την



θερμοκρασία (Meyers et al., 1992) ή την θερμοκρασία και την κατανομή μεγέθους των αερολυμάτων (DeMott et al., 2010) (Εικ.12) προέβησαν σε σημαντικές ασυμφωνίες με τις παρατηρήσεις.

Συνεπώς για την πιο ρεαλιστική προσέγγιση των σωματιδίων που πυροδοτούν την παγοκρυστάλλωση στο ύψος των νεφών μικτής φάσης πρέπει να λάβουμε υπόψη όλα τα παραπάνω. Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας του παγκόσμιου ατμοσφαιρικού μοντέλου TM4-ECPL και οι υπολογισμοί των παραμετροποιήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης στων INPs στην ατμόσφαιρα.

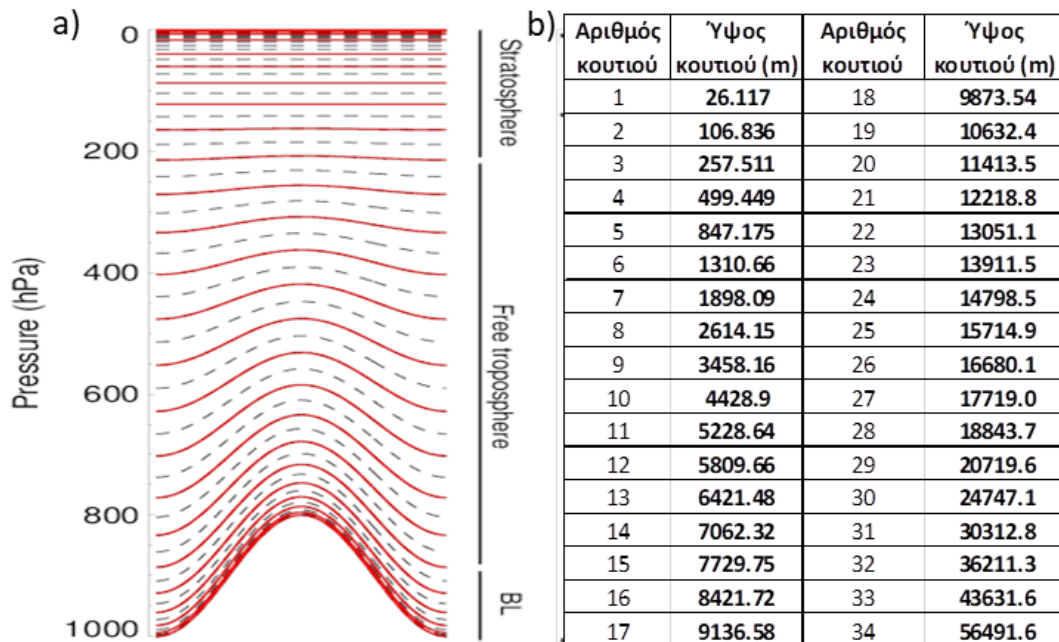
## 2 Περιγραφή Μοντέλου



**Εικόνα 13:** Σχηματική απεικόνιση Μοντέλου, οριζόντιος και κατακόρυφος διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε κουτιά. Επιλογές γεωγραφικής ανάλυσης καθώς και εγκάρσια όρια ατμόσφαιρας έως 0.1hPa.

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι παγκόσμιας εμβέλειας ατμοσφαιρικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς που ανήκει στην οικογένεια τρισδιάστατων μοντέλων (CTM – Chemistry Transport Model). Το TM4 χαρακτηρίζεται όπως και όλα τα TM (tracer Models) ως ‘off-line’ μοντέλα καθώς δεν υπολογίζουν την μετεωρολογία αλλά την διαβάζουν από διαθέσιμα αρχεία (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF-ERA-Interim)). Με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση σημαντικού υπολογιστικού χρόνου ο οποίος χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του μεγάλου αριθμού διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Οι διεργασίες αυτές συνοπτικά είναι οι εκπομπές ενώσεων από την επιφάνεια της Γης (πρόδρομες ενώσεις), η μεταφορά στην ατμόσφαιρα, η μετατροπή ενώσεων λόγω χημικών διεργασιών, η απομάκρυνση τους μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης ή κατακρήμνισης, καθώς επίσης και η μεταφορά τους σε άλλες περιοχές της ατμόσφαιρας. Για την πραγματοποίηση όλων των παραπάνω διεργασιών, το TM4 χωρίζει την ατμόσφαιρα σε “κουτιά” μέσα στα οποία υπολογίζονται ξεχωριστά οι εκπομπές, η χημεία και η εναπόθεση, ενώ επικοινωνούν μεταξύ τους με την μεταφορά των αέριων μαζών. (Εικ.13)

Το TM4-ECPL διαχωρίζει την ατμόσφαιρα σε 34 κατακόρυφα επίπεδα με το κέντρο του υψηλότερου κουτιού να βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση 10hPa. Το επάνω όριο του μοντέλου αντιστοιχεί στα 0.1hPa και σε ύψος 65km. Τα κατακόρυφα επίπεδα είναι υβρίδια μεταξύ ισοβαρών και ισοϋψών επιπέδων (Εικ.14). Όσον αφορά την κατακόρυφη ανάλυση τα κουτιά δεν έχουν σταθερό ύψος αλλά διαφέρουν ανάλογα με την ορογραφία της περιοχής με αποτέλεσμα σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο τα κουτιά να έχουν μικρότερο ύψος απ' ότι σε περιοχές με μικρότερο υψόμετρο. Σε περιοχές με το ίδιο υψόμετρο, το ύψος των κουτιών αυξάνει με την αύξηση του ύψους έτσι ώστε τα μικρότερα κουτιά να βρίσκονται στην επιφάνεια και τα μεγαλύτερα στην στρατόσφαιρα. Κατά μέσο όρο, 18 κουτιά βρίσκονται στο στρώμα ανάμειξης, 10 στην ελεύθερη ατμόσφαιρα και 6 στην στρατόσφαιρα(Εικ.14).



**Εικόνα 14:** a) Κατακόρυφος διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε 34 υβριδικά επίπεδα ανάλογα με την ορογραφία . b) Ύψος κουτιών του μοντέλου στον Ισημερινό (0 N, 0 W), το πρώτο κουτί αντιστοιχεί στην επιφάνεια.

Όσον αφορά την οριζόντια γεωγραφική ανάλυση το TM4-ECPL μας δίνει την δυνατότητα επιλογής δυο διαφορετικών αναλύσεων μια υψηλή και μια χαμηλή. Για τον υπολογισμό της χαμηλής ανάλυσης το μοντέλο διαιρεί την ατμόσφαιρα σε κουτιά διάστασης 6° στο γεωγραφικό μήκος και 4° στο γεωγραφικό πλάτος (ανάλυση 6x4) χρησιμοποιώντας για τους υπολογισμούς χρονικό βήμα 60 λεπτών. Η ανάλυση αυτή συμπεριλαμβανομένου των 34 εγκάρσιων υβριδικών επιπέδων διαιρεί την ατμόσφαιρα σε 55,800 κουτιά. Η πραγματοποίηση υπολογισμών στην υψηλή ανάλυση απαιτεί μεγαλύτερο

υπολογιστικό χρόνο προσφέρει όμως μεγαλύτερη ακρίβεια καθώς χωρίζει την ατμόσφαιρα σε κουτιά διάστασης  $3^{\circ}$  στο γεωγραφικό μήκος και  $2^{\circ}$  γεωγραφικό πλάτος (ανάλυση  $3 \times 2$ ) υπολογίζοντας έτσι τα συνολικά 334.800 κουτιά που δημιουργούνται με χρονικό βήμα 30 λεπτών (Εικ.13).

## 2.1 Δομή του μοντέλου TM4-ECPL

Το μοντέλο TM4-ECPL όπως αυτό έχει βελτιωθεί (Myriokefalitakis et al., 2008; Myriokefalitakis et al., 2010; Myriokefalitakis et al., 2011; Kanakidou et al., 2012; Tsigaridis and Kanakidou, 2007; Daskalakis et al., 2014) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα από τα πλέον τεκμηριωμένα μοντέλα παγκόσμιας εμβέλειας για την μελέτη της φυσικής και χημείας της ατμόσφαιρας αριθμώντας δεκάδες βιβλιογραφικές αναφορές αν τον κόσμο. Το μοντέλο έχει δεχθεί αρκετές βελτιώσεις από το μεταγενέστερο TM5 μοντέλο (Krol et al., 2005, Huijnen et al., 2010) ενώ αποτελεί την εξέλιξη των προγενέστερων εκδόσεων του μοντέλου TM2 και TM3 (Tsigaridis and Kanakidou 2003). Η Γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιείται είναι η FORTRAN.

Το TM4 υπολογίζει την επίδραση κάθε φυσικής διεργασίας ανα 60 λεπτά ενώ τις χημικές διεργασίες ανά 30 λεπτά, έχει την δυνατότητα προσομοίωσης της οξειδωτικής χημείας, το μεθάνιο και οργανικό άνθρακα καθώς και όλα τα κύρια στοιχεία πρωτογενών και δευτερογενών αερολυμάτων. Ακόμη υπολογίζει την φωτοχημική αλληλεπίδραση του οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών προϊόντων, μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου ( $CO_2$ ). Οι ημιπτητικές αλλά και οι χαμηλής πτητικότητας ενώσεις κατανέμονται στην σωματιδιακή φάση μέσω θερμοδυναμικής ισορροπίας που βασίζεται στη παραμετροποίηση με την θεώρηση δύο προϊόντων στην σωματιδιακή φάση ανά πρόδρομη οργανική ένωση στην αέρια φάση (Odum et al., 1996) όπως προσαρμόστηκε από τους Tsigaridis et al. (2006). Συνολικά λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο 46 αντιδράσεις φωτόλυσης και 256 θερμικές στην αέρια φάση καθώς επίσης 43 στην υδάτινη φάση. Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν 148 μεταφερόμενους ιχνηθέτες από τους οποίους οι 39 είναι σωματιδιακά αερολύματα και 109 αέριες ενώσεις (Myriokefalitakis et al., 2011, Myriokefalitakis et al., 2008). Τέλος ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας προσομοιώνεται στο μοντέλο με βάση τον υπολογισμό των 24 μεταφερόμενων ενώσεων σωματιδιακού άνθρακα από διάφορες πηγές.

Αυτές είναι οι εξής:

- Πρωτογενής οργανικός άνθρακας προερχόμενος από καύσεις ορυκτών καυσίμων, καύσεις βιοκαυσίμων και βιομάζας, που θεωρείται ότι εκπέμπεται κατά το 50% ως διαλυτά σωματίδια.
- Πρωτογενή σωματίδια άνθρακα προερχόμενα από τους ωκεανούς τα οποία θεωρούνται ότι εκλύονται 100% ως αδιάλυτα σωματίδια (Myriokefalitakis et al., 2010).
- Δευτερογενή οργανικά σωματίδια από ημιπτητικούς υδρογονάνθρακες προερχόμενους από ανθρωπογενείς και βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις οι οποίες οξειδώνονται από  $O_3$ , OH και ρίζες  $NO_3$  (Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Στο μοντέλο το 80% θεωρείται ότι είναι διαλύτες ενώσεις.
- Η γήρανσή των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων προκαλείται από την αντίδρασή τους με  $O_3$  ενώ η ύπαρξη  $H_2O$  στην αέρια φάση επιβραδύνει την αντίδραση καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις αντίδρασης στην επιφάνεια του σωματιδίου ( Tsigaridis and Kanakidou 2003)

Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι διεργασίες που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο με τη σειρά με την οποία καλεί και υπολογίζει την επίδραση της κάθε διαδικασίας στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας. Οι προσομοιώσεις εκτελούνται ανά χρονικό διάστημα ενός μήνα στο τέλος του οποίου αποθηκεύονται τα αποτελέσματα. Επίσης, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα εργασία, οι οποίες επικεντρώνονται στην εισαγωγή παραμετροποιήσεων για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των INPs από σωματίδια που παραμένουν αδιάλυτα στην ατμόσφαιρα.

## 2.2 Έναρξη προσομοίωσης

Στην αρχή κάθε προσομοίωσης το μοντέλο διαβάζει τα δεδομένα τα οποία παραμένουν αμετάβλητα καθ' όλη την διάρκεια των προσομοιώσεων. Αυτά είναι: η επιθυμητή ανάλυση (6x4x34 ,3x2x34), το ποσοστό επικάλυψης κάθε επιφανειακού κουτιού από στεριά, από πάγο, από δάση, η ορογραφία κ.α. Επίσης το μοντέλο ανοίγει και διαβάζει αρχεία τα οποία χρειάζεται για την εκτέλεση της προσομοίωσης όπως μετεωρολογικά δεδομένα και εκπομπές ενώσεων. Στην συνέχεια ρυθμίζονται οι χρονικές παράμετροι όπως

η ημερομηνία και ο συνολικός αριθμός των ημερών στον τρέχοντα μήνα διαβάζοντας και αποθηκεύοντας τις μηνιαίες εκπομπές των ενώσεων. Κατά την διάρκεια της προσομοίωσης μετά την ολοκλήρωση του εκάστοτε μήνα το μοντέλο διαβάζει τις συγκεντρώσεις όλων των ενώσεων στην ατμόσφαιρα σε όλα τα κουτιά ως αρχικές συνθήκες από την τελευταία μέρα του προηγούμενου μήνα. Σε περίπτωση μη διαθέσιμων αρχείων συγκεντρώσεων το μοντέλο διαβάζει τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα κουτιά από παλαιότερες προσομοιώσεις. Αυτό όμως μας εισάγει ασυνέχειες στους υπολογισμούς. Έτσι αποφεύγεται η εξαγωγή αποτελεσμάτων από υπολογισμούς στους πρώτους μήνες προσομοίωσης καθώς δεν θα είναι αντιπροσωπευτικοί της κατάστασης της ατμόσφαιρας καθόσον το σύστημα δεν έχει φτάσει σε δυναμική ισορροπία. Ο χρόνος που χρειάζεται το μοντέλο για να σταθεροποιηθεί μπορεί να ποικίλει από μερικούς μήνες ως και αρκετά χρόνια, αναλόγως της ένωσης που μελετάμε και του πόσο απέχει η κατάσταση εκκίνησης από την κατάσταση ισορροπίας της. Τέλος μια από τις σημαντικότερες διεργασίες που εκτελείται κατά την έναρξη της προσομοίωσης είναι ο υπολογισμός της κίνησης των αέριων μαζών δηλαδή της μεταφοράς των ιχνηθετών στην ατμόσφαιρα.

### 2.3 Ανάγνωση Μετεωρολογικών Δεδομένων

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του TM4-ECLP το οποίο όπως αναφέραμε συνεισφέρει αρκετά στην εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου, είναι ότι το μοντέλο δεν υπολογίζει την μετεωρολογία αλλά την διαβάζει από διαθέσιμα αρχεία. Τα αρχεία αυτά προέρχονται από μετρήσεις μετεωρολογικών σταθμών εξομοιωμένες από το μετεωρολογικό μοντέλο ECMWF (Gibson et al., 1997). Τα μετεωρολογικά δεδομένα είναι διαθέσιμα σε ανάλυση  $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$  με 34 κατακόρυφα επίπεδα και σε εξάωρη βάση. Το TM4 προσαρμόζει την ανάλυση σε αυτή του μοντέλου ( $6 \times 4$  ή  $3 \times 2$ ) και θεωρεί ότι στο μεσοδιάστημα του κάθε εξάωρου οι μετεωρολογικές συνθήκες δεν μεταβάλλονται. Οι παράμετροι που διαβάζει και χρησιμοποιεί για την μετεωρολογία είναι η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου, η επιφανειακή πίεση, η θερμοκρασία, η υγρασία, το ύψος των σύννεφων, τη βροχόπτωση, η νεφοκάλυψη, το ύψος της βροχόπτωσης, η ακτινοβολία κ.α.

Μετά την ανάγνωση των μετεωρολογικών συνθηκών το μοντέλο προβαίνει στον υπολογισμό της μάζας του αέρα σε κάθε κουτί καθώς και της μάζας του αέρα που μεταφέρεται από το ένα κουτί στο άλλο και στις τρεις κατευθύνσεις. Επίσης υπολογίζονται τα κατακόρυφα όρια των νεφών, η πυκνότητα του αέρα σε κάθε κουτί, το ύψος της τροπόπαυσης με βάση την θερμοβαθμίδα και τέλος οι εκπομπές των NOx από

τους κεραυνούς βάσει εμπειρικών σχέσεων. Όλοι αυτοί οι υπολογισμοί δεν εφαρμόζονται στις συγκεντρώσεις των ιχνηθετών αλλά αποθηκεύονται ως ρυθμοί μεταβολής και καλούνται όταν έρθει η σειρά της εφαρμογής τους για κάθε διεργασία.

## 2.4 Εκπομπές

Το μοντέλο TM4 διαβάζει χωρικά και χρονικά μεταβαλλόμενες ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές του μονοξειδίου (NO) και των οξειδίων (NO<sub>x</sub>) του αζώτου με κυρίως την μορφή μονοξειδίου, της αμμωνίας (NH<sub>3</sub>), των οξειδίων του θείου (SO<sub>2</sub> και λίγα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των ανθρωπογενών και βιογενών μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Επίσης υπολογίζονται εκπομπές θαλάσσιου άλατος εξαρτώμενες από την ταχύτητα του ανέμου και την θερμοκρασία όπως αυτές παραμετροποιήθηκαν από Vignati et al. (2010) καθώς και εκπομπές ερημικής σκόνης (Tegen et al., 2012). Οι εκπομπές επιδρούν στις συγκεντρώσεις των ενώσεων σε κάθε χρονικό βήμα. Αυτό γίνεται με υπολογισμό της ποσότητας της κάθε ένωσης που εκπέμπεται συνολικά κατά το χρονικό βήμα βάσει ημερήσιων, μηνιαίων ή και ετήσιων εκπομπών. Ο παρακάτω πίνακας περιγράφει τις εκπομπές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το TM4-ECPL συσχετίζοντας τις με την βάση δεδομένων από τις οποίες προέρχονται και την χωρική και χρονική τους ανάλυση. Από αυτές στις προσομοιώσεις για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αυτές που σημαδεύονται με (✓)

Dataset	Spatial resolution	Temporal resolution	Reference
<i>Natural emission datasets</i>			
✓ MEGANv2.1*(vegetation)	0.5°x0.5	Monthly	Sindelarova et al. (2014)
✓ POET2000 (soils/oceans)	1°x1°	Monthly	Ito and Penner (2004)
✓ AEROCOM (dust)		Daily	Dentener et al. (2006)
✓ MODIS/SeaWIFS (chlorophyll)	1°x1°	Monthly	Myriokefalitakis et al. (2010)
<i>Anthropogenic emission datasets</i>			
✓ ACCMIP-interpolated*	0.5°x0.5	Monthly	Lamarque et al. (2013)
ECLIPSE**	0.5°x0.5	Monthly	Klimont et al. (2013)
<i>Biomass burning emission datasets</i>			
ACCMIP-interpolated*	0.5°x0.5°	Monthly	Lamarque et al. (2013)
GFEDv2***	1°x1°	Monthly	van der Werf et al. (2006)
✓ GFEDv3.1***	0.5°x0.5°	Monthly	van der Werf et al. (2010)
FINN <sup>F</sup>	1km	Daily	Wiedinmyer et al. (2011)
GUESS-ES*	1°x1°	Monthly	Knorr et al. (2012)

Πίνακας 1 : Εκπομπές και προερχόμενες βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιούνται από το TM4-ECPL

Το TM4 διαβάζει επίσης την επιφανειακή κατανομή του μεθανίου όμως δεν λαμβάνει υπόψη εκπομπές μεθανίου (όπως τα περισσότερα CTM μοντέλα) αλλά χρησιμοποιεί την επιφανειακή κατανομή του για το έτος 1984 όπως υπολογίστηκε από τους Dentener et al. (2003), που αντιστοιχεί σε μέση επιφανειακή συγκέντρωση μεθανίου 1.69 ppm. Η επιφανειακή αυτή κατανομή του  $CH_4$  αλλάζει ανάλογα με τη χρονιά προσομοίωσης ακολουθώντας την μετρηθείσα αύξηση του στην ατμόσφαιρα με έτος αναφοράς το 1984. Για τα έτη πριν το 1979 χρησιμοποιείται η πολυωνυμική εξίσωση που περιγράφει την αύξηση της μέσης παγκόσμιας συγκέντρωσης του  $CH_4$  όπως προκύπτει από μετρήσεις σε πυρήνες πάγου. Για τα έτη από το 1979 έως και το 1999 χρησιμοποιείται η πολυωνυμική εξίσωση που αναπτύχθηκε από το NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), η οποία προέρχεται από μετρήσεις στην ατμόσφαιρα. Τέλος, για τα έτη από το 2000 έως και το 2016 το μοντέλο υποθέτει αύξηση των εκπομπών κατά 0.5% ανά έτος, σύμφωνα με τη δημοσίευση του Houweling et al. (2000).

## 2.5 Μέσες κινήσεις αερίων μαζών – Advection

Η κίνηση των αερίων μαζών γίνεται ταυτόχρονα προς όλες τις κατευθύνσεις πράγμα που καθιστά δύσκολη την επίλυση της από το μοντέλο. Για τον λόγο αυτό γίνεται διαχωρισμός των κινήσεων των αερίων μαζών στις τρεις διαστάσεις (x, y, z). Για την καλύτερη απεικόνιση της μικτής κίνησης δεν γίνεται υπολογισμός ταυτόχρονα και στις τρεις διαστάσεις αλλά κάθε διεύθυνση χωρίζεται σε μικρότερα υπο-βήματα. (Russell and Lerner, 1981). Με αποτέλεσμα η μεταφορά να πραγματοποιείται αναμιγνύοντας τις κατευθύνσεις με την εξής σειρά τον υπολογισμών : x-y-x-z-x-z-x-y-x. Στην συνέχεια πραγματοποιείται έλεγχος για την διατήρηση του ισοζυγίου μάζας επαναυπολογίζοντας την μάζα αέρα σε κάθε κουτί και συγκρίνοντας την με την προηγούμενη. Η διαφορά μάζας στο ισοζύγιο κάθε κουτιού είναι πάντα μικρότερη του 0.01%.

Τέλος πραγματοποιείται έλεγχος αρνητικών συγκεντρώσεων. Αν αυτές είναι λιγότερες από το 0.03% των συνολικών συγκεντρώσεων ανά χρονικό βήμα, το μοντέλο απλά μηδενίζει τις συγκεντρώσεις αυτές και συνεχίζει την προσομοίωση. Σε αντίθετη περίπτωση η προσομοίωση σταματά.

## 2.6 Χημεία και επίλυσή της

Μετά τον υπολογισμό και τον έλεγχο ισοζυγίου των αερίων μαζών σε κάθε κουτί λόγω των μέσων κινήσεων, επέρχεται η εφαρμογή της χημείας και ο υπολογισμός της



μεταβολής των συγκεντρώσεων των ενώσεων σε όλες τις φάσεις (υγρή, αέρια, σωματιδιακή). Ο υπολογισμός της χημικής παραγωγής ή κατανάλωσης των ενώσεων πραγματοποιείται στο μισό χρονικό βήμα απ' ότι πραγματοποιούνται όλες οι υπόλοιπες διεργασίες.

Πριν υπολογιστεί η μεταβολή των συγκεντρώσεων λόγω χημείας, το μοντέλο υπολογίζει όλες εκείνες τις παραμέτρους που θα χρειαστούν για τον υπολογισμό της χημείας. Αρχικά, υπολογίζονται οι σταθερές φωτοδιάσπασης για συγκεκριμένες ενώσεις. Για το συγκεκριμένο υπολογισμό απαιτείται να καθοριστούν διάφοροι παράγοντες που εισέρχονται στους υπολογισμούς, όπως το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας, η κολώνα του όζοντος και η γωνία ζενίθ του ηλίου σε κάθε κουτί. Έπειτα, υπολογίζονται οι σταθερές των 256 θερμικών αντιδράσεων βάσει της θερμοκρασίας και της πίεσης κάθε κουτιού.

Στη συνέχεια, το χρονικό βήμα μειώνεται στο μισό και υπολογίζονται οι νέες συγκεντρώσεις των ενώσεων λόγω της επίδρασης της χημείας, πρώτα λόγω αντιδράσεων στην υγρή φάση και έπειτα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση. Αμέσως μετά, επαναυπολογίζονται οι συγκεντρώσεις όλων των δραστικών αζωτούχων ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο για την αποφυγή απώλειας μάζας αζώτου κατά τους χημικούς υπολογισμούς. Τα οξειδία του αζώτου λόγω της γρήγορης αλληλομετατροπής τους και επομένως του μικρού χρόνου ζωής τους, θεωρούνται ως μη μεταφερόμενες χημικές ενώσεις στο μοντέλο. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως μια χημική οικογένεια ( $NO_x$ ), η οποία θα ισούται με το άθροισμα των mole αζώτου ( $NO_x = NO + NO_2 + NO_3 + 2N_2O_5 + HNO_4$ ) των επιμέρους οξειδίων του αζώτου. Τα  $NO_x$  πλέον επιτρέπεται να μεταφέρονται μεταξύ των κουτιών του μοντέλου.

Τέλος, υπολογίζεται η ποσότητα στρατοσφαιρικού όζοντος σε κάθε κουτί. Ως στρατοσφαιρικό όζον στο μοντέλο, θεωρείται το κλάσμα του όζοντος που παράγεται μόνο από το  $O^3P$  στην στρατόσφαιρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι, στα 3 ανώτερα επίπεδα του μοντέλου όλο το όζον θεωρείται στρατοσφαιρικό ενώ στα άλλα επίπεδα του μοντέλου υπάρχει τόσο στρατοσφαιρικό όσο και τροποσφαιρικό όζον. Ως στρατοσφαιρικό όζον χαρακτηρίζεται η ποσότητα που μεταφέρεται από την στρατόσφαιρα και παραμένει στην τροπόσφαιρα μετά την φωτοδιάσπαση μέρους της.

Μετά τον υπολογισμό της χημείας και συνεπώς των νέων συγκεντρώσεων, το μοντέλο ελέγχει ξανά για αρνητικές συγκεντρώσεις σε κάθε κουτί. Για μη μεταφερόμενες χημικές ενώσεις το μοντέλο απλώς μηδενίζει τις συγκεντρώσεις που πιθανόν να έχουν αρνητική τιμή αφού με τον τρόπο αυτό δεν θα εισαχθεί ασυνέχεια στους υπολογισμούς. Παρόλα αυτά, για τις μεταφερόμενες χημικές ενώσεις έστω και μία αρνητική τιμή να υπολογιστεί, το μοντέλο τερματίζει αμέσως την προσομοίωση.

Για την επίλυση των χημικών εξισώσεων χρησιμοποιείται η μέθοδος EBI (*Eulerian Backward Iterative*), όπως περιγράφεται από τους Hertel et al. (1993). Οι διαφορικές κινητικές εξισώσεις ενός χημικού συστήματος μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\frac{dc_i}{dt} = P_i - L_i c_i, i = 1, \dots, nc$$

Όπου ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης μια χημικής ένωσης  $C_i$  είναι ίσος με την χημική παραγωγή της  $P_i$  μείων την χημική της κατανάλωση  $L_i$ . Ο όρος  $nc$  δείχνει τον αριθμό των ενώσεων. Πρέπει να τονιστεί ότι οι όροι  $P_i$  και  $L_i$  είναι συναρτήσεις των συγκεντρώσεων και για αυτό οι παραπάνω εξισώσεις συνιστούν ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων. Η αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιεί το TM4, βασίζεται στην επαναληπτική λύση της ανάστροφης προσέγγισης του Euler (*Backward Euler Approximation*):

$$c_i^{n+1} = c_i^n + P_i^{n+1} \Delta t - L_i^{n+1} \Delta t c_i^{n+1} \Rightarrow$$

$$c_i^{n+1} = \frac{c_i^n + P_i^{n+1} \Delta t}{1 + L_i^{n+1} \Delta t}$$

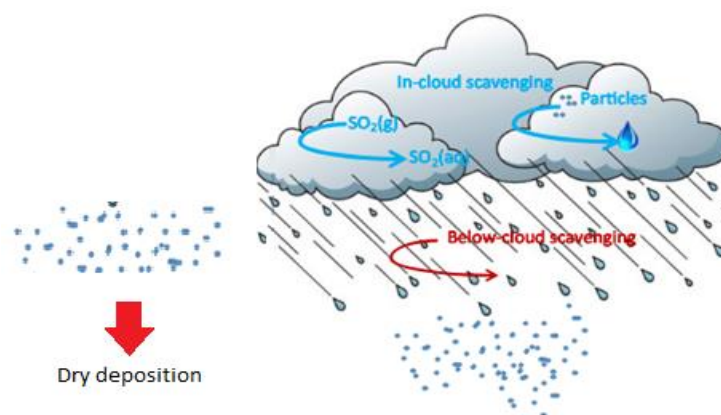
Η πιο απλή μορφή για την επίλυση του παραπάνω συστήματος είναι να χρησιμοποιηθούν τιμές από το προηγούμενο χρονικό βήμα και ένας μόνο υπολογισμός ( $n=1$ ) όπου  $n$  είναι ο αριθμός των επαναλήψεων της επίλυσης της παραπάνω σχέσης. Αυτό όμως περιορίζει σημαντικά την ακρίβεια των υπολογισμών, η οποία βελτιώνεται με αύξηση του αριθμού των επαναλήψεων ( $n$ ) για τον υπολογισμό του  $C_{n+1}$  στο νέο χρονικό βήμα. Ο τρόπος αυτός απαιτεί αρκετά μεγάλο αριθμό επαναλήψεων και έχει ως αποτέλεσμα τεράστιο υπολογιστικό κόστος. Για το λόγο αυτό, όταν η εξίσωση πρόκειται να εφαρμοστεί σε ενώσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από ισχυρή σύζευξη (π.χ. ανήκουν στην ίδια χημική οικογένεια, παράγονται και καταναλώνονται μέσω αμφίδρομων

αντιδράσεων όπως πχ. τα οξείδια του αζώτου), οι ενώσεις ομαδοποιούνται και διαχειρίζονται από τον επιλυτή ως ‘ομάδες’. Λόγω γραμμικότητας για της μεγάλου σχετικά χρόνου ζωής ενώσεις, διατηρείται απόλυτα το χημικό ισοζύγιο και για αυτό ο επιλυτής EBI χρησιμοποιείται ευρύτατα στην επίλυση χημικών εξισώσεων στην ατμοσφαιρική χημεία (Hertel et al., 1993) με κριτήριο σύγκλισης το σταθερό αριθμό 0.005.

## 2.7 Εναπόθεση

Η απομάκρυνση ενώσεων και σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, εξαρτάται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους και λαμβάνει χώρα μέσω υγρής εναπόθεσης, μέσω ξηρής απομάκρυνσης και λόγω βαρύτητας για τα αδρά σωματίδια. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων λόγω απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα πραγματοποιείται σε κάθε χρονικό βήμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα αδρά σωματίδια ο υπολογισμός της απομάκρυνσης λόγω βαρύτητας έχει, όπως και η χημεία, ένα εσωτερικό χρονικό βήμα που αντιστοιχεί στο μισό του χρονικού βήματος του μοντέλου.

Οι ενώσεις απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα όταν αυτές διαλύονται στα σταγονίδια των νεφών (in cloud scavenging), όσο και κάτω από τα νέφη με μηχανική απομάκρυνση λόγω βροχόπτωσης (below cloud scavenging).



**Εικόνα 15 :** Απομάκρυνση σωματιδίων λόγω σάρωσης τόσο μέσα στο σύννεφο (in-cloud scavenging) όσο και κάτω από αυτό (below-cloud scavenging) αλλά και από ξηρή εναπόθεση (dry deposition)

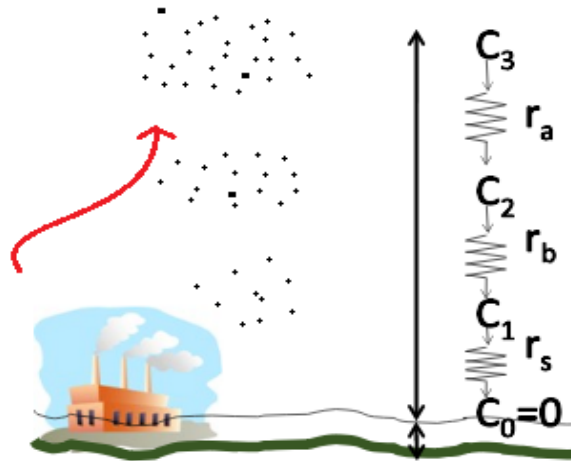
Στο μοντέλο οι ενώσεις χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Σε αυτές που δεν απομακρύνονται λόγω υγρής εναπόθεσης (αμελητέα διαλυτότητα)
2. σε αυτές που απομακρύνονται λόγω πλήρους διάλυσής τους στα σταγονίδια των σύννεφων
3. στις ενώσεις που διαλύονται μερικώς στα σταγονίδια των σύννεφων ακολουθώντας το νόμο του Henry και
4. σε αυτές που υπόκεινται σε μηχανική απομάκρυνση (σάρωση) λόγω βροχόπτωσης (κυρίως ενώσεις σε σωματιδιακή φάση).

Η απομάκρυνση των ενώσεων λόγω ξηρής εναπόθεσης μειώνει τη συγκέντρωση των ενώσεων ανάλογα με την ταχύτητα εναπόθεσης ( $v_d$ ) η οποία υπολογίζεται από το μοντέλο για κάθε ένωση. Η ταχύτητα εναπόθεσης υπολογίζεται βάσει της προσέγγισης των αντιστάσεων σε σειρά, που αναπτύχθηκε από τους Ganzeveld and Lelieveld (1995), στηριζόμενη στη δημοσίευση του Wesely (1989), σύμφωνα με τη σχέση:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_s}$$

όπου, ως αντιστάσεις θεωρούνται ( $r_a$ ) η αεροδυναμική αντίσταση, ( $r_b$ ) η αντίσταση που βρίσκει η ένωση στην διεπιφάνεια που διαχωρίζει την ατμόσφαιρα από την επιφάνεια εναπόθεσης (laminar layer resistance) και ( $r_s$ ) οι αντιστάσεις λόγω επιφάνειας όπως αυτές που οφείλονται στην υγρασία του εδάφους, στο βάθος του χιονιού, στη βλάστηση, στον άνεμο κ.α. Οι παραπάνω αντιστάσεις καθορίζονται από τις ιδιότητες κάθε ένωσης (μοριακό βάρος, η σταθερά του Henry, δραστηκότητα) και συνδυάζονται κατάλληλα με τις επιφάνειες στις οποίες θα γίνει η εναπόθεση. Οι τιμές των παραμέτρων προέρχονται από την προσομοίωση του τρισδιάστατου μοντέλου γενικής κυκλοφορίας ECHAM4, με εξομοίωση των δεδομένων ECMWF.



**Εικόνα 16** : Σειρά αντιστάσεων για την προσομοίωση της ξηρής εναπόθεσης στην ατμόσφαιρα όπου ( $r_a$ ) η αεροδυναμική αντίσταση, ( $r_b$ ) η αντίσταση που βρίσκει η ένωση στο λεπτό στρώμα που διαχωρίζει την ατμόσφαιρα από την επιφάνεια εναπόθεσης και ( $r_s$ ) οι αντιστάσεις λόγω επιφάνειας. Εμφανίζονται με C οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων.

Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την απομάκρυνση των σωματιδίων και λόγω βαρύτητας. Στην περίπτωση των αδρών σωματιδίων (coarse) διαμέτρου μεγαλύτερης του 1  $\mu\text{m}$ , όπως το θαλάσσιο άλας και η ορυκτή σκόνη, η μεγάλη τους μάζα οδηγεί σε γρήγορη απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα λόγω βαρύτητας. Σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα αυτής της διεργασίας έχει η προσρόφηση νερού από τα σωματίδια που οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου τους (*hygroscopic growth*). Το μοντέλο ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων υπολογίζει την ταχύτητα καθίζησης συναρτήσει της ατμοσφαιρικής πίεσης, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας τόσο του αέρα όσο και των ίδιων των σωματιδίων.

## 2.8 Γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών – Convection

Το μοντέλο υπολογίζει τις γρήγορες κατακόρυφες (επαγωγικές) μετακινήσεις των αερίων μαζών με το προκαθορισμένο χρονικό βήμα. Στο τέλος της υπο-ρουτίνας γίνεται έλεγχος για τυχόν αρνητικές συγκεντρώσεις. Μετά τους υπολογισμούς αυτούς, το μοντέλο κλείνει τον κύκλο των διεργασιών και αρχίζει να τις εκτελεί πάλι με την ίδια σειρά που περιγράφηκε.

## 2.9 Αποθήκευση Αποτελεσμάτων

Μετά από ένα μήνα προσομοίωσης (ή άλλο χρονικό διάστημα που καθορίζουμε στην αρχή της προσομοίωσης) το μοντέλο βγαίνει από τον κύκλο υπολογισμού, αποθηκεύει τα

αποτελέσματα της προσομοίωσης (συγκεντρώσεις για κάθε ένωση, συνολική μάζα αέρα σε κάθε κουτί, θερμοκρασία και υγρασία, pH), την παραγόμενη ποσότητα από κάθε αντίδραση, τη χημική παραγωγή και κατανάλωση κάθε ένωσης, την ποσότητα κάθε ένωσης που αποκρίνεται από την ατμόσφαιρα λόγω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Επίσης τυπώνει τα αποτελέσματα οπτικού πάχους και της ενεργειακής διαταραχής που προκαλούν τα σωματίδια σχετικά με το ισοζύγιο της ατμόσφαιρας χωρίς σωματίδια (Tsigaridis et al., 2006). Τα αποτελέσματα αυτά θα διαβαστούν από το μοντέλο και θα χρησιμοποιηθούν ως αρχικές συνθήκες για την προσομοίωση του επόμενου μήνα.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα αναπτύξουμε την μεθοδολογία, τις εξισώσεις, το σύνολο των παραμετροποιήσεων που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και ποιές από αυτές απερρίφθησαν καθώς και τις αλλαγές που υπέστη το αρχικό μοντέλο ώστε να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων των INPs στην ατμόσφαιρα. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα και οι συγκρίσεις με μετρήσεις πεδίου από όλο τον κόσμο όπως αυτές δημοσιεύθηκαν στο BACCHUS (*Ice Nucleation DataBase*: <https://www.bacchus-env.eu/in/search.php>)

### 3 Μετατροπή του Αρχικού Μοντέλου

Στην παρούσα εργασία για την διεξαγωγή των υπολογισμών επιλέξαμε ανάλυση  $3^{\circ} \times 2^{\circ}$  καθώς όπως αποδείχθηκε οι υπολογισμοί σε χαμηλότερη ( $6^{\circ} \times 4^{\circ}$ ) ανάλυση παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ασυμφωνία με τις παρατηρήσεις. Η κατανομή των σωματιδίων βιολογικής προέλευσης και ερημικής σκόνης στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν μεγάλη αβεβαιότητα. Συνεπώς για την ρεαλιστική αναπαράσταση τους απαιτείται η μέγιστη δυνατή ανάλυση η οποία όμως κοστίζει σε υπολογιστικό χρόνο.

Για τον υπολογισμό των INPs χρησιμοποιήσαμε τον αριθμό, την κατανομή μεγέθους, την μάζα των σωματιδίων ερημικής σκόνης και θαλάσσιων οργανικών, καθώς επίσης την πυκνότητα ενεργών θέσεων που παρουσιάζει κάθε είδος σωματιδίου ξεχωριστά. Ακόμη για την σύγκριση των αποτελεσμάτων με της μετρήσεις πεδίου λόγω του μεγάλου

χρονικού εύρους των παρατηρήσεων (1974-2016) χρειάστηκε να χρησιμοποιήσουμε τα ήδη υπολογισθέντα αποτελέσματα του μοντέλου (offline processing από Myriokefalitakis et al., 2016) και να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις των INPs. Στους ‘offline’ υπολογισμούς η γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η PYTHON ενώ για την απευθείας εξαγωγή αποτελεσμάτων από το μοντέλο (online) χρησιμοποιήθηκε η FORTRAN στην οποία και στηρίζεται η βασική λειτουργία του μοντέλου.

Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα αναπτυχθούν οι παραμετροποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ορυκτής σκόνης και των αδιάλυτων θαλάσσιων οργανικών. Ακόμη θα περιγραφεί η υπολογιστική διαδικασία από την οποία αντλήθηκαν οι τελικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την αναπαράσταση της αριθμητικής συγκέντρωσης των INPs.

### 3.1 Εκπομπές ορυκτής σκόνης

Στην παρούσα εργασία το παγκόσμιας κλίμακας 3-διάστατο μοντέλο ατμοσφαιρικής χημείας και μεταφοράς υπολογίζει τις ημερήσιες παγκόσμιες κατανομές ορυκτής σκόνης στην ατμόσφαιρα (van Noije et al., 2014) βασιζόμενο στις παραμετροποιήσεις των πηγών σκόνης των Tegen et al., (2002). Τα σωματίδια σκόνης θεωρείται ότι εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ως λεπτά και αδρά σωματίδια. Τα λεπτά σωματίδια βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode) με ακτίνα μέσης μάζας  $0.34\mu\text{m}$  και τυπική απόκλιση των λογαριθμικών κατανομών 1.59. Τα αδρά σωματίδια (coarse mode) έχουν ακτίνα μέσης μάζας  $1.75\mu\text{m}$  και τυπική απόκλιση των λογαριθμικών κατανομών 2.00. Ακόμη θεωρείται ότι δεν πραγματοποιείται συσσωμάτωση (coagulation) μεταξύ σωματιδίων από τις δυο αυτές περιοχές.

Εξαιρετικά σημαντικός για τους υπολογισμούς των συγκεντρώσεων των INPs στην ατμόσφαιρα είναι ο υπολογισμός της κατανομής της μάζας των σωματιδίων του Άστριου (*Feldspar*) (Κεφ.1). Η ποσότητα της μάζας του Άστριου που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα είναι ίση με το ποσοστό της μάζας Άστριου προς την συνολική μάζα ορυκτής σκόνης που βρέθηκε από μετρήσεις σε ερημικές περιοχές επί την μάζα της ορυκτής σκόνης που υπολογίζει το μοντέλο. Η υπόθεση αυτή αποτελεί μια αρκετά καλή προσέγγιση για την αναλογία του Άστριου στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατες μελέτες όμως αναφέρουν (Perlwitz et al., 2015) ότι η αναλογία των ορυκτών στο έδαφος διαφέρει από την αναλογία που βρέθηκε μετά τον θρυμματισμό των δειγμάτων ερημικής άμμου σε θάλαμο προσομοίωσης. Παρόλα αυτά η διαφορά αυτή θεωρείται ότι είναι αρκετά μικρή (~2 τάξεις μεγέθους)



συγκρινόμενη με τα σφάλματα που εισάγει η αβεβαιότητα των ενεργών θέσεων  $n_s(T)$  (Εικ.18). Συνεπώς η ορυκτολογία από την οποία αντλήσαμε όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες (*illite, kaolinite, smectite, oxides (hematite, goethite), feldspars*) ως αναφορά τα ποσοστά μάζας για κάθε είδος ορυκτής σκόνης βασίστηκε σε διαθέσιμα αποθηκευμένα αρχεία όπως βελτιώθηκαν από τους Nickovic et al., (2012) και Xu (2014). Η ανάλυση των διαθέσιμων αρχείων από 30' (~1km) έχει προσαρμοστεί σε ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$  για κάθε κουτί ώστε να εφαρμοστεί στις ημερήσιες εκπομπές σκόνης ανάλυσης  $1^\circ \times 1^\circ$  από το μοντέλο. Επιπροσθέτως αδρά σωματίδια σκόνης τείνουν να εμφανίζονται ως πιο ενεργοί πυρήνες IN λόγω της υψηλής αναλογίας σε Άστριο αλλά και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας που παρουσιάζουν (Claquin et al., 1999). Όμως η ταχεία απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα μέσω κυρίως ξηρής εναπόθεσης τα καθιστά σημαντικές πηγές IN τοπικής κλίμακας. Εν αντιθέσει τα λεπτά σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάχυση και διασπορά αποτελώντας έτσι πηγή σωματιδίων IN παγκόσμιας κλίμακας.

Σημαντική επίδραση στο μέγεθος των σωματιδίων έχει η προσρόφηση νερού (Gerber 1985) σαν συνάρτηση της σχετικής υγρασίας, που οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου τους (hygroscopic growth). Επιπλέον η ατμοσφαιρική οξύτητα εξαρτάται από τις ανθρωπογενείς εκπομπές των θεικών ( $SO_x$ ), των οξειδίων του αζώτου ( $NO_x$ ) και των αμμωνιακών ( $NH_x$ ) οι υπολογισμοί των οποίων βασίζονται στα διαθέσιμα αρχεία εκπομπών ACCMIP (Lamarque et al., 2013). Οι εκπομπές αυτές έχουν άμεση επίδραση στην διαλυτότητα της ορυκτής σκόνης και άρα στον χρόνο ζωής των αδιάλυτων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Myriokefalitakis et al., 2016). Για τον υπολογισμό των INPs χρησιμοποιήσαμε το αδιάλυτο μέρος των συγκεντρώσεων ορυκτής σκόνης τόσο για τα λεπτά όσο και για τα αδρά σωματίδια. Καθώς μόνο τα αδιάλυτα σωματίδια συνεισφέρουν στον σχηματισμό παγοκρυστάλλωσης (Atkinson et al., 2013).

Τα σωματίδια σκόνης μετατρέπονται από αδιάλυτα σε διαλυτά σωματίδια κυρίως μέσω της οξειδωσης και της συμπύκνωσης των θεικών, περαιτέρω γήρανση οδηγεί στην εναπόθεση τους. Για την υγρή εναπόθεση των σωματιδίων σκόνης λαμβάνονται υπόψη οι κατακρημνίσεις μεγάλης κλίμακας αλλά και έντονες μικρής διάρκειας (*convective precipitation*). Μέσα αλλά και κάτω από τα νέφη η σάρωση των σωματιδίων (scavenging) παραμετροποιείται από το μοντέλο σύμφωνα με την αναφορά των Jeuken et al., (2001). Η ξηρή εναπόθεση εφαρμόζεται για όλα τα λεπτά σωματίδια σύμφωνα με την

παραμετροποίηση των Tsigaridis et al., (2006). Τέλος για τα αδρά σωματίδια εφαρμόζεται η απομάκρυνση λόγω βαρύτητας όπως βελτιώθηκε από τους Seinfeld και Pandis (1998).

Στην ποσοτικοποίηση του αριθμού των σωματιδίων IN που προέρχονται από την κατανομή των συγκεντρώσεων ορυκτής σκόνης όπως αυτά προέκυψαν από τους υπολογισμούς (Boose et al., 2016, Niemand et 2012, Atkinson et al., 2013) δεν εφαρμόστηκε επιπλέον οποιαδήποτε άλλη απομάκρυνση ή υγρή εναπόθεση. Αυτό γιατί οι συγκεντρώσεις σκόνης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των INPs είχαν ήδη επηρεαστεί από την ατμοσφαιρική εναπόθεση. Η πυροδότηση της κρυστάλλωσης από τουλάχιστον ένα σωματίδιο IN ενεργοποιεί μια αλληλουχία κρυστάλλωσης από διαφορετικά σωματίδια με χαμηλότερη πυκνότητα ενεργών θέσεων. Με άλλα λόγια έστω και μια μικρή ποσότητα INPs μπορεί να πυροδοτήσει την ευρεία παγοκρυστάλλωση και άρα την κατακρήμνιση μέσω δευτερευόντων διεργασιών πυρηνοποίησης πάγου (*Hallett-Mossop process*). Συνεπώς δεν εφαρμόστηκε επιπρόσθετη απομάκρυνση ή υπολογισμός των δευτερευόντων διεργασιών πυρήνωσης αλλά εφαρμόστηκε η απομάκρυνση των σωματιδίων σκόνης όπως περιγράφεται παραπάνω. Με αποτέλεσμα στην παρούσα εργασία να μελετηθούν τα ενδυνάμει σωματίδια INPs δηλαδή η συγκέντρωσή τους σε αριθμό όταν εκείνα βρεθούν στις κατάλληλες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας.

### 3.2 Εκπομπές Πρωτογενών Θαλάσσιων Οργανικών Αερολυμάτων

Για τον υπολογισμό των θαλάσσιων οργανικών αερολυμάτων (Marine Primary Organic Aerosols (MPOA)) χρησιμοποιούμε τις τροποποιήσεις που εφαρμόστηκαν από τους Myriokefalitakis et al. (2010). Πιο συγκεκριμένα η ποσοτικοποίηση των MPOA της τάξεως των μικρομέτρων (accumulation mode) βασίζεται στις παραμετροποιήσεις όπως αυτές προτάθηκαν από τους O'Dowd et al. (2008) και βελτιώθηκαν από τους Vignati et al. (2010). Σύμφωνα με τις παραμετροποιήσεις αυτές η μάζα των MPOA υπολογίζεται από την μάζα των πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων ως συνάρτηση του θαλάσσιου αλατιού στην περιοχή συσσώρευσης, βασισμένη στην επιφανειακή χλωροφύλλη Chl-a, σύμφωνα με την παρακάτω συνάρτηση:

$$\% \text{organic mass} = 43.5 * \text{Chl}[\text{mg m}^{-3}] + 13.804$$

Η μέγιστη τιμή της οργανικής μάζας βρέθηκε 76% προερχόμενη από αντίστοιχη συγκέντρωση της χλωροφύλλης στα  $0.89 \mu\text{g m}^{-3}$ . Η γραμμική σχέση μεταξύ οργανικής

μάζας και χλωροφύλλης διατηρείται για τιμές χλωροφύλλης κάτω από  $Chl < 1.43 \mu\text{g m}^{-3}$  για μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων το ποσοστό μάζας παραμένει σταθερό στο 76%.

Στην παρούσα εργασία οι μέσες μηνιαίες τιμές των συγκεντρώσεων της θαλάσσιας χλωροφύλλης διαβάζονται από διαθέσιμα αρχεία δορυφορικών μετρήσεων ανάλυσης  $1^\circ \times 1^\circ$  SeaWiFS. Η πυκνότητα των αδιάλυτων θαλάσσιων οργανικών θεωρήθηκε  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (Cavalli et al., 2004) και του θαλάσσιου αλατιού  $2.165 \text{ g cm}^{-3}$ . Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν οι εκπομπές του θαλάσσιου αλατιού υπολογίστηκαν επιτόπου από το μοντέλο εξαρτώμενες από την ταχύτητα του ανέμου (ECMWF) για κάθε χρονικό βήματα, όπως περιγράφουν οι παραμετροποιήσεις των Gong et al. (2003). Στην συνέχεια προσαρμόστηκαν στην τάξη συσσώρευσης από τους Vignati et al. (2010) για να χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς των θαλάσσιων οργανικών.

Στο TM4-ECPL τα πρωτογενή οργανικά αερολύματα θεωρούνται ότι εκπέμπονται ολοκληρωτικά ως αδιάλυτα σωματίδια αλλά εσωτερικά αναμειγμένα με θαλάσσιο αλάτι (O'Dowd et al., 2008) σε αντίθεση με τα πρωτογενή οργανικά προερχόμενα από καύσεις και πηγές ορυκτών καυσίμων που θεωρείται ότι εκπέμπονται κατά 50% ως υδρόφιλα (Cooke et al., 1999). Τα MPOA εμφανίζουν θετική εξάρτηση από τα την επιφανειακή χλωροφύλλη αλλά αρνητική από την ταχύτητα του ανέμου. Όταν η ροή θαλάσσιου σπρέι είναι υψηλή λόγω ισχυρών ανέμων, η συγκέντρωση των αδιάλυτων οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μειώνεται λόγω της περιορισμένης ποσότητας οργανικής ύλης στην επιφάνεια της θάλασσας σε σχέση με το απεριόριστο θαλάσσιο αλάτι που εκλύεται (Gantt et al., 2011). Η γήρανση των αδιάλυτων οργανικών σωματιδίων εφαρμόζεται σύμφωνα με τις παραμετροποιήσεις των Tsigaridis και M. Kanakidou (2003) έχοντας σαν συνέπεια την μετατροπή τους σε διαλυτά διεργασία που αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε μια μέρα.

Τέλος για τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού IN που προέρχονται από θαλάσσια οργανικά χρησιμοποιήσαμε μόνο τα αδιάλυτα σωματίδια που εκπέμπονται στην περιοχή συσσώρευσης. Σωματίδια τα οποία έχουν υποστεί γήρανση με αποτέλεσμα να μετατραπούν σε διαλυτά δεν συνεισφέρουν στις συγκεντρώσεις των IN (Wilson et al., 2015). Αβεβαιότητες στις συγκεντρώσεις των MPOA δεν εφαρμόστηκαν στον υπολογισμό των INs καθώς, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η αβεβαιότητα που εισάγει ο προσδιορισμός της πυκνότητας ενεργών θέσεων είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη. Συνεπώς ο προσδιορισμός του αριθμού των σωματιδίων IN πηγάζει άμεσα από την συγκέντρωση των

MPOA που υπολογίζει το μοντέλο. Στην συνέχεια του κεφαλαίου παραθέτουμε αναλυτικά της παραμετροποιήσεις και τις εξισώσεις που χρησιμοποιήσαμε για τους υπολογισμούς.

### 3.3 Υπολογισμός της Συγκέντρωσης των INPs.

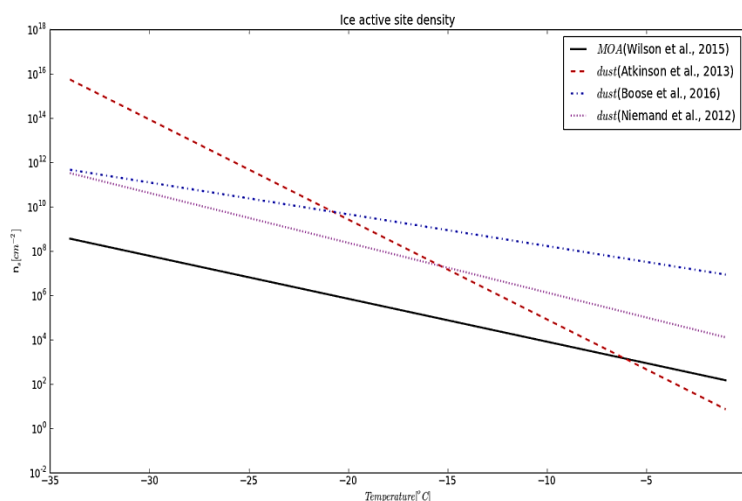
Αρχικά για την προσέγγιση των υπολογισμών των INPs επιλέξαμε την εφαρμογή της μονοσήμαντης θεώρησης (singular description) όπως αυτή αναφέρεται αναλυτικά στους Vali et al. (2015) και όχι την κλασική θεωρία πυρηνοποίησης πάγου (CNT). Σύμφωνα με την θεωρία μονοσήμαντης θεώρησης η χρονική εξάρτηση στον ετερογενή σχηματισμό ενδυμάνει παγοκρυστάλλων είναι δευτερεύουσας σημασίας. Η ικανότητα πυρηνοποίησης δεν στηρίζεται στις γωνίες επαφής με τα υδροσταγονίδια αλλά στην πυκνότητα των ενεργών θέσεων που παρουσιάζει η επιφάνεια για κάθε είδος σωματιδίου ξεχωριστά (σκόνης ή θαλασσιών οργανικών). Συνεπώς η θεώρηση αυτή μας έδωσε την δυνατότητα να προσδιορίσουμε τον αριθμό των INPs χρησιμοποιώντας την κατανομή μεγέθους, αριθμού, μάζας και την πυκνότητα ενεργών θέσεων  $n_s(T)$  των σωματιδίων από τα οποία προέρχονται.

Τις απαιτούμενες πληροφορίες για την πυκνότητα των ενεργών θέσεων  $n_s(T)$  των σωματιδίων σκόνης τις αντλήσαμε από τις παραμετροποιήσεις των Niemand et al. (2013), Boose et al. (2016) και Atkinson et al. (2012). Για τον προσδιορισμό των ενεργών θέσεων που εμφανίζουν τα MPOA χρησιμοποιήσαμε την μοναδική διαθέσιμη στην βιβλιογραφία παραμετροποίηση όπως αυτή αναφέρεται από τους Wilson et al. (2015). Η πυκνότητα ενεργών θέσεων των θαλάσσιων οργανικών παρουσιάζεται ως ενεργές θέσεις ανά μονάδα μάζας ( $n_m(T)$ ) συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε αντίθεση με τις ενεργές θέσεις της ορυκτής σκόνης όπου παραμετροποιείται με βάση τη μονάδα επιφάνειας  $n_s(T)$ . Συνεπώς για την πλήρη εποπτεία και σύγκριση των ενεργών θέσεων των παραμετροποιήσεων μετατρέψαμε την πυκνότητα ενεργών θέσεων ανά μάζας των MPOA σε ενεργές θέσεις ανά μονάδα επιφάνειας, θεωρώντας ότι σωματίδια είναι σφαιρικά, εκπέμπονται στην περιοχή συσσώρευσης με ακτίνα  $r = 0.09\mu\text{m}$  και τυπική απόκλιση των λογαριθμικών κατανομών 1.59. Γνωρίζοντας έτσι την διαθέσιμη επιφάνεια και τον όγκο των σωματιδίων εύκολα προκύπτει η μετατροπή όπως δείχνει η παρακάτω σχέση:

$$n_m(T) \rightarrow n_s(T)$$

$$n_s(T) = n_m(T) * d_{OC} \frac{V_{acc}}{S_{acc}} \quad (3.1)$$

Όπου  $d_{OC}$  είναι η πυκνότητα της αδιάλυτης οργανικής ύλης (Cavalli et al., 2004),  $V_{acc}$ ,  $S_{acc}$  είναι ο σφαιρικός όγκος των σωματιδίων και η επιφάνεια αντίστοιχα. Παρακάτω παρατηρείται πίνακας με τις παραμετροποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν (Πιν.2) και γραφική αναπαράσταση της εξάρτησης της πυκνότητας των ενεργών θέσεων από την θερμοκρασία (Εικ.17)



**Εικόνα 17 :** Γραφική αναπαράσταση της πυκνότητας των ενεργών θέσεων  $n_s(T)$  ανά μονάδα επιφανείας συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάθε μια από τις παραμετροποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Η εικόνα 17 παρουσιάζεται η πυκνότητα των ενεργών θέσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις αναφερόμενες παραμετροποιήσεις ενεργών θέσεων ορυκτής σκόνης και θαλάσσιων οργανικών σωματιδίων όπως αναφέρονται στον πίνακα 2. Μεταξύ των παραμετροποιήσεων ορυκτής σκόνης (Atkinson et al., 2013, Boose et al., 2016, και Niemand et al., 2013) παρατηρούμε ότι η παραμετροποίηση των Atkinson et al. (2013) παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές ενεργών, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες άνω των  $-15^{\circ}\text{C}$ . Ενώ για θερμοκρασίες κάτω των  $-22^{\circ}\text{C}$  η πυκνότητα των ενεργών θέσεων έχει τουλάχιστον τέσσερις μεγέθους τάξεις διαφορά από της υπόλοιπες παραμετροποιήσεις ορυκτής σκόνης. Οι παραμετροποιήσεις των Boose et al. (2016) και Niemand et al. (2012) συγκλίνουν στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ενώ από τους  $-15^{\circ}\text{C}$  έως και τους  $-20^{\circ}\text{C}$  όλες οι παραμετροποιήσεις εμφανίζουν σχεδόν τις ίδιες ενεργές θέσεις.

Reference	Equation	$n_s(T)$ plot factor
Wilson et al., 2015 (MPOA)	$n_m = e^{11.2186 - (0.4459 \cdot T_c)}$	$n_m(T) \rightarrow n_s(T)$
Atkinson et al., 2013 (Dust)	$n_s = e^{(-1.038 \cdot T_k + 275.26)}$	$\text{cm}^{-2}$
Boose et al., 2016 (Dust)	$n_s = e^{(-0.33 \cdot (T_k - 273.15) + 15.64)}$	$10^{-4} \text{ cm}^{-2}$
Niemand et al., 2012 (Dust)	$n_s = e^{(-0.517 \cdot (T_k - 273.15) + 8.934)}$	$10^{-4} \text{ cm}^{-2}$

**Πίνακας 2:** Εξισώσεις των ενεργών θέσεων όπως προκύπτουν από τις αντίστοιχες αναφορές ( $n_s$ ). Για την μετατροπή της παραμετροποίησης ( $n_m$ ) Wilson et al. (2015) σε  $n_s$  χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (3.1). Η τρίτη στήλη του πίνακα δείχνει την τροποποίηση των εξισώσεων ώστε όλες οι παραμετροποιήσεις να εμφανίζονται στις ίδιες μονάδες [ $1/\text{cm}^2$ ].  $T_k$ ,  $T_c$  η θερμοκρασία σε Κέλβιν και Κελσίου αντίστοιχα.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η παραμετροποίηση των Boose et al. (2016) στην οποία για τον προσδιορισμό των συντελεστών  $a$ ,  $b$  της εξίσωσης  $n_s = e^{(a \cdot T_k - 273.15) + b}$  χρησιμοποιήσαμε το μέσο όρο τους. Οι συντελεστές αυτοί ποσοτικοποιήθηκαν από μετρήσεις δειγμάτων εννέα διαφορετικών ερημικών περιοχών που θεωρούνται ως οι σημαντικότερες πηγές σωματιδίων ορυκτής σκόνης στην ατμόσφαιρα.

### 3.3.1 Θεωρία κρυστάλλωσης

Η πιθανότητα σχηματισμού πάγου στα νέφη μικτής φάσης (εμφανίζουν και τις τρεις φάσης του νερού) κατά την εμβάπτιση (immersion freezing) σωματιδίων σε υπέρψυχρες σταγόνες μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί από την πιθανοκρατική κατανομή Poisson. Έστω ότι  $\mathbf{k}$  είναι η πιθανότητα ένα σωματίδιο να έχει συγκεκριμένο αριθμό ενεργών θέσεων και  $\lambda$  οι πιθανές ενεργές θέσεις που αναμένεται να έχει συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με την μονοσήμαντη περιγραφή.

$$f(k, \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!} \quad (3.2)$$

Έτσι η πιθανότητα ένα σωματίδιο να κρυσταλλώσει μια υπέρψυχη σταγόνα κατά την εμβάπτιση μπορεί να υπολογιστεί από το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων ( $P$ ) για το εύρος θερμοκρασιών όπου ένα σωματίδιο μπορεί να εμφανίσει από 1 ή περισσότερες ενεργές θέσεις. ( $k=1, k=\infty$ ):

$$P = \sum_{k=1}^{\infty} f(k, \lambda) \quad (3.3)$$

Υπάρχει όμως και η πιθανότητα τα σωματίδια να μην εμφανίσουν ενεργές θέσεις δηλαδή  $k=0$  τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν από την πιθανότητα κρυστάλλωσης. Για  $k=0$  η (3.3) γίνεται ίση με  $e^{-\lambda}$  και η συνολική πιθανότητα ( $P$ ) των σωματιδίων που φέρουν από 1 έως πιθανά άπειρες ενεργές θέσεις είναι ίση με την μονάδα :

$$P = \sum_{k=1}^{\infty} f(k, \lambda) - f(0, \lambda) = 1 - e^{-\lambda} \quad (3.4)$$

Αν θεωρήσουμε τώρα ότι σε μια κατανομή σωματιδίων όλα τα σωματίδια έχουν το ίδιο μέγεθος και την ίδια πυκνότητα ενεργών θέσεων τότε η πιθανότητα  $P$  θα γίνει η ίδια για όλα τα σωματίδια. Άρα ο λόγος των υπέρψυχρων σταγόνων που πιθανόν ενεργοποιηθούν προς τον σχηματισμό πάγου μπορεί εύκολα να οριστεί ως:

$$ff = 1 - e^{-\lambda} \quad (\text{frozen fraction})$$

Λαμβάνοντας υπόψην όλα τα παραπάνω ο υπολογισμός του αριθμού των σωματιδίων  $IN$  μπορεί να προκύψει, αν γνωρίζουμε το είδος του σωματιδίου άρα το φάσμα των ενεργών θέσεων που παρουσιάζει  $n_s(T)$  και την διαθέσιμη επιφάνεια του σωματιδίου σύμφωνα με την ακτίνα ( $r$ ) του και την τυπική απόκλιση των λογαριθμικών κατανομών.

Συνεπώς οι πιθανές ενεργές θέσεις ( $\lambda$ ) θα είναι ίσες με την επιφάνεια του σωματιδίου πολλαπλασιασμένη με την αντίστοιχη πυκνότητα ενεργών θέσεων :

$$\lambda(r, T) = 4\pi r^2 * n_s(T) \quad (3.5)$$

Και ο αντίστοιχος λόγος παγοκρυστάλλωσης (frozen fraction) :

$$ff(r, T) = 1 - e^{-n_s(T)4\pi r^2} \quad (3.6)$$

### 3.3.2 INPs από Ορυκτή σκόνη

Στον υπολογισμό του αριθμού των INPs από ορυκτή σκόνη θεωρήσαμε ότι τα σωματίδια είναι εξωτερικά αναμειγμένα και η επιφάνεια τους παρουσιάζει ενεργές θέσεις οι οποίες εξαρτώνται από την ποσότητα του Αστριου που φέρουν. Συνεπώς ο λόγος παγοκρυστάλλωσης ( $ff$ ) της σχέσης (3.6) τροποποιείται αφού πολλαπλασιάζεται η επιφάνεια κάθε σωματιδίου με την περιεκτικότητα του σε Άστριο. Άρα ο  $ff$  για σωματίδια ορυκτής σκόνης γράφεται :

$$ff(r, T) = 1 - e^{-n_s(T)4\pi r^2 * \left(\frac{D_{feldspar}}{D_{total}}\right)} \quad (3.7)$$

Αν θεωρήσουμε τώρα ότι η μέση διαθέσιμη επιφάνεια για τα αδρά και τα σωματίδια της τάξης συσσώρευσης είναι :  $S_{coarse} = \pi \overline{D_c^2} e^{2*\sigma_g^2}$ ,  $S_{acc} = \pi \overline{D_{acc}^2} e^{2*\sigma_g^2}$  όπου D είναι η διάμεση ακτίνα (median diameter) και  $\sigma_g$  ο νεπέριος λογάριθμος της τυπικής απόκλισης. Ο λόγος της μάζας του Άστριου ( $\frac{D_{feldspar}}{D_{total}}$ ) προς την συνολική μάζα της σκόνης μπορεί να οριστεί ως :  $\frac{D_{feld\_coarse}}{D_{total\_coarse}} = F_{coarse}$  για τα αδρά και  $\frac{D_{feld\_acc}}{D_{total\_acc}} = F_{acc}$  για την τάξη συσσώρευσης

Άρα ο υπολογισμός του αριθμού των σωματιδίων IN θα προκύψει από τις παρακάτω σχέσεις :

$$INP_{dust_{coarse}} = N_{dust_{coarse}} * (1 - e^{-n_s(T)*S_{coarse}*F_{coarse}}) \quad (3.8)$$

$$INP_{dust_{acc}} = N_{dust_{accumulation}} * (1 - e^{-n_s(T)*S_{acc}*F_{acc}}) \quad (3.9)$$

Όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων

### 3.3.3 INPs από θαλάσσια οργανικά

Για τον υπολογισμό του αριθμού INPs από τα αδιάλυτα θαλάσσια οργανικά σωματίδια χρησιμοποιήσαμε την παραμετροποίηση των Wilson et al. (2015) η οποία αποδίδει απευθείας τον αριθμό των INPs ανά γραμμάρια συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Η μετατροπή της μάζας των MPOA σε μάζα TOC υπολογίστηκε διαιρώντας τα MPOA με τον συντελεστή 1.8 (Vignati et al., 2010) όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$TOC_{marine} = \frac{MPOA}{1.8} \quad (3.10)$$

Στα θαλάσσια οργανικά ο συντελεστής  $\lambda(r, T)$  της σχέσης (2) λόγω της μικρής επιφάνειας εμφανίζει αρκετά χαμηλές τιμές ( $\lambda < 0.1$ ) συνεπώς ο λόγος παγοκρυστάλλωσης (ff) προσεγγίστηκε κατά Taylor:

$$ff \cong ff_{\lambda=0} + \left. \frac{1}{\lambda} \frac{\partial ff}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} * \lambda + \dots \rightarrow$$



$$ff_{\lambda=0} = 1 - e^0 = 0 \rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial ff}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = [-e^{-\lambda} * (-1)]_{\lambda=0} * \lambda = 1 * \lambda \rightarrow$$

$$ff \approx \lambda$$

Έτσι ο αριθμός των INPs μπορεί εύκολα να προκύψει από την παρακάτω σχέση:

$$IN_{marine} = \lambda(r, T) * TOC_{marine} \rightarrow$$

$$IN_{marine} = n_m(T) * S_{MPOA} * TOC_{marine} \quad (3.11)$$

Όπου ο  $n_m$  πυκνότητα ενεργών επιφανειών ανά μάζα οργανικού άνθρακα,  $S_{MPOA}$  η επιφάνεια των αδιάλυτων οργανικών σωματιδίων και  $TOC_{marine}$  η συνολική οργανική μάζα.

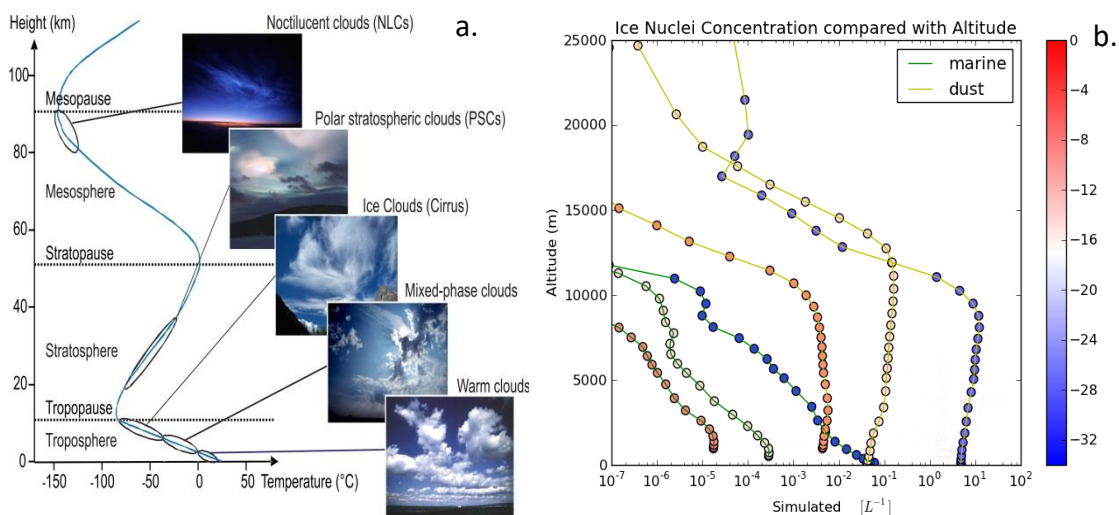
## 4 Αποτελέσματα Παγκόσμιων Προσομοιώσεων

Στο κεφάλαιο αυτό παραθέτουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων όπως αυτά διεξήχθησαν με την χρήση των παραμετροποιήσεων που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 3. Ο αριθμός των σωματιδίων υπολογίστηκε ξεχωριστά για τα INPs που προέρχονται από θαλάσσια οργανικά σωματίδια (MPOA) και από ορυκτή σκόνη. Για να μπορέσουμε να προσεγγίσουμε όσο γίνεται πιο ρεαλιστικά τις συνθήκες που διέπουν τα νέφη μικτής φάσης όλες οι προσομοιώσεις για την σύγκριση των δύο ειδών πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $-20^{\circ}\text{C}$ . Όμως εξαιρετικά σημαντικό αποτελεί το γεγονός του διαφορετικού χρόνου γήρανσης των σωματιδίων ο οποίος καθορίζει και την διαλυτοποίησή τους.

Η γήρανση της ανόργανης ορυκτής σκόνης οφείλεται στις εκπομπές ανθρωπογενών ρύπων και είναι αρκετά βραδύτερη σε σχέση με την γήρανση των οργανικών

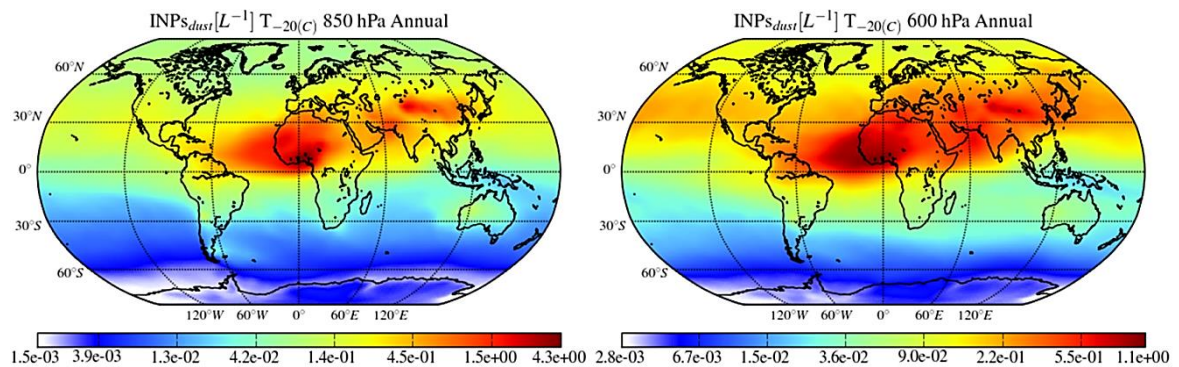
βιοαερολυμάτων (<1 ημέρα). Ακόμη κυρίες πηγές ΜΡΟΑ αποτελούν οι απομακρυσμένοι βόρειοι και νότιοι ωκεανοί όπου το ύψος της τροπόπαυσης είναι περίπου 7km σε σχέση με τον ισημερινό όπου η τροπόπαυση φτάνει σε μεγαλύτερα ύψη (16km). Συνεπώς INPs τα οποία προέρχονται από ΜΡΟΑ τείνουν να μην εμφανίζονται σε μεγάλα ύψη και η συγκέντρωσή τους να μειώνεται σημαντικά με το ύψος(Εικ.18b). Σε αντίθεση με τα INPs ορυκτής σκόνης τα οποία εκπέμπονται κυρίως στα χαμηλά γεωγραφικά πλάτη, φτάνουν σε μεγαλύτερα ύψη και ο αριθμός τους δεν μειώνεται με το ύψος αλλά εμφανίζει αυξητική τάση. Σωματίδια ορυκτής σκόνης της περιοχής συσσώρευσης ακολουθώντας την γενική κυκλοφορία της ατμόσφαιρας μπορούν να φτάσουν σε αρκετά μεγάλα ύψη και να δράσουν ως INPs πυροδοτώντας την παγοκρυστάλλωση σε σωρειτόμορφα ανώτερα νέφη (Cirrus Clouds , Εικ.18a).

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω αποδεικνύεται αναγκαία η αναπαράσταση του αριθμού των INPs και σε χαμηλότερα ύψη. Επομένως προσομοιώσαμε την ετήσια αριθμητική συγκέντρωση των INPs σε πιέσεις 850hPa και 600hPa. Όλες οι προσομοιώσεις χρησιμοποίησαν τα μετεωρολογικά δεδομένα του έτους 2008 και η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε για τα INPs σωματίδια είναι ανά λίτρο ατμοσφαιρικού αέρα. Η επιλογή αυτή στηρίχτηκε στο γεγονός ότι όλες οι διαθέσιμες μετρήσεις πεδίου χρησιμοποιούν αυτήν την μονάδα.

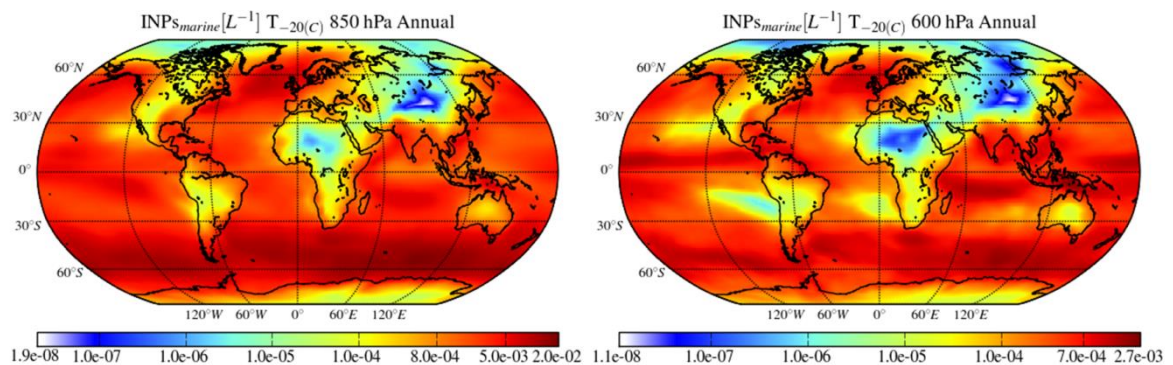


**Εικόνα 18:** α)Σχηματική αναπαράσταση μείωσης της θερμοκρασίας και το είδος νεφών που παρουσιάζεται με στο αντίστοιχο ύψος(Institute of Meteorology and Climate Research) β)Απεικόνιση της μείωσης του αριθμού των INPs προερχόμενα από ορυκτή σκόνη και θαλάσσια οργανικά σωματίδια με το ύψος σε σχέση με την θερμοκρασία. Οι γεωγραφικές συντεταγμένες που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές των μετρήσεων πάνω από την ξηρά και από την θάλασσα αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 18b παρουσιάζεται ο αριθμός των INPs από MPOA (πράσινη γραμμή) και ορυκτή σκόνη (κίτρινη γραμμή) σε τρεις διαφορετικές χρωματικές περιοχές θερμοκρασίας. Η επιλογή των γεωγραφικών συντεταγμένων και θερμοκρασιών έγινε σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις. Για τα INPs από θαλάσσια βιοαερολύματα οι συντεταγμένες και οι θερμοκρασίες καθορίστηκαν από ακτοπλοϊκές ή εναέριες καμπάνιες μετρήσεων πάνω τους ωκεανούς. Ενώ για τα INPs από ορυκτή σκόνη οι αντίστοιχες τιμές προήλθαν από χερσαίες παρατηρήσεις.



**Εικόνα 19:** Παγκόσμιες μέσες ετήσιες κατανομές της συγκέντρωσης αριθμού των INPs από ορυκτή σκόνη σε πιέσεις 850hPa και 600hPa για το έτος 2008. Οι υπολογισμοί έγιναν με την παραμετροποίηση των Boose et al. (2016). Μονάδες : αριθμός σωματιδίων IN ανά L



**Εικόνα 20:** Παγκόσμιες μέσες ετήσιες κατανομές της συγκέντρωσης αριθμού των INPs από θαλάσσια οργανικά αερολύματα σε πιέσεις 850hPa και 600hPa για το έτος 2008. Οι υπολογισμοί έγιναν με την παραμετροποίηση των Wilson et al (2015). Μονάδες : αριθμός σωματιδίων IN ανά L

Στην εικόνα 19 παρατηρείται ότι η αριθμητική συγκέντρωση των INPs από ορυκτή σκόνη επηρεάζεται από χερσαίες περιοχές, όπως είναι η Σαχάρα, οι Ασιατικές έρημοι (Γκόμπι, Τάκλα Μακάν κλπ), οι έρημοι της Αυστραλίας και της Παταγονίας. Όμως η συγκέντρωση των INPs μειώνεται ραγδαία συναρτήσει της απόστασης από το σημείο εκπομπής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα INPs από αδρά σωματίδια που φέρουν το μεγαλύτερο ποσοστό Άστριου και παρουσιάζουν την μεγαλύτερη διαθέσιμη για παγοποίηση επιφάνεια εναποτίθενται ταχέως. Επομένως υψηλές συγκεντρώσεις INPs λόγω αδρών σωματιδίων πιθανόν να επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες νεφών σε τοπική κλίμακα. Σε αντίθεση με τα INPs από την περιοχή συσσώρευσης που υπόκεινται σε ευρεία μεταφορά μέσα στην ατμόσφαιρα και επομένως παρουσιάζουν παγκόσμια επίδραση.

Τόσο στα 850hPa (~2km) όσο και στα 600hPa (~4km) η συγκέντρωση των INPs από ορυκτή σκόνη παραμένει σε υψηλά επίπεδα γεγονός όπως απεικονίζεται την Εικ.18b. Παρότι τα μέγιστα των συγκεντρώσεων παρουσιάζουν σχετική μείωση της τάξης του 35% μεταξύ των δυο αυτών ατμοσφαιρικών πιέσεων εντούτοις εμφανίζεται μεγαλύτερη διασπορά στα 600hPa μέσω των σωματιδίων της τάξης συσσώρευσης λόγω της γενικής κυκλοφορίας της ατμόσφαιρας. Η διάχυση αυτή επηρεάζει ολόκληρο το Βόρειο Ημισφαίριο δίνοντας σημαντικές συγκεντρώσεις INPs ( $10^{-1} \text{ L}^{-1}$ ) ικανές να πυροδοτήσουν την παγοκρυστάλλωση μακριά από την πηγή εκπομπής τους.

Αφετέρου οι συγκεντρώσεις των INPs από θαλάσσια οργανικά αερολύματα επηρεάζονται από περιοχές απομακρυσμένων ωκεανών εμφανίζοντας τις σημαντικότερες συγκεντρώσεις στα νότια γεωγραφικά πλάτη όπως ο Νότιος Ωκεανός και η Ανταρκτική. Εξίσου υψηλές όμως παραμένουν και οι συγκεντρώσεις στον Βόρειο Ατλαντικό, στο κόλπο του Μεξικού και στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του Ινδικού Ωκεανού. Τα INPs από MPOA παρουσιάζουν όπως έχει αναφερθεί άμεση εξάρτηση από το είδος και την ποσότητα του φυτοπλαγκτόν στην θάλασσα και επομένως εμφανίζουν χωρική και εποχιακή διακύμανση. Αυτό εξηγεί γιατί στην Εικ.20 εμφανίζονται πολλές και διάσπαρτες εστίες υψηλής συγκέντρωσης INPs.

Σε μεγαλύτερο υψόμετρο (~4km) η συγκέντρωση των θαλάσσιων INPs μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους όπως φαίνεται στις Εικόνες (18b-20). Πράγμα το οποίο εξηγεί ότι τα θαλάσσια INPs λόγω της γρήγορης διαλυτοποίησής τους και των χαμηλών συγκεντρώσεών τους έχουν τοπική επίδραση. Εντούτοις σε χαμηλότερα ύψη (~2km) οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές ( $10^{-3} \text{ L}^{-1}$ ) για να επηρεάσουν τις ιδιότητες μεσαίων

νεφών ιδιαίτερα στα βόρεια ψηλά γεωγραφικά πλάτη όπου μοναδική πηγή INPs είναι τα θαλάσσια βιοαερολύματα.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των INPs από θαλάσσια οργανικά και ορυκτή σκόνη παρατηρείται ότι τα INPs από ορυκτή σκόνη υπερτερούν σε αριθμό κατά δυο με τρεις τάξεις μεγέθους. Τα θαλάσσια INPs συναντώνται στο Νότιο Ημισφαίριο και κυρίως στον Νότιο Ωκεανό που αποτελεί την σημαντικότερη πηγή εκπομπής τους. Παράλληλα INPs από ορυκτή σκόνη κυριαρχούν σε ολόκληρο το Βόρειο Ημισφαίριο έχοντας υψηλές συγκεντρώσεις και σε μεγαλύτερα ύψη (~4km). Όμως σε περιοχές του Βορείου Ημισφαιρίου, όπως οι βορειοανατολικές ακτές της Αμερικής που βρέχονται από τον Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό, τα θαλάσσια INPs παρουσιάζουν συγκεντρώσεις συγκρίσιμες με εκείνες της ορυκτής σκόνης ( $3 \times 10^{-3} \text{ L}^{-1}$ ). Συνεπώς στις περιοχές αυτές ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες του Βόρειου Ημισφαιρίου τα θαλάσσια INPs τείνουν να είναι πιο σημαντικά από τα INPs ορυκτής σκόνης. Επιπλέον οι ήπειροι όπως η Ευρώπη, η Ασία και το μεγαλύτερο μέρος της Αφρικής επηρεάζονται κυρίως από INPs ορυκτής σκόνης. Ενώ η Αυστραλία παρά τις μεγάλες εκτάσεις ερήμων που κατέχει φαίνεται ότι επηρεάζεται κυρίως από θαλάσσια INPs λόγω της επίδρασης των ρευμάτων των δυτικών ανέμων που πνέουν στις νότιες εξωτροπικές θάλασσες.

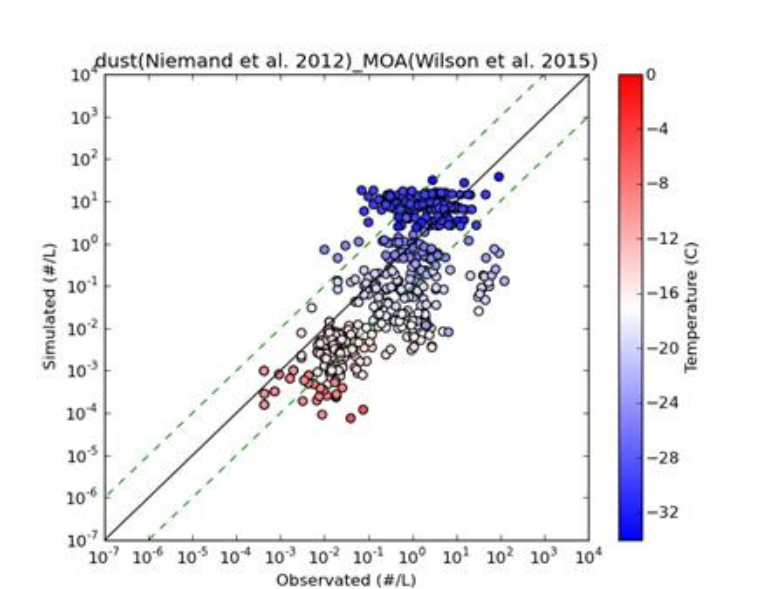
## 4.2 Σύγκριση Αποτελεσμάτων με Μετρήσεις Πεδίου

Προϋπόθεση για τη χρήση αριθμητικών μοντέλων στη μελέτη της σύστασης της ατμόσφαιρας και κλίματος, είναι η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους όσον αφορά την προσομοίωση των φυσικών διεργασιών και την χημεία της ατμόσφαιρας. Ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η ενδεδειγμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με τις αντίστοιχες μετρήσεις πεδίου. Συνεπώς χρησιμοποιήσαμε όλες τις διαθέσιμες παρατηρήσεις έως το έτος 2016 από την βάση δεδομένων BACCHUS ([www.bacchus-env.eu](http://www.bacchus-env.eu)). Τιμές όπως η θερμοκρασία, το γεωγραφικό πλάτος και ύψος, η πίεση, το υψόμετρο και ο μήνας στον οποίο έγιναν οι μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισαγωγής στο μοντέλο. Λόγω του μεγάλου χρονικού εύρους του συνόλου των παρατηρήσεων και της υψηλής ανάλυσης των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκαν αρχεία από προηγούμενες 3-διάστατες παγκόσμιας κλίμακας προσομοίωσης. Επομένως δεδομένα όπως η συγκέντρωση της σκόνης, η αναλογία σε Άστριο, η συγκέντρωση των αδιάλυτων θαλάσσιων βιοαερολυμάτων κλπ. επεξεργάστηκαν 'offline' για τον υπολογισμό των INPs. Από το έτος 2014 και μετά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων προήρθαν απο

‘online’ υπολογισμούς λαμβάνοντας αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των INPs απευθείας από το μοντέλο.

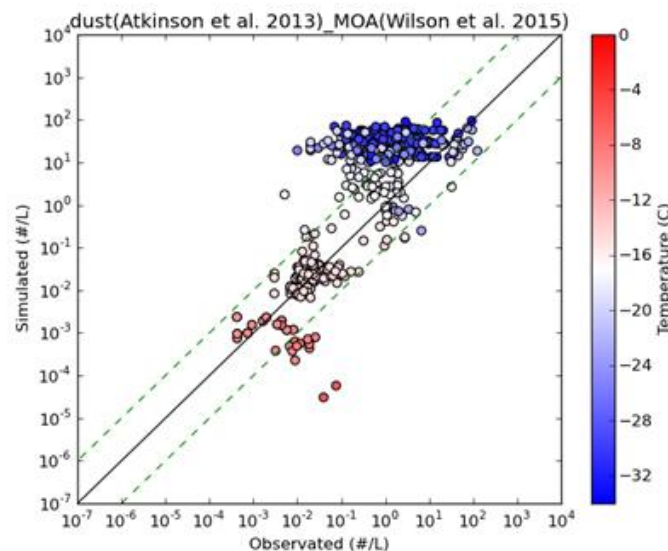
Η σύγκριση των μηνιαίων αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων πραγματοποιήθηκε μετά τον υπολογισμό του μέσου όρου των ημερήσιων τιμών των παρατηρήσεων για κάθε μήνα. Συνεπώς οι μηνιαίες συγκεντρώσεις των INPs του μοντέλου συγκρίνονται με εκείνες των μηνιαίων παρατηρήσεων που μετρήθηκαν σε μέση θερμοκρασία, στο συγκεκριμένο γεωγραφικό πλάτος και ύψος και τον συγκεκριμένο μήνα.

Στην παρούσα εργασία για την βελτιστοποίηση των προσομοιώσεων και την πιο ρεαλιστική σύγκριση τους με τις παρατηρήσεις χρησιμοποιήσαμε τις πιο πρόσφατες παραμετροποιήσεις που έχουν δημοσιευτεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των INPs στην ατμόσφαιρα. Για την επιλογή της κατάλληλης παραμετροποίησης όσο αφορά την πυκνότητα των ενεργών θέσεων της ορυκτής σκόνης συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τις μετρήσεις πεδίου για τρεις διαφορετικές παραμετροποιήσεις (Εικ.21-23, Niemand et al., 2012, Atkinson et al., 2013, Bosse et al., 2016). Σε κάθε προσομοίωση των συγκεντρώσεων INPs από ορυκτή σκόνη έχουν προστεθεί και οι συγκεντρώσεις των INPs από MPOA μέσω της παραμετροποίησης των Wilson et al. (2015)



**Εικόνα 21** : Σύγκριση των προσομοιώσεων της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs με χρήση των παραμετροποιήσεων Niemand (et al., 2012) και Wilson (et al.,2015) με μετρήσεις πεδίου σε λογαριθμική κλίμακα. Η συνεχής (μαύρη) γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση των μετρήσεων ενώ οι διακεκομμένες γραμμές (πράσινη) δείχνουν τις συσχετίσεις 1:10 και 10:1. Οι διαφορετικοί χρωματισμοί των σημείων δείχνουν την θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση και η οποία χρησιμοποιήθηκε και για την προσομοίωση.

Στην εικόνα 21 αλλά και στις υπόλοιπες συγκρίσεις που έγιναν (Εικ. 22-23) παρουσιάζεται η άμεση εξάρτηση της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs από την θερμοκρασία (χρωματική κλίμακα) γεγονός που δηλώνει επίσης και την σωστή ανταπόκριση του μοντέλου στην προσέγγιση των INPs. Με την παραμετροποίηση των Niemand (et al., 2013) το μοντέλο δεν συμφωνεί πλήρως με τις παρατηρήσεις. Επιπλέον παρατηρείται σημαντική υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων από το μοντέλο, που ξεπερνά τις 3 τάξεις μεγέθους ( $10^{-3} \text{L}^{-1}$ ). Εντούτοις η απόκλιση των συγκεντρώσεων στην πλειοψηφία τους σε εύρος θερμοκρασιών  $0^\circ\text{C}$  έως  $-22^\circ\text{C}$  είναι σχεδόν μετατοπισμένη παράλληλα με την γραμμική 1:1 συσχέτιση εμφανίζοντας έτσι ένα σταθερό παράγοντα απόκλισης. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται πλατό το οποίο παρόλο που σχετίζεται με το όριο ισχύος της παραμετροποίησης ( $-10^\circ\text{C}$ ,  $-33^\circ\text{C}$ ) φέρνει τις προσομοιώσεις σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις.

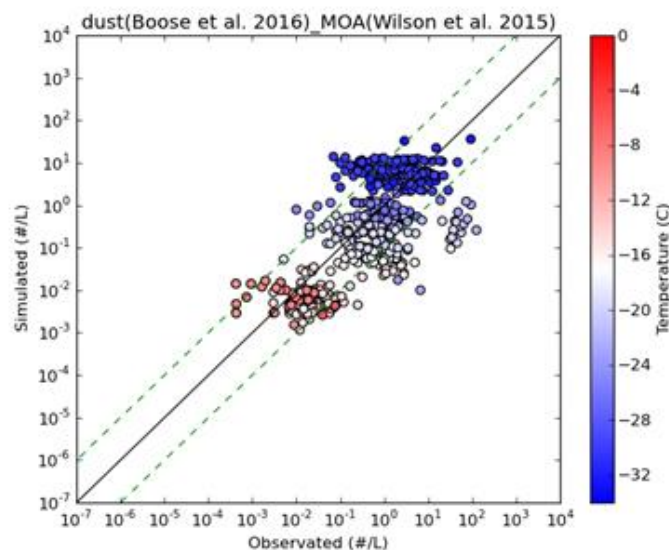


**Εικόνα 22 :** Σύγκριση των προσομοιώσεων της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs με χρήση της παραμετροποίησης των Atkinson (et al., 2013) και Wilson (et al., 2015) με μετρήσεις πεδίου σε λογαριθμική κλίμακα. Η συνεχής (μαύρη) γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση των μετρήσεων ενώ οι διακεκομμένες γραμμές (πράσινη) δείχνουν τις συσχετίσεις 1:10 και 10:1. Οι διαφορετικοί χρωματισμοί των σημείων δείχνουν την θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση και η οποία χρησιμοποιήθηκε και για την προσομοίωση.

Στην εικόνα 22 το μοντέλο συμφωνεί αρκετά καλά με τις μετρήσεις πεδίου στις υψηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς για θερμοκρασίες από  $0$  έως  $-17^\circ\text{C}$  οι προσομοιώσεις βρίσκονται στο εύρος απόκλισης μιας τάξης μεγέθους με τις μετρήσεις. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Από τους  $-17^\circ\text{C}$  και κάτω παρατηρείται σημαντική υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων που φτάνει τις 3 τάξεις μεγέθους ( $10^3 \text{L}^{-1}$  )



εμφανίζοντας πλατό και άρα ελάχιστη συσχέτιση μεταξύ των τιμών λόγω του ορίου ισχύος της παραμετροποίησης (-10°C, -25°C).

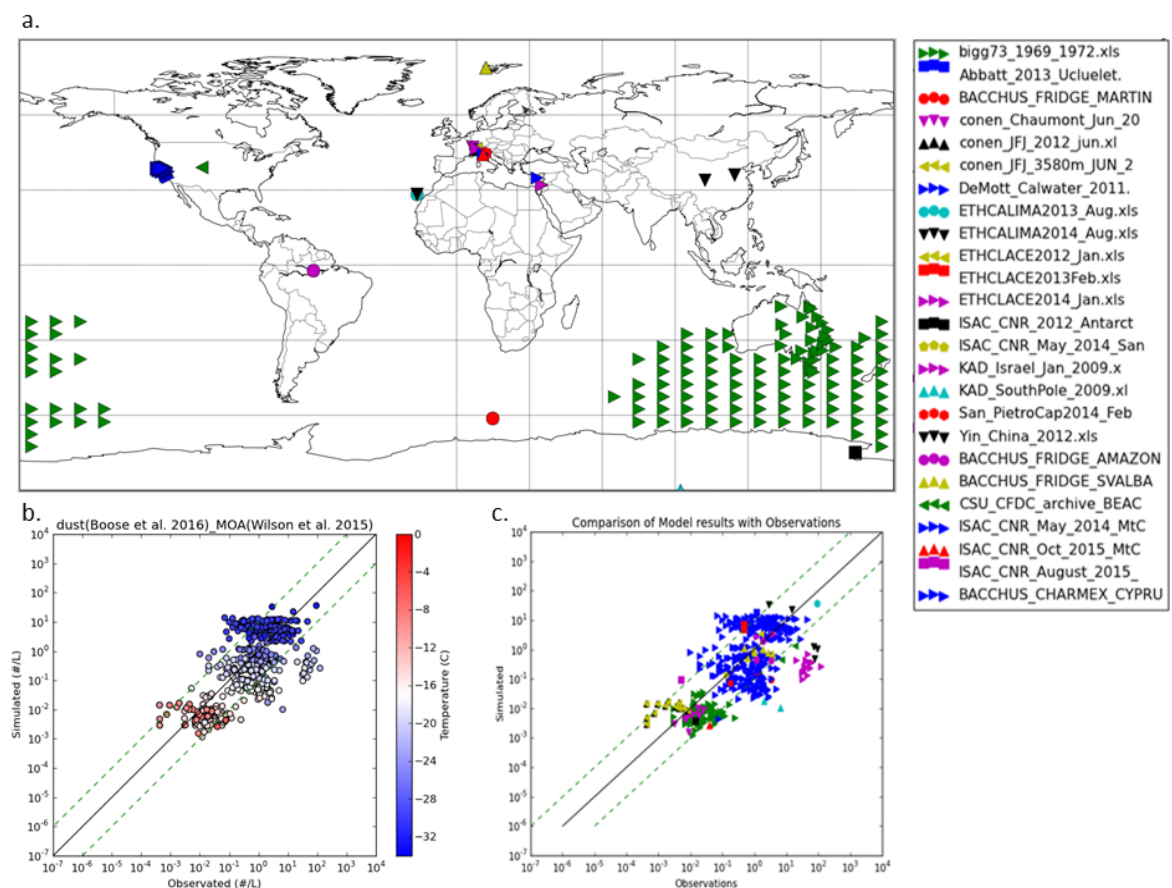


**Εικόνα 23:** Σύγκριση των προσομοιώσεων της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs με χρήση της παραμετροποίησης των Boose (et al., 2016) και Wilson (et al., 2015) με μετρήσεις πεδίου σε λογαριθμική κλίμακα. Η συνεχής (μαύρη) γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση των μετρήσεων ενώ οι διακεκομμένες γραμμές (πράσινη) δείχνουν τις συσχέτισεις 1:10 και 10:1. Οι διαφορετικοί χρωματισμοί των σημείων δείχνουν την θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση και η οποία χρησιμοποιήθηκε και για την προσομοίωση.

Στην εικόνα 23 οι προσομοιώσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις πεδίου σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Το μεγαλύτερο μέρος των παρατηρήσεων είναι εντός της ζώνης 1:10 ή 10:1. Εντούτοις στις μέσες θερμοκρασίες (-16°C έως -20 °C) εμφανίζεται μια τάση υποεκτίμησης της αριθμητικής συγκέντρωσης των INPs. Ακόμη με την εφαρμογή του ορίου ισχύος της παραμετροποίησης (-5 έως -27°C) παρατηρείται πλατό στις χαμηλές θερμοκρασίες το οποίο όμως συμφωνεί αρκετά καλά με τις προσομοιώσεις καθόσον βρίσκεται εντός απόκλισης της τάξης μεγέθους. Η παραμετροποίηση των Boose (et al., 2016, Εικ.23) λόγω της πολύ καλής συμφωνίας με τις παρατηρήσεις ( $r=0.68$ ) είναι και εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της παγκόσμιας κατανομής της συγκέντρωσης των INPs από ορυκτή σκόνη στην εικόνα 19.

Για τον προσδιορισμό των περιοχών που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη απόκλιση των τιμών μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων τοποθετήθηκαν πάνω σε χάρτη οι

γεωγραφικές συντεταγμένες των σημείων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις (Εικ. 24a) Με διαφορετικό χρωματισμό και συμβολισμό εμφανίζονται οι περιοχές και οι εκστρατείες των μετρήσεων στην εικόνα 24 ώστε κατά την σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και παρατηρήσεων στην εικόνα 24c να γίνει καλύτερος ο διαχωρισμός σε μετρήσεις που προέρχονται από χερσαίες ή θαλάσσιες παρατηρήσεις. Συνεπώς μελετώντας την εικόνα 24c μπορούμε να αποφανθούμε για το ποιές περιοχές μετρήσεων παρουσιάζουν την μεγαλύτερη απόκλιση από τις προσομοιώσεις. Ως επί το πλείστον χερσαίες περιοχές μετρήσεων εμφανίζουν την μεγαλύτερη απόκλιση στις προσομοιώσεις έως και 3 τάξεις μεγέθους. Πράγμα το οποίο πιθανόν να δηλώνει ανακρίβειες στην προσομοίωση όσο αναφορά τις εκπομπές ορυκτής σκόνης, την περιεκτικότητα της σε Άστριο, την κατανομή μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθώς και την επιφάνεια που διαθέτουν για τον σχηματισμό πάγου.



**Εικόνα 24:** a) Γεωγραφική κατανομή των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των προσομοιώσεων. Ο διαφορετικός χρωματισμός και συμβολισμός δηλώνει τις διαφορετικές καμπάνιες μετρήσεων και συνδέει την εικόνα c με την εικόνα a. Η εικόνα b είναι ίδια με την εικόνα 23 συνδέει όμως την απόκλιση των συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας c. και της περιοχής μετρήσεων a.

Ωστόσο όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή εξαιρετικά σημαντική παραμένει η συνεισφορά των χερσαίων βιοαερολυμάτων στην αύξηση της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs στην ατμόσφαιρα. Βακτήρια, ιοί, μύκητες αλλά και γύρη που εκπέμπονται πάνω από τις ηπείρους, παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα ενεργών θέσεων πυροδοτώντας την παγοκρυστάλλωση σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες ( $\sim 5^{\circ}\text{C}$ ), (Εικ.12). Όμως οι χαμηλές συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με την ραγδαία μείωση της ενεργότητας λόγω της αύξησης της οξύτητας της ατμόσφαιρας μέσω των ρύπων τα καθιστούν δευτερευούσης σημασίας στον υπολογισμό της παγκόσμιας κατανομής των συγκεντρώσεων του αριθμού των INPs.

Χερσαίες εκπομπές βιοαερολυμάτων δεν ελήφθησαν υπόψη στο μοντέλο για την προσομοίωση της κατανομής των INPs. Η παράληψη αυτή επηρεάζει κυρίως σε τοπική κλίμακα τις συγκεντρώσεις των INPs και πιθανόν εξηγεί την εν μέρει υποεκτίμηση των μετρηθέντων στον πεδίο συγκεντρώσεων αριθμού INPs από τις προσομοιώσεις. Ωστόσο το εύρος των θερμοκρασιών στο οποίο εμφανίζονται οι υποεκτιμήσεις ( $-10$  έως  $-17^{\circ}\text{C}$ ) στη εικόνα 24b σε συνδυασμό με την προσέγγιση του αριθμού των  $\text{INPs}/\text{cm}^{-3}$  σε σχέση με την προέλευση τους (Εικ.12) δηλώνει ότι η απόκλιση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε σωματίδια γύρης ή βακτήρια χαμηλής ενεργότητας, τύπου II (Murray et al., 2012).

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα των συγκρίσεων των μετρήσεων πεδίου με τις προσομοιώσεις (Εικ. 21-23) έρχονται σε πλήρη συμφωνία με την εικόνα 17 του κεφαλαίου 3. Η ημίλογαριθμική αναπαράσταση της εξάρτησης της πυκνότητας ενεργών θέσεων  $n_s(T)$  της ορυκτής σκόνης συναρτήσει της θερμοκρασίας που προτείνεται από τους Atkinson et al. (2013) λόγω της μεγάλης κλίσης που παρουσιάζει, αναμένεται να εμφανίζει υποεκτιμήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες και υπερεκτιμήσεις στις πολύ χαμηλές σχετικά με αυτήν από τους Boose et al. (2016). Όπως φαίνεται στην εικόνα 22 οι προσομοιώσεις που χρησιμοποιούν την παραμετροποίηση από τους Atkinson et al. (2013) παρουσιάζουν σοβαρές υπερεκτιμήσεις των παρατηρήσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως οι υποεκτιμήσεις στις υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται όταν λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά των θαλάσσιων INPs καθώς η οργανική ύλη υποβοηθά την παγοκρυστάλλωση σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (Murray et al., 2012). Τέλος οι ευθείες του λογαριθμικού διαγράμματος για τις άλλες δυο παραμετροποιήσεις παρουσιάζουν μικρότερη κλίση (εξάρτηση της πυκνότητας των ενεργών θέσεων από την θερμοκρασία) και είναι σχεδόν παράλληλα μετατοπισμένες παρουσιάζοντας σύγκλιση στις χαμηλές θερμοκρασίες. Γεγονός που εξηγεί για ποιο λόγο η παραμετροποίηση των

Niemand et al. (2012) παρουσιάζει περίπου την ίδια διασπορά με των Boose et al. (2016) όμως η δεύτερη έχει την καλύτερη συσχέτιση με της παρατηρήσεις ( $r=0.68$ ).

### 4.3 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν όλες οι διαθέσιμες στην βιβλιογραφία παραμετροποιήσεις της πιθανότητας παγοκρυστάλλωσης στα νέφη μικτής φάσης ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs στην ατμόσφαιρα από ερημική σκόνη και θαλάσσια βιοαερολύματα. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές παραμετροποιήσεις ορυκτής σκόνης σε συνδυασμό την παραμετροποίηση των INPs από θαλάσσια βιοαερολύματα. Όμως η πιο πρόσφατη παραμετροποίηση των Boose et al. (2016) αποδείχθηκε ως η καταλληλότερη για την ποσοτικοποίηση των INPs καθώς η πλειοψηφία των παρατηρήσεων βρίσκεται εντός τους εύρους της μιας τάξης μεγέθους από τις παρατηρήσεις.

Το μοντέλο προσομοιώνει με ικανοποιητική ακρίβεια τη παγκόσμια κατανομή των συγκεντρώσεων των INPs στην ατμόσφαιρα καθώς οι προσομοιώσεις είναι σε αρκετά καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις ( $r=0.68$ ). Υποεκτιμήσεις της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs σε θερμοκρασίες μεταξύ των  $-10^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-17^{\circ}\text{C}$  πιθανόν να οφείλεται σε κάποια άλλη πηγή INPs παραδείγματος χάριν χερσαία βιοαερολύματα. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων αποδεικνύουν ότι τα INPs ορυκτής σκόνης υπερτερούν σε αριθμό των θαλάσσιων INPs και κυριαρχούν σε όλο το Βόριο Ημισφαίριο. Τα θαλάσσια INPs εμφανίζουν χαμηλότερες μέγιστες τιμές επικρατούν όμως στο Νότιο Ημισφαίριο και κυρίως πάνω από τους Νότιους απομακρυσμένους ωκεανούς.

## 5 Συμπεράσματα και προοπτικές

Στην παρούσα εργασία έγινε το πρώτο βήμα ώστε να συμπεριληφθούν στο παγκόσμιο τρισδιάστατο ατμοσφαιρικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς, τα σωματίδια που πυροδοτούν ετερογενώς την παγοκρυστάλλωση στα νέφη μικτής φάσης. Χρησιμοποιήθηκαν παραμετροποιήσεις που προσδιορίστηκαν από εργαστηριακές μελέτες και λαμβάνουν υπόψη την χημική σύσταση των αερολυμάτων.

Το μοντέλο TM4-ECPL επεκτάθηκε ώστε να προσομοιώνει την παγκόσμια κατανομή της συγκέντρωσης του αριθμού των INPs από τις δυο κύριες πηγές τους, την ορυκτή σκόνη και τα θαλάσσια βιοαερολύματα. Λόγω αδυναμίας της Κλασικής θεωρίας παγοκρυστάλλωσης να καθορίσει την διαφορετική ενεργότητα των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε μονοσήμαντη περιγραφή συναρτήσε μόνο της θερμοκρασίας, ώστε να προσδιοριστεί η πυκνότητα των ενεργών θέσεων που εμφανίζουν τα εκάστοτε αερολύματα. Καθοριστικός παράγοντας της ενεργότητας της ορυκτής σκόνης αποτελεί η

περιεκτικότητα της σε Άστριο ενώ για τα θαλάσσια αδιάλυτα οργανικά σωματίδια ο συνολικός οργανικός άνθρακας που σχετίζεται με απεκκρίσεις ή κομμάτια φυτοπλαγκτόν.

Η πιθανότητα σχηματισμού πάγου στα νέφη μικτής φάσης (frozen fraction) κατά την εμβάπτιση (immersion freezing) από σωματίδια προσδιορίστηκε από την πιθανοκρατική κατανομή Poisson. Η υπολογισθείσα εξίσωση σε συνδυασμό με την πυκνότητα των ενεργών θέσεων μας επέτρεψε να ποσοτικοποιήσουμε την συγκέντρωση του αριθμού των INPs. Συνεπώς οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν γνωρίζοντας για τα σωματίδια ορυκτής σκόνης την κατανομή μεγέθους και άρα την διαθέσιμη επιφάνεια, την συγκέντρωση κατά μάζα και αριθμό και την περιεκτικότητα τους σε Άστριο. Για τα θαλάσσια INPs ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης τους βασίστηκε στην αναλογία τους σε συνολικό οργανικό άνθρακα και την διαθέσιμη επιφάνεια ανά σωματίδιο.

Το μοντέλο αναδεικνύει ότι τα INPs ορυκτής σκόνης κυριαρχούν στο Βόρειο Ημισφαίριο λόγω των πηγών εκπομπής τους όπως οι Ασιατικές και οι Αφρικανικές Έρημοι και επίσης υπερτερούν σε αριθμό κατά 2 τάξεις μεγέθους από τα θαλάσσια INPs. Τα INPs προερχόμενα από θαλάσσια βιοαερολύματα διέπουν το Νότιο Ημισφαίριο όπου ενισχύονται από τους δυνατούς ανέμους που πνέουν πάνω από τον Νότιο Ωκεανό. Εντούτοις εμφανίζονται πολλές διάσπαρτες εστίες με σημαντική εποχικότητα οι οποίες σχετίζονται με την βιολογική δραστηριότητα των ωκεανών που αυξάνει τις συγκεντρώσεις των θαλάσσιων INPs. Σε περιοχές του Βόρειου Ημισφαιρίου όπως οι βορειοανατολικές ακτές της Αμερικής που βρέχονται από τον Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό, τα θαλάσσια INPs παρουσιάζουν συγκεντρώσεις συγκρίσιμες με εκείνες της ορυκτής σκόνης ( $3 \times 10^{-3} \text{L}^{-1}$ ). Επιπροσθέτως οι χαμηλές συγκεντρώσεις των θαλάσσιων INPs πάνω από τον Νότιο Ωκεανό μπορούν να εξηγούν την παρουσία νεφών που παραμένουν σε υπέρψυχρη φάση σκεδάζοντας σημαντικά την ηλιακή ακτινοβολία.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τις διαθέσιμες μετρήσεις πεδίου το μοντέλο εμφανίζεται αρκετά αξιόπιστο. Για την προσομοίωση της κατανομής των INPs στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκαν οι πιο πρόσφατες παραμετροποιήσεις όσο αναφορά την πυκνότητα ενεργών θέσεων που παρουσιάζουν τα σωματίδια ορυκτής σκόνης. Η παραμετροποίηση των Boose et al. (2016) αποδείχθηκε η καταλληλότερη καθώς εμφανίζει βέλτιστη συσχέτιση εντός της ζώνης 1:10 και 10:1 (μοντέλο : μετρήσεις). Ωστόσο υπερεκτιμήσεις του μοντέλου στις χαμηλές θερμοκρασίες πιθανόν να οφείλονται στην μη εφαρμογή περαιτέρω απομάκρυνσης τους μέσω κατακρήμνισης (Stopelli et al.,

2015) ή στην επίδραση της ατμοσφαιρικής οξύτητας στην ενεργότητα των σωματιδίων. Εν αντιθέσει οι υποεκτιμήσεις του μοντέλου αγγίζουν τις 3 τάξεις μεγέθους στο εύρος θερμοκρασιών από  $-10^{\circ}\text{C}$  έως  $-17^{\circ}\text{C}$  κυρίως σε μετρήσεις σε χερσαίες περιοχές. Οι ασυμφωνίες αυτές πιθανόν οφείλονται στην παράληψη της συνεισφοράς των χερσαίων βιοαερολυμάτων όπως ιοί, γύρη, μύκητες και βακτήρια στα INPs, καθόσον κατά τους Murray et al. (2012) είναι πιθανόν τα βιοαερολύματα που ανταποκρίνονται σε αυτές τις θερμοκρασίες να είναι η γύρη και τα βακτήρια τύπου II.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποδεικνύουν ότι λαμβάνοντας υπόψη τα θαλάσσια οργανικά αερολύματα και τα σωματίδια ορυκτής σκόνης μπορούμε να προσομοιώσουμε ικανοποιητικά την παγκόσμια κατανομή των INPs στην ατμόσφαιρα. Όμως αυτό απαιτεί και καλή ακρίβεια στην προσομοίωση των εκπομπών τους.

Ωστόσο υπάρχουν ακόμα αρκετές αβεβαιότητες που πρέπει να προσδιοριστούν όπως η επίδραση των ανθρωπογενών ρύπων στην ενεργότητα των σωματιδίων (Wex et al., 2014) ή η συνεισφορά της αιθάλης στην συγκέντρωση INPs. Επομένως περισσότερες και εκτενέστερες εργαστηριακές μελέτες είναι αναγκαίες όσο αναφορά την ενεργότητα διάφορων σωματιδίων αλλά και τον προσδιορισμό των πηγών εκπομπής τους. Έτσι ώστε η βελτίωση της αναπαράστασης των INPs να μειώσει την αβεβαιότητα των κλιματικών μοντέλων η οποία είναι καθοριστικής σημασίας στην μελέτη της κλιματικής αλλαγής.

## 5.1 Προοπτικές

Η παρούσα εργασία είχε σαν σκοπό την μελέτη και την εισαγωγή των σωματιδίων IN τα οποία επιδρούν στα νέφη μικτής φάσης επηρεάζοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, την σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας, τον χρόνο ζωής των νεφών, το σύνολο των κατακρημνίσεων και γενικά το κλίμα σε παγκόσμια επίπεδο. Έδωσε έτσι την δυνατότητα και την προοπτική στο τρισδιάστατο ατμοσφαιρικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς να επεκταθεί προς αυτήν την κατεύθυνση. Το TM4-ECPL το οποίο αποτελεί ένα από τα πλέον επιβεβαιωμένα ατμοσφαιρικά μοντέλα μεταφοράς και χημείας παγκοσμίως με πολυάριθμες αναφορές από διάφορες ερευνητικές ομάδες λόγω της δομής του και της συνεχούς βελτίωσης του επέδειξε ότι μπορεί ανταποκριθεί και στην προσομοίωση σωματιδίων IN που έχουν έμμεση επίδραση στο κλίμα.

Συνέχεια της παρούσας εργασίας μπορεί να αποτελέσει η βελτίωση του μοντέλου σχετικά με τις προσομοιώσεις:

1. των εκπομπών ορυκτής σκόνης και της ορυκτολογίας που καθορίζουν τα συστατικά και άρα την ενεργότητα των σωματιδίων
2. των εκπομπών των θαλάσσιων βιοαερολυμάτων
3. άλλων πηγών εκπομπής INPs όπως χερσαία βιοαερολύματα, σωματίδια ανθρωπογενών διεργασιών (soil dust, shoot)
4. της μικροφυσικής των σωματιδίων στην δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN)

Η παρούσα εργασία ανοίγει νέες προοπτικές καθώς σε συνδυασμό με την δημιουργία ενός διαδραστικού κλιματικού μοντέλου μπορεί να αποτελέσει σημαντική συνεισφορά:

1. στην βελτίωση των προσομοιώσεων του μηχανισμού δημιουργίας των νεφών
2. στην μείωση της αβεβαιότητας όσο αναφορά το συνολικό ποσό σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας λόγω νεφοκάλυψης που έχει σαν αποτέλεσμα την ψύξη ή θέρμανση των περιοχών.
3. στην προσομοίωση σεναρίων που θα επηρεάσουν τις κλιματικές συνθήκες στην με αύξηση ή μείωση των πηγών εκπομπής INPs
4. στην βελτίωση των προσομοιώσεων όσο αναφορά την υγρή εναπόθεση στην σωματιδιακή φάση
5. στην βελτίωση των προσομοιώσεων αναπαράστασης της αριθμητικής συγκέντρωσης του αριθμού των CCN
6. στην ποσοτικοποίηση της επίδρασης ανθρωπογενών ή φυσικών διεργασιών στο κλίμα.

Τέλος λόγω της σημαντικής επίδρασης των INPs στις κατακρημνίσεις και σε συνδυασμό με την μελέτη του μικροκλίματος των εκάστοτε περιοχών μπορούν να αποτελέσουν λύση στην λειψυδρία διαμέσου ψεκασμού των νεφών με σωματίδια υψηλής ενεργότητας. Επομένως η χρήση αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης για την κατανομή των INPs παραμένει ζωτικής σημασίας στην βελτιστοποίηση της πρόβλεψης των επιπτώσεων των αερολυμάτων στον υδρολογικό κύκλο στην ατμόσφαιρα, η απαρχή της οποίας δόθηκε από την παρούσα εργασία.



## 6 Βιβλιογραφία

- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O’Sullivan, D., and Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds, *Nature*, 498, 355–358, doi:10.1038/nature12278, 2013.
- Augustin, S., and Coauthors, 2013: Immersion freezing of birch pollen washing water. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10 989–11 003, 41, 7375–7382, doi:10.1002/2014GL061317
- Augustin-Bauditz, S., H. Wex, S. Kanter, M. Ebert, D. Niedermeier, F. Stolz, A. Prager, and F. Stratmann, 2014: The immersion mode ice nucleation behavior of mineral dusts: A comparison of different pure and surface modified dusts. *Geophys. Res. Lett*
- B. J. Murray,<sup>a</sup> D. O’Sullivan,<sup>a</sup> J. D. Atkinson<sup>a</sup> and M. E. Webb<sup>b</sup>: Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets doi: 10.1039/c2cs35200a

- Bigg, E. K.: Ice Nucleus Concentrations in Remote Areas, *J. Atmos. Sci.*, 30, 1153–1157, doi:10.1175/1520-0469(1973)030<1153:INCIRA>2.0.CO;2, 1973
- Boose, Y., and Coauthors, 2016a: Ice nucleating particle measurements at 241 K during winter months at 3580 m MSL in the Swiss Alps. *J. Atmos. Sci.*, 73, 2203–2228, doi:10.1175/JAS-D-15-0236.1
- Boose, Y., Welti, A., Atkinson, J., Ramelli, F., Danielczok, A., Bingemer, H. G., Plötze, M., Sierau, B., Kanji, Z. A., and Lohmann, U.: Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced from nine deserts worldwide – Part 1: Immersion freezing, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15075–15095, <https://doi.org/10.5194/acp-16-15075-2016>, 2016
- Burrows, S. M., Hoose, C., Pöschl, U., and Lawrence, M. G.: Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust?, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 245–267, doi:10.5194/acp-13-245-2013, 2013.
- Chen, J. P., A. Hazra, and Z. Levin, 2008: Parameterizing ice nucleation rates using contact angle and activation energy derived from laboratory data. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7431–7449, doi:10.5194/acp-8-7431-2008.
- Conen, F., C. Morris, J. Leifeld, M. V. Yakutin, and C. Alewell, 2011: Biological residues define the ice nucleation properties of soil dust. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9643–9648, doi:10.5194/acp-11-9643-2011.
- , S. Henne, C. E. Morris, and C. Alewell, 2012: Atmospheric ice nucleators active \$2128C can be quantified on PM10 filters. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 321–327, doi:10.5194/amt-5-321-2012.
- , S. Rodríguez, C. Hüglin, S. Henne, E. Herrmann, N. Bukowiecki, and C. Alewell, 2015: Atmospheric ice nuclei at the high-altitude observatory Jungfraujoch, Switzerland. *Tellus*, 67B, 25014, doi:10.3402/tellusb.v67.25014.
- , E. Stopelli, and L. Zimmermann, 2016: Clues that decaying leaves enrich Arctic air with ice nucleating particles. *Atmos. Environ.*, 129, 91–94, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.027.
- Cziczo, D. J., D. M. Murphy, P. K. Hudson, and D. S. Thomson, 2004: Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE. *J. Geophys. Res.*, 109, D04201, doi:10.1029/2003JD004032.
- , K. D. Froyd, S. J. Gallavardin, O. Moehler, S. Benz, H. Saathoff, and D. M.

- Murphy, 2009a: Deactivation of ice nuclei due to atmospherically relevant surface coatings. *Environ. Res. Lett.*, 4, 044013, doi:10.1088/1748-9326/4/4/044013.
- , and Coauthors, 2009b: Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead. *Nat. Geosci.*, 2, 333–336, doi:10.1038/ngeo499.
- , and Coauthors, 2013: Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud formation. *Science*, 340, 1320–1324, doi:10.1126/science.1234145
- Davies, P. L., 2014: Ice-binding proteins: A remarkable diversity of structures for stopping and starting ice growth. *Trends Biochem. Sci.*, 39, 548–555, doi:10.1016/j.tibs.2014.09.005.
- DeMott, P. J., 1990: An exploratory study of ice nucleation by soot aerosols. *J. Appl. Meteor.*, 29, 1072–1079, doi:10.1175/1520-0450(1990)029<1072:AESOIN.2.0.CO;2.
- , Y. Chen, S. Kreidenweis, D. Rogers, and D. E. Sherman, 1999: Ice formation by black carbon particles. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2429–2432, doi:10.1029/1999GL900580.
- , D. J. Cziczo, A. J. Prenni, D. M. Murphy, S. M. Kreidenweis, D. S. Thomson, R. Borys, and D. C. Rogers, 2003a: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 100, 14 655–14 660, doi:10.1073/pnas.2532677100.
- , K. Sassen, M. R. Poellot, D. Baumgardner, D. C. Rogers, S. D. Brooks, A. J. Prenni, and S. M. Kreidenweis, 2003b: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1732, doi:10.1029/2003GL017410.
- , and Coauthors, 2010: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 11 217–11 222, doi:10.1073/pnas.0910818107.
- , and Coauthors, 2011: Resurgence in ice nuclei measurement research. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 92, 1623–1635, doi:10.1175/2011BAMS3119.1.
- , and Coauthors, 2015: Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 393–409, doi:10.5194/acp-15-393-2015.
- , and Coauthors, 2016: Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 5797–5803, doi:10.1073/pnas.1514034112.

- Dentener, F., and Coauthors, 2006: Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4321–4344, doi:10.5194/acp-6-4321-2006
- Hiranuma, N., N. Hoffmann, A. Kiselev, A. Dreyer, K. Zhang, G. Kulkarni, T. Koop, and O. Mohler, 2014a: Influence of surface morphology on the immersion mode ice nucleation efficiency of hematite particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2315–2324, doi:10.5194/acp-14-2315-2014.
- , and Coauthors, 2014b: A comprehensive parameterization of heterogeneous ice nucleation of dust surrogate: Laboratory study with hematite particles and its application to atmospheric models. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13 145–13 158, doi:10.5194/acp-14-13145-2014.
- , and Coauthors, 2015: Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds. *Nat. Geosci.*, 8, 273–277, doi:10.1038/ngeo2374.
- Hoose, C., and O. Möhler, 2012: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: A review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9817–9854, doi:10.5194/acp-12-9817-2012.
- , U. Lohmann, R. Erdin, and I. Tegen, 2008: The global influence of dust mineralogical composition on heterogeneous ice nucleation in mixed-phase clouds. *Environ. Res. Lett.*, 3, 025003, doi:10.1088/1748-9326/3/2/025003.
- , J. E. Kristjansson, and S. M. Burrows, 2010: How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environ. Res. Lett.*, 5, 024009, doi:10.1088/1748-9326/5/2/024009.
- Kärcher, B., and U. Lohmann, 2003: A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108, 4402, doi:10.1029/2002JD003220.
- Kaufmann, L., C. Marcolli, J. Hofer, V. Pinti, C. R. Hoyle, and T. Peter, 2016: Ice nucleation efficiency of natural dust samples in the immersion mode. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11 177–11 206, doi:10.5194/acp-16-11177-2016.
- Kiselev, A., F. Bachmann, P. Pedevilla, S. J. Cox, A. Michaelides, D. Gerthsen, and T. Leisner, 2016: Active sites in heterogeneous ice nucleation—The example of K-rich feldspars. *Science*, 353, 1233–1236, doi:10.1126/science.1258034.

- Lloyd, G., and Coauthors, 2015: The origins of ice crystals measured in mixed-phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12 953–12 969, doi:10.5194/ acp-15-12953-2015.
- Meyers, M. P., P. J. Demott, and W. R. Cotton, 1992: New primary ice-nucleation parameterizations in an explicit cloud model. *J. Appl. Meteor.*, 31, 708–721, doi:10.1175/1520-0450(1992)031,0708: NPINPI.2.0.CO;2.
- Murray, B. J., and Coauthors, 2010: Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions. *Nat. Geosci.*, 3, 233–237, doi:10.1038/ngeo817.
- , S. L. Broadley, T. W. Wilson, J. D. Atkinson, and R. H. Wills, 2011: Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4191–4207, doi:10.5194/ acp-11-4191-2011.
- , D. O’Sullivan, J. D. Atkinson, and M. E. Webb, 2012: Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6519–6554, doi:10.1039/c2cs35200a.
- Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Dentener, F. J., Ceburnis, D., Hatzianastasiou, N., O’Dowd, C. D., van Weele, M. and Kanakidou, M.: Global Modeling of the Oceanic Source of Organic Aerosols, *Adv. Meteorol.*, 2010, 1–16, doi:10.1155/2010/939171, 2010
- Nickovic, S., Vukovic, A., Vujadinovic, M., Djurdjevic, V. and Pejanovic, G.: Technical Note: High-resolution mineralogical database of dust-productive soils for atmospheric dust modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2), 845–855, doi:10.5194/acp-12-845-2012, 2012.
- Niemand, M., and Coauthors, 2012: A particle-surface-area-based parameterization of immersion freezing on desert dust particles. *J. Atmos. Sci.*, 69, 3077–3092, doi:10.1175/JAS-D-11-0249.1.
- O’Sullivan, D., and Coauthors, 2014: Ice nucleation by fertile soil dusts: Relative importance of mineral and biogenic components. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1853–1867, doi:10.5194/acp-14-1853-2014.
- , B. J. Murray, J. F. Ross, T. F. Whale, H. C. Price, J. D. Atkinson, N. S. Umo, and M. E. Webb, 2015: The relevance of nanoscale biological fragments for ice

- nucleation in clouds. *Sci. Rep.*, 5, 8082, doi:10.1038/srep08082.
- , and M. E. Webb, 2016: The adsorption of fungal ice-nucleating proteins on mineral dusts: A terrestrial reservoir of atmospheric ice-nucleating particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7879–7887, doi:10.5194/acp-16-7879-2016.
- Petters, M. D., and T. P. Wright, 2015: Revisiting ice nucleation from precipitation samples. *Geophys. Res. Lett.*, 42, 8758–8766, doi:10.1002/2015GL065733.
- Pratt, K. A., and Coauthors, 2009: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals. *Nat. Geosci.*, 2, 398–401, doi:10.1038/ngeo521.
- Tegen, I., Harrison, S. P., Kohfeld, K., Prentice, I. C., Coe, M. and Heimann, M.: Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D21), AAC 14–1–AAC 14–27, doi:10.1029/2001JD000963, 2002.
- Tsigraridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Benedetti, A., Bergman, T., Berntsen, T. K., Beukes, J. P., Bian, H., Carslaw, K. S., Chin, M., Curci, G., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Gong, S. L., Hodzic, A., Hoyle, C. R., Iversen, T., Jathar, S., Jimenez, J. L., Kaiser, J. W., Kirkevåg, A., Koch, D., Kokkola, H., Lee, Y. H., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Ma, X., Mann, G. W., Mihalopoulos, N., Morcrette, J.-J., Müller, J.-F., Myhre, G., Myriokefalitakis, S., Ng, N. L., O'Donnell, D., Penner, J. E., Pozzoli, L., Pringle, K. J., Russell, L. M., Schulz, M., Sciare, J., Seland, Ø., Shindell, D. T., Sillman, S., Skeie, R. B., Spracklen, D., Stavrou, T., Steenrod, S. D., Takemura, T., Tiitta, P., Tilmes, S., Tost, H., van Noije, T., van Zyl, P. G., von Salzen, K., Yu, F., Wang, Z., Wang, Z., Zaveri, R. A., Zhang, H., Zhang, K., Zhang, Q. and Zhang, X.: The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(19), 10845–10895, doi:10.5194/acp-14-10845-2014, 2014
- Vali, G. and Snider, J. R.: Time-dependent freezing rate parcel model, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2071–2079, doi:10.5194/acp-15-2071-2015, 2015.
- Vali, G., 1971: Quantitative evaluation of experimental results on heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *J. Atmos. Sci.*, 28, 402–409, doi:10.1175/1520-0469(1971)028<0402: qeoera.2.0.co;2.

- , 1994: Freezing rate due to heterogeneous nucleation. *J. Atmos. Sci.*, 51, 1843–1856, doi:10.1175/1520-0469(1994)051,1843:FRDTHN.2.0.CO;2.
- , 2008: Repeatability and randomness in heterogeneous freezing nucleation. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5017–5031, doi:10.5194/acp-8-5017-2008.
- , 2014: Interpretation of freezing nucleation experiments: Singular and stochastic; sites and surfaces. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5271–5294, doi:10.5194/acp-14-5271-2014.
- , and J. R. Snider, 2015: Time-dependent freezing rate parcel model. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2071–2079, doi:10.5194/acp-15-2071-2015.
- , P. J. DeMott, O. Moehler, and T. F. Whale, 2015: Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10 263–10 270, doi:10.5194/acp-15-10263-2015
- van Noije, T. P. C., Le Sager, P., Segers, A. J., van Velthoven, P. F. J., Krol, M. C. and Hazeleger, W.: Simulation of tropospheric chemistry and aerosols with the climate model EC-Earth, *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 7(2), 1933–2006, doi:10.5194/gmdd-7-1933-2014, 2014.
- Vergara-Temprado, J., Murray, B. J., Wilson, T. W., O'Sullivan, D., Browse, J., Pringle, K. J., ArdonDryer, K., Bertram, A. K., Burrows, S. M., Ceburnis, D., DeMott, P. J., Mason, R. H., O'Dowd, C. D., Rinaldi, M., and Carslaw, K. S.: Contribution of feldspar and marine organic aerosols to global ice nucleating particle concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3637-3658, <https://doi.org/10.5194/acp-17-3637-2017>, 2017
- Vignati, E., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F. and O'Dowd, C. D.: Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment, *Atmos. Environ.*, 44(5), 670–677, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.013, 2010.
- Vignati, E., Facchini, M., Rinaldi, M., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F., and O'Dowd, C.: Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment, *Atmos. Environ.*, 44, 670–677, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.013, 2010.

- Wang, X., and Coauthors, 2015: Microbial control of sea spray aerosol composition: A tale of two blooms. *ACS Cent. Sci.*, 1, 124–131, doi:10.1021/acscentsci.5b00148.
- Weber, R. J., Guo, H., Russell, A. G. and Nenes, A.: High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years, *Nat. Geosci.*, 1–5, doi:10.1038/NGEO2665, 2016
- Wex, H., and Coauthors, 2014: Kaolinite particles as ice nuclei: Learning from the use of different kaolinite samples and different coatings. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5529–5546, doi:10.5194/acp-14-5529-2014.
- , and Coauthors, 2015: Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax as test substance. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1463–1485, doi:10.5194/acp-15-1463-2015.
- Wilson, T. W., and Coauthors, 2012: Glassy aerosols with a range of compositions nucleate ice heterogeneously at cirrus temperatures. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8611–8632, doi:10.5194/acp-12-8611-2012.
- , and Coauthors, 2015: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, 525, 234–238, doi:10.1038/nature14986.
- Wilson, T.W., Ladino, L. A., Alpert, P. A., Breckels, M. N., Brooks, I. M., Browse, J., Burrows, S. M., Carslaw, K. S., Huffman, J. A., Judd, C., Kilthau, W. P., Mason, R. H., McFiggans, G., Miller, L. A., Nájera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M., Vergara Temprado, J., Whale, T. F., Wong, J. P. S., Wurl, O., Yakobi-Hancock, J. D., Abbatt, J. P. D., Aller, J. Y., Bertram, A. K., Knopf, D. A., and Murray, B. J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles, *Nature*, 525, 234–238, doi:10.1038/nature14986, 2015.
- Wright, T. P., and M. D. Petters, 2013: The role of time in heterogeneous freezing nucleation. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 3731–3743, doi:10.1002/jgrd.50365
- , J. D. Hader, T. Morton, and A. L. Holder, 2013: Minimal cooling rate dependence of ice nuclei activity in the immersion mode. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 10 535–10 543, doi:10.1002/jgrd.50810.
- Zolles, T., J. Burkart, T. Haeusler, B. Pummer, R. Hitzemberger, and H. Grothe, 2015: Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles. *J. Phys. Chem.*, 119A, 2692–2700, doi:10.1021/jp509839x.



